

アクリロニトリル-スチレン共重合体の 熱分解機構の研究

Pyrolysis Mechanism of Acrylonitrile-Styrene Copolymers

浅原 照三*・妹尾 学*・矢次 茂*

Teruzō ASAHARA, Manabu SENŌ and Shigeru YATSUGI

1. 緒 言

共重合体はモノマー組成が同一でも、その分子内分布によって性質の異なったものが得られる。たとえばブロック共重合、グラフト共重合、交互共重合、ランダム共重合について物性の相違が多数報告されている。分子内分布、すなわちモノマー配列を実験的に確認するのはかなり難しい問題であるが、その一つの方法として熱分解分析がある。熱分解-ガスクロを連動させ、生成するモノマーを直接かつ迅速に分析することができるので利用価値は大きく、モノマー組成の決定には有効な手段であるが、ここで興味があるのは共重合体のマイクロ構造と生成するモノマー収率、および関連する生成物との間に何らかの関係を明らかにすることである。Barlow¹⁾はメチルメタクリレート-スチレン、メチルメタクリレート-塩化ビニル、Bombaugh²⁾はメチルメタクリレート-エチレン共重合体の熱分解生成物のガスクロパターンがマイクロ構造と関連があることを示唆し、van Schooten³⁾はエチレン-プロピレン共重合体に対して、さらにくわしく検討した。最近、柴崎⁴⁾は確率論を適用した境界効果パラメータを導入し、モノマー生成率とマイクロ構造との関係を明らかにした。さらに熱分解-質量分析計による低沸点生成物の分析が、有効な手段としてEPRの解析に用いられている⁵⁾。本研究では、アクリロニトリル-スチレン(AS)共重合体について、生成するアセトニトリルを質量分析計で測定し、また、アクリロニトリル-β-メチルスチレン(AMS)共重合体ではガスクロを用いて定量し、共重合体の熱分解機構を推定した。

2. 実 験

(1) 試料の合成: 試料の共重合体はすべて60°C、開始剤AIBNによるラジカルランダム共重合で合成した。β-メチルスチレンのラジカル共重合の例は少なく、その結果を表1に示す。交点法によりモノマー反応性比を求めたところ、 $r_{AN}=0.76$, $r_{MS}=0.0076$ という値が求められた。

(2) 真空熱分解の方法: 分解管(図1)はパイレックス製で荒木らと同様なものを用いた。試料台に試料(粉末状、約1mg)を挿入し、 $10^{-3}\sim 10^{-4}$ mmHgにする。

表1 AMS共重合

Exp. No.	FEED mol $\times 10^2$		AN mol (%)
	AN	MS	
AMS-1	1.21	11.4	50.3
-2	0.591	10.3	48.0
-3	2.14	9.1	53.3

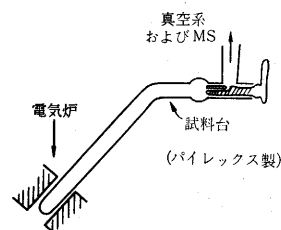


図1 真空熱分解管

その後底部を電気炉で加熱し、所定温度に達した後試料を落とし1分間熱分解を行なう。分解後、室温まで冷却し気体生成物を質量分析計に導入する。質量分析計は日立RMU-6D型である。

(3) ヘリウム気流中での熱分解の方法: 分解生成物をガスクロマトグラフィー(GC)で測定する場合、ヘリウム気流中、GCカラムの直前で熱分解を行ない、生成物を直接GCに入れ、分離、検出する。ピペッターは市販のものをそのまま用いた。試料約0.9mg(粉末状)を分解管に入れ、約10分間ヘリウム置換させた後、6秒間熱分解を行なった。GC側の条件は、カラム: アピエーゾン グリースL 2m, 定温槽温度: 50°C~250°C(7.5°C/min), キャリヤーガス: ヘリウム 0.6 kg/cm²。

