

資 料

架橋ゴムリサイクル技術 工業化の現状

Industrial Application Status of Rubber Recycle Technology

福田 政 仁 *

1. はじめに

昨今、自動車産業を取り巻く環境が大きく変化している。産業構造という点では、自動車メーカーの世界的な合併・提携により、一層のグローバル化が進むと共に、その競争市場も先進国から中国・インドなどのBRICsへと移行してきている。

地球環境維持、温暖化防止の観点では、二酸化炭素発生量を低減するため低燃費化技術、バイオ燃料などの新燃料対応が求められる一方で、持続可能（サステイナブル）な循環型社会構築のため、新たな廃棄物処理方法、リサイクル技術が必要とされる。

自動車業界全体では、表 - 1 に示すように、2000年に施行された欧州ELV規制以降、日本国内でも2003年から自動車リサイクル法が施行され、規制対応の具体的な取り組みが進んでいる。

実際の廃車処理は、図 - 1 に示すように、回収された使用済み車両から、まず、エンジン、トランスミッション、タイヤなどを取り外し、部品として再利用される。その後、プレス・粉砕され、鉄などの金属類が選別・再利用され、残りの樹脂、繊維、ゴムなどがシュレッダーダストとして埋立て処理される。

一方、高分子関連の自動車部品専門メーカーとして、ゴム、樹脂材料を多量に使用している当社では、経営理念として「社会との共生」「環境との調和」を掲げている。

これを実践すべく、'90年初頭から「人と地球にナイスリー（つukらない・すてない・まかせな

い）」をスローガンに掲げ、第2次環境取り組みプランの行動指針を「高分子の専門メーカーとして環境に配慮した技術・製品開発を推進」と定めた。その具体的な行動として、工程内廃棄物の低減を目指した技術開発を推進し、マテリアルリサイクル技術を確立、適用を拡大した結果、'05年に埋立て廃棄物「ゼロ」化を達成した。

当社製品である工業用ゴム製品や自動車用タイヤなどの架橋ゴムは、成形後も粉砕、熔融、再成形ができる熱可塑性の樹脂と異なり、その特徴であるゴム弾性を発揮する三次元網目構造をもつため、一般的に材料としてのリサイクル・再利用が困難とされてきた。

廃タイヤなどのゴム廃棄物は、その半数以上が燃焼による熱エネルギーとして利用され、更正タイヤ・ゴム粉・再生ゴムなどでリサイクルされるものは全体の約15%である。その内、再生ゴム・ゴム粉のように、材料としてリサイクルされる量は、全体の廃棄量の10%以下である。

当社ではこの現状を鑑み、(株)豊田中央研究所殿、トヨタ自動車(株)殿との協業により、汎用二軸押出機を応用した新たな架橋ゴムの脱硫再生技術を開発し、社内ゴム廃棄物のリサイクルに適用した。

得られた再生ゴムは、'97年から当社製品である自動車用シール部品の新車部品に採用され、これまで10年以上の間、適用を拡大してきた。

その成果が社会的にも認められ、'06年には中部科学技術センター顕彰・振興賞を、'09年にはGSC賞を受賞している。

*Masahito Fukuta ボディシーリング事業部 技術部 材料開発室

2. 新規架橋ゴム再生技術について

2-1. 従来のマテリアルリサイクル技術

前述のように現状、廃タイヤ全体の約9%が再生ゴム・ゴム粉としてリサイクルされている。

「ゴム粉」とは、廃ゴムを0.3~0.5mm程度の大きさに粉砕したものであるが、ゴムの網目構造を残して微粉化するため、材料特性に影響のない添加量で、増量材とされることが一般的である。また、チップ状に粗粉砕した状態で、弾性舗装の原料に用いられることもある。

図-2に一般的な脱硫再生方法であるパン法について示す。パン法は、粗粉砕した廃ゴムに再生剤とオイルを添加し、圧力容器内で約200℃の水蒸気により加熱するバッチ式の処理であり、約5時間の加熱処理の後、更にオープンロールによる精練工程、未潰れ・未脱硫塊などの異物除去のため、ストレーナー処理などが必要となる。

この方法では、長時間の加熱・加圧条件下で再生処理することにより、ゴムの架橋結合点だけでなく、ゴム主鎖分子の切断も同時に生じることでゴムの流動性を回復させるため、得られる再生ゴムの品質は大幅に低下する。

