

超音波による高分子の解重合

Depolymerization of High Polymers by the Action of Ultrasonic Waves

桜井三紀夫*・鳥飼 安生*・根岸 勝雄*

Mikio SAKURAI, Yasuo TORIKAI and Katsuo NEGISHI

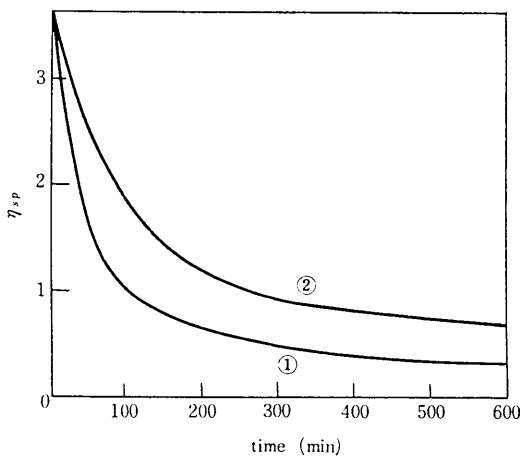
高分子溶液に強力超音波を照射すると高分子が切断されて低分子になること、すなわち超音波の解重合作用が見られるが¹⁾²⁾、その機構については古く 1940 年代から研究されて来ている^{3)~11)}。現在一般的に認められている考え方は、溶媒と高分子の間に働く粘性力が bond を切断するというもので、粘性力の原因は、超音波に伴う cavitation (空洞現象) により生じた cavity の振動に基づく溶媒の流れによるものと考えられている。しかし、cavitation の理論が定量的に正確であるとはいえないので、これに結びついた解重合機構の理論も実験との一致を示すまでに至っていない。

一方、分子量分布の変化に関しては、実験的な測定手段の方に難点があったため、ほとんど理論的追求は行なわれなかったといえる。最近、Gel Permeation Chromatography (GPC) が開発されて、分布測定が容易になったので解重合に伴う分布の変化を正確に調べる気運ができてきた。つまり分布測定についての一応のメドはついたので、分布の変化を追跡するための理論の完成が促される時期にある。

分子量分布の変化に関する理論的取り扱いには Jellinek-White⁷⁾ に始まるが、これは基礎方程式が複雑で実験と一致を得ることが難しい。われわれは、polystyrene の toluene 溶液について超音波の解重合作用を調べ、その説明のため単一の微分方程式を導いて分布変化の理論を単純化し、実験結果とのよい一致を見たのでここに報告する。

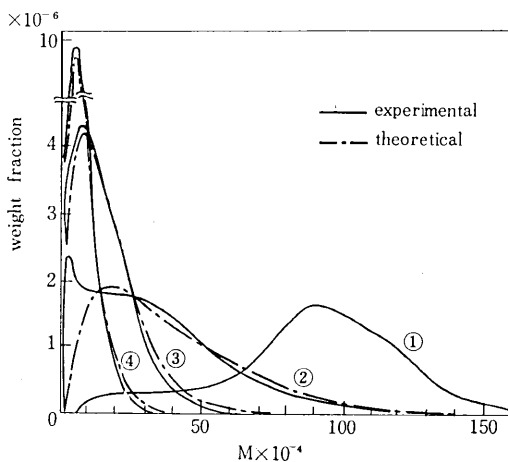
実験は polystyrene の標準試料 ($\bar{M}_w=860,000$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1.06$, \bar{M}_w =重量平均分子量, \bar{M}_n =数平均分子量) の toluene 溶液 (1g/100cc) を用い、これに 300kHz, 108watt (チタン酸バリウム振動子) あるいは 19.5kHz, 55watt (磁歪振動子) の超音波を照射し解重合を行なった。溶液の粘度低下を図 1 に示す。10 時間後には低下はほぼ停止している。また解重合の各段階で試料を採取し、GPC によって分布解析を行なった結果を図 2、図 3 (実線①~④) および表 1 に示す。300kHz のデータでは \bar{M}_w/\bar{M}_n は次第に増大してその後減少している。

超音波による解重合の基礎方程式を導くに当って、最初に解重合について一般的に成立つ方程式を導き、次に



① 300kHz, 108watt, 28°C

② 19.5kHz, 55watt, 28°C

図 1 比粘度 (η_{sp}) の減少

Polystyrene (toluene), 300kHz, 108watt, 28°C

① 0min. ② 60min. ③ 180min. ④ 600min.

