

Wpływ warunków termomechanicznej regeneracji miazgi gumowej na właściwości otrzymywanych regeneratów gumowych

Krzysztof Formela^{1), *)}, Marcin Bogucki²⁾, Paweł Stączek²⁾

DOI: dx.doi.org/10.14314/polimery.2015.057

Streszczenie: Termomechaniczną regenerację miazgi gumowej (GTR) prowadzono przy użyciu współbieżnej wyciarki dwuślimakowej. Zastosowanie metody powierzchni odpowiedzi RSM (ang.: *Response Surface Methodology*) pozwoliło na scharakteryzowanie wpływu warunków termomechanicznej regeneracji odpadów gumowych (temperatury cylindra wyciarki, prędkości obrotowej ślimaków oraz wydajności wyciarki) na przebieg procesu regeneracji (moment obrotowy) oraz właściwości otrzymanych regeneratów (zawartości ekstraktu acetonowego, zawartości frakcji zolowej, lepkości Mooneya, przyrostu momentów skrętnych, optymalnego czasu wulkanizacji). Stwierdzono, że najistotniejszym czynnikiem wpływającym na przebieg termomechanicznej regeneracji miazgi gumowej oraz na jakość otrzymanych regeneratów jest temperatura cylindra wyciarki.

Słowa kluczowe: odpady gumowe, recykling materiałowy, wyciarka dwuślimakowa, metoda powierzchni odpowiedzi.

Effect of the conditions of thermomechanical reclaiming of ground tire rubber on the properties of reclaimed rubber materials

Abstract: Thermomechanical reclaiming of ground tire rubber (GTR) was performed using a co-rotating twin screw extruder. Based on response surface methodology (RSM) the influence of reclaiming conditions (temperature of barrel, screw rotational speed, feed rate) on the processing (screw torque) and properties of reclaimed rubber (acetone extract content, sol fraction, Mooney viscosity, torque increment ΔM and optimal vulcanization time) were determined. It was found that barrel temperature is the main factor affecting the thermomechanical reclaiming process and quality of reclaimed rubber.

Keywords: waste rubber, material recycling, twin screw extrusion, response surface methodology.

Wyciarka jedno- i dwuślimakowa zalicza się do najszybciej rozwijających się metod przetwórstwa tworzyw polimerowych [1–4]. Spośród zalet tej metody wpływających na jej coraz powszechniejsze wykorzystywanie, należy wymienić ciągłość procesu oraz wysoką jakość otrzymywanych wyrobów.

Złożoność procesu wyciarki sprawia, że optymalizacja warunków przetwórstwa polega głównie na pracach doświadczalnych wspomaganych obliczeniami teoretycznymi. Optymalizacja warunków wyciarki, wykorzystująca istniejące podstawy teoretyczne, wymaga znajomości właściwości fizycznych i reologicznych przetwarzanych materiałów polimerowych oraz ich mieszanin z różnymi dodatkami (napełniaczami, stabilizatorami, plastyfikatorami itp.).

W ostatnich latach rośnie liczba prac naukowych dotyczących zastosowania wyciarek dwuślimakowych ze współbieżnymi układami uplastyczniającymi w procesach recyklingu materiałowego odpadów gumowych [5–8].

Jakość regeneratów gumowych otrzymanych przy użyciu wyciarek zależy od warunków wyciarki, m.in. od: temperatury cylindra, prędkości obrotowej ślimaków, czasu przebywania miazgi gumowej w układzie uplastyczniającym wyciarki oraz rodzaju i ilości zastosowanych modyfikatorów fizycznych lub chemicznych, wspomagających regenerację miazgi gumowej. Czas oddziaływania temperatury cylindra oraz sił ścinających na miazgę gumową (czyli czas przebywania miazgi gumowej w układzie uplastyczniającym) stanowi jeden z najbardziej istotnych czynników wpływających na jakość regeneratu gumowego. Czas ten bezpośrednio zależy od: Q – wydajności wyciarki (kg/h), n – prędkości obrotowej ślimaków (min^{-1}) oraz od geometrii ślimaków.

Sutanto i współpr. [9] scharakteryzowali wpływ sił ścinających oraz wpływ czasu przebywania granulatu

¹⁾ Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Technologii Polimerów, ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk.

²⁾ Politechnika Lubelska, Wydział Mechaniczny, Katedra Automatyki, ul. Nadbystrzycka 36, 20-618 Lublin.

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: kformela.ktp@gmail.com

wulkanizatów kauczuku etylenowo-propylenowo-dienowego (EPDM) w układzie uplastyczniającym na stopień ich regeneracji. Głównym problemem w toku prac badawczych było prawidłowe określenie lepkości pozornej wytłaczanego materiału. Trudność ta wynikała z usieciowanej struktury granulatu gumowego, zmieniającej się w zależności od stopnia jego regeneracji. W przypadku niewielkiego stopnia regeneracji otrzymane produkty zawierały dwie fazy, na które składały się stałe cząstki usieciowanego granulatu gumowego rozproszone w lepkim/plastycznym ośrodku regeneratu.

Yazdani i współpr. [10] badali wpływ temperatury i prędkości obrotowej ślimaków na jakość wytworzonych regeneratów gumowych, określoną m.in. na podstawie właściwości wytrzymałościowych wulkanizowanych regeneratów. Termomechaniczną regenerację granulatu gumowego autorzy [10] prowadzili przy użyciu współbieżnej wytłaczarki dwuślimakowej o specjalnej konstrukcji ślimaków, stanowiących kombinację segmentów ugniatających oraz ścinających. W zastosowanym układzie uplastyczniającym na miął gumowy podczas regeneracji oddziaływały znaczne siły ścinające. Uzyskane wyniki potwierdzają wyraźny wpływ temperatury oraz prędkości obrotowej ślimaków (sił ścinających) na stopień regeneracji granulatu gumowego.

Maridass i Gupta [11–14] ocenie poddali wpływ temperatury cylindra oraz prędkości obrotowej ślimaków przeciwbieżnej wytłaczarki dwuślimakowej na przebieg termomechanicznej regeneracji miału gumowego. W swoich badaniach wykorzystali metodę powierzchni odpowiedzi *RSM* (*Response Surface Methodology*) w celu ustalenia ilościowej lub jakościowej zależności między czynnikami niezależnymi (parametry nastawcze procesu wytłaczania) i zmiennymi, charakteryzującymi badany proces.

