ポリカーボネートのホモミキサーによる 分解に及ぼす溶媒効果†

金子 純 久*

Solvent Effect on the Decomposition of Polycarbonate by Homomixer

by

Yoshihisa KANEKO*

Mechanical degradation of Polycarbonate (PC) has been studied by using a homomixer at room temperature. The degree of degradation was determined by measuring the number-average chain length at various stages of mechanical degradation. It was found that the rate constant of mechanical degradation (k_s) decreased with the degree of polymerization of PC at the initial stage of degradation. From the effect of Dimethylformamide (DMF) solvent on the degradation of PC, the maximum rate was obtained at 60%.

キー・ワード：ポリカーボネート，分解，溶媒効果，重合度低下，ホモミキサー

1 緒 言

近年，高分子化合物の低分子化が注目されるようになってきた。たとえば，食品工業におけるデンプンの加水分解によるブドウ糖の製造，タンパク質からアミノ酸の製造など，化学工業においては合成高分子の領域に及び，ポリエチレン，ポリプロピレンを原料としてプラスチック加工用助剤，印刷インキ用添加剤として欠かせない低分子のポリエチレン，ポリプロピレンなど，付加価値の高い物質を得るための手段として実用化されている。一方，最近ではこの低分子化の技術が廃棄プラスチックの処理の必要性にせまられ，経済性よりむしろ，なんとかこれを処理しようという立場から非常にクローズアップされてきた。現状では，いかに効率よく分解するかということに重点をおいた研究がなされている^{1,2)}。ついで経済的な観点から順次付加される傾向にある。これらの観点から，すでにいくつかの基礎的な実験結果を報告した³⁻⁵⁾。本報告では，ポリカーボネート (PC) の溶液中での分解を扱った。すなわち，重合度の異なる2種のPCを塩化メチレン (MC) 溶液中，室温でホモミキサーによる分解を行い，ついで分解におよぼす溶媒効果の影響を知る目的から，本報では非プロトン性溶媒であるジメチルホルムアミド (DMF) を用いて種々の割合で溶媒置換を行って分解を行い，粘度法による分子量の低下からその挙動を明らかにした。

2 実 験

2.1 試料

PC は三菱ガス化学KK製ユーピロンE-2000およ

びS-3000Rの2種類で，重合度はそれぞれ425と318であった。このPCは，それぞれ25gを1lのMCに溶解したのち5~6lのメタノール中に滴下して再沈精製したフレーク状のものを十分に真空乾燥して用いた。

2.2 装置

分解反応は，日本精機製作所製ホモミキサーを用いた。試料容器の容量は500mlで，回転数は4000rpmと一定にした。分解反応は，PCの35gを500mlのMCに溶解し，室温で最高30時間まで分解を行った。その間，所定時間ごとに10mlの溶液を採取して多量のメタノール中に注ぎPCを再沈させ，MC-メタノール系で再沈精製した。つぎに，溶媒のMCを種々の割合でDMFによって溶媒置換した混合溶媒中での分解も同様にして行った。

2.3 重合度の測定

分解前後のPCの数平均重合度 (P_n) は前報⁴⁾と同様にして測定した。すなわちPCの塩化メチレン溶液の粘度を $20 \pm 0.02^\circ\text{C}$ でUbbelohde型粘度計を用いて測定し，固有粘度 $[\eta]$ よりSchulzの式⁶⁾

$$[\eta] = 1.11 \times 10^{-4} M_n^{0.82}$$

に従って粘度平均分子量 $[M_n]$ を算出した。

2.4 分解反応速度定数

PCのホモミキサーによる分解反応の速度定数 (k_s) は後藤らの式⁷⁾に従って求めた。すなわち

$$-\frac{dP}{dt} = k_s (P_t - P_\infty)^2 \quad (1)$$

その積分形である

† 原稿受理 昭和59年10月11日 Received Oct. 11, 1984

* 正 会 員 近畿大学工学部 呉市広町, Faculty of Engineering, Kinki University, Hiro-cho, Kure

$$\frac{1}{(P_t - P_\infty)} = k_s \cdot t + \frac{1}{(P_0 - P_\infty)} \quad (2)$$

を適用して推算した。ここに P_0 , P_t , P_∞ および k_s は、それぞれ分解前の重合度、 t 時間後の重合度、限界鎖長、および分解速度定数を示す。

3 結果と考察

3・1 MC 溶媒および MC-DMF 混合溶媒中での分解

分解反応には多種多用の操作が行われている。しかし、効果的な分解を果すためには、試料の物理的、化学的性質、利用目的などによって機種の選定や操作条件などを明確にすることが重要である。そこで、ボールミル³⁾や振動ボールミル⁴⁾による乾式分解に引続き、今回は重合度の異なる2種のPCを試料に選び、塩化メチレン溶液中でのホモミキサーによる湿式分解を行い、ついで、分解におよぼす溶媒効果の影響を知るため、溶媒塩化メチレンを非プロトン性溶媒であるジメチルホルムアミドで種々の割合で順次溶媒置換することによって検討した。分解はいずれも最高30時間まで行った。その間、所定時間ごとに分解溶液の10 mlを採取し、メタノール中で再沈精製して十分真空乾燥したのち、2・3および2・4節で述べた方法により重合度の低下から追跡した。その結果から、分解時間と重合度(P_n)の関係をFig. 1, 2に示す。これより、初期重合度の異なる2種のPCのホモミキサーによる分解反応は、いずれの場合も5~10時間付近までの重合度低下は大きく、その後は時間とともにゆるやかな曲線に従って進行して限界鎖長に近づくことがわかる。このように、分解初期において平均重合度の低下が激しいことは、正常なPC構造中に分解されやすい結合が存在

