

報 文

スチレン-ブタジエン共重合体の熱分解挙動*¹

宮城職業訓練短期大学 田村三郎・太田求子*²

Thermal Decomposition Behavior of Poly(butadiene-co-styrene)s

Saburo Tamura, Motoko Ohta

要 約 組成の異なるスチレン・ブタジエン共重合体 (SBR) の窒素気流中における熱分解特性を、定速昇温法と等温法をもちいて詳細に検討した。ポリスチレン (PS) の場合には、昇温速度に関係なく一つの比較的単純な分解機構で反応が進む。ポリブタジエン (PB) や SBR の分解は昇温速度やポリマーの組成に大きく依存する。スチレン含有量の小さい SBR (PB も含む) では、熱分解の温度範囲が異なる二段階の重量減少が観察される: 比較的低い温度でのポリマーの熱分解の際に、低分子物の生成と共にポリマー自身が大きな構造変化をしていることを示唆する。スチレン含有量の大きい SBR は、広い温度範囲にわたって見かけ上一つの分解機構で進んでいる。しかし、等温熱分解は少なくとも二つの分解反応が同時に起きていることを示す。このように、ブタジエンシーケンスからなるポリマー鎖中にスチレン成分を導入することにより、その熱分解の過程は大きく変化する。これはそれぞれの成分間で化学的相互作用が強く働いていることを意味している。それは、等温熱分解から見積られた熱重量減少の見かけの活性化エネルギーが、ポリマー組成に依存することからも言える。ここに得た結果と以前に著者らによって得ている他の結果とを総合して、SBR の熱分解機構について簡単に議論した。

1. 緒言

生活用品や工業製品を構成する基本材料は金属、高分子、セラミックスである。それに加えてこれら基本材料を何らかの方法で複合化することによって、単一材料では期待できない新たな種々の機能や特性 (物理的、化学的) をもった材料が開発され、いろいろな方面で使用されてきている。電子・情報化社会やメカトロニクスに代表された新たな工業化社会の発展を考えると、新素材などの材料開発なくしてこれらは達成できない。このようなときに職業訓練教育の分野に従事する者として、材料に関する研究開発に目を向け、少なくともそれに関する知識が必要であることが分かる。

筆者はこれまで高分子物質、特にエラストマーの熱、

酸素、紫外線などの種々の環境下における安定性及びその物理的性質の変化について研究してきた (1-3)。本報告では、スチレン-ブタジエン共重合体の熱安定性に関して得られた知見について述べる。高分子の熱分解研究はこれまで多方面から行われている (4-6)。しかし、共重合体組成の異なる物質の分解挙動について系統的に検討した例はほとんどなかった。ここでは、スチレン/ブタジエン組成比を広範囲に変えたポリマーが得られたので、その熱分解特性を詳細に観察した。そして本研究及び他の研究での知見をもとにこれらの熱分解の機構を簡単に議論した。

* 1 : 本報告は昭和 62 年度卒業研究結果の一部を含む。この内容は 1988 年度日本化学会秋季年会で口頭発表され、詳細は論文誌、Journal of Applied Polymer Science (米岡) に投稿中である。

* 2 : 昭和 62 年度工業・工芸デザイン科卒業生

論文受付け日 1989.11.8

II. 実験

試料：共重合体組成の異なるSBRをその1%ベンゼン溶液-メタノール沈澱法により精製し、真空乾燥したものを実験に用いた。スチレン (St) のモル含量は0% (ポリブタジエン、PB)、5%、12%、23.5%、45%、55%、65%及び100% (ポリスチレン、PS)。これらの試料の特性を表1に示す。

熱分析：真空理工製の熱重量分析装置TGD3000を用いて、窒素気流中(100 ml/min)で定速昇温及び等温での熱分解特性を検討した。定速昇温熱分解では0.5 K/minから150 K/minまでの広い範囲にわたる熱重量減少の挙動を観察した。また等温熱分解は573 Kから673 Kの温度範囲で行った。昇温速度 (RH) 150 K/minで測定温度まで加熱し、その温度に達したときを測定開始の時間 (t = 0) として、任意時間試料の重量変化を観察した。

