超臨界二酸化炭素によるポリマー中からの揮発性 残留物の除去[†]

佐々木正和・滝島繁樹・舩岡弘勝

広島大学工学部 化学工学教室^{††}

温度 313 K, 圧力 7.95 MPa において, 超臨界二酸化炭素を抽剤とし, ベンゼン + ポリ酢酸ビニル系, トルエン + ポリ酢酸ビニル系およびベンゼン + ポリスチレン系について揮発性残留物の除去実験を行った. その結果, (ベンゼン, トルエン) + PVAc 系の抽出除去は, ベンゼン + PS 系の抽出除去に比べて速やかに行われた. これは, 2 つのポリマーの可塑性の違いとこれに起因する二酸化炭素のポリマー中への溶解速度の差異が原因であると考えられた. また, ベンゼン + ポリスチレン系ではベンゼンの初期濃度の増加に伴って抽出速度が増大した. これはベンゼン濃度の増加によって生じるポリマーの可塑化が, 抽出速度に大きく影響したためであると考えられた. さらに, 脱圧除去について理論的な考察を加え, 脱圧除去率は二酸化炭素の溶解量にしたがって増加することを示した.

緒 言

重合生成物中には不溶物質として重合溶媒, モノマー, オリゴマー等の揮発性の残留物が含まれている. これらの残留物をごく低濃度まで除去することは高機能性高分子材料を製造する際にはもちろん, 食品の包装用材料の製造における人体への安全性の面などからもきわめて重要である.

一方, 近年医薬品工業や食品工業など多くの分野において超臨界流体の特異な性質を利用した新技術の開発が脚光を浴びている. ポリマー工業関連でも, 超臨界流体の応用に関する研究が活発に行われている. たとえば, Phasex 社の Krukoni^{8,10)} はポリマーや低揮発性の油脂類の分画, 粉碎, 精製について, Du Pont 社の Copelin⁵⁾ や Dow Chemical 社の Allada²⁾ はポリマー中のモノマーやオリゴマーの除去について報告している. 我が国においては, ポリカーボネート中からの塩化メチレンの脱揮について, 山本ら¹⁷⁾ の報告例がみられる. 著者らは現在までに超臨界二酸化炭素を抽剤とし, 主にポリ酢酸ビニル (PVAc) 中からのベンゼンの除去において, 後述する抽出除去率と脱圧除去率の和である全除去率を測定し, この全除去率に対するポリマー試料中のベンゼンの初期濃度や試料の膜厚, 温度, 圧力等の実験条件の影響を検討した¹²⁾. また, ベンゼンの除去機構は超臨界二酸化炭素雰囲気下でポリマー中を拡散によって移動して抽出さ

れるもの (抽出除去と呼ぶ) と, 抽出セル内を大気圧まで脱圧する際, ポリマー中から一気に気化して出て行く二酸化炭素に同伴されて除去されるもの (脱圧除去と呼ぶ) とに分けられることを示した¹³⁾. 特に, 抽出除去においてはポリマー中へ二酸化炭素が溶解することによってポリマーが軟化し, ポリマー中のベンゼンの物質移動抵抗が減少すると考えられた¹³⁾.

本論文では, 性質の異なるポリマーや揮発性残留物について除去実験を行い, 抽出除去機構と脱圧除去機構における除去速度を支配する因子を明らかにすることを目的とした. そこで, ポリマーにはガラス転移温度の異なる PVAc とポリスチレン (PS) を選んだ. また, 揮発性残留物には溶媒 (ベンゼンとトルエン) を選んだ. このようにして, 以前に報告した著者らの研究^{12,13)} における典型的な実験条件 (温度 313 K, 圧力 7.95 MPa) で, ベンゼン + PVAc 系に加えて, トルエン + PVAc 系, ベンゼン + PS 系について, ポリマー試料中の溶媒の濃度や試料の膜厚を変えて実験を行った.

