

高分子量ポリスチレンの劣化

高松 享
 福富 誠
 福田 三
 清水 明彦

Degradation of High Molecular Weight Polystyrene

Tohru TAKAMATSU
 Makoto FUKUTOMI
 Mitsutoshi FUKUDA
 Akihiko SHIMIZU

The stability of high molecular weight polystyrene (HMST) to heat and shearing force has been studied. HMST is stable below the glass transition temperature (T_g), but becomes unstable above T_g . Thermal treatment of HMST results in the change of molecular weight distribution due to the random oxidative chain scission. Addition of antioxidant is, therefore, effective for thermal degradation of HMST.

Molecular chain scission by shearing force is dependent on the shear rate, cleavage occurring predominantly at the central portion of the chain in dilute polymer solution. GPC spectra of super high molecular weight polystyrene (SHMST) are quite similar to those of HMST degraded by shearing force, suggesting the probable occurrence of the chain scission during GPC measurement.

1. ま え が き

分子量の高いポリマーは熱、光、ずり (Shear) 等に対し、非常に不安定であることはよく知られている。実際問題として高温 GPC 測定における検量線用の高分子量ポリスチレン (PSt) の劣化、長期保存中における劣化の有無、および実験中における試料の粗雑な取り扱いによる分子鎖切断の可能性について不明な点が多い。

ここでは熱劣化実験、Shear による分子鎖切断実験を行い、高分子量 PSt の熱安定性、劣化の生じない保存法について、および GPC 測定中の分子鎖切断の可能性についての検討結果について報告する。

2. 実 験

[1] 試料 アニオン重合により合成された分子量分布の狭い 2 種の高分子量 PSt (S-12; $M_w=5.2 \times 10^6$, TS-8, $M_w=1.26 \times 10^6$) の凍結乾燥試料である。

[2] 試料の熱処理 設定温度に達したオイルバス中

の試験管に PSt 試料を数 mg 投入し、所定時間熱処理を行った。

[3] shear による分子鎖切断装置 Fig. 1 に分子鎖切断に用いた装置を示す。毛細管は内径 0.06 cm のステンレスパイプであり、その他はシンチュウ製である。溶液を B 部から注ぎ、A 部から N_2 圧をかけて毛細管から押し出し、この操作を数回繰り返した。

