

Devulkanisation von Pkw-Altireifengranulat im Doppelschneckenextruder

Teil 1

H. van Hoek, J. Noordermeer, G. Heideman, A. Blume, W. Dierkes

Die Devulkanisation hat sich als brauchbare Methode zum Gummirecycling erwiesen. Sie dient dazu, das Netzwerk der Kautschukpolymere im hochelastischen Gummigranulat aufzubrechen. Dabei kommt es darauf an, möglichst nur die Netzwerkbrücken zu spalten und nicht die Polymerketten abzubauen. Unter diesem Gesichtspunkt stellt die Devulkanisation von Pkw-Reifen, die SBR und BR sowie größere Mengen an Kieselsäure enthalten, derzeit noch eine Herausforderung dar. In früheren Arbeiten wurde eine Methode entwickelt, bei der das Netzwerk sowohl thermochemisch als auch mechanisch mithilfe von Diphenyldisulfid (DPDS) als Devulkanisationsreagenz im Doppelschneckenextruder abgebaut wird. Aufgrund der Nachteile von DPDS im großtechnischen Einsatz wurde für diese Arbeit 2-2'-Dibenzamidodiphenyldisulfid (DBD) als Devulkanisationsreagenz verwendet. Dafür muss das Doppelschneckenextruderverfahren entsprechend angepasst werden. Durch die Weiterverarbeitung auf einem Walzwerk kann die Qualität des Devulkanisats deutlich verbessert werden und es zeigt nach erneuter Vulkanisation bessere Zugeigenschaften. Zur Optimierung des Devulkanisationsprozesses wurden die Spannungs-Dehnungseigenschaften der Revulkanisate zugrunde gelegt.

De-vulcanization of rubber has been shown to be a viable process to reuse this valuable material. The purpose of the de-vulcanization is to release the crosslinked nature of the highly elastic tire rubber granulate. For present day passenger car tires containing the synthetic rubbers Styrene-Butadiene Rubber (SBR) and Butadiene Rubber (BR) and a high amount of silica as reinforcing filler, producing high quality devulcanizate is a major challenge. In previous research a thermo-chemical mechanical approach was developed, using a twin-screw extruder and diphenyldisulfide (DPDS) as de-vulcanization agent. Because of disadvantages of DPDS for commercial use, 2-2'-dibenzamidodiphenyldisulfide (DBD) was used in the present study. Due to its high melting point of 140 °C the twin-screw extruder process needed to be redesigned. Subsequent milling of the devulcanizate at 60 °C with a narrow gap-width between the mill rolls greatly improved the quality of the devulcanizate in terms of coherence and tensile properties after renewed vulcanization. As optimization parameter for the de-vulcanization process stress-strain properties of re-vulcanized de-vulcanizates were used.

1 Einleitung

Bei Gummi allgemein und Pkw-Reifen im Besonderen handelt es sich um sehr beständige Materialien, die nur sehr schwer abgebaut werden können und daher auch lange in der Umwelt verbleiben. Bei einer jährlichen Neu-

produktion von einer Milliarde Reifen pro Jahr [1–3] führen Deponierung oder Verbrennung von Altireifen zu erheblichen Umweltproblemen. In Industrie und Wissenschaft werden deshalb verschiedene Verfahren zur Rückgewinnung des Materials entwickelt, unter anderem die Devulkanisation zur Replastifizie-

rung und der Abbau durch Pyrolyse. Bei der Replastifizierung geht es darum, das durch die Vulkanisation entstandene Polymer Netzwerk aufzubrechen, das dem Gummi seine elastischen Eigenschaften verleiht. Aufgrund der hohen Scherkräfte, die bei den meisten Rückgewinnungsverfahren herrschen, werden

Hans van Hoek ^{1,2}
j.w.vanhoek@utwente.nl

Prof. Dr. Jacques Noordermeer ¹

Dr. ir. Geert Heideman ²

Prof. Dr. Anke Blume ¹

Dr. Wilma Dierkes ¹

¹ Elastomer Technology and Engineering (ETE), Department of Solids, Surfaces and Systems (MS3), University of Twente, Enschede, The Netherlands

² Professorship for Polymer Engineering, University of Applied Sciences Windesheim, Zwolle, The Netherlands

Zuerst erschienen in Polymers 2021, 13, 1139.
<https://doi.org/10.3390/polym13071139>

Dieser Artikel ist die Übersetzung eines Open-Access-Artikels unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution (CC BY) Lizenz (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Alle Abbildungen und Tabellen wurden, sofern nicht anders angegeben, freundlicherweise von den Autoren zur Verfügung gestellt.

in der Regel jedoch nicht nur die Netzwerkbrückenbindungen gespalten, sondern auch die Polymerketten abgebaut. Das führt dazu, dass das Devulkanisat nicht ohne weiteres wieder zu qualitativ hochwertigen Produkten verarbeitet werden kann. Darüber hinaus kommt es aufgrund thermischer Einflüsse zum teilweisen Abbau, zur Spaltung und zur Rekombination von Polymerketten [4]. Die in den Synthesekautschuken SBR und BR enthaltenen Butadieneinheiten sind besonders anfällig für diese radikalischen Reaktionen, die durch die Wechselwirkung mit Luftsauerstoff gestartet werden [5, 6]. SBR und BR werden vorwiegend für Pkw-Reifen genutzt, im Gegensatz zu Naturkautschuk (cis-1,4-Polyisopren), der meist den Hauptbestandteil von Lkw-Reifenmischungen ausmacht. Naturkautschuk ist nicht so anfällig für Rekombinationsreaktionen und lässt sich daher leichter devulkanisieren [7]. Markl und Lackner haben in einem Review-Paper den Stand der Dinge der De- und Revulkanisation von Autoreifen zusammengefasst [8]. Auf die besonderen Schwierigkeiten bei der De- und Revulkanisation von Gummigranulat aus Pkw-Reifen mit Gummimischungen aus SBR und BR und einem hohen Gehalt an Kieselsäure als Füllstoff anstelle von Ruß wurde dort jedoch nicht eingegangen.