1. 実 験

1.1 実験装置および方法

本実験は, 以前に発表した報告¹³⁾ と同様に抽出除去率を測定するために紫外分光光度計を取り付けた超臨界流体抽出実験装置を用いて行った.

抽出実験装置の概略図を Fig. 1 に示す. 抽出実験装置は二酸化炭素加圧部, 抽出セル部, 二酸化炭素流量制御部, データ処理装置, 分析装置としての紫外分光光度計およびガスクロマトグラフから構成されている. 抽出セ

[†] 1989年11月28日受理; 化学工学会第54年会(神戸, 1989年4月)にて一部発表

^{††} 〒724 広島市西条町大字下見

Fig. 1 Schematic diagram of supercritical extraction apparatus
1: CO₂ cylinder, 2: CO₂ pump, 3: Cooler, 4: Thermostated water bath, 5: Buffer tank, 6: Pressure gauge, 7: Four-way valve, 8: Magnetic stirrer, 9: Extraction cell, 10: UV spectrophotometer, 11: Thermocouple, 12: Amplifier, 13: Semiconductor pressure sensor, 14: A/D converter, 15: Computer, 16: Wet gas meter

ルは SUS 316 製, 内容積 14 ml であり, 気相部は磁気誘導式攪拌機によって攪拌した。この抽出セル内に, 円板状に成型して揮発性残留物として既知濃度の溶媒を含んだポリマー試料を取り付けた。また, ポリマー中の溶媒の物質移動の方向を膜厚方向に限定するために, 円板状のポリマー試料のまわりに真ちゅう製の支持リングを密着させた。

二酸化炭素中に抽出された溶媒の定量分析は紫外分光光度計 (日本分光工業 (株) 875-UV 型) を用いて抽出操作と等しい温度および圧力下で行い, 抽出除去率を決定した。また, 実験開始前と終了後にポリマー試料をガスクロマトグラフ (島津製作所 (株) GC-4BPTF 型) で分析することによって, 抽出前後のポリマー中に含まれる溶媒の濃度を求め, 全除去率を決定した。脱圧除去率は全除去率と抽出除去率の差から求めた。

1.2 紫外分光光度計の検量線の作成方法及び健全性の確認

紫外分光光度計で測定される吸光度 A と二酸化炭素中の溶媒のモル濃度 c との間には, Lambert-Beer の法則より, 次式に示す関係が成立する。

$$A = \epsilon b c \quad (1)$$

上式中の ϵb の値は Rössling ら¹⁶⁾の方法にしたがって, ベンゼンとトルエンについて温度 313K, 圧力範囲 0.1 MPa ~ 12MPa でそれぞれ決定した。一例として, 波長 256nm におけるベンゼンの検量線を Fig. 2 に示す。本図より, 各圧力において密度の補正を行ったところ, 異なる圧力における各測定値はほぼ一本の曲線上にあることが確認された。

Eq. (1) より ϵb と吸光度 A の測定値から二酸化炭素中のモル濃度 c が求められるが, このモル濃度から抽出量

Fig. 2 Calibration of benzene at 256 nm

を算出するためには高压下における二酸化炭素相の密度が必要である。ここで本実験における二酸化炭素中のベンゼンやトルエンの濃度は最大でも 0.2wt% 以下であるため, 二酸化炭素相の密度は純二酸化炭素の密度³⁾を用いた。

このような抽出量の測定の健全性を確認するために, 抽出除去のみでベンゼンが全量除去されると考えられる膜厚の薄い (0.089mm) ポリ酢酸ビニル試料を用いてベンゼンの除去実験を吸光度が零を示すまで行い, 紫外分光光度計の測定した抽出除去率とガスクロマトグラフから算出した全除去率を比較した。この結果, 紫外分光光度計を用いて測定した除去率は 101% であり, 一方, ガスクロマトグラフによる算出した除去率は 99.9% であった。これより紫外分光光度計による濃度測定結果の信頼性は十分高いと考えられる。

