■■■ 論文 高温高压アルカリ水溶液による加硫 EPDM ゴムの油化 における反応温度と反応時間の影響*

— 超臨界域のアルカリ水溶液による加硫ゴム廃棄物の再資源化 (第1報) —

天王俊成¹ 藤田恵美¹ 榎本兵治²

Effects of Reaction Temperature and Time on the Conversion of a Vulcanized EPDM Rubber into Oily Materials by Water Containing Alkaline at High Temperature and High Pressure

by Toshinari TENNOH¹, Emi FUJITA¹ and Heiji ENOMOTO²

1. Department of Research and Development, Nishikawa Rubber Co, Ltd., Nishi-ku, Hiroshima 733

2. Department Geoscience and Technology, Tohoku University, Aoba-ku, Sendai 980-77

The present study attempts to reduce the abundance of the shredder dust from used cars and to use it as resources effectively by converting the scrap automotive weatherstrips, which are composed of vulcanized ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM) rubbers, into reusable oily materials as softeners for the rubber manufacturing for recycling. The application of hydrothermal solution containing NaOH under supercritical conditions to this conversion was verified through batch processing experiments using a microautoclave. In this paper, the conversion of a vulcanized EPDM rubber by hydrothermal treatment was compared with that by pyrolysis at various temperature (350 - 450 °C) and time (5 - 30 min). This comparison made clear differences between the cracking reactivity in hydrothermal treatment and that in pyrolysis and led to the followings: (1)Cracking was accelerated above 400 °C by hydrothermal treatment, (2)The peak of molecular weight distribution in the high molecular weight region which originated in the cracking of the EPDM polymer shifted clearly without broadening, accompanied with the reaction time change at 420 °C, (3)The milder cracking occurred in hydrothermal treatment in comparison with pyrolysis, (4)It was conceivable that hydrothermal cracking depressed the radical reaction and retained particular molecular units, (5)Carbon-sulfur linkage correlated with the cracking of the EPDM polymer, (6)Various conditions in hydrothermal treatment enables us to crack the polymer without decomposition of the softener, (7)The control of temperature and time in hydrothermal treatment can make the conversion of the rubber to oily resources with various viscosities and molecular weight distributions.

KEY WORDS : Hydrothermal, Rubber, EPDM, Recycling, Cracking, Weatherstrip

1. はじめに

廃自動車の大部分は、シュレッダダストとして処理されている。このシュレッダダストは、さまざまな無機物と有機物との混合物であるため、この再利用を図る際に要する高度な分離技術は未だ確立されていない。したがって、シュレッダダストの再資源化は極めて困難な現状にある。

ウェザーストリップは自動車窓のシール用ゴム部品であり、その重量は自動車1台当たり数kgにもなる。自動車を構成する多様な部品のうち、比較的大きくてかつ取り外しが容易なウェザー

ストリップをシュレッダダストへの前段階で取り外し、別経路で再資源化することができれば、シュレッダダストの減容化と資源の有効利用とを同時に図ることができる。ウェザーストリップを構成するゴムは高度に精製された石油を原料としており、再利用が可能ならば貴重な資源の一つになる。

しかし、ウェザーストリップの再利用方法は次のような理由で未だ確立していない。まず最初に、ウェザーストリップに限らず、市場に出ているほとんどのゴム製品は硫黄によって架橋された加硫ゴムであり、触媒は硫黄によって被毒される¹⁾など、さまざまな化学反応に対して制限を与えるだけでなく、多くの硫黄化合物が環境に対して悪影響を及ぼす。実際、以前からタイヤの再利用は推進されているが²⁾³⁾、従来の実用技術では、人間生態系と自然生態系とのバランスを保つ環境サイクルが保護されているとはいえない。次に、ウェザーストリップは優れた耐候性を示すエチレン/プロピレン三元共重合体 (EPDM) を主原料としており、

* 1996年6月27日受付 10月3日受理 資源・素材学会平成7年度春季大会 (1995年3月29日) にて一部発表

1. 西川ゴム(株)開発部

2. 正会員 工博 東北大学教授 工学部地球工学科

[著者連絡先] FAX 082-238-8899 (西川ゴム)

