

二軸押出機 TEX[®]を用いた脱硫技術Devulcanization Technology Using Twin-Screw Extruder TEX[®]柏原 優樹*
Yuuki Kashihara宮川 真里奈**
Marina Miyagawa佐賀 大吾*
Daigo Saga

要 旨

本研究では、二軸押出機 TEX を用いた加硫ゴムの脱硫技術について検討した。ゴムリサイクルにおける脱硫は、持続可能な社会の実現に向けた重要な技術であり、従来のバッチ式処理に代わる連続処理型の高効率プロセスとして、二軸押出機の適用が注目されている。本研究では、脱硫プロセスを微粉碎、脱硫、脱臭の3工程に分け、それぞれの役割と最適条件を明らかにした。特に脱硫部では、スクリュ形状および回転数が再生ゴムの物性に与える影響を詳細に評価し、膨潤試験および分子量分布解析により、架橋構造の選択的切断と主鎖の保持を両立する処理条件の重要性を示した。これにより、二軸押出機による脱硫技術が高品質な再生ゴム製造に有効であることが確認された。

— Synopsis —

The study explores the devulcanization of vulcanized rubber using a twin-screw extruder (TEX). As a key technology for sustainable rubber recycling, devulcanization through continuous processing offers advantages over conventional batch methods. The process was divided into three stages—crushing, devulcanization, and deodorization—with each stage's function and optimal conditions analyzed. In particular, the devulcanization section was evaluated by examining the effects of screw configuration and rotation speed on the physical properties of the reclaimed rubber. Swelling tests and molecular weight distribution analysis revealed the importance of balancing shear energy to selectively break cross-linked structures while preserving the primary polymer chain. These findings have confirmed the effectiveness of twin-screw extrusion technology in producing high-quality reclaimed rubber.

1. 緒 言

二軸押出機は連続処理による生産効率の高さや、スクリュやシリンダをはじめとした装置構成をプロセスごとに自由に變更できる高いフレキシビリティをもつことから、近年ではプラスチックの混練プロセスのみならず、リサイクル用途としての活躍が注目されている。

ゴムのリサイクル技術である脱硫プロセスは、二軸押出機による適用が可能な手法の一つであり、当社では長年にわたりその研究開発と改良に取り組んできた。持続可能な社会

の実現に向けて、再生ゴムの需要は今後さらに高まることが予想される。本稿では、当社が開発を進めている二軸押出機 TEX を用いた最新の脱硫技術の取り組みについて紹介する。

2. ゴムのリサイクル事情

2.1 市場動向と技術背景

ゴムは弾性や伸縮性、耐薬品性、絶縁性などの優れた特性をもち、様々な産業や製品で活用されている、

*: 広島製作所 樹脂製造機械部 / Hiroshima Plant, Plastics Machinery Dept.

**: イノベーションマネジメント本部 先端技術研究所 / Innovation Management Headquarters, Advanced Technology Laboratory

私たちの生活に欠かせない素材である。ゴムの種類は、ゴムの木の樹液であるラテックスを凝固させて加工した「天然ゴム」と、石油やナフサを主原料として化学的に合成した「合成ゴム」の二つに大別される。天然ゴムは世界で年間約 1200 万トン消費されており、その用途の約 7 割以上が自動車用のタイヤである。また合成ゴムの消費量は年間約 1500 万トンであり、合計すると年間約 2700 万トンにも及ぶ。⁽¹⁾

ゴムの需要が拡大し続ける一方で、廃棄ゴムのリサイクルが大きな課題となっている。廃棄ゴムに代表される廃タイヤは、日本ではその 9 割以上がリサイクルされている。しかしその内訳を見ると、6 割前後は熱利用、つまりサーマルリカバリーとされている。⁽²⁾ サーマルリカバリーは、タイヤを焼却して発生した熱エネルギーを回収し、利用する方法である。廃タイヤをサーマルリカバリーすることで、有限資源である石炭や石油の代替となること、埋め立て処分場の圧迫を軽減できること等のメリットがある一方で、サーマルリカバリーは様々な有害物質を含むガスの発生や、二酸化炭素の排出が問題視されている。

