超臨界流体とポリマー物性

大 嶋 正 裕*

1. はじめに

超臨界流体という言葉が、プラスチック成形加工学会で語られ始めて久しい。超伝導、超純水、超高分子量、超分子とか、“超”という言葉がつくとどういふわけか日本人は心を動かされる。しかし、ともすれば、“超”という文字に踊らされて実態を見失う危険性がある。本学会でも、“超臨界発泡”などという学術的には考えられない造語がまかり通り始めたことにも、その気配と危惧感を覚える。

ここでは、超臨界流体として二酸化炭素を取りあげ、二酸化炭素がポリマーにどのように溶解するのか、また、二酸化炭素が溶解したとき、粘度、ガラス転移温度、結晶化速度などのポリマーの物性がどう変化するかについて紹介する。しかし、その内容は、二酸化炭素が超臨界状態であることによって、ポリマーの物性が際立って変わるという類のものではない。揮発性でかつ不活性・安全な可塑剤として捕らえることのできる性質のものであることの紹介にしか過ぎない。従って、その性質は“超”という文字に期待をよせる読者にとっては期待はずれの内容であるかもしれない。しかし、その性質の利用価値は、プラスチック成

形加工において、充分高いものと考えてる。

2. 超臨界流体とは

気相と液相が平衡にある状態を保ちながら温度・圧力を上げていくと、気相と液相の密度が等しくなり、気相と液相の境目がついには消失する。この点が臨界点であり、この臨界点の温度（臨界温度）・圧力（臨界圧力）よりも高い温度・圧力では気体と液体の区別がなくなる（図1）。この物質を「超臨界流体」と呼ぶ。

超臨界流体の特徴として、その密度が気体より液体に近く、粘度は小さくて気体に近いこと、熱伝導度が液体に近く、拡散が早いことなどが挙げられる。さらに、液相と同じくらい有機物質を溶かす溶媒として優れた性質を持っていることも特徴として挙げられる。

プラスチック成形加工では、超臨界流体としてもっとも安全で臨界圧や温度が低い二酸化炭素を利用し、次のような研究が行われている（表1に、種々の物質の臨界圧ならびに臨界温度を示している）。

- ① ポリマーブレンドのモルホロジーならびに混練性の制御
- ② 添加剤の分散・混練
- ③ 微細発泡体の製造
- ④ 易成形性の向上
- ⑤ 染色・着色

①②および④は、高分子に二酸化炭素が溶解したときに起こる可塑化効果（ T_g の低下、粘度の低下、表面張力の低下等）を利用したもの、③は、常温・常圧では、気体であるという特性を活かした、いわゆる安全な揮発性のガス（発泡剤）として利用したものである。

③、⑤については、本特集の他の解説に譲ることとし、以下、①②および④で利用する高分子に二酸化炭素が溶解したときに起こる可塑化効果についてまとめておく。

図1 二酸化炭素の相図

表1 各種物質の臨界温度・圧力

物質	臨界温度 [°C]	臨界圧力 [MPa]
二酸化炭素	31.3	7.4
窒素	-147.0	3.4
メタノール	239.4	8.1
ブタン	150.0	3.87
水	374.2	22.1

* Oshima, Masahiro
京都大学大学院工学研究科
京都市左京区吉田本町
2003.6.3 受理

表2 CO₂の溶解度・拡散係数が測定されている文献とその系

文献番号	CO ₂ -ポリマー系 (実験圧力・温度)
1)	CO ₂ , N ₂ , CH ₄ -PDMS (0~3 MPa, 35℃)
2)	CO ₂ -PS (0~12 MPa, 50℃)
3)	CO ₂ -PVC (0~40 MPa, 40~70℃)
4)	CO ₂ -iPP, Crosslinked PE (50℃1.3 MPa)
5)	CO ₂ -PPO, PPO/PS (0~20 MPa, 100~200℃)
6)	CO ₂ -PVAc, (0~17.5 MPa, 40℃, 100℃)
6)	CO ₂ -PS (0~20 MPa, 100~200℃)
7)	CO ₂ -PE, PP, PS, PMMA (0~27.6 MPa, 200℃)
8)	CO ₂ -PP, PE, PS, (17 MPa, 40~200℃)
9)	CO ₂ -HDPE, PP, PBS, PPE, PLA

