

フォトポリマー懇話会 ニュースレター

No.20 August 2002



超臨界流体の利用に際して思うこと

東北大学大学院工学研究科化学工学専攻

(併) 産業技術総合研究所超臨界流体研究センター長

新井 邦夫

筆者が超臨界流体を研究手段として用い始めてからすでに20年以上経過した。その当時は日本でも殆ど超臨界流体に関する研究は少なく、草分け的な存在だったように思う。その後、東北大学に超臨界溶媒工学研究センターが設置され、文部省の重点領域研究にもとり挙げられ、幾つかのプロジェクトが行われており、化学工学会でも超臨界流体部会が設置され、国際会議や多くの学会でもシンポジウムが開催されるに至っており、いまや、一つの学問分野を形成しつつあると言える。このような隆盛の理由として、超臨界流体の特性に加えて、二酸化炭素と水が種々の操作の環境適合性溶媒として提示されたことが挙げられる。

超臨界流体とは気体や液体と同様流体の一つの状態を表し、図1の状態図で示したように、臨界温度、臨界圧力を超えた流体として定義されている。超臨界流体が液体と同様に溶解力等の溶媒効果すなわち凝集力を有する流体と考えれば、その密度は液体と同程度の大きさが必要になる。しかし、臨界温度からかなり離れた温度では臨界圧力における密度もかなり小さくなり、その振る舞いは気体的になると予想される。例えば、PCB やダイオキシン等の有害有機物の完全酸化法として着目されている超臨界水酸化プロセス (SCWO) の典型的な操作条件、650°C、25 MPaでの水の密度は60 kg/m³である。水の臨界温度、臨界圧力は374°C、22.1 MPaであり、定義によれ

ば確かに超臨界水である。しかし、液体が液体として存在できなくなる臨界点の密度322 kg/m³よりもかなり小さく、一方、650°C、常圧における蒸気密度0.235 kg/m³よりはるかに大きい。この密度の大きさを考えた場合、本条件下での SCWO の特徴は気体と異なる特異性をあらず凝集力すなわち溶媒効果よりも、拡散力すなわち温度効果が発揮されていると考えるのが妥当であろう。すなわち、SCWO の特徴とされる超臨界水と有機物及び酸素との均一相の形成は超臨界水の溶解力 (溶媒効果) よりも気体的な混合 (温度効果) に基づくものと考えられる。勿論、高圧供給水による反応熱の吸収過程等において溶媒効果の影響も無視できない。しかし、SCWO の特徴として超臨界水の高い分解力がしばしば挙げられるが、この場合の分解の主役は温度効果に帰すべきものである。すなわち、臨界温度、臨界圧力を超えたから (=超臨界流体場だから) 現象が劇的に変化するという短絡的解釈ではなく、凝集力と拡散力、言い換えれば溶媒効果と温度効果の大きさとバランスの変化で解釈すべきものである。超臨界流体利用の基本は状態図中の両矢印で示したように、通常の液体と比較し、極端に大きな温度効果の下で圧力を操作変数とした溶媒効果の連続的かつ大幅な制御性にあると考える。

従来液体溶媒を用いた操作においては、温度効果の発現は副次的に取り扱われており、温度がその操作を大

幅に改善する場合においてのみ、溶媒の標準沸点温度以上で操作される。身近な例では、圧力鍋を用いた料理である。圧力鍋は家庭での使用の安全性から内圧が高々1.5 kg/cm²までに規制されているが、それでも硬い肉や小魚の骨等を短時間で柔らかく煮ることができ、しかも、栄養成分の熱劣化を減少させ、省エネにもなる。もし、大幅な温度効果の増大を目指し安全で安価な超臨界水料理装置が考案されたとすると、料理時間は秒以下、品質の向上（これが実用化のブリークスルーであり、主として溶媒効果の発現に依存すると考えられる）、未利用食材の有効利用、大幅な省エネルギー等が期待され、料理時間の大幅な短縮に加え、地球温暖化と食糧危機解決の有力手段にもなりうる。

