

FFKMリサイクル技術開発

1. はじめに

近年、資源の枯渇や環境問題の深刻化が世界的な課題となっており、廃棄物削減や資源の有効活用を目指すサーキュラーエコノミーの概念が注目されている。サーキュラーエコノミーは、従来の「使い捨て型」の直線的な経済モデルから脱却し、資源を循環させることで持続可能な社会を実現することを目指すものである。特に欧州では、欧州連合(EU)が「サーキュラーエコノミー行動計画」を策定し、プラスチックや電子機器、建設資材などのリサイクル率向上や廃棄物削減を推進している。ポリプロピレンなどの熱可塑性樹脂は再溶解によるリサイクルが可能であり、この取り組みにより環境負荷の低減と経済成長の両立が図られている。

一方で、より耐熱性の高い材料のリサイクルは依然として技術的な課題が多い。特に、半導体製造装置や化学プラントなどの過酷な環境下でシール材として広く利用されているふっ素系エラストマーであるパーフロエラストマー(FFKM)は、結合エネルギーの大きい炭素-ふっ素結合(C-F結合)を有し、ふっ素原子が主鎖の炭素-炭素結合(C-C結合)を覆うような化学構造を持つポリマーである(Figure1)。更にFFKMは、架橋反応部位であるキュアサイトモノマー(CSM)に架橋サイトとして一般的にヨウ素(-I)、臭素(-Br)、ニトリル基(-CN)などを有しており、架橋反応を起こすことでFigure2(左図)に示すネットワーク構造を形成する。しかし、架橋構造が形成されることで溶融しなくなるため、熱可塑性樹脂のリサイクルに用いられる手法をFFKMにそのまま適用することは困難である。このためFFKMは廃棄物として埋め立てられることが多いのが現状であり、環境負荷低減のためにはリサイクルを推進することが重要である。また、近年ではPer- and Polyfluoroalkyl Substances: パーフルオロアルキル、及びポリフルオロアルキル化合物(PFAS)に関する環境規制が強化されており、これらの化合物の削減が求められている。PFASは、分解されにくく環境中に蓄積しやすいことから「永遠の化学物質」とも呼ばれ、環境や人体への影響

が懸念されている。FFKMはPFASの一種に該当するため、そのリサイクル技術の確立はPFAS削減の観点からも重要な意義を持つ。更に、経済的にもFFKMは原材料費が数十万円/kgと非常に高価な材料であるため、リサイクルが可能になればコストメリットによる競争力強化が期待出来る。以上の背景から、FFKMのリサイクルは環境負荷低減と経済成長の両立に向けて解決が求められる課題であると言える。

従来のふっ素エラストマーのリサイクル手法として、超臨界流体や亜臨界流体を用いたふっ素ゴム(FKM)の脱架橋法¹⁾や、空気中での加熱処理法²⁾が提案されているが、材料特性の保持が十分でないという課題が残されている。

我々は既報の手法によるリサイクルがFFKMの材料特性低下をもたらす原因の一つとして、これらの処理によりFFKMの化学構造がランダムに破壊されているためではないかと考えた。従ってFigure2(右図)に示すように、ネットワーク構造のうち架橋部位のみを切断して架橋サイトを再生することが出来れば、材料特性の低下がより少ないリサイクル製品を作製することが可能になると考えた。

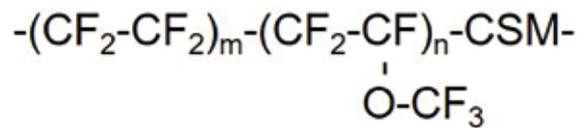


Figure1 FFKM原料ポリマーの化学構造

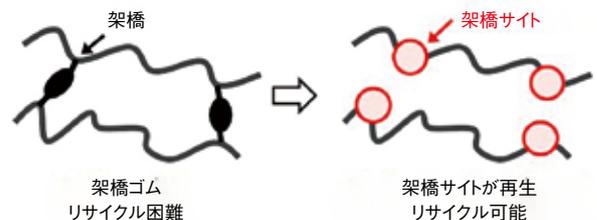


Figure2 架橋後の構造(左)とリサイクル後の構造(右)

本研究では、耐熱用途で使用するFFKMに含まれる架橋構造から原料ポリマーが持つニトリル基へ再生させる技術を構築し、簡便な方法で再利用可能なFFKMを製造する新たな手法を検討した。本報では、提案手法の詳細、実験結果、及びその有効性について述べる。

