ポリマー+ガス系の基礎物性

佐藤 善之*

1. はじめに

モントリール議定書によるCFC類の全廃に伴い、HFCなどの代替フロン、さらには自然流体への転換があらゆる分野で急速に進んでいる。プラスチック成形加工の分野では従来発泡剤として利用されていたため、CFC類の代替発泡剤としてHFC類やイソブタンなどの炭化水素への転換が進んでおり、さらには二酸化炭素や窒素の無機ガスへ転換して行くものと思われる。

このうち二酸化炭素は環境適応流体としてさまざまな応用が期待され、1980年代から超臨界抽出をはじめとした基礎・応用研究が行われてきた¹⁾。二酸化炭素は臨界温度が室温付近(31.1℃)にあり、高圧では液体並みに高密度で、気体並に拡散係数が高く、また粘度が小さいことからポリマーへの溶解速度が高く、溶解時に可塑剤として有効に働くことが知られている。また二酸化炭素は不燃性であり扱いが容易・安価というのも手伝い、発泡を中心とした成形加工²⁾をはじめとし、重合、脱揮発成分等のポリマー製造における多くの分野にわたりさまざまなプロセスが検討されている。これらのプロセスの鍵となるのがポリマー中へのガス溶解による可塑化であり、これらはポリマー中へのガス溶解度に依存していると考えられる。本稿では、二酸化炭素を中心としたポリマー+ガス系の物性研究ならびにガスの溶解によるポリマーの可塑化を利用した研究の現状について紹介する。

2. ポリマー中のガス溶解度・拡散係数測定法

溶融ポリマー中のガス溶解度・拡散係数の測定法には代表的なものに、重量法、容量法、間接法がある。

重量法には秤量手段により、天秤法^{3),4)}、ピエゾ電気収着法⁵⁾、大気秤量法⁶⁾に分類される。天秤法は高圧容器中のポリマーの重量変化を測定するもので、秤量には高圧容器中に設置された電子天秤や石英スプリングが使用される。浮力の補正を要するものの、感度の高い天秤を使用すれば少量のサンプルで測定が可能のため短時間での測定が可能である。大気秤量法は、高温高圧下でポリマーにガスを溶解させ、減圧した後にサンプルを高圧容器から取り出し秤

量する方法である。この方法は減圧時にポリマーから放出されるガスの量の評価が曖昧であるという欠点を持つものの、測定に特別な設備を必要とせず、他の方法で必要なガスの溶解に伴う膨潤による補正を必要としないのが利点である。

容量法^{7),8)}は既知量のポリマーと溶質を容器内に充填し、圧力の測定値と容器内空間体積から物質収支により溶解量を求める方法である。この方法では温度・圧力の計測のみから溶解度を求めることができるという利点を有するものの、ガスの溶解によるポリマーの膨潤の影響を補正する必要がある、また容器内容積の検定に誤差があるとガス溶解度に系統誤差を生じるため注意が必要である。

間接法の代表的なものとしてはガスクロマトグラフ法(GC法)⁹⁾が挙げられる。GC法ではカラムにポリマーをコーティングした担体を充填し、注入した溶質の保持容量から溶質の無限希釈状態の溶解度(Henry定数)が得られる。適用溶質としては室温で液体状態である有機溶媒が中心であり、ガス成分については溶解度が低いため測定に困難が伴うものの、エチレンや二酸化炭素¹⁰⁾についての報告もある。他の方法では使用機器の耐熱性の関係からせいぜい200℃が温度上限であるが、GC法ではポリマーの熱分解さえ問題なければより高温へ適用できるため、今後より高温への適用が期待される。また、GC法では注入試料を変えるだけで同一ポリマーに対する種々のガスのHenry定数が容易に得られるという利点を有する。

どの方法も一長一短を有するが、特に高密度流体では浮力や膨潤の影響の補正を要するため、データの解析には注意を要す。最近では容量法に振動弦法を組み合わせることにより、溶解度とポリマーの膨潤の同時測定を行う方法が提案¹¹⁾されており注目される。詳細は紙面の都合で割愛するので、文献^{12)~14)}を参照されたい。

