

## ゴム革新架橋技術の開発

赤堀真之<sup>\*1</sup>, 平田宏治<sup>\*1</sup>, 小山靖人<sup>\*2</sup>

### Development of Innovative Rubber Cross-Linking Technology

Naoyuki Akahori<sup>\*1</sup>, Koji Hirata<sup>\*1</sup>, Yasuhito Koyama<sup>\*2</sup>

#### 要旨

脱炭素社会の実現に向けたCO<sub>2</sub>削減の取り組みとして、ゴム合成における架橋反応に着目し、その省エネルギー化を目指した低温反応を検討した。その結果、架橋温度を従来よりも最大で50%低温化する架橋剤を見出した。さらに、試作した架橋ゴムサンプルの架橋密度は従来よりも高架橋密度を示す。本技術により強靱な架橋構造を有するゴム製品を提供できる可能性がある。

#### Abstract

To reduce CO<sub>2</sub> emissions and contribute to the realization of a decarbonized society, we focused on the cross-linking reactions in rubber synthesis and investigated low-temperature reactions to save energy. We found a cross-linking agent that reduces the reaction temperature by up to 50% compared to conventional agents. Furthermore, the crosslink density of the prototype sample shows a higher crosslink density than that of conventional samples. This technology has the potential to provide rubber products with a strong cross-linked structure.

## 1. はじめに

近年、カーボンニュートラルやサーキュラーエコノミーに代表される脱炭素社会に向けた取り組みが世界規模で進められており、工場から排出されるCO<sub>2</sub>の削減は、自動車部品を製造販売する豊田合成においても喫緊の課題である。このような状況下、豊田合成ではグループ総力を結集した取り組みが進められており、この中でもゴム製品に関わるCO<sub>2</sub>排出量は全体の無視できないレベルとなっている。

本報告ではゴム製造プロセスにおけるCO<sub>2</sub>削減を目指し、従来の硫黄架橋から革新的にCO<sub>2</sub>排出を削減することが可能な新規架橋剤の開発とその材料物性について報告する。

なお、本内容は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の助成事業の一環として、富山県立大学の小山教授との共同研究により実施した内容である（2022年12月現在）。

## 2. ゴムの特徴と構造

私たちの生活に欠かすことのできないゴム。このゴム材料の特徴は「容易に変形し、かつ元の形状に戻る（弾性）」「エネルギーを吸収し熱に変換する（粘性）」といったユニークな特性を併せもつ粘弾性体であり、自動車部品や民生用途など様々な分野で広く使われている材料である。図-1に示すゴム製品において、自動車部品においては「シール部品であるウエザストリップ」「フレキシブルに動くホース」などを豊田合成では生産している。一方、民生用途においては輪ゴム、シューズ、ゴム手袋、カテーテルなど、様々な製品に使われ、必要不可欠な素材である。

このゴムの「軽さと軟らかさ」はゴムが高分子材料であることに起因するものであり「丈夫さと復元力」は、図-2に示すように高分子間に架橋と言う化学反応を起こさせることで発現する特性である。

\*1 新価値開発部 新価値探索室

\*2 富山県立大学 工学部 医薬品工学科 教授



図-1 ゴム製品イメージ

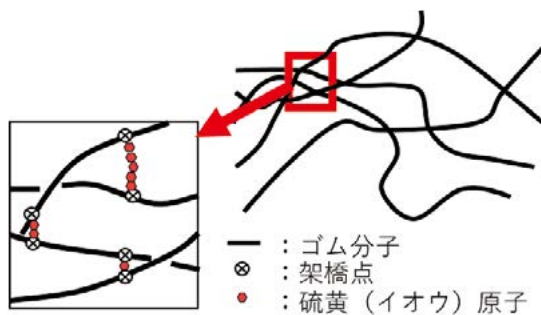


図-2 ゴム架橋構造イメージ

### 3. ゴム製造におけるCO<sub>2</sub>排出量

2018年の世界の天然ゴム、合成ゴム出荷量は、それぞれ1387万トン、1526万トンであり<sup>1)</sup>、国内のゴム出荷量は129万トンであった<sup>2)</sup>。前述の通りユニークな特性を持つ材料であるために他の材料での代替が難しく、今後もゴム製品の市場は長期的にも大きな規模を保つと予想される。

ゴム製品を製造する時には、「練生地」と呼ばれるゴム配合物を作製してから成形・加硫を行うことが一般的である。従って、ゴム製品開発は練生地配合を設定することから始まる。現在は、硫黄または過酸化合物架橋をベースにゴムポリマー種、カーボン、オイルや各種の架橋助剤を組み合わせることで練生地配合を設定している。

ここでゴム製造におけるCO<sub>2</sub>排出低減について試算したい。一般的なゴム押し出し製造ラインとして、豊田合成における代表的なゴム製造ラインの架橋工程を例にとる。図-3にそのブロック図を示す。