熱利用に次いで多い廃タイヤのリサイクル手法は原型加工利用、または再生ゴムとしての利用、つまりマテリアルリサイクルである。廃タイヤの原型加工利用は、タイヤ内のスチールコードや強化繊維などを取り除き、ゴム部分を粉砕し粒状にして、再生ゴムの原料やゴム成形品、舗装材等の原材料として再利用する方法である。また、再生ゴムとしての利用は廃棄物となったゴム原料を粉砕し、金属や繊維などの不純物を取り除いた後に、脱硫処理にて可塑性や粘着性を付与することで原料ゴムとして再利用可能な状態に調製したものである。これらのうち再生ゴム利用は、練り時間の短縮、押出作業性の向上など、加工・成形・加硫といった製造工程の効率アップや、コストの削減ができるなどの利点があるが、再生ゴムは耐衝撃性、圧縮永久ひずみ、耐屈曲亀裂性などが未使用原料ゴムに劣ることがある。⁽²⁾ 近年では廃材の単なる再利用にとどまらず、新規バージン材料の代替としての高品質な再生材活用が求められており、脱硫技術の革新と高度化が急務となっている。

2.2 ゴム再生手法と二軸押出機の適用性

再生ゴムの製造手法には、PAN (Pressurized Air/Nitrogen devulcanization method) 再生法や蒸解法(湿式法)、クレメーター法、ダイジェスター法などが挙げられるが、現在は PAN 法が脱硫手法の主流となっている。⁽³⁾

PAN 法は、加硫ゴムを高温高压下においてオートクレーブ内で処理し、架橋構造を熱的に切断することで、ゴムの再利用を可能とする手法である。特別な化学薬剤を使用すること

なく、蒸気や窒素雰囲気による反応制御が可能であること、処理に必要な設備が比較的簡素であり、既存の工業設備を応用できるため導入が容易であることなどから、これまで広範囲なゴム材料へ適用されてきた。

一方で、処理はバッチ方式で行われるため生産性やスケラビリティに限界があり、また揮発性成分や臭気物質への対応には脱揮処理設備などの追加投資も必要となる。これらの課題を踏まえると、PAN 法には高品質な再生ゴムの安定製造という観点で一定の限界があると考えられる。

これに対し二軸押出機を用いた脱硫プロセスは、原料に対して高いエネルギーを効率的に付与できる点に加え、スクリュ形状や運転条件、シリンダ温度などを柔軟に調整することで、滞留時間や温度勾配をきめ細かく制御できるという特徴があり、優れたスケールアップ特性も含め高品質な再生ゴムの製造が期待される。

また、二軸押出機は連続プロセスであるため生産性が高いだけでなく、脱硫前の原料の微粉碎工程や脱硫後の脱臭・脱揮工程を一つの装置で一体化して連続的に処理できる点において設備効率に優れた装置であり、品質安定性・運転効率・環境対応性の観点からも産業応用に極めて有利である。

このように、二軸押出機は加硫ゴムの脱硫において、エネルギー密度・せん断応力・反応時間等を多次的に、かつ精密に制御するための柔軟性と効率性を併せ持つ装置であり、PAN 法に代わる高品質脱硫の中核技術としての地位を確立する可能性を秘めている。

3. 研究内容概略

3.1 研究背景

当社ではこれまで、二軸押出機を用いた脱硫プロセスにおける混練技術の開発に取り組み、国内外で多くの納入実績を積み重ねてきた。近年では、リサイクル需要の高まりに伴い、さらなる高品質化へのニーズが増加していることから、これまで培ってきた再生ゴム製造技術のさらなる高度化を目指し、原点に立ち返って基礎からの見直しを進めている。