超臨界流体の利用はこのように臨界温度（液体領域）を超えて温度効果を拡大し、従来の操作では想像もできないメリットを引き出すことに他ならない。二酸化炭素（臨界温度31℃、臨界圧力7.38 MPa）は超臨界水との温

度のレベルとは著しく異なるが、超臨界二酸化炭素の利用の成否も水と同様に操作圧により溶媒効果を必要な程度に維持しつつ、操作温度の適切な設定により、温度効果を如何に合目的的に発揮させるかに依存する。

さらに、超臨界水料理装置のような突拍子もない開発が受け入れられるとすれば、それは自然環境に豊富に存在し、安全で無毒な水が溶媒として使用されることによる。冒頭でも述べたように、超臨界流体技術への期待は水と二酸化炭素の工業溶媒としての普遍的な利用の実現にある。46億年前地球が誕生して生命が生まれるまでの5億年の間、想像を絶する膨大な化学進化が高温高压の超臨界流体領域を含めた大量の水と二酸化炭素の環境下で行われてきたことを考えると、単に水と二酸化炭素が環境負荷低減のための代替溶媒としてのみならず、21世紀の文明を支える唯一無二の高機能性環境溶媒として、今後その利用が急速に広まることは自然の摂理とも言える。

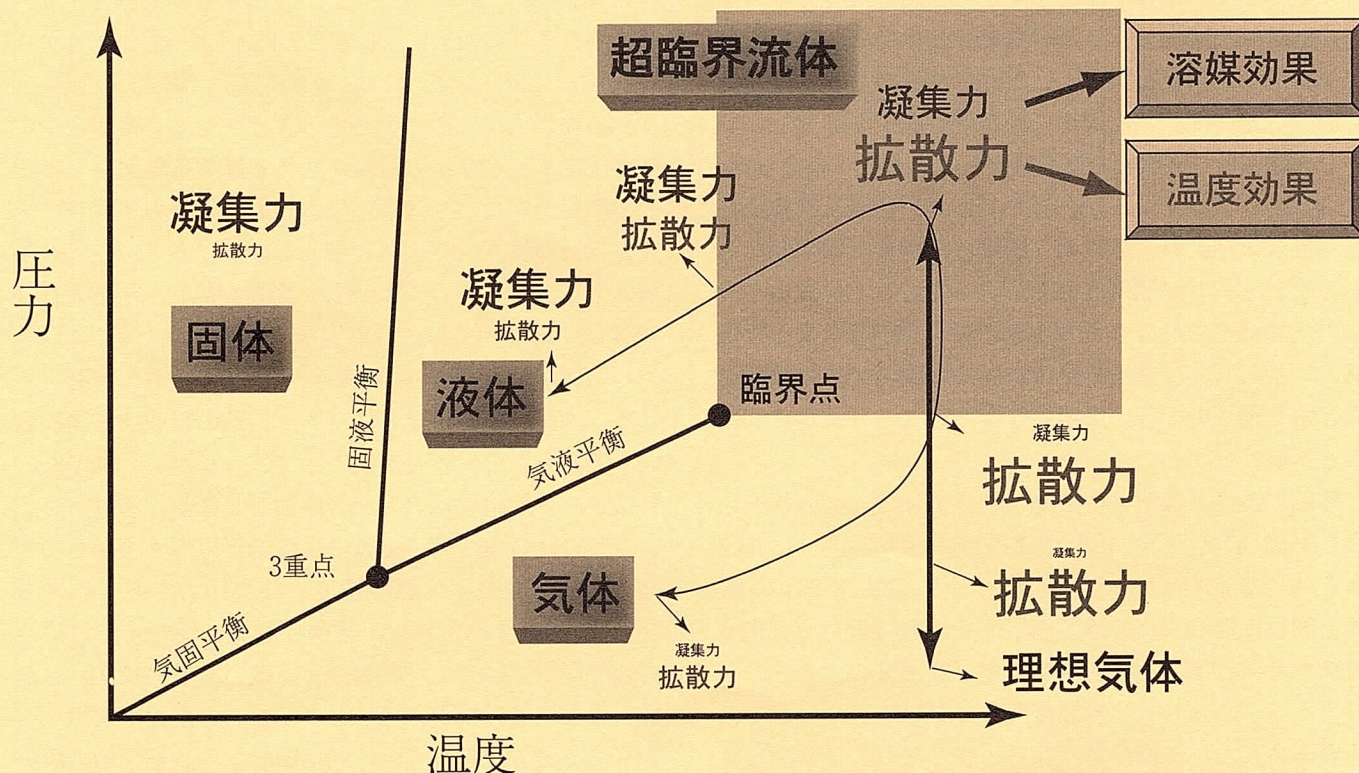


図 1 物質の状態図と超臨界流体の特性

凝集力：分子間相互作用、密度(圧力)の関数
 拡散力：分子の熱運動、温度の関数

【会 告】

第12回フォトポリマー講習会

協賛 日本化学会

会期 8月20日(火)～21日(水)

会場 理窓会館(東京理科大学) 新宿区神楽坂

テーマおよび講師

I 基礎編 (8月20日)

1) 有機及び高分子の光化学 大阪府大 角岡正弘氏

2) フォトポリマーの材料設計とリソグラフィ
松下電器産業 遠藤政孝氏

3) フォトポリマーの評価方法 千葉大学 高原茂氏

4) 感光性ポリイミド 東工大 上田充氏

・講演終了後、同所で懇親会(無料)

II 応用編 (8月21日)

5) ラジカルおよびカチオン硬化型樹脂とその応用
JSR 宇加地孝志氏

6) 微細加工用レジスト 沖電気 伊東敏雄氏

7) 配線板加工用材料 日立化成 山寺 隆氏

8) コーティング用フォトポリマー
大日本インキ 一ノ瀬栄寿氏

9) 次世代光反応性高分子材料
理科大総合研究所 市村國宏氏