[4] GPC 測定 熱処理試料、Shear を受けた試料の分子量分布の変化を GPC 測定により追跡した。

測定条件

装置 HLC802UR (東洋曹達)
 カラム G6000H6 2ft×4
 溶媒 MEK
 流速 1.0 ml/min
 濃度 0.05%
 注入量 1 ml

Fig. 2 に上記測定条件における検量線を示した。

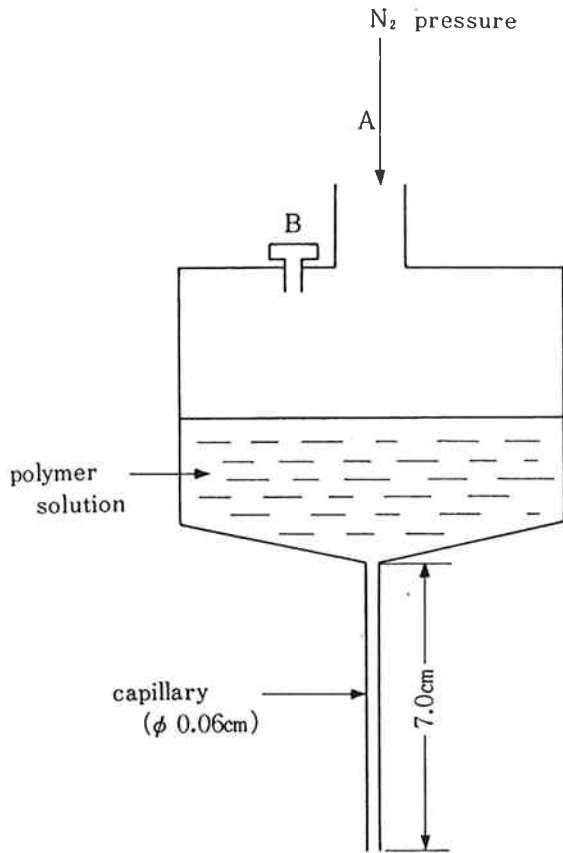


Fig. 1 Apparatus of capillary flow for scission of polymer molecules in solution

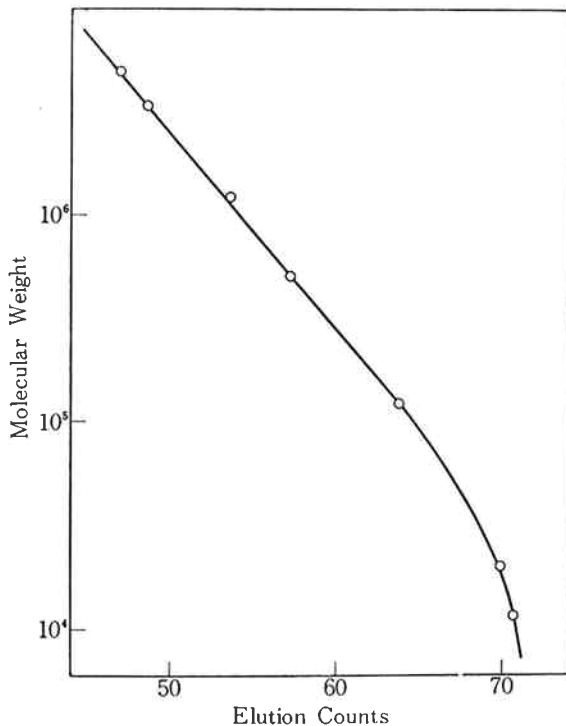


Fig. 2 Calibration curve for the present column set

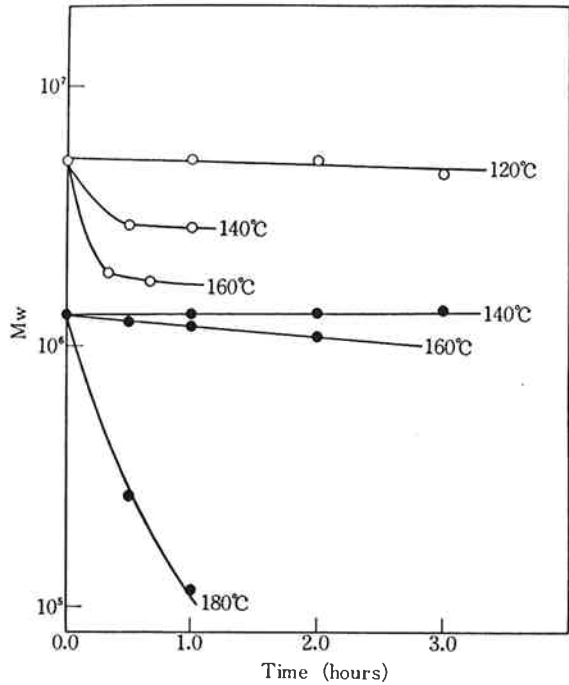


Fig. 3 Change in molecular weight of two polystyrene samples against time of heat treatment in air at various temperature

3. 実験結果および考察

[1] 高分子量PSTの熱安定性 ガラス転移点 ($T_g \approx 100^\circ\text{C}$) 以下の熱処理では分子量分布に変化はないが、 T_g 以上では試料の分子量が高いほど、また高温になるほど分子量分布の変化が激しい。空气中、 T_g 以上の熱処理による高分子量PStの重量平均分子量 M_w の経時変化を Fig. 3 に示した。熱劣化における空气中の酸素の影響を検討した結果を Fig. 4 に示した。真空中の熱処理試料の分子量分布と空气中のそれと比較すると、熱劣化の程度は空气中の方が激しく、熱劣化に対する空气中の酸素の影響は大きい。また真空中の熱処理試料は元の試料に含まれていない高分子量の成分を含んでいる。おそらく一度切断された分子間の再結合、架橋反応等により生じたものであると考えられる。

[2] 酸化防止剤の熱劣化に対する効果 各酸化防止剤を試料に2%添加し熱劣化に対する効果について検討した結果を Fig. 5 に示した。酸化防止剤の添加により酸化劣化が抑えられるため、分子量分布の変化は小さい。Fig. 6 に熱劣化に対する酸化防止剤の添加濃度の影響を検討した図を示した。濃度0.05~2%の範囲では分子量分布の変化の程度は同程度であり、少量の酸化防止剤の添加により熱劣化は相当抑制されることがわかる。

