

高分子熱分解のシミュレーションの試み — PBTの熱分解とモリックマウス法の応用 —

土屋 敏 明*・越 塚 朋 和**・大 川 朋 寛**・武 田 邦 彦***

ABSTRACT The quantitative analysis of the thermal degradation process has been simulated by the “Molic-Mouse” method for one of the typical engineering plastics, polybutylene-terephthalate (PBT). The model that corresponds with each chemical unit was designed and the stochastic calculation procedure was decided on the basis of preliminary analysis of the thermal degradation with experimental data of TGA-GC/MS and Py-GC/MS. The generating ratio of scission products and detailed scission routes could be obtained to discuss the phenomenon. Although it has been believed that the phenomenon cannot be analyzed unless a quantum chemical method like the first principle method is applied, the detailed thermal degradation process of PBT (polybutylene-terephthalate) as a concrete example can be clarified using the “Molic-Mouse” method, combined with the analysis for experimental data and with the computer simulation. Also, the methodological difference between the experiment and the computer simulation is discussed.

1. はじめに

高分子では一般的に、低分子有機化合物とは異なり、加熱によって軟化・融解することはあっても、もとの分子構造を保ったまま気化させることは困難であり、高温では通常熱分解する。これは、高分子では、分子間力が著しく大きいため、それらを気化させるのに必要なエネルギーが高分子鎖内の結合解離エネルギーを大きく越えるからである。また、大気中では酸素との反応により、より低いエネルギー、すなわちより低い温度で分解(酸化劣化)が進行して、高分子の燃焼が起こることもある。高分子の分解は、主鎖の開裂により分解が進行する主鎖開裂型の熱分解過程はさらに、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)に代表されるように開裂した部分から順次モノマーが外れて行く a) 解重合型と、主鎖の開裂が無秩序(統計的)に進行する b) ラン

ダム開裂型に区別される。実際の主鎖開裂型高分子の多くは、程度の違いがあるものの両者が競合した機構で熱分解が進む。このような高分子の熱分解反応は一般に非常に複雑であり、高分子の化学構造はもとより、形態や加熱の条件によっても大きく変化する。高分子の熱分解は古くから研究されているが、現象が極めて複雑であり、また高分子の構造自体を直接観測する手段が少ないことや、高分子が熱分解した場合、そのまま廃棄されるなどの事情から、その定量的な研究を進めるのは困難であった。最近、分析分野での機器の進歩やリサイクルや焼却などの社会適用性が起こるに従って、徐々に高分子の熱分解に対する研究が盛んになってきた¹⁾。特に高分子熱分解によるダイオキシンなどの毒性物質の発生が危惧されるようになり、広く高分子以外の専門家の関心を呼ぶようになった。

一方、従来の熱分解シミュレーションとしては、熱重量分析をシミュレートするものがよく知られている²⁾。非常に複雑な方程式を組み合わせで行われるシミュレーションから得られる結果は、温度の上昇に伴って試料重量が減少するということを示した熱重量減少曲線のみを解析するのが精一杯であった^{4,5)}。すなわち高分子の化学的構造に立ち返ってその熱分解を定量的に解析するのは、膨大なデータを扱うことになり、化学系の研究者にとって、かかる労力に見合うような有用な知見を得られなかったことも一因である。

Study on the Simulation of Polymer Pyrolysis —Applying the “Molic-Mouse” Method for Thermal Degradation of PBT—. By Toshiaki Tsuchiya (Research Organization for Advanced Engineering, Shibaura Institute of Technology), Tomokazu Kosizuka, Tomohiro Ookawa (Dept. of Materials Science and Engineering, Graduate School of Shibaura Institute of Technology) and Kunihiko Takeda (Graduate School of Nagoya University).

* 芝浦工業大学 先端工学研究機構

** 芝浦工業大学大学院

*** 名古屋大学大学院

2003年1月8日受付 2003年3月31日再受付

本研究は膨大なデータの解析がコンピュータの処理能力を活かす一つの手法であり、それによってシミュレーションが可能であると考え、高分子の化学構造を簡単なモデルに置き換えてシミュレートする「モリックマウス法」を試みた。シミュレーションは様々な分野で活発に応用されているが、計算化学の分野では、有機合成や高分子化学の領域に対し、量子化学や分子動力学などを元にした分子軌道や系の分子配置、諸種の平衡、動的性質、電子的エネルギー計算、化合物の生成熱などを目的とする理論的な計算がなされている^{6,7)}。これに対して機械設計、流動、電気回路などの分野では直接的な工学の対象物に対してシミュレーションが大きな貢献をしている。このことを有機合成や高分子化学などに敷衍すれば、たとえば「ベンゼン環」「エステル結合」などを含む化学構造をそのままシミュレーションの技術にのせることを意味する。しかしこれらの間には距離があると感じられてきた。

本手法は高分子の熱分解現象のコンピューターシミュレーションにおいて、モデル化された分子鎖の切断反応を乱数による確率的な処理で計算を行うことが特徴であり、モンテカルロ法の応用例の一つでもあるが、可能な限り数式などを使用せず、直接的に構造から書き下して有機合成や高分子化学の手法に近いシミュレーションを目指した⁸⁾。具体的にはポリブチレンテレフタレート (PBT) と称する代表的なエンジニアリングプラスチックをコンピューターシミュレーション対象として選択し、従来の高分子の解析に関する計算手法との差を意識しつつ、主として「化学構造を含

んだシミュレーションを試みる」という視点から実施した。

2. 高分子熱分解に対する従来の方法と本研究の手法の比較

2.1 従来の方法の簡単なまとめ

高分子材料の従来の分解過程の解析に用いられる代表的な式を(1)を示す。

$$\int_0^x \frac{dx}{g(x)} = A \int_0^t \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dt \quad (1)$$

ここで、 A は頻度因子、 E_a は見かけの活性化エネルギー、 T は絶対温度、 R は気体定数を示している。 $g(x)$ は反応量 x の関数で、高分子の熱分解のメカニズムによって区分され、たとえば表1に一例を示す^{9,10)}。