Saiwari et al. haben einen thermochemisch-mechanischen Batchprozess zur Devulkanisation des gesamten Reifenmaterials von Pkw-Reifen im Labormaßstab entwickelt [9]. Sie nutzen dafür einen Innenmischer sowie Diphenyldisulfid (DPDS) als Devulkanisationsreagenz, TDAE als Prozessöl und Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit (TDTBP) als Stabilisator. Auch die Verwendung eines Doppelschneckenextruders in einem kontinuierlichen Prozess ist bereits untersucht worden. Sutanto hat für die Devulkanisation eines EPDM eine spezielle Schnecke modelliert, um die gewünschte Verweildauer im Mischer durch eine entsprechende Gestaltung der Knetelemente zu erreichen [10]. Saiwari hat diese Schnecke zur Devulkanisation von Reifengranulat (ground tire rubber, GTR) verwendet [11]. Saiwari war es auch, die einen ersten Versuch zum Scale-up der Devulkanisation von Pkw-Reifenmaterial zu einem kontinuierlichen Prozess im Doppelschneckenextruder beschrieb [12]. Dabei nutzte sie Schnecken,

die fast ausschließlich fördernde Elemente mit Stegbreiten zwischen 1 D und 1,25 D haben. Um eine Verweildauer von mindestens 6 min aufrechtzuerhalten, wurde eine geringe Schneckengeschwindigkeit von 10 min^{-1} eingestellt. Zur Optimierung des Prozesses hinsichtlich der Erhaltung der Polymerketten wurde die sog. Horikx-Verbruggen-Analyse angewendet [13]. Die so bestimmte optimale Formulierung zur Devulkanisation besteht aus 18 mm DPDS pro 100 g GTR, 6,2 Gew.-% TDAE und 1 Gew.-% TDTBP. Vor der Verarbeitung im Extruder wird das Reifengranulat in einer Mischung aus DPDS, TDTBP und Prozessöl vorgequollen, sodass kein Kneten in der Einzugszone des Extruders notwendig ist.

Die im Reifenmehl enthaltene Kieselsäure aus den silica-silan-basierten Laufstreifenformulierungen für Pkw-Reifen erschwert die Devulkanisation und wirkt sich zudem negativ auf die Morphologie und die Zugfestigkeit der Revulkanisate aus [14]. Rund 23 phr Kieselsäure aus dem Laufstreifen haben bereits einen Einfluss auf die Vulkanisationskinetik des Devulkanisats sowie auf die Zugeigenschaften der entsprechenden Vulkanisate. Dieser Einfluss wird in der vorliegenden Arbeit berücksichtigt. Ein weiteres Problem ist, dass DPDS für großtechnische Anwendungen nicht in ausreichendem Maße zur Verfügung steht, weshalb 2-2'-Dibenzamidodiphenyldisulfid (DBD) als alternatives Devulkanisationsreagenz verwendet wurde. Aufgrund des höheren Schmelzpunktes von DBD von 140 °C musste auch das von Saiwari vorgestellte Schneckendesign [12] entsprechend angepasst werden. Beim Vormischen im zur Verfügung stehenden Mischer sammelte sich DBD an der Mischerwand und an anderen Stellen, weshalb per Hand vorgemischt wurde, bevor die Mischung in den Einfülltrichter gegeben wurde. Danach musste das Devulkanisationsreagenz aufgeschmolzen und in der ersten Zone des Extruders gründlich mit dem Reifenmehl vermisch werden, damit das DBD in die Granulatpartikel eindringen konnte. Wegen dieses Vorgangs musste die gesamte Extruderlänge ausgeschöpft werden, sodass das Befüllen ausschließlich über die Schwerkraft erfolgte.

Eine wichtige Frage war, wie stark geknetet werden kann, um eine ausreichende Homogenisierung zu erreichen und gleichzeitig

die Motorleistung bei einem nicht plastifizierten Gummimaterial auf einem akzeptablen Niveau zu halten. Durch die genannten Faktoren ist die Devulkanisation von Synthesekautschuk aus Pkw-Reifen deutlich komplizierter als die von Naturkautschuk aus Lkw-Reifen. Ziel dieser Veröffentlichung war es daher, hierfür Lösungen zu entwickeln und die optimalen Bedingungen für eine kontinuierliche Devulkanisation von Pkw-Reifenmaterial im Doppelschneckenextruder zu finden, bei denen die Polymere (hauptsächlich SBR) im Wesentlichen intakt bleiben.

2 Verteilung und Diffusion von Devulkanisationsagenzien im Gummigranulat

Die Tatsache, dass das Devulkanisationsreagenz DBD nicht durch Vorquellung bei Raumtemperatur in das Granulat eingebracht werden kann, hat zwei Konsequenzen:

- Die Extruderkonfiguration muss eine gründliche mechanische Durchmischung von Reifenmehl und DBD ermöglichen.
- Die Extrudertemperatur muss so hoch sein, dass das DBD in geschmolzenem Zustand vorliegt und in die Reifenmehlpartikel eindringen kann.

Durch die physikalischen Transportvorgänge sind dem Verfahren praktische Grenzen gesetzt. Wird Reifengranulat mit einer typischen Partikelgröße von 1 mm bis 3,5 mm verwendet, muss folgendes beachtet werden:

- Die Konzentration des Devulkanisationsreagenz im Verhältnis zum Volumen der Partikel hängt von der spezifischen Oberfläche des Granulats ab. Das Devulkanisationsreagenz muss erst über die Oberfläche der Partikel verteilt werden, bevor es in sie eindringen kann.
- Das Eindringen von Prozessöl und Devulkanisationsreagenz in die Granulatpartikel benötigt eine gewisse Zeit.
- Bis in den Partikeln ein Quellungsgleichgewicht erreicht ist, besteht ein zeitabhängiger Konzentrationsgradient zwischen Oberfläche und Zentrum der Partikel.
- Genauso ergibt sich ein zeitabhängiger Temperaturgradient.

2.1 Konzentration des Devulkanisationsagens in Abhängigkeit von der Partikelgrößenverteilung im Granulat

Geht man von sphärischen Partikeln aus, so unterscheidet sich das Verhältnis Oberfläche zu Volumen zwischen den größten (~3,5 mm) und den kleinsten (~1 mm) Partikeln um den Faktor 3,5. Beim Vermischen des Reifengranulats mit dem Prozessöl und dem Devulkanisationsagenz verteilen sich beide Komponenten zunächst über die Oberflächen der Granulatpartikel. Aufgrund des größeren Volumen-Oberflächen-Verhältnisses der größeren Partikel, lagert sich auf diesen im Vergleich zu den kleinsten Partikeln pro Volumen nur ein Drittel der beiden Komponenten auf der Oberfläche ab. Da sich im Granulat eine relativ große Anzahl an kleineren Partikeln befindet, bedeutet das, dass sich ein überproportional hoher Anteil von Öl und Devulkanisationsagenz auf den kleineren Partikeln ablagert.

Basierend auf der durch Sieben bestimmten Größenverteilung des Reifengranulats, machen Partikel mit Durchmessern zwischen 2 mm und 3,5 mm etwa 80 Gew.-% der Probe aus, etwa 20 Gew.-% haben einen Durchmesser von 0,85 mm bis 2 mm. Nur ein sehr kleiner Anteil der Partikel, etwa 1 Gew.-%, ist größer als 3,5 mm [12]. Wenn zu einem Gummigranulat dieser Zusammensetzung 5 Gew.-% Prozessöl hinzugefügt werden, bedeutet das, dass rund 9 Gew.-% des Öls von der kleinsten Fraktion aufgenommen werden, während die größte Fraktion nur 2 Gew.-% des Prozessöls aufnimmt, wenn man die Grenzen bei 0,85 mm, 2 mm und 3,5 mm zieht. Ähnliche Konzentrationsunterschiede ergeben sich auch für das Devulkanisationsagenz. Insgesamt ergibt sich in den größten Partikeln daher eine deutlich geringere Konzentration der Additive als in

den kleinsten Partikeln, was zu einer inhärenten Inhomogenität führt.

