キノン類を増感剤とする ジエン系ポリマーの光劣化

奥寺 正人*・河村 悠司*・柴田 泰裕*・香西 博明*

Photodegradation of Diene Polymers Sensitized by Quinones.

Masahito OKUDERA, Yuuji KAWAMURA, Yasuhiro SHIBATA, Hiroaki KOUZAI (Department of Applied Material and Life Science, Kanto Gakuin University, 1-50-1 Mutsuura-higashi, Kanagawa-ku, Yokohama 236-8501, Japan)

It was confirmed that photodegradation of diene polymers in solutions is accelerated by the addition of quinones or benzophenone as a sensitizer. The viscosities of the polymer solutions were markedly lowered by the degradation with UV-irradiation when the sensitizer was added. Especially, high promotion effects on the degradation of diene polymers were observed by the addition of polyaromatic quinone, such as anthraquinone. The decrease in the solution viscosities, along with FT-IR and ^1H -NMR of the irradiated polymers, indicates that the degradation of the diene polymers proceeds through the auto-oxidation mechanism. It is inferred that the effects of quinone groups on the diene polymer degradation result from hydrogen abstraction by quinone groups in excited state.

(Received on March 10, 2005)

(Accepted on September 16, 2005)

Key Words : Diene polymer, *cis*-1,4-Polyisoprene, Photodegradation, Sensitizer, Quinones, Benzophenone, Auto-oxidation system

1. 緒 言

廃タイヤに代表されるジエン系ポリマーの廃棄物は、従来ほとんどが焼却や埋め立てによって処理されてきた。しかし、これらの方法は、環境問題の観点から廃止される方向に働きかけられており、現在では廃ゴムの約80%がボイラーなどの代替燃料として利用されている¹⁾。しかし、この方法は二酸化炭素の発生が問題となる。温室効果ガスのひとつである二酸化炭素は、現在削減が迫られているため、燃料に変わる新たな処理方法が大きな課題となると考えられる。

そこで、化学的、物理的処理によりゴムに再び可塑性を与える再生ゴムの検討が盛んに行われている²⁾。最近では二軸反応押出機を利用した硫黄架橋鎖を選択的に切断する動的脱架橋によるゴムの再生が報告されている³⁾。しかし、これらの方法の多くは、反応条件が過酷であり、また専用の機器が必要となるためにばく大なコストがかかる。

そこで筆者らは、近年多数報告されているポリマーの光分解に着目した⁴⁻⁶⁾。ポリマーに光が作用すると、主鎖切断、架橋および官能基導入といった反応が起こり、この中の分子鎖切断を積極的に利用したものが、光分解である。

例えば、主鎖骨格中にカルボニル基を含むポリマーは、Norrish type I, Norrish type II反応により分子鎖が切断する⁴⁾。これまでに、ポリエステルやポリスチレンなど様々なポリマーの光分解が報告されている^{5, 6)}が、ジエン系ポリマーにおいては、主鎖切断よりも架橋反応が優先してしまうため、光分解することが困難な材料であるとされていた⁷⁾。しかし筆者らは、光の効果を促進する試薬であるカルバゾールを添加することによって容易に反応が進行し、ジエン系ポリマーに対して光分解を及ぼすことを初めて明らかにした⁸⁾。

本報では、光化学反応において最も有効なキノン類を用い、ジエン系ポリマーの光劣化への影響を検討したところ、いくつかの知見が得られたので報告する。キノン類には芳香環の数の異なるベンゾキノン、ナフトキノン、アントラキノンおよびベンゾフェノンを用いた。

2. 実 験

2.1 試薬

試料としたジエン系ポリマーは、福島ゴム株式会社から提供していただいたものをそのまま使用した。それぞれの固有粘度および粘度平均分子量はTable 1に示す。キノン類やベンゾフェノンおよび溶媒として用いるベンゼン、クロロホルム、トルエンは市販一級品を使用した。

*1 関東学院大学工学部物質生命科学科 (〒236-8501 横浜市金沢区六浦東1-50-1)

