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

CONTINUOUS DEVULCANIZATION BY SHEAR FLOW STAGE REACTION CONTROL TECHNOLOGY FOR RUBBER RECYCLING, PART 4 DEVULCANIZATION MECHANISM 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)

Mechanism of devulcanization by shear flow stage reaction control technology for sulfur vulcanized EPDM rubber has been studied based on network structure of devulcanized rubber and behavior of crosslinking bond breakage. Sulfur crosslinking bonds of vulcanized rubber are broken selectively during the devulcanization reaction. There are three types of crosslinking bonds such as monosulfide, disulfide and polysulfide bond. At the initial stage of reaction, polysulfide and disulfide bonds are changed to monosulfide bond by heat. Furthermore, monosulfide bond is broken by addition of shear stress and devulcanized rubber is obtained finally. Residual sulfur atom at the broken crosslinking bonds are stabilized by reaction of adjacent hydrogen atom and change into less reactive sulfur functional groups.

(Received on June 19, 1998)

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

†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4報)」とする。

術を提案し、先にその技術の概要について報告した¹⁻³⁾。本技術では、せん断流動場反応槽を用いた脱硫反応処理において、ゴムの硫黄架橋点を選択的に切断することにより高品位な再生ゴムを連続的に得ることが可能となった。硫黄加硫EPDMを対象に脱硫反応処理を行った場合、ス

クリュ形状, 処理温度, スクリュ回転数を適切に設定することにより, 分解剤/再生オイルを添加しなくても脱硫反応処理が可能であり, 得られる再生ゴムの成形性, 加硫特性および力学特性は新材とほぼ同等となった。これまでに脱硫反応条件と再生ゴムの特性の関係²⁾, セン断流動場反応槽内部での脱硫反応挙動³⁾を明らかにした。本報では, 脱硫反応処理における網目構造の変化, 硫黄架橋点の切断挙動を解析し, 脱硫反応メカニズムを明らかにしたので, その結果について報告する。

2. 実験

2.1 試料

脱硫反応メカニズムの解析には, 前報と同様の約 5 mm に粉碎した硫黄加硫 EPDM²⁾を二軸スクリュからなる連続処理方式のセン断流動場反応槽により脱硫反応処理して得られる再生ゴムを用いた。脱硫反応処理は処理温度が 250~350℃, スクリュ回転数が 200 rpm の条件で行った。

2.2 網目構造の解析

脱硫反応前後の網目構造の変化を解析することにより, 脱硫反応メカニズムを推定した。再生ゴムをトルエン溶媒に浸せきし溶媒に不溶なゲル成分と可溶なゾル成分に分離して, ゲル成分の膨潤試験およびゾル成分の分子量測定を前報と同様に行った²⁾。

2.3 Horikx の理論との比較

脱硫反応において, ゴムの硫黄架橋点が選択的に切断されているか, 主鎖と架橋点がランダムに切断されているかを推定するために, Horikx の理論⁴⁾を適用した。この理論を用いることにより三次元架橋した高分子の分解反応におけるゾル成分量とゲル成分の有効網目鎖濃度の関係が求められ, 架橋点が切断される場合には式(1)で, 主鎖と架橋点の切断がランダムに起こる場合には式(2)で表わされる。

(1)

$$1 - \nu_{e1} / \nu_{e2} = 1 - \gamma_2 (1 - S_2^{1/2})^2 / (1 - S_1^{1/2})^2$$

$$1 - \nu_{e1} / \nu_{e2} = 1 - (1 - S_2^{1/2})^2 / (1 - S_1^{1/2})^2$$

(2)

ν_e : ゲル成分の有効網目鎖濃度

S : ゾル成分量

γ : 架橋指数

1 : 分解反応前

Fig. 1 Crosslinking bond of vulcanized rubber

2 : 分解反応後

ここでは, $\nu_{e1} = 9.0 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ (実測値), $S_1 = 0$ として脱硫反応後のゾル成分量とゲル成分の有効網目鎖濃度の理論値を計算した。

2.4 硫黄架橋結合の解析

加硫ゴムの硫黄架橋結合は Fig. 1 に示すモデルのように, 硫黄が一原子で架橋しているモノスルフィド結合, 硫黄が二原子で架橋しているジスルフィド結合, 硫黄が三原子以上で架橋しているポリスルフィド結合の 3 種類がある。ここでは各硫黄架橋結合の有効網目鎖濃度を Coran らの提案した方法⁵⁻⁷⁾に準じて測定し, 脱硫反応前後の硫黄架橋結合の変化を解析した。すなわち, ゴム試料をアミンとチオール混合溶液等で処理し, ポリスルフィド結合あるいはポリスルフィド結合とジスルフィド結合を切断した後に膨潤試験を行い, モノスルフィド結合, ジスルフィド結合, ポリスルフィド結合の有効網目鎖濃度を算出した。更に, 前報³⁾と同様の手法により脱硫反応途中のスクリュを引き抜き, スクリュ各位置での各硫黄架橋結合の有効網目鎖濃度を測定し, 脱硫反応過程での硫黄架橋結合の切断挙動を解析した。試料の採取位置は前報と同様である。

