

超臨界二酸化炭素によるポリ酢酸ビニルおよび ポリスチレン中からのベンゼンの抽出

佐々木正和, 滝島 繁樹, 舛岡 弘勝*

広島大学工学部化学工学教室, 724 東広島市西条町大字下見

(昭和 63 年 7 月 4 日受理)

超臨界二酸化炭素を抽剤とし, ポリ酢酸ビニルおよびポリスチレンの二種類のポリマー中からのベンゼンの分離実験を行い, 超臨界流体抽出法の適用性を検討した。従来から行われている代表的な分離法である真空ストリッピング法に比べて, 超臨界流体抽出法では, 比較的低い操作温度下で短時間に低濃度まで, ポリマー中よりベンゼンを除去することが可能であった。また, この抽出実験データを単純な物質移動モデルに基づいて整理したところ, ベンゼンの物質移動速度の増進の原因は, ポリマー中へ二酸化炭素が溶解し, ポリマー中のベンゼンの拡散係数が増大したことによるものであることがわかった。

1. 緒 言

近年, 超臨界流体を利用する研究が様々な分野で活発に行われている。ポリマー工業における超臨界流体抽出法の応用例として, Phasex 社の Krukoni^{1),2)}はポリマーや揮発性の低い油脂類の分画, ポリマーの粉碎, ポリマーの精製などを挙げている。また, Du Pont 社の Copelin³⁾はポリマー中からのオリゴマーの除去に関する特許を報告している。

ポリマー製造プロセスにおいて, 重合生成物中に残留するモノマーや溶剤等の不純物の分離工程は, 高付加価値ポリマーの製造や不純物の人体への毒性面等の観点から極めて重要である。現在, エクストルーダーを使用した真空ストリッピング法や窒素などの不活性ガスを使用した気流乾燥法などが代表的な分離法であるが, これらの分離法では, 分離操作の進行と共にポリマー中の不純物の濃度が低下し, これによってポリマーの粘度が増加し, 加えてポリマー中の不純物の拡散係数が極端に低下するため, 分離操作が困難となる場合が多い。このため, ポリマー中の不純物の拡散速度を促進する意味から通常は操作温度を上げる方法がとられるが, 熱的に不安定なポリマーに対しては製品が劣化する恐れがあるので, これは好ましくない。従って, このようなポリマーに対しては, 熱劣化の心配のない操作条件下で迅速な除去の可能性がある超臨界流体抽出法が有望であると思われる。

しかしながら, このような分離操作への超臨界流体抽出法の適用性の検討および抽出機構の解明はまだ不十分である。そこで, 本研究ではこれらの事項について考察を加えるために, モデル物質系として, 超臨界二酸化炭素を抽剤とし, ポリマーをポリ酢酸ビニルおよびポリスチレン, 不純物をベンゼンとして抽出実験を行った。

2. 実 験

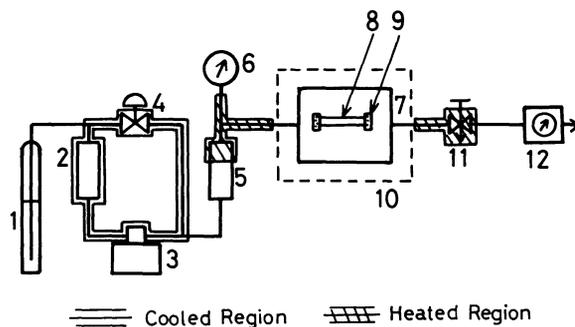
2.1 実験装置および実験方法

超臨界流体抽出実験装置の概略図を Fig. 1 に示す。実験装

置は主に, 1) 試料ガス加圧部, 2) 高圧抽出部, 3) 二酸化炭素流量の制御および測定部から構成されている。

実験は次のように行った。まず, 試料ポリマーを薄い円板状に成型した。これは後の解析を容易にするためである。その後, ベンゼンを試料ポリマー中へ収着させ, ベンゼン濃度および, 形状が既知の試料ポリマー 8 を抽出セル 7 内に取り付けた。

次に二酸化炭素シリンダー 1 から供給された二酸化炭素を, 高圧ポンプ 3 (Milton Roy Company 製 model NSI-33 R) で加圧し, 背圧調整器 4 (Tescom Corp. 製 model 26-1765-24-065) で操作圧力に調整した。その後, 加熱し, 超臨界状態に到達した二酸化炭素を高圧抽出セル 7 に導入し, 試料ポリマーと接触させ, 試料中からベンゼンを抽出した。高圧抽出セルは空気恒温槽 10 (タバイ エスベック(株)製 model LC-112) または水恒温槽 10 (ヤマト科学(株)製 model BK-43) により操作温度に保った。二酸化炭素流量は流量調整バルブ 11 で調整し, ガスメータ 12 で測定した。抽出操作の



