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 5. DEVULCANIZATION CONDITION AND MECHANICAL PROPERTIES OF REVULCANIZED RUBBER FOR USED TIRE WASTE

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 for sulfur vulcanized EPDM rubber has been developed. In this study, this technology has been applied for the devulcanization of rubber tire consisting of NR/SBR which has been used in practice. By optimizing devulcanization conditions such as reaction temperature, screw rotation and addition of process oil, devulcanized rubber can be extruded continuously. The devulcanized rubber can be revulcanized by conventional curing process with sulfur-accelerator vulcanizing system. The revulcanized rubber shows good mechanical properties which meet JIS K6313 standard.

(Received on July 31, 1998)

Key Word : Recycle, Vulcanized rubber, Shear flow stage reaction control technology, Devulcanization, NR/SBR, Used tire waste

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5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¹⁻⁴⁾。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

Table 1 Composition of used tire waste

Ingredients	%
Aceton extract	8
Carbon black	30
Ash	6

Table 2 Compounding recipe of devulcanized rubber

Ingredients	phc
Devulcanized rubber	100
Zinc oxide	1.25
Stearic acid	0.25
Sulfur	0.75
CBS	0.25

CBS : N-Cyclohexyl-2-benzothiazolylsulfenamide

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。

次に本技術の適用範囲を拡大するために、廃タイヤ(NR/SBR)を対象に脱硫反応処理の検討を行った。本報では、種々検討の結果、廃タイヤを対象とした場合でも本手法の有効性が確認できたので、その結果について報告する。

2. 実 験

2.1 材 料

実験にはバス・トラック用タイヤの使用済み廃

Table 3 Mechanical properties of revulcanized rubber

Condition			Mechanical properties of revulcanized rubber	
Amount of reclaiming oil (phc)	Temperature (°C)	Screw rotation (rpm)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
10	200	200	12.0	340
10	240	100	10.5	330
10	240	200	9.4	330
10	240	400	6.6	300
10	260	200	6.0	270
10	280	200	4.0	220
0	240	200	7.5	200

材を用いた。NR と SBR のブレンド比は約 7 対 3 である。タイヤに含まれている繊維および金属は粉碎の際に取り除いた。また、試料の組成は JIS K 6350 に準拠して分析した。その結果を Table 1 に示す。脱硫実験には粉碎した試料およびこの試料にプロセスオイルを 10 重量部添加したものをを用いた。

2.2 セン断流動場反応槽による脱硫反応処理

脱硫反応処理には前報²⁾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用いた。上記試料を、せん断流動場反応槽に 5 kg/h の一定速度で供給し、混練しながら脱硫反応を行い再生ゴムを得た。実験機を用いた処理では、処理温度(ゴム温度)が 170~320℃、スクリュ回転数が 100~400 rpm の範囲で検討を行い、最適条件を求めた。

2.3 再生ゴムの評価

再生ゴムのムーニー粘度、ゲル成分量、ゲル成分の有効網目鎖濃度、ゾル成分の分子量分布を前報²⁾と同様の手法により測定した。

2.4 再加硫ゴムの評価

JIS K 6313 に準拠して再生ゴムに Table 2 の配合で硫黄と加硫促進剤を添加し、141℃で 20 分間プレス加硫して再加硫ゴムを得た。加硫特性はキュラストメーターを用いて、141℃で評価した。再加硫ゴムの有効網目鎖濃度、引張強さ、破断伸びは前報²⁾と同様の手法により測定した。

3. 結果および考察

3.1 再生ゴムの特性

再加硫ゴムの引張強さ、破断伸びを評価基準として、せん断流動場反応槽の処理温度、スクリュ回転数およびプロセスオイルの添加の有無を種々検討した。各処理条件における再加硫ゴムの力学特性を Table 3 に示す。その結果、試料にプロセスオイルを添加し、処理温度が 200℃、スクリュ回転数が 200 rpm での処理が最適であり、得られる再加硫ゴムの力学特性は最大となった。この条件で得られる再生ゴムのムーニー粘度、ゲル成分量、ゲル成分の有効網目鎖濃度およびゾル成分の平均分子量を