3. 結果と考察

(1) AS共重合体の熱分解: 真空中で熱分解したもののうち、室温で気体の生成物には、エチレン、青酸、アセトニトリル、アクリロニトリル、トルエン、スチレンが存在する。このうち、アセトニトリル(AcN)、アクリロニトリル(AN)、トルエン(T)、スチレン(St)について測定を行なった。アセトニトリル生成率は共重合体中のアクリロニトリル濃度に対して、トルエン生成率はスチレン濃度に対して定義した。図2、図3にトルエンおよびアセトニトリル生成率の関係を示した。

図2はトルエンの生成には境界効果が現われることを示している。しかし図3のアセトニトリル生成率では、低温と高温で異なった傾向がみられる。低温ではアクリロニトリル含量が小さくなるにつれ生成率は増加しているが、高温では逆に小さくなっている。すなわち低温においては境界効果があり、高温においては、モノマー、およびその他からの二次分解の寄与が大きくなっている

* 東京大学生産技術研究所 第4部

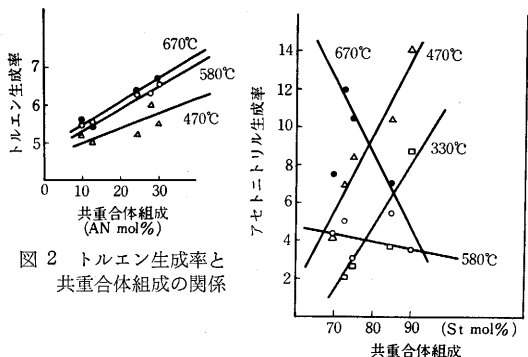


図 2 トルエン生成率と共重合体組成の関係

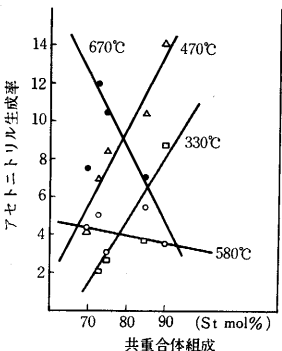


図 3 アセトニトリル生成率と共重合体組成の関係

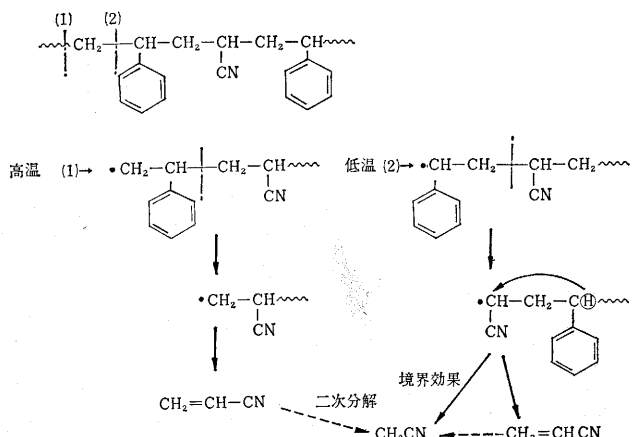


図 4 アセトニトリルの生成機構

と考えられる。したがってその生成機構は次のように推定される (図 4)。

すなわち、低温においてニトリル基のついた炭素にラジカルが生成した場合、隣のスチレン単位のフェニル基のついた炭素の水素がそこへ移動し、β-切断によりアセトニトリルが生成すると考えられる。

スチレンモノマーの生成はフェニル基のついていない炭素にラジカルが生成し、β-切断によってスチレンが生成するとされている。

(2) AMS 共重合体の熱分解：ヘリウム気流中で熱分解し GC で測定した。分解生成物中、β-メチルスチレンとスチレンの生成割合を求めたところ図 5 のようになった。すなわち、生成割合は各組成比でほぼ等しく、モノマー単位の生成経路には二通りあることを示している。さらに図 6 から、低温と高温では生成割合が異なり、温度によっても生成経路が変化することが明らかである。スチレン、β-メチルスチレンはそれぞれ分解に用いた温度で、さらに二次分解を受けるが、同じ分解装置を用いて残存量を測定し補正を加えた。図 7 はアクリロニトリル、クロトニトリルの生成割合を求めた結果である。

