

超臨界流体による poly (ethylene terephthalate) の マイクロセルラープラスチック製造に関する基礎的研究

佐藤 善之^{*1}・近常 哲也^{*1}・林 一成^{*1}・滝 寫 繁 樹^{*1}・
舛 岡 弘 勝^{*1}・山 本 博 一^{*2}・高 杉 雅 信^{*2}

A Fundamental Study for Microcellular Poly(ethylene telephtalate) Production Using Supercritical Fluids

Sato, Yoshiyuki^{*1}/Chikatsune, Tetsuya^{*1}/Hayashi, Kazunari^{*1}/Takishima, Shigeki^{*1}/
Masuoka, Hirokatsu^{*1}/Yamamoto, Hirokazu^{*2}/Takasugi, Masanobu^{*2}

Poly(ethylene terephthalate) (PET) foam was produced with a batch-wise method using carbon dioxide and nitrogen as physical blowing agents. Saturation pressure and temperature dependence of the foam structure was investigated. Solubility of the gases in PET and crystallinity of the PET induced by gas sorption were also investigated. PET foamed with CO₂ at 323 K and pressures higher than 10 MPa had very fine cell structure (cell number density of 10¹² cm⁻³ and average cell diameter of 0.4 μm). On the other hand, pressure dependence of the cell structure foamed with N₂ was similar to results of amorphous polystyrene foam, whose cell structure became fine with increasing pressure. Volumetric expansivity of the PET + CO₂ system rapidly decreased with increasing pressure, whereas that of the PET + N₂ system gradually increased with increasing pressure. Cell structure foamed with CO₂ became coarse with increasing saturation temperature. In the case of N₂, saturation temperature dependence of cell structure was not observed at higher than 400 K regardless of the solubility increase. These results suggested that cell structure and volumetric expansivity related not only to crystallinity but also to crystalline structure.

Key words : Cell structure/Volumetric expansivity/Poly(ethylene terephthalate)/Solubility/
Crystallinity

1. 緒 言

プラスチックの加工製品には様々なものがあり、その中でも発泡樹脂は包装材、建材、断熱材などの分野で多岐にわたり利用されている。発泡樹脂製造には従来物理的発泡剤として特定フロンが多用されてきたが、特定フロンの全廃に伴い代替発泡剤の開発が急がれている。現状では代替発泡剤として炭化水素やHFC、HCFC等のフロンが利

用されているが、地球温暖化や可燃性ガスを使用することによるプロセスの安全性等の問題により、二酸化炭素や窒素の様な不活性ガスを代替発泡剤として利用した発泡樹脂製造が検討されている。

その中でも、高性能高分子材料としてマイクロセルラープラスチックと呼ばれる超微細発泡体が注目されている。マイクロセルラープラスチックとは、二酸化炭素や窒素といった溶解度が比較的小さい気体を高圧下(超臨界状態)で発泡剤として用いることにより、内部に極めて小さなセル(気泡)を数多く発生させた発泡体である。内部構造が微細であるために、従来の発泡樹脂と比較して熱伝導率の低下、剛性/重量比および耐衝撃性等の向上、誘電率の低下といった特性を有することから、自動車や航空機等の構造材料をはじめ、人工血管等の医療用材料など、従来の発泡材では見られない幅広い分野での利用が期待されている¹⁾。

Poly(ethylene terephthalate) (PET) は、フィルム材や瓶類などに大量に使用されているが、容器包装材リサイ

*1 広島大学大学院工学研究科
東広島市鏡山 1-4-1 (〒739-8527)
Department of Chemical Engineering, Graduate School of Engineering, Hiroshima University

1-4-1 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima 739-8527, Japan
*2 西川ゴム工業株式会社技術開発部
広島市西区三篠町 2-2-8 (〒733-8510)
Technical Division R&D Dept., Nishikawa Rubber Co., Ltd.
2-2-8 Misasa-machi, Nishi-ku, Hiroshima 733-8510, Japan
2003. 5. 12 受理

クル法の施行によりそのリサイクルでの活用法の開発が急務である。PETはガラス転移温度以下であっても二酸化炭素のようなガスの溶解によるポリマーの可塑化のために、結晶化が進行することが報告されている²⁾。また最近では二酸化炭素溶解によるPETの結晶化速度変化がガラス転移温度と融点の変化から推算できることが示されている³⁾。PETのマイクロセル発泡体としては、超微細発泡光反射板が製品化されている⁴⁾。また、引張強度の向上⁵⁾、飽和温度20℃での飽和時間、飽和圧力、加熱温度、時間に対する気泡構造への影響が報告されている^{6),7)}。また、二酸化炭素の可塑化効果によりPETが結晶化し、この結晶相と非晶相の界面が発泡する際の発泡核となり、微細で大きな数密度の気泡が生成することがBaldwinらにより報告されている⁸⁾。同様に二酸化炭素の溶解により生じた結晶が発泡の核となるのがPMMA系について示されている⁹⁾。