本報告は、これらの背景のもと、最新の混練技術の知見や装置製造技術を活用し、原点回帰による見直しを経て実施された最新の研究活動の成果である。

3.2 二軸押出機における脱硫プロセスの概要

二軸押出機による加硫ゴムの脱硫プロセスは、①微粉碎部、②脱硫部、③脱臭部のそれぞれ役割が異なる三つの構成に分けて考えることができる(図 1 参照)。

① 微粉碎部

第 1 混練部に該当し、供給されるゴム原料を細かく均一化するための混練部である。微粉碎部で加硫ゴムを細かく均等

化することで、次工程でムラなくゴムにせん断ひずみを与えることができ、表面が滑らかな再生ゴムを得ることができる。

この微粉碎部では、ゴムに無駄な熱を与えないことが重要になる。微粉碎部でヒータ熱やゴム同士の摩擦熱でゴムが加温されると、ゴムに流動性が出るため微粉碎化が困難になる。そのため、微粉碎部に適したスクリュ形状は非充満が得られる長い混練部であり、シリンダ設定温度は低い方が好ましい。またゴムは伸縮性の高い原料であるため、微粉碎化するためには高いスクリュ回転速度が必要になる。

② 脱硫部

圧縮状態のゴムに熱とせん断ひずみを加えることで、架橋構造の切断を促すのが二軸押出機における脱硫部の基本原理である。架橋切断の程度は、脱硫部の混練部長さを延ばすことで混練時間を確保し、また背圧の強い形状を設けることで圧力と摩擦熱が上昇するなど、脱硫に必要なエネルギーをスクリュ形状の工夫によって達成するが、この工程では原料に対して過不足のないせん断応力および熱エネルギーを安定的かつ均一に付与することが求められる。エネルギー付与に偏りが生じると、局所的な混練の過剰や不足を招き、主鎖切断の進行や脱硫の不完全化といった品質劣化の要因となる。したがって、脱硫部では、過不足のないエネルギーを付与することに加えて、混練の均一性を重視したスクリュ形状と運転条件を最適化することで、原料全体に均質な処理環境を構築することが重要である。

③ 脱臭部

架橋切断時に発生する臭気を取り除く機構となる。架橋切断が行われると遊離硫黄が生じるが、遊離硫黄は活性が高く、すぐに酸化して硫黄酸化物となるため脱揮によって除去できる。臭気の除去が不十分だと脱硫品の内部に臭気が残留し、硫黄臭の漂う脱硫品となる。

脱臭部では効率的な臭気の除去を図るため、表面更新と水添による脱揮を図り、脱揮効率は水添直下の混練部形状や水添量、真空度、シリンダ設定温度に依存する。これらのパラメータは、再生ゴムの残留臭気の種類によって調整する。

3.3 昨年の取り組み成果

ゴムの二軸押出機による脱硫プロセスの性能は、対象ゴムの種類や配合物に左右される。より幅広い原料に優れた脱硫性能を示すプロセスを構築する前提として、幅広い原料に対し安定して微粉碎が得られる微粉碎部のスクリュ形状が必要である。昨年度の研究において微粉碎部のスクリュ形状を様々に変化させ、微粉碎部通過後のゴム粒子径と、押出機出口で得られるサンプルのムーニー粘度を比較し、これらの関係を検証することで最適な微粉碎部のスクリュ形状について考察を行った。その結果、微粉碎部に適度に抵抗スクリュを配置したスクリュ形状が最も高い微粉碎効果を示し、ゴム粒子へのせん断作用や温度上昇の点で脱硫処理に最も有効であることが明らかとなった。

4. 検討結果、および考察

4.1 検討方針

昨年の検討では、第1混練部における微粉碎工程に着目しスクリュ形状の最適化を行い、一定の成果を得た。これを踏まえ、今回の検討ではその次のステップとして、脱硫部における混練条件、特にスクリュ形状の最適化に焦点を当てた。また、その形状を検討するため、テストに先立ち、二軸押出機用混練シミュレーションソフト TEX-FAN による数値解析を実施し、複数案を選定した。

