再生ゴム工業の發展

Roger A. Hublin

R. Chem. Tech., 1941, **14**, 696

(*Rev. gén. caout.*, 1939, **16**, 301 より翻譯轉載)

津 々 良 繁 譯

再生ゴム工業の發展

初期の5年間に於ける再生ゴム消費量の増加は著しいものがあつた。此の増加は主として生ゴムの果進的な價格騰貴に基づくものであり、亦其れは製品原價の昂騰を抑制せしめんが爲にゴム工業をして各種代用品の使用を漸次増加せしめたことに基づくものである。

他方或る國々では其の經濟活動圏を制限せられてゐる爲めに、合成ゴム製品の使用の増加に伴ひ、生ゴムに代るべき各種の代用品の使用が漸次發達して來た。

再生ゴム製造方法は現に重大な變革を受けた、と云ふよりは將に受けんとしてゐる。最も重要な商業的方法として未だ殘存してゐる典型的なアルカリ法に加ふる新しき方法が完成された、其の中でも最も廣範に用ひられる方法は獨逸に於て發達せる過熱蒸汽と高壓飽和蒸汽を以てする方法、即ち Bemelman, Heyman と Codina 法が指摘される。

此等新しき方法中の或るものは、多少共效果ある無數の實驗の對象となつてゐた處の着想に基いてゐる。其等の今日の成功の大部分は併用の技術的改良に基き、此の改良に依つて20年以前には單獨な方法では再生出來なかつた屑ゴムの再生を可能にした。今や各工場は工場自身の廢棄ゴムと或は屑ゴムが安價に獲得されることの爲に容易に再生設備をなすことが出来る。之等新しき設備の多くのものは、アルカリ法を用ひてではなく前掲の如きより簡單な方法を用ひてなりたつてゐる。

再生ゴム評價の必要

再生ゴムの數多くの新しい型が市場に現れたことに依つて示される之等一般的進歩は再生ゴムの評價問題を眞に重要ならしめた。ゴム技術家にとつて非常に重要なことは提供された各種製品の中から、彼等の要求に最も適合はしきものを選択することである。尠くとも此の選擇が値段に基いて嚴密になされることは絶對重要である。自家用再生ゴムを造る製造業者に在りては亦同様に之等の變化即ち一定の資本の固定を要する製造に於て製品の原價が豫想される經費の急速な償還に充分な利益を擧げ得るかどうかを知る事は最も重要である。此等全ての問題は結局次の問題に導入する、即ち豫定された品質の規格に合致する特定の再生ゴムを含有する配合ゴムの原價とは何であるか？と云ふことである。

次に示す討議には、一般的方法で此の問題を解答する可能性が論ぜられてゐる、換言すれば、試験される再生ゴムの原價と品質との關係を簡単に決定し得る處の方法が在りや否哉？

初期の業績の回顧

過去數年間に至る迄、多少共相關聯ある幾らかの研究があつた爲めに、再生ゴム評價の一般的方法を發展せ

しめることが出来る。

化學的分析は問題外として、典型的なる過誤は、試験に供する再生ゴムを一定量の硫黄を以て加硫し、かくして其の加硫物の機械的性質を測定することである。其の様な試験の結果判断する困難と、それに含まれる誤差とは Winkelman¹⁾、Stafford²⁾、Palmer³⁾ によつて論ぜられた。他方 Miller⁴⁾ に従へば、此の型式の試験は、再生ゴムの比重の正確な測定を爲すに非常に實際的な效用がある。此の問題の一般的な見方に於て此の問題を取扱つた最初の著作は Holt と Wormeley⁵⁾ に依つて 1925 年に發表された。之等の著者は、主として新しいゴムを再生ゴムで置換せるタイヤ・トレッド配合の加硫物の磨耗抵抗への影響に關心を持つてゐる。Holt と Wormeley は彼等の實驗の條件の下では、最適の配合に於ても再生ゴムを混入することは磨耗抵抗を非常に低下すると云ふ結論に到達した。此の結論並に此の實驗を行ふに用ひられた技術は、Bierer と Daxis⁶⁾ に依り検討された。之等の著者は、再生ゴムに依る新しいゴムの置換は、ゴムと填料と一定の割合に維持すると云ふ方法で爲されねばならないと云ふ見地より此の問題に近づいてゐた。

