

GC/MS と主成分分析による再生ゴムのにおい評価手法開発

伊藤謙太^{*1}, 寺山隆志^{*1}, 小松孝弘^{*1}, 山口恵弘^{*2}
野村啓文^{*2}, 石川結衣^{*2}, 中野里咲^{*2}, 袖山清和^{*2}

Development of a Method to Evaluate the Odor of Recycled Rubber with Gas Chromatography/Mass Spectrometry and Principal Component Analysis

Kenta Ito^{*1}, Takashi Terayama^{*1}, Takahiro Komatsu^{*1}, Yasuhiro Yamaguchi^{*2}
Akifumi Nomura^{*2}, Yui Ishikawa^{*2}, Risa Nakano^{*2}, Kiyokazu Sodeyama^{*2}

要旨

サーキュラーエコノミー実現に向けて高分子材料のリサイクルの重要性が高まっている。豊田合成では世界に先駆けて架橋ゴムのリサイクル技術を開発し、森町工場にて社内ゴム廃材のリサイクルを実施してきた。さらなるリサイクル量拡大に向けて、再生ゴムをより高品位なものにすることが急務である。一般的な架橋ゴムと比較して再生ゴムは製造方法に基づく特異な臭気が課題になっている。

本論文では GC/MS 分析と主成分分析を組み合わせることで、人のにおい官能評価に代わる臭気判別手法を開発した。さらに再生ゴムの製造条件とにおい質の相関解析をすることにより、理想的な再生ゴムの状態を明らかにした。

Abstract

The recycling of polymeric materials is becoming increasingly important for the achievement of a circular economy. We have developed the world's first cross-linked rubber recycling technology and have been recycling rubber waste at our company's Morimachi Plant. There is an urgent need to make recycled rubber of higher quality in order to increase recycling volumes in the future. Compared with common cross-linked rubber, recycled rubber has a specific odor problem due to the manufacturing method. In this study, we developed an odor discrimination method that replaces human sensory evaluation by combining gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) analysis and principal component analysis (PCA). Furthermore, by analyzing the correlation between the manufacturing conditions and odor quality of recycled rubber, we have identified the ideal state for recycled rubber.

1. はじめに

サーキュラーエコノミー実現に向けて高分子材料のリサイクルの重要性が高まっている。

豊田合成では1997年に株式会社豊田中央研究所、トヨタ自動車株式会社と協業で架橋ゴムのリサイクル技術を世界に先駆けて開発し、今日に至るまでウェザーストリップ製品廃材のリサイクルを実施してきた。さらに2023年に森町工場では、リサイクル材などを用いて生産された持続可能な製品の国際認証である「ISCC PLUS 認証」を取得し、これまで以上にリサイクル製品の拡大を目指す計画である。

従来は再生ゴムの添加比率は数%に留まっていたが、より環境価値の高いリサイクル製品を市場に投入することを目指し、添加比率を20%まで引き上げる目標を立てている(図-1)。

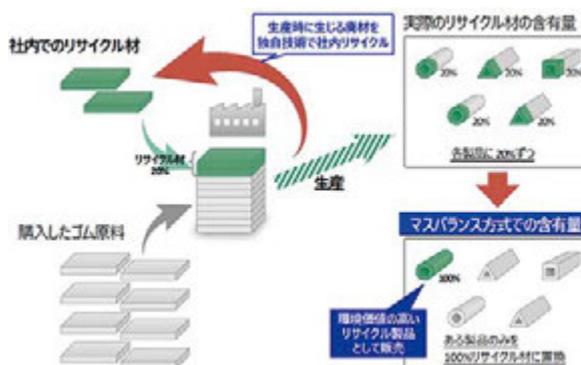


図-1 再生ゴム添加の考え方

*1 材料技術部 材料分析室

*2 材料技術部 FC・WS 材料技術室

添加比率の増加に向けて再生ゴムのさらなる品質向上が課題である。再生ゴムは一般的な架橋ゴムに含まれる原料や薬品だけでなく、リサイクルの過程で新たな成分が生じるため特異な臭気を有することが知られている。この特異な臭気を低減できれば、再生ゴム添加比率の更なる増加も望める。

