

クロム含有めっきスラッジによる 破碎タイヤスクラップの再生

Reclamation of Crushed Tire Scrap with Sludge Involving Chromium

稲垣 慎二 ・ 山田 英介 ・ 尾之内 千夫
Shinji INAGAKI ・ Eisuke YAMADA ・ Yukio ONOUCHI

岡本 弘 ・ 沢田 徳重 ・ 森 正造
Hiroshi OKAMOTO ・ Tokushige SAWADA ・ Shozou MORI

Abstract The reclamation of the crushed tire scrap of the truck or bus and passenger car was carried out by the mechano-chemical procedure with sludge which is formed by chemical treatment of waste plating bath and contains chromium as the main component. The sludge was found to serve as a degradation agent of main chain of rubber and the binary mixture of the sludge and thiophenol, n-butylamine or dimethylsulfoxide which act as a breaker of crosslinking points were found to be the most effective reclaiming agents. The reclaimed rubbers could be re-vulcanized with the use of a conventional sulfur-accelerator vulcanizing system and the tensile properties of the re-vulcanizates were superior to those of a commercially reclaimed one.

1. 緒言

我々は古タイヤゴム粉を有効な資源と考え、これを可塑化して再生する際の再生剤の探索を実施している。これまでに、2-メルカプトベンゾチアゾール及びそのシクロヘキシルアミン塩¹⁾、チオール化合物及びアミン化合物²⁾、ジメチルスルホキシド³⁾などがゴム粉の有効な可塑化再生剤として作用することを認めて報告した。

一方、クロムを主成分とするめっきスラッジを粉砕及び熱処理して、各種のゴムに配合するとシャク解剤として作用し、ゴムのムーニー粘度が低下する

ことを以前に見いだした。また、スラッジは極性を有するゴムの加硫促進剤として作用し、加硫ゴムの引張特性及び接着性が向上することわ認めた⁴⁾。

そこで、本研究ではゴム粉をゴム練りロール機を用いて、機械化学的に再生する際の可塑化剤としてスラッジを使用し、その効果について検討した。また、前報で使用したn-ブチルアミン及びチオフェノールとスラッジの併用効果についても検討した。

2. 実験

2・1 供使ゴム粉

実験に使用したゴム粉は、天然ゴム(NR)を主体としたトラック及びバス用タイヤの切削くずゴム(ゴム粉A)と乗用車古タイヤを冷凍破碎した粗碎

¹⁾ 愛知工業大学 応用化学科(豊田市)

²⁾ 帝国クロム株式会社(名古屋市)

ゴム(ゴム粉B)である。ゴム粉Aは、24~35メッシュ、ゴム粉Bは、6メッシュの篩を通過したものであり、できる限り繊維くず及び金属粉を除去した。

2・2 スラッジ

クロムめっきのケイフッ化浴を用いた工程での常時排水を、まず硫酸でpHを2~3に調節し、亜硫酸水素ナトリウムを添加した後、水酸化ナトリウムで中和処理した。生成したスラッジを高分子凝集剤を添加して沈澱させて取り出し、フィルタープレスした(含水率; 80%)。これを200°Cで乾燥し、ボールミルで粉碎し、200メッシュパスのものを使用した。原子吸光法によって分析したスラッジの組成は以下のようである。

Cr ; 235, Fe ; 21.5, Pb ; 1.46, F ; 1.21,
Na ; 7.04, K ; 3.96 (mg/g)

2・3 再生用油及び試薬

再生用油としてのプロセスオイルは芳香族系のソニックスX-140(共同石油KK製)を用いた。n-ブチルアミン及びチオフェノールは市販一級品をそのまま使用した。加硫剤及び加硫促進剤も市販品をそのまま用いた。

2・4 ゴム粉の再生及び再加硫

ゴム粉に所定量の再生用油とスラッジを添加して混合し、これを6インチゴム用混練りロール機を用いて機械化学的に可塑化した。再生条件はロール間隙、0.5~0.2 mm、ロール温度、60°C以下、時間は20分とした。得られた再生ゴムに対して、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド(CSS)、1.5phr、ジベンゾチアジルジスルフィド(MBTS)、0.5phr、及び硫黄、2.5phrを混合した後、160°Cで10分間プレス加硫した。

