〔 63 〕 ポリプロピレンの熱分解

(1962 年 3 月 30 日受理)

浜 田 文 将*

要 旨 ポリプロピレンを真空中および空气中で熱分解し、その際の重合度変化を追求した。真空中熱分解の場合は高分子 1 個あたりの平均の切断数は加熱時間に比例し、無秩序分裂による主鎖の切断が起きていると考えられる。主鎖切断の見かけの活性化エネルギーは 51.4 kcal/mol である。空气中熱分解の場合は真空中熱分解の場合に比べて重合度低下が著しい。

1. 緒 言

高分子物質の真空中および空气中の熱分解に関する研究は、古くから多くの研究者によってすぐれた結果が報告されており、分解の機構についてもすでによく知られたいくつかの理論が提案されているが、ポリプロピレンの熱分解に関しては今までのところソビエトの文献、その他一二あるのみである¹⁾。われわれは従来なされているより比較的低温 (220~320°C) でポリプロピレンを熱分解し、その際における変化を主として重合度変化の点から追求した。

2. 実験方法

2.1 試 料

使用したポリプロピレンは Montecatini 社製の Moplen AS (ペレット状) で、これをソックスレー抽出器でまずアセトンで 50 時間抽出し、ついでエーテルで 50 時間抽出し (抽出物は合計で 1.8%) 残留ポリマーを 60°C で真空乾燥して試料とした。灰分は 0.04% である。本報告の大部分はこの試料を使用した (以後この試料を原試料とよぶ) が、一部比較のため Moplen AS の再沈殿試料、粉末試料および分別試料を使用した。再沈殿試料は Moplen AS を窒素気流下安定剤を加えてテトラリンに加熱溶解し、メタノールに投入して再沈殿させたくず糸状のものである。粉末試料は Moplen AS を窒素気流下クロシンに加熱溶解した後徐冷してプロピレンを結晶として沈殿させ、真空蒸留でクロシンを飛ばして粉末にした試料である。分別は次のようにして行なった。すなわちまずサイフォン付の大円筒に安定剤を加えたシクロヘキサノンと Moplen AS を加えてポリマー濃度が 1% になるようにし、窒素気流下にかきまぜながら加熱溶解する (この際溶解を助けるため少量のテトラリンを添加した)。ポリマーが溶解したら 130°C に保ち沈殿剤としてエチレングリコールを加えて分別し、1 昼夜放置した後サイフォンで溶液を別の円筒に分離する。

1 昼夜放置するとポリマーは結晶化してかたいゲル状になって溶液の上部に浮かぶので、分離はたいへん容易である。かくのごとくして順次分別していく。分別されたポリマーはテトラリンに溶解しメタノールで再沈殿した後 60°C で真空乾燥した。なお安定剤としては 2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾールを溶剤に対して 1% 加えた。

2.2 真空中熱分解

試料約 0.5 g を長さ 30 cm、内径 8.5 mm の硬質ガラス管に入れ、真空ラインに接続して 100°C に加温しながら 10⁻⁴ mm Hg 以下に約 10 時間脱気した後端から 20 cm のところを溶封する。これを所定の温度の恒温槽 (カネクロール 400 を熱媒として使用) に浸漬し、一定時間ごとに取り出して細かく切断した後 60°C で真空乾燥して重合度測定に供した。

2.3 空气中熱分解

試料約 0.5 g を長さ 40 cm、内径 8.5 mm の硬質ガラス管に入れ、一方の端を開放したままで所定の温度の恒温槽に浸漬し以下、上と同様に行なった。

2.4 重合度測定

分解物の重合度はポリマーの 135°C におけるデカリンの希薄溶液粘度から極限粘度数 $[\eta]$ を求め、Kinsinger²⁾ による次の粘度式により粘度平均重合度を計算した。原試料の粘度平均重合度は 11,900 である。

$$[\eta] = 1.38 \times 10^{-4} M_n^{0.80}$$

粘度測定は次のようにして行なった。すなわち粘度計としては変形ウベロード希釈型粘度計を使用し、精秤したポリマーを粘度計の中に入れ、あらかじめ 135°C に加温したデカリンを一定量ビペットで加え、粘度計内を窒素置換した後ゴム管で閉じ、135°C の恒温槽内でかきまぜて十分溶解した後 (約 1~2 時間で溶解) 粘度を測定し順次希釈して濃度 4 個 (0.1~0.3%) で粘度を測定し常法により $[\eta]$ を求めた。この濃度範囲では η_{sp}/C と C はきれいな直線となる。なおデカリンは安定剤として 2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾールを溶剤に対して 1% 加えた。上のごとき方法を取れば粘度測定時間中にポリマーの酸化熱分解による粘度低下は認められなかった。