1.3 試薬類

PVAc ($T_g = 303K$, $\bar{M}_v = 1.58 \times 10^5$) は Aldrich Chemical Company Inc. から, また PS ($T_g = 373K$, $\bar{M}_v = 2.18 \times 10^5$) は General Science Corp. から購入した。ベンゼンは, 片山化学薬品 (株) 製の特級試薬 (純度 99.5% 以上) を, トルエンは片山化学薬品 (株) 製の吸収スペクトル用試薬 (純度 99.0% 以上) をそのまま使用した。

2. 実験結果および考察

2.1 溶媒の除去機構

実験結果の代表例として, トルエン + PVAc 系, ベンゼン + PS 系におけるポリマー中の溶媒濃度の経時変化の測定結果を Figs. 3, 4 に示す。これらの測定は初期濃度と膜厚を各系で一定とした試料を用いて抽出時間を変えて行った。図中の実線は紫外分光光度計による測定値であり, 破線は脱圧除去による溶媒濃度の低下を示して

Fig. 3 Experimental results of extraction of toluene from PVAc at 313 K and 7.95 MPa:
2 l = 1.2 mm, C_0 = 15.7 wt %

Fig. 4 Experimental results of extraction of benzene from PS at 313 K and 7.95 MPa:
2 l = 0.50 mm, C_0 = 15.6 wt %

いる。

脱圧直前の紫外分光光度計の分析値(●)と脱圧後のガスクロマトグラフによる分析値(○)との間にはかなりの差がある。これは、脱圧時にポリマー中から急激に放出された二酸化炭素に同伴してポリマー中に残留していた溶媒が除去されたことを示している。つまり、溶媒は高圧時にポリマー中を拡散して気相とポリマー相の界面まで移動し気相中へ抽出されるものに加えて、脱圧の際に除去されるものが存在することがわかる。そこで前回の報告¹³⁾と同様に本論文でも前者を抽出除去、後者を脱圧除去と呼ぶことにする。すなわち、ポリマー中からの溶媒の全除去率は全く機構の異なる抽出除去率と脱圧除去率の和となる。また、ベンゼン + PVAc系においても同様な結果となった。

次に、全除去率のうち抽出除去率および脱圧除去率がそれぞれの程度寄与しているかについての検討を行った。Figs. 5, 6 はトルエン + PVAc系、ベンゼン + PS系について、抽出時間を55分とし試料の膜厚を変えて行った実験結果である。ここで、図中の□, ○, △ はそれぞ

Fig. 5 Sample thickness dependence in removal ratio in toluene + PVAc system at 313 K and 7.95 MPa: C_0 = 6.1 wt %, t = 55 min
□: total removal ratio, ○: removal ratio by extraction, △: removal ratio by decompression

Fig. 6 Sample thickness dependence in removal ratio in benzene + PS system at 313 K and 7.95 MPa: C_0 = 11.5 wt %, t = 55 min
Keys are shown in Fig. 5

れ全除去率、抽出除去率、脱圧除去率を示す。ここで、除去率は次式のように定義した。

$$\text{除去率} = \frac{\text{ポリマー中から除去された溶媒の重量}}{\text{抽出前にポリマー中に含まれていた溶媒の重量}} \quad (2)$$

以下の考察において、特別な注記がない限り除去率は Eq. (2) を用いた。

Fig. 5 より、試料の膜厚の増加とともに抽出除去率は低下し、脱圧除去率は上昇していることがわかる。つまり、試料が薄い場合には抽出除去のみでトルエンが十分除去されるが、試料が厚くなるにつれて脱圧除去が重要となることがわかる。ベンゼン + PVAc系においても、これと同様の傾向が認められている¹³⁾。

Fig. 6 より、ベンゼン + PS系の全除去率および抽出除去率はベンゼン + PVAc系と同様の傾向を示している。

脱圧除去率は0.5mm 前後の膜厚で最も大きくなり、その後膜厚の増加に伴って低下する傾向が認められる。特に、ベンゼン+PS系ではベンゼン+PVAc系に比べて試料の膜厚が薄いにもかかわらず、全除去率、抽出除去率、脱圧除去率はすべて全般的に低いことが注目される。そこで次節に抽出除去をとりあげて、各系の抽出除去率の違いについて考察を行うことにする。