Table 1 Intrinsic viscosities and viscosity-average molecular weights of diene polymers

Diene polymer	$[\eta]$ (dm ³ /g)	M_v
Natural rubber (NR) ^{a)}	2.20	288,000
<i>cis</i> -1,4-Polyisoprene (IR) ^{b)}	1.66	375,000
<i>cis</i> -1,4-Polybutadiene (BR) ^{c)}	1.66	146,000
1,2-Polybutadiene (1,2-PB) ^{c)}	1.62	141,000
Styrene-butadiene copolymer (SBR) ^{b)}	1.61	173,000

^{a)} Conditions of viscosity measurement: solvent, toluene; temp., 25°C

^{b)} Conditions of viscosity measurement: solvent, toluene; temp., 30°C

^{c)} Conditions of viscosity measurement: solvent, toluene; temp., 30°C

2.2 実験方法

実験方法は既報を参考に行った⁸⁾。すなわち、試料をベンゼン、クロロホルムおよびトルエンに溶解させ、濃度は1%に固定した。また、キノン類の添加量は既報を参考に溶媒に対して $3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ とした。光照射の光源は、ハリソン東芝ライティング株式会社製 H400-P ($\lambda = 200 \sim 400 \text{ nm}$) を使用した。照射距離はランプから発生する熱が試料溶液に影響を及ぼさない程度である 30 cm とした。反応終了後、溶媒を除去して劣化生成物を回収し、十分に乾燥させ、分析試料とした。

2.3 劣化生成物の分析

赤外吸収スペクトル (FT-IR) は、日本分光株式会社の FT/IR-615 を用い、KBr 錠剤法で測定した。

核磁気共鳴スペクトル (NMR) は、Varian Technologies Japan Limited 製 MERCURY plus 400 MHz を使用した。

原料ゴムおよび劣化ゴムの分子量測定は、Ostwald 粘度計を用いた粘度測定より、所定溶媒の 30°C における各種希薄溶液から固有粘度 $[\eta]$ を測定し、Mark-Houwink-桜田式を用いて粘度平均分子量 (M_v) を算出した。

3. 結果および考察

3.1 天然ゴム (NR) および *cis*-1,4-ポリイソプレン (IR) への増感剤の影響

ジエン系ポリマーの溶液に対し、最も有効な粘度低下促進を示す増感剤を検討するために、IR において光照射時間を 6 時間に固定し、種々の増感剤の影響を調べた (Table 2)。その結果、溶媒のみの条件ではそれほど粘度低下を示さなかったが、増感剤としてのキノン類を添加することによって、著しい粘度低下を示した。また、芳香環の数が多いほどその効果が強くなる傾向が見られた。この理由としては、多芳香環のキノン類は第一励起エネルギーが低いため、励起して活性種となりやすいことが考えられる^{9, 10)}。また、溶媒においてはクロロホルムを用いた方が、強い粘度低下が観察できた。一般に、ポリマーの光分解において連鎖移動係数の高い溶媒を用いた方が著しく分子量低下が起こることが報告されており、本研究においてもその効果と一致した¹¹⁾。さらに、増感剤としてカルバゾー

Table 2 Effect of sensitizers on photodegradation of IR^{a)}

Sensitizer	Solvent	$[\eta]$ (dm ³ /g) ^{b)}	M_v
Non-sensitizer	Benzene	1.66	375,000
	Toluene	1.01	196,000
	Chloroform	0.92	172,000
Benzoquinone	Benzene	0.31	42,600
	Toluene	0.48	73,700
	Chloroform	0.39	57,600
Naphthoquinone	Benzene	0.20	23,200
	Toluene	0.16	18,500
	Chloroform	0.08	7,200
Anthraquinone	Benzene	0.03	2,300
	Toluene	0.03	4,400
	Chloroform	0.02	1,500
Benzophenone	Benzene	0.10	9,800
	Toluene	0.11	10,100
	Chloroform	0.08	7,900

^{a)} Degradation conditions: 1% IR solution; sensitizer, $3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; irradiation time, 6 h; light source, 400 W Hg lamp.