また、熟練を要し、労働負荷が高く、不安全なロール作業が必要であること、再生剤の添加による再生ゴム独特の臭気を発すること、処理に長時間を要し生産性が劣ることなど、工業的に優れた方法とは言い難い。

このような理由により適用用途が限定されており、より高品質なゴムが求められる近年では、その使用量は減少の一途をたどってきた。

近年、①マイクロ波や超音波を照射し、そのエネルギーを架橋結合点に集中させ、架橋点を選択的に切断する方法、②好硫黄性の微生物による硫黄架橋結合点に対する分解作用を利用する方法、③特定の化学薬品を用いて架橋結合点を選択的に切断する手法などが提案、研究されている。

しかし、架橋結合点に均一なエネルギー照射が困難であること、分解に長時間を要すること、特殊な微生物による環境への悪影響、使用した薬品の分離、薬品の適切な後処理が必要など、工業的な普及に向けての課題は大きく、上記以外の新たな架橋ゴムの脱硫再生技術の開発が期待されていた。

表-1 自動車リサイクルに関する規制動向

	'00	'01	'02	'03	'04	'05	'06	'07	'15
欧州									ELV無償引き取り
ELV指令	発効★							可能率95%認証要件化	
日本									RC率 95%
自動車RC法	骨子決定★(★)			施行					ASR引き取り義務
(業界自主目標)									95%
RCイニシアティブ			可能率90%						鉛 1/3

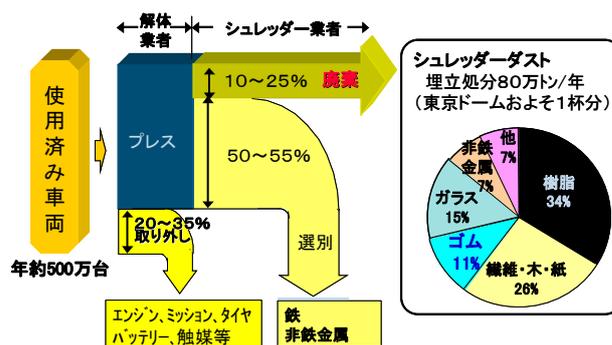


図-1 使用済み車両のリサイクル

架橋ゴム廃材+再生剤+オイル オートクレーブ(バッチ方式)



仕込み

水蒸気による加熱・加圧処理(処理時間:5h以上)

図-2 パン法によるゴム再生工程

表-2 架橋ゴムの分子間結合エネルギー

結合種 Bonding type	結合エネルギー Bonding Energy (kJ/mol)
C-C	370
C-S	310
S-S	270

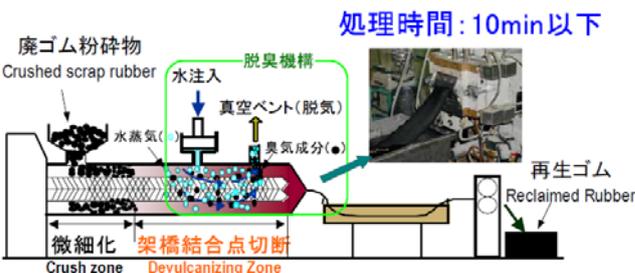


図-3 新規架橋ゴム再生設備の概要

2-2. 新規架橋ゴムの脱硫再生技術の開発

新規技術開発にあたっては、

- ① バッチ方式ではなく連続方式で経済的・生産性に優れること
- ② 新ゴムとほぼ同等の特性を有し特異な臭気を発しないこと
- ③ 従来法に比べ作業者の安全・労働負荷が大幅に改善できること

を目標とし、(株)豊田中央研究所殿が基礎技術開発を、当社が再生ゴムの量産化及び得られた再生ゴムの製品適用を、トヨタ自動車(株)殿が車両搭載までの評価をそれぞれ分担した。

架橋ゴム中には、主に、①ゴム分子（主鎖ポリマー）を形成するC-C結合、②加硫により生成する架橋結合（硫黄加硫の場合はC-S結合、S-S結合）が存在する。

それぞれの化学結合エネルギーは、表-2に示すように主鎖を形成するC-C結合に比べ、架橋結合点を形成しているC-S結合及びS-S結合の結合エネルギーが小さいことに着目し、架橋結合だけを切断する適切なエネルギーを付与し選択的に架橋点を切断する技術に着想した。