2. FFKMの再生処理

2-1) 再生材料の準備

一次加硫であるプレス成型を経て、二次加硫されたFFKM成形体を被再生材料として用いた。被再生材料は、ニトリル基を架橋サイトとしているFFKMを選定し、これを不活性ガス雰囲気下で熱処理することで再生を試みた。不活性ガス雰囲気下で熱処理をする前に、あらかじめ対象物を粉砕した。

2-2) 再生処理

FFKM成形体を電気炉に投入し、窒素(N₂)、アルゴン(Ar)、またはヘリウム(He)などの不活性ガス雰囲気下で熱処理を実施した。熱処理条件として、温度は370～380℃、処理時間は1時間、圧力は常圧とした。

2-3) 架橋サイトの再生量評価

再生処理後の試料について、架橋サイトの再生量を評価するため、フーリエ変換赤外分光法(FT-IR)を用いて測定を行った。架橋サイトの再生量は、ニトリル基に対応する吸収ピーク(2230～2290cm⁻¹)の強度を基準として算出した。具体的には、2230～2290cm⁻¹の強度を結んでベースラインとした時の最大強度を、2200～2700cm⁻¹の強度を結んでベースラインとした時の2500cm⁻¹における強度で割った値をニトリル基の含有量とした。

2-4) 再生処理後の重量減少率の測定

再生処理前後の試料の重量を精密天秤で測定し、以下の式を用いて重量減少率(%)を算出した。重量減少率は、再生処理中の分解や損失を評価する指標として用いた。

$$\text{重量減少率}(\%) = (A - B) / A \times 100$$

A: 被再生品の重量
B: 再生品の重量

2-5) 再生処理の結果と考察

FFKM成形体の再生処理結果として、FT-IRで測定した

架橋サイトの含有量、及び再生処理時の重量減少率(%)をTable1に示す。

Table1 架橋サイト含有量と重量減少率結果

		No.1	No.2	No.3	No.4
熱処理雰囲気		N ₂	He	Ar	Air
架橋サイト含有量	被再生品	0.1	0.1	0.1	0.1
	再生品	0.35	0.28	0.36	0.22
重量減少率(%)		0.6	0.5	0.4	2.3

いずれの雰囲気下においても、加熱処理前後で架橋サイトの再生が確認された。特に、不活性ガス雰囲気下での再生処理では、加熱後の重量減少率がそれぞれ0.5%前後に抑えられていた。一方、空気雰囲気下での処理では重量減少率が2.3%と大きく増加する結果となった。また、FT-IRの分析結果では、Figure3で示すように1770cm⁻¹付近にカルボニル基由来の吸収が増加していることが確認された。この結果は、空気中に含まれる酸素が架橋構造や再生後に生成したニトリル基と酸化反応を起こしてカルボン酸(-COOH)を生成したためだと考えられる。更に、2%以上の重量減少が見られたことから、主鎖の切断や酸化反応が進行している可能性も示唆される。一方、不活性ガス雰囲気下では酸素がほとんど含まれないため、酸化反応が抑制され、ニトリル基への再生反応の効率が向上したと考えられる(Figure4)。