以上の検討結果より高分子量PStの長期保存におい

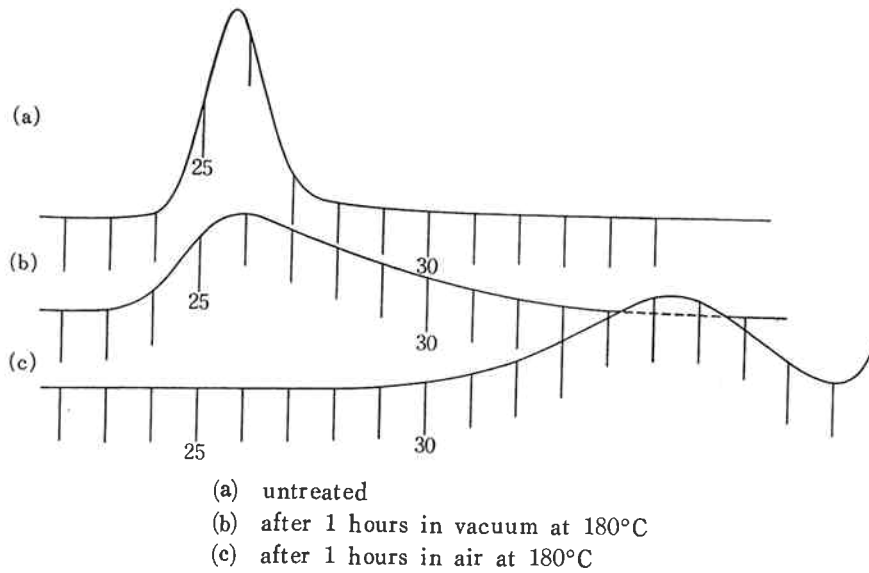
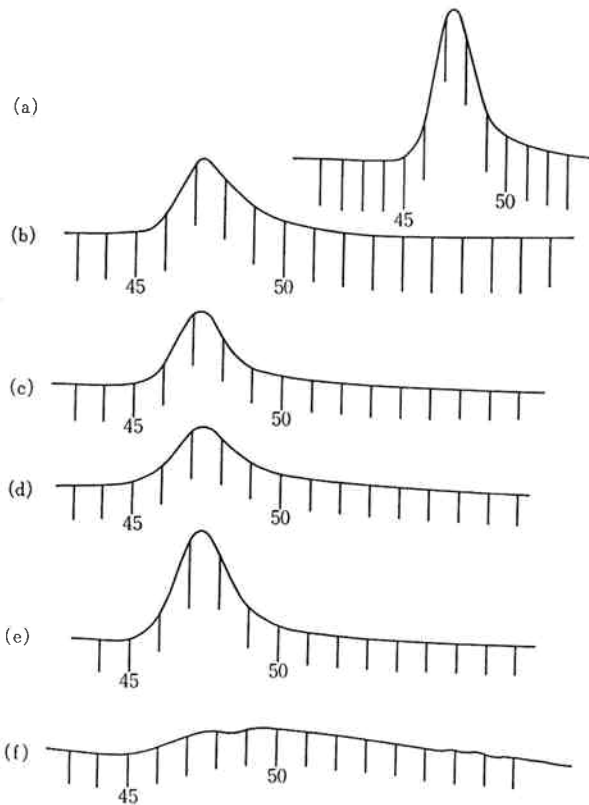


Fig. 4 Change of molecular weight distribution by heat treatment
 Sample: Pst S-12 ($M_w=5.2 \times 10^6$)

て、室温に保存する限り酸化防止剤を適量添加することにより試料の劣化を防止することができると判断した。

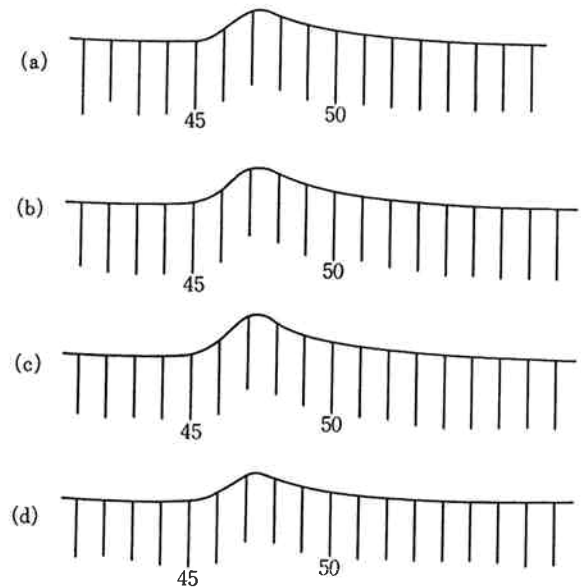
Fig. 7 には PSt トランスデカリン溶液の熱処理による溶液中の PSt の M_w 値の経時変化を示した。Fig. 8 には溶液中での酸化防止剤の効果について検討した結果を示した。空気と分子は直接触れることがないこともあって、固体状態での熱劣化と比較すると分子量、分子量分布の熱処理による変化は小さい。