発泡樹脂の材料特性はポリマー物性並びに内部の気泡構造(気泡数密度、気泡直径)と密接に関係しており、気泡構造は製造プロセスの操作条件に大きく依存する。したがって、プロセスの実用化のためにはポリマー物性、操作条件、気泡構造の三者の関係を明らかにすることが必要である。そこで、本研究では発泡ガスに二酸化炭素および窒素を用いPETのバッチ法に基づく発泡樹脂の製造実験を行い、操作条件と溶解度、結晶化度との関係、さらにはそれらが発泡体の内部構造に与える影響を明らかにすることを目的とする。

PET+CO₂系ではすでにBaldwinら^{6),7)}が実験的検討を行っているが、飽和圧力は最高で6.2MPaであり、温度は室温付近のみである。また、発泡剤に窒素を用いた事例はほとんど見られない。そこで本研究では高圧(~18MPa)での実験データを蓄積すると共に、幅広い飽和温度条件下で実験を行った。

2. 実験装置および実験方法

2.1 試料

本実験ではpoly(ethylene terephthalate)(PET, 三井化学製J135)の押出成形シート(厚さ0.5mm)を10×10mmに切り出し使用した。このシートはX線回折により非晶質であることを確認した。また、カタログデータによると融点260℃、ガラス転移温度77℃、固有粘度は0.85dl/gである。発泡剤には二酸化炭素(純度99.5%以上)および窒素(純度99.8%以上)を使用した。

2.2 発泡実験方法

本実験での発泡法は物理発泡であり、減圧・加熱することによってポリマー中に溶解しているガスを過飽和状態にして発泡させる方法である。本研究では簡単な設備でデータが得られるバッチ法で実験を行った。

バッチ法は飽和溶解、加熱発泡、冷却(構造凍結)の3つの過程からなる。まず飽和溶解過程において発泡ガスをポリマー中に溶解させる。この過程で温度、圧力、時間を操作しポリマー中へのガスの溶解度を制御する。その後大気圧まで減圧した後、圧力容器からサンプルを取り出し直ちに高温のシリコンオイルバスにて加熱発泡させる。この加熱過程では減圧時に形成した核の中にポリマー中に溶解しているガスを拡散させ、セルを成長させる。ただし、減

圧、加熱の各操作における核発生、成長の現象を明確にとらえることは困難である。一方、それぞれの過程で核形成、セルの成長が共に起こり得るが、本実験では減圧だけの操作では気泡の生成は確認できなかった。

実験方法は以下の通りである。まずポリマーサンプルをオートクレーブ(内容積32cm³)に設置し、系内を真空排気した後、ガスを充填する。一定温度、一定圧力で15hポリマーサンプル中にガスを溶解させる(十分飽和に到達することが予備実験により確認されている)。その後、オートクレーブ内のガスを一気に大気圧まで解放し、容器から取り出したポリマーサンプルを513Kのシリコンオイルバス中で、60s加熱する。最後に内部構造を固定化させるためにサンプルを273Kのアイスバスに数十秒間浸す。

2.3 発泡体の評価法

発泡体内部の気泡構造の解析手順は以下の通りである。発泡体サンプルを液体窒素冷却下で切断し、破断面を走査型電子顕微鏡(SEM, 日立製作所製S-4100)で観察する。その画像を画像解析ソフト(MacSCOPE: 三谷商事製)を用いてセル数と平均セル直径を求める。解析したセル数および平均セル直径を用いて式(1)~(3)に示すKumarとSuh⁹⁾と同様の方法によりセル数密度を算出する。

$$N_f = (n/A)^3 \quad (1)$$

$$V_f = \frac{\pi}{6} D^3 N_f \quad (2)$$

$$N_0 = N_f / (1 - V_f) \quad (3)$$

ここで、 N_f (cm⁻³)は発泡ポリマーにおけるセル数密度、 V_f (cm³-cell/cm³-foam)は発泡ポリマーに占めるセルの体積分率、 N_0 (cm⁻³)は発泡前のポリマーにおけるセル数密度、 A (cm²-foam)は画像解析する範囲の面積、 n (-)は A 内に存在するセル数、 D (cm)は平均セル直径である。セル数密度に関しては、発泡倍率の違いの影響を除くために N_0 を用いて評価している。

発泡体の体積膨張率は、発泡体のかさ密度を水中置換法¹⁰⁾により測定して求めた。体積膨張率 V_v (vol%)は次式で定義した。

$$V_v = (\rho_0/\rho - 1) \times 100 \quad (4)$$

ここで ρ_0 は発泡前のサンプルの密度、 ρ は発泡後のサンプルの密度である。

なお、低温、高圧で発泡させると、試料内部と表面部で気泡構造に分布が生じる場合があったので、気泡構造はサンプル中央部について解析した。また、実験点は2つのサンプルの算術平均である。

2.4 結晶化度の測定

結晶化度の測定にはX線回折装置(XRD, 理学電機製RINT-1100, $\lambda = 0.154$ nm)を使用し、減圧後、非加熱のサンプルを十分脱揮したものをを用いた。結晶化度はX線回折強度差の測定のみに基づくStatton法¹¹⁾により算出した。結晶化度の算出に必要な非晶標準には発泡実験に使