W publikacji [15] określono wpływ temperatury, ukształtowania geometrycznego układu uplastyczniającego oraz dodatku disiarczku bis(2,5-dimetylofenolu) na jakość regeneratów gumowych otrzymanych przy użyciu wytłaczarki dwuślimakowej współbieżnej. W badaniach zastosowano metody powierzchni odpowiedzi według programu Box-Behnkena. Uzyskane wyniki wskazują, że zwiększenie temperatury oraz czasu przebywania miału gumowego w układzie uplastyczniającym wpływa niekorzystnie na parametry wytrzymałościowe wulkanizowanych regeneratów (rewulkanizatów).

J. Stasiek i współpr. [16] obszernie omówili sposoby modelowania procesu wytłaczania dwuślimakowego z odniesieniem do metod analitycznych, numerycznych i doświadczalnych. Opisali sekwencyjny, etapowy charakter prac doświadczalnych prowadzących do pozyskania wiedzy technologicznej z zakresu przetwórstwa tworzyw polimerowych, w tym konstrukcji układów uplastyczniania i doboru warunków wytłaczania. Warto podkreślić, że połączenie metod doświadczalnego badania wytłaczania dwuślimakowe-

go z symulacjami komputerowymi nabiera obecnie coraz większego znaczenia, ponieważ pozwala na ograniczenie zakresu kosztownych i czasochłonnych prac doświadczalnych.

Niniejsza publikacja stanowi kontynuację prac związanych z opracowaniem technologii termomechanicznej regeneracji odpadów gumowych [17–20]. Podstawowym celem wieloetapowego programu badań doświadczalnych było określenie zależności między warunkami procesu regeneracji GTR, a właściwościami otrzymanych regeneratów gumowych. Ustalenie ww. zależności umożliwi wytworzenie produktu o pożądanej jakości, niezmiernie istotnej ze względów zarówno ekonomicznych, jak i technologicznych. Dyskutowane wyniki odnoszą się do modeli doświadczalnych, określających właściwości przetwórcze regeneratów gumowych w funkcji temperatury cylindra T (°C) oraz czasu przebywania miału gumowego w układzie uplastyczniającym, scharakteryzowanym za pomocą zmiany prędkości obrotowej ślimaków n (min^{-1}) oraz wydajności wytłaczania Q (kg/h).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Miał gumowy (GTR) o frakcji do 1,5 mm, uzyskany w wyniku rozdrobnienia opon samochodowych [opon samochodów osobowych i ciężarowych (50/50)] w temperaturze otoczenia, z firmy ABC Recykling z Krosna Odrzańskiego. Charakterystykę miału gumowego przedstawiono w tabeli 1 oraz na rys. 1.

T a b e l a 1. Charakterystyka miału gumowego

T a b l e 1. Characteristics of ground tire rubber

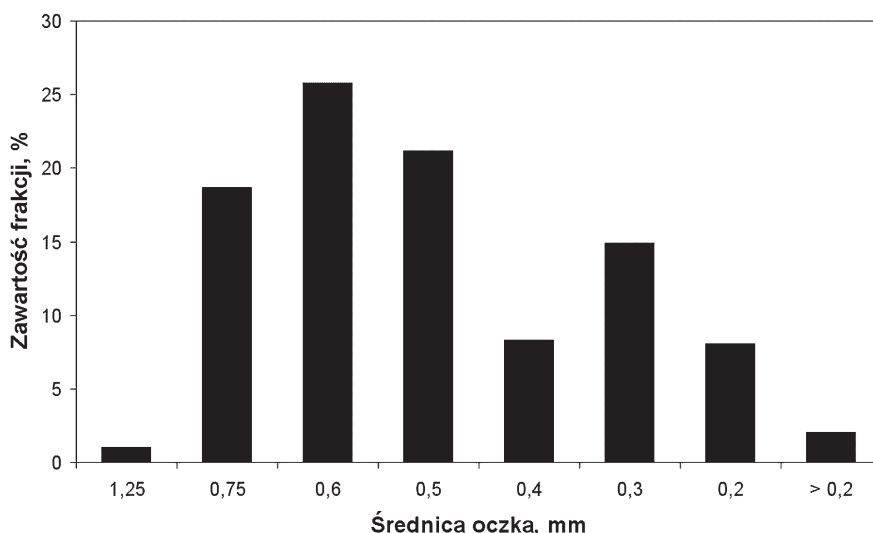
Składnik	Zawartość % mas.	Metoda oznaczenia
Ekstrakt acetonowy	8,7	PN-92/C-04219
Substancje pomocnicze	15,3	TGA
Kauczuki (SBR, BR, NR)	48,7	TGA
Sadza	32,7	TGA

Regeneracja miału gumowego

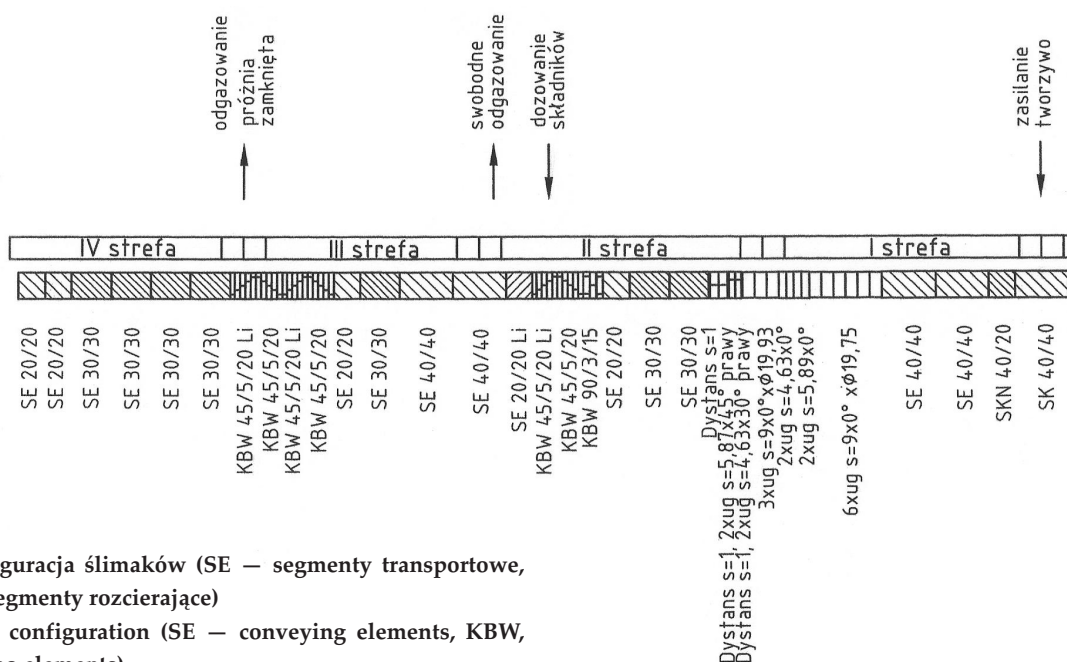
Termomechaniczną regenerację miału gumowego prowadzono przy użyciu wytłaczarki dwuślimakowej współbieżnej firmy Bühler model BTSK 20/40, o konfiguracji ślimaków przedstawionej na rys. 2.

