

あいた ただひろ さとう しみお

(山形大・工) ○會田忠弘*・佐藤志美雄

1. 緒言

ポリマーの熱分解方法として、沸点が高く、熱的に安定な溶剤中にポリマーを溶解あるいは分散させて熱分解を行う方法について検討した。このような熱分解法では反応制御が容易になり条件次第では連続操作も可能になるものと予想されるが、超臨界流体を用いた場合以外については溶剤を用いた熱分解法はあまり検討されてはいないようである。本研究ではスチレン系のポリマーについて、種々の溶剤を用いて分解を行い、ポリマーの分解特性に及ぼす溶剤の影響を検討した。

2. 実験方法

2.1 使用ポリマー及び溶剤

試料ポリマーにはポリスチレン (PS) とポリ- α -メチルスチレン (P- α -MS) を用いた。これらは、それぞれのモノマーからラジカル及びカチオン重合により合成した。それぞれのポリマーの重量平均分子量は32000及び50000である。溶剤には主として石炭液化の分野においてモデル溶剤として用いられているテトラリン、デカリン、1-メチルナフタレン及びフェノールを用い、さらに反応機構を検討する目的で9,10-ジヒドロアントラセン、トリフェニルメタン、ジフェニルアミン、2-ナフトールも使用した。

2.2 熱分解方法

反応器には内容積100mlの磁気攪拌式オートクレーブを用い、これにポリマー2g、溶剤20gを仕込んだ。反応器内を窒素で2MPaに加圧後、6.7°C/minで昇温し、所定温度で1h保持した後、急冷した。

2.3 分析方法

分解後の試料溶液に含まれる残存ポリマーについてはUV検出器付ゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) を用いて分析し、分子量分布、平均分子量及び転化率を求めた。転化率は、原料ポリマーと分解後のポリマーの分子量1000以上のGPC曲線の面積より以下の式で算出した。

$$\text{転化率} = \frac{(\text{原料の面積} - \text{分解後の面積})}{\text{原料の面積}}$$

$$\text{転化率} = \frac{(\text{原料の面積} - \text{分解後の面積})}{\text{原料の面積}} \quad (1)$$

原料の面積

また、揮発性生成物については、ガスクロマトグラフ (GC) を用いて分析した。

3. 結果及び考察

Fig.1はテトラリンを溶剤に用いてPSを分解した時のGPC曲線を示したものである。反応温度の上昇とともにポリマーに対応する高分子量成分の減少と低分子量成分の増加が見られ、解重合型分解が進行していることがわかる。また、同様の分解挙動はP- α -MSについても見られた。Fig.2はPS、P- α -MSそれぞれについて、GPC曲線から(1)式を用いて転化率を算出し、反応温度に対してプロットしたものである。P- α -MSは250°C、PSについては350°C付近から分解が始まっていることがわかる。これらの値は溶剤を用いない通常の熱分解について報告されている値と

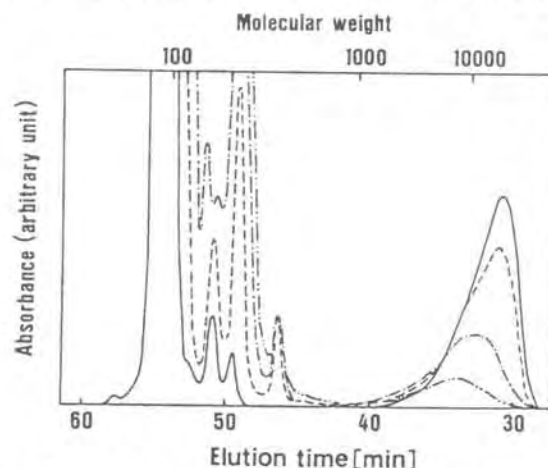


Fig.1 Change in GPC curves for degradation products of PS in tetralin with temperature. — feed PS (peaks around Mw=100, solvent peak); --- 350°C; - - - 400°C; ···· 450°C.

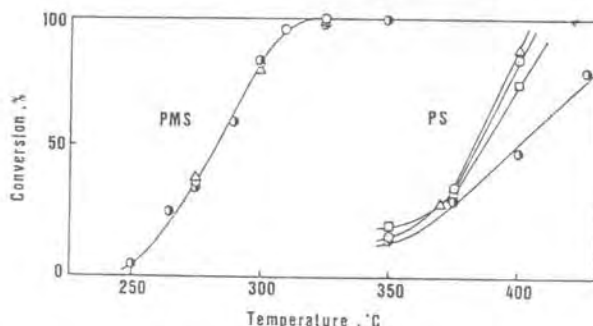


Fig.2 Temperature dependence of PS and P- α -MS conversion in Various solvents; ●: tetralin, □: decalin, ○: 1-methylnaphthalene, △: phenol.