なお、前回の取り組みにおいてはムーニー粘度を指標として脱硫の進行度を評価していたが、その評価方法では主鎖切断との識別が困難な場合もあり、評価の精度に課題が残っていた。そこで今回は、より定量的かつ信頼性の高い評価を行うため、トルエンによる膨潤試験を実施し、ゾル分率、膨潤度、および分子量分布を測定し、脱硫の進行度を多角的に評価した。

4.2 検討に用いたスクリュ形状

今回の脱硫部の検討に用いたスクリュ形状を図2に示す。本研究では、異なるコンセプトに基づく3種類の脱硫部スクリュ構成を比較対象とした。具体的には脱硫反応において原料に与えるせん断エネルギーの種類を、チップクリアランス、

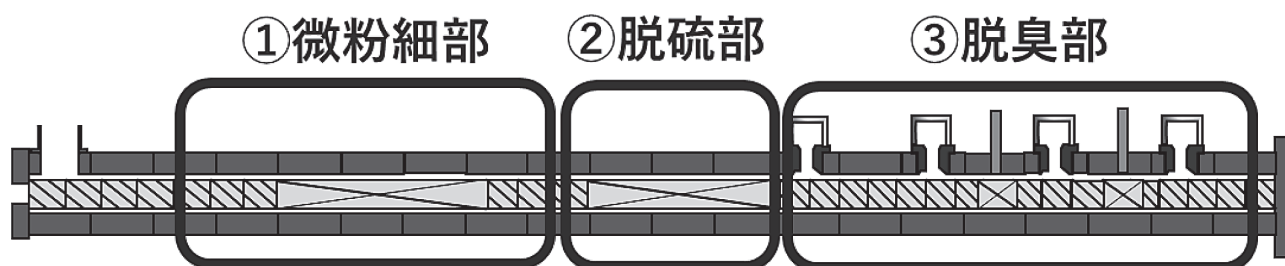


図1 脱硫スクリュの基本構成

ニーディングディスク幅、混練部内圧、といったパラメータの影響を確認することを狙ったスクリュ形状を用い、それぞれの挙動と脱硫性能への影響を比較した。なお、図2に示すのは脱硫部のスクリュ構成であり、その上流側に位置する微粉砕部については、前回のテストにおいて最適と判断されたスクリュ形状を共通仕様として採用している。

Screw A :

Screw A は、一般的な構成であり、幅広のニーディング要素と薄型のニーディング要素を組み合わせることで、分散性能と分配性能のバランスを重視した設計となっている。また、低い圧力勾配が得られる順ニーディング主体の形状となっており、これにより、原料に対して適度なせん断応力を加えつつ、均一な混練状態を維持することが可能であり、安定した脱硫反応の実現に寄与することを狙った。

Screw B :

Screw B は、局所的なせん断応力および発熱の抑制を目的として、チップクリアランスを大きく確保した特殊な断面形状を採用したスクリュ構成である。これにより、原料に対する過度な機械的負荷を避けつつ、穏やかな混練環境を実現することを狙いとしており、特に脱硫プロセスのような原料に付与する熱やせん断エネルギーに対して敏感なプロセスでは、脱硫反応の均一性を高める効果が期待される。

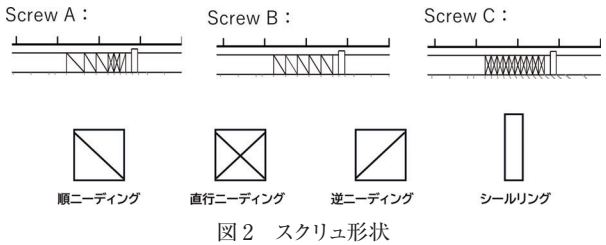


表1 TEX-FAN 計算条件

原料 :	EPDM
機種 :	TEX44 α III
処理能力 :	30kg/h
スクリュ回転速度 :	150rpm
シリンダ設定温度 :	230℃
先端圧力 :	0.3MPa
スクリュ形状 :	Screw A, B, C

