ポリマーからオリゴマーの合成

山元 二郎・西 本 博

Jiro Yamamoto・Hiroshi Nishimoto, 三洋化成工業

1. はじめに

ポリマーが熱・酸素・放射線その他の作用により分解することは多くの研究によりよく知られている。こうしたポリマーの分解，すなわち劣化は実用上非常にやっかいな性質であり，加工時の安定性の改良，加工品を使用する際の寿命の改良のため種々の試みがなされ，実用に供されている。一方，こうしたポリマーの性質を逆に応用し，ポリマー廃棄物を熱分解処理することによりモノマーとか油分を回収したり¹⁾，あるいはポリマーを熱分解して，工業的にオリゴマーを製造するといった技術もいくつかのポリマーではみられる。

当社はこうした熱分解反応を利用したポリオレフィンオリゴマーの製造を独自の技術で企業化し，現在，種々の分野に製品を供給している。本稿では，ポリオレフィンの熱分解について，工業的に実施している立場から述べてみたい。

2. ポリオレフィンの熱分解

一般にポリマーの熱分解を大きく分類すると，ポリオレフィン・ポリスチレン・ポリメチルメタクリレートのように主として主鎖が分裂して分解する主鎖分裂と，ポリ酢酸ビニル・ポリ塩化ビニルのように主鎖分裂の起きる前に側鎖の官能基が脱離したりする側鎖分裂に分けることができる²⁾。主鎖分裂はさらに，鎖に

そって任意の点で起こるランダム分解と，ポリマーラジカルからあるいはポリマーの末端からモノマーが逐次離れていく解重合反応 (unzipping) に分かれ³⁾，前者に属する代表的なポリマーとしてポリオレフィンをあげることができる。

ポリオレフィンからオリゴマーを合成する場合，熱分解は通常不活性ガス下，300～500℃の温度で行なわれる。Madorsky⁴⁾によれば，ポリオレフィンの熱分解における活性化エネルギーはポリオレフィンの種類により異なり，高密度ポリエチレンで72 kcal/mol，低密度ポリエチレンで63 kcal/mol，ポリプロピレンで58 kcal/molと報告されている。したがって一般的には，高密度ポリエチレンの場合比較的高めの温度，ポリプロピレンの場合低めの温度，また低密度ポリエチレンではその中間ぐらいの温度で熱分解される。

熱分解速度はポリオレフィンの種類が同じであればその分子量および熱分解温度に依存する⁵⁾。一般に分子量が大きいほど，熱分解の活性化エネルギーは大きく，分解速度も小さくなる。また，同じ分子量のもので比較すれば，熱分解温度が高いほど分解速度も大きくなる。

次に，ポリオレフィンを熱分解していった時，特性値がどのように変化していくか述べてみたい。

ポリオレフィンの熱分解は，既述したように，主鎖のランダム分解により開始され，生成したフリーラジカルの水素引き抜き反応により二重結合が形成されていくので，得られるオリゴマーの二重結合の数は一般に増加する。一例を第1表に示す⁶⁾。

Preparation of Oligomers by Thermal Degradation of Polymers

山元二郎 三洋化成工業(株)研究本部第4研究部 (605 京都市東山区一橋野本町 11-1) 主任研究員・Ph. D. (左)

昭和41年京都大学工学部高分子化学科卒。同年三洋化成入社，45～49年イリノイ大学化学科博士課程修了。専門分野は機能性高分子。現在の研究は機能性高分子の合成と応用。＜趣味＞ハイキング，ゴルフ，酒

西本 博 同上・研究員(右)

昭和46年広島大学工学部応用化学科卒。同年三洋化成入社。有機合成，オリゴマー合成の研究に従事，現在に至る。＜趣味＞テニス，囲碁

第1表 ポリエチレンの熱分解における二重結合および側鎖 CH_3 基の数の変化⁶⁾

	分 子 量	二 重 結 合 1/1,000C			CH_3 基 1/1,000 C
		$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}'$	$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{RR}'\text{C}=\text{CH}_2$	
原料ポリエチレン	20,000	0.044	0.079	0.237	29.0
熱分解ポリエチレン	2,000	1.56	2.70	1.63	46.3