表1 スチレン含有量の異なるSBRの特性

試料 ¹⁾	密度		T _g ³⁾ (K)	ブタジエンのミクロ構造 ⁴⁾		
	スチレン ²⁾ (mol%)	10 ⁻³ (kg·m ⁻³)		cis-1,4 (%)	trans-1,4 (%)	vinyl (%)
SBR-S0	0.0	0.914	195.2	97.1	1.8	1.1
SBR-S5	5.0	0.921	199.7	10.9	69.3	19.8
SBR-S12	12.0	0.930	206.5	10.9	70.3	18.8
SBR-S23.5	23.5	0.946	218.8	14.3	67.9	17.8
SBR-S46	46.0	0.977	248.3	30.9	53.7	15.5
SBR-S55	55.0	0.989	262.7	30.5	56.4	13.1
SBR-S65	65.0	1.000	280.9	37.8	50.2	12.0
SBR-S100 ⁵⁾	100.0	1.065	373	--	--	--

*1) 日本合成ゴム (株)
 *2) 文献12の方法を用いて、日本合成ゴム (株) により決定された。
 *3) 文献13の方法を用いて、日本合成ゴム (株) により決定された。
 *4) 文献12の方法を用いて、東北大学・及川英俊氏によって決定された。
 *5) 出光石油化学 (株) ; Mw = 340000, Mw/Mn = 2.64

III. 結果及び考察

1. 定速昇温熱分解挙動

(A) ポリブタジエン (PB ; SBR-S0)

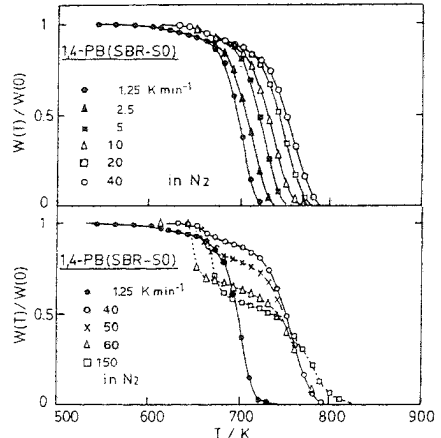


図1 窒素中、種々の昇温速度におけるポリブタジエン (PB ; SBR-S0) の熱重量減少 (TGA) 曲線

図1はPBの種々の昇温速度における熱重量変化を示す。このポリマーの重量減少挙動は温度範囲により異なり、少なくとも二段階の分解がある。しかもこれは昇温速度 (RH) に大きく依存し、比較的RHが小さいとき (RH ≤ 40 K/min) と大きいとき (RH > 40 K/min) とではまったく異なる。すなわち、RH ≤ 40 K/minではTG曲線は比較的低温側で広い温度範囲にわたって約10%の重量減少があるが、その後数十度の温度上昇の間あまり大きな変化はなく、更に高温になると大きいそして急激な重量減少が起きる。この高温側で減少が起きる温度の目安としてRW = W(T)/W(0) = 0.3となる温度、T_{0.3}をグラフから求めると、それはRHが増すにつれて高温側にシフトする (図2)。

