

超臨界二酸化炭素中でのポリオレフィン類の熱物性測定

高温高圧流体技術研究所
畑 和 明

【緒 言】

高分子中への高圧ガスの収着量は、高分子の成形加工から機能性物質の注入に至るまで幅広い分野で必要不可欠な物性値である。特に成形加工の分野では、窒素や二酸化炭素のような環境負荷の少ない発泡剤や注入溶媒の開発が望まれている。

一方、高圧ガスの収着により高分子は可塑化・膨潤する。そこで、高圧ガス下での高分子の融点 (T_m) や、ガラス転移点等の測定が行われてきた。しかし、これまでの高圧二酸化炭素と高分子との熱分析方法では主に高圧ガスにさらした後二酸化炭素を放圧、常圧下で測定するのが主流であった。このような分析方法では減圧時に高分子内部のガスが放出され、そのために誤差が大きく、真の高圧ガスと高分子との関係を見出すことができなかった。近年、系中で直接測定できる熱量計や熱天秤が開発されているが、必ずしも高圧下 (5.0MPa以上) で測定されているものは多くなかった。

このような観点から当研究所では、高分子と超臨界二酸化炭素との相互作用を解明することを目的に、高圧熱重量計 (高圧TG) および高圧熱量計 (高圧DSC) を用いて高分子への高圧ガスの収着量及び融点等の直接 in situ 測定を行ってきた。そこで本研究では代表的な高分子材料であるポリオレフィン類への二酸化炭素溶解度および超臨界二酸化炭素中での融点の測定結果を紹介する。

【実験装置】

測定装置としては磁気浮遊天秤を使った高圧TGおよびCarvet式高圧DSCを用いた。高圧TGを図1に示す。図1で示すように磁気浮遊天秤は、電磁石・永久磁石・位置センサーコイル・サンプル結合機構・制御ユニット・電子天秤部で構成されている。電子天秤の底の鉤にぶら下げた電磁石が電子制御ユニットにより永久磁石を浮遊状態に保ち、またこの浮遊状態は永久磁石と電磁石との距離が一定に

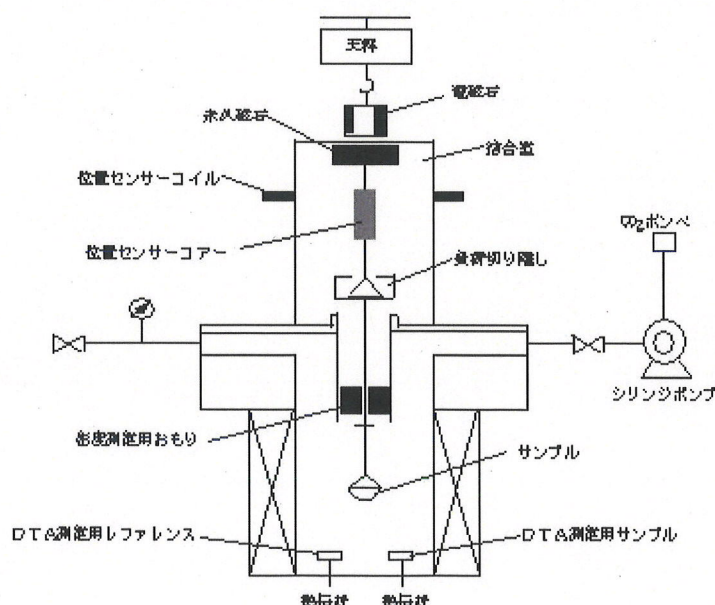


図1. 高圧TG-DTA

なるように制御される。この磁気浮遊結合によりサンプルの質量変化がカップリングの外側に設置された電子天秤に無接触で伝わる。従って、この磁気浮遊天秤は天秤部が流体にほとんど影響されることはない。またこの高圧TGの内部には、体積・重量が既知で測定温度・圧力域で体積変化のほとんど無視できる流体密度測定用の分銅を備え付けている。