キーワード: 水熱, ゴム, EPDM, 再資源化, 低分子化, ウェザーストリップ

その分子構造における主鎖が飽和されているので化学的に安定であり、ランダムな分解でなく特定物質を選択的に生成させる分解は容易でない。

高温水を利用した実用化されている廃棄物の処理方法として、湿式酸化⁴⁾が古くから知られている。この湿式酸化反応では、生成物は酸化物であるので、回収物の高付加価値化は自ずから制限される。これに対して、任意のイオンもしくはラジカル反応場の提供が可能と考えられる⁵⁾水熱反応では、温度と圧力との連続的な変化によって、反応経路の選択性の向上による回収物の多様化と高付加価値化が期待される。この特性を廃棄物処理に適用すべく、プラスチック⁶⁾⁷⁾、バイオマス⁸⁾、フロン⁹⁾およびダイオキシンなど¹⁰⁾¹¹⁾を対象とした研究が報告されている。しかし、ゴムを対象とした研究は、廃タイヤからの超臨界水による油分の抽出に関する報告例¹²⁾があるだけで、水熱処理の系を反応場とみなした研究報告は見当たらない。

ゴム廃棄物の再資源化を考える場合、架橋を構成する炭素-硫黄結合の切断とその硫黄の除去が重要な課題である。ヘテロ原子と炭素からなる結合の切断とそのヘテロ原子の除去という観点からは、ハロゲンに対する超臨界水の適用例が報告されている¹³⁾。硫黄はヘテロ原子に属するので、超臨界域をも含めた水熱条件は、ゴム廃棄物の再資源化に利用できるものと期待される。また、超臨界域の水は水特有の水素結合を残しながらも¹⁴⁾その誘電率は極性有機溶媒と同程度に低下する¹⁵⁾ので、有機反応場としてこれまでに例のない新しい反応も起こりうる。

水の臨界点を越える温度域は、熱による飽和系ポリマーの崩壊(加熱減量)が始まる¹⁶⁾領域でもある。したがって、この温度域で水熱条件による EPDM ゴムの分解挙動を調べるにあたっては、水熱条件の影響を熱だけによるものと区別しなければ、水熱反応の普遍的特徴を明確にするのは困難である。ここでは、加硫 EPDM ゴム廃棄物の再資源化を目的とし、水熱条件下のアルカリ水溶液による加硫 EPDM ゴムの油化反応について、特に水の超臨界域での反応温度と低分子化の進行との関係に着目して、熱分解との相違の明確化によって検討した。なお、超臨界水は金属に対して強力な酸化作用をもつことが知られているので¹⁷⁾、反応容器の内壁の腐食劣化を防ぐ目的で、本研究ではアルカリを添加した反応系について調べた。

2. 実験方法

2・1 試薬

試料ゴム用ポリマーとして、2-エチリデン-5-ノルボルネン(ENB)をジェンモノマーとして含む EPDM ポリマー(S社製)を用いた。試料ゴムに用いたその他の配合剤は、市販のゴム用薬品である。また、その他の試薬もすべて、市販のものをそのまま

Table 1 Formula of rubber compound used for experiments.

Ingredient	phr*1
EPDM*2	100
Zinc oxide	5
Stearic acid	2
Carbon black	80
Paraffinic oil	60
Sulfur	2
Dibenzothiazyl disulfide	2

*1: The phr (parts per hundred parts of rubber) indicates relative composition by weight.

*2: ethylene-propylene-diene terpolymer

用い精製は行わなかった。

2・2 試料ゴムの作製

試料ゴムの配合処方 Table 1 に従い、二段階の混練り方法を用いた。まず、実験用密閉混合機(バンバリータイプ、2枚羽根ローター)を用いて、硫黄とジベンゾチアジルスルフィドを除く配合剤を混練りした。続いて、実験用ミル上で硫黄とジベンゾチアジルスルフィドを添加した。混練り終了後、その混合物をシート状にして、実験用 100 t プレスを用いて、11.8 MPa の加圧下 180 °C で 15 分間の金型成型によって加硫した。得られた加硫ゴムを切断した後、0.5 mm 程度の大きさの粒子に粉碎し、これを実験試料とした。