之等の著者に依り樹立された法則に従へば、再生ゴムの少量の混入はゴム配合物の磨耗抵抗を害しないことを立證することが出来る。之に加ふるに Bierer と Davis は再生ゴムを含有するゴム配合物の人工老化を研究し、之等の配合物は、時に優れた老化性質を有することを發見した。

Bary⁷⁾ は再生ゴムに向けた研究の中に、基礎配合の組成に基き、再生ゴムを含有する配合を公式化する計算法に就いて數例をあたへてゐる。此の方法は、だが原價の要素を考慮に入れてゐない。Miller⁴⁾ は再生ゴムに適用出來、そしてそれは再生ゴムの一般的分析の主體である處の配合押出性質 (extrusion properties)、可塑性配合劑の吸収性、型配合の物理的性質等を包含する、一聯の試験を記述してゐる。

再生ゴムに直接關係せる之等の研究に加ふるに、夥しき研究が、再生ゴムの添加の、配合ゴム諸性質に及ぼす影響に就いて記述されてゐる。抗張力、弾性モデュラス、一般の機械的諸性質に於ける變化が Shepard⁸⁾、Dawson^{10, 13)}、Vogt、Sanderson¹⁵⁾ と Miller¹⁴⁾ の實驗の目的であつた。Vogt と Sanderson の實驗が、此處では基礎配合の組成に關して爲されてゐることは特に興味がある。

再生ゴム添加配合物の靜的、動的の永久歪と、可塑性は Dawson^{10, 13)} と Vygт により測定されてゐる。磨耗抵抗は Holt と Wormeley⁵⁾ に依り、再生ゴムの一般的價值に關しては Bierer と Davis⁶⁾ に依り充分に研究されてゐる。Sanderson¹⁵⁾ と Carpenter と Sargisson¹⁷⁾ は引裂抵抗を研究した。Ingmanson と Gray は壓縮試験の實驗を行つた。疲勞試験は Sanderson¹⁵⁾ と Cooper¹⁹⁾ が研究した。

天然及人工老化は Dawson¹³⁾ により特別な注意が拂はれた。溶劑中の膨潤は R. T. Vanderbilt Co. 實驗²⁰⁾ 室で研究された。再生ゴム含有配合物の吸収性は Cooper と Daynes²¹⁾ により特に研究された。最後に再生ゴムの利用は R. T. Vanderbilt Co. 實驗室の特別刊行物の題目とされた。

然し乍ら、此等最近の研究も又、之に先行せる研究に於ても、緊要な因子の含まれてゐる價格に基礎を置いた、再生ゴム評價の實際的法則の研究を試みた著者はゐない。單に 2・3 の物理的試験の比較が第一の目的であつた。工業的見地から見て、斯の様な比較は單に相對的價值を持つのみで、再生ゴムを選択する前提として價格の問題も考慮に入れる事が絶対に必要である。

前掲の研究と、現代のより進んだ研究の結果を批判的に比較して、本紙では、比較的數少ない實驗の助けをかりて 相對的な費用と實際的使用に適合する各種の配合物の性質とを充分に比較することの出来る或る方法を發展せしめるようとしてゐる。

評價方法の應用の目的と範圍

曩に記述せる如く、再生ゴムの評價の方法の緊要な目的は、特定の用途に對する目的に提供された再生ゴム配合物の原價を迅速に正確に決定するにある。反對に、若しゴム配合物が一定の原價を超へてはならぬ事が規定されたならば、此の配合は普通の配合劑と共に定式化され得るかどうかを決定する事が出来なければならない。之に加ふるに更に、再生ゴムの價格の變動、ゴム市場の變動等と共に、配合物の原價の變動が當然伴ひ得なければならない。簡単に云ふならば、再生ゴムを使用する事に關して生ずる全ての問題を解決する事が出来なければならない。

