

加硫ゴムの脱硫反応に関する研究

1. 目的

耐油性に優れたジエン系ゴムである硫黄架橋ニトリルゴム(s-NBR)を、ニトロベンゼン中 200 °C で 3 時間加熱すると脱架橋反応が起こり、テトラヒドロフラン(THF)等の有機溶媒に可溶化することを見出した。

本研究では、s-NBR を含む 種々のブタジエンポリマーについて、ニトロベンゼン中で加熱反応を行い、化学的な手法により加熱生成物のキャラクタリゼーションを行う。また、ゴムのモデル化合物として、低分子硫黄化合物とニトロベンゼンを用いた加熱反応を行い、実際の s-NBR を用いた反応系と対比することにより、脱架橋反応機構を明らかにすることを目的としている。さらに、脱架橋反応機構を利用し、廃棄加硫ゴムの再資源化・再利用化の可能性を拓くことを目指す。

2. 方法

s-NBR は、日本ゼオン(株)製 [NipolDN 2835] (以下 AB-copolymer と略す) に種々の配合剤を添加し、熱プレス成形によって作成した。得られた s-NBR シートをペレット状にカットし、メタノールで洗浄後実験に用いた。s-NBR 及び AB-copolymer をそれぞれ約 2.5g 秤量し、ニトロベンゼン(35ml)中 200 °C で 3 及び 8 時間加熱した。反応混合物を THF(150ml)中へ投入後、ろ過濃縮し多量のヘキサン中へ投入し、THF 可溶部を分離後キャラクタリゼーションを行った。また、ニトロベンゼンとジフェニルジスルフィドを用いたモデル反応を、ジフェニルエーテル中 250 °C で種々のモル比で検討した。

3. 結果

Fig.1 には、s-NBR をニトロベンゼン中 200 °C で 3 時間加熱前(a)及び加熱後(b)における FT-IR スペクトルの変化を示した。加熱前の s-NBR のスペクトル中 2237、970、及び 910 cm^{-1} の吸収は、それぞれ、ニトリル(-CN)、1,4-ブタジエン(主にトランス)及び 1,2-ブタジエンユニットに帰属される。一方、加熱した s-NBR から得られた THF 可溶部のスペクトル(b)では、上述の s-NBR の吸収に加えて芳香環の C-H 結合の伸縮振動による新しいピークが 1600 cm^{-1} 付近に観測された。

Fig.2 には、s-NBR をニトロベンゼンと 3 時間(a)及び 8 時間(b)加熱後の THF 可溶部について、 ^1H NMR スペクトルを測定した結果を示した。両スペクトルの 6~7ppm に見られるブロードな吸収は、芳香環の

水素に帰属される。FT-IR 及び ^1H NMR の結果から、s-NBR はニトロベンゼンと加熱することによって脱架橋反応が起こり、ニトロベンゼン由来の芳香環を含む THF 可溶部が得られることが明らかとなった。

s-NBR の脱架橋反応機構を明らかにするために、ジフェニルジスルフィドとニトロベンゼンを用いたモデル反応を、ジフェニルエーテル中で検討した。モル比を(1:1)として、加熱反応を行った場合、ニトロベンゼン及びジフェニルジスルフィドのいずれも、濃度減少を伴い、ジフェニルジスルフィドが生成することが分かった。また、ジフェニルジスルフィドに対するニトロベンゼンのモル比を高くすると、ジフェニルジスルフィドの生成がむしろ抑制される傾向を示した。

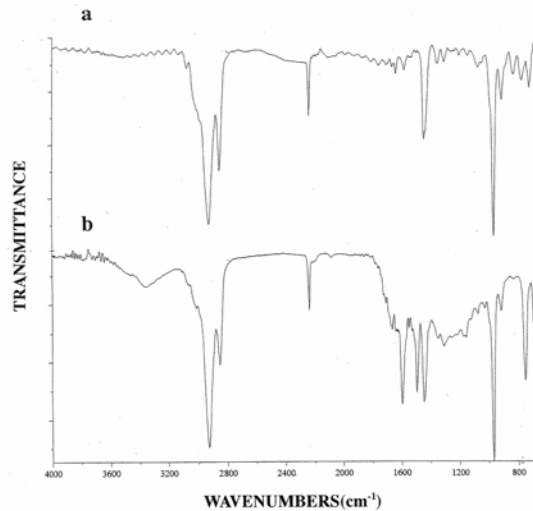


Fig.1 FT-IR Spectra of (a): Original s-NBR, (b): THF-soluble Fraction of s-NBR Heated with Nitrobenzene at 200 °C for 3h

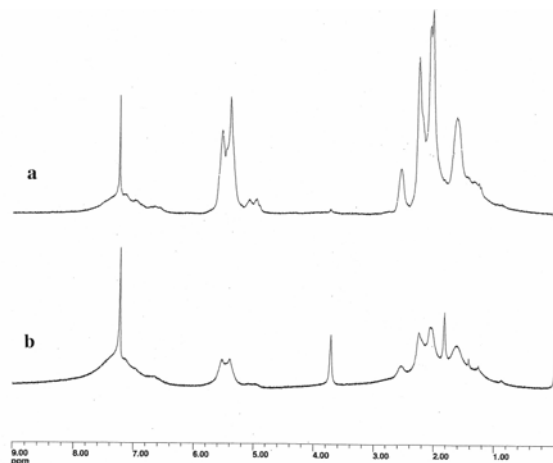


Fig.2 ^1H NMR Spectra of the THF-soluble Fractions of s-NBR Heated with Nitrobenzene at 200 °C for (a) 3 and (b) 8h