Miał gumowy dozowano za pomocą objętościowego dozownika ślimakowego, ze zmienną wydajnością (w granicach 0,54–1,62 kg/h). Pozostałe zmienne stanowiły: temperatura cylindra (warunki brzegowe w przedziale 180–280 °C) oraz prędkość obrotowa ślimaków (warunki brzegowe w zakresie 200–600 min^{-1}).





Rys. 1. Rozkład wymiarów cząstek miazgi gumowego
Fig. 1. Particle size distribution of ground tire rubber



Rys. 2. Konfiguracja ślimaków (SE – segmenty transportowe, KBW, ug – segmenty rozcierające)

Fig. 2. Screw configuration (SE – conveying elements, KBW, ug – kneading elements)

Metodyka badań

Wyznaczanie modeli doświadczalnych

W celu otrzymania modeli doświadczalnych opisujących zmienność właściwości przetwórczych regeneratu gumowego w funkcji czynników badanych zastosowano metodę powierzchni odpowiedzi (*RSM*) [16, 21]. Do zmiennych niezależnych zaliczono: temperaturę cylindra, prędkość obrotową ślimaków oraz wydajność regeneracji prowadzonej przy użyciu współbieżnej wyciarki dwuślimakowej. Zbiór zmiennych zależnych stanowiły czynniki wpływające na przetwórstwo: moment obrotowy M (Nm), jakość regeneratu gumowego określana na podstawie ekstraktu acetonowego Ea (%), frakcji

zolu Fz (%) i lepkości Mooneya (MV), różnica między maksymalnym a minimalnym momentem skrętnym ΔM (dNm) odczytana z krzywych wulkametrycznych i optymalny czas wulkanizacji t_{90} (min).

W badaniach wykorzystano plan doświadczalny, dwuwartościowy, całkowity, uzupełniony o powtórzenia wykonane w układzie centralnym (tabela 2) [22].

Na podstawie przyjętych założeń związanych z wyborem planu oraz pomiarów określonych właściwości regeneratów gumowych wyznaczono współczynniki równań regresji $M(T, n, Q)$, $Ea(T, n, Q)$, $Fz(T, n, Q)$, $MV(T, n, Q)$, $\Delta M(T, n, Q)$, $t_{90}(T, n, Q)$. Wymienione modele doświadczalne wyrażają zależności przyczynowo-skutkowe występujące między zmiennymi zależnymi, a zbiorem zmiennych nastawczych procesu.

T a b e l a 2. Zastosowane warunki procesu regeneracji miazgi gumowej oraz właściwości regeneratów gumowych

T a b l e 2. Effect of reclaiming conditions on the properties of reclaimed rubber

Symbol próbki	n , min ⁻¹	T , °C	Q , kg/h	M , Nm	Ekstrakt acetonowy, %	Frakcja zolowa, %	Lepkość Mooneya, °M	ΔM , dNm	t_{90} , min
M1	200	180	0,54	19,6	9,6	12,5	97,4	27,3	9,7
M2	600	180	0,54	16,6	9,1	15,3	63,7	25,5	11,5
M3	200	280	0,54	6,8	14,7	18,6	32,6	11,7	17,6
M4	600	280	0,54	5,9	16,3	19,5	28,3	13,2	17,3
M5	200	180	1,62	28,4	9,5	12,5	99,5	27,1	10,9
M6	600	180	1,62	18,7	8,8	16,4	61,7	24,4	10,1
M7	200	280	1,62	15,3	16,6	14,7	35,0	14,7	17,8
M8	600	280	1,62	8,3	15,7	17,7	30,7	16,0	18,3
M9	400	230	1,08	12,3	9,6	18,2	56,5	20,3	11,9
M10	400	230	1,08	12,3	10,5	16,5	55,9	21,2	11,9
M11	400	230	1,08	12,8	9,8	17,1	58,4	24,0	11,3
M12	400	230	1,08	12,1	9,3	18,5	53,6	22,0	11,8
GTR	—	—	—	—	8,7	2,3	—	—	—

n – prędkość obrotowa ślimaków, T – temperatura cylindra, Q – wydajność, M – moment obrotowy ślimaków, ΔM – przyrost momentów skrętnych, t_{90} – optymalny czas wulkanizacji.

n – screw rotational speed, T – temperature of barrel, Q – feed rate, M – screw torque, ΔM – torque increment, t_{90} – optimal vulcanization time.

Postulowana postać analityczna poszukiwanych modeli empirycznych odpowiadała zaprezentowanemu wielomianowi trzech zmiennych (1):

$$\eta(n, Q, T) = a_0 + a_1n + a_2Q + a_3T + a_{12}nQ + a_{23}QT + a_{13}nT \quad (1)$$

składającemu się z sumy następujących członów: stałej i członów liniowych (a_n , gdzie $n = 1, 2, 3$ itd.) oraz współdziałań (interakcji) dwuczynnikowych.

Wyniki badań doświadczalnych opracowano statystycznie z zastosowaniem analizy wariancji (ANOVA). Uwzględniono zarówno weryfikację poprawności konstrukcji modeli doświadczalnych, jak i statystyczną ocenę każdego z postulowanych członów modeli regresji. Wyniki modelowania doświadczalnych badanych wartości, w funkcji zmiennych warunków procesu regeneracji termomechanicznej miazgi gumowej, przedstawiono w postaci tabel wariancji oraz analizy Pareto efektów standaryzowanych. W przypadku, gdy wyniki analizy dyskutowanego modelu wykazywały jedynie wpływ wybranych czynników badanych, model regresji zredukowano do członów wykazujących znamienność statystyczną. W celu zachowania pierwotnie pozyskanej wiedzy, tabele wariancji zestawiają wyniki pełnych analiz. W przeprowadzanych testach wariancji za próg istotności statystycznej przyjmowano wartość prawdopodobieństwa $\alpha = 0,05$. Zaprezentowano dodatkowo wykresy przestrzenne lub zestawienie wyników pomiarów obrazujące zmienność właściwości otrzymanych regeneratów gumowych w funkcji czynników badanych.