用したサンプルと同じ非晶質のものを、結晶標準には Statton¹¹⁾と同様に 518 K の空気恒温槽中で 68 h アニーリングしたサンプルを用いた。この方法で得られる相対結晶化度は、結晶化度の絶対値の信頼性は乏しいが、定性的な解析には本法で十分であると思われる。

2.5 PET 中のガス溶解度

PET 中の二酸化炭素の溶解度測定には、容量法に基づく装置¹²⁾を使用した。PET 中の窒素の溶解度測定には、圧力降下法に基づく装置¹³⁾を使用した。溶解度の算出に必要なポリマーの PVT 特性には Zoller¹⁴⁾の測定値を基に決定された Tait パラメータ¹⁵⁾を使用し、二酸化炭素の密度には IUPAC 状態式¹⁶⁾、窒素の密度には Jacobsen の状態式¹⁷⁾を使用した。また、二酸化炭素の溶解によるポリマーの膨潤補正には、既報¹²⁾と同様に Sanchez-Lacombe (S-L) 状態式^{18), 19)}による推算値を使用した。ただし窒素の溶解度は非常に小さいため、ポリマーの膨潤による補正は行わなかった。

3. 実験結果および考察

3.1 PET 中のガス溶解度ならびに結晶化度

PET 中の二酸化炭素の溶解度測定結果を図 1 に示す。323.2 K における本測定値は Kamiya ら²⁰⁾によって報告されている溶解度とほぼ一致している。また、Kamiya ら²⁰⁾によると 323.2 K におけるガラス転移圧力は約 3 MPa である。本研究で得られた溶解度データは 3 MPa 以下であり、結晶を含まないアモルファスにおける値であると推定される。二酸化炭素の溶解度は、他のポリマー系でも観察されているように、圧力の上昇と共に単調に増加し、温度の上昇と共に低下した。

PET 中の窒素の溶解度測定結果を図 2 に示す。窒素の溶解度は二酸化炭素と異なり、温度の上昇と共に増加する逆溶解性を示した。この傾向は、ポリスチレン+窒素系¹³⁾でも観察されている。323.2 K と 373.2 K における溶解度はほぼ同じ値になった。これは 323.2 K で PET は非晶質であるが、373.2 K 以上では後述するように結晶化しており、結晶中にはガスが溶解できずに溶解度が低下したためであると考えられる。

図 1, 2 中の実線は S-L 状態式による相関線である。相関に使用した特性パラメータと異種分子間相互作用パラメータを表 1, 表 2 に示す。なお、373.2 K 以上の試料は熱あるいは二酸化炭素、窒素の溶解により結晶化していると推定されるが、正確な結晶化度が不明であるためアモルファス試料として相関を行っている。

図 3 には、323 K における PET+CO₂ 系の溶解度推算値と相対結晶化度測定値の飽和溶解圧力依存性を示す。ここで、溶解度は低圧での実験結果を S-L 状態式で相関・外挿した結果で、破線が結晶化度を考慮しない場合、実線が結晶部にはガスが溶解せず、非晶部のみで溶解すると仮定した場合の溶解度推算値である。溶解度は飽和圧力の上昇と共に上昇するが相対結晶化度は 7.3 MPa 以上の圧力で一定の値を示した。これは一方ではポリマー中にガスが溶解することによりポリマー鎖の緩和が起こり、ガラス転移温度が低下し結晶化が促進されるが、結晶化によりガス溶解度増加が抑制されかつ、静水圧縮により結晶化が促進さ

