吉海 和正^{*1}・藤 道治^{*2}・姫野成以子^{*3}

Fine Grinding of Vulcanized Rubber Using Kneading Equipment at High Temperature

Kazumasa YOSHIKAI¹ (Chemical and Textile Industry Research Institute, Fukuoka Industrial Technology Center 3-2-1 Kamikoga, Chikushino, Fukuoka 818-8540, Japan), Michiharu TOH² (Department of Biochemistry and Applied Chemistry, Kurume National College of Technology, 1-1-1 Komorino, Kurume, Fukuoka 830-8355, Japan) and Seiko HIMENO³ (R & D Department, Kurume Research Park Co., Ltd., 2432-3 Aikawa-machi, Kurume, Fukuoka 839-0861, Japan))

Vulcanized rubbers were comminuted to particle diameter with 1-5mm by cutting mill. Then, the particles were mixed with filler such as silica at roughly 100-150 °C in mixer and twin screw extruder. Fine powders of rubber wastes having the mean particle diameter of about 297-500 μ m were obtained. It can be expected that this method is utilized to the recycling of a rubber waste.

(Received on June 21, 2004)

(Accepted on October 29, 2004)

Key Words : Vulcanized rubber, Twin screw extruder, Fine grinding, Filler, Recycling

1. 緒 言

加硫ゴム製品の成型加工工程において発生するバリなどの工場内廃棄物は、ほとんどが再利用されることなく処分されている。これは、加硫ゴムの廃棄物が小量多品種であること、加硫ゴムが三次元架橋構造を有する難リサイクル材料であることなどによると考えられる。しかし、最終処分場の枯渇等により廃棄物の処分費用は今後上昇することが予想され、再利用されていないゴム廃棄物をいかに再利用して行くかは大きな課題となると考えられる。三次元架橋構造を有する高分子材料のリサイクルを考える場合、単純ではあるがしばしば有効な方法となるのは微粉碎して増量剤として再利用する方法である。工場内廃棄物であれば、基本的には配合や加硫成型条件などが明らかであり、発生源毎に分別することも可能である。分別され素性が明らかな加硫ゴム廃棄物を、微粒子状のゴム粉として再生すれば、製品の原料ゴムに一定量配合して再利用することは十分可能であろうと考えられ、加硫ゴムの工場内廃棄物のリサイクル状況の改善につながると考えられる。課題は、小量多品種の加硫ゴム廃棄物を小ロットで効率よく微粉碎する技

術の開発である。

加硫ゴムは高いゴム弾性のため微粉碎することは容易ではなく、しばしば液体窒素等で冷却してゴム弾性を消失させた上で微粉碎が行われている^{1,2)}。一方、加硫ゴムは100℃以上の高温下では強靱性が急激に低下し、150℃では強靱性の尺度である抗張積が室温での10分の1以下にまで低下する場合もある³⁾。このことは、高温下では加硫ゴムを比較的容易に破壊して微粉碎することが可能であることを示している。筆者らは、加硫ゴムの微粉碎方法として2軸押出機のような混練装置を利用して、高温下で高せん断力を負荷して微粉碎することを検討した。

混練装置によって負荷される高せん断力を架橋高分子材料等の難リサイクル材料のリサイクルに利用することは、近年盛んに検討されている方法である⁴⁻⁹⁾。ゴム関連でも、2軸押出機を用いて高温・高せん断力下で脱硫して再生ゴム化する技術が開発されている^{10,11)}。また、石臼型押出機¹²⁾や密閉式混練装置^{13,14)}を利用して加硫ゴムを微粉碎する技術も検討されている。混練装置は150℃程度の温度は容易に設定可能であり、高温下で強靱性の低下した加硫ゴムは負荷される高せん断力で容易に破壊可能と考えられる。また、混練装置は比較的小ロットでの処理が可能であり、温度やせん断力の設定範囲を広範囲に変えることも容易に可能である。したがって、混練装置を利用した加硫ゴムの微粉碎方法は、加硫ゴムを小ロットで微粉碎可能な方

^{*1}福岡県工業技術センター化学繊維研究所(〒818-8540 筑紫野市上古賀3丁目2-1)