- | | |
|--|----------------------------|
| 1. CO ₂ Cylinder | 7. Extraction Cell |
| 2. Liquefied CO ₂ Reservoir | 8. Sample Polymer |
| 3. CO ₂ Pump | 9. Support Ring |
| 4. Back Pressure Regulator | 10. Thermostatic Bath |
| 5. Buffer Tank | 11. Needle Valve |
| 6. Pressure Gauge | 12. Integrating Flow Meter |

Fig. 1 Schematic Diagram of Supercritical Fluid Extraction Apparatus

* 連絡先

Table 1 Operating Conditions used in this Supercritical Fluid Extraction Experiments

	PVAc	PS
Temperature [K]	300~373	313~373
Pressure [MPa]	7.95, 14.8	7.95, 14.8
Flow Rate of CO ₂ [l(STP)/min]	0~5.32	0~3.05
Initial Concentration of Benzene in Polymer [mass%]	2.16~22.46	13.01, 17.45
Thickness of Sample [mm]	1.0~2.3	0.50, 1.20
Mass of Sample [g]	0.10~0.40	0.070~0.20

終了後、高圧抽出セル内から二酸化炭素を排気した後、高圧抽出セルを解体し、試料ポリマーを分析のために採取した。

高圧抽出セルはステンレス鋼製で、内容積 14 ml または 100 ml のものを使用した。温度依存性および圧力依存性の測定実験では、内容積 100 ml の抽出セルを使用し、試料ポリマーの一方の面を金属板に圧着し、他方の面のみを超臨界流体相に暴露した。これ以外の抽出実験では、内容積 14 ml の抽出セルを用いた。このセルは物質移動モデルを用いて実験データの整理を行う際、その理論的な取扱いを容易にするために使用した磁気誘導式かくはん器を備えている。さらに試料ポリマーの円周に真ちゅう製の支持リングを密着させた。この支持リングは試料ポリマーの円周方向へのベンゼンの物質移動を実質的に阻害し、厚さ方向の物質移動に限定するために用いた。

抽出前後の試料ポリマー中に含まれるベンゼン濃度は、試料ポリマーをトルエンに溶かし、水素炎イオン化検出器を備えたガスクロマトグラフ ((株)鳥津製作所製 GC-4 BPTF) を用いて内部標準法により決定した。

本研究で行った超臨界流体抽出実験における主な操作条件を Table 1 に示した。操作条件の内、ポリマー中のベンゼンの初期濃度については、重合法やポリマーと不純物の組合せによって実際の不純物濃度はかなり広い範囲に渡っていること、脱揮プロセスのどの段階においても超臨界流体抽出法の適用性の検討ができるようにすること等を考慮して、表の様に設定した。

2・2 試薬類

ポリ酢酸ビニルは Aldrich Chemical Company Inc. 製 ($T_g = 303$ K, $\bar{M}_v = 1.58 \times 10^5$) のものを、またポリスチレンは General Science Corp. 製 ($T_g = 373$ K, $\bar{M}_v = 2.18 \times 10^5$) のものを、ベンゼンは片山化学工業(株)製の特級試薬(純度 99.5% 以上)を、トルエンは片山化学工業(株)製の吸光スペクトル分析用試薬(純度 99.5% 以上)を使用した。

3. 実験結果と考察

3・1 真空ストリッピング法による除去実験結果との比較

本研究で行う超臨界流体抽出実験との比較のために、従来から行われている真空ストリッピング法による除去実験をベンゼン+ポリ酢酸ビニル系について行った。Fig. 2 に時間を 60

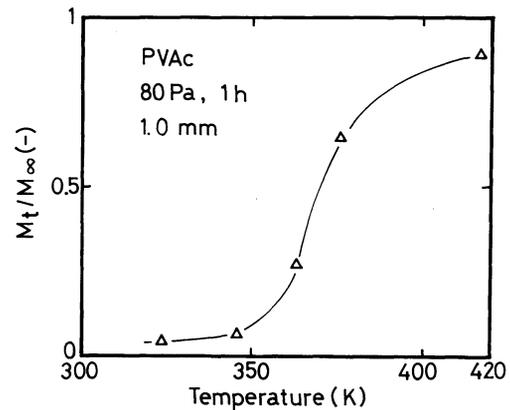
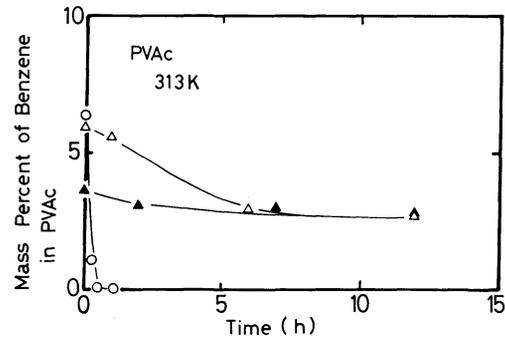


