

Wanda Parasiewicz*, Jan Mężyński*, Karol Niciński*, Urszula Ostaszewska*

Recykling gumy poprzez dewulkanizację – teoria i praktyka

W artykule opisano w skrócie metody produkcji regeneratu gumowego i dewulkanizacji gumy. W części eksperymentalnej przedstawiono wyniki pracy badawczej dotyczącej opracowania w skali półtechnicznej technologii procesu dewulkanizacji granulowanych odpadów gumowych we współbieżnej wytłaczarce dwuosłimakowej – skonstruowanej i wyprodukowanej w Instytucie Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników. Celem pracy była optymalizacja parametrów wytłaczania i ocena właściwości otrzymywanego dewulkanizatu. Podstawowe właściwości otrzymywanego materiału są lepsze w porównaniu z regeneratem gumowym dostępnym na rynku; może on częściowo zastępować oryginalną mieszankę kauczukową.

Słowa kluczowe: guma, dewulkanizacja, recykling

Recycling of rubber through devulcanization – theory and practice

The methods of the production of rubber reclaim and rubber devulcanization are shortly described. In experimental part the results of our investigation on devulcanization of granulated rubber waste in the modular twin-screw extruder – designed and constructed in the Institute for Engineering of Polymer Materials & Dyes – are presented. The aim of this work was the optimization of processing parameters and also control and evaluation of the properties of the devulcanizate. The obtained results confirm that the basic properties of devulcanizate are better than the one of commercial reclaim and it could be successfully use for partial replacement of new rubber.

Key words: rubber, devulcanization, recycling

1. Wprowadzenie

Podstawą procesów technologicznych prowadzących do otrzymania wyrobów gumowych jest przekształcenie elastomeru o budowie liniowej (kauczuku) w materiał elastyczny o makrocząsteczkach usieciowanych. Kauczuk poddawany jest sieciowaniu, na ogół w postaci mieszanki kauczukowej zawierającej obok kauczuku inne składniki modyfikujące właściwości produktu finalnego i umożliwiające jego sieciowanie czyli wulkanizację. Jednocześnie w procesie wulkanizacji produktowi nadawany jest ostateczny kształt i właściwości użytkowe.

Jest to proces nieodwracalny i w odróżnieniu od tworzyw termoplastycznych powtórne przetworzenie wyrobu gumowego po zakończeniu jego eksploatacji nie jest możliwe. Dlatego recykling wyrobów gumowych wymaga licznych zabiegów. Gumę trzeba mechanicznie rozdrobnić, aby podjąć dalsze działania prowadzące do selektywnego rozpadu wiązań sieciujących. Opracowanie skutecznej i możliwej do wdrożenia na skalę przemysłową metody dewulkanizacji ciągle jest wyzwaniem dla badaczy, mimo że prace w tym kierunku były prowadzone już od momentu odkrycia przez Goodyera w 1839 r. procesu sieciowania siarkowego.

Teoretycznie, selektywny rozpad wiązań siarkowych jest możliwy, jeśli wziąć pod uwagę różnice energii rozpadu siarczkowych wiązań sieciujących i wiązań -C-C- występujących w łańcuchu głównym kauczuku. Na tym

założeniu opiera się większość podejmowanych prób dewulkanizacji. Jednakże różnice w wartościach energii wiązań nie są wystarczająco duże i w praktyce nie udało się, jak do tej pory, znaleźć rozwiązań technicznych, które gwarantowałyby w pełni selektywny rozpad wiązań sieciujących bez naruszenia łańcucha głównego polimeru.

W ostatnich latach Fukumori i współpracownicy [1] założyli, że w przypadku poddania gumy działaniu dużych sił ścinających istnieje większe prawdopodobieństwo selektywnego rozpadu wiązań wiązań -C-C-, -C-S-, -S-S-. Proces ten odbywa się w podwyższonej temperaturze i rozpadowi wiązań sieciujących towarzyszą jednak procesy depolimeryzacji i utleniania, co wyraźnie widać w przypadku depolimeryzacji kauczuków nienasyconych. Należy również pamiętać, że guma jest złym przewodnikiem ciepła i bardzo trudno jest kontrolować temperaturę w całej jej masie.

