

高品位再生ゴム製造のためのケミカル脱硫技術の開発

青 達也^{*1}, 瀬尾明繁^{*1}

Development of a Novel Chemical Devulcanization Process for Rubber Recycling

Tatsuya Ao^{*1}, Akishige Seo^{*1}

要旨

サーキュラーエコノミーの拡大に向けて、ゴムにおいても循環型リサイクルへのシフトが求められている。豊田合成では、高品質を追求した「脱硫再生技術」を独自に開発し、工程内で発生するゴム廃材の材料リサイクルを実現している。現在は2本目の工程稼働により、生産能力が従来の2倍の年間1,200トンとなった。今後さらに領域を拡大していくため、脱硫材のさらなる高品位化が求められる。

この課題に対し我々は、硫黄に反応しやすい脱硫試薬を用いることで、架橋部のみを高効率かつ高選択的に切断する「ケミカル脱硫技術」の開発に取り組んでいる。本論文では、脱硫試薬の構造設計や反応の考え方などについて報告する。

Abstract

To expand the circular economy, the rubber industry also needs to shift to circular recycling. At Toyoda Gosei, we have independently developed a high-quality devulcanization and regeneration technology and achieved material recycling of rubber waste generated during production processes. With the second devulcanization and regeneration line now in operation, production capacity has doubled to 1,200 tons per year. Further expansion in the future will require even higher-quality devulcanized materials. To address this issue, we are developing a chemical devulcanization technology that uses a devulcanization reagent that reacts readily with sulfur to cleave only crosslinked portions with high efficiency and selectivity. Here, we report on the structural design of the devulcanization reagent and the reaction concept.

1. はじめに

サーキュラーエコノミー実現に向けて、ゴムにおいても循環型リサイクルへのシフトが求められている。自動車業界を含め、鉄やプラスチックなどの資源循環が進む一方、ゴム製品はリサイクルが難しく、ほとんどが焼却処分（熱利用）されているのが実状である（図-1）¹⁾。豊田合成は環境意識が高まり始めた1990年代、後述する「脱硫再生技術」を独自に開発し、工程内で発生するゴム廃材のリサイクルを実現している。また2024年には、2本目のゴムリサイクル工程を稼働し、生産能力が従来の2倍となる年間1,200トンとなった。新ラインでは、技術改良によりリサイクルしたゴムの品質も向上したことで、数パーセントだった新材への配合割合を、20パーセントま

で引き上げ可能となり、森町工場で製造するオープニングトリムウェザーストリップのほぼ全ての廃材をリサイクルできるようになった。さらなるリサイクルの拡大として、廃材と同種の合成ゴム（EPDM）を用いた他社製品や、天然ゴム領域などへの展開を検討している（図-2）。



図-1 主な自動車用材料のリサイクル実状

*1 第1材料技術部 FC・WS 材料開発室

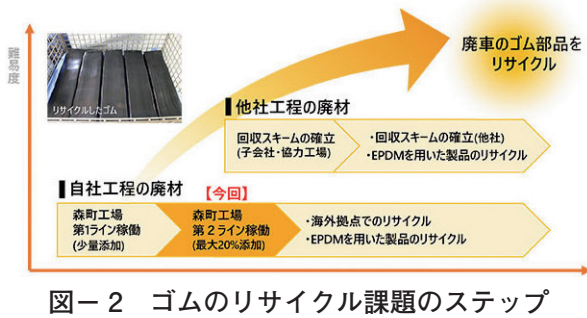


図-2 ゴムのリサイクル課題のステップ

を注入し、脱硫過程で生じた臭気成分を水に溶解させる。さらに真空バ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。

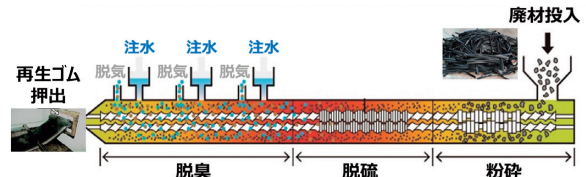


図-4 二軸押出機による脱硫技術概略図

2. 背景

2-1. 架橋ゴムのリサイクル技術

架橋ゴムの一般的な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・加圧処理がある。図-3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有する点、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²⁾。

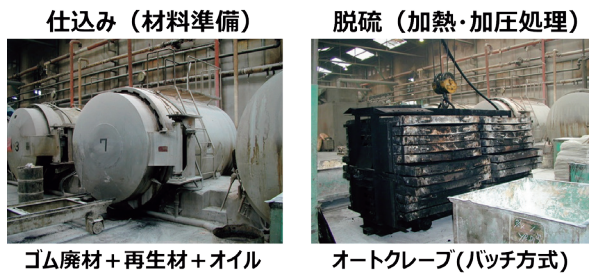


図-3 パン法の概略図

豊田合成では、この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³⁾。本手法は二軸押出機のスクリュウ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に分解することをコンセプトとしている。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