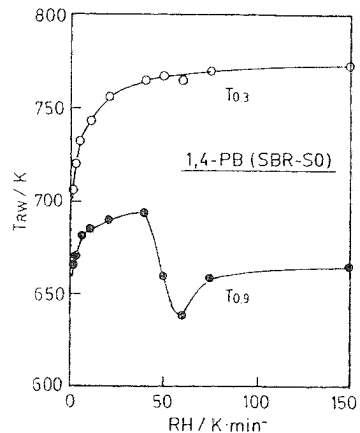


図2 ポリブタジエン (PB ; SBR-S0) の定速昇温熱分解の特性温度、T_{rw}と昇温速度、RHとの関係

一方、 $RH > 40 \text{ K/min}$ では、低温側で起きる第一段階の重量減少の割合がRHの増加と共に大きくなる。また、この減少が起き始める温度（正確にこの温度を決定するのは難しいので、相対重量、RWが0.9に達する温度、 $T_{0.9}$ とした）は $RH < 40 \text{ K/min}$ とは一転してかなりの低温から起きる（図2）。しかし、第二段階の重量減少の起きる温度（ $T_{0.9}$ ）は、 $RH > 40 \text{ K/min}$ ではあまり大きなRH依存性はない。図3から分かるように、このポリマーの微分熱重量（DTG）曲線には、特にRHの大きい条件下で二つのピークとして現れる。以上のような現象は、後述するように、昇温速度によってこのポリマーの分解の機構が変わってくることに基づいている。なお、このポリマーの場合、初期の熱分解による低分子物の生成の間に、ポリマー残渣中では橋かけ反応が生じており不溶不融になる。またその化学構造は大きく

変化していて、赤外吸収スペクトルによれば、不飽和結合はほとんど消失している。

(B) ポリスチレン (PS ; SBR-S100)

図4にPSのTG曲線を示す。ここで観測したすべての昇温速度におけるDTG（図3）のピークが一つであることは、このポリマーの熱分解反応が比較的単純に起きていることを意味している（後述する等温熱分解測定によれば、その初期過程でポリマー鎖の不規則性に基ずく分解の違いが存在する）。また、それは昇温速度にも影響されない。RHが大きくなるにしたがって分解曲線は高温側にシフトしてくるが、これは反応速度論から容易に理解できる。PSの熱分解に関してはこれまで多くの研究者によって解析が行われてきた。図3または図4から熱力学的パラメータを求めることもできるが、本来