2.2 Konzentrationsgradient des Devulkanisationsagens im Partikel

Damit sich beim Mischen des Devulkanisationsagens mit dem Granulat eine Gleichgewichtskonzentration einstellt, muss das Agenz in die Partikel migrieren. Für die Modellbetrachtung kann man für die Flüssigkeit außerhalb der Partikel eine konstante Konzentration annehmen [15]. In der Praxis nimmt der Flüssigkeitsanteil auf der Oberfläche ab während sie in die Partikel eindiffundiert. Aufgrund der Tatsache, dass sowohl Devulkanisationsagenz als auch Öl in den Kern des Partikels vordringen müssen, dauert es in einem großen Partikel länger bis die zur Initiierung der Devulkanisation nötige Konzentration erreicht ist. Bouvier und Gelus haben das Migrationsverhalten von Öl in SBR in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht [16]. Obwohl dort die Konzentration des Öls außerhalb der Partikel konstant gehalten wurde, können die Ergebnisse dieser Untersuchung mithilfe des Fick'schen Gesetzes eine erste Einschätzung zur Zeitskala des Migrationsvorgangs dienen. Für das System Öl-SBR bestimmte Bouvier den Diffusionskoeffizienten D als Funktion der Temperatur und definierte die Diffusionszeit bis zum Erreichen des Gleichgewichts wie folgt (**Gleichung 1**):

$$t_D = R^2 / D \quad \mathbf{1}$$

Dabei ist R der Radius des kugelförmigen Partikels. Mit **Gleichung 1** und den Anfangsdurchmessern der Partikel von 2 mm und 3 mm lässt sich die für die Migration des Öls bis zum Erreichen des Gleichgewichts benötigte Zeit abschätzen (**Tab. 1**). Bei 200 °C,

der Prozesstemperatur des Devulkanisationsagens (s. Abschnitt 4.3), liegt die Diffusionszeit bis zum Gleichgewicht in der gleichen Größenordnung wie die Verweildauer im Extruder (ca. 6 min). Bei einer Absenkung auf 163 °C, was immer noch höher als der Schmelzpunkt von DBD von 140 °C ist, steigt die Diffusionszeit auf 22 min. Auch wenn es sich hier nur um eine Abschätzung handelt, wird deutlich, dass die Migrationszeiten für größere Partikel deutlich länger sind als die Verweildauer im Extruder.

2.3. Temperaturgradient innerhalb der Granulatpartikel

Für den Temperaturgradienten innerhalb eines sphärischen Partikels ergibt sich ein ähnlicher Zusammenhang wie für den Konzentrationsgradienten [15]. So kann abgeschätzt werden, wie lange es dauert, bis im Zentrum eines Partikels eine bestimmte Temperatur erreicht ist. Will man bei einer Starttemperatur von 30 °C und einer Extrudertemperatur von 220 °C innerhalb des gesamten Granulats eine Temperatur von 200 °C erreichen ergibt sich (**Gleichung 2**):

$$\frac{T - T_0}{T_1 - T_0} = 0,89 \quad \mathbf{2}$$

Mit T₀ als Anfangstemperatur des Granulats, T₁ Oberflächentemperatur zum Zeitpunkt t > 0 und T als Kerntemperatur. Entsprechend den Masterkurven aus [15] korreliert 0,89 mit einem Wert von αt/R² ≈ 0,35, wobei α der Wärmeübertragungskoeffizient, t die Zeit und R der Partikelradius ist. Für SBR, die Hauptkomponente in der Granulatzusammensetzung, kann mit [17] **Gleichung 3** abgeleitet werden.

$$\alpha = \frac{\kappa}{\rho c} = 1,06 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s} \quad \mathbf{3}$$

Dabei ist κ = 0,2 W/mK die Wärmeleitfähigkeit, ρ = 940 m³ die Dichte, c = 2 kJ/kgK die spezifische Wärmekapazität. Für größere Partikel mit einem Durchmesser (=2R) von 3 mm, kann bei einer Extrudertemperatur von 220 °C die Zeit bis zum Erreichen der Kerntemperatur von 200 °C **Gleichung 4** abgeleitet werden [15].

Tab. 1: Diffusionskoeffizienten D und berechnete Diffusionszeiten bis zum Erreichen des Gleichgewichts in Abhängigkeit von der Temperatur am Beispiel eines Öl/SBR-Systems nach Bouvier und Gelus [16]

Temperatur	D	Zeit	
		d = 2 mm	d = 3 mm
Partikeldurchmesser			
20 °C	16 μm ² /s	17 h	39 h
100 °C	556 μm ² /s	30 min	67 min
163 °C	1690 μm ² /s	10 min	22 min
180 °C	2530 μm ² /s	7 min	15 min
201 °C	3390 μm ² /s	5 min	11 min

$$\frac{\alpha t}{R^2} = 0,35 \rightarrow t \approx 7,5s \quad 4$$

Das zeigt, dass die Wärme innerhalb der Partikel sehr schnell transportiert wird. Der Einfluss auf die Inhomogenität der Devulkanisation der einzelnen Partikel ist also gering.

3 Experimenteller Teil

3.1 Materialien

Das Reifengranulat wurde von Genan (Dorsten) bezogen. Es handelt sich dabei um ein kommerziell erhältliches Granulat aus Pkw-Reifen mit mindestens 45 Gew.-% Polymeranteil (davon 10-35 Gew.-% Naturkautschuk) und einem Ascheanteil (hauptsächlich Kieselsäure) von weniger als 10 Gew.-%. Die Partikelgrößen liegen zwischen 1 mm und 3,5 mm [18]. Die in **Tabelle 2** gezeigte Größenverteilung der Partikel wurde mithilfe von Laborsieben bestimmt. Die hier verwendete GTR-Type mittleren Reinheitsgrades wurde aufgrund

Tab. 2: Größenverteilung der Reifengranulatpartikel bestimmt über Laborsiebe

Maschenweite in mm ²	Anteil in Gew.-%
< 0,85	vernachlässigbar
0,85 < GTR < 2	80
2 < GTR < 3,5	19
> 3,5	1

des geringen Anteils an Verunreinigungen (Steine und Schmutz von der Reifenoberfläche, Stahl auf dem Reifencord, Abrieb der Granulierwerkzeuge und Faserstaub aus der Karkasse) ausgewählt. Die gröberen Typen enthalten meist mehr Staub, Stahl und Fasern aus der Karkasse, die feineren Typen enthalten meist mehr Stahl und mineralischen Staub.

Das hier verwendete Devulkanisationsagens 2-2'-Dibenzamidodiphenylsulfid (DBD) ist als Mastizierhilfe für Naturkautschuk weit verbreitet. DBD hat einen Schmelzpunkt von 140 °C. Dadurch ist es nicht möglich, das Reifengranulat in DBD vorzuquellen, da die hohe Temperatur über die Dauer des Quellvorgangs zu einem Polymerabbau im Kautschuk führen würde. Statt-

dessen wurde das Reifengranulat manuell mit Prozessöl, DBD und TDTBP vermischt, bevor es in den Extruder gegeben wurde. Während des Aufschmelzens des DBD müssen dann natürlich im ersten Teil des Extruders alle Komponenten gründlich vermischt werden.

