

# P-15 チオール類存在下での加硫ゴムの熱分解挙動

(<sup>1</sup>山形大工・<sup>2</sup>横浜ゴム) ○浅野 育洋<sup>1</sup>・山崎 弘毅<sup>1</sup>・  
長澤 智三<sup>2</sup>・崔 源文<sup>2</sup>・松村 智行<sup>2</sup>・遠藤 剛<sup>1</sup>・

## 概要

使用済み加硫ゴムのケミカルリサイクルによる機能性高分子材料の創製を目的として、加硫天然ゴム (vNR)、加硫ブタジエンゴム (vBR) 及び加硫スチレンブタジエンゴム (vSBR) のチオフェノール (PhSH) 存在下での熱による低分子化を行った。まず基礎的な知見を得るために、合成ポリイソプレン (sPI) を用いて、PhSH 存在下で低分子化を行った。得られた結果を基に vNR をキシレン溶媒中 PhSH 存在下 140°C 約 10 時間で加熱攪拌することで回収率 80% で液状ポリマーを得た。ここで PhSH の添加量が増加するにつれ分子量が低下する傾向が見られ、低分子化加硫天然ゴムの分子量を制御できることを見出した。さらに同法により vBR、vSBR 及びカーボンブラック (CB) 含有加硫ゴムの低分子化が可能であることを明らかにした。得られた種々の低分子化加硫ゴムはキシレン、クロロホルム、THF のなどの有機溶媒に可溶であり、ケミカルリサイクルへの展開が期待できる。

## 実験と考察

### 合成ポリイソプレンとチオフェノールの反応

空気中にて、sPI (29.8mmol/unit) を反応容器に入れ PhSH (29.8mmol) の存在下 (Run 1) 及び非存在下 (Run 2) にて 10 時間、140°C で加熱することにより低分子化を行った。反応終了後、ジクロロメタンに溶解させた後、メタノールにて沈殿精製を行った。この結果を Table 1 に示す。いずれの場合にも低分子化が進行したが、PhSH 存在下で得られた低分子化 sPI は非存在下で得られたものより分子量が低下していることから ( $M_w=7400$ )、PhSH の分解促進効果が確認された。これは scheme 1 に示すように、熱により発生した PhSH 由来の硫黄ラジカルの sPI 鎖への付加と、これに続く主鎖の切断が起きるためと考えられる。

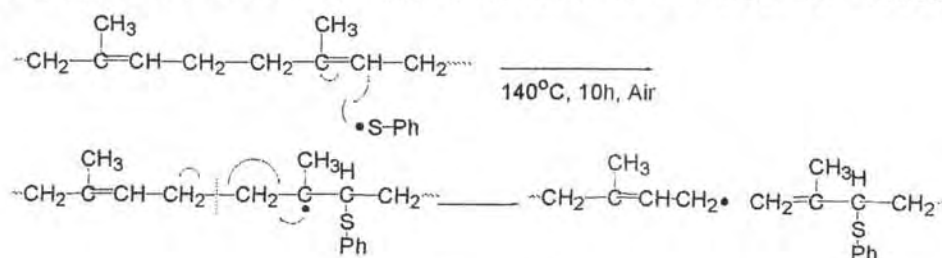
**Table 1.** Thermal fragmentation behavior of sPI with and without PhSH<sup>a)</sup>

Run	PhSH feed ratio / mol%	cis : trans <sup>b)</sup>	PhS- content /mol% <sup>b)</sup>	$M_w$ <sup>c)</sup>	$T_g / ^\circ\text{C}$ <sup>d)</sup>
1	100	30 : 70	46	7400	-26.4
2	0	78 : 22	-	28000	-54.6
-----					
c.f. sPI	-	80 : 20	-	51000	-62.5
	-	1 : 99	-	777000	-68.0 <sup>e)</sup>

a) Conditions: 140°C, 10h, Air. b) Determined by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy.

c) Estimated by GPC based on polystyrene standards eluted with THF.

d) Determined from endothermic shifts of the baselines in DSC curves. e) Indicated by supplier (Aldrich).