2・5 再加硫ゴムの物性

再加硫ゴムを3号ダンベル試験片とし、東洋ボールドウィン社のテンシロンUTM-4-100型引張試験機を用いて引張試験を行った。測定温度は23°C、引張速度は500 mm/min.とした。硬さはスプリング式硬度計を用いて測定した。

3. 結果と考察

3・1 スラッジによる天然ゴムのシャク解

天然ゴム(NR-RSS#3)を6インチゴム用混練りロール機を用いて、10分間素練りをした状態を図1に示す。図2にはNRにスラッジを5phr混合しながら、10分間素練りした状態を示した。スラッジの添加によって、NRはかなりシャク解され、ロールに粘着している様子が観察される。図3にはこれらをロールからはがした状態を示した。左はNR単独であり、右はスラッジを5phr配合した場合である。スラッジ配合系は粘稠な状態にあり、このもののムーニー粘度の測定は不可能であった。NRだけを10分間素練りしたもののムーニー粘度は18.2(ML₁₊₄, 100°C)であったが、スラッジを2phr配合したものは、8.5に低下した。



Fig.1 Photograph of milling NR

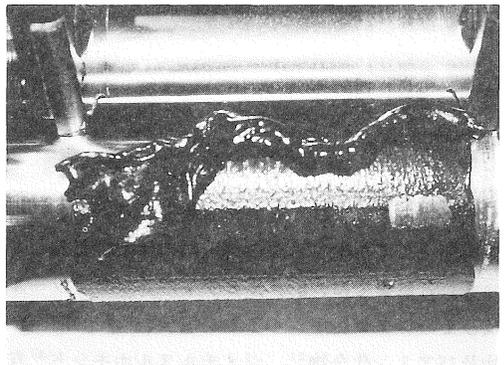


Fig.2 Photograph of milling NR with sludge

一般に固体粉末をゴムに配合すると粘度が上昇するのが通常であると考えられるが、上記のようにスラッジはNRのシャク解剤として効果的に作用することが認められた。スラッジがNRの機械的切断の助剤として作用するのか、酸化分解の触媒的作用をするのか、反応機構は明確ではない。

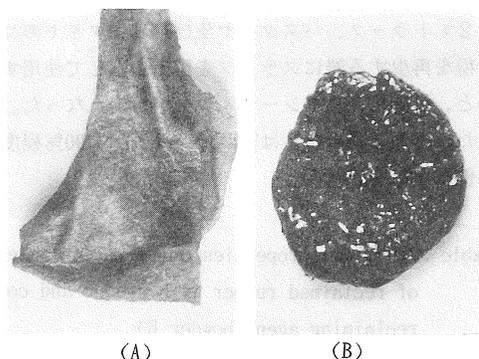


Fig. 3 Photographs of milled NR for 10 min.
(A):NR only (B):NR-sludge

3. 2 スラッジによるゴム粉Aの再生

上で得られた結果を基にして、NRを主成分とするゴム粉Aを可塑化する際の再生剤としてスラッジを使用した。再生用油を10phr添加し、スラッジの添加量は1.0~5.0phrとしたが、20分間の可塑化で充分シーティングが可能となった。なお、スラッジ無添加で再生用油だけの場合でもゴム粉粒子が連結してある程度のシーティングは可能である。可塑化ゴムを硫黄-CBS-MBTS加硫系で再加硫し、それらの硬さ(T_s)、モジュラス(M_{100} と M_{200})、破断強さ(T_B)及び破断伸び(E_B)を表1にまとめて示した。再生用油だけで再生した再加硫ゴムに比べてスラッジを用いたものの物性は一般に高値を示した。しかし、スラッジを多量に使用すると引張応力及び破断強さは低下し、スラッジの最適使用量は、ほぼ2~3phrであった。再生ゴムのJIS規格による破断強さは9.8MPa以上であるので、それよりは本法による再生ゴムは優れていることが認められる。