* 京都大学工学部高分子化学教室 (京都市左京区吉田本町)

3. 実験結果

3.1 真空中熱分解

高温で熱分解されたポリマーは多少もろくなっているが、着色は、320°C で 13 時間加熱のものでもわずかに淡黄色に着色するのみでほとんど色は着かない。重合度に及ぼす加熱温度と時間との関係を Fig. 1 に示す。図より明らかなごとく分解温度が 250°C までは重合度変化はほとんどないがこれより高い温度では顕著に粘度が低下する。特にごく初期 (15 分以内) の重合度低下が著しい。

Fig. 1. Change of degree of polymerization as a function of time of heating (in vacuo).

さて前報³⁾において、原試料が対数正規分布に従う場合の分裂前後の極限粘度数の比すなわち分裂の粘度指数と高分子 1 個あたりの平均の切断数との関係が求められているので、本実験のポリプロピレンの重合度分布は対数正規分布に従うとしてこれを使って熱分解のデータより高分子 1 個あたりの平均切断数を求め、加熱時間に対してプロットしてみると Fig. 2 のごとくなる。この図より明らかなごとく切断数は加熱時間に対して直線的に増加し、無秩序分裂による主鎖の切断が起きていることが考えられる。この直線部分の傾斜から切断数の増加割合、 ds/dt を求めてみると Table 1 のごとくなる。

この値をそれぞれの絶対温度の逆数に対してプロットすると Fig. 3 のごとく直線となり、この傾斜から常法により見かけの活性化エネルギーを求めると 51.4 kcal/

Fig. 2. Change of number of links broken as a function of time of heating (in vacuo).

Table 1. Relation between the rate of scission and temperature.

Temp. (°C)	250	285	300	320
Rate of scission (hr ⁻¹)	0.0100	0.218	0.658	3.26

Fig. 3. Determination of apparent activation energy for thermal degradation of polypropylene.

mol となる。この値はポリエチレンの熱分解の見かけの活性化エネルギー⁴⁾ 60~70 kcal/mol に近い値である。なおポリプロピレンの熱分解の際のガス発生速度から求められた分解の見かけの活性化エネルギー¹⁾は 55 kcal/mol である。

次に $\bar{P}_n=10,960$ および $\bar{P}_n=3,800$ の分別試料について真空中 320°C で熱分解を行なった。これを Fig. 4 に示す。分別はあまりきれいに行なわれていないが（特に高重合度の方は分別が粗である）一応重合度分布は均一分布と考えて前報で求めた均一分布の場合の分裂の粘度指数と切断数との関係を使って切断数を求め、加熱時間に対してプロットしてみると Fig. 5 のごとくなり、

Fig. 4. Change of degree of polymerization as a function of time of heating at 320°C (in vacuo).

未分別物の場合と同様切断数は加熱時間に比例している。

3.2 空气中熱分解

空气中で熱分解したものは淡黄色ないし黄褐色に着色し弾性を失ってろくなり、特に高温で熱分解したものは著しい。また熱分解中にアルデヒドのような刺激臭の強い蒸気を出す。Fig. 6 に重合度に及ぼす加熱温度と加熱時間との関係を示す。図より明らかなごとく空气中熱分解の場合は真空中熱分解の場合と異なり、分解温度が 220~250°C でも初期に急激な重合度の低下が起こり、

Fig. 5. Change of number of links broken as a function of time of heating at 320°C (in vacuo).

Fig. 6. Change of degree of polymerization as a function of time of heating (in air).

Fig. 7. Change of number of links broken as a function of time of heating (in air).