3. ポリマー中のガス溶解度

図1に373 Kにおけるポリスチレン中へのCFC類、代替フロン類と二酸化炭素の溶解度の比較⁷⁾を示す。二酸化炭素の溶解度は従来発泡剤として使用されてきたCFC類に比べると圧倒的に小さいことがわかる。このため、ポリマーを発泡させるためには比較的高い圧力を要するという欠点があるものの、減圧時に高い過飽和度を生じ微細な発泡構造を生じるというユニークな応用が生まれた。図2にはこの微細発泡の発泡剤として利用されている窒素と二酸化

* Sato, Yoshiyuki
広島大学工学部化学工学講座
東広島市鏡山1-4-1 (〒739-8527)
2000.1.11 受理

化炭素の 373.2 から 453.2 K の温度範囲における溶融ポリスチレン中の溶解度測定結果⁸⁾を示す。図からわかるように二酸化炭素は窒素に対しモル単位で 4~9 倍高い溶解度を示している。また、両者とも圧力に対して溶解度は直線的に変化していることがわかる。これは有機溶媒などのいわゆる良溶媒にくらべ溶解度の低い無機ガス類の特徴である。また、室温以上においては一般に窒素などのように沸点の低い非凝縮性ガスでは溶解度が温度と共に増加するのに対し、二酸化炭素では溶解度が温度と共に減少するという特性を示す。これらのことは、二酸化炭素が有機溶媒と非凝縮性ガスの中間的な性質を持つことを意味する。

ポリマー中のガス溶解度は、前述のように圧力に対しほぼ直線的に増加するので、ポリマー種に対する溶解度の違いを議論するには Henry 定数 K_P が便利である。 K_P [kg × MPa/cm³(STP)] の定義を次式に示す。

$$K_P = \lim_{s \rightarrow 0} (f_g/s) \tag{1}$$

ここで f_g はガスのフガシティであり s はガス溶解度 [cm³(STP)/kg-polym.] である。図 3 には筆者ら^{3), 8), 15)~18)}により測定されたポリマー中の二酸化炭素の $1/K_P$ の温度依存性を示す。ここで T_c は二酸化炭素の臨界温度である。測定結果は溶融状態におけるものが大半であるが、結晶性ポ

リマーでは結晶化度測定を行いアモルファス領域中の値に換算してある。ここに示したポリマーでは K_P は比較的まとまった傾向を示しており、溶解度のオーダーを知る上では有用である。しかしながら、溶解度の最も低いポリスチレン (PS) と最も高いポリ酢酸ビニル (PVAc) では倍以上の開きがあり、今後グループ寄与法などによる溶解度推算に関する研究が待たれる。窒素系については図 4¹⁸⁾に示す。窒素 + ポリスチレンについては約 350 K 付近で溶解度の極小値を示し、それ以下の温度では二酸化炭素系と同様に温度の低下と共に溶解度が上昇している。Sumarno ら¹⁹⁾は窒素により飽和溶解させたポリスチレンの発泡体が、350 K 付近で気泡径が極大、気泡数が極小になることを示しており、発泡体の構造がガス溶解度に大きく影響を受けていることがわかる。この溶解度の温度依存性はガスの溶解熱の逆転、すなわち低温ではガスの溶解熱は吸熱的であり、高温になると発熱的であることを意味する。有機液体中のガスの溶解理論によれば極小値を示す温度は液体とガスの相互作用により決まるべきものであるが、主としてガスの臨界温度により決まる。これがポリマー系にも成立すると仮定すれば、他のポリマー系についても同様な極小値が存在することになる。

