超臨界二酸化炭素を用いた有機高分子材料への金属微粒子の注入

中 西 勉^{*1}・畑 和 明^{*1}・林 拓 道^{*2}・大 竹 勝 人^{*3}・猪 股 宏^{*4}

Infusion of Metal Particles into Organic Materials Using Supercritical Carbon Dioxide

Nakanishi, Tsutomu^{*1}/Hata, Kazu-aki^{*1}/Hayashi, Hiromichi^{*2}/Otake, Katsuto^{*3}/Inomata, Hiroshi^{*4}

Dispersion of metal particles into polymer materials by the plasticizing effect of supercritical fluids was investigated. Using supercritical carbon dioxide, a metal precursor of Ag (AgFOD) was infused into polymer materials such as poly (methylmethacrylate) (PMMA), polystyrene (PS) and poly (ethylene terephthalate) (PET). The heat treatment reduced the infused precursor into Ag metal, leading to the formation of a fine particle dispersion layer near the surface of the polymer sample. To investigate the relationship between the infused amount of Ag and sorption of carbon dioxide into these samples, AgFOD was infused in each sample in the temperature range of 35 to 70°C, pressure range of 10 to 30 MPa, and infusion time of 0.5 to 4 h. It was found that the amount of metal particles infused into polymers via supercritical carbon dioxide had a strong relationship with the sorption of carbon dioxide. Moreover, addition of small amount of acetone as an entrainer to supercritical carbon dioxide could increase the infusion of Ag particles into the inner layer of the samples. It should be noted that metal particle infusion into polymers using supercritical CO₂ might be controlled by manipulating temperature, pressure, infusion time, and amount of entrainer.

Key words: Supercritical carbon dioxide/Infusion/Metal particle/Organic materials

1. 緒 言

超臨界流体の密度、拡散係数、および粘度などの物性は、臨界点近傍において温度と圧力に依存して顕著に変化する。この変化により超臨界流体は物質に対する溶解性、あるいは反応の媒体としての機能を自由に制御することができる。特に超臨界流体は有機高分子材料に溶解し、材料を膨潤し、

可塑化する効果を有しており、この効果を利用した有機高分子材料の修飾、機能化技術が注目されている^{1)~3)}。

例えば、超臨界流体が有機高分子材料に溶解（収着）すると、材料は膨潤、可塑化し、ガラス転移温度の低下、粘度の低下が起こり、有機高分子相内での物質の移動特性が著しく向上する。この効果を利用すると、有機高分子材料へ染料、薬剤、機能発現物質等を注入することができ、有機高分子材料の改質、加工、機能化、および複合化を行うことができる。機能発現物質として金属や金属酸化物の繊維状、板状、粒子状のフィラーを混合すると耐熱性、熱寸法安定性や強度が向上する^{4)~9)}。さらに、ナノメートルサイズの金属粒子を有機高分子材料中に分散させると可視光線を吸収して発色する。粒子径によって吸収スペクトルが変化して色が変わることから調光材料として利用でき、ナノ粒子独自の非線形光学特性を利用した光素子としての応用が期待されている^{10)~12)}。

機能発現物質と有機高分子材料とを複合化する従来技術としては、金属や金属酸化物の微粉体を機械的に混練する方法、有機モノマー中でゾル・ゲル分解した後に重合するキャストリング法などがある。混練法は、微粉体の凝集を防ぎ、均一混合することが困難である。キャストリング法は、溶媒に溶解する高分子あるいは重合できる金属や金属

^{*1} 化学技術戦略推進機構

高松市林町 2217-43 (〒761-0301)

Japan Chemical Innovation Institute

2217-43 Hayashi, Takamatsu 761-0301, Japan

^{*2} 産業技術総合研究所

仙台市宮城野区苦竹 4-2-1 (〒983-8551)

Advanced Industrial Science and Technology

Nigatake 4-2-1, Miyagino-ku, Sendai 983-8551, Japan

^{*3} 産業技術総合研究所

つくば市東 1-1 (〒305-0046)

Advanced Industrial Science and Technology

Higashi 1-1, Tsukuba 305-0046, Japan

^{*4} 東北大学超臨界溶媒工学研究センター

仙台市青葉区荒巻青葉 07 (〒980-8579)

