

## 超臨界流体を用いた有機高分子材料の高機能化技術の開発

高温高圧流体技術研究所 中西 勉  
産業技術総合研究所 大竹勝人、林 拓道  
東北大学 猪股 宏

### 1. 緒 言

超臨界流体の密度、拡散係数、粘度などの物性は、臨界点近傍において温度と圧力に依存して顕著に変化する。これに起因して、超臨界流体は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広範囲に変化する。特に、超臨界流体は有機高分子材料に溶解し、材料を膨潤し、可塑化する効果を有しており、この効果を利用した有機高分子材料の修飾、機能化技術が注目されている<sup>1-3)</sup>。その中でも、超臨界流体に機能物質を同伴して有機高分子材料に注入する“超臨界流体注入法”は、プロセッシング溶媒として環境負荷が少なく、安全性が高く、安価な二酸化炭素を用いることによって、環境負荷低減型の新材料創製技術の確立が可能な方法であると考えられる。ところが、今まで報告されている例<sup>4-6)</sup>は、複合化の可能性を示唆しただけのものが多く、機能を発現するための注入物質の注入量や分散状態に及ぼす制御因子の影響など、本技術の実用化に必要な項目について、詳細に検討が成されていない。

そこで本研究では、超臨界流体の特徴を活用し、有機高分子材料に優れた機能を付与するための技術を確立することを目的として、市場と適用分野が大きく、新機能の付与が要望されている固体の有機高分子材料に対して、様々な機能を有する銀の粒子を分散させ、温度、圧力、注入時間、エントレーナ添加量などの制御因子の変化に起因する高分子材料への銀粒子の注入量、および銀粒子の分散状態の変化を調べた。

### 2. 実験内容と成果

#### 2-1 実験方法

超臨界流体として、純度99.992%の二酸化炭素を用いた。エントレーナは、純度99.7%のアセトンを用いた。固体の有機高分子材料は、市販の厚さ1mmのポリメチルメタアクリレート(PMMA)、ポリスチレン(PS)、およびポリエチレンテレフタレート(PET)を矩形にカットして用いた。金属粒子形成のための金属前駆体は、銀錯体(6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-dimethyl-3,5-octanedionate)silverを用いた(AgFODと略)。

実験は図1に示す装置を用いて行った。先ず、固体有機高分子材料の試料片を試料ホルダーに固定し、所定量のAgFODを高圧セル内に封入した。エントレーナとしてアセト

ンを添加する場合は、所定量をエントレーナシリンダーで高圧セル内に添加した。次に、二酸化炭素で高圧セル内の残存空気をバージした後、温度と圧力を調整した。所定の条件に到達した後、注入処理を行った。注入処理後、試料片を大気雰囲気オーブン内で熱分解することによって、AgFODを金属の銀に変換した。

## 2 - 2 実験結果

本研究では、超臨界二酸化炭素をプロセッシング溶媒として用いることによ

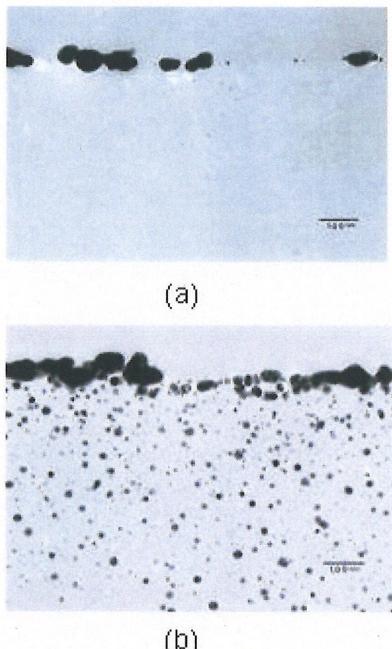


Fig.2 TEM images of the cross section of PMMA-infused Ag at 35°C, 30MPa and infusion time of 2h.: (a)without entrainer, (b)with entrainer of 10mol% acetone

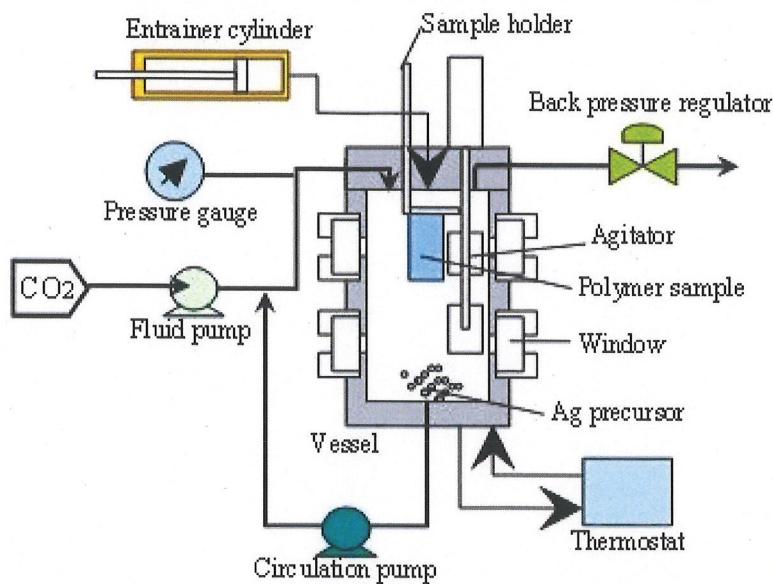


Fig.1 Experimental apparatus

って、PMMA、PS、およびPETなどの固体有機高分子材料に対して銀の粒子を分散し、銀粒子の注入量に及ぼす操作条件の影響の解明を試みた。検討の結果、温度、圧力、注入時間に起因する各高分子材料に対する二酸化炭素の溶解度と、二酸化炭素への銀の錯体の溶解度によって、銀粒子の注入量を制御できることが分かった。これは、超臨界二酸化炭素に溶解した銀錯体が、二酸化炭素に同伴して有機高分子材料に浸透するため、実験条件の変化に伴う二酸化炭素の高分子材料への浸透量（収着量）と、銀錯体の溶解度に大きく依存するためであると考えられる。さらに、アセトンをエントレーナとして添加すると、銀粒子の注入量が著しく上昇した。これは、アセトンの添加により二酸化炭素の極性が向上

して銀錯体の溶解度が向上する効果と、アセトンにより高分子材料の可塑化が促進され、二酸化炭素の収着量が著しく向上する効果が相乗的に作用したためであると考えられる。

## おわりに

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より委託を受けて財団法人化学技術戦略推進機構(JCII)の研究員として、H14年度に実施したものである。

- 
- 1) A. I. Cooper, *J. Mater. Chem.*, 10, 207(2000)
  - 2) S. G. Kazarian, *Polym. Sci., Ser. C.*, 42, 78(2000)
  - 3) C. F. Kirby and M. A. McHugh, *Chem. Rev.*, 99, 565(1999)
  - 4) J. J. Watkins and T. J. McCarthy, *Chem. Mater.*, 7, 1991(1995)
  - 5) J. Rosolovsky, R. K. Boggess, A. F. Rubira, L. T. Taylor, D. M. Stoakley and A. K. St. Clair,  
*J. Mater. Res.*, 12, 11, 3127(1997)
  - 6) R. K. Boggess , L. T. Taylor, D. M. Stoakley and A. K. St. Clair, *J. Appl. Polym. Sci.*, 64, 1309  
(1997)