従来、臭気は人の鼻による官能評価により良し悪しを判別してきたが、人によって感じ方が異なることや、におい強度の基準が不明瞭で定量性も低いことから、製造した再生ゴムを正確に評価することが困難であった。

本論文では「人を介さないにおい評価手法を確立すること」、「製造条件違いによるわずかなにおい質の変化を判別できること」を目的とした新たな臭気評価手法の開発を検討した。さらに本評価手法を活用して再生ゴム製造条件とにおい質の相関解析を実施したので結果を紹介する。

2. 背景

2-1. 架橋ゴムのリサイクル技術

架橋ゴムのリサイクル技術としてパン法と呼ばれるバッチ式の加熱・加圧処理が一般的である。図-2 にパン法の概略図を示す。粉碎した架橋ゴムに適量の再生剤とオイルを添加してオートクレーブ（脱硫釜）に投入し、200℃の水蒸気を用いて約5時間の加熱処理を行うことで再生ゴムを得る技術である。本手法は脱硫処理に長時間を要する点、工程数が多い点から生産性に課題があると言われている。またゴムに苛烈な熱エネルギーを付与することから、架橋結合だけでなく、ポリマー主鎖の切断も進行してしまう。そのため得られる再生ゴムの特性が十分ではないという欠点を有する¹⁾。



図-2 パン法の概略図

豊田合成ではパン法に代わる架橋ゴムのリサイクル技術として株式会社豊田中央研究所、トヨタ自動車株式会社と協業で「せん断流動場反応制御技術」を開発した²⁾。本手法は二軸押出機のスクリュー形状や設定条件を最適化することで熱・剪断力・圧力・滞留時間を制御し、ゴム内の架橋結合のみを選択的分解することをコンセプトとしている(図-3)。架橋ゴム内には、主にゴム分子主鎖ポリマーを形成するC-C結合、架橋に関与するC-S結合、S-S結合が存在する。表-1に各結合種の結合エネルギーを示す。パン法では苛烈な熱エネルギー付与により、C-C、C-S、S-S結合がランダムに分解するのに対し、せん断流動場反応制御技術では二軸押出機を用いて架橋ゴムに適切なエネルギーを付与することで、結合エネルギーの小さなC-S結合およびS-S結合を選択的に分解する。

化学結合種	結合エネルギー (kJ/mol)
C-C	370
C-S	310
S-S	270

図-3 脱硫のコンセプト

図-4 に二軸押出機を用いた架橋ゴムリサイクル技術の概要を示す。粗粉碎されたゴム廃材を二軸押出機に投入すると粉碎ゾーンにて更なる微粉化が進行する。次に脱硫ゾーンにて瞬間的に剪断エネルギーが付与される。これにより架橋結合が選択的に切断されることで脱硫が進行する。最後に脱臭ゾーンにて二軸押出機内に水を注入し、脱硫過程で生じた臭気成分を水に溶解させる。さらに真空ベントより強制脱気することで再生ゴム特有の臭気を除去する(図-5)。

