(日本化学会誌, 1976, (5), p. 837~844)

 ^{13}C NMR によるポリプロピレンの熱分解生成物中の
分枝パラフィンと分枝オレフィンの構造決定¹⁾²⁾

(1975 年 12 月 23 日 受理)

飯田 武揚*・飯田 武夫**・野崎 弘*・鋤柄 光則*

アイソタクチックポリプロピレンを常圧下, 380°C で熱分解し, 室温で液状の炭化水素の熱分解生成物を得た。この分解油のガスクロマトグラムには微量な成分を含めて 40 本以上のピークが現われる。それらの中で分解油重量に対して 3 wt% 以上の成分である 8 本のピークを選び, それらを精密分留装置で分取した。これらの成分の構造決定は主として ^{13}C NMR スペクトルと質量スペクトルによった。

その結果, ペンタン, 2-メチル-1-ペンテン (プロピレンの二量体オレフィン), 4-メチルヘプタン (三量体パラフィン), 2,4-ジメチル-1-ヘプテン (三量体オレフィン), 4,6-ジメチルノナン (四量体パラフィン), 2,4,6-トリメチル-1-ノネン (四量体オレフィン), 4,6,8-トリメチルウンデカン (五量体パラフィン), 2,4,6,8-テトラメチル-1-ウンデセン (五量体オレフィン) の八つの成分の構造を決定することができた。四量体パラフィンから五量体オレフィンにかけて ^{13}C NMR スペクトルにはダイアドとトライアドの立体規則性によるシグナルの多重性が現われる。これらのシグナルのタクシティーを含めての帰属と成分の構造決定から, 熱分解生成物の 72 wt% は分枝モノオレフィンであり, 21 wt% は分枝パラフィンであること, さらにポリプロピレンのアイソタクチックな構造が熱分解によって変化し, ヘテロタクチックな構造をもつ熱分解生成物ができていることがわかった。

1 緒 言

ポリプロピレンの熱分解に関する研究は多くの報告が出されており, 分解速度, 分解生成物の組成, 反応機構, 添加物の影響などについて報告されてきた^{3)~8)}。たとえば村田と牧野はガスクロマトグラフィー (以下 GLC と略記する) を用い, 熱分解で得られるガス分の構造を決定している。さらに室温で液状の生成物 (以下分解油と略記する) の分析には 90 m のゴーレイカラムを使って GLC をとった結果, 微量の成分まで含めて 70 本以上ものピークを観測している。これを直鎖パラフィンの GLC 保持時間を尺度にして各成分を比較すると C_9 相当分がもっとも多く, C_9 , C_{10} , C_{11} の順で多く含まれていることを見いだしている⁹⁾。しかしながらいづれの報告においても分解油中の成分の系統的構造決定については述べられていない。本研究では前報⁹⁾においてポリ

エチレンの分解油の構造決定を行なった方法を発展させ, 新たに ^{13}C NMR と質量分析の手法を導入して, 分解油の主成分について系統的に構造を決定した。とくに ^{13}C NMR は分解油の成分のタクシティーについての知見を与えるので, ポリプロピレンのアイソタクチックな立体規則性が熱分解によってどのように変化してゆくのか, また熱分解生成物の構造とその量から推定される熱分解機構についての知見について述べる。

2 実 験

2.1 原 料

ポリプロピレン試料は Ziegler-Natta 系触媒によって重合された市販のペレット状のもので, アイソタクチック性の高いものである。実験に用いたポリプロピレン試料は比重 0.906 で沸点上昇法で測定した平均分子量は 20000 であった。このポリプロピレンを α -ジクロロベンゼンに 5% (wt/vol) の濃度で溶かして ^{13}C NMR スペクトルをとり, Roberts ら⁹⁾のポリプロピレンの ^{13}C シグナルの帰属の結果を利用すると, このポリプロピレンはほとんどアイソタクチックな構造をもっていることがわかった。

2.2 熱分解方法

図 1 に熱分解装置を示す。ポリプロピレンのペレット 500 g をフラスコ (1) に入れ, 30 分間フラスコの中を窒素ガスで置換したのち, 常圧で温度を徐々に上昇させ, 380°C に達してから試料がほぼ 95% 以上熱分解して留出するまで約 6 時間熱分解を行なっ

9) W. O. Crain, Jr., A. Zambelli, J. D. Roberts, *Macromolecules*, 4, 330 (1971).

1) この報文を“ポリマーの熱分解生成物の構造決定(第2報)”とする。

2) 前報(第1報), T. A. Iida, K. Honda, H. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 46, 1480 (1973).