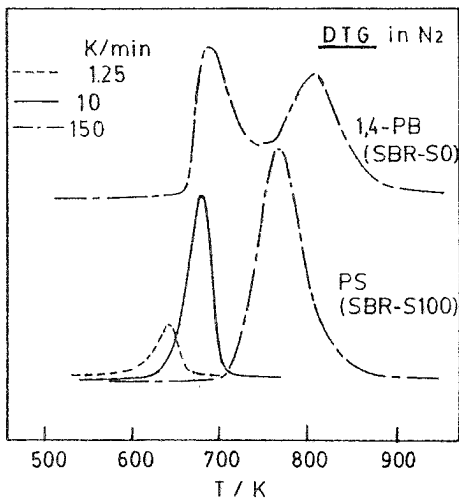


図3 ポリブタジエン (PB ; SBR-S0) およびポリスチレン (PS ; SBR-S100) のDTG

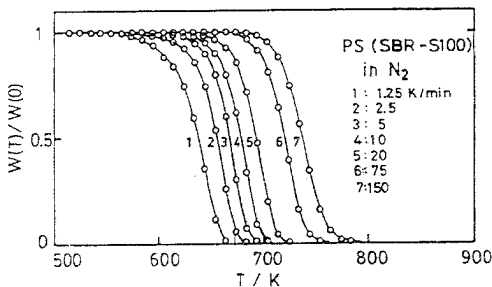


図4 窒素中、種々の昇温速度におけるポリスチレン (PS ; SBR-S100) のTGA曲線

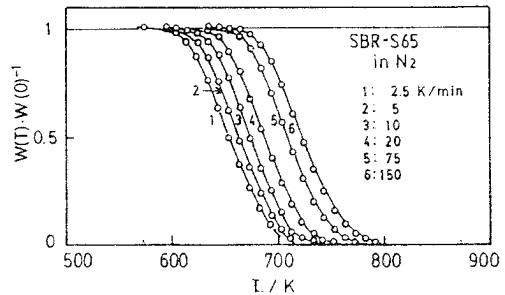


図5 窒素中、種々の昇温速度におけるスチレン・ブタジエン共重合体、SBR-S65のTGA曲線

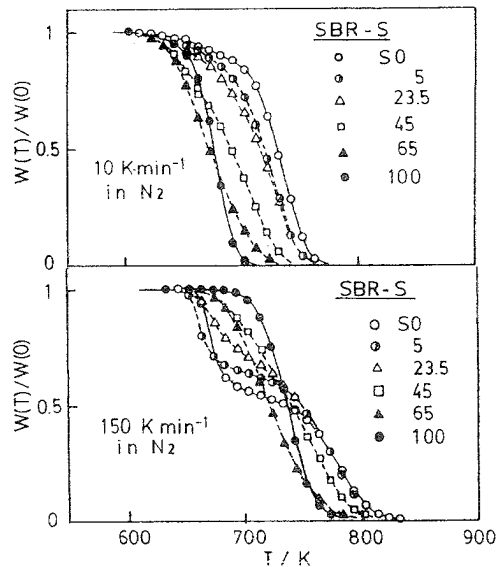


図6 窒素中、昇温速度、RH=10 K/min および 150 /minにおける種々のSBRのTGA曲線

等温分解から求めるのが正しい。

(C) スチレン・ブタジエン共重合体 (SBR-S)

スチレン含量の異なる種々のSBRのTG-DTGを測定した。スチレン量 (St) の少ない試料の場合には、PBと類似した熱分解特性を示す。一方、Stの多いSBRの熱分解挙動は、例として図5に示したSBR-S65のTG曲線から分かるように、PBやPSの場合とはまったく異なる。すなわち、PBやSt量の少ないSBRに対して、特に昇温速度の大きいときに現れた二段階の熱分解はせず、また、PSのように狭い温度範囲で急激な重量減少もない。広い温度範囲にわたった見かけ上一段階の重量減少をする。種々のSBRの昇温速度、RH=10 K/minと150 K/minにおけるTG挙動の比

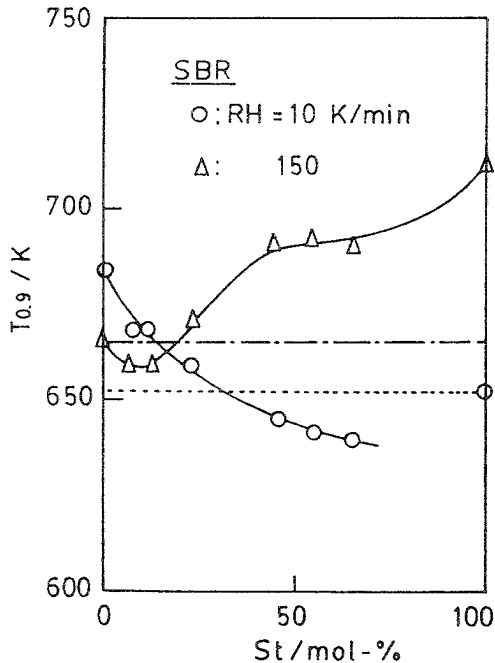


図7 定速昇温熱分解の特性温度、 $T_{0.9}$ と共重合体組成 (スチレンモノマーのモル%) との関係
 較をそれぞれ図6に示す。また、この図から得た $T_{0.9}$ と共重合体組成との関係を図7に示す。図7中の破線および一点破線はそれぞれPSとPBの $T_{0.9}$ を表す。以上の結果から次のことが明らかである：

(i) RH=10 K/minでは、熱重量減少が始まる温度はポリブタジエン (SBR-S0) が最も高く、スチレン含有量 (St) の増加にともなってそれが低温側にシフトしてくる。そしてSt> 30 %のSBRの $T_{0.9}$ はポ

