

SÜREKLİ KAUÇUK GERİ KAZANIMI - Devulkanizasyon

(Eşdönüslü çift burgu ekstruder kullanarak)

MARIS şirketi, kurulduğu 1962 yılından bu yana eşdönüslü çift vidalı ekstruderler üretmektedir ve ürünleri için her zaman yeni uygulamaların araştırılmasıyla da uğraşmaktadır. PVC bileşimlerinden başlayarak, geleneksel masterbatch ve kompond alanlarına ek olarak gıda sektörü ve yapıştrı eriyik kompondlara da girdi. 1998'de vulkanize edilebilir kauçuk bileşimlerini görmezden gelemedi.

Maris'in kauçuk bileşimindeki deneyimi, teknisyenlerinin yeni fikirler edinmelerini sağladı: kimyasal madde kullanılmasını gerektirmeyen tamamen termo-mekanik bir işleme eşdönen çift vidalı bir ekstruder kullanarak kauçuğu devulkanize etmek.

Maris Teknoloji Merkezi'nin sürdürdüğü ve kauçuk endüstrisi için büyük ilgi çekebilecek olan bu proje, kauçuk devulkanizasyonu için bir sürecin geliştirilmesiyle başladı. Vulkanize kauçuktan (ör., Geleneksel olarak atık olarak kabul edilen hurdalar veya tüketim sonrası, atık olarak kabul edilir) hurdaya çıktıktan sonra çift vidalı ekstruderle yapılan, tamamen termo-mekanik bir işlem. . Bu yeni hammadde daha az talep gerektiren basit uygulamalar için saf kauçuk ile (hatta% 20-50) karışım halinde veya hatta saf olarak kullanılabilir hale getirildi. Böyle bir çözüm tarafından sunulan üretim maliyetlerinde azalma açıktır: daha az hammadde kauçuğa ihtiyaç duyulur ve atık bertaraf etme maliyetlerinden kaçınılmış olur.

Kauçuk devulkanizasyonu:

Maris teknoloji merkezinde yapılan araştırma, ikiz vidalı ekstruderin mekanik özelliklerinden yararlanarak, kürlenmiş(vulkanize olmuş) bir kauçuk bileşimini devulkanize etmeyi de sağladı.

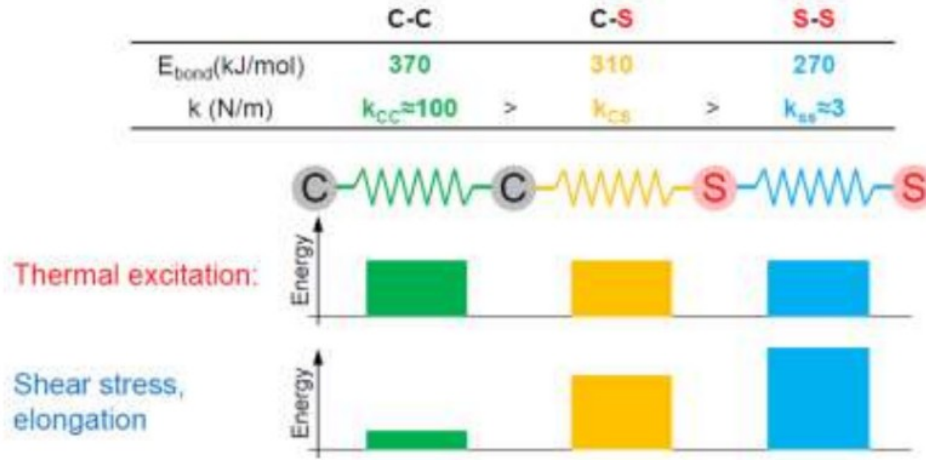
Bir elastomeri bir plastomerden ayıran ana özellik, kendine özgü mekanik özelliklerini (elastikiyetini) vermek için temel olan fakat aynı zamanda malzemenin termoplastik davranışının kaybına neden olan, geri dönüşümü çok zorlaştıran polimer zincirleri arasındaki çapraz bağlantıdır.

