

Devulkanisation von Pkw-Altirefengranulat im Doppelschneckenextruder

Teil 2

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'-Dibenzamiodiphenyldisulfid (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. Der vorliegende Teil 2 umfasst die Ergebnisse und Diskussion, sowie die Zusammenfassung. Teil 1 mit einer allgemeinen Einleitung, einer Betrachtung zur Verteilung und Diffusion von Devulkanisationsagenzien im Gummigranulat sowie den experimentellen Bedingungen wurde in GAK Gummi Fasern Kunststoffe 11 2021 veröffentlicht.

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

Prof. Dr. Jacques Noordermeer¹

Dr. ir. Geert Heideman²

Prof. Dr. Anke Blume¹

Dr. Wilma Dierkes¹

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.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Rheologische Eigenschaften

s. Teil 1

4.2 Distributives Mischen von Devulkanisationsreagenz und Granulatpartikeln im Extruder

Wie in den Abschnitten 2.1 und 2.2 diskutiert, kann davon ausgegangen werden, dass sich die Oberfläche der Granulatpartikel in Abhängigkeit von der Partikelgröße und von der Zeit verändert. Um eine Vorstellung davon zu entwickeln, wie sich das Devulkanisationsreagenz im Extruder auf die kleineren und größeren Granulatpartikel verteilt, wurde ein kleines Experiment mit DPDS als Vulkanisationsreagenz durchgeführt. Ein vulkanisierter Kautschuk mit einem hellen Füllstoff, wie er bei der White-Rubber Analyse (WRA) eingesetzt wird, wurde zu einem Granulat mit einer Partikelgröße von etwa $4 \times 4 \times 2 \text{ mm}^3$ verarbeitet. Ein Teil dieses Granulats wurde in DPDS vorgequollen, die andere Hälfte wurde nicht vorbehandelt. Beide Proben wurden nacheinander in den Extruder gegeben. Es wurde darauf geachtet, dass die zweite Probe erst aufgegeben wurde, nachdem die erste dem Extruder komplett verlassen hatte. Der unbehandelte Kautschuk zeigte auf den ersten Blick keinerlei Anzeichen einer Devulkanisa-

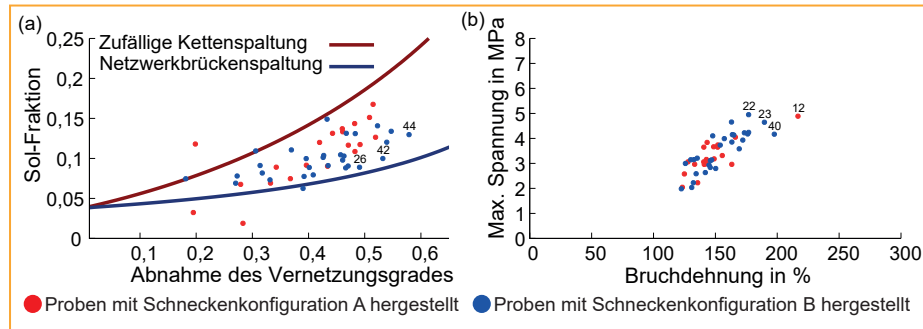
tion, während die behandelte Probe deutliche Anzeichen von Devulkanisation zeigte. Das deutet darauf hin, dass eine Übertragung des Devulkanisationsreagenz zwischen den einzelnen Granulatpartikeln nur in sehr begrenztem Maße stattfindet und die Quellung mit Devulkanisationsreagenz – entweder als Vorbehandlung, oder im ersten Abschnitt des Extruders – unerlässlich ist.

4.3 Screening der Optimierungskriterien für die Devulkanisationsqualität

Nach den vorbereitenden Devulkanisationsversuchen mit verschiedenen Extruderkonfigurationen, wurden die erhaltenen Proben nach der Horikx-Verbruggen-Methode analysiert. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 7a** gezeigt. Die besten Ergebnisse sind jeweils durch Zahlen markiert. Die Proben 26, 42, und 44 repräsentieren die besten Ergebnisse in Bezug auf Vernetzungsgrad und das Verhältnis aus Netzwerkbrückenspaltung und zufälliger Kettenspaltung im Polymerrückgrat. Die Devulkanisate wurden anschließend mit Ruß als Füllstoff revulkanisiert (Abschnitt 3.3, sowie Tabellen A1 und A2 im Anhang A1).

Die maximale Spannung bei Bruchdehnung nach der Revulkanisation ist in **Abbildung 7b** gezeigt. Aus diesen Daten kann

Abb. 7: Ergebnisse der vorbereitenden Devulkanisationsversuche, dargestellt nach Horikx-Verbruggen (a) und als Spannungs-Dehnungs-Punkte (b).



