

架橋ゴムのケミカルリサイクルに関する調査研究

Research survey on the chemical recycle of crosslinked rubbers

目的 Purpose

社会的に広く使用されているイソプレンゴム（天然ゴム、IR）やNBRのケミカルリサイクルの可能性、また、ケミカルリサイクルを実現するための架橋系の提案に関する調査研究を実施し、SDGsの課題になっている持続可能な社会実現に貢献する。

方法 Method

- ・イソプレンポリマーおよびNBR樹脂の触媒による化学的解重合を検討する。
- ・蛍光XAFS実験による、架橋ゴムの脱硫反応の評価を実施する。
- ・架橋ゴムの化学的解重合を検討する。
- ・架橋ゴムから簡便に脱着、再結合可能な架橋剤の開発に取り組む。

展望 Prospect

- ・ケミカルリサイクルに適した架橋法の探索、開発を進める。
- ・解重合生成物の高付加価値化、再重合による合成ゴムの再生を進める。
- ・上記を踏まえ、さまざまな解重合法を開発し、目的に応じた解重合生成物を効率よく与える技術を切り開く。

合成ゴムの解重合に関する調査研究

Research survey of the depolymerization of synthetic rubbers

NBRゴムのメタセシス解重合の検討

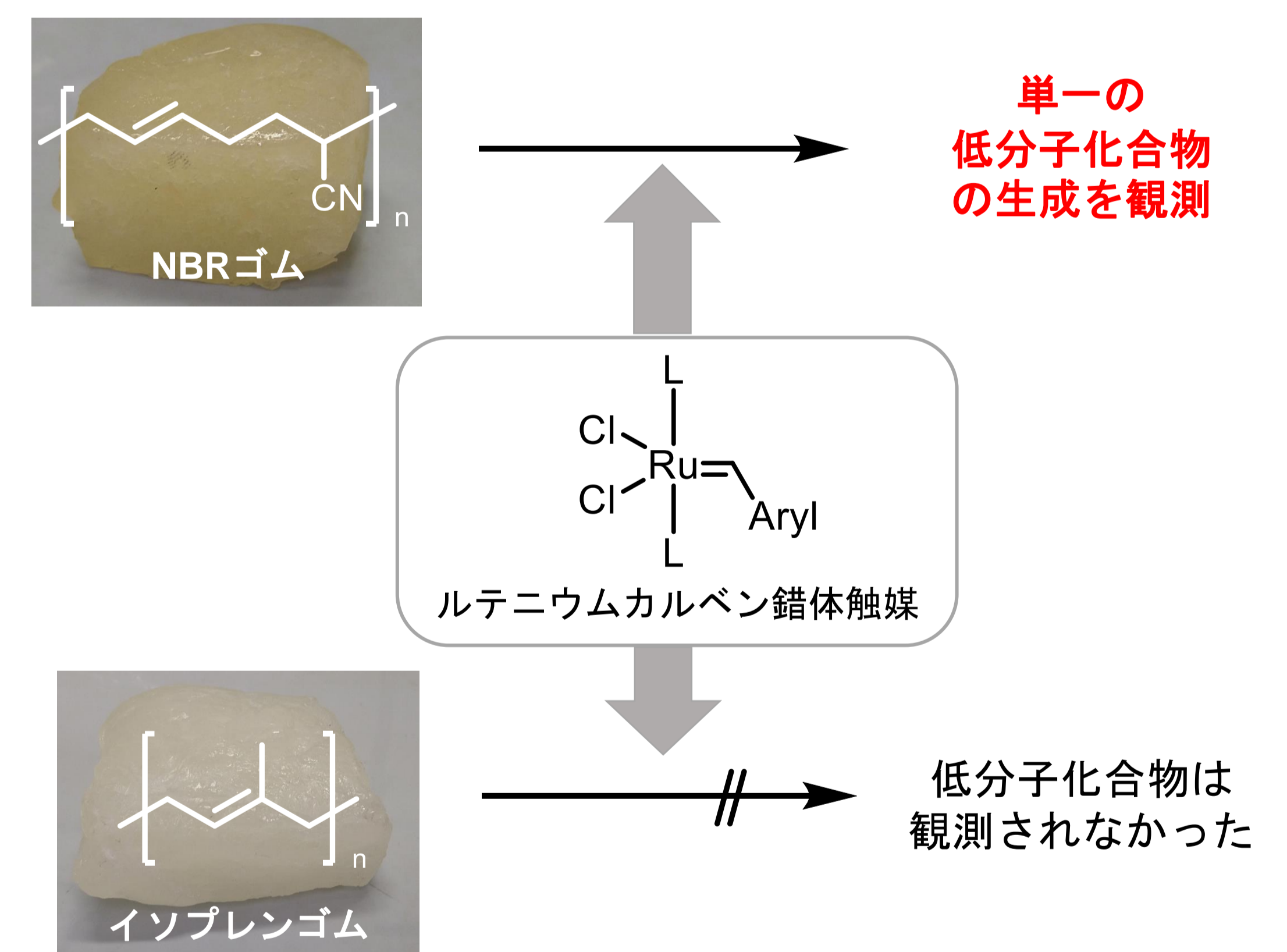
日本ゼオン社より供与していただいたNBRの解重合による、選択的低分子生成法を調査した。NBR主鎖内にアルケニル基が存在することに着目し、オレフィンメタセシスによる低分子化合物への分解を検討した。その結果、N-ヘテロ環状カルベン配位子を一つLに有するルテニウムカルベン錯体を触媒に用いると、NBRが円滑に解重合し、低分子化合物を選択的に発生させることに成功した (Figure 1)。