Bu yüzden, hurdalardan, tüketici ürünlerinden veya atık ürünlerden elde edilen geri dönüşüm kauçuğun varış yerinin, hidrokarbonlar ve karbon karası elde etmek için dolgu maddeleri olarak kullanılan tozlar, enerji amaçlı değerlemelerdir. Ancak devulkanizasyon, kauçuğun tekrar bir hammadde olarak kullanılmasına izin verecektir.

Sertleşmiş kauçuktan devulkanize etmek, zincirler boyunca kimyasal bağları mümkün olduğunca koruyarak polimer zincirleri arasındaki çapraz bağları seçici olarak kesmek anlamına gelir. Bu işlem malzemenin termoplastik davranışını geri kazandırır ve tekrar işlenmesini sağlar. Yenilenmiş kauçuğun, ilk hammadde ile harmanlanmış halde tekrar kullanılmasına izin veren böyle bir işleme çeşitli avantajlar ortaya konmuştur. Ekonomik açıdan fayda iki katına çıkar: Üründeki ilk hammadde kauçuğun miktarını azaltmaya ve atık ürünler ve hurdalar için bertaraf maliyetlerini ortadan kaldırmaya izin verir. Elbette çevresel açıdan çeşitli faydalar da görülebilir.

Bu görevi elde etmek için, ultrasonlar, mikrodalgalar veya termo-mekanik stresler gibi fiziksel yöntemler veya vibrasyon tanklarındaki devulkanizasyon maddelerinin kullanılması gibi kimyasal yöntemler kullanılarak, literatürde farklı yollar bildirilmektedir. İlk olarak geliştirilecek kimyasal süreçler yoluyla kauçuk devulkanizasyonu için tesisler, 70'lerden sonra Avrupa'dan kayboldu, çünkü ekonomik nedenler lastik geri dönüşümüne olan ilgiyi azalttığı için, aynı zamanda çevre için

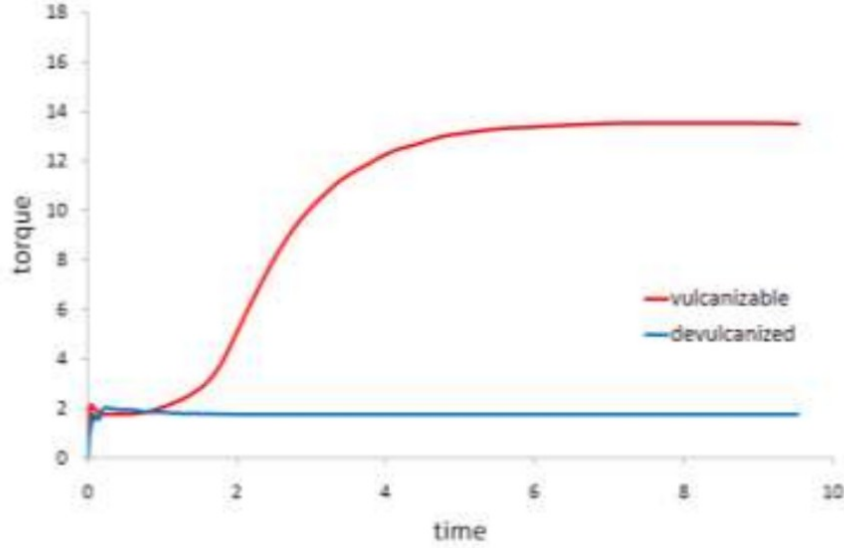
zaman alıcı ve tehlikeli oldukları için. Günümüzde, kauçuk devulkanizasyonuna duyulan ilgi, yenilenen ekonomik çekiciliği ve çevresel yönlere olan duyarlılığının artması nedeniyle yeniden artmaktadır. Fakat halen aslında sadece birkaç tane endüstriyel uygulama vardır.



Şekil 1: Bir termal ve mekanik uyarma sırasında polimer zinciri (C-C) bağları ve çapraz bağ (S-S) bağları arasında enerjinin farklılaşması.

