

≡≡≡ 総 説 ≡≡≡

ゴムのリサイクル処理

Recycling Technology for Automotive Rubber Products

竹内 勝政*

1. はじめに

環境問題が社会的に取り沙汰され始めて久しいが、21世紀を迎えた今、資源循環型社会に向けて、ゴムを対象とした環境保全のための活動は難度は高いが、我々ゴム産業に従事するものとして果たすべき重要な課題である。

ここでは、ゴムの構造的な特徴と構造ゆえのリサイクルの困難さについて説明し、近年開発されたリサイクル技術、特にせん断流動場反応制御技術によるゴムの再生について説明する。

2. ゴムの概要

もともとゴムはコロンブスの第2次航海(1494年)の折りにヨーロッパに持ち込まれ、消しゴム、防水布、ゴム靴として利用されていた天然ゴムが始まりであったが、1839年にアメリカのグッドイヤー(C. Goodyear)による加硫の発見により、本格的な工業材料として利用が始まり、1888年イギリスでダンロップ(J. B. Dunlop)により自動車用空気入りタイヤが発明されるや自動車の発展とともにその生産量が飛躍的に増加した。その後、石油産業の発展に伴いさまざまな合成ゴムが発明され、今では機能材料として自動車をはじめ、日常生活になくてはならない存在である。

現在では図-1¹⁾に示すように、ゴムの生産量は天然ゴム、合成ゴム合わせて世界で1600万トン/年に達している。

自動車の生産量は、日本国内をみれば頭打ちの観があるが、世界的にみれば今後の東欧・中国・インドの経済発展を考えればまだまだ増加すると思われる。

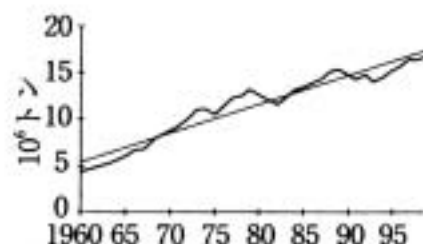


図-1. ゴムの世界生産量 (1960-99)

一方で、生産された車両は何年か後には車両としての機能を失い、廃車として処分されることになる。この場合の廃棄物の中で鉄、アルミ等の金属類は原材料としてマテリアルリサイクルされているが、高分子系材料部品は大物部品であるタイヤ、バンパーを除いてほとんどがシュレッダーダストとして埋立て処分されている。

その量は現在、国内で年間500万台の使用済み車両が発生しており、廃車からのシュレッダーダストが車両重量の20%とすれば、その埋立て処分量は約80万トン/年に達し、埋立て処分場の余地が後数年とされる日本においては早急な対応策が必要である。

3. ゴム系廃棄物のリサイクル方法

ゴムは熱可塑性樹脂と異なり、架橋構造を有しているため、熱硬化性樹脂・ウレタンと同様、リサイクルしにくい材料である。表-1に現在の処理技術を示すが、たとえばゴム部品として最も使用量の多いタイヤの例で見ると国内ではそのリサイクル率は90%以上とされているが、その多くはサーマルリサイクルであり、本来望ましいとされるマテリアルリサイクルの比率は12%程度で

ある。

ここで、どんな方法でリサイクルすべきかを考える手法としてライフサイクルアセスメント (Life Cycle Assessment : LCA) が有効であるが、たとえばタイヤを考えた場合、表-2²⁾ に示すようにタイヤ製造における消費エネルギーは非常に大きく、これを単に燃焼するだけではエネルギー損失が大きく、でき得る限り、マテリアルリサイクルすることが望ましいことになる。ただ現在行われているマテリアルリサイクル技術ではその得られる性能とコストのバランスが悪く、更なる高品位なリサイクル技術が必要となっている。

4. ゴムの特徴

このようなマテリアルリサイクルが困難なゴム材料の構造について概説する。

ゴム製品は、タイヤ・ベルト・ホース・防振ゴム・シール部品等非常に多くの用途があり、これらの用途はゴムの持つ特徴である超低弾性率・可逆的大変形によって支えられており、他の材料との比較を図-2²⁾ に示した。