参加費 会員および協賛会員 30,000円

非会員 40,000円、学生 20,000円

いずれも要旨集(テキスト)代を含む

参加申込方法 FAX (043-290-3462) で事務局まで

第139回フォトポリマー見学会・講演会

会期 9月17日(火)

見学先 スプリングエイト(播磨)

参加資格 当会会員のみ

参加申込方法 E-mail (poffice@ppi.tp.chiba-u.ac.jp)にて事務局まで。会員番号・参加者氏名・ご年令・所属・ご連絡先を明記のこと。定員になり次第締切。

第140回講演会・例会

協賛 日本化学会

会期 10月22日(火)

会場 理窓会館(東京理科大学) 新宿区神楽坂

例会テーマ『光造形技術の展開』

1) 重合性モノマーの光造形への応用展開(仮題)

JSR 田辺隆喜氏

2) フェムト秒・ナノ光造形とナノフォトニクス

阪大 河田 聡氏

3) マイクロ光造形法によるバイオ・

マイクロマシンの創成 名大 生田幸士氏

参加申込方法 FAX (043-290-3462) で事務局まで

【平成14年度総会報告】

日時 2002年4月19日(金) 13時00から

会場 理窓会館3F会議室

出席者数 会員11名、運営委員14名(委任状含む)

議案

1. 平成13年度事業報告承認の件

2. 平成13年度収支決算ならびに年度末貸借対照表承認の件

3. 平成14年度事業計画および収支予算承認の件

4. その他の事項

議事

会則に基づき、会長を議長として開会。懇話会会則第11条により総会は成立。議案1、2、および3について承認、議決された。

【ピックアップスケジュール】

おもしろ高分子展

会期 8月10日(土)～8月25日(日)

会場 国立博物館(東京上野公園)

問い合わせ先

<http://www.spsi.or.jp/omoshiro/index.htm>

2002年光化学討論会

会期 9月11日(水)～13日(金)

会場 京都テルサ(京都市南区)

問い合わせ先

世話人代表 京都大学工学研究科合成・生物化学専攻
斎藤 烈、Phone: 075-753-5656、

E-mail: pc2002kyoto@yahoo.co.jp、
URL: <http://130.54.156.232/~kyoto/2002PC-index.html>