Fig. 1. Mechanical degradation of PC (E-2000) by homomixer against time in the mixed solvent (methylenechloride+dimethylformamide) with various compositions.

Fig. 2. Mechanical degradation of PC (S-3000R) by homomixer against time in the mixed solvent (methylenechloride+dimethylformamide) with various compositions.

在し、そこから分解が開始あるいは促進され、分子鎖相互のずれによって、隣接した分子鎖に影響するものと考えられる。弱い結合としては、ポリマー分子中にとりこまれた酸素や残留触媒などとPC主鎖との結合や微量の不純物などきょう雑物の作用に基づくものと思われる。この分解反応の挙動を一層明確にするため、Fig. 1, 2の各値に後藤らの式(2)を適用して処理し、 $1/(P_t - P_\infty)$ 対時間の関係をFig. 3, 4に示した。これより、いずれの場合も各プロットはかなり良好な直線性を示している。これらの直線のこう配から求めた分解反応の速度定数(k_s)、および式(2)より得た限界

Fig. 3. Relationship between $1/(P_t - P_\infty)$ and time for the degradation of PC (E-2000) by homomixer.

Fig. 4. Relationship between $1/(P_t - P_\infty)$ and time for the degradation of PC(S-3000R) by homomixer.

Table I. k_s and P_∞ for the mechanical degradation of PC(E-2000) in the presence of DMF.

	MC:DMF (%)					
	100:0	80:20	60:40	40:60	20:80	0:100
P_∞	395.0	387.2	379.9	352.6	367.3	375.5
$k_s \times 10^2$ (hr ⁻¹)	0.54	0.67	0.76	1.21	1.01	0.79

Table II. k_s and P_∞ for the mechanical degradation of PC(S-3000R) in the presence of DMF.

	MC:DMF (%)					
	100:0	80:20	60:40	40:60	20:80	0:100
P_∞	287.0	281.9	278.5	247.0	261.3	271.0
$k_s \times 10^2$ (hr ⁻¹)	0.24	0.27	0.33	0.63	0.59	0.42

鎖長 (P_∞) を Table I, II にまとめて示した。一般に k_s 値が大きくなると P_∞ は小さくなることが知られているが、本報の結果も同意している。ついで、DMF による溶媒置換の変化に伴う分解速度のようすを明らかにするため、Table I, II をプロットして Fig. 5 に示した。これより明らかなように、DMF の増加により k_s 値は次第に大きくなり、約60%置換された付近で最大値が示され、以後 DMF の増加によ

Fig. 5. Effect of DMF on the mechanical degradation of PC (E-2000) (S-3000R).

り k_s 値は再び減少し、負の効果を与えることがわかった。このような現象についての詳細は不明である。また、Fig. 3, 4 に示した $1/(P_t - P_\infty)$ 対時間のプロットは、いずれも直線性を示したが、このことは、前報と同様の理由からランダムな分子鎖の分解によって平均分子量が低下したことを示唆している。また、PC の分解において分解速度定数 k_s の最大値は、ボールミルの場合 $1.38 \times 10^{-5} (\text{hr}^{-1})$ ³⁾、振動ボールミルでは $0.49 \times 10^{-3} (\text{hr}^{-1})$ ⁴⁾ であったことから、ホモミキサを用いた溶媒置換による本実験結果は極めて効果的に分解が進行することが明らかとなった。以上のことから、ポリマーを効果的に分解するには、物理的、化学的性質を考慮し、目的によって操作条件や機種を選定が重要であることが明らかとなった。

(昭和58年11月10日 粉体工学会秋期研究発表会にて講演)

参 考 文 献

- 1) 藤本武彦, 芝原康夫, 高分子, **23**, 262 (1974).
- 2) 西崎寛樹, 吉田邦夫, 遠藤一夫, 化学工学, **41**, 359 (1974).
- 3) 金子純久, 杉山一男, 材料, **25**, 679 (1976).
- 4) 金子純久, 杉山一男, 材料, **26**, 124 (1977).
- 5) 金子純久, 近畿大学工学部研究報告, **16**, 29 (1982).
- 6) G.V. Schulz and A. Horbach, Makromol. Chem., **29**, 93 (1959).
- 7) 後藤邦夫, 藤原秀樹, 高化, **23**, 827 (1966).
- 8) 金子純久, 木平安治, 杉山一男, 山村 等, 材料, **27**, 298 (1978).