Eşdönümlü çift vidalı ekstruderin kauçuk devulkanizasyonu için kullanılması fikri şu ilkeye dayanmaktadır: termal bir uyarımadan farklı olarak, çapraz bağların ve polimer zincir bağlarının seçici olmayan bir şekilde kırılmasına neden olan termal uyarımdan farklı olarak, enerji bazlı elastik sabitlerinin düşük olması nedeniyle çapraz bağ bağlarının (tipik olarak kükürt-kükürt bağları) kırılmasında etkili olmasıdır (bakınız şekil 1). Çapraz S-S bağları bu nedenle prensip olarak seçilmiş bir şekilde kopar; ancak kesme kuvvetlerini elde etmek için yüksek bir gerilme gereklidir, çünkü daha düşük gerilmelerde elastikiyet entropik etkileri baskındır. Eşdönen çift vidalı ekstruderin bu görevi yerine getirmedeki etkinliği, malzemeye yüksek kesme ve uzama gerilimi uygulayabilmesi nedeniyledir. Tabii ki, termal enerjinin sinerjik etkisinin de bu dönüşümde önemli bir rolü vardır. Bu işlemin temizliğinin altı çizilmelidir: tamamen termo-mekanik bir işlem olduğundan, kimyasal maddelerin yönetimi ile ilgili tüm sorunlardan kaçınılmış olur.

Geliştirme sırasında, farklı türdeki kauçukların devulkanizasyonu Maris Teknoloji Merkezi'nde test edildi: NR, IR, EPDM, NBR, SBR. Teknik parça ürünlerden elde edilen lastikler veya araç lastiklerle de çalışılmamıştır. Elbette, farklı araçlastik türlerinden, metalik ve tekstil ürünleriyle karışmış lastik hurdaların işlenmesi çok daha zordur.

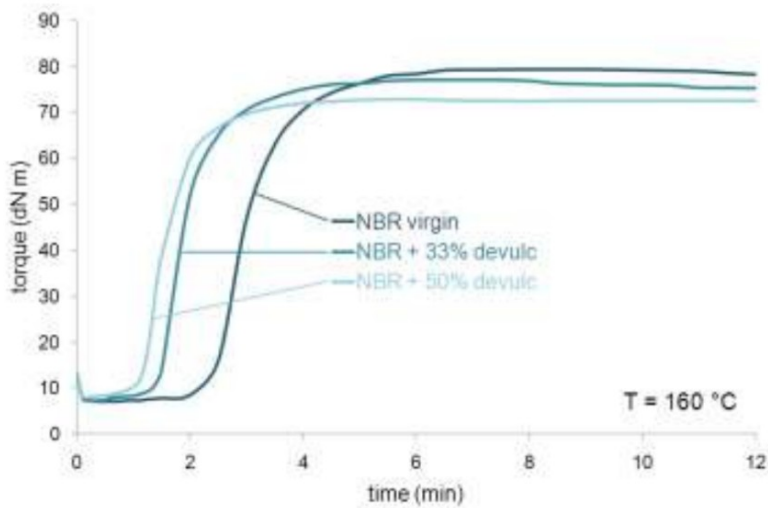


Şekil 2: İşlenmiş (devulkanize edilmiş) bir SBR örneği (mavi çizgi) ve ham (vulkanize edilebilir) bir örnek (kırmızı çizgi) üzerinde gerçekleştirilen reometre testi

Bu işlemle elde edilen geri kazanılmış kauçuğu karakterize etmenin hemen basit bir yolu reometrik bir ölçüdür.