*〒992-0038 米沢市城南4-3-16

TEL : 0238-26-3146 FAX : 0238-26-3414

E-mail: tj117@dipfr.dip.yz.yamagata-u.ac.jp

ほぼ一致し、溶剤は分解開始過程には影響を及ぼしていないものと考えられる。一方、転化率については、P- α -MSでは溶剤の影響が見られないのに対し、PSでは溶剤の種類により大きく異なることがわかる。また、PSの溶剤存在下での熱分解ではさらに2種類の分解挙動が見られた。Fig.3にはその典型的な例としてテトラリンとフェノールを用いた場合のGPC曲線を示した。テトラリンを用いた場合には分解の進行とともに分子量は大きくは変化せずにその量のみが減少しているのに対し、フェノールを用いた場合には低分子量側への大きなシフトが見られる。このような溶剤の種類による分解挙動の違いを比較する目的で、分解後のPSの重量平均分子量(Mw)を転化率に対してプロットした(Fig.4)。Fig.4よりテトラリン、1-メチルナフタレン等では転化率に対するMwのプロットはほぼ同一曲線上にあり、同じ解重合型機構で分解が進行しているものと考えられる。一方、フェノール、2-ナフトールでは低転化率すなわち分解初期において大きな分子量低下が起き

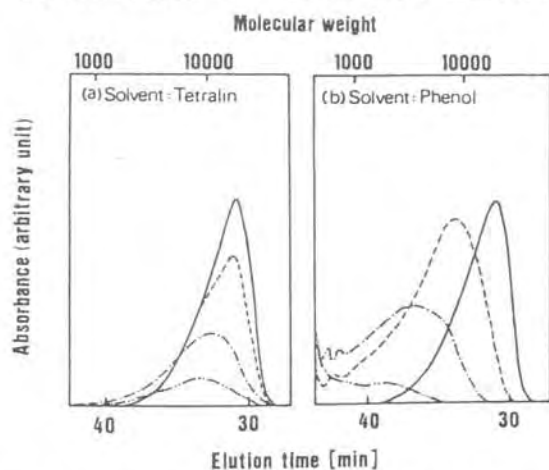


Fig.3 Comparison of GPC curves for PS degraded in tetralin (a) and in phenol (b): (a) — feed PS; --- 350°C; --- 400°C; --- 450°C; (b) — feed PS; --- 350°C; --- 375°C; --- 400°C.

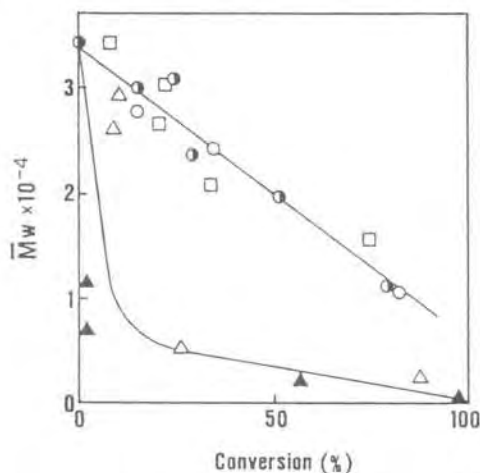


Fig.4 Relationship between conversion and Mw: solvent Δ phenol; $\blacktriangle$ 2-naphthol; $\circ$ 1-methylnaphthalene; $\square$ decalin; $\bullet$ tetralin.

ており、解重合型とともに主鎖がランダム的に切断されるランダム型分解も進行しているものと考えられる。Fig.5はさらに種々の溶剤を用いて熱分解(400°C)を行い、得られた転化率を溶剤分子中で最も切れやすいC-H、O-HあるいはN-H結合の結合解離エネルギーに対してプロットしたものである。結合解離エネルギーが低い程、すなわち溶剤の水素供与性が高い程、PSの転化率が低いことがわかる。

以上の結果より溶剤存在下でのPS、P- α -MSの分解機構については以下のように推測した。すなわち、PSの場合、分解反応は本質的には、溶剤を用いない場合と同様に主鎖の切断とそれに引き続く解重合、連鎖移動によって起きるものと考えられる。テトラリンのような水素供与性の高い溶剤を用いた場合には、解重合あるいは連鎖移動を引き起こしているラジカルに溶剤から水素が供与されて停止反応が起きるために転化率が低くなったものと考えられる。これは水素供与性の高い溶剤中で分解を行った時、生成物の着色度が低いこととも対応している。また、フェノール類を用いた場合には、分解過程にフェノキシラジカルが生成し、これがポリマー主鎖上の水素を引き抜くことにより、ランダム的な分解も進行したものと考えられる (Fig.6)。一方、P- α -MSの場合には、解重合のジップ長はPSと比較してはるかに長く、解重合が速やかに起こるために、溶剤の影響が現れなかったものと考えられる。

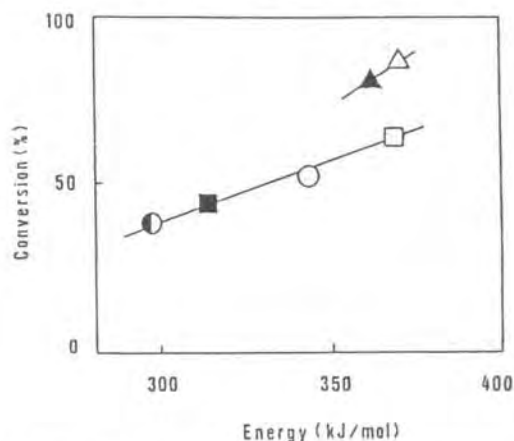


Fig.5 Relationship between conversion and bond dissociation energy of solvents: $\bullet$, 9,10-dihydroanthracene; $\blacksquare$, triphenylmethane; $\circ$, tetralin; $\square$, diphenylamine; $\blacktriangle$, 2-naphthol; Δ , phenol.

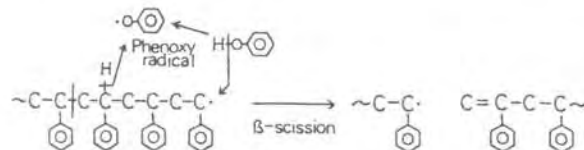


Fig.6 Random scission mechanism for PS induced by phenoxy radical.