



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM

GÉPÉSZMÉRNÖKI KAR

POLIMERTECHNIKA TANSZÉK

ABRONCS GUMIŐRLET IONIZÁLÓ SUGÁRZÁSSAL SEGÍTETT ÚJRAHASZNOSÍTÁSA

PhD értekezés téziszüzetete

Készítette: **Kiss Lóránt**
vegyészmérnök,
okleveles gépészmérnök

Témavezető: **Dr. Mészáros László**
egyetemi docens

BUDAPEST, 2025

1. BEVEZETÉS

Az elasztomerek különleges tulajdonságaiknak köszönhetően mindennapjaink szerves részét képezik, ugyanis nagymértékű reverzibilis deformációra képesek, továbbá vegyi ellenállóképességük nélkülözhetetlen alapanyagokká teszik őket. Gyakran találkozhatunk velük, mint sportcipők talpai, azonban leggyakrabban autóiipari alkalmazások során használják őket, mint tömitések, rezgéscsillapító alkatrészek vagy gumiabroncsok. Az abroncsgyártás lefedi a világ gumiiparának jelentős (~65%) részét, így az autóiipar fejlődése, továbbá az utakon megtalálható gépjárművek számának növekedésével a gumiabroncsok gyártása is növekvő tendenciát mutat.

A világ éves szintetikus és természetes gumitermelése kb. 30 millió tonnára tehető és növekvő tendenciát mutat. Ezzel a növekedéssel a keletkezett hulladék mennyisége is nagymértékben gyarapszik, azonban ezek komoly környezeti problémákat hordoznak magukban. Az elasztomerek ritkán térhálós anyagok, azaz molekuláláncaikat elsőrendű kémiai kötések kapcsolják össze, így hagyományos, ömledékes technológiákkal (extrúzió, fröccsöntés) nem lehet feldolgozni őket, amely megnehezíti újrahasznosításukat.

Az elasztomer hulladékok (kiemelten gumiabroncsok) hulladéklerakókban történő elhelyezése során több probléma is felmerül, ugyanis ezekből káros anyagok oldódhatnak ki, amelyek aztán felszívódnak a talajba, így károsítva a környezetünket. Fennáll a veszélye továbbá annak is, hogy ezek az abroncs lerakatok kigyulladnak (pl.: 2021 Kuvait) és égésüket gyakorlatilag lehetetlen megállítani, akár több hétig is képesek égni, amely során sűrű, fekete füst kerül a levegőbe (1. ábra). Ez több, az emberi szervezetre veszélyes vegyületet (pl.: cian származékok, szén-monoxid, kén-dioxid stb.) tartalmaz, továbbá a visszamaradt égéstermékeket is ártalmatlanítani kell. Fontos továbbá, hogy az Európai Unió hulladékkezelésre vonatkozó direktívái a körforgásos gazdaság kialakítása érdekében 2006-tól tiltják az életútjuk végére ért abroncsok hulladéklerakókban történő elhelyezését.



1. ábra Hulladék abroncs lerakat égése Kuvaitban (Forrás: Zhang P., Wang C., Guo J., Wu J., Zhang C. *Journal of Building Engineering*, 91, 109735 (2024))

Az életútjuk végére ért abroncsokat nagy fűtőértékük miatt gyakran égetik energiatermelés érdekében. Természetesen még megfelelő szűrőkkel is juthat a

környezetünkbe szennyező anyag, továbbá az értékes alapanyagok elvesznek [6]. Az energetikai hasznosítás egy másik lehetséges módja az ún. pirolízis, amely során az abroncsokat oxigéntől elzárt környezetben, magas hőmérsékleten bontják. Ebben az esetben, a keletkezett termékek csak alacsonyabb szinten használhatóak, továbbá a technológia beruházási és üzemeltetési költsége magas.

