

PP 分解生成物の沸点推算と NP グラムについて

Boiling point estimation of products in PP thermal degradation and NPgram

正 村田 勝英 (豊橋商工会議所)

Katsuhide Murata, Toyohashi Chamber of Commerce and Industry

Usually more than 400 peaks are found on chart, when we analyze the liquid product in PP thermal degradation by gaschromatography using a capillary column. Since it seems difficult to identify those peaks one by one, the author devised NPgram as a characterization of the thermal degradation product derived from PP¹⁾. After that the author have shown NPgram to be applicable to the thermal degradation products of various polymers, petroleum products and coal derived oils. In the present study the boiling point estimation and the preparation of NPgram of PP product were described in detail for the benefit of its understanding.

Key Words: polypropylene, degradation product, boiling point, NPgram

1. はじめに

ポリプロピレン (PP) の熱分解生成物をキャピラリーガスクロで調べると、大小あわせて 400 以上の成分が溶出する。このため、これら成分をすべて同定するのは事実上困難であるので、著者は以前、NP グラムなる手法を工夫し、PP 分解物のキャラクタリゼーションの一つとして報告した¹⁾。NP グラムはプラスチックの分解生成物、石油製品などの有力なキャラクタリゼーション手法の一つである。ここでは改めて、PP 分解生成物の沸点推算の詳細を述べるとともに NP グラムの特徴について説明する。

2. PP 分解生成物の沸点推算

PP の示性式は、 $-(CH_2-CH(CH_3))_n-$ で表わされるが、この PP 熱分解により骨格炭素間の結合のみが切断されて得られる生成物として、以下のような一連の炭化水素群が考えられる。

C6: CH₃-CH(CH₃)-CH₂-CH₂(CH₃)
 C7: CH₃-CH(CH₃)-CH₂-CH₂(CH₃)-CH₃
 C8: CH₂(CH₃)-CH₂-CH(CH₃)-CH₂-CH₂(CH₃)
 C9: CH₃-CH(CH₃)-CH₂-CH(CH₃)-CH₂-CH₂(CH₃)
 C10:

上記では、便宜的に各炭素数生成物が飽和炭化水素である場合のみ示したが、他に骨格炭素間の結合が一端のみ二重結合、両端が二重結合である生成物が考えられる。例えば、炭素数 6 の場合について、以下の 4 つのパターンが存在する。

CH₃-CH(CH₃)-CH₂-CH₂(CH₃)
 paraffin (2-methyl pentane)
 CH₃=CH(CH₃)-CH₂-CH₂(CH₃)
 mono olefin 1 (2 methyl pentene 1, dimer)
 CH₃-CH(CH₃)-CH₂=CH₂(CH₃)
 mono-olefin-2 (4-methyl pentene-2)
 CH₃=CH(CH₃)-CH₂=CH₂(CH₃)
 di olefin (2 methyl pentadiene 1,3)

一方、炭素数 7、8 の化合物は左右対称であるので、モノオレフィンは一種類しかなくそれぞれ 3 種類のパターンが考えられる。炭素数 9 の化合物になると、炭素数 6 の場合と同じ型になるので同様に計 4 種類の化合物が考えられる。すなわち、炭素数が 3 つ増すごとに同型の末端基を有する生成物が現れ、シリーズを形成する。ここで、炭素数 3,6,9

……の生成物を 3m シリーズ、炭素数 4,7,10……を 3m+1 シリーズ、炭素数 5,8,11……を 3m+2 シリーズと称する。

以上述べた各シリーズ、一連の生成物について Wiener の方法²⁾を用いてそれぞれの沸点を推算する。Wiener 法は偏極数および経路数を知って脂肪族炭化水素の沸点を推定する方法であるが、上記各シリーズの飽和炭化水素について偏極数 P および経路数 ω は以下の式で表される。