2.5 揮発成分の分析

硫黄架橋結合の切断反応により, 架橋結合の硫黄原子はゴム分子から遊離すると考えられる。ここでは遊離する硫黄化合物を分析し, 硫黄架橋点の切断機構を推定した。加硫ゴムを窒素雰囲気下で 300℃ に加熱し, 発生する成分をキャピラリーガスクロマトグラフを用いて分析した。

3. 結果および考察

3.1 再生ゴムの網目構造

再生ゴムの網目構造をゲル成分量, ゲル成分の

Table 1 Properties of devulcanized rubber

	Devulcanized rubber			Virgin raw rubber	Virgin vulcanized rubber
Reaction Temp.(°C)	250	300	350	-	-
Gel fraction(%)	90	45	32	0	100
Effective network chain density of gel($\times 10^{-6}$ mol/cm ³)	1.5	0.4	0.2	-	9.0
Average molecular weight of sol($\times 10^4$)	11	11	8	12	-

有効網目鎖濃度，ゾル成分の分子量により解析した。Table 1 に実験機を用いた場合の，種々の処理温度で得られる再生ゴムのゲル成分量，ゲル成分の有効網目鎖濃度，ゾル成分の平均分子量を新材の生ゴムおよび加硫ゴムと比較して示す。再生ゴムのゲル成分量およびゲル成分の有効網目鎖濃度は処理温度の上昇とともに減少した。実験機を用いた場合の代表的な処理温度である 300℃では，ゲル成分は 45% となった。その有効網目鎖濃度は新材の加硫ゴムの約 1/20 であり，ゲル成分は非常に緩やかな網目構造を有しているといえる。一方，ゾル成分の平均分子量は 300℃以下の処理では新材の生ゴムとほぼ同等であった。このことから，300℃以下の処理ではゴムの硫黄架橋点が選択的に切断されていると考えられる。一方，処理温度が 350℃になると，ゲル成分量およびゲル成分の有効網目鎖濃度は更に減少するものの，ゾル成分の平均分子量は大きく低下し，硫黄架橋点の切断だけでなく主鎖の切断も同時に進行していると考えられる。

以上の結果から，実験機を用いた場合，300℃付近までの処理ではゴムの硫黄架橋点が優先的に切断されると考えられる。得られた再生ゴムは，新材の生ゴムに近い分子量をもつ直鎖状の成分とわずかに架橋結合が残存しているため緩やかな網目構造をもつ成分の混合物であると考えられる。

3.2 Horikx の理論による脱硫反応メカニズムの推定

前述した Horikx の理論から得られるゾル成分量とゲル成分の有効網目鎖濃度の理論値と再生ゴムの実測値を，横軸にゲル成分の有効網目鎖濃度の減少率($1 - \nu_{e1}/\nu_{e2}$)，縦軸にゾル成分量(S_2)をとり Fig. 2 に示す。実験機の場合処理温度が 250℃および 300℃では，ゲル成分の有効網目鎖

Fig. 2 Sol fraction and conversion of effective network chain density of devulcanized rubber compared to theoretical curves

濃度の減少率とゾル成分量の関係は，架橋点だけの切断を示す理論曲線に近く，処理温度が 350℃になると主鎖と架橋点のランダムな切断を示す曲線に近づいた。

以上の結果から処理温度が 300℃以下では，ゴムの硫黄架橋点が選択的に切断されるが，処理温度を 350℃に上げると硫黄架橋点の切断だけでなく主鎖の切断も同時に進行すると推定される。

3.3 架橋点切断挙動

新材の加硫ゴムおよび再生ゴムの硫黄架橋結合を前述した方法により解析した。Table 2 に新材の加硫ゴムおよび再生ゴムのモノスルフィド結合，ジスルフィド結合，ポリスルフィド結合の有効網目鎖濃度の値を示す。新材の加硫ゴムは，モノスルフィド結合が 1.8×10^{-5} mol/cm³，ジスルフィド結合が 1.9×10^{-5} mol/cm³，ポリスルフィド結合が 5.3×10^{-5} mol/cm³ であったが，再生ゴムでは，すべての架橋結合が大きく減少し， 0.2×10^{-5} mol/cm³ 以下となった。比較として，せん断力を加えずに窒素雰囲気下で脱硫反応温度

Table 2 Crosslinking structure of devulcanized and virgin vulcanized rubber

		Virgin vulcanized rubber	Devulcanized rubber	Heated rubber
Effective network chain density of gel ($\times 10^{-5} \text{mol/cm}^3$)	Polysulfide bond	5.3	0.2	0.1
	Disulfide bond	1.9	0.1	0.5
	Monosulfide bond	1.8	0.1	5.0
	Total	9.0	0.4	5.6