3. 二酸化炭素のポリマーへの溶解度と拡散

3.1 溶解度

図2に、200℃における、ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ポリスチレン (PS)、エチレンエチルアクリレート (EEA) への二酸化炭素の溶解度を磁気浮遊天秤にて測定した結果を示す (磁気浮遊天秤の測定原理については論文^{5),6)}や解説を参考にされたい)。図からわかるように、ポリマーによって差はあるものの、二酸化炭素のポリマーへの溶解度は圧力に比例して増加する。融点 (T_m) 以上の温度では、ヘンリー則に従う。二酸化炭素の溶解度は、窒素のそれに比べると4~9倍、フロンに比べると1/2~1/4と成っている。

残念ながら、二酸化炭素の臨界圧力である7 MPa近傍で溶解度に大きな変化は見られず、溶解度が圧力に比例するというヘンリー則が成り立ち続ける。ヘンリー則が成り立つことは、超臨界CO₂に特化したことではなく、ガス状の低分子物質を加圧してポリマーに溶解させる場合に、ポリマー中に低分子が微量にしか溶けない系において一般的に成り立つ。非常に雑駁な理論展開だが、平衡状態において気相中の低分子の化学ポテンシャルとポリマー中の低分子の化学ポテンシャルが等しいということから次のようにヘンリー則が成り立つことが導ける。

純低分子1モルの蒸気圧を P_1^0 とし、容積分率 v_1 の低分子物質の蒸気圧を P_1 とすると、低分子物質1モルを P_1^0 から P_1 に移す際の化学ポテンシャルは $RT\ln(P_1/P_1^0)$ となる。この化学ポテンシャルとポリマー中の低分子が示す化学ポテンシャルが等しいとすると次式が成り立つ。

$$RT\ln(P_1/P_1^0) = \ln v_1 + \left(1 - \frac{1}{r}\right) v_2 + \chi v_2^2 \quad (1)$$

ポリマーのセグメント r が大きく、かつポリマーが低分子を余り溶解しないような $v_2 \approx 1$ の状況と考えると、上式から、次のヘンリー則が導ける。

$$v_1 = (P_1/P_1^0) \exp(-(1+\chi)) = HP_1 \quad (2)$$

ここで、 $H = (1/P_1^0) \exp(-(1+\chi))$ であり、ヘンリー定数 H が相互作用係数 χ の関数となってくることがわかる。

この溶解度の圧力依存性 (ヘンリー則) は、非相溶ポリマーブレンドに対しても変わらない。図3にPP/EPDMのブレンド系に対する二酸化炭素の溶解度を示している。このブレンド系ではCO₂の溶解度に重量加成性が成り立

図2 CO₂の溶解度 (200℃)¹⁴⁾

図3 PP/EPDMのブレンドへの二酸化炭素の溶解度

つ。すなわち、図4のPP/EPDMの例に見られるように、ブレンド系でのヘンリー定数は、それぞれのポリマー単体のヘンリー定数の重量平均で求めることができる。

$$H_{app}^{PP/EPDM} = w_{PP}H_{PP} + w_{EPDM}H_{EPDM} \quad (3)$$

$$w_{PP} + w_{EPDM} = 1$$

表2に、今日まで文献等において報告されている二酸化炭素のポリマーへの溶解度についてまとめている。一般に、温度が低下するとCO₂のポリマーへの溶解度は増加する。すなわち、ヘンリー定数は温度の関数となり、その値は温

度が下がると増加する。ただし、温度がガラス転移温度 T_g に近づくにつれて、 CO_2 がポリマー中のマクロ・ミクロ孔へラングミュア則に従い吸着する現象が起こり始め、溶解度の圧力依存性はヘンリー則からずれてくる。このような特徴もポリマーへの低分子物質の収着現象一般に見られるものであり、超臨界流体であることの特異性とはいえない。

3.2 拡散係数

溶融ポリマーへの低分子物質の拡散は、ポリマーの自由体積が支配的因子となる。従って、ポリマーの温度が高いほうが低分子物質の拡散は早い。また、ポリマーに低分子が溶解すると自由体積の増大いわゆる膨潤がおこるため、拡散係数は、膨潤度すなわち低分子の溶解濃度に依存する。特にガラス転移点近傍の温度では、低分子の溶解濃度の増大することによる膨潤が大きく、そのため拡散係数が著しく増大していく現象が見える。佐藤らは、PVA において二酸化炭素の拡散係数を 40°C という温度で測定して、溶解濃度が 0.1 から 0.3 g-gas/g-polymer 変化しただけで、拡散係数が 2 桁変化することを報告している⁹⁾。しかし、押出成形や射出成形での操作条件、言いかえるならポリマーが溶融状態においては、膨潤による拡散係数の増大はわずかなものとなる。