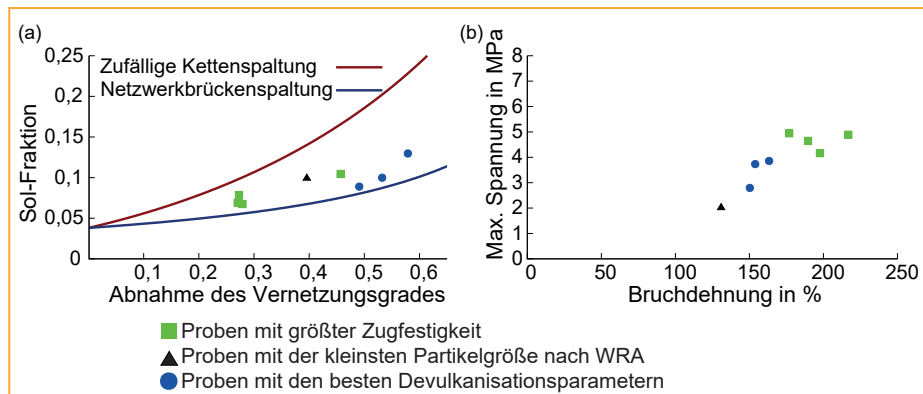
geschlossen werden, dass die Schneckenkonfiguration D in Bezug auf das Verhältnis von zufälliger Kettenspaltung zu Netzwerkbrückenspaltung die besseren Ergebnisse liefert. Im Hinblick auf die Spannungs-Dehnungseigenschaften sind die Ergebnisse nicht ganz eindeutig: Die Probe mit den allerbesten Eigenschaften ergab sich aus der Devulkanisation mit Schneckenkonfiguration A. Allerdings zeigten die mit Schneckenkonfiguration D devulkanisierten Proben durchschnittlich am häufigsten gute Eigenschaften. Die Proben mit dem höchsten Devulkanisationsgrad, bestimmt aus dem Horikx-Verbruggen-Diagramm, und mit der besten Zugfestigkeit sind in **Abbildung 8** gezeigt. Dabei fällt auf, dass die Proben mit dem höchsten Devulkanisationsgrad (blaue Punkte in **Abb. 8a**) nach der Revulkanisation nicht die besten Zugfestigkeiten zeigen (**Abb. 8b**) und umgekehrt. Daraus lässt sich schließen, dass die Position im Horikx-Verbruggen-Diagramm für die praktische Anwendung kein geeigneter Optimierungsparameter ist. Zwar hat sich die Horikx-Verbruggen-Analyse in früheren Untersuchungen [13] bereits als

verlässlich erwiesen, es ist jedoch Folgendes anzumerken:

- Wie bereits gesagt, tendiert SBR dazu, während des Devulkanisationsprozesses durch radikalische Rekombination wieder zu vernetzen. Dadurch wird die Struktur des Polymers verändert, was sich negativ auf das Ergebnis der Devulkanisation und die Eigenschaften der Devulkanisate auswirkt.
- Rußbasierte NR-Compounds lassen sich leichter devulkanisieren.
- Verbleibende harte Partikel und sichtbare Körnchen in den Proben, von denen angenommen wird, dass es sich um weniger stark devulkanisiertes Material handelt, verschieben den Mittelwert des Vernetzungsgrades.

Die scheinbar widersprüchlichen Unterschiede in **Abbildung 7** und **Abbildung 8** können auch durch die Kieselsäure im Reifengranulat verursacht sein. Das Reifengranulat aus Pkw-Reifen einen hohen Gehalt an Silica-Silane hat, ist außerdem anzumerken:

Abb. 8: Die Proben mit der optimalen Abnahme des Vernetzungsgrads, der kleinsten Partikelgröße und der größten Zugfestigkeit zum Vergleich im Horikx-Verbruggen-Diagramm (a) und im Spannungs-Dehnungs-Diagramm (b).



- Bei der Bestimmung des Vernetzungsgrades nach Flory-Rehner [20] muss beim Quellungsgrad auch der Füllstoffeinfluss berücksichtigt werden. Da der von Porter [22] vorgeschlagene Korrekturfaktor für Ruß und für Kieselsäure unterschiedliche Werte haben dürfte, ist die Berechnung des Vernetzungsgrades für ein System, das beide Füllstoffe enthält nicht ganz verlässlich.
- Es ist bekannt, dass sich das Netzwerk in Compounds die Kieselsäure als verstärkenden Füllstoff enthalten nur in geringem Maße aufbrechen lässt, hauptsächlich wegen der vielen monosulfidischen Netzwerkbrücken aus den Silica-Silan-Polymerbindungen, die im Devulkanisationsprozess nicht selektiv gespalten werden können. Dies führt zu einer gewissen Inhomogenität in den Devulkanisaten.

Größe und Anzahl der im Devulkanisat sichtbaren Partikel werden über die White-Rubber-Analyse (WRA) bestimmt. Die meisten hier untersuchten Proben zeigten Partikelgrößenverteilungen wie die in **Abbildung 9** gezeigten Beispiele (a) und (b) mit großen und mittelgroßen sichtbaren Partikeln. Nur in wenigen Proben sind die sichtbaren Partikel sehr klein, wie in Beispiel (c).

Die WRA der in **Abbildung 8** gezeigten Proben sind in **Abbildung 10** zusammengefasst. Reihe (a) zeigt die nach der Horikx-Verbruggen-Auswertung am besten devulkanisierten Proben, Reihe (b) die Proben mit den besten Zugfestigkeiten und Reihe (c) zeigt die Proben mit mittlerem Devulkanisationsgrad und den geringsten Zugfestigkeiten. Auch wenn Größe und Anzahl sichtbarer Partikel in der WRA keine klare Korrelation mit der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung der Revulkanisate zeigen, wurde die Ergebnisse der WRA als zusätzlicher Parameter zur Optimierung der Verarbeitung nach der Devulkanisation herangezogen, da die Größe verbleibender Partikel als Qualitätskriterium für ein Revulkanisat angesehen wird.