リスチレン (SBR-S100) のそれよりも更に低温側にシフトする。

(ii) RH=150 K/minの場合には、スチレン量の少ない試料 (St<45 %) ではRH=10 K/minの結果と異なり顕著な二段階の重量減少を示す。しかも、第一段階の重量減少開始温度 ($T_{0.9}$) はRH=10 K/minとは逆にポリスチレンが最も高く、ポリブタジエンで低くなる。St<23 %のスチレン成分がポリマー中に導入されることにより、 $T_{0.9}$ はポリブタジエンのそれより更に低温にシフトする。St> 23 %のSBR試料ではPSとPBの中間で起きる。後期の重量減少は、少ないSt量のとときと多いSt量のとときとは明らかに異なっている。St量の少ないSBRではPBのTG曲線とよく一致するが、St量の多いSBRのそれはPSのTG曲線に近づいてくる。そして、スチレン含有量が50%を越えたSBRはポリスチレンよりも分解され易くなる。

以上のことは、共重合体の熱分解はその組成に強く依存し、熱分解の過程で異なる成分間において化学的な相互作用があることを示唆している。

2. 等温熱分解

(A) ポリブタジエン (PB, SBR-S0)

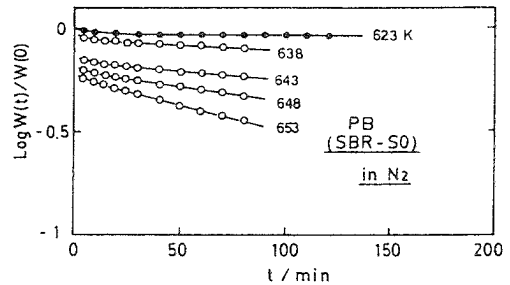


図8 窒素中、種々の温度におけるポリブタジエン(PB)の等温熱重量減少曲線 (ITG)

窒素中、種々の温度におけるポリブタジエン、PBの等温熱分解の結果 ($\text{Log } W(t)/W(0)$ 対 時間、 t) を図8に示す。603 K付近まではほとんど重量変化は観察されない。PBは定速昇温熱分解の結果からも予測されたように、重量減少だけから見る限りでは熱に対して非常に安定であると言うことができる。623 Kでわずかな減少がみられるようになる。それでもなお 638 Kまでは測定温度にそれほど大きな依存性はない。ところが 643 K以上になると測定初期のごく短い時間に重量が突

然大きく減少する；その場合は測定温度に依存して、温度が高くなるにしたがって大きくなる。この短時間部分の動力学的な解析を行うために、各測定温度における1分後の相対重量値の対数値を求めそれを初期の重量減少の速度定数 (k_1/min^{-1}) とした。従って次の関係式で表すことができる：

$$\{\text{Log } W(t)/W(0)\}_1 = -k_1 t \quad (1)$$

ここで、 $\{\text{Log } W(t)/W(0)\}_1$ ：測定開始1分後の相対重量

k_1 ：初期の反応速度定数

初期の重量減少の後、分解速度の小さい重量減少が長時間側に現れる；この部分の相対重量の対数は時間に対して直線関係にある。すなわち、次式で表わすことができる：

$$\text{Log } W(t)/W(0) = \text{Log } C(T) - k_2 t \quad (2)$$

ここで、 k_2 ：後期の反応速度定数

$C(T)$ ：測定温度に依存する定数

$C(T)$ が温度に依存するという事は、初期の急激な重量減少と共に、残っているポリマー中で構造的な変化が起きていることを意味する。各温度における反応速度定数、 k ($= k_1$ または k_2) 値から、よく知られているアレニウスの関係式 (3) をもちいて、熱重量減少に対する見かけの活性化エネルギーを求めることができる。