Sample: PSt S-12 Heat treatment: 150°C, 1 hour in air

(a) untreated (b) NS-6 2% (c) β -naphthylamine 2%
 (d) BHT 2% (e) phenochiadine 2% (f) 0%

Fig. 5 Effect of various antioxidants on thermal degradation of polystyrene



Sample: polystyrene S-12 Heat treatment: 150°C, 1 hour in air antioxidant NS-6

(a) 0.05% (b) 0.2% (c) 0.5% (d) 2%

Fig. 6 Concentration effect of antioxidant on thermal degradation

[3] 熱劣化機構考察 線状高分子の random chain scission process の理論によると、高分子の重合度の変

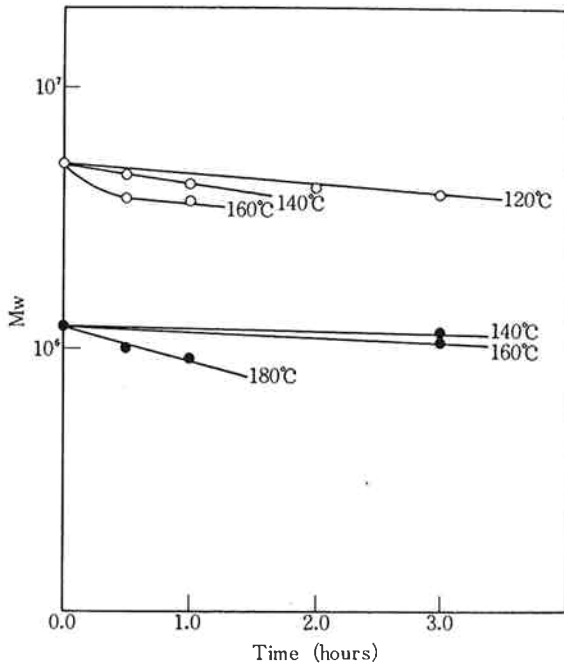
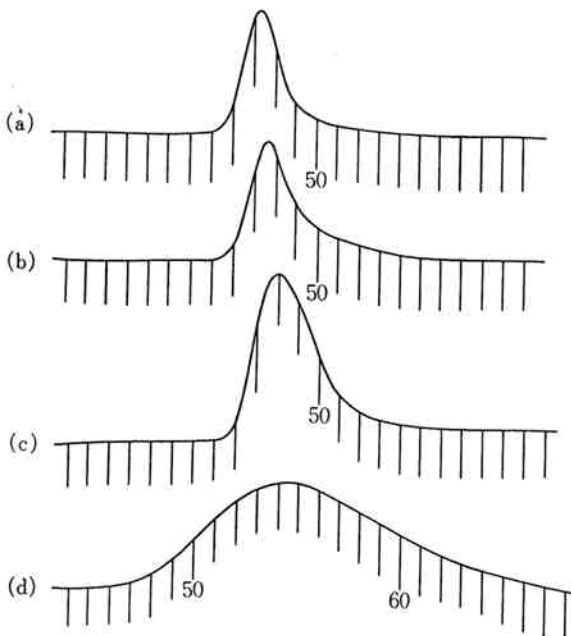


Fig. 7 Change in molecular weight of two polystyrene samples against time of heat treatment in trans decalin at various temperature



Sample: S-12 1% trans-decalin solution, Heat treatment: 150°C 1 hour

- (a) untreated
- (b) NS-6 1%
- (c) NS-6 0.1%
- (d) NS-6 0%

Fig. 8 Effect of antioxidant on thermal degradation of polystyrene in trans-decalin

化は次式で表わされる¹⁾。

$$u_1' = u_1 / [1 + \tau(u_1 - 1)] \tag{1}$$

$$u_2' = \left\{ \tau u_1 (2 - \tau) - 2(1 - \tau) \left[1 - \sum_{y=1}^{\infty} (1 - \tau)^y n(y) \right] \right\} / u_1 \tau^2 \tag{2}$$

- ここで、 u_1' : 数平均重合度
- u_2' : 重量平均重合度
- u_1 : 切断前の数平均重合度
- u_2 : 切断前の重量平均重合度
- τ : (1本の分子が切断を受けた数)/重合度
- $n(y)$: 切断を受ける前に存在した ymer の数分率