Betrachtet man diese Ergebnisse, muss man zu dem Schluss kommen, dass die Horikx-Verbruggen-Analyse für so inhomogene Materialien, wie sie hier vorliegen, nur begrenzt einsetzbar ist. Die Zugfestigkeit ist das bessere Kriterium zur Optimierung des De-

Tab. 3: Zugeigenschaften nach der Revulkanisation mit der Silica-Silan basierten Formulierung (Devulkanisation mit Schnecke A, Revulkanisation mit Formulierung II)

Probe	DBD in Gew.-%	Temperaturen in den Bereichen I-II-III ¹ in °C	Schnecken geschwindigkeit in min ⁻¹	TDAE in Gew.-%	Zugspannung in MPa	SD ² in MPa	Bruchdehnung in %	SD ² %	M100 in MPa	SD ² in MPa
aA2	5	130-220-150	10	2	7,6	0,4	137	3	4,4	0,1
bA2	3,9	100-220-100	10	6,2	7,2	0,5	139	7	4,3	0,1
cA2	6,85	100-220-220	10	6,2	6,9	0,7	179	12	4,8	0,1
dA2	6,85	100-220-100	10	6,2	6,1	0,5	134	8	3,9	0,1
eA2	5	130-220-150	17	2	6,1	0,6	119	9	3,1	0,2
fA2	5	130-220-120	10	5	5,9	0,6	127	7	4,3	0,1
gA2	6,85	100-220-100	10	6,2	5,8	0,6	142	8	5,1	0,1
hA2	5	130-220-120	17	5	5,5	0,2	125	5	4,5	0,2
iA2	6,85	220-220-220	34	6,2	5,3	0,5	121	6	4,1	0,1
jA2	6,85	220-220-220	34	6,2	5,2	0,4	121	7	3,9	0,1
kA2	6,85	220-220-220	34	6,2	5,2	0,3	121	6	4,1	0,1
IA2	3,9	100-220-100	10	6,2	5,1	0,8	118	13	4,7	0,1
mA2	6,85	220-220-220	10	6,2	4,9	0,5	119	8	3,9	0,1
nA2	6,85	220-220-220	10	6,2	4,6	0,7	107	13	4	0,1
oA2	6,85	220-220-220	10	6,2	4,5	0,5	109	7	4,1	0,1

¹: I = Einfüll- und Mischzone, II = Devulkanisationszone, III = Druckaufbauzone (Abb. 2), ²: Standardabweichung über 5 Proben.

vulkanisationsprozesses. Allerdings muss bei der Revulkanisation zusätzlich die Anwesenheit von Kieselsäure und deren Einfluss auf das Vulkanisationsverhalten berücksichtigt werden. Daher wurde das Vulkanisationssystem in den Formulierungen für die Revulkanisation (Tabelle A3 in Anhang A.2) angepasst. Die Formulierung I für ursprünglich rußverstärkte Devulkanisate enthält 1,64 phr TBBS und 1,64 phr Schwefel, während die Formulierung II für Devulkanisate aus kiesel-säurebasierten Laufstreifenmischungen 4,64 phr TBBS und 4,64 phr Schwefel enthält.

4.4 Optimierung der Prozessparameter für die Devulkanisation anhand der Zugfestigkeit

Zur Anpassung der Rezeptur an das Vorhandensein der Kieselsäure wurde eine repräsentative Anzahl an Proben verwendet. Zugfestigkeit und Bruchspannung der nach

dem angepassten Verfahren hergestellten re-vulkanisierten Proben wurden bestimmt. Die Ergebnisse der Devulkanisationsversuche der Formulierung II mit Schneckenkonfiguration A sind in **Tabelle 3** gezeigt. Die Ergebnisse für Devulkanisation mit Schneckenkonfiguration D und Revulkanisation nach Formulierung I sind in **Tabelle 4** und Revulkanisation nach Formulierung II in **Tabelle 5** zusammengefasst. Die Spannungs-Dehnungskurven für die Proben mit den besten Zugfestigkeiten für beide Schneckenkonfigurationen und Revulkanisation nach Formulierung II sind in **Abbildung 11** gezeigt.

Betrachtet man die verschiedenen Verarbeitungsbedingungen, lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

- Temperatur: Die Proben, die bei maximal 180 °C devulkanisiert wurden, zeigen eine bessere Zugfestigkeit, als die, die bei 220 °C devulkanisiert wurden.

Zugabe von DBD: Die Proben, die mit 3,9 Gew.-% DBD devulkanisiert wurden, unterscheiden sich in ihrer Zugfestigkeit nicht signifikant von denen, die mit 6,85 Gew.-% devulkanisiert wurden.

- Schneckenkonfiguration: Die in **Abbildung 7** gezeigten Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Konfiguration D bessere Ergebnisse liefert, als Konfiguration A. Das wird auch aus den Daten in **Tabelle 3** deutlich. Die mit Schneckenkonfiguration D bei 20 min devulkanisierten Proben zeigen eine größere Zugfestigkeit, als die mit Schneckenkonfiguration A bei 10 min⁻¹ devulkanisierten Proben – auch wenn hier natürlich noch die unterschiedliche Umdrehungsgeschwindigkeit zu berücksichtigen ist (siehe nächster Punkt).