Screw C :

Screw C は、通常のニーディング構成をベースとしつつ、薄型のニーディングディスクのみを用いた設計となっている。分配混練を主目的とした構成であり、局所的なせん断応力や発熱の抑制を意図している。ディスク厚みを抑えることで、原料への過度な機械的負荷を避けつつ、均一な分配効果を期待する設計思想に基づいている。

表1にTEX-FANを用いたシミュレーションの計算条件を、また図3に計算結果を示す。図3に、TEX-FANを用いたシミュレーション結果を示す。3種類のスクリュ形状(A、B、C)について計算を行い、各スクリュの構造的特徴とプロセス挙動の違い、特に脱硫に影響を与えと考えられる主要なパラメータである滞留時間、樹脂温度、混練度合いを示すシリンダ内圧について比較を行った。

スクリュ A は、順ニーディングを主体とした構成であるため、全体的に圧力勾配が緩やかであり、シリンダ内圧も他と比べやや低く推移した。一方、スクリュ B と C は、いずれも高い圧力を混練部入口付近から維持する傾向が見られた。また、混練部を通過した後に得られる樹脂温度の上昇傾向および滞留時間に関しては、いずれのスクリュにおいても大きな差異は見られず、ほぼ同等の挙動を示すことが確認された。

スクリュ A は、混練部前半におけるシリンダ内圧が低く推移しており、原料に対して十分な混練が加えられていない可能性が示唆された。一方、スクリュ B およびスクリュ C は、混練部全体にわたり類似した内圧分布を示しており、一定の混練強度が維持されていることが確認された。シミュレーション上では数値として違いが現れていないものの、スクリュ B は局所的なせん断応力や発熱を抑制することを狙った断面形状となっており、スクリュ C に比べて混練ムラの少ない処理が期待される。以上の結果から、スクリュ B が最も安定した混練挙動を示す構成であり、脱硫プロセスにおいても有効なスクリュ形状である可能性が示唆された。

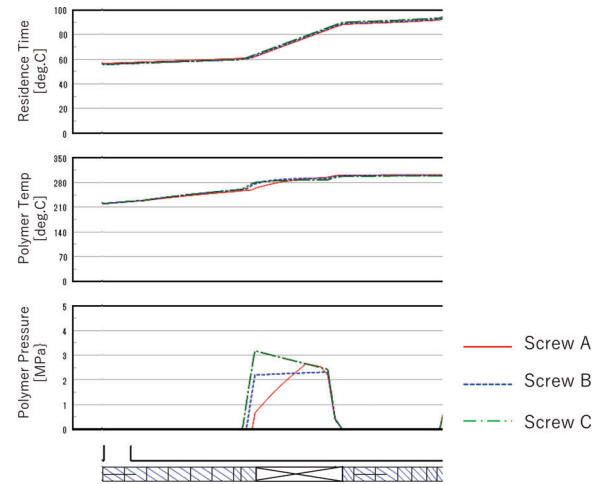


図3 TEX-FAN によるゴム脱硫部スクリュ形状の計算結果

4.3 テスト方法・結果

テストで用いた装置の構成を図4に示す。二軸押出機は日本製鋼所製 TEX44 aⅢを用い、原料はEPDM加硫ゴムシートを粉碎して使用した。本テストでは、脱硫部の影響を評価するため、微粉碎部のスクリュ形状を統一し、脱硫部のみ変更した3形状(スクリュ A、スクリュ B、スクリュ C)で実施した。押出量 $Q = 30 \text{ kg/h}$ 、スクリュ回転速度 N_s を $150 \text{ rpm} \sim 642 \text{ rpm}$ の範囲で運転を行い、サンプルを採取した。