図 5 に 200°C において、圧力を 10 から 11 MPa に変化させて求めた各種ポリマーへの CO_2 の相互拡散係数の値

図 4 PP/EPDM のブレンド

図 5 相互拡散係数

を示している¹⁴⁾。図からわかるように、この温度では、拡散係数の溶解濃度依存性（膨潤効果）は少ない。また、図 2 の溶解度データから PP, PE, EEA などにとっては、およそ 5~6 wt% の CO_2 濃度の状態が超臨界圧力に相当することを考えると、ここでも、二酸化炭素が超臨界であることにより起こる特異的な変化は見えない。

このようにポリマー中に二酸化炭素が溶解・拡散する現象においては二酸化炭素の超臨界圧、超臨界温度以上の状態であるか否かで、特異な変化は起こらない。

4. 二酸化炭素の可塑化効果（粘度と T_g の低下）

4.1 粘度低下

二酸化炭素がポリマーに溶解したとき、そのポリマーのガラス転移温度やせん断粘度が低下することも知られている。図 6, 7 には、 CO_2 がそれぞれ LDPE ならびに PP に溶解したときせん断粘度がどれだけ低下するかが示されている。

図 6 LDPE/ CO_2 のせん断粘度

図 7 PP/ CO_2 のせん断粘度

図9 CO₂の飽和圧力と T_g, T_m⁰の低下度
PLLAの T_gの低下度 ΔT_gは(●)で T_mの低下度 ΔT_mは(▲)で iPPの ΔT_gは(---)でその ΔT_mは(×)で、PETの ΔT_gは(+)で ΔT_mは(*)で表現されている。

PE や PP などでは溶解 CO₂ 濃度 5 wt% でおおよそ 15～30% 粘度が低下するといわれている。PS などでは、さらに大幅な粘度低下が観測されている¹¹⁾。これらの粘度低下は、CO₂ によるポリマーの自由体積分率の変化により説明されている。(4)式は Cross-Carreau の式である。

$$\eta = \eta_0 \left(\frac{\dot{\gamma}}{\tau} \right)^{n-1} = \left[A \exp \left(\frac{B}{f} \right) \right]^n \left(\frac{\dot{\gamma}}{\tau} \right)^{n-1} \quad (4)$$

$$f(T, P, w_{\text{CO}_2}) = \frac{V_0}{V_r} \cdot [\alpha \cdot (T - T_r) - \beta \cdot (P - P_r) - 1] + \phi \cdot (w_{\text{CO}_2} - w_{\text{CO}_2,r}) + 1 \quad (5)$$

(5)式はいわゆる Doolittle の式であり、自由体積分率が温度・圧力・二酸化炭素の溶解濃度の関数として表現できるように拡張したものである。このようにして二酸化炭素の溶解がポリマーの自由体積分率を変え、自由体積分率が変わると、ゼロせん断粘度が変化し、ひいては、せん断粘度が低下することを(4)式を使って表現している。A, B, α, β, V₀, n は、ニートポリマーの粘弾性データおよびそのポリマーの PVT データより求めることができる。φ は、CO₂ の溶解度データから得られる相互作用パラメータを使って、状態方程式から推算することができる。図 6, 7 の実線が(4), (5)で推算した値である。

4.2 ガラス転移温度 (T_g) および融点 (T_m) の低下

二酸化炭素がポリマーに溶解するとガラス転移温度 (T_g) や融点 (T_m) が低下する。PS は、4 wt% の CO₂ の溶解でおおよそ 25℃, T_g が低下することが報告されている¹²⁾。一般に、T_g がもともと高いエンブレ系の樹脂では CO₂ の溶解により T_g は大きく低下する。図 9 に、当研究室において高圧セル付き DSC を使って実測した T_g および T_m⁰ の低下度を示している。PET は T_g が大きく低下し、PP および PLLA の T_g の低下度は、そのポリマーの融点 (T_m) の低下度とほぼ等しい。