基 本 的 諸 原 則

之等如何なる問題を、定量的に解決する爲めに第一の必須な條件は、明かに、個々の問題其れ自身が定量的條件で出来る丈正確な形で呈示されることである。

先づ第1に、配合物が用ひられる用途を知ることが必須である。數種の再生ゴムの比較は、使用條件が明らかに決定した場合のみ確乎たる意味がある。例へば或る再生ゴムが、ゴム底に優秀な成績を挙げたとしても必ずしも工業製品の製造にも價值があるとは限らない。直接其の用途……例へばニューマチック・タイヤ・床敷・中袋等を規定することに依つてか又は、特定の諸規格に依つてのみ其の仕事が規定される。全ての個々の使用目的は、色、磨耗抵抗、可撓性等の一定の要求を包含するので、使用出来る物質の選擇の限界が直るに定まる。例へば、赤中袋の製造に際して、比較的優良な品質の黒色の再生ゴムを利用することは不可能である。

製造の方法は、全て詳細に決めねばならぬ。此處で第2の諸制限が考慮に入つて来る。其の主なもの、加硫前の夫々の配合物の性質即ち、押出し性質、成型性、加硫性能、可塑性、粘着性等に關するものである。一般に得られたる結果の試験は、全て測定し得べき性質に對して數字的限界を定め、かくして満足なる操作を確保することを可能ならしめる。

第3に、完成品の性質は、此等性質が個々の目的に缺くべからざるものである以上、明確に決めねばならない。

若し使用目的が普通のもので、規格で規定されないならば、實用の條件で實證された、一聯の性質が、使用状態で夫々の條件を満足せしめた、それ等製品の性質と比較して、選定することが出来る。若し一定の數字的要求を持てる規格があるならば、其處には2つの場合がある。即ち(1)規定された性質が普通の條件で定義されてゐる場合、即ち、硬度、比重、抗張力、磨耗抵抗等。(2)實際試験を使用する場合、後者に於ても尙硬度抗張力等の普通の要求も説明する必要がある。實際として此の方法は一般に條件の如何に拘らず普通の定式を選ぶ場合にも行はれる。

性質の中で硬度(ショアー硬度計或はボール裝置に依る)抗張力(よりは寧ろ應力歪曲線)を指す處の、一聯の定量的測定を得ることは絶對的に必要であり、他の重要な性質即ち磨耗、抵抗、老化、溶劑中の膨潤等は企てられた目的に依り選擇される。試験し比較すべき再生ゴムは、豫め調査してそれ等の性質に適當な知識で配合をなさねばならない。再生ゴムは、普通の方法で化學的に分析され、一般的な計畫に隨つて試験される。特に次の性質は定量的に測定せねばならぬ。

- (1) 無機質と填料
- (2) 填料の種類
- (3) アセトン抽出物

- (4) 全硫黄
- (5) 遊離硫黄
- (6) ゴム炭化水素

(7) 比 重

全て之等の定量に就ては、充分に満足な方法を述べたが、一應此處に注意が起されねばならないのは、填料の含有量を定量する C. O. Weber の極く實際的な方法のみである、それは α -ニトロ・ナフタレンで溶解することに基くものであつて、再生ゴム分析に相當成功を修めたものである。

比重或は密度⁴⁾は 95 部の再生ゴムと 5 部の硫黄の配合物を加硫し、その製品の比重の測定に依り決められる。再生ゴム自身の密度は次式により導かれる。

$$d = 100 A / 150 - 2.41 A$$

d は再生ゴムの密度、 A は加硫配合物の密度、勿論再生ゴムの價格は正確に知られなければならない。若し再生ゴムが同一工場で造られるならば、其の原價の正確な決定は、此の問題の最も單純な部分とは限らない、何故ならば此の測定の討義は、現在の研究の及ばぬ爲めであるからである。