架橋点切断に適切なエネルギーを与える手段として高速回転型汎用二軸押出機をゴム再生の連続反応場として活用し、熱・剪断力・圧力・滞留時間を最適化するため、設備面では押出機仕様・スクリー形状などを、条件面ではスクリー回転数・シリンダ温度・材料投入量などを最適化してきた。

開発工程を図-3に示す。まず、予め粗粉碎した廃ゴムを、適切な温度に設定された押出機に投入する。投入されたゴム粉は、押出機の微細化ゾーンで更に微粉化され、圧縮過程を経て擬似熔融状態となり、そのまま高温下で剪断エネルギーを与え続けることにより、硫黄架橋点の開裂反応が起こる。

この時の温度・剪断条件を最適に保つことで、ゴム分子主鎖の切断を起こすことなく硫黄架橋点のみを選択的に切断し、図-4に示すように、若干柔軟性を失うが、初期のゴム特性とほぼ同等の力学特性を得ることができた。

更に開発技術では、反応中に水を強制注入し、脱硫過程で発生する臭気成分を水に溶解させ、真空バントより強制脱気させることで、再生ゴム特有の臭気を同時に除去することも可能にした。

図-5に示す臭気分析でも、水蒸気脱臭処理後(b)は、未処理(a)に比べ大幅に臭気成分が減少しており、新材(c)同等とすることができた。

2-3. 開発技術の工業化

基本技術の確立後、量産規模の再生工程の確立及び得られた再生ゴムの利用方法を検討した。

図-6に示すように、実際の再生ゴム製造工程では、材料投入から完成した再生ゴムの裁断工程までを自動化しており、従来のパン法に比べて、省人化・省スペース化を達成している。

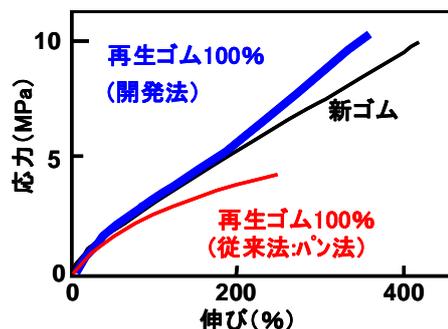


図-4 再生ゴムの応力—ひずみ線図

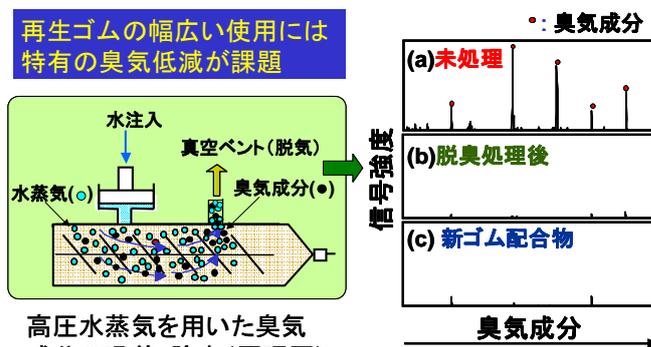


図-5 水蒸気拡散脱臭機構による臭気分析

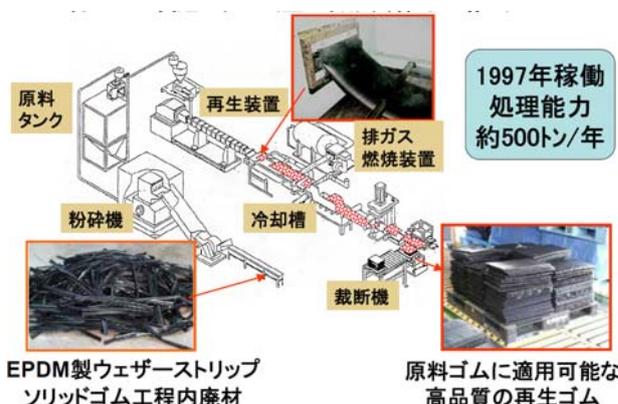


図-6 再生ゴム製造工程（森町工場内）

また、自動化連続工程により、材料投入及び再生ゴムの箱詰め作業を1名配置するのみであり、従来パン法では不可避であった危険を伴う精錬工程の人手作業が排除され、労働者の安全性も大幅に向上し、作業負荷も軽減されている。

