プラスチック材料中の可溶性成分のプロセス流体への移行現象のモデル

古 賀 満 男

福井大学工学部 工業化学科[†]

プロセス流体は化学装置の使用期間中にそのプラスチック材料中に徐々に浸透し、そのため材料中の添加剤や未反応モノマーが抽出されることがある。

硬質 PVC 中に含まれる鉛の希硝酸による抽出実験結果を参考にして、抽剤と抽質の拡散速度が同程度であるという観点で若干のモデルについて検討した。試料の表面において抽質が粒子状で分散しているとするモデルは瞬間抽出量とそれに続く初期の抽出経過をよく表現するが、長時間にわたる実験結果には適合しない。試料内部での抽質の粒子状分散を仮定し、粒子の表面附近に物質移動抵抗があるとするモデルは、上記の実験結果に抽出の誘導期間が認められることに適合する。

緒 言

プラスチックを化学装置材料として使用する場合、それに接するプロセス流体は徐々に材料内へ浸透することが多く、そのために材料内に含有される可溶性物質が抽出される。食品業界ではこの問題に対して関心が深く、可塑剤の牛乳への移行¹⁾や種々の微量成分による水の汚染²⁾が報告されている。また最近では光安定剤、酸化防止剤などの擬似物質を添加した材料を植物油および鉱物油で抽出した結果が紹介されている³⁾。硬質塩化ビニル樹脂には熱安定剤として鉛などの重金属化合物が広く使用されており、それらの水への移行に関する報告も多い^{4),5)}。

我国では水道用硬質塩化ビニル管については鉛の抽出量が、水道用ポリエチレン管については過マンガン酸カリウム消費量が JIS の溶解試験の項目で規制されている。その他食品衛生法に基づく厚生省告示によって、食品容器として使用されるプラスチック材料中の有害物質の含有量または抽出量も規制されている。

しかし従来の文献は個々の可抽成分の抽出量の実測値のら列の範囲を出ないものが多く、モデルによる解析を行った報告⁶⁾もあるが、抽剤の材料内への浸透速度が有限であることを考慮したものはない。著者はこの種の材料が化学装置の構成材料として使用される際に水以外の種々の液体と接することが多い点に着目し、プロセス流体の汚染防止を目的として、この現象の整理体系化の研究を行っている。

本報では硬質塩化ビニル板中の鉛化合物が比較的低濃度の硝酸水溶液*によって抽出される過程を参考にして、モデルによる考察を行った結果を報告する。

1. 理 論

ここで取り扱われる系は多成分系であって、厳密には種々の複雑な随伴現象を考慮せねばならないが、この系に適用できる基礎的データに乏しい。物質流束を表す式中の拡散質濃度についても、対固体濃度、対抽剤濃度または飽和度など種々の定義が考えられ、それらに対応する拡散係数の値もそれぞれ異なる。また高分子物質内の拡散では拡散係数が濃度依存性のほかに時間依存性を持つ場合があることも知られている。これらの要因をすべて含む拡散係数を定義することは簡単でないので、本報では拡散係数を物質流束式中の単なる比例定数として取り扱う。

以下に述べる若干のモデルに共通な仮定を次のように設定する。

- i) 試料は半無限体であるとみなせる。
- ii) 抽出浴中の抽質は無限希釈の状態にあり、また試料表面の液境膜物質移動抵抗は無視できるので、抽質の固体側界面濃度は近似的に 0 とみなせる。

抽質の試料固体中の分散状態を、均相をなしている場合と粒子状で分散している場合の 2 通りとする。

1・1 均相モデル

抽剤の試料固体内での拡散が抽質のそれに比べて非常に速やかで、抽剤が飽和してから抽出が始まると仮定すれば、抽質の全量が抽剤に溶解する場合も、抽質が溶解度に比べて過剰に含有され一部固相で存在する場合も共に抽出量と時間の 1/2 乗の関係は原点を通る直線となる。

次に抽剤の拡散速度が抽質のそれと同程度であって、抽剤の試料固体内への浸透が過渡期の状態で抽出が進行する場合について、以下に述べるモデルを設定する。

A 均相モデル 抽質含有量が抽剤に対する溶解度に比べて過剰で、しかも抽質の溶解速度がきわめて大き

[†] 〒910 福井市文京 3-9-1

* 硝酸鉛の溶解度が大きく、その硝酸濃度依存性も無視される。

Fig. 1 Schematic diagram of homogeneous model A.