応用物理学会秋季講演会

会期 9月24日(火)～27日(金)

会場 新潟大学 (新潟市)

問い合わせ先

Phone: 03-3238-1044、Fax: 03-3221-6245、

URL: <http://www.isap.or.jp/>

日本化学会第82秋季年会

会期 9月25日(水)～28日(土)

会場 大阪大学豊中キャンパス (大阪市豊中)

問い合わせ先

(社)日本化学会 広報室 Phone: 03-3292-6797、

URL: <http://www.csj.jp/>

第51回高分子討論会

会期 10月2日(水)～4日(金)

会場 九州工業大学戸畑キャンパス (北九州市戸畑区)

問い合わせ先

(社)高分子学会 第51高分子討論会係

Phone: 03-5540-3770, 3771、

URL: <http://www.spsj.or.jp>

第11回ポリマー材料フォーラム

会期 10月29日(火)～30日(水)

会場 コンベンションセンターTOKYO ([サンシャインシティ文化会館] 東京都豊島区東池袋)

問い合わせ先

(社)高分子学会 第11回ポリマー材料フォーラム係

Phone: 03-5540-3770,3771、URL: <http://www.spsj.or.jp>

2002 Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2002)

会期 11月6日(水)～8日(金)

会場 東京ファッションタウン (東京都江東区有明)

問い合わせ先

Secretariat-Microprocesses and Nanotechnology c/o

Business Center for Academic Societies Japan,

Conference Dept.、Phone: 03-5814-5800、

Fax: 03-5814-5823、E-mail: nmc@bcasj.or.jp、

URL: <http://www.nano.es.osaka-u.ac.jp/mnc/>

European Coatings Conference Parquet Coatings II

会期 11月14日(木)～15日(金)

会場 Hotel Holiday Inn, Berlin, Germany

問い合わせ先

E-mail: sandmann@coatings.de、

URL: <http://www.coatings.de>

【研究室紹介】

ナノテクノロジー研究室

研究室の沿革

姫路工業大学高度産業科学技術研究所は光科学技術を中心とした先端的科学技術の研究とともに、産業界との共同研究等による新産業技術基盤の創出をはかり、産業支援を行うことを目的として平成6年4月に設置されました。研究所は播磨科学公園都市内にあります。付属研究設備として、Spring8 構内に建設された中型放射光「ニュースバル」は1.5 GeVの電子ビーム蓄積リングであり、平成10年秋より試運転を開始し、平成12年1月に施設試験に合格して共用が開始されました。研究所には、光科学技術(レーザ、プラズマX線源開発等)、電磁加速工学

姫路工業大学高度産業科学技術研究所 松井 真二

(ビーム物理)、ビーム利用技術(EUV、X線光学)、新素材開発(ナノテクノロジー、新材料創製・評価)、光・計算機応用技術(ナノ・マイクロシステム)、イオン工学(クラスターイオン)の6分野があります。新素材分野を担当するナノテクノロジー研究室は、平成10年12月に創設されました。放射光施設ニュースバルに、光励起プロセスおよび材料創製・評価の2本のビームラインを保有し、新材料の創製・評価研究を行っています。さらに、研究所内のナノテクノロジー研究実験室において、電子・イオンビームを利用したナノ加工技術およびナノパターン転写を機械的プレスで行うナノインプリント技

術の開発も行っています。

2. 研究方針

電子・イオンビームを利用したナノ加工技術により、10 nmレベルから原子・分子レベルの材料加工を行い、ナノ構造体から発現する新機能物性探索研究を目的としています。そのために、まず、ナノ加工技術の研究開発を行っています。さらに、ナノ構造物性探索のために、放射光ニュースバルによる物性評価研究も並行して推し進めています。

