

H10

高温高压 CO₂ の溶解によるポリカーボネートの結晶化

(広大工) ○北嶋 広太・(広大院工) 山中 隆太

(正)春木 将司・(正)木原 伸一・(正)滝島 繁樹*

1 緒言

エンジニアリングプラスチックは耐熱性、機械的強度が優れているといった特徴を持っており、ポリカーボネート(以下 PC)は非晶性でありながら耐熱性、耐衝撃性が高く、透明性も高いため、様々な分野で用いられている。近年、超臨界 CO₂ を用いたポリマー成形法が検討されており、ポリマーへの超臨界 CO₂ の溶解度、拡散係数は必須の物性値であるため、これらの蓄積は大変重要である。PC は常圧下では結晶化が非常に遅いが、これまでの研究から高温高压 CO₂ 下で急激に結晶化が促進されることが確認された。そこで本研究では PC 中の CO₂ の溶解度と拡散係数を測定すると共に、結晶化度と結晶化速度を明らかにすることを目的とする。

2 試料及び実験装置

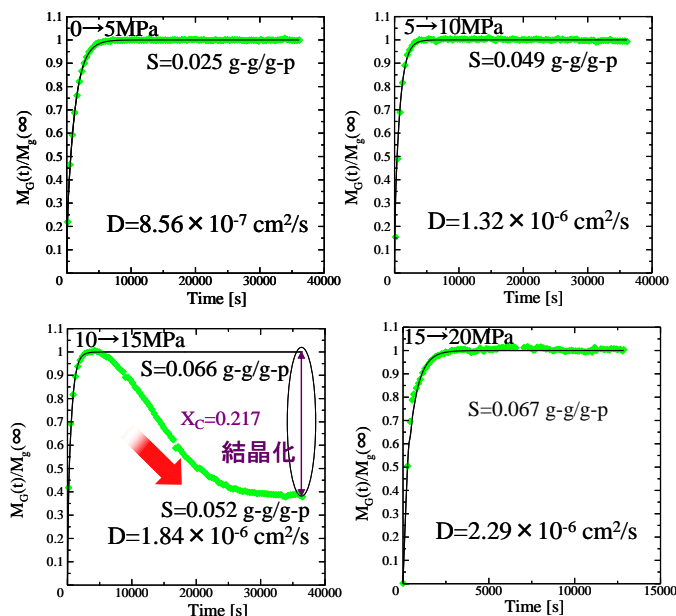
本研究で使用した PC の物性値を Table1 に示す。

	T_m [K]	T_g [K]	\bar{M}_w [g/mol]
PC	533.2	422.0	2.45×10^4

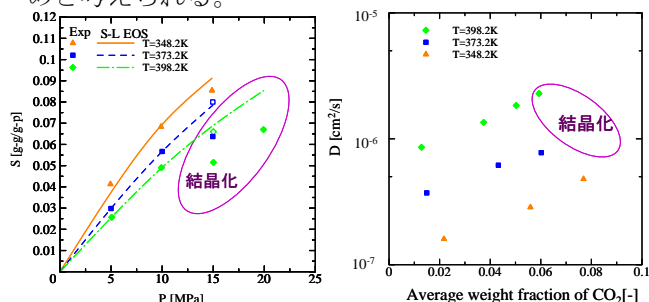
実験装置には磁気浮遊天秤を用い、温度 348.2~423.2K、圧力 5~20MPa で測定を行った。圧力は 5MPa ごとにステップ状に変化させた。ポリマーの膨潤度は Sanchez-Lacombe 状態方程式(以下 S-LEOS)¹⁾を用いて推算し、これを用いて浮力補正を行った。ポリマー重量変化の平衡値から溶解度を、経時変化から拡散係数を算出した。拡散係数の算出には拡散方程式の解析解を用いた。

3 測定結果

Fig.1 に $T=398.2\text{K}$ の 0→5MPa, 5→10MPa, 10→15MPa, 15→20MPa の相対溶解量の経時変化を示す。

Fig.1 Dissolution of CO₂ in PC at 398.2K

10→15MPa で溶解量が減少していることがわかる。これは、結晶化によって非晶部に溶解した CO₂ が追い出されたためである。結晶化度 X_c をガス溶解量の減少割合から決定し、その結果、 $X_c=0.217$ となった。また、Fig.2 に PC-CO₂ 系の溶解度の実験結果と S-L EOS による相関結果を示す。溶解度は、結晶化が起こる前では S-L EOS で良好に相関できた。続いて、Fig.3 に拡散係数の溶解度依存性を示す。拡散係数は溶解度に対して増加傾向を示した。これは、CO₂ が溶解することで PC の非晶部の可塑性が進行したためと考えられる。

Fig.2 Solubility of CO₂ in PCFig.3 Diffusivity of CO₂ in PC

次に Fig.4 に結晶化度の算出結果を示す。これより、PC は特定の圧力、温度で結晶化が飽和に達するまで急激に促進されることがわかった。また、Fig.1 の 10→15MPa の溶解量の経時変化から任意時間の結晶化度 $X_c(t)$ 、定常に達したときの結晶化度 $X_c(\infty)$ とすれば、結晶化度の経時変化は次のようにあらわされる。

$$1 - X_c(t)/X_c(\infty) = \exp(-kt^n) \quad (1)$$

(1)式を(2)式のように書き換え、このプロット結果を Fig.5 に示す。この結果から任意の定数 n 、結晶化速度定数 k を算出すると、125℃、15MPa において $n=1.97, k=5.61 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1.97}$ と求まった。

$$\log[-\ln(1 - X_c(t)/X_c(\infty))] = n \log t + \log k \quad (2)$$

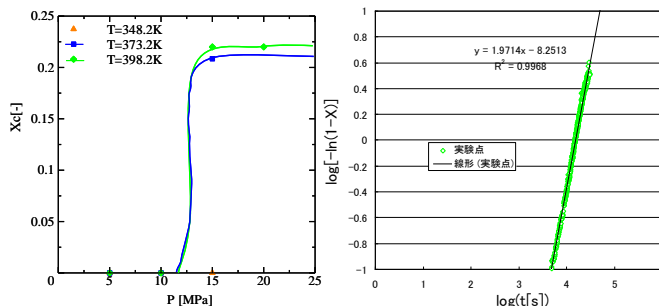


Fig.4 Crystallinity of PC

Fig.5 Avrami plots of the crystallization of PC at 15MPa, 398.2K

4 結言

- CO₂ の溶解に伴う PC の結晶化度は、21~22% であり、特定の圧力で急激に増加した。
- 結晶化度の経時変化は Avrami 式を用いて良好に相関できた。

5 参考文献

- 1) Sanchez, I.C. and R.H. Lacombe, *J. Phys. Chem.*, **80**, 2352 (1976)

*E-mail address: r736735@hiroshima-u.ac.jp