この性能は他の工業材料では持ち得ない性質であるが故に、非常に有用な材料といえることができる。これらの機能を発現する理由は、ゴム分子は高分子量でありながら、アモルファスな液体の状態を示し、高分子鎖が活発なミクロブラウン運動を行っており、この状態の高分子はエントロピー弾性を示し、例えば大変形を受け分子鎖が拘束されエントロピーが減少すると、エントロピーが

表-2²⁾ ゴム製造に関わる材料製造、リサイクル工程における消費エネルギー

製造、リサイクル工程	消費エネルギー [kWh/kg]
タイヤ生産	20
ポリマー製造	13
カーボンブラック製造	13
タイヤリトレッド	6
廃棄タイヤゴム粉製造	0.2
再生ゴム製造	0.7
燃焼	-5

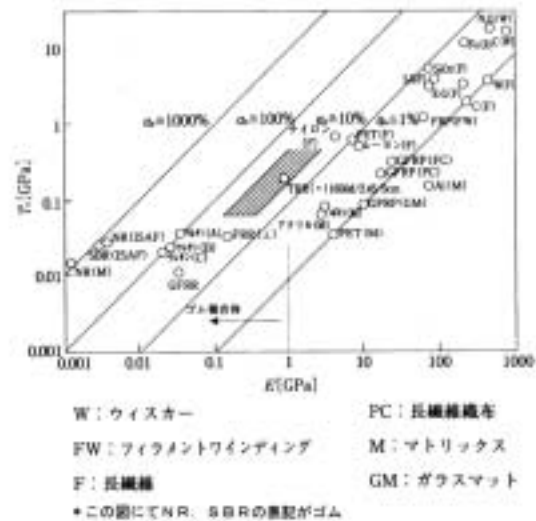


図-2各種材料の弾性率 (GPa) と引張り強さ T_s (GPa)

表-1. ゴムリサイクル技術分類

リサイクル分類	手段	リサイクル材料	用途
フィート ¹⁾ ストックリサイクル ^{注)}	熱分解・油化	重油・還元剤	高炉・セメント原料等
マテリアルリサイクル	架橋点切断 (化学分解)	化学再生ゴム	ゴム用原料
	機械的切断 (微粉砕)	微粉末ゴム	ゴム用原料等
	機械的切断 (粗粉砕)	ゴムチップ	弾性舗装等
チーメルリサイクル	エネルギー回収・燃焼	電力、蒸気	燃料

注) フィート¹⁾ストックリサイクル: 廃棄物を工業材料の製造原料として活用する処理

増加する未変形状態に戻ろうとすることによる。ただこの状態を広い温度範囲で示す材料は少なく、絡み合った高分子鎖に架橋という3次元構造を付与することで、よりゴム弾性らしさを示すことが可能となる。この目的で、一般にはゴムに硫黄を加え加硫と呼ばれる熱硬化反応を施している。

更に実用のゴム材料は、要求される機能を達成するため、多種多様な充填剤を添加している。その内最もポピュラーなのがカーボンブラックである。カーボンブラックはゴム分子に補強性を与え、非結晶性な分子を工業的に有用な強度を持つ材料にすることが可能である。この構造を予測した藤本のモデルを図-3⁴⁾に示す。ここでAは液体状態にあるゴム状マトリックス、Bは架橋点濃度が平均値よりかなり高い領域、Cはフィラー表面にポリマーが化学吸着されて運動性を失った相で稠密構造と呼ばれている。この稠密構造は通常のコム加工プロセスの中で形成されるが、この構造により、液状であるゴム分子と固体であるカーボンブラックの間に補強効果が発生している。

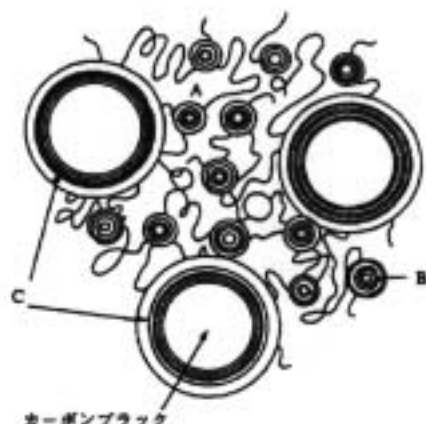


図-3.補強性カーボンブラック配合加硫ゴムにおける相構造
 A (A相) : 液体状態にあるゴム状マトリックス
 B (B相) : 架橋点濃度が平均値よりかなり高い領域
 C (C相) : フィラー表面に化学吸着されて運動性を失ったゴム分子によりなる相