Die hier verwendeten Materialien wurden von folgenden Herstellern bezogen: 2-2'-Dibenzamidodiphenylsulfid (DBD) von Schill + Seilacher GmbH, Böblingen, Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit (TDTBP) von Sigma Aldrich Corporation, Zwijndrecht, Niederlande, Treated Distillate Aromatic Extract (TDAE), Vivatex 500 Prozessöl von Hansen & Rosenthal, Hamburg. Aceton, Reinheit > 99,5 Gew.-%, Tetrahydrofuran (THF), Reinheit > 99,8 Gew.-% und Toluol, Reinheit > 99,8 Gew.-% wurden von Atlas & Assink Chemie b.v., Enschede, Niederlande, bezogen. Butadienkautschuk (BR) Type BUNA CB24 kam von der Arlanxeo Deutschland GmbH, Leverkusen, TiO₂, Hombitan R210 von Venator, Wynyard, UK, ZnO und Stearinsäure von Merck KGaA, Darmstadt, Schwefel von J.T.Baker. N-tertbutyl-2-benzothiazol-sulfenamid (TBBS), Mercaptobenzothiazol-disulfid (MBTS) und 1,3-Diphenylguanidine (DPG) kamen von Lanxess Rhein Chemie GmbH, Köln. Bis[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfid (TESPT) wurde von Evonik Industries AG, Essen, und NaOH, techn., von Sigma Aldrich Cooperation, Zwijndrecht, Niederlande, bezogen. Beim Bleichwasser handelt es sich um eine 2 %-ige wäßrige NaHClO-Lösung.

3.2 Methoden zur Qualitätsanalyse der Devulkanisate

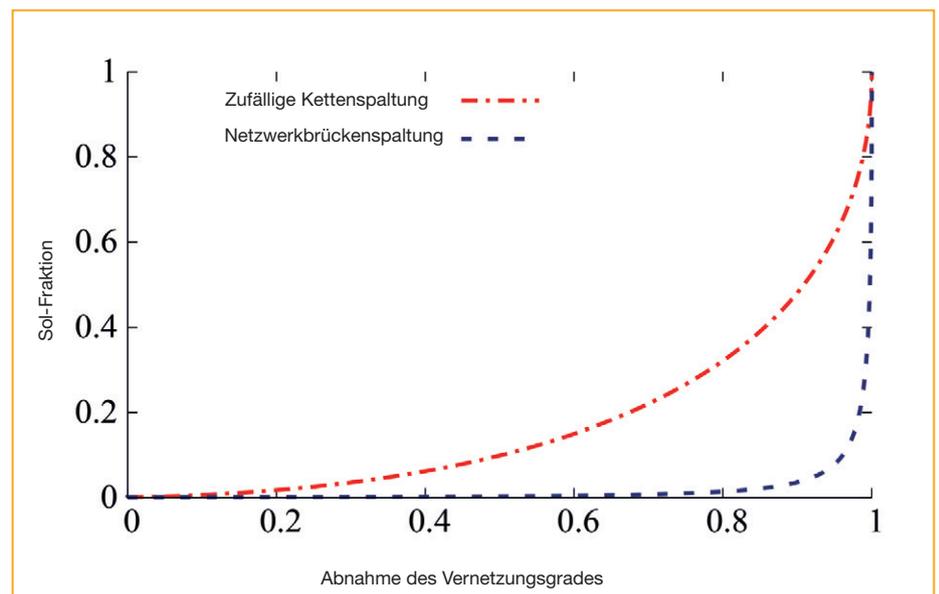
Die Qualität der Devulkanisate wurde durch die Vulkanisationseigenschaften, Zugversuche und Horikx-Verbruggen-Analysen untersucht.

Zur Untersuchung der Vulkanisationseigenschaften wurde ein Rubber Process Analyzer RPA Elite von TA Instruments verwendet. Die Versuche wurden gemäß ISO 6502 bei 170 °C, 0,833 Hz und einer Dehnung von 2,89 % durchgeführt. Zur erneuten Vulkanisation der Devulkanisate wurde eine Wickert WLP1600 Laborpresse verwendet (170 °C, t₉₀ + 2 min, Form: 100 mm x 100 mm x 2 mm).

Zugprüfungen wurden mit einer Zwick BZ1.0/TH1S-Zugprüfmaschine mit einem hantelförmigen Prüfkörper bei einer Zuggeschwindigkeit von 500 mm/min gemäß ISO 37 Typ II durchgeführt. Zugfestigkeit und Bruchdehnung wurden als Optimierungskriterien betrachtet, da diese Eigenschaften für die Anwendung die größte Relevanz haben.

Um das Verhältnis von zufälliger Polymerkettenspaltung und Netzwerkbrückenspaltung quantitativ einordnen zu können, wurde die Methode von Verbruggen [13] angewandt, die auf der Horikx-Theorie [19] zum Zusammenbrechen des Polymernetzwerks bei hochenergetischer Strahlung basiert. Nach

Abb. 1: Typisches Horikx-Verbruggen Diagramm



dieser Methode wird der vom Netzwerk abgetrennte – und daher lösliche Anteil – des Polymers in Abhängigkeit von der relativen Abnahme des Vernetzungsgrades betrachtet. Diese Betrachtung erlaubt es, zwischen der ungewollten Polymerkettenspaltung und der erwünschten Spaltung von Netzwerkbrücken zu unterscheiden (**Abb. 1**).

Der Vernetzungsgrad wird über die Quellung nach Flory-Rehner bestimmt [20], eine Methode, die ursprünglich für ungefüllte Polymernetzwerke entwickelt wurde. Kraus [21] und Porter [22] haben jedoch gezeigt, dass sich die Methode auch auf rußgefüllte Gummimischungen anwenden lässt. Dafür führten sie einen Korrekturfaktor für den Füllstoffanteil ein. Verbruggen et al. zeigten schließlich, dass die Methode auch auf komplexere Polymernetzwerke aus einem Polymer angewendet werden kann. Die lösliche Sol-Fraktion wurde durch Extraktion der Proben mit Aceton und THF in einer Soxhlet-Apparatur bestimmt. Nach Quellung der extrahierten Proben in Toluol konnte der Vernetzungsgrad nach der Flory-Rehner-Theorie unter Verwendung des Korrekturfaktors von

Porter über die Menge des absorbierten Flüssigkeit bestimmt werden.

