

ニトリルゴムの脱架橋反応に関する研究

Studies on Decrosslinking Reaction of Nitrile Butadiene Rubber

正木孝二*
Kohji Masaki

抄 録

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生じ、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。ニトロベンゼン中 200 °C で 3 時間及び 8 時間加熱後の THF 可溶部について、数平均分子量(M_n)は、加熱前のアクリロニトリルブタジエンコポリマー(AB-copolymer)に比べて、それぞれ約 1/40 及び 1/60 になっていることが分かった。また、これらの THF 可溶部には、ニトロベンゼン由来の芳香環が含まれていることが明らかとなった。

1 はじめに

三次元網目構造を有する加硫ゴムは有機溶媒に不溶かつ熱にも溶融しない。この網目構造は、ゴムをケミカルリサイクルする場合には深刻な問題を引き起こす。ゴムのリサイクルを行う場合には、おもに次の方法がある。一つには機械的処理方法、たとえば熱機械的方法と冷凍機械的方法とである。最近、超音波技術¹⁻⁷⁾が機械的処理方法として廃棄加硫ゴムに効果的であることが報告されている。もう一つの方法⁸⁾として化学薬品⁹⁾を用いて、炭素-硫黄及び硫黄-硫黄結合を攻撃し、架橋構造をもとにもどすことが可能な方法がある。

ゴム工業においては、s-NBR は耐油性に優れていることから、たとえば、O リング、パッキン、及びオイルシール等に広く用いられている。s-NBR は、アクリロニトリルブタジエン共重合体が硫黄架橋したゴムである。最近、著者らは s-NBR がニトロベンゼン中 200 °C で数時間加熱すると容易に脱架橋反応が起こり、THF 可溶な固体生成物が得られることを見出した。我々の知る限りでは、これまでそのようなアプローチによる s-NBR の脱架橋反応に関する報告はない。s-NBR をニトロベンゼンと加熱することによって、生じる脱架橋反応について検討した。また、s-NBR のニトロベンゼンを用いた加熱による脱架橋反応の結果について述べる。

2 実験方法

2・1 測定装置

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。ゲルパーミュエーションクロマトグラフ(GPC)は、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。数平均分子量(M_n)及び重量平均分子量(M_w)は、ポリスチレン標準で検量したもののから算出した。¹H 及び ¹³C NMR スペクトルの測定は、JEOL EX-400(400MHz)を用いた。熱重量分析(TG)には、SEIKO INSTRUMENTS INC. TG/DTA6300 を用い、窒素気流下(200 mL/min)昇温速度 10°C/min で測定した。示差走査熱量測定(DSC)にもまた、SEIKO INSTRUMENTS INC. DSC6200 を用い、s-NBR 及びもとのコポリマーについて、ニトロベンゼンとの加熱前後のものを、昇温速度 10°C/min で行った。

2・2 原料と配合表

s-NBR は次のようにして調整した。アクリロニトリルブタジエン共重合体(AB-copolymer)[Nipol DN2835, 日本ゼオン製 (アクリロニトリル含量 29wt%/元素分析, $M_n = 7.83 \times 10^4$, $M_w = 2.65 \times 10^5$)]、 $M_w/M_n = 3.38$ (GPC)]は、加硫前にメタノールで還流精製した。Table 1 には本研究での、ゴム配合表を示す。ニトロベンゼン、ジ-2-エチルヘキシルフタレート(DOP)は特級品を用いそのまま使用した。ヘキサシラン、テトラヒドロフラン(THF)、アセトン、クロロホルム、ベンゼン、塩化メチレン、メタノール及びトルエンは使用する前に蒸留したものをを用いた。

*材料技術課

Table 1
Rubber Compound Recipes for Experiments

Ingredient	phr ^a
Copolymer	100 ^b
Stearic acid	1
Zinc oxide	5
Sulfur	0.3
Accelerator A(thiazoles)	2
Accelerator B(thiurams)	1.8
Accelerator C(thiurams)	1.7

^a Parts per hundred parts of rubber.

^b Poly(acrylonitrile-co-butadiene).

