

氏 名	こ じま まさ あき 小 島 正 章
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2580 号
学位授与の日付	平 成 17 年 9 月 26 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 高 分 子 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	超臨界二酸化炭素を利用した架橋天然ゴムの脱硫反応とリサイクル

論文調査委員	(主 査) 教 授 麴 谷 信 三	教 授 金 谷 利 治	教 授 福 田 猛
--------	----------------------	-------------	-----------

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は超臨界二酸化炭素を溶媒とした架橋天然ゴムの新規な脱硫反応システムを考案し、反応メカニズムから脱硫ゴムを用いて得られた再架橋体の評価までを行い、本脱硫システムの実用化への可能性を検討した結果をまとめたもので、7章からなっている。

第1章は総論であり、超臨界状態について簡単に概説するとともに、本研究「超臨界二酸化炭素を利用した架橋天然ゴムの脱硫反応とリサイクル」に関する背景、目的および概要について述べている。

第2章は脱硫反応の基礎データとして、イソプレンゴム (IR) 架橋体と超臨界二酸化炭素 (scCO_2) 二成分系の相挙動に関して研究した結果について述べている。 scCO_2 における架橋 IR の膨潤挙動を可視窓付き高压容器を用いて、CCD カメラにより *in situ* で観察し、その時間・圧力・温度依存性について明らかにした。また、 CO_2 の架橋 IR の溶解度の圧力依存性を示すデータも記載している。

第3章は、天然ゴムとほとんど同じ分子構造を有する IR の架橋体を用いて、 scCO_2 を溶媒とした脱硫反応について検討した結果について述べている。天然ゴムはたんぱく質や脂肪酸などを含むが、IR はそれらを含まないで、結果の解釈が容易である。脱硫試薬として $\text{PhSH}/n\text{-BuNH}_2$ 又はジフェニルジスルフィド (DD) を用いることにより、効率的に IR の脱硫反応が scCO_2 中で進行することを見出した。また、反応機構についても検討し、本脱硫反応においてポリマー主鎖の切断はわずかしき起っておらず、架橋点がほぼ選択的に切断されている事を明らかにした。

第4章は、第3章で検討したモデル反応条件を基に、臭気の少ない DD を脱硫試薬として用いて架橋天然ゴムの脱硫反応について研究した結果について述べている。DD を用いた場合でも、 scCO_2 中で架橋天然ゴムの脱硫反応が効率的に進行することを見出した。得られた生成物の構造および熱的特性を分析し、初期の天然ゴムと比較する事により、本脱硫反応の機構について考察している。脱硫反応が架橋体における架橋形態の影響を強く受けることから、前章と異なるゴムおよび脱硫試薬を用いた場合でも、一部ポリマー主鎖の切断を伴いながら架橋点がほぼ選択的に切断されている事を明らかにした。

第5章は、パーオキサイド架橋の IR サンプルを用い、脱硫反応が進行しない条件を設定し、 scCO_2 中において DD が架橋 IR へ浸透・吸着する際の挙動について研究した。トルエンを溶媒とした場合の分配係数と比較実験を行った結果、 scCO_2 中ではトルエン中に比較して、DD の架橋ゴム相への分配が約4000倍も高いことが示され、 scCO_2 が脱硫溶媒として優れていることが明らかになった。 scCO_2 中では脱硫試薬である DD が選択的にまた均一に架橋 IR 中に吸着されることを確認し、 scCO_2 が本脱硫反応の効率的な進行に大きな役割を果たしていることを明らかにした。

第6章は、シリカ充てんした架橋天然ゴムの脱硫反応を行い、脱硫反応の及ぼす影響について検討した結果について述べている。シリカ充てんを行っても脱硫試薬の架橋天然ゴムへの吸着が阻害されることはなく、良好に脱硫反応が進行することを明らかにしている。

第7章は、本脱硫反応の実用化を考慮し、第4章で得られた最適反応条件を基に、カーボンブラック充てん架橋天然ゴム

について本手法を応用した結果について述べている。カーボンブラック充てんが脱硫反応に与える影響について検討した結果、カーボンブラック充てん天然ゴムは反応が阻害されることなく scCO_2 中で脱硫されることを示した。また、本脱硫反応の実用的な有効性を検証するため、使用済みトラック用タイヤから採取した架橋ゴムにも適用を試みた。その結果、良好に脱硫反応が進行し、得られた再生ゴムを新ゴムとブレンドして得られた再架橋体の力学特性は元の架橋体と同レベルであることを確認した。以上のことから、本脱硫反応システムは使用済みトラック用タイヤのリサイクルへの展開が可能であることを実証した。

以上、本論文では超臨界二酸化炭素中における架橋天然ゴムの脱硫反応を新規に考案し、基礎的分析・検証を行うことにより超臨界流体特有の現象を見出すとともに、本手法の架橋ゴムのリサイクルシステムへの実用化を念頭においた検討までを行いその有効性について述べている。

論文審査の結果の要旨

車社会の発展とともに使用済みタイヤの発生も増加が著しい。使用済みタイヤは多くが既に再利用されているが、約50%は燃料として用いられており、有効利用ではあってもリサイクルとは言えない。循環型持続社会形成の観点からは、使用済みタイヤを再度タイヤ用資源として利用することが望まれる。本論文は、タイヤを構成する架橋天然ゴム製品のリサイクルプロセスを確立することを最終目標として、超臨界 (sc) CO_2 を反応場とした架橋天然ゴムの脱硫反応について、最適な脱硫反応試薬の検討から、回収ゴムを用いて得られた再架橋体の評価までを論じている。得られた成果は以下のように要約できる。

1. モデルとしての合成ゴム試料と scCO_2 の二成分系について膨潤挙動を観測し、その時間・圧力・温度依存性を明らかにした。さらに、同じ合成ゴム試料を用いて、 scCO_2 を溶媒とした脱硫反応を効果的に行うための試薬、ならびに反応条件を見出した。得られた再生ゴムを分析して初期の構造をほぼ保持していることを確認し、脱硫反応が架橋形態の点では選択的な反応である事を特定した。実際にタイヤに用いられている架橋天然ゴムについても、この反応条件が有効である事を実証している。
2. scCO_2 中では脱硫試薬であるジフェニルジスルフィドが選択的に、かつ均一に架橋体中に吸着されることを示し、ジフェニルジスルフィドと scCO_2 の組合せが本脱硫反応の効率的な進行に、特異的かつ有効な役割を果たしていることを明らかにした。
3. タイヤとして実際に用いられているシリカ充てんゴム、およびカーボンブラック充てんゴムについても、脱硫反応が良好に進行することを明らかにした。また、これらゴムを処理して得られた再生ゴムを新ゴムに数十パーセントブレンドして作製されたゴム架橋体の力学特性は、新ゴムのみの場合とほぼ同等の性能を保持していることを示した。

以上、本論文は自動車用タイヤとして広く用いられている天然ゴム架橋体のリサイクルに関して重要な知見を提供したもので、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よってよって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成17年8月12日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。