Dość wcześnie udało się skomercjalizować produkcję regeneratu wykorzystując fakt, że pożyteczny może być również produkt, w którym nastąpiła częściowa degradacja makrocząsteczek elastomeru. Sytuację dobrze odzwierciedlają dwie definicje procesu dewulkanizacji:

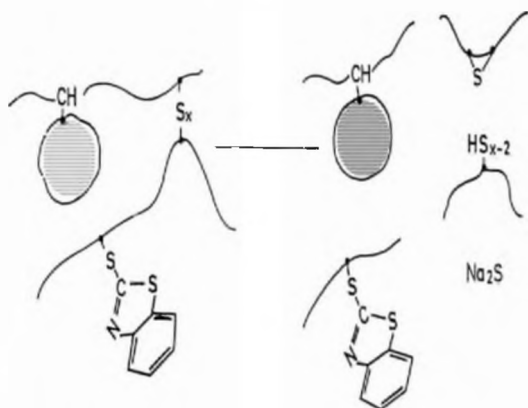
1. Dewulkanizacja siarkowych wulkanizatów kauczukowych jest to proces całkowitego lub częściowego rozpadu poli-, di- i monosiarczkowych wiązań sieciujących utworzonych w pierwotnym procesie wulkanizacji [2];

2. Dewulkanizacja stanowi kombinację wszelkiego rodzaju przemian, jak depolimeryzacja, utlenianie, łącznie z degradacją łańcucha głównego polimeru kauczu-

*Instytut IMPiB, OZ Elastomerów i Technologii Gumi w Piastowie

kowego, powodujących obniżenie lepkości materiału, które umożliwi jego ponowny przerób (ASTM STP-184A).

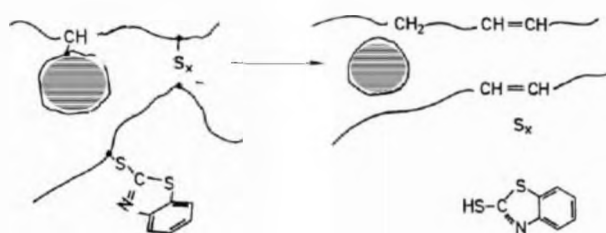
Definicja 2 dotyczy raczej procesu regeneracji. Rozróżnienie, czy otrzymany w danym procesie produkt jest dewulkanizatem czy regeneratem, jest trudne, gdyż w zasadzie chodzi o ten sam proces, a o właściwościach produktu decyduje ilość zniszczonych wiązań wę-



Rys. 1. Regenerat
Fig. 1. Rubber reclaim

giel-węgiel (maleje masa cząsteczkowa polimeru i rośnie jego polidispersja). Rysunki 1 i 2 schematycznie przedstawiają różnice między regeneratem i dewulkanizatem.

Metody produkcji regeneratu zostały szczegółowo omówione we wcześniejszych pracach [3, 4, 5]. Do najczęściej stosowanych metod należą: olejowo-parowa (ang.



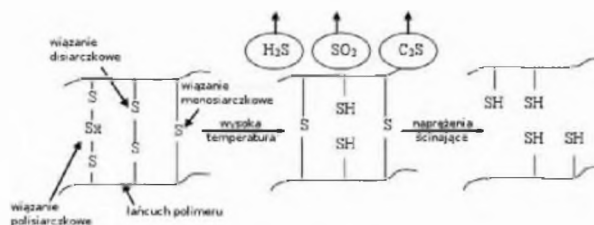
Rys. 2. Dewulkanizat
Fig. 2. Devulcanized rubber

pan process), parowa, termiczna, termomechaniczna, termochemiczna. Do obróbki termochemicznej stosuje się różne substancje chemiczne, np. siarczki arylowe.

W przeszłości regenerat był stosowany do produkcji opon. Miał on korzystny wpływ na właściwości przerebowe mieszanek gumowych i był stosunkowo tani. Jednak rozpoczęcie produkcji opon radialnych o wysokich parametrach eksploatacyjnych, w których ze względów technologicznych nie stosuje się regeneratu, oraz niskie ceny dwóch podstawowych kauczuków – SBR i BR spo-

wodowały zmniejszenie zainteresowania regeneratem. Odnotowany w ostatniej dekadzie wzrost cen kauczuków może jednak tę sytuację zmienić.

Reakcje zachodzące podczas dewulkanizacji wulkanizatów siarkowych schematycznie przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Schemat rozpadu wiązań sieciujących wulkanizatów siarkowych
Fig. 3. Scheme of decomposition of cross-linking bonds in sulphur vulcanizates

Rozpad wiązań wielosiarczkowych zachodzi podczas ogrzewania materiału, natomiast do zniszczenia wiązań monosiarczkowych niezbędny jest udział oddziaływań mechanicznych.

