

## サブテーマ 1-2 超臨界流体加工による高分子固体のシーケンシャル・ユース

### はじめに

オゾン破壊係数や地球温暖化係数(GWP)の大きい有機溶媒に代わる溶媒・発泡剤・可塑剤として、安価で安全な CO<sub>2</sub>あるいは N<sub>2</sub>を使って、単にプラスチックの 3R(Reuse、Reduce、Recycle)を果たすだけでなく、新たな機能・付加価値を付与したプラスチック部材を創製する技術を開発し、高分子固体(プラスチック)のシーケンシャル・ユースに貢献することを本プロジェクトグループでは目指す。本グループでの技術の核は、プラスチックを「混ぜる」、「覆う」、「構造」を変化させる、の 3つの基本成形技術と、亜臨界・超臨界の CO<sub>2</sub>あるいは N<sub>2</sub>がもたらす高分子物性制御(粘性低下、表面張力低下、拡散・溶解特性 など)の技術との融合である。フェーズ I では、微細発泡技術、多孔質化技術、プラスチックリサイクルに関して、さまざまな要素技術の創製を行った。また、技術開発過程のなかで、基本成形技術と廃プラスチックの配合の最適化を行い、二酸化炭素の利用を極限まで抑え、設備導入コストおよび操業コスト低減を図り、事業化への障害を低減することをおこなった。フェーズ I で生まれた要素技術をこの観点で選別し、フェーズ II の課題として活動した。

これらの活動の結果、次のような要素技術がフェーズ I で提案され、課題の絞込みを行った後、選別した 3つの課題に対してフェーズ II において事業化検討をおこない、最終的に技術を完成させた。

フェーズ I で提案された技術は以下のようなものである。

1. ブレンドによる泡(空隙)の位置と密度を制御した二酸化炭素微細発泡技術
2. 二酸化炭素の可塑化効果によるプラスチック表面の改質修飾技術
3. 二酸化炭素の可塑化効果によるプラスチックの室温塑性変形
4. 応力印加やレーザー発泡法による新規な高分子微細発泡製造技術
5. フッ素樹脂(PTFE)のリサイクルプロセス技術
6. 架橋ポリエチレンの粉碎・熱溶着による多孔体への再生技術
7. ポリ乳酸の多孔化技術
8. s-PS を使ったナノ空孔をもつフィルター創製

これらのうち、事業化可能性の高さの観点、「水の浄化」を中間評価後、第一義としたプロジェクト全体の志向と、それらを踏まえた予算配分に対応して、上記要素技術を、つぎの 3つの技術に絞込み、参加企業と雇用研究員を主体にフェーズ II を展開した。

1. フッ素樹脂(PTFE)のリサイクルプロセス技術(フェーズ I の 5 のテーマの発展系)  
(スターライト工業で事業化継続検討)
2. 二酸化炭素のペレット含浸法による樹脂可塑化効果を活かした高転写成形技術と微細発泡技術(フェーズ I の 1 と 3 の発展系)  
(新生化学工業(株)で事業化検討)
3. レーザーと二酸化炭素の含浸を組み合わせた新規発泡技術(フェーズ I の 4 の発展系)  
(新生化学工業(株)で事業化検討)

以下、これらの技術を、技術の基本となる二酸化炭素の可塑化効果の解説とともに挙げる。

フェーズⅠからⅡにおいて、予算ならびに方向の相違性から切り捨てたテーマについては、血税の無駄とならぬように、他のプロジェクトおよび当プロジェクトに参加していない企業に、積極的に移行し、事業化検討なり継続研究開発を行った。フェーズⅡにおいては、さされた研究がどのように継続されているかを簡単にまとめたのち、本プロジェクトで最終的に完成させた技術の解説に移る。

フェーズⅡにおいて他の企業・プロジェクトへ移行展開し、事業化検討に入ったものは次のものである。

4. 三菱樹脂(株)による微細発泡技術(フェーズⅠの1の発展)、

京都大学の**大嶋正裕教授**と**三菱樹脂**は大きさが均一の微小な穴が無数にあいたプラスチックシートを開発した。穴の直径は40～500ナノメートルで制御できる。燃料電池部品の電解質膜に使うと燃料電池を効率化できる。今後、三菱樹脂に技術を移転、1年後の実用化を目指す。(2007年6月15日付日経産業新聞より)

5. 日立マクセル(株)との低環境負荷のプラスチックメッキ法(フェーズⅠ-2の発展)

日立マクセルは26日、超臨界状態にある二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)を応用したプラスチックめっき技術を開発したと発表した。...尚、今回の開発は、福井大学の堀照夫教授、京都大学の**大嶋正裕教授**、東京工業大学の曾根正人准教授との共同研究を基礎に行った。(2007年9月26日)

[www.designnewsjapan.com/news/200709/news070926\\_0401.html](http://www.designnewsjapan.com/news/200709/news070926_0401.html) - 、日刊工業新聞ほか

6. イノアック(株)とのカーボンナノチューブと発泡体から創る平面発熱体の製造

イノアックのもつ連続発泡体の製造技術とカーボンナノチューブをポリマーに収着させる技術(京都大学)を融合させて、導電シートを作成し高い導電性と発熱性をもつ平面発熱シートの製造技術を開発した。今後、イノアックに技術を移転し、1年後の実用化を目指す。(12月にイノアックから特許出願、新聞発表未定)

