EPDM における脱硫反応処理条件と再加硫ゴム物性[†]

毛利 誠・佐藤 紀夫・岡本 浩孝・松下 光正
本多 秀亘・中島 克己・竹内 勝政
鈴木 康之・大脇 雅夫

DEVULCANIZATION CONDITION AND MECHANICAL PROPERTIES OF REVULCANIZED RUBBER FOR EPDM

Makoto MOURI, Norio SATO, Hirotaka OKAMOTO, Mitsumasa MATSUSHITA (TOYOTA CENTRAL R & D LABS., INC., 41-1, Aza yokomichi, Oaza Nagakute, Nagakute-cho, Aichi-gun, Aichi, 480-1192 JAPAN)

Hidenobu HONDA, Katsumi NAKASHIMA, Katsumasa TAKEUCHI (TOYODA GOSEI CO., LTD., 30, Nishinomachi, Kitajima-cho, Inazawa-city, Aichi, 492-8411 JAPAN)

Yasuyuki SUZUKI, Masao OWAKI (TOYOTA MOTOR CORPORATION, 1, Toyota-cho, Toyota-city, Aichi, 471-8572 JAPAN)

Continuous devulcanization by shear flow stage reaction control technology has been developed. In this technology, it is very effective to give high shear strain to vulcanized rubber under high internal pressure. Using adequate screw geometry and alignment based on this concept, devulcanization can proceed continuously. Properties of devulcanized rubber depend on reaction temperature, screw rotation and addition of devulcanizing agent and process oil. Under adequate reaction temperature and screw rotation, devulcanization can proceed without devulcanizing agent and process oil. Revulcanized rubber obtained by this condition shows excellent mechanical properties nearly equal to virgin ones. Furthermore, mechanical properties of revulcanized rubber can be controlled by addition of devulcanizing agent and process oil.

(Received on May 14, 1998)

Key Word : Recycle, Vulcanized rubber, Shear flow stage reaction control technology, Devulcanization, EPDM

1. 緒 言

ゴム再生技術として、せん断流動場反応制御技術により加硫ゴムを短時間で連続的に再生する技術を先報に提出した¹⁾。本技術では、二軸スクリュからなる連続処理方式のせん断流動場反応槽を

[†]本報を「せん断流動場反応制御技術によるゴムの連続再生(第2報)」とする。

用いた脱硫反応処理において、硫黄加硫 EPDM の硫黄架橋点を選択的に切断して、高品位な再生ゴムを連続的に得ることが可能となった。この脱硫反応処理によって得られる再生ゴムの特性は、スクリュ形状、処理温度、スクリュ回転数等に依存し、最適な条件での処理により、得られた再生ゴムの加硫特性、成形性、力学特性は新材とほぼ同等とすることができた。本論文では、脱硫反応

Table 1 Devulcanizing agents

1. Sulfur substitution reaction	2. Nucleophilic reaction
Diphenyldisulfide	Triphenylphosphine
Ditolylsulfide	Tributylphosphine
Dibutyldisulfide	Triphenylphosphite
Dixylyldisulfide	Tributylphosphite
Cysteine	Tributylphosphineoxide
Thiophenol	Trimethylsulfonium iodide
Cystine	Tetrabutylammonium Bromide
3. Radical reaction	4. Others
Phenylhydrazine + FeCl ₂	Benzoic acid
Azoisobutyronitrile	Phenol
Benzoylperoxide	Maleic acid
Dicumylperoxide	Tartaric acid
	Phosphoric acid

処理に与える上記の条件の影響を明らかにすることを目的として、脱硫反応条件と再生ゴムの特性を詳細に検討した結果について述べる。

2. 実験

2.1 試料

実験には先報と同様の粉碎した硫黄加硫 EPDM を用いた¹⁾。この加硫ゴムの初期特性は、引張強さが 10.2 MPa、破断伸びが 410 % で有効網目鎖濃度は $9.0 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ である。Table 1 に示した分解剤としての試薬は市販品を精製せずにそのまま使用した。再生オイルとしてプロセスオイル(出光石油㈱製のダイアナプロセスオイル PW-380)をそのまま使用した。