さらに、再生処理時間は従来パン法の5時間以上に対して、本技術では10分以下に短縮され、再生ゴムの生産性は飛躍的に向上した。

当社では、社内工程廃材の再生処理向けに年間500トンの処理能力を有する1号機、スポンジ廃材用の2号機（処理能力：年間300トン）、ゴムとTPO複合素材用の3号機（同600トン）を順次導入している。

2-4. 開発技術のライフサイクルアセスメント

従来パン法との比較から、開発再生技術は品質・生産性などに優れた技術と考えている。

図-7に示すように、材料製造に関わる消費エネルギーを見積もると、新ゴム配合物の調整・製造に関わるエネルギー消費は、石油資源から出発して40kWh/kg以上が必要となるが、開発技術により廃ゴムから再生ゴムを製造する際のエネルギー消費は約15kWh/kgであり、新ゴム配合物のおよそ1/3のエネルギーで製品成型に用いるゴム材料を得ることができる。

また、図-8の4軸法によるライフサイクルアセスメント結果からも、パン法で必要とされる再生材・オイルなどのバージン資源を必要としないほか、一般的な環境負荷低減、及びエネルギー消費削減の指標でも、従来パン法からの改善が認められる。

3. 開発技術の応用展開

3-1. 連続脱硫～樹脂ブレンド～動的架橋技術

再生ゴムの付加価値を更に高めるため、開発技術を応用し、同一の押出機で連続的にオレフィン系熱可塑性エラストマー（TPV）を製造する技術へと発展させた。

熱可塑性エラストマーはリサイクル性に優れ、成型後も再加熱により流動化するため、繰り返し使用が容易な材料であり、自動車部品への適用が進んでいる。

今回目標とする熱可塑性エラストマーはポリプロピレン樹脂を海相に、再生ゴムを再架橋したEPDMを島相とする構成を狙った。

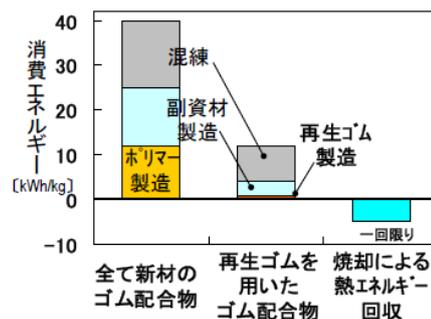


図-7 ゴム材料製造に関わる消費エネルギー

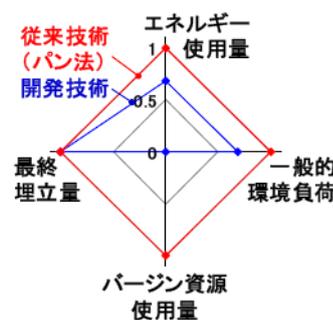


図-8 ライフサイクルアセスメント：4軸法

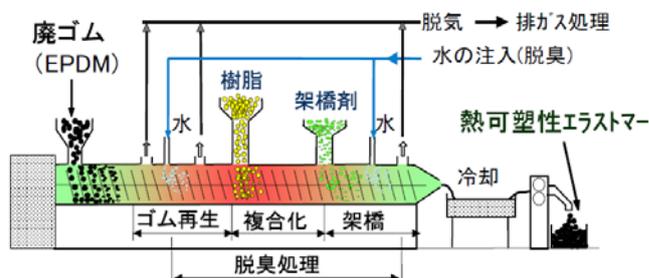


図-9 連続脱硫～樹脂ブレンド～動的架橋技術

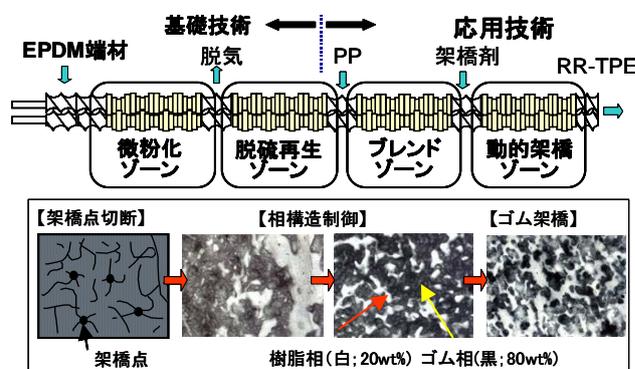


図-10 連続脱硫ゾーン毎の相反転状況観察

ゴム再生—TPV連続製造技術では、ゴム再生に連続して樹脂との複合化、動的架橋を行うため、ゴム再生用の二軸押出機を更に延長した。

図 - 9に示すように、スクリューを①廃ゴムを再生するゴム再生ゾーン、②投入されたポリプロピレン樹脂を溶融させ、再生ゴムと均一に混合する複合化ゾーン、さらに、③架橋剤を投入・混合し、樹脂中に粒子状に分散した再生ゴム成分を動的架橋させる架橋ゾーンに区分し、副資材投入箇所・スクリュー形状などの押出機仕様を最適設計した。