^{*2}久留米工業高等専門学校生物応用化学科(〒830-8355 久留米市小森野1-1-1)

^{*3}株久留米リサーチ・パーク(〒839-0861 久留米市合川町2432-3)

Table 1 Formulation of the SBR sample

Material	Content %
SBR	100
ZnO	3
StAc ^{*1}	3
S	1.75
C. B. (HAF)	50
BBS ^{*2}	1
oil	9

* 1 Stearic Acid

* 2 *N*-*tert*-butyl-2-benzothiazole sulfenamide

Table 2 Composition of the NBR sample

Component	Content %
extraction fraction	15.6
rubber	42.2
C. B.	36.6
ash	5.6

法であり、加硫ゴム廃棄物のリサイクルへ利用されることが期待できる。

2. 実 験

2.1 加硫ゴム試料

粉砕する加硫ゴム試料は、JSR(株)製のカーボンマスターバッチCH-50を用いて2mm厚にプレス加硫して作製したスチレンブタジエンゴム(SBR)のシート(SBR試料)、Nipol 1042(日本ゼオン(株)製、中高ニトリル)をベースとして使用したOリングの成型工程で排出されたニトリルブタジエンゴム(NBR)のバリ(NBR試料)を用いた。SBR試料はφ150mmテストロールを、NBR試料は(株)ホーライ製粉砕器UG-210を、各々用いて1-5mm程度に粗粉砕して高温微粉砕の実験に供した。Table 1にSBR試料の配合を示す。また、Table 2にNBR試料の主な配合の分析結果を示す。SBR試料の作製に使用したゴムの各種架橋剤(酸化亜鉛・ステアリン酸・硫黄・BBS)は市販品を用いた。ゴム粉の凝集防止剤として用いたフィラーは、湿式シリカ(ニブシールVN3：日本シリカ製)、乾式シリカ(アエロジル#200：日本アエロジル製)、カーボンブラック(HAF旭#70：旭カーボン製)、酸化亜鉛(3号亜鉛華：白水化学製)、炭酸カルシウム(重質炭酸カルシウム：熊本鉱業製)、タルク(福岡タルク製)を用いた。

2.2 バッチ式混練装置による高温微粉砕

粗粉砕したSBR試料を、プラベンダー社製プラスチックローダーPL-2001に装着したバッチ式の試験用混練装置(容量55ml、ローラー型ブレード)を用いて高温微粉砕を行った。設定温度は80~150℃、混練装置のブレード回転数は80rpm、チャンバー内へのゴムの充てん率は80%とした。作製したゴム粉は、ふるい分級して粒径分布を求めた。Fig. 1に実験に用いた試験用混練装置のチャンバー部分の

Fig. 1 Chamber part of the test mixer used for the preliminary experiment.

Fig. 2 Particle size distributions of the SBR sample before and after high-temperature fine grinding. (● shows the data before fine grinding and ○ shows the data after fine grinding.)

写真を示す。

2.3 2軸押出機による高温微粉砕

粗粉砕した加硫ゴム試料を神戸製鋼所製の2軸押出機KTX-37(スクリー径：37mm、L/D：30、スクリー/バレルギャップ：0.3mm、同方向回転)を用いて連続プロセスで高温微粉砕することを検討した。

3. 結 果 と 考 察

3.1 バッチ式混練装置による高温微粉砕

設定温度：100℃でSBR試料の高温微粉砕を行った。試料投入完了から装置停止までの粉砕時間は5分とした。Fig. 2に高温微粉砕の前後における試料の粒径分布を示す。高温微粉砕によって500μm以下の微粒子成分が生成してはいるが、多くは840μm以上の粗大な粒子であった。高温微粉砕後の粗大な粒子は、微粒子同士が融着したような形態を示していた。また、この融着は強固ではなく、ほぐすことが可能であった。高温によってゴム粉の表面が可塑化して融着が生じたものと考えられる。粗大な粒子が微粒子の融着で形成されていることは、高温と高せん断力によって加硫ゴムの破壊による微粒子化自体は進んでいることを示す。したがって、融着を効果的に防ぐことさえでき

Fig. 3 Particle size distributions of the SBR samples after high-temperature fine grindings in the cases where silica was added and not added. (◆ shows the case in which silica was added and ○ shows case in which the silica was not added.)