* 東京大学生産技術研究所, 106 東京都港区六本木

** 理化学研究所, 351 和光市広沢

3) S. L. Madorsky, S. Straus, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 53, 361 (1954).

4) 小方芳郎, 松山一夫, 工化, 71, 100 (1968).

5) L. A. Wall, S. Straus, *J. Polym. Sci.*, 44, 313 (1960).

6) A. R. Coverhill, G. W. Taylor, *Polymer*, 16, 193 (1965).

7) 松崎 啓, 大沢善次郎, 今井千裕, 工化, 70, 2360 (1967).

8) 村田勝英, 牧野忠彦, 日化, 1975, 192.

Fig. 1 Apparatus for the determination of thermal degradation of polypropylene

1: Polypropylene sample, 2: Electric furnace,
3: Salt bath, 4: N₂ gas, 5: Decomposition products,
6: Ice-water bath, 7: Liquid nitrogen trap

た。ポリプロピレンの分解油は氷で冷却されたフラスコ(5)に集められた。

2.3 分析方法

2.3.1 分析試料の作成: 分解油は Nester Faust NFA-200 自動精密蒸留装置 (auto annular still) を用いて精密に分留した。この装置は理論段数 200 に相当する装置である。精留された留分は OV-17 のカラムを用いた GLC 装置で、90% 以上の GLC 純度をもつ成分であることを確かめた。これらの成分の IR スペクトルをとり、オレフィンの吸収を示す成分は必要に応じて接触還元によってパラフィンにした。接触還元は試料をメタノールに溶かし、室温で Pd-活性炭を触媒にして水素ガスを導入してかきまぜて行なった。オレフィンのオゾン酸化は試料をメタノールに溶かして、氷塩冷却下でオゾン飽和して、生成したオゾニドを 30% の過酸化水素と氷酢酸で酸化分解してケトンを得た。このケトンの還元は Huang-Minlon 法¹⁰⁾によった。すなわち KOH でアルカリ性にしたエチレングリコール溶媒中にケトンの試料を溶かし、ヒドラジノー水和物 (H₂NNH₂·H₂O) を加え 160~240°C で熱して留出してくるパラフィンを取った。

2.3.2 分析装置と方法: 試料の IR スペクトルは Hitachi Perkin-Elmer 210 を用いて測定した。GLC 装置は水素炎イオン化型検出器をもつ島津 GC-4 APEI を用いた。GLC カラムには 4mmφ で 2m の管に 1.5% OV-17 (担体は Silanized Shimalite W) を充てんし、昇温速度は室温から 200°C まで 2°C/min にプログラムした。キャリアーガスは窒素ガスを用いた。¹³C NMR スペクトルはパルス Fourier 変換法による日本電子 Jeol-PFT-100 NMR 測定装置を使用し、25.01 MHz で測定した。¹³C NMR スペクトルの測定は試料を CDCl₃ と 1:1 (v/v) になるように溶かし、TMS を内部標準にして行なった。パラフィンの ¹³C シグナルの帰属は Lindeman-Adams¹¹⁾ の経験式、オレフィンの ¹³C シグナルの帰属は Roberts ら¹²⁾ の経験則を利用して行なった。質量スペクトルは電子イオン化法による日本電子、Jeol-JMS-OISG 質量分析装置を用いて測定した。

10) Huang-Minlon, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 2487 (1946).

11) L. P. Lindeman, J. Q. Adams, *Anal. Chem.*, **43**, 1245 (1971).

12) D. E. Dorman, M. Jautelat, J. D. Roberts, *J. Org. Chem.*, **36**, 2757 (1971).

Fig. 2 Infrared spectrum of the thermal degradation products of polypropylene

The absorptions of terminal olefins (isopropenyl group) are observed at 880 cm⁻¹ (deformation band) and 1650 cm⁻¹ (stretching band).

Fig. 3 Gas chromatogram of the thermal degradation products

For the measurement, dual column, 4 mm in diameter and 2 m long packed with 1.5% OV-17 on silanized Shimalite W, was used under a temperature program of 2°C per minute.