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。

2-2. 今後の狙い

前述のように、さらにゴムリサイクルを拡大していくにあたり、他社廃材、廃車ゴム部品はそもそもの素性が不明瞭な場合が多く、再生ゴムの品質もバラツキが大きくなると予想される。また天然ゴムは素材としての耐熱性がEPDMよりも低く、脱硫条件の良品範囲が狭いことが想定される。以上のことから、リサイクル領域拡大を目指すほどゴム再生の難易度は高くなるため、再生技術に関してもさらなる高品位化が求められている。

3. 本開発の考え方

以上を背景として我々は、高品位化の手段として、化学反応によって架橋結合を選択的に切断する「ケミカル脱硫」を考えた⁴⁾。具体的には硫黄原子とリン原子の親和性が高く、反応例も報告されていることから⁵⁾、脱硫試薬として有機リン化合物を用いることとした。図-5に、脱硫反応のコンセプトを示す。有機リン化合物が硫黄原子と反応し、硫黄架橋が切断されることで脱硫が進行する。このとき有機リン化合物は、ゴム主鎖とは反応せず、硫黄架橋のみと反応するため、主鎖骨格を維持した高品位な再生ゴムを得ることを狙った。

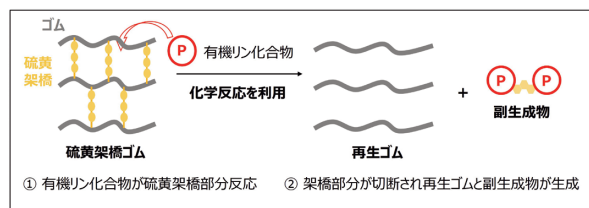


図-5 ケミカル脱硫の考え方

そこで基礎検証として、EPDM ゴムと天然ゴムの二つのゴム種を用いて下記の二点を取り組んだ。

- 1) 脱硫効果の高い有機リン化合物の構造の選定探索 (EPDM ゴム)
- 2) ジエン系ゴムへの展開と選択的架橋切断による脱硫進行の検討 (天然ゴム)

4. 実験結果と考察

4-1. 脱硫効果の高い有機リン化合物の構造の選定探索 (EPDM ゴム)

4-1-1. 実験方法

評価用サンプルとしては、標準配合 (参考: JIS K 6395) からカーボンブラックを除いた硫黄架橋 EPDM を準備した。実験では、粉碎した硫黄架橋 EPDM 1 g に対して、有機リン化合物を所定量添加し、溶媒 (1, 2-dichlorobenzene) とともに試験管に入れ、150℃で6時間加熱攪拌した。所定の反応時間経過後、ゴムを試験管から取り出し、エタノールで洗浄後、吸引ろ過により回収した。回収したゴムに対してトルエン膨潤試験を実施し、膨潤率から硫黄架橋密度を算出することで、脱硫反応の進行を評価した。

4-1-2. 実験結果と考察

はじめに、有機リン化合物の構造検討の結果を示す (図-6)。先行研究で利用例³⁾のある有機リン化合物 P-1 を用いて実験したところ、反応前よりゴムの架橋密度が約 48% 減少しており、架橋切断反応によって脱硫が進行したと考えられた。次に、新たに選定した P-2 を用いて検証したところ、架橋密度が約 83% 減少しており P-1 よりも脱硫が進行していることが確認された。この理由として、P-1 に比べて P-2 の方が反応しやすい構造をとることができ、リンが硫黄へ求核攻撃し架橋切断が進行したと考えられる。

これらの結果から、有機リン化合物の骨格として第二級ホスフィンオキシドのときに、脱硫効果が高いことが検証できた。

続いて有機リン化合物の骨格を第二級ホスフィンオキシドに固定し、置換基の効果について確認した (図-7)。電子供与基を有する P-2a を使用したとき、P-2 よりも脱硫が進んでいた。一方で、電子吸引基を有する P-2b のときは、P-2 よりも脱硫が進んでいなかった。また P-2c の時が P-2 よりも、これは置換基が嵩高く、リン原子が硫黄原子に攻撃しにくかったためと推定している。