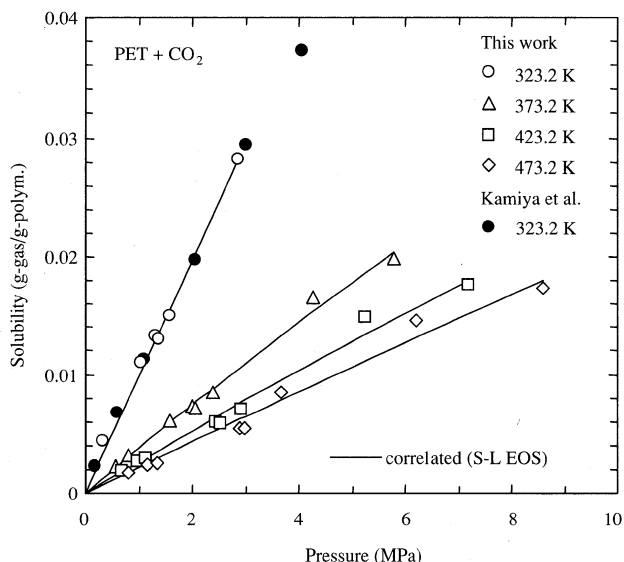


Fig. 1 Solubility of carbon dioxide in PET

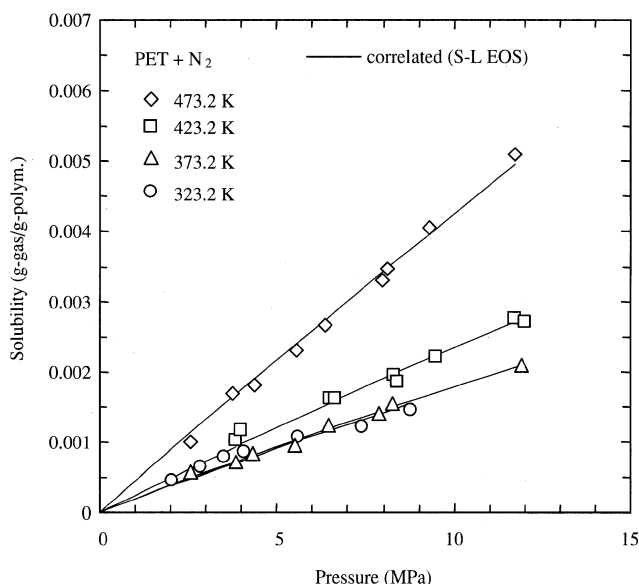


Fig. 2 Solubility of nitrogen in PET

Table 1 Characteristic parameters for S-L EOS

	P^* (MPa)	ρ^* (kg/m ³)	T^* (K)	Ref
CO ₂	720.3	1580	208.9 + 0.459 $T - 7.56 \times 10^{-4} T^2$	21
N ₂	103.6	803.4	159.0	22
PET	642.1	1368.4	818.0	15

Table 2 Interaction parameters and correlation errors for S-L EOS

	PET + CO ₂		PET + N ₂	
	k_{12}	Error* (%)	k_{12}	Error* (%)
323.2 K	-0.013	6.8	-0.040	11
373.2 K	-0.013	5.0	-0.006	4.2
423.2 K	-0.053	6.0	-0.016	4.5
473.2 K	-0.113	10	-0.114	3.9

*Error = $100 n^{-1} \sum |S_{cal} - S_{exp}| / S_{exp}$
 n = number of data, S = solubility

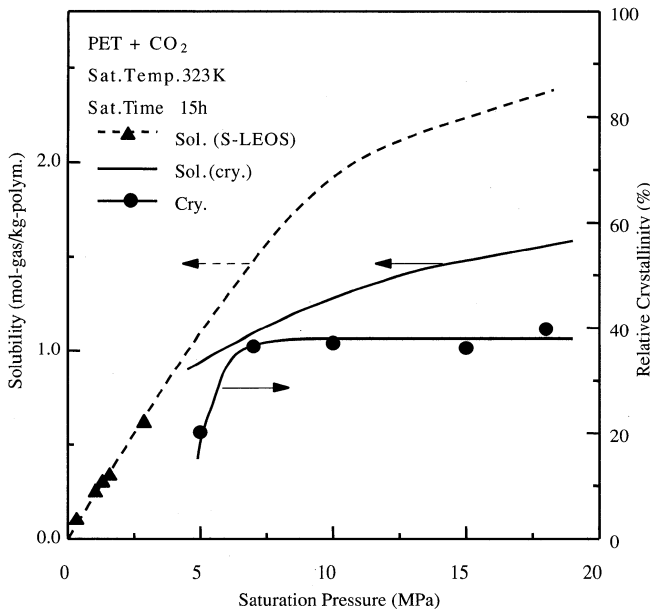


Fig. 3 Effect of saturation pressure on crystallinity and solubility for PET + CO₂ system at 323 K

れるため、溶解による可塑化と静水圧縮による圧密の相反する2つの効果により、結晶化度が高压ではほぼ一定値を示したと考えられる。

図4に18 MPaにおいて15 h飽和处理したPETの相対結晶化度の温度依存性を示す。また比較のために、大気圧で15 h熱処理した試料の相対結晶化度も示す。全ての条件で、温度の上昇と共に結晶化度は増加した。400 K以上では処理条件により結晶化度に大きな差は見られないが、窒素では結晶化度が若干低い。これは、400 K以上では結晶化が主に温度による可塑化に基づいていることを意味し、また窒素ではポリマーの静水圧縮の影響で可塑化の程度が低く、若干結晶化度が低くなったと思われる。またガラス転移温度に近い323, 373 Kでは処理条件により結晶化度

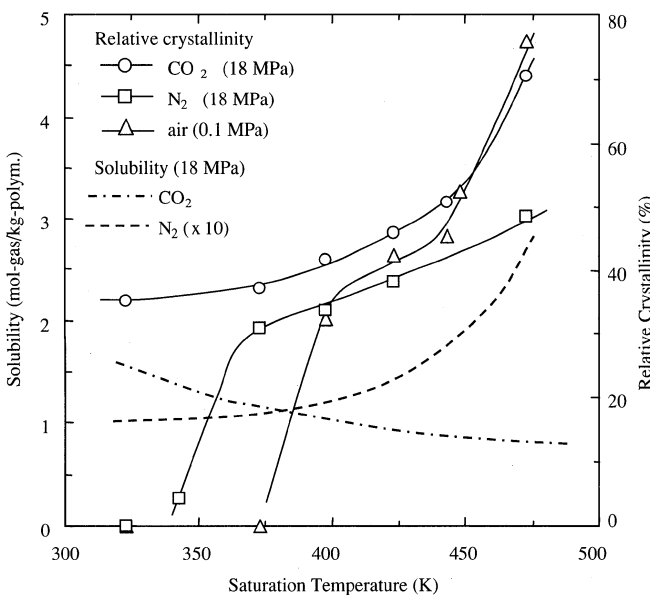


Fig. 4 Effect of saturation temperature on crystallinity and gas solubility at 18 MPa