図-3.補強性カーボンブラック配合加硫ゴムにおける相構造

これらの構造を形成させるゴム加工プロセスを図-4、図-5に示す。ゴムの場合一見固体であるゴム分子とカーボンブラックに代表される配合剤を混ぜ合わせるため、密閉式の混練機が用いられ、ここで高いせん断力と可塑性を得る適正な温度下で前述のC相が形成されるわけだが、コム加工の中でもこの工程に消費されるエネルギー量が高く全体の約7割を占めており、LCA的にみれば、ゴ

ム加工工程で最も貴重な工程となり、この高次構造を保持できるリサイクルが望ましい。

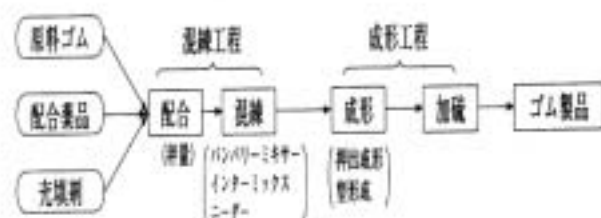


図-4 ゴム製造、成形工程



図-5. 混練工程の配置例

5. ゴムの再生について

ゴムの再生とは架橋ゴムを物理的または化学的に処理して再び粘着性と可塑性を与え、原料ゴムや未加硫ゴム生地と同様の目的に利用できるようにすることである。マテリアルリサイクルのうち、先のLCA的な考え方からいえば、前述の高次構造を保持できる架橋ゴムの再生ゴム化が最も望ましい。

最近の再生ゴムの消費比率を図-6⁵⁾に示すが、消費比率は年々減少する傾向にある。しかし、最近の廃棄物による環境問題への対応のため、今後増加することが予測される。

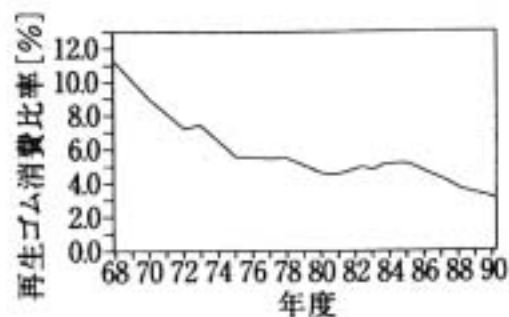


図-6. 再生ゴム消費比率 (再生ゴム消費量/新ゴム消費量)

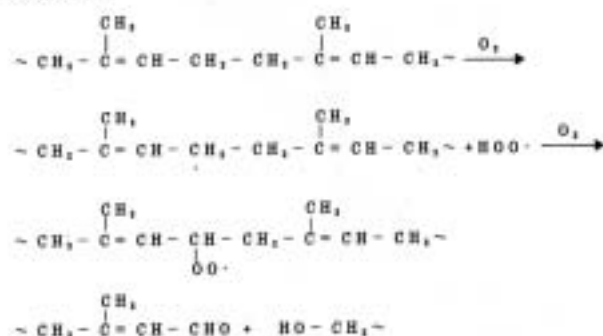
(1) 従来再生技術

現在再生ゴムとして市場に流通しているのは、ほとんどが廃棄タイヤを中心としたNR、SBRをパン法（別名：オイル法）により再生・脱硫したものである。パン法では可塑化させるため、再生剤を添加して架橋構造の可塑化、硫黄架橋の切断、主鎖の切断・解重合を起こさせて、ゴムの再生化を実施しており、そのプロセスを図-7⁸⁾に示す。ここで再生剤としては、プロセスオイル・ジスルフィド系化合物等が用いられ、また、脱硫工程では、解重合を促進させるため、水蒸気を利用して高温・高压で長時間保持し、その後、高せん断力を与えて均一化を図っている。