3m シリーズ:

$$P = (2n - 3)/3, \omega = (n^3 + 3n^2 - 6n)/9$$

3m+1 シリーズ:

$$P = (2n - 2)/3, \omega = (n^3 + 3n^2 - 9n + 5)/9$$

3m+2 シリーズ:

$$P = (2n - 4)/3, \omega = (n^3 + 3n^2 - 3n - 5)/9$$

ここで偏極数とは、3 つの C-C 結合を隔てた炭素原子の組の数 (The polarity number P is defined as the number of pairs of carbon atoms which are separated by three carbon-carbon bonds)。また経路数とは、分子内の任意の炭素間の結合数の和 (The path number ω is the sum of the distances between any two carbon atoms in the molecule in term of carbon-carbon bonds。)である。

上記偏極数 P および経路数 ω の式は、各シリーズごとに各炭素数成分の偏極数および経路数を数え、その結果から各数列表を帰納法的に求めたものである。

Wiener 法では、推算すべき分枝パラフィンの沸点 t とそれと炭素数の等しい直鎖パラフィンの沸点 t₀ との差 Δt は次式で表される²⁾。

$$\Delta t = 98 \Delta \omega / n^2 + 5.5 \Delta P [^\circ\text{C}]$$

ここで、 $\Delta t = t_0 - t$, $\Delta \omega = \omega_0 - \omega$, $\Delta P = P_0 - P$

n = 炭素数

t₀, ω₀, P₀ : 直鎖パラフィンの標準沸点、経路数、偏極数
 t, ω, P : 推算すべき分枝パラフィンの標準沸点、経路数、偏極数

さらに直鎖パラフィンの標準沸点、経路数、偏極数はそれぞれ次式で表される²⁾。

$$t_0 = 745.42 \log(n + 4.4) - 689.47 [^\circ\text{C}]$$

$$\omega_0 = (n^3 - n)/6$$

$$P_0 = n - 3$$

以上の関係式を用い、ポリプロピレンの分解によって生成する分枝パラフィン、分枝オレフィンの沸点を推算することができる。結果を表 1 に示す。ただし、オレフィンの沸点は、該当するパラフィンの沸点に Egloff らの経験則³⁾

に基づく補正を加えて算出したものである。

Table 1 Boiling point of the product in PP thermal degradation

Carbon number	Boiling point [°C]					Equivalent carbon number
	n-paraffin	branched paraffin	mono-olefin-1	mono-olefin-2	di-olefin	
5	36.1	36.1		35.8	35.6	5
6	68.7	60.5	62.2	61.5	61.9	6
7	98.4	82.4	84.1		85.0	7
8	125.7	117.3		117.0	116.8	8
9	150.8	134.5	136.2	135.6	135.9	9
10	174.0	150.1	151.8		152.7	10
11	195.8	177.6		177.3	177.1	11
12	216.2	190.3	192.0	191.4	191.7	12
13	235.3	200.9	202.6		203.5	12
14	252.5	224.9		224.6	224.4	13
15	270.6	234.7	236.4	235.8	236.1	14
16	286.8	244.0	245.7		246.6	14
17	302.2	263.2		262.9	262.7	15
18	317.0	271.0	272.7	272.1	272.4	16
19	331.1	278.2	279.9		280.8	16
20	344.7	296.2		295.9	295.7	17
21	357.7	301.2	302.9	302.3	302.6	18
22	370.2	307.0	308.7		309.0	18
23	382.3	321.9		321.6	321.4	19
24	393.8	326.8	328.5	327.9	328.2	19
25	405.1	331.4	333.1		334.0	20
26	415.9	344.8		344.5	344.3	20

3. NP グラムの作成

PP の分解油を非極性のカラム液相を有するキャピラリーカラムを用いてガスクロ分析すると、分解油に含まれる各成分が沸点順に溶出したガスクロマトグラムが得られる(図1)。これらを直鎖パラフィン基準に整理する。図1には直鎖パラフィンの溶出位置ならびに沸点が示されているが、炭素数9と10の直鎖パラフィンの間に位置するピークは、沸点が150.8°Cと174.0°Cの間にある成分と考えられるので、これらの成分をひとまとめにして、炭素数10に属する成分(nC10と記す)と定義し、その重量分率を炭素数10のところへプロットする。以下、各炭素数について同様なプロットをしたものをNPグラム(図2)と称する。