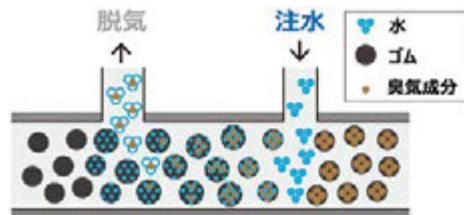


図-5 注水脱臭過程の概略図

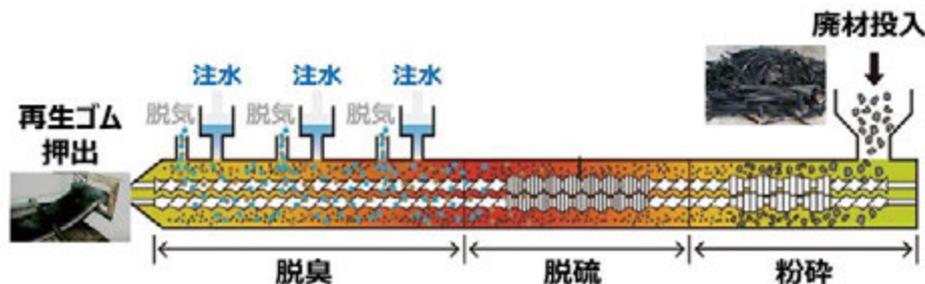


図-4 二軸押出機によるリサイクル技術の概要図

表-2 二軸押出機製造条件違い再生ゴムにおいて官能評価結果

再生ゴム	におい強度							平均値	におい質
	評価者1	評価者2	評価者3	評価者4	評価者5	評価者6			
A	4.0	4.0	3.5	4.0	4.0	3.5	3.83	ツンとする・むせる・BCと異なるにおい質	
B	3.0	3.5	3.0	3.5	3.0	3.5	3.25	青臭い・生臭い・Cと近いにおい質	
C	3.5	3.5	4.0	3.5	3.0	3.5	3.50	青臭い・生臭い・Bと近いにおい質	

パン法では再生処理に約5時間を要していたのに対し、本技術では約10分で脱硫が完了することから生産性は大幅に向上した。さらに短時間での脱硫を実現したことで、ゴム内の過剰な劣化を防ぎ、パン法再生ゴムに比べ大幅な物性向上を達成した。図-6に本技術とパン法で作製した再生ゴムの応力-ひずみ線図を示す。本技術で作製した再生ゴムはパン法の約2倍程度の伸びを示すことから高品位な再生ゴムが製造できていることがわかる。一方、脱硫に伴い生じる含硫黄物質の影響で、脱硫ゴムは新ゴムとは異なる臭気を発するという課題は残存している。

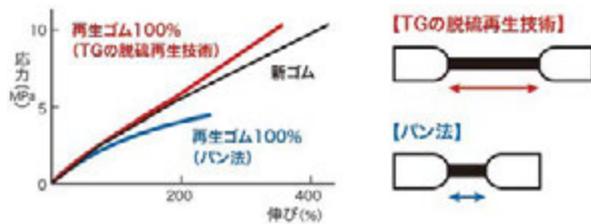


図-6 再生ゴム性能の違い

2-2. おい官能評価手法

豊田合成ではゴム製品の臭気を各OEM規格やISO, VDA, GB規格などに基づいて官能評価により判定している。図-7に一般的なおい官能評価手順を示す³⁾。

- 1) テドラーバッグ内にサンプルを封入
- 2) 恒温槽にて80℃×1時間加熱後、恒温槽から取り出し室温で30分静置
- 3) 6人以上のにおいパネラーがバッグの臭気を嗅ぎ、におい強度とにおい質を評価

(におい強度は点数既知の基準臭との比較で点数付けを実施)

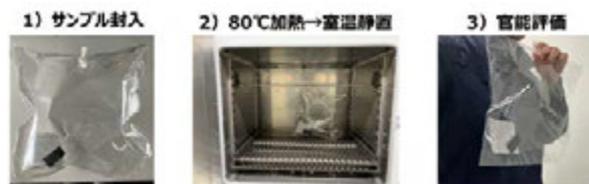


図-7 おい官能評価概略図

人を介したおい官能評価に関しては以下の課題が存在する。

- 1) 一度の官能試験で多くの水準を評価できない(人の鼻の慣れ)
- 2) 人によっておいの感じ方が異なる、体調によっておいの感じ方が異なる(再現性に乏しい)
- 3) 基準臭とサンプルのにおい質が異なるためにおい強度の点数をつけるのが困難(定量性に乏しい)

再生ゴムの官能評価結果を表-2に示す。水準A~Cは二軸押出機の製造条件や注水量を変えて作製した再生ゴムである。脱硫前の原料ゴムは同じにも関わらず、二軸押出機の製造条件によってにおい質が異なるというコメントがあった。またにおい強度にも有意差があり、二軸押出機の製造条件によってできる再生ゴムの臭気に差があることが示唆された。