表1において、 $f(x)$ は質量減少率、 $g(x)$ は反応様式、 $G(x)$ は式(1)の右辺である。この一連の関数の導入についてはここでは詳しくは述べないが、計算結果の一例を図1に示す¹¹⁾。

2.2 本研究の手法の概念

図1で得られた曲線は特定のメカニズムで熱分解する高分子の分解曲線であり、実験的にしか得られないデータを予測できるという点で優れている。一方、有機化学や高分子化学の専門家にとって、またダイオキシンなどの毒性物質の研究者にとっては研究対象とする高分子がどの程度の分解をするかというよりむしろどのような化学構造に変化するかという方に強い関心がある。しかし、コンピューターシミュレーションと有機合成化学などはもっとも相互の距離の離れた学問

表1 Function $g(x)$ for each degradation mechanism

Type of reaction	$f(x)$	$g(x)$	$G(x)$	$dC/dA \theta$	$dC/dA \theta$
n-order	x	$(1-C)^n$	$1/(n-1) \cdot \{(1-C)^{1-n} - 1\}$	$(1-C)^n$	$\{1/(n-1) A \theta\}^{n(1-n)}$
First-order	x	$(1-C)$	$-\ln(1-C)$	$(1-C)$	$\exp(-A \theta)$
Random cleavage of polymer main chain	$(1-C)^{L-1} x \{1+(L-1)x\}$	$(1-x)$	$-\ln(1-x)$	$L(L-1) \cdot (L-1)^{L-1} x$	$L(L-1) \exp[-(L-1)A \theta] \{1 - \exp(-A \theta)\}$
Self-catalysis	x	$C(1-C)$	$\ln\{[C_0(1-C)]/[C(1-C_0)]\}$	$C(1-C)$	
Diffusion Rate-determining (infinite flat board)	x	$1/(2C)$	C^2	$1/(2C)$	$1/\sqrt{A \theta}$
Diffusion Rate-determining (infinite)	x	$-\ln(1-C)$	$(1-C) \cdot \ln(1-C) + C$	$-\ln(1-C)$	
Diffusion Rate-determining (Sphere)	x	$2/3 \cdot \{(1-C)^{-1/3} - (1-C)^{-2/3}\}$	$\{1 - (1-C)^{1/3}\}^2$	$2/3 \cdot \{(1-C)^{-1/3} - (1-C)^{-2/3}\}$	
Decreasing of boundary rate-determining surface (Infinite)	x	$1/2 \cdot (1-C)^{-1/2}$	$1 - (1-C)^{1/2}$	$1 - (1-C)^{1/2}$	
Decreasing of boundary rate-determining surface (Sphere)	x	$1/3 \cdot (1-C)^{-2/3}$	$1 - (1-C)^{1/3}$	$1 - (1-C)^{2/3}$	

分野であり、数式などを使用することが難しい。

そこで例えば図2に示されるような熱分解機構が想定されるPBTにおいてコンピューターシミュレーションを行うためのモデル化を試みた。PBTは5大エンジニアリングプラスチックの一つで、耐熱性・剛性などに優れ、自動車、コンピュータなどのコネクタ材料などに多く使用されている。その構造は芳香族ポリエステルで、高分子の分類上は縮合型高分子に分類され、これまでも熱分解反応や活性化エネルギーなどについての研究がなされている^{12,13}。PBTの熱分解研究は、PBTが比較的新しい樹脂であるため、PPやPSほど多

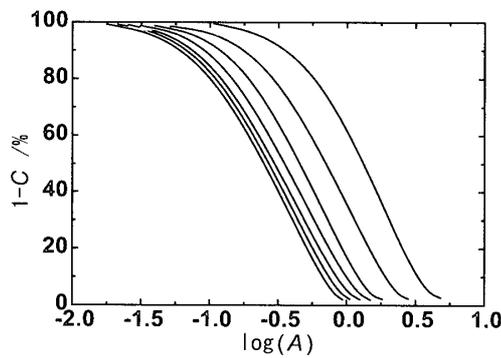


図1 Sample results of simulation using equation (1) (C: concentration, A: frequency factor)

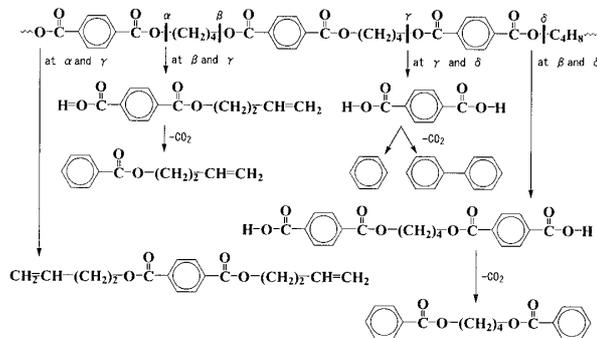


図2 Supposed thermal degradation routes of PBT¹⁷⁾

くの報告はされていないが、Sugiuraら¹⁴⁾、Adams¹⁵⁾は構造が類似するPETと共に分解過程を推定している。また、PBTはエステル結合を有するので、一般的には酸やアルカリあるいは熱などによってエステル結合が加水分解されて開裂する¹⁶⁾。そのほか高い温度条件下では脱炭酸などの反応が起こる。

分解反応に関するデータは熱分解炉ーガスクロマトグラフィー/質量分析計(Py-GC/MS)や熱重量分析ーガスクロマトグラフィー/質量分析計(TGA-GC/MS)などの実験装置によるものであり、本研究に関する実験から得られた熱分解ガスクロマトグラフィー(Py-GC/MS)の典型的なパイログラムを図3に示した。各ピークはそれぞれ質量分析計とコンピュータ・ライブラリで同定され、きわめて精緻な表として研究者に提供されるのが普通である¹⁸⁾。

まず、PBTの繰り返し単位の化学構造をモデル化する。図4の左側にはPBTの化学構造を示した。これを右側のモリックマウスモデルに変換する。図中の記号は、▽はエステル基、◎はベンゼン環、④はブチレン基を表現している。この記号の単位でそれぞれを繋ぐ主鎖に反応が生じて構造が変化していくものとして熱分解現象を考えている。