Fig. 2 Temperature Dependence in Vacuum Stripping Experiments



Thickness 1.0 mm

- △: Vacuum Stripping at 80 Pa and $Co=5.96$ mass%
- ▲: Vacuum Stripping at 80 Pa and $Co=3.66$ mass%
- : Supercritical Fluid Extraction at 7.95 MPa and $Co=6.37$ mass%

Fig. 3 Comparison of Vacuum Stripping Experiments with Supercritical Fluid Experiments at 313 K

min と固定し、操作温度を変えて行った真空ストリッピング法による除去実験結果を示す。実験に使用した試料ポリマーの膜厚は 1.0 mm、操作圧力は 80 Pa である。本図より、真空ストリッピング法では約 353 K 以上になると抽出率が急激に上昇していることがわかる。これはポリ酢酸ビニルが 353 K 近傍で溶融し、ポリ酢酸ビニル中のベンゼンの拡散速度が増すためであると考えられる。しかしながら、346 K では抽出率は 6.93%、324 K では 4.98% と、操作温度がポリ酢酸ビニルのガラス転移温度 (303 K) 近傍に下がると抽出率は急激に低下した。

そこでポリマーの熱劣化はほとんど無いが、真空ストリッピング法では抽出速度が非常に小さくなるポリマーのガラス転移点に近い温度下で真空ストリッピング法と超臨界流体抽出法による除去実験を行い、これらの実験結果を比較した。Fig. 3 に操作温度を 313 K とした真空ストリッピング法と超臨界流体抽出法による実験結果の経時変化を示す。超臨界流体抽出法による抽出実験の操作圧力は 7.95 MPa である。また、試料ポリマーの膜厚は双方とも 1.0 mm である。真空ストリッ

ング法では、超臨界流体抽出法に比べて長時間の操作を行ってもベンゼンの残存濃度は余り低下せず、12 h 後においても約 3 mass% であった。これに対して超臨界流体抽出法では、70 min 後において残存濃度は 0.056 mass% となった。

以上の結果より、超臨界流体抽出法では、真空ストリッピング法に比べて、ポリマーの熱劣化の恐れのない室温に近い操作温度下で短時間にしかも低濃度までポリ酢酸ビニル中からベンゼンを除去することが可能であることがわかった。

3・2 抽出実験結果への二酸化炭素流量の影響

Fig. 4 にポリ酢酸ビニル系について、313 K, 7.95 MPa で抽出時間を 60 min と固定し二酸化炭素流量を変えて行った実験結果を示す。試料ポリマーの膜厚は 2.20 mm である。また、内容積が 14 ml と 100 ml の二種類の抽出セルを使用した。本図より本実験の操作条件下では、抽出実験結果への二酸化炭素の流量の影響は小さいことがわかる。つまり、ベンゼンの物質移動抵抗をポリマー相と超臨界流体相の二つに分離して考えると、本実験の操作条件においてベンゼンの物質移動はポ

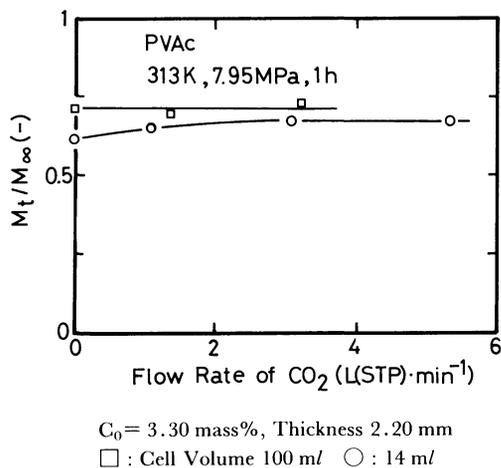


Fig. 4 Flow Rate Dependence in Supercritical Fluid Extraction of Benzene from Poly(vinyl acetate) at 313 K and 7.95 MPa

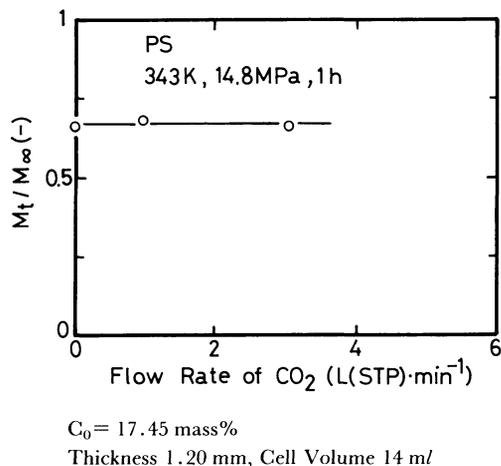


Fig. 5 Flow Rate Dependence in Supercritical Fluid Extraction of Benzene from Polystyrene at 343 K and 14.8 MPa