Pomiar zmiennych wynikowych

W celu scharakteryzowania przetwórstwa miazgi gumowej określano wpływ warunków procesu ter-

momechanicznej regeneracji na moment obrotowy ślimaków.

Zawartość ekstraktu acetonowego (Ea) wyznaczano zgodnie z równaniem (2), na podstawie różnicy między masą próbki regeneratu przed ekstrakcją (W_1) a masą próbki regeneratu po ekstrakcji acetonem (temperatura pokojowa, 48 h) i wysuszeniu do stałej masy (W_2):

$$Ea = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \cdot 100 \% \quad (2)$$

Procentową zawartość frakcji zolowej (Fz) wyznaczano na podstawie różnicy między masą próbki regeneratu gumowego po ekstrakcji acetonem (W_2) a masą próbki regeneratu po ekstrakcji toluenem (W_3) (temperatura pokojowa, 48 h), zgodnie z równaniem (3):

$$Fz = \frac{W_2 - W_3}{W_2} \cdot 100 \% \quad (3)$$

Lepkość Mooneya (MV) otrzymanych regeneratów gumowych badano zgodnie z normą PN-ISO 289-1, w temp. 100 °C, z prędkością obrotową wirnika 2 obr/min. Badania prowadzono przy użyciu lepkościomierza z wirnikiem ścinającym model Mooney Viscometer 2000 (MV 2000) firmy Alpha Technologies.

Przebieg wulkanizacji w 150 °C badano zgodnie z normą PN-ISO 3417. Pomiary przeprowadzono za pomocą wulkametri z oscylującym rotorem typu R100S, firmy Monsanto. Kąt oscylacji rotora wynosił 3°, zakres momentu skrętnego wynosił 0–100 dNm. Skład mieszanek na bazie regeneratu gumowego był następujący (cz. mas.): regenerat gumowy – 100,0, kwas stearynowy – 1,0, ZnO – 2,5, przyspieszacz TBBS (*N-t*-butylo-2-benzotiazylsulfenamid) – 0,35, siarka – 1,5.

Analizę termograwimetryczną miazgi gumowej wykonano za pomocą termowagi TG 209 firmy Netzsch, z zastosowaniem tygli z korundu, w atmosferze argonu,



w temperaturze z przedziału 25–600 °C. Szybkość ogrzewania wynosiła 10 °C/min.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Moment obrotowy ślimaków (*M*)

W tabeli 3 oraz na rys. 3 zaprezentowano wyniki analizy statystycznej modelu doświadczalnego. Wykazano, że wszystkie parametry nastawcze (tzn. wydajność rege-

Tabela 3. Wyniki analizy wariancji modelu empirycznego momentu obrotowego *M*; wartości współczynników determinacji i determinacji skorygowanej modelu wynosiły, odpowiednio, $R^2 = 0,99$ i $R_s^2 = 0,99$

Tabela 3. Results of variance analysis of empirical model for screw torque (*M*); determination and corrected determination coefficients: $R^2 = 0.99$ and $R_s^2 = 0.99$

	SS	df	MS	F	p
Efekt krzywizny	17,72	1	17,72	205,97	0,0007
(1) <i>n</i>	52,62	1	52,62	611,54	0,0001
(2) <i>T</i>	276,65	1	276,65	3215,29	0,00001
(3) <i>Q</i>	58,69	1	58,69	682,14	0,0001
(1) wz. (2)	2,88	1	2,88	33,54	0,01
(1) wz. (3)	20,19	1	20,19	234,65	0,0006
(2) wz. (3)	0,0004	1	0,0004	0,005	0,94
Brak dopasowania	0,04	1	0,04	0,49	0,53
Błąd modelu	0,25	3	0,09	—	—
Całkowita suma SS	429,07	11	—	—	—

SS — suma kwadratów, *df* — liczba stopni swobody, *MS* — średnia suma kwadratów, *F* — wartość statystyki testowej, *p* — wartość prawdopodobieństwa odpowiadająca wartości statystyki testowej. SS — sum of squares, *df* — degree of freedom, *MS* — mean squares, *F* — F-statistics, *p* — probability value corresponding to the test statistic result.

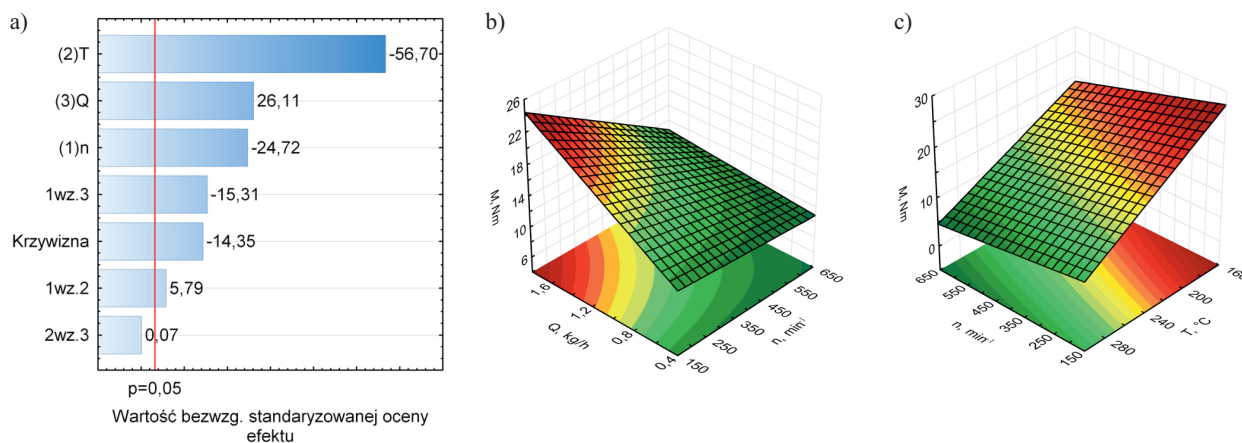
neracji, temperatura cylindra oraz prędkość obrotowa ślimaków) wpływają w istotny sposób na zmiany momentu obrotowego ślimaków *M*. Wzrost temperatury cylindra powodował zmniejszenie momentu obrotowego. Podobnie, lecz w znacznie mniejszym stopniu, wpływało zwiększenie prędkości obrotowej ślimaków. Wzrost wydajności regeneracji GTR skutkowało natomiast wzrostem momentu obrotowego. Analiza wariancji wykazała, że model doświadczalny momentu obrotowego ślimaków charakteryzuje się dwoma istotnymi współdziałaniami dwuczynnikowymi. Pierwsza interakcja zachodzi między prędkością obrotową ślimaków a wydajnością regeneracji, druga natomiast pomiędzy prędkością obrotową ślimaków a temperaturą cylindra.