3. 研究内容

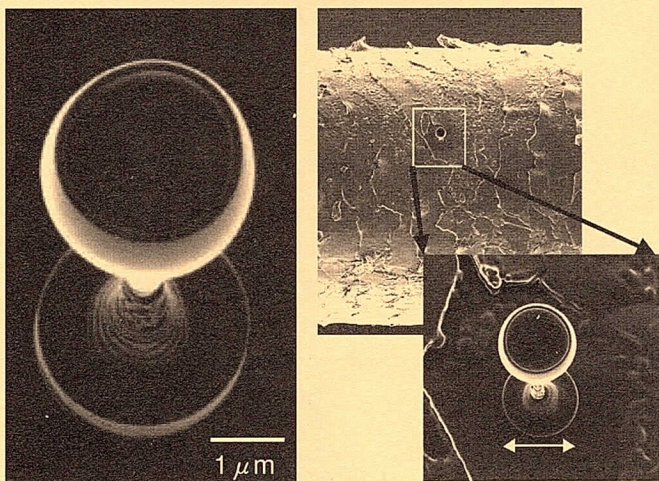
ナノテクノロジー研究室では、ナノ加工として、電子ビーム描画、集束イオンビーム加工、走査トンネル顕微鏡による原子操作、ナノインプリント技術の研究開発を行い、さらにニュースバル放射光による新材料物性探索研究を行っています。

(1) 集束イオンビームによる3次元ナノ構造形成技術
 ここでは、最近 NHK が「ナノテクノロジー特集」にいつも最初に放映しています「世界最小のワイングラス」について紹介します。ナノメートルのビーム径をもつ集束イオンビームを原料ガス中で、コンピュータ制御により立体走査することにより、10 nm レベルの任意の立体ナノ構造体作製が可能です。ナノメカニクス部品として、ナノコイル、ナノベローズを作製し、さらに大きさが赤血球の3分の1である世界最小のナノワイングラスを造形しました。現在のマイクロメカニクスは、半導体微細加工技術の2次元積層構造プロセスを用いて作製しており、任意の立体構造作製は困難です。さらに、レーザによる光造形法が微小立体構造製造方法として実用化されつつ

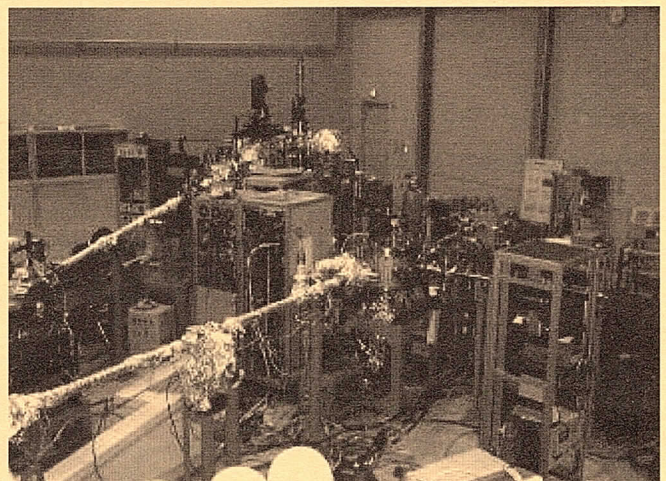
ありますが、レーザの収束ビーム径がマイクロメートル(1000 nm) 以上と大きく、また有機高分子の液相反応を利用しているため、材料に制限があります。電子ビームおよびイオンビームはナノメートルオーダーまでビーム径を収束することができます。電子ビームは、イオンビームと比較して質量が小さいため、物質透過力が大きく、コイル等の3次元立体構造体を作製することは困難です。これらのことから、3次元ナノ立体構造体作製には、集束イオンビーム技術が最適です。ナノ空間における造形芸術の一例として写真に示す実際のワイングラスの2万分の1の大きさである、外径：2.75 μm 、高さ：12 μm の世界最小のダイヤモンドナノワイングラスを髪の毛上に作製しました。