置換の實驗的原理

現研究が提出してゐる、再生ゴムの評價の方法は、新しいゴムを再生ゴムにて次第に置換する。單純な配合物の性質に關する多數の實驗的法則に基いてゐる。此の法則を現問題に適應せしめるには、之等の置換を一定の法則に従はしめることが必要である。

(1) 新しいゴムのみを含有し、夫々の品物の企てられた目的に適合せる一定の公式が選ばれてから、新しいゴムは再生ゴムの組成を考慮に入れて、それ等の量と置換される。例へば新しいゴムの割合が 100 より 50 に下げられるならば、50 部の新しいゴムが、再生ゴム中のゴム炭化水素の 50 部に相當する再生ゴムの割合で置換される。

(2) 同じ配合組成を保持する様に、填料の性質と割合に従ひ、再生ゴムの化學的組成を考慮に入れて必要な調整がなされる。

此の點迄は特に新しいことは何もない。理論的置換の法則は Bierer と Davis⁶⁾、Sanderson¹²⁾、Bary⁷⁾ 等に依り既になされてゐる。

(3) 次に、新しいゴムのみの基礎配合から生ずる諸性質を、新しいゴムの基礎配合と、再生ゴムを含有する配合の混合物の諸性質と同一に維持せねばならぬと云ふ事を決定せねばならない。而して之等の性質を一定に保持する爲に填料と可塑劑の割合の如き充填劑の調節に骨を折らねばならぬ、又再生ゴム配合物の加硫時間を基礎配合に對すると同様に維持されることが可能である、即ちこれは硫黄と促進劑の割合に必要な調節をなすことに依つてのみ出来る。同様に可塑劑の種類と割合を調節することに依つて大體同様の可塑性を持つ配合物を得ることが出来る。

(4) 之等置換から生ずる全ての變化に伴ふ處の一つの手段として一聯の性質が選ばれねばならぬ、それ等一聯の性質は、例へば抗張力、破斷時の伸、磨耗抵抗、引裂抵抗等を包含するだらう。

(5) 最後に基礎配合より生ずる配合物の全組合せに於ける硬度を一定に維持する爲めに填料の全量を調整することが必要である、此の最後の條件は置換の法則の効果に對して仲々重要である。附言するが、これは必ずしも填料の各々の量を一定にすると云ふ意味ではない。

今記述した條件が満足ならば、基礎配合で新しいゴムを再生ゴムにて置換して造られた配合物の物理的性質は或る非常に簡單な方法で關係づけられる。これ等の關係は合金或は、鹽の混合物の性質を研究するに用ひる所の圖法即ち、Kononoff ダイアグラムと類似の方法で圖取りして具合よく示すことが出来る。假りに次の

如き限定された組成の 2 つの配合

(1) 新しいゴムのみを含有する A 配合

(2) 再生ゴムのみを含有する B 配合

が提出され、そして既に述べた如く、之等の配合物は必要な調整により同一硬度、同一填料を含有する様に造られてゐるとする。それ等の組成が新しいゴム或は再生ゴムの 100 部を基として表示せしめ、既述せる趣旨に従つて新しいゴムが再生ゴムにて、部分的に置換された A 配合から導かれる各々の配合は、A 配合を補充する B 配合の混合物の組織と見做すことが出来る。

第 1 圖—均一系の硬度の不変

第 2 圖物—理的性質の變化に於ける連續性完全なる凸狀曲線

再生ゴムにて置換された新しいゴムの重量を x とすれば、此の配合中の全ての填料の重量は次の式にて表はされる。

$$M_x = xM_B + M_A(1-x)$$

此處に M_x 、 M_A と M_B はゴム炭化水素の 100 を基礎として X 配合と A、B の夫々の基礎配合中の個々の式中の填料 M の重量を示す。従て x は、再生ゴムにて置換へられた新しいゴムの割合を示すのみならず、分配率をも表はす。 x を A 配合と B 配合との中間の配合の組成を表はす變數として用ふことは、特に便利である。