2.2 3種類の系での抽出除去率の比較

上述の3種類の系において、膜厚および溶媒の初期濃度がほぼ等しいポリマー試料について抽出実験を行い、抽出除去率の比較を行った結果をFig. 7に示す。試料の膜厚は1.2mm、溶媒の初期濃度は約16wt%である。この図において、ポリマーがPVAcの場合にはベンゼン、トルエンの抽出除去率はほぼ同程度の値を示している。

これに対して、ポリマーがPSの場合にはベンゼンの抽出除去率はPVAcの場合の半分程度に小さくなっている。抽出除去機構においてはポリマー中での溶媒の拡散が律速段階であると考えられるので、除去速度を支配する因子としては超臨界二酸化炭素が存在しない場合での溶媒+ポリマー系の相互拡散係数の大きさと、超臨界二酸化炭素がポリマー中に溶解することによるポリマーの可塑化の程度が挙げられる。前者については、同一温度条件における溶媒+PVAc系と溶媒+PS系の拡散係数のデータが入手できなかったため、純ポリマーのガラス転移温度に着目した。PVAcはガラス転移温度が303Kであり、本実験温度の313Kにおいてはゴム状態であるが、これに対して、PSはガラス転移温度が373Kであり、本実験温度ではガラス状態である。ゴム状態ではポリマーの主鎖の運動が可能であるが、ガラス状態では主鎖は運動できないため、ゴム状態のPVAc系の拡散係数は、PS系に比べてかなり大きいものと推定される。また、ポリマー中の二酸化炭素の拡散係数についても同様であると考えられる。

後者の因子に対しては、前報^{12,13)}で述べたように、ポリマー中へ超臨界二酸化炭素が溶解することによってポリマーが可塑化し、溶媒の拡散抵抗の低下が起これと考えられる*。そこでポリマー中への二酸化炭素の溶解度を比較したとき、PVAc中への二酸化炭素の溶解度はPS中への溶解度に比べて2倍程度大きいことがわかった^{11,17)}。したがって超臨界二酸化炭素の溶解によるポリマーの可塑化の程度もPVAc系の方がPS系よりも大きいことが推測される。

以上の考察より、もともとPVAc中の溶媒と二酸化炭

* 二酸化炭素の溶解に伴うポリマーの可塑化および溶媒の拡散抵抗の低下についてはKussら⁹⁾、DiBenedetto⁶⁾、Sefcikら¹⁵⁾の研究からも示唆される。

Fig. 7 Comparison of removal ratio by extraction between benzene+PVAc, toluene+PVAc and benzene+PS systems at 313K and 7.95MPa: $2l=1.2$ mm, $C_0=16$ wt%

素の拡散係数はPS中での拡散係数に比べて大きく、さらに二酸化炭素の溶解によって、溶解度の小さいPS系に比べて溶解度の大きいPVAc系の溶媒の物質移動がより大きく増進されたことによりFig. 7のような結果が得られたものと考えられる。

2.3 抽出除去率への初期濃度の影響

Fig. 8(a)はベンゼン+PVAc系について抽出除去率を初期濃度に対してプロットしたものである。本図より本実験範囲では抽出除去率は、初期濃度に対してほとんど依存しないことがわかる。同様の実験をトルエン+PVAc系についても行ったが、その結果をFig. 8(b)に示す。この系についても抽出除去率に対する初期濃度の影響はほとんど認められない。Fig. 8(c)はベンゼン+PS系についての実験結果である。この系では、PVAc系とは傾向が異なり、初期濃度が高いものほど抽出除去率が高くなっている。このようにPVAc系とPS系で実験結果の傾向が大きく異なったが、この原因について次に考察を加える。