## 2. 二酸化炭素とポリマーのもつ特性

ポリマーへCO<sub>2</sub>がどれくらい溶けるのか、磁気浮遊天秤と呼ばれる測定装置で溶解度を測定してきた。図1は、ポリプロピレン(PP)、ポリスチレン(PS)、ポリメチルメタアクリレート(PMMA)等の樹脂へのCO<sub>2</sub>の溶解度データである。ポリマーによって、CO<sub>2</sub>の溶解度が異なることがわかる。また、200℃で樹脂が熔融状態であるときは、5～15MPaの圧力範囲ではどの樹脂に対しても、圧力にはほぼ比例して溶解度は増加していることが分かる。

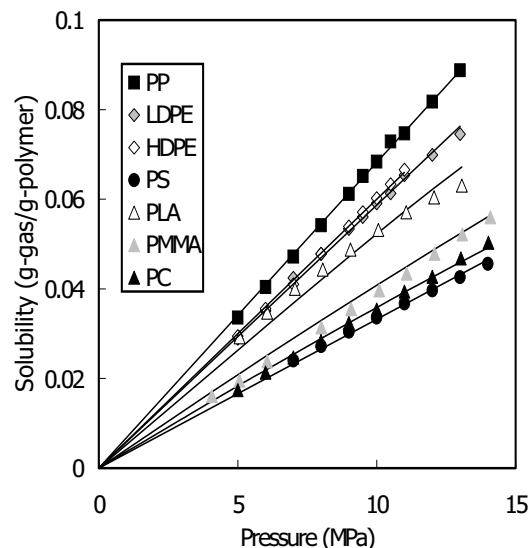


図1 CO<sub>2</sub>の溶解度(200℃)

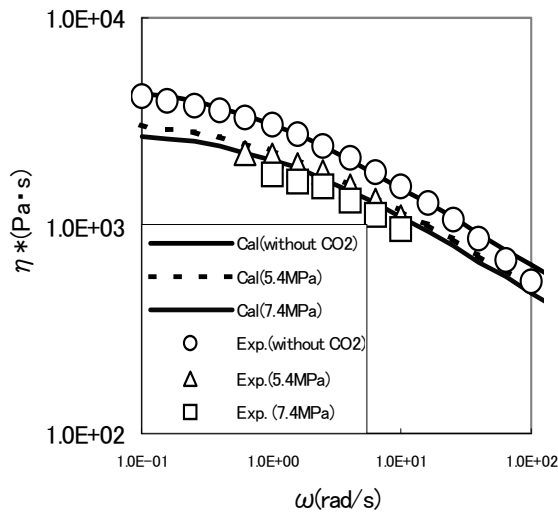


図2 ポリプロピレンの  $\text{CO}_2$ -誘起の粘弾性低下 (○; neat PP, △; PP 5.4 MPa □: PP 7.4 MPa (200 °C))

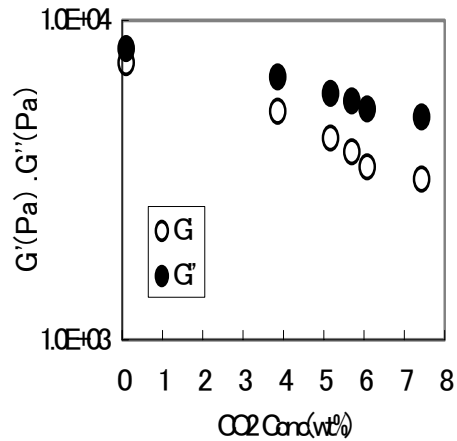


図3  $G'$ と $G''$ の  $\text{CO}_2$  濃度による変化. (200°C, 1 Hz)

ポリマーに溶解した  $\text{CO}_2$  は、ガラス転移温度だけでなく、せん断粘度を低下させる。下図には  $\text{CO}_2$  がそれぞれ溶融 PP に溶解したときせん断粘度がどれだけ低下するかが示されている。PE や PP などでは溶解  $\text{CO}_2$  濃度 5wt% でおよそ 15~30% 粘度が低下するといわれている。また PS などでは、濃度 3wt% で 30% 近く粘度低下が観測されている。

従来、 $\text{CO}_2$  等のガスを溶解させ高分子の粘度の低下を測定する実験は、押出機に付設されたキャピラリーレオメータを用いたものが報告されてきたが、本プロジェクトにおいて、高圧セル回転式レオメータ (Anton Par 社製の粘弾性測定装置 (MCR-301)) が開発され、 $\text{CO}_2$  の溶解した高分子の  $G'$ 、 $G''$  等の粘弾性挙動を低せん断速度で in-situ 測定できるようになっている。図 2 は、その装置を用いて測定した。分子量  $2.94 \times 10^5$ 、ポリデスパーシティが 4.5 の直鎖状のポリプロピレン (PP) と  $\text{CO}_2$  系の粘弾性データを測定した。測定温度は 200°C でせん断速度  $10^{-1}$  から  $10^1$  (1/s) の範囲で測定した複素粘弾性である。図 3 には、同一温度の周波数 1Hz 下で、 $\text{CO}_2$  濃度を変化させて測定した貯蔵弾性率 ( $G'$ ) と損失弾性率 ( $G''$ ) の結果を示している。 $G'$  および  $G''$  は  $\text{CO}_2$  濃度の増加と共に低下していることが明確に分かる。

### 3. 微細発泡技術

$\text{CO}_2$  が高分子に溶解すること活かし、 $\text{CO}_2$  を発泡剤として利用する従来とは異なる高分子の微細多孔化技術を開発した。