Fig. 4 Calculated results by using model B1. Concentration of solute at dissolving plane vs. time

Fig. 5 Calculated results by using model B1. Loss of solute vs. time

い場合は、凍結または融解などの相変化を伴う熱伝導¹⁾と形式的類似性がある。すなわち固体内に抽質の溶解面が生成し、抽質の(含有量)/(溶解度)比がきわめて大きい時は、溶解面と固体表面の間の抽質濃度分布に擬定常状態が成立し、その濃度分布は近似的に直線となる。

このモデルの概念図を Fig. 1 に示す。図中 x は固体の深さ方向の座標軸を、 X は溶解面の座標をそれぞれ表す。抽剤の濃度分布を Eq. (1) のように仮定する。

$$C_N = C_{NO} \operatorname{erfc}(x/2\sqrt{D_N t}) \quad (1)$$

Fig. 2 Calculated results by using model A.
(1) Gradient of extraction curves vs. γ
(2) Non-dimensional concentration of solute at dissolving plane vs. γ

Fig. 3 Particulate dispersion model at surface of specimen, B1

抽質の抽剤に対する溶解度を一定とすると $x \geq X$ の範囲の抽質濃度は

$$C_P = C_{PO} \operatorname{erfc}(x/2\sqrt{D_N t}) \quad (2)$$

抽質物質収支は(固相抽質の溶解速度+溶存抽質の減少速度)=物質流束と置いて Eq. (3) を得る。

$$(C_{PS} - C_{PX}) \frac{dX}{dt} + \frac{1}{2} C_{PX} \frac{dX}{dt} = D_P \frac{C_{PX}}{X} \quad (3)$$

つぎに Eq. (2) で $x=X$ と置いた関係式を C_{PX} に代入して Eq. (4) が導かれる。

$$\begin{aligned} & [C_{PS} - C_{PO} \operatorname{erfc}(X/2\sqrt{D_N t})] dX \\ & + (C_{PO}/2) \operatorname{erfc}(X/2\sqrt{D_N t}) dX \\ & = (D_P C_{PO}/X) \operatorname{erfc}(X/2\sqrt{D_N t}) dt \end{aligned} \quad (4)$$

$C_{PS} \gg C_{PO}$ であるので近似的に

$$C_{PS} dX = (D_P C_{PO}/X) \operatorname{erfc}(X/2\sqrt{D_N t}) dt \quad (4')$$

ここに $\phi = X/\sqrt{D_N t}$, $\gamma = D_P C_{PO}/(D_N C_{PS})$ とおくと上式は次のようになる。

$$d\phi = \{\gamma \operatorname{erfc}(\phi/2)/\phi - \phi/2\} (1/t) dt \quad (5)$$

1.C. $t=0$, $X=0$ で解くと $\phi = \text{const.}$ となり $X \sim \sqrt{D_N t}$ 線図は原点を通る直線となる。この時の $\gamma \sim X/\sqrt{D_N t}$ の関係は Fig. 2 に示す通りである。また溶解面における抽質の対固体濃度 C_{PX} は γ の値によって定まり、時間の経過に無関係に一定である。

1・2 粒子状分散モデル

上記のモデルは実験結果と必ずしも一致しないので次のようなモデルを設定する。

B1 試料表面における粒子の分散を考慮したモデル

ポリマーに不溶の添加物は材料成形の際にも溶解せず粒子状で分散すると考え、Fig. 3 に示す状態を仮定する。簡単のために粒子は均一径の球とする。固体試料表面附近に存在する粒子は部分的に露出しており、その中の抽