Ekstrakt acetonowy (*Ea*)

Na podstawie analizy modelu ekstraktu acetonowego zamieszczonej w tabeli 4 i na rys. 4, stwierdzono, że odpowiednią postacią zależności jest proste przybliżenie jednowymiarowe, uwzględniające ujemną krzywiznę. Doświadczenie wykazało, że zawartość ekstraktu acetonowego w regeneracie gumowym zależy jedynie od temperatury cylindra. Zgodnie z wynikami analizy wariancji i analizy Pareto, na rys. 4 jest widoczny wyraźny trend nieliniowy. Podwyższenie temperatury cylindra podczas termomechanicznej regeneracji miazgi gumowej wpływa na wzrost zawartości ekstraktu acetonowego w otrzymanym regeneracie gumowym.

Frakcja żolowa (*Fz*)

Odniesienie otrzymanych wyników pomiaru zawartości frakcji żolowej (*Fz*) do postulowanej postaci modelu regresji pozwala przypuszczać, że jedynymi czynnikami niezależnymi wpływającymi na wartość *Fz* są: temperatura cylindra i prędkość obrotowa ślimaków (tabela 5 i rys. 5). Przebieg zależności zawartości frakcji żolowej dla



Rys. 3. a) Wyniki analizy Pareto efektów standaryzowanych modelu momentu obrotowego *M* oraz wykresy przestrzenne przedstawiające profile zmienności momentu obrotowego *M* w funkcji czynników badanych, b) $M(n, Q)$, c) $M(n, T)$

Fig. 3. a) Results of Pareto analysis of standardized effects for screw torque (*M*) model, b) diagrams of screw torque variability in the function of extrusion conditions $M(n, Q)$, c) $M(n, T)$

Tabela 4. Wyniki analizy wariancji modelu empirycznego ekstraktu acetonowego; wartości współczynników determinacji i determinacji skorygowanej: $R^2 = 0,98$, $R_s^2 = 0,96$

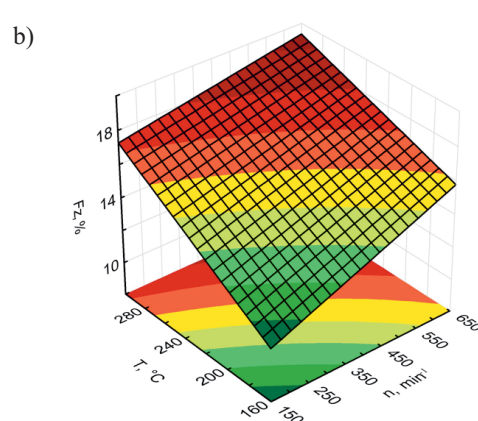
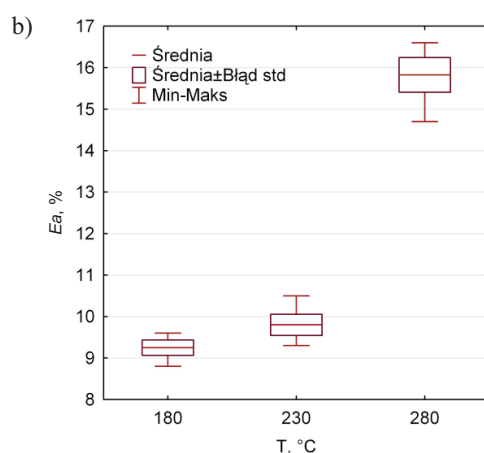
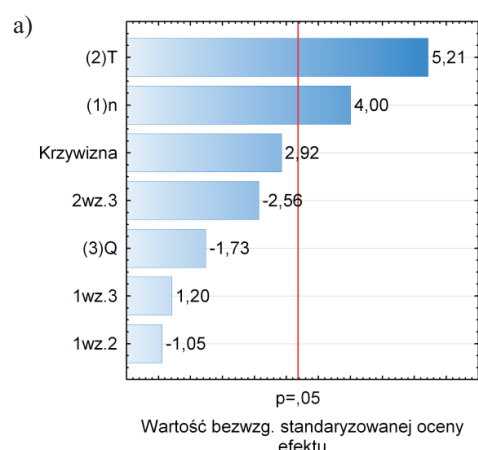
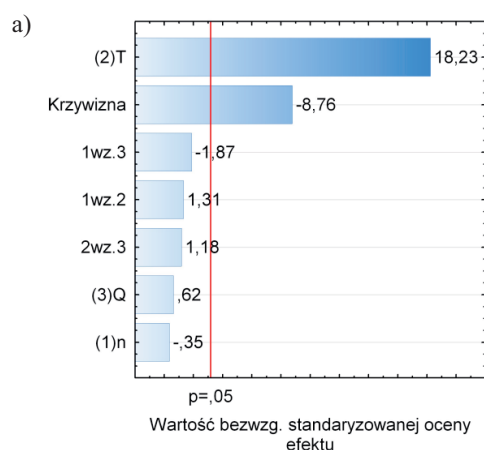
Tabela 4. Results of variance analysis of empirical model for acetone extract (Ea); determination and corrected determination coefficients: $R^2 = 0.98$, $R_s^2 = 0.96$

	SS	df	MS	F	p
Efekt krzywizny	19,98	1	19,98	76,86	0,003
(1)n	0,03	1	0,031	0,12	0,75
(2)T	86,46	1	86,46	332,54	0,0003
(3)Q	0,10	1	0,10	0,38	0,57
(1) wz. (2)	0,45	1	0,45	1,73	0,27
(1) wz. (3)	0,91	1	0,91	3,50	0,15
(2) wz. (3)	0,36	1	0,36	1,38	0,32
Brak dopasowania	0,66	1	0,66	2,54	0,21
Błąd modelu	0,78	3	0,26	—	—
Całkowita suma SS	109,74	11	—	—	—