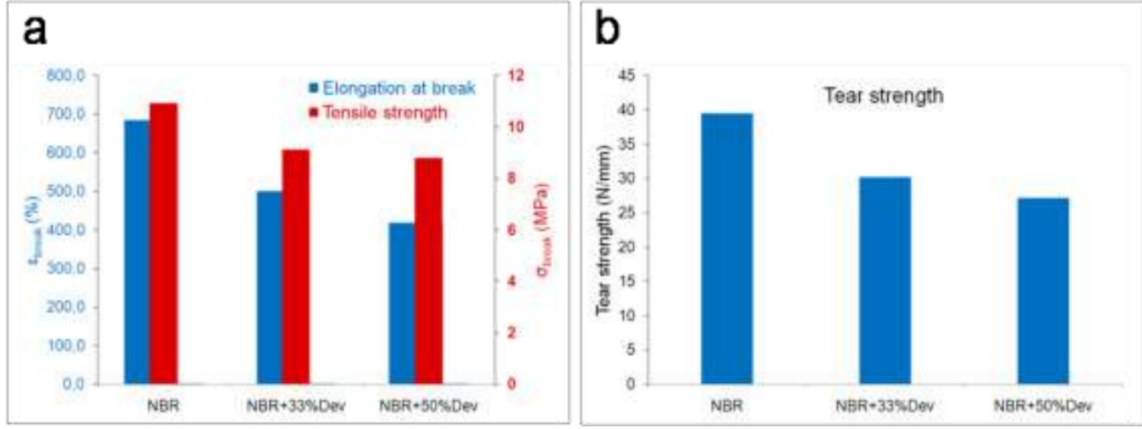
Şekil 2'de, geri kazanılmış (devulkanize edilmiş) bir SBR numunesi üzerinde gerçekleştirilen reometrik test, ham (vulkanize edilebilir) bir SBR bileşiği üzerinde yapılan testle karşılaştırılır.

Sonucunu, çapraz bağlama reaksiyonu nedeniyle zamanla tipik tork artışını gösterirken, eski numunenin düşük tork değeri, önemli derecede devulkanizasyon derecesi gösterir. Üstelik düzlüğü, sertleştirici ajanların bileşik içerisinde bulunmadığını veya en azından aktif bir biçimde olmadığını gösterir.



Şekil 3: Ham NBR'de ve geri kazanılmış kauçukla (% 33 ve % 50) iki karışım üzerinde (160 ° C'de) reometre testi yapıldı.

İlk haldeki ham kauçuk uygun miktarda kürlenme maddesiyle harmanlandıktan sonra tekrar vulkanize edilebilir bir materyal elde edilir. Bu, ham NBR ve iki karışımın reometrik eğrilerinin sırasıyla% 33 ve% 50 devulkanize NBR ile gösterildiği **Şekil 3**'te görülebilir. Reometrik davranıştaki küçük farklılıklar, formülasyonun küçük çeşitlemeleri ile kolayca telafi edilebilir.



Şekil 4: NBR, ham ve geri kazanılmış (% 33 ve% 50) 'den yapılmış örneklerin kopma uzaması, gerilme dayanımı (a) ve yırtılma dayanımı (b)

Elde edilen harmanların bazı temel mekanik özellikleri, bir kez sertleştğinde, ham ve harmanlanmış NBR'nin kopma uzaması, gerilme mukavemeti ve yırtılma mukavemeti açısından karşılaştırıldığı **Şekil 4**'te gösterilmiştir.

Mekanik özelliklerde küçük bir kayıp, geri kazanılan fraksiyonun kısmen degradasyonu ile uyumludur. Bu fenomen sınırlıdır, yine de, kürlenme ajanlarının ve katkı maddelerinin bu numuneler için tamamen yeniden bütünleştirilmediği dikkate alınmalıdır.

