譯 文

リクレーム製造の要領

(P. S. Shoaff: *India Rub. J.* 1928, 76, P.284—287)

再生護膜製造の場合その理化學的性質を左右する條件を論ずるときは先づ第一に混合、撰擇、分類等の問題が起つて来る。而して護膜業者は日々代用品として市販品たり得るリクレームの性質をよく研究する必要を感じて居るので例へば屑タイヤを混合するのにある限定した比重を保たせる様にする丈では思はしくない。更に一層之を使用して作つた製品の品質を高める様に硬軟の具合護膜量の多少硫化の程度等を充分に斟酌してかからなければならないのである。

粉碎作業。

リクレーム製造に於ける原料の粉碎作業は左程重要さを有してゐないが硫化屑護膜をある最大限の大きさに揃へ細末とならない様に注意することは必要でさもないと多量の過大な粒が残留して硫化戻し作業が延び尙仕上に困難を加へしかも製品は分子崩解を生じたものを混する爲粘着性となる。次に起つてくる問題は金屬片の除去であるが鋼鐵片は磁石で容易に取去ることが出来る。以前の滑車式のものより連続運搬機使用の方が勝れてゐる。タイヤ内管、中實タイヤ、空氣囊等の如き物質に對しては先づ最初に強いロールを通して粉碎し次に數個の細切機を通過させるのであるがこの間に一個づつ篩を置くと大變良好である。(この篩は大きい片が残つて直に絶へずもとの細切機に返へす様になつてゐる。)細切機の種類に依つては生産能力等に大に影響するものであるから之が撰擇には充分注意する必要がある。

硫化屑護膜を特徴の裝置で粉碎するに要する動力。

黑色タイヤ……………	リクレーム一封度當り	0.11	キロワット時
タイヤ内管……………	同	0.19	同
中實タイヤ、浮囊等	同	0.16	同

屑護膜中に木綿織糸を含む場合前には粉碎作業中に取除くと後のアルカリで處理する中それ丈量が少くてすむ故具合が良いと考へた向もあつたが之をすると護膜量を減らすし分けた織糸はリッターにもならず回収費用に當らない故餘り上手な方法とは謂へない。

硫化戻し。(Devulcanization)

所謂“硫化戻し”は再生護膜製造工程中最も重要なもので化學者技術者の興味の中心たるものであり品質の向上にはこの作業の改良が主要なことと思ふ。原料の種類により各種の方法があるが織糸のないものには原料を罐に入れて直接水蒸汽で加熱する方法——この方法は屑内管、浮囊、

中實タイヤ等に専ら用ひられるもので特に遊離硫黄を除去する必要のない場合である。先づ軟化劑を原料に混合してタイヤ内管硫化罐の様な圓筒形の加熱罐に詰め75~125 封度の水蒸汽で直接に加熱するので時間は種類により大に相異あり8~30時間に渉るものである。

攪拌器付加熱法——繊維糸のない屑護膜よりリクレーンを製造する時に遊離硫黄を除く場合専ら用ひられる。原料は先づ常壓で温苛性曹達液に浸漬し翌時間後水洗一部脱水し然る後前同様に二重壁加熱罐に詰める。罐には攪拌器が付いて居り通常水平位置にある。この方法はタイヤ内管の再生に賞用されてゐる方法である。

アルカリ法——空氣入タイヤの如く木綿纖維を含有するものに用ひられる有名な方法で水蒸汽加熱浸漬罐に詰め苛性曹達液で浸漬する。罐には二種類あり即ち水平垂直二式で加熱は二重壁により間接水蒸汽加熱で行ふ。勿論詰めた後は絶えず攪拌器を運轉させる様になつてゐる。兩式は夫々特長あり垂直式は水平式に比し半分しか場所を取らぬ。攪拌するには水平式の方が能率が良い。尤も設計さへよくすれば何れが可とも云ひ難いが、容量は加熱並に攪拌能率の點を考慮に入れる時は2000ガロン容量の垂直式の罐は3500封度のタイヤ屑に1100ガロンの曹達液が適當で水平式のもの（直径6尺）は3000ガロン容量に對し五千封度の原料屑1600~1800ガロンの曹達液が適當である。之に必要なならば軟化劑を加へてある時間加熱する時は、纖維質は水溶性となり遊離硫黄は除かれ護膜は可塑性を有する様になる。加熱した當初は遊離硫黄がごとごとく化合して初硫化の様な現象を呈する。

黒色タイヤよりリクレーン製造の要領

水蒸氣壓	溫度(華氏)	加熱時間	屑千封度に對するアルカリ
125封度	353	24~36	130~140封度
150同	366	14~20	130~135同
195同~200同	385~388	8~14	125~130同