に大きな違いが現れた。特に熱処理のみでは結晶化しなかったものが373 Kにおいて高压の窒素を溶解させることにより結晶化しており、溶解度は低いものの窒素の溶解が可塑化に寄与していることがわかる。すなわち、ガラス転移温度近傍ではガス溶解によるポリマーの自由体積の増加が静水圧縮による自由体積の減少よりも大きく影響しポリマーの易動度が増加するが、ガラス転移温度から温度が高くなるほどポリマーの圧縮性が大きくなるため、高温では静水圧縮の影響が現れたと考えられる。図4には18 MPaにおける溶解度推算値も示している。推算には窒素ならびに373 K以上の二酸化炭素については溶解度測定時の結晶化度が不明であるため、測定値をS-L状態式により相関し18 MPaに外挿した結果を示している。ただし図中の窒素の溶解度は10倍した値を示している。323 Kにおける二酸化炭素の溶解度については、図3に示すようにS-L状態式による溶解度相関から求めた18 MPaにおける外挿値と相対結晶化度から求めた非晶部の割合より半結晶状態の溶解度を推算した。二酸化炭素の溶解度は温度の上昇に伴い単調に減少するのに対し、窒素の溶解度は420 K以下ではほぼ一定値であるが高温では大きく上昇している。

3.2 飽和圧力の影響

323 Kにおいて二酸化炭素の飽和圧力を変化させた場合の気泡構造の変化を図5に示す。飽和圧力が5~10 MPaの範囲では急激にセル数密度が上昇しているのに対し、10 MPa以上では飽和圧力を上昇させても気泡構造にほとんど変化が見られなくなった。この現象は結晶部/非晶部の界面を核形成サイトとする不均一核形成を考慮することにより説明される。すなわち、10 MPaまではポリマー中の溶解ガスの濃度が核形成サイトの濃度に対して飽和に達していないため、ガスの濃度が核形成数を制御する因子となる。この範囲では圧力の上昇、つまり溶解度が上昇している影響でセル数密度が増加する。一方10 MPa以上では溶解ガス濃度が十分高いため、核形成サイトの濃度が核形成数を支配する。図3に示すように結晶化度が一定である

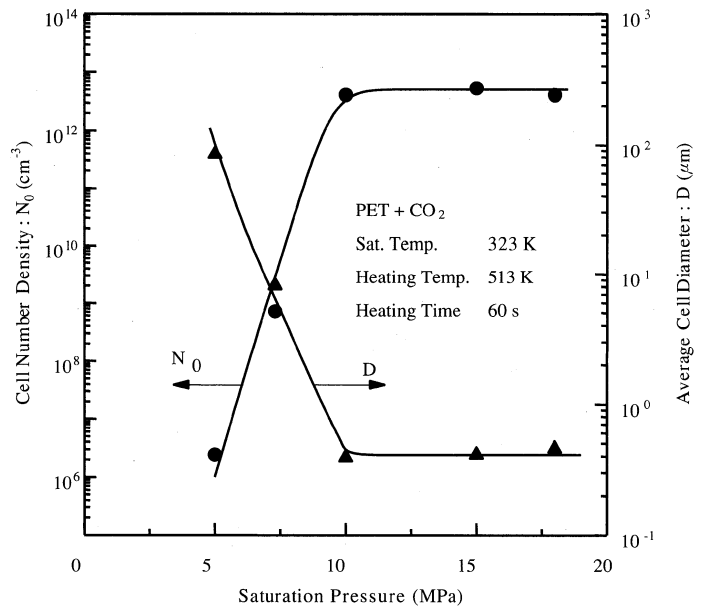


Fig. 5 Effect of CO₂ saturation pressure on cell structure at 323 K

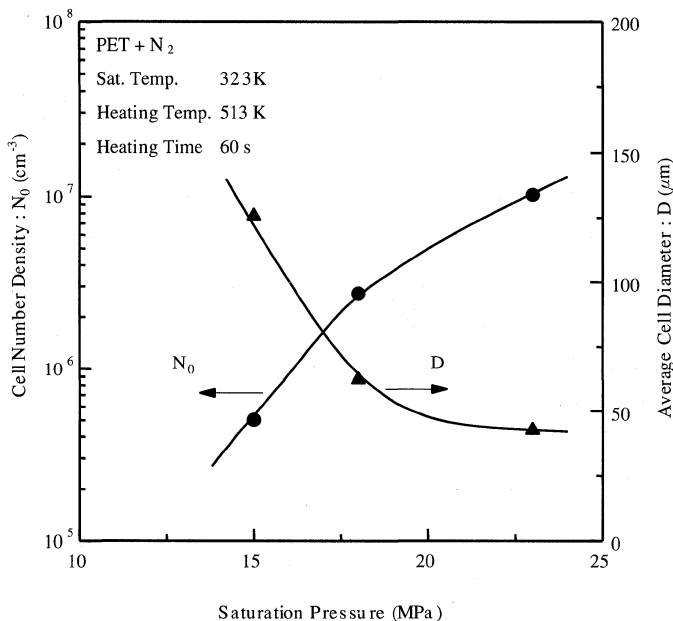


Fig. 6 Effect of N_2 saturation pressure on cell structure at 323 K

領域では核形成サイト濃度も一定であり、高压では溶解度も大きくは増加していないため、図5に示すような挙動を示したと考えられる。また、結晶の存在により非常に高い数密度 (10^{12}cm^{-3}) と非常に小さな気泡径 (0.4 μm) をもつ構造が得られた。