^{b)} Conditions of viscosity measurement: solvent, toluene; temp., 30°C.

Figure 1 Change in the intrinsic viscosity of IR chloroform solution with irradiation time.

ルを用いた場合の固有粘度 $[\eta] = 0.089 \text{ [dm}^3/\text{g}]$ 、粘度平均分子量 $M_v = 7,200$ と比較して、キノン類は著しい光劣化促進効果をもつことが確認できた。一方、ゴム成分として *cis*-1,4-ポリイソプレン骨格をもつ NR についても、キノン類による粘度低下促進が確認できた。また、NR のクロロホルム溶液に対しアントラキノンを添加する条件において元の分子量の 1/100 以下まで粘度低下が進行し、最も良好な結果が得られた。

さらに、Figure 1 に示すように経時変化の観察から、いずれの原料ゴムも 3 時間程度で元の分子量の 1/30 以下、18 時間以上光照射をすると元の分子量の 1/100 以下への粘度低下を生じた。また、この劣化生成物は粘ちゅうで、溶解度が著しく向上した。さらに、光照射前と比較してメタノール、エタノール、アセトンなど種々の有機溶媒に可溶

Table 3 Solubilities of IR and degradation product of IR^{a)}

Solvent	IR	Degradation product of IR ^{b)}
Methanol	I	S
Ethanol	I	S
Acetone	I	S
THF	S	S
Dichloromethane	I	S
Chloroform	S	S
Benzane	S	S
Toluene	S	S

^{a)} I=insoluble, S=soluble.

^{b)} Degradation conditions: 1% IR solution; anthraquinone, 3×10^{-3} mol·dm⁻³; irradiation time, 6 h; light source, 400 W Hg lamp.

となった(Table 3).

3.2 その他のジエン系ポリマーへの増感剤の影響

IRにおいて良好な結果が得られた条件を *cis*-1,4-ポリブタジエン(BR), 1,2-ポリブタジエン(1,2-PB)および、スチレン-ブタジエン共重合体(SBR)に適用した結果をTable 4に示す. BRや1,2-PBについては, 元の分子量の1/30~1/100程度への分子量低下を示したが, 数%の溶媒に不要なゲルを生じた. これは光劣化で生成するラジカル中間体が, NRやIRは3級体であるのに対し, BRは比較的不安定な2級体を生じるため, 分解反応よりも二重結合

Table 4 Photodegradation of other diene polymers by anthraquinone^{a)}

Diene polymer	$[\eta]$ (dm ³ /g)	M_v
BR ^{b)}	0.12	3,700
1,2-PB ^{b)}	0.15	5,100
SBR ^{c)}	0.17	8,300

^{a)} Degradation conditions: 1% diene polymer in chloroform; anthraquinone, 3×10^{-3} mol·dm⁻³; irradiation time, 6 h; light source, 400 W Hg lamp.

^{b)} Viscosity measurements of soluble part. Conditions of viscosity measurement: solvent, benzene; temp., 30 °C.

^{c)} Conditions of viscosity measurement: solvent, toluene; temp., 30 °C.

Figure 2 FT-IR spectrum of degradation product of IR (degradation conditions: 1% IR in chloroform; anthraquinone, 3×10^{-3} mol·dm⁻³; irradiation time, 6 h; light source, 400 W Hg lamp).

に対するラジカル連鎖付加反応が起こりやすいものと考えられる⁷⁾.

さらにSBRは, ゲルは生じなかったものの, 分子量の低下が顕著に見られなかった. これは, ランダムに存在するポリスチレン鎖が影響しているのではないかと推察している.

3.3 反応生成物の分析

反応生成物の構造解析は, まずFT-IRから3300 cm⁻¹と1100 cm⁻¹付近にヒドロペルオキシドの生成と考えられるヒドロキシ基の吸収が見られた. また, 1670 cm⁻¹付近に分子鎖切断の際に生成したと考えられるアルデヒドのカルボニル基の吸収を確認した(Figure 2).

