

## 高圧流体中のポリマーの熱物性測定

高温高圧流体技術研究所  
畠 和明

### 【緒 言】

超臨界二酸化炭素を用いた微細発泡成形や機能性物質の注入技術を確立するためには、ポリマー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が不可欠である。これまでの研究では、これらの測定方法として超臨界二酸化炭素中でポリマー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、系中の直接測定は比較的低圧での測定しかなかった。

そこで、当研究所では超臨界二酸化炭素とポリマーとの相互作用の解明のために、高圧下で重量が測定できる高圧熱重量－示差熱分析（高圧TG-DTA：High-Pressure Thermogravimetry - Differential thermal analysis）および高圧熱量計（高圧DSC：High-Pressure Differential Scanning Calorimetry）を整備し、共同研究、開発可能性調査研究、受託研究および機器開放に活用している。

本研究では超臨界二酸化炭素と親和性が高いといわれているハロゲンを含むポリマー（PVC：ポリ塩化ビニル、PTFE：ポリテトラフルオロエチレン＝テフロン）を測定対象として、超臨界二酸化炭素溶解度および超臨界二酸化炭素加圧下でのポリマーの融点および結晶化点の測定を行い、ポリオレフィン等（HDPE：高密度ポリエチレン、PP：ポリプロピレン）の汎用ポリマーとの差異を検討した。

### 【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-DTAおよびCalvet式高圧DSCを用いた。高圧DSCを図1に示す。高圧DSCにおける二酸化炭素加圧ポンプとしては、チラー冷却装備のシリジンポンプ（ISCO社製）を用い、昇温・降温時の圧力の変動を抑えるためにバッファータンクを装備した。

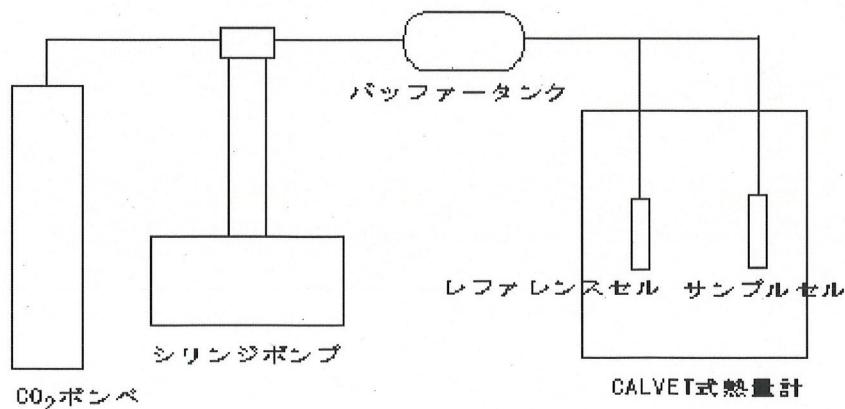


図1. 高圧熱量計

### 【実験方法】

超臨界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バージし、その後所定温度まで昇温、加圧後、24時間一定圧力・一定温度の平衡状態に保ち平衡溶解度測定を行った。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・結晶化点測定には、重量0.5 gのサンプルを一定圧力下でTm<sub>0</sub>（常圧下の融点）±50°Cの測定範囲を、0.25°C/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PTFEの融点・結晶化点)

高圧DSCを用いて様々な二酸化炭素圧雰囲気でのPTFEの融点・結晶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・結晶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に内部に溶解することにより、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、PTFEの融点・結晶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つた。

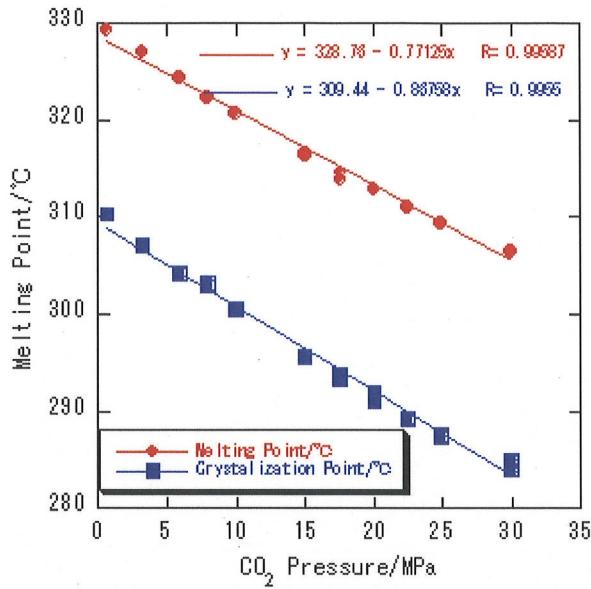


図2.PTFEの融点・結晶化点に対する二酸化炭素圧の影響

### (含ハロゲンポリマーへの二酸化炭素平衡溶解度)

測定温度50°Cにおける各種ポリマーへの超臨界二酸化炭素平衡溶解度に対する圧力の影響を検討した結果を図3に示す。この結果から、含ハロゲンポリマーへの二酸化炭素の溶解度はポリオレフィン類の二酸化炭素溶解度と比較して大きく、約2~3倍強の溶解度を示した。これは超臨界二酸化炭素のハロゲンに対する親和性の高さから、より多くの二酸化炭素分子をポリマーマトリックス内に包含することができることを示している。

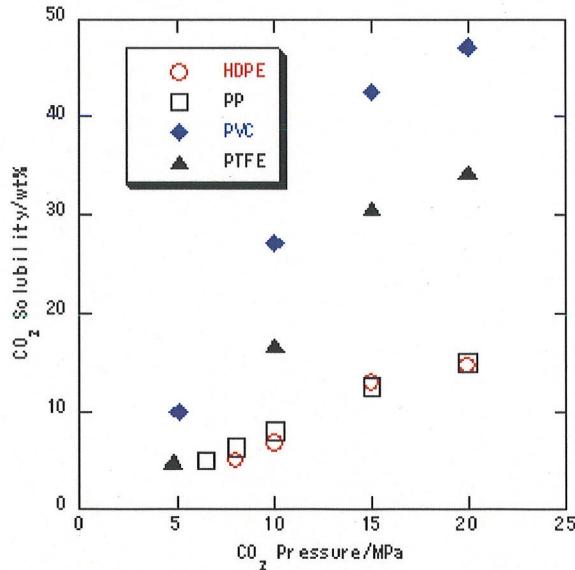


図3.各種ポリマーの二酸化炭素溶解度に対する二酸化炭素圧の影響

その他報告会当日はポリオレフィン類の融点に対する超臨界二酸化炭素の特異的な影響についても詳細に発表を行う。