Reserch Center of Supercritical Fluid Technology, Tohoku University

Aoba 07, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-8579, Japan

2003. 3. 31 受理

酸化物の量に制限がある。また、高分子材料の表面へ金属粒子等をコーティングする方法として、無電解メッキ法、蒸着法、スパッタリング、溶射法などがあるが、いずれの方法においても、コーティング膜の密着強度、膜質の均一性などに課題がある。また、金属のイオンをガラスやプラスチックなどの固体内部に注入した後熱処理して金属粒子を形成するイオン注入法¹³⁾が光素子の創製の方法として研究されているが、平面の改質を主とするものがほとんどであり、微細な構造部分へ均一に粒子を分散させることは困難である。

従来技術に対して、超臨界流体を用いて固体の有機高分子材料に金属の粒子を注入する例として、J. J. Watkins らは、poly (4-methyl-1-pentene) に対して白金錯体を注入した後、水素還元を行い、十数 nm 径の Pt クラスター分散層を形成した^{14)~16)}。J. Rosolovsky らは、ポリイミドの薄膜表面に鏡面を形成するため、超臨界二酸化炭素を用いて銀錯体を注入後、熱処理を行っている。その結果、サンプル表面から数百 nm の深さに、数十 nm 径の銀のクラスター分散層が形成され、反射率が 60% 以上が達成され、注入条件の変化によって反射率を変化させることができた^{17), 18)}。N. Nazem らは、J. Rosolovsky らの方法と同様の方法で PEEK 樹脂に対して銀鏡面を形成した¹⁹⁾。既報の超臨界流体注入法の結果から、超臨界流体をプロセッシング媒体とする注入技術は、有機高分子材料の複合化や機能化の分野で様々な応用展開の可能性を有していると考えられる。特に、超臨界二酸化炭素は大気圧下では気体であり、溶解している成分との分離が容易で、効率よく回収できることから、廃棄物を限りなくゼロにすることが可能であり、環境負荷が少なく、安全性が高く、安価なプロセッシング媒体として用いることができる。

著者らは、この超臨界流体注入法の特徴を活用し、優れた特性を有する無機/有機高分子複合材料創製技術を確立することを目的として、超臨界流体による有機高分子材料と無機物質との複合化メカニズムの解明に関する研究を行ってきた²⁰⁾。本稿では、固体の有機高分子材料として市場が大きい汎用プラスチックについて、超臨界二酸化炭素を用いて様々な機能を有する銀粒子を分散するための制御因子とその影響について検討した。まず、銀錯体の分解および超臨界二酸化炭素による銀錯体の有機高分子材料内部への注入の可能性を調べ、続いて、注入された粒子の分散状態と二酸化炭素による高分子材料の可塑性効果との関係について検討した結果を報告する。

2. 実験

2.1 試薬および試料

プロセッシング媒体は、液化炭酸製の純度 99.992% の二酸化炭素を用いた。エントレーナは、和光純薬製の HPLC 用純度 99.7% のアセトンを用いた。固体の有機高分子材料は、市販の厚さ 1 mm のポリメチルメタアクリレート (PMMA)、ポリスチレン (PS)、およびポリエチレンテレフタレート (PET) を 15 mm×18 mm の矩形にカットして用いた。金属粒子形成のための金属前駆体は、Aldrich 製の 99% の銀錯体 (6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-dimethyl-3,5-octanedionate) silver を用いた (AgFOD と略)。

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

2.2 実験装置および実験方法

実験装置のフローを図 1 に示した。装置は AKICO 社製で、高圧ポンプ、圧力計、高圧セル、恒温槽、背圧弁から構成されている。高圧セルは、高圧セル内の流体の相変化と試料の状況を観察するため、高さ方向に上下二カ所の可視窓を取付けた。窓には、試薬の固着防止のために雲母板を取付けた。また、エントレーナを空気に接触させることなく、任意の圧力で高圧セル内に投入するために高圧シリンダーを取付けた。さらに、0.1 MPa/min の幅で減圧速度を自動で制御できる背圧弁を設置した。試料ホルダーは、高圧セル内で上下に昇降可能な構造にした。

