

超臨界流体と高分子との相互作用の基礎特性データの整備 (超臨界二酸化炭素中での高分子材料の熱物性と高分子材料への二酸化炭素溶解度)

(財) 化学技術戦略推進機構 研究員 畑 和 明
高温高压流体技術研究所 主任研究員

1.2.2.1 研究目標

高分子材料プロセスにおいて成形加工（例えばマイクロセルラーの製造）から機能性物質の注入、染色に至るまで幅広い分野で超臨界流体の利用が検討されている。しかしながら必要不可欠な物性値である高分子材料中への超臨界流体の溶解度、膨潤度等のデータは十分蓄積されているとは言えない。高分子材料等が超臨界流体に接すると、超臨界流体が高分子材料中にとけ込み可塑化し熱物性等の変化が現れる。そこで、超臨界流体下での高分子材料の融点、ガラス転移点、結晶化点、膨潤度および溶解度の測定を系中（*insitu*）で直接測定を行う。最終的な目標としては、様々な高分子への高压ガス溶解度の解析および測定から、広範な高分子材料に用いることができる一般則の導出を行う。

1.2.2.2 研究内容

これまでの高分子材料への超臨界二酸化炭素の溶解度、それに伴う融点、結晶化点およびガラス転移点の測定方法としては超臨界二酸化炭素中で高分子材料を平衡状態になるまで放置後、すばやく常圧下で測定するといった方法が主流であった。また、系中で行う直接測定においても比較的低压でのデータしかなかった。

そこで、本研究では超臨界二酸化炭素と高分子との相互作用の基礎特性データ整備のために、高压下で熱量測定ができる高压熱量計（高压DSC：High-Pressure Differential Scanning Calorimetry）を用いて、超臨界二酸化炭素中での高分子材料の熱物性を測定した。高分子材料としては、熱可塑性高分子の超微細発泡成形の研究に使われているポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレートを用いた。前年度に引き続いて高压下で重量が測定できる高压熱重量－示差熱分析（高压TG-DTA：High-Pressure Thermogravimetry - Differential thermal analysis）を用いて、ポリプロピレンおよびポリエチレンテレフタレートへの超臨界二酸化炭素の平衡溶解度を測定した。また、前年度報告したポリエチレングリコール、ポリエチレンオキサイドについては膨潤度の補正を行った。

1.2.2.3 研究成果

1. 固体状態ポリプロピレンの二酸化炭素溶解度

膨潤度は未測定であるが、見かけ上の固体状態ポリプロピレンの二酸化炭素溶解度が得られた。この結果を二酸化炭素密度に対してプロットすると、二酸化炭素の溶解度は二酸化炭素密度に対して直線的に増加することが明らかとなった。この結果から二酸化炭素が溶解する体積は一定であると考えられる。

2. 超臨界二酸化炭素中でのポリエチレンテレフタレートの融点・固化点

ポリエチレンテレフタレートの融点・固化点は二酸化炭素圧の増加により直線的に低下し、その傾きはそれぞれ $-0.307^{\circ}\text{C}/\text{MPa}$ 、 $-0.300^{\circ}\text{C}/\text{MPa}$ であった。この結果、ポリエチレンテレフタレートの融解・固化に関して超臨界二酸化炭素による可塑化効果が現れることを確認した。

3. 超臨界二酸化炭素中でのポリプロピレンの融点

ポリプロピレンの融点を超臨界二酸化炭素中（ $6.5\text{MPa}\sim 30.0\text{MPa}$ ）、昇温速度 $6^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で測定した。圧力を増していくと融解のピークは低温側にシフトしていく傾向が見られた。さらに圧力を増加して 10MPa を超えると融点のピークは二本のピークに分かれた。この結果から超臨界二酸化炭素中でポリプロピレンはモルホロジーの違う二相が存在していると考えられる。

4. 高圧流体中でのポリプロピレンのガラス転移点

ポリプロピレンのガラス転移点は窒素を加圧することにより上昇し可塑化効果は見られなかった。二酸化炭素中ではガラス転移点が低下し、可塑化効果が見られた。この結果の違いは両者のポリプロピレンへの溶解度の差が原因であると考えられる。

1.2.2.4 謝辞

本研究は経済産業省産業技術研究開発制度に基づき、「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から委託を受けて実施しているものである。ここに記して謝意を表する。