

超臨界流体注入法による無機／有機高分子複合材料創製

(財) 化学技術戦略推進機構 研究員 中 西 勉
高温高压流体技術研究所 研究員

1 はじめに

超臨界流体は、気液臨界点近傍において、密度、拡散係数、粘度、誘電率などの物性が温度と圧力に依存して顕著に変化し、物質に対する溶解性、あるいは反応の媒体としての機能が大きく変化する。超臨界流体を溶媒としてみた場合、超臨界流体と物質との相互作用によって、溶媒、反溶媒（貧溶媒）、あるいはプロセッシング媒体としての機能が発揮される。さらに、液体溶媒に比べて物質との相互作用を広範囲に制御することが可能であるため、様々なプロセスに応用できる有用な流体である。超臨界流体は有機高分子材料内部へ浸透して材料を膨潤・可塑化することによって、材料のガラス転移温度の低下、粘度の低下を引き起こし、材料内部での物質の移動特性が著しく向上する。この効果を利用すると、材料内部へ染料、薬剤、機能発現物質等を注入することができ、染色、化学修飾、ポリマーブレンドの生成などにより、有機高分子材料の改質、加工、機能化、および複合化を行うことができる^{1,2)}。特に、材料に種々のフィラーを混合すると耐熱性、熱寸法安定性や強度が向上する³⁻⁵⁾。さらに、ナノメートルサイズの金属微粒子を有機高分子材料中に分散させると可視光線を吸収・発色する。粒子径によって吸収スペクトルが変化して色が変わることから調光材料として利用でき⁶⁾、ナノ微粒子独自の非線形光学特性を利用した光素子としての応用も着目されている⁷⁾。本研究では、環境への負荷が少なく安価なプロセッシング媒体として用いることができる超臨界二酸化炭素を用いた無機／有機複合材料の創製技術の開発を目指して種々の検討を行った。

2 研究内容と成果

固体の有機高分子材料への金属微粒子の注入の可能性を調べるために、代表的な汎用プラスチックであるPMMAとPETに対して超臨界二酸化炭素を用い、毒性が小さく様々な機能を有する銀の注入条件を検討した。加えて、得られた銀微粒子分散材料の特性も評価した。成果の概要は次の通りである。

(a) 固体高分子材料に対する金属微粒子の分散性

固体高分子材料中にAgの錯体を注入した後、熱処理することによって金属Agの微粒子

分散体を形成することができた。超臨界二酸化炭素のみによる銀粒子注入について調べた結果、PMMAの場合、表面から100nm以内にAg微粒子が分散し、100nmより深い部分にはAg微粒子は、ほとんど形成されないことが分かった。一方、PETの場合にはもっと顕著で、内部にはAg粒子がほとんど形成されておらず、PETの方がPMMAより、Agの注入量が小さかった。この差は各高分子材料に対する超臨界二酸化炭素の収着量の差、高分子材料とAgの錯体との親和性の差に起因すると推測される。

(b) Ag微粒子の分散性に及ぼす温度と圧力の影響

PMMAに対して、圧力30MPa一定で、25℃から70℃まで変化させて注入した結果、銀粒子の平均径と面積分率は、50℃で最大値を示した。また、35℃一定で、圧力を10MPaから30MPaまで変化させて注入した結果、平均径と面積分率は圧力上昇に伴って上昇した。PMMA内部に形成されたAg微粒子の平均径と面積分率に対する温度と圧力の依存性は、二酸化炭素に対するAg錯体の溶解度の変化と同様の傾向を示した。Ag錯体の溶解度と、Ag微粒子の注入量について相関した結果、平均径は溶解度の増加に対してほぼ一次的に増加したが、面積分率の増加の割合は、溶解度の増加率以上に増加した。これは、Agの注入量は、Ag錯体の溶解度増加の効果のほかに、二酸化炭素による高分子材料の可塑化効果の増加に起因する収着量の増加が相乗的に影響していると推察された。

(c) 銀微粒子の平均径と分散密度のエントレーナ添加効果

二酸化炭素に対する銀錯体の溶解度を高めること及び有機高分子材料の可塑化を促進するためのエントレーナとしてアセトンを追加した。有機高分子材料中に分散した銀微粒子の平均径と面積分率は、アセトンの添加によって著しく増加することが分かった。また、添加量が増加するほど、平均径と面積分率は増加した。PMMA内部の平均粒子径と面積分率の増大はアセトンの添加によって二酸化炭素に対するAg錯体の溶解度が増し、材料内部のAg錯体の濃度が増加する効果と、アセトンによりPMMAの可塑化が促進されるためと考えられる。

(d) 微粒子分散層の特性評価

銀粒子を分散させたPMMAは380nmから450nmの波長域で銀ナノ粒子特有の吸収スペクトルが観察された。表面層に微粒子を分散させることにより、特定波長の光に対し吸収を示す材料の開発の可能性が示唆された。複合材料の表面の硬度は、微粒子分散層の形成により硬度が10%上昇することが確認された。PETに銀微粒子の分散層を形成したものについて電磁波遮蔽効果を測定した結果、30dB以上(遮蔽材料として使用可能なレベル)の反射による減衰と、数dBの吸収による減衰の二つの減衰効果が認められた。

本研究は、経済産業省産業技術研究開発制度に基づく、「超臨界流体利用環境負荷低減技術研究開発プロジェクト」において、NEDOより委託を受けて実施したものである。

- 1) A. I. Cooper, *J.Mater.Chem.*, Vol.10, 207(2000)
- 2) S. G. Kazarian, *Polym. Sci., Ser. C*, Vol.42, No.1, 78(2000)
- 3) 相馬勲,工業材料,Vol.42,No.15,102(1994)
- 4) 三輪実ら,高分子論文集,Vol.35,No.2,125(1978)
- 5) 住田雅夫ら,高分子論文集, Vol.34, No.2, 103(1977)
- 6) 中尾幸道,高分子加工,Vol.43,No.8,344(1994)
- 7) 河口仁司ら,化学工業, Vol.43, No.9, 762(1992)