$\text{CO}_2$  を使った発泡による高分子の多孔化の原理は、至って簡単であり、高分子固体あるいは溶融体に  $\text{CO}_2$  を加圧し溶解させ、その後、減圧や昇温操作を行うことによって生じる溶解度差を利用して、相変化を起こさせるものである。いわゆるビールやシャンパンの栓を抜くと泡が現れる原理と同じである。すなわち、圧力をかければ高分子材料に  $\text{CO}_2$  が溶け込むという基本的な特性を利用しているのが発泡成形である。これにより、従来発泡剤

として使われていた、フロンガス(CFC)、代替フロン(HFC)、炭化水素を使わずとも発泡でき、低環境負荷の発泡成形技術が構築できる。

CO<sub>2</sub>やN<sub>2</sub>を発泡剤として利用し、高分子の微細発泡体を作る技術は、この20年の間に大きな進歩を遂げ、自動車部材や建築断熱材などが現実には作られている時代になってきた。その技術の主流は、MITでの技術開発を特許化した米国トレクセル社の微細発泡技術であり、超臨界二酸化炭素や高压窒素を、押出機あるいは射出成形機のバレル中ほどから注入するものであった。特許上の問題ならびに高压発生装置を導入しなければならないコスト上の問題から、既存手法ではない新しいガス注入・樹脂発泡法の開発を本プロジェクトでは模索した。

各種樹脂への二酸化炭素あるいは窒素の二酸化炭素含浸量の圧力依存性および放散特性を基礎データとして修得し、そのデータに基づき、オートクレーブにおいて、ポンペ圧力(6MPa)で二酸化炭素を樹脂ペレットに含浸させる手法を提案した。実機によるさまざまなテストを経て、材料への転写性や発泡性を独立に制御できる技術として作り上げることができた。(フェーズIIの2の技術である。)

新規な発泡手法としては、ガス含浸ポリマー成形体を基板とし、レーザーを使って微細な泡で印字・印刷した文字及び絵柄を描く発泡マーキング技術を確認した。本手法は結晶性及び非晶性に拘わらず全ての熱可塑性プラスチックにインクフリーの印字・印刷が可能である。図4は、PC板(厚み:3mm)のマーキングした例を示している。非常にコントラストも高く、視認性にも富んでいる。図5は、白くなった文字の部分の断面図であり、10μmぐらいの泡ができていことがわかる。



図4 泡で描いた犬の絵

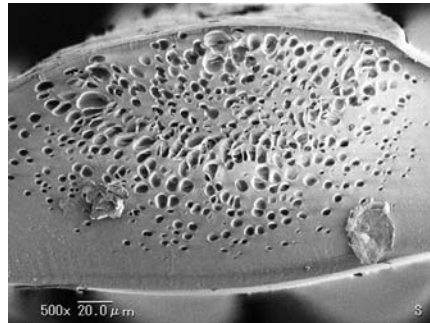


図5 文字断面の発泡写真

#### 4. フッ素樹脂のリサイクル

フッ素樹脂(PTFE)は、耐熱性・耐薬品性・摺動特性等に優れ幅広い分野で利用されている。ただし、分子量が大きいため成形性が悪く熔融流動しないことから、通常は常温で圧縮成形した予備成形品をPTFEの融点以上で焼成して素材を得て、機械加工により所望の形状に仕上げている。この機械加工工程で多量の加工屑が発生するが、これは粉碎しても元の成形材料には使えないため、特殊粉碎して添加剤として再利用する他は廃棄されていた。また現状製品の多くはPTFEに様々な充填材を配合していることから加工屑の再利用が極めて困難で、全消費量の約3割近くが埋め立て処分されていた。そこで、充填材入りPTFEの再利用を検討した。

当初、超臨界二酸化炭素の可塑化効果を活かして、廃PTFE繊維を可塑化してバージン材に混合・混練することを企てたが、際立った成果は得られなかった。PTFEは、融点

(343°C)以上に加熱すると結晶化度が大きく低下し、その後アニール処理をしても結晶化度は若干上昇するものの完全には元には戻らないことが研究中明らかとなり、CO<sub>2</sub>を利用する方向を転換した。廃 PTFE を数十μm スケールのサイズまで粉砕し、少量のフッ素系のバインダー材をいれることにより、30%リサイクルすることを検討した。その結果、リサイクル材を使用しても、強度的にも美観的にもなんら問題ない製品として作り上げることができた。得られたリサイクル材の力学特性を図 6 に示す。バージン材料並みに強度が出る成形条件を検討し試行錯誤を重ねた結果、粉砕粒子径をバージン材料粒子径(50μm)以下とし成形圧力を高くすることで、バージン材料レベルの伸びを得ることが出来た(図 6)。なかには、バージンよりも強度が増すような充填材入りのリサイクル製品もできた。