図 1 373 K におけるポリスチレン中のガス溶解度の比較⁷⁾

図 3 ポリマー中の二酸化炭素の Henry 定数の温度依存性

図 2 溶融ポリスチレン中の窒素、二酸化炭素の溶解度⁸⁾

図 4 ポリマー中の窒素の Henry 定数の温度依存性¹⁸⁾

4. ポリマー中のガスの拡散係数

ガラス転移温度近傍においてはポリマー中へ溶解した二酸化炭素が自身の拡散係数を増大させる。図5にポリ酢酸ビニル (PVAc) 中の二酸化炭素の拡散係数¹⁶⁾を示す。図からもわかるように二酸化炭素の溶解により拡散係数が2桁も増加している。このデータはPVAcのガラス転移温度以上で測定されたものであるが、ガラス転移温度以下の場合には拡散係数の増加はさらに拡大される。この現象を利用して二酸化炭素によるポリマー中の不純物除去^{20), 21)}が試みられている。また、逆に医薬品のような熱的に不安定な物質を低温でポリマー中に含浸させる方法が提案²²⁾されている。これらのプロセスは二酸化炭素の溶解による拡散係数の増大を利用した方法であり、ポリマーを減圧するのみで二酸化炭素が除去できるという特徴がある。また、超臨界流体によるポリマーの染色²³⁾も、拡散性の増大を利用したプロセスである。

一方、熔融状態においては二酸化炭素の拡散係数は濃度に対して大きな依存性を示さないものの、ガス濃度の増加により数倍程度増加する。図6には熔融ポリマー中の無限希釈濃度における二酸化炭素の拡散係数の測定結果^{3), 16), 18), 24)}を示す。Henry定数と異なり拡散係数にはポリ

図5 ポリ酢酸ビニル中の二酸化炭素の拡散係数¹⁶⁾

図6 熔融ポリマー中の二酸化炭素の拡散係数

マー種により一桁近くの差が存在しており、そのオーダーさえも推算する手段は確立されていない。一方、相関理論としては自由体積論²⁵⁾がよく用いられている。自由体積論では、拡散係数は自由体積分率の増加により拡散係数が増加するものであり、Williams²⁶⁾によるとガラス転移温度における自由体積分率がポリマーによらず一定値をとるため、ガラス転移温度が高いポリマーほど拡散係数が低くなることが考えられる。

5. 二酸化炭素によるポリマーの可塑化

上述の二酸化炭素の溶解による拡散係数の増加は、二酸化炭素が可塑剤として作用していることを意味している。このため、ポリマーの粘度も溶解二酸化炭素の影響を大きく受け、ガスの溶解による粘度低下が報告^{27), 28)}されている。ポリマーの粘度低下は成形加工における易成形化に大きな役割を果たしており、出口²⁹⁾は従来成形が困難であった超高分子量ポリエチレンの二酸化炭素を利用した易成形化について報告している。このプロセスの最大の利点は、成形温度、成形圧力の低減と粘度を低下させるために添加した二酸化炭素の除去が不要である点である。このため、可塑剤の残留による悪影響がない。また、重合時に超臨界流体の添加により重合体の粘度を下げることによる省エネルギー化や無溶媒化などが期待されている。

溶媒の添加によりポリマーのガラス転移温度が低下することは、よく知られた現象であるが、二酸化炭素の溶解によってもガラス転移温度が低下することがChiouら³⁰⁾により初めて報告された。また、図7³¹⁾に示すように二酸化炭素によるポリスチレンのガラス転移温度の降下は、有機溶媒におけるガラス転移降下と同様であることが明らかになっている。図中の実線はChow³²⁾の式による計算結果で次式で表される。

$$\ln\left(\frac{T_g}{T_{g0}}\right) = \beta\{(1-\theta)\ln(1-\theta) + \theta\ln\theta\} \quad (2)$$

図7 ポリスチレンのガラス転移温度³¹⁾

$$\theta = \frac{M_P w}{z M (1-w)} \quad (3)$$

$$\beta = z R / (M_P \Delta C_{PP}) \quad (4)$$

ここで w は溶媒の重量分率, M_P , M はポリマーならびに溶媒の分子量, z は定数でありポリスチレンの場合 $z=2$ である. また, ΔC_{PP} ガラス状態とゴム状態の比熱差である. Chow の式では降下度 (T_g/T_{g0}) は θ のみに依存し, 溶媒には依存しない.

