

# 1-1

## ランダム分解、鎖末端分解、再結合を考慮した プラスチック熱重量分析データの解析手法

(産業技術総合研究所)○小寺洋一 (カルフォルニア大学デイビス校)B. J. McCoy

### 1. 緒論

TGA は各種のマクロ分子の熱分解を定量的に特徴づけるための代表的手法である。揮発性物質の生成とその揮発物質が気相へ蒸散する現象を重量減少で観測しているのだが、頻繁にマクロ分子の「分解速度」として扱われる [1]。熱重量曲線は、シグモイド型曲線を描く経験式に基づく解析が行われ、普通、総括的分解反応についての 1 組のアレニウスパラメーター  $A, E$  が算出されている。筆者らは以前、ポリマーの分解に際して、GPC で観察される分子量分布の経時変化がポリマーのモル濃度の時間微分に換算でき、ここから定義される分解反応速度が分解の 3 つの主要な反応、ランダム分解反応、鎖末端分解反応、再結合反応とどのような数学的関係にあるかを理論的に明らかにした [2]。本発表[3]では、この理論をさらに拡張し、熱重量分析で観察される重量変化をポリマーの分解時に起きる 3 つの主要な反応で整理し、重量減少の値が 3 つの反応のそれぞれとどのような関係にあるかを理論的に明らかにするとともに、ポリエチレン(PE)、ポリスチレン(PS)、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)の重量変化のデータから 3 つの主要な反応のアレニウスパラメーターを算出した。

### 2. 実験

昇温条件の TGA の PE と PS は Polymer Laboratories Inc の分子量標準試料を用いた。PE の昇温条件での熱重量分析は Perkin-Elmer TGA-7 で 4.7-5.0 mg の試料を用いて 40 mL/min 窒素気流中に行った。PS の昇温条件での熱重量分析は 50 mL/min 窒素気流中、4.0-5.8 mg の試料を用い MacScience PG-DTA 2000S を用いて行った。それ以外の PE, PS [4]および PEEK [5]の熱重量分析は文献値を使用した。

### 3. 数学モデル

従来の TGA では試料はただ一種類の「分解反応」の速度論パラメーターにより記述されてきた。本研究の主な目的はポリマー分解過程を 3 つの主要な反応に分けて考え、それぞれの過程の進行を速度論的に記述することにある。それぞれの過程によるポリマー試料のモル数の変化がアレニウス式に従って進行するとして、重量減少曲線がいかなる反応を反映するものかを数学的に明らかにしながら、ポリマー試料の重量変化から 3 つの過程の速度論パラメーターを算出することが本研究の主な目的である。TGA 試料のポリマーのモル数  $n$  と重量  $m$  の経時変化は連続分布速度論により導かれる基本式 Eq 1 および Eq 2 で表される [6]。

$$\frac{dn}{dt} = k_d n - k_a \rho_m n^2 / m \quad (\text{Eq 1})$$

$$\frac{dm}{dt} = -k_s x_s n \quad (\text{Eq 2})$$

式に含まれる  $k_d, k_s, k_a$  はそれぞれランダム分解、鎖末端分解、再結合の総括的な反応速度定数、 $\rho_m$  はポリマーの密度、 $x_s$  は揮発物質の平均分子量である。ランダム分解で生成するラジカル中間体の内、鎖末端ラジカルの分解（鎖末端分解）で生じるモノマーやオリゴマーは一般に揮発性であり、試料の重量減少は主に鎖末端分解に起因すると仮定した。数学演算ソフトウェア

Mathematica を用いて、 $k_d = A_d \exp(-E_d/RT)$ ,  $k_d = A_s \exp(-E_s/RT)$ ,  $k_s = A_a \exp(-E_a/RT)$  および Eq1, 2 を TGA データに適用し、それぞれの速度論パラメーターを算出した。算出にあたっては、A を逐次変化させ、実験値と理論値の平均二乗残差が最小となりかつすべてのデータを満足する A を探索し、その時の E の値を得た。