2.2 分解剤の検討

せん断流動場反応槽を用いた脱硫反応処理を行う前に、まず予備検討として、ラボプラストミルを用いてゴムの脱硫反応に有効な分解剤の検討を行った。粉碎ゴム 40 g に分解剤 2 g と再生オイル 12 g を加えたものを試料とした。この試料をラボプラストミルで混練して脱硫反応を行い、ローターに作用するトルクの時間変化を測定し、そのトルク変化の様子から分解剤の効果を判断した。混練条件は温度が 200℃、スクリュ回転数が 120 rpm である。

2.3 せん断流動場反応槽によるゴムの脱硫反応処理

脱硫反応処理には先報と同様の二軸スクリュからなる連続処理方式のせん断流動場反応槽を使用

した¹⁾。脱硫反応実験では、加硫ゴム粉碎物に所定量の分解剤と再生オイルを添加して 24 時間以上室温で放置した試料を反応槽に一定速度で供給し、混練しながら脱硫反応を行い、ヘッド部よりストランド状の再生ゴムを得た。再生ゴムは冷却水槽を用いて水冷した後にストランドカッターにより切断しペレット状とした。Table 2 に実験機を用いた処理条件を示す。No.1～11 は処理温度、No.12～23 は分解剤/再生オイルの添加の有無および添加量、No.24～30 はスクリュ回転数の影響についての検討である。

2.4 再生ゴムの評価

再生ゴムのムーニー粘度、ゲル分率、ゲル成分の有効網目鎖濃度、ゾル成分の分子量分布を先報と同様の方法で測定した¹⁾。

2.5 再加硫ゴムの力学特性の評価

再加硫ゴムの力学特性も先報と同様の方法で測定した¹⁾。

3. 結果および考察

3.1 分解剤の検討

せん断流動場反応槽を用いたゴムの脱硫反応処理検討において、分解剤の添加効果を調べる際に使用する試薬を、ラボプラストミルを用いた検討により選定した。使用する分解剤としては、ゴムの硫黄架橋点と選択的に反応すること、反応活性が高いことが必要である。ゴムの硫黄架橋点を切断する反応機構としては、ゴムの硫黄架橋点と低分子硫黄化合物との交換反応により架橋点を切断

Table 2 Devulcanization conditions

Test No.	Devulcanizing agent (phc)	Process oil (phc)	Temperature (°C)	Screw rotation (rpm)
1	0	30	250	150
2	0	30	300	150
3	0	30	350	150
4	3	30	250	150
5	3	30	300	150
6	3	30	350	150
7	0	0	270	250
8	0	0	300	250
9	0	0	290	350
10	0	0	310	350
11	0	0	330	350
12	0	0	300	350
13	1	0	300	350
14	0	10	300	350
15	1	10	300	350
16	0	0	300	120
17	3	0	300	120
18	0.5	30	300	120
19	1	30	300	120
20	3	30	300	120
21	0	50	300	120
22	1	50	300	120
23	3	50	300	120
24	0	0	300	250
25	0	0	300	280
26	0	0	300	340
27	0	0	300	420
28	0	0	300	100
29	0	0	300	200
30	0	0	300	400

phc : parts per hundred compound

する硫黄交換反応，求核原子をもつ化合物の硫黄架橋点に対する反応性を利用する求核反応，ラジカルを発生する化合物を添加し，発生したラジカルと硫黄架橋点との反応を利用するラジカル反応等が考えられる．このような反応機構および既に提案されている分解剤⁵⁻¹⁰⁾を参考にして Table 1 に示す化合物を検討した．混練過程におけるトルク変化曲線の例を Fig. 1 に示す．混練の初期では，ゴムは粒状でありローターにかかるトルクは小さいが，脱硫反応が進行すると粒状のゴムは粘性のある可塑性へと変化して全体が一つの塊状