一部のポリマーでは結晶化速度が小さいため通常の成形プロセスでは結晶化しないものの, 加熱操作により結晶化(冷結晶化)するポリマーが知られている. この現象は加熱によりガラス転移温度を越えるとポリマーが可塑性し, 凍結されていたポリマー鎖が再配置するものである. すなわち二酸化炭素を溶解させた場合にも, ガラス転移温度が低下し同様に結晶化が生じることがポリフッ化ビニリデン + ポリメチルメタクリレートブレンド³³⁾, ポリカーボネート³⁴⁾について報告されている. この二酸化炭素誘起による結晶化の最大の特徴は, 図 8³⁵⁾ に示すようにポリエチレンテレフタレートの結晶化速度が熱誘起に比べ圧倒的に高くなる点である. この図の縦軸中の $t_{1/2}$ は結晶化が半分進行するのに要する時間であり, 120℃ の熱処理による結晶化に要する時間が, 50 atm の二酸化炭素雰囲気下では 80℃ で済むことを表している.

Mizumoto ら³⁶⁾ はアイソタクチックポリメチルメタクリレート (*it*-PMMA) とシンジオタクチック PMMA (*st*-PMMA) の混合物について二酸化炭素処理を行うことにより, ステレオコンプレックス PMMA (*sc*-PMMA) 結晶を生成すると共に, 発泡実験を行った. 発泡実験結果を図 9 に示す. ΔH は *sc*-PMMA の融解の熱量であり結晶の量を意味し, 結晶量の上昇に伴いセルの数密度は上昇し, セル直径は減少しており, 結晶の量が発泡構造へ大きく影響していることを示している. また, この発泡体は 10^{14} cells/cm³, 平均セル直径 0.1 μ m もの従来報告のないほどの超微細発泡構造を示している.

図 8 ポリエチレンテレフタレートの結晶化速度³⁵⁾

6. おわりに

ポリマー + ガス系の物性研究ならびに応用研究の現状について紹介した. ポリマーに対する二酸化炭素の溶解性に関する研究はこの 5 年ほどの間に急速に発展してきているものの, 新規ポリマーに対する溶解度・拡散係数の推算を可能にするためにはさらなる研究が必要である.

現在, ポリスチレンとポリウレタンの発泡体が市場の大半を占めているのが現状である. これは, これらのポリマーの優れた性質によるところが大きいのはいうまでもないが, 発泡技術の改善によりさらに多種多様な特性を持った発泡樹脂の出現を期待したい.

参 考 文 献

- 1) 斉藤正三郎監修, 超臨界流体の科学と技術, 三共ビジネス (1996)
- 2) 森吉 孝, 化学工学会姫路大会講演要旨集, D 213 (2000)
- 3) Sato, Y., Takikawa, T., Sorakubo, A., Takishima, S., Masuoka, H. and Imaizumi, M.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 4813-4819 (2000)
- 4) Kamiya, Y., Mizoguchi, K. and Naito, Y.: *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **24**, 535 (1986)
- 5) 王寧和, 石田 智, 滝島繁樹, 舩岡弘勝: 化学工学論文集, **18**, 226 (1992)
- 6) Atkinson, E. B.: *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **15**, 795 (1977)
- 7) Sato, Y., Iketani, T., Takishima, S. and Masuoka, H.: *Polym. Eng. Sci.*, **40**, 1369 (2000)
- 8) Sato, Y., Yurugi, M., Fujiwara, K., Takishima, S. and Masuoka, H.: *Fluid Phase Equilibria*, **125**, 129 (1996)
- 9) Smidsrød, O. and Guillet J. E.: *Macromolecules*, **2**,