3 実験結果と考察

分解油の IR スペクトルを図 2 に示す。図 2 で 1460, 2975 cm⁻¹ の強い吸収はよく知られるようにそれぞれ CH₂ および CH₃ の変角, 伸縮振動に相当し, メチル基の吸収は 1380 cm⁻¹ に出ている。イソプロペニル基 ($\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3$) の二重結合の吸収が 880 cm⁻¹ (変角), 1650 cm⁻¹ (伸縮) に出ており, 試料を接触還元するとこれらの吸収は消失する。CHR=CHR' 型の非末端型オレフィン (trans) の吸収は通常 960 cm⁻¹, さらに CRR'=CHR'' 型の非末端型オレフィンの吸収は 800 cm⁻¹ に出るが, 図 2 にはこれらの吸収がない。このことから分解油中には非末端型オレフィンがほとんど含まれていないといえることができる。図 2 の IR スペクトルからいえることは分解油の主成分はイソプロペニル基をもつ末端型オレフィンであるということである。

OV-17 カラムを使った昇温 GLC による分解油の GLC の結果を図 3 に示す。保持時間 45 分までの間に微量なものを含めて 40 本近くのピークが観測される。これらをすべて分取して構造決定することは困難であるので, 分解油の全体の重量に対して約 3 wt% 以上の成分である図 3 に示す 8 本のピークを選んで, GLC の保

Table 1 Amounts of the components as indicated by the GLC peak number 1 to 8 in Figure 3 and separated by a Nester Faust NFA-200 auto annular still or their boiling points under atmospheric pressure

Component No.	Amount (wt%)	Boiling point (°C)
1	8.2	37
2	12.3	64
3	3.3	113
4	31.2	134
5	5.6	155
6	12.7	178
7	3.5	199
8	15.0	229
Total	91.8	

持時間の小さいものから図3のように1から8まで番号づけした。以下成分1から8というときは図3に番号づけした GLC ピーク番号の成分であることを意味する。成分8は二つのピークにわかれているので、それらをそれぞれ成分8aと8bとよぶ。分解油を Nester Faust NFA-200 精密分留装置で分留すると、成分1から8までを 90% 以上の GLC 純度で分取することができる。成分8はさらに2度精密に分留すると8aと8bの二つの成分に分けることができた。表1に精密蒸留によって得られた成分1から8の重量の分解油全体に対する重量パーセントと常圧での沸点を示す。これからわかるように成分1から8までの重量パーセントを合計すると 91.8 wt% となり、1から8までの成分の構造が決定できれば、分解油中の主な成分の構造が明らかにさ

れたことになる。

精密に分取されて GLC 純度 90% 以上をもつ各成分を CDCl_3 に 50%(v/v) になるように溶かし、TMS を内部標準にして 40°C で ^{13}C の化学シフトを測定した結果を表2に示す。炭化水素の ^{13}C の化学シフトでパラフィン部分の sp^3 軌道をもつ炭素の化学シフトは Lindeman-Adams の経験式¹¹⁾、オレフィン部分の二重結合の sp^2 軌道をもつ炭素の化学シフトは Roberts らの経験則¹²⁾ を使って計算できるので、実測の化学シフトから推定される構造式を表2に示してある。表2からわかるように実測値と計算値(カッコの中に示した数値)はよく一致しているので推定の構造式はパラフィンとオレフィンともほぼ正しいものと考えられる。問題はオレフィンの ^{13}C の化学シフトが計算値と 3~4 ppm ずれているものもあり、また二重結合に近い炭素の化学シフトが Lindeman-Adams の経験式から計算される値と一致しないのではないかという懸念がある。そのためにはオレフィンを接触還元してパラフィンにして、 ^{13}C の化学シフトを測定してやればよい。結果を表2の 2r と 4r に示してある。表2の 2r と 4r からわかるようにオレフィンをパラフィンに変えて得られた ^{13}C の化学シフトが計算値とよい一致を示すことから、推定した成分2と4のオレフィンの構造式は正しいことが確認された。成分4のオレフィンを接触還元して得られたパラフィンの C_1 の化学シフトが二つ現われるのは Lindeman-Adams によって指摘されているように¹¹⁾、 C_4 の位置が不整中心であるので、 C_1 のイソプロピル基の二つのメチル基はわずかではあるが等価でないことによる。

表2での成分5から7までの推定構造式も表2に示すようになるが、第三級の炭素についているメチル基の立体配位のとり方に

Table 2 The experimental ^{13}C chemical shift values^{a)} and the calculated ^{13}C chemical shift values (in parenthesis) for branched paraffins and branched olefins obtained from the thermal degradation products of polypropylene