さらにFigure 3に示すように, ¹H-NMRから反応に関与しない1.5ppmの α -メチル基を基準としたとき, 1.6ppm, 2.0ppmの β -位のメチレンプロトンが積分値でそれぞれ50%, 70%と減少していることを観察した. また, オレフィンプロトンの積分値が40%程減少していることも確認した. このことから, ポリマー鎖に β 切断が起っていると考えられる. また新たに, 自動酸化反応によって生

Figure 3 ¹H-NMR spectrum of a) IR, b) degradation product of IR in CDCl₃ (degradation conditions: 1% IR in chloroform; anthraquinone, 3×10^{-3} mol·dm⁻³; irradiation time, 6 h; light source, 400 W Hg lamp).

Figure 4 Asserted photodegradation mechanism of IR in the presence of quinone group.

成したものと考えられるピークの出現が2.1ppm, 3.8ppm および4.4ppm付近に確認できた。以上のことから、本研究における光分解反応は、ジエン系ポリマーの熱劣化反応の機構として支持されている自動酸化反応による主鎖の崩壊反応であると考えられる。

3.4 反応機構

増感剤は、励起エネルギーを他の物質に与えることにより、光の作用を促進させる効果のある試薬である。共役エノン類であるキノン類やベンゾフェノン類は、 $>C=O$ と $C=C$ の共役によって、 $n-\pi^*$, $\pi-\pi^*$ 吸収は長波長側にシフトすることが知られている。そのため、低い光エネルギーで容易に反応活性となることから、増感剤としての有用性が高い。

キノン類の光の効果による反応機構は、光を吸収し励起状態になり、励起エネルギーを他の物質に与え、キノンは還元されることがすでに明らかとなっている⁹⁾。本研究におけるジエン系ポリマーの光劣化促進は、この励起状態にあるキノン類がポリマーに作用し、水素引き抜き反応によりポリマーがラジカル化する。そこに酸素が作用してペルオキシラジカルを生成する。この中間体が、自動酸化反応による β 切断反応を経て、ポリマーが低分子量化したものと考えられる (Figure 4)¹²⁾。今後、加硫ゴムなどについても検討を行う予定である。

4. 結

論

キノン類を溶媒に対し $3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 添加することにより、NRおよびIR溶液の著しい粘度低下を確認した。キノン類は、芳香環の数が増えるとその効果が強くなる傾向が観察され、アントラキノンにおいては著しい粘度低下を示した。これは、多芳香環のキノン類のほうが第一励起エネルギーが低いためであると考えられる。

一方、他のジエン系ポリマーにおいては、BRや1,2-PBでは、数%溶媒に不溶なゲルが生じたが、粘度低下を示した。これは、NRやIRと異なり、 α -メチル基をもたないためであると考えられる。また、SBRについては、BRや1,2-PBのような顕著な分子量低下は見られなかった。

劣化生成物の構造解析からヒドロキシ基およびカルボニル基の生成を確認した。また、 β 位のメチレンプロトンおよびオレフィンプロトンの減少を確認した。このことから、劣化反応は自動酸化反応による分子鎖の切断反応であると推察した。さらに、本研究における反応機構は、光を吸収し励起状態になったキノン類の水素引き抜き反応が関係していると推測できる。それによって生成したポリマーラジカルが、自動酸化反応による β 切断を伴い低分子量化が進行したと考えられる。

謝辞

本研究にあたり、種々の原料ゴムを提供していただいた福島ゴム株式会社に深く感謝いたします。また、本研究の一部は(財)実吉奨学会平成17年度研究助成金の支援を受けて行われたものであり、ここに感謝いたします。