**Scheme 1**

また、PhSH 存在下での低分子化では、シス-トランス異性化が進行したことが <sup>1</sup>H NMR スペクトルにより確認された。これは、PhS・ラジカルの付加の後、脱離する際に、安定なトランス二重結合が生成した。

〒992-8510 山形県米沢市城南 4-3-16  
山形大学工学部 機能高分子工学科 遠藤研究室  
電話：0238-26-3580、F a x：0238-26-3490  
E-mail: yasano@yz.yamagata-u.ac.jp

得られた PI は示差走査熱量測定 (DSC) によりガラス転移温度 ( $T_g$ ) の測定を行った。一般的には、低分子化により分子の運動が容易になり、 $T_g$  が低下することが知られており、いずれの低分子化 sPI も  $T_g$  が逆に上昇している。この傾向は特に PhSH 存在下で得られたもので顕著であった。sPI はシスとトランスでは  $T_g$  にほとんど差がないことから、剛直なフェニルスルフィド骨格の存在が分子運動の低下を引き起こし、 $T_g$  が上昇したと考えられる。

### 加硫ゴムの熱分解

次に各種加硫ゴムを使用して低分子化について検討を行った。加硫ゴム中のゴム成分が 1.0g(vNR:14.9mmol/unit, vBR:18.5mmol/unit 又は vSBR:16.6mmol/unit)となるように秤量し、その一辺を 3mm 以下に切断して使用した。この加硫ゴムをキシレン 50ml に膨潤させて PhSH を添加した。実験は空気中にて 10~12 時間 140°C に加熱することで行った。反応終了後、反応溶液を濾過し、その後キシレンを留去することで低分子化加硫ゴムを得ることができた。いずれのゴムを用いた場合にも、PhSH の添加により成分の収率が大幅に向上し、約 90% の回収率でキシレンに可溶性ポリマーを得た。いずれの低分子化加硫ゴムも、キシレン、クロロホルム、ジクロロメタン及び THF に可溶であった(Table 2)。さらに PhSH の添加の分子量への影響を検討した結果、PhSH 使用量が増加するにつれ、低分子化加硫天然ゴムの分子量が低下する傾向が見られ、低分子化加硫ゴムの分子量が制御できることを見出した(Table 3)。また、CB を含有する加硫ゴムの低分子化も可能で、濾過により、各種加硫ゴム混合系への展開が期待できる。このように、加硫ゴムの低分子化においてチオフェノールをラジカルトラップ剤として用いることにより、有機溶媒に可溶性低分子化加硫ゴムが得られることから、加硫ゴムのケミカルリサイクルが可能であると考えられる。

**Table 2.** solubility of thermally fragmented (TF) vNR, vBR and vSBR

	Hexane	Xylene	CHCl <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	THF	Acetone	MeOH	DMF	DMSO
vNR	×	×	×	×	×	×	×	×	×
TF vNR	○	○	○	○	○	×	×	×	×
vBR	×	×	×	×	×	×	×	×	×
TF vBR	×	○	○	○	○	×	×	×	×
vSBR	×	×	×	×	×	×	×	×	×
TF vSBR	×	○	○	○	○	×	×	×	×

0.1mg/ml ○:soluble, ×:insoluble

**Table 3.** Thermal fragmentation behavior of vNR, vBR and vSBR with PhSH<sup>a)</sup>

	Run	PhSH feed ratio / mol %	Yield /% <sup>b)</sup>	$M_w$ <sup>c)</sup>	$M_w/M_n$ <sup>c)</sup>
vNR <sup>d)</sup>	1	0.00	92	176000	2.71
	2	0.12	85	80000	3.04
	3	0.30	86	47000	2.08
	4	0.60	88	26000	1.86
	5	1.20	86	22000	1.56
vBR <sup>e)</sup>	6	0.00	4	35000	1.35
	7	0.10	92	49000	2.48
	8	0.25	96	37000	3.56
	9	0.50	94	33000	2.01
	10	1.00	93	18000	2.15
vSBR <sup>f)</sup>	11	0.00	47	111000	4.80
	12	0.11	88	124000	4.82
	13	0.27	91	78000	2.20
	14	0.54	92	66000	2.54
	15	1.08	97	22000	2.57

a) Conditions: xylene 50ml, 140°C, 10h (vNR) or 12h (vBR and vSBR), air.

b) Yield after evaporated xylene.

c) Estimated by GPC based on polystyrene standards eluted with THF.

d) Unvulcanized NR :  $M_w > 1000000$ ,<sup>e)</sup> Unvulcanized BR :  $M_w = 300000\sim 600000$ .

f) Unvulcanized SBR :  $M_w = 300000\sim 600000$ .