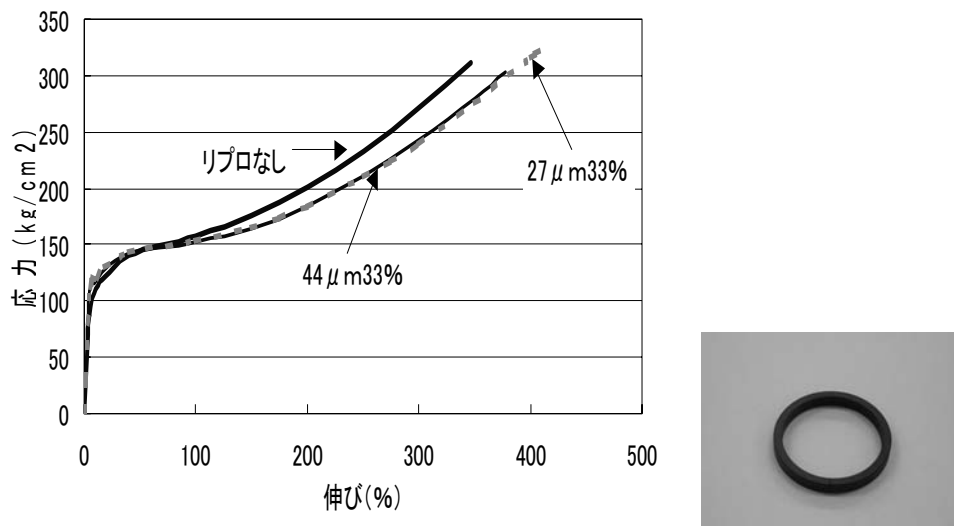


図 6 リサイクル材の力学特性とリサイクル製品

今後、このリサイクル技術を事業化する上で克服すべき課題として、①成形品加工層のグレード別コンタミ・フリー回収、②リサイクルコスト(粉砕機の償却、成形工程の複雑化)、③品質・バージンと対比した性能レベル見極め、等の問題があり解決が必要である。

## 5. その他

上述の微細発泡の研究ならびにリサイクル技術の研究のほか、大学ならびに工業技術センターでは、環境浄化用フィルターの創製を目指したポリマー多孔体の開発をフェーズ II で検討してきた。その結果、植物性由来の多孔フィルターの創製、有機溶媒の吸着用シジカチック PS を使ったナノサイズのフィルターの創製、凍結乾燥法による極度に多孔構造を制御したフィルターの創製研究を実施し、一定の成果を得ることができた。

## 研究テーマ：1-2

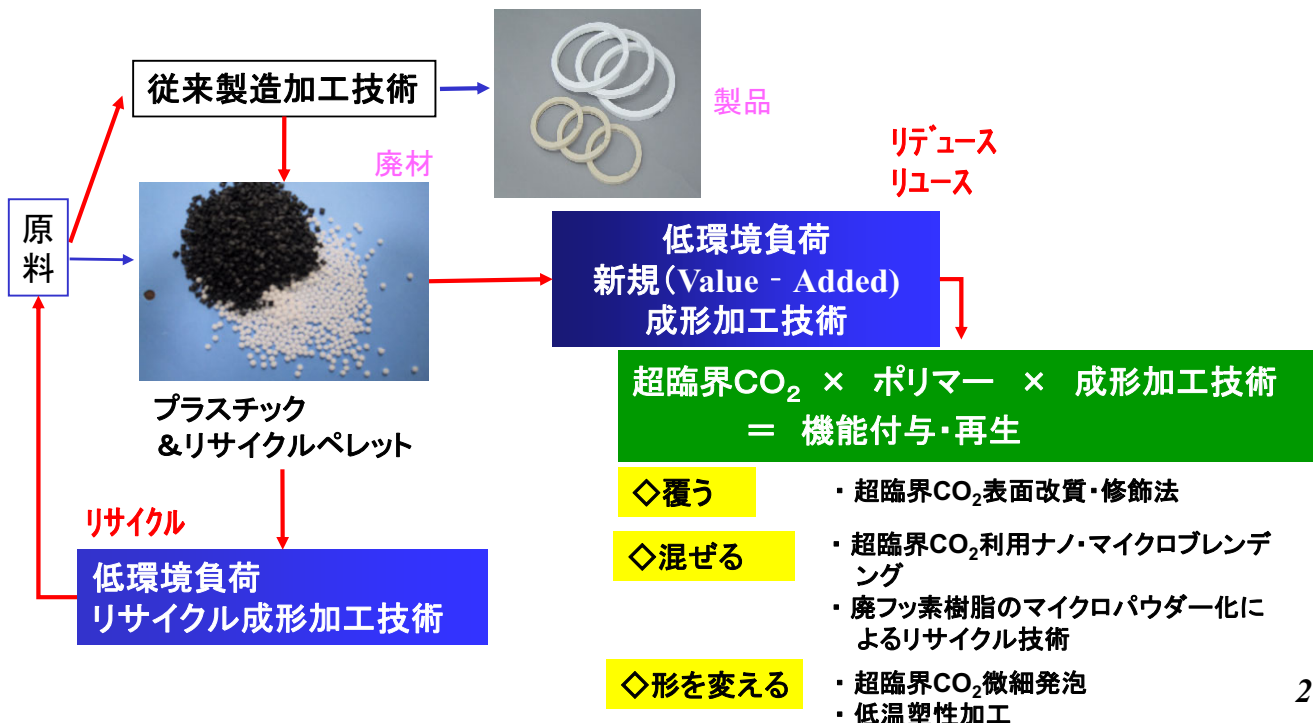
# 低環境負荷のプラスチックリサイクルおよび高機能化成形技術の開発

**研究リーダー：** 京都大学大学院工学研究科 大嶋正裕  
**共同研究者：** 京都大学大学院工学研究科 長嶺信輔、瀧 健太郎  
 龍谷大学理工学部 中沖隆彦  
 新生化学工業(株) 山本昌幸、久保直人  
 スターライト工業(株) 堀内 徹  
 滋賀県工業技術総合センター 山中仁敏、上田中 隆志  
**雇用研究員：** 志熊治雄