特にスクリュー形状は、各ゾーンの機能に適した温度・剪断力で、材料を必要な時間滞留させ、適切な海島構造を得るためにも、最も重要なパラメータの1つである。その結果、図 - 10に示すように、再生ゴムとPP樹脂が相反転し、目標とした相構造を得られた。

3-2. スポンジ素材の脱硫

次に、適用拡大の一環として、自動車用シール部品に多用されるスポンジゴム素材の再生条件確立を目指した。

スポンジゴム素材は気泡を含むセル構造をしているために、圧縮力を付与すると容易に変形し、押出機内を隙間なく充填させることが困難であった。そのため、必要な剪断エネルギーを付与することが困難であり、微細化が不十分な個所が未脱硫塊として残留し、再生ゴムの外観品質を低下させた。

これを改善するために、微細化ゾーン及びそれに続く圧縮ゾーンのスクリュー設計に特に留意し、圧縮ゾーンに脱気機構を追加するなどの改良を加えた。

4. 開発技術の将来展望

4-1. 廃タイヤの再生リサイクル

図 - 11に示すように、国内の廃タイヤ発生量は年間100万トン弱であり、その60%以上が焼却処理され、熱エネルギーとして利用されている。

先述のとおり、一部パン法により再生されていたが、ロールによる精錬を中心とした労働集約的な方法であるため、廃タイヤ全体の約4%しかマテリアルリサイクルとして実用化されていなかった。

日本国内における新ゴム需要は、天然ゴム・合

成ゴム併せて約200万トンに達する。仮に、廃ゴム全てを再生すると、新ゴム需要の約50%に相当し、新ゴム需要の大幅低減が可能になる。

廃タイヤリサイクルの実用性検証のため、開発技術を用いて使用済み廃タイヤを再生処理し、タイヤトレッド部に再生ゴムを添加した大型トラック用タイヤを試作した。

図 - 12に示すように、新ゴムのみを使用して製作した標準タイヤと、本技術による再生ゴムを10wt%添加した試作タイヤとを、大型トラックに左右交互に同時に装着し走行実験を行った。