図-7. 再生プロセス法

この工程では、単に架橋点切断だけでなく、酸素存在下で処理されるため、次の反応により主鎖切断を生じ、より一層の可塑化が進んでいると考えられる。



この結果として、得られる再生ゴムは低分子量化による物性低下等により、原料ゴムとは異なった性質を帯び、また再生剤による臭気発生等から、単に元材料へ戻すより他の用途に用いられることが多い。その他の再生技術として検討されている方法は、グッドイヤー社⁹⁾からマイクロ波によるゴム内部発熱を利用したEPDM脱硫法、放射線によるブチルゴムの脱硫法⁹⁾、微生物による脱硫法¹⁰⁾などが報告されている。

(2) 高品位再生技術

従来の再生技術のコンセプトは廃棄物を産業資材として利用可能なレベルまで脱硫再生することが主題であり、そのためには可塑性確保が最重要であり、これを達成する手段として種々の再生剤を添加し、長時間の高温処理を施し、結果として元材料と比較し物性低下し、使用用途が限定されていた。今後の資源循環型社会を考えると再生材料といえども元材料と同等レベルな品質を確保する必要があり、また処理コストそのものも安価であることが望ましい。

ここでは、自動車用ウェザーストリップの工程内廃棄物を対象としたせん断流動場反応制御技術によるEPDM加硫ゴムの脱硫再生技術について説明する。

a) 基本技術

高品位な再生ゴムを得るには分子量低下を抑制するために、架橋点切断のみを選択的に行う必要がある。これには短時間での加熱処理が必要である。ここでは、図-8¹¹⁾に示すスクリー方式で、温度・圧力・せん断力をゾーン毎に制御可能なせん断流動場反応制御装置を使用した。脱硫反応制御は対象とする架橋ゴムの構造(図-9¹¹⁾)と架橋構造の結合エネルギー(図-10¹¹⁾)の差異に着目し、架橋点が選択的に切断できる条件を最適化した。

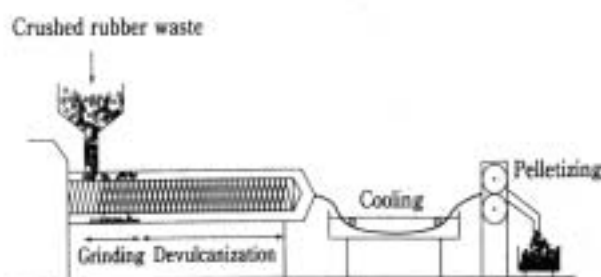


図-8 加硫ゴム廃材の連続脱硫装置

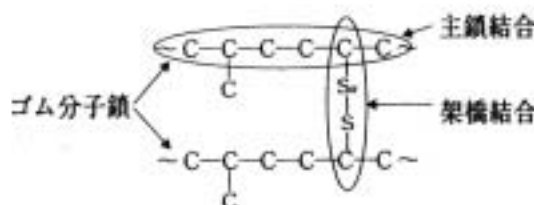


図-9. EPDMの構造

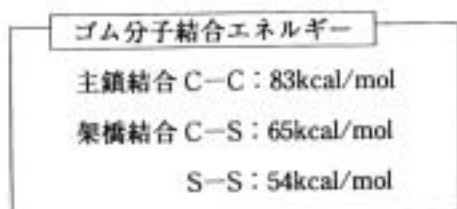


図-10. 結合エネルギー

b) 脱硫機構

本技術による脱硫メカニズムとしては、図-11¹²⁾に示した押出機の各部位からサンプリングした再生途中のゴムの架橋構造解析結果により、架橋構造のポリスルフィド結合が熱とせん断力により、押し出し機内部で徐々にジスルフィド結合からモノスルフィド結合に変化し、最終的にはチオール末端に変化していくことが、検証されている。この様子を図-12¹²⁾にモデル的に示した。