Fig. 4 Grinding time dependences of the fine particle yield and the sample temperature.

れば微粒子成分を高収率で回収可能であると考えられる。そこで、シリカ等のフィラーを粉碎時に添加して打ち粉のような働きをさせることによって融着を防止することを検討した。

3.2 フィラーの添加による融着防止

SBR 試料に対してフィラーを添加した上で、試験用混練装置に投入して高温微粉碎を行った。フィラーは、湿式シリカ(以下単にシリカと記述)、カーボンブラック、乾式シリカ、酸化亜鉛、タルク、炭酸カルシウムを用いた。添加量は、シリカを用いた場合は試料に対して10重量部を基本とし、他のフィラーの場合はシリカの10重量部と同一体積となる量を添加した。

Fig. 3 に、シリカを添加した上で高温微粉碎を行って得たゴム粉の粒径分布を、フィラーを添加せずに高温微粉碎を行って得たゴム粉の粒径分布とともに示す。シリカを添加したこと以外の場合は、3.1 の場合と同様である。シリカを添加することで500 μm 以下の微粒子成分の収率が約

Fig. 5 Setting temperature dependences of the fine particle yield and the sample temperature.

Fig. 6 Quantity of added silica dependences of the fine particle yield and the sample temperature.

60wt%にまで向上しており、シリカの添加が微粒子成分の収率向上に有効であることが確認できた。

Fig. 4 に、シリカを添加して高温微粉碎を行った場合の、粉碎時間と297 μm 以下及び500 μm 以下の微粒子成分の収率および試料温度との関係を示す。シリカを添加したと粉碎時間以外の条件は、3.1 の場合と同様である。粉碎時間が5分を超えると収率が低下しているが、これは試料温度の上昇と高温下での長時間の混練により表面の可塑化が進んだためではないかと考えられる。Fig. 5 に設定温度と微粒子成分の収率および試料温度との関係を示す。粉碎時間は5分で、温度以外の条件はFig. 4 の場合と同様である。試料温度は、発熱のため設定温度より40°C程度上昇した。微粒子成分の収率は設定温度に対して極大値を示し、設定が高温になり過ぎると収率は低下した。温度上昇とともに強靱性は低下し粉碎は容易になるが、過度の高温下では表面の可塑化が進みシリカによる融着防止効果が発揮し難くなるためと考えられる。Fig. 6 にシリカの添加部数と微粒子成分の収率および試料温度との関係を示す。粉碎時間は5分で、シリカの添加部数以外の条件はFig. 4 の

Table 3 The condition and result of the high-temperature fine grinding in changing a filler

	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6
rubber	100	100	100	100	100	100
filler	silica	ZnO	aerosil	C. B.	CaCO ₃	talc
filler/phr	10.0	27.3	10.1	8.6	13.0	13.0
density of filler/g/cm ³	2.0	5.7	2.1	1.8	2.7	2.7
setting temperature/℃	100	100	100	100	100	100
rotational frequency/rpm	80	80	80	80	80	80
filling ratio/%	80	80	80	80	80	80
500 μ m $\geq$ /%	61.6	41.9	61.2	59.3	48.2	40.8
297 μ m $\geq$ /%	40.3	29.0	40.6	40.5	29.7	21.8

Table 4 Setting temperature of the extruder

	C7	C6	C5	C4	C3	C2	C1
Condition I	150	150	150	150	150	130	120
Condition II	120	80	120	120	120	120	100
Condition III	120	80	100	120	120	120	100
Condition IV	100	60	80	100	100	100	80