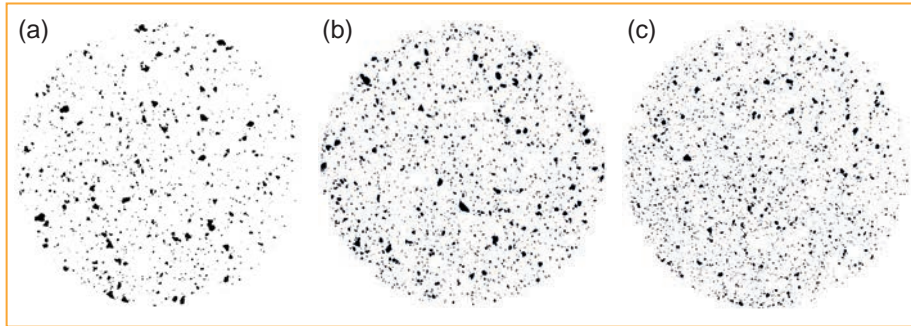
- Schneckengeschwindigkeit: Die meisten Proben mit guter Zugfestigkeit wurden bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 20 min⁻¹ devulkanisiert. Die Probe bD2 aus **Ta-**

Tab. 4: Zugeigenschaften nach der Revulkanisation mit der Silica-Silan basierten Formulierung. (Devulkanisation mit Schnecke D, Revulkanisation mit Formulierung I.)

Probe	DBD in Gew.-%	Temperaturen in den Bereichen I-II-III ¹ in °C	Schnecken geschwindigkeit in min ⁻¹	TDAE in Gew.-%	Zugspannung MPa	SD ² in MPa	Bruchdehnung in %	SD ² in %	M100 in MPa	SD ² MPa
aD1	6,85	130-180-170	20	2	8	0,06	176	111	3,8	0,1
bD1	3,9	130-220-150	20	2	7,6	0,4	131	5	5,2	0,1
cD1	6,85	130-220-150	20	2	7,5	1,1	140	15	4,7	0,1

¹: I = Einfüll- und Mischzone, II = Devulkanisationszone, III = Druckaufbauzone (Abb. 2), ²: Standardabweichung über 5 Proben.

Abb. 9: White-Rubber-Analyse verschiedener Devulkanisate mit unterschiedlichen Partikelgrößenverteilungen: große Partikel (a), mittelgroße Partikel (b) und kleine Partikel (c). (Probendurchmesser jeweils 50 mm)



belle 3 hat eine der höchsten Zugfestigkeiten und wurde mit einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 30 min^{-1} und 6,85 Gew.-% DBD bei 220°C devulkanisiert. Offenbar liefert die Devulkanisation mit einer Schneckengeschwindigkeit von 20 min^{-1} bei einer Temperatur von 180°C ähnlich gute Ergebnisse, wie die Devulkanisation mit 30 min^{-1} bei 220°C . Das deutet auf einen möglichen Zielkonflikt bezüglich Energieeffizienz und Durchsatz hin.

- Prozessöl: Alle Proben mit größeren Zugfestigkeiten wurden mit einem Zusatz von nur 2 Gew.-% Prozessöl hergestellt.

- Formulierung für die Revulkanisation: Die Bruchdehnung kann ebenfalls Kriterium für die Qualität des Revulkanisats herangezogen werden. Diese Eigenschaft ist bei den Proben besser, die mit Formulierung II revulkanisiert wurden. In beiden Fällen wurde mit Schneckenkonfiguration B und 2 Gew.-% Öl devulkanisiert.

4.5 Zusammenfassung: Beste Prozessparameter für die Devulkanisation

Basierend auf den vorgestellten Untersuchungen, ist eine Devulkanisationstemperatur von 180°C in Kombination mit Schneckenkonfiguration D und 2 Gew.-% Prozessöl am besten geeignet (**Abb. 12**). Da der Einsatz von 6,85 Gew.-% DBD gegenüber 3,9 Gew.-% keinen nennenswerten Vorteil bringt, sind 3,9 Gew.-% DBD ausreichend. Die Revulkanisation mit Formulierung II liefert Revulkanisate mit etwas verbesserter Bruchdehnung. Die optimierten Devulkanisationsparameter sind:

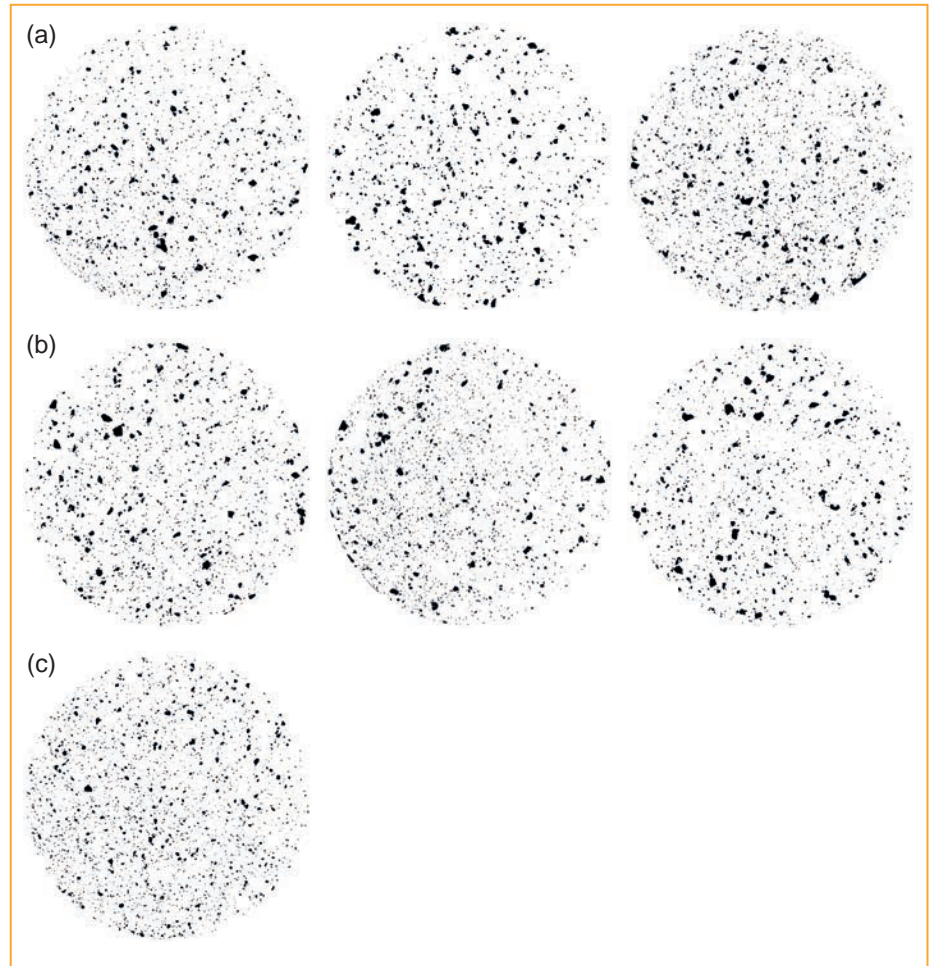
- Umdrehungsgeschwindigkeit der Schnecke: 20 min^{-1} , bei einer Verweildauer von ca. 12 min.