2.2節で述べたようにPS中へはPVAc中に比べて二酸化炭素が溶解しにくいことがわかる。しかしながら、ポリマー中にベンゼンやトルエン等の溶媒が存在している場合にはポリマーが可塑化し、二酸化炭素の溶解速度および飽和溶解度に大きく影響を及ぼす可能性がある。そこで、溶媒の溶解によるポリマーの可塑化の程度について、溶媒+ポリマー系のガラス転移温度を目安として検討を行った。ガラス転移温度の推算にはEqs. (3)~(5)に示したChow⁴⁾の式を用いた。

$$\ln(T_g/T_{g0}) = \beta \{ (1-\theta) \ln(1-\theta) + \theta \ln(\theta) \} \quad (3)$$

ここで、

$$\theta = \frac{M_p}{z M_d} \cdot \frac{w}{1-w} \quad (4)$$

Fig. 8 Initial concentration dependence in removal ratio by extraction in benzene+PVAc, toluene+PVAc and benzene+PS systems at 313 K and 7.95 MPa:

- (a) benzene+PVAc system; $2l = 1.0$ mm,
 ●: $t = 15$ min, ○: $t = 55$ min
 (b) toluene+PVAc system; $2l = 1.0$ mm,
 ●: $t = 15$ min, ○: $t = 55$ min
 (c) benzene+PS system; $2l = 0.50$ mm,
 ●: $t = 30$ min, ○: $t = 55$ min, ◐: $t = 90$ min

$$\beta = \frac{zR}{M_p \Delta C_p} \quad (5)$$

ここで、Eq. (5) 中の ΔC_p には文献¹⁾に示されている値を用いた。

Fig. 9 にベンゼン+PVAc系、トルエン+PVAc系、およびベンゼン+PS系におけるガラス転移温度の推算結果を示す。この図において、PS系ではベンゼン濃度の増加とともにガラス転移温度が急激に減少し、実験温度(313 K)ではベンゼンが11 wt%程度溶解すると、PSはゴム状態になることがわかる。一方、PVAc系では純PVAcのガラス転移温度自体がすでに実験温度より低く、PS系に比べてガラス転移温度の変化の度合いが小さい。このようにPS系ではベンゼンの初期濃度によって、ポリマーの可塑性の程度が大きく異なり、これに伴って二酸化炭素の溶解速度が変化するために、PVAc系に比べて抽出除去率に対する初期濃度の影響が大きく現われた

Fig. 9 Prediction for the glass transition temperatures of benzene+PVAc, toluene+PVAc and benzene+PS systems by Chow's equation

Fig. 10 Plots of removal ratio by decompression vs. contact time
 ▽: $2l = 0.7$ mm, △: $2l = 1.0$ mm, ○: $2l = 2.3$ mm

ものと考えられる。

2.4 脱圧除去率に関する考察

脱圧除去率について検討を加えるために、ベンゼン+PVAc系について実験圧力から大気圧までの脱圧時間を一定として試料の膜厚と超臨界二酸化炭素との接触時間(抽出時間)を変えて実験を行った。脱圧時間は10 sとした。実験値を次式で定義された脱圧除去率で整理した。

$$\text{脱圧除去率} = \frac{\text{脱圧除去により PVAc 中から除去された溶媒の重量}}{\text{脱圧直前に PVAc 中に含まれていた溶媒の重量}} \quad (6)$$

Fig. 10 に膜厚が0.70 mm, 1.0 mm, 2.3 mmの3種類

Table 1 Concentrations of benzene in poly (vinyl acetate)
shown in Figs. 10 and 11

key	time [min]	sample thickness [mm]	initial concentration [wt%]	concentration just before decompression [wt%]
▽	30	0.7	1.78	0.87
	55	0.7	1.78	0.83
△	30	1.0	9.26	5.27
	55	1.0	9.26	4.34
	90	1.0	9.26	4.06
○	30	2.3	3.65	3.16
	55	2.3	3.65	3.05
	90	2.3	3.65	3.02