1

## 研究開発の目的

目的：低環境負荷でプラスチックのリサイクルおよび高機能化を果たすことのできる新規なプラスチック成形加工プロセス技術を開発する。



2

## < 研究内容の推移 >

検討項目	フェーズ I	フェーズ II
CO <sub>2</sub> 含浸による 低環境負荷新規 加工成形技術	<ul style="list-style-type: none"> <li>基礎物性データベース化</li> <li>表面改質法</li> <li>修飾法</li> <li>ナノ・マイクロブレンディング</li> <li>低温塑性加工</li> <li>微細発泡加工</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>基礎物性データベース化</li> <li>低温塑性加工 (可塑化効果)</li> <li>微細発泡加工 (発泡印字)</li> </ul>
リサイクル成形加工技術	<ul style="list-style-type: none"> <li>廃フッ素樹脂のマイクロ・パウダー化</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>廃フッ素樹脂のマイクロ・パウダー化</li> </ul>

フェーズ I 技術の  
実用性検討

3



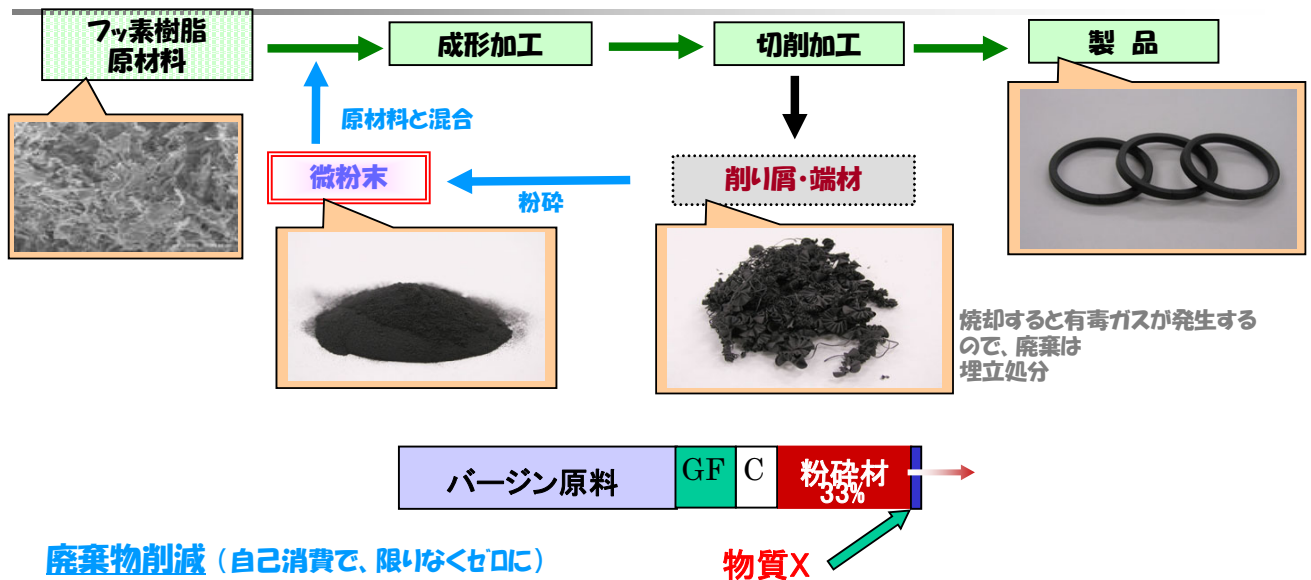
4

# 1-2班 研究体制



5

# フッ素樹脂のリサイクル・プロセス技術



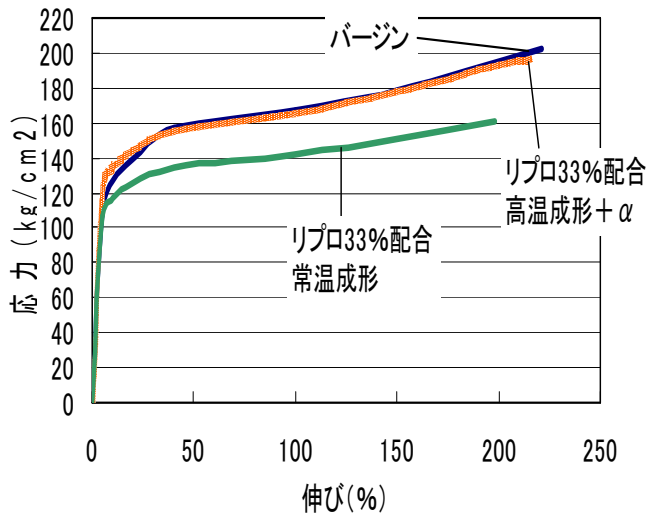
- 利点1. 従来、産業廃棄物として埋め立て処理していた加工くず、廃材を再利用
- 利点2. 高価な原材料の節約が可能
- 利点3. バージン材料だけで作った製品と変わらない強度・伸び・耐摩耗性を実現