- Devulkanisationssystem: 3,9 Gew.-% DBD, 2 Gew.-% TDAE, 1 Gew.-% TDTBP
- Nachbearbeitung: Walzen, 0,1 mm Walzenspalt, 60°C , ca. 5 min
- Revulkanisationssystem: 4,64 phr Schwefel, 4,64 phr TBBS, 3,2 phr TESPT, 2,8 phr DPG
- Revulkanisation mit Silanierung

4.6 Vorteile der Nachbearbeitung

Das hier entwickelte Devulkanisationsverfahren ist ein kombinierter thermochemischer und mechanischer Prozess. Die Scherung, die durch die Knet- und Mischelemente bei der Devulkanisations- und Druckaufabuzone erzeugt wird, genügt nicht, um Größe und Anzahl der sichtbaren Partikel in ausreichendem Maße zu verringern. Auch Schnecke D, die für stärkere Scherung in der Druckaufbauzone, konfiguriert wurde, konnte wider Erwarten keine Abhilfe schaffen. Zusätzliches Walzen des devulkanisierten Reifengranulats bei 60°C bei einem Walzenspalt von 0,1 mm wirkte sich jedoch positiv aus. Bei niedrigen Temperaturen steigen die Scherkräfte und das Polymernetzwerk wird stärker aufgebrochen. Gleichzeitig nimmt die Reaktivität der freien Radikale exponentiell ab. Ist die Temperatur jedoch zu niedrig, wird das Devulkanisat nicht weich genug.

Abb. 10: Vergleich der Verteilungen der verbleibenden Partikel aus der WRA in Bezug auf Vernetzungsgrad und Zugfestigkeit: Proben mit dem höchsten Vernetzungsgrad (a), Proben mit der größten Zugfestigkeit (b) und Probe mit den kleinsten sichtbaren Partikeln (c). (Probendurchmesser jeweils 50 mm).



Tab. 5: Zugeigenschaften nach der Revulkanisation mit der Silica-Silan basierten Formulierung. (Devulkanisation mit Schnecke D, Revulkanisation mit Formulierung II)

Probe	DBD in Gew.-%	Temperaturen in den Bereichen I-II-III ¹ in °C	Schnecken geschwindigkeit in min ⁻¹	TDAE in Gew.-%	Zugspannung in MPa	SD ² in MPa	Bruchdehnung in %	SD ² %	M100 in MPa	SD ² in MPa
aD2	3,9	130-180-170	20	2	8,2	0,4	158	6	4,4	0,1
bD2	6,85	130-220-150	30	2	7,8	0,3	161	4	4	0,1
cD2	6,85	130-220-150	20	2	7,8	0,4	156	4	4,4	0,1
dD2	3,9	130-220-150	20	2	7,6	0,5	136	7	3,5	0,1
eD2	6,85	130-220-150	20	2	7,3	0,2	147	3	4,6	0,1
fD2	6,85	130-220-150	20	5	7,1	0,3	153	4	4,7	0,1
gD2	3,9	130-220-150	30	2	7,1	0,5	137	5	4	0,1
hD2	6,85	130-180-170	20	2	6,9	0,3	141	7	4,3	0,2
iD2	6,85	130-220-110	10	5	6,7	0,7	133	9	4,1	0,1
jD2	6,85	130-220-170	20	2	6,6	0,4	145	6	4,1	0,1
kD2	5	130-220-150	20	2	6,6	0,4	131	6	3,9	0,1
lD2	3,9	130-220-150	20	2	6,5	0,7	134	9	4,6	0,1
mD2	6,85	130-220-170	34	5	6,4	0,4	156	6	5	0,1
nD2	6,85	130-220-150	20	2	6,4	0,5	139	6	4,1	0,1
oD2	6,85	130-220-130	10	5	6,4	0,3	133	5	4,2	0,1
pD2	5	130-180-170	30	2	6,3	0,5	118	7	3,6	0,1
qD2	6,85	130-220-150	10	5	5,9	0,3	133	4	4,7	0,1
rD2	6,85	130-220-100	10	2	5,9	0,6	125	9	4,9	0,1
sD2	3,9	130-180-170	20	2	5,8	0,4	119	8	4,1	0,1

¹: I = Einfüll- und Mischzone, II = Devulkanisationszone, III = Druckaufbauzone (Abb. 2), ²: Standardabweichung über 5 Proben.