【実験方法】

二酸化炭素溶解度測定ではサンプル約1.0 gを石英製サンプル容器に入れて測定した。測定前に、磁気浮遊天秤内を二酸化炭素によりパージし、その後所定温度まで昇温、加圧した。また、平衡溶解度測定については24時間一定圧力、一定温度の平衡状態にサンプルを保ち測定を行った。流体の密度の補正は内部の密度測定用分銅を用いて行った。高圧DSCを用いた融点・固化点測定には、重量0.3~0.5 gのサンプルを一定圧力下で（常圧下の融点） $\pm 50^{\circ}\text{C}$ の測定範囲を、 $0.25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温・降温速度で測定した。

【実験結果】

（超臨界二酸化炭素中でのHDPEの融点・固化点）

高圧DSCを用いて様々な二酸化炭素圧雰囲気でのHDPEの融点・固化点を測定した結果を図2に示した。二酸化炭素圧が増加すると融解・固化のピークは低温側にシフトすることがわかった。これは高圧二酸化炭素がポリマーマトリックス内部に溶解することで、二酸化炭素の可塑化効果により常圧で融解する温度よりも低温でポリマー分子の自由度が増加したためと考えられる。さらに、HDPEの融点・固化点は二酸化炭素圧に対して直線的に降下することが明らかとなった。

（HDPEへの二酸化炭素平衡溶解度）

測定温度 93°C におけるHDPEへの二酸化炭素平衡溶解度に対する圧力の影響を検討した。まず、固体状態のHDPEへの二酸化炭素の溶解度測定結果を図3に示す。この結果が

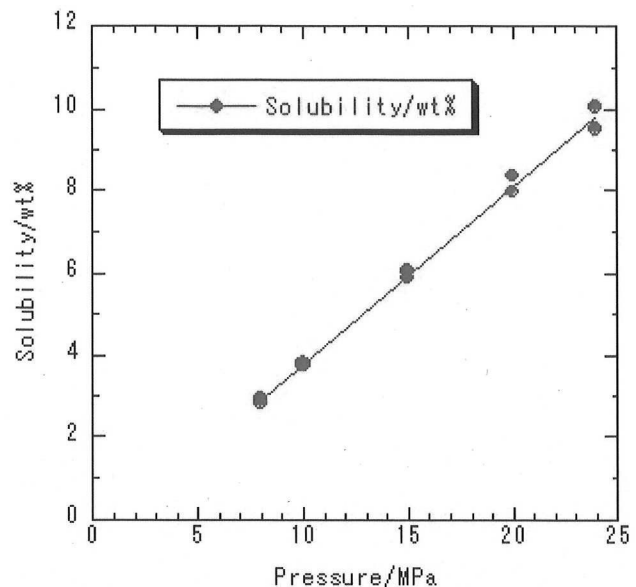


図2. HDPEへの二酸化炭素溶解度に対する圧力の影響

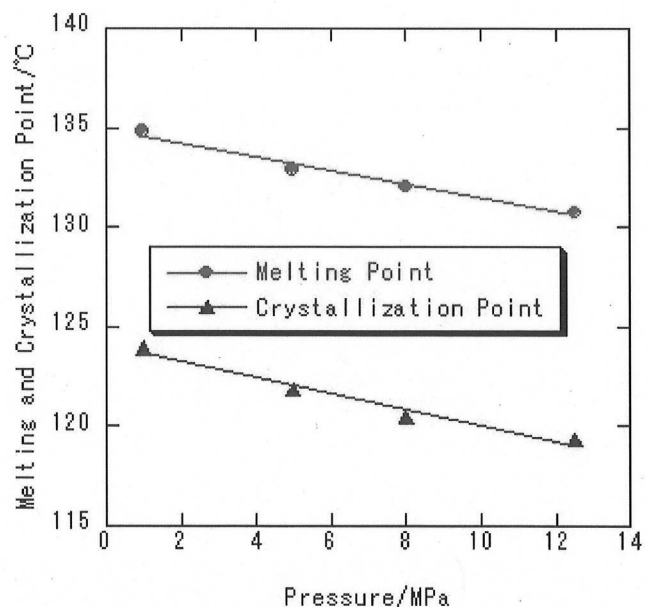


図3. HDPEの融点・固化点に対する二酸化炭素圧の影響

ら、HDPEへの二酸化炭素の溶解度は、圧力に対して直線的に上昇するしヘンリー則が成り立つことが明らかとなった。

