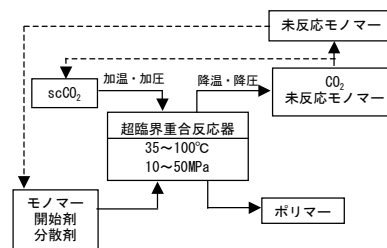


ディビジョン番号	13
ディビジョン名	高分子

大項目	1. 高分子の合成
中項目	1-10. 特殊反応場
小項目	1-10-2. 超臨界

概要（200字以内）

超臨界二酸化炭素（scCO₂）中でのポリマー合成は、環境への負荷が少ないこと、ポリマーの高機能化が期待できることから注目され、実用技術の開発が望まれている。現在、研究は scCO₂ 中への特異的に大きな溶解度を持つフッ素系ポリマーやアクリル系ポリマーを中心に進められており、分子量、粒径、粒子形状等の制御が試みられている。高圧下で行われる超臨界重合法はバッチ操作が中心であり、今後、流通装置を用いた連続重合技術の開発が大きな課題である。



超臨界重合プロセス

現状と最前線

二酸化炭素は 31.1°C、7.38MPa という臨界点を持ち、室温付近の温度条件で超臨界状態になる。scCO₂ は、安価、無毒、不燃性で、無極性有機溶媒と似た溶媒特性を持つことから、有害な有機溶媒の代替として反応、抽出、材料創製・加工等に利用されようとしている。scCO₂ を重合溶媒として用いる利点は、(1) 製造工程で一切の有機溶媒を使用しないため、有機溶媒の外界への飛散による環境汚染の恐れがないこと、(2) scCO₂ は大気圧まで減圧すると通常の二酸化炭素ガスとなってポリマーから完全に分離するため脱溶媒工程が不要であること、(3) ポリマーへの溶媒の残留がない安全な製品が得られること、(4) scCO₂ へのラジカルの連鎖移動が起こりにくいために、液体溶媒中よりも高分子量のポリマーが得られることである。

1990 年代、米国を中心に scCO₂ 中でのポリマー合成の基礎研究が進められた。その時に開発された技術の中で最も有名な例はフッ化アクリレート等のフッ素化ポリマーの合成である。デュポン社は、最近、フッ素化ポリマー合成プロセスの実用化に成功した。

日本国内における scCO₂ を用いたポリマー合成の研究は、環境低負荷のグリーンプロセスの開発と、ポリマーの高機能化を目指して進められている。一つ目の例として、scCO₂ 中でのアクリル酸の沈殿重合がある。ポリアクリル酸（PAA）は湿布薬の粘着剤や紙おむつなどの保水材として用いられており、人の肌に触れる製品が多い。scCO₂ を用いて合成された PAA は有機溶媒の残留の恐れがなく安全性の高いものであると共に、従来の PAA と比較して約 2 倍の分子量（100 万以上）を持ち、粘性や吸水性といった製品の品質の大幅な向上が期待される。

二つ目の例として、scCO₂中でのスチレンの分散重合がある。従来の液体溶媒中での分散重合では多量の廃液が発生するが、超臨界重合法を用いることで無廃液プロセスが確立された(図1)。また scCO₂中のポリスチレン(PS)をフッ素系やシリコン系分散剤を用いて分散することにより、狭い粒度分布を持つ真球状微粒子が得られている(図2)。この方法は分子量や粒径などを大幅に制御可能であると報告されている。

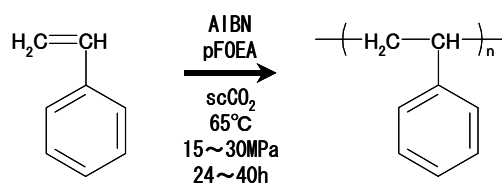


図1 scCO₂中でのスチレンの重合反応式

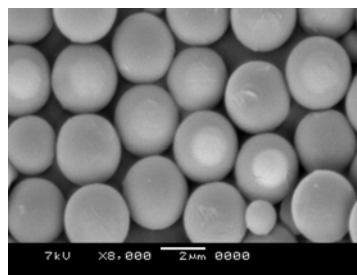


図2 scCO₂中で合成されたPS粒子のSEM写真

さらに scCO₂中でポリスチレンとポリメチルメタクリレートといった異種ポリマーを二段階で合成することにより得られる複合ポリマーについて、重合条件を変えることによってコア-シェル構造と海島構造を作り分けることが可能と報告されている。

三つ目の例として、scCO₂中でのピロールの重合がある。ポリピロール(PPy)は有機溶媒への溶解性が低くて加工が困難なことから、微粒子状の生成物が望まれている。scCO₂中でのPPy合成では微粒子の生成物が得られたと報告されている。

scCO₂中でのポリマーの高機能化の研究は今後の大きな研究の柱である。例えば scCO₂の特徴のひとつである高拡散性を活かし、scCO₂中に溶解した機能性モノマーを母材ポリマーへ注入する技術と超臨界重合法を組み合わせることによって、ポリマーへの新規の機能の付与や有機-無機ハイブリッド材料の創製が可能になる。一例として、疎水性ポリマーに親水性モノマーを注入し重合することにより、ポリマーのぬれ性を制御したり、ポリマーに導電性モノマーを注入して重合することにより、ポリマーの電気抵抗を制御可能である。

最近、米国では scCO₂を用いる実用プラントを作る際に大きな問題となっている高圧流体への原料の連続投入、合成された固体生成物の連続取出しが可能な流通式重合装置の開発に着手しており、scCO₂中でのポリマー連続合成プロセスの実用化に向けて動き出している。

(参考文献) フレグランスジャーナル, vol. 33, 81-84 (2005)

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
scCO₂中で使用できる高性能で安価な分散剤の開発
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
高圧の scCO₂中への原料と生成物の連続的な投入と取出しが可能な流通式重合装置の開発

キーワード

超臨界、二酸化炭素、重合、ポリマー、微粒子、複合化

(執筆者：佐古猛、鈴木章悟)