高分子では図5の上段のように単位となる構造が重合し大きな分子量をもつ鎖状分子となる。モリックマウス法ではこの鎖状分子を図5の下段のように変換する。さらに、このモデルを用いて図2の分解経路もモデルで書き直され、それに併せて計算の手順を決めることになる。基本的な手続きは、実験的には分子量に相当する高分子鎖の繰り返し単位数などの初期条件を

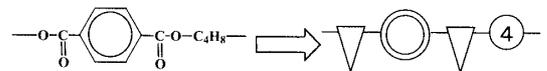


図4 Chemical structure of PBT and modeling for Molic-mouse method

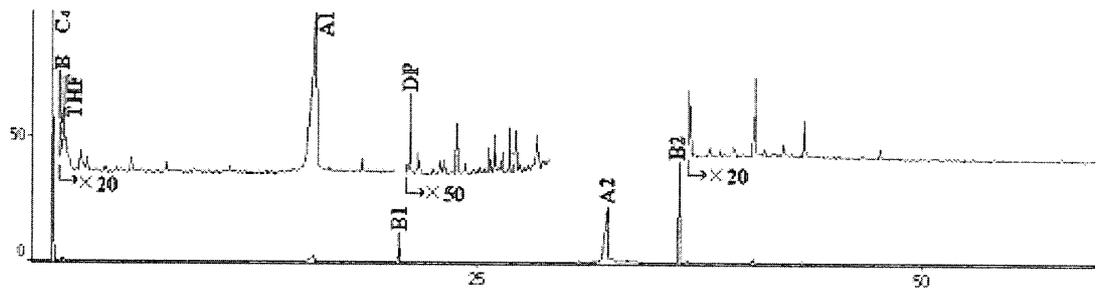


図3 Typical chromatogram of PBT thermal degradation

決め、次に乱数を発生させて高分子鎖のどの部分に注目するかを決める。その部位の反応の可能性についてあらかじめ設定した分解の規則(後述)を適応し、仮の切断を行う。切断や反応が終了したら、ループの上に戻り、再び同様の手続きを行う。このようにして得られていく結果が実験結果と離れてきたら、切断の仮定を変更して再度、シミュレーションを実施する。

このような手続きで計算された結果は、高分子鎖の構造変化を直接計算することになるので、その結果をモデルから再び、化学構造式に転換することによって、熱分解した高分子の化学構造を示すことができる。具体的な構造式などを次節以後に述べる。

3. モリックマウス法によるモデリングと計算方法

3.1 実験側からの情報

実験側からの情報は、熱重量分析(TGA:島津製作所 TGA-50, 昇温速度 90°C/min, 窒素雰囲気), Py-GC/MS および TGA-GC/MS(島津製作所の高周波高速加熱炉(PYR-4A), ガスクロマトグラフィー(GC17A), および質量分析装置(QP5000)と理学電機(Thermoplus II))から得られる。まずPBTの総合的熱分解データと考えられる熱重量分析から得られたTGA曲線を図6に示した。PBTの熱分解生成物は約420°Cから480°Cで最も多く揮発し、500°Cを超えたあたりではほぼ揮発しなく

なることが分かる。また、高分子の分解生成物は一定のものではなく、分解反応や温度によってもその種類や生成比は多様に変化する。このデータに相当する従来のコンピューターシミュレーションの結果が前述の図1に示したものである。

次にTG曲線においてほとんどの熱分解生成物が揮発する550°CにおけるPy-GC/MSにより熱分解実験を行った。この実験で得られる熱分解生成物のパイログラムに見られるピークが示す分解生成物を実験装置に連動したデータ処理用のコンピューター上のライブラリソフトなどによって同定し、分解生成物の情報を得た。高分子量のピークに関しては柘植ら¹⁹⁾の研究を参考とし、低分子側から1,3-ブタジエン(C₄, 1,3-butadiene), 安息香酸(A1), 安息香酸ブチル(B1), テレフタル酸ブチル(C1, buthyl terephthalic acid), テレフタル酸ジブチル(D1, dibuthyl terephthalic acid)などが主となる熱分解温度550°Cにおける分解生成物の種類と生成比を表2に整理した。

3.2 シミュレーションの対象となる実験データの整理

実験結果から推測された熱分解過程や分解生成物から、図1に示すPBTの化学構造の基本単位において、図7のように2箇所の切断点においてPBTの高分子鎖が切断すると仮定してモデル化を行った。

基本モデルと想定される分子鎖切断位置を基に、分

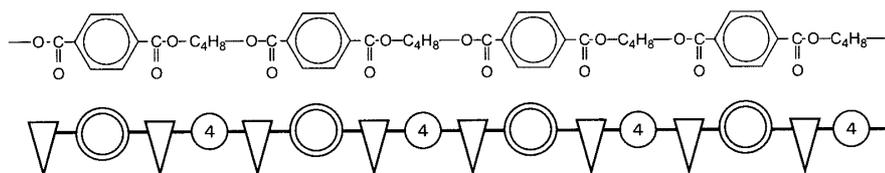


図5 Modeling of a PBT polymer chain and scission reaction for Molic-mouse method

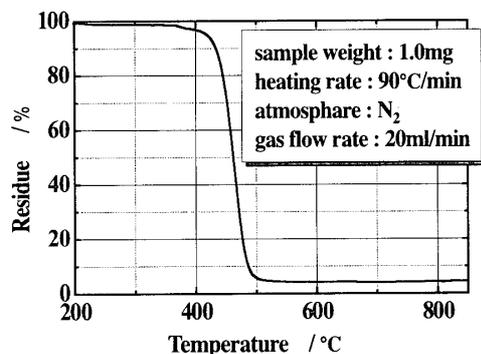


図6 Thermal gravimetric analysis of PBT

表2 Experimental scission products of PBT at 550°C

		Mw	Structure	%
Monomer	A1	122		19.05
	B1	176		4.92
	C1	220		35.88
	D1	274		13.17
Dimer	B2	398		3.23
	C2	297		0.75
Etc	C4	54	CH ₂ =CH-CH=CH ₂	22.35
	DP	154		0.65