Wg definicji Wernera [2] proces dewulkanizacji teoretycznie powinien doprowadzić do rozpadu wiązań sieciujących bez naruszania łańcucha głównego makrocząsteczek kauczuku. Można wtedy oczekiwać, że otrzymany produkt będzie miał właściwości zbliżone do materiału pierwotnego, tj. mieszanki gumowej, i będzie go można ponownie użyć do produkcji wyrobów gumowych.

Osiągnięcie takiego efektu w praktyce jest jednak trudne, mimo że pojawiło się wiele rozwiązań, których autorzy uważają, że ich produkt jest właśnie dewulkanizatem. Wydaje się, że w przebiegających reakcjach udało się przesunąć równowagę między rozpadem wiązań sieciujących i degradacją łańcucha głównego kauczuku na korzyść rozpadu wiązań sieciujących. W zależności od ilości zdegradowanych łańcuchów otrzymuje się produkt o lepszych lub gorszych właściwościach.

Istniejące rozwiązania zostały wdrożone na skalę przemysłową w ograniczonym zakresie. Opatentowano procesy dewulkanizacji za pomocą mikrofal i ultradźwięków [6, 7] i mimo że prowadzono dalsze badania nad ich wdrożeniem, nie znalazły one zastosowania komercyjnego. Prace nad dewulkanizacją za pomocą mikrofal były również prowadzone w Instytucie Przemysłu Gumowego w Piastowie, jednak nie udało się kontrolować procesu tak, aby utrzymać selektywny rozpad tylko wiązań sieciujących [8]. Prace nad dewulkanizacją za pomocą ultradźwięków na szeroką skalę były prowadzone i publikowane przez Isayeva i współpracowników [9,10].

Opublikowano także informacje o badaniach nad dewulkanizacją prowadzoną za pomocą bakterii [11].

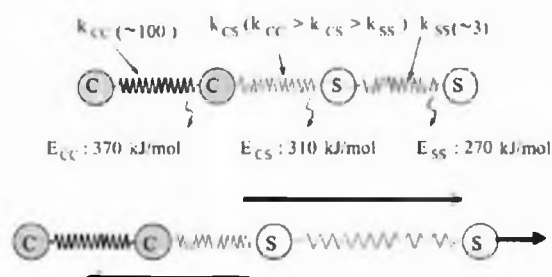
Interesujące okazały się metody dewulkanizacji mechanochemicznej z dodatkiem preparatów ułatwiających rozpad wiązań sieciujących, np. preparatu DeLink [12-14]. Mimo lansowanych przez wynalazców poglądów, że pod wpływem stosowanych preparatów następuje pękanie wiązań sieciujących w całym materiale, wydaje się, że modyfikacji ulega tylko powierzchnia cząstek granulatu gumowego. Proces musi być prowadzony w temperaturze nieprzekraczającej 60°C, co w warunkach mechanicznej obróbki materiału stanowi pewien kłopot. Metoda ta została skomercjalizowana przez firmę Landstar (USA). Otrzymywany produkt znalazł zastosowanie do wielu wyrobów, jednak ich właściwości są gorsze od odpowiedników otrzymywanych z surowców oryginalnych.

Produkty dewulkanizacji są zazwyczaj stosowane, podobnie jak regenerat, jako dodatek do innych mieszanek.

W ostatnim czasie pojawiły się doniesienia [15] o nowej technologii recyklingu poużytkowanych odpadów z kauczuku EPDM opartej na metodzie reaktywnego wytłaczania za pomocą wytłaczarki dwuślimakowej. Guma z EPDM ulega w tych warunkach dewulkanizacji, a nasycony charakter polimeru (brak wiązań podwójnych w łańcuchu głównym) sprawia, że pomimo działania naprężeń mechanicznych i temperatury utlenianie materiału jest w znacznym stopniu ograniczone.

Celem niniejszej pracy było opracowanie w skali półtechnicznej technologii procesu dewulkanizacji odpadów gumowych, w tym opon samochodowych zawierających kauczuki nienasycone (NR, BR, SBR), za pomocą współbieżnej wytłaczarki dwuślimakowej, łącznie z zaprojektowaniem i wykonaniem prototypu wytłaczarki.