実験の手順は次の通りである。始めに、固体有機高分子材料の試料片を試料ホルダーに固定し、所定量の AgFOD を攪拌子とともに高圧セル内に封入した。エントレーナとしてアセトンを添加する場合は、所定量をエントレーナシリンダーで高圧セル内に添加した。次に、二酸化炭素で高圧セル内の残存空気をパージした後、温度と圧力を調整した。所定の条件に到達した後、高圧セル内の攪拌を開始し、注入処理を行った。注入処理後、圧力一定で 25℃ に冷却した後 0.1 MPa/min の速度で減圧し、大気圧まで減圧した後試料片を取り出した。取り出した試料片は、表面の付着物を拭き取り室内で乾燥させた。最後に、得られた試料片を大気雰囲気オープン内で、160℃ で 2 h、熱分解することによって AgFOD を金属の銀に変換した。

2.3 分析方法

試料中の銀の化学形態は、X 線回折測定装置で分析した。装置はリガク製 RINT 2500 型の X 線回折測定装置を用い、管電圧 40 kV、管電流 200 mA、走査速度 5°/min の条件で分析した。また、粒子の分散状況を粒子の平均径と単位断面積あたりに占める粒子の総面積 (面積分率) とから評価するため、試料片の断面の透過電子顕微鏡写真を撮影した。装置は、日立製 H-7100 型透過電子顕微鏡を用い加速電圧 125 kV で観察した。得られた TEM 像から 500 個以上の粒子の粒径を計測し、平均径を求めた。各材料への二酸化炭素の収着量は、日本ベル社製 FMS-SCC 型の高圧熱重量示差熱分析計 (TG-DTA)²¹⁾ を用いて、48 時間、所定の温度と圧力の条件下で試料の重量増加量を測定することによって決定した。

Fig.2 X-ray diffraction profile of PMMA-infused Ag

3. 実験結果と考察

3.1 固体高分子材料に対する銀粒子の分散

各材料に対して、注入条件としてプロセッシング媒体を二酸化炭素のみ、温度 50℃、圧力 20 MPa の超臨界二酸化炭素下で 2 時間銀錯体の注入処理を行った後、160℃ で 2 h 熱処理した。銀の結晶相を X 線回折で同定した。AgFOD は、支差熱天秤 (TG-DTA) 測定を行った結果、140℃ 以上で分解による発熱ピークと重量減少が観察され、160℃ では熱分解反応が終結することが確認された。このことから、160℃ を熱分解温度とした。得られた PMMA 試料の X 線回折パターンを図 2 に示す。2θ が、38°, 44.3°, 64.5°, 77.5° 付近に、金属銀特有の回折ピーク (JCPDS No. 04-0783) が観測され、注入された銀錯体が金属の銀に還元されていることを確認した。同一条件で処理した PET と PS 試料についても同様の X 線回折パターンが認められた。

次に、各材料への銀粒子の分散状況を調べるため、超臨界二酸化炭素のみを用いて、50℃、20 MPa、2 h で注入処理した試料中の銀粒子の分散状況を観察した。PMMA、PS、PET の観察結果をそれぞれ図 3 の (a)、(b)、(c) に示した。いずれも表面から約 200 nm 以内の深さに銀粒子が高密度に分散し、200 nm より深い部分には銀粒子がほとんど形成されないことがわかった。また、注入量の多い表面近傍の層では銀粒子の径は大きく、注入量の少ない内部の銀粒子の径は小さいことがわかった。

3.2 有機高分子材料の可塑化と銀粒子の分散

有機高分子材料の超臨界二酸化炭素による可塑化の程度と銀粒子の分散性との関係を明らかにするため、各材料の超臨界二酸化炭素雰囲気における重量変化、すなわち二酸化炭素の収着量を 50℃、20 MPa の条件で測定した。PMMA の場合は、保持時間が 2 h で飽和のはほぼ 95% に達した後、徐々に重量増加し、48 時間後に飽和に達した。図 4 に材料が PMMA で保持時間が 4 h までの結果を示した。飽和収着量の 95% に達する時間は各高分子材料によって異なり、PMMA が 2 h、PS が 20 min、PET が 2 h であった。このときの二酸化炭素収着量は PMMA が 27.83 wt%、PS が 23.04 wt%、PET が 18.86 wt% であり、比率で示すと PMMA : PS : PET = 1.5 : 1.2 : 1 であった。

