廃ブチルチューブの脱硫反応条件と再加硫 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

CONTINUOUS DEVULCANIZATION BY SHEAR FLOW STAGE REACTION CONTROL TECHNOLOGY FOR RUBBER RECY- CLING, PART6. DEVULCANIZATION CONDITION AND MECHANICAL PROPERTIES OF REVULCANIZED RUBBER FOR BUTYL TUBE 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 control technology for vulcanized rubber has been developed. This technology has been applied to sulfur vulcanized EPDM rubber and used tire waste (NR/SBR). In this study, this technology has also been applied to butyl rubber as used for tube. By optimizing devulcanization conditions such as reaction temperature and screw rotation, 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, Butyl rubber

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

[†]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6報)」とする。

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

Table 1 Composition of butyl tube waste

Ingredients	%
Aceton extract	10
Carbon black	31
Ash	4

Table 2 Compounding recipe of devulcanized rubber

Ingredients	phc
Devulcanized rubber	100
Zinc oxide	1.25
Stearic acid	0.25
Sulfur	0.75
MBT	0.13
TMTD	0.25

MBT : 2-Mercaptobenzothiazol

TMTD : Tetramethylthiuramdisulfide

材とほぼ同等となった。

現在、本技術の適用範囲を拡大するために対象ゴムを広げた検討を行っており、前報⁵⁾において廃タイヤ(NR/SBR)について本手法の有効性を確認した。ここでは廃ブチルチューブ(IIR)を対象に脱硫反応処理の検討を行い、種々検討の結果、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

実験には約2 mmに粉砕したバス・トラック用の使用済みブチルチューブ廃材を用いた。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。

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。実験機を用いた検討では、処理温度(ゴム温度)が150~300℃、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、ゲル成分の膨潤度、ゾル成分の分子量分布を前報²⁾と同

Table 3 Mechanical properties of revulcanized rubber at various condition

Conditions		Mechanical properties of revulcanized rubber	
Temperature (°C)	Screw rotation (rpm)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
180	100	12.0	520
200	100	12.0	530
240	100	10.6	520
240	200	10.4	520
240	400	9.0	530
280	100	8.5	520
300	100	6.4	490

Table 4 Properties of devulcanized rubber at appropriate condition

Mooney viscosity (ML ₁₊₄)	56
Gel fraction (%)	58
Swelling degree of gel	11.8
Average molecular weight	90000

様の手法により測定した。

2.4 再加硫ゴムの力学特性の評価

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、160℃で50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160℃で評価した。再加硫ゴムの膨潤度、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およびスクリュ回転数を種々検討した。各処理条件で得られる再加硫ゴムの引張強さと破断伸びをTable 3に示す。その結果、処理温度が200℃、スクリュ回転数が100 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、ゲル成分の膨潤度、ゾル成分の平均分子量をTable 4に示す。再生ゴムのムーニー粘度は56であり、文献^{6,7)}によるパン法の値より若干大

Fig. 1 Curing behavior of devulcanized rubber

Fig. 2 Stress-strain curve of revulcanized rubber

きい値であった。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解析したところ、再生ゴムの約6割は架橋点の残存するゲル成分であった。その膨潤度は脱硫反応前の試料の約3倍に増加しており、網目構造が緩やかになっていることがわかった。一方、ゾル成分の平均分子量は90,000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若干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により評価した。加硫時のトルク変化を Fig. 1 に示す。10%加硫時間が2.5分、90%加硫時間が20分であった。得られる再加硫ゴムの膨潤度は、脱硫反応前の試料とほぼ同等となり、再架橋反応が十分に進行していると考えられる。次に、得られる再加硫ゴムの応力-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530%であり JIS K 6313 の規格を満足した。文献^{6,7)}によるとパン法による再加硫ゴムの力学特性は、引張強さが10~11 MPa、破断伸びが500~700%であり、本手法による再加硫ゴムはパ

