

氏 名	スラット アリラット Surat Areerat
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 2201 号
学位授与の日付	平成 14 年 11 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	工学研究科化学工学専攻
学位論文題目	Solubility, Diffusion Coefficient and Viscosity in Polymer/CO ₂ Systems (ポリマー・二酸化炭素系の溶解度, 拡散係数, 粘度)
論文調査委員	(主 査) 教授 大 嶋 正 裕 教授 瀧 川 敏 算 教授 谷 垣 昌 敬

論 文 内 容 の 要 旨

近年, ポリマーに二酸化炭素を超臨界状態で溶解させ, ポリマーを微細に発泡させる技術や, 二酸化炭素が熱可塑性ポリマーに溶けたときに起こる可塑化現象を利用した成形法が着目されている。本論文は, それらの成形プロセスで, 基礎データとして重要になる二酸化炭素の高分子への溶解度・拡散係数の測定ならび二酸化炭素が溶けて均一相状態にあるポリマーの粘度測定を行い, それら物性を推算できるモデル式を導出している。

具体的には, 次のような構成で論文がまとめられている。

第 1 章では, 二酸化炭素を使ったポリマーの成形加工に関する既往の研究をまとめ, ポリマー・二酸化炭素系の物性データが欠落していることを指摘し, 本論文の研究の位置付けをおこなっている。第 2 章および 3 章では, 磁気浮遊天秤とよばれる高圧・高温下でポリマーの重量変化を測定できる装置を使い, 低密度ポリエチレン, 高密度ポリエチレン, ポリプロピレン, ポリスチレン等のポリマーへの二酸化炭素の溶解度ならびに拡散係数を, 温度は 150~200°C の範囲で, 圧力は大気圧から 15MPa に至るまでの範囲で測定している。溶解度は, ポリマーによって異なるものの, 実験の温度・圧力範囲ではヘンリー則に従うこと, また, 拡散はフィック拡散が成り立つことを明確にしている。

本論文の理論的な貢献として, 溶解度データから, それぞれの系における相互作用パラメータを推算し, 二酸化炭素が溶解することによる膨潤(体積膨張)度ならびに自由体積の増加量を推算できるようにした。さらに, 拡散係数に関して, 自由体積理論と従来のポリマー中での低分子の拡散理論式を融合し, 相互作用パラメータを使って実験結果を推算可能とするモデル式を導出している。

第 4 章では, 発泡用押出機の先端にキャピラリー形式のレオメータを装備し, 溶融ポリマーに二酸化炭素を溶解させ, 均一相を保ちながらせん断粘度を測定している。その結果, ポリエチレンやポリプロピレンでは, 5wt%の二酸化炭素溶解で, 粘度が 30~40%低減すること, ポリスチレンでは, 50%低下することを明らかにした。この実験においても, Doolittle の粘度と自由体積の関係を示す式ならびに Cross-Carreau のせん断粘度-せん断速度の関係式と, さきに求めた相互作用パラメータから, ポリマー/CO₂系の粘度測定実験を行わなくても, 粘度の低下度を予測可能とするモデル式を導出している。

第 5 章は, ポリマーに二酸化炭素を溶解させ成形する一つの成形法として, 発泡成形を取り上げ, ポリマー中で相変化により生ずる気泡の生成過程を光散乱法により観測し, スピノーダル分解の可能性を示している。

第 6 章は結論であり, 本研究全体を通じて得られた結果をまとめている。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

近年, ポリマーに二酸化炭素を超臨界状態で溶解させ, ポリマーを微細に発泡させる技術や, 二酸化炭素が熱可塑性ポリマーに溶けたときに起こる可塑化現象を利用した成形法が着目されている。本論文は, それらの成形プロセスにおいて, 基

礎データとして重要になる臨界点以上の状態における二酸化炭素の、ポリマーへの溶解度・拡散係数の測定、ならびに二酸化炭素が溶けて均一相状態にあるポリマーの粘度測定を行い、それら物性を推算できるモデル式を導出しまとめたものである。その主な成果は以下の通りである。

1) 二酸化炭素の熱可塑性ポリマーへの溶解度の測定

磁気浮遊天秤を使い、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等のポリマーへの二酸化炭素の溶解度を、温度は150~200°Cの範囲で、圧力は大気圧から15MPaに至るまでの範囲で測定している。溶解度は、ポリマーによって異なること、実験の温度・圧力範囲では溶解度はヘンリー則に従うことを明らかにしている。また、溶解度データから、それぞれの系における相互作用パラメータを推算し、二酸化炭素が溶解することによる膨潤（体積膨張）度ならびに自由体積の増加量を状態方程式を使い推算できるようにした。

2) 二酸化炭素の熱可塑性ポリマーへの拡散係数の測定と推算モデルの導出

1)と同様に磁気浮遊天秤を使い、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンへの二酸化炭素の拡散係数を測定している。拡散は、フィック拡散が成り立つことを明確にするるとともに、推算した相互作用パラメータを利用し二酸化炭素が溶解した状態のポリマーの自由体積を計算し、拡散係数を、計算した自由体積から推算できる方法を提案している。

3) 二酸化炭素と熱可塑性ポリマー系のせん断粘度の実測と推算モデルの導出

発泡用押出機の先端にキャピラリー形式のレオメータを装備し、熔融ポリマーに二酸化炭素を溶解させ、均一相を保ちながらせん断粘度を測定している。その結果、ポリエチレンやポリプロピレンでは、5wt%の二酸化炭素溶解で、粘度が30~40%低減すること、ポリスチレンでは、50%低下することを明らかにした。この実験においても、Doolittleの粘度と自由体積の関係を示す式ならびにCross-Carreauのせん断粘度-せん断速度の関係式と、さきに求めた相互作用パラメータから、ポリマー/CO₂系の粘度測定実験を行わなくても、粘度の低下度を予測可能とする方法論を確立した。

以上の内容により、本論文は、二酸化炭素を利用した高分子成形加工のための基礎物性の測定と推算法をまとめたものであり、学術上、實際上、寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成14年10月28日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。