先に著者らは別の一連の研究の中で古タイヤゴムの物性を検討した⁵⁾。本研究で用いたゴム粉Aはホールタイヤゴム粉であり、トレッドとサイドゴムの約1:1の混合物とすると、新品の物性値は T_B :19.85MPa、 E_B :540%、 H_s :63と推定することができる。これらの推定値を基準にすると、スラッジによる再生ゴムは原料ゴム粉の H_s で79%、 T_B で55%、 E_B で60%の物性を維持していることがわかる。3.1でNR生ゴムのスラッジによる粘度低下を検討した。反応機構は明らかではないが、これはゴム分子主鎖の切断によるものであり、上記の物性の低下は一次分子量の減少によるものと考えられる。

Table 1 Physical properties of re-vulcanizates of reclaimed rubber with sludge (powder A)

amount of sludge(phr)	Hs (JIS)	M_{100} (MPa)	M_{200} (MPa)	T_B (MPa)	E_B (%)
0	52	1.32	4.44	9.60	250
1.0	47	1.75	4.69	10.98	310
2.0	48	1.82	5.15	10.19	320
3.0	50	1.87	5.05	10.68	320
4.0	49	1.74	4.45	10.19	320
5.0	50	1.66	4.35	9.90	320

Rubber powder A is crushed tire scrap of truck and bus. Reclaiming conditions:milling time;20 min. milling temp.;below 60 °C. Curing time:10 min. Curing temp:160°C. M_{100} and M_{200} denote tensile strength at 100 and 200% elongation.

3. 3 スラッジによるゴム粉Bの再生

スチレン・ブタジエンゴム (SBR) とNRの比がほぼ1であるゴム粉Bをクロム含有スラッジを用いて、ゴム粉Aの場合と同じ方法で再生した。ゴム粉Aの場合と同様に20分間の可塑化でシーティングが可能になった。ここでは粒子径の異なる二種類のゴム粉を使用した。再加硫ゴムの物性を表2にまとめて示した。再生用油単独の場合よりも、スラッジによる再生再加硫物の物性は優れていて、 T_B はいずれも9.8MPa以上である。また、スラッジの添加量は1.0~3.0 phrが最適であり、ゴム粉の粒子径が小

Table 2 Physical properties of re-vulcanizates of reclaimed rubber with sludge(powder B)

size of powder (mesh)	amount of sludge	Hs (JIS)	M_{100} (MPa)	M_{200} (MPa)	T_B (MPa)	E_B (%)
10-16	0	60	2.54	7.64	11.66	260
10-16	1.0	63	3.92	9.21	14.50	270
10-16	3.0	61	2.65	9.02	14.41	340
10-16	5.0	61	2.25	8.04	14.31	360
24-35	0	56	3.14	8.62	11.27	220
24-35	1.0	65	3.04	9.21	15.48	310
24-35	3.0	66	3.23	8.04	14.11	300
24-35	5.0	66	3.33	8.04	13.43	300

Rubber powder B is crushed tire scrap of passenger car. Reclaiming and curing conditions are same as Table 1.

さいほうが若干優れた物性を示した。

さて、乗用車ホールタイヤから得られたゴム粉の物性は、 H_s :67, T_B :13.43MPa, E_B :350%と推定される⁵⁾。スラッジを用いて再生した再加硫物の物性とゴム粉の推定物性値を比較すると、 H_s は若干低下するが、 T_B は再加硫物のほうが優れているものが多く、また、 E_B は近い値を示した。このようにスラッジは乗用車タイヤゴム粉の優れた再生剤として作用することが認められたが、これはスラッジがNR部分だけを効果的に切断して可塑化し、一次分子鎖があまり低下しないことに起因しているものと考えられる。

3・4 スラッジと他の再生剤との併用系におけるゴム粉Bの再生

先の報告でn-ブチルアミン(BA)²⁾、チオフェノール(TP)²⁾及びジメチルスルホキシド(DMSO)³⁾は加硫ゴム中の架橋点を効果的に切断する優れた再生剤であることを認めた。本研究で使用したスラッジは、上記の検討でNR主鎖の切断剤として作用するものと考えられる。そこで、スラッジと架橋点切断剤との併用によるゴム粉Bの再生を検討した。これらの系で再生した再生ゴム加硫物の物性を表3にまとめて示した。