Eine Temperatur von 60 °C ist in diesem Fall ein guter Kompromiss.

Ein Vorteil des Walzschrittes nach der Devulkanisation in Extruder ist, dass das Devulkanisat trotz verbleibender sichtbarer Partikel an Festigkeit und Zusammenhalt gewinnt. Ein großer Unterschied, der beim Walzen beobachtet wird, ist die kohäsive Elastizität der devulkanisierten Granulates im Vergleich zum eher körnigen Granulat, das entsteht, wenn nach der Devulkanisation im Extruder einfach nur gekühlt wird. Das deutet darauf hin, dass durch die Scherung beim Walzen nur die einzelnen Lagen des devulkanisierten Materials verschoben werden, aber nicht die Kautschukmatrix zerstört wird. Das sieht man auch an den in **Abbildung 13** gezeigten White-Rubber-Analysen nach verschiedenen Nachbearbeitungsverfahren:

- Die direkt nach der Devulkanisation im Extruder über den Kalandrier gekühlte Probe A (Abb. 13a) zeigt deutlich sichtbare Partikel.
- Die Partikelgrößen werden kleiner, wenn anschließend bei 60 °C gewalzt wird (Probe B, Abb. 13b).
- Wird das Devulkanisat von Probe A im

Innenmischer bei 80 °C (Probe C, Abb. 13c) oder 145 °C (Probe D, Abb. 13d) compoundiert, ist die Partikelgröße ähnlich wie bei der gewalzten Probe B. Der zusätzliche Verarbeitungsschritt bewirkt also keine substantielle Abnahme der Partikelgröße.

- Wird Probe A, wie Probe B nach der Devulkanisation bei 60 °C gewalzt und dann die für Probe C und Probe D beschriebene Compoundierung durchgeführt nimmt die Partikelgröße noch einmal deutlich ab: Probe E (Abb. 13e) und Probe F (Abb. 13f).

Die Ergebnisse sind noch einmal in **Tabelle 6** zusammengefasst.

Wie in Theorieteil Abschnitt 2 hergeleitet, bildet sich auf den Reifengranulatpartikeln aufgrund der unterschiedlichen Teilchengrößenverteilungen und der eingeschränkten Migrationsmöglichkeiten ein Konzentrationsgradient für das Devulkanisationsreagenz aus. In Folge dessen kann auch ein Gradient für die Abnahme des Vernetzungsgrades erwartet werden, der wiederum einen Härtegradienten für die Partikel und damit bei der Scherung beim anschließenden Walzen einen

abnehmenden „Erosionsgrad“ [24] in den devulkanisierten Schichten verursacht. Ein weiterer Vorteil der Nachbearbeitung auf dem Walzwerk ist, dass die Devulkanisate an Festigkeit und Zusammenhalt gewinnen, auch wenn sie weiterhin sichtbare Partikel enthalten. Ahagon and Kirino [5] zeigten für einen SBR, dass eine große Deformation auf dem Walzwerk zunächst zu einer Abnahme des Vernetzungsgrades und anschließend wieder zu einer Zunahme führen kann. In der vorliegenden Untersuchung wurde ein solches Verhalten jedoch nicht beobachtet.

4.7 Abschließende Bemerkungen für zukünftige Verbesserungen

Abb. 11: Spannungs-Dehnungs-Kurve für die drei Proben mit der größten Zugfestigkeit. (Schneckenkonfiguration A und D, Ergebnisse Tab. 3 und Tab. 5).

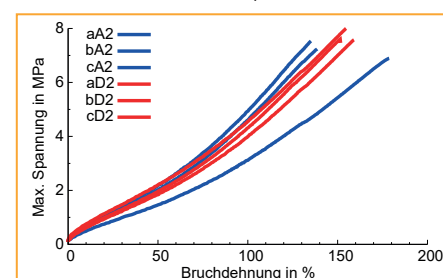
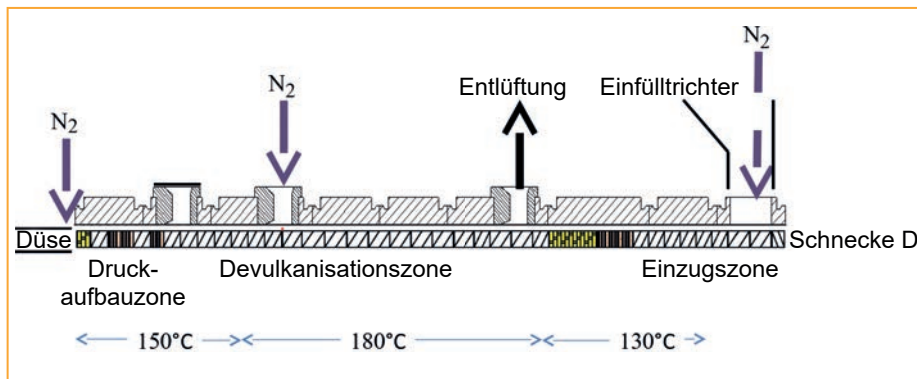


Abb. 12: Extruderkonfiguration und Devulkanisationsparameter für die Devulkanisate mit der besten Zugfestigkeit



Der in dieser Arbeit vorgestellte Ansatz bedarf der weiteren Verbesserung, insbesondere im Hinblick auf die Produktivität. Folgende Vorschläge werden gemacht:

- Um eine gute Durchmischung des Reifengranulats mit dem Devulkanisationsreagenz zu erreichen, bietet es sich an, der eigentlichen Devulkanisation im Extruder einen

separaten Mischschritt voranzustellen. Ein Vormischen bei 130°C sorgt dafür, dass das Granulat aufschmelzen kann und das DBD ausreichend Zeit hat, in die Granulatpartikel hinein zu migrieren.