超臨界二酸化炭素に溶解している銀錯体が二酸化炭素によって可塑化、膨潤された材料中に二酸化炭素に伴って

(a) PMMA

(b) PS

(c) PET

Fig.3 TEM images of polymer sample-infused Ag particles at 30 MPa, 50℃ and infusion time of 2 h (a) PMMA, (b) PS, (c) PET

Fig.4 Time dependence of CO₂ sorption into PMMA at 50℃, 20 MPa

注入されると考えられることから、銀粒子の注入量は、材料への二酸化炭素収着量と銀錯体注入量とに相関すると推測できる。すなわち、銀粒子の注入量は超臨界二酸化炭素への銀錯体 (AgFOD) の溶解度と材料への二酸化炭素収着量から推察できるものと考えた。二酸化炭素の収着量を、 Q [g-CO₂/g-polymer]、二酸化炭素中に溶解している AgFOD の溶解度を C [mg/g-CO₂] とすると、材料中へ注入される AgFOD の量 W [mg/g-polymer] は Q と C の積に依存すると考えられる。

$$W \propto Q \times C \quad (1)$$

各高分子材料に対する AgFOD の注入量を比較する場合、温度、圧力、注入時間が同じであれば各材料に対して二酸化炭素に対する AgFOD の溶解度 (C) は同じであるが、各材料に対する二酸化炭素の収着量 (Q) が異なる。従って、AgFOD の注入量の差は、各材料の Q によって推定できる。

各高分子材料について、二酸化炭素収着量が飽和の 95% に達する時間での銀粒子の注入量を各試料断面の TEM 観察によって、単位面積あたりに占める銀微粒子の面積分率から比較した。その結果、PMMA : PS : PET = 1.7 : 1.5 : 1 であった。先の二酸化炭素収着量 (Q) の比 PMMA : PS : PET = 1.5 : 1.2 : 1 と比較して PMMA や PS への注入量が高くなった。実測値が推定値より多いのは、銀錯体分子が二酸化炭素分子に比べ大きく、材料内部での拡散速度が膨潤度によって異なることも一因と考えられ、実際には推定値に速度の項を考慮する必要があるものと考えられる。

3.3 操作条件による銀粒子の注入量変化

特定の高分子材料に対する銀の注入量は、注入時の温度、圧力、注入時間に起因する Q と C の変化に影響を受けると考えられる。各因子の影響について下記に示す。

温度と圧力による銀の注入量の変化を調べるため、PMMA に対する二酸化炭素の収着量を温度 35℃、50℃、70℃、圧力 10 MPa、20 MPa、30 MPa、48 h の条件で測定した。測定結果を図 5 に示した。収着量は、温度が一定であれば圧力上昇に伴って上昇した。これは、圧力上昇に伴い二酸化炭素の密度が上昇するため、PMMA に浸透する二酸化炭素の量が増加したためであると考えられる。また、圧力を一定にした場合は、温度が低いほど収着量が増加した。この場合も、温度が低いほど、二酸化炭素の密度が増加するため、PMMA に対する収着量が増加したと考えられる。

次に、AgFOD の超臨界二酸化炭素への溶解度を測定した。測定は Sato らの方法²²⁾に準じて行った。高压セル内部に AgFOD を仕込み、所定の温度と圧力に設定して二酸化炭素を流通して AgFOD と接触させ、二酸化炭素で AgFOD を抽出した。所定時間抽出した後、AgFOD の重量減少量 (mg) と、二酸化炭素の使用量 (L) を測定し、溶解度 (mg/L) を計算した。図 6 (a) に圧力 20 MPa 一定条件下での溶解度の温度依存性を示した。AgFOD の溶解度は 50℃ で最大となることがわかった。また、図 6 (b) に温度 35℃ 一定での溶解度の圧力依存性を示した。二酸化炭素の臨界温度近傍の 35℃ では、圧力上昇に伴い、臨界圧を超える付近で急激に溶解度が増大し、20 MPa 以上の高压では溶解度がほぼ一定になることがわかった。

図 5、6 のデータと、式 (1) から PMMA への AgFOD の収着量を推算した。圧力 20 MPa 一定での温度依存性を図 7 (a) に示した。圧力一定では、50℃ で最大値を示すことが推測できた。また、温度 35℃ 一定での圧力依存性を図 7 (b) に示した。温度が一定の条件では、圧力上昇に沿って収着量が増加することが推測できた。