質は抽出浴に接すれば瞬間的に抽出されると考える。瞬間抽出量は中心の座標が $-d_p/2 \sim d_p/2$ の範囲にある完全な形の粒子体積の 1/2 中に含有される抽出量に等しいとすれば次の関係がある。

$$Q_0 = w\rho_m d_p/2 \quad (6)$$

これを等価な均相モデルで表現するには Eq. (5) を

$$\text{I.C.} \quad t=0, \quad X=X_0 (=dp/2) \quad (7)$$

で解けばよい。この時の溶解面における抽質濃度 C_{PX} は Fig. 4 に示すように初期において低く、時間の経過とともに増加してモデル A の場合の値に漸近する。抽出曲線は Fig. 5 に示すとおりで、両対数軸上でしだいにこう配を増して、こう配 1 の直線に漸近する。

B2 固体試料内部でも粒子状分散を考慮したモデル
抽質が粒子状をなしている場合はその抽剤に対する溶解は瞬間的には起こらないが、これを粒子と matrix との界面に物質移動抵抗が存在するという表現方法を取り、これを一種の物質移動容量係数で表す。したがって均相モデルで考えた溶解面は存在せず、その代りに溶解帯が存在すると考える。この時の物質収支式 Eq. (8) は matrix において抽剤の粒子への浸入を考慮した濃度変化速度であり、Eq. (9) は粒子内の抽剤の蓄積速度である。

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\partial C_N}{\partial t} &= D_N \frac{\partial^2 C_N}{\partial x^2} - k_N a (\lambda_N C_N - S_N) \quad (8) \\ \frac{\partial S_N}{\partial t} &= k_N a (\lambda_N C_N - S_N) \quad (9) \end{aligned} \right.$$

$$\begin{aligned} \text{I.C.} \quad & t=0, \quad x \geq 0, \quad C_N = S_N = 0 \\ \text{B.C.} \quad & t > 0, \quad x=0, \quad C_N = C_{N0} \end{aligned} \quad (10)$$

で解くと抽剤の matrix と粒子中の濃度分布がそれぞれ得られる。さらに次の仮定を設ける。抽剤の粒子への浸入は抽質がすべて溶解し終るか、または抽剤と抽質の反応が起こる場合はその当量点で停止する。この関係を Eq. (11) で表す*。

$$S_N \geq C_{PS}, \quad k_N a = 0 \quad (11)$$

次に抽質についても同様な物質収支式を作る。粒子内では溶解および反応は瞬間的に起こり、粒子内部の物質移動抵抗は無視できるとする。反応が起こる場合は浸入した抽剤と当量の溶解性抽質が生成し、これが matrix へ移動する際にも抽剤の場合と同様に物質移動容量係数を考える。抽質の拡散の推進力を対抽剤濃度のこう配と定義する。

$$\frac{\partial S_P}{\partial t} = \frac{\partial S_N}{\partial t} - k_P a (S_P - \lambda_P \hat{C}_P) \quad (12)$$

* Eqs. (8) (9) を差分化して連立 1 次方程式とすることが可能のように、 C_N と S_N の平衡には単純な比例関係を仮定した。それゆえ粒子内の抽剤量が飽和または当量に達した場合の浸入停止を便宜上容量係数 = 0 とし計算に組み入れる。

Fig. 6 Some examples of calculated results by using model B2

Fig. 7 Schematic diagram of extraction curves by using various models

$$\frac{\partial S_P}{\partial t} = D_P \frac{\partial^2 S_P}{\partial x^2} + k_P a (S_P - \lambda_P \hat{C}_P) \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \text{I.C.} \quad & t=0, \quad x \geq 0, \quad \hat{C}_P = 0, \quad S_P = C_{PS} \\ \text{B.C.} \quad & t > 0, \quad x=0, \quad \hat{C}_P = 0 \end{aligned} \quad (14)$$

粒子中の抽質が無くなればその粒子からの浸透は停止するから

$$\int_0^t k_P a (S_P - \lambda_P \hat{C}_P) dt \geq C_{PS}, \quad k_P a = 0 \quad (15)$$