#### 4. 結果

PEEK の TGA は主鎖開裂を与える温度範囲でおよそ 34wt% のコークを与えている。コーク生成は理論式の対象としていないため、コーク生成が無視できる温度領域での定温 TGA と昇温 TGA を検討の対象とし、それぞれの TGA の実験値と理論値計算の結果を Fig.1 と Fig.2 にまとめた。最も理論値と実験値との差を小さくするのは  $A_a = 6 \times 10^9$  mL/mol·min,  $A_d = A_s = 6 \times 10^{12}$  min<sup>-1</sup> で、そのときの  $E_a = 27.2 - 32.5$ ,  $A_d = 49.7 - 52.1$ ,  $A_s = 47.2 - 49.7$  kcal/mol が得られた。

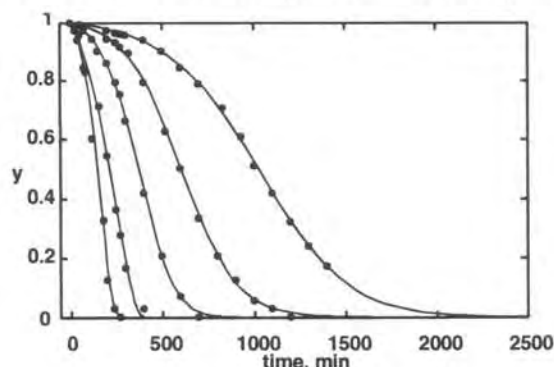


Fig. 1A Mass fraction  $y$  as a function of time for five isothermal experiments for PEEK (dots) compared with model calculations (lines). From left, temperatures are 500, 490, 480, 470, and 460 °C.

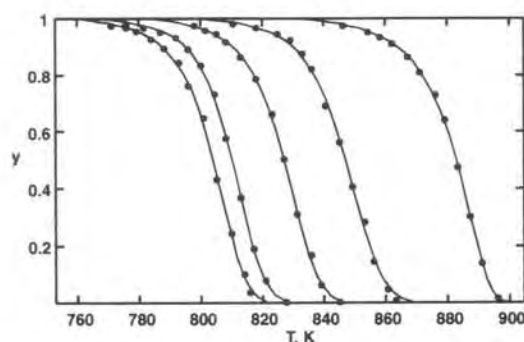


Fig. 1B Mass fraction  $y$  as a function of temperature for five nonisothermal (constant  $\beta$ ) experiments of PEEK (dots) compared with model calculations (lines). From left,  $\beta$  is 0.67, 0.96, 1.92, 4.83, and 19.46 °C/min.

PE、PS の TGA データについても A の最適値は  $A_a = 6 \times 10^9$  mL/mol·min,  $A_d = A_s = 6 \times 10^{12}$  min<sup>-1</sup> であった。そのときの E 値はポリエチレンでは  $E_a = 19.0 - 23.3$ ,  $E_d = 43.4 - 45.4$ ,  $E_s = 36.6 - 40.7$  kcal/mol とポリエチレンでは  $E_a = 14.3 - 20.8$ ,  $E_d = 38.8 - 42.1$ ,  $E_s = 32.3 - 37.4$  kcal/mol と算出された。 $A_a$ ,  $E_a$  はポリマーの重合反応、 $A_d$ ,  $E_d$  は従来の TGA からの総括的な分解速度、 $A_s$ ,  $E_s$  は  $A_d$ ,  $E_d$  からの推算などによる速度論パラメーターと概ね一致すると考えている。このようにして誘導する分解の 3 つの主要な反応の速度論は揮発性物質の発生や分解の難易などプラスチックの分解を定量的に特徴付ける手法として有用であると考えられる。

#### 文献

- [1] Burnham, A. K.; Braun, R. L. *Energy Fuels* **1999**, *13*, 1.
- [2] Kodera, Y.; McCoy, B. J. *AIChE J.* **1997**, *43*, 3205.
- [3] Kodera, Y.; McCoy, B. J. *Energy Fuels*, *In press*.
- [4] Madorsky, S. L. *Polymer Degradation Mechanisms*, National Bureau of Standards Circular 525, U. S. Department of Commerce, Chap. 15, **1953**.
- [5] Nam, J.-D.; Seferis, J. C. *J. Poly. Sci.* **1992**, *30*, 455.
- [6] McCoy, B.J. *Chem. Eng. Sci.* **2001**, *56*, 1525.