また、本法は反応系中に別のアルケンが存在しても、上記と同じ低分子化合物が選択的に生成し、交差メタセシス生成物は観測されなかった。

イソプレンゴムのメタセシス解重合の検討

オレフィンメタセシス解重合をイソプレンゴムにも適用したが、同様の解重合は観測されなかった。本法は主鎖構造に影響を受けることがわかった。

Figure 1. 合成ゴムのメタセシス解重合法の検討



架橋ゴムの脱硫に関する調査研究

Research survey of the desulfurization of crosslinked rubbers

架橋ゴムの脱硫反応の検証

日本ゼオン社より供与していただいた硫黄架橋NBRゴムを用いて、いろいろな脱硫実験を実施した。検証例をTable 1に示す。この中で、ニトロトルエン中で200 °Cで加熱する方法が、簡便に実施でき、脱硫を円滑に進行させられることがわかった。一方、脱硫処理後のサンプルを上記方法の低分子化は観測できなかった。

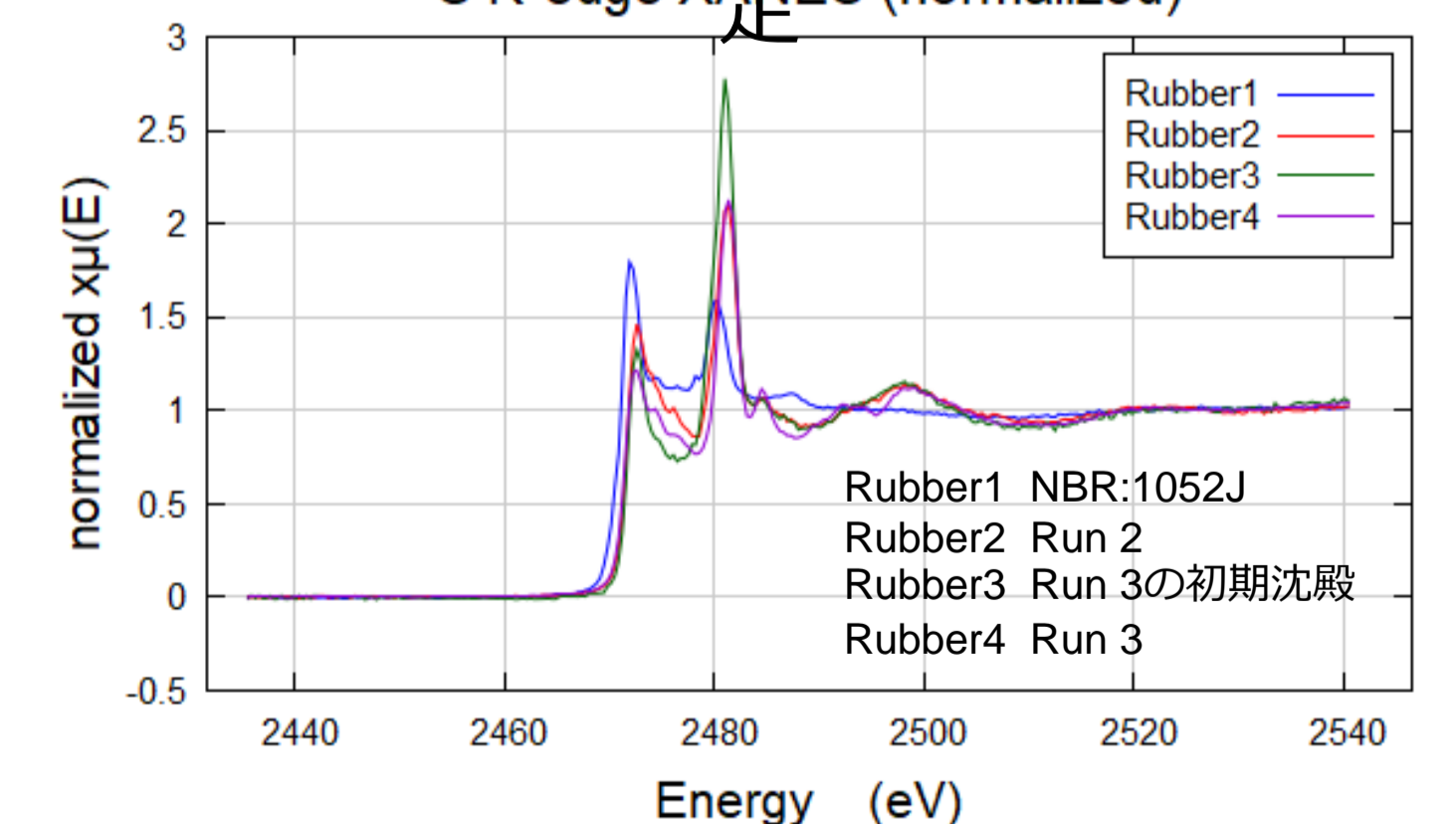
脱硫サンプルのXAFS測定

原料の硫黄架橋NBRゴムと、Table 2、Run2とRun3で得たサンプルをXAFSで測定した。その結果、Rubber1のみS-S結合に由来する0価ピークが見られ、Rubber2~4にはC-S結合に由来するシグナルが観測できた (Figure 2)。すなわち、架橋構造が消失し、ポリマー主鎖に硫黄が連結した脱架橋体に変換したと思われる。