抽出量は

$$Q = \int_0^t \int_0^L k_P a (S_P - \lambda_P \hat{C}_P) dx dt \quad (16)$$

数値計算は Crank-Nicolson 法を用い、modulus=1.0 で行った。計算結果の若干の例を Fig. 6 に示す。

上に述べた 3 種類のモデルに基いて得られる抽出曲線の相互の関係を Fig. 7 に示す。容量係数の値がきわめて大きくなればモデル B2 は B1 に一致する。

2. 実験

2.1 実験試料

市販硬質塩化ビニル板 (灰色、厚さ 1 mm) から $3 \times 10 \text{ cm}^2$ の長方形板を切り出した。試料に含まれる添加剤は

Fig. 8 Experimental apparatus to examine the effect of agitation on extraction rate

Fig. 9 Experimental results of extraction with or without agitation

Fig. 10 Experimental results of extraction for specimen I

Fig. 11 Comparison of experimental results for specimen I and calculated extraction curves by using model B2; α is an arbitrary constant

着色剤 TiO_2 , Carbon black, 有機色素

熱安定剤 $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ (Pb として約 3 wt%) 鉛は材料の熱間成形加工時 (温度約 140°C , 時間約 30 分) にポリマーから発生する HCl を捕獲し PbCl_2 に変化することにより安定効果を現す。そのため残存する PbO の量は材料の熱履歴によって異なるが、試料 I を THF に溶解後硝酸銀-ロダンアンモニア法により定量した結果は全鉛の 45% であった。

2.2 実験方法

上記の試料を内径 30 mm の大型試験管内で所定濃度の硝酸水溶液により回分抽出を行った。所定時間ごとに抽出浴の液 10 ml を分析試料として採取し、それと等量の硝酸水溶液を補充して液量を一定に保持した。採取し

Table 1 Solubility of lead compounds in nitric acid and PVC specimen I at 40°C

C_{HNO_3} [%]	solubility in HNO_3 aq. [g-Pb/cm ³ -aq.]			equilibrium uptake of HNO_3 in specimen [cm ³ -aq./g-specimen]	$C_{\text{PS}}/C_{\text{PO}}$ [—]
	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	* PbCl_2	* PbSO_4		
2	0.37	0.015	0.0010	0.0075	5.8
4	0.35	0.016	0.0012	0.0075	6.2
6	0.32	0.017	0.0021	0.0075	6.8
8	0.26	0.018	0.0026	0.0081	7.7
10	0.24	0.019	0.0034	0.0085	7.9

* to be ignored; $C_{\text{PS}} = 0.016$ g-Pb/g-specimen

Table 2 Solid-liquid equilibrium data of lead

liquid phase (HNO_3) $C_{\text{P}}(l) \times 10^2$ [g/cm ³]	solid phase (PVC) $C_{\text{P}}(s) \times 10^4$ [g/cm ³]	$C_{\text{P}}(s)/C_{\text{P}}(l) \times 10^3$ [—]
6.9	1.6	2.3
8.7	2.5	2.9
10.4	3.7	3.6
13.9	6.3	4.5

た液は原子吸光分光光度計 (日本ジャレルアッシュ AA 782B) により濃度を測定した。分析試料液中の鉛濃度は 0.5~10 ppm の範囲である。また溶媒である硝酸の background 吸収はほとんど現れないので、試料液の前処理および測定値の補正を必要としない。第 2 回目以降の採取試料濃度には、それ以前に採取した液中に含まれていた鉛の損失量の補正を施した。

2.3 仮定の実験的検討

1) 半無限体の仮定 半無限体への浸透量を無限平板内のそれで近似する時の誤差を Eq. (17) で表す。

$$\varepsilon = \frac{2\sqrt{Dt/\pi}/l}{1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\pi^2(2n+1)^2 \frac{Dt}{4l^2}\right)} - 1 \quad (17)$$

$\varepsilon < 0.01$ であるような時間の範囲は $Dt/4l^2 < 0.32$ であ

る。実験試料の厚さは1 mmであるから、拡散質の拡散係数を大きく見積り $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ と仮定すると、この条件に適合する実時間の範囲は $t < 8.0 \times 10^8 \text{ s} \approx 93 \text{ d}$ である。