図 10 CO₂ 溶解による結晶化速度の変化

図 11 CO₂ 雰囲気下での PLLA の等温結晶化速度：◆は窒素パージ下で測定した等温結晶速度，■と▲はそれぞれ CO₂ 雰囲気 2 および 1 MPa で測定した等温結晶速度である。エラーバーは、測定値の標準偏差

5. 結晶化速度の CO₂ 溶解による変化

結晶性高分子の場合、T_g や T_m が変化することから、二酸化炭素が溶解することにより結晶化速度も変わることが予測される。高田ら¹⁷⁾は、図 10 (図はアブラミシ X_c(t) = 1 - exp(-ktⁿ) の ln k を温度に対して描いた模式図) に示すように等温結晶化過程において、二酸化炭素の溶解による結晶化速度の変化をつぎのように予測した。二酸化炭素の溶解による T_g の低下度が少ない場合には、結晶核生成支配領域の温度で、結晶化速度は二酸化炭素の溶解により低下し、拡散支配領域の温度では結晶化速度は上昇する(図 10 右図)。また、CO₂ の溶解による T_g の低下度が大きい場合、ほぼ温度領域に渡って、結晶化速度は速くなる。PP の場合 T_g の低下度が少ないため、図 10 右図のように結晶化速度が遅くなることが観測され、PET のように T_g の CO₂ による低下が大きい場合は、図 10 左図のように結晶化速度が速くなることが観測されている。PLLA では、実際に T_g の低下度によっては、温度範囲において結晶化速度が速くなる場所と遅くなる現象が一つのサンプルで観測される(図 11)。図 11 は PLLA の CO₂ 雰囲気下での結晶化速度の変化を高圧の DSC で測定した結果である。

6. おわりに

ここで紹介した内容は、二酸化炭素の超臨界圧、超臨界温度の前後の条件で、ポリマーの物性が著しく変わるというものではなかった。どちらかといえば従来からある可塑剤がみせる性質のものであるともいえる。“超”という言葉に特別な期待を寄せた人にとっては、がっかりする内容のものであったかもしれない。しかし、逆にいえば、特別な恐れをもてしなくても、二酸化炭素を安全な可塑剤や発泡剤として使いこなしていけるということである。また、超臨界流体の本来の性質（溶媒和効果）や粘性効果をまだ充分引き出していないともいえよう。“超”という言葉に特別な期待を寄せた人への、超臨界流体の本質的な利点を活かした成形加工を開発するために、まだまだ検討をしていかなければならないことがありますよというメッセージと受けとめていただきたい。とにもかくにも、流行の言葉に惑わされることなく、冷静・適確に技術を見極め、適用していくことにこそ真の技術の発展がある。

参 考 文 献

- 1) Merkel, T. C., et al. : *J. of Polymer Sci.* : part B : *polymer physics*, **38**, 415 (2000)
- 2) Wissinger, R.G. et al. : *J. of Polymer Sci.*, Polymer Phys, **25**, 2497 (1987)
- 3) Muth, O. et al. : *J. of Supercritical Fluids*, **19**, 299 (2001)
- 4) Varma-Nair, M. et al. : *Thermochimica acta*, **396**, 57 (2003)
- 5) Sato, Y. et al. : *Fluid phase equilibria*, vol 194-197, 847 (2002)
- 6) Sato, Y. et al. : *J. Supercritical Fluids*, **19**, 187 (2001)
- 7) Durril, P. L. et al. : *AIChE Journal*, **12**, 1147 (1966) : 15, 106 (1969)
- 8) Sato, Y. et al. : *Fluid phase equilibria*, **162**, 261 (1999)
- 9) 佐藤：成形加工, **13** (2), 71 (2001)
- 10) 大嶋：成形加工, **13** (7), 472 (2001)
- 11) Lee, M. et al. : *Polymer Engineering and Science*, **39**, 99 (1999)
- 12) Gendron, R. et al. : *Chapter 3, Foam Extrusion*, ed. S-T. Lee, (2000), Technomic.
- 13) Areerat, S. : *Polymer Engineering and Science*, **42** (11), 2234 (2002)
- 14) Areerat, S. Ph D : *dissertation*, Kyoto University (2002)
- 15) Handa, Y. P. et al. : *J. Polymer Sci.*, Part B. Polymer physics, **32**, 2549 (1994)
- 16) Mizoguchi, K. et al. : *Polymer*, **28**, 1298 (1987)
- 17) Takada, M. et al. : *Polymer Engineering and Science*, **43** (2), 480 (2003)