之等全性質の變化を再生ゴムの比率の函數として表はすには、 x の値を横座標に、性質の値 y を縦座標にして一つの圖表をつくる。斯くして得られたる圖表は、合金の共融點圖表が或は混合溶液の沸點曲線に類似してゐる

斯の如き非常に便利な表示方法が用ひられると、之等一聯の配合の性質に關する實驗的法則は、次の如く定義することが出来る。

- (1) 1 組の配合の硬度は同一になり、それは極端な配合の硬度に等しくなる。
- (2) 機械的性質に於ける變化は不規則とか彎曲を伴はず連續的である。
- (3) 之等の變化の曲線は極大と極少を示さぬ。
- (4) 之等の曲線の曲率の方向は變化せぬ。

即ち各曲線は全部凸狀か（第2圖）、全部凹狀かである（第3圖）そして屈曲點を持たぬ。

（5）曲率の半径は曲線の全長に互つて一般に大である。

（6）抗張力の場合に於ては函数は大體に於て直線である（第4圖）。

（7）應力歪曲線の型は、一聯の配合の全てに對して、同様で之等の曲線は實際に、破斷時の伸張率の50%の伸迄は一致し、より高い伸張に於てさへも差は比較的少ない（第5圖）。

之を要するに此の數種の原理は、若し全ての場合に於て、硬度を同じに保持する條件なら、此の配合の法則は限定された配合物の中間の配合物に適用して良き近似値をあたへることを立證してゐる。

第3圖—物理的特質の變化
に於ける連續性
完全なる凹狀曲線

第4圖—抗張力に於ける
直線的變化

置換の法則の證明

此の恐らく面白くない結論を、少々冗漫になるが、文獻と著者の實驗より 2、3 の例を示して例記することは適當な様に思はれる。

第5圖 均一系の應力歪曲線

第6圖—Sanderson の得た數値

Sanderson の試験¹²⁾— Sanderson に依り試験された再生ゴムは、アルカリ法のホールニューマチック・

タイヤ再生ゴムで、約 55% のゴム炭化水素を含有してゐた、此の再生ゴムを含有する配合物は 126.4°C (第 I 表) にて 60 分加硫された。

第 I 表

生 ゴ ム	100	90	80	75	50	25	—
全タイヤ再生ゴム	—	18.2	36.4	45.5	91	136.5	182
硫 黄	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
カーボン・ブラック	49.5	47.2	45.2	44.2	392	34.2	29.2
ク レ イ	11.6	10.4	9.25	8.67	5.78	2.89	—
リ サ ー ゼ	0.6	0.2	0.1	0.1	—	—	—
ホ ワ イ チ ン グ	7.46	6.71	5.97	5.60	3.73	1.87	—
亜 鉛 華	16.4	14.7	13.1	12.3	8.2	4.1	—
ステアリン酸	4	4	4	4	4	4	4
ミネラル・ラバー	10.5	9.45	8.4	7.88	5.25	2.63	—
パイ ン タ ー ル	10.5	9.45	8.4	7.88	5.25	2.63	—
マーキャプト・ベンゾチアゾール	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
分 配 係 数	0	0.1	0.2	0.25	0.5	0.75	1
抗 張 力 (kg/cm ²)	226	230	190	180	150	118	84
破断時の伸 (%)	590	560	520	515	470	485	325

第 I 表の測定値は第 6 圖にグラフとして示される。1 つの配合を除いては、抗張力と x との間の直線的關係は非常に満足であることが明かである。

アルカリ法と過熱蒸汽法とにより製せられた再生ゴムの比較。——此の系列の試験に於ては、新しいゴムを置換して得られた同じ基礎配合から導かれる 2 組の配合物が比較されてゐる。