Component No.	Identification	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}	C_{11}	C_{12}
1	$\text{C}_1\text{-C}_2\text{-C}_3\text{-C-C}$ C_6	13.5 (13.5)	22.5 (22.2)	34.5 (34.1)									
2	$\text{C}_1\text{=C}_2\text{-C}_3\text{-C}_4\text{-C}_5$ C_6	110.3 (107.3)	146.0 (150.2)	40.7 (41.9)	21.3 (20.8)	14.0 (14.3)	22.3 (22.7)						
2r	$\text{C}_1\text{-C}_2\text{-C}_3\text{-C}_4\text{-C}_5$ C	23.0 (22.7)	28.5 (27.9)	42.5 (41.9)	21.0 (20.8)	14.5 (14.3)							
3	$\text{C}_1\text{-C}_2\text{-C}_3\text{-C}_4\text{-C-C-C}$ C_6	14.3 (14.3)	20.3 (20.2)	39.9 (39.5)	32.3 (32.3)	19.8 (19.3)							
4	$\text{C}_1\text{=C}_2\text{-C}_3\text{-C}_4\text{-C}_5\text{-C}_6\text{-C}_7$ C_8 C_9	111.8 (108.3)	144.9 (148.7)	46.7 (46.3)	31.0 (30.4)	40.0 (40.6)	19.8 (19.9)	14.3 (14.3)	22.4 (22.6)	20.5 (20.1)			
4r	$\text{C}_1\text{-C}_2\text{-C}_3\text{-C}_4\text{-C}_5\text{-C}_6\text{-C}_7$ C C_8	22.4 23.5 (22.6)	25.8 (25.9)	47.5 (46.5)	30.5 (30.4)	40.2 (39.6)	20.2 (19.9)	14.3 (14.3)	20.5 (20.1)				
5	$\text{C}_1\text{-C}_2\text{-C}_3\text{-C}_4\text{-C}_5\text{-C-C-C-C}$ C_6 C	14.6 (14.3)	20.1 (19.9)	40.2 (39.4)	30.5 (30.4)	46.0 (44.1)	20.5 (20.1)						
6	$\text{C}_1\text{=C}_2\text{-C}_3\text{-C}_4\text{-C}_5\text{-C}_6\text{-C}_7\text{-C}_8\text{-C}_9$ C_{10} C_{11} C_{12}	111.2 (108.7)	144.3 (148.7)	46.0 (46.6)	28.0 (28.4)	44.6 (42.6)	39.2 (30.1)	39.4 (39.4)	19.4 (19.9)	14.3 (14.3)	22.2 (22.6)	20.1 (20.6)	20.1 (20.1)
7	$\text{C}_1\text{-C}_2\text{-C}_3\text{-C}_4\text{-C}_5\text{-C}_6\text{-C-C-C-C-C}$ C_7 C_8 C	14.4 (14.3)	19.7 (19.9)	39.0 39.3 39.9 (39.6)	29.8 (30.4)	44.6 45.3 45.5 (44.1)	20.3 ^{b)} (28.3)	21.0 ^{b)} (20.2)					

a) The unit of ^{13}C chemical shift values are ppm from tetramethylsilane as an internal reference.

b) Because of the multiplicity of the signals, it is not possible to make specific assignment for individual carbon signal. Therefore, the chemical shift values are not quite accurate.

よって、 ^{13}C NMR スペクトルにはビニルポリマー特有の立体規則性を示すシグナルが現われる¹³⁾。すなわち表2で成分5と6の ^{13}C NMR スペクトルにはビニルポリマーにおけるモノマー単位で2単位まで立体規則性を示すダイアドのシグナルが観測され、アイソタクチック(m)なもの、シンジオタクチック(r)なもの、二つのジアステレオマーの化学シフトが現われる。成分7においてはモノマー単位で3単位までの立体規則性を示すトライアドに相当し、第三級の炭素についているメチル基の立体配位のとり方によって ^{13}C NMR スペクトルには mm, mr, rm, rr の四つのステレオマーのシグナルが現われる。

このようなポリプロピレンのアイソタクチックな立体規則性が熱分解によって変化し、一部シンジオタクチックやヘテロタクチックな分解生成物となって留出てくるのは興味のある事実であるし、さらにポリプロピレンのオリゴマーのタクチシティを含めての ^{13}C シグナルの帰属も重要であるので、それについてややくわしく研究を試みた。

成分5の ^{13}C NMR スペクトルを図4に示す。この成分が4,6-ジメチルノナン(以下四量体パラフィンと略記する)の構造をもつとすると実測の化学シフトがよく説明される。各シグナルの帰属は Lindeman-Adams の経験式により、図4に示すとおりになる。これからわかるように C_3 , C_5 と C_6 のシグナルが2本にわかれており、 C_1 , C_2 , C_4 は1本のシグナルとなっている。このことは m-と r-ダイアドの化学シフトの差は CH_2 のところに強く現われ、 C_1 と C_4 のシグナルは二つのダイアドで偶然に一致していることを意味している。2本に分裂しているダイアドシグナルのタクチシティの帰属はこれまでに ^{13}C NMR を使って研究されてきたポリプロピレンの立体規則性の決定についての報告を参考にした^{9)14)~16)}。すなわちアイソタクチックなポリプロピレンでは CH_2 のシグナルが TMS から 45.5 ppm にあるのに対して、シンジオタクチックなポリプロピレンでは 46.5 ppm と 1.0 ppm ぐらいに低磁場側に出るが、 CH_3 のシグナルはこの逆でアイソタクチックでは 21.7 ppm, シンジオタクチックでは 19.8 ppm と高磁場側に出ている。この結果を使えば、図4のプロピレンの四量体パラフィンのタクチシティの帰属は図4に m と r で示すようになる。ここで注目すべきことは熱分解によって生成された m-ダイアドと r-ダイアドの量がほぼ等しいことである。