2・3 反応実験手順

反応容器には内筒が Hastelloy C276 (ニッケル合金でニッケル、コバルトならびにモリブデンなどを含む) 製で内容積 46 cm³ の回分式小型オートクレーブを用いた。反応容器の断面図を Fig. 1 に示す。加熱は 60 Hz の商用周波による誘導加熱方式とした。温度制御のため反応容器の温度を熱電対を用いて計測し、これを反応温度とした。また、ガス状生成物を採取するとき、あるいは反応容器にガスを供給するとき、オートクレーブに高圧バルブを装着し、反応圧力を測定するときには、その高圧バルブを介して圧力トランスミッターを装着した。

まず、アルカリ水熱処理による反応の場合の実験手順について記載する。実験試料 3.8 g、Hastelloy C276 製で体積 4 cm³ の攪拌ボール 1 個および 1 mol/dm³ の水酸化ナトリウム水溶液 8.8 cm³ を反応容器に投入した後に反応容器を密封し、それを誘導加熱炉内に設置した。毎分 40 °C の速度で昇温し、加熱開始と同時に水平基準に対して上下 45°, 毎分 30 回のロッキング動作により、反応室内の攪拌ボールを上下に移動させることによって、内容物を攪拌した。所定の温度に到達後、所定時間保持し、この保持時間を反応時間とした。反応後、小型オートクレーブを加熱炉から取り出し、送風機によって室温まで空冷した。空冷時、300 °C まではおよそ 27 °C/min、300 °C から 200 °C までは 18 °C/min、200 °C から 100 °C までは 11 °C/min、100 °C から室温までは 5 °C/min の速度で温度が下がっており、室温に至るまで合計で約 40 分の時間を要した。反応室内の生成物質は、水(約 100

Fig. 1 Sectional view of microautoclave.

Fig. 2 Correlation between reaction temperature and reaction pressure.
○: Hydrothermal treatment;
△: Closed pyrolysis

Fig. 3 Effects of reaction temperature on the oil conversion and the viscosity in hydrothermal treatment for 30 min.
○: Oil conversion; □: Viscosity

Fig. 4 Effects of reaction temperature on the oil conversion and the viscosity in closed pyrolysis for 30 min.
○: Oil conversion; □: Viscosity

cm³)とn-ヘキサン(約100 cm³)で洗い出した。残留固形物を孔径0.2 μmの親水性四フッ化エチレン樹脂(PTFE)メンブランフィルタでろ別後、ろ液の水相とn-ヘキサン相を分液漏斗によって分離した。n-ヘキサン相に過剰量の無水硫酸ナトリウムを入れて一晩放置し水分を除去した後、濃縮処理するために、60~65℃、93 Paの条件下10分でn-ヘキサンを蒸発させ、残った油状物の重量を測定した。油化率を次式から求めた。

$$\text{油化率}(\%) = 100 \times (\text{生成油状物重量}) / (\text{実験試料重量})$$

したがって、試料ゴム中のカーボンブラックと酸化亜鉛を除いた残りの有機物に対する油化率は、上記の油化率に係数1.5を乗じた値となる。

ガス状生成物を採取する場合には、初期の状態としてオートクレーブ内部を実験室用真空ポンプで脱気した後、オートクレーブ内部の初期圧力が0.1から0.2 MPaとなるように、窒素ガスを供給して、実験を行った。ガス状生成物は、飽和食塩水で満たしたメスシリンダを用いて水上置換することによって、その体積を測定するとともに採取した。

アルカリ水熱処理の比較対象実験とした熱分解の実験手順は、概略上記に準拠するものの次の3点が異なる。反応容器に投入したのは試料ゴムと攪拌ボールのみであったこと、反応後生成物質の洗い出しにn-ヘキサンのみを用いたこと、およびn-ヘキサン相には無水硫酸ナトリウムを添加しなかったことである。以下、この手順に従った実験を閉鎖系熱分解と称す。

2・4 アルカリ水熱処理と閉鎖系熱分解における反応圧力

著しく異なることが予想された両反応系の反応圧力を各反応温度において測定した結果をFig. 2に示す。閉鎖系熱分解の場合は、420℃と450℃でのみ圧力測定を行った。Fig. 2から、アルカリ水熱処理の反応系では、反応圧力は閉鎖系熱分解の場合に対して著しく高い値を示し、反応温度の増加に伴いほぼ比例して増加した。