図6に323 Kにおける窒素の飽和圧力が気泡構造に与える影響についての実験結果を示す。この温度では結晶化が進行していないため、飽和圧力の上昇、つまりガスの溶解度の上昇に伴い核形成数が上昇したと考えられる。また、平均セル直径については、セル数密度の増加により単一セル当りに分配されるガスの量が減少したため、セル数密度の上昇に伴い気泡径が減少する傾向を示している。結晶化が生じない323 Kでは、飽和圧力に対するセル数密度、平均セル直径の傾向は、非晶性であるポリスチレン²³⁾と同様の傾向であった。

図7に323 Kにおいて飽和溶解させたPETを加熱発泡させた場合の体積膨張率の飽和圧力依存性を示す。二酸化炭素の場合は圧力の上昇と共に急激に体積膨張率が低下した。これは5 MPaでは結晶化度が比較的小さいため10倍近く膨らむのに対し、高压では結晶化の進行が膨張を抑制したためであると考えられる。一方、窒素を発泡剤とした場合、圧力の増加と共に単調に発泡倍率が増加している。窒素では結晶化が生じないためアモルファスポリマーであるポリスチレン²³⁾と同様に溶解ガス量の増加に伴い体積膨張率単調に増加する傾向を示したと考えられる。

3.3 飽和温度の影響

より高いセル数密度を持つ発泡体を作成するためには、減圧操作時に過飽和度の高い状態を作り出す必要がある。溶解度を制御する因子としては、前節までの飽和圧力と飽和温度が挙げられる。プロセスの実用化のためには極力低い圧力での操作が求められるが、窒素は約80℃以上において温度の上昇に伴い溶解度が上昇する「逆溶解性」²⁴⁾を示すため、良好な発泡剤となる可能性を秘めている。そこ

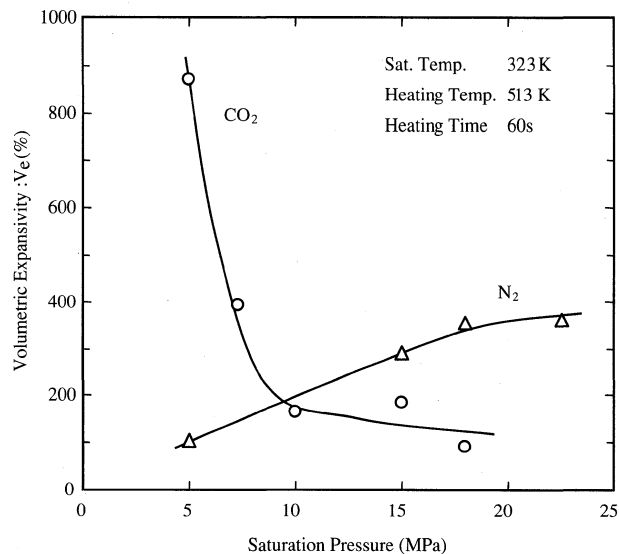


Fig. 7 Saturation pressure dependence of volumetric expansivity at saturation temperature of 323 K

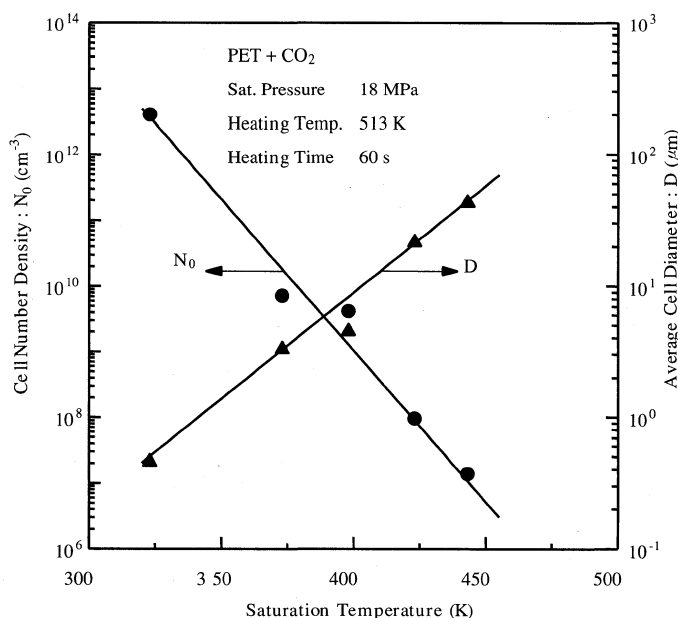


Fig. 8 Effect of CO_2 saturation temperature on cell morphology at saturation pressure of 18 MPa