図 9 *sc*-PMMA の融解熱量と発泡セル構造の *it*-PMMA 濃度依存性 (35 MPa, CO₂, 5 h, ●: 40℃, ○: 60℃)³⁶⁾

- 272 (1969)
- 10) Liu, D. D. and Prausnitz, J. M. : *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, **15**, 330 (1976)
 - 11) Hilic, S., Pădua, A. A. H. and Grolier, J.-P. E. : *Rev. Sci. Instrum.*, **71**, 4236 (2000)
 - 12) 舩岡弘勝, 王寧和 : ケミカル・エンジニアリング, **35** (11), 62 (1990)
 - 13) 岩井芳夫, 荒井康彦 : “高分子系の気液平衡”, 化学工学物性定数 Vol. 11 (化学工学会編), pp. 1-30, 化学工業社, 東京 (1989)
 - 14) 佐藤善之 : “ポリマー中への高圧ガス溶解度の測定技術” 日本材料学会高圧力部門委員会第9回公開シンポジウム資料, p 18 (1999)
 - 15) Sato, Y., Sorakubo, A., Takishima, S., Masuoka, H., Yamamoto, H. and Takasugi, M. : 16 th IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics, Halifax, Canada, August 6-11 (2000)
 - 16) Sato, Y., Takikawa, T., Takishima, S. and Masuoka, H. : *J. Supercritical Fluid*, in press (2001)
 - 17) 山根三知代, 佐藤善之, 滝川唯雄, 滝島繁樹, 舩岡弘勝 : 成形加工シンポジア '00, B 203, 広島 (2000)
 - 18) Sato, Y., Fujiwara, K., Takikawa, T., Sumarno, Takishima, S. and Masuoka, H. : *Fluid Phase Equilibria*, **162**, 261 (1999)
 - 19) Sumarno, Sato, Y., Takishima, S. and Masuoka, H. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 2383 (2000)
 - 20) 佐々木正和, 滝島繁樹, 舩岡弘勝 : 化学工学論文集, **16**, 1029 (1990)
 - 21) Alsoy, S. and Duda, J. L. : *AIChE J.* **44**, 582 (1998)
 - 22) Sand, M. L. : U. S. Patent 4,598,006 (1986)
 - 23) 堀 照夫 : 超臨界流体プロセスの実用化, 技術情報協会, 東京 (2000)
 - 24) Durrill, P. L. and Griskey, R. G. : *AIChE J.*, **15**, 106 (1969)
 - 25) Kulkarni, S. S. and Stern, S. A. : *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **21**, 441 (1983)
 - 26) Williams, M. L., Landel, R. F. and Ferry, J. D. : *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3701 (1955)
 - 27) Lee, M., Park, C. and Tzoganakis, C. : *Polym. Eng. Sci.*, **39**, 99 (1999)
 - 28) Gerhardt, L. J., Manke, C. W. and Gulari, E. : *J. Polym. Sci. B : Polym. Phys.*, **35**, 523 (1997)
 - 29) 出口好希 : 工業材料, **47**(10), 52 (1999)
 - 30) Chiou, J. S., Barlow, J. W. and Paul, D. R. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2633 (1985)
 - 31) Wissinger, R. G. and Paulaitis, M. E. : *J. Polym. Sci. Part B. Polym. Phys.*, **25**, 2497 (1987)
 - 32) Chow, T. S. : *Macromolecules*, **13**, 362 (1980)
 - 33) Chiou, J. S., Barlow, J. W. and Paul, D. R. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 3911 (1985)
 - 34) Beckman, E. and Porter, R. S. : *J. Polym. Sci. Part B. Polym. Phys.*, **25**, 1511 (1987)
 - 35) Mizoguchi, K., Hirose, T., Naito, Y. and Kamiya, Y. : *Polymer*, **28**, 1298 (1987)
 - 36) Mizumoto, T., Sugimura, N., Moritani, M., Sato, Y. and Masuoka, H. : *Macromolecules*, **33**, 6757 (2000)