2・3 加硫条件

AB-copolymer と配合剤の混合物は 170 °C で 3 時間の圧縮成形にて行った。得られた s-NBR シート (hardness A:48±1, JIS K 6253-1997, tensile strength:2.12 MPa, elongation at break:610 % JIS K 6251-1993) を (5mm×5mm) のサイズにカットし、実験に使用する前にメタノールで洗浄した。

2・4 芳香族溶媒との加熱

AB-copolymer 及び s-NBR を約 2.5g 秤量し、芳香族溶媒のニトロベンゼン及び DOP のそれぞれ 35mL を、温度計、冷却器及び窒素導入ピペットの装備された 100 mL の三つ口フラスコにセットした。AB-copolymer 及び s-NBR と芳香族溶媒との混合物をオイルバス中で 200 °C で 3 時間及び 8 時間加熱した。加熱の間、窒素气流をフラスコ中に吹き込みながら反応を行った。加熱終了後、反応混合物を室温まで冷却し、THF(150 mL) 中へ投入した。得られた THF 溶液を、ろ過、濃縮した後、大量のヘキサン中へ投入した。析出した黒色の固体をろ別乾燥し、THF 可溶部とした。このようにして、s-NBR 及び AB-copolymer を芳香族溶媒と加熱後、得られた THF 可溶部は、THF/n-hexane, chloroform/n-hexane 及び THF/n-hexane 系を用い、再沈殿し精製を行った。本研究では、主に THF 可溶部について、構造解析、分子

量及び熱的特性について検討を行った。

3 結果と考察

3・1 s-NBR の種々の有機溶媒によるソックスレー抽出

まず、s-NBR について、種々の有機溶媒を用いて 8 時間ソックスレー抽出を行った。有機溶媒には、アセトン、クロロホルム、塩化メチレン、THF、メタノール、ベンゼン、トルエン、ヘキサン及びニトロベンゼンを使用した。Table 2 には、得られた結果を示す。用いた溶媒の中で、ニトロベンゼンのみが、s-NBR のほとんどを抽出し、黒色溶液が得られることが確認された。このことにより、s-NBR をニトロベンゼンと加熱することにより脱架橋反応が起こることが示唆された。

Table 2
Soxhlet Extraction with Various Organic Solvents^a

Solvent	Extract Yield(%)
Acetone	13.3
THF	9.2
Methylene chloride	10.2
Methanol	4.6
Chloroform	5.5
n-Hexane	0.9
Benzene	13.1
Toluene	12.3
Nitrobenzene	≧90 ^b

^a Refluxed for 8h.

^b As THF-soluble fraction.

ニトロベンゼンによる s-NBR の脱架橋反応を明らかにするために、s-NBR をニトロベンゼンと 200 °C で 3 時間及び 8 時間加熱を行った。比較するために、高沸点溶媒に DOP を用い、s-NBR 及び AB-copolymer を 200 °C で 3 時間加熱した。得られた結果を Table 3 に示す。表からも分かるように、s-NBR は、ニトロベンゼンと加熱するとそのほとんどが可

溶化するが、一方 DOP との加熱では THF 可溶部はかすかに得られるのみであった。このことから、ニトロベンゼンで熱処理を行うと、s-NBR は脱架橋し THF 可溶な固体生成物が得られるという結論になった。

Table 3

THF-Soluble Fractions of AB-copolymer and s-NBR
After Heating with Nitrobenzene or DOP
at 200 °C for 3h^a

Sample	AB-copolymer		s-NBR	
	DOP	Nitrobenzene	DOP	Nitrobenzene
Ini.Wt(g)	2.55	2.53	2.55	2.51
Sol.Wt(g)	~0	2.4	0.17	2.4
Insol.Wt(g)	2.55 $\geq$	0.05	2.39	0.27

^aNitrobenzene and DOP(25 mL).