となり，ローターにかかるトルクが急激に上昇する．このトルク上昇までの時間が短いほど分解剤の効果が高いと判断した．硫黄交換反応による分解剤は全般的に効果が高く，特にジフェニルジスルフィド，チオフェノール等が有効であった．求核反応による分解剤ではリン化合物の効果が高く，トリフェニルホスフィンやリン原子に電子供与性の置換機を有する亜リン酸トリフェニル，亜リン酸トリブチルが有効であった．ラジカル反応およびその他の分解剤はいずれもトルクの上昇が見られなかった．以上の検討のなかではジフェニ

Fig. 1 Torque change curve during devulcanization

ルジスルフィドの効果が最も高く、分解剤の添加効果を調べる場合に使用した。

3.2 スクリュ形状の検討

ゴムの脱硫反応を連続的に行うためには、せん断流動場反応槽のスクリュ形状が重要な因子となる。この技術に使用した反応槽のスクリュはセグメント方式であり、スクリュ形状を目的に応じて自由に設計することができ、これにより反応槽内の充満率、ゴムの通過時間、内部ゴム圧力、混練力およびせん断力を制御することが可能である。せん断流動場反応槽を用いてゴムの脱硫反応を連続的に進行させるには、ゴムを短時間で脱硫反応処理温度まで加熱すること、反応速度を向上させること、反応時間を確保することが重要であり、このような考え方にに基づきスクリュ形状の設計を行った。今回の検討では反応槽のスクリュにゴムを微粒化して脱硫反応温度まで加熱するゾーンと、ゴムの脱硫反応を行うゾーンを設定した。微粒化ゾーンでは約5 mm角のゴムをスクリュのせん断力により微粒化して圧縮し、短時間で脱硫反応温度まで加熱して次の脱硫反応ゾーンへ送り込む。脱硫反応ゾーンでは逆送りニーディングディスクを適切に配置してゾーン内の充満率を高めてゴムを高度に圧縮し、ゴムに作用する静水圧を向上させた。この圧力が高い状態で、ゴムに高いせん断変形を与えることが脱硫反応速度の向上に有効であった。また、充満率の向上により反応ゾーン内の通過時間が長くなり、反応時間の確保が可能となった。以上のような検討に基づいて脱硫反応ゾーンのスクリュ形状を適切に設計することにより、外見上ストランド表面の滑らかな再生ゴムを連続的に得ることが可能となった。

3.3 脱硫反応条件の検討

3.3.1 処理条件と再生ゴムの特性

せん断流

Fig. 2 Mooney viscosity of devulcanized rubber

動場反応槽の処理温度、分解剤/再生オイルの添加の有無および添加量、スクリュ回転数の各項目について検討を行った。Table 3に得られた再生ゴムのムーニー粘度、ゲル分率、ゲル成分の有効網目鎖濃度を示す。このなかからムーニー粘度についてまとめてFig. 2に示す。ムーニー粘度は処理温度とともに低くなり、高温では非常に低い値となった。分解剤/再生オイルを添加しない系で詳細に処理温度について検討したところ、300℃前後の処理で新材とはほぼ同等の粘度となった。次に処理温度を一定にして分解剤/再生オイルの影響を検討した。添加量とともに粘度は低くなり、特に再生オイルの添加により粘度は大きく低下した。ただし再生オイルを30重量部以上添加しても、粘度の変化はほとんどみられなかった。再生オイルの添加が少量の場合、分解剤の添加により粘度は低下したが、再生オイルの添加量が多い場合は、分解剤を添加しても粘度は若干低下するだけであった。またスクリュ回転数にも若干影響され、回転数とともに粘度は低下する傾向にあった。

トルエンを用いた膨潤試験の結果において、再生ゴムはトルエンに可溶なゾル成分と不溶なゲル成分の混合物であった。トルエンに不溶なゲル成分およびゲル成分の有効網目鎖濃度をFig. 3に示す。ゲル成分量およびその有効網目鎖濃度は処理温度とともに低下した。処理温度が同じ条件で分解剤/再生オイル添加量の影響を見ると、ゲル成分量はほぼ一定の値であったが、有効網目鎖濃度は添加量とともに低くなった。またスクリュ回転数が増加するとゲル成分量、有効網目鎖濃度はともに大きく低下した。次にFig. 4に種々の処理温度で得られる再生ゴムのゾル成分の分子量