A körkörös gazdaság kialakítása szempontjából, illetve a környezeti terhelés csökkentése érdekében a legjobb megoldás ezeknek az anyagoknak az anyagában történő újrahasznosításának a megvalósítása lenne. Gumiabroncsok esetén ez a folyamat méretcsökkentéssel kezdődik, amely során ún. abroncs gumiőrletet (GTR) gyártanak. Ezt gyakran alkalmaznak sportpályák, vagy játszóterek gumiszőnyegének alapanyagaként. Lehetséges azonban a GTR-t különböző mátrixokhoz (aszfalt, termoplasztikus polimerek, kaucsukok stb.) adni, majd az így előállított keverékeket új termékek alapanyagaként alkalmazni. Legtöbbször azonban a mátrix és az őrlemény közötti adhézió gyenge, így az anyagok tulajdonságai sem lesznek megfelelőek széleskörű alkalmazásokra. A GTR-t önmagában ~10 m%-ban lehet alkalmazni friss gumiban, ugyanis nagyobb mennyiségben a felhasználás szempontjából kedvezőtlenül befolyásolja a mechanikai tulajdonságokat [8]. Ennek javítása érdekében kompatibilitást elősegítő eljárások szükségesek, amelyekkel a fázisok közötti adhézió növelhető.

Ennek egyik lehetséges módja, a devulkanizációs módszerek alkalmazása, amelyekkel a gumit vissza lehetne alakítani a vulkanizáció előtti állapotba, így újra feldolgozni. Egy másik lehetőség a GTR felületének az aktiválása, amely során kémiaailag aktív csoportokat hoznak létre az őrlet felületén, amelyek feldolgozás közben képesek kötéseket kialakítani a mátrixszal, így növelve a határfelületi kölcsönhatások számát és erősségét. Ez megvalósítható erős savak és oxidálószer alkalmazásával, de ezek méretnövelése nehézkes, továbbá a vegyszerek kezelése jelentős környezeti terheléssel jár.

Az ionizáló sugárzások és polimerek kölcsönhatása során több reakció is le tud játszódni, mint a térhálósodás, lánctördelődés, illetve az oxidáció is. Utóbbi esetben a felületen oxigén tartalmú, kémiaailag aktív funkciók csoportok jelennek meg, amelyek aktívabbá teszik a felületet. Az ionizáló sugárzásos kezelésekkkel tehát a GTR, illetve más polimer hulladékok felületének aktiválása megvalósítható, azonban ez egy kevésbé kutatott terület napjainkban.

Ezek alapján értekezésem célja abroncs gumiőrlet tömbi fázisában, illetve annak felületén ionizáló sugárzásos kezelése hatására végbement változásoknak a vizsgálata, különböző elnyelt dózisek, illetve atmoszférák mellett. A sugárzással felületaktivált GTR-t természetes kaucsuk alapú mátrixokban alkalmazni, majd ezek mechanikai tulajdonságait vizsgálni. Olyan sugárzással segített kezelési módszerek kidolgozása és alkalmazása, amellyel az ilyen GTR tartalmú keverékek tulajdonságai javíthatóak, ezzel pedig a felhasználási területük szélesíthető, így a környezetbe lévő elasztomer hulladékok mennyisége pedig csökkenthető.

2. SZAKIRODALOM ÉRTÉKELÉSE, CÉLKITÚZÉSEK

A mai modern társadalmunk egyik legnagyobb környezetvédelmi problémája az életútjuk végére ért polimerek kezelése. A legtöbb esetben, a műanyag hulladék kifejezés során a különböző csomagolási termékekre (palackok, fóliák stb.) gondolunk, amelyek újrahasznosítása jelentős kihívást jelent. Gyakran háttérbe szorulnak azonban a térhálós rendszerek, így a gumi termékek, amelyek mennyisége jelentős, továbbá növekvő tendenciát mutat. A gumihulladékok legnagyobb részét az életútjuk végére ért gumiabroncsok teszik ki. Ezek az anyagok térhálós szerkezetük miatt nem bomlanak le, és a környezetben, vagy hulladéklerakókban különböző mérgező anyagok oldódhatnak ki belőlük, továbbá könnyen felgyulladhatnak, arról nem is beszélve, hogy napról-napra csökken az erre a célra fenttartott hely. A kezelésükre tehát szükséges új, gazdaságos és alacsony környezeti terheléssel rendelkező módszerek kidolgozása.

