村瀬 篤・佐藤 紀夫

Continuous Devulcanization by Shear Flow Stage Reaction Control Technology for Rubber Recycling, Part 10. Rapid Identification of Waste Rubbers

Atsushi MURASE and Norio SATO (TOYOTA CENTRAL R&D LABS., INC., Nagakute, Aichi, 480-1192, Japan)

Pyrolysis infrared spectroscopy system using a pyrolysis probe has been developed for the rapid identification of waste rubbers containing a large amount of carbon black. This system consists of a pyrolysis probe, flexible and heatable gas guide, FT-IR, and computer. The small area of the surface of a plastic part is pyrolyzed momentarily with the pyrolysis probe, and the gaseous pyrolyzate is carried with nitrogen gas cell in FT-IR, the type of plastic is then identified with the IR spectra of the pyrolyzate. This method has the following features ; (1) Almost all kinds of waste rubbers used for automobile parts can be identified in a few seconds. (2) Samples do not need to be carried. (3) Surface degradation and stains do not affect the identification. And (4) automatic identification system using this technique has made it possible to identify rubbers by only one action. The application of this method to the identification of weather-strips which had been collected from scrapped cars has confirmed that this method is useful for sorting before devulcanization process of waste rubbers.

(Received on October 25, 1999)

Key Word : Recycle, Vulcanized rubber, Shear flow stage reaction control technology, Pyrolysis infrared spectroscopy, Identification

1. 緒 言

近年、地球環境保全、省資源化の観点から自動車用樹脂・ゴム部品のリサイクルが強く求められている。加硫ゴムはタイヤ、ウェザーストリップなど自動車部品として多量に用いられており、リサイクルの必要性が高い材料の一つである。しかし、架橋体であることからそのまま溶融・再成形

することが不可能なため、高品位なりサイクルが困難な材料の一つとなっていた。著者らは、独自に開発したせん断流動場反応制御技術によって加硫ゴムの架橋点のみを選択的に切断する技術を開発し、その結果、新材と同レベルの物性をもつ再生ゴムを連続的に得ることが可能になったり。

この技術を廃車から回収したゴム部品の再生に適用する場合には、ゴムの材質を迅速に識別する技術が必要となる。例えば EPDM 製のウェザーストリップをリサイクルする場合、廃車から回収したウェザーストリップには EPDM 製以外に

[†] 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10報)」とする

PVC 製のものも使われており、高品位な再生のためには両者を分別する必要がある。現状は、解体現場の作業者が製品の硬さの違いで分別しているが、作業者の感覚に頼るために不正確となりがちである。

従来、樹脂リサイクルのための高速識別技術としては、近赤外透過法・拡散反射法、中赤外正反射法などが提案されている²⁻⁵⁾が、いずれも透明なプラスチックボトルや、白をはじめとした明るい色の着色樹脂を対象としており、黒色がほとんどである加硫ゴムには適用不可能である。これに対して著者らは、熱分解赤外分光法が顔料や充てん剤の影響を受けることなくほぼすべての樹脂の種類を識別できる^{6,7)}ことに着目し、専用の熱分解プローブを用いた熱分解ガス赤外分光型樹脂識別装置の開発を進めてきた⁸⁾。本装置は、試料表面を熱分解プローブを用いて瞬時に熱分解して、発生した熱分解ガスの赤外スペクトルから樹脂の種類を識別することを原理としている。

先の検討で、樹脂の熱分解赤外スペクトルが加熱開始後数秒で得られること、試料をもち運ぶことなく部品そのままの任意の場所を測定できること、更に黒を含む着色樹脂部品の識別に適していること、また表面の汚れの影響を受けないことなどを確認した。しかし、ゴム材料のようにカーボンブラックが高度に充てんされた系、また複数の化合物が混合された系に対する検出精度の解析や、市場から回収されたゴム部品のように表面が劣化したゴムに対しての解析は充分に行われていなかった。そこで本研究では、自動車部品に使用される代表的な実用ゴム材料および市場より回収したゴム部品に対して、本識別法の可能性を検討したので報告する。

2. 実 験

2.1 識別装置

本識別装置の概略を Fig. 1 に示す。本装置は、試料表面を加熱して分解ガスを発生させるための熱分解プローブ、発生した分解ガスを窒素ガスによってフーリエ変換赤外分光計(FT-IR)のガスセルに導入するためのガスガイド、および分解ガスの赤外スペクトルを測定するための FT-IR システムの三つの部分から構成される。

熱分解プローブは当所で製作したもので、近赤外線集光ランプを熱源にすることにより試料表面

Fig. 1 Schematic drawing of identification system by pyrolysis IR.