6

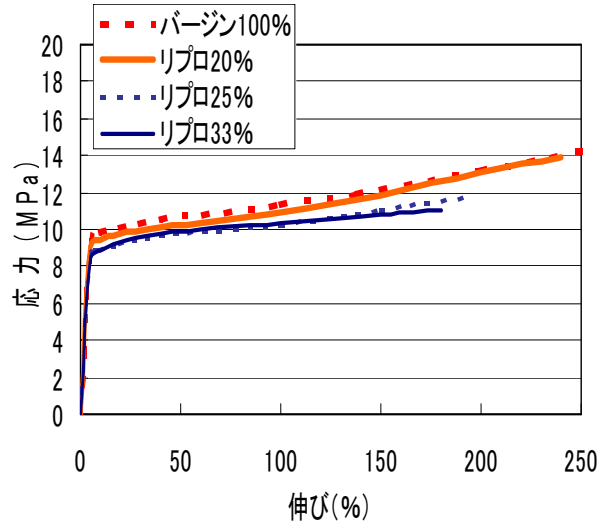


# 物性評価

GF/カーボン

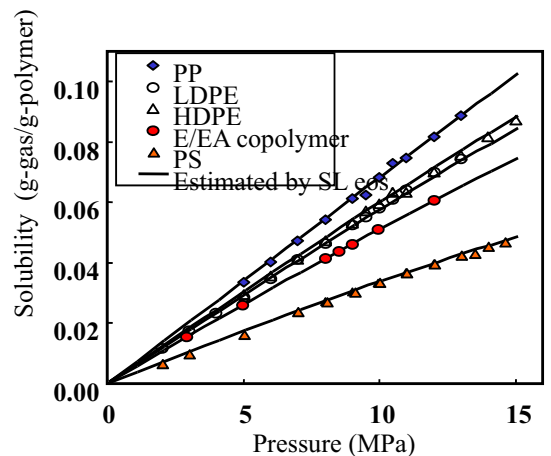
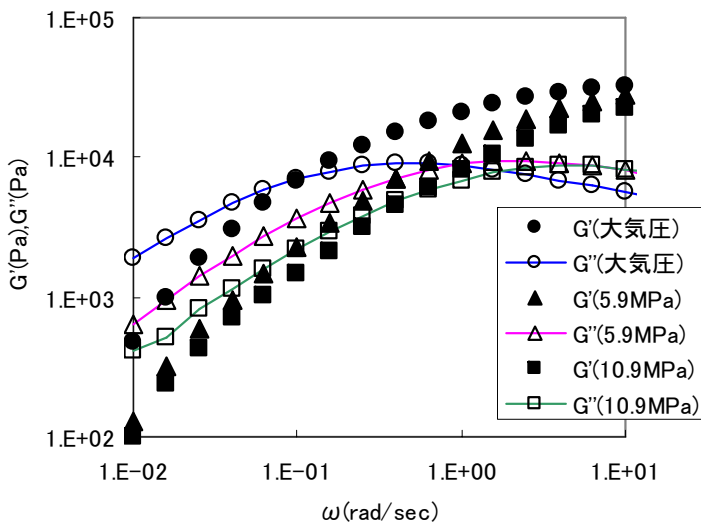


芳香族ポリエステル



7

# 基礎物性データの集積



8

現在の選択データ数/全データ 29 / 29

①探したい物性名や実験名にチェックを入れる

物性名から検索	実験名から検索
<input type="checkbox"/> ガラス転移温度	<input type="checkbox"/> 融点測定
<input type="checkbox"/> 融点	<input type="checkbox"/> ガラス転移温度測定
<input type="checkbox"/> 溶解度	<input type="checkbox"/> 溶解度測定
<input type="checkbox"/> 拡散係数	

②探したいサンプル名などにチェックを入れる

サンプル

データ閲覧モード

磁気浮遊天秤 溶解度テーブル  
クエリチェック (サンプル名=EA7A)

さらに詳しいデータはチェック!!!	ID	実験番号	サンプル名	圧力	温度	日付	サンプル重量	追加ファイル1	追加ファイル2	追加ファイル3	XMLリンク
<input checked="" type="checkbox"/>	1	45	EA7A	0.1013	25	2005/10/12 0:00:00	0.85				D:\DBXML\溶解度測定\EA7A200510121.xml
<input type="checkbox"/>	2	46	EA7A	0.1013	25	2005/10/12 0:00:00	0.5				D:\DBXML\溶解度測定\EA7A200510122.xml
<input type="checkbox"/>	4	48	EA7A	0.1013	25	2005/10/12 0:00:00	0.895				D:\DBXML\溶解度測定\EA7A200510124.xml
<input type="checkbox"/>	8	52	EA7A	0.1013	25	2005/10/12 0:00:00	0.5464				

溶解度測定EA7A200510121

id	pressure	solubility
0	5	5
1	4	4
2	8	8
3	8	8

溶解度測定EA7A200510123

id	tehergr
0	1 5
1	10 4
2	50 8
3	90 8

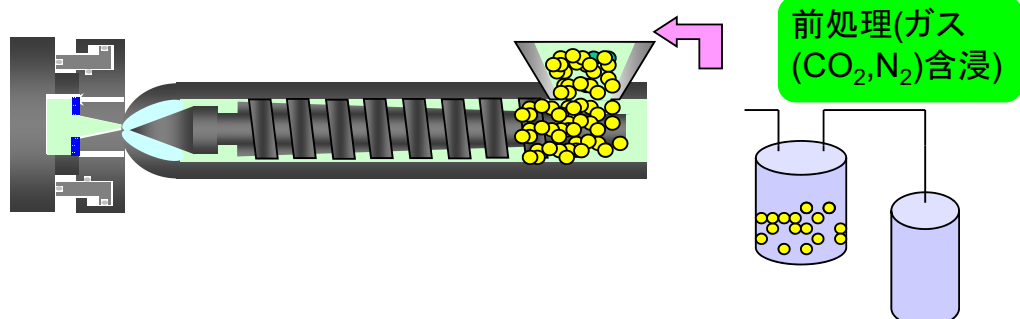
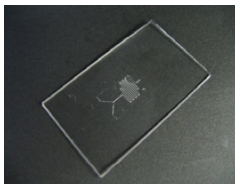
9