苛性曹達液の濃さは4%~6%が程よいが高温を用ふる程濃度を減らす。最高温度では7~8時間150 封度（水蒸氣壓）では10~14時間125 封度では18~24時間を要するが軟化劑を用ひた場合は之より少くてすむのである。

硫黄戻しに要する水蒸氣の量

物 質	方 法	製品一封度當りの量
黒色タイヤ	アルカリ法	1.40 封度
タイヤ内管	間接水蒸氣加熱法	0.80 同
中實タイヤ、浮囊等	直接水蒸氣加熱法	0.70 同

ウェーバー氏は硫化戻しに就て硫化は護膜の分子重合である故之を再び解く操作でつまり硫化の時の化學變化の逆であると考へた。が次第に理論的考案が進んで之は分子崩解よりもむしろ物理的分解が起るものと考えられる様になつた。マキシモフ氏もこの説をとつて硫化戻しにより可塑性

が出るのは機械的質粹物理學的な分解によると主張してゐる。尙氏は護謨の可塑性は液相内に於ける固體相溶液の結果で硫化戻しの現象は高温に於て不安定な不溶解性固體相に於ける變化の現れであると考へてゐるが而し一般には加熱處理による主なる結果は分子崩解〔Depolymerization〕と認められて居る。ウインケルマン氏ボアリ氏等は再生護謨製造の場合甚だしき高温は非常に惡化作用を呈することに注意し硫化戻しの機構 (Mechanism) に關し意見を呈出したが再生護謨のクロロフォルム並にアセトン抽出分の量及び性質を見れば硫化戻しの程度並に之等諸問題に光明が投げられた様に思はれる。少くともクロロフォルム抽出分は分子崩解、分解、可塑性の準度たり得ると考へられる。即ちこの抽出分の粘稠度が異常に低い時は重合程度の低い炭化水素の含有量が多いと言はれる。硫化戻しの時間を延ばすとクロロフォルム抽出分は増加するがアセトン抽出分及び硫黄は注意する程の變化がない。而して高温で處理したものは低温に比して抗張力少く伸張率が少しく高くなる。

ホイットビー氏は加熱を續けて行くとき可塑性並に粘着性の増大は分子崩解や分解が根本原因であるが之には酸素の觸媒的存在が必要で之が存在せぬ處では感知し得べき程變化が起らないと述べて居る。

硫化戻しに用ひる軟化劑としては松根タール、松精油、コールタール、ピッチ、一般礦油、アスファルト等が主なるものであるが時代の趨勢は之等を減量するか又は全く除去してしまふ様に傾いてゐる。若し手觸りの滑かなリクレームを作らんとして餘り軟化劑の量を増すと製品はロールカレンダー等にかける場合操作が困難となりあるものは老化を起す様なものあり概して品質の惡化を來すものである故考慮すべきである。

アルカリ洗去に就て。

屑タイヤをアルカリ法で處理した場合には殘留したアルカリ生成した硫化物其の他の添加藥劑を充分洗去せねばならぬ。アルカリが殘存する時は貯藏中促進劑の作用をする故思はしくない。試験としては試料10瓦を4時間水で煮沸し之を滴定した場合苛性曹達として0.1%以下のときは安心出来る。アルカリ重量を見るときには少くとも48時間の間煮沸しなければならない。廢液中にアルカリが相當量あれば(例へば0.5%以上)回収して次の補充に供し得られる。195~200封度の蒸氣を用ひた時は0.5%、125~150封度では0.7~1.0%の曹達が殘存する。水洗には色々の方式があるがタンク式、傾斜篩式、連續回轉篩式等が用ひられ後者が能率が勝れてゐる様である。リクレーム中のアルカリ量を0.1%以下とするにはリクレーム1封度に對し洗水2.25ガロンを要する水洗に先立つて磁性のない金屬砂質を充分除去(鑛山で用ふる篩の様なもので)しないと後の操作が困難となる。洗液中よりリクレーム小片の回収は面白い問題で1000封度に對し1%の含有量を有する洗液1500ガロンになるが前には之等全部を自動篩に送つた。しかし最近では化學工業に廣く用ひられてゐる靜置法並に濾過法が應用されるに至つた。

脱水。

脱水装置に送られるものは85%の水分を含有してゐるが能率のよい螺旋壓機によると30～35%となり遠心分離機では30%の含有量となる。而して之に要する動力は無水物1封度當り9ワットである。