また重合度低下の程度も真空中熱分解の場合に比べ著しい。次に前と同じようにして、切断数を加熱時間に対してプロットしてみると、この場合は Fig. 7 に示すごとく分裂数は加熱時間に対して直線的にならず無秩序分裂以外の他の反応が起きているものと思われる。

4. 考 察

Fig. 2 より明らかなごとく切断数は加熱時間に対して直線的に増加するが、この直線を外挿して縦軸との交点を求めるとわずかに原点をはずれ、320, 300, 285, 250°C でそれぞれ 1.6, 0.8, 0.4, 0.15 となり、ごく初期に急激な分裂が起きていることを示している。これについては次の三つのことが考えられる。すなわち

- 1) ポリマー中に残存している触媒その他の不純物による。
- 2) 試料はベレット状で、しかも 100°C 程度では固体であるため十分脱気できず試料中に空気が幾分残存している。
- 3) Weak bond による分裂。

それでまず 1) の点を検討するため再沈殿試料について真空中、320°C で熱分解を行ってみたが重合度低下は原試料のそれとほとんど同じであった。(ただし再沈殿試料の灰分は原試料のそれと同じで触媒は除去されていない)。次に 2) の点を検討するために粉末試料を真空中、140°C で 10 時間加熱して脱気した後さらに 200°C で 1 時間脱気し溶封した試料について 320°C で熱分解

を行なったところ原試料に比べてわずかに分解の程度が小さくなったが、切断数と加熱時間の関係を示す直線は原点を通らない。最後に 3) の点を検討するため、285°C で 7 時間加熱していったん熱分解したものをテトラリンに加熱溶解しメタノールで再沈殿した試料 ($P_n=3630$) について、真空中、320°C で熱分解した。重合度変化と加熱時間との関係および切断数と加熱時間との関係を Fig. 8 に示す。図より明らかなごとく切断数と加熱時

Fig. 8. Relation between time of heating and degree of polymerization or number of links broken.

間との関係は直線的になるが原点は通らない。なおこのいったん熱分解したポリマーは前報で述べたごとく分子量分布は原試料のそれと大分異なり、分布の幅は狭くなっていると思われるが、一応原試料の分子量分布と同じと考えて分裂数を求めた。以上のごとくで初期の急激な分裂の原因は確定しうるに至らなかった。

なお空气中熱分解の際にアルデヒドのような刺激臭の強い蒸気が出てくることから、ポリプロピレンの熱分解においては主鎖の無秩序分裂以外に主鎖の末端から階段的にモノマーまたは低分子物を脱離して順次分解していくことも考えられる。この点を確認するために球部を持った側管を着けた分解管に試料を入れて球部をドライアイス-メタノールで冷却して分解管を 360°C で 24 時間加熱してみたところわずかに淡黄色の透明な液体が留出てくる。この液体は少量の揮発性の液体(アルデヒドのような刺激臭がある)を含む高沸点の液体よりなっている。真空中加熱の場合も空気中の場合と同様わずかに淡黄色の透明な液体が出てくるが、この場合はイソブチレンのようなにおいがする。

付 記: 終りに本研究のご指導をいただきました桜田教授に厚く感謝いたします。なお本報告は昭和 35 年 11 月高分子討論会(京都)で発表した。

文 献

- 1) V. D. Moiseev, M. B. Neiman and A. I. Kryukova : *Vyskomole. Soed.*, **1**, 1552 (1959); V. B. Miller, M. B. Neiman, V. S. Poudov and L. I. Lafer : *ibid*, **1**, 1696 (1959); V. B. Miller, M. B. Neiman and A. Shlyapnikov : *ibid*, **1**, 1703 (1959); L. A. Wall and S. Straus : *J. Polymer Sci.*, **44**, 313 (1960);
- K. Wisseroth : *Angew. Chem.* **72**, 866 (1960); J. E. Guillet and H. W. Coover : *S.P.E. Journal*, **16**, 311 (1960)
- 2) B. Kinsinger and R. E. Hughes : *J. Phys. Chem.*, **63**, 2002 (1959)
- 3) 浜田文将 : 高化, **19**, 451 (1962)
- 4) W. G. Oakes and R. B. Richards : *J. Chem. Soc.*, **1949**, 2931 (1949)

Thermal Degradation of Polypropylene

By Fumiyuki Hamada*

Polypropylene was degraded thermally in vacuo and in air, and the changes in the degree of polymerization were studied. In the degradation in vacuo, the average number of links broken per molecule of the original polymer was proportional to the time of heating. So the scission of the main chain seems to occur at random. The apparent activation energy for the thermal degradation of the main chain was 51.4 kcal/mol. The rate of degradation in air was greater than that in vacuo.

* Department of Polymer Chemistry, Kyoto University (Kyoto)