## 含浸法を用いた射出成形プロセスの構築と機能性付加部材の創製

- ・熱可塑性樹脂原料にガス(二酸化炭素,窒素)を含浸(溶解)させる
- ・含浸樹脂を射出成形機のシリンダーの最上流部に供給して成形

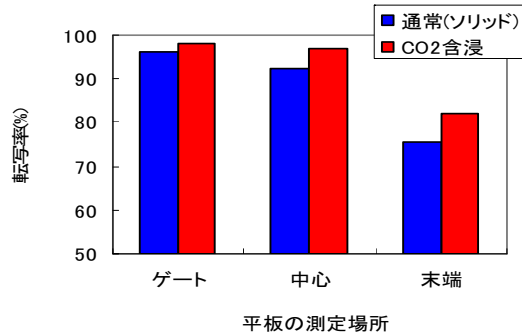
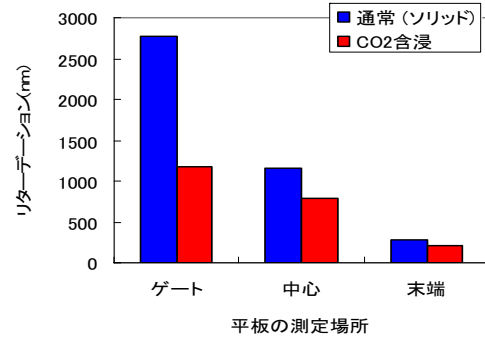
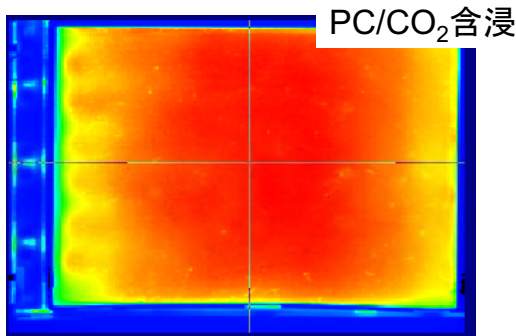
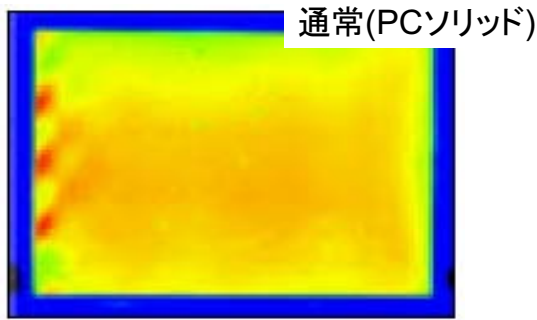
製品(光学部品: 転写性)



ガス含浸法による可塑化効果を利用することにより

- ・成形機の動力低減が可
- ・既存設備が使用可 (→ 設備投資低減)
- ・低ガス含浸量で流動性・転写性向上だけでなく,ひずみ分布を低下

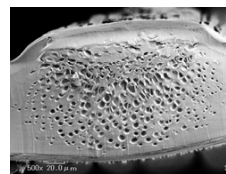
# ガス含浸による成形品の配向度・転写性



赤いところが多いほど反射性が高い。転写がしっかりできていることを意味する

・ガス含浸により成形品内の配向度低下 (→ 均一化) 及び成形品内の転写性向上

# レーザー照射による印字・印刷技術の構築と用途調査



印字発泡断面



アクリル (クリア)

アクリル (ブルー)

アクリル (ブラック)

CO<sub>2</sub>及びN<sub>2</sub>含浸プラスチックを利用することにより

- ・高いコントラストを有し、視認性に優れたマーキング(印字発泡印刷)が可能
- ・低いレーザー出力(エネルギー)でマーキングが可能
- ・結晶性、非晶性に拘わらず全ての熱可塑性樹脂にマーキングが可能

# 泡の文字



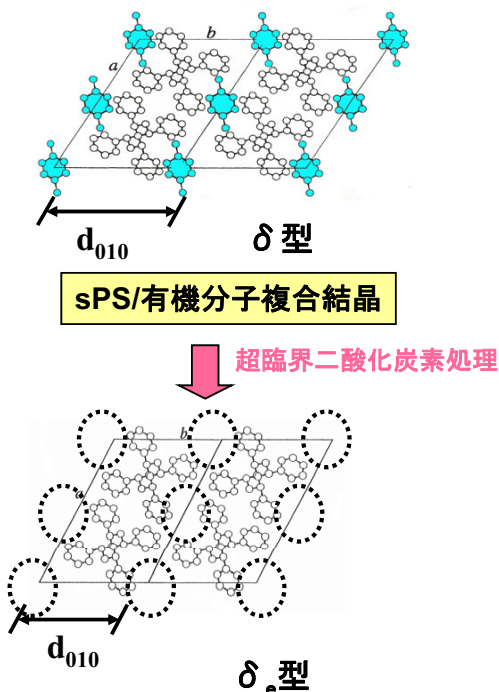
泡で描いた文字をLEDで側面から光らせたもの



通常のレーザ照射だけで描いた文字をLEDで側面から光らせたもの

13

多孔質シンジオタクチックポリスチレン (sPS) のポアサイズの制御とポアを利用した選択的有機分子の取り込み



有機分子がぬけた後、ナノポア構造となる

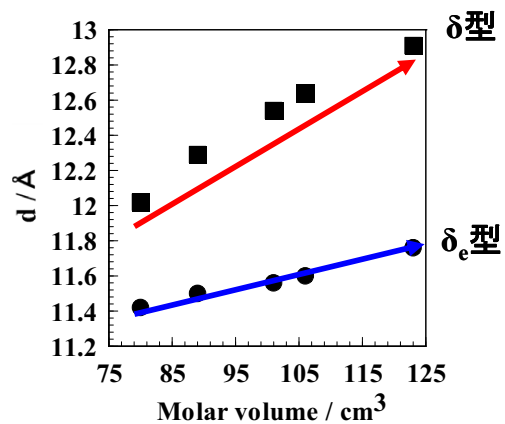
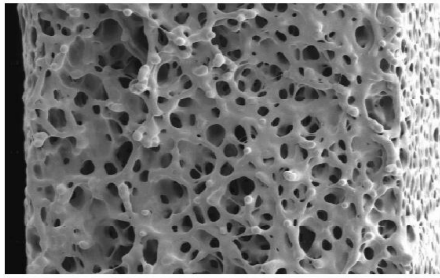