Values are displayed in ℃

場合と同様である。試料温度に対してはシリカの添加部数は顕著な影響を及ぼさなかった。シリカの添加部数を増加させると収率も向上するが、10部以上では添加部数増加の効果は少なかった。高温微粉砕は、高温下で強靱性の低下した加硫ゴムに高せん断力を負荷して破壊し粉砕する方法である。したがって、ブレード回転数や試料の充てん率の増加、ブレード形状の変更等によって、より高いせん断力を試料に負荷することで、効果的に粉砕が進み微粒子成分の収率は向上すると期待できる。しかし一方、高せん断力の負荷により試料温度は急激に上昇し、それに伴い生成したゴム粉の表面の可塑化と融着も進むと考えられる。試料温度の上昇による融着を添加するシリカで効果的に防止可能な範囲に止めつつ、最大限のせん断力を負荷可能な粉砕条件を設定することが微粒子成分の収率向上につながると考えられる。Table 3 にシリカ以外のフィラーを添加して高温微粉砕を行った場合の結果を示す。シリカ以外のフィラーを用いた場合は、カーボンブラックや乾式シリカを用いた場合にシリカと同様の良好な結果が得られた。

3.3 2軸押出機による高温微粉砕

試料にシリカを10重量部予備混合した後、2軸押出機に投入して連続プロセスで高温微粉砕を行った。Fig. 7 に使用した2軸押出機のシリンダーの構造とスクリー構成を、Table 4 に検討したシリンダー温度設定を示す。C6

Fig. 7 Barrel structure and screw composition of the extruder.

のゾーンにはベント口が開いており、ベント口部分ではシリンダーの上部が開放された構造になっている。スクリー構成の①は、プラスチックにフィラーを高充てんするために設計されたスクリー構成であり、比較的高いせん断力を負荷できる構成である。②は、①をベースとしてより高せん断力を負荷できるようにニーディングディスクやローターセグメントを多数組み込んだスクリー構成である。③は、ベント口前のC5のゾーンにおいて試料が高充てん状態となるように逆送スクリーを組み込むとともに、C5の部分に高せん断力を負荷できるニーディングディスクを連続して組み込んだスクリー構成である。

Table 5 に2軸押出機を使って高温微粉砕を行った結果を示す。NBR試料を使った結果では、スクリー構成が同じであれば、フィード量を増加することおよびスクリー回転数を増加することで、500 μ m以下と297 μ m以下の粒径成分の収率向上が認められた。スクリー構成を変

Table 5 High-temperature fine grinding result by the twin screw extruder

	E-1	E-2	E-3	E-4	E-5	E-6	E-7	E-8	E-9	E-10
rubber	NBR	NBR	NBR	NBR	NBR	NBR	NBR	NBR	NBR	SBR
rotational frequency/rpm	200	200	100	200	100	200	200	200	200	200
sample feed/kg/h	15	5	15	15	10	10	20	20	20	20
screw composition	①	②	②	②	③	③	③	③	③	③
setting temperature	I	I	I	I	I	I	I	II	III	III
500 μ m $\geq$ /%	46.5	35.0	46.4	50.0	66.6	71.4	78.0	73.6	82.0	78.1
297 μ m $\geq$ /%	27.6	19.8	27.2	30.5	50.6	56.6	60.4	55.5	62.6	57.2

えた場合は、より高せん断力が負荷できると考えられるスクリュウ構成において良好な結果を示した。特に高充てん状態で高せん断力の負荷が可能な③のスクリュウ構成で粉碎を行った場合は、①、②の場合と比較して、 $500\mu\text{m}$ 以下と $297\mu\text{m}$ 以下の粒径成分の収率が大幅に向上した。③のスクリュウ構成ではC5のゾーンにおいて大きな試料温度上昇が生じていると考えられる。しかし、低い設定温度で収率が若干向上する傾向を示すものの、C5での設定温度 150°C の条件においても融着を生じることなく高い収率で微粒子成分が回収可能であった。試料投入から回収までの時間が③のスクリュウ構成の場合でも1分程度と短く、過度の可塑化が進むまで高温に曝されていないためであると考えられる。

検討した条件の範囲では、2軸押出機を用いた高温微粉碎においては、微粒子成分の収率には、スクリュウ構成の設定が最も大きな影響を与えた。スクリュウ回転数やフィード量の操作以上に、試料に負荷するせん断力やシリンダー内での試料の充てん率に対して影響を及ぼすためであると考えられる。SBR試料を用いた場合においてもNBR試料で最も良好な結果を得た条件で粉碎することで、高収率で微粒子成分を回収可能であった。