リマー相支配であると考えられる。

また、ポリスチレン系について 343 K, 14.8 MPa, 60 min において同様の実験を行った結果を Fig. 5 に示す。使用した抽出セルの内容積は 14 ml, 試料ポリマーの膜厚は 1.20 mm である。本図よりポリスチレン系においてもポリ酢酸ビニル系の抽出実験結果と同様の傾向がみられた。

次節以降に示した抽出実験は、二酸化炭素流量の依存性のない流量条件で行った。

3・3 初期濃度および膜厚の影響

313 K, 7.95 MPa におけるポリ酢酸ビニル系について初期濃度および膜厚の影響を調べた。Fig. 6 に膜厚が 1 mm 前後で初期濃度が大きく異なる場合の抽出実験結果を示した。Fig. 6-(a) および (b) より約 1 h の操作でベンゼンはほぼ全量抽出されている。特に Fig. 6-(b) のように抽出率で整理した場合、膜厚が異なるために多少ばらつきがみられるが、初期濃度が異なっても抽出率曲線には大きな差異は認められず、本研究の操作条件下では初期濃度の抽出率への影響はほとんど無いものと思われる。

次に、313 K, 7.95 MPa において抽出時間を 55 min と固定して膜厚を変えて行った抽出実験結果を Fig. 7 に示す。試料

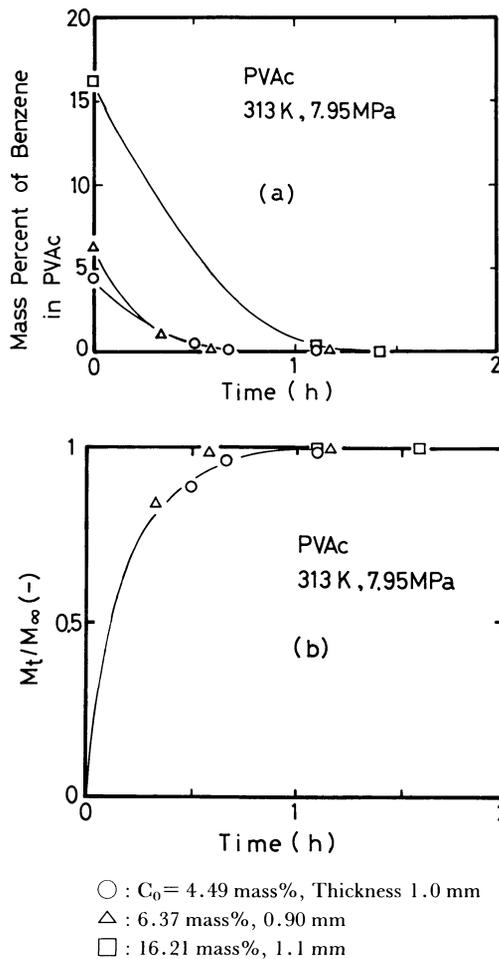


Fig. 6 Initial Concentration Dependence in Supercritical Fluid Extraction of Benzene from Poly(vinyl acetate) at 313 K and 7.95 MPa

ンの拡散ジャンプの頻度が増加し、ベンゼンの拡散係数は増加するものと思われる。¹¹⁾つまり、ポリマー中からのベンゼンの除去においてポリマー中への二酸化炭素の溶解度と二酸化炭素の溶解速度(拡散係数)が重要な因子になる。

Fig. 9 に示されているように、明らかにポリ酢酸ビニル系の方がポリスチレン系に比べて抽出速度が速いという結果が得られたが、これについて以上の観点から考察を加えてみる。

著者ら⁶⁾は Koros ら^{7),8)}の溶解度測定装置と同様の圧力降下法に基づく溶解度測定装置を用いてポリ酢酸ビニル中への二酸化炭素の溶解度の測定を行った。これによると 313.2 K, 6.885 MPa においてポリ酢酸ビニル中へ二酸化炭素の溶解度は 27.87 mass% に達する。ポリスチレン系については, Sada ら⁹⁾がこれも圧力降下法で, 3 MPa までの溶解度の測定を行っている。両ポリマー中への二酸化炭素の溶解度を比較すると, 313.2 K, 2.65 MPa においてポリスチレン中への溶解度は 3.83 mass% であるのに対して, ポリ酢酸ビニル中への溶解度は 9.31 mass% となり, ポリ酢酸ビニル中へはポリスチレン中に比べて二倍以上溶解すると考えられる。