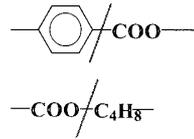


図7 Basic scission points of the PBT polymer chain

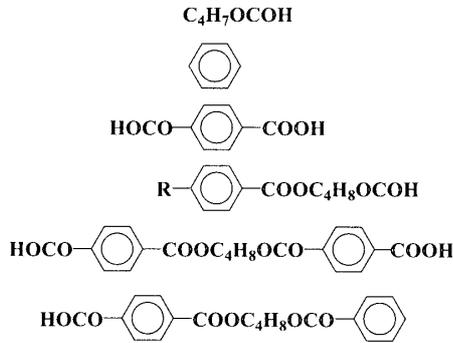


図8 Not measured products of PBT thermal degradation at 550°C

解生成物にモリックマウスモデルを適用するに際して、PBTの熱分解過程では分子鎖切断以外に転位等の反応が生じにくいこと、ジフェニルの生成割合が全体の0.65%と極めて少量であることから、シミュレーションにおいてはジフェニルを対象外とした。さらに、熱分解生成物とその生成比を検討した結果、ブタジエン(C₄)が熱分解前的高分子鎖状態にあるときの割合と比較して非常に多く存在している。これは、Py-GC/MSが全ての熱分解生成物を完全には検出できないことによると考えられる。そこで本研究においては、構造中にベンゼン環を含む熱分解生成物のみ注目し、それらの生成比を目標にしてシミュレーションを行うとした。

こうしてシミュレーションの対象とするPBTの熱分解生成物の化学構造と分解生成比を整理したものを、分解生成物記号、分子量、モリックマウスモデル、および実験で得られた生成比として、表3に示す。

計算を進めていくと仮想的な高分子鎖の切断が起こり、それによって分子量の小さな分解生成物が発生する。表3中の分子量に相当する他のパターンの化学構造も考えられるが、実験結果から測定されていない図8のような生成物は発生しないという制限条件を設けた。

これらの物質は現実の現象として生成してもおかしくないが、実際には実験において生成を確認できていないため、これらの分解生成物の発生については制限条件の適用を検討した。

表3 Objective scission products list using Molic-Mouse modeling and generation rates of products

		Mw	Structure	%
Monomer	A1	122		24.74
	B1	176		6.38
	C1	220		46.60
	D1	274		17.10
Dimer	B2	398		4.19
	C2	297		0.98

表4 Degradation routes and scission points of the Molic-Mouse chain for PBT

route	symbol	scission point
1	^C/B*	
2	^CB/C*	
3	*A/C*	
4	^BC/A*	
5	*B/C*	
6	^A/C*	

3.3 実験結果の加工

実験から得られた情報に基づき、シミュレーションを実行するために、対象となるPBTをモデル化し、熱によって高分子鎖が分解するルートの場合分けする。分解ルートについては、便宜的に表4に示すような記号で表記した。それぞれ、A:ブチレン基、B:ベンゼン環、C:エステル基、^:分子鎖末端、*:十分な大きさの分子鎖、/:切断箇所を示す。また、高分子鎖については、化学構造をモリックマウスモデルで示し、図中の記号は、▽はエステル基、◎はベンゼン環、④はブチレン基を表現している。表4はモリックマウスモデルが斜線の位置で切断される場合の分解ルートの整理を行ったものである。

1. 第1分解経路(route 1)は分子鎖末端がエステル基(▽)であるときに、末端のエステル基(▽)とベンゼ

ン環(◎)をつなぐ結合が切断される分解経路であり、分解経路の記号として「 $\wedge C/B^*$ 」で示す。

- 第2分解経路(route 2)は分子鎖末端がエステル基(∇)であるときに、安息香酸(∇ -◎)が生成する分解経路で「 $\wedge CB/C^*$ 」で示す。
- 第3分解経路(route 3)は分子鎖末端の形状に関わらず、切断位置から分子鎖末端までの間に一つ以上のブチレン基(④)を持っているときに、ブチレン基(④)とエステル基(∇)の間の結合を切断する分解経路で「 $\wedge A/C^*$ 」で示す。
- 第4分解経路(route 4)は分子鎖末端がベンゼン環(◎)であるときに、安息香酸(∇ -◎)を生成する分解経路で「 $\wedge BC/A^*$ 」で示す。
- 第5分解経路(route 5)は分子鎖末端の形状に関わらず、分子鎖末端からみて、一つ以上のブチレン基(④)を挟んでいるときのベンゼン環(◎)とエステル基(∇)の間の結合が切断される分解経路で記号「 $\wedge B/C^*$ 」で示す。
- 第6分解経路(route 6)はブチレン基(④)が分子鎖末端であるとき、その末端のブチレン基(④)が脱離する分解経路で記号「 $\wedge A/C^*$ 」で示す。

以上に挙げた6種類の分解経路に対応する分解確率の最適値を実験の生成物比を参考として求め、その分解確率による確率計算により、PBTの熱分解過程のシミュレーションを行った。但し、有機合成などからの知見から次の制限条件を付した。

- 図8に示す構造物が生成する分解反応は起こらない。
- 分子鎖末端が $-COOH$ の生成物が存在しないことから、分子鎖末端は $-COOH$ になり得ないと考えられる。分子鎖末端が $-COOH$ となる分解が起こった場合、 $-COOH$ から CO_2 が脱離し、分子鎖末端は $-C_4H_7$ となる。
- 単環体は生成次第揮発し、それ以上の分解反応を受けない。

以上の準備を行った後、各生成物の具体的な分解ルート of 整理を行う。生成物の分解経路について、A1及びB1構造を代表例としてモデル化された分解生成経路を図9に示す。

モデル化された分解経路において、A1構造とB1構造を例にとると(図9)、A1構造は、第4分解経路(R4, 記号は $\wedge BC/A^*$)、つまり、分子鎖末端がベンゼン環(◎)であるときに安息香酸(∇ -◎)を生成する経路を通過する場合か、もしくは、第2分解経路(R2, 記号: $\wedge CB/C^*$)、分子鎖末端がエステル基(∇)であるときに安息香