図5に成分6の ^{13}C NMR スペクトルを示す。この成分が2,4,6-トリメチル-1-ノネン(以下四量体オレフィンと略記する)の構造をもつとすると実測の化学シフトがよく説明される。末端型オレフィンのシグナルが 111.2 と 144.3 ppm に出ており、これらの帰属は容易にできるが、 C_3 から C_{12} までのパラフィン部分のシグナルの帰属は Lindeman-Adams の式を使って行なった。結果を図5に示した。図5からわかるように C_3 , C_6 と C_7 の CH_2 は2本に、 C_{11} と C_{12} の CH_3 は2本にわかれている。これは

Fig. 4 ^{13}C NMR spectrum of the component 5, identified as 4,6-dimethylnonane (the tetramer paraffin of propylene)

The spectrum was measured with FT-NMR instrument at a frequency of 25.01 MHz under proton noise decoupling.

One hundred scans at pulse interval of 4.0 seconds were taken.

Fig. 5 ^{13}C NMR spectrum of the component 6, identified as 2,4,6-trimethyl-1-nonen (the tetramer olefin of propylene)

The parameters for measurement were same as those described in Figure 4.

成分5で観測されたと同様に四量体オレフィンがもっているタクチシティで m-, r-ダイアドの立体規則性がシグナルに現われていることを意味している。タクチシティの帰属は四量体パラフィンのダイアドと同様に考えて、図5に示すようになる。このプロピレンの四量体オレフィンにおいても、m-ダイアドと r-ダイアドの量はほぼ等しくなっている。

図6には成分7の ^{13}C NMR スペクトルを示す。この成分が図6に示すような4,6,8-トリメチルウンデカン(以下五量体パラフィンと略記する)の構造をもつとすると実測の化学シフトがよく説明される。この成分の質量スペクトルをとると質量198に分子イオンの値が得られることから図6に示す構造式が支持される。そうすれば第三級炭素についた三つのメチル基の立体配位のとり方によってトライアドの立体規則性が出てくる。

図6で CH_3 のシグナルが 20 ppm あたりに出ているが、これ

13) ビニルポリマーの立体配位とその NMR については、藤原 鎮男監修, “高分子の NMR (I) および (II)”, 化学増刊 57 号 (1973), 66 号 (1975) 化学同人を参照した。

14) L. F. Johnson, F. Heatley, F. A. Bovey, *Macromolecules*, 3, 175 (1970).

15) Y. Inoue, A. Nishioka, R. Chûjô, *Makromol. Chem.*, 152, 15 (1972).

16) A. Zambelli, D. E. Dorman, A. I. R. Brewster, F. A. Bovey, *Macromolecules*, 6, 925 (1973).

Fig. 6 ^{13}C NMR spectrum of the component 7, identified as 4,6,8-trimethylundecane (the pentamer paraffin of propylene)

The parameters for measurement were same as those described in Figure 4.

は C_2 , C_7 と C_8 からのシグナルとトライアドのシグナルの多重性が重さになっていて複雑になり、個々のシグナルのタクチシティーを含めた帰属はむずかしいが、 C_3 と C_6 の CH_2 のシグナルは4本に分裂し、立体規則性が mm, mr, rm, rr によって化学シフトが異なって現われている。問題はこれらのシグナルの立体規則性の帰属である。Bovey¹⁴⁾や西岡ら¹⁵⁾はアタクチックポリプロピレンの ^{13}C NMR スペクトルの研究から、TMS から 19.7 ~ 21.7 ppm に現われる CH_3 の3本のシグナルを高磁場側から rr, mr, mm と帰属しており、 CH_2 は低磁場側から rr, mr, mm と帰属している。分子モデルをつかってこの五量体パラフィンの構造をよく検討すると、ポリプロピレンのときには mr と rm とはまったく同じ立体規則性でシグナルは同じ位置に現われるが、五量体パラフィンのときは mr と rm の立体規則性は区別され、化学シフトはわずかに異なって出てくることがわかる。

