動的脱架橋／動的架橋によるゴム再生・機能化技術の開発

高分子材料技術には『動的架橋』という素晴らしい技術がある。混練しながらゴム分子鎖を架橋する技術である。反対に、混練しながら架橋点だけを切断することはできないだろうか。すなわち『動的脱架橋』である。この動的脱架橋が二軸反応押出機を用いた高温・高圧下でのメカノケミカル反応によって実現した。ゴムの新しいリサイクル技術となった。また動的脱架橋と動的架橋を連続して進めることでゴム廃材から熱可塑性エラストマーが製造できるようになった。動的脱架橋時に層状粘土鉱物のスラリーを注入すれば再生ゴムのナノコンポジット化も可能となった。以上のように動的脱架橋によりゴムの再生と機能化が達成された。

佐藤 紀夫

1. 開発にあたって

1990年前後は自動車産業にとって環境問題としてリサイクルが取り上げられ始めたころであった。当時はまだ現在のような使用済み車両に対する明確な法令・施策はなく、各種リサイクルの考えをそれぞれの業界、企業の立場で議論していた時代であった。材料の中でもっともリサイクルが困難とされる高分子材料を対象としていたわれわれの研究室にリサイクルの指示が下りたのはその時期であった。自動車の設計・製造に日夜邁進しているグループ企業の技術者ではリサイクルの研究に十分時間を割くことができない、むしろ研究所がグループ企業を先導して研究開発すべきだとの経営トップの考えからだ。しかもリサイクルの根幹となる中核技術を構築すべきとの指示も加わった。早速プロジェクトが組織された。高分子研究室は新規プラスチック材料や機能性高分子合成を専門とする研究者で構成されていた。リサイクルという一見後ろ向きで既存技術型の研究イメージに対して、どうモチベーションを上げることが最大の課題となった。特別な方策があるわけではなく考えられる手法で可能な限り実験し、そのデータに基づいて新しいアイデアを生むしかなかった。ゴムリサイクルに関しては、微粉化、PAN法（オートクレーブ処理）、超音波処理、電磁波処理、バイオ処理などの手法が研究されていた。PAN法は実用化されていたが、生産性が低く力学特性も十分ではなかった。自動車会社に導入できる技術で

はなかった。ゴムリサイクルを最初に担当したメンバーは有機分析が専門の研究者であった。自分の専門とは異なるテーマであったがプロジェクトに参加してくれた。上述のすべての処理法を自ら実験しその性能、消費エネルギー、経済性などを検討した。彼は言った。すべてが性能と経済性に問題がある。これらの手法を改良しても意味がない。発想を変えた新しい手法にチャレンジすべきだと。これが研究の開始となった。

2. 苦しみから見いだした動的脱架橋

当時プロジェクトの中で塗装PPバンパーリサイクルが先行していた。PPバンパーを二軸押出機で熔融混練する過程で分解剤を注入して塗膜を分解する技術である。一方、ゴムリサイクルに関しては八方塞がりの状態となっていた。ゴムリサイクルの担当には合成専門の研究者が新たに加わった。彼が言った。ゴムもバンパーのように押出機で処理してみよう。二軸押出機に分解剤を注入し、混練しながら硫黄架橋点を分解するという発想であった。架橋点の分解機構を種々検討し、硫黄交換反応による分解が有効であることをモデル実験から見いだした。分解剤としてジスルフィド化合物を選定していた。早速、研究シナリオをトヨタ自動車と豊田合成のゴム材料技術者に説明した。彼らは常日頃の高分子材料の研究仲間であり、共同研究は即座に決まった。しかし、新しい研究テーマであり実験のための十分な装置はなかった。装置メーカーに出向き、機密契約の下に研究シナリオを説明し共同研究を提案した。快く受けてくれた。4社の共同研究が始まった。1994年の秋であった。

カーボンブラックが50 phr配合されたEPDMゴムを対象とした。開発当初は二軸反応押出機で処理してもゴムは粉状になるだけ再生はできなかった。失敗の連続であった。しかし、分解剤の混合方法、スクリュウの形状設計、

SATO, Norio (株)豊田中央研究所 (480-1192 愛知県長久手町)・研究推進部長、工学博士。1973年名古屋工業大学繊維高分子工学科卒。1978年東京工業大学大学院博士課程修了。専門は繊維強化高分子、高分子材料加工。
Dynamic Devulcanization/Dynamic Vulcanization for Recycling Rubbers and Developing Thermoplastic Elastomers