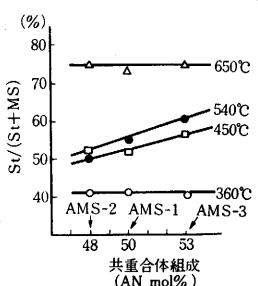


図 5 スチレン-β-メチルスチレン生成割合と共重合体組成の関係

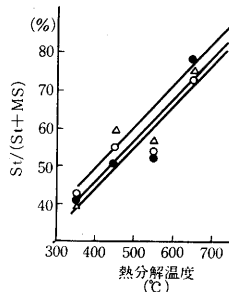


図 6 スチレン-β-メチルスチレン生成割合と分解温度との関係

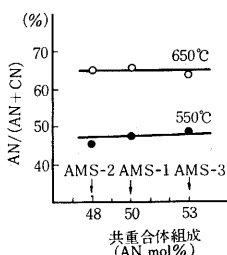


図 7 アクリロニトリル・クロトニトリル生成割合と共重合体組成の関係

ピークの分離が悪くまた二次分解についての補正を加えてないが傾向としてはやはり各組成比でほぼ等しい生成割合を示しており、二通りの生成経路があることを示している。

以上の結果と AS 共重合体の熱分解の結果

とから AMS 共重合体の熱分解は次のスキームによると推定される。すなわち低温においては(2)の位置にラジカルが生成し、β-切断によって、β-メチルスチレンが生成される経路が優先的になる。

これはベンジルラジカルが安定なこと、および反対側の(2)'の位置は側鎖のメチル基の影響で強化され、ラジカルが生成しにくいことなどのためと考えられる。高温では、(1)および(2)の位置でほぼ等しい確率

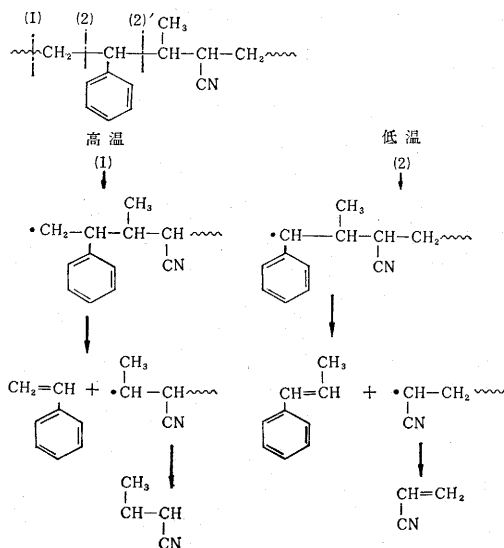


図 8 AMS 共重合体の熱分解機構 (p. 26 へつづく)

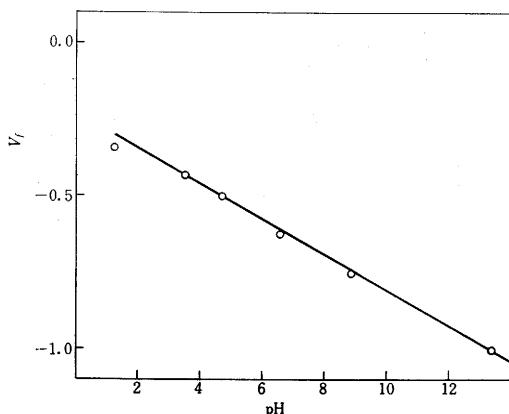
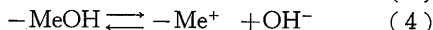
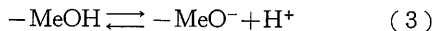


Fig. 5 Relation between flatband potential and pH

to pH is shown in Fig. 5, where a linear line with the slope of about 59 mV/pH was obtained.