$u_1 \gg 1 \gg \tau$ の場合、(1), (2)式は

$$u_1' / u_1 = 1 / (1 + x) \tag{3}$$

$$u_2' / u_2 = (2/xH) \left\{ 1 - \frac{1}{x} \left[1 - \frac{1}{x} \int_0^{\infty} \frac{W(y)}{(y/u_1)} e^{-\tau y} dy \right] \right\} \tag{4}$$

ここで $x = \tau u_1$
 $W(y)$: 初期に存在した ymer の重量分率
 分子量分布を Schulz-Zimm 型の分布と仮定すると、(4)式は

$$u_2' / u_2 = 2 / (xH) \left\{ 1 + \frac{1}{x} \left[1 + \frac{x}{b} \right]^{-b} - 1 \right\} \tag{5}$$

ここで、 $b = 1 / (H - 1)$
 $H = u_2 / u_1 (= M_w / M_n)$

(3), (5)式より x を消去すると u_2' / u_2 と u_1' / u_1 の関係を得る。Fig. 9において、破線、および実線は $H=1$, および

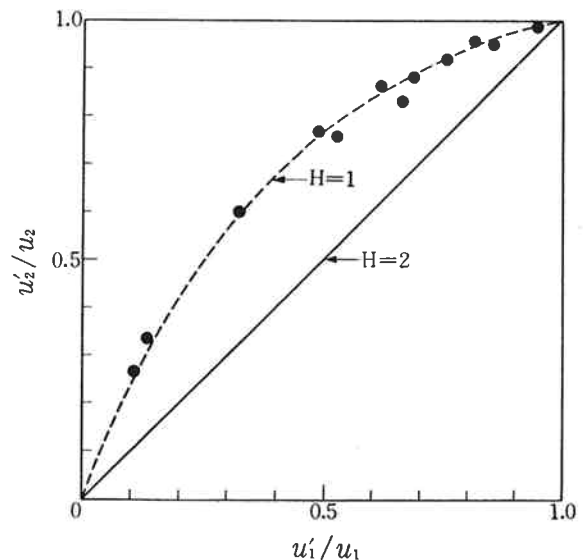
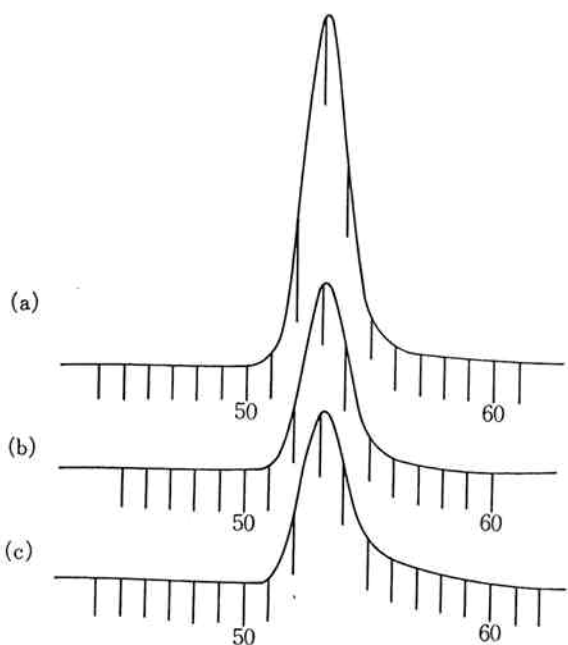
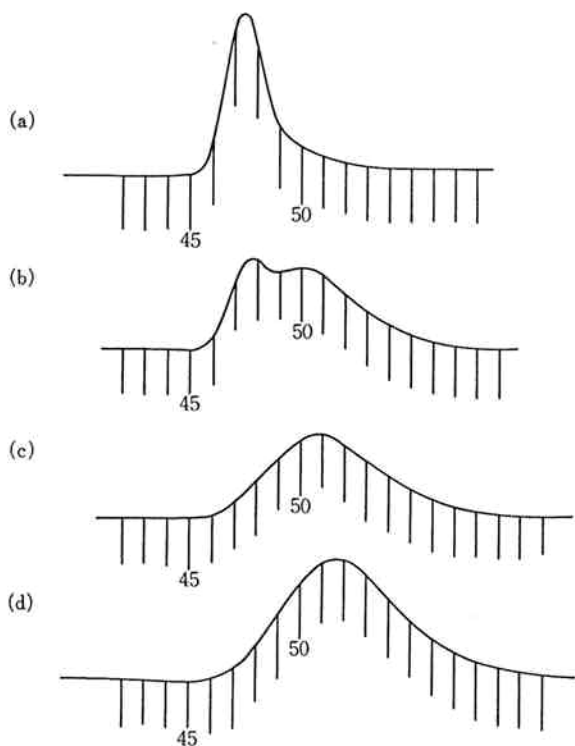