の試料について 313 K, 7.95 MPa において実験を行った結果を示す。また, Table 1 に実験に用いた試料中のベンゼンの初期濃度と脱圧直前に試料中に含まれていたベンゼン濃度を示した。図より PVAc 試料と超臨界二酸化炭素の接触時間が長くなるにつれて脱圧除去率が増加することがわかる。また, 試料の膜厚が薄くなるほど脱圧除去率は増加している。この実験結果から脱圧除去率に PVAc 中への二酸化炭素の溶解量が関連していることがわかる。

そこで, Fig. 10 に示した実験結果について試料の膜厚と接触時間を Eq. (7) で定義した PVAc 中への二酸化炭素の溶解率 m_c に換算して実験値を整理したものを Fig. 11 に示す。

$$m_c = \frac{u_c}{u_c^{SAT}} \quad (7)$$

ここで u_c は時間 t における二酸化炭素の溶解量, u_c^{SAT} は実験条件における二酸化炭素の飽和溶解度である。溶解率の算出法は Appendix 1 に示した。

Fig. 11 から溶解率が増加するのにしたがって脱圧除去率が上昇しており, 実験値は一本の平滑線上にあることがわかる。Table 1 のようにベンゼンの初期濃度および脱圧直前の濃度が大きく異なるにもかかわらず Fig. 11 ではポリマー中に溶解していた二酸化炭素量, 言い換えれば放出した二酸化炭素量と脱圧除去率の間に一定の関係があることがわかる。これより, 脱圧除去率は二酸化炭素の溶解率より推定できると考えられる。

ただし, Fig. 11 の結果は限定された条件のものであり, 二酸化炭素の溶解量以外に, 二酸化炭素の脱圧速度とポリマー試料の温度変化も脱圧除去率に影響すると推定される。すなわち, 脱圧除去は放出される二酸化炭素に伴って起きる現象であるため, 二酸化炭素の脱圧速度を大きく変えた場合脱圧除去率が変化するとと思われる。また, 脱圧操作の際, 二酸化炭素の気化によってポリマーの温度が低下するが, 温度低下に伴うポリマーの粘性の増加

Fig. 11 Plots of removal ratio by decompression vs. dissolution ratio
Keys are shown in Table 1

が脱圧除去率の低下の方向に作用するものと推定される。

結 言

超臨界二酸化炭素を用いて, 3 種類の系 (ベンゼン + PVAc, トルエン + PVAc, ベンゼン + PS) について揮発性残留物 (ベンゼン, トルエン) の除去実験を行い以下の知見を得た。

(1) 上述の系において, 揮発性残留物の全除去率は超臨界二酸化炭素との接触時に除去されるもの (抽出除去率) と, 脱圧時に二酸化炭素に同伴されて除去されるもの (脱圧除去率) とに分けられた。

(2) ベンゼン + PVAc 系およびトルエン + PVAc 系の抽出除去速度は, ベンゼン + PS 系の抽出除去速度に比べて速かった。この理由は, 純ポリマーのガラス転移温度, ポリマー中のベンゼンやトルエンおよび二酸化炭素

の拡散係数, およびポリマー中への二酸化炭素の溶解度の比較から説明できた。

(3) PVAc 系では抽出除去率はベンゼンやトルエンの初期濃度に依存しないのに対して, PS 系では初期濃度の影響が大きかった。これは, PVAc 系では溶媒の存在に伴うポリマーの可塑化の程度が溶媒の初期濃度の変化によってあまり変わらないのに対して, PS 系では溶媒の初期濃度の増加によってポリマーの可塑化の程度が大きく変化し, このため二酸化炭素の溶解速度が増加するためであると考えられた。

(4) ベンゼン + PVAc 系において, 脱圧除去率は二酸化炭素の溶解量, すなわち脱圧時に放出される二酸化炭素量にしたがって増加した。

Appendix 1

PVAc 中の二酸化炭素の溶解率 m_c の算出法について説明する。Fig. A にポリマー中への二酸化炭素の溶解量分布の概略図を示す。図中の P_c^{SAT} は二酸化炭素の分圧であるが, これは実験圧力 P_{EXP} にはほぼ等しい。実験においてポリマー試料の周囲には支持リングを密着させ, ベンゼンや二酸化炭素の拡散方向を試料の膜厚方向に限定するようにしているため, Fig. A のように試料中の二酸化炭素の拡散は一次元とした。さらに計算を簡略化するために, PVAc 中の二酸化炭素の拡散係数と境界値について以下のように仮定した。