Tabela 5. Wyniki analizy wariancji modelu empirycznego frakcji zolowej; wartości współczynników determinacji i determinacji skorygowanej: $R^2 = 0,95$, $R_s^2 = 0,87$

Tabela 5. Results of variance analysis of empirical model for sol fraction (Fz); determination and corrected determination coefficients: $R^2 = 0.95$, $R_s^2 = 0.87$

	SS	df	MS	F	p
Efekt krzywizny	7,48	1	7,48	8,54	0,061
(1)n	14,04	1	14,04	16,03	0,028
(2)T	23,80	1	23,80	27,17	0,013
(3)Q	2,64	1	2,64	3,01	0,18
(1) wz. (2)	0,98	1	0,98	1,19	0,36
(1) wz. (3)	1,28	1	1,28	1,46147	0,31
(2) wz. (3)	5,78	1	5,78	6,59943	0,08
Brak dopasowania	0,12	1	0,12	0,14272	0,73
Błąd modelu	2,63	3	0,87	—	—
Całkowita suma SS	58,77	11	—	—	—



Rys. 4. a) Wyniki analizy Pareto efektów standaryzowanych modelu ekstraktu acetonowego, b) wykres przedstawiający wyniki pomiarów ekstraktu acetonowego w funkcji temperatury

Fig. 4. a) Results of Pareto analysis of standardized effects for acetone extract (Ea) model, b) diagram of acetone extract in the function of barrel temperature

Rys. 5. a) Wyniki analizy Pareto efektów standaryzowanych modelu frakcji zolowej, b) wykres przestrzenny przedstawiający zmienność frakcji zolu w funkcji czynników badanych $Fz(n, T)$

Fig. 5. a) Results of Pareto analysis of standardized effects for sol fraction (Fz) model, b) diagram of variability of sol fraction in the function of barrel temperature and rotational screw speed $Fz(n, T)$

otrzymanych regeneratów gumowych w funkcji obu czynników był bardzo zbliżony. W badanym zakresie zmienności, wydajność regeneracji tylko nieznacznie wpłynęła na wartość F_z . Ponadto zaobserwowano zbliżony charakter zachodzących zmian, mianowicie przyrost wartości zmiennych niezależnych odpowiadał przyrost zawartości frakcji zolowej. Analiza statystyczna nie wykazała występowania ani efektu krzywizny, ani efektów interakcji między czynnikami badanymi.

Lepkość Mooneya (MV)

Model regresji lepkości Mooneya cechuje zależność między dwoma czynnikami badanymi: temperaturą cylindra oraz prędkością obrotową ślimaków. Analiza statystyczna (tabela 6 i rys. 6) nie wykazała istnienia krzywizny badanej powierzchni, stwierdzono natomiast występowanie interakcji pomiędzy temperaturą cylindra a prędkością obrotową ślimaków. Wzrost temperatury cylindra oraz prędkości obrotowej ślimaków podczas regeneracji termomechanicznej miazgi gumowego, wpłynęły na zmniejszenie wartości MV . W zakresie dużych wartości temperatury cylindra ($280\text{ }^\circ\text{C}$) wpływ prędkości obrotowej ślimaków na lepkość Mooneya był nieznaczny.

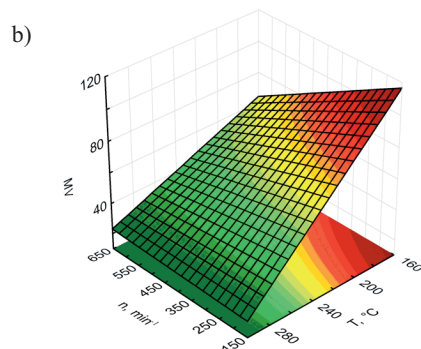
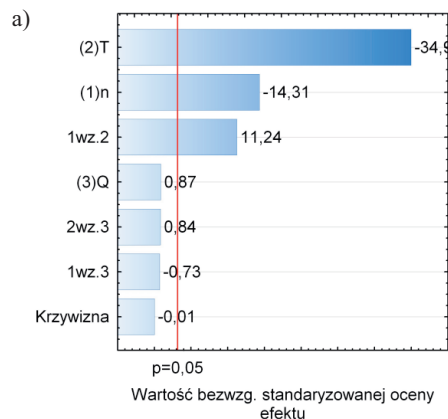
T a b e l a 6. Wyniki analizy wariancji modelu empirycznego lepkości Mooneya; wartości współczynników determinacji i determinacji skorygowanej: $R^2 = 0,99$, $R_s^2 = 0,99$

T a b l e 6. Results of variance analysis of empirical model for Mooney viscosity (MV); determination and corrected determination coefficients: $R^2 = 0,99$, $R_s^2 = 0,99$

	SS	df	MS	F	p
Efekt krzywizny	0,000	1	0,00	0,00	0,99
(1)n	802,00	1	802,00	204,94	0,0007
(2)T	4787,31	1	4787,31	1223,33	0,00005
(3)Q	3,00	1	3,00	0,76	0,44
(1) wz. (2)	494,55	1	494,55	126,37	0,002
(1) wz. (3)	2,10	1	2,10	0,53	0,52
(2) wz. (3)	2,76	1	2,76	0,71	0,46
Brak dopasowania	2,10	1	2,10	0,54	0,51
Błąd modelu	11,74	3	3,91	—	—
Całkowita suma SS	6105,57	11	—	—	—

Różnica maksymalnego i minimalnego momentu skrętnego

Model przyrostu momentów ΔM odpowiada zależności regresji prostej — funkcji jednego czynnika badanego — temperatury cylindra (tabela 7 oraz rys. 7). W zastosowanych warunkach wytłaczania wzrost temperatury cylindra powodował proporcjonalne zmniejszenie wartości ΔM , silnie zależnej od gęstości usieciowania rewalkanizatów. Obserwacje te potwierdzają wyniki badań właściwości mechanicznych (zmniejszenie wytrzymałość



Rys. 6. a) Wyniki analizy Pareto efektów standaryzowanych modelu lepkości Mooney'a, **b)** wykres przestrzenny przedstawiający zmienność lepkości Mooney'a w funkcji czynników badanych $MV(n, T)$