次にポリマー中への二酸化炭素の溶解速度の目安として, ポリマーのガラス転移温度 T_g に着目する。 T_g はポリ酢酸ビニルが 303 K であるのに対してポリスチレンは 373 K である。一般に, T_g が低い方が, 同一の抽出温度でポリマーのセグメントの運動が活発であり, このため二酸化炭素の溶解速度も大きくなると推定される。¹²⁾

従ってポリ酢酸ビニルとポリスチレンではポリマー中への二酸化炭素の溶解度と溶解速度の違いのため, ポリ酢酸ビニル中のベンゼンの物質移動抵抗はポリスチレン中のそれに比べて小さく, これが抽出速度の違いとして実験結果に現れたものと考えられる。

4.2 単純な物質移動モデルによる実験データの相関

前節では超臨界二酸化炭素の溶解に伴うベンゼンの物質移動の増進効果を定性的に説明したが, 本節では単純な物質移動モデルを用いて抽出実験結果を整理し, 超臨界二酸化炭素が溶解したポリマー中のベンゼンの見かけの拡散係数を算出し, 超臨界二酸化炭素によるベンゼンの物質移動の増進効果を定量的に明らかにしたい。物質移動モデルの作成に際して使用した仮定を以下に示す。

仮定

1. ポリマー相におけるベンゼンの拡散については Fick 型の拡散方程式が成立する。
2. ポリマー相におけるベンゼンの拡散は試料の厚さ方向のみである。

¹¹⁾ Kuss ら⁹⁾は, 臨界点近傍の二酸化炭素がスクアラン中へ溶解した場合, スクアランの粘度が急激に低下することを報告した。これより, 高粘稠物質中へ超臨界流体が大量に溶解した場合, 高粘稠物質内の拡散速度が向上することが推察される。

¹²⁾ Lundberg ら¹⁰⁾はポリスチレン中における超臨界メタンの拡散係数がポリスチレンのガラス転移温度近傍で急激に変化することを報告しており, ゴムまたは溶融状態のポリマーに比べて, ガラス状態のポリマー中における超臨界流体の拡散係数は非常に小さい値となることが推定される。

3. 気相の物質移動抵抗は無視できる。
4. ポリマー相内のベンゼンの物質移動はベンゼン + (二酸化炭素が飽和状態まで溶解し, “変質した”ポリマー) 系という擬二成分系の拡散現象として扱うことができる。
5. ポリマー中のベンゼンの拡散係数は一定とする。
6. ポリマー中への二酸化炭素の溶解に伴う試料の膜厚の変化は無視する。
7. ポリマー相表面のベンゼンの濃度は常に零である。

基礎式としては Eq. (1) に示した非定常拡散方程式を用いた。

初期および境界条件は Eqs. (2) ~ (4) に示した。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1)$$

初期条件

$$C = C_0 \quad \text{at } -l \leq x \leq +l, \quad t = 0 \quad (2)$$

境界条件

$$C = 0 \quad \text{at } x = \pm l, \quad t > 0 \quad (3)$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad \text{at } x = 0, \quad t > 0 \quad (4)$$

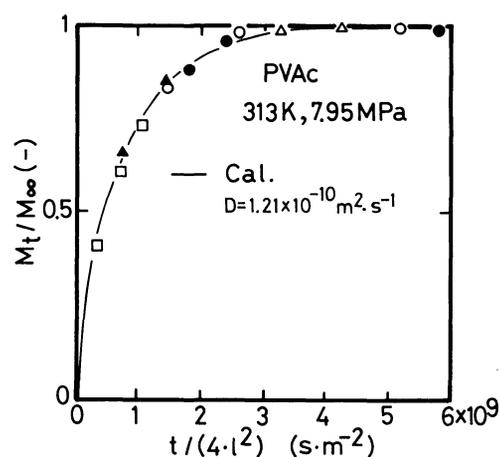
ここで, $C, D, 2l, t, x, C_0$ は, それぞれポリマー中のベンゼン濃度, ポリマー中のベンゼンの拡散係数, 試料ポリマーの膜厚, 時間, ポリマー中の位置変数, 抽出前の試料ポリマー中に含まれるベンゼン濃度である。

以上に示した初期条件および境界条件における拡散方程式の解は Crank¹¹⁾が次式のように与えている。

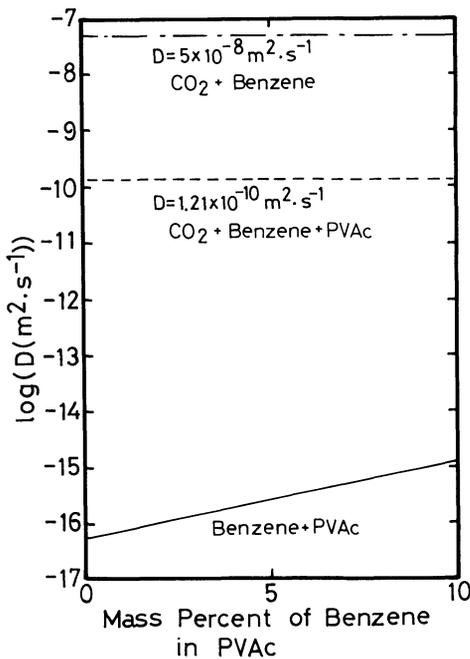
$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp \left\{ - (2n+1)^2 \pi^2 \frac{Dt}{4l^2} \right\} \quad (5)$$