トレッド深さにより両者の摩耗性を比較した結果、20万km走行時点でも顕著な差は見られなかった。

再生ゴムの添加量は、信頼性を確認し適正量に設定する必要はあるが、開発技術による再生ゴムが実用に値することが検証できたと言える。

この実証実験の成果として、タイヤメーカーをはじめ、国内数社への技術ライセンスが実現した。

現時点では、ライセンス先企業でも脱硫再生工程が稼動しており、それぞれ5年以上の生産実績を有し、その処理能力は年間2000トンに達する。

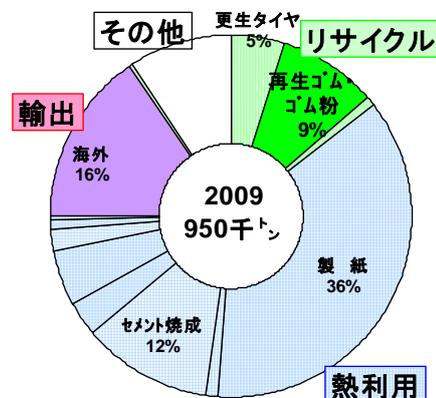


図 - 11 タイヤの処理方法内訳

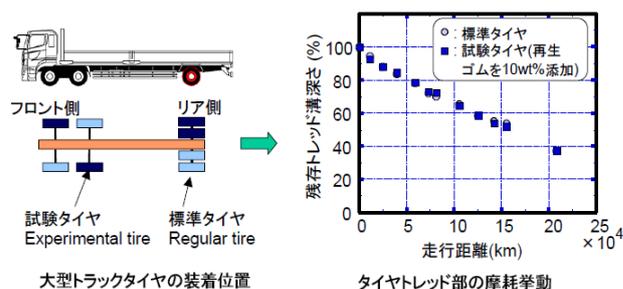


図 - 12 廃タイヤリサイクルの実証実験

4-2. 廃車回収ゴム部品の再生リサイクル

技術開発段階では、基本技術確立のため、材料種が特定できる状態、すなわちゴム種ごとに最適な再生条件を探索した。

一方、実際の廃車回収ゴム部品は、その部品の用途に応じてゴム材料の種類が多岐にわたるため、多種多様のゴムが混在することになる。

これまでの検討で、異種材が混合した場合には、脱硫度の変化、異臭の発生、未脱硫分による外観不良などの課題が抽出されている。

廃車回収ゴムを再利用するためには、廃ゴムを分離することなく再生処理できる設備設計・条件設定を見出すか、あるいは、再生しても不具合の出ないレベルまでに回収ゴムを分別するシステムを確立するかが、今後の課題となるであろう。

5. まとめ

今回紹介した新規「架橋ゴムのマテリアルリサイクル技術」は、一般的な廃ゴム再生方法（パン法）で必要となる再生反応を促す化学薬品、添加剤等を加える必要がない。また、実用上問題となる再生ゴム特有の臭気をゴム再生と同時に除去する機能を具備しており、再生処理に伴う物性低下も少なく、従来パン法に比べ高品質な再生ゴムを製造できると考えている。

更に、連続処理によりごく短時間で再生可能であるため生産性が高い。再生ゴム製造エネルギーは新ゴム製造の10%未満であり、そのうえ、再生ゴムでの代替により新規原材料の必要量を低減できれば、CO₂排出量低減が期待できる。

工業的には、ほぼ無人での操業が可能であり、3K職場となりがちなゴム製造現場の作業環境・安全面・労働負荷を大幅に改善でき、作業者の負担軽減につながっている。

一方、開発技術を応用し、より付加価値の高い熱可塑性エラストマーの製造も可能にしており、現時点では究極の架橋ゴムのマテリアルリサイクル技術と考えている。

廃タイヤによる実証実験を経て、ゴム業界において今後の資源枯渇に対応した循環型生産活動に貢献できる技術として、社内での実用化に加え、積極的に技術ライセンスを実施し、幅広く展開されるよう努めている。

実用化／量産化という点で、1997年より社内廃

材リサイクルに適用が開始されてから既に10年以上の実績があり、現在も適用範囲を拡大中である。

冒頭に述べたが、革新的な新規リサイクル技術を工業化し、長期にわたる実績を評価され、昨今数々の受賞に至った。

携帯電話やパソコンなどはその内部に貴金属を含むことから、『都市鉱脈』と呼ばれる。これに倣って、『石油枯渇／脱石油』に対して、一度採取した石油資源を繰返し活用できるという点で、本技術は『都市油田』と呼びうる技術であり、廃棄物の有効活用及びエネルギー消費削減の観点で地球環境問題を踏まえた資源循環型社会の構築に資する技術と考えている。

6. ゴム産業における今後の課題

従来までのゴム産業では、その製品の最終処理状態を考慮した産業構造とは言い難い。持続可能な社会実現のためには、図-13に示すように開発・生産・使用・廃棄処理を一環で考える必要がある。

すなわち、開発領域では、リサイクル性に優れた材料を選定し、取り外し・選別のしやすい製品設計を心がけるべきであり、その上で、生産工程においては、投入した材料を有効に使いきり、止むを得ず発生した廃棄物の再資源化を検討していく必要がある。

製品の使用者は、廃棄後の処理方法を認識し、定められた分別方法で処理する意識をもつべきであり、そのためには、官民一体となった仕組み作りが重要と考える。

さらに、材料開発・製品開発においては、図-14に示すインバース・マニユファクチャリングの基本コンセプトを考慮することが望ましい。

インバース・マニユファクチャリングの考え方は、リサイクルが唯一の循環経路とするのではなく、製品ライフサイクル全体を見たときに、一度採取した天然資源を、材料から使用、分解・再生までのライフサイクルループ中でリサイクルするべきか、あるいは、他の製品の材料にリユースするべきか、最も合理的な循環経路を決定する自由度を持たせるものである。

基本的には同一のライフサイクルループで循環できるよう、より高度なリサイクル技術開発を目指す一方で、最終工程の分解・再生で品質低下す

る場合などは、下位ループの材料として、異なるライフサイクルで活用できるように、一旦採取した天然資源を、無駄なく有効に利用する循環型社会の構築が必要である。

最後に、ゴム材料は物質間を繋ぐ貴重な材料であり、有効に使い切るためには原材料メーカー、加工メーカー、ユーザー、最終処理業者などが協業した活動が、地球環境保全のために必要である。