Fig. 9 Relative change in weight-average molecular weight v.s. relative change in number average molecular weight



Sample: TS-8-MEK Soln. Conc. 0.05%,
N₂ pressure: 18 kg/cm² Capillary pass
numbers (a) 0 (b) 5 (c) 10

Fig. 10 Change of molecular weight distribution
by shearing force



Sample: S-12-MEK Soln. Conc. 0.05%, N₂
pressure: 18 kg/cm² Capillary pass numbers
(a) 0, (b) 3, (c) 6, (d) 10

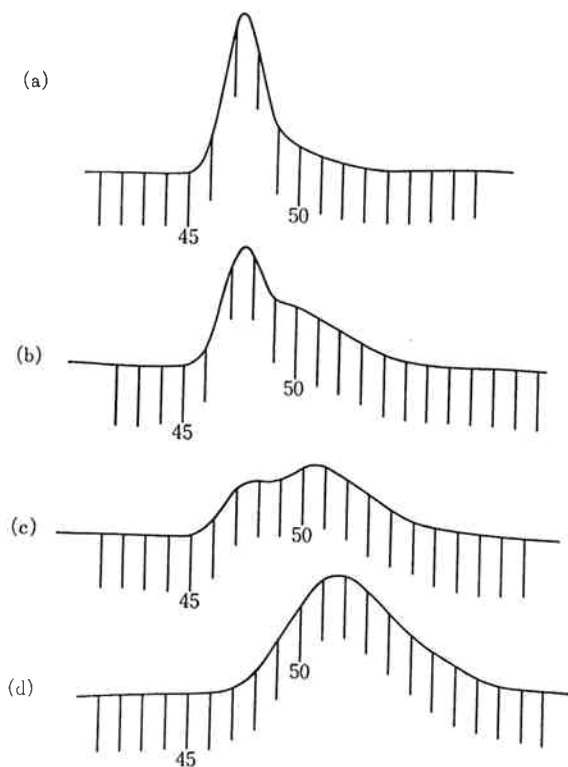
Fig. 11 Change of molecular weight distribution
by shearing force

$H=2$ の場合の u_2'/u_2 と u_1'/u_1 の関係を示している。

熱処理試料の GPC データを Fig. 9 にプロットすると、実験結果は $H=1$ の理論値 (破線) に一致している。ここで、GPC 測定におけるブロードウニング効果の問題もあるが、熱劣化の機構はほぼ random scission mechanism に従っているよりである。

〔4〕 Shear による分子鎖の切断と切断機構 Fig. 10,11に窒素 (N₂) 圧18 kg/cm² において、分子鎖切断装置を用いて高分子量 PSt に Shear をかけた場合の分子量分布の変化を示した。溶媒は MEK, 溶液濃度は GPC 測定用溶液濃度と等しい濃度 (0.05%) の希薄溶液である。試料が TS-8 の場合、分子量分布の変化が小さいが、S-12 の場合には分布パターンは激変し、毛細管パス回数が少い時に奇妙なパターンを生じる。Fig. 12 には、毛細管パス回数を一定として、N₂ 圧を変えた場合の S-12 の分子量分布の変化を示した。

Fig. 13 の a のような分子量分布の狭いピーク位置分子量 5×10^6 のポリマーがあるとする。その各分子量成分の分子鎖がその中央部で切断されるとして、20~50% 切断を受けたとした時の分布パターンを (b)~(d) に示し