の約 5 mm 径の局所を 1 秒以内に分解温度以上まで加熱することが可能となっているものである。FT-IR は日本電子製 JIR-100、又は Nicolet 社製 Magna 750 を用いた。ガスセルは GC-IR 用のライトパイプ(3 mm i.d., 400 mm)、又は Harrick 社製加熱ガスセル(20 mm i.d., 100 mm)を用いた。熱分解時間は 2 秒、窒素流量は 1 L/min、ガスガイドの温度は 150℃、ガスセルの温度は 200℃に設定した。

2.2 ゴム材料

・ゴム平板：タイヤ、ウェザーストリップなどの自動車用ゴム部品に多用される代表的なゴムとして、アクリロニトリル-ブタジエンゴム(NBR)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー(EPDM)、および NBR と天然ゴム(NR)とのブレンドを選択し、それらの平板(厚さ約 2 mm、カーボンブラック約 30%含有)を識別性能の評価に用いた。

・市場回収ゴム：市場回収ゴム部品として、使用済み自動車より回収した EPDM 製および PVC 製のウェザーストリップ約 600 本を識別検討に供した。これらは、日本自動車工業会と日本ゴム工業会との共同研究において、自動車用ゴム部品のリサイクル技術の検討を目的に回収したものである⁹⁾。

3. 結果および考察

3.1 測定条件の検討

熱分解時間を 2 秒、窒素流量を 1 L/min にした場合、熱分解開始直後からガスセル内の分解ガス濃度が上昇し、約 5 秒で完全に排気されることが分かった。ガスセル内の熱分解ガスの濃度が最

Fig. 2 IR spectra of gaseous pyrolyzates obtained by pyrolysis IR of three types of wide use rubber and blend rubbers, containing a large amount of carbon black.

Bd: Butadiene, St: Styrene, P: Propylene, B: Butene, AN: Acrylonitrile, IP: Isoprene

大となるのは加熱開始後1秒～3秒であった。したがって、この間に赤外測定するのが最も高速かつ高感度に赤外スペクトルを得ることができると考えられる。具体的には、熱分解開始1秒後に赤外分析(分解能 8 cm^{-1} , 積算回数2回, 測定時間約2秒)を開始するのがゴムの識別に最適な条件と考えられる。

また、発生する熱分解ガスは、モノマーやオリゴマー、又はそれらの熱変性したものが主体であり、常温では凝集するため、ガスの経路は常に加熱する必要がある。特に、ガスガイドの温度が低いと熱分解ガスがガスセルまで到達しない可能性があり、ガスセルの温度が低いとセルの汚染のために検出感度の低下とスペクトルの再現性の低下が生じる。今回設定した条件(ガスガイド 150°C , ガスセル 200°C)では、熱分解ガスの赤外スペクトルは識別に十分な強度で得られ、ガスセルの汚染も認められなかったことから、ゴムの識別に適

Fig. 3 IR spectra of gaseous pyrolyzates obtained by pyrolysis IR of two types of weather strip. Upper: PVC, Lower: EPDM

した条件と考えられる。

3.2 ゴム平板試料の結果

5種類のゴムについて、加熱開始1秒～3秒後に得られた熱分解ガスの赤外スペクトルをFig. 2に示す。SBRではスチレンおよびブタジエンが、EPDMではプロピレンおよびブテンが、NBRではアクリロニトリルが、各ゴムの主鎖の構成ユニットに由来する熱分解生成物としていずれも識別に十分な強度で検出され、これらの赤外スペクトルからゴムの種類が数秒で識別できることが確認できた。各スペクトルに共通に見られる二硫化炭素(CS_2)は、ゴムの硫黄架橋又は加硫促進剤などの硫黄系添加剤に由来するものと考えられる。ゴムの種類によって相対強度が大きく異なると考えられるが、同じ種類のゴムで比較した場合には架橋状態の評価に利用できる可能性がある。なお、これらのスペクトルでは、 CS_2 および熱分解時に発生する CO_2 と H_2O 以外はゴムの骨格に由来する成分のみ検出されており、少量(1%以下)添加されている老化防止剤などは検出されていない。したがって、これらの配合剤の組成は識別結果に影響しないものと考えられる。

また、NBRとNRとのブレンドでは、NBR

Fig. 4 Flow chart for the automatic identification system.