W wyniku działania ekstremalnie dużych sił ścinających powstających między materiałem a ślimakiem wytłaczarki większość molekuł ulega maksymalnemu rozciągnięciu. W tych warunkach, wiązania poprzeczne -S-S- i -S-C- są bardziej rozciągnięte niż wiązania C-C w makrocząsteczkach i łatwiej ulegają rozerwaniu [8]. Można zatem oczekiwać, że uda się doprowadzić do selektywnego pękania wiązań sieciujących. Schematycznie taki proces ilustruje rysunek 4.



Rys. 4. Schemat ilustrujący działanie naprężeń ścinających w wulkanizatach siarkowych

Fig. 4. Scheme illustrating the effect of shearing stress in sulphur vulcanizates

Efektywność zastosowanej metody oceniano na podstawie oznaczeń stopnia dewulkanizacji mierzonego za pomocą różnicy gęstości usieciowania, analizy zol/żel, lepkości Mooneya i właściwości fizycznych rewulkanizatów.

2. Część doświadczalna

2.1. Materiały

- Miał gumowy z bieżników opon ciężarowych o granulacji poniżej 0,5 mm;
- Granulat z całych opon o granulacji 2-4 mm i składzie podanym w tabeli 1;

Tabela 1. Charakterystyka granulatu oponowego
Table 1. Characteristics of tyre granulate

Rodzaj oznaczenia	% wag.	Metoda oznaczania
Ekstrakt acetonowy	10,5	PN-92/C04219
Zawartość kauczuków (SBR, NR)	48,7	Termograwimetria
Sadza	29,5	Termograwimetria
Zawartość popiołu (SiO ₂ , ZnO)	7,8	PN-ISO 247:1996

– Dodatki chemiczne wspomagające dewulkanizację (DCWD): Actiplast (ACTP), disiarczki difenyli (DPDS), heksadodecyloamina (HDA), Wingstay T (alkilowany fenol, który zastosowano by ograniczyć degradację i utlenianie kauczuku)

– Składniki mieszanek gumowych umożliwiające ponowną wulkanizację: Kauczuk SBR1500, zespół sieciujący.

2.2. Urządzenie

Podstawą prac doświadczalnych było zaprojektowanie i wykonanie w Instytucie Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników IMPiB prototypu wytłaczarki współbieżnej dwuślimakowej przeznaczonej do dewulkanizacji odpadów gumowych, o zróżnicowanej konstrukcji ślimaków, zapewniającej różne naprężenia w poszczególnych strefach. Charakterystykę wytłaczarki podano w tabeli 2.

Tabela 2. Charakterystyka techniczna wytłaczarki
Table 2. Technical characteristics of the extruder

Średnica ślimaków	41 mm
L/D	39
Maksymalna prędkość obrotowa ślimaków	500 rpm
Moc napędu głównego	34,7 kW
Liczba stref grzewczych cylindra	7
Liczba stref chłodzących cylindra	7
Liczba stref grzewczych na głowicy wytłaczarki	2
Całkowity pobór mocy	~ 60 kW

2.3. Metody badań

Ocena stopnia dewulkanizacji polegała na oznaczeniu w % zmniejszenia gęstości usieciowania dewulkanizatu w odniesieniu do materiału niepoddawanego dewulkanizacji. Próbki do badań wstępnie poddawano ekstrakcji acetonem, aby usunąć substancje małowcząsteczkowe (zmiękczacze, substancje sieciujące) i następnie oznaczano gęstość usieciowania (v) metodą pęcznienia równowagowego w toluenie, wyliczając z równania Flory'ego-Rehnera [16]. Stopień dewulkanizacji wyznaczano jako:

$$v_e = \frac{\rho}{M_c} = \frac{1}{V_1^0} \frac{V_2 + \chi \cdot V_2^2 + \ln(1 - V_2)}{V_2^{1/3} - \frac{2 \cdot V_2}{f}}$$

gdzie: v_e – stężenie łańcuchów efektywnych, ρ – gęstość wulkanizatu, M_c – liczbowo-średnia masa cząsteczkowa łańcuchów sieci, V_1^0 – objętość molowa rozpuszczalnika, V_2 – udział objętościowy elastomeru w spęcznionej próbce, χ – parametr oddziaływania polimer-rozpuszczalnik, f – funkcyjność węzłów sieci.

3. Wyniki badań i dyskusja

3.1. Optymalizacja parametrów procesu dewulkanizacji

Na przebieg procesu wpływają: konstrukcja ślimaka, temperatura cylindra na poszczególnych strefach, szybkości obrotów ślimaka, szybkości zasilania, stopień rozdrobnienia gumy.