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (3)$$

ここで、 E_a ：見かけの活性化エネルギー、 R ：気体定数、 T ：絶対温度、 A ：定数である。

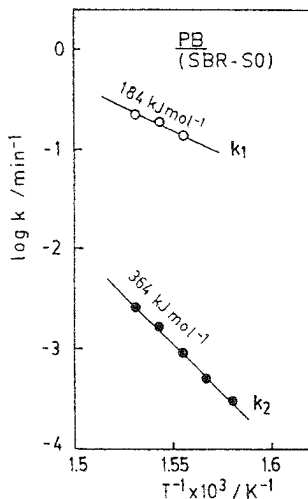


図9 ポリブタジエンの等温熱重量減少速度定数のアレニウスプロット

k_1 ：初期段階の重量減少速度定数
 k_2 ：後期の重量減少速度定数

図9はPBに対する $\text{Log } k$ を $1/T$ に対してプロットしたものである。この直線の勾配からこのポリマーの熱分解に対する見かけの活性化エネルギーは、初期段階で $E_{a1} = 184 \text{ kJ/mol}$ であり、後期のそれは、 $E_{a2} = 364 \text{ kJ/mol}$ であった。この活性化エネルギーの大きな相違もまた、熱分解の過程でポリマー自身が大きな構造変化を受けていることを示すものである。

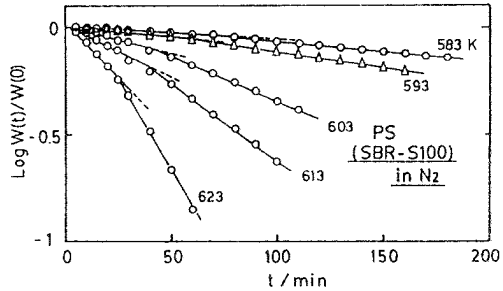


図10 窒素中、種々の温度におけるポリスチレン(PS)の等温熱重量減少曲線(ITG)

(B) ポリスチレン (PS ; SBR-S100)

図10にポリスチレンに対する熱重量減少曲線を示す。このポリマーの場合には、重量減少はポリブタジエンのときより低温 ($\geq 573 \text{ K}$) から起きる。しかも、その挙動もPBと異なり、短時間側での減少速度は長時間側のそれより小さい。この場合近似的に二つの直線で表すことができる。それぞれについてその重量減少速度定数のアレニウスプロットから見かけの活性化エネルギーを求めると、初期段階の $E_{a1} = 235 \text{ kJ/mol}$ 、後期の $E_{a2} = 252 \text{ kJ/mol}$ であり両者の間であまり大きな相違はない。なお、このポリマーの場合には熱分解過程でポリマーの化学構造の変化は、ほとんどないことがIRスペクトルから確認されている。

(C) スチレン・ブタジエン共重合体 (SBR-S)

スチレン・ブタジエン共重合体の場合には、定速昇温熱分解の結果からも予測できるように、熱重量減少の挙動が共重合体組成によって大きく変化してくる。スチレン組成の小さいSBRはPBの分解反応と類似した結果を与える。反対にスチレン組成の大きいSBRではPSのそれに類似してくる。その例を $S_t = 5\%$ のSBR-S5と $S_t = 65\%$ のSBR-S65について、それぞれ図11 (a)、(b) に示す。前者の場合は、PBのときに用いた式 (1) と (2) で表すことができる。後者の場合