押出機内のゴムの流動制御、圧力分布、せん断変形量を検討する過程で、徐々にではあるが生ゴム状の再生ゴムが押し出されるようになってきた。「動的脱架橋」が実現したのだ。研究を始めてから約1年後のことであった。次に大量処理実験に移行した。だが、ここでとんでもない問題が発生した。押出機で実験していた研究者の皮膚や目が赤く腫れ上がったのだ。原因は分解剤に用いていたジスルフィド化合物のガスによるアレルギー反応であった。装置メーカーの技術者はまったく何ともなかった。だがアレルギー反応をひき起こす物質を用いる工程を工場に導入することはできない。分解剤は使えない。研究は振出しに戻った。研究者は今まで実施してきた分解剤の添加量を振った実験データを再点検していた。その中に比較のために分解剤を用いないで実験したデータもあった。研究者は驚いて言った。分解剤を用いなくても動的脱架橋は進む可能性がある。災いから生まれた発想の転換であった。仮説は以下である。ゴム網目鎖を構成する主鎖のC-C結合の結合エネルギーは 354 kJ mol^{-1} である。一方、架橋点を構成するS-S結合およびS-C結合の結合エネルギーはそれぞれ 237 kJ mol^{-1} , 269 kJ mol^{-1} である。したがって、ゴム網目鎖を高度に延伸すると結合エネルギーの低いS-S結合やS-C結合がC-C結合より先に分解する。すなわち、主鎖よりも架橋点の方がメカノケミカル反応によって先に分解するという原理である。

技術開発のポイントは、スクリュウの回転によっていかに架橋したゴム網目鎖に高度な延伸を与えるかであった。このためにスクリュウエレメントを順流/ニーディング/逆流の順に組合せて、順流と逆流の流れの対向によってゴムに高い静水圧を発生させ、この静水圧下でニーディングによってせん断変形を与える。これによりゴム網目鎖は高度に延伸され、架橋点が分解されていくと想定した。反応温度はせん断発熱を含め 280°C 前後に制御した。種々の検討の結果、分解剤を用いなくても再生ゴムが得られる最適条件を見出した。得られた再生ゴムを化学分析すると、架橋点の95%が切断されており、トルエン可溶成分の平均分子量は原料ゴムとほぼ同等であることがわかった。この結果より架橋点が優先的に切断されていると確信した。再生ゴムを新材と同一の条件で加硫した。再生ゴム100%で新材同等の力学特性を示した。粘性特性、加硫特性、各種の成形加工性も新材とほぼ同等の性能を示した。プロジェクトメンバー一同がこの高性能に驚いた。ゴム再生技術はほぼ完成したかに見えた。

3. 再生ゴムの臭気が新たな課題に

早速、実際の工場ラインで再生ゴムによる部品試作を開始した。ここでまた新たな問題が発生した。再生ゴムには独特の臭気があった。現場作業者はわずかな臭気の変化を感じ取り、工程の不具合を見抜く。現場作業者らは再生ゴ

図1 動的脱架橋によるゴム再生システム

ムは新材と臭気が異なり使用できないと言ってきた。われわれは臭気を安易に考えていた。即、脱臭技術の検討を開始した。無機系、有機系脱臭剤を添加した。効果は薄かった。 200°C , 30分の熱風処理をした。臭気はなくなった。だが熱風処理のコストアップが課題となった。メンバーにPPバンパリーサイクルを担当した反応押出プロセスの専門家が参加していた。彼はバンパリーサイクルで水やアルコールを押出機に注入する技術を開発してきた。彼は言った。水を注入すれば、水蒸気と一緒に臭気成分が除去できるのではないかと。このアイディアに基づき水を3カ所から注入して脱架橋ゾーンに水蒸気を充満させ、ベント部から真空ポンプで徐々に排出する改良を進めた。図1に完成したゴム再生システムを示す。水の添加量はたかだか1, 2%であるが、再生ゴム独特の臭気は完全になくなった。現場作業者らも新材と同等に取り扱えると言ってくれた。これでついに技術が完成した^{1)~3)}。開始から3年が経っていた。

4. 再生に終わらず新材料創成へ

ゴムからゴムへ再生する技術は完成した。経済性をさらに確保するためにも、もっと付加価値の高い材料が創成できないだろうか。熱可塑性エラストマーができれば付加価値は上がるはずだ。原理的には1台の押出機の前半で動的脱架橋を進め、後半でPP樹脂を複合化して動的架橋すれば熱可塑性エラストマーはできる。しかし制御因子が多すぎる。動的脱架橋と動的架橋を別々のシステムで行うのが妥当だ。だが、新たに加わった高分子物性を専門とする研究者たちは反対した。動的脱架橋と動的架橋を一体で進める美しいシステムをつくりたいと主張した。一組のスクリュウ上で動的脱架橋と動的架橋を同時に最適化することが最大の難関であった。動的脱架橋ゾーンの後段からPP樹脂をサイドフィーダーにより供給し（再生ゴム/PP樹脂=80/20）、複合化ゾーンの後段で硫黄系架橋剤を微量添加して動的架橋するシステムが苦難の末に完成した（図2）。熱可塑性エラストマーで必要ないわゆる「逆転の海島構造」をこのシステムで実現した。得られる熱可塑性エラストマーの硬度、引張強さ、モジュラスなどの力学特性は新材の市販品と同等となった⁴⁾。