- Die optimalen Bedingungen für den Devulkanisationsprozess sind eine Verweildauer von etwa 12 min und eine Devulkanisationstemperatur von 180°C bei geringer Mischleistung. Ein Doppelschneckenextruder ist im Prinzip gut dafür geeignet, obwohl die lange Verweildauer die Kapazität einschränkt. Für den hier vorgestellten Aufbau wurde das Problem durch eine verlängerte Düse gelöst.

- Struktur und Eigenschaften des Devulkanisats können durch Nachbearbeitung auf einem einfachen Laborwalzwerk verbessert werden (Bedingungen: starke Scherung, 60°C, 5 min, Walzenspalt 0,1 mm). Da dieses Verfahren für einen kontinuierlichen Prozess nicht geeignet ist, wurden bereits erste Versuche durchgeführt, das abgekühlte Devulkanisat in einem Einschneckenextruder weiter zu verarbeiten, die sich als vielversprechend erwiesen. Ein solcher Prozess lässt sich leichter implementieren als ein diskontinuierlicher Walzprozess.

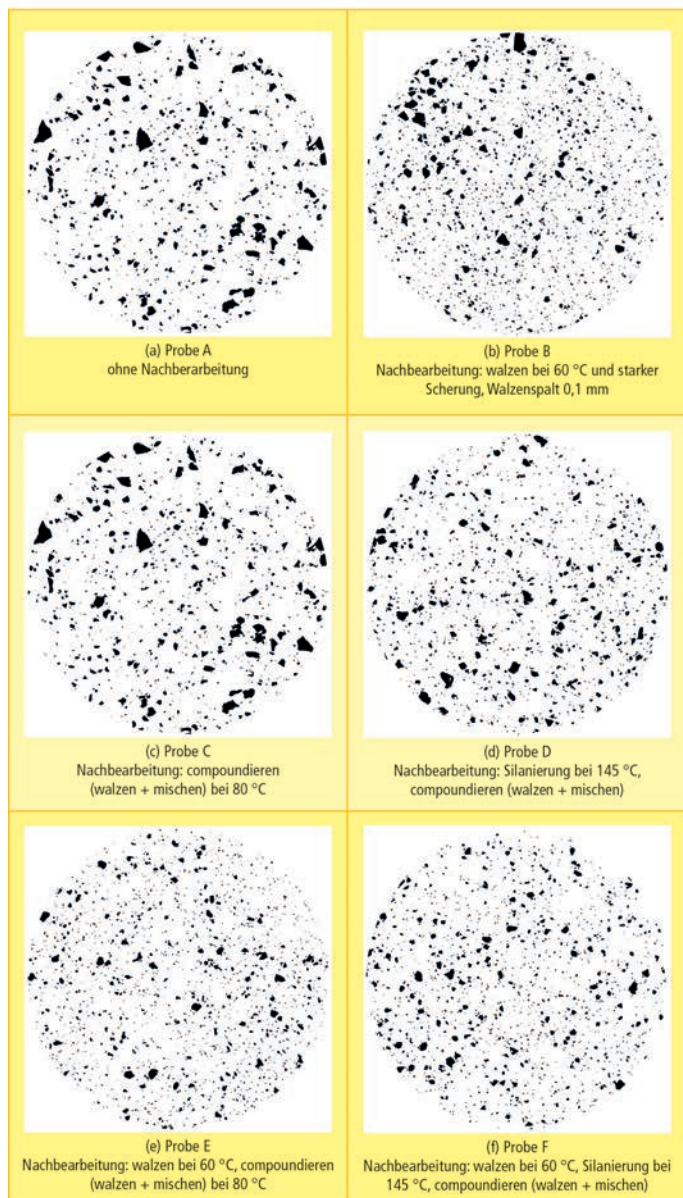


Abb. 13: Einfluss der Weiterverarbeitung auf Größe und Anzahl der sichtbaren Partikel im Reifengranulat bestimmt durch WRA (Probendurchmesser jeweils 50 mm).

Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in wichtiger Beitrag zur Lösung eines großen Umweltproblems und trägt dazu bei, den Bedarf an hochwertigem Reifengranulat mit Kieselsäure als Füllstoff zu decken.

5 Schlussfolgerung

In diesem Beitrag wurden die Anpassungen der Prozessparameter und Schneckenkonfiguration beschrieben, die nötig sind, wenn bei der Devulkanisation im Doppelschneckenextruder DBD (2-2'-Dibenzamidodiphenyl-disulfid) anstelle von DBDS (Diphenyl-disulfid) als Devulkanisationsreagenz verwendet werden soll. Außerdem wurden zusätzliche Optimierungen für die Devulkanisation von Granulat aus Pkw-Reifen vorgenommen. Ein wichtiger Faktor dabei war die in den meisten Laufstreifenformulierungen als verstärkender Füllstoff verwendete Kieselsäure, die zu erheblichen Problemen führen kann, weil sich in kieselsäureverstärkten Gummimischungen andere Netzwerkstrukturen ausbilden als in rußverstärkten. Das Auftreten von verblei-

Tab. 6: Zusammenfassung der Prozessschritte nach der Devulkanisation bezogen auf die Partikelgröße (aus WRA, Abb. 13).