3. 目標設定

二軸押出機の製造条件を変更した際にできる再生ゴムの臭気を定量的かつ精度よく評価する手法の開発を目指す。人のおい官能評価に代わる臭気判別手法として以下の1~3を目標とした。

- 1) 人の感覚に頼らない臭気評価手法であること
- 2) 製造条件の異なる再生ゴムのわずかな「におい質」「におい強度」の差を判別できること
- 3) 製造日の異なるサンプルも横並びで比較できること

4. 検討実験

4-1. GC/MSによる再生ゴムの臭気成分分析

人を介さない臭気評価を実現するためにガスクロマトグラフィー質量分析装置(GC/MS)を使用した。GC/MS装置の概略図を図-8に示す。人のおい官能評価と同一のガス成分を捕集するためにサンプル管に再生ゴムを封入して80℃で加熱した。発生したガス成分すべてをGC/MS装置に導入することで臭気成分の濃度バランスを崩さず検出することが可能である。GC部に導入されたガスはカラムにて成分毎に分離され、MS部にて分離された各成分の強度が検出される。

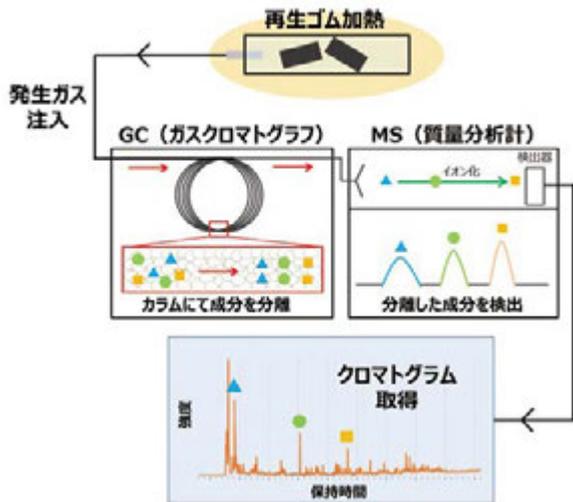


図-8 GC/MS 分析の概略図

再生ゴム A～C の GC/MS クロマトグラムを 図-9 に示す。どの水準でも計 36 種のピークが検出された。

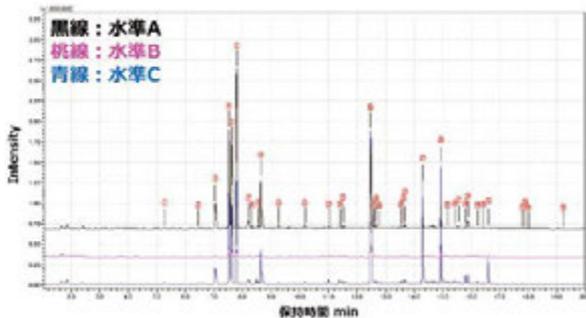


図-9 再生ゴムの GC/MS クロマトグラム (黒線：水準 A 桃線：水準 B 青線：水準 C)

水準によって全発生ガス量が異なるだけでなく、36 種それぞれの“ピーク面積比”が異なる。水準 A～C の各ピーク面積値を表-3 に示す。

表-3 再生ゴム A～C の各ピーク面積値

ピーク番号	再生ゴム ピーク面積値		
	A	B	C
①	107828	915	71316
②	54827	1620	23825
③	1004715	36349	584512
④	3114415	269597	2816200
⑤	2635607	229997	2358941
⋮	⋮	⋮	⋮
㉓	324371	190977	2273748
㉔	520788	334882	2669283
⋮	⋮	⋮	⋮

再生ゴム A では面積値の比がピーク④：ピーク㉓ = 10：1 に対し、再生ゴム C では 14：11 であった。

再生ゴム A～C はすべて同一原料（社内ゴム廃材）を用いており、二軸押出機の製造条件によって生じる臭気成分の比が異なる。本結果より 36 種の検出成分が同じにも関わらず、そのピーク面積比（=成分バランス）が異なることでにおいの違いが生じている可能性が示唆された。