1. PVAc 中のベンゼンの存在は二酸化炭素 + PVAc 系の拡散係数の値に対して影響を及ぼさない。

2. 試料表面における二酸化炭素の溶解量は二酸化炭素 + PVAc 系の飽和溶解度である。

このようにして次式に示したポリマーの膨潤を考慮した拡散方程式を差分法によって解き, ポリマー中への二酸化炭素の溶解率を算出した。なお, 拡散方程式の差分化については文献¹⁴⁾に記述した。

$$\frac{\partial m_c}{\partial \tau_c} = \frac{\partial}{\partial \phi} \left(D_{rc} \frac{\partial m_c}{\partial \phi} \right) \quad (A-1)$$

$$\tau_c = \frac{D_{0c}}{R_p^2} t \quad (A-2)$$

$$D_{rc} = \frac{D_c \cdot \rho_p^2}{D_{0c} \cdot \rho_p^2} \quad (A-3)$$

$$d\phi = \frac{dx}{(1+\xi) \cdot R_p} \quad (A-4)$$

境界条件 I)

$$m_c = 1 \text{ at } \tau_c > 0, \phi = 0, 2 \quad (A-5)$$

境界条件 II)

$$\frac{\partial m_c}{\partial \phi} = 0 \text{ at } \tau_c > 0, \phi = 1 \quad (A-6)$$

初期条件

$$m_c = 0 \text{ at } \tau_c = 0, 0 \leq \phi \leq 2 \quad (A-7)$$

計算には物性値として, PVAc 中の二酸化炭素の飽和溶解度と拡散係数, 二酸化炭素の溶解に伴う PVAc の膨潤量が必要である。これらの物性には文献¹¹⁾に示されている値を用いた。

Fig. A Scheme of u_c distribution curve

[謝辞] 本研究では(財)旭硝子工業技術奨励会および東洋エンジニアリング株式会社の援助を受けた。また, 実験に際して佐藤善之氏より多大のご協力をいただいた。記して深く感謝の意を表します。

Nomenclature

A	= absorbance	[ABU]
b	= light-path length	[m]
C_0	= initial weight percent of solvent in polymer	[%]
ΔC_p	= excess transition isobaric specific heat of polymer	[J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹]
c	= molar concentration of solvent in supercritical carbon dioxide	[mol·m ⁻³]
D_c	= diffusion coefficient of carbon dioxide in polymer	[m ² ·s ⁻¹]
D_{rc}	= nondimensional diffusion coefficient of carbon dioxide in polymer defined by Eq. (A-3)	[-]
D_{0c}	= diffusion coefficient of carbon dioxide in polymer at infinite dilution	[m ² ·s ⁻¹]
l	= a half of initial polymer thickness	[m]
M_d	= molecular weight of solvent	[-]
M_p	= molecular weight of monomer unit	[-]
$\bar{M}_v$	= viscosity-average molecular weight	[-]
m_c	= dissolution ratio of carbon dioxide in polymer defined by Eq. (7)	[-]
P	= pressure	[MPa]
R	= gas constant (8.314)	[J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹]
R_p	= a half of dry basis polymer thickness	[m]
T	= temperature	[K]

T_g = glass transition temperature of solvent
+ polymer mixture [K]
 T_{g0} = glass transition temperature of pure
polymer [K]
 t = time [s]
 u_c = dry basis carbon dioxide contents in
polymer [kg-CO₂·kg-polymer⁻¹]
 w = weight fraction of solvent [-]
 z = lattice coordination number [-]

