

超臨界二酸化炭素中での含ハロゲンポリマーの熱物性測定

高温高压流体技術研究所

畑 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、系中での直接測定は比較的低压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、高压下で熱量測定できる高压熱量計（高压DSC：High-Pressure Differential Scanning Calorimetry）および高压熱重量計（高压TG：High-Pressure Thermogravimetry）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、超臨界二酸化炭素加圧下でのポリマーのガラス転移点等の熱物性測定および超臨界二酸化炭素溶解度測定を行った。また、エチレンとテトラフルオロエチレンの共重合化合物についても超臨界二酸化炭素中での熱物性について検討した。

【実験装置】

測定装置としてはCalvet式高压DSCおよび磁気浮遊天秤を使った高压TG-DTAを用いた。高压DSCを図1に示す。高压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ンジポンプ（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。

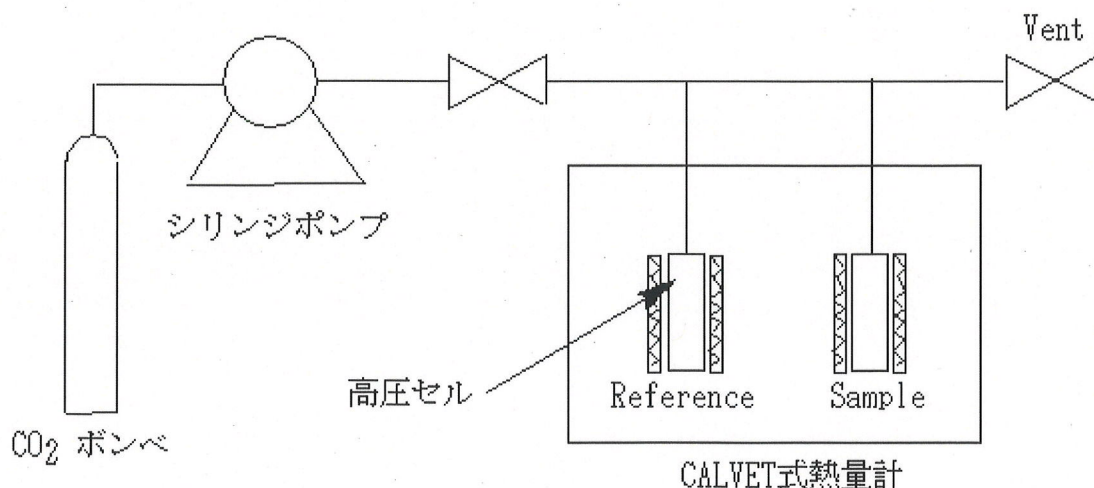


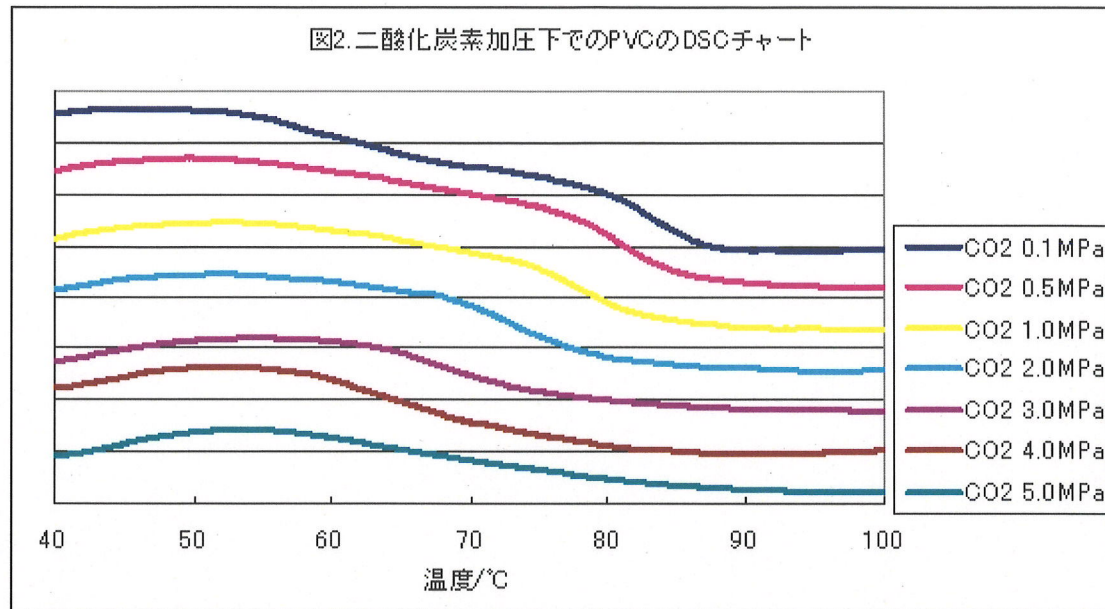
図1. 高压熱量計装置図

【実験方法】

高圧DSCを用いたガラス転移点測定には、重量1.0 gのサンプルを一定圧力下で、0.25℃/minの昇温速度で測定した。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、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。

【実験結果】

(高圧二酸化炭素中でのPVCのガラス転移点)



高圧DSCを用いて様々な二酸化炭素圧雰囲気でのPVCのガラス転移を測定したDSCチャートを図2に示した。二酸化炭素圧が増加するとガラス転移と見られる変化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により、ポリマー分子の自由度が増加する可塑化効果により常圧でガラス転移する温度よりも低温で転移すると考えられる。

さらに、定法によりDSCチャートからガラス転移点を求めた結果を二酸化炭素圧に対してプロットしたグラフを図3に示す。ガラス転移点は二酸化炭素圧に対して直線的に減少することが明らかとなった。この減少率は二酸化炭素圧1.0MPaに対してガラス転移点は4.4℃減少した。

その他報告会当日はコポリマー類の熱物性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な発表を行う。