これらの考察から図6の C_6 の CH_2 の4本のシグナルを低磁場側から rr, rm, mr, mm と帰属することができる。 C_3 の CH_2 の4本のシグナルは C_6 の場合を参考にして、さらに分子モデルをよく検討すると低磁場側から rr, rm, mm, mr と帰属することができる。 C_8 のタクチシティーの帰属の結果を使えば、成分7はアイソあるいはシンジオタクチックなトライアドより、ヘテロタクチックなトライアドの量の方が3倍近く多いことになる。このことはポリプロピレンの最初のアイソタクチックな構造が熱的にみだされてゆく過程は規則性がなく、ランダムにおきていることを意味している。

図3に示したように GLC のピーク8は先端が二つにわかれ、2成分が存在するように思われるので、ピーク8の留分をさらに2回精密分留することにより、GLC 純度にして80%以上の二つの8aと8bの成分を分離した。

図7に成分8aの ^{13}C NMR スペクトルを示す。スペクトルには末端型オレフィンの C_1 と C_2 のシグナルがそれぞれ111.5と144.5 ppm に現われている。これまでの成分の構造決定からプロピレンモノマーの二量体オレフィン(成分2)、三量体オレフィン(成分4)、四量体オレフィン(成分6)が検出されていることか

Fig. 7 ^{13}C NMR spectrum of the component 8a, identified as 2,4,6,8-tetramethyl-1-undecene (the pentamer olefin of propylene)

The parameters for measurement were same as those described in Figure 4.

ら、この成分8aは図7に示すような2,4,6,8-テトラメチル-1-ウンデセン(以下五量体オレフィンと略記する)であることが予想される。シグナルの帰属は前述と同様な方法で行ない、図7に示すとおり結果を得た。

図7で、 C_3 , C_6 と C_7 の CH_2 シグナルはトライアドの立体規則性からくる多重性で複雑に重なり合い、個々のシグナルの帰属は困難である。このことは、 C_{13} , C_{14} と C_{15} の CH_3 についても同様である。さらにいえることは C_4 と C_8 の CH シグナルが2本にわかれており、 C_9 はわかれていないということである。

図7で C_9 のシグナルは4本にわかれており、図6に示した成分7の ^{13}C NMR スペクトルに現われた C_3 の位置のシグナルとまったく同じ化学シフトをもっていることから、 C_9 の4本のシグナルは五量体パラフィンに現われるトライアドのシグナルの帰属と同じであると考えてよい。そうすると成分8aはプロピレンの五量体オレフィンと推定され、その立体規則性が mr-トライアドである立体異性体を多く含んでいるものであると考えられる。

一方、分取した成分8bの ^{13}C NMR スペクトルをとった結果、化学シフトは成分8aとまったく同様で、ただトライアドの立体規則性を示す C_9 の4本のシグナルの高さが8aと異なるということがわかった。すなわち8bの ^{13}C NMR スペクトルには C_9 位置の4本のシグナルのうち rm-トライアドのシグナルが強く出ており、8bの成分は rm-トライアドを多く含む成分であるということが出来る。

さらに成分8aと8bを接触還元して得られるパラフィンを質量分析にかけたところ¹⁷⁾、8aと8bのいずれも分子イオンの値212(プロピレンの五量体オレフィンを接触還元した分子の質量)を得、さらに分子のフラグメンテーションパターンが8aと8bでまったく同じであるので、両者は同じ質量をもつ立体異性体であるということになる。そうすると図3の GLC に現われた成分8の二つのピークは五量体オレフィンの mr-トライアドと rm-トライアドのピークにそれぞれ対応すると考えられるが、さらに

17) オレフィンの質量スペクトルとそのフラグメンテーションパターンはパラフィンのそれらと比較すると非常に複雑になるので、質量スペクトルはつねにオレフィンを接触還元してパラフィンにしてから測定した。

Fig. 8 ^{13}C NMR spectra of the pentamer paraffins which were obtained by the Huang-Minlon method from the component 8a and the component 8b are shown in the spectrum A and the spectrum B, respectively

Fig. 9 Mass spectra of the pentamer paraffins which were obtained by the Huang-Minlon method from the component 8a and the component 8b are shown in the spectrum A and the spectrum B, respectively

確認のため、この8aと8bの末端型オレフィンをオゾン酸化してケトンにして、これをHuang-Minlon法¹⁰⁾により還元して対称性のいい五量体パラフィンに変えて ^{13}C NMRスペクトルを測定した結果を図8に示す。

図8のAとBのスペクトルはそれぞれ成分8a、8bから得られた五量体パラフィンの ^{13}C NMRスペクトルである。これらの化学シフトは図6に示した成分7のそれらとまったく一致している。異なる点は C_6 の4本のピークのうちAではmrのシグナルが高くなり、Bではrmのシグナルが高くなっていることである。さらに8aと8bの成分から得られた五量体パラフィンの質量スペクトルを図9に示す。