以上の結果より、第二級ホスフィンオキシドの

置換基の電子的要因や構造的要因が、脱硫効果に影響あることが確認できた。

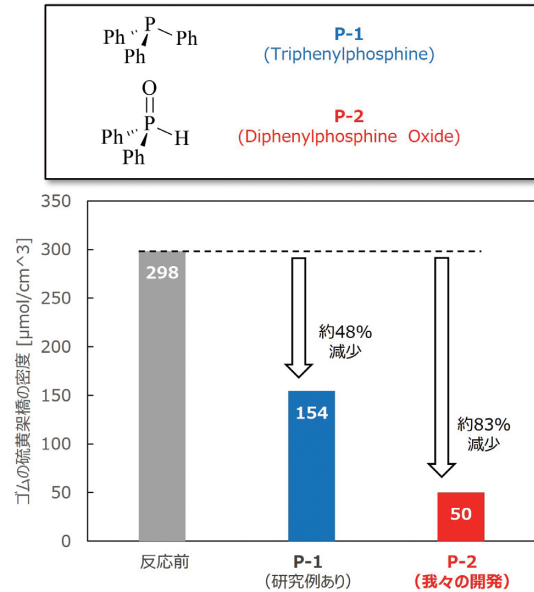


図-6 有機リン化合物の構造検討

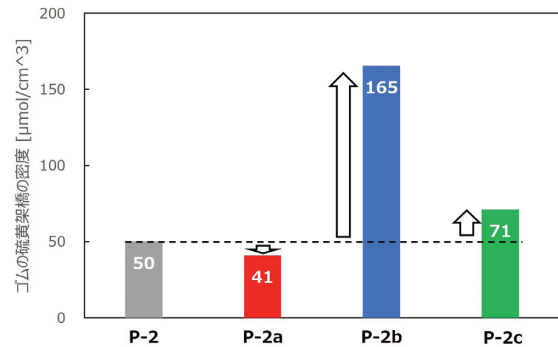
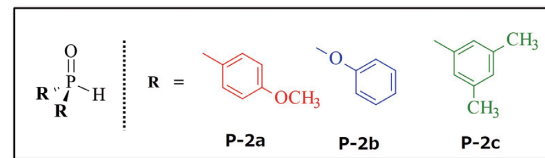


図-7 置換基の検討

ここで、第二級ホスフィンオキシドによる脱硫メカニズムについて、現在想定しているスキームを図-8に示す。ここでは有機リン化合物として、P-2を例に挙げている。脱硫試薬を使用した例として比較的報告例のあるラジカル反応機構⁶⁾ではなく、本反応では求核反応機構によって硫黄架橋切断が進行し脱硫が進行していると想定している。

まず、系中でP-2が異性化し、リン原子の価数が5価から3価へと変化する。次に3価となったリン原子上の孤立電子対が硫黄架橋の硫黄原子を攻撃することで硫黄架橋が切断される。水素原子の移動を経て化合物5, 6が生成し、硫黄架橋の切断が完了すると考えられる。その後、化合物

6に残存する硫黄架橋に有機リン化合物が反応することを繰り返すことで、脱硫反応が進行していくと推定している。

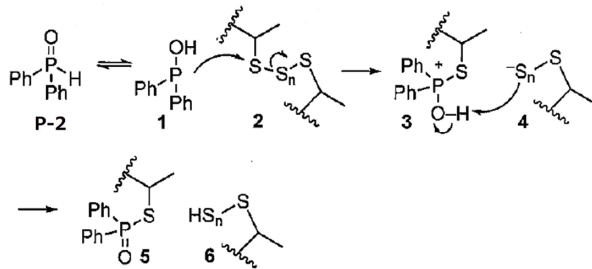


図-8 想定している脱硫反応のメカニズム

4-2. ジエン系ゴムへの展開と選択的架橋切断による脱硫進行の検討 (天然ゴム)

4-2-1. 実験方法

使用サンプルとしては、標準配合 (JIS K 6352) の天然ゴムを用いた。

実験では、0.5 cm片に切断した天然ゴム 1 g に対して、P-2を過剰量添加し反応場を形成させ、試験管中で加熱攪拌させることで脱硫処理した。反応終了後、ゴムを取り出し吸引ろ過して回収した。回収したゴムは、再生ゴムとしてトルエン膨潤試験によって架橋密度を算出し、脱硫進行の評価をした。

4-2-2. 実験結果と考察

天然ゴムを110℃で6時間脱硫処理したところ、反応後のゴムの架橋密度が減少していることが確認された (図-9)。この結果から、EPDMと同様に天然ゴムにおいても有機リン化合物による脱硫が有効であることが確認された。