加熱前の AB-copolymer は THF に可溶であるが、DOP 中で加熱したものは膨潤するが、THF にはもはや不溶であった。これは、AB-copolymer は DOP 中で加熱を行っている間に架橋したものと考えられる。

3・2 ニトロベンゼンとの加熱後の s-NBR 及び AB-copolymer の THF 可溶部についての構造解析、分子量及び熱的特性の検討

Fig.1 には、s-NBR についてニトロベンゼンと加熱前(a)及び加熱後(b)の FT-IR スペクトルを示す。加熱前の s-NBR のスペクトル中 2237, 970, 及び 910cm⁻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 1600cm⁻¹ 付近に観測された。

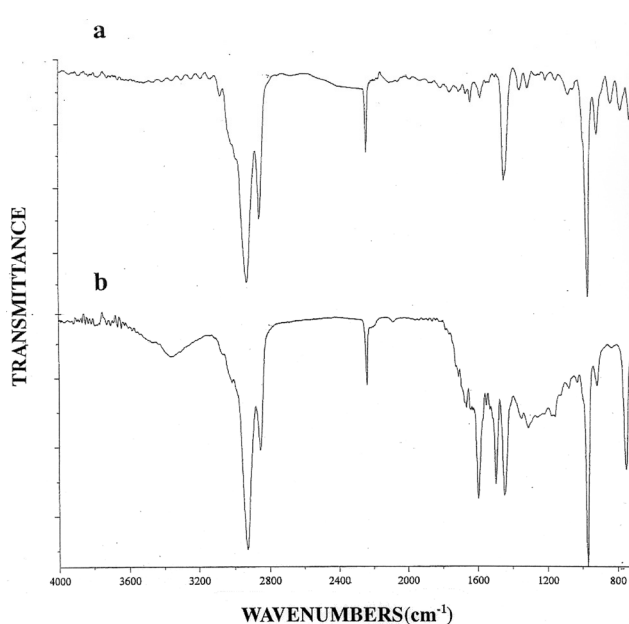


Fig.1 FT-IR spectra of (a) the original s-NBR and (b) the THF-soluble fractions of s-NBR heated with nitrobenzene at 200 °C for 3h.

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 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。

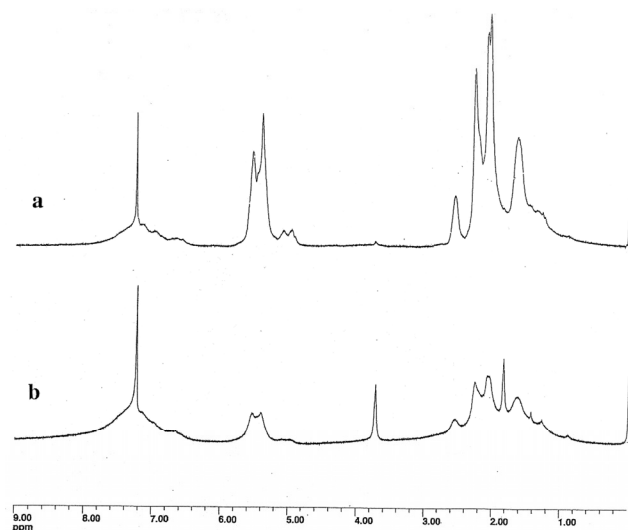


Fig.2 ¹H NMR spectra of the THF-soluble fractions of s-NBR heated with nitrobenzene for (a) 3 and (b) 8h.

Table 4 には、ニトロベンゼン中 200 °C で 3 時間及び 8 時間加熱したものと加熱前の AB-copolymer 及び s-NBR の分子量をまとめた。表からもわかるように、AB-copolymer のニトロベンゼン中での 3 時間及び 8 時間加熱後の THF 可溶部についての M_n の値は、加熱前の値に比べて 1/30 あるいは 1/40 以下となり、著しく低下していることが分かった。

Table 4
Molecular Weight of THF-Soluble Fractions of AB-Copolymers and s-NBRs Before and After Heating with Nitrobenzene at 200 °C for 3 and 8h ^a

Heating time(h)	s-NBR			AB-copolymer		
	$M_n/10^4$	$M_w/10^5$	M_w/M_n	$M_n/10^4$	$M_w/10^5$	M_w/M_n
0	-	-	-	7.83	2.65	3.38
3	0.20	0.13	6.32	0.25	0.13	5.02
8	0.14	0.08	5.64	0.19	0.12	6.09

^aNitrobenzene(35 mL).