図 7 の仮定を立証するため、PMMA に対して、圧力 20 MPa 一定で、25℃ から 70℃ まで温度を変化させて Ag-

Fig. 5 Sorption data of CO₂ into PMMA at 48 h

(a) Temperature dependence at 20 MPa

(b) Pressure dependence at 35°C

Fig. 6 Solubility of AgFOD in CO₂ (a) Temperature dependence at 20 MPa, (b) Pressure dependence at 35°C

FOD を注入して、銀粒子の分散状態を調べた。単位面積あたりに存在する銀粒子の面積分率を図 8 (a) に示した。銀の量は 50℃ で最大値を示し、図 7 (a) の推測と良く一致した。また、35℃ 一定で、圧力を 10 MPa から 30 MPa まで変化させて注入したサンプル中の銀の面積分率を測定した結果を図 8 (b) に示した。この場合も傾向が図 7 (b) と一致した。

次に、注入時間の影響を調べるため、PMMA に対して、圧力を 20 MPa、温度を 50℃ 一定にして注入時間を 0.5 h から 4 h まで変化して注入処理した。銀の注入量は、注入時間に起因する PMMA への二酸化炭素の収着量 Q に影響されることが考えられる。前述の図 4 に示すように、Q は 1 h までに急激に増加し、その後は緩やかに増加することがわかっている。二酸化炭素に伴って PMMA 内部に注入される銀の量の変化も Q の変化と同様になることが推測さ

(a) Temperature dependence at 20MPa

Fig. 7 Calculated amount of AgFOD in PMMA (a) Temperature dependence at 20 MPa, (b) Pressure dependence at 35°C

(a) Temperature dependence at 20MPa

(b) Pressure dependence at 35°C

Fig. 8 Measured amount of Ag in PMMA (a) Temperature dependence at 20 MPa, (b) Pressure dependence at 35°C

Fig. 9 Effect of infusion time on the ratio of cross-sectional area of Ag with that at 0.5 h for PMMA-infused Ag at 50°C, 20 MPa

(a) without entrainer

(b) with entrainer of 10mol% acetone

Fig. 10 TEM images of the cross section of PMMA-infused Ag at 35°C, 30 MPa and infusion time of 2 h (a) without entrainer, (b) with entrainer of 10 mol% acetone

れる。サンプルの断面から銀の注入量を測定した結果、図9に示す通り注入時間1 hまで急激に増加し、その後緩やかな増加を示した。

これらの結果から、PMMA 内部に形成された銀粒子の注入量の推移は、同一条件下でのPMMA に対する二酸化炭素の収着量と、二酸化炭素に対するAgFODの溶解度の変化から推測できることが確認された。

3.4 銀粒子の注入量に及ぼすエントレーナ添加効果

PMMA について、二酸化炭素に対するAgFODの溶解度を高め、銀粒子の注入量を向上させる目的で、AgFODの良溶媒であり、かつ、PMMAの可塑化を促進するアセトンをエントレーナとして添加した。35°C, 30 MPa, 2 hの条件下で、アセトン無添加の場合のTEM像を図10(a)

に、アセトン 10 mol% を添加した場合の TEM 像を図 10 (b) に示した。

二つの TEM 像から、表面から 500 nm までの深さ方向に対する Ag 粒子の平均径と、面積分率を測定した。両者を比較した結果、銀粒子の平均径と面積分率は、アセトンの添加によって増加することがわかった。また、アセトンの添加により約 200 nm より深い位置での銀粒子の平均径と面積分率が著しく増加した。粒子の径が増加したのは、エントレーナ効果によって二酸化炭素への AgFOD の溶解度が増し、母材内部に浸透する AgFOD が増加したためと推察される。また、母材内部に分散する銀粒子の数が増加したのはアセトンにより PMMA の可塑化が促進されたため、PMMA 内部で AgFOD がより拡散しやすくなったためであると考えられる。

次に、アセトンを添加して銀を注入したサンプルにおける、銀の注入量におよぼす実験条件の影響を調べた。分析の結果、絶対量はアセトンの添加により増加するものの、相対的な圧力一定条件での温度依存性、温度一定条件下での圧力依存性は、アセトン無添加の場合と同じであった。これは、二酸化炭素による高分子材料の可塑化度と二酸化炭素に対する AgFOD の溶解度の温度と圧力依存性が、アセトンの添加によって変化しないためであると推察される。