2) 液境膜抵抗無視の仮定 抽出浴の攪拌の影響について実験を行った。装置は Fig. 8 のように試料板を回転軸に垂直に取り付け、抽出浴として 15% 硝酸水溶液を用い回分抽出を行った。回転数 247 rpm で攪拌した場合と攪拌しない場合の比較は Fig. 9 に示す通りで差異はないと判断した。

3) 抽質含有量 $\gg$ 抽質溶解度の仮定 抽質の対固体溶解度を(抽剤の固体中の濃度) $\times$ (抽質の抽剤に対する溶解度) で表すものとし、そのおのおのを実測すると Table 1 のようであり、この仮定は妥当である。

4) 抽質の固相側表面濃度 ≈ 0 の仮定 鉛の固液間分配係数の測定結果を Table 2 に示す。液相側が極低濃度の場合は固相中の濃度測定が困難のため、測定値は高濃度域に限られるが分配係数は 10^{-8} 程度であり、液相の鉛濃度を十分大きく見積り 100 ppm と仮定しても、平衡固相濃度は $2 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^3$ 程度で含有量に比べて無視できる。

2.4 実験結果

前述の基礎モデルと対照するために、抽出量と時間の $1/2$ 乗の関係 (以下これを抽出曲線と呼ぶ) を Fig. 10 に示す。この結果には次の特徴が現れている。

- 抽出曲線を $t \rightarrow 0$ に外挿すれば常に正の切片を与える。
- 抽出曲線は時間が経過するにつれて負の切片を持つ直線に漸近する傾向を示すが、Fig. 10 を両対数プロットした Fig. 11 では近似的直線部のこう配は1より大きく、Fig. 10 のグラフはなお上に凹の形状であることを示している。

3. 考 察

3.1 均相モデルとの比較

この試料の実験抽出曲線は例外なく $t=0$ で正の切片を与える (以下これを瞬間抽出量と名付ける) が、均相モデル A では抽出曲線が原点を通る直線となるので実験結果に適合しない。

3.2 粒子状分散モデル (B1) との比較

このモデルは実験結果の初期の部分を説明することはできるが、長時間にわたる実験結果には適合しない。すなわち Fig. 5 の計算曲線を $X/X_0 \sim \sqrt{D_N t}/X_0$ の座標系で描くと、曲線はすべて原点を通る直線に漸近する。また実験曲線の両対数プロットは Fig. 11, Fig. 12 に示すように試料 I では近似的直線部のこう配が 1.3~1.5 で、計算曲線のそれに比べて著しく大きい。試料 II ではその

Fig. 12 Comparison of experimental results for specimen II and calculated extraction curves by using model B1; α is an arbitrary constant

程度は僅かであるが1より大きい部分がある。このことはモデル B1 では説明できない。

この材料に添加される以前の安定剤は針状結晶に近い形状であるが、材料成形時の混練操作によって強いずり応力を受けてある程度粉碎され、その形は正多面体ないしは球形に近づくものと考える。瞬間抽出量の実測値から Eq. (6) によって粒径を推定すると、試料 I の場合 PbSO_4 および熱間加工時に生成した PbCl_2 の溶解度を無視すれば $d_p = 2.4 \mu\text{m}$ を得るが、この値はほぼ妥当であると考えられる。

3.3 粒子状分散モデル (B2) との比較

このモデルは粒子と matrix の界面に物質移動抵抗を仮定することによって抽出の時間的遅れを表現している。実験結果のうち Fig. 11 (試料 I) は ka が比較的小さい場合で抽出の時間的遅れが大きく、時間が経過すればその後の立ち上がりが急であるが、さらに長時間後にはこう配 1 に漸近することが予想される。併しこれを実験的に検証するためには長期にわたる実験 (> 1 年) を必要とする。試料 II では Fig. 12 に示すように ka がかなり大である。

容量係数の本質に関する詳細な検討は今後の問題であるが、界面抵抗を無視すれば粒子内の抽質量と粒子表面積の比がその値を決定する支配的因子であろう。したがって同一の抽質含有量でも粒子径が小さければ容量係数は大となるはずである。実験には市販の材料を使用したために、この関係を明かにすることはできなかった。