図9で質量スペクトルAとBはそれぞれ成分8aと8bから得られた五量体パラフィンの質量スペクトルである。図9からわかるように質量スペクトルAとBとも質量198に分子イオンの値を

もっている。さらに分子のフラグメンテーションの仕方も図9に示すようにプロピレンの分子が一つずつとれてゆく過程をとっている。以上の結果から図3のGLCピーク8aと8bはいずれもプロピレンの五量体からなる末端型オレフィンで、四つのトライアド立体異性体のうち成分8aがmr-トライアドを多く含む成分で、成分8bがrm-トライアドを多く含む成分であると結論してよいと思われる。

以上図3のGLCに示した1から8までのすべての成分の化学構造式が決定され、 ^{13}C NMRスペクトルに現われるプロピレンオリゴマーの ^{13}C シグナルの帰属もタクチシティーを含めて決定された。しかし村田らによっても指摘されているように⁸⁾、これらの熱分解生成物の他にジオレフィンのように微量ではあるが構造が決定されていない成分が分解油中には多く存在している。これらの成分の構造決定は今後の問題として残されている。

最後に熱分解生成物の構造から熱分解機構について得られる知見について考察しよう。これまでの熱分解機構の研究からも明らかにされてきているように¹⁸⁾¹⁹⁾、ポリプロピレンは第三級の炭素をもっているので、熱分解の初期過程で下記の(1)式に示すように C^* のところの水素がなんらかの機構で引き抜かれると、そこにラジカルを生成したのち、主鎖の α と β 間の結合に切断が生じることが知られている。

切断されたポリマーの末端の一つは末端型オレフィンになり、他は末端がパラフィンになる。この末端がパラフィンのポリマーがさらに熱分解されるとき、(2)式に示すように C^* のところの水素が引き抜かれると、つぎの過程で α' と β' 間の結合が切れば C_6 のパラフィンが生成し、末端がオレフィンのポリマーが残る。

もし切断が α と β の間で起これば C_6 の末端型オレフィンと末端がパラフィンのポリマーが残る。このようなことをくり返して熱分解してゆけば、末端型オレフィンの生成量はパラフィンの生成量にくらべて約3倍になっていなければならない。事実表1か

18) 浜田文将, 高分子化学, 19, 402, 451(1962).

19) T. E. Davis, R. L. Tobias, E. B. Peterli, J. Polym. Sci., 56, 485(1962).

らわかるように成分1から8までの分解生成物の中で末端型オレフィンの量は合計 71.2 wt% であるが、パラフィンの量は 20.6 wt% となっている。(1)式の反応で末端にオレフィンの二重結合をもつポリマーがふたたび切断されるさいにジオレフィンと末端がパラフィンのポリマーになる可能性もあり、事実村田らはジオレフィンの生成も認めている⁸⁾。

アイソタクチックなポリプロピレンの構造が熱分解によって変化してヘテロタクチックな構造の分解生成物ができてくる機構はつぎのように考えられる。ポリプロピレンが熱分解する前にあったアイソタクチックな立体規則性というのは第三級の炭素についているメチル基の配置が立体的に規則性をもっており、結晶状態で主鎖がヘリックス構造をとっている状態をいい、もし主鎖を引きのばして平面の上にのせると、メチル基はつねに同じ方向へむいている構造をいう²⁰⁾。このアイソタクチックな構造が熱によって分解され、ヘテロタクチックな分解生成物を与えるためには(3)式に示すように、第三級の炭素 C^* の位置の水素が引き抜かれ、メチル基が主鎖の面の裏側へ回転したときに水素が主鎖の面の表側から再結合することが起きなければならない。

四量体パラフィン(図4)、四量体オレフィン(図5)に現われた m-, r-ダイアドの生成量がほぼ等しいことから、上で述べたメチル基と水素の立体配位の交換で水素が再結合する位置は主鎖の面の表と裏で等確率であるといえる。五量体パラフィン(図6)、五量体オレフィン(図7)の熱分解生成物はヘテロタクチックなトライアドの規則性をもつものが多く生成し、アイ

20) G. Natta, *Angew. Chem.*, 68, 393(1956); *Makromol. Chem.*, 35, 94(1960).