2・5 生成物分析

40℃の恒温のもと、回転式のE形粘度計によって生成油状物の粘度を測定した。

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による測定では、検出器に示差屈折率計を用い、カラムには、ポリスチレン(PS)の排除限界分子量が4,000,000のリニアタイプカラムGPC KF-805L(昭和電工(株)製)を2本使用し、40℃に保温した。また、PS(昭和電工(株)製)を標準試料として、その溶出容量から校正曲線を作成した。

3. 実験結果と考察

3・1 反応温度の影響

アルカリ水熱処理における油化率と生成油状物の粘度に及ぼす反応温度の影響をFig. 3に、閉鎖系熱分解の場合をFig. 4にそれぞれ示す。反応時間はいずれも30分とした。油状物の低分子化の進行度を相対的に評価するために、分子量と相関性を持つことが知られている¹⁸⁾粘度を指標として用いた。同一反応条件下で複数回行った実験の場合、それらの代表として一つの油状物についてのみ粘度を測定した。

アルカリ水熱処理の場合、熱分解の場合とともに、すべての反応温度領域で油状物質が生じた。ただし、油化がほぼ完了しているのは、両場合ともに370℃以上で、350℃では未分解ゴムが系中に残留していた。

アルカリ水熱処理の場合、350℃から400℃の領域では、反応温度の上昇に伴い油化率が増加し油化が促進された。450℃では油化後、反応がさらに進行しガス化が顕著となったため、低い油化率を示したと考えられる。著しいガス化が起こったことは、Table 2から確認できる。Table 2において、ガス量は試料ゴム1 g当たりのガスの体積を示す。450℃では発生ガス成分に占めるメタン等の炭化水素系ガス成分の比率が急増している。また、アルカリ水熱処理ではガス状一酸化炭素と二酸化炭素の発生が抑制された。これは、分解過程において反応系中に一酸化炭素と二酸化炭素が発生したとしても、それらがアルカリ水溶液に補足されたことも考えられるが、本実験では反応後の水相を塩酸性に

Table 2 Amount of components of gaseous products.

		Hydrothermal treatment		Closed pyrolysis	
		420℃	450℃	420℃	450℃
Amount ($\times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{g}$)		1.4	5.1	0.7	3.0
Component (vol%)	CO	ND	ND	1.0	0.7
	CO ₂	ND	ND	0.1	1.6
	H ₂	65.3	43.9	11.2	11.4
	N ₂	21.6	17.6	61.4	31.4
	O ₂ + Ar	0.3	0.4	0.9	0.3
	C _m H _{2m+2}	9.6	32.8	20.1	46.3
	C _n H _{2n}	2.4	4.2	3.9	6.5
total		99.2	98.9	98.5	98.2

m: 1-4; n: 2-3

Fig. 5 GPC chromatograms of resultant oily materials by hydrothermal treatment at various reaction temperatures for 30 min.

Fig. 6 GPC chromatograms of resultant oily materials by closed pyrolysis at various reaction temperatures for 30 min.

Fig. 7 GPC chromatograms of resultant oily materials (Oils) from softener, EPDM and vulcanized rubber by hydrothermal treatment at 420 °C for 30 min and of untreated softener.

してもガスの発生を確認できなかった。したがって、これらの生成があったとしても極めて少量である。

生成油状物の粘度は、反応温度の上昇に伴い低下し、軽質化が促進されたことがわかる。ただし、370 °C 以下の条件で生じた油状物は粘性に長けており、濃縮処理の後、粘度測定のために十分な量の油状物をフラスコから採取することが困難であったので粘度測定ができなかった。400 °C 以上の領域で、比較的高い油化率を示し軽質化が促進された。反応速度論によると、進行しがたい化学反応ほど（エネルギー障壁が高いほど）温度上昇による反応の加速が著しい¹⁹⁾ので、400 °C 以上でゴムの低分子化が急速に促進され油化とガス化が生じたと考えられる。

閉鎖系熱分解の場合は、アルカリ水熱処理の場合に比べて、油化率が極大となる温度が低温側に移行し、粘度が相対的に低い値を示した。特に、400 °C では粘度のオーダーが異なっていた。これらのことは、熱分解の速度が水熱処理の場合に比べて速いことを示唆している。