Na podstawie wstępnych prób przyjęto jako stałe: szybkość obrotów ślimaka 240/min i szybkość zasilania 40 kg/h. Skoncentrowano się na optymalizacji rozkładu temperatury w poszczególnych strefach.

Przykładowy rozkład temperatury podano w tabeli 3.

Oceny produktów dokonywano na podstawie następujących badań: zawartości frakcji zolowej i żelowej po uprzedniej ekstrakcji acetonem, oznaczenia stopnia dewulkanizacji wyliczonego jako stosunek gęstości sieciowania próbki przed dewulkanizacją i po dewulkanizacji oraz lepkości Mooneya. Ponadto wykonywano mieszan-

Tabela 3. Przykładowy rozkład temperatury podczas wytłaczania

Table 3. Example of temperature distribution during extrusion

Nr próby	Nr strefy grzewczej cylindra							Temp. dewulkanizatu, °C
	I	II	III	IV	V	VI	VII	
1	180	205	230	250	280	300	250	350
2	180	205	230	240	250	250	250	320
3	180	185	192	193	195	200	200	320
4	170	171	185	285	195	220	150	280
5	156	185	170	205	170	185	150	250
6	170	180	185	190	200	150	110	240
7	170	180	185	190	150	130	110	200
8	170	180	185	190	130	110	90	190

Tabela 4. Właściwości dewulkanizatów z prób 1-8

Table 4. Properties of devulcanizates from trials 1-8

Nr próby	1	2	3	4	5	6	7	8
Temp. dewulkanizatu, °C	350	320	320	280	250	240	200	190
Ekstrakt acetonowy, %	16	15,2	14,3	12,7	12,8	12,3	11,2	10,9
Zawartość zolu, %	32	25	23	21	28	31	27	25
% dewulkanizacji	46	52	38	35	43	32	39	32
ML(1+4)100	18	17	20	28	30	28	30	40
TS _b , MPa	4,2	3,7	5,2	8,5	7,2	9,7	9,4	10,2
E _b , %	220	450	320	280	320	373	360	350
Twardość, °Sh A	52	53	55	53	54	54	55	55

Pozostałe badania wykonywano zgodnie z obowiązującymi normami PN-ISO.

Skład mieszanek stosowanych do oceny dewulkanizatu (cz. wag): dewulkanizat 100,0; ZnO 2,5; stearyna 1,0; siarka 1,5; DPG 0,1; MBT 0,25.

ki z samego dewulkanizatu, poddawano powtórnej wulkanizacji i oceniano podstawowe właściwości wulkanizatów.

W tabeli 4 podano właściwości dewulkanizatów z wybranych prób.

Dane przedstawione w tabeli 4 wskazują, że nie ma prostego przełożenia między takimi właściwościami, jak zawartość frakcji zolowej, stopień dewulkanizacji, lepkość Mooneya; trzeba je interpretować kompleksowo uwzględniając fakt, że mamy do czynienia z równoległe biegnącymi procesami rozpadu wiązań sieciujących (stopień dewulkanizacji) i degradacją łańcucha polimeru. Zawartość zolu i lepkość Mooneya są wypadkową tych procesów.

Ważnym wskaźnikiem jest również ekstrakt acetonowy, którego zawartość rośnie, jeśli nastąpi daleko posunięta degradacja cząsteczkowa i zdegradowany polimer o znacznie niższym ciężarze cząsteczkowym przechodzi również do ekstraktu acetonowego (próbki 1-3).

Na podstawie analizy danych przedstawionych w tabeli 4 uznano za optymalny rozkład temperatury przyjęty dla próbki nr 8. Najlepsze właściwości fizyczne rewulkanizatu otrzymuje się, gdy zawartość ekstraktu acetonowego jest na tym samym poziomie, co próbki niepoddawanej dewulkanizacji.

Uwzględniając te warunki przeprowadzono kolejne próby i z otrzymanych dewulkanizatów wykonano mieszanki typu bieżnika opony z kauczuku butadienowostyrenowego z dodatkiem 30 cz. wag dewulkanizatu. Skład mieszanek podano w tabeli 5.