酸(∇ -◎)を生成する分解パターン、を通過することにより生成する。また、B1構造は、第3分解経路(R3, 記号: $\wedge A/C^*$)、分子鎖末端の形状に関わらず、分子鎖末端からみて、一つ以上のブチレン基を挟んでいるときのブチレン基(④)とエステル基(∇)の間の結合が切断される分解パターン)、もしくは、第5分解経路(R5, 記号: $\wedge B/C^*$)分子鎖末端の形状に関わらず、分子鎖末端からみて、一つ以上のブチレン基(④)を挟んでいるときのベンゼン環(◎)とエステル基(∇)の間の結合が切断される分解パターン)を通過する場合に生成する。残りの構造についてもそれぞれモデル化された分解経路をもつ。

経路が重複する場合があるが、これは切断後のモリックマウスの連結した数が十分に長く、揮発状態にないため、まだ、それから先に切断する場合もあるからである。最終的には、揮発していない残渣物以外は、これらの構造物になることになる。

3.4 計算手順

モリックマウス法によってモデリングされたPBTの高分子鎖の熱分解過程を計算するための手順を図10に示す。

対象高分子をモデル化したモリックマウス同士をつなぐ分子鎖において、何らかの反応が起こり、つなぎ変え(転位)、切断(分解)、再結合などが起こるものとする。そのときの反応が起こるとする分子鎖は、左右のモリックマウスの種類や反応の種類に応じてある確率変数を持つものとする。今回のPBTのモデリングでは、分子鎖を切断する分解反応のみが発生するものとした。その場合に分子鎖周囲のパターンに応じた分解確率のある組合せで計算が進行していく。まず、始めに分解確率を設定し、設定された数のモリックマウスが一列に繋がった状態で存在するものとして、分子鎖の状態などの変数の初期化を行う。その後、分解過程の模擬するシミュレーションが1ステップ毎に一度、分子鎖を乱数により選択し、選択された分子鎖の反応確率に対して、さらに乱数によりその反応が発生する

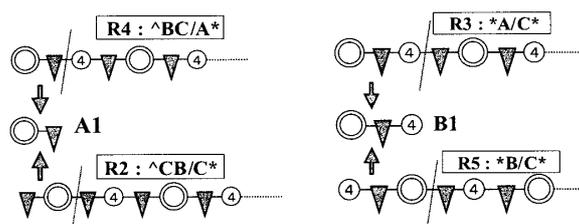


図9 Direct scission routes to A1 (left) and B1 (right) product

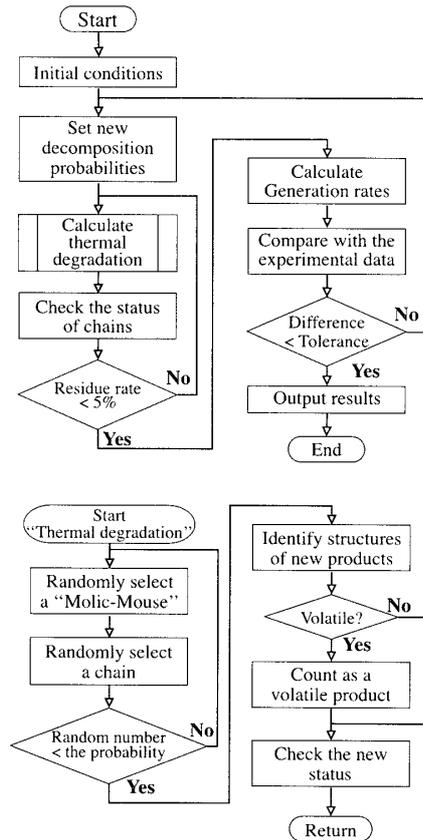


図 10 Flow chart of the Molic-Mouse simulation

かどうかを判定する。分解すると判定された場合は、その分子鎖の状態を示す変数の値が変化する。1ステップの分解計算が終了すると、一連のモリックマウスがどのようなパターンで繋がっているかを調査し、分解生成物の種類やその数をカウントする。その後、全体の「残渣」状態と判定されたモリックマウスの比率により計算の終了判定を行う。一つの確率変数の組合せでの計算が終了すると、次に、その計算で発生した分解生成物とその生成比を計算し、この値と実験値との誤差を求める。誤差が十分に小さくない場合は、確率変数の値を変更して、モリックマウスの状態を初期化し、次の熱分解計算を行う。こうして誤差が小さくなる確率変数の値となると全体の計算が終了する。

4. 結果および考察

4.1 計算条件

これまで述べたような手順によりPBTの高分子鎖が熱分解する現象のモデル化を行い、その分解ルートを決め、制限条件などが設定される。具体的な計算条件を表5に示す。

想定したPBTの分子量は22000とし、シミュレー

表 5 Parameters for the simulation

Assumed Molecular Weight	22000
Degree of Polymerization	100
Num. Polymer Chains	10
Total Initial Models	4000
Num. Residue Models	200

表 6 Comparison of generating rates of PBT degradation products

Symbol	Mw	Structure	Experiment (%)	Simulation (%)
Monomer	A1	<chem>c1ccc(cc1)C(=O)O</chem>	24.74	26.17
	B1	<chem>c1ccc(cc1)C(=O)OC</chem>	6.38	7.89
	C1	<chem>OC(=O)c1ccc(cc1)C(=O)OC</chem>	46.60	46.11
	D1	<chem>OC(=O)c1ccc(cc1)C(=O)OC</chem>	17.10	18.00
Dimer	B2	<chem>OC(=O)c1ccc(cc1)C(=O)OC(=O)c2ccc(cc2)C(=O)O</chem>	4.19	1.87
	C2	<chem>OC(=O)c1ccc(cc1)C(=O)OC(=O)c2ccc(cc2)C(=O)OC</chem>	0.98	0.00

表 7 Each reaction rate for the degradation route of PBT

No.	Route	Model structure and scission point	Product (%)
①	$\sim C/B^*$	<chem>OC(=O)c1ccc(cc1)C(=O)OC(=O)c2ccc(cc2)C(=O)O</chem>	24.43
②	$\sim CB/C^*$	<chem>OC(=O)c1ccc(cc1)C(=O)OC(=O)c2ccc(cc2)C(=O)OC</chem>	0.00
③	$\sim A/C^*$	<chem>OC(=O)c1ccc(cc1)C(=O)OC(=O)c2ccc(cc2)C(=O)OC</chem>	50.86
④	$\sim BC/A^*$	<chem>OC(=O)c1ccc(cc1)C(=O)OC(=O)c2ccc(cc2)C(=O)O</chem>	18.10
⑤	$\sim B/C^*$	<chem>OC(=O)c1ccc(cc1)C(=O)OC(=O)c2ccc(cc2)C(=O)OC</chem>	0.72
⑥	$\sim A/C^*$	<chem>OC(=O)c1ccc(cc1)C(=O)OC(=O)c2ccc(cc2)C(=O)OC</chem>	5.89