複雑な分子構造をもつ EPDM ゴムから生じる油状物の粘度低下が何に起因し、どのように進行するのかを明らかにするため、GPC 測定を行った。得られた生成油状物の分子量分布を Fig. 5 と Fig. 6 に示す。Fig. 5 はアルカリ水熱処理の場合で、Fig. 6 は閉鎖系熱分解の場合である。また、Fig. 7 には、試料ゴムに配合した軟化剤、それを 420 °C で 30 分間のアルカリ水熱処理をすることによって得られた油状物、および試料ゴムに配合した EPDM ポリマーを同条件でアルカリ水熱処理することによって得られた油状物の分子量分布を、Fig. 5 中の 420 °C のクロマトグラムと合わせて示した。いずれの図においても、横軸は PS の校正曲線から算出した分子量の対数値を表している。

Fig. 5 に見られるように、アルカリ水熱処理の場合、400 °C 以下の反応温度で分子量分布は 2 つのピークを有し、反応温度の上昇に伴い高分子量側のピークが低分子量側へ移行する挙動を示した。この移行が、油状物質の粘度低下をもたらしたと考えられる。Fig. 6 に示すように、閉鎖系熱分解においては、反応温度の上昇に伴い高分子量側のピークが低分子量側へ単に移行するのではなく、高分子量側のピークが幅広化しながら消失していく。この高分子量側のピークの幅広化と消失で示される低分子化が水熱処理の場合に比較して速いため、閉鎖系熱分解によって生じた油状物

の粘度が、アルカリ水熱処理で生成した油状物のそれに対して相対的に低い値を示したものと推察した。

Fig. 7 における $\log M = 3$ 付近のピークの頂点が示す分子量を比較すると、軟化剤の分子量は反応前後で変化せず、その分子量が加硫ゴムから生成した油状物の低分子量側のピークの分子量と一致しており、低分子量側のピークが軟化剤に由来することがわかる。同様に、加硫ゴムからの生成油状物の $\log M = 3.5$ 付近のピークショルダーは、ポリマーの分解に由来することがわかる。これらのことから、両反応における反応温度の上昇に伴う Fig. 5 と Fig. 6 の高分子量側の分子量分布の変化は、ポリマーの分解挙動を表しているものと思われる。したがって、Fig. 5 と Fig. 6 の比較から認められる高分子量側のピークが示す分子量の差異は、アルカリ水熱処理に比べて閉鎖系熱分解によるポリマー分解の速度が速いことを示唆している。ポリオレフィン系高分子の熱による低分子化はラジカル反応で進行すること²⁰⁾²¹⁾が知られており、閉鎖系熱分解ではその分解がラジカル反応によって支配され、ランダムな分子鎖の切断を繰り返しながら進行するのに対して、アルカリ水熱処理ではラジカル反応が抑制され、分解は切断と安定化を繰り返して進行するため分解速度に差が認められたものと推察される。この抑制は、分子間の引力的ポテンシャルに起因する水熱条件下の引力的な反応場によると考えられる。分子間ポテンシャルを示す Lennard-Jones のポテンシャル井戸の深さは、水の場合、その強い引力相互作用である水素結合のため、他の物質の場合に比べて異常に深く、また、その井戸の中に臨界温度が位置するため、強い引力的ポテンシャルの影響は超臨界領域でも消失しておらず²²⁾、ラジカル反応の抑制はこの引力的ポテンシャルによるものと理解される。

Fig. 7 において、加硫ゴムから回収された油状物の高分子量側の分布と EPDM ポリマーからの油状物のそれとを比較すると、加硫ゴムからの油状物の低分子化がより進行していることがわかる。加硫ゴムと EPDM ポリマーとはその分子構造において架橋点の有無が異なる。したがって、架橋点、すなわち炭素-硫黄結合が低分子化の進行に寄与していることが推察される。

軟化剤に由来すると考えられる低分子量側のピークの挙動につ

Fig. 8 Effects of reaction time on the oil conversion and the viscosity in hydrothermal treatment at 420 °C.
○ : Oil conversion ; □ : Viscosity

Fig. 9 Effects of reaction time on the oil conversion and the viscosity in closed pyrolysis at 420 °C.
○ : Oil conversion ; □ : Viscosity