Table 4 Properties of devulcanized rubber at appropriate condition

Mooney viscosity (ML ₁₊₄)	36
Gel fraction (%)	71
Effective network chain density of gel (mol/cm ³)	2.9×10^{-5}
Average molecular weight of sol	80000

Table 4 に示す。再生ゴムのムーニー粘度は 36 であり、文献⁵⁻⁷⁾ によるパン法の値とほぼ同等であった。再生ゴムの網目構造をトルエン溶媒に対する溶解性と膨潤度から評価したところ、再生ゴムの約 7 割は架橋点の残存するゲル成分であり、膨潤度から見積もられる有効網目鎖濃度は $2.9 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ であった。文献⁹⁾ によると脱硫反応前の試料の有効網目鎖濃度は $2.3 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$ であり、仮にこの値と比較すると、脱硫反応処理によりゲル成分の有効網目鎖濃度は約 1/10 となったと推定される。一方、ゾル成分の平均分子量は 80,000 であった。新材の生ゴムの分子量が明らかではないので正確な比較はできないが、ゾル成分の分子量は新材の生ゴムに比べ低下していると考えられる。次に再生ゴムの加硫特性をキュラストメーターを用いて評価した結果を Fig. 1 に示す。10%加硫時間が 3 分、90%加硫時間が 13 分であった。得られる再加硫ゴムの有効網目鎖濃度は $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$ であり、脱硫反応前の試料と比べ若干小さくなっているが、架橋反応は十分に進行していると考えられる。次に再加硫ゴムの応力-ひずみ曲線を Fig. 2 に示す。最適条件で得られる再加硫ゴムは引張強さが 12 MPa、破断伸びが 340%であり JIS K6313 の規格を満足した。文献⁵⁻⁷⁾ によるとパン法による再加硫ゴムの代表的な力学特性は、引張強さが 11.5 MPa、伸びが 420%であり、本手法による再加硫ゴムは若干伸びは小さいものの、パン法とほぼ同等の力学特性を有していた。

3.2 処理温度の影響

試料にプロセスオイルを添加して、スクリュ回転数が 200 rpm の条件で処理温度の影響を検討した。各処理温度における再生ゴムのムーニー粘度、ゲル成分量、ゲル成分の有効網目鎖濃度を Table 5 に示す。処理温度が 200℃以下では、得られる再生ゴムは粉体状で粘度も高く、脱硫反応

Fig. 1 Curing behavior of devulcanized rubber

Fig. 2 Stress-strain curve of revulcanized rubber

が不充分であったが、200℃以上になると脱硫反応が進行してパン法と同等あるいはそれ以下のムーニー粘度をもつ再生ゴムを得ることができた。ムーニー粘度は処理温度に大きく依存し、温度の上昇とともに粘度は低くなった。また、脱硫反応の指標となるゲル成分量およびゲル成分の有効網目鎖濃度も処理温度の上昇とともに低下し、処理温度を上げるにより脱硫反応が促進されることがわかった。ただし、処理温度が 270℃以上になると、脱硫反応が進行し過ぎ再生ゴムの粘度、ゲル成分量は非常に低くなった。次に再生ゴムの加硫特性を加硫時のトルク上昇量と再加硫ゴムの有効網目鎖濃度により評価した。その結果を Table 6 に示す。処理温度の上昇とともにトルク上昇量は小さくなり、処理温度が 290℃以上になるとトルク上昇が認められなかった。また得られる再加硫ゴムの有効網目鎖濃度は、処理温度の上

Table 5 Influence of devulcanization temperature for properties of devulcanized rubber

Temperature (°C)	Mooney viscosity (ML ₁₊₄)	Gel fraction (%)	Effective network chain density of gel ($\times 10^{-6}$ mol/cm ³)
200	36	71	2.9
240	31	69	2.6
260	25	62	2.0
280	13	49	2.0

Table 6 Influence of devulcanization temperature for curing properties

Temperature (°C)	Amount of torque change (N·m)	Effective network chain density of revulcanized rubber ($\times 10^{-4}$ mol/cm ³)
200	1.6	2.0
240	1.5	1.8
260	0.9	1.6
280	0.3	1.1