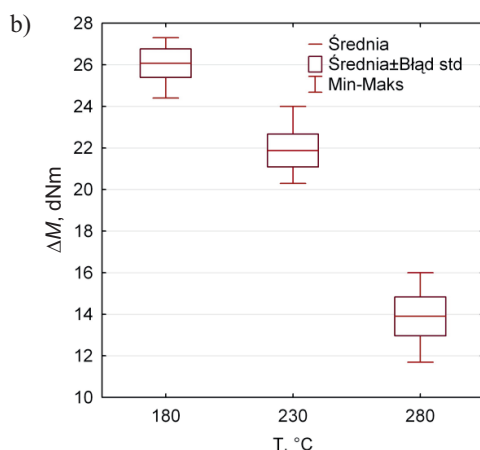
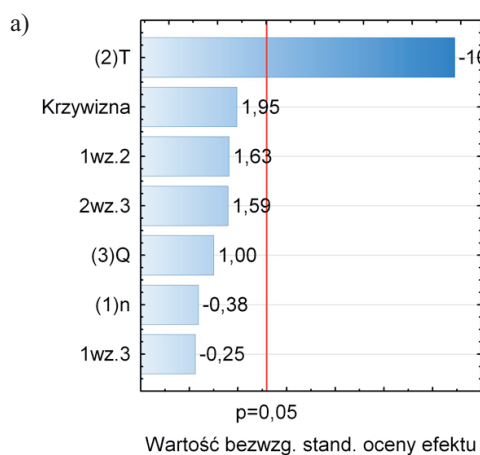
Fig. 6. a) Results of Pareto analysis of standardized effects for Mooney viscosity model, **b)** diagram of variability of sol fraction in the function of barrel temperature and rotational screw speed $MV(n, T)$

ci na rozciąganie oraz wydłużenia względnego przy zerwaniu) przedstawione w pracy [19].

T a b e l a 7. Wyniki analizy wariancji modelu empirycznego przyrostu momentów; wartości współczynników determinacji i determinacji skorygowanej: $R^2 = 0,97$, $R_s^2 = 0,93$

T a b l e 7. Results of variance analysis of empirical model for torque increment ΔM ; determination and corrected determination coefficients: $R^2 = 0,97$, $R_s^2 = 0,93$

	SS	df	MS	F	p
Efekt krzywizny	9,50	1	9,50	3,81	0,14
(1)n	0,36	1	0,36	0,14	0,73
(2)T	296,46	1	296,46	119,10	0,002
(3)Q	2,53	1	2,53	1,01	0,38
(1) wz. (2)	6,66	1	6,66	2,67	0,20
(1) wz. (3)	0,15	1	0,15	0,06	0,82
(2) wz. (3)	6,30	1	6,30	2,53	0,20
Brak dopasowania	0,06	1	0,06	0,02	0,88
Błąd modelu	7,46	3	2,48	—	—
Całkowita suma SS	329,49	11	—	—	—

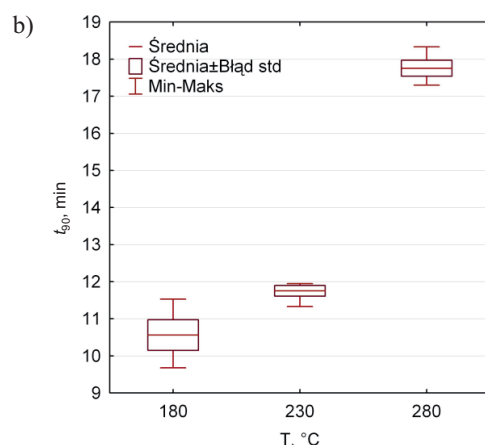
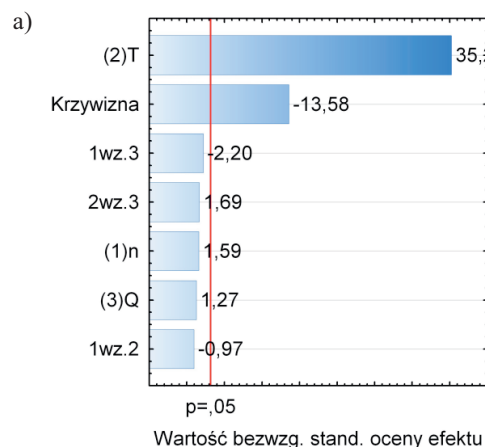


Rys. 7. a) Wyniki analizy Pareto efektów standaryzowanych modelu przyrostu momentów, b) wykres przedstawiający wyniki pomiarów przyrostu momentu w funkcji temperatury

Fig. 7. a) Results of Pareto analysis of standardized effects for torque increment (ΔM) model, b) diagram of ΔM in the function of barrel temperature

Optymalny czas wulkanizacji (t_{90})

Zmienność optymalnego czasu wulkanizacji (t_{90}) opisuje prosty model regresji jednej zmiennej – temperatury cylindra. Podwyższenie temperatury cylindra wpłynęło na nieliniowy wzrost optymalnego czasu wulkanizacji t_{90} , co stwierdzono na podstawie analizy wariancji (tabela 8 oraz rys. 8). Obserwowany efekt może wynikać z większego stopnia degradacji pozostałych w miale gumowym przyspieszaczy i aktywatorów [23, 24]. W celu potwierdzenia sformułowanych wniosków, próbkę mialu gumowego poddano analizie termogravimetrycznej, której wyniki przedstawiono w tabeli 9. W temp. 180 °C ubytek masy wyniósł 0,57 %, podczas gdy wzrost temperatury do 280 °C spowodował ubytek masy 4,46 %, odpowiadający masie odparowanych związków małowymiarowych zawartych w miale gumowym (np. pozostałości po przyspieszaczach wulkanizacji, plastyfikatorach, przeciwutleniaczach).