ここで, M_t, M_∞ は, それぞれ時間 $t = t, t = \infty$ におけるベンゼンの抽出量である。

本研究では上式を用いて, 非線形最小自乗法により実験値か



○ : $C_0 = 6.37$ mass%, Thickness 0.90 mm
● : 4.49 mass%, 1.00 mm △ : 16.21 mass%, 1.10 mm
▲ : 3.30 mass%, 2.30 mm □ : 3.65 mass%, 2.30 mm
Fig. 10 Correlation of Experimental Results of Benzene + Poly(vinyl acetate) System with the Simple Mass Transfer Model



--- : Swaid et al.; CO₂ + Benzene at 313 K and 8 MPa
 ---- : This work ; CO₂ + Benzene + PVAc at 313 K and 7.95 MPa
 — : Kokes et al.; Benzene + PVAc at 313 K and Atmospheric Pressure

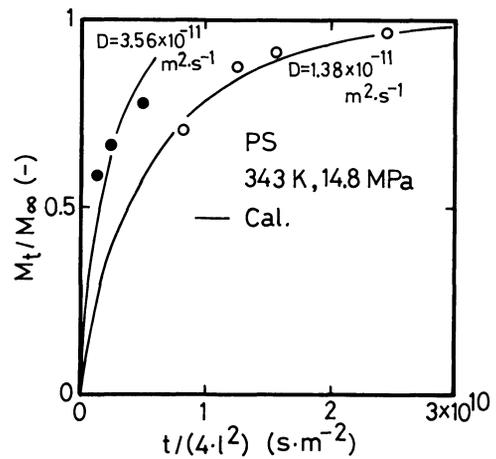
Fig. 11 Comparison between Experimental and Calculated Diffusion Coefficients of Benzene in Poly(vinyl acetate) and Supercritical Carbon Dioxide

ら拡散係数を求めた。

Fig. 10 に、313 K、7.95 MPa におけるベンゼン+ポリ酢酸ビニル系の抽出実験値の相関結果を示す。若干のばらつきが認められるが、比較的良好な相関が可能であった。この計算により得られた超臨界二酸化炭素を溶解したポリ酢酸ビニル中のベンゼンの拡散係数は $1.21 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ であった。

Fig. 11 に上述した超臨界二酸化炭素を溶解したポリ酢酸ビニル中のベンゼンの拡散係数と、Swaid ら¹²⁾による超臨界二酸化炭素中のベンゼンの拡散係数の実験値 ($5 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) および Kokes ら¹³⁾による超臨界二酸化炭素を含まない純ポリ酢酸ビニル中のベンゼンの拡散係数の実験値を示した。本図よりここで算出した超臨界二酸化炭素を溶解したポリ酢酸ビニル中のベンゼンの拡散係数は、超臨界二酸化炭素中のベンゼンの拡散係数と、二酸化炭素を含まないポリ酢酸ビニル中のベンゼンの拡散係数の中間的な値をとることがわかった。つまり、ポリマー中に超臨界二酸化炭素が溶解し、ベンゼンの拡散が促進されたため、二酸化炭素を含まない場合に比べて、拡散係数が 10^6 以上大きくなること示された。

また、ベンゼン+ポリスチレン系の抽出実験値の 343 K、14.8 MPa における相関結果を Fig. 12 に示す。膜厚が 0.5 mm で初期濃度 13.01 mass% の試料ポリマー A と、膜厚 1.20 mm、初期濃度 17.45 mass% の試料ポリマー B の二種類の試料についての抽出実験値について相関を行ったところ、



○ : Sample A C₀ = 13.01 mass%, Thickness 0.50 mm
 ● : Sample B 17.45 mass%, 1.20 mm

Fig. 12 Correlation of Experimental Results of Benzene + Polystyrene System with the Simple Mass Transfer Model

個々の試料についての抽出実験値の相関は可能であるが、試料 A についての拡散係数の計算値は $1.38 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ であるのに対して、試料 B では $3.56 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ となり、試料 A についての拡散係数が B に比べて若干小さくなった。これは、ポリ酢酸ビニル系では物質移動モデルに比較的近い現象が生じているのに対して、ポリスチレン系ではモデルと著しく異なる現象が生じているためではないかと考えている。