いて Fig. 5 と Fig. 6 を比較すると、420 °C までの反応温度においてはともにそのピークの位置に変化が認められない。Fig. 7 に示すように、軟化剤のみをアルカリ水熱処理をしてもその分布位置にほとんど変化がないので、軟化剤は 420 °C 以下では熱的にも化学的にも安定であると考えられる。ただし、Fig. 5 と Fig. 6 に示すように、450 °C ではピークの分布形状が異なっている。このことは、450 °C において軟化剤の熱による分解が始まるもののアルカリ水熱処理ではその分解の進行が抑制されることを示している。このことはまた、工学的利用の観点からは、温度制御によって、アルカリ水熱処理で軟化剤をほとんど分解させず、ポリマーの低分子化反応のみを生じさせる制御が可能であることを示唆している。さらに、高温で軟化剤を分解させる場合についても、アルカリ水熱処理は熱分解に比べて低分子化の進行度に対する人為的制御が容易であることが推定される。

3・2 反応時間の影響

アルカリ水熱処理における油化率と生成油状物の粘度に及ぼす反応時間の影響を Fig. 8 に、閉鎖系熱分解の場合を Fig. 9 にそれぞれ示す。反応温度は、420 °C とした。420 °C は、両反応系において、比較的高い油化率を示し、軽質化（低分子化）は進行しているが、ガス化は抑制されるという条件を満たす反応温度として選定した。

アルカリ水熱処理の場合と閉鎖系熱分解の場合ともに、すべての反応時間の領域で油化が完了しており、反応時間が短いと、油化率が増加し、生成油状物の粘度も増加する傾向にあった。いずれの条件においても、アルカリ水熱処理の場合に比べて閉鎖系熱分解の場合の方が、より低い粘度の油状物を与えた。420 °C では、単に反応時間の長短によってさまざまな粘度の油状物を得ること

Fig. 10 GPC chromatograms of resultant oily materials by hydrothermal treatment in various reaction time at 420 °C.

Fig. 11 GPC chromatograms of resultant oily materials by closed pyrolysis in various reaction time at 420 °C.

ができることも明らかになった。

GPC 測定による、得られた生成油状物の分子量分布を Fig. 10 と Fig. 11 に示す。Fig. 10 はアルカリ水熱処理の場合で、Fig. 11 は閉鎖系熱分解の場合である。

前述のように、Fig. 10 の分子量 $\log M = 3$ 近傍のピークは軟化剤に、 $\log M = 4.5$ 近傍のピークはポリマー分解にそれぞれ由来するものと考えられる。アルカリ水熱処理の場合、反応時間の変化に伴い $\log M = 4.5$ 近傍のピークの移動が明瞭に認められる。これに対して、閉鎖系熱分解の場合、反応時間 5 分での最大分子量はアルカリ水熱処理の場合とほぼ同じ値を示しているが、 $\log M = 4.5$ 近傍の明瞭なピーク形状は確認できず、ピークの移行も確認できない。このことは、閉鎖系熱分解におけるポリマーの分解速度は相対的に速く、その分解では極めてランダムに分子鎖が切断されることを示唆している。アルカリ水熱処理ではラジカル反応が抑制されていると推定されるので、このような違いがもたらされたものと考えられる。各反応時間において、閉鎖系熱分解の場合の粘度が相対的に低いのは、前述のように主としてこのポリマーの分解挙動の違いに起因するものと推察できる。

Townsend²³⁾らは石炭のモデル化合物の熱分解と水熱分解について、生成物の相違から水の関与の有無を検討している。この

ような相違は、一般に理解されていることである。しかし、ラジカル的な反応とイオンの反応のほかに、上述のように水熱反応の特徴として、水はラジカル的な分解反応を抑制する作用をしているものと考えられる。さらに、420℃でのアルカリ水熱処理の場合にポリマー分解に由来する明瞭なピークが確認されたことから、アルカリ水熱処理でポリマーは不規則に壊されているのではなく、選択的な結合の切断によって、ある分子構成単位が保存されながら低分子化が進行するということが推察される。

4. ま と め

本研究は、水熱反応を利用して、自動車用シール部品であるウェザーストリップを構成する加硫 EPDM ゴム廃棄物を油化し、生成油状物を資源として再利用することによって、シュレッダダストの減容化と資源の有効利用を図ることを目的とする。本報では、加硫 EPDM ゴムの油化に対するアルカリ水熱条件下の反応特性のうち、低分子化に対する反応温度と反応時間の影響について、超臨界域を中心に検討した。また、熱による分解の場合との比較によって水熱分解の特徴を明らかにした。以下に結果をまとめる。