には、重量減少は次式のように二つの指数項の和で表される：

$$W(t)/W(0) = A \exp(-k_1 t) + B \exp(-k_2 t) \quad (4)$$

ここで、A、B は定数である。

それぞれの速度定数のアレニウスプロットから見かけの活性化エネルギーを求め、それをスチレン組成に対し

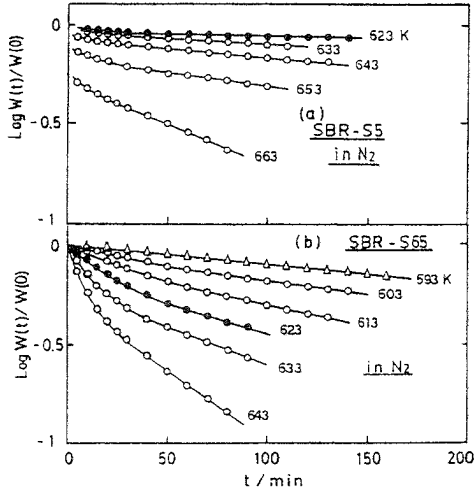


図11 窒素中、種々の温度における等温熱分解曲線 (ITG) (a)SBR-S5、(b)SBR-S65

表 2 スチレン-ブタジエン共重合体の等温熱分解に対する見かけの活性化エネルギー

試料	見かけの活性化エネルギー	
	Ea1 kJ/mol	Ea2 kJ/mol
SBR-S0 (PB)	184	364
SBR-S5 [*]	303?	249?
SBR-S12	196	287
SBR-S23.5	136	242
SBR-S45	213	215
SBR-S55	200	152
SBR-S65	227	126
SBR-S100 (PS)	235	252

* 1) : 他の試料と比較して異常な値を示す。
その理由はわからない

てプロットすると図12になる。図中の破線と一点破線はそれぞれの活性化エネルギー (Ea1, Ea2) が共重合体の成分組成比と加成性が成り立つと仮定したときを表す。Ea1は近似的に加成性が成り立つ。

一方、Ea2は、図中の実線が示すようになんらかの関連がありそうであるが、加成性はない。このように重量減少に対する見かけの活性化エネルギーはポリマー組成に大きな依存性を示す。

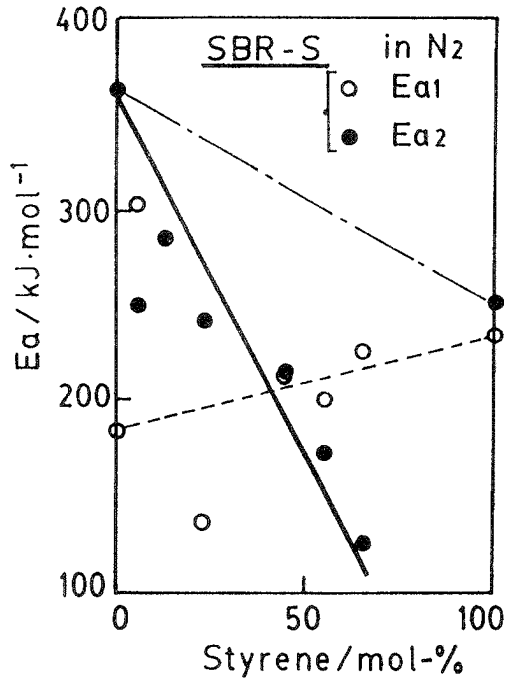


図12 スチレン・ブタジエン共重合体(SBR)の等温熱重量減少に対する見かけの活性化エネルギーと共重合体組成 (スチレンモノマーのモル%) の関係
Ea1 : 初期段階の見かけの活性化エネルギー
Ea2 : 後期の見かけの活性化エネルギー

3. 熱分解機構

ここに得られた結果からスチレン・ブタジエン共重合体の熱分解の反応機構を考える。ポリブタジエン (PB ; SBR-S0) は熱により主鎖のランダム切断を受けると共に、次のような大きな構造変化を生じることが知られている {7-9} : (a) シス-トランス異性化, (b) 二重結合の消失, (c) 架橋-ゲル化 (二重結合の減少),