ション上の重合度を100とした。PBTの基本構造の分子量は220であり、この基本構造が100連結した状態で分子量22000となる。さらに、計算結果にばらつきが現れないよう分子鎖を10に設定し、10回の計算の平均をとった場合と同義の生成比とした。これにより、計算機上固有の乱数の発生に起因する問題を最小限に抑えることができると考えられる。

4.2 シミュレーション結果

シミュレーションから得られた分解生成物の生成比の比較を表6に示す。

実験値とシミュレーション値は良好な一致が得られた。次に表6が得られた際の分解反応のそれぞれの切断点の相対的分解確率を表7に示す。分解経路は表4で示した分解パターンに対応したものである。

表7からは、PBTの熱分解過程において、比較的②($\sim CB/C^*$)及び⑤($\sim B/C^*$)に対応する分解反応が生じにくいことがわかる。一方、PBTの熱分解における主

反応はブチレン基とエステル基間のエステル結合の切断であることがわかる(表中③,④,⑥). ベンゼン環とエステル基間の結合は, 主に脱炭酸反応によって切断され, それ以外の反応は⑤に示すような反応の0.72%のみであることから, 分子鎖末端である場合(表中①)を除いてベンゼン環-エステル基間の結合は安定であると考えられる. さらに, 計算結果から各分解生成物の生成ルートを解析した結果を図11から図16に示す.

分解生成物A1への分解経路は図11に示される. A1の生成は主に末端からの分解によって生じ, 主鎖からの分解が最も比率が高いが, A1の生成のうち半分以上が比較的大きな分子量の生成物からの再分解によって生じていることがわかる. A1の生成比(約25%)が比較的大きいのは, 特に分解生成物中で最も生成量の多いC1(約47%)が生成する場合, A1も同時に生成することが主要因と考えられる.

図12はB1への分解経路とその各通過比を示したものである. B1においてもB2からの分解が主であり, これもまた再分解によって生成しているものと考えられる. しかし, B1の生成量が5%程度の生成量で少量であること, B2からの分解においてB1の生成と同時にC1が生成していること, 以上の2点から, B1の生成は生成量の多いC1が生成することによる副産物として

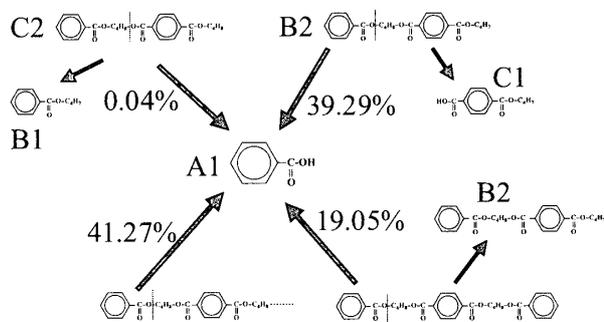


図11 Degradation routes and corresponding scission probabilities for A1 product

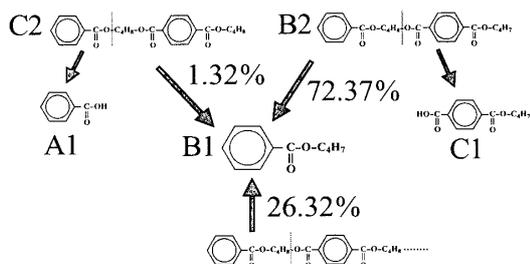


図12 Degradation routes and corresponding scission probabilities for B1 product

生じていると考えられる.

C1においてもB1と同様, 主に比較的大きな分子量の生成物からの再分解によって分解が進行すると考えられる(図13). 主鎖からの分解(図の下側の2つの経路)はおよそ40%であるのに対して再分解によるC1の生成(図の上側の2つの経路)は60%程度生じている. これらの4つの経路を別々に比較してみると, 約47.3%の生成割合を占める分解経路では分解によりC1が2つ生成するため, B2からの分解経路以外の割合は3つともほぼ同程度となっていることがわかる. また, B2からの分解経路の通過比が他のものと比較して若干少量であるのは, この経路の元となるB2の生成が「ベンゼン環-エステル基」間の切断が必要であり, この結合が「エステル基-ブチレン基」間の結合に比べ安定であることによると推測される.

D1に関してはB2からの再分解と主鎖からの分解がほぼ同程度の生成割合になっているが, これはD1が生成するために必要な「エステル基-ブチレン基」間の分解が起こりやすいためと考えられる(図14).

B2への通過比として最も割合が高いのは, 末端のカルボキシル基が脱炭酸反応によって分解する経路である. しかし, B2の生成量が少量であることから, 「ベンゼン環-カルボキシル基」間の結合が安定であるこ

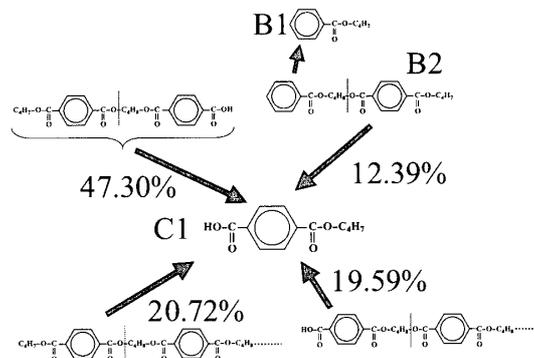


図13 Degradation routes and corresponding scission probabilities for C1 product

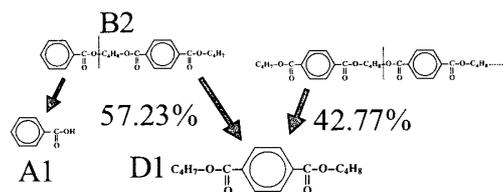


図14 Degradation routes and corresponding scission probabilities for D1 product

とが推測される(図15)。

C2は実験では僅か1%未満の検出が測定されているが、計算結果からは発生が認められなかった。C2の構造が生成するためには、安定な結合である「ベンゼン環-エステル基」間の切断がC2の前後で2回は必要であり、そのために今回のシミュレーションでは生成が起き難かったものと考えられる。計算上発生しなかったため、この100%という数値は、計算の結果の整理上の値である。実際にはC2は発生していない計算結果となった(図16)。