Fig. 5. Molar volume versus  $\delta$  space of (010) before and after treated in  $scCO_2$ .  $\square$ :  $\delta$  form,  $\bullet$ :  $\delta_e$  form.

モル体積の異なる有機分子からナノポア構造を作ることでポアサイズの制御に成功

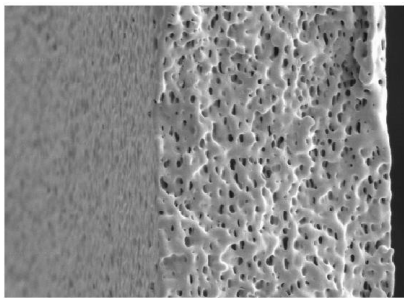
14

# 多孔性ポリ乳酸膜



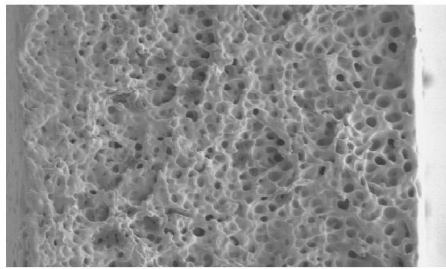
10 μm

連続気泡多孔質フィルム



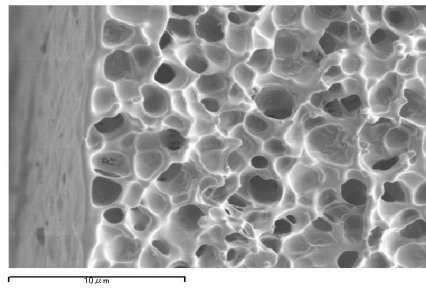
10 μm

孔径が小さい連続気泡多孔質フィルム



10 μm

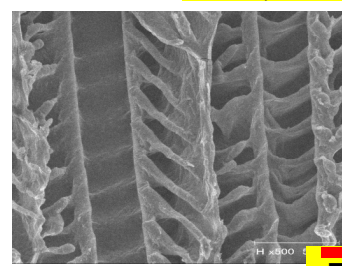
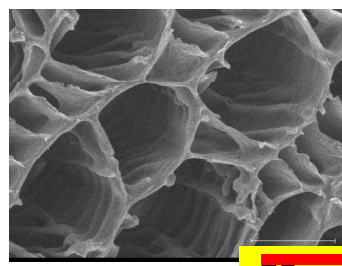
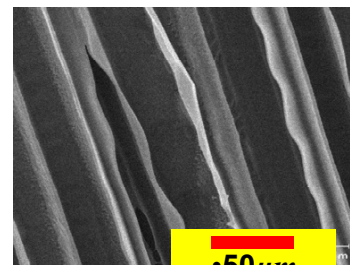
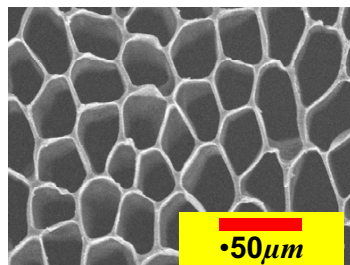
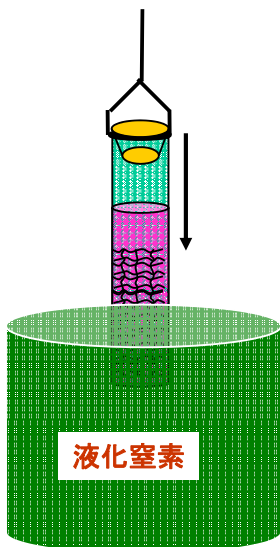
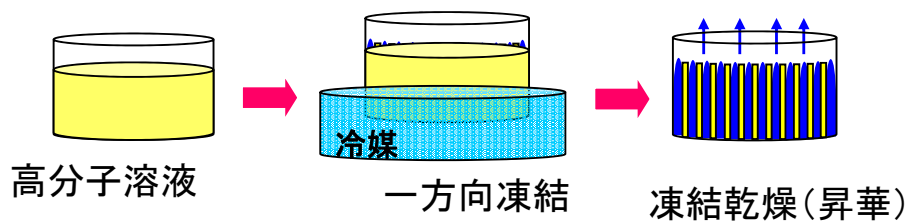
独立気泡多孔質フィルム



10 μm

孔径が大きな独立気泡多孔質フィルム

## 一方向凍結乾燥により特殊な構造を持たす



# まとめ

---

- データベースのさらなる充実
  - 京大
- 印字発泡の用途展開を図る
  - 新生化学工業(株)
- 転写性の向上技術を活かした製品の開発
  - 新生化学工業(株)
- フッ素樹脂の再生・プロセス技術の事業化
  - スターライト工業(株)
- 廃プラのフィルターへの再生と新たな構造発現とその用途展開
  - 京大・龍谷大・工業技術センター