またピークの全体量（=全発生ガス量）の違いがにおい強度に影響を及ぼしている可能性が示唆された。

4-2. GC/MS 分析結果の主成分分析

前項で見出した GC/MS クロマトグラムの成分バランスとにおいに相関があるという仮説を検証するために主成分分析（PCA）による検討を実施した。

GC/MS で検出した全ピーク 36 種のピーク面積比を算出した。例えば（ピーク①の面積比）=（ピーク①の面積値）/（全ピーク面積値の総和）で算出する。この考え方によって二軸押出機の製造条件の違いによる臭気成分の変化を精度よく検出でき、微小ピークの影響も抜け漏れなく数値化することができる。

水準 A～C の 36 種のピーク面積比を説明変数として、教師なしデータの分類手法の一つである PCA で類似性をマッピングした。マッピング結果を図-10 に示す。PCA の結果からマッピングの位置が近いものはピーク面積比が近い、つまりにおいの質が近いことを示す。

再生ゴム B・C はマッピング位置が近く、A は離れた位置にマッピングされた。表-2 から再生ゴム A と再生ゴム B・C はにおいの質が異なることが言及されており、マッピング位置とにおいに相関がある可能性が示唆された。また再生ゴム B よりも C は全発生ガス量が多く、におい強度が高い。このことからにおい強度は全発生ガス量と相関がある可能性が示唆された。

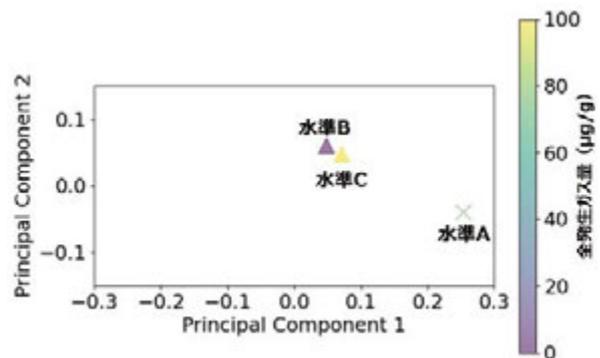


図-10 再生ゴム A～C の PCA 結果

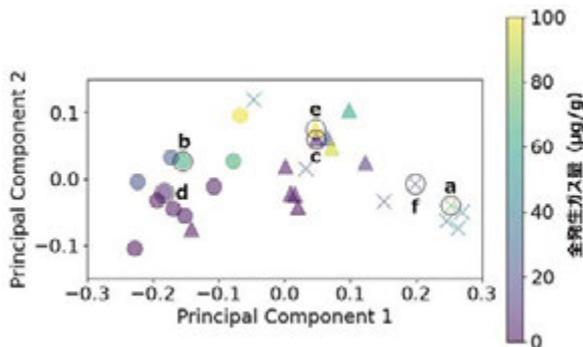
表－4 再生ゴム a～f のにおいて官能評価結果

再生ゴム	において強度						平均値	において質
	評価者1	評価者2	評価者3	評価者4	評価者5	評価者6		
a	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.5	4.08	ツンとする・むせる
b	3.0	3.0	3.5	3.5	3.5	3.0	3.25	青臭い・生臭い
c	3.5	3.0	3.5	3.0	3.5	4.0	3.42	青臭い・生臭い・油っぽい
d	3.0	3.0	3.0	3.0	3.5	3.5	3.17	青臭い・生臭い
e	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.50	青臭い・生臭い・油っぽい
f	4.0	3.5	4.0	4.0	4.0	4.0	3.92	ツンとする・むせる

5. 実証

5-1. 二軸押出機条件の異なる再生ゴムの PCA 解析

二軸押出機製造条件が異なる全 30 水準の再生ゴムを GC/MS 分析し、得られたピーク面積比から PCA により作成したマッピングを 図－11 に示す。



図－11 全 30 水準の再生ゴム PCA 結果

図－11 からマッピング位置が近いかつ全発生ガス量に差がある水準 a～f を選定した。水準 a～f に対して人によるにおいて評価を実施した結果を表－4 に示す。

図－11 右側でマッピング位置に近い a と f はどちらも「ツンとくる」「むせる」といったにおいて質を有する。またにおいて強度と全発生ガス量ともに a > f であった。