References

- 1) Sumitomo Rubber Industries: "Kankyou Houkokusho 2004" (2004)
- 2) Okuyama, M., Kojiya, S., Nishi, T., Yamaguchi, K., Eds.: "Gomu no Jiten", Asakura Shoten, Tokyo, p.489 (2000)
- 3) Sato, N.: *Polym. Prepr. Jpn.*, **53**, 41 (2004)
- 4) Schnabel, W.: Souma, J., Trans.: "Koubunshi no Rekka -Genri to sono Ouyou-", Shoukabou, Tokyo, p.118 (1993)
- 5) Fujimoto, E., Nakamura, K.: *Koubunshi Ronbunshu*, **51**, 612 (1994)
- 6) Torikai, S.: *Koubunshi Kakou*, **45**, 172 (1996)
- 7) Yamashita, S.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **42**, 661 (1969)
- 8) Shibata, Y., Kouzai H.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **78**, 103 (2005)

- 9) Sugimori, A.: "Koukagaku", Shoukabou, Tokyo (1998)
- 10) Inoue, H., Takagi, K., et. al.: "Kiso Kagaku Kosu I Koukagaku I", Maruzen Tokyo, (1999)
- 11) Ikada, E.: *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **7**, 113 (1994)
- 12) Cunneen, J. I.: *Rubber Chem. Technol.*, **41**, 182 (1968)

日本語表記参考文献

- 1) 住友ゴム工業株式会社：環境報告書2004 (2004)
- 2) 奥山通夫, 糊谷信三, 西 敏夫, 山口幸一編：ゴムの辞典, 朝倉書店, 東京, p. 489 (2000)
- 3) 佐藤紀夫：高分子学会年次大会予稿集, **53**, 41 (2004)
- 4) Schnabel, W.: 相馬純吉 訳, “高分子の劣化-原理とその応用-”, 裳華房, 東京, p.118 (1993)
- 5) 藤本悦子, 中村邦雄：高分子論文集, **51**, 612 (1994)
- 6) 鳥飼章子：高分子加工, **45**, 172 (1996)
- 7) 山下晋三：日本ゴム協会誌, **42**, 661 (1969)
- 8) 柴田泰裕, 香西博明：日本ゴム協会誌, **78**, 103 (2005)
- 9) 杉森彰：光化学, 裳華房, 東京 (1998)
- 10) 井上晴夫, 高木克彦他：基礎化学コースI「光化学」, 丸善, 東京 (1999)

*

*

*

*

*

日本ゴム協会誌特集号バックナンバー在庫情報

入手ご希望の方はFAXまたはE-mailにより弊会 図書係までにご注文ください。

なお、在庫が少なくなっているものもございますので、ご入用の際はお早めにお申込みください。

FAX：03-3401-4143 E-mail：srij@srij.or.jp

税込¥2,625・会員価格¥2,362・送料¥120

第74巻平成13年(2001)	2月	ゴム混練に関する最近の研究および技術開発特集号
	4月	安全に関するタイヤ技術特集号
	6月	エラストマーの動的粘弾性特集号
	8月	OA機器紙送りにおけるゴムのトライボロジー特集号
	10月	発泡ゴム特集号
第75巻平成14年(2002)	2月	ゴムと架橋特集号
	4月	ナノコンポジット特集号
	6月	ゴムの破壊特集号
	8月	難燃化特集号
	10月	高分子の結晶化特集号
第76巻平成15年(2003)	11月	論文集号特集号
	2月	タイヤのトライボロジー技術特集号
	4月	ゴムの電気特性, 最近の進歩特集号
	6月	ゴム練り小特集号
	8月	熱可塑性エラストマーの最新線特集号
第77巻平成16年(2004)	10月	ミクロ不均質構造への最新アプローチ特集号
	2月	高分子のパークレーション・フラクタル解析特集号
	4月	ゴム・樹脂におけるCAEの進歩特集号
	6月	環境・衛生関連特集号
	8月	超臨界流体を用いた分離・抽出・拡散・浸透・合成・転化技術特集号
第78巻平成17年(2005)	10月	超臨界流体を用いたポリマーの混練, 成形, 加工, リサイクル技術特集号
	2月	合成ゴムの最近の動向特集号