で、各系に対し飽和温度を操作変数とした実験を行った。

図8に気泡構造に対する二酸化炭素の飽和温度依存性を示す。飽和温度の上昇に伴いセル数密度が急激に減少し、平均セル直径は増大する傾向を示した。これは飽和温度の上昇に伴う溶解度の減少のために、セル数密度が減少したことが影響していると考えられる。気泡径の増大は核形成数の減少と共に、単一セル当りに分配されるガス量の減少、温度上昇によりポリマーの粘度の減少の影響であると思われる。

図9に気泡構造に対する窒素の飽和温度依存性を示す。結晶化度が低い範囲(飽和温度<ガラス転移温度)ではポリスチレン²³⁾と同様に温度の上昇に従い数密度の上昇、気泡径の減少の傾向を示したのに対し、結晶化度が高い範囲では数密度、セル直径共に一定値に漸近する結果となった。

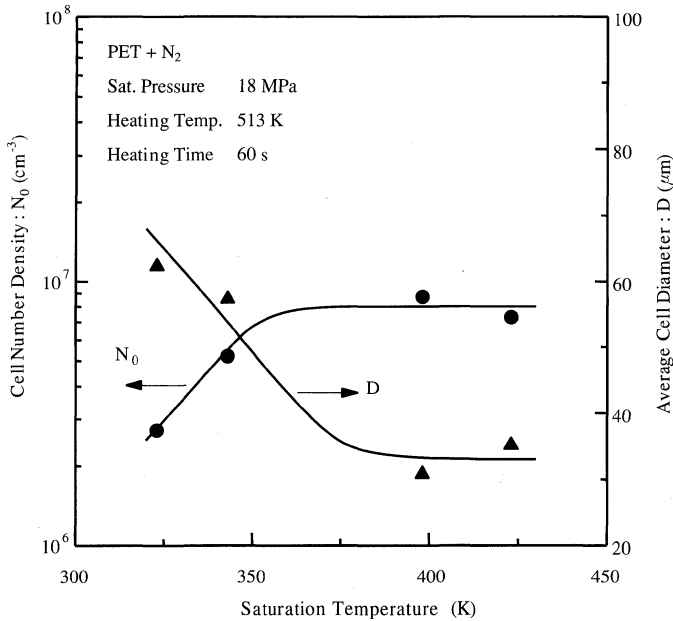


Fig. 9 Effect of N₂ saturation temperature on cell structure at saturation pressure of 18 MPa

高温で飽和处理を行えば、溶解度の上昇ならびに結晶化により高い数密度の微小気泡が生成することが期待されたが、アモルファスである 323 K と大きくは変わらない気泡構造であった。最近、竹内ら²⁵⁾がポリ乳酸+二酸化炭素系の結晶化において、可塑化の程度の違いにより結晶の形状に差が生じることを示唆している。前述したように 373 K 以上では結晶化は熱的な可塑化が支配的であり、この場合、形成される結晶は 3 次元の大きな結晶粒であると考えられる。このため、結晶化度の増加の割に核形成に寄与する結晶/非晶界面の面積が増加せず、また結晶化が気泡数密度の増加を抑制したのではないかと考えられる。一方、低温での二酸化炭素の溶解の場合は急激な可塑化作用により結晶相の不安定性が一気に増し、小さな結晶粒が数多く生じかつ粘度が高いため大きな結晶へ成長できないことが考えられる。このため微結晶が気泡核の生成に大きく寄与し、微細な気泡構造が生じたと考えられる。気泡数の増加には単なる結晶化度の大小よりも、気泡核となる結晶/非晶界面の面積が重要であると考えられる。

図 10 に 18 MPa において飽和溶解させた PET を加熱発泡させた場合の体積膨張率の飽和温度依存性を示す。二酸化炭素の場合 400 K 付近で最大値をとる傾向となった。400 K 以下では表面付近に比較的大きな気泡が生成しており、しかもこの表面領域が温度上昇に伴い拡大しているために、体積膨張率が増加したと考えられる。それ以上の飽和温度では発泡構造は均一であるが、溶解度の減少と結晶化度の増加のために膨張が抑制され、かつ発泡体外へ拡散放出されるガス量が増加したため、温度上昇と共に V_e が減少したと考えられる。窒素系ではガラス転移温度 (350 K) 付近を境に体積膨張率の挙動が大きく異なり、高温側では極端に発泡倍率が低下した。窒素は逆溶解性を示すため高温ほど溶解度が高いが、結晶の存在による体積膨張の抑制のため可塑化 (粘度低下) の程度が低いために体積膨張率が低下したと考えられる。