上記に示したPBTの分解生成物の定量的な生成ルートは、高分子の熱分解研究を進める際に重要な示唆を与えることができると考えられる。実験においては、様々な分解反応が並行して生じるため、このように定量的にルートを導出する事は困難であるが、シミュレーションではその途中過程を詳細に追うことができ、比較的容易にルートを推定することが可能である。このモリックマウスでモデル化されたPBTの高分子鎖の数値的な分解の様子を図17に示した。図17中の二重丸はベンゼン環、それに続いてエステル基、ブチレン基と続き、それぞれのモデルの間を分子鎖に相当する“-”で表現している。モデル化された高分子鎖の一部を数値的な分解のステップで0から16000ステップまで段階的に可視化を行った。

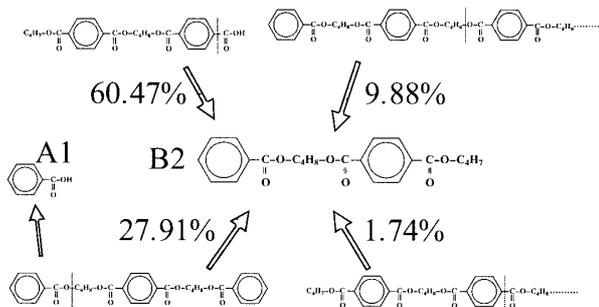


図15 Degradation routes and corresponding scission probabilities for B2 product

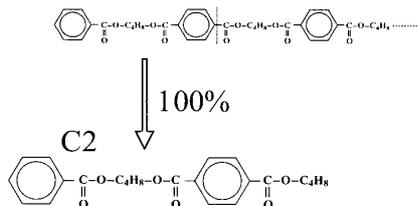


図16 Degradation route and corresponding scission probability for C2 product

図17では中央線より下に表示されるモデルが、高分子状態にある分子を示している。中央線より上には分解生成物として生成した状態のものを示しており、ブタジエン、A1、B1、C1、D1、B2、C2が生成されていることがわかる。数値的に設定したプログラムが設計どおりに動作していることも確認することができる。

5. 考 察

前節までに整理を進めてきたように、高分子の熱分解というテーマを取り上げ、それを確率現象の一つとらえてモデル化し、コンピューターシミュレーションを行うことによって、高分子の化学構造の変化を定量的にとらえることができた。従来の計算化学の手法である分子軌道法や密度汎関数法、分子力学法、分子動力学法による方法では、高分子のような多数の原子分子を扱うことは困難であり、現在も研究が進められて

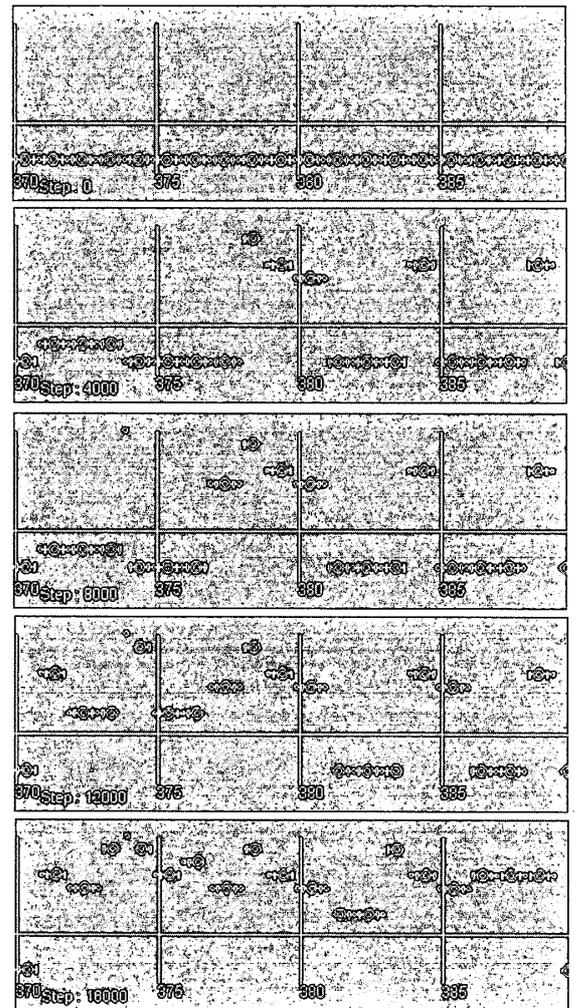


図17 Visualization of thermal degradation process of a modeled PBT chain

いるが、高分子の熱分解現象に適用し、その具体的な分解経路などを解析することなどには十分ではない^{20,21)}。表6の結果は、モリックマウス法の基本的な手続き、PBTの熱分解モデル、切断点に関する計算仮定などの諸過程に大きな問題点がないことを示していると言えるだろう。従って表7に示した高分子鎖の切断点や分解経路についての情報も適切であると考えられる。

高分子化学の視点から見ると、表6は実験値とシミュレーション値の比較であるが、これが一致していることはシミュレーションの研究としては意義があるが、実験的にはほとんど意味をなさない。なぜならば、すでにこの結果は実験的に得られているものであり、注意深く実験を行えばその過程で得られる分解生成物の組成は正しいと考えられるからである。一方、シミュレーションにより得られた表7、図11から図16に示した切断確率や切断経路の通過比は実験的に得られるものではなく、貴重である。実験では結果として分解生成物を測定することはできる。しかしながら、高分子の熱分解実験では熱分解途中の高分子の化学構造の分析はきわめて困難で、通常の実験設備では実質的に不可能と言っても良い。その結果、熱分解の状態を知るためには揮発した熱分解物質を同定してその結果から推定せざるを得ない。つまり表6に示した情報は得られるものの、それはある特定の条件下での結果であり、普遍性を持たない。本来は表7などのような切断箇所などの情報を得て、その温度変化などから活性化エネルギーなど速度定数を求めていく必要があるからである。