4.4 物性評価結果

テストで得られた試料と使用した原料についてトルエンによる膨潤試験を実施し、膨潤前と乾燥後の重量からゾル分率、膨潤平衡後と乾燥後の重量から膨潤度 q を算出した。また膨潤試験中にトルエンに溶出したゾル成分はゲル浸透クロマトグラフィーを用いて分子量分布を測定し、重量平均分子量 M_w を算出した。

ゲル分率は、溶媒中に溶解しないゴム成分の3次元網目構造(主に架橋部分)の重量比率を示すものであり、値が低いほど架橋構造の切断や分子鎖の切断が進行していることを示唆する。一方、膨潤度は、溶媒を取り込む度合いを示す指標であり、値が高いほど架橋密度の低下や分子鎖の切断が進行していると判断される。これらの指標を用いて、各スクリュ構成による脱硫挙動の違いを比較・考察した。

図5に各スクリュにおいて $Q = 30 \text{ kg/h}$ で N_s を変更した場合のゲル分率、 q 、 M_w を示す。いずれのスクリュ構成においても、回転数の上昇に伴ってゲル分率が徐々に低下する傾向が確認された。3種のスクリュ形状間で明確な有意差は認められなかったが、回転数の影響としては、せん断エネルギーの増加により架橋構造の切断が進行したことを示すものと考えられる。

また、 q は全てのスクリュ形状において 400 rpm で最大値を示し、 N_s によってスクリュ形状による q の大小関係は変化したが無明確な傾向は確認できなかった。脱硫により架橋密度が低下するとトルエンの保持量が増加するため、 q が増加するが、この結果より 400 rpm で最も効率良く脱硫が進行したと考えられる。

また、 N_s が増加するに伴い、 M_w は低下する傾向が見られた。これは N_s の増加とともにスクリュによるせん断応力が上昇し、架橋や分子鎖が切断されたことが原因であるとされる。スクリュ形状で比較すると、 M_w は全ての N_s においてスクリュ B が最も高く、スクリュ C が最も低い傾向が見られた。

全ての N_s においてスクリュ B の M_w が最も高い原因の一つは、局所的なせん断応力および発熱の抑制を目的としており、チップクリアランスを調整した特殊なニーディングを用いた構成であることで、主鎖の切断を抑えつつ脱硫が進行していると推察される。また、スクリュ B において N_s が