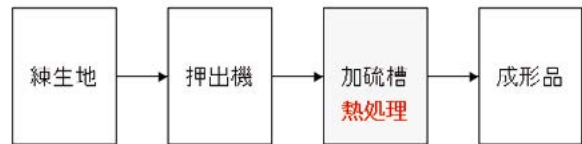


図-3 ゴム製造のブロック図

図より、練生地と呼ばれる材料ゴムを押出機に投入し、連続的に押出成形しつつ加硫槽で熱処理する。従来架橋では約200℃の槽で熱処理を要している。もし仮に100℃の熱処理で架橋する新規技術を開発すれば、ゴム材料1トン当たりの加硫工程に必要なエネルギー量をおよそ50%に低減できると見積もることができる。この低減エネルギー量を簡易的な手法でCO<sub>2</sub>削減効果に換算すると0.14トンであり、さらに国内外のゴム出荷量である約3,000万トン/年に対し、全体の85%を実効生産量に置き換えと仮定すると、概算においても効果量は約360万トン/年となり、非常に大きなCO<sub>2</sub>削減効果が期待されることとなる。本試算について表-1に効果をまとめたので参照されたい。

表-1 CO<sub>2</sub>削減期待効果まとめ

	国内	国外
ゴム生産量	129万トン	2913万トン
実効生産量(85%と仮定)	110万トン	2470万トン
ゴム材料1トン当たりのCO <sub>2</sub> 削減効果	0.14トン	
CO <sub>2</sub> 削減量	360万トン	

上記の試算を踏まえ、本研究では、低温で架橋させるゴム革新架橋技術を開発し、ゴム製造プロセスの省エネルギー化によるCO<sub>2</sub>削減に寄与することを目指した。

### 4. ゴム製造の低温化における課題

先にも述べたように、従来架橋である硫黄架橋、過酸化合物架橋は共に約200℃といった高温長時間の加熱処理を要する。これを100℃に低温化するためには、その温度で反応する低温架橋技術の確立が課題となる。低温架橋の候補としてはクリック架橋、チオール架橋、ヒドロシリコン架橋などが挙げられるが、本研究では物性強度とコストの点で優位である、クリック架橋を基本指針としてアプローチした。

#### 4-1. クリック架橋

クリック反応は有機合成分野(医療品など)で実績があり、およそ100℃程度で化学結合できるポテンシャルを有している(図-4)。このクリッ

ク反応による架橋のメリットは次の3点である。

- 1) 高効率にゴム分子を結合するため、消費エネルギーを低減できる
- 2) 無触媒で架橋反応するため加硫促進剤等の添加物を必要としない
- 3) 副生成物が出ないため、低臭気・低VOC・金型等への汚染度が低い



図-4 クリック架橋のイメージ

#### 4-2. 架橋剤候補化合物

今回のクリック架橋剤の探索においては既知の化合物を中心に合成し、その架橋性能評価を実施した。過去文献<sup>3)</sup>の情報も踏まえつつ、適切な化学構造について議論し、下記1)～3)系統の検討用化合物を複数合成し架橋性能の評価を実施した。

- 1) ニトリルオキシド系化合物  
特徴：ニトリルオキシド基を二つ有するため架橋反応可能
- 2) フロキサソ系化合物  
特徴：ゴムと混合後に加熱により開環する
- 3) ニトロ系化合物  
特徴：ニトリルオキシド基よりも安定なニトロ基を二つ有する

### 5. 実験および評価結果

架橋剤に求められる基本機能は「ポリマーの間に橋かけ構造を形成すること」である。未架橋EPDMポリマーはトルエンに溶解するが、架橋EPDMポリマーはトルエンに不溶である。架橋密度が $1.00 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ 程度であれば、架橋ゴムはトルエン浸漬で膨潤するものの、元の形から等方的に膨潤し、膨潤状態でも形状が崩れることなく、溶媒留去でもとの形状に戻る。このことから実験において $1.00 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ 以上の架橋密度が得られれば、「ゴムは架橋した」と定義した。

#### 5-1. Coranの膨潤投影法

今回の実験における架橋剤候補化合物の合成は1g程度のラボスケールであり、架橋剤もミリグラムオーダーの少量となる。このような微量の架橋剤での架橋効果のみを評価するために関連文献<sup>4),5)</sup>を参照し、微小切片での溶媒膨潤について

図-5に示す所定の手順を定めた。本手法によればゴムの収縮と、溶媒によるゴム膨潤の釣り合いによりシートの面積が変化する。もちろん良好な架橋状態であれば、その変化は小さくなる。

- 1) ポリマー (EPDM) と架橋剤のみを液相混合と架橋し、薄膜 (50 $\mu\text{m}$ 厚) シートを作製する。
- 2) 薄膜シートから微小切片を切り出して、溶媒膨潤試験を行う。