Table 3 Properties of devulcanized rubber

Test No.	Mooney viscosity (ML ₁₊₄)	Gel fraction (%)	Effective network chain density of gel ($\times 10^{-5}$ mol/ cm ³)
1	60	95.1	1.43
2	29	78.7	0.95
3	10	38.0	0.25
4	24	85.1	0.63
5	15	59.3	0.27
6	5	27.3	0.18
7	80	85.1	1.17
8	67	56.4	0.48
9	68	—	—
10	62	—	—
11	61	—	—
12	72	66.9	0.40
13	76	68.7	0.45
14	95	78.0	1.08
15	77	78.4	0.85
16	71	88.7	1.43
17	62	69.6	0.88
18	25	77.4	0.35
19	19	82.6	0.49
20	16	66.0	0.33
21	20	74.2	0.21
22	12	70.9	0.20
23	14	—	—
24	80	85.1	1.17
25	76	82.5	1.15
26	69	82.5	1.15
27	64	47.2	0.39
28	—	87.0	1.11
29	—	53.5	0.47
30	—	24.5	0.19
Virgin compounded rubber	71	0	—
Virgin vulcanized rubber	—	100	9.0

分布を新材の生ゴムと比較して示した。処理温度が 300℃以下では、分子量は新材の生ゴムとほぼ同等であったが、処理温度が 350℃になると分子量が低下していることから主鎖の切断が進行していると考えられる。

3.3.2 再加硫ゴムの特性 再生ゴムの加硫特

性を、キュラストメーターを用いて 160℃で評価した。ここでは加硫曲線のトルクの最大値から最小値を引いたトルク上昇量を指標とした。各処理条件でのトルク上昇量を Fig. 5 に示す。トルク上昇量は処理温度にはほとんど依存しなかったが、分解剤/再生オイルの添加に大きく依存した。

Fig. 3 Gel fraction and its effective network chain density of devulcanized rubber

Fig. 5 Amount of torque change during revulcanization

Fig. 4 Molecular weight distribution of sol part of devulcanized rubber

Fig. 6 Curing curves of devulcanized rubber

特に再生オイルの添加により上昇量は小さくなったが、再生オイルを 30 重量部以上添加してもトルク上昇量の変化はほとんどみられなかった。再生オイルの添加がないと、トルク上昇量は分解剤の添加に大きく依存し、分解剤の添加量とともにトルク上昇量が小さくなった。再生オイルを分解剤と同時に添加した場合には、分解剤の添加量を増してもトルク上昇量はほとんど変化しなかった。無添加では、トルク上昇量は新材とほぼ同等となった。また、Fig. 6 に示す添加量を変化させたときの代表的な加硫曲線を見ると、分解剤/再生オイルの添加により、トルク上昇量の低下だけでなく、加硫時間も遅くなる傾向にあるが、無添加ではトルク上昇量および加硫時間は新材とほぼ同等となることがわかった。

次に再加硫ゴムの硬度、引張強さ、破断伸びを Table 4 に示す。そのなかから引張強さとの関係

をまとめて Fig. 7 に示す。まず処理温度の影響を見ると、引張強さは、300℃前後の処理で最大となった。更に温度を上げると引張強さは低下した。これは前述したように高温では再生ゴムのゾル成分の分子量が低下しているためと考えられる。次に、分解剤/再生オイルの添加量の影響を見たところ、これらの添加により引張強さは小さくなる傾向にあった。添加量が少量であると新材とほぼ同等の引張強さとなった。また、スクリュ回転数にはほとんど影響されなかったが、低回転側および高回転側では若干引張強さが低下する傾向にあった。次に破断伸びについてまとめて Fig. 8 に示す。処理温度に対しては、引張強さと同様に 300℃前後の処理で最大の値となった。分解剤/再生オイルを添加すると伸びは引張強さとは逆に大きくなるが、添加量が少量であると新材とほぼ同等の伸びとなった。伸びに対するスクリュ回転数の影響は小さいが、高回転側で若干大き