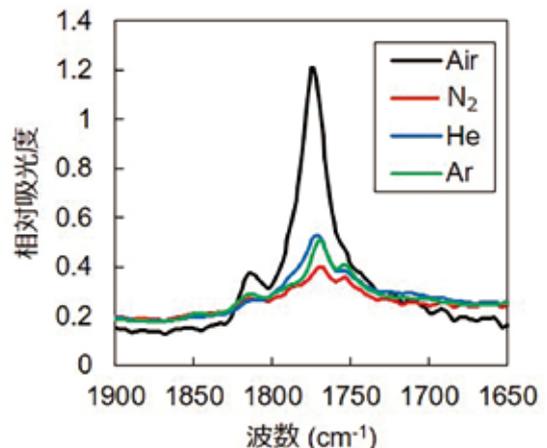


Figure3 FT-IRで測定したカルボン酸のスペクトル

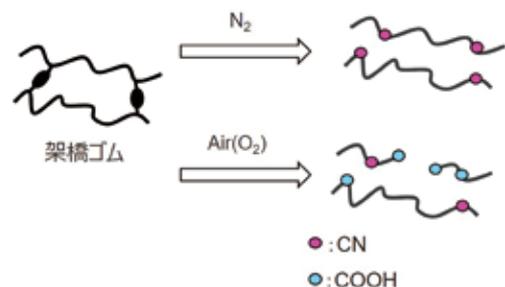


Figure4 N₂とAir中での再生メカニズムのイメージ

2-6) 再生FFKMを用いたOリングサンプルの試作

N₂での不活性ガス雰囲気下で再生したFFKM材料と未架橋FFKMポリマー、及び架橋剤を配合し、オープンロールで混練して再生材コンパウンドを調製した。得られたコンパウンドをOリング形状の金型に充填し、加熱プレス機を用いて一次架橋を行った。その後、オープン内で二次架橋を実施し、Figure5に示す再生配合Oリングを得た。

また、比較用として、空気雰囲気下で処理して得られた再生FFKM材料を用い、不活性ガス雰囲気下で再生したものと同様の手法で試作した配合を調製した。更に、未架橋FFKMポリマーと架橋剤のみを用いたバージン配合も調製した(Table2)。



Figure5 再生品Oリング(右)とバージン品Oリング(左)

Table2 試作配合内容

	再生配合	比較用 再生配合	バージン 配合
未架橋FFKM	60	60	100
N ₂ 雰囲気下 再生FFKM	40		
空気雰囲気下 再生FFKM		40	
架橋剤	0.5	0.5	0.5
計	100.5	100.5	100.5

3. 再生Oリングの性能評価

3-1) 機械的特性

試作したOリングの機械的特性を評価した結果、いずれの再生品においても、バージン配合品と比較して、引張強さと100% Moにおいては若干の低下が確認された。評価結果をTable3に示す。以下のデータは実測値である。

Table3 再生Oリングの機械的特性

	再生配合品	比較配合品	バージン配合品
硬度	51	51	52
引張強さ(MPa)	8.6	8.2	10.4
伸び(%)	187	203	185
100% Mo	2.0	2.0	2.3

試験方法

硬度測定：JIS K 6253-3に準拠(IRHD)

引張試験：JIS K 6251に準拠(サンプルはAS568-214のOリング)

3-2) 圧縮永久ひずみ率

シール材として耐熱性能を評価するため、再生品Oリングの圧縮永久ひずみ(Compression Set, CS)試験を実施した。試験方法はJIS K 6262に準拠して測定した。試験後、Oリングの高さを測定して以下の式に基づいて圧縮永久ひずみ率を算出した(Figure6)。

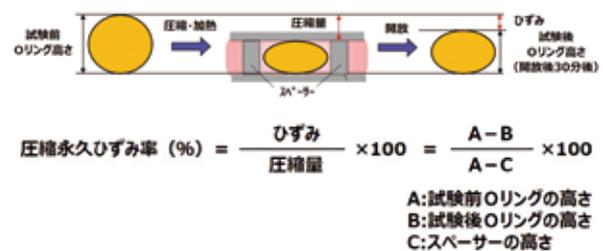


Figure6 圧縮永久ひずみ試験方法、及び算出方法

再生品Oリングの圧縮永久ひずみ試験の結果をFigure7に示す。再生配合、及び比較配合はいずれもバージン品と同等程度の性能を示した。再生配合と比較配合でのCSの差については、不活性ガス中での再生処理によって、ニトリル基の再生効率が向上したためと推測した。

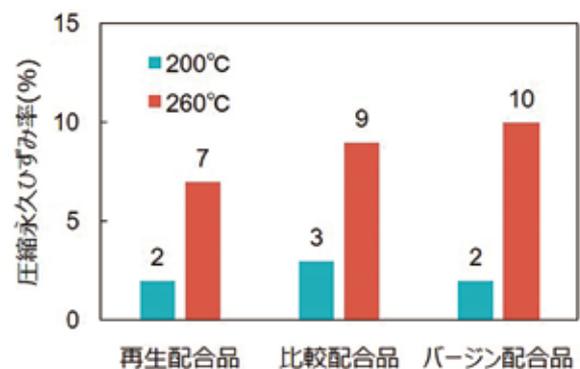


Figure7 圧縮永久ひずみ試験測定結果

3-3) 耐ラジカル性

半導体製造プロセスにおいて、プラズマはエッチング、成膜、クリーニングなどの工程で広く利用されている。プラズマ中では、ガス分子が電子やイオンと衝突することで結合が切断され、化学的に非常に活性の高いラジカルが生成される。このラジカルは高エネルギーかつ高い反応性を有しており、有機材料であるゴムにとって極めて過酷な環境を形成する。その結果、ラジカルがゴムの構成成分と反応し、化学結合の切断を引き起こすことで材料の劣化が進行する。この劣化は体積減少やそれに伴う重量減少として観察されるため、シール材の耐久性を評価する上で重要な指標となる。そのため、今回試作した再生Oリングの耐ラジカル性評価を確認