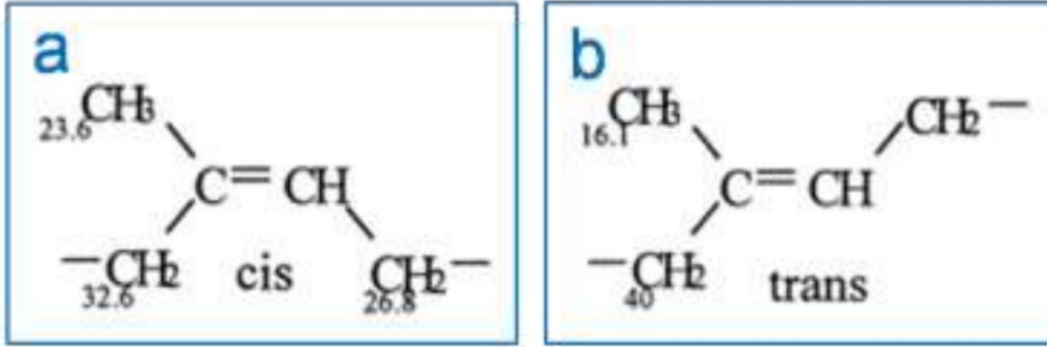
Aynı prosedür diğer kauçuk türleri için de uygulanmıştır: burada poliizopren ile elde edilen bazı sonuçları karşılaştırmak için gösteriyoruz. Bu kauçuğun devulkanizasyonu, ham olanla harmanlanarak (açıklanan örnekte 40/60 oranını kullanarak) çok iyi bir geri kazanılmış malzemenin elde edilmesini sağlar, tekrar kürlendiğinde tablo 1'de gösterilen mükemmel mekanik özellikleri gösteren bir bileşik verir. Orijinal ham malzemeyle kıyaslandığında, özellik kaybının neredeyse yok sayılabilir olduğu fark edilebilir.

Tablo 1: Poliizopren örneklerinin mekanik özellikleri: ham kauçuk, ham (% 60) ve devulkanize (% 40) malzeme ile hazırlanmış bir harmanla karşılaştırılmıştır.

	<u>Polyisoprene</u>	
	Virgin	Ham Karışımı (60/40)
% 100 Modül (M Pa)	0.95	0.90
% 300 Modül (M Pa)	1.78	1.75
Çekme Dayanımı (M Pa)	22.91	19.94
Kopma Uzaması (%)	891	835
IRHD Sertliği	67.1	62.2
Elastik Verim	48.4	42.8

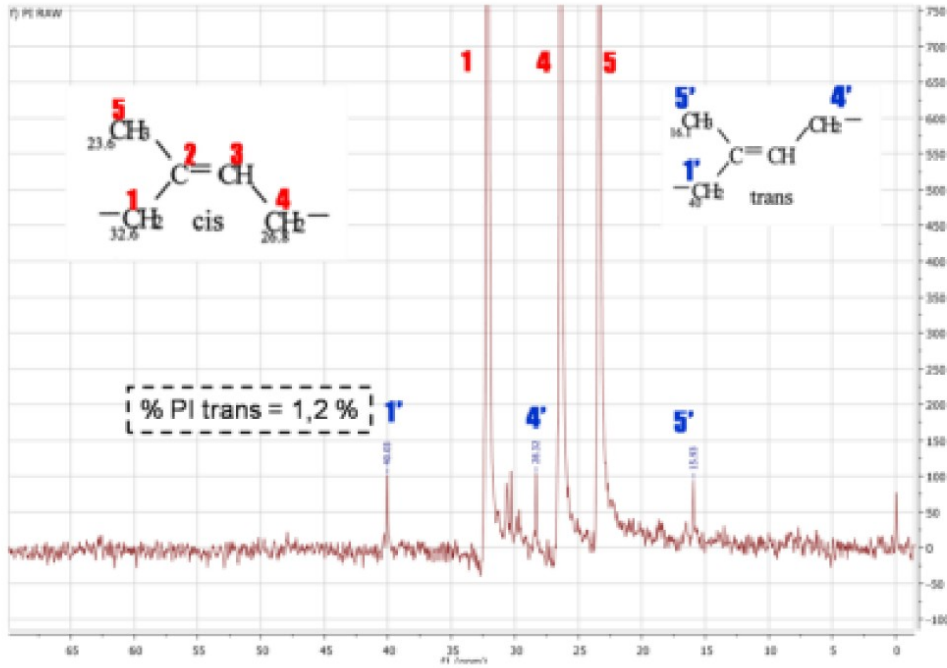
Devulkanize edilmiş malzemenin, yeniden vulkanizasyonu ve son karışımın mekanik performansında reolojik özellikleri açısından davranışı elbette önemlidir, ancak bunun ötesine geçme ve bunun etkileri hakkında daha derin bir araştırma yapma gereğinin farkında olduk ve Kauçuğun kimyasal yapısı üzerine termo-mekanik geri kazanım işlemimizi daha derinden inceledik. Kendimize özellikle bu sürecin sebep olduğu kimyasal modifikasyonların neler olduğunu sorduk: hangi kimyasal bağların kırıldığı ve örneğin oksidasyon yoluyla yeni bağların oluşup oluşmadığı. Bu sorunları araştırmak için, çözücü ile özütleme(ekstraksiyon) ve ^{13}C -NMR gibi farklı teknikler kullanılmıştır. Bu analizler bir kauçuk uzmanı laboratuvarında yapılmıştır.