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

処理温度の影響をスクリュ回転数が100 rpmの条件で検討した。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、ゲル成分の膨潤度を Table 5 に示す。処理温度が180℃以下では、得られる再生ゴムの粘度が高く脱硫が不十分であったが、180℃以上になると脱硫反応が進行し、パン法に近いムーニー粘度をもつ再生ゴムを得ることができた。粘度は処理温度の上昇とともに低くなり、280℃以上では非常に低い値となった。また、脱硫反応の指標となるゲル成分量とゲル成分の膨潤度をみると、処理温度の上昇とともにゲル成分量は減少し、その膨潤度は大きくなった。脱硫反応は処理温度に大きく依存し、処理温度により脱硫反応が促進されることがわかった。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膨潤度により評価した。その結果を Table 6 に示す。処理温度が180~200℃の範囲では処理温度によるトルク上昇量の違いはなくほぼ一定の値であったが、240℃以上では処理温度の上昇とともにトルク上昇量が小さくなった。処

Table 5 Influence of devulcanization temperature for properties of devulcanized rubber

Temperature (℃)	Mooney viscosity (ML ₁₊₄)	Gel fraction (%)	Swelling degree of gel
180	62	63	10.5
200	56	58	11.8
240	33	42	15.3
280	19	26	18.3
300	12	21	16.9

Table 6 Influence of devulcanization temperature for curing properties

Temperature (°C)	Amount of torque change(N·m)	Swelling degree of revulcanized rubber
180	1.5	3.8
200	1.4	3.9
240	1.0	4.0
280	0.7	4.1
300	0.4	4.4

理温度が300℃以上ではトルク上昇がほとんど認められず、架橋反応が進行しなかった。得られる再加硫ゴムの膨潤度は、180～200℃の範囲ではほぼ一定で、脱硫反応前の試料と同等であったが、処理温度が240℃以上になると処理温度の上昇とともに大きくなった。処理温度が高くなると再加硫ゴムの網目構造が緩やかになると考えられる。Fig. 3に各処理温度で得られる再加硫ゴムの応力-ひずみ曲線を示す。破断伸びは300℃以上の処理では若干低くなるものの、300℃以下では処理温度の影響をほとんど受けず、いずれの条件でも520%前後であった。一方、引張強さは180～200℃の範囲ではほぼ一定の値であったが、200℃以上では処理温度の上昇とともに小さくなった。

再加硫ゴムの破断伸びは処理温度に依存しなかったが、引張強さは処理温度が200℃以上では処理温度が低いほど大きくなった。再加硫ゴムの力学特性は、180～280℃での処理によりJIS K 6313の規格を満足し、180～240℃での処理により、パン法とほぼ同等となった。

3.3 スクリュ回転数の影響

スクリュ回転数の影響を処理温度が240℃の条件で検討した。各スクリュ回転数におけるムーニー粘度、ゲル成分量、ゲル成分の膨潤度をTable

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

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る傾向にあった。また、スクリュ回転数の増加とともに再生ゴムのゲル成分量は減少し、ゲル成分の膨潤度は大きくなる傾向にあった。このことから脱硫反応はスクリュ回転数に依存し、スクリュ回転により脱硫反応が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小さくなったがその差はわずかであり、加硫特性はスクリュ回転数にほとんど依存しなかった。得られる再加硫ゴムの膨潤度は100～200 rpmの範囲ではスクリュ回転数による違いが認められずほぼ一定であったが、スクリュ回転数が400 rpmになると若干大きい値となった。次に再加硫ゴムの応力-ひずみ曲線をFig. 4に示す。破断伸びはスクリュ回転数に関わらずほぼ同じ値であった。引張強さはスクリュ回転数が100～200 rpmではほとんど変化しなかったが、400 rpmになると若干低くなった。

スクリュ回転数により脱硫反応は促進されるが、再生ゴムの加硫特性および再加硫ゴムの力学特性にはほとんど影響を与えなかった。ただし、

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

Screw rotation (rpm)	Mooney viscosity (ML ₁₊₄)	Gel fraction (%)	Swelling degree of gel
100	33	42	15.3
200	29	33	16.4
400	22	27	17.2

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

スクリュ回転数が高すぎると若干力学特性が低下するので、スクリュ回転数は100～200 rpmが適切であった。

4. ま と め

せん断流動場反応槽の処理温度、スクリュ回転数を適切に設定することにより、廃ブチルチューブを連続的に脱硫することが可能となった。得られる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) 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**, 429 (1999)
- 6) 横田硯二, 門田文夫: 日ゴム協誌, **66**, 180 (1993)
- 7) 秋葉光雄: ゴム・エラストマーのリサイクル, ラバーダイジェスト社, 108

*

*

*

*

*