

2-4 流通操作の高分子熱分解に関する研究

—高分子の熱分解機構について—

(K. Murata 研究所) ○ 村田 勝英*

1. 概要

高分子の熱分解について一般にそうだわれている開始、モノマー開裂、巻き戻し反応、ラジカル移動、停止などからなるメカニズムと、著者らが前報¹⁾で述べたマクロなメカニズムでは、前者が分解生成物はあくまでも液相で生成し、その後留出したものであると主張するのに対し、後者は分解留出物の生成は気液界面で生じる、すなわち不均一系反応であるとする点が異なる。

ここでは高分子の熱分解は液相均一系反応であるとする従来の連鎖移動機構についてポリスチレン(PSと略す)の熱分解データをもとにその整合性を考察する。

2. 結果と考察

図1は流通操作の反応器によって測定したPSの分解留出速度と二重結合生成速度を表わす。両速度のアレニウスプロットから分解の活性化エネルギーを求めるとそれぞれ46、45kcal/molである。またPSの分解生成物に含まれる成分を個別に見ると、図2に示すように分解温度が高くなるとスチレンの量体成分のみが増加しその他の成分は減少する。このことを考慮して各成分ごとの生成の活性化エネルギーを算出すると表1が得られる。

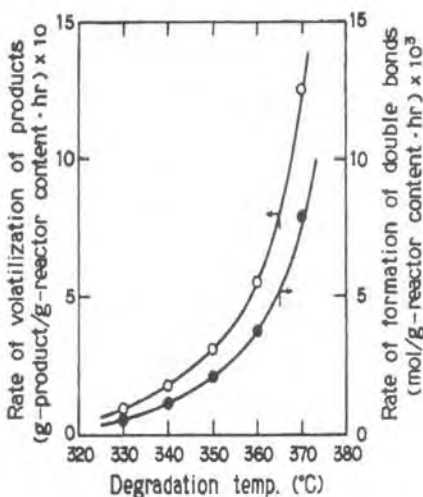


図1 PSの分解速度

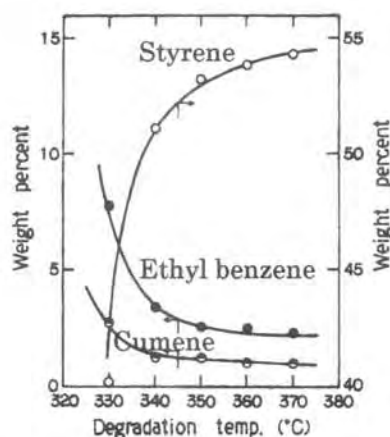


図2 PS分解油中のスチレン、エチルベンゼン、クメンの生成割合

表1 PS成分の活性化エネルギー

Component	Activation Energy (kcal/mol)
Benzene	31
Toluene	34
Ethyl benzene	32
Styrene(monomer)	55
Cumene	33
α -Methyl styrene	32
1,3-Diphenyl propane dimer	58
trimer	66
Over all	46

1) たとえばトルエンに対して従来の連鎖反応機構を適用すると、トルエンは解重合による生成物ではないので、つぎの反応により生成すると考えられる。



すなわち、分子間または分子内ラジカル移動により端から3番目の主鎖炭素上の水素原子が引き抜かれ、つづいて起こる β 切断(aの位置)によりフェニルメチルラジカルが生成し、トルエンに移行する。この際bの位置で β 切断する場合はラジカル移動による2量体の生成機構として考えられている反応(back biting)である。

しかるにa、b両位置におけるC-C結合の解離エネルギーをそれぞれ D_a 、 D_b とすれば両者の大小関係は、 $D_a > D_b$ であるのに対し、トルエンおよび2量体の生成の活性化エネルギーの実測値(表1)はそれぞれ31、58 kcal/molであり、2量体の生成の方がより大きな活性化エネルギーを必要とす

るのは矛盾している。同様な矛盾は3量体と1,3-ジフェニルプロパンについてもいえる。

2) α -メチルスチレンの生成に対して連鎖反応機構を適用するとつぎの反応が考えられる。



この反応はポリ α -メチルスチレンの分解反応(次式)と類似している。



ここで c, d 両位置での結合解離エネルギーをそれぞれ D_c 、 D_d とすれば、両者の大小関係は、 $D_c > D_d$ であり、その差は約 3kcal/mol と推定される²⁾。しかるに PS の分解により α -メチルスチレンが生成する場合の活性化エネルギーが 32kcal/mol (表 1) であるのに対し、モノマーをほぼ 100% 生成する高分子として知られているポリ α -メチルスチレンの分解により α -メチルスチレンが生成する場合には 55kcal/mol が報告されており³⁾、明らかに上記の大小関係とは矛盾する。

3) モノマーの生成については従来から重合の逆反応、すなわち解重合であると信じられている。しかしながら重合反応はスチレンモノマーなる単一物質から PS が生成する反応であるのに対し、熱分解は PS からトルエン、スチレン、エチルベンゼン、2量体…など多くの成分が同時に生成する反応であるので、この中のモノマーの生成のみを取り出してこれは重合の逆反応であるとはいえない。数あるスチレンができる反応のうちの一つである。

たとえば PS の分解生成物の一つである α -メチルスチレンをどのような割合でスチレンと混合しても、それを重合して得られる高分子は PS ではなく別の高分子である。すなわち PS は原系が 100% スチレンである場合のみ生成するものである。もし熱分解により生成する数多くの成分の中でスチレンのみは重合の逆反応であるとするならば、重合条件に近づく(温度が下がる)にしたがって分解生成物中のスチレン濃度は 100% に近づかなければならない。しかるに図 2 に示すように分解生成物中のスチレン濃度は明らか逆の傾向を示す。

また解重合と重合の活性化エネルギーの間にはつぎの関係式が成立する。

$$E_d = E_p + \Delta H_p$$

ここで、 E_d : 解重合の活性化エネルギー、 E_p : 重合の活性化エネルギー、 ΔH_p : 重合熱
 E_p 、 ΔH_p については文献値⁴⁾があるので、 $E_p = 7.25$ kcal/mol、 $\Delta H_p = 17.0$ kcal/mol を上式に代入すると、 $E_d = 24.3$ kcal/mol が得られる。一方、熱分解実験から直接求めた PS からスチレンが生成する際の活性化エネルギーは 55 kcal/mol (表 4 参照) であり、解重合の活性化エネルギーとは約 31 kcal/mol の差がある。これは有意な差である、すなわち PS 熱分解におけるスチレンモノマーの生成反応と PS 重合の逆反応(解重合)は同じ反応ではないと考えられる。

3. 結論

高分子の熱分解は、ランダム開裂(C-C結合の数に比例する反応)と末端からの開裂(分子数に比例する反応)という二つの開裂が併起する反応系であり、本報で疑問を呈したのは後者の分解留出物の生成過程に関わる末端からの開裂である。前者の高分子の低分子量化過程に関わるランダム開裂については従来のラジカル移動メカニズムがそのまま成立すると考える。後者の分解留出物の生成過程は反応物が液相、生成物が気相に存在する不均一系反応であるので、ガス側の条件が関与する新たなメカニズムを考えるべきである。

引用文献: 1) 村田, 阪田: FSRJ 第3回討論会予稿集 p. 17、2) 神戸博太郎編, “高分子の熱分解と耐熱性”, 培風館(1974) p. 227、3) S. L. Madorsky, J. Res. Nat. Bur. Stand., 62, 219(1959)、4) 日本化学会編, “化学便覧(応用編)”, 丸善(1973) p. 809