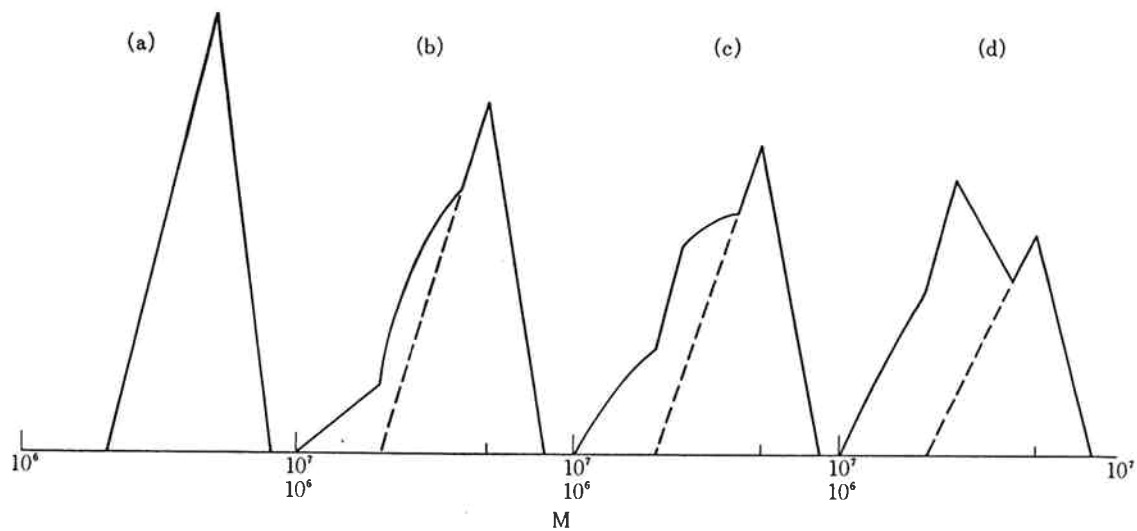
Sample: S-12-MEK Soln. Conc. 0.05%,
Capillary pass numbers: 10, N₂ pressure

(a) untreated (b) 5 kg/cm²
(c) 10 kg/cm² (d) 18 kg/cm²

Fig. 12 Change of molecular weight distribution
by shearing force

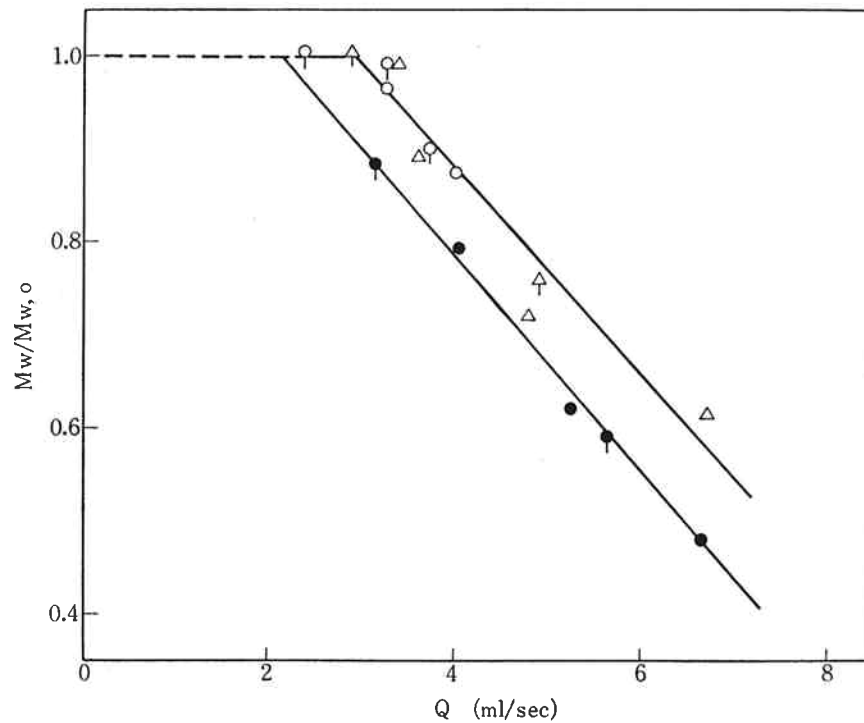
た。(b)~(d)の図は Fig. 11, 12 のパターンと非常に類似しており, Shear による分子鎖の切断はその大部分が分子鎖の中央部において生じると言える。福富, 加倉井

等は²⁾, 溶液中におけるポリマー分子の切断機構には溶液濃度依存性があり, 濃度が希薄になるほど, 分子鎖の中央が切断され易くなると報告している。



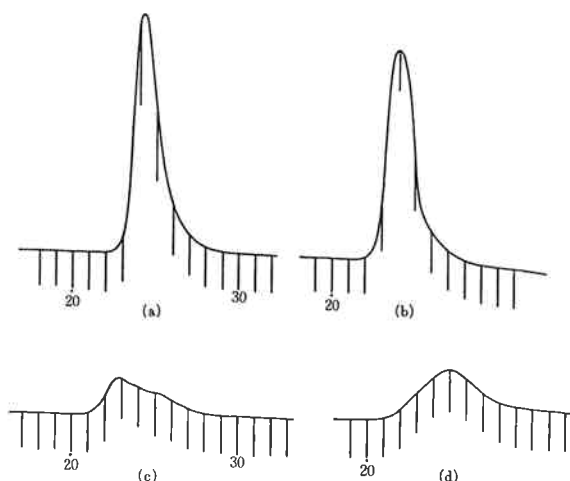
(a) Molecular weight distribution of original sample
(b), (c) and (d) represent molecular distribution that occur by 20%, 30% and 50% chain scission in original sample respectively