ソタクチックやシンジオタクチックなトライアド規則性をもつものの3倍近くあった。この事実は最初アイソタクチックな構造が熱的に分解してゆく過程でタクチシティーがまったくランダムな過程で変化していることを意味している。

4 結 論

アイソタクチックポリプロピレンを常圧、380°C で熱分解して得られた分解油中に存在する四つの分枝オレフィンと四つの分枝パラフィンの構造を ^{13}C NMR スペクトルと質量スペクトルを使って決定した。その結果つぎのような結論を得た。

(1) 分解油中の分枝末端型オレフィンとしてプロピレンの二量体オレフィン(2-メチル-1-ペンテン)、三量体オレフィン(2,4-ジメチル-1-ヘプテン)、四量体オレフィン(2,4,6-トリメチル-1-ノネン)、五量体オレフィン(2,4,6,8-テトラメチル-1-ウンデセン)がそれぞれ 12.3, 31.2, 12.7, 15.0 wt% の割合で含まれていることを明らかにした。

(2) 分解油中の分枝パラフィンとしてプロピレンの二量体パラフィン(ペンタン)、三量体パラフィン(4-メチルヘプタン)、四量体パラフィン(4,6-ジメチルノナン)、五量体パラフィン(4,6,8-トリメチルウンデカン)がそれぞれ 8.2, 3.3, 5.6, 3.5 wt% の割合で含まれていることを明らかにした。

(3) プロピレンの四量体パラフィンから五量体オレフィンのオリゴマーの ^{13}C NMR スペクトルに現われるタクチシティーによる ^{13}C シグナルの帰属をポリプロピレンのダイアド、トライアドのシグナルの帰属の結果を利用して行ない、 ^{13}C NMR スペクトルの結果から熱分解で最初のアイソタクチックな構造が相当量変化してヘテロタクチックな分解生成物を多く与えていることを明らかにした。

(4) 熱分解生成物は分枝モノオレフィンを 71 wt%, 分枝パラフィンを 21 wt% 含むことが明らかにされたが、これらの分枝モノオレフィンが多く生成することの理由、さらにアイソタクチックな構造が熱によって分解してゆく機構について考察した。

終りにこの研究を遂行するにあたり、多大なる援助をいただいた理化学研究所の 故田原 昭博士、 ^{13}C NMR の測定に協力していただいた理化学研究所の 鶴沢 洵氏、さらにこの研究の実験に協力した 富山 満と宮越正雄の両氏に感謝します。

(1975 年 10 月, 日本化学会第 33 秋季年会発表)

Determination of Structures of Branched Paraffins and Branched Olefins in the Thermal Degradation Products of Polypropylene by ^{13}C NMR†

Takeaki A. IIDA*, Takeo IIDA**, Hiroshi NOZAKI* and Mitsunori SUKIGARA*

* Institute of Industrial Science, University of Tokyo;
Roppongi, Minato-ku, Tokyo 106 Japan

** Institute of Physical and Chemical Research;
Hirosawa, Wako-shi 351 Japan

An isotactic polypropylene was thermally degraded under atmospheric pressure at 380°C. The obtained products were hydrocarbons being liquid at room temperatures. The analytical gas-liquid chromatogram (GLC) of these products including trace components (Fig. 3) showed more than forty peaks. Among the components, the eight major ones, which were

excess of 3 wt % of the total weight of the products (Table 2) and corresponded to the GLC peak numbers 1 to 8 in Figure 3, were dealt with. The above eight components were obtained by the careful use of a precision fractionator. The chemical structure of each component was determined principally by ^{13}C NMR spectra and Mass spectra. Ultimately, the eight components were identified in terms of the retention time of GLC as follows: pentane, 2-methyl-1-pentene (the dimer olefin of propylene), 4-methylheptane (the trimer paraffin), 2,4-dimethyl-1-heptene (the trimer paraffin), 4,6-dimethylnonane (the tetramer paraffin), 2,4,6-trimethyl-1-nonene (the tetramer olefin), 4,6,8-trimethylundecane (the pentamer paraffin), and 2,4,6,8-tetramethyl-1-undecene (the pentamer olefin).

In ^{13}C NMR spectra of the tetramer paraffin (Fig. 4), the tetramer olefin (Fig. 5), the pentamer paraffin (Fig. 6) and the pentamer olefin (Fig. 7), the resonances due to the tacticity of dyad and triad of the propylene oligomers were observed. On the basis of the results of determination of chemical structures of the thermal degradation products and of assignment of resonances due to the tacticity of the oligomers, it was found that the thermal degradation products consisted of about 72 wt % of branched mono-olefins and about 21 wt % of branched paraffins, and that polypropylene having isotactic structure was thermally degraded into propylene oligomers having heterotactic structure. Finally, the thermal degradation mechanism of polypropylene was discussed.

† Determination of Chemical Structure of Thermal Degradation Products of Polymers. II.

~~~~~