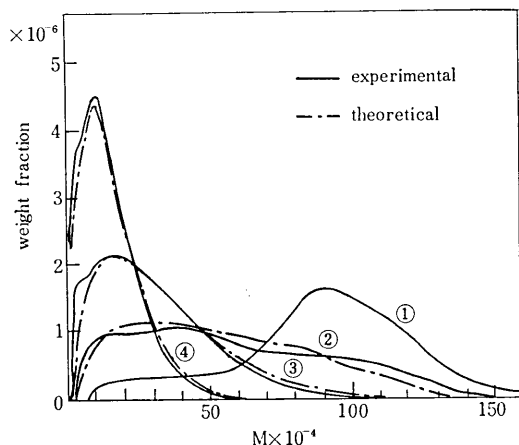
図 2 質量分布の時間変化

それを超音波解重合の model に適用する。

解重合前の試料の数分布関数を $f_0(M)$ (M =分子量) 時刻 t における数分布関数を $f(M, t)$ とする。分子量 M' の分子が解重合される場合、 M と $M'-M$ に分れる確率は解重合機構によって異なるが、これを分子内切断確率関数 $h(M, M')$ で表わす。 $h(M, M')$ の意味は分子量 M' の分子のうち N 個が解重合されたとする

* 東京大学生産技術研究所 第 1 部

研 究 速 報



Polystyrene (toluene), 19.5kHz, 55 watt, 28°C

① 0min. ② 60min. ③ 180min. ④ 600min.

図 3 質量分布の時間変化

表 1 平均分子量の変化

t min	300 kHz			19.5 kHz		
	\bar{M}_N	\bar{M}_W	\bar{M}_W/\bar{M}_N	\bar{M}_N	\bar{M}_W	\bar{M}_W/\bar{M}_N
0	$\times 10^4$ 81.3	$\times 10^4$ 85.9	1.06	$\times 10^4$ 81.3	$\times 10^4$ 85.9	1.06
60	15.3	32.6	2.13	41.3	57.5	1.39
180	10.3	14.9	1.46	21.9	30.3	1.39
600	5.6	7.0	1.27	10.9	15.3	1.41

$N \cdot h(M, M') dM$ 個の分子が $M \sim M + dM$ の範囲におちるということである。通常この関数は $M'/2$ に関して対称であると考えることができる。

次に分子量 M' の分子が、単位時間当りに解重合される割合を示す解重合速度関数を $q(M', t)$ とする。これらの関数を用いて分布変化の理論式を構成する。

$M' \sim M' + dM'$ 中に存在する分子数 $f(M', t) dM'$ のうち時間 dt 中に解重合される分子数は $f(M', t) dM' \cdot q(M', t) dt$ であり、このうち切断されて $M \sim M + dM$ に入る分子数は $f(M', t) dM' \cdot q(M', t) dt \cdot h(M, M') dM$ である。 $M \sim M + dM$ に入る分子数の総数は $M' (> M)$ の全域にわたる合計である。

超音波解重合では、分子鎖の両端からある有限の分子量 M_g^* に相当する部分では bond 切断がおこらず、したがって $2M_g^*$ 以下の分子量をもつ分子は解重合されることが知られている⁸⁾。これを考慮に入れると、 $M \sim M + dM$ に入る分子の総数は

$$\left[\int_{M+M_g^*}^{\infty} f(M', t) q(M', t) h(M, M') dM' \right] dt dM \quad (1)$$

となる。一方、 dt 中に切断されて $M \sim M + dM$ から失われる分子数は $f(M, t) dM \cdot q(M, t) dt$ である。以上より分布変化の基礎方程式として次式を得る。

$$\frac{\partial f(M, t)}{\partial t} = \int_{M+M_g^*}^{\infty} f(M', t) q(M', t) h(M, M') dM' - f(M, t) q(M, t) \quad (2)$$

実験との比較のためには、 $f_0(M)$ として解重合前に実験的に求めた分布を用い、 $h(M, M')$ 、 $q(M, t)$ に適当な形を与えて数値計算する。実験との一致がよい形として次に示すような関数形を求めることができた。

$$\left. \begin{aligned} h(M, M') &= 0 & 0 < M < M_g^*, M' - M_g^* < M < M' \\ h(M, M') &= 0 & 0 < M' < 2M_g^* \\ h(M, M') &= \frac{2}{M' - 2M_g^*} & M_g^* < M < M' - M_g^* \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

$$\left. \begin{aligned} q(M, t) &= \lambda(t) \left\{ 1 - \exp\left(1 - \frac{M - 2M_g^*}{M_0}\right) \right\} \\ \lambda(t) &= A_q \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{\bar{M}_N(t)}{M_1}\right) \right\} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

ここに、 A_q 、 M_0 、 M_1 、 M_g^* は定数であり、 $\bar{M}_N(t)$ は時刻 t における数平均分子量である。(3)式は分子鎖の $M_g^* < M < M' - M_g^*$ の部分で等確率に切断がおこることを示しており、また(4)式は解重合速度の分子量依存性が、低分子量側では linear であり、高分子量側では飽和することを意味し、全体の形が $\bar{M}_N(t)$ を介して時間と共に変化していくことをあらわしている。

実験との比較から $M_0 = 90 \times 10^4$ 、 $M_1 = 60 \times 10^4$ および $A_q = 0.18 \text{ min}^{-1}$ 、 $M_g^* = 2.5 \times 10^4$ (300 kHz)、 $A_q = 0.067 \text{ min}^{-1}$ 、 $M_g^* = 3.0 \times 10^4$ (19.5 kHz) が得られた。(2)、(3)、(4)式を用いて得られた分子量分布の変化を図2, 3に鎖線で示したが、実験との一致は十分によい。