Table 4 Mechanical properties of revulcanized rubber

Test No.	Hardness (JIS A)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
1	54	6.7	400
2	51	7.7	480
3	49	5.6	480
4	43	4.1	530
5	45	5.2	640
6	40	2.3	530
7	75	10.3	360
8	75	10.4	410
9	73	10.5	360
10	73	11.7	370
11	73	10.9	360
12	74	8.3	440
13	74	8.6	450
14	—	—	—
15	—	—	—
16	81	11.2	340
17	79	8.8	460
18	48	6.4	470
19	47	6.8	550
20	41	4.9	590
21	35	3.8	410
22	33	3.7	490
23	38	4.7	610
24	75	10.3	360
25	74	11.3	360
26	74	11.1	370
27	75	9.9	400
28	—	—	—
29	—	—	—
30	—	—	—
Virgin vulcanized rubber	82	10.2	410

Fig. 7 Tensile strength of revulcanized rubber

くなる傾向にあった。次に分解剤/再生オイルの添加量を変化させたときの再加硫ゴムの代表的な応力-ひずみ曲線を Fig. 9 に示す。無添加では応力-ひずみ曲線は新材とほぼ同等となった。分解剤/再生オイルを添加して脱硫反応を行うと、引張強さは低くなるものの破断伸びが大きくなる傾向にあり、本技術では処理条件により再生ゴムの物性を幅広い範囲で制御することが可能であるといえる。

Fig. 8 Elongation at break of revulcanized rubber

4. ま と め

- (1)せん断流動場反応制御技術によるゴムの脱硫反応では、高い静水圧下で、ゴムに大きなせん断変形を与えることが重要であった。この考え方に基づいてスクリュ形状を適切に設計することにより連続的に再生ゴムを得ることが可能となった。
- (2)再生ゴムの特性は、処理温度、スクリュ回転数、分解剤/再生オイルの添加の有無および添加量に依存していた。
- (3)実験機の場合は、処理温度が270～330℃、スクリュ回転数が200～400 rpm で脱硫反応処理を行うと、分解剤/再生オイルを添加しなくても連続的にゴムを脱硫することが可能であった。また、この条件で得られる再加硫ゴムの力学特性は新材とほぼ同等であった。
- (4)脱硫反応処理時に添加する分解剤/再生オイル量を調節することにより、再加硫ゴムの力学特性を幅広く制御することが可能であった。

Fig. 9 Stress-strain curves of revulcanized rubber

参 考 文 献

- 1) 毛利誠, 佐藤紀夫, 岡本浩孝, 松下光正, 本多秀亘, 中島克己, 竹内勝政, 鈴木康之, 大脇雅夫: 日ゴム協誌, **72**, 50(1999)
- 2) 日本ゴム協会編「ゴム試験法 新版」, 210(1988)
- 3) Flory, P.J., Rehner, J.: *J. Chem. Phys.*, **18**, 108(1950)
- 4) Flory, P.J.: *J. Chem. Phys.*, **18**, 108(1950)
- 5) 川端成彬, 山下晋三: 日ゴム協誌, **52**, 256(1979)
- 6) 川端成彬, 村上工, 山下晋三: 日ゴム協誌, **52**, 768(1979)
- 7) Kawabata, N., Yamashita, S., Furukawa, Y.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **5**, 625, (1978)
- 8) 岡本弘, 稲垣慎二, 尾之内千夫, 古川淳二: 日ゴム協誌, **52**, 774(1979)
- 9) 尾之内千夫, 稲垣慎二, 岡本弘, 古川淳二: 日ゴム協誌, **53**, 756(1980)
- 10) 古川淳二, 岡本弘, 稲垣慎二, 尾之内千夫, 案西司郎, 渡部洋児, 藤田寛治, 柴田慶三: 日ゴム協誌, **53**, 497(1980)

*

*

*

*

*