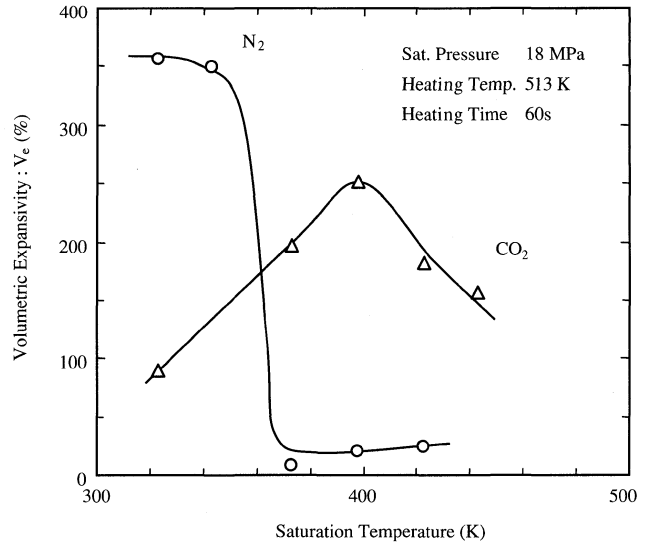


Fig. 10 Saturation temperature dependence of volumetric expansivity at saturation pressure of 18 MPa

4. 結 言

本研究により得られた結論をまとめる。

- (1) PET 中の窒素、二酸化炭素の溶解度を明らかにした。また、二酸化炭素を発泡剤として用いた場合、結晶化により微細な気泡構造 (10^{12} cm^{-3} , $0.4 \mu\text{m}$) を与えるが、体積膨張は抑制されることがわかった。
- (2) 窒素を発泡剤として用いた場合には、高温での結晶化ならびに溶解度の増加により微細な構造の発泡体が得られることが期待されたが、非晶状態での発泡体と同様に気泡の数密度が 10^6 cm^{-3} 台、気泡直径が数十 μm の構造であった。
- (3) 気泡数の増加には単なる結晶化度の大小よりも、気泡核となる結晶/非晶界面の面積が大きく影響すると思われた。

今後は結晶構造と発泡構造との関連に関する研究が重要であると考えられる。

参 考 文 献

- 1) Baldwin, D. F., Tate, D. E., Park, C. B., Cha, S. W. and Suh, N. P.: 成形加工, 6, 187 & 245 (1993).
- 2) Mizoguchi, K., Hirose, T., Naito, Y. and Kamiya, Y.: *Polymer*, **28**, 1298 (1987)
- 3) Takada, M. and Ohshima, M.: *Polym. Eng. Sci.*, **43**, 479 (2003)
- 4) 株本 昭: 成形加工, **11**, 966(1999)
- 5) 新保 實, Baldwin, D. F. and Suh, N. P.: 成形加工, **6**, 863 (1994)
- 6) Baldwin, D. F., Park, C. B. and Suh, N. P.: *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 1437 (1996)
- 7) Baldwin, D. F., Park, C. B. and Suh, N. P.: *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 1446 (1996)
- 8) Mizumoto, T., Sugimura, N., Moritani, M., Sato, Y., Masuoka, H.: *Macromolecules*, **33**, 6757 (2000).

- 9) Kumar, V., Suh, N. P.: *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 1323 (1990)
 - 10) Japanese Industrial Standard, JIS K 7112, Japanese Standards Association, Tokyo (1980)
 - 11) Statton, W. O.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **7**, 803 (1963)
 - 12) Sato, Y., Iketani, T., Takishima, S. and Masuoka, H.: *Polym. Eng. Sci.*, **40**, 1369 (2000)
 - 13) Sato, Y., Yurugi, M., Fujiwara, K., Takishima S. and Masuoka, H.: *Fluid Phase Equilibria*, **125**, 129 (1996)
 - 14) Zoller, P. and Boli, P.: *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B 18**, 555 (1980)
 - 15) Rodgers, P. A.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 1061 (1993)
 - 16) Angus, S., Armstrong, B. and de Reuck, K. M.: *International Thermodynamic Tables of the Fluid State-3 Carbon Dioxide*, IUPAC Project Center, Pergamon Press, London, U. K. (1976)
 - 17) Jacobsen, R. T. and Stewart, R. B.: *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **2**, 757 (1973)
 - 18) Sanchez, I. C. and Lacombe, R. H.: *J. Phys. Chem.*, **80**, 2352 (1976)
 - 19) Sanchez, I. C. and Lacombe, R. H.: *Macromolecules*, **11**, 1145 (1978)
 - 20) Kamiya, Y., Hirose, T., Naito, Y. and Mizoguchi, K.: *J. Polym. Sci. Part B*, **26**, 159 (1988)
 - 21) 王寧和, 服部公治, 滝寫繁樹, 舩岡弘勝: 化学工学論文集, **17**, 1138 (1991)
 - 22) 王寧和, 石田智, 滝寫繁樹, 舩岡弘勝: 化学工学論文集, **18**, 226 (1992)
 - 23) Sumarno, Sato, Y., Takishima, S., Masuoka, H.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 2383 (2000)
 - 24) Sato, Y., Fujiwara, K., Takikawa, T., Sumarno, Takishima, S. and Masuoka, H.: *Fluid Phase Equilibria*, **162**, 261 (1999)
 - 25) 竹内久美子, 佐藤善之, 滝寫繁樹, 舩岡弘勝: 成形加工シンポジア '02, B 208 (2002)
-