Tabela 5. Skład mieszanek testowych

Table 5. Composition of tested compounds

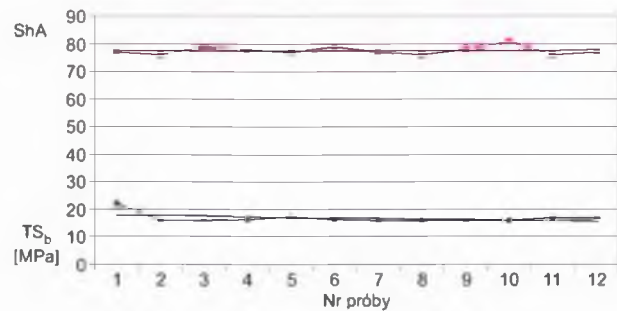
Składnik	Cz. wag.*	Cz. wag.
Ker 1500	100	70
Dewulkanizat	-	30
N-330	50	50
Stearyna	1,5	1,5
ZnO	5,0	5,0
TMQ	1,0	1,0
Naftolen	12	12
Tioheksam	1,4	1,4
Siarka	1,8	1,8
Razem	172	172

* mieszanka odniesienia

Na wykresie (rys. 5) przedstawiono wyniki oznaczeń wytrzymałości na rozciąganie i twardości wulkanizatów, z których wynika dobra powtarzalność właściwości.

3.2. Dodatki chemiczne wspomagające dewulkanizację (DCWD)

Próby z DCWD przeprowadzono w ustalonych wcześniej warunkach temperaturowych (próba 8). W tabeli 6 podano rodzaj i ilość dodawanych DCWD oraz właściwości dewulkanizatów.



Rys. 5. Wytrzymałość na rozciąganie i twardość wulkanizatów

Fig. 5. Tensile strength and hardness of the vulcanizates

Tabela 6. Charakterystyka prób dewulkanizacji z DCWD

Table 6. Characteristics of devulcanization trials with DCWD

Nr próby	8.0	8.1	8.2	8.3
DPPS	-	1,0	-	-
HDA	-	-	2,0	-
WINGSTAY T	-	-	-	2,0
Ekstrakt acetonowy, %	10,2	11,5	10,2	11,2
Zawartość zolu, %	25	32	30	22
% dewulkanizacji	32	40	38	28
ML(1+4)100	40	42	30	28
TS _b , MPa	9,8	11,5	11,6	10,2
E _b , %	350	282	334	282
Twardość, °Sh A	55	54	53	55

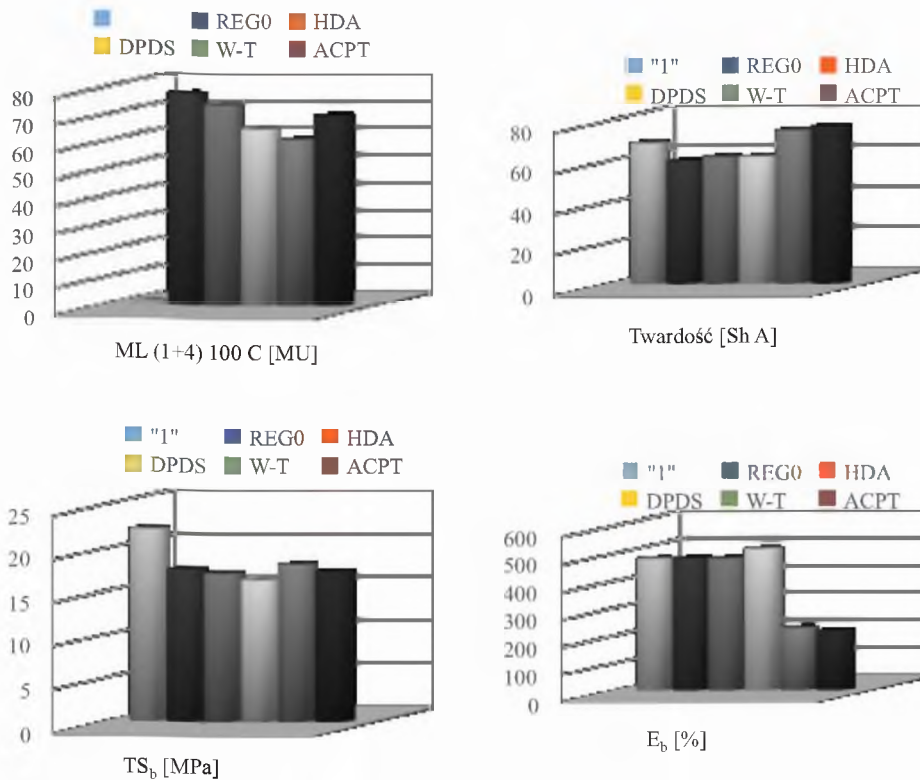
DWCD nie wpłynęły w sposób znaczący na właściwości otrzymywanych dewulkanizatów, natomiast utrzymująca się na stałym poziomie zawartość ekstraktu acetonowego wskazuje, że nie następowała depolimeryzacja kauczuku. W próbach z dodatkiem DPPS i HDA uzyskano nieco wyższą zawartość frakcji zolowej i większy stopień dewulkanizacji.

