

加硫ゴムの脱硫反応に関する研究 (Ⅲ)

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)等の通常の有機溶媒に可溶化することを見出した。また、加熱生成物中にはニトロベンゼン由来の芳香環が含まれていることが分かった。

本研究では、s-NBR 中のブタジエン (ジエン成分) に着目し、そのマイクロ構造の割合の異なる 3 種のポリブタジエン及びポリイソプレンとニトロベンゼンを用いた加熱反応を行い、反応生成物のキャラクタリゼーションを行う。ポリブタジエン及びポリイソプレンとニトロベンゼンを用いた加熱を行うことにより生起する主鎖切断反応機構を利用し、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的とした。

2. 方法

2.1 試料

マイクロ構造の割合の異なる 3 種のポリブタジエンには、ポリブタジエン(cis & trans)、ポリブタジエン(cis98 %)及びポリブタジエン(1,2-addition)を用いた。

また、ポリイソプレンについても同様に検討した。これらの試料は、使用する前に THF/メタノール系から再沈殿精製を行った。精製したポリブタジエン及びポリイソプレンを、約 2.5g 秤量し、ニトロベンゼン(35 mL)中 200 °Cで 3 及び 8 時間加熱後、反応生成物をろ別、再沈殿精製し、主に THF 可溶部についてキャラクタリゼーションを行った。

2.2 反応生成物のキャラクタリゼーション

反応生成物の FT-IR スペクトルは、JEOL JIR-6500 分光器を使用した。¹H NMR スペクトルの測定は、JEOL EX-400 (400MHz)を用いた。分子量の測定には、ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC) TOSO-HLC802A 型クロマトグラフを使用し、溶出液に THF を用い測定を行った。窒素含有率の測定は、元素分析により行った。

3. 結果と考察

図 1 には、ニトロベンゼンと、加熱前 a 及び加熱後 3 時間 b 及び 8 時間 c のポリブタジエン(cis & trans) について、FT-IR スペクトルを測定した結果を示した。

加熱時間の増加と共に、ブタジエンユニットに帰属される吸収は弱くなり、加熱後 8 時間ではほとんど消失した。一方、ニトロベンゼンとの加熱時間の増加と共に新たな吸収が現れており、これらの吸収は、ニトロ

ベンゼンに由来する芳香環によるものと推察される。また、¹H NMR の測定からも芳香族水素を含むことが分かった。さらに、元素分析の結果から、反応生成物は窒素を含んでおり、ニトロベンゼンとの反応によって生成したことが明らかとなった。

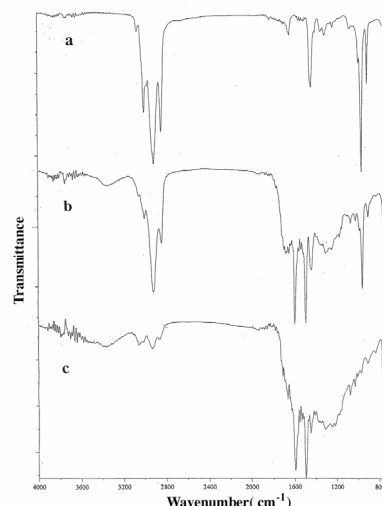


Fig.1 FT-IR Spectra of (a) the Original Polybutadiene(cis & trans) and the Polybutadiene(cis & trans) Heated with Nitrobenzene at 200°C for (b) 3 and (c) 8h

表 1 には、種々のポリブタジエンについて、ニトロベンゼンと加熱後に得られた反応生成物の分子量測定を行い、それぞれもとの加熱前のものと比較した結果を示した。表より、ニトロベンゼンとの加熱時間の増加と共に、その分子量は顕著に減少していることが分かった。ポリブタジエン(cis & trans)が最も低

Table 1 Molecular Weight Changes of Various Butadiene Polymers Heating with Nitrobenzene at 200°C for 3 and 8h Compared to Each Original Ones

Heating time (h)	Butadiene Polymers			
	cis & trans	cis 98%	1,2-addition	Polyisoprene
3	1/55	1/40	1/17	1/4
8	1/266	1/110	1/35	1/5

分子化していることが明らかとなった。また、ポリイソプレンは、分解し難いことも分かった。s-NBR は、耐油ホース、オイルシール等の自動車産業分野を中心に、大量に使用されている耐油性ゴムである。その分子構造中には、ブタジエン (主に 1,4-構造) が多く含まれており、本研究で得られたこれらの基礎的知見により、難リサイクル性である s-NBR についてこれまでにない新しい脱架橋反応を利用したケミカルリサイクル方法が提案できるものと思われる。