Unregelmäßigkeiten (sichtbare Partikel) im Devulkanisat wirken sich negativ auf die Mischbarkeit und spätere Revulkanisation aus. Um diese Unregelmäßigkeiten zu quantifizieren, wurde eine sog. White-Rubber Analyse (WRA) durchgeführt. Im vorliegenden Fall machte ein Blend aus 95 Gew.-% eines Compounds auf BR Basis mit 65 phr Titandioxid und 5 Gew.-% Devulkanisat die Partikel vor einem grauen Hintergrund am besten sichtbar. Die Blends wurden in einer runden Form zu 5 mm dicken Scheiben mit einem Durchmesser von 50 mm verpresst und vulkanisiert. Anschließend wurde die Oberfläche mit Sandpapier bearbeitet, bis eine homogene Verteilung sichtbar wurde. Die Proben hatten dann eine graue Oberfläche in die einzelne schwarze Flecken eingebettet waren, die der Anzahl und Größe der Partikel im Devulkanisat entsprechen. Aufnahmen der Oberflächen wurden in Schwarz-Weiß-Bilder umgewandelt, um den Kontrast zu erhöhen. Obwohl für die Charakterisierung eine statistische Metho-

de entwickelt wurde, erschien der visuelle Vergleich am anschaulichsten und wurde in der vorliegenden Untersuchung angewendet.

3.3 Geräte und Versuchsaufbau für De- und Revulkanisation

Zur Vorbehandlung wurde das Reifengranulat manuell in einem einfachen Behälter mit Prozessöl, DBD und Stabilisator gemischt. Die maximale Batchgröße betrug 7 l. Zum De- und Revulkanisieren wurde ein Brabender Plasticorder-Innenmischer mit einem Kammervolumen von 50 ml verwendet. Nach dem Kalandrieren oder nach erneutem Mischen wurde das Devulkanisat auf einem Schwabenthan-Laborwalzwerk mit Walzen von 200 mm Breite, einem Walzendurchmesser von 80 mm und einem Friktionsverhältnis von 1,13 bei Temperaturen zwischen 40 °C bis 60 °C weiterverarbeitet. Die Umdrehungsgeschwindigkeit betrug 22 min⁻¹ und die Spaltbreiten lagen zwischen 0,1 mm und 2 mm.

Die qualitative Analyse des Devulkanisates durch Zugprüfungen wird dadurch erschwert, dass vorab nicht bekannt ist, ob und wieviel Kieselsäure in den kommerziellen Proben enthalten ist. Die erforderlichen Formulierungen unterscheiden sich daher grundlegend und können zu ganz unterschiedlichen Ergebnissen führen. Daher wurde das Devulkanisat in zwei Formulierungen untersucht. Einmal in einer rußgefüllten Formulierung für die Revulkanisation und einmal in einer Formulierung, die auf eine Mischung aus Ruß und Kieselsäure als verstärkenden Füllstoff abgestimmt war. Die entsprechenden Formulierungen und Compoundvorschriften finden sich im Anhang A.

Abb. 2: Extruderaufbau von rechts nach links: Schnecke mit Mischelementen (braun) und Knetelementen (gelb) in der Mischzone, wechselnden Elementen in der Devulkanisationszone und einigen Misch- und Knetelementen in der Druckaufbauzone. Gezeigt sind außerdem die Positionen der Stickstoffzufuhr.

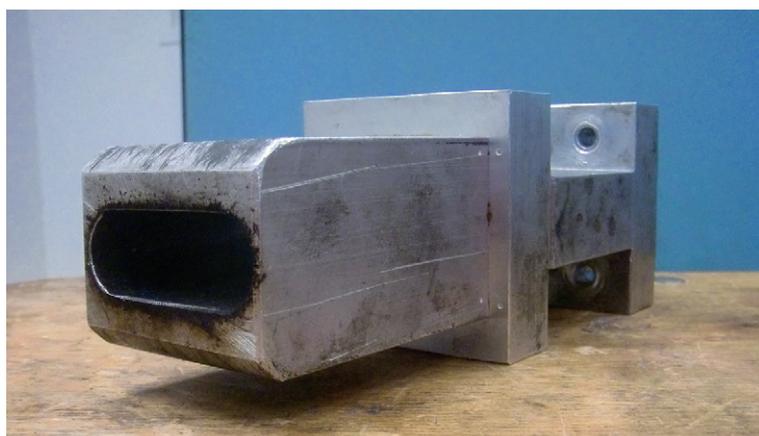
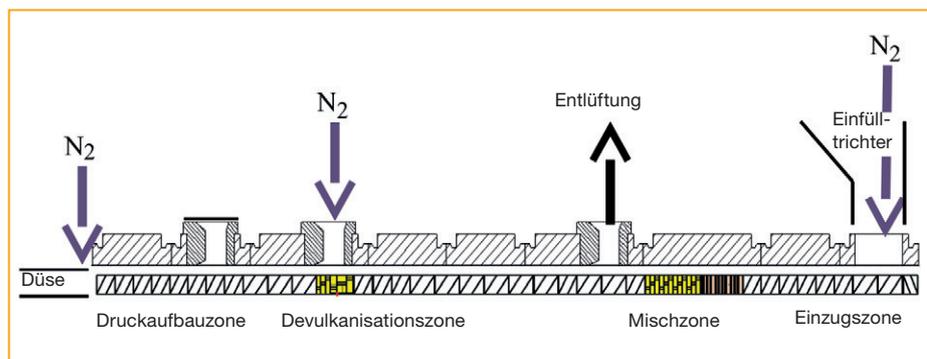


Abb. 3: Verlängerte Düse

Der Aufbau der Devulkanisationsanlage ist in **Abbildung 2** bis **Abbildung 5** gezeigt. Die kontinuierliche Devulkanisation wurde mit einem gleichlaufenden Doppelschneckenextruder KrausMaffei ZE 25 UTX (KrausMaffei Technologies GmbH, München) mit einer Länge von 42D bei einem Durchmesser von $D = 25$ mm mit drei Entlüftungspositionen durchgeführt, wobei eine Entlüftungsposition zur Stickstoffzufuhr genutzt wurde (**Abb. 2**). Im Gegensatz zu Thermoplasten, bei deren Verarbeitung der Doppelschneckenextruder genutzt wird, um das

Material aufzuschmelzen und zu mischen, schmilzt das Gummigranulat in diesem Versuchsaufbau nicht. Der Extruder dient hier vielmehr dazu, das Devulkanisationsreagenz in das Gummigranulat einzubringen und so die Netzwerkbrücken kontrolliert aufzubrechen, sodass man am Ende ein unvernetztes Kautschukmaterial erhält.