(1) 加硫 EPDM ゴムはアルカリ水熱条件下で油化され、とりわけ 400℃以上でその低分子化が促進される。

(2) 420℃のアルカリ水溶液中では、反応時間の変化に伴って、ポリマー分解に由来すると考えられる分子量分布の移行が明瞭に確認された。

(3) アルカリ水熱処理の反応は、熱分解に比べて、低分子化が穏やかに進行する。

(4) アルカリ水熱処理での加硫ゴムの低分子化では、ラジカル反応が抑制された。低分子化は、選択的な結合の切断によって、ある分子構成単位が保存されながら進行する、というメカニズムが推察される。

(5) ポリマーの低分子化に対する炭素－硫黄結合の関与が認められた。

(6) アルカリ水熱処理では、反応条件の制御によって軟化剤を分解させずポリマーのみを分解させることができる。

(7) アルカリ水熱処理では、温度と時間の制御により任意の粘度と分子量をもつ油状物として加硫 EPDM ゴムを資源化することが可能である。

引 用 文 献

- 1) 神谷佳男・真田雄三・富田 彰：石炭と重質油－その化学と応用－，p. 110, p. 126, (1979)，講談社サイエンティフィック（東京）
- 2) 中田耕司：eX'Mook 14, 5月号, p. 88-98, (1993)
- 3) 天王俊成：エネルギー・資源, Vol. 16, p. 170-174, (1995)
- 4) Zimmermann, F. J. : Chem. Eng., Vol. 25, p. 117-120, (1958)
- 5) 山崎伸道：水熱プロセス，高圧流体技術（薛田薫・西原正夫編），p. 191-205, (1992)，丸善（東京）
- 6) 吉岡敏明ら：日化, No. 5, p. 534-541, (1992)
- 7) 榎本兵治・畠山厚志・加藤義重：廃棄物学会誌, Vol. 6, p. 13-19, (1995)
- 8) Adschiri, T. et al : J. Chem. Eng. Japan, Vol. 26, p. 676-680, (1993)
- 9) Hagen, A. P. and Elphinstone, A. E. : J. Inorg. Nucl. Chem., Vol. 36, p. 509-511, (1974)
- 10) Rosiers, E. P. and Skinner, H. J. : Chemosphere, Vol. 18, p. 41-55, (1989)
- 11) Yamasaki, N. : Envir. Sci. & Technol., Vol. 14, p. 550-552, (1980)
- 12) Funazukuri, T., Takanashi, T. and Wakao, N. : J. Chem. Eng. Japan, Vol. 20, p. 23-27, (1987)
- 13) 菅田ら：化学工学会第 22 回秋期大会, SL104, (1989)
- 14) 中原 勝：高圧力の科学と技術, Vol. 4, p. 186-192, (1995)
- 15) Fernández, D. P., Mulev, Y., Goodwin, A. R. H. and Senges, J. M. H. L. : J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 24, p. 34-69, (1995)
- 16) 十時 稔：熱分析法, TG, EGA, 高分子分析ハンドブック（日本分析化学会，高分子分析研究懇談会編），p. 341-346, (1995)，紀伊国屋（東京）
- 17) Thomason, T. B. and Modell, M. : Hazardous Waste, Vol. 1, p. 453-467, (1984)
- 18) American Petroleum Institute : Technical Data Book-Petroleum Refining 4th ed., Vol. 1, p. 2-14-2-15, (1980)
- 19) 中原 勝：超高温高圧下の反応，実験化学講座 11 反応と速度（（社）日本化学会編），p. 149-168, (1993)，丸善（東京）
- 20) Kuroki, T. et al. : Macromolecules, Vol. 15, p. 1460-1464, (1982)
- 21) Wampler, T. P. : J. Anal. Appl. Pyrolysis, Vol. 15, p. 187-195, (1989)
- 22) 中原 勝：高分子の超臨界水反応による再利用の NMR ミクロ解析の現状と展望，シンポジウム「有機廃棄物の資源化－水熱プロセスの利用」要旨集（日本学術会議主催），p. 1-14, (1996, 7. 5)
- 23) Townsend, S. H., Abraham, M. A., Huppert, G. L., Klein, M. T., Paspek, S. C. : Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 27, p. 143-149, (1988)