同様に、ニトロベンゼン中 3 時間及び 8 時間加熱した s-NBR についても、もとの未架橋の AB-copolymer のものに比べそれぞれ、約 1/40 及び 1/60 になっていることが明らかになった。このように、s-NBR はニトロベンゼンと加熱することによって、主鎖切断反応が起こることが見出された。

Table 5 には、AB-copolymer 及び s-NBR について、ニトロベンゼンとの加熱前後のマイクロ構造を示した。マイクロ構造 (1,4-及び 1,2-ブタジエンユニット) の割合は、FT-IR ¹⁰⁾ 及び ¹H NMR ¹¹⁾ によって算出した。AB-copolymer の機械的処理(素練り)によるせん断前後のマイクロ構造もまた Table 5 に示した。表より、せん断前後における AB-copolymer のマイクロ構造はほとんど変化しないことが明らかとなった。さらに、AB-copolymer 及び s-NBR はニトロベンゼンと加熱後のものでさえ、もとの AB-copolymer からほとんど変化していないことが分かった。

結論として、熱圧縮成形による AB-copolymer の硫黄架橋及びニトロベンゼンとの加熱による s-NBR の脱架橋反応いずれも、ポリマーのマイクロ構造の顕

著な変化を引き起こさないことが明らかとなった。

Table 5
Microstructures[1,4-and1,2-butadiene(Bd)] of AB-Copolymers and s-NBRs Before and After Heating with Nitrobenzene at 200 °C for 3h

Sample	FT-IR		¹ H NMR	
	1,4-Bd	1,2-Bd	1,4-Bd	1,2-Bd
AB-copolymer (original)	0.85	0.16	0.894	0.106
AB-copolymer (after shearing)	0.86	0.15	0.906	0.100
AB-copolymer (THF-soluble fraction)	0.84	0.16	0.889	0.111
s-NBR (THF-soluble fraction)	0.83	0.17	0.909	0.091

Fig.3 には、s-NBR をニトロベンゼンと加熱する前後における TG 分析曲線を示した。加熱後の THF 可溶部の重量減少は、もとの s-NBR の加熱していないものに比べ、より低温域から始まっているが、700 °C での残さは後者に比べ前者が高くなる傾向を示した。この傾向は、ニトロベンゼンとの加熱時間が増加するほどより一層顕著になった。

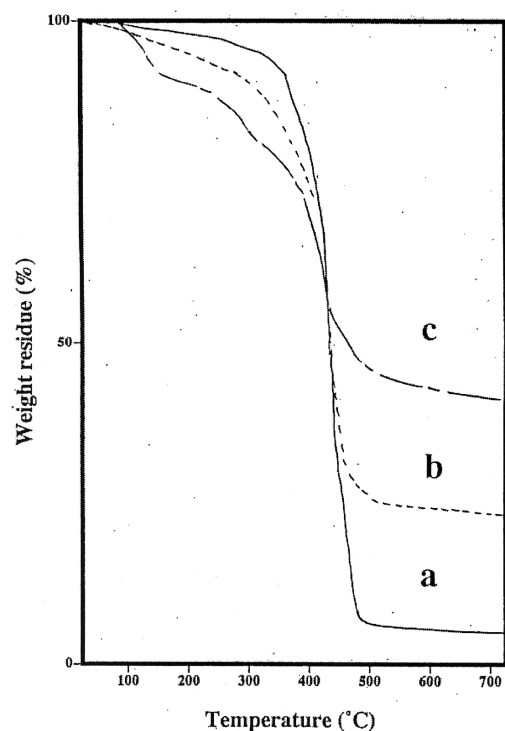


Fig.3 TG analysis curves of (a) the original s-NBR and the THF-soluble fractions of s-NBRs heated with nitrobenzene at 200 °C for (b) 3 and (c) 8h.

Fig.4 には, AB-copolymer について, ニトロベンゼンと加熱する前後における TG 曲線を示した. AB-copolymer の熱的挙動は s-NBR のそれに類似したものであった. これらの結果もまた, s-NBR は脱架橋反応中ニトロベンゼンと反応するという上述した結論を支持するものである.