Im Gegensatz zur Rückgewinnung, bei der von Anfang an kleine Polymerfragmente aus dem Polymernetzwerk herausgelöst und replasifiziert werden, bleibt der Kautschuk bei diesem Verfahren die ganze Zeit über als Granulat erhalten. Deshalb muss das gesamte Konzept des Doppelschneckenextruders neu bedacht werden. Die Wirkung der Knet- und Mischelemente verändert sich deutlich. Rückwärtsbewegungen, die eigentlich dazu gedacht sind Druck aufzubauen, behindern den Fluss des Granulats und führen zu einer dreidimensionalen Belastung, die das Granulat aufgrund seiner elastischen Eigenschaften absorbiert. Es wird dadurch gegen die Extruderwand gedrückt ohne weiter transportiert zu werden, was zu einer erhöhten Reibung führt. Das muss beachtet werden, wenn man das Verhalten des Granulats bei der Devulkanisation im Extruder verstehen will. Ein großer Teil dieser Veröffentlichung befasst sich daher mit dem Einfluss dieses Sachverhalts auf die Auswahl der geeigneten Schneckenkonfiguration. Aus diesem Grund wurde der Extruder auch nicht im für thermoplastische Materialien üblichen starve-fed-Modus betrieben. Stattdessen wurde über dem Extruder ein Einfülltrichter montiert, über den das gesamte Reifengranulat kontinuierlich zugegeben wurde. Um die Verweilzeit des Granulats im Extruder zu erhöhen, wurde eine verlängerte Düse (100 mm) mit einem rechteckigen Querschnitt (20 mm x 40 mm) und abgerundeten Ecken verwendet (Abb. 3).

Die Umdrehungsgeschwindigkeiten der Schnecke lagen zwischen 10 min⁻¹ und 30 min⁻¹. Bei einer Geschwindigkeit von 20 min⁻¹ betrug die Verweilzeit des Devulkanisats im Extruder inklusive verlängerter Düse etwa 12 min. Bei dieser Geschwindigkeit erreichte der Druck im Extruder abhängig von den Temperatureinstellungen im Devulkanisationsbereich (zwischen 180 °C und

Abb. 4: Extruder mit Einfülltrichter, Entlüftung und Stickstoffzufuhr

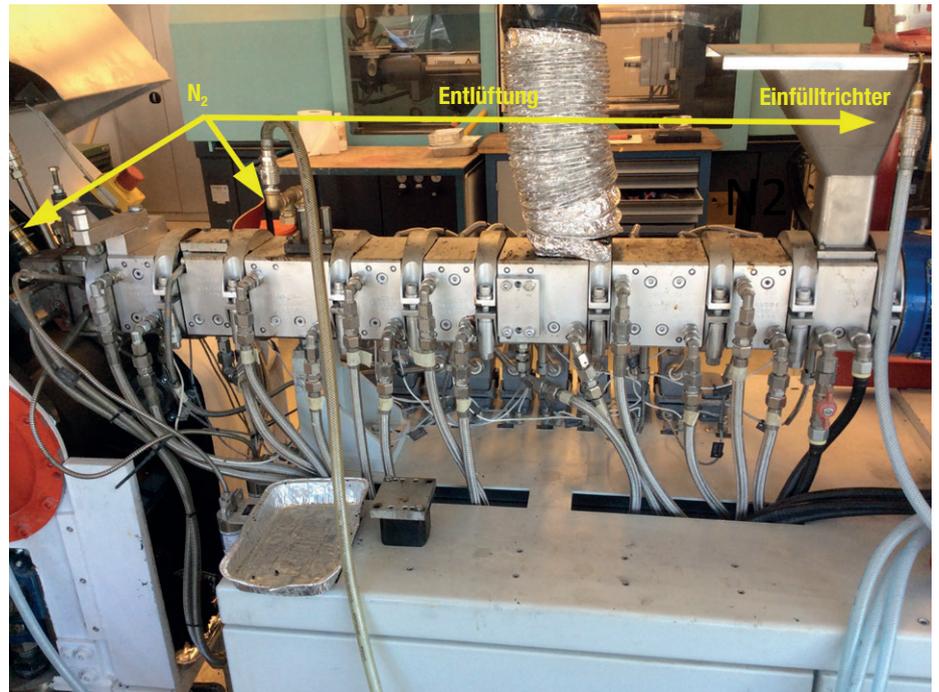
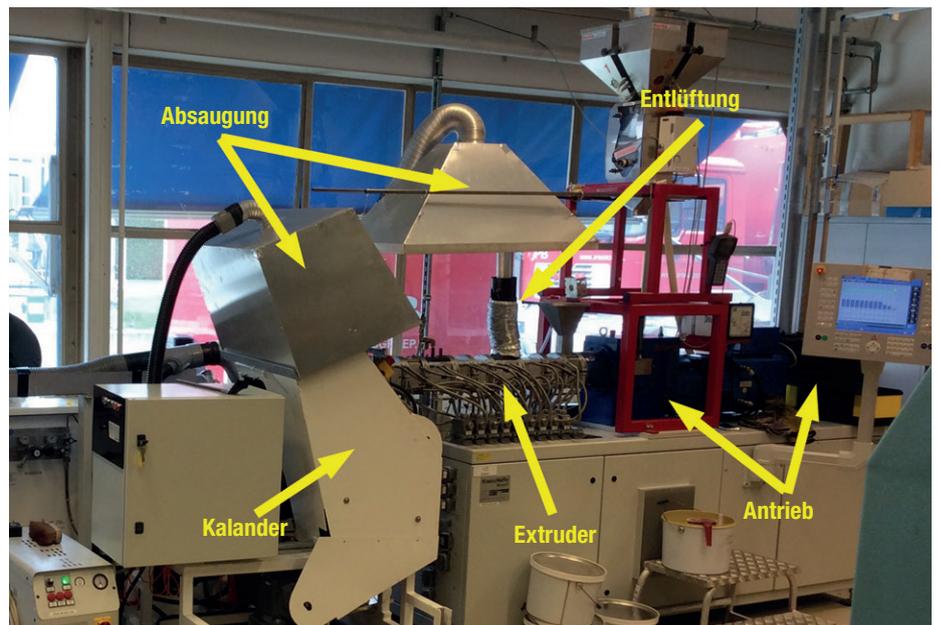


