クローイングポリマー

完全にリサイクル可能な ゴムを目指して

知野 圭介

現在、世界中で大量のゴムが使われているが、その使い古されたゴムのほとんどは燃料として燃やされている。一部は粉碎されて粉末ゴムとして使われるが、新品のゴムのように使うのは困難である。架橋ゴムの完全なマテリアルリサイクルは、資源保護および環境保護上非常に重要な課題であり、われわれのようなゴムを扱うメーカーにとっては避けて通れない課題となっている。これまでマテリアルリサイクルを困難にしてきたのは、不可逆的な共有結合による架橋が原因であると考えられる。通常使用されている架橋は硫黄架橋や過酸化物架橋であり、安定な反面、開裂させるのは容易ではない。そこで、何らかの外部刺激にตอบสนองして結合と解離を可逆的に行える反応を探索し、それらの反応をゴムの架橋に応用することを試みた。過去に、Diels-Alder 反応やエステル形成反応などの可逆反応を架橋反応に用いて、リサイクル性に優れるポリマーをつくる試みがなされてきた¹⁾。ところが、Diels-Alder 反応をゴムの架橋反応に応用してみると、ジェン系ゴムの 1,2-ビニル構造とジェノフィルがエン反応して永久架橋してしまった。その他、カルボン酸とビニルエーテルの反応や酸無水物とアルコールとの反応など種々の反応も試みたが、共有結合系では良いものが見いだせなかった。そこで、共有結合系はあきらめ、分子間相互作用系で検討を行った。側鎖にオニウム塩をペンダントさせ、イオン間相互作用による架橋を試みた。この場合、非常に良いリサイクル性が確認できたが、側鎖間の相互作用が弱く、ゴムの強度が不十分であった。ほかに良い相互作用系はないかと思っていたところ、ふと立ち寄った書店で、レーンの「超分子化学」に目が止まった。手にとってページをめくってみると水素結合による自己組織化を介した高分子の形成や修飾などについて書かれていた。直感的に「水素結合をゴムの架橋に使ってやろう」と思い立った。早速その本を買って帰り、わくわくする気持ちを抑え、その本を参考に実験を開始した。カルボン酸を有する液状ゴムに種々の水素結合性の化合物を混ぜることにより、粘度変化を測定した。しかしながら、ゴムの主鎖は非極性であり、水素結合性の化合物は極性が高く、簡単に混ざるような代物ではなかった。しかも低コストで、この架橋系を達成することは困難をきわめた。かなりの数を試したが、極端に粘度が上昇するようなものはなかなか見いだせなかった。そんなある日、アミノトリアゾールという化合物を混ぜたところ、均一に硬くな

①生年 ②大学(院)の研究室名
と研究テーマ ③現在の専門分野

①1968年②東京工業大学大学院総
合理工学研究科電子化学専攻/遠藤
高田研究室/ベンゾシクロブテンの
o-キノジメタンへの熱異性化を利用
した高分子合成③ゴム、ゴム薬、接
着剤の合成、変成

ることを発見した。あまりにも硬くなっていたので、最初は酸化劣化による永久架橋が起こったと思った。表面は永久架橋していたものの、老化防止剤を加えることで、難なく解消できた。この架橋系を高分子量のゴムに応用してみると、イオウ架橋のゴムと遜色ない強度を示した。10回以上リサイクルしてもほとんど物性の低下は見られなかった。開発はほぼ終了したかに見えたが、まもなく、ゴムの最大の特長である圧縮永久ひずみ特性に問題があることが判明した。圧縮永久ひずみ特性とは、ゴムを一定温度で一定時間圧縮した状態で保ち、圧縮を解除したときに何%回復したかを見積もる試験である。通常のゴムでは70℃、22時間、25%圧縮の条件で9割ほど回復するのに対し、このゴムは、検討開始当初、2割ほどしか回復しなかった。これは、架橋が水素結合という可逆的な結合であるがために組み替えを起こしてしまうことによると考えられた。これを改善する手だてとしては、結合の数を増やすか、結合の強さを高めることがおもな2点と考えられる。現在この方針に従って検討を行っており、約4割ほど回復できるまでになった。今後さらにこの回復率を上げて、現在の加硫ゴムを一部でも代替できればと考えている^{2)~4)}。

筆者がこの研究に着手したのは、今から4年前になる。開発当初は、現在ほどリサイクルに対する要求は大きくはなかった。最初、「水素結合なんて弱すぎて架橋に使えるはずがない」とか、「アイディアは良いが実用化は難しいのではないかな」などと言われたが、リサイクルは今後時代のニーズになると考え、信念をもって、この仕事を継続し、現在に至っている。

会社での研究は、会社の利益、社会のニーズ、コスト、安全性、環境への配慮、研究の質、市場へのインパクト、社内外の調整など制約が多いが、それだけにそれを乗り越えたときの社会への貢献は計り知れないものがある。私は、一研究者として少しでも社会に貢献していけたらと考えている。

文 献

- 1) L. P. Engle, K. B. Wagener: *J.M.S.—Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C33, 239 (1993)
- 2) 日本経済新聞 2001年12月21日号
- 3) 日経先端技術 2001年12月24日号, p. 3
- 4) K. Chino, M. Ashiura: *Macromolecules*, 34, 9201 (2001)

(CHINO, Keisuke 横浜ゴム(株)研究本部新素材研究室・課長補佐, 博士(工学))