即ち、ここで検討したモデルでは、計算を簡単にするために、ポリマー中への二酸化炭素の溶解がポリマーの内部まで瞬時に飽和溶解量に達すると仮定したが、実際には二酸化炭素はポリマー膜表面から徐々に内部に溶解・拡散している。従って、実際の物質移動現象では、二酸化炭素が溶解した表面付近では、ベンゼンの拡散係数は大きくなっているが、二酸化炭素の溶解がそれほど進行していない内部においてはベンゼンの拡散係数は小さいままと推定される。ポリスチレン系では、二酸化炭素の溶解量が少なく溶解速度も遅いため試料の表面と内部で拡散係数が著しく異なっていたと推察される。

一方、ポリ酢酸ビニル系では、前節で述べたようにポリ酢酸ビニルは抽出温度において比較的軟化しており、このため、二酸化炭素が試料の内部まで比較的迅速に溶解し、試料の表面部分と内部におけるベンゼンの拡散係数の差が比較的小さくなったと考えられる。

本研究で検討した物質移動モデルの改良のためには、ポリマー中への二酸化炭素の溶解度および拡散係数を考慮に入れること、および超臨界二酸化炭素+ベンゼン+ポリマー系の相平衡データからポリマー相表面のベンゼン濃度を求め、これを境界条件に使用する必要があると思われる。また、物質移動モデルで試料ポリマーの膜厚は全く変化しないと仮定したが、ベンゼンの抽出および二酸化炭素の溶解に伴う試料ポリマーの膜厚の経時変化は、厳密な整理を行う上で重要な因子であると思われる。本研究では単純な物質移動モデルを用いて抽出実験値から見かけの拡散係数を求めたが、近年、ポリマーの自由体積の

変化から、ポリマー中の揮発性物質の拡散係数の相関を行う自由体積理論が盛んに議論されている。^{14)~17)}この自由体積理論を用いて、膜厚の経時変化を自由体積の変化から見積り、二酸化炭素の溶解に伴うベンゼンの物質移動の増進効果を推算して、実験結果と比較することも今後の課題として興味深いことである。

5. 結 言

超臨界二酸化炭素を用いて2種類のポリマー（ポリ酢酸ビニル、ポリスチレン）中からのベンゼンの抽出実験を行い以下の結論を得た。

(1) 超臨界流体抽出法では真空ストリッピング法に比べて比較的低い操作温度下で短時間にしかも低濃度までベンゼンを除去することができた。

(2) 本研究で行った実験範囲ではベンゼンの抽出速度の律速段階はポリマー相内のベンゼンの拡散にあった。

(3) 単純な物質移動モデルを用いて、抽出実験データの整理を試みた結果、超臨界二酸化炭素を溶解したポリマー中のベンゼンの拡散係数は二酸化炭素を含まない場合に比べて大きく増加することがわかった。

(4) 従来から超臨界流体抽出法の有効性は超臨界流体相における輸送物性と平衡物性の特異性が強調されてきたが、本系の場合にはポリマー相中の物質移動抵抗が超臨界流体の溶解により劇的に減少するため、特にポリマー相における両物性が重要であることがわかった。この超臨界流体の溶解に伴う物質移動速度の促進効果は、ポリマー系だけに限らず、他の粘稠な物質を対象とする超臨界流体抽出による分離操作においても有効ではないかと思われる。

終わりに、本研究では旭硝子工業技術奨励会およびサタケ技術振興財団の援助を受けた。また、実験に際して立野一之氏ならびに広藤克彦氏、堀野己代樹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

C : mass fraction of benzene in polymer	[—]
C_0 : initial mass fraction of benzene in polymer	[—]
D : diffusion coefficient of benzene in polymer	[$m^2 \cdot s^{-1}$]
l : a half of sample thickness	[mm]
M_t : total amount of diffusing benzene which has extracted	[g]

from sample polymer at time t	[g]
M_∞ : total amount of diffusing benzene which has extracted from sample polymer after infinite time, equals to initial content of benzene in the sample polymer	[g]
t : time	[s]
x : position variable inside the sample film	[m]