Poli-izopren'i (sentetik veya doğal) göz önüne alırsak, ^{13}C -NMR tekniği, bir işlem sırasında polimerik zincirlerin üzerine uygulanan stresi izlemek için kullanılabilir. Poliizopren tekrarlayan birimin kimyasal yapısı, çift karbon-karbon bağının iki olası (cis, trans) stereoizomerik konfigürasyonunun görülebildiği şekil 5'te gösterilmiştir.



Şekil 5: Poli-izopren zincirindeki çift C = C bağının iki olası stereoizomerik konfigürasyonu. Cis formu hem sentetik hem de doğal poliizoprende en sık görülen

Cisizomeri, hem doğal kauçukta hem de stereo seçici katalizörlerle üretilen sentetik poliizoprende en sık görülür. Polimer zinciri, termal, mekanik veya kimyasal nitelikte bir strese maruz kaldığında, bazı çift bağlarının konfigürasyonunun cis-trans dönüşümü gerçekleşebilir. Bu nedenle, bir işlemden sonra trans form yüzdesinin değişimi, polimer tarafından yapılan stresin bir göstergesidir.



Şekil 6: cis konfigürasyonunda (yoğun sinyaller: 1,4 ve 5, kırmızı) ve trans konfigürasyonunda (zayıf sinyaller: 1', 4' ve 5' kırmızı), poliizopren tekrarlayan birimin alilik karbon atomlarının 13C-NMR sinyalleri).

Bu yüzde, **Şekil 6**'da gösterilen iki konfigürasyonun ilgili 13C-NMR sinyallerinin yoğunluğundan hesaplanabilir.

Bir ham sentetik poliizopren örneğinde, trans konfigürasyonunun ölçülen yüzdesi% 1.2 idi (bakınız tablo 2). Bu parametre, kompondan sonra% 1.9'a ve vulkanizasyondan sonra% 2.5'e yükselir.

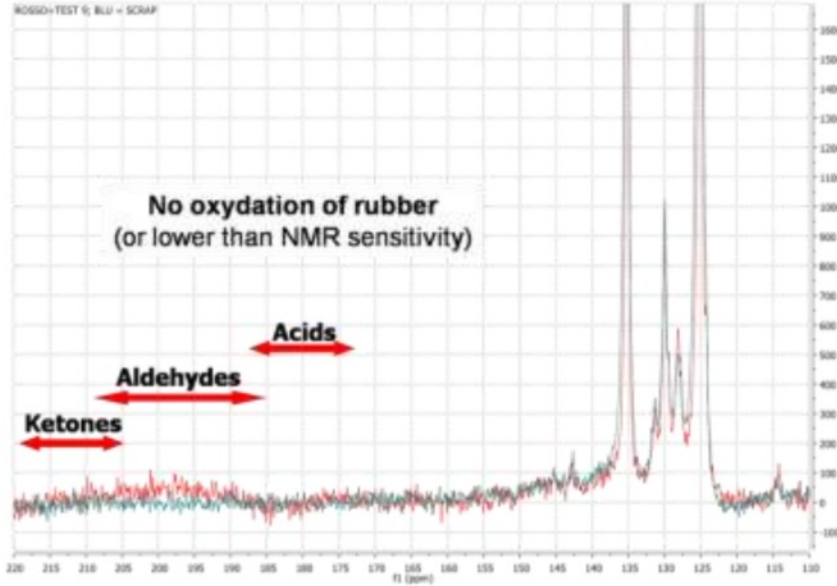
Termo-mekanik devulkanizasyon işlemimiz % 5'e kadar artırılınca: (**bkz. Tablo 2**): tabii ki bu işlem, polimer üzerinde sonuçta bozulma ile birlikte belirli bir gerilme yarattı, ancak bu sonucu bir termo kimyasal işlem ile karşılaştırsak (Trans yüzdesinin% 3'ten% 19'a veya hatta% 41'e yükseldiği kimyasal işlem) (**bkz. Tablo 3**), bu yan etkinin çok yoğun olmadığını fark ediyoruz.