(1) 1 組はアルカリ法のニューマチック・タイヤ・ピーリングから造られた再生ゴムを含有する。

(2) 他の 1 組は過熱蒸汽法により、ニューマチック・タイヤピーリングから造られた再生ゴムを含有する。

アルカリ法再生ゴムのゴム炭化水素含有量は凡そ 58%、過熱蒸汽法再生ゴムの其れは凡そ 57%、配合物は 140°C にて 20 分間加硫された (第 II 表)。

之等の配合ではショアー硬度が 1 以内で一定に得られ、實際の見地から見て極めて満足な近似値である。

第 II 表 機 械 性 質

(ショットパーリングより得た試験)

スモークシート	100	75	75	50	50	25	25	5	5
亜 鉛 華	5	5	5	5	5	5	5	5	5
硫 黄	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
ヴルカチット・チウラム	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
ヴルカチット・D. M.	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ヘテアリン酸	1	1	1	1	1	1	1	1	1
再 生 ゴ ム No. 1	—	43	—	86	—	129	—	165	—
再 生 ゴ ム No. 2	—	—	44	—	88	—	132	—	167
ホワイニンチング	80	62	61	44	42	26	23	10	8
分 配 係 数	0	0.25	0.25	0.5	0.5	0.75	0.75	0.95	0.95

シ ョ ア ー 硬	58	58	59	59	58	59	58	59	59
抗 張 力 (kg/cm ²)	200	152	161	117	126	78	91	42	62
伸 張 率 (%)	500	425	430	360	345	346	330	230	260
磨耗抵抗 (cc/kg-hr. Williams 試験機に依る)	800	940	870	1220	1060	1750	1450	2250	1930
引裂抵抗 (kg/cm ² Heathcote 法)	90	50	56	32	42	19	27	7	19

第7圖—再生ゴムの比較
(第II表)

第8圖—再生ゴムの比較
(第II表)

此の組合せより得られた測定値は第7圖、第7圖に於てグラフに示されてゐる。研究された全ての場合に於て、此等の測定に關する試験は、概記せる如く、置換の諸法則が非常に見事なる近似値を以て實驗的に確められたことを示してゐる。(未完)

引 用 文 獻

- 1) Winkelman: *I. E. C.*, 1926, **18**, 1163
- 2) Stafford: *Trans. I. R. I.*, 1930, **5**, 340
- 3) Palmer: *I. E. C. (Anal.)* 1943, **6**, 56
- 4) Miller: *Chemistry and Technology of Rubber*, 1937, 735
- 5) Holt & Wormely: *Bur. Standards Tech. Paper*, No. 294
- 6) Bierer & Davis: *I. E. C.*: 1926, **18**, 348
- 7) Bary: "La régénération des caoutchoucs" (*Téchnique Moderne* 刊行) 137-141
- 8) Miller: *Chemistry and Technology of Rubber*, 1937, 733
- 9) Shepard, Palmer & Miller: *I. E. C.*, 1928, **20**, 143
- 10) Dawson: Private communication
- 11) Vogt: *I. E. C.*, 1928, **20**, 140
- 12) Sanderson: *I. E. C.*, 1931, **23**, 989
- 13) Dawson: *Research Assoc. Brit. Rubber Mfgs.*, 1931, Circular No. 88
- 14) Miller: *I. E. C.*, 1928, **20**, 1165
- 15) Sanderson: *I. R. W.*, July 1929, 53
- 16) Williams: *I. E. C.*, 1927, **19**, 674
- 17) Carpenter & Sargisson: *Proc. Am. Soc. Testing Materials*, 1931, **31**, 11, 897
- 18) Ingmansen & Grao: *I. R. W.*, July 1930, 53
- 19) Cooper: *I. E. C. Anal.* 1930, **2**, 291
- 20) *Vanderbilt News*: Feb-Mar. 1931, 5
- 21) Copper & Daynes: *Research Assoc. Brit. Rubber Mfgs., Lab. Circular No. 52*, Croydon, 1929
- 22) Soul: *I. E. C.*, 1931, **23**, 654
- 23) *Vanderbilt News*, 1937, **7**, No. 4