Verarbeitungsschritte	Probe für die WRA					
	A	B	C	D	E	F
Devulkanisation im Doppelschneckenextruder und Kühlung auf den Kalandar	*	*	*	*	*	*
Zusätzliches Walzen bei 60 °C, Walzenspalt 0,1 mm, Friktion 1,13		*			*	*
Compoundierung zur Revulkanisation bei 80 °C, Formulierung I, Fell noch nicht revulkanisiert			*		*	
Compoundierung zur Revulkanisation bei 145 °C, Formulierung II, Fell noch nicht revulkanisiert				*		*
Relative Größe und Anzahl der sichtbaren Partikel (weniger ° ° ° bedeutet weniger und kleinere Partikel)	° ° ° °	° ° °	° ° °	° ° °	°	° °
Referenz	Abb. 13a	Abb. 13b	Abb. 13c	Abb. 13d	Abb. 13e	Abb. 13f

benden sichtbaren Partikeln in den Devulkanisaten (nachgewiesen durch White-Rubber-Analyse) stand in direktem Zusammenhang mit dem Größenverhältnis zwischen den größten und den kleinsten Teilchen im Reifengranulat sowie mit deren absoluter Größe.

Es konnte gezeigt werden, dass die thermochemisch-mechanische Devulkanisation in zwei Schritten ausgeführt werden kann: einem hauptsächlich thermochemischen Prozessschritt bei Devulkanisationstemperatur im Doppelschneckenextruder und einem mechanischen Prozessschritt bei deutlich geringerer Temperatur auf einem Walzwerk. So konnte das Extruderverfahren hinsichtlich der Zugfestigkeiten der Revulkanisate optimiert werden. Gleichzeitig wurde die Morphologie des Devulkanisats verbessert und die Größe der sichtbaren Partikel verringert.

Die Horikx-Verbruggen-Analyse, im Prinzip ein Kriterium für die Qualität der De-

vulkanisate, muss bei der Untersuchung von Reifengranulat, das sowohl Ruß als auch Kieselsäure als Füllstoff enthält, mit Vorsicht betrachtet werden.

Die Probe mit der besten Zugfestigkeit nach der Revulkanisation wurde unter folgenden Bedingungen erhalten: 4 Gew.-% DBD, 2 Gew.-% Prozessöl, 1 Gew.-% TDTBP, Temperatur in der Mischzone des Extruders: 130 °C, Temperatur in der Devulkanisationszone: 180 °C, Temperatur in der Druckaufbauzone 150 °C, Schneckenkonfiguration D, Umdrehungsgeschwindigkeit der Schnecke: 20 min⁻¹, Verweildauer 12 min.

Für die Revulkanisation haben sich in dieser Arbeit die folgenden Parameter als am besten herausgestellt: 4,6 phr Schwefel, 4,6 phr TBBS, 3,2 phr TESPT und 2,8 phr DPG, inklusive Silanierung. Mit dieser Formulierung konnte ein Revulkanisat mit einer Zugfestigkeit von 8 MPa und einer Bruchdehnung

von 160% hergestellt werden. Durch die zur Devulkanisation notwendige Verweildauer und die daraus resultierende geringe Umdrehungsgeschwindigkeit der Schnecke, ist die Kapazität des Doppelschneckenextruders begrenzt. Ein Teil der zur Verfügung stehenden Länge musste zudem dazu genutzt werden, eine ausreichende Durchmischung von Reifengranulat und dem Devulkanisationsreagenz DBD zu erreichen, denn beide Komponenten müssen erst aufgeschmolzen werden und es muss ausreichen Zeit für die Migration des DBD in die Reifengranulatpartikel bleiben, bevor der Devulkanisationsprozess einsetzt. Die Durchmischung muss daher noch weiter optimiert werden.

Das Literaturverzeichnis wurde im ersten Teil des Beitrags in der GAK Gummi Fasern Kunststoffe 11 2021 vollständig veröffentlicht.

Green Elastomer Compounds – quo vadis?

Am Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF werden neue Rezepturen entwickelt damit Kautschuke, Füllstoffe, Weichmacher, Additive und Vernetzer „grüner“ werden. Am 25. November 2021 informierten die Fraunhofer-Forscher gemeinsam mit Industriepartnern im Online-Seminar „Green Elastomer Compounds – quo vadis: Die Zukunft der Elastomere“ über die Potenziale so entstandener Elastomercompounds.

Durch den Workshop führte **Heiko Hahnenwald**, Leiter Technologiemarketing und Kommunikation. Zunächst gab **Dr. Ali Golriz** Leiter Elastomertechnologie am LBF, unter dem Titel „Green – Sustainable – Smart: Die Zukunft der Elastomere“ am Fraun-

hofer LBF“ eine Übersicht über die Forschungsaktivitäten am Institut. Themen waren die Entwicklung neuer biobasierter Elastomerpolymere, nachhaltige Füllstoffe, „grüne“ Weichmacheralternativen, Aktivatoren auf Zuckerrohrbasis, Additive aus nachwach-

senden Quellen sowie „grüne“ Vernetzungsmöglichkeiten. Weitere Vortragende waren **Dr. Mario Kröger** (nora systems GmbH) mit dem Praxisbericht „Potenziale nachhaltiger Elastomercompounds“ sowie **Dr. Roland Klein** und **Dr. Elke Metzsch-Zilligen**, beide vom Fraunhofer LBF, die über „Alternative biobasierte Kautschuke“ und „Entwicklung neuer biobasierter Additive und Füllstoffe“ sprachen.

www.lbf.fraunhofer.de