Abb. 5: Extruder mit Kalander und Entlüftung



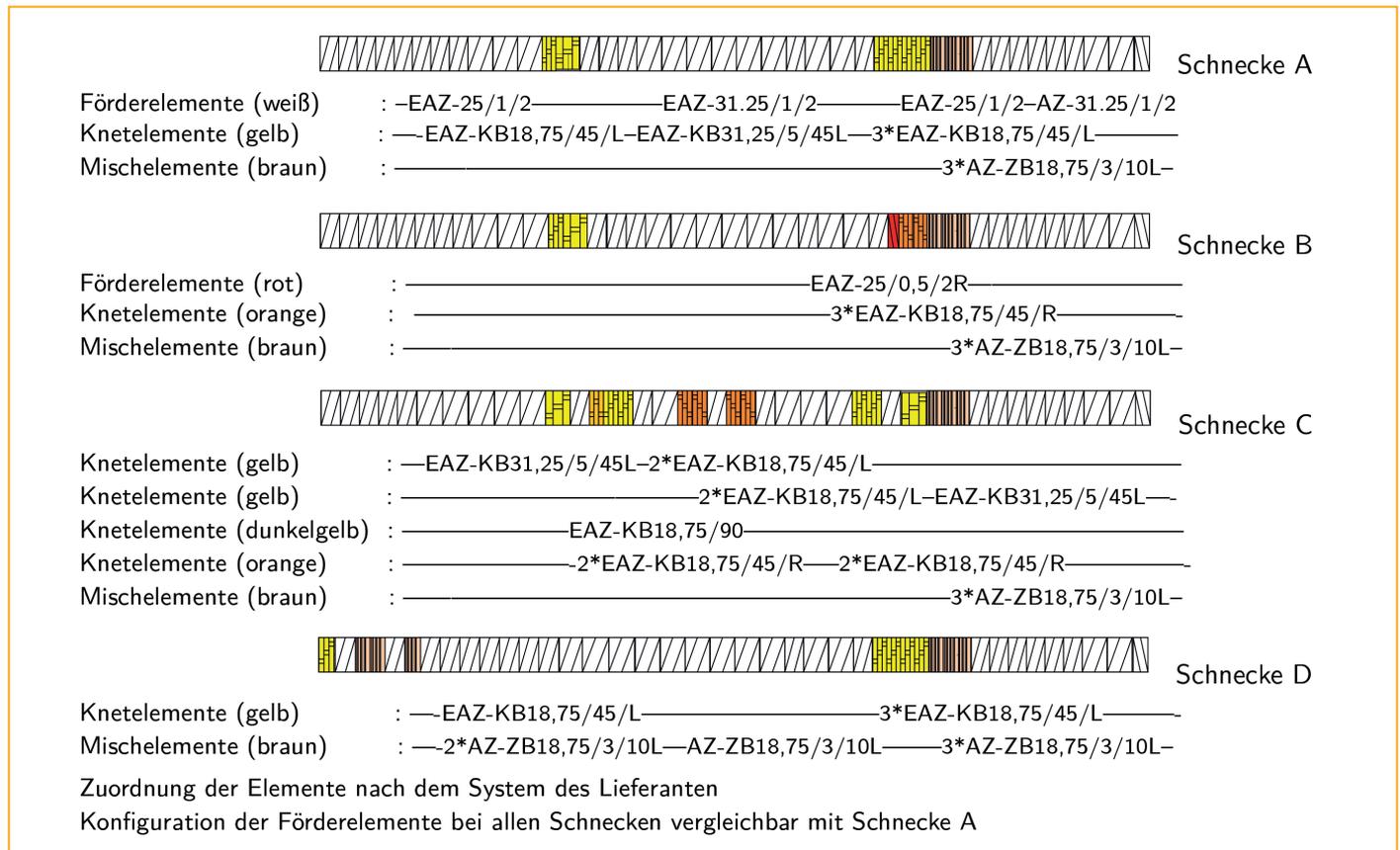
220 °C) einen Maximalwert von 5,4 MPa. Die Drücke vor der Düse variierten zwischen 1,9 MPa und 5,4 MPa, der Füllgrad des Extruders lag zwischen 19 % und 66 %. Dabei konnte kein direkter Zusammenhang zwischen diesen Parametern und der Konzentration an Prozessöl oder DBD festgestellt werden.

Um den oxidativen Abbau während der Devulkanisation zu verringern, wurde der Extruder mit einer Stickstoffzufuhr ausgerüs-

tet. Diese erfolgte über den Einfülltrichter, am Ende der Devulkanisationszone und unmittelbar vor der verlängerten Düse (Abb. 2 bis Abb. 4).

Nach der Extrusion wurde das Devulkanisat in einen speziell für diesen Zweck konstruierten gekühlten Kalander überführt [23], der sich unmittelbar an den Extruder anschließt (Abb. 5). Dieses Walzwerk diente weniger dazu, noch einmal Scherkräfte in das Material einzubringen, sondern haupt-

Abb. 6: Für die Devulkanisation mit Dibenzamidodiphenylsulfid (DBD) angepasste Schneckenkonfigurationen mit unterschiedlichen Scherungen in der Mischzone.



sächlich dazu, das Devulkanisat sehr schnell und effizient auf 40 °C bis 60 °C herunter zu kühlen, um eine Oxidation zu vermeiden. Dabei wurde die Temperatur des Kühlwassers überwacht, um eine Kondensation auf den Rollen zu vermeiden. Bei einer Schneckengeschwindigkeit von 20 min⁻¹ hat die Devulkanisationsanlage eine Kapazität von 2 kg/h.

Das Vulkansiationshilfsmittel DBD musste zunächst aufgeschmolzen und in der Mischzone des Extruders gründlich mit dem Reifengranulat vermischt werden (Abb. 2). In diesem Bereich musste das Material geknetet werden. Anschließend wurde die Scherung in der Devulkanisationszone angepasst. Als erste Modifizierung wurde die in **Abbildung 6** gezeigte Schneckenkonfiguration A gewählt, um die Scherung in der Mischzone zu erhöhen. Die Konfiguration B sollte die Verweildauer in der Mischzone erhöhen, um die Quellungszeit zu verlängern. Konfiguration C enthielt mehr Knetelemente im Mischbereich, um eine bessere Durchmischung zu erzielen. Außerdem wurden einige gegenfördernde Knetele-

mente in der Devulkanisationszone eingefügt. Konfiguration D stellt eine Modifizierung von Konfiguration A dar, bei der durch zusätzlich Knet- und Scherelemente in der Druckaufbauzone des Extruders eine stärkere Scherung erreicht wird. Erste Versuche zeigten, dass der Antrieb für die Schneckenkonfigurationen B und C aufgrund der erhöhten Friktion durch die Elemente mit rechter Neigung offenbar kein ausreichend hohes Drehmoment liefern konnten. Für die weiteren Versuche wurden daher die Konfigurationen A und D ausgewählt.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Devulkanisationsparameter

Folgende Einstellungen wurden bei der Optimierung der Extrusionsparameter für die Devulkanisation berücksichtigt:

- Schneckenkonfiguration: für alle weiteren Versuche wurden die Schneckenkonfigurationen A und D ausgewählt
- Temperaturprofil des Extruders: Der Ex-

truder lässt sich in drei Zonen unterteilen (**Abb. 2**). Für jede Zone wurde die optimale Temperatur ermittelt:

- Einzugs- und Mischzone: Hier müssen Reifengranulat und DBD soweit erhitzt werden, dass eine optimale Migration des DBD in das Reifengranulat gewährleistet ist, aber zugleich das Einsetzen der Devulkanisation verhindert wird. Letzteres könnte durch hohe Anfangskonzentrationen des DBD zum Abbau des Polymers führen. Versuche wurden bei 100 °C, 130 °C und 220 °C durchgeführt.
- Devulkanisationszone: Einstellung der optimalen Devulkanisationstemperatur, Versuche wurden bei 180 °C, 220 °C, 230 °C und 240 °C durchgeführt.
- Druckaufbauzone: Anpassung der Temperatureinstellungen, um zu hohe Temperaturen durch Druckaufbau im Devulkanisat zu vermeiden, Versuche wurden bei 100 °C, 120 °C, 150 °C, 170 °C, 190 °C und 220 °C durchgeführt.
- Am wichtigsten ist die Verweildauer in

Abhängigkeit von den verschiedenen Schneckengeschwindigkeiten. Versuche wurden mit Schneckengeschwindigkeiten von 10 min⁻¹, 17 min⁻¹, 20 min⁻¹, 30 min⁻¹ und 34 min⁻¹ durchgeführt.