4. 結 論

本研究では、超臨界二酸化炭素をプロセッシング溶媒として用いることによって、PMMA、PS、および PET などの固体有機高分子材料に対して銀の粒子を分散し、銀粒子の注入量に及ぼす操作条件の影響の解明を試みた。検討の結果、温度、圧力、注入時間に起因する各高分子材料に対する二酸化炭素の溶解度と、二酸化炭素への銀の錯体の溶解度によって、銀粒子の注入量を制御することがわかった。これは、超臨界二酸化炭素に溶解した銀錯体が、二酸化炭素に同伴して有機高分子材料に浸透するため、実験条件の変化に伴う二酸化炭素の高分子材料への浸透量（収着量）と、銀錯体の溶解度に大きく依存するためであると考えられる。さらに、アセトンをエントレーナとして添加すると、銀粒子の注入量が著しく上昇した。これは、アセトンの添加により二酸化炭素の極性が向上して銀錯体の溶解度が向上する効果と、アセトンにより高分子材料の可塑化が促進され、二酸化炭素の収着量が著しく向上する効果が相乗的に作用したためであると考えられる。

謝 辞

本稿の発表の内容は、NEDO より委託された研究開発プロジェクト「超臨界流体利用環境負荷低減技術研究開発」に関する研究成果の一部である。また、試料の分析に関し、

多大なご協力をいただいた旭化成研究開発本部基盤技術研究所の中尾辰也氏、小西徳三氏、山口富男氏、および関係各位に心より感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) Cooper, A. I. : *J. Mater. Chem.*, **10**, 207 (2000)
- 2) Kazarian, S. G. : *Polym. Sci., Ser. C.*, **42**, 78 (2000)
- 3) Kirby, C. F. and McHugh, M. A. : *Chem. Rev.*, **99**, 565 (1999)
- 4) Lewis, T. B. and Nielsen, L. E. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 1449 (1970)
- 5) Alter, H. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 1525 (1965)
- 6) Nielsen, L. E. and BiingLin Lee, J. : *Composite Materials*, **6**, 136 (1972)
- 7) Leidner, J. and Woodhams, R. T. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 1639 (1974)
- 8) Wu, Y., Zhang, T., Zhang, Y., Zhang, H., Zhang, X. and Zhou, G. : *Nucl. Instr. and Meth. In Phys. Res., B* **173**, 292 (2001)
- 9) Nakano, N., Hasegawa, S. and Nakao, Y. : *SEN-I GAK-KAISHI*, **50**, 81 (1994)
- 10) Nakao, Y. : *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **826** (1993)
- 11) Hache, F., Ricard, D., Flytzanis, C. and Kreibig, U. : *Appl. Phys.*, **A 47**, 347 (1988)
- 12) Shahbazyan, T. V. and Perakis, I. E. : *Chem. Phys.*, **251**, 37 (2000)
- 13) Stepanov, A. L., Asdullin, S. N., Petukhov, V. Y., Osin, Y. N., Khaibullin, R. I and Khaibullin, I. B. : *Phil. Mag. B*, **80**, 23 (2000)
- 14) Watkins, J. J. and McCarthy, T. J. : *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **74**, 402 (1996)
- 15) Watkins, J. J. and McCarthy, T. J. : *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **73**, 158 (1995)
- 16) Watkins, J. J. and McCarthy, T. J. : *Chem. Mater.*, **7**, 1991 (1995)
- 17) Rosolovsky, J., Boggess, R. K., Rubira, A. F., Taylor, L. T., Stoakley, D. M. and St. Clair, A. K. : *J. Mater. Res.*, **12**, 11, 3127 (1997)
- 18) Boggess, R. K., Taylor, L. T., Stoakley, D. M. and St. Clair, A. K. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 1309 (1997)
- 19) Nazem, N., Taylor, L. T. and Rubira, A. F. : *J. Supercrit. Fluids*, **23**, 43 (2002)
- 20) Nakanishi, T. : *Kobunshi Ronbunshu*, **58**, 12, 710 (2001)
- 21) Hata, K. : *Kobunshi Ronbunshu*, **58**, 12, 714 (2001)
- 22) Sato, N., Ikushima, Y. and Goto, T. : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 1532 (1990)