また、側鎖基の数も変化するが、例えば、 CH_3 基の数の変化を第1表に示す。側鎖基の数は熱分解の時間が長く、温度が高いほど増加する⁷⁾。

熱分解によって得られるオリゴマーの分子量分布は種々の要因により変わってくると考えられる。一例として Holmström らによる不活性ガス中の酸素濃度の影響についての報告⁷⁾があり、それによると、第2表に示すように、不活性ガス（窒素）中の酸素濃度が高くなると分子量分布は広がる傾向がみられる。

この報告の中では酸素濃度がごく低いレベル（ $2 \times 10^{-4}\%$ ）での検討もされており、その場合分子量分布は逆にせまくなる傾向がみられる。

以上述べてきたように、ポリオレフィン熱分解してオリゴマーを合成する場合、生成オリゴマーの特性値は熱分解条件の影響を受けるので、工業的生産にあたっては一定品質のものを得るために条件を慎重に選ぶ必要がある。

3. 熱分解ポリオレフィンの性質と応用

熱分解によって得られるポリオレフィンオリゴマーは、通常ポリオレフィンワックスと呼ばれるいわゆる炭化水素ワックスの一種であって、分子量を基準にとれば、ポリオレフィンとパラフィンワックスのような低融点ワックスとの間に位置する。しかし、その性質は分子量に比例したポリオレフィンとパラフィンワックスの中間的性質にはならない。ポリエチレンを例にとれば、第3表に示すように、融点と硬度はポリエチレンに近いが、熔融粘度は逆にパラフィンワックスに近いといった特異な性質を示す。

こうした特異な性質およびポリオレフィンによく似た耐薬品性・溶剤溶解性・耐熱性・電気的性質などを利用して、熱分解ポリオレフィンは種々の用途、例えば、プラスチック着色時の顔料分散媒・印刷インキの耐摩耗性向上剤・ワックス類の改質剤・プラスチックの加工性向上剤・ホットメルト接着剤の軟化点向上剤・ラッカー類のつや消し剤など幅広く使用されている^{8),9)}。

4. お わ り に

ポリオレフィンオリゴマーは重合法でも合成可能であり、エネルギーコストを考えた時、熱分解法は一見

第2表 窒素中の酸素濃度による分子量分布の変化⁷⁾

酸素濃度(%)	$\bar{M}_n \times 10^{-3}$	$\bar{M}_w \times 10^{-3}$	$\bar{M}_w \times \bar{M}_n$
(原料ポリエチレン)	23	136	5.9
0.120	8.3	66	8.0
0.365	7.1	72	10.1
1.14	4.8	55	11.5

熱分解条件：333°C × 90分

第3表 熱分解ポリエチレンとパラフィンワックスおよびポリエチレンとの物性比較

	分子量	熔融粘度 (140°C, CPS)	融 点 (°C)	硬 度 (1/10 mm)
パラフィンワックス	360	2	60	15
熱分解ポリエチレン	2,000	290	107	4
ポリエチレン	20,000	80,000,000	110	2

硬度は針入度（100 g, 5 sec, 25°C）で表示、数字の小さいほど硬いことを示す

意味がないように思われる。しかし、ポリオレフィンオリゴマーは通常添加剤的に使用され、少量多品種生産的な性格を持ったものであり、設備コストなども考慮にいれば小回りのきく熱分解法は工業的に有用な方法といえるであろう。また、ポリオレフィン以外のポリマーにもこの方法を適用できる可能性、さらにポリマー廃棄物の有効利用などを考えれば、将来への展望はまだ開けていくであろう。

文 献

- 1) 荒木富安：有化協誌，**33** [5] 342 (1975)
- 2) 神原 周，他：重合と解重合反応，高分子学会編 共立出版 (1958) p. 215
- 3) Reich Stivala (岡村誠三，山岡仁史，辻 孝三 共訳)：ポリマーの分解，化学同人 (1974) p. 2
- 4) S. L. Madorsky：Thermal Degradation of Organic Polymers, Interscience (1964) p. 124
- 5) H. H. G. Jellinek：J. Polym. Sci., **4**, 850 (1948)
- 6) 三井 光，細井文雄，鍵谷 勤：第 14 回放射線化学討論会講演要旨集 (1976) p. 86
- 7) A. Holmström, E. M. Sörvik：J. Polym. Sci. Symposium, No. 57, 42 (1976)
- 8) 大滝 誠：化学工業，**24** [2] 275 (1973)
- 9) 本山良三：化学経済，**17** [10] 1011 (1970)