実験結果では濃度 2~6% の低濃度硝酸による抽出曲線の初期に plateau 状の部分が現れるが、上記のモデルではこれを説明できず別の機構を考える必要がある。

結 言

抽質が粒子状で分散していると考えられる試料の比較的低濃度硝酸による抽出実験結果を数種のモデルによる計算結果と比較し、試料表面における粒子の存在が瞬間

抽出量を、また試料内部におけるそれが抽出の誘導期間の存在を説明し得ることを見出した。後者の場合、短期間の実験結果から終局的に抽出量が僅少であるという結論を導くことは妥当でなく、長期間にわたれば抽出が進行することに注意せねばならない。

【謝 辞】 原子吸光分光光度計の購入を主とする実験経費は、文部省科学研究費（特定研究：環境汚染の検知と制御—水環境保全の化学工学）に依った。実験結果は佐藤秀左衛門技官および宮崎孝司、茨木伸二、加藤純一（いずれも当時学生）の諸氏に負うところが多い。数値計算は名古屋大学大型電子計算機を通信回線により利用して行った。ここに感謝の意を表する。

Nomenclature

C	= concentration	[g/cm ³] or [g-eq./cm ³]
$\hat{C}_P$	= solute concentration per unit quantity of solvent (= C_P/C_N)	[—]
D	= apparent diffusion coefficient	[cm ² /s]
d_p	= particle diameter	[cm]
ka	= capacity coefficient of mass transfer at particle-matrix interface	[1/s]
l	= half thickness of specimen	[cm]
Q	= loss of solute	[g/cm ²]
S	= concentration of diffusant in particle	[g/cm ³] or [g-eq./cm ³]
t	= time	[s]
X	= location of dissolving plane	[cm]

x	= distance from solid-liquid interface	[cm]
w	= weight fraction of solute	[g/g]
γ	= $D_P C_{PO}/(D_N C_{PS})$	[—]
ε	= relative error of approximation	[—]
λ	= partition coefficient of diffusant between matrix and particle	[—]
ϕ	= $X/\sqrt{D_N t}$	[—]
ρ_m	= apparent density of specimen	[g/cm ³]
<Subscripts>		
N	= solvent	
P	= solute	
PS	= content of solute	
O	= initial or surface value	
X	= at dissolving plane	

Literature cited

- 1) Carslaw, H. S. and J. C. Jaeger: "Conduction of Heat in Solids", 2nd Ed., p. 283, Oxford (1959)
 - 2) Crompton, T. R.: "Additive Migration from Plastics into Food", Pergamon Press (1979)
 - 3) Junk, G. A., H. S. Svec, R. D. Vick, and M. J. Avery: *Envir. Sci. Technol.*, **8**, 1101 (1974)
 - 4) Niklas, H. and W. Meyer: *Kunststoffe*, **51**, 2 (1961)
 - 5) Packham, R. F.: *Water Treat. Exam.*, **20**, 108, 144, 152 (1972)
 - 6) Reid, R. C., K. R. Sidman, A. D. Schwoppe, and D. E. Till: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **19**, 580 (1980)
 - 7) Wildbrett, G., K. W. Evers, and F. Kiermeier: *Werkstoffe u. Korros.*, **22**, 753 (1971)
- (1981 年 4 月 8 日受理; 化学工学協会第 45 年会 (大阪, 1980 年 4 月) にて発表)

Numerical Modelling of Migration of Soluble Substances from Plastics into Process Fluids

Mitsuo Koga

Dept. Ind. Chem., Faculty of Eng., Fukui Univ., Fukui 910

Process fluids slowly penetrate into plastic materials of construction of chemical equipment during the running period, while additives and residual monomer of the construction materials are often extracted by these fluids.

Several models were studied from the viewpoint of comparable diffusion rate of solvent and solute, considering the experimental results of extraction by dilute nitric acid of lead contained in rigid PVC. A model based on the assumption of particulate dispersion of solute at the specimen surface is suitable for expressing instantaneous loss of solute and subsequent course of the early stage in extraction, but it does not fit the results of long-term experiments. An alternate model based upon internal particulate dispersion of the solute accompanied by mass transfer resistance around the particles is applicable to delayed extraction recognized in the abovementioned experiments.