References

- 1) Krukoni, V. J., *Polymer News*, **11**, 7 (1985).
- 2) McHugh, M. A., Krukoni, V. J., "Supercritical Fluid Extraction-Principles and Practice", (1986), Butterworths.
- 3) Copelin, H. B., U. S. Patent 4, 306, 058 (1981).
- 4) DiBenedetto, A. T., *J. Poly. Sci., A*, **1**, 3459 (1963).
- 5) Kuss, E., Golly, H., *Ber. Bunsenges. Phy. Chem.*, **76**, 131 (1972).
- 6) Takishima, S., Tatsuno, K., Nakamura, K., Sasaki, S., Masuoka, H., Preprint of Hiroshima Meeting of the Society of Chemical Engineers, Japan (化学工学協会広島大会講演要旨集), (1988).
- 7) Koros, W. J., Ph. D. Thesis, University of Texas at Austin (1977).
- 8) Koros, W. J., Paul, D. R., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **16**, 1947 (1978).
- 9) Sada, E., Kumazawa, H., Yakushiji, H., Bamba, Y., Sakata, K., Wang, S. T., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 433 (1987).
- 10) Lundberg, J. L., Wilk, M. B., Huyett, M. J., *J. Poly. Sci.*, **57**, 275 (1962).
- 11) Crank, J., "The Mathematics of Diffusion", 2nd. ed., 49 (1975), Clarendon Press.
- 12) Swaid, J., Schneider, G. M., *Ber. Bunsenges. Phy. Chem.*, **83**, 969 (1979).
- 13) Kokes, R. J., Long, F. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6142 (1953).
- 14) Vrentas, J. S., Duda, J. L., *AIChE J.*, **25**, 1 (1979).
- 15) Stern, S. A., Kulkarni, S., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **21**, 467 (1983).
- 16) Stern, S. A., Mauze, G. R., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **21**, 1275 (1983).
- 17) Sada, E., Kumazawa, H., Yoshio, Y., Wang, S. T., Xu, P., *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **26**, 1035 (1988).

Summary

Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Benzene in Poly(vinyl acetate) and Polystyrene

Masakazu SASAKI, Shigeki TAKISHIMA, and Hirokatsu MASUOKA

Faculty of Engineering, Hiroshima University,
Shitami, Saijo-cho, Higashi-Hiroshima 724

In order to test the applicability of the supercritical fluid extraction technique to the separation of impurities in polymers, separation of benzene from two polymers of poly(vinyl acetate) and polystyrene was carried out using supercritical carbon dioxide.

Figure 1 shows a schematic diagram of the supercritical fluid extraction apparatus. It consists of the following sections: (1) compression of carbon dioxide, (2) extraction, and (3) control and measurement of carbon dioxide flow rates. A sample polymer disk of known dimensions which had dissolved a known quantity of benzene, was placed in the extraction cell. The concentration of benzene in the sample polymer before and after extraction was determined using a gas chromatograph. **Table 1** gives the conditions used in the experiments.

Vacuum stripping (a conventional separation method) was performed along with the supercritical fluid extraction method for the benzene+poly(vinyl acetate) system. It appeared that the supercritical fluid extraction method was able at near room temperature to remove benzene more rapidly and to lower concentrations than vacuum stripping, as shown in **Figures 2 and 3**.

The flow rate of carbon dioxide had but slight influence, under the conditions used, on the experimental results. Hence, if the mass transfer resistance of benzene is separated into two parts, i.e., one in polymer phase and the other in the supercritical carbon dioxide phase, it is evident that the mass transfer of benzene is controlled by the polymer phase (**Figs. 4,5**).

Extraction experiments were carried out varying initial concentration of benzene in poly(vinyl acetate); the results seemed but little affected by varying the initial concentration (**Fig. 6**).

Extraction experiments were also carried out with

samples of different thicknesses in the poly(vinyl acetate) system. After 55 minutes the yield of extraction increased up to 99.8% at 313 K and 7.95 MPa when the sample thickness was 0.5 mm. However, the yield decreased with increasing sample thickness (**Figs. 7,8**).

The experimental results after 1 h at temperature range of 300~373 K and pressures of 7.95 MPa and 14.8 MPa are shown in **Figure 9**. The rate of extraction of poly(vinyl acetate) system was much greater than that of the polystyrene system. As for the effect of pressure, extraction at 14.8 MPa could be performed with a greater rate than at 7.95 MPa; on the other hand, the effect of temperature seemed rather complex. Yields of extraction of the poly(vinyl acetate) system at 7.95 MPa and 14.8 MPa increased with increasing temperature. The experimental results of the polystyrene system at 14.8 MPa showed a tendency similar to that of the poly(vinyl acetate) system. However, the experimental results of the polystyrene system exhibited a minimum at 343 K and at 7.95 MPa.

The diffusion coefficient of benzene in polymers in the presence of supercritical carbon dioxide was evaluated from the experimental data by using a simple mass transfer model (**Figs. 10,12**). The calculated diffusion coefficient of benzene in poly(vinyl acetate) was found to be about midway between the value in supercritical carbon dioxide and that in poly(vinyl acetate) in the absence of supercritical carbon dioxide (**Fig. 11**). The calculated diffusion coefficient was more than 6 orders larger than that in poly(vinyl acetate) in the absence of supercritical carbon dioxide. This was the consequence of dissolution of supercritical carbon dioxide into the polymer.

Keywords

Benzene, Carbon dioxide, Diffusion, Mass transfer, Polymer, Supercritical fluid extraction