Tablo 2: Ham (sentetik) poliizopren ve işlemin farklı aşamalarından sonra aynı malzemenin örneklerinin trans konfigürasyonunda tekrar eden birimlerin yüzdeleri: Kompound durumunda, vulkanizasyon ve vulkanizasyon. Bu veriler literatürde bildirilen termo-kimyasal geri kazanma işlemine göre verilerle karşılaştırılmıştır.

Maris Thermo - Mekanik İşlem	% isop. trans
PI ham	1.2
Pi bileşiği -kompoundu (vulkanize edilmemiş)	1.9
Pi bileşiği - kompoundu(vulkanize edilmiş)	2.5
PI, MARIS tarafından de-vulkanize edildi	5.0
Termo - Kimyasal işlem (* 1)	
NR bileşiği (vulkanize)	3
Diphenylsulphide ile devulkanize NR (2.4 wt%)	19
Diphenylsulphide ile devulkanize NR (10 wt%)	41

* 1: Ref .: "NR ve EPDM'nin çevrilmesinde rol oynayan mekanizma"; M.a.L. Verbrugen, L. Van Der, J.W.M. Noordermeer - RC&T Vol. 72, 731-740.

¹³C-NMR tekniği, polimerdeki oksidasyonun izlenmesi için de kullanılmıştır. **Şekil 7**, bir organik molekül üzerindeki tipik oksidan ürünlerinin keton, aldehit veya asit gruplarının sinyallerinin görünmesi gereken NMR spektrumunun kimyasal kayma aralığını göstermektedir. Bu bölgedeki sinyallerin yokluğu, oksidasyonun yokluğunu veya çok düşük seviyesini gösterir.



Şekil 7: Keton, aldehit ve asit sinyallerinin tipik olarak görüldüğü ¹³C-NMR spektrumunun kısmı. Sinyallerin yokluğu, devulkanizasyon işlemi sırasında önemli bir oksidasyonun oluşmadığını gösteriyor.

Solvent (kloroform) tekniği ile özütleme (ekstraksiyon), devulkanizasyondan sonra poliizoprende kalıntı çapraz bağlanmayı tahmin etmek için kullanılmıştır. Denge durumunda şişik bir kısmın varlığı, bu şişik kısımdaki polimer hacmini ölçen Flory-Rhener modeli ile tahmin edilebilecek bir artık çapraz bağlanmanın meydana geldiğini göstermektedir. Bu şekilde devulkanizasyon işlemi için % 70-80 verim tahmin etmek mümkün olmuştur.

Solik fraksiyon miktarının ölçülmesi, Horikx modelinin yardımıyla, polimer zincirinin belirli bir bozunma derecesinin tespit edilmesi ve ayrıca Mooney viskozitesinin azalması ile de mümkün olmuştur. Bu kaçınılmaz bir yan etkidir, ancak yoğunluğu sınırlıdır.

Sonuçlar:

Bu son yıllarda geliştirilen süreç, farklı uygulamalar için, elde edilen malzemenin karakterizasyonu ile teyit edilmiş, çok ilginç ve umut verici sonuçlarla, farklı uygulamalar için test edilmiştir. Sonuç olarak elde edilen malzeme ikincil bir hammadde olarak tekrar kullanılabilir. Ham orijinal kauçuğa benzer özelliklere sahip, bir karışım olarak kullanılabilir, ancak birincisine kıyasla daha düşük bir değere sahip uygulamalar için de kullanılabilir. Bu şekilde atık önemli ölçüde azaltılabilir ve ayrıca gerekli hammadde maliyetini de azaltma imkânı doğar.