4. 結 言

混練装置を利用した高温微粉碎によって、加硫ゴムを高効率で微粉碎可能であることを確認した。小回りのきく混練装置を用い、小ロットで効率良く加硫ゴムを微粉碎可能な高温微粉碎は、加硫ゴムのリサイクル技術として利用することが期待できる。

参 考 文 献

- 1) Terasawa, H., Matusaki, T., Kuratomi, T. : *Nippon Gomu Kyokaishi*, **52**, 271(1979)
- 2) "Gomu Kogyo Binran 4th Ed.", Nippon Gomu Kyokai Ed., 1323(1994)

- 3) Nihon Gosei Gomu Co., Ltd. : "JSR HANDBOOK", 189(1985)
- 4) Kuranashi, Y., Obana, K. : JP, 07-205146(1995)
- 5) Kuranashi, Y., Obana, K., Matsumoto, H. : JP, 07-290456(1995)
- 6) Taniguchi, T., Sato, N., Matsushita, M., Takahashi, H., Suzuki, T., Hoshino, Y., Abe, N. : *Kobunshi Ronbunshu*, **56**, 709, 717(1999)
- 7) Tatsuda, N., Sato, N., Fukumori, K., Ohta, T., Takahashi, N., Ikeda, S., Kito, M., Iwai, H. : *Kobunshi Ronbunshu*, **57**, 412(2000)
- 8) Tatsuda, N., Sato, N., Fukumori, K., Takahashi, N., Ikeda, S., Kito, M., Iwai, H. : *Kobunshi Ronbunshu*, **57**, 419(2000)
- 9) Cao, Minh, Thai, Saya, S., Fukaya, T. : *Plastics Age*, **48**, Rinjizokango, 73(2002)
- 10) Mouri, M., Sato, N., Okamoto, H., Matsushita, M., Honda, H., Nakashima, K., Takeuchi, K., Suzuki, Y., Owaki, M. : *Nippon Gomu Kyokaishi*, **72**, 43, 50, 278, 283(1999)
- 11) Fukumori, K. : *Nippon Gomu Kyokaishi*, **75**, 79(2002)
- 12) Hisamatsu, N., Nakano, T., Goto, S., Kuriyama, T. : *Yamagataken Kogyogijutu Center Hokoku*, **34**, 9(2002)
- 13) Toh, M. : JP, 07-314447(1995)
- 14) Toh, M., Gondoh, T., Asahara, Y., Mori, T., Murakami, Y., Okai, D. : Full texts of International Rubber Conference, Kobe, 5(1995)

日本語表記参考文献

- 1) 寺沢広, 松崎俊雄, 倉富健郎 : 日ゴム協誌, **52**, 271(1979)
- 2) 日本ゴム協会編 : ゴム工業便覧<第四版>, 日本ゴム協会, 1323(1994)
- 3) 日本合成ゴム編 : JSR HANDBOOK 改訂新版第2版, 189(1985)
- 4) 椋梨芳蔵, 尾花一克 : 特開平7-205146(1995)
- 5) 椋梨芳蔵, 尾花一克, 松本浩和 : 特開平7-290456(1995)
- 6) 谷口拓未, 佐藤紀夫, 松下光正, 高橋秀郎, 鈴木敏之, 星野雄司, 安部成昭 : 高分子論文集, **56**, 709, 717(1999)
- 7) 龍田成人, 佐藤紀夫, 福森健三, 太田 隆, 高橋直是, 池田貞雄, 鬼頭 誠, 岩井久幸 : 高分子論文集, **57**, 412(2000)
- 8) 龍田成人, 佐藤紀夫, 福森健三, 高橋直是, 池田貞雄, 鬼頭誠, 岩井久幸 : 高分子論文集, **57**, 419(2000)
- 9) カオ・ミン・タイ, 佐谷志保子, 深谷太郎 : プラスチックスエージ, **48**, 臨時増刊号, 73(2002)
- 10) 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, 50, 278, 283(1999)
- 11) 福森健三 : 日ゴム協誌, **75**, 79(2002)
- 12) 久松徳郎, 中野 哲, 後藤喜一, 栗山 卓 : 山形県工業技術センター報告, **34**, 9(2002)
- 13) 藤 道治 : 特開平7-314447(1995)

*

*

*

*

*