Table 1. 硫黄架橋ゴムの脱硫の検討

Run	NBR	conditions
1	495 mg	Na ₂ S (9. 2 mg), ethylene glycol (2. 0 mL), 160 °C, 23 h, then Mel, 100 °C, 3 h. Ethylene glycolではNBRは膨潤しなかった。
2	250 mg	Na ₂ S (8. 3 mg), DMAc (2. 0 mL), 150 °C, 18 h, then 200 °C, 46 h. DMAcではNBRは膨潤する。
3	159 mg	p-tolylNO ₂ (1. 0 g), 200 °C, 15 h. 全て溶解し、冷却後、黒色固体が析出

Figure 2. 脱硫サンプルのXAFS測定 S K-edge XAFS (normalized)



・KEK-PF BL-9A (SXモード)、S K端XANES
 ・S含有量はおおまかにRubber1-4>2~3
 ・いずれも0価 (~2470eV) と高価数 (~2480eV) のピーク
 ・ピーク位置はRubber1とRubber2-4で僅かに異なる
 ・素直にピーク位置だけ見ると、以下のように同定される
 Rubber1の0価ピーク: elemental S
 Rubber2-4の0価ピーク: sulfide
 Rubber1の高価数ピーク: sulfonic acid?
 Rubber2-4の高価数ピーク: sulfate