乾燥。

仕上げ前に行ふ乾燥は製品の品位に重大なる結果を與へる。湿度は必ず300度（華氏）以下のこと。さもないとここでも分子崩解を起す。水分の含量は5～8%が適量である。乾燥方法としては一定速度で乾燥物を送りつつ加熱ガスを逆流する方式、乾燥物を傾斜した篩の上に厚くひろげ目の間から加熱空気を送る方式等があるが水蒸気コイルを通して温度を昇けた空気で乾燥させるのが最も安全な方法である。温度は最高280°最後に近づくにしたがひ150°位とする。

練り及び精製。

固い護謨の塊を充分によくつぶし護謨配合物として適當ならしめる工程で水蒸氣直接加熱法によるものはアルカリ法より水分の含有量が少い又練りの時間も少くてすむ。60～84時の標準ロールが用ひられるがこのロールには一旦出たものが再びもとのロールにかへる様な“受け”の付いたものがある。ロールで嚙み碎かれたものは次に仕上機にかける。最新式のものは（ロールの面が30吋）手前のロールは直径24吋後方は19吋で表面に於る速度は1分間70～177呎である。始めのロールの間隙は0.01吋、最後のものは0.005吋、最後のロールから出る量は品質により相違するが大體150～500封度に渉る。この工程に要する動力は

リクレーン	キロワット時(一封度當り)
黒色タイヤ	0.45
タイヤ内管	0.65
中實タイヤ、空氣囊等	0.165

冷ロールに長い間かけると可塑性を増大する。（丁度生護謨の様に）餘り熱いロールに掛けたものは品位を悪くする故華氏200°以上は危険である。始めのロールには140～180°、精製ロールには165～185°が最適温度であるが之はロールの表面温度で練つてゐる護謨は之より2、3度高い。

濾過し。

之は最後の仕事でここでリクレーンに含有される異物の小片を取除かねばならない。26～3、メツシュの篩目を有する螺旋式ストレーナーが専ら用ひられてゐる。

以上主としてアルカリを用ふるリクレーンの製法について述べたがこの他酸を用ふる方法がある。しかし之はアルカリ法と全く同様な要領で行へば良い故ここでは省略する。

將來に於ける發展。

リクレーンの製造をはじめてここに30年。が未だ基礎的發達すら遂げて居ないと論じられてゐるが實際今迄能率本位の機械製作に汲々たる有様であつたのでリクレーンの品位を向上させる

如きは正に今、目前に逼る仕事である。化學技術者は奮起すべきではあるまいか。現在の方法では生護謨の元の性質に戻してゐるのではない。長期使用したものは複雑な理化學的變化をしてゐる故そう簡單には戻るものではない。故に硫化したものをから硫黄を除去すれば元へ戻ると考へるは當らない。スペンス氏はア＝リンナトリウムによつて化合硫黄の大部分を除き可塑性物質を得たが之はア＝リンの軟化作用によるものと思はれる。又デュボーズ氏は護謨をヘキサメチレンテトラミンと煮沸して50%以上の化合硫黄を除いたが尙可塑性物質を得られなかつたと云ふ。故にかくの如く硫化戻しは更に分子崩解又は分解の度を増すものとし考へられないのである。硫化戻しを溶液として行ふときは更にこの變化が甚だしく製品は粘着性となり用ひ難いものである。

(小 島)

冷硫化護謨に於ける着色に就て

(W. E. Sanderson: *India Rub. J.*, 1928, Sept. 1, p 325—329)

護謨工業に用ひられる着色劑に關する文獻は今迄に非常に少く、あつても斷片的の性質を述べて居るに過ぎなかつた。大體知られてゐることは普通の色として黑白赤等あり稀に綠があるがこの外には殆んどない位であつた。又一般も色の鈍い耐久力の弱い着色護謨を使用して満足してゐた。この中でも赤色護謨が比較的耐久力あり黒灰、白等は弱い事は知れてゐる。

しかし近年護謨工業の進歩は非常に見るべきものあり10年前に比すれば雲泥の相違があるが之は主として有機促進劑が発見されたのによるのである。之を用ひることに依り硫化時間を短縮し温度を下け得られたのみならず着色護謨に色々な鮮明な色彩を容易に與へ得るに至つた。又現代の様に鮮明な色彩を要求するのは進歩を示すのかも知れぬが護謨業者は更に苦しみを増加した様である。織物業者と異り護謨製造業者は一旦製品としたものは如何にしてもその色合を變更することが出來ない。織物を染める場合には染液は纖維の内部に平均に浸透して行くが護謨は表面が染色するのみで内部に及ぼすことが出來ぬ。この場合顔料の如く護謨と混和してしまふ時は何等