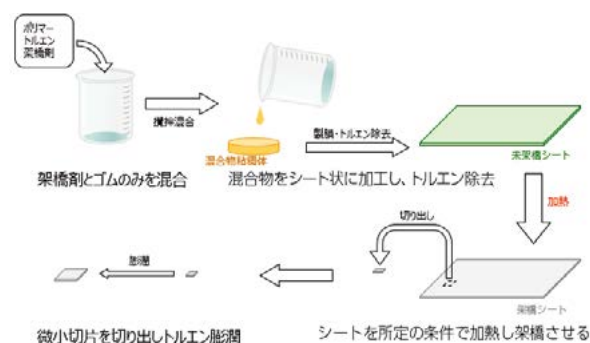


図-5 評価法の模式図

上記の試験において良好な結果を得られた、ニトリルオキシド系化合物の架橋品による外観写真を図-6-1に示す。比較対象として硫黄架橋によるサンプルも同時に示している(図-6-2)。図より、架橋反応による強靱なゴム分子の化学結合により、サンプルが溶解せず、その形状を維持していることが分かる。ここで強調すべき点は、面積膨張率から算出した架橋密度において硫黄架橋品は $5.3 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$ なのに対し、新架橋品は $7.3 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$ と、より高密度な架橋状態を達成していることである。

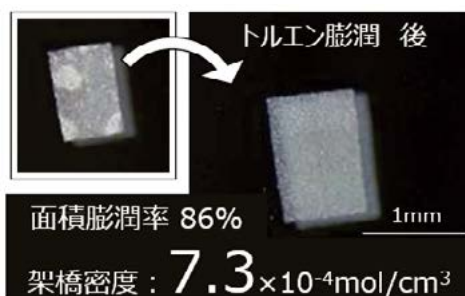


図-6-1 新架橋品の膨潤試験結果

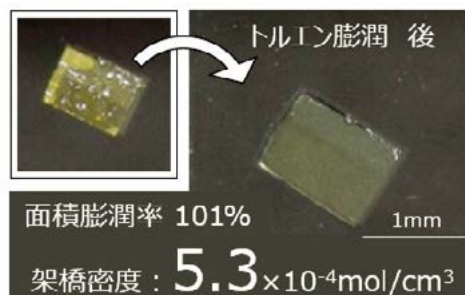


図-6-2 硫黄架橋品の膨潤試験結果

## 5-2. 引張試験

合成した架橋剤を用いて、JIS\_K6395 相当の EPDM 配合物を作製し実際に架橋ゴムシートを作製し、JIS K6251 に準拠して引張試験を実施した。図-7 に試験結果を示す。

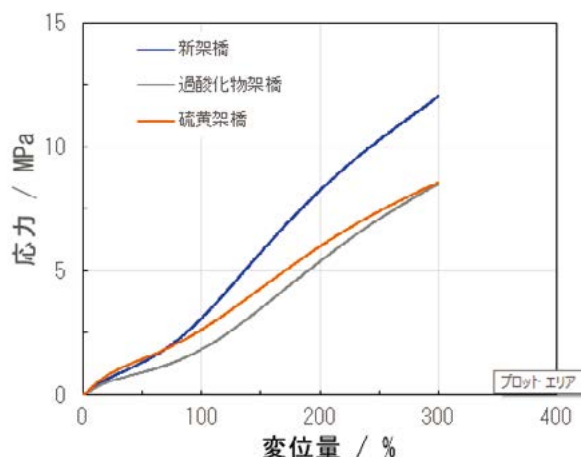


図-7 作製したゴムシートの引張試験結果

図より、同じゴム変位量での応力を比較すると、新架橋剤により作製したシートが従来架橋品よりも大きな応力を示している。これは膨潤試験による架橋密度の結果と一致しており、本手法が強靱なゴム架橋構造を形成する可能性がある。

## 6. おわりに

本報告では我々の開発したゴム製造プロセスにおける CO<sub>2</sub> 排出量を大幅に削減する、低温架橋（クリック架橋）技術について述べた。本技術によれば、従来架橋に比べ、架橋温度を最大で 50% に低温化できる。さらに、本技術により試作したサンプルの架橋密度は、硫黄架橋による密度を上回る特性を示し、品質改善への寄与を示唆する知見についても確認した。

今後はラボスケールである本技術のスケールアップを検討し、生産技術確認および量産レベルへの高度化と共に、ゴム製品製造における CO<sub>2</sub> 削減と品質向上を両立した製造プロセスの実現を目指していきたい。

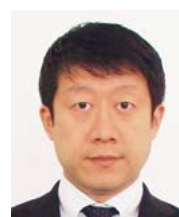
## 参考文献

- 1) 国際ゴム協会 (IRSG) 統計  
<https://www.gomutimes.co.jp>
- 2) 日本ゴム工業会 低炭素社会実行計画フォローアップ調査  
<https://www.rubber.or.jp>
- 3) 高分子論文集, Vol. 68, No. 4, pp. 147-159 (2011)
- 4) 中内秀雄, 日本ゴム協会誌 63(7), 440(1990)
- 5) Coran, A. Y.: R.C.T. 37, 668 (1964)

## 著者



赤堀真之



平田宏治



小山靖人