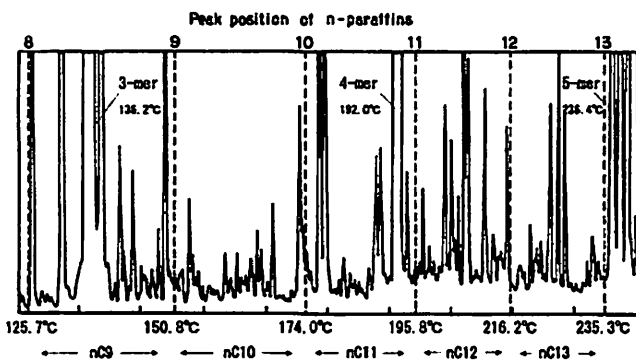


Fig.1 Gaschromatograph (a part) of the product in PP thermal degradation. nCx shows a grasp of peaks assigned to the carbon number x on NPgram.

4. 考察

表1は各炭素数の直鎖パラフィンおよびPP分解油に含まれる分枝パラフィン、オレフィンの沸点を示すが、これとNPグラム(図2)とを対比させる。

NPグラムにおいて炭素数6にプロットされる成分を表1で探すと、C6のパラフィン、モノオレフィン1、モノオ

レフィン-2、ジオレフィンの沸点が36.1°Cと68.7°Cの間にあり、C6成分のすべてが該当し、他の炭素数成分は含まれない。すなわち炭素数6の場合は、C6成分とnC6成分(NPグラム上の炭素数6成分)の内容は同じである。炭素数7、8についても同様なことがいえる。しかし、炭素数9になると沸点が125.7°Cと150.8°Cの間にある成分はC9の各成分に加えてC10の分枝パラフィンも該当し、NPグラム上では炭素数9にプロットされる。

このようにNPグラムは直鎖パラフィン基準の炭素数分布であるので、その性質上、各点に帰属する成分の炭素数は、必ずしも横軸の炭素数とは一致しない。

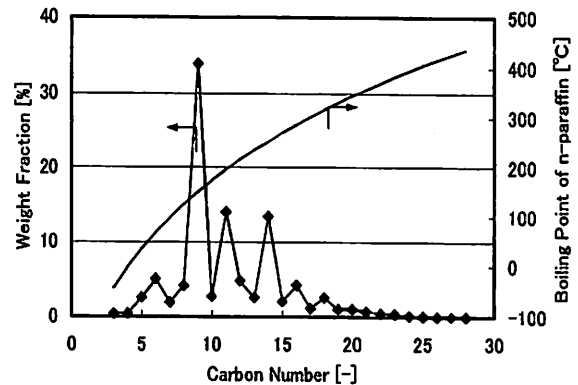


Fig.2 NPgram of the liquid product in PP thermal degradation

表1の区分は直鎖パラフィンの沸点に基づいてなされており、NPグラムを作成するさいの区分と一致する。すなわち、NPグラムの炭素数(横軸)は表1のEquivalent carbon numberに相当する。

図1(PP分解油のNPグラム)でピーク成分となっているnC6、nC9、nC11、nC14、nC16、nC18などを表1でみると、いずれの場合も3mシリーズのmono olefin 1成分、すなわちプロピレンの量体成分を含む。これに対し、量体成分を含まない炭素数成分、nC10、nC12、nC15などはピーク成分とならない。PPの熱分解ではプロピレンの量体成分がその他の成分と比較し優先的に生成すると考えられる。

表2にプロピレンの量体成分の沸点とNPグラム上の炭素数(Equivalent carbon number)をまとめて示す。

Table 2 Boiling points of propylene oligomers and their equivalent carbon numbers on NPgram

Propylene oligomer	Boiling point (°C)	Equivalent carbon number
dimer	62.2	6
trimer	136.2	9
tetramer	192.0	11
pentamer	236.4	14
hexamer	272.7	16
heptamer	302.9	18

引用文献:

- 1)村田、牧野、日化誌、2414(1975).
- 2) H.Wiener, J.Amer.Chem.Soc.,170,256(1959).
- 3) G.Egloff, J.Phys.Chem.,44,730(1940).