Rys. 8. a) Wyniki analizy Pareto efektów standaryzowanych modelu optymalnego czasu wulkanizacji, b) wykres przedstawiający wyniki pomiarów optymalnego czasu wulkanizacji w funkcji temperatury

Fig. 8. a) Results of Pareto analysis of standardized effects for optimal vulcanization time (t_{90}) model, b) diagram of t_{90} in the function of barrel

Tabela 8. Wyniki analizy wariancji modelu empirycznego optymalnego czasu wulkanizacji; wartości współczynników determinacji i determinacji skorygowanej: $R^2 = 0,98$, $R_s^2 = 0,95$

Table 8. Results of variance analysis of empirical model for optimal vulcanization time t_{90} ; determination and corrected determination coefficients: $R^2 = 0,98$, $R_s^2 = 0,95$

	SS	df	MS	F	p
Efekt krzywizny	15,39	1	15,39	184,63	0,0008
(1)n	0,21	1	0,21	2,53	0,21
(2)T	103,39	1	103,39	1240,21	0,00005
(3)Q	0,13	1	0,13	1,62	0,29
(1) wz. (2)	0,08	1	0,08	0,96	0,38
(1) wz. (3)	0,40	1	0,40	4,85	0,11
(2) wz. (3)	0,23	1	0,23	2,85	0,19
Brak dopasowania	1,53	1	1,53	18,36	0,02
Błąd modelu	0,25	3	0,083	—	—
Całkowita suma SS	121,6351	11	—	—	—

Tabela 9. Wyniki analizy termogravimetrycznej miazgi gumowego

T a b l e 9. The results of thermogravimetric analysis of ground tire rubber

Temperatura, °C	Ubytek masy, %
180	0,57
230	1,71
280	4,46

PODSUMOWANIE

Duże wartości współczynników determinacji (R^2 z przedziału 0,95–0,99) wyznaczone dla przyjętych modeli, potwierdzają poprawność charakterystyki badanych zależności. W stosowanych warunkach wytlaczania temperatura cylindra stanowiła najistotniejszy czynnik wpływający na termomechaniczną regenerację miazgi gumowego. Wzrost temperatury cylindra powodował zwiększenie zawartości ekstraktu acetonowego i frakcji żolowej w regeneracie oraz wydłużenie optymalnego czasu jego wulkanizacji. Stwierdzone zależności są wynikiem postępującej regeneracji termomechanicznej miazgi gumowego oraz częściowego odparowania zawartych w nim związków małowcząsteczkowych (m.in. pozostałości po przyspieszaczach wulkanizacji, plastyfikatorach). Wzrost temperatury cylindra podczas procesu regeneracji miazgi gumowego przyczynił się ponadto do zmniejszenia momentu obrotowego ślimaków (obciążenie maszyny) oraz wartości lepkości Mooneya – istotnych parametrów uwzględnianych w toku planowania produkcji regeneratów gumowych wytwarzanych przy użyciu współbieżnych wytlaczarek dwuślimakowych.

LITERATURA

- [1] Sikora J.W.: *Polym. Eng. Sci.* **2008**, 48, 1678. <http://dx.doi.org/10.1002/pen.20998>
- [2] Stasiek J.: *Przem. Chem.* **2010**, 89, 135.
- [3] Sikora R., Sasimowski E., Sikora J.W.: *Polimery* **2011**, 56, 591.
- [4] Wilczyński K., Lewandowski A., Wilczyński K.J.: *Polym. Eng. Sci.* **2012**, 52, 1258. <http://dx.doi.org/10.1002/pen.23076>
- [5] Parasiewicz W., Mężyński J., Niciński K., Ostaszewska U.: *Elastomery* **2011**, 15 (1), 16.
- [6] Si H., Chen T., Zhang Y.: *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, 128, 2307. <http://dx.doi.org/10.1002/app.38170>
- [7] Tao G., He Q., Xia Y., Jia G., Yang H., Ma W.: *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, 129, 2598. <http://dx.doi.org/10.1002/app.38976>
- [8] Wang X., Shi C., Hang L., Zhang Y.: *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, 130, 1845. <http://dx.doi.org/10.1002/app.39253>
- [9] Sutanto P., Picchioni F., Janssen L.P.B.M.: *Chem. Eng. Sci.* **2006**, 61, 7077. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2006.07.012>
- [10] Yazdani H., Karrabi M., Ghasmi I., Azizi H., Bakhshandeh G.H.: *J. Vinyl Add. Technol.* **2011**, 17, 64. <http://dx.doi.org/10.1002/vnl.20257>
- [11] Maridass B., Gupta B.R.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* **2003**, 56, 232.
- [12] Maridass B., Gupta B.R.: *Polymer Test.* **2004**, 23, 377. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymeresting.2003.10.005>
- [13] Maridass B., Gupta B.R.: *Polimery* **2007**, 52, 456.
- [14] Maridass B., Gupta B.R.: *Polym. Comp.* **2008**, 29, 1350. <http://dx.doi.org/10.1002/pc.20379>
- [15] Yazdani H., Ghasmi I., Karrabi M., Azizi H., Bakhshandeh G.H.: *J. Vinyl Add. Technol.* **2013**, 19, 65. <http://dx.doi.org/10.1002/vnl.20322>
- [16] Stasiek J., Bajer K., Stasiek A., Bogucki M.: *Przem. Chem.* **2012**, 91, 224.
- [17] Formela K., Kołacka K., Stankiewicz P., Haponiuk J., Stasiek A.: *Przem. Chem.* **2012**, 91, 1770.
- [18] Formela K., Cysewska M., Haponiuk J., Stasiek A.: *Przem. Chem.* **2012**, 91, 2398.
- [19] Formela K., Bogucki M., Stasiek A., Cysewska M., Haponiuk J.: *Przem. Chem.* **2013**, 92, 342.
- [20] Formela K., Cysewska M., Haponiuk J., Stasiek A.: *Polimery* **2013**, 58, 906. <http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2013.906>
- [21] Myers R.H., Montgomery D.C.: "Response surface methodology, process and product optimization using designed experiments", 2-nd edition, J. Wiley & Sons, New York 2002.
- [22] Montgomery D.C.: "Design and analysis of experiments", 5-th edition, J. Wiley & Sons, New York 2001.
- [23] Gibala D., Hamed G.R.: *Rubber Chem. Tech.* **1994**, 67, 636. <http://dx.doi.org/10.5254/1.3538699>
- [24] Gibala D., Laohapitpanich K., Thomas D., Hamed G.R.: *Rubber Chem. Tech.* **1996**, 69, 115. <http://dx.doi.org/10.5254/1.3538351>

Otrzymano 16 X 2013 r.

Rapid Communications

Przypominamy P.T. Autorom, że publikujemy artykuły typu **Rapid Communications**. **Prace oryginalne wyłącznie w języku angielskim** o objętości 3–4 stron maszynopisu z podwójną interlinią (plus ewentualnie 2–3 rysunki lub 1–2 tabele), którym umożliwiamy szybką ścieżkę druku (ok. 4–5 miesięcy od chwili ich otrzymania przez Redakcję). Artykuł należy przygotować wg wytycznych zamieszczonych we wskazówkach dla Autorów.