A hulladék abroncsok hulladéklerakókban történő elhelyezése több országban is tiltott már, sajnos több esetben ezeket más, szegényebb országokba exportálják, ahol tovább használják, majd lerakatokban helyezik el őket. Napjainkban előtérbe került az abroncsok energetikai hasznosítása, amely során elégetik őket, azonban megfelelő szűrés nélkül rengeteg szennyező anyag juthat a levegőbe, továbbá a nyersanyagok végleg elvesznek. Egy másik lehetséges módszer a pirolízis (hőbontás), amely során szilárd, folyadék és gáz halmazállapotú végtermékeket kapunk, ezek felhasználása csak alacsonyabb szinteken valósulhat meg, továbbá a beruházási és működtetési költségek magasak. A hulladékprobléma megoldására az anyagában történő újrahasznosítás a kulcs, így új „életutat” tudunk adni az abroncsokat felépítő nyersanyagoknak új termékek formájában.

Az anyagában történő újrahasznosítás során első lépésben az abroncsokból gumiőrletet állítanak elő, amit aztán különböző mátrixokban (hőre lágyuló polimerek, gumik stb.) alkalmaznak, mint töltőanyag. A legfőbb probléma azonban a megfelelő adhéziós kölcsönhatások kialakítása a fázisok között, amely az esetek nagy részében nem valósul meg, így a keverékek mechanikai tulajdonságai sem lesznek megfelelőek a legtöbb alkalmazási területre. Azért, hogy ezeket a GTR tartalmú anyagokat szélesebb körben alkalmazzák, javítani kell a fázisok közötti kompatibilitást, amelyre számos lehetőség van, a fontosabbakat bemutattam a szakirodalom alapján. Több kutatásban is kiemelt figyelmet fordítanak a különböző devulkanizációs lehetőségekre, amelyek során a GTR-ben található térhálórészert bontják le szelektíven, így mozgékonyabbá téve a polimer főláncokat. Ezekre bár már vannak kidolgozott technológiák, azonban nagyon magas az energiaigényük, továbbá a működtetési költségek is, így még széles körben nem terjedtek el.

Az irodalomban vizsgáltak olyan technológiákat is, ahol a gumiőrlemény felületét aktiválják különböző módszerekkel, mint savas maratás, oxidálószeres kezelések vagy hidroxilezési eljárások. A kezelések hatására funkciós csoportok jelennek meg a felületen, amelyek képesek erősebb kölcsönhatásokat kialakítani a mátrixszal. Ezek

gyakran veszélyes és mérgező vegyszereket használnak, továbbá a kezelések során is szabadulhatnak fel a környezetre káros anyagok. A méretnövelésük, illetve gazdaságos működtetésük is nehézkes. Napjainkban egyre inkább előtérbe kerül polimer hulladékok során az ionizáló sugárzás, mint lehetséges technológia a hulladék kérdés megoldására. Egyre több publikáció, pályázat jelenik meg, amely ezzel a témával foglalkozik, azonban ez még mindig egy kevésbé kutatott, de ígéretes terület.

Kisszámú közlemény kapcsolódik az ionizáló sugárzással segített kompatibilizáció javításához GTR tartalmú keverékek esetében. Az ebben a témakörben publikált cikkek jelentős része nem foglalkozik a sugárzás hatására az őrleményben, illetve annak a felületén végbement változások feltárásával, továbbá a legtöbb esetben a már kész keveréket teszik ki sugárkezelésnek. Fontos lenne azonban a kompaundálás előtt történő sugárkezelés hatásainak a vizsgálata, ugyanis megfelelő közegek (levegő, víz) mellett, kémiaileg aktív csoportok jelennek meg a felületen, amelyek elősegíthetik a fázisok közötti megfelelő adhézió kialakítását. Az előzetes besugárzás (keverékkészítés előtt) során kevesebb anyagot kell kezelni, ezáltal energiát, illetve időt lehet megtakarítani, így gazdaságosabbá téve a folyamatot.

Kevés figyelmet