図－11 中央でマッピング位置に近い c と e はどちらも「油っぽい」といったにおいて質を有する。またにおいて強度と全発生ガス量ともに c < e であった。

図－11 左側でマッピング位置に近い b と d はどちらも「青臭い」「生臭い」といったにおいて質を有する。またにおいて強度と全発生ガス量ともに b > d であった。

これらの結果からもマッピング位置に近いものにはにおいて質が近く、遠いものにはにおいて質が異なることが示された。さらににおいて強度と全発生ガス量に相関がある可能性が示唆された。

上記の結果をまとめると本臭気評価手法は「において質」の違いをマッピングの XY 平面位置で規定し、「において強度」を高さ方向で規定できていると考えられる。

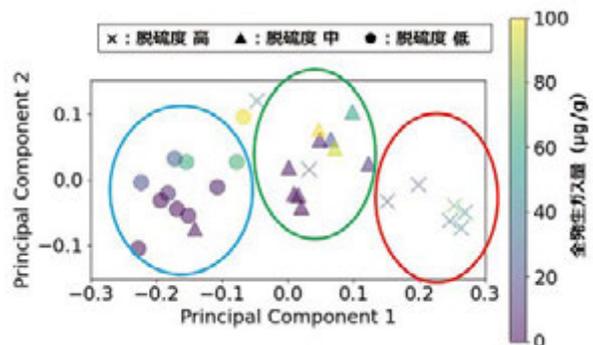
5-2. において質と二軸押出機製造条件の 相関解析

前項で作成したにおいて質のマッピング結果と二軸押出機の製造条件を相関解析した結果を 図－12 に示す。物性等の評価結果からマッピング内のプロット ×, ▲, ● は脱硫度が異なる。

× は脱硫度が高く、過剰に脱硫が進行したサンプル、▲ は脱硫度が中程度、● は脱硫度が低く脱硫が不完全なサンプルであった。

本結果から脱硫が進行するにつれて、マッピング位置が右方向にシフトし、において質が変化することが推測される。また過剰に脱硫が進行することにより、人が不快に感じる「ツンとする」「むせる」ような成分が増加し、において質が悪化する可能性が示唆された。

これらの結果から脱硫が十分に進行し（青枠内ではなく）、かつ過剰に脱硫が進行していない（赤枠内ではない）緑枠内が理想の再生ゴムであると判断した。本結果を元に二軸押出機の製造条件を更に最適化することで、より高品位な再生ゴム製造を目指す。



図－12 において質と二軸押出機条件の相関解析

6. まとめ

GC/MS 分析と PCA を組み合わせることで再生ゴムの「におい質」と「におい強度」を精度よく評価する手法を開発した。

本手法によって

- 1) 分析装置のみで評価したにもかかわらず、におい質の差を人による官能評価と同等に判別することができた。
- 2) 二軸押出機の製造条件変更による脱硫度の違いからにおい質の違いをグルーピングできた。また全発生ガス量とにおい強度に相関があることを見出した。
- 3) 製造後の再生ゴムをすぐに GC/MS 分析することで、異なる製造日のサンプルも横並びで比較が可能になった。

本手法を活用することで二軸押出機の製造条件を最適化し、さらに低臭気な再生ゴムの製造を目指す。

謝辞

本研究を進めるにあたり、株式会社豊田中央研究所には実験から分析、解析、考察に至るまで多大なるご協力をいただきました。この場を借りて厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 福田政仁, 豊田合成技報, Vol.52 (2010)
- 2) 毛利誠, “せん断流動場反応制御技術による架橋ゴムの連続再生に関する研究” 博士論文 (2019)
- 3) 岩井幸一郎, “車室内臭の分析およびにおい成分濃度予測方法の開発” 博士論文 (2014)

著 者



伊藤謙太



寺山隆志



小松孝弘



山口恵弘



野村啓文



石川結衣



中野里咲



袖山清和