Dewulkanizaty zawierające DCWD zastosowano również jako dodatek do mieszanek bieżnikowych. Właściwości tych mieszanek o składach podanych w tabeli 7 ilustrują wykresy na rys. 6.

Przeprowadzone badania wykazały, że w praktyce można zrezygnować z dodawania DCWD, gdyż uzyskiwane korzyści nie rekompensują zwiększonych kosztów materiałowych i dodatkowej komplikacji procesu, jaką jest równomierne wprowadzenie i zdyspergowanie DCWD.

Celem projektu było opracowanie technologii produkcji łatwej do wdrożenia w przemyśle i to się udało. Na posiadanym przez nas urządzeniu przeprowadzono próbę wydajnościową w warunkach analogicznych do przemysłowych.

Zastosowano mieszaninę (1:1) granulatów oponowych z firmy ABC Recykling o uziarnieniu 0,5-2,5 mm



Rys. 6. Właściwości mieszanek bieżnikowych zawierających dewulkanizat
 Fig. 6. Properties of tread compounds with devulcanizate

i 1-3 mm. Proces był prowadzony w warunkach analogicznych jak w próbie 8, tj. prędkość ślimaków 240 obr./min i temperatury cylindra kolejno: 170, 180, 185, 190, 200, 190, 150, 130, 110°C. Dwie ostatnie temperatury zostały przekroczone w trakcie pracy i wzrosły do 150 i 145°C. Stan ten był stabilny i nie zmieniał się w wyniku zmian ilości dozowanego granulatu.

Tabela 7. Skład mieszanek bieżnikowych zawierających dewulkanizat
 Table 7. Composition of tread compounds with devulcanizate

	1	REG0	HDA	DPDS	W-T	ACPT
Ker 1500	100	70	70	70	-	70
Dewulkanizat	-	30	-	-	-	-
Dewulkanizat & HDA	-	-	30	-	-	-
Dewulkanizat & DPDS	-	30	-	30	-	-
Dewulkanizat & Wingstay T	-	-	-	-	30	-
Dewulkanizat & Actiplast	-	-	30	-	-	30
Stearyna - 2; ZnO - 3; IPPD - 0,7; TMQ - 1; sadza N330 - 60; zmiękczac - 10; CBS - 1,2; TMTD - 0,2; siarka - 1.8						

Wykonano trzy próby różniące się szybkością zasilania: 1) 55 kg/h, 2) 66 kg/h, 3) 78 kg/h; pobór prądu we wszystkich próbach był zbliżony i wynosił 65-70 A. Gra-

nulat podawano za pomocą automatycznego systemu dozowania. Charakterystykę otrzymanych produktów podano w tabeli 8 (skład mieszanek jak w tabeli 5, wulkanizacja 15 min, 160°C).

Tabela 8. Właściwości wulkanizatów zawierających dewulkanizat z próby wydajnościowej
 Table 8. Properties of vulcanizates containing devulcanizate from „yield tries”

	ML(1+4)100	Twardość °Sh A	TS _b , MPa	E _b , %
Próba 1	59	60	5,6	138
Próba 2	45	58	5,0	144
Próba 3	43	59	5,1	159

Właściwości dewulkanizatów ze wszystkich prób są zbliżone, należy jednak wziąć pod uwagę, że zastosowano tym razem inny granulaty (z całych opon o znacznie mniejszym stopniu rozdrobnienia, a nie tylko z bieżnika, jak to miało miejsce w poprzednich próbach).

Przeprowadzone badania wykazały, że teoretyczne założenie, iż można stworzyć takie warunki procesu dewulkanizacji, w których będzie następował jedynie selektywny rozpad wiązań sieciujących nie potwierdza się w praktyce. W procesach rzeczywistych nie udaje się uniknąć reakcji towarzyszących, takich jak depolimeryzacja i degradacja łańcucha polimeru. Zadaniem technologów jest zminimalizować te procesy, tak by uzyskać „dobry regenerat”.