(2) 放射光による新材料物性探索研究

新物質創製用ビームライン—ニュースバルBL7 を用いて、軟X線領域の単色光を利用して新素材や機能性表面の開発研究を行います。新物質の創製研究を行うためには2種類のビームラインが必要です。一つは SR を利用した選択的励起による光化学反応を起こすためのビームラインであり、高輝度かつ入射光のエネルギーが可変であることが要求されます。他方は生成した物質について光電子分光や蛍光X線分光などの物性評価を行うビームラインであり、高エネルギー分解能を持つことが要求されます。BL7 は新素材の創製研究を行うために、アンジュレータを光源としたビームラインに高輝度ラインと高エネルギー分解能ラインの2つのブランチラインを建設しました。



髪の毛上に作製されたナノワイングラス
 (外径：2.75 μm 、高さ：12 μm)



ニュースバル新物質創製・評価用ビームライン (BL7)

【新商品・新技術紹介】

光重合開始剤を必要としないUV硬化システム

大日本インキ化学工業(株)R&D本部 新技術開発センター 上田 喜代司

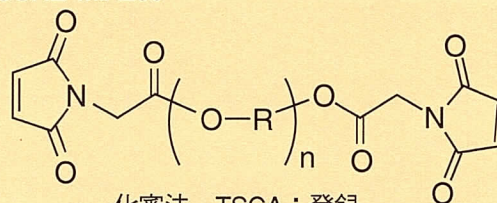
大日本インキ化学では、このほど光重合開始剤の添加なしに UV 硬化が可能な光重合開始機能を有するオリゴマーである LUMICURE®MIA200 を開発し世界で初めて実用化に成功しました。MIA200 を汎用の UV 硬化用アクリル系材料と配合することにより、従来のUV硬化システムがかかっていた光重合開始剤使用に起因する硬化塗膜物性の問題、あるいは安全衛生性に関する問題を解決できる可能性が高く今後の応用展開が大いに期待されます。なかでも応用分野として、硬化膜の要求品質水準が高いIT関連分野、あるいは昨今、低VOC、低臭気性等安全衛生性が求められつつある内装建材分野などが特に注目されます。

MIA200は右図のようなビスマレイミド酢酸エステル構造の液状オリゴマーであり、アクリル系材料との相溶性が良好なため従来の塗剤配合処方の水平展開が容易で、しかもその配合剤において優れたUV硬化性を発現します。その硬化性は、膜厚20 μm 程度の薄膜においてわ

ずかに 500 J/m² (旧単位 50 mJ/cm²) というものです。既にMIA200につき化審法新規物質登録を終え、現在量産化の体制を整えつつあります。

(照会先：大日本インキ化学工業(株)／市場開発部 TEL: 03-5207-7635)

LUMICURE®MIA200



化審法、TSCA；登録
淡黄色液体 (2000mPa・s)

硬化塗膜物性一例

配合	鉛筆硬度	ガラス転移温度
MIA200単独	H - 2H	60°C
MIA200/EOTMPTA (wt 6/4)	2H	100°C
MIA200/TPGDA (wt 6/4)	H	90°C

【事務局から】

○平成15年度の懇話会事業計画は企画委員会において検討されていますが、会員の皆様の中で例会のテーマとして取り上げたいトピック、講演を聴いてみたい講師の方がおありでしたら事務局までご一報下さい。企画委員会において検討いたします。より会員に身近な懇話会でありたいと考え、本年度より試行的にご意見募集を行います。

【編集コーナーから】

- 今号から編集の(実務)組織が変わりました(編集長は変更ありません)。まだまだ不慣れなので、会員の皆様にはご迷惑をお掛けするかとは思いますが、今後も宜しく願いいたします。
- 9月に開催されるフォトポリマー見学会・講演会の見学先は播磨のSpring8です。本号では、見学先のご紹介も兼ねて、「研究室紹介」を通常より拡大して特別版でお送りしています。参加ご希望の方は、事務局までご連絡下さい。

編集者 山岡垂夫
 発行人 加藤政雄
 発行所 フォトポリマー懇話会事務局
 〒263-8522 千葉大学工学部情報画像工学科 山岡研究室内
 電話/FAX 043-290-3462
 E-mail : poffice@ppi.tp.chiba-u.ac.jp
 URL : http://ppi.tp.chiba-u.ac.jp/tapj/

2002年8月1日発行