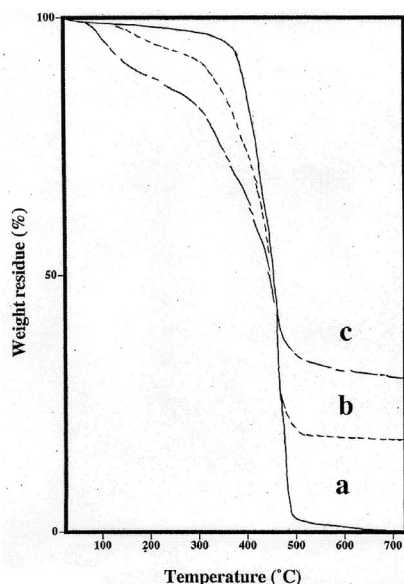


Fig.4 TG analysis curves of (a) the original AB-copolymer and the THF-soluble fractions of AB-copolymers heated with nitrobenzene at 200 °C for 3(b) and (c) 8h.

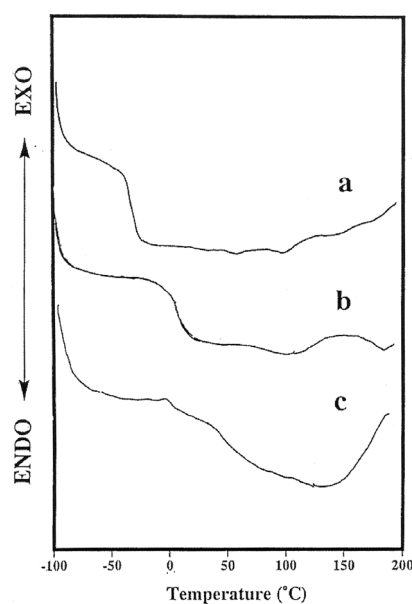


Fig.5 DSC curves of (a) the original s-NBR and the THF-soluble fractions of s-NBRs heated with nitrobenzene at 200 °C for (b) 3 and (c) 8h.

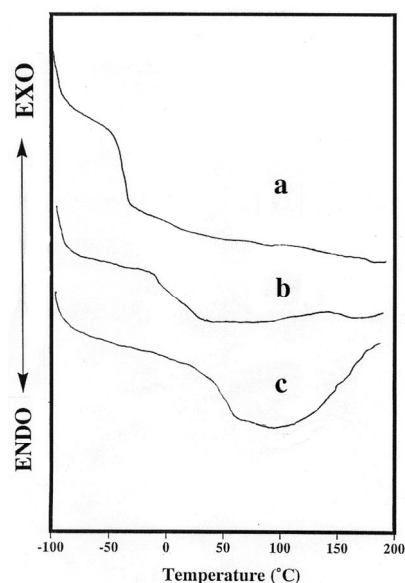


Fig.6 DSC curves of (a) the original AB-copolymer and the THF-soluble fractions of AB-copolymers heated with nitrobenzene at 200 °C for (b) 3 and (c) 8h.

Fig.5 には, もとの s-NBR 及びニトロベンゼンと 200 °C で 3 時間及び 8 時間加熱後の s-NBR について, DSC 曲線を示した. 加熱後の s-NBR は, 加熱していないものに比べ, より高いガラス転移温度(T_g)を示した. Fig.6 には, AB-copolymer についてニトロベンゼンと加熱前後における DSC 曲線を示した. s-NBR の場合と同じように, AB-copolymer を 3 時間及び 8 時間ニトロベンゼンと加熱したものは, オリジナルのものに比べより高い T_g を示した. ここで観測された T_g の違いは, s-NBR とニトロベンゼンの脱架橋反応が起こっていることを同様に支持するものである.