また、図17のような分解途上の高分子の状態を何らかの方法で可視化してみるのも、実験的には困難をとまう。特に高分子化学的には図17におけるステップ数4000(上から2枚目)のような分解初期において、図で示すような低分子化合物が多く存在することは想定されておらず、その点でも化学構造を直接示しうるシミュレーションの貢献がみられる。今後、実際の分子に対する ΔT と数値的な分解ループのステップ数との相関などをシミュレーションに組み込みむなどの応用の検討余地があると考えられる。

本報告は高分子化学に視点を置いた報告ではないので、PBTの熱分解に関してモリックマウス法によるコンピューターシミュレーションで得られた高分子化学としての学問的に得られた結果についての詳述は避けるが、多くの新しい知見が得られた。このようにモリックマウス法は比較的簡単な手法で実験的に膨大なデータの得られる高分子の熱分解において有効な手段

になりうることを示すことができた。特にこれまでの高分子の熱分析におけるコンピューターの応用は、直接的に得られるデータの積分計算や既知のライブラリーとの照合をするなど限定的な使用方法であったが、本研究によって従来有機化学や高分子化学を専門とする技術者が実験データの解析を行う際に考えることの一部を数値的に処理しうることを示すことができた。今後PBT以外の高分子の熱分解に対してその有効性が示されれば、より一般的なコンピューターシミュレーションの方法として使用されることが期待される。

最後に、本方法についての若干の問題点を指摘したい。本方法はすでに示したように対象とする高分子構造のモデル化を行い、熱分解経路を想定し、シミュレーションを実施する方法であり、そのシミュレーション手法は比較的簡素である。そして、これまでの知見や有機合成などの学術上の知識、あるいは直接的に実験で得られるデータからの情報に基づいて、分解モデルの修正や禁止事項を設けることによって柔軟に実験結果に対応することができる。このことは実験の解析を行う上できわめて有効であるが、一方では実験と計算結果の誤差を可能な限り小さくするという点で、あらゆる可能性の中の一つを示すにとどまる可能性があるとともに、仮定した分解経路が真の分解経路とは異なる可能性もある。すなわち、本研究で得られる結果は実験解析の内の一つであり、必ずしもそれ以外の結果を排除するものではないからである。

このような問題点は実験そのものにも、実験計画にも含まれているもので、シミュレーション特有の問題点ではないが、それでも今後の方法の研究に留意する必要があるポイントであることには代わりはない。

謝 辞

本研究を進めるにあたり新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の研究資金及び研究フェロー事業(契約番号9001940)などの御協力を得、また高山茂樹先生はじめ多くの方々の貴重なアドバイスをいただいたことに対してここに心から感謝申上げる次第である。

参 考 文 献

- 1) 大谷肇: 高分子, 高分子学会, **46-6**, 394 (1997)
- 2) 武田邦彦, 根本哲也, 左右田智宏: 高分子材料の難燃化と環境, プラスチックス, **50-7**, 46/53 (1999)
- 3) E. Ranzi, M. Dente, T. Faravalli, G. Bozzano, S. Fabini, R. Nava, V. Cozzani, L. Tognotti: Kinetic modeling of polyethylene and polypropylene thermal degradation, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **40-41**, 305/319 (1997)
- 4) C. D. Doyle: Kinetic Analysis of Thermogravimetric Data, *J. Applid Polymer Science*, **5-15**, 285/292 (1961)

- 5) M. Doi, S. F. Edwards: The theory of polymer dynamics, Oxford univ. press (1976)
- 6) Bicerano, J. ed.: Computational modeling of polymers, Marcel Dekker, Inc., New York (1992)
- 7) 松岡孝明: 高分子論文集, **48-3**, 137/145 (1991)
- 8) 近藤博昭, 木下雅夫, 土屋敏明, 武田邦彦: ランダム開裂を仮定した数値計算による熱分解過程の研究, 高分子論文集, **54-6**, 365/374 (1997)
- 9) C. D. Doyle: Kinetic Analysis of Thermogravimetric Data, J. Appl. Polym. Sci., **5**, 285/292 (1961)
- 10) C. D. Doyle: Nature, p.207, 290 (1965)
- 11) D. M. Price, D. J. Hourston, and F. Dumont: Thermogravimetry of Polymers, Encyclopedia of Analytical Chemistry, R.A. Meyers (Ed.), 8094/8105, John Wiley & Sons Ltd, Chichester (2000)
- 12) R. M. Lum: Thermal Deconposition of Poly (butylene Terephthalate), J. Polymer Science, **17**, 203/213 (1979)
- 13) 高松勤: プラスチック概論(25), JETI, **46-3**, 211/217 (1998)
- 14) Y. Sugiura, S. Tsuge: J. Chromatographic Science, **17-5**, 269/272 (1979)
- 15) R. E. Adams: J. Polymer Science : Polymer Chemistry Ed., **20**, 119/129 (1982)
- 16) D. N. Bikiaris, G. P. Karayannidis: Effect of carboxylic end groups on thermooxidative stability of PET and PBT, Polymer Degradation and Stability, **63-2**, 213/218 (1999)
- 17) Y. Sugiura, S. Tsuge: J. Chromatographic Science, **17-5**, 269/272 (1979)
- 18) 神戸博太郎, 柴崎芳夫: ガスクロマトグラフによる高分子物質の熱分解生成物に関する研究, 高分子化学, **20-222**, 641/644 (1963)
- 19) 柘植新, 大谷肇: 高分子の熱分解ガスクロマトグラフィー基礎およびデータ集, 312/313, テクノシステム (1989)
- 20) 林亮子, 堀口進: 直鎖高分子の並列分子動力学法シミュレーション, 情報処理学会論文誌, **39-6**, 1775/1781 (1998)
- 21) 山本智: 分子動力学計算の高分子への応用, 豊田中央研究所 R&D レビュー, **29-1**, 19/28 (1994)