Fig. 13 Change of molecular weight distribution assuming that molecular chain scission occur at center of molecular chain



Sample : PSt, S-12 Solvent : benzene (○:0.05%, ◐:0.5%), Cyclohexane (Δ:0.05%, ◑:0.5%), MEK (●:0.05%, ◒:0.5%)

Fig. 14 Relative change in weight average molecular weight v.s. flow rate Q in capillary flow



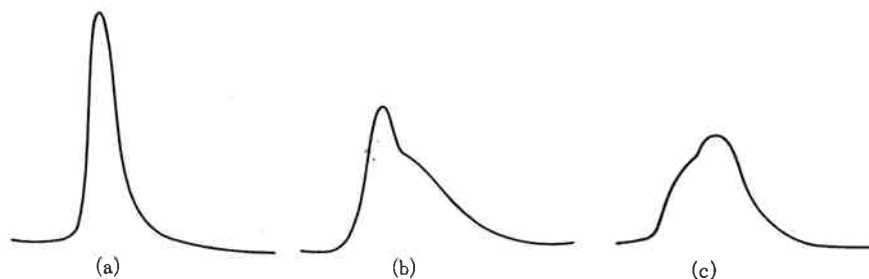
Conditions of GPC measurement; Solvent: MEK
 Column: G6000H6 2ft \times 2 Flow Rate: 1 ml/min
 Conc.: 0.05% Sample: (a) Pst, FF31 ($M_w=7.6 \times 10^6$) (b) Pst, FF36 ($M_w=9.6 \times 10^6$) (c) Pst, FF37 ($M_w=1.34 \times 10^7$) (d) Pst, TS-33 ($M_w=2.05 \times 10^7$)

Fig. 15 GPC patterns of high molecular weight polystyrenes

[5] 切断量の溶媒, 溶液濃度依存性 試料として S-12, 溶媒として良溶媒ベンゼン, 貧溶媒シクロヘキ

サン, その中間の溶媒力をもつ MEK の3種を用い, 溶液濃度を変えて分子量・分子量分布の変化を調べた。Fig. 14 に分子鎖切断装置の単位時間当りの流量に対する M_w の変化率のプロットを示した。溶媒がシクロヘキサン, ベンゼンの場合, 溶液濃度に関係なく1本の曲線で表わされ, 溶液中での分子のひろがりの程度は分子鎖切断には関係なく, 単位時間当りの流量に依存しているようである。しかし, 溶媒が MEK の場合, 他の溶媒に比べて切断を受け易いことが Fig. 14 からわかる。この原因については不明である。

[6] 高分子量PStのGPCパターン 重量平均分子量 $7 \times 10^6 \sim 2 \times 10^7$ の起高分子量 PSt 4 サンプルについて GPC 測定を行ない。その結果を Fig. 15 に示した。通常, 分子量が高くなるほど早く溶出するのであるが, 分子量が 2×10^7 (d) の PSt は他の PSt よりも遅く溶出するという現象が生じた。さらに (b) の PSt を用い, 測定流速を変えて GPC パターンを観察したところ, Fig. 16 (a), (b), (c) のように3つの異なるピーク型を確認した。(b), (c) のパターンはいずれも Fig. 11, 12の Shear による切断パターンと類似している。以上の2点を考慮すると, 超高分子量 PSt の GPC 測定において分子鎖の切断が生じている可能性が高い。



Sample: Pst, FF36 ($M_w=9.6 \times 10^6$)
 Flow Rate: (a) 1.0 ml/min, (b) 1.8 ml/min, (c) 2.5 ml/min

Fig. 16 Change of GPC pattern of high molecular weight polystyrene by changing flow rate

今後, 高分子量 PSt の GPC 測定においては十分測定条件を検討する必要がある。流速をある程度下げることにより分子量が 10^7 以下のポリマーの分布パターンの変化はなくなるが, 10^7 以上の場合には流速を下げることで解決できない。また分離能をあげるために GPC カラムを多数接続することは高圧を要し, また分子のカラム通過時間の増大は分子鎖切断の可能性を高くするとい

うことで問題は多い。

文 献

- 1) K. W. Scott; *J. Polymer Sci.*, Symposium, (46), 321 (1974).
- 2) T. Fukutomi, T. Kakurai; *Polymer J.*, 3, (6), 717 (1972).