した。試験前後のOリングの重量を測定し、下記式に従って重量減少率を求めた結果をFigure8に示す。

$$\text{重量減少率(\%)} = (A - B) / A \times 100$$

A: 試験前の重量

B: 試験後の重量

試験条件

プラズマソース: リモートプラズマ

ガス比: $\text{NF}_3 / \text{Ar} = 1/1$

温度: 250°C

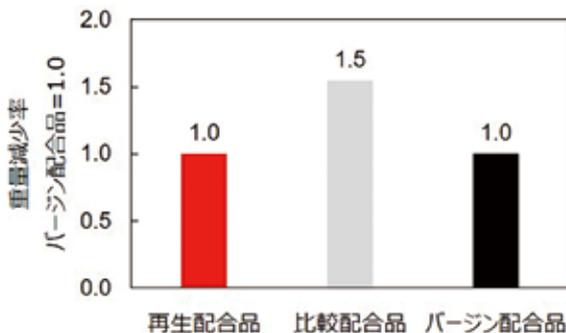


Figure8 ラジカル試験結果

再生配合品はバージン品と同等の性能を示すことが確認された。一方、比較配合品はバージン品と比較して重量減少率が約1.5倍であった。この結果は、空气中で熱処理を行った際に架橋点や主鎖が酸化した箇所を起点としてラジカルによる更なる攻撃を受けたためと考えられる。一方、再生配合品は不活性ガス中で熱処理を施したことで酸化を抑制出来たため、攻撃を受けやすい部位が少なく、優れた耐ラジカル性を示したと推測した。

4. おわりに

本研究では、架橋構造を有するFFKMのリサイクルにおける課題を解決するため、不活性ガス雰囲気下での熱処理を用いた新たな再生手法を提案し、その有効性を検証した。再生処理により、架橋サイトの再生が確認され、重量減少を抑えつつ、再利用可能なFFKM材料を製造することが可能であることを示した。また、再生FFKMを用いて成形したOリングの機械特性、圧縮永久ひずみ率、及び耐ラジカル性を評価した結果、引張強度や100% Moにおいては若干の低下が確認されたが、硬度、伸び、圧縮永久ひずみ率や耐ラジカル性においてはバージン品と同等の性能を示すことが確

認された。

特に、不活性ガス雰囲気下での熱処理は、酸化反応を抑制し、架橋構造の再生効率を向上させることが明らかとなった。この手法により、従来の空气中での処理に比べて再生品の耐久性や耐ラジカル性が大幅に改善され、バージン配合品と同等の性能を示すリサイクルOリングを作製可能であることが示された。

更に、本研究で提案した手法は、FFKMのリサイクルにおける技術的課題を克服し、廃棄物削減や資源の有効活用を促進するだけでなく、サーキュラーエコノミーの実現に向けた重要な一歩になると考えられる。また、近年注目されているPFAS削減の観点からも、本手法は環境負荷の低減に寄与する可能性を示している。本研究の成果が、持続可能な社会の実現に向けた一助となることを期待する。

5. 参考文献

- 1) 特開2007-63334号公報
- 2) 特許第6134293号公報



野口 仁志

高機能シール本部
高機能シール開発部
材料開発チーム



山根 祥吾

国立研究開発法人
産業技術総合研究所
機能化学研究部門
化学材料評価研究グループ



鈴木 康正

国立研究開発法人
産業技術総合研究所
機能化学研究部門
化学材料評価研究グループ



青柳 将

国立研究開発法人
産業技術総合研究所
機能化学研究部門
有機材料診断グループ
グループ長

(現所属)
国立研究開発法人
新エネルギー産業技術開発機構(NEDO)
バイオ・材料部 統括研究員
部素材・プロセスユニット ユニット長



水門 潤治

国立研究開発法人
産業技術総合研究所
機能化学研究部門
研究部門長