Fig. 3 Influence of devulcanization temperature for stress-strain curve

昇とともに小さくなった。処理温度が低いほど再加硫時の架橋反応が進行し、弾性の高い再加硫ゴムが得られることがわかった。次に、各処理温度での再加硫ゴムの応力-ひずみ曲線を Fig. 3 に示す。再加硫ゴムの引張強さ、破断伸びは処理温度の上昇とともに小さくなった。220°C 前後での処理により再加硫ゴムの力学特性は JIS K 6313 の規格を満足した。

3.3 スクリュ回転数の影響

試料にプロセスオイルを添加して、処理温度が

240°C の条件でスクリュ回転数の影響を検討した。各スクリュ回転数におけるムーニー粘度、ゲル成分量、ゲル成分の有効網目鎖濃度を Table 7 に示す。再生ゴムのムーニー粘度はスクリュ回転数の増加とともに低くなった。また、再生ゴムのゲル成分量、ゲル成分の有効網目鎖濃度もスクリュ回転数の増加とともに低くなる傾向にあり、脱硫反応はスクリュ回転数により促進されることがわかった。再生ゴムの加硫特性をキュラストメーターにより評価したところ、加硫時のトルク上昇量はスクリュ回転数の増加とともに減少したがその差はわずかであった。また、10% 加硫時間および 90% 加硫時間はいずれの条件でもほぼ同等であり、加硫特性はスクリュ回

転数にほとんど依存しなかった。次に再加硫ゴムの応力-ひずみ曲線を Fig. 4 に示す。スクリュ回転数が 100~200 rpm の範囲では、破断伸びはほとんど変化しなかったが、引張強さは回転数が低いほど高くなった。スクリュ回転数が 400 rpm と高くなると引張強さ、破断伸びともに若干低い値となった。

再加硫ゴムの力学特性はスクリュ回転数に依存し、スクリュ回転数の減少とともに引張強さ、破断伸びが向上した。スクリュ回転数は 100~200 rpm 前後が適切であった。

3.4 プロセスオイルの影響

プロセスオイルの添加の影響を処理温度が 240°C、スクリュ回転数が 100 rpm の条件で検討した。プロセスオイルの添加により、再生ゴムのムーニー粘度、ゲル成分量、ゲル成分の有効網目鎖濃度は若干低くなったが、加硫特性にはほとんど影響を与えなかった。得られる再加硫ゴムの応力-ひずみ曲線を Fig. 5 に示す。プロセスオイルの添加により、引張強さはほとんど変化しなかったが、破断伸びの大きい再加硫ゴムを得ることができた。

4. 結 論

せん断流動場反応槽の処理温度、スクリュ回転

Table 7 Influence of number of screw rotation for properties of devulcanized rubber

Screw rotation (rpm)	Mooney viscosity (ML ₁₊₄)	Gel fraction (%)	Effective network chain density of gel ($\times 10^{-5}$ mol/cm ³)
100	36	71	2.9
200	31	69	2.6
400	20	61	2.1

Fig. 4 Influence of number of screw rotation for stress-strain curve

Fig. 5 Influence of process oil for stress-strain curve

数, プロセスオイルの添加の有無を適切に設定することにより, 廃タイヤを連続的に脱硫することが可能となった. 再生ゴムのムーニー粘度はパン法とほぼ同等であり, 硫黄系の加硫剤により加硫成形が可能であった. 得られる再加硫ゴムの力学特性は JIS K 6313 の規格を満足し, パン法による再加硫ゴムとほぼ同等であった.

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) 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**, 283(1999)
- 5) 横田硯二, 門田文夫: 日ゴム協誌, **66**, 180(1993)
- 6) 川端成彬, 山下晋三: 日ゴム協誌, **49**, 908(1976)
- 7) 古川淳二, 岡本 弘, 稲垣慎二, 尾之内千夫, 案西司朗, 渡部洋児, 藤田寛治, 柴田慶三: 日ゴム協誌, **53**, 497(1980)
- 8) 古川淳二, 岡本 弘, 稲垣慎二, 尾之内千夫, 案西司朗, 藤井吉彦, 藤田寛治, 柴田慶三: 日ゴム協誌, **53**, 490(1980)

*

*

*

*

*