

超臨界二酸化炭素-高分子系の熱物性測定と解析

高温高压流体技術研究所

畑 和明

【緒 言】

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二酸化炭素の利用が検討されている。そこで、超臨界二酸化炭素中でのポリマーの挙動を把握することが必要不可欠となる。特に、ポリマーの融点、ガラス転移点および二酸化炭素溶解度は重要な物性値である。しかし、これまでの超臨界二酸化炭素とポリマーとの熱分析方法では主に超臨界二酸化炭素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ポリマー内部のガスが放出され、そのために誤差が大きく、本当の系中での超臨界二酸化炭素とポリマーとの関係を見出すことができなかった。

このような観点から当研究所では、ポリマー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、高压熱重量計（高压TG）および高压熱量計（高压DSC）を用いてポリマーへの超臨界二酸化炭素の溶解度及び融点等の直接*in situ*測定を行ってきた。そこで本研究では代表的なポリマー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・結晶化点の測定結果を紹介する。

【実験方法】

測定装置としては融点・結晶化点の測定にはCarvet式高压DSCおよび二酸化炭素溶解度測定には磁気浮遊天秤を使った高压TGを用いた。

高压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（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。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、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、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。

【実験結果】

図1に超高分子量ポリエチレンの超臨界二酸化炭素中での融点・結晶化点の結果について示す。超高分子量ポリエチレンは粘度が高く扱いの難しいポリマーであるが、超臨界二酸化炭素を用いることにより粘度が低下し、操作性が良好となることが報告されている。このような超臨界二酸化炭素による可塑化効果が図1の測定結果にも見られる。つまり、二酸化炭素圧20.0MPaまでは圧力の増加により融点・結晶化点が直線的に低下することがわかる。このように融点が低下することにより超臨界二酸化炭素を用いたプロセスの操作温度を下げることができ、得られたデータがプロセスの省エネルギー化に寄与することになる。また、多くの汎用ポリマーで二酸化炭素圧の増加により融点・結晶化点の低下が見られるが、図2のようにナイロン66では圧力の影響は見られず、このような差異がなぜ現れるのか現在検討中である。

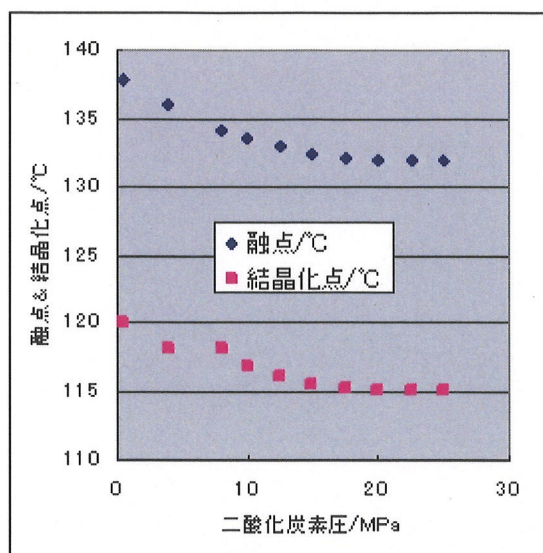


図 1. 超高分子量ポリエチレンの超臨界二酸化炭素中での融点・結晶化点

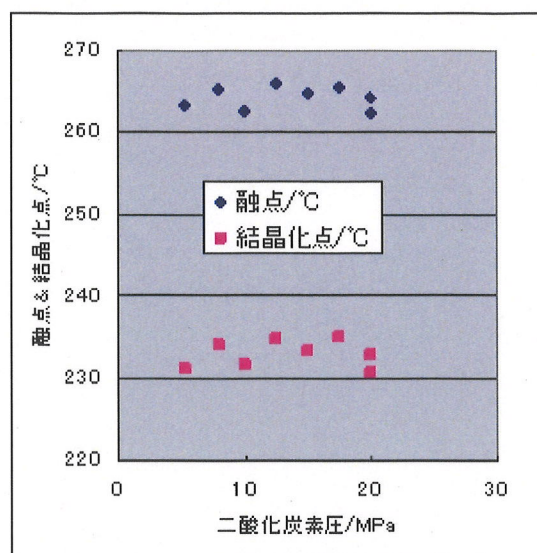


図 2. ナイロン 66 の超臨界二酸化炭素中での融点・結晶化点

図3、4に高密度ポリエチレンおよびポリ塩化ビニルへの二酸化炭素溶解度の結果を示す。高密度ポリエチレンと比較してポリ塩化ビニルでは同じ圧力で3倍近い二酸化炭素溶解度を示した。これはポリ塩化ビニルと二酸化炭素との親和性が高いことを示している。また、このような結果から同じ発泡倍率の発泡体を作るとすれば、ポリ塩化ビニルでは大幅に低い圧力で発泡体を成形することができる。注入法等についてはより高い二酸化炭素溶解度を示すポリ塩化ビニルのほうが、注入物質を高濃度に効率的に注入できることがわかる。

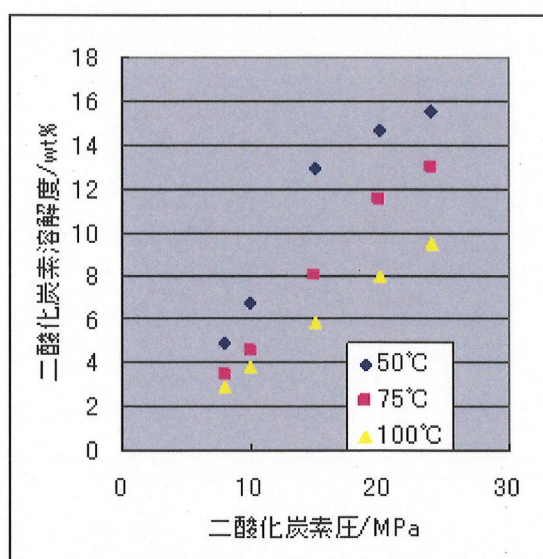


図 3. 高密度ポリエチレンへの二酸化炭素溶解度

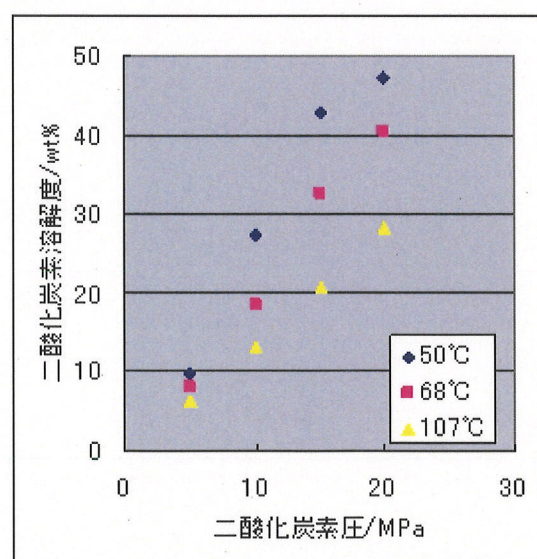


図 4. ポリ塩化ビニルへの二酸化炭素溶解度

最後に、本研究で用いたポリマーはALDRICH社より購入した研究用ポリマーサンプルを測定したものである。ポリマーについては同じ種類のものであっても重合度、分子量分布、末端基、添加剤および可塑剤等の違いによって千差万別である。示したデータは参考にはなるが、詳細な物性値を知るためにはそのサンプル自身を測定する必要がある、当研究所ではこのような測定依頼を受けている。