の主鎖構成ユニットに由来するアクリロニトリルに加えてNRの主鎖ユニットに由来するイソプレンが認められ、NRの混合比率に比例して相対量が多くなっているのが確認された。したがって、イソプレンとアクリロニトリルとの比率を種々の混合比率のブレンドゴムに対して求めておき、検量線を作成することによってブレンド比の高速評価も可能であることが分かった。

3.3 市場回収ゴムの結果

市場より回収したウェザーストリップゴムのうち、EPDM製とPVC製の物の熱分解赤外スペクトルをFig. 3に示す。この図から、PVC製では 3300 cm^{-1} ～ 2500 cm^{-1} にPVC特有の熱分解生成物である塩化水素ガスの吸収が明瞭に現れており、この波数範囲でEPDMとは明らかに区別できることが分かった。

試料の表面は煤などで汚染しているものが多く、 2300 cm^{-1} の CO_2 の吸収強度に対して影響

Fig. 5 An example of automatic identification system.

が見られたが、ここでの識別波数範囲では汚染の影響は見られなかった。また、表面の劣化はスペクトルに全く影響を及ぼさなかった。

3.4 自動識別装置の試作

・装置概要：前項までの結果から、熱分解プローブを用いた熱分解赤外分光法によって、カーボンブラックを多量に含んだ加硫ゴムの種類が数秒で識別できることを確認した。しかし、この技術を解体工場やリサイクル工場などで利用するためには、操作がより簡便であることと、更に分析技術者でなくても間違いなく識別できることが必要である。そこで、Fig. 4に示すフローチャートを作成し、それに基づいて自動識別装置を試作した。すなわち、バックグラウンドスペクトルを測定した後スタートボタンを押すと、熱分解—赤外測定を連続して行い、更に得られた赤外スペクトルをあらかじめ登録しておいた標準材料の赤外スペクトルとコンピュータ上で自動的に照合し、スペクトルパターンが80%以上一致したもののなかから最も一致度の高いスペクトルの材料名をCRTに表示するものである。自動識別装置の外観をFig. 5に示す。これにより、熱分解プローブに取り付けたスタートスイッチを押すだけで、熱分解から結果表示までを自動的に行うことができるようになった。代表的な自動車用樹脂を用いて試したところ、スタートスイッチを押してから結果が表示されるまでの時間は約5秒であった。

・市場回収ウェザーストリップ600本の識別：EPDM製とPVC製とが混在した市場回収ウェザーストリップを本自動識別装置によって識別した結果、600本すべての識別・分別が短時間で完

了し、正解率は100%であった。

4. 結 論

1) ゴムの連続再生技術の一環として、加硫ゴムの識別技術を検討し、専用プローブを用いた熱分解ガス赤外分光型樹脂識別装置が加硫ゴムの識別に適していることを確認した。本装置により、従来測定困難だったカーボンブラック入りの加硫ゴム廃材の材質が、切り出しや表面研磨などの前処理を行うことなく、5秒以内に100%の確度で識別ができた。

2) 本識別装置を自動化することにより、分析経験のない作業者でも利用できるようになった。

3) 自動化した識別装置を用いて、使用済み自動車から回収したウェザーストリップ600本の識別を行ったところ、表面の汚染や劣化の影響を受けることなくEPDM製とPVC製とが明瞭に識別でき、全数の識別・分別が短時間で完了した。

謝 辞

自動識別装置の開発において御協力いただいたニコレージャパン(株)、および熱分解プローブの設

計・試作において御協力いただいた(株)豊田中央研究所の松井正行技師に感謝いたします。

引 用 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**, 81(1999)
- 2) Willenberg, B., Kohn, W., Ritzmann, H.: *Plastverarbeiter*, **44**, 21(1993)
- 3) Vornberger, K., Willenberg, B.: *Kunststoffe Plast Europe*, **84**, March(1994)
- 4) Jansen, J.A.J., Haas, W.E.: *Polymer Commun.*, **29**, 77(1988)
- 5) Jansen, J.A.J., Hastenberg, C.H.V.: *Kunststoffe*, **84**, 51(1994)
- 6) 石黒昌孝, 松岡千恵子, 中津 純: 関税中央分析所報, 第27号, 179(1987)
- 7) Davidson, R.G.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **16**, 143(1989)
- 8) Murase, A., Sato, N.: *Applied Spectroscopy*, **53**, 745(1999)
- 9) 河西純一, 猪飼忠義, 杉本正俊, 濱田 裕, 加藤公一, 里田秀敏: 自動車技術会学術講演会前刷集, No. 42-99, 9(1999)

*

*

*

*

*