Fig. 3 Change of crosslinking structure on the progress of devulcanization

Fig. 4 Curing behaviour of devulcanized rubber without curing agent at 160°C

に加熱したゴムについても同様の測定を行った。この場合、ポリスルフィド結合およびジスルフィド結合は減少したが、モノスルフィド結合が $5.0 \times 10^{-5} \text{mol/cm}^3$ に増加し、全体の有効網目鎖濃度は新材の加硫ゴムの6割程度となった。このことから、熱だけの処理ではモノスルフィド結合は減少しないと考えられる。次に、脱硫反応過程で硫黄架橋結合がどのように変化して切断されていくかについて解析した。その結果を Fig. 3 に示す。脱硫反応の進行に伴いゲル成分の有効網目鎖濃度は低下していくが、その内訳をみると、脱硫反応の初期である位置Aから位置Bにかけてはポリスルフィド結合およびジスルフィド結合が減少し、モノスルフィド結合が増加した。位置C以降では更に脱硫反応が進行してモノスルフィド結合も同時に減少した。

以上の結果から、脱硫反応過程では、まず熱によりポリスルフィド結合およびジスルフィド結合がモノスルフィド結合に転化し、更にせん断力によりモノスルフィド結合が切断されていくと考えられる。

3.4 硫黄架橋結合の切断反応

加硫ゴムを脱硫反応温度に加熱すると、加硫促

進剤に由来するベンゾチアゾール、ジチオビスベンゾチアゾールのほかに硫化水素、二酸化硫黄、二硫化炭素が少量発生した。硫化水素、二酸化硫黄、二硫化炭素等の低分子硫黄化合物はポリスルフィド結合およびジスルフィド結合がモノスルフィド結合に転化する際に発生したと考えられる。次に、前報¹⁾に報告したが、再生ゴムに加硫剤を添加せずに加熱したときのトルク変化を Fig. 4 に示す。トルクの上昇はまったくみられず、再生ゴムには種々の配合剤や分解物が残存するが加熱だけでは再架橋反応が起こらないことがわかった。

以上の結果から、硫黄架橋結合に存在する硫黄原子は、架橋結合の切断によりゴム分子から遊離し、硫化水素、二酸化硫黄等の低分子硫黄化合物に変化していると考えられる。また、架橋点に残存している硫黄原子は、反応性の低い硫黄官能基として存在していると考えられる。

3.5 脱硫反応メカニズム

以上の結果より推定される脱硫反応における網目構造の変化のモデルを Fig. 5 に示す。再生ゴムのゾル成分の分子量が新材とほぼ同等であること、Horikx の理論から得られるゾル成分量およ

Fig. 5 Molecular structure model of devulcanized rubber

Fig. 6 Mechanism of crosslinking bond breakage reaction

びゲル成分の有効網目鎖濃度の理論値と再生ゴムの実測値を比較した結果から、脱硫反応ではゴムの硫黄架橋点が選択的に切断されていると考えられる。得られる再生ゴムは原料の生ゴムに近い分子量をもつ直鎖状成分とわずかに架橋結合が残存しているために緩やかな網目構造をもつ成分の混合物であると考えられる。次に脱硫反応過程における硫黄架橋結合の切断挙動モデルを Fig. 6 に示す。加硫ゴムの硫黄架橋結合にはモノスルフィド結合、ジスルフィド結合、ポリスルフィド結合の3種類があるが、反応の初期では、熱によりポリスルフィド結合およびジスルフィド結合がモノスルフィド結合に転化する。更にせん断力によりモノスルフィド結合が切断され、最終的な再生ゴムとなると考えられる。硫黄架橋結合の切断により、架橋結合の硫黄原子はゴム分子から遊離し、硫化水素、二酸化硫黄等の低分子硫黄化合物に変化していると考えられる。また、切断された硫黄架橋結合に残存する硫黄原子は隣接する水素原子等と反応して安定な状態へと変化し、反応性の低

い硫黄官能基として存在していると考えられる。

4. 結 論

- 1) 再生ゴムのゾル成分の分子量分布が新材とほぼ同等であること、Horikxの理論から得られるゾル成分量およびゲル成分の有効網目鎖濃度の理論値と再生ゴムの実測値を比較した結果から、せん断流動場反応槽による脱硫反応処理では硫黄架橋点が選択的に切断されていると推定される。
- 2) 硫黄架橋結合の切断反応は、まず熱によりポリスルフィド結合およびジスルフィド結合がモノスルフィド結合に転化し、更にせん断力によりモノスルフィド結合が切断され

ていくと考えられる。

- 3) 切断された硫黄架橋結合に残存する硫黄原子は隣接する水素原子等と反応して安定な状態へと変化し、反応性の低い硫黄官能基として存在していると考えられる。

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**, 43(1999)
- 2) 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)
- 3) 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**, 278(1999)
- 4) Horikx, M.M.: *J. Polymer Sci.*, **19**, 445, (1956)
- 5) 中内秀雄, 内藤壽夫, 宇都宮忠, 増田欽次, 井上栄: 日ゴム協誌, **60**, 267, (1987)
- 6) Monsanto Report, July (1983)
- 7) Cambell, D.S.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1201, (1969)

*

*

*