謝辞：

一連の研究を進めるにあたり、トヨタ自動車株式会社殿、株式会社豊田中央研究所殿をはじめ、多くの方々からご指導、ご協力を頂き、ここに感謝の意を表します。

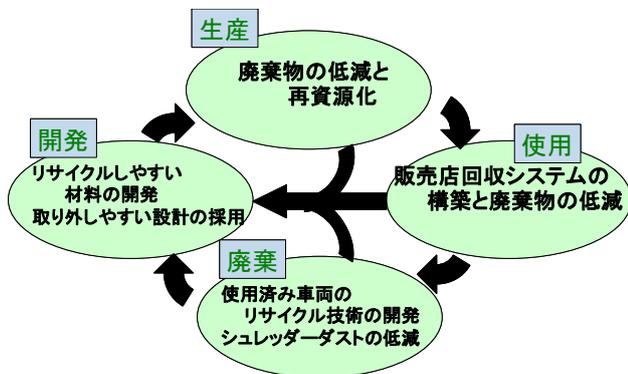


図 - 13 リサイクル取り組みの考え方

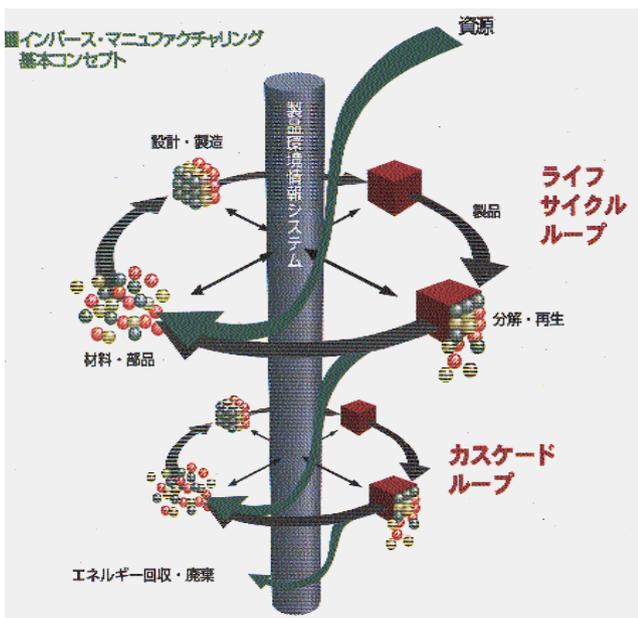


図 - 14 インバース・マニュファクチャリング

<参考文献>

- 1) 新脱硫技術の提出, 日本ゴム協会誌, **72(1)**, 43(1999)
- 2) EPDMにおける脱硫反応処理条件と再加硫ゴム特性, 日本ゴム協会誌, **72(1)**, 50(1999)
- 3) EPDMにおける脱硫反応過程の解析, 日本ゴム協会誌, **72(5)**, 278(1999)
- 4) EPDMにおける脱硫反応メカニズム, 日本ゴム協会誌, **72(5)**, 283(1999)
- 5) 廃タイヤの脱硫反応条件と再加硫ゴム物性, 日本ゴム協会誌, **72(7)**, 429(1999)
- 6) 再生ゴムをブレンドしたポリプロピレン樹脂の相構造と力学特性, 日本ゴム協会誌, **73(7)**, 138 (2000)
- 7) 新規ゴム再生とその応用, プラスチック成形加工学会 第14回秋季大会 成形加工シンポジア 06 講演要旨集 F108 P225(2006)
- 8) ゴム端材を原料とする熱可塑性エラストマーの開発, 第16回エラストマー討論会 講演要旨集 A12 P6
- 9) 架橋ゴムリサイクル技術 工業化の現状, 第59回 高分子討論会, フォーラムセッション予稿集

<受賞歴>

- 1) 日本ゴム協会論文賞(2000)
せん断流動場反応制御技術によるゴムの連続再生 (第1報～第6報)
- 2) 中部科学技術センター顕彰・振興賞(2006)
架橋ゴムの高品位マテリアルリサイクル技術の開発
- 3) 第8回GSC賞(2009)
架橋ゴムの高品位マテリアルリサイクル技術の開発