W raporcie opracowanym dla stanu California przez CIWMB pt. „Evaluation of waste tire Devulcanization Technologies” [17] porównano produkty kilku firm, które oferują materiały określane jako dewulkanizaty. Wszystkie one wykazują dość znaczny spadek wytrzymałości na rozciąganie nawet w przypadku, gdy stosowano je jako dodatek do nowych mieszanek produkcyjnych w ilości 10%: np. wprowadzenie 10% SBR, otrzymywanego metodą dewulkanizacji ultradźwiękami, przedstawianej w literaturze jako selektywny rozpad wiązań sieciujących, spowodowało spadek wytrzymałości aż o 55%.

Dewulkanizaty otrzymywane w procesie przedstawionym w niniejszym artykule nie powodują tak wyraźnych zmian. Jak wynika z rys. 5, spadek wytrzymałości na rozciąganie jest poniżej 10%.

4. Podsumowanie

1. Przeprowadzone próby dewulkanizacji za pomocą prototypowej wyłaczarki dwuślimakowej współbieżnej 2T-40W wykonanej w Instytucie IMPIB potwierdziły możliwość zastosowania tego urządzenia do dewulkanizacji miazgi gumowego z opon.

2. Optymalne właściwości produktu uzyskuje się przy prawidłowym ustawieniu temperatury cylindra na poszczególnych strefach wyłaczarki. Do szybkiej kontroli jakości produkcji najbardziej przydatne jest oznaczenie lepkości wg Mooneya i zawartości ekstraktu acetonowego.

3. Otrzymany produkt posiada cechy wysokogatunkowego regeneratu gumowego i zastosowany do mieszanek typu bieżnika opony w ilości 16% może spowodować pogorszenie niektórych właściwości gumy nieprzekraczające 10%.

4. Proces nie wymaga dodawania dodatków chemicznych wspomagających dewulkanizację, jest mniej energetycznie chłonny od tradycyjnych metod produkcji regeneratu. Podczas pracy na wyłaczarce 2T-40W przy wydajności 70 kg/h pobór prądu wyniósł 65-70A.

Praca została wykonana w ramach projektu R O8 02903 finansowanego przez NCBIR

Literatura

1. Fukumori K, Matsushita M, Mouri M, Okamoto H, Sato N, K. Takeuchi K, Suzuki Y, „Dynamic devulcanization and dynamic vulcanization for recycling of crosslinked rubber”, *Kautsch. Gummi Kunstst.* 2006, **59**, 7-8, 405.
2. Werner W.C., *Rubb. Chem. Technol.* 1994, **67**, 5592.
3. Manuel H.J., Dierkes W., *Recycling of Rubber, Rapra Review Reports*, 1999, **9**, Report 99.
4. Myhre M., Mackillop D.A., *Rubber Chem. Technol.* 2002, **75**, 429.
5. Parasiewicz W., Pyskło L., Magryta J., *Poradnik. Recykling zużytych opon samochodowych*, ISBN 83-9176761-1-6, Piastów 2005.
6. Nowotny D.S., *Microwave devulcanization of rubber*, US Patent 4,104,205, 1978
7. Polofsky A.H., *Rubber reclamation using ultrasonic energy*, US Patent 3 725 725 314, 1973
8. Parasiewicz W., Adamski W., Kleps T., Stępkowski R., *Elastomery* 1998, **2**, 5, 23.
9. Isayev A.I., Tukachinsky A., *Rubber Chem. Technol.* 1995 **68**, 267.
10. Tukachinsky A., Schworm D., Isayev A.I.; *Rubber Chem. Technol.*, 1996, **69**, 92.
11. Bredberg K., „Rubber recycling – The Biotechnological Approach”, komunikat na International Rubber Conference, IRC 2000, 12-15 June, 2000, Helsinki.
12. Newell R., *Zastosowanie DeVulc z opon w mieszankach na bieżniki opon ciężarowych – oprac. Rubber Consultants – materiały niepublikowane.*
13. Alsdorf P., *Devulcanization products consisting of scrap rubber*, US Patent: 6 924 319, 2005
14. Tang Y., *Recycled rubber processing and performance enhancement.*, US Patent 6 590 042, 2003
15. Fukumori K, Matsushita M., *Material recycling technology for crosslinked rubber waste*, *Tech. J. R&D Rev. of Toyota*, 2003, **38**, 39.
16. Ślusarski L., Michalak J., *Polimery* 1985, **30**, 2, 62.
17. „Evaluation of Waste Tire Devulcanization Technologies.”; CalRecovery, Inc, December 2004, www.ciwm.ca.gov/publication#622-04-008.