

「超臨界二酸化炭素中でのポリマーの熱物性測定」

高温高压流体技術研究所
 産業技術総合研究所 大竹勝人、林 猪股 和明
 東北大学 拓道 宏

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まだまだ不足している。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、超臨界流体化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（*in situ*）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。

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、膨潤度、それに伴う融点、結晶化点およびガラス転移点の変化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置いた後、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、本研究では高压下で直接膨潤挙動を測定できる可視化セルを用いて、超臨界二酸化炭素中(圧力 5~26.5 MPa、温度 54~110 °C)におけるポリプロピレンの膨潤度を測定した。さらにより高温高压下で重量が測定できる高压熱重量計(高压TG : High-Pressure Thermogravimetry)を導入し、熔融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、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、高压窒素および二酸化炭素-窒素混合ガス下でのポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレートの熱物性を測定した。

研究成果

1. ポリプロピレンの膨潤度

超臨界二酸化炭素下でポリプロピレンの膨潤度の結果を図1に示す。膨潤度は

20.0MPaまでは圧力に比例して増加したが、20.0MPaで最大値を示した後低下した。この結果から20.0MPa以降では溶解した二酸化炭素の可塑化効果よりも圧力の押さえつける効果が強くなり膨潤度が減少したものと考えられる。またポリプロピレンへの二酸化炭素溶解度に対して膨潤体積の浮力補正を行った。得られた真値の二酸化炭素溶解度の圧力依存性から得られるヘンリー定数(Kp)は、Stielらが提案した $\ln(1/Kp)$ と $(T_c/T)^2$ の相関式によくあうことが分かった。その結果は $\ln(1/Kp) = 0.637 (T_c/T)^2 + 7.861$ であった。

2. 溶融ポリエチレンテレフタレートの二酸化炭素溶解度

溶融ポリエチレンテレフタレートの超臨界二酸化炭素溶解度を測定した。温度262℃で溶解度を測定したところ溶解度は二酸化炭素圧に対して直線的に増加した。

3. 高圧窒素中でのポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレートの熱物性

高圧窒素中でのポリエチレンテレフタレートの融点・固化点の結果を図2に示す。融点・固化点は直線的に増加し、圧力に対するその傾きはそれぞれ0.516℃/MPa、0.464℃/MPaであった。また、ポリプロピレンにおいても窒素の圧力の増加とともに融点は上昇した。

4. 二酸化炭素・窒素混合ガス中でのポリプロピレンの熱物性

二酸化炭素・窒素混合ガス下においてポリプロピレンの融点、固化点を高圧熱量計を用いて測定した。圧力を10.0MPaに設定し二酸化炭素の濃度を変化させると、融点、固化点は二酸化炭素比率の増加とともに直線的に低下した。

5. 高分子材料への超臨界二酸化炭素溶解度の時間依存性

超臨界流体注入法による無機/有機高分子複合材料の創製技術の開発に関して、ポリエチレンテレフタレート、ポリスチレンの溶解度に対する時間依存性等を測定した。測定結果からほぼ加圧開始3時間で平衡溶解度に達していることがわかった。

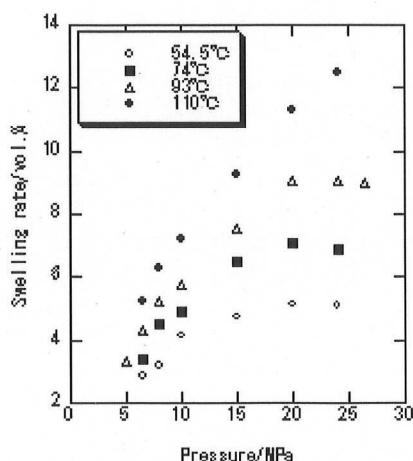


図1. 超臨界二酸化炭素中におけるPPの膨潤度

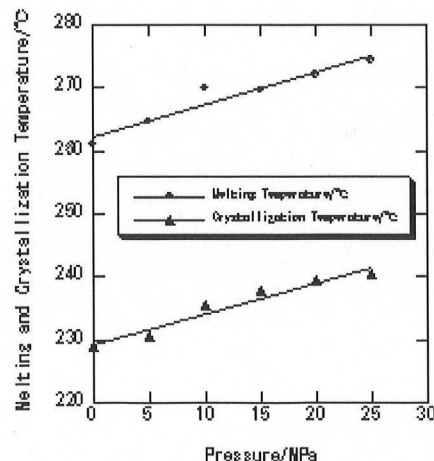


図2. 高圧窒素中でのPETの融点・固化点

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JCII研究員として実施したものである。ここに記して謝意を表する。