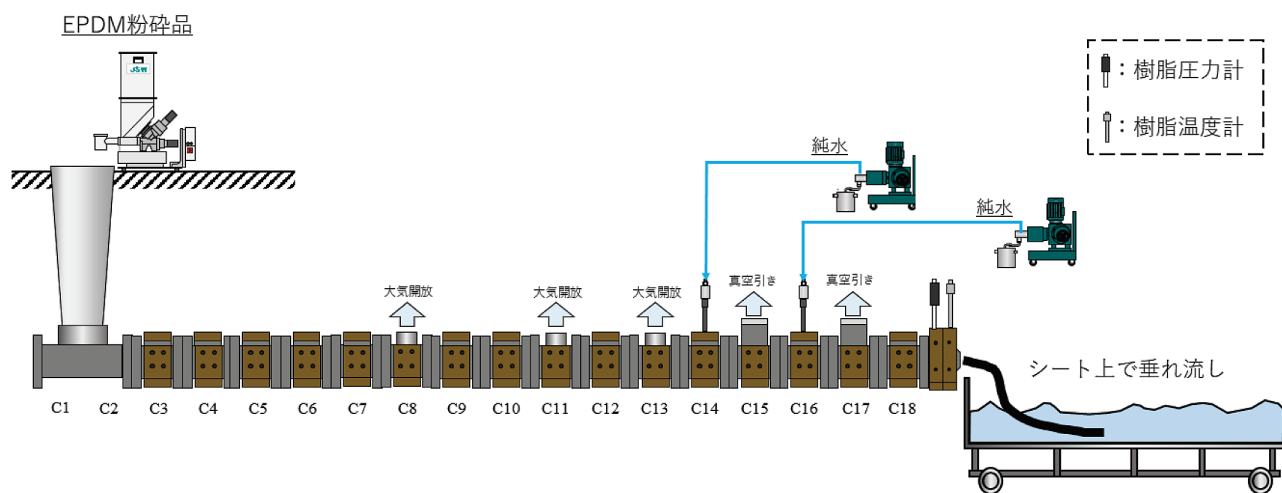


図4 装置構成

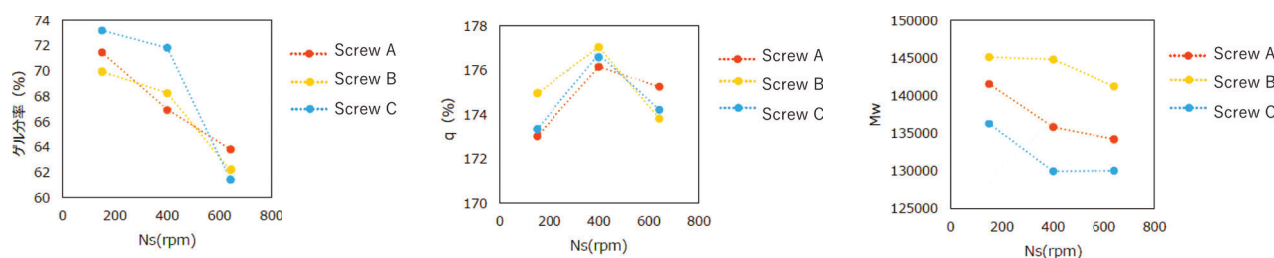


図5 各種物性評価結果とスクリュ形状、スクリュ回転の関係

600 rpm と高い場合は q が低下する傾向が見られた。これは付与するせん断エネルギーが大きすぎる場合、架橋を選択的に切断できなくなり、主鎖の切断が起こるためと考えられる。

5. 結 言

本研究では、二軸押出機を用いた加硫ゴムの脱硫プロセスにおいて、第2混練部におけるスクリュ形状およびスクリュ回転数が再生ゴムの物性に与える影響を評価した。その結果、スクリュ回転数の上昇に伴い、いずれのスクリュ形状においてもゲル分率は低下傾向を示し、脱硫が進行することが確認された。一方で、膨潤度は中程度の回転数(400 rpm 付近)で最大値を示し、それよりも高回転・低回転の条件では低下する傾向が見られた。このことは、スクリュ形状とそれが与えるせん断エネルギーの組み合わせとバランスが架橋構造の選択的切断に重要であることを示唆している。

また、分子量に関しては、スクリュ形状による差異が明瞭に現れ、特にスクリュ B が、他構成に比べて主鎖の切断を抑えながら脱硫を進行させることができた。これにより、高膨潤度・低ゲル分率・高分子量を同時に満たすバランスのとれた再生ゴムが得られるスクリュ形状が示唆された。

今後はさらにデータの蓄積と解析を進めることで、二軸押出機による脱硫技術の高度化と持続可能なゴムリサイクル技術の発展に貢献していきたい。

“TEX”は株式会社日本製鋼所の登録商標です。

参 考 文 献

- (1) 工業情報とメーカー実務の百科事典「天然ゴムと合成ゴムの違いと比較、生産量、見分け方について」
<https://www.toishi.info/sozai/rubbers/chigai.html>
- (2) 敷板 net.「知っているようで知らない「ゴム」の話 -再生(リサイクル) ゴム編-」
https://www.shikiita.net/apps/note/rubber-mat/rubber_recycle/
- (3) 「再生ゴムの最近の情勢」川口伊義 https://www.jstage.jst.go.jp/article/gomu1944/38/9/38_9_755/_article/-char/ja
- (4) CERi 一般財団法人 化学物質評価研究機構「加硫ゴムの架橋密度及び架橋形態の測定」
https://www.cerij.or.jp/service/05_polymer/cross-link_density.html