共再生剤として使用した化合物を1.0phr単独使用した場合の再加硫の物性はつぎのようである。

TP: H_s :54, T_B :11.4MPa, E_B :510%

BA: H_s :63, T_B :12.7MPa, E_B :280%

DMSO: H_s :60, T_B :15.2MPa, E_B :330%

スラッジの添加量が増加すると引張応力と破断強さが低下し、伸びが増加する傾向が認められる。スラッジ1~2phrとこれら共再生剤を1.0phr混合した再生剤が最もバランスのとれた再加硫物を与えることが認められた。これらの系においてはNRの主鎖切断と架橋点の切断が適度に起こっているものと考えられる。

4. まとめ

クロムを主成分とするめっきスラッジをタイヤスクラップのゴム粉を機械化学的に再生する場合に再生剤として使用し、つぎのような結果を得た。

1) スラッジをNRの素練り段階で添加するとゴムの粘度が大幅に低下し、NRの主鎖切断剤としてスラッジが作用することが認められた。

2) トラック、バスタイヤ及び乗用車タイヤのゴム粉を再生する際にスラッジを再生剤として使用すると、可塑化されてシーティングが可能となった。また、再加硫物の物性はTBが15MPa, TBが400%程度の優れた値を示した。

Table 3 Physical properties of re-vulcanizates of reclaimed rubber with sludge and co-reclaiming agent(powder B)

	co-agent amount of sludge	Hs (JIS)	M ₁₀₀ (MPa)	T _B (MPa)	E _B (%)
	0	56	3.14	11.27	220
BA ¹⁾	1.0	57	2.45	16.66	390
BA	2.0	54	2.45	13.72	400
BA	3.0	52	1.96	15.19	420
BA	4.0	49	1.67	13.43	450
BA	5.0	47	1.27	10.78	470
DMSO ²⁾	1.0	60	2.45	13.72	320
DMSO	2.0	58	2.35	14.99	330
DMSO	3.0	58	2.74	13.92	310
DMSO	4.0	58	2.55	13.62	320
DMSO	5.0	58	2.55	12.94	340
TP ³⁾	1.0	56	1.57	15.48	450
TP	2.0	55	1.47	13.13	420
TP	3.0	48	1.18	11.27	500
TP	4.0	46	1.08	10.98	510
TP	5.0	45	1.08	10.68	510

Adding amount of co-reclaiming agent is 1.0g per 100g of reclaimed rubber. Reclaiming and curing conditions are same as Table 1.

¹⁾ n-butylamine ²⁾ dimethylsulfoxide

³⁾ thiophenol

3) スラッジとn-ブチルアミン、チオフェノールおよびジメチルスルホキシドの併用においては、バランスのとれた再加硫物が得られた。

参考文献

- 岡本 弘, 稲垣慎二, 尾之内千夫, 古川淳二: 加硫促進剤を用いた破砕タイヤスクラップのメカノケミカル再生, 日本ゴム協会誌, 52(12), 774-777, 1979
- 尾之内千夫, 稲垣慎二, 岡本 弘, 古川淳二: チオール及びアミン化合物による破砕タイヤスクラップ

の再生, 日本ゴム協会誌, 53(12), 756-762, 1980

3) 尾之内千夫, 稲垣慎二, 岡本 弘, 古川淳二: ジメチルスルホキシドによる破碎タイヤスクラップゴムの再生, 日本ゴム協会誌, 55(7), 439-444, 1982

4) 岡本 弘, 稲垣慎二, 尾之内千夫, 沢田徳重: クロム含有スラッジによるゴムの加硫, 日本ゴム協会誌,

48(9), 584-590, 1975

5) 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: 再生ゴムの特性を支配する諸因子と古タイヤゴムの特性, 日本ゴム協会誌, 53(8), 490-496, 1980

(受理 平成7年3月20日)