- Zugabe von Dibenzamidodiphenyl-disulfid (DBD): um die Mindestkonzentration für die Devulkanisation zu ermitteln, wurden Versuche mit 3,9 Gew.-%, 5 Gew.-% und 6,85 Gew.-% bezogen auf die Reifengranulatmenge durchgeführt. Diese Werte wurden aus den von Saiwari verwendeten DPDS-Konzentrationen abgeleitet [12].
- Prozessölkonzentration: Das Prozessöl ist notwendig, um das Reifengranulat geschmeidiger zu machen und die Migration des Devulkanisationsreagens zu erleichtern. Ein unerwünschter Nebeneffekt ist, dass es zugleich die Scherung während der Devulkanisation verringert. Versuche wurden mit Konzentrationen von 0 Gew.-%, 2 Gew.-%, 5 Gew.-% und 6 Gew.-% bezogen auf das Reifengranulat durchgeführt.
- TDTBP als Stabilisator wurde in einer Konzentration von 1 Gew.-% bezogen auf das Reifengranulat eingesetzt.

Dieser Beitrag wird in GAK Gummi Fasern Kunststoffe 12/2021 mit folgenden Kapiteln fortgesetzt:

- 4.2 Distributives Mischen von Devulkanisationsreagenz und Granulatpartikeln im Extruder
- 4.3 Screening von Optimierungskriterien für die Devulkanisationsqualität
- 4.4 Optimierung der Prozessparameter für die Devulkanisation auf Basis der Zugfestigkeit
- 4.5 Vorstellung der optimalen Prozessparameter für die Devulkanisation
- 4.6 Vorteile der Nachbearbeitung auf dem Walzwerk
- 4.7 Ausblick auf weitere Möglichkeiten zur Verbesserung des Prozesses

5 Zusammenfassung

Anhang A kann kostenlos unter service@gupta-verlag.de als pdf angefordert werden.

Literatur

- [1] E. Musacchi, Recycled Tyre Materials. In Proceedings of the 4th Annual International Recycled Rubber Products (R2P) Technology Conference, Amsterdam, The Netherlands, 24-25 September 2015.
- [2] M. Sienkiewicz, J. Kucinska-Lipka, H. Janik, A. Balas, Progress in used tyres management in the European Union: A review, *Waste Manag.*, 32 (2012), 1742-1751.
- [3] Institute of Scrap Recycling Industries Inc. Factsheet Tires USA, *Rubber Chem. Technol.* 2016, available online: <https://www.isri.org/recycling-commodities/tires-and-rubber> (accessed on 9 September 2021).
- [4] M. A. Golub, Thermal Rearrangements of Unsaturated Polymers. *Rubber Chem. Technol.* 51 (1978), 677-685.
- [5] A. Ahagon, Y. Kirino, Mechanochemical Reactions in Black-Filled SBR Vulcanizates under Large Deformation, *Rubber Chem. Technol.* 80 (2007), 265-278.
- [6] N. M. Huntink, R. N. Datta, J. W. M. Noordermeer, Addressing Durability of Rubber Compounds. *Rubber Chem. Technol.* 77 (2004), 476-511.
- [7] V. V. Rajan, W. K. Dierkes, J. W. M. Noordermeer, R. Joseph, Model compound studies on the de-vulcanization of natural rubber using 2,3-dimethyl-2-butene, *Rubber Chem. Technol.* 78 (2005), 572-587.
- [8] E. Markl, M. Lackner, Devulcanization technologies for recycling of tire-derived rubber: A review, *Materials* 13 (2020), 1246.
- [9] S. Saiwari, W. K. Dierkes, J. W. M. Noordermeer, De-vulcanization of Whole Passenger Care Tire Material, *KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe* 66 (2013), 20-25.
- [10] P. Sutanto, Development of a Continuous Process for EPDM De-Vulcanization in an Extruder, Ph.D. Thesis, Groningen University, Groningen, The Netherlands, 2006.
- [11] S. Saiwari, Post-consumer tires back into new tires. Ph.D. Thesis, University of Twente, Enschede, The Netherlands 2013.
- [12] S. Saiwari, J. W. van Hoek, W. K. Dierkes, L. E. A. M. Reuvekamp, G. Heideman, A. Blume, J. W. M. Noordermeer, Upscaling of a batch de-vul-

canization process for ground car tire rubber to a continuous process in a twin-screw extruder, *Materials* 9 (2016), 724.

- [13] M. A. L. Verbruggen, L. van der Does, W. K. Dierkes, J. W. M. Noordermeer, Experimental validation of the Charlesby and Horikx model applied to de-vulcanization of sulfur- and peroxide-cured vulcanizates of NR and EPDM. *Rubber Chem. Technol.* 89 (2016), 671-688.
- [14] J. W. van Hoek, G. Heideman, J. W. M. Noordermeer, W. K. Dierkes, A. Blume, Implications of the use of silica as active filler in passenger car tire compounds on their recycling options. *Materials* 12 (2019), 725.
- [15] R. E. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot, Chapter 11: Temperature Distributions with More than One Independent Variable, in: *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, USA, 1960, 352-361.
- [16] J. M. Bouvier, M. Gelus, Diffusion of Heavy Oil in a Swelling Elastomer. *Rubber Chem. Technol.* 59 (1986), 233-240.
- [17] *Thermal Properties of Polymers*, Netzsch Thermal Academy 2016, available online: <https://www.netzsch-thermal-academy.com/en/> (11. August 2016).
- [18] *Technical Data Sheet Rubber Granulate*, Genan GmbH 2014, available online: https://www.genan.eu/wp-content/uploads/2020/11/2020_2_tds_genan-medium-granulate_uk.pdf (30. November 2020).
- [19] M. M. Horikx, Chain scissions in a polymer network. *Rubber Chem. Technol.* 29 (1956), 1166-1173.
- [20] P. J. Flory, J. Rehner, Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks in Rubberlike Elasticity. *J. Chem. Phys.* 11 (1943), 512-520.
- [21] G. Kraus, Swelling of Filler-Reinforced Vulcanizates. *J. Appl. Polym. Sci.* 7 (1963), 861-871.
- [22] M. Porter, Structural Characterization of Filled Vulcanizates Part 1. Determination of the Concentration of Chemical Crosslinks in Natural Rubber Vulcanizates Containing High Abrasion Furnace Black, *Rubber Chem. Technol.* 40 (1967), 866-882.
- [23] P. B. Schelling, *Rubber Recycling Calender*. Bachelor's Thesis, University of Applied Sciences Windesheim, Zwolle, The Netherlands, 2015.
- [24] L. Donald, Dispersive Mixing of Solid Additives, in: *Mixing and Compounding of Polymers Theory Practice*; Manas-Zloczower, I.F., Ed.; Hanser Publications: München, Germany, 2009, 181-215.