図2 動的脱架橋と動的架橋の連続プロセスによる熱可塑性エラストマー製造システム

図3 クレイスラリー注入によるクレイの付着状態 (SEM 観察)

5. ナノコンポジット化技術の発想

豊田中研はクレイハイブリッドのパイオニアである。合成を専門とする研究者がクレイの層間でナイロンモノマーを重合して、世界で初めてナイロン/クレイハイブリッド (NCH) を開発した。NCH 合成チームとリサイクルチームは同じ研究室で机を並べていた。あるとき、リサイクル研究者がふと発想した。層状粘土鉱物 (クレイ) を多量の水に入れると層間に水が浸入して単層ごとに完全に分離したスラリーとなる。このクレイスラリーをゴムの再生過程で注入すればナノコンポジットができるのではないかと。早速、スラリー注入の検討を開始した。水を注入する技術はすでに脱臭技術として開発済みである。開発は比較的順調に進んだ。クレイスラリーがマトリックス表面に付着した瞬間のモデル試料を作成し SEM 観察した。クレイは一層ずつマトリックスの表面に付着していた (図3)。スラリー状態で混練するとクレイはナノレベルで分散した。予想どおり弾性率、ガスバリア性が向上した。なおクレイスラリー注入法は NCH チームでさらに研究が進められ、多くの樹脂でナノコンポジット化が可能となった。

6. おわりに

以下の技術目標を設定して開発を進めてきた。

- (1) 連続処理で経済性が確保できること。
- (2) 高品位で元材料と同等の特性を有すること。
- (3) 再生過程で機能化・高付加価値化が可能であること。

多くの技術的困難があったが、研究者の執念と努力、災いを発端とする発想の転換、幸運にも恵まれて技術目標を達

成できた。成功の最大の要因は、研究開発の当初から基本技術を担当する豊田中研、プロセス開発を進める豊田合成、再生材の信頼性を確保するトヨタ自動車と同じ目標に向かって協業したことである。豊田合成にゴム再生ラインが設置され 1997 年 11 月より稼動した。処理能力は 500 トン/年である。ウェザーストリップ、ゴムホースなどの製造工程で発生する EPDM 廃材を再生し、同じ部品の原料として使用している。トヨタ自動車で品質保証し新車部品として採用された。再生ゴムの本格使用として世界初の実績である。熱可塑性エラストマー製造ラインは 2002 年 7 月に稼動した。処理能力は 350 トン/年である。自動車での採用が決まった。タイヤに用いられている天然ゴム、SBR、IIR の再生も可能となった⁵⁾。ゴム工業界への技術移転が進められた。すでに数社に技術移転されゴム再生が事業化されている。

最後に開発者の一人として本技術の夢を述べてみたい。1493 年にコロンブスのアメリカ大陸発見によって天然ゴムが西洋に紹介された。1839 年に C. Goodyear が加硫法を発明してゴムの力学特性が飛躍的に改善され、自動車産業の勃興とともにゴムタイヤ産業が新興した。1962 年に A. M. Gessler が動的架橋法を開発し、A. Y. Coran が発展させた。そして、1997 年にトヨタグループから架橋点を切断する動的脱架橋が提案された。今は環境の時代。動的脱架橋が素性の良い技術として世界に拡がり定着することを願っている。

文 献

- 1) (ゴムリサイクル全般) 佐藤紀夫: 第 9 回界面シンポジウム, 日本学術会議 (2002, Oct. 28), p. 9
- 2) 毛利 誠, 佐藤紀夫, 岡本浩孝, 松下光正, 本多秀巨, 中島克巳, 竹内勝政, 鈴木康之, 大脇雅夫: 日本ゴム協会誌, 72, 43, 50, 278, 283, 429, 434 (1999)
- 3) (a) 毛利 誠, 佐藤紀夫, 岡本浩孝, 松下光正, 福森健三, 竹内勝政, 鈴木康之, 大脇雅夫: 日本ゴム協会誌, 73, 138, 612, 643 (2000)
(b) 同上: 日本ゴム協会誌, 74, 118 (2001)
- 4) Y. Tanaka, T. Watanabe, T. Okita, M. Matsushita, H. Okamoto, K. Fukumori, N. Suzuki, Y. Suzuki: SAE Paper, 2303-01-0941 (2003)
- 5) K. Fukumori, M. Matsushita, H. Okamoto, N. Sato, Y. Suzuki, K. Takeuchi: JSAE Rev., 23, 259 (2002)