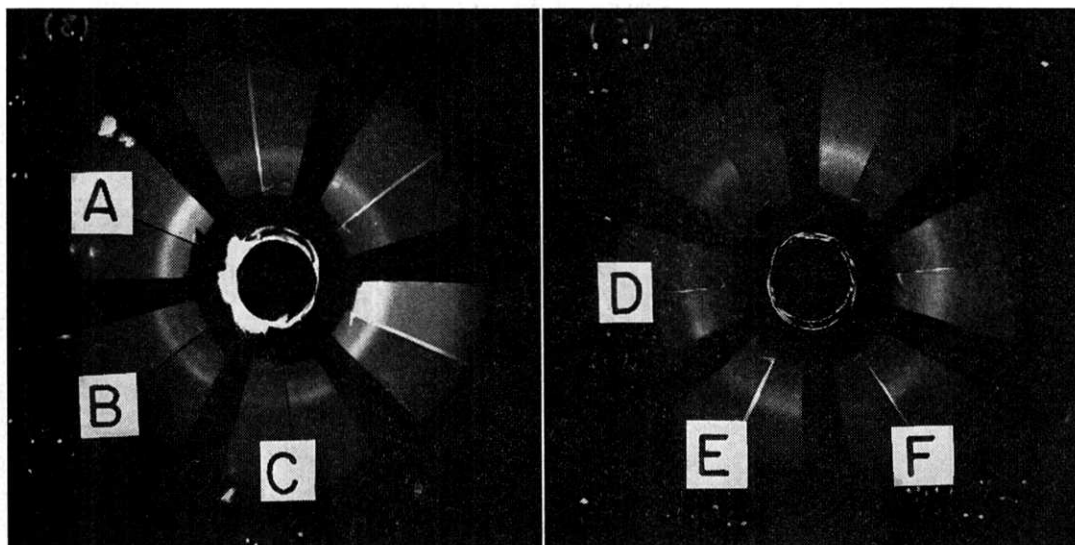
図2, 3の実験的分布は Smith-Temple¹¹⁾の報告に見られる 2-peak の分布と異なっており、また解重合が分子鎖の中央付近で選択的におこるとも結論されない。 $h(M, M')$ が中央で高いとして計算すると、分布の peak は高分子量側に残る傾向があり実験と合わない。

超音波解重合の分布変化に関して、従来実験と理論の定量的な一致が見られなかったが、この研究において、 $h(M, M')$ 、 $q(M, t)$ の導入により式が簡単化され、式(2)の適用により十分よい結果が得られることが見出された。また分子内の切断確率および解重合速度に関する知見を得ることができた。

最後に、GPC data に関して当研究所第4部の妹尾助教、山辺研究室の高井氏、日本合成ゴム KK の大沢氏前川氏のご助力を頂きましたので記して感謝の意を表します。

(1971年4月20日受理)

(15 ページに続く)



A: 室温, B: 370°C 0min, C: 370°C 10min

D: 370°C, 160min, E: 370°C 220min
F: 同上, $\Psi=0^\circ$

図 6

4. 結 び

加熱炉の調整および試験の結果, 約 700°C までの加熱が可能であり, 45° 単一法を用いれば標準試料を用いることなしに応力成分の測定が可能であることが明らかと

なった。

最後に, 本加熱炉の本体部の製作を担当された生産技術研究所試作工場およびセラミックの超音波加工を担当された鈴木理研工業に感謝の意を表します。

(1971年4月21日受理)

(12 ページより続く)

参 考 文 献

- 1) A. Szalay: Z. physik. Chem. A **164** (1933) 234; Phys. Z. **35** (1934) 293, 639.
- 2) G. Schmid und O. Rommel: Z. physik. Chem. A **185** (1939) 97; Z. f. Elektrochem. **45** (1939) 659.
- 3) G. Schmid: Physik. Z. **41** (1940) 326; Z. physik. Chem. A **186** (1940) 113.
- 4) G. Schmid und E. Beutenmüller: Z. f. Elektrochem. **49** (1943) 325; **50** (1944) 209.
- 5) R. O. Prudhomme et P. Grabar: J. Chim. phys. **46** (1947) 667.
- 6) A. Weissler: Phys. Rev. **75** (1949) 1313; J. Appl. Phys. **21** (1950) 171.
- 7) H. H. G. Jellinek and G. White: J. Polymer Sci. **6** (1951) 745, 757; *ibid.* **7** (1952) 21, 33.
- 8) M. Okuyama and T. Hirose: J. Appl. Polymer Sci. **7** (1963) 591.
- 9) S. Akiya, O. Nomoto and S. Okui: J. Pharm. Soc. Japan **69** (1949) 133.
- 10) R. S. Porter, M. J. R. Cantow and J. F. Johnson: J. Appl. Polymer Sci. **11** (1967) 335.
- 11) W. B. Smith and H. W. Temple: J. Phys. Chem. **72**, No. 13 (1968) 4613.