4 まとめ

s-NBR 及び AB-copolymer をニトロベンゼン中 200 °C で 3 時間加熱を行うと, THF 可溶性固体生成物が得られた. また, 得られた固体生成物について FT-IR 及び ^1H NMR 測定の結果から, s-NBR はニトロベンゼンと加熱することにより, 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 及び AB-copolymer について, ニトロベンゼン中で 3 時間及び 8 時間加熱を行うといずれもニトロベンゼンと

の加熱に伴い、分子量の低下が確認された。このことから、s-NBR はニトロベンゼンと加熱することにより、主鎖切断反応が起こることが見出された。機械的せん断により、AB-copolymer のミクロ構造の割合を FT-IR 及び ^1H NMR により算出したところ、せん断の前後ではほとんど変化のないことが明らかとなった。また、AB-copolymer 及び s-NBR をニトロベンゼンと加熱前後において、それらのミクロ構造の割合を求めたが、ほとんど変化のないことも明らかとなった。s-NBR とニトロベンゼンを加熱前後における TG 分析結果からは、加熱後のものの重量減少がもとの加熱前のものに比べ、より低温の低い領域から始まり、700 °C での残さは後者が前者に比べ高くなる傾向を示した。この傾向は、ニトロベンゼンとの加熱時間が増加するほど、より一層顕著になった。AB-copolymer について、ニトロベンゼンと加熱する前後における TG 曲線は、s-NBR のそれに類似したものであった。これらのことから、s-NBR は脱架橋反応が起きる間に、ニトロベンゼンと反応が起きるという結論が得られた。s-NBR 及び AB-copolymer について、それぞれ加熱前のオリジナルのものと比較すると、いずれも加熱後のものは高い T_g を示した。

謝辞

本研究は、元徳島大学工学部化学応用工学科 佐藤恒之教授の指導のもと遂行したものの一部であります。研究全般にわたり、始終多大に有益な助言及び激励を賜りました。ここに深く感謝の意を表します。また、光洋シーリングテクノ株式会社 技術部 大林新一氏には、実験用サンプルを提供していただきました。ここに記して厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) A.I.Isayev, J.Chen and A.Tukachinsky . “ Novel Ultrasonic Technology for Devulcanization of Waste Rubbers ” . Rubber Chem Technol Vol.68. 1995, p. 267-280.
- 2) A.Tukachinsky, D.Schworm and A.I.Isayev . “ Devulcanization of Waste Tire Rubber by Powerful Ultrasound ” . Rubber Chem Technol Vol.69. 1995, p. 92-103.
- 3) V.Yu.Levin, S.H.Kim and A.I.Isayev . “ Ultrasound Devulvanization of Sulfur Vulcanized SBR: Crosslink Density and Molecular Mobility ”. Rubber Chem Technol Vol.69. 1995, p. 104-114.
- 4) S.P.Yushanov, A.I.Isayev and V.Yu.Levin . “ Percolation Simulation of the Network Degradation During Ultrasonic Devulcanization ”. J Polym Sci Part B Vol.34. 1996, p. 2409-2418.
- 5) A.I.Isayev, S.P.Yushanov and J.Chen . “ Ultrasonic Devulcanization of Rubber Vulcanizates. I.Process Model ”. J Appl Polym Sci Vol.59. 1996, p. 803-813.
- 6) A.I.Isayev, S.P.Yushanov and J.Chen . “ Ultrasonic Devulcanization of Rubber Vulcanizates. II. Simulation and Experiment ”. J Appl Polym Sci Vol.59. 1996, p.815-824.
- 7) P.Kruus, J.A.G.Lawrie and M.L.O’neill . “ Polymerization and depolymerization by ultrasound ”. Ultrasonics Vol.26. 1988, p. 352-355.
- 8) W.C.Warner . “ NETHODS OF DEVULCANIZATION ” . Rubber Chem Technol Vol.67. 1994, p. 559-566.
- 9) P.P.Nicholas . “ The Scission of Polysulfide Crosslinks in Scrrap Rubber Particles Through Phase Transfer Catalysis ”. Rubber Chem Technol Vol.55. p. 1499-1515.
- 10) D.Morero,A. , Santambrogio,L.Porri, F.Ciampelli . Chem e Ind Vol.41. 1959, p. 758.
- 11) Y.Tanaka, Y.Takeuchi, M.Kobayashi, H.Tadokoro . J Polym Sci A-2 Vol.9. 1971, p. 43.