(d) 環化（二重結合の減少及びゲル化）。本研究で得られた分解初期に対する E_{a1} の小さな値（184 kJ/mol）は、PB鎖のランダム切断で生じたポリブタジエニルラジカルから、ブタジエンモノマーやその二量体などの低分子化合物の生成による、重量減少の見かけの活性化エネルギーであると考えられる。この値は、ポリブタジエン鎖の結合解離エネルギー（159 kJ/mol）との比較から妥当である。分解の初期においてはこの低分子物生成と同時に（a）-（d）の構造変化が起きるため、残留ポリマーは熱的により安定となると考えられる{10-11}。その結果、分解後期の活性化エネルギー E_{a2} （364 kJ/mol）も大きくなる。一方、ポリスチレン（PS；SBR-S100）では、主鎖の切断を受けてできたポリスチリルラジカルから、スチレンモノマーなどの低分子化合物を生成することによって、重量減少が生じると考えられている。その際構造変化はほとんど起きない。スチレン・ブタジエン共重合体の熱分解挙動は、上述したようにその組成によってまったく異なる。それぞれの共重合体で明らかにその分解機構に相違があることを示唆している。そして、このことが等温熱分解の重量減少の見かけの活性化エネルギーの値にも現れる。スチレン組成の大きい試料と小さい試料とでは、表1から分かるようにそのマイクロ構造（特に、シス/トランス構造）は異なるが、この程度の相違では熱分解の挙動に大きな違いは生じない{7}。初期の重量減少の活性化エネルギー（ E_{a1} ）と共重合体組成との間に加成性が認められることは、共重合体中に存在する、ブタジエンとスチレンとの結合でできた弱い結合の存在が、分解に大きな影響を与えていることを示唆している。しかし、これだけではTGAの結果を説明できない。分解過程での反応上の相互作用を考慮しなければならない。SBRの熱分解の開始温度が両ホモポリマーのそれよりも低温側にシフトすることはそのことを強く示唆するものである。次のようなことを考慮に入れる必要があるであろう：（i）スチレンシーケンスの存在によってあらたに生じたラジカルからの低分子物の生成、（ii）ブタジエンシーケンス部分の切断によってできたポリブタジエニルラジカルとポリマー鎖中のスチレン成分との反応、（iii）（ii）によるブタジエニルラジカルの架橋反応の抑制、（iv）鎖切断などによってできたラジカル種（ポリブタジエニルラジカル、ポリスチリルラジカル）の安定性の相違。

IV. おわりに

本研究では、定速昇温法（TG-DTG）および等温法（ITG）を用いて、スチレン・ブタジエンランダム共重合体（SBR）の熱分解挙動を、その組成と関連して検討した。ここで得たデータだけでは、この共重合体の熱分解過程のより詳細な機構を議論するのは難しいが、このような研究はこれまでになく、ポリマーの構造と熱安定性を考える上で貴重な情報を提供する。

参考文献

1. S.Tamura, K.Murakami: *Polymer*, 14,569 (1973);*ibid.*,17,325(1975);*ibid.*,19,801(1978).
2. O.Hoh, S.Tamura, M.Matsuda, K.Murakami: *J. Polymer Sci.*, A26,1429(1987).
3. S.Tamura, K.Murakami: *J. Appl. Polymer Sci.*,33, 1663(1987).
4. 神戸博太郎編: "高分子の熱分解と耐熱性" 培風館 (1974) .
5. S.L.Madorsky: "Thermal Degradation of Organic Polymers", Interscience, New York (1964).
6. H.H.Jellinek Ed.: "Degradation and Stabilization of Polymers", Elsevier Science Publishing Company INC. New York(1983).
7. S.Tamura, J.K.Gillham: *J. Appl. Polymer Sci.*, 22,1867(1978).
8. M.A.Golub: *Rubber Chem. Technol.*, 51,677 (1978).
9. D.W.Brazier, N.W.Schwartz: *J. Appl. Polymer Sci.*,22,113(1978).
10. D.N.Schulz, S.R.Turner, M.A.Golub: *Rubber Chem. Technol.*,55,809(1982).
11. 田村三郎、未発表.
12. 日本ゴム協会誌編: "ゴム試験法", 小宮山印刷 (1970).
13. M.Gordon, J.S.Taylor: *J. Appl. Chem.*, 1,493 (1952).
14. D.Morero, A.Santambrogio, L.Porri, F.Clampelli: *Chim. Ind.*,41,752(1959).