Dependence of an electrical double layer on pH at a metal oxide-solution interface is the result of the adsorbed hydrogen or hydroxyl ions, or dissolution occurring at the surface⁷⁾. This may be considered as follows; equilibrium at the oxide-electrolyte interface is established in the following way;



If the potential of the electrolyte solution is zero as reference potential, from the equation (3) and (4) the equilibrium condition is obtained,

$$\begin{aligned} \mu_{\text{MeOH}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{MeOH}} \\ = \mu_{\text{MeO}^-}^{\circ} + RT \ln a_{\text{MeO}^-} + \mu_{\text{MeO}^-}^{\circ*} \\ + RT \ln a_{\text{MeO}^-*} + \mu_{\text{H}^+}^{\circ} + RT \ln a_{\text{H}^+} - F\varphi \end{aligned} \quad (5)$$

$$\mu_{\text{MeOH}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{MeOH}}$$

$$\begin{aligned} = \mu_{\text{Me}^+}^{\circ} + RT \ln a_{\text{Me}^+} + \mu_{\text{Me}^+}^{\circ*} \\ + RT \ln a_{\text{Me}^+*} + \mu_{\text{OH}^-}^{\circ} + RT \ln a_{\text{OH}^-} + F\varphi \end{aligned} \quad (6)$$

where MeO^- and Me^+ represent the species of the dissolved ions and MeO^-* and Me^+* the adsorbed species. From (5) and (6), equation (7) and (8) are obtained, respectively,

$$\varphi = K_1 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{MeO}^-} \cdot a_{\text{MeO}^-*}}{a_{\text{MeOH}}} - \frac{2.3 RT}{F} \text{pH} \quad (7)$$

$$\varphi = K_2 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{MeOH}}}{a_{\text{Me}^+} \cdot a_{\text{Me}^+*}} - \frac{2.3 RT}{F} \text{pH} \quad (8)$$

From (7) and (8) the next equation is obtained,

$$\varphi = K_3 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{MeO}^-} \cdot a_{\text{MeO}^-*}}{a_{\text{Me}^+} \cdot a_{\text{Me}^+*}} - \frac{2.3 RT}{F} \text{pH}$$

TiO_2 is chemically stable, but if it dissolves a little, the second term of the equation (9) will very greatly participate in φ . However, the experimental result showed $\frac{d\varphi}{d\text{pH}}$ of about 59 mV/pH, indicating that TiO_2 does not dissolve at all.

References

- 1) A. Fujishima, K. Honda and S. Kikuchi, *J. Chem. Soc. Japan, Industrial Chemistry Section (Kogyo Kagaku Zasshi)*, **72**, 108 (1969).
- 2) W. H. Bratten and C. G. B. Garrett, *Bell System Tech. J.*, **34**, 129 (1955).
- 3) J. F. Dewald, *Bell System Tech. J.*, **37**, 615 (1960).
- 4) H. U. Harten, *Electrochim. Acta*, **13**, 1255 (1968).
- 5) P. J. Boddy, *J. Electrochem. Soc.*, **115**, 199 (1968).
- 6) F. A. Grant, *Rev. Modern phys.*, **31**, 646 (1959).
- 7) G. A. Parks, *Chem. Rev.*, **65**, 177 (1965).

p. 39 よりつづく

でラジカルが生成すると考えられるが、分解温度 650°C 近辺ではスチレンの方が β -メチルスチレンよりはるかに熱安定性が大きく、したがって生成物の安定性から考えて、反応は(1)の位置にラジカルを生成する経路、すなわちスチレンが生成する経路が優先するものと考えられる。

4. 総括

AS 共重合体と AMS 共重合体の熱分解機構は全く同じであるとはいえないが、比較検討により、次のことが明らかになった。

1) AS 共重合体の熱分解ではアセトニトリルに境界効果が見られた。

2) 低温と高温でアセトニトリルの生成経路が異なる。

3) AMS 共重合体の熱分解では、構成モノマーの生成経路が低温と高温で異なる。

4) 以上のことから、AS 共重合体の熱分解においても、構成モノマーであるスチレンの生成経路は一通りでなく、温度により異なることが推測された。

(1969年4月25日受理)

文献

- 1) A. Barlow, et al., *Polymer*, **2**, 27 (1961)
- 2) K. J. Bombaugh, et al., *Anal. Chem.*, **35**, 1834 (1963)
- 3) J. van Schooten, et al., *Polymer*, **6**, 343 (1965)
- 4) Y. Shibasaki, *J. Polymer Sci.*, A-1, **5**, 21 (1967)
- 5) G. Nencini, *Polymer Letters*, **3**, 483 (1965)