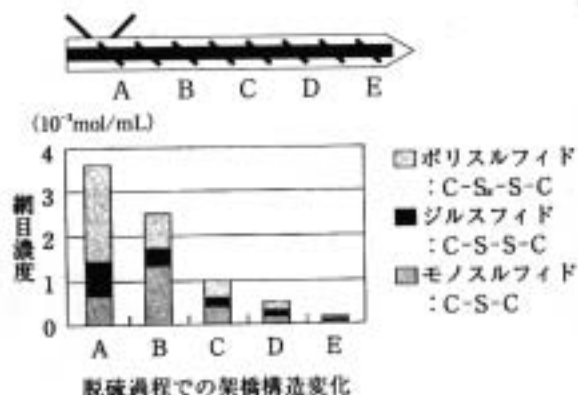


図-11. 押出機モデルと架橋構造解析結果

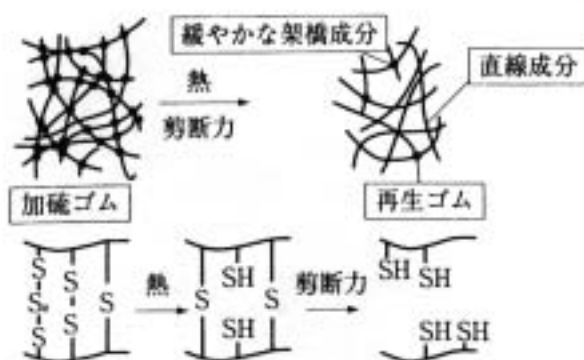


図-12. 架橋点切断のメカニズム(推定)

また、架橋点が選択的に切断されているかを検証するため、押し出し温度条件を250℃から350℃の間で脱硫実験を行い、再生ゴムのゲル分の架橋密度・ゾル分量等を計測し、ホリックスの理論に当てはめて解析したのが、図-13¹²⁾である。この結果から押し出し温度条件が350℃を越えるとポ

リマー主鎖の切断が始まることが推察できる。

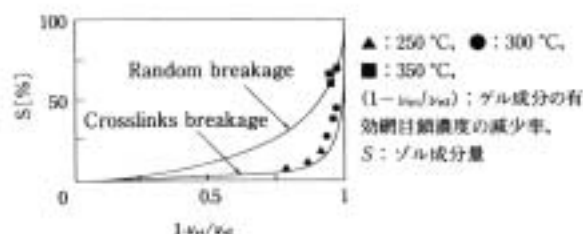


図13. Horikix理論曲線とゲル分量、ゲル成分の有効網目鎖濃度の関係

c) パン法との比較

この連続脱硫法とパン法との比較について使用済み自動車から回収したウェザーストリップを対象に評価した結果が報告されている。実験の方法は自動車から回収したドアガラスラン (EPDM) をそれぞれ連続脱硫法、パン法にて再生した未加硫ゴムを新材にブレンドし、その材料物性を比較したものである。図-14¹³⁾に引張り強さとブレンド比の関係を示すが、連続脱硫法の方が優れていることが判る。

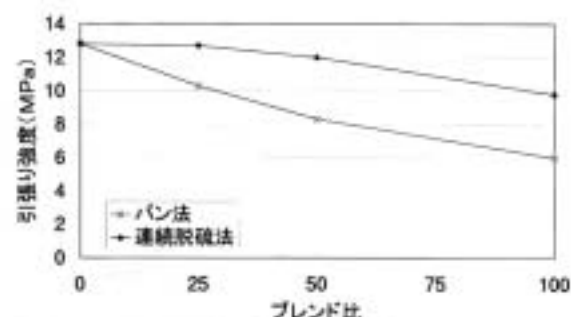


図-14. 再生ゴムのブレンド比率と引張強さ

本技術はトヨタ自動車(株)、(株)豊田中央研究所、豊田合成(株)の3社にて共同開発されたものであるが、上記物性上の特徴に加え、新規脱臭機構を加えての臭気面での改善、生産性面でも短時間処理が可能等経済的にも成立するとの判断から、既に工程内のウェザーストリップ廃棄物を対象としたマテリアルリサイクル処理として97年12月より実用化されている。また、更なる高付加価値化を達成するため、上記再生装置内でPPをブレンドし、架橋剤を加えて再生ゴムの一部を動的架橋することで高品質な熱可塑性エラストマーを得る技術も開発されている。