β = nondimensional parameter defined by
Eq. (5) [-]
 ϵ = molar absorptivity [m²·mol⁻¹]
 θ = nondimensional parameter defined by
Eq. (4) [-]
 ρ_p = concentration of polymer in solution [kg·m⁻³]
 ρ_p^0 = density of polymer [kg·m⁻³]
 τ_c = nondimensional time defined by
Eq. (A-2) [-]
 ϕ = nondimensional distance defined by
Eq. (A-4) [-]

<Subscripts>

C = carbon dioxide

EXP = experimental

<Superscript>

SAT = saturated

- 2) Allada, S.R.: U.S. Patent 4,703,105 (1987)
- 3) Angus, S., B. Armstrong, and K.M. deReuck :
"International Thermodynamic Tables of the Fluid
State-3, Carbon Dioxide", IUPAC Project Centre,
Pergamon Press (1976)
- 4) Chow, T.S.: *Macromolecules*, **13**, 362 (1980)
- 5) Copelin, H.B.: U.S. Patent 4,306,058 (1980)
- 6) DiBenedetto, A.T.: *J. Polym. Sci. Part A.*, **1**, 3459
(1963)
- 7) Kamiya, Y., K. Mizoguchi, T. Hirose, and Y.
Naito.: *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **27**, 879
(1989)
- 8) Krukonsis, V.J.: *Polymer News*, **11**, 7 (1985)
- 9) Kuss, V.E., and H. Golly: *Ber. Bunsenges. Phys.
Chem.*, **76**, 131 (1972)
- 10) McHugh, M.A. and V.J. Krukonsis: "Supercritical
Fluid Extraction-Principles and Practice", Butter-
worths (1986)
- 11) Nakamura, K., K. Tatsuno, M. Sasaki, S. Takishima
and H. Masuoka: Preprints of Chem. Eng. Meeting
at Hiroshima, p.6 (1988)
- 12) Sasaki, M., S. Takishima and H. Masuoka: *Sekiyu
Gakkaishi*, **32**, 67 (1989)
- 13) idem: Proceedings of International Symposium
on Supercritical Fluids, Nice, France, 711 (1988)
- 14) idem: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **16**, 1029 (1990)
- 15) Sefcik, M.D. and J. Schaefer: *J. Polym. Sci. Polym.
Phys. Ed.*, **21**, 1055 (1983)
- 16) Rössling, G.L. and E.U. Franck: *Ber. Bunsenges.
Phys. Chem.*, **87**, 882 (1983)
- 17) Wang, N. -H., S. Takishima and H. Masuoka :
Kagaku Kogaku Ronbunshu, **16**, 931 (1990)
- 18) Yamamoto, K. and M. Nakae: *ibid.*, **15**, 673 (1989)

Literature cited

- 1) Adam, G. and J.H. Gibbs: *J. Chem. Phys.*, **43**,
139 (1965)

Removal of Volatile Residues from Polymers by Supercritical Carbon Dioxide

Masakazu Sasaki, Shigeki Takishima
and Hirokatsu Masuoka

Dept. of Chem. Eng., Hiroshima Univ., Higashi-Hiroshima 724

Key Words: Supercritical Fluid Extraction, Mass Transfer, Carbon Dioxide, Poly
(vinyl acetate), Polystyrene, Benzene, Toluene

Experiments in removing volatile residues using supercritical carbon dioxide were carried out for three systems: benzene+poly(vinyl acetate), toluene+poly(vinyl acetate), and benzene+polystyrene, at 313K and 7.95MPa. The removal rate of benzene or toluene for the benzene or toluene+poly(vinyl acetate) systems was found to be faster than in the benzene+polystyrene system. This was explained by the difference of

plasticity and dissolution rate of carbon dioxide between poly (vinyl acetate) and polystyrene. In the benzene+polystyrene system, the removal ratio by extraction was increased with increase in the initial concentration of benzene. It was considered that plasticization with increase in initial benzene concentrations affected the removal ratio by extraction. Also, it was shown that the removal ratio by decompression was increased with increase in the quantity of carbon dioxide dissolved in the polymer.

~~~~~