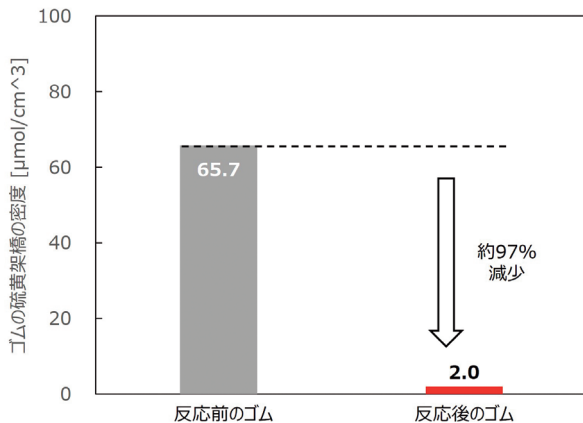


図-9 天然ゴムでの検討結果

続いて、硫黄架橋のみを切断する選択的脱硫の進行について検討した。経時変化で脱硫処理した反応後のゴムのゾル分率と重量平均分子量 Mwの結果を図-10に示す。図のようにゾル分率が増加するとともに分子量 Mw が大きくなる傾向

が確認された、これは架橋切断が進行して脱硫が進行するとともに、長いゴム主鎖がゾル分に抽出されたため分子量 Mwが増加したものと考えられる。この結果から、主鎖骨格を維持したまま、硫黄架橋のみが選択的に切断されて脱硫が進行していることが示唆された。以上より、ケミカル脱硫は、せん断脱硫と比較して高品位な脱硫方法であることが考えられる。

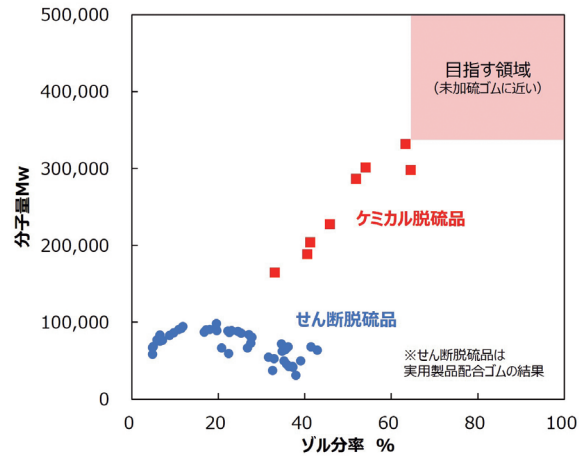


図-10 脱硫後ゴムのゾル分率と分子量の結果

5. まとめ

本論文では、有機リン化合物によるケミカル脱硫の検証を行った。有機リン化合物の最適構造を探索したところ、第二級ホスフィンオキsidを用いたときに脱硫効果が高いことを見出した。また、ジエン系ゴムである天然ゴムでも脱硫の進行が確認でき、様々なゴム種への適用が期待できる。ゾル分率が高くなるにつれて分子量が大きくなっている結果から、ゴム主鎖は保たれたまま、硫黄架橋のみが選択的に切断され脱硫が進行していることが示唆される。最後に、本技術は、我々の狙うマテリアルリサイクル拡大に貢献するための基礎技術となると考えている。将来的には、前述の二軸押出機によるせん断脱硫と組み合わせ、品質の高い再生ゴムの製造を目指す。以上のような取り組みで、業界全体の環境負荷の低減に貢献していきたいと考えている。

謝辞

本成果は、岐阜大学村井特任教授との共同研究ならびに、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) の助成事業の結果得られたものです。ご支援・ご協力をいただきましたこと感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 豊田合成株式会社ニュースリリース, “ゴムリサイクル工程の生産能力を強化”, 2024/10/18
- 2) 福田政仁, 豊田合成技報, Vol.52 (2010)
- 3) 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)
- 4) 1. 青達也, 瀬尾明繁, 村井利昭, 日本ゴム協会 2024 年年次大会, 若手口頭発表, D-6 (2024)
2. 青達也 人とくるまのテクノロジー展 2025Nagoya 中部支部研究発表会 (2025)
3. 豊田合成株式会社 再生ゴム活用量を拡大 30 年度に 1200 トン目指す 岐阜大と新技術共同開発. 中部経済新聞. 2025-09-05, 中部経済新聞電子版, https://www.chukei-news.co.jp/news/2025/09/05/OK0002509050101_01/ (参照 2025-09-19)
- 5) Yajie Fu et al., *Molecules* 2025, 30, 2097.
- 6) 1. Noel, J.-N et al., *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2022, 10, 159.
2. Ghoral, S. et al., *Mater. Today Commun.* 2023, 35, 106065.

著者



青 達也



瀬尾明繁