6. ゴムリサイクル処理の今後の課題

昨年4月に施行された家電リサイクル法に続き、自動車に関するリサイクル法も本年4月に制定され、欧州のEU指令に準拠し、2015年には廃車のリサイクル実効率は95%を達成する必要がある、現状の約80%から大幅な向上が必要となる。ゴムのリサイクル方法について、今回報告した高品位再生技術も有効な手段ではあるが、実際の自動車用ゴム部品には種々な材料が種々な複合化手法をもちいて使用されており、多方面にわたる技術開発が必要である。

6-1. 多様な材質

今回報告した技術はEPDM等のハロゲンを含まない材料には適用可能であるが、自動車には耐油性等を得るため、ハロゲンを含んだ材料例えばCR, CSM, FKM等が使用されているが、これらには適用できない。しかし、リサイクル可能率95%の達成を考えると、これらを含むシュレッダーダスト等もサーマルリサイクルあるいはフィードストックリサイクルする必要があり、ハロゲンを多量に含んだ場合、加熱段階でのハロゲンの分離処理が必要であり、処理コストあるいはダイオキシンへの対応等が課題となる。

この観点から、これらの材質の脱ハロゲン材への代替が必要となるであろう。

但し、一方でFKMのような高度な耐油性を有する軟質材料の代替は困難であり、ハロゲン含有の廃棄物に対する安全な無害化処理技術の開発も必要となる。

6-2. 易リサイクル設計

95%のリサイクル率を達成するためには、使用済み車両からの部品回収が必要となり、このためには取り外しし易い設計・分別し易い材質選択等、たとえば容易に識別可能とする確実な材質明示や同類材料での部品設計が必要となる。

6-3. 循環型社会構造

いままで、消費者が求める商品を作り出すため、自由な原材料選択が可能であったいわば片道切符で良かった時代から、商品価値を失ったものも活用することを前提として、より高い商品力を生み出す社会、つまり循環型社会への変革を求められている。今回は、廃棄物の中身がある程度判って

いる、いわば自社内廃棄物を中心としたリサイクル技術を中心に述べてきたが、この循環型社会構造を構築するためには、原材料メーカー、部品加工メーカー・カーメーカーといった動脈メーカーと静脈を担ってきた回収・解体メーカー等が連携し、種々な廃棄物を対象とし、工業用粗原料へ戻すフィードストックリサイクル技術開発が必要であり、また経済的に成立させるための地域毎の取り組みも必要と考える。

参考文献

- 1) Prachaya, Jumpasut : Rubber technology international 2000,9,(2000)
- 2) 福森健三：日ゴム協誌, 72, 494, (1999)
- 3) 西 敏夫：ゴムの辞典, p 548
- 4) 藤本邦彦：日ゴム協誌, 37, 602, (1964)
- 5) 秋葉光雄：ゴムの辞典, p 511
- 6) 秋葉光雄：ポリマーダイジェスト, 49, 29, (1997)
- 7) 山口幸一：高分子化合物の劣化と安定性, p 373
- 8) Fix, S.R.: *Elastomers*, 112(2), 38(1980)
- 9) Kalinuchenko, V.N.: *Int. polym. Sci. Technol.*: 11(7).T87(1984)
- 10) Loeffler, M.: *Kautsch. Gummi. Kunstst.*, 48(6), 454(1995)
- 11) 毛利 誠, 佐藤紀夫, 岡本浩孝, 松下光正, 本多秀亘, 中島克巳, 竹内勝政, 鈴木康之, 大脇雅夫：日ゴム協誌, 72, 278, (1999)
- 12) 毛利 誠, 佐藤紀夫, 岡本浩孝, 松下光正, 本多秀亘, 中島克巳, 竹内勝政, 鈴木康之, 大脇雅夫：日ゴム協誌, 72, 283, (1999)
- 13) 河西純一, 猪飼忠義, 杉本正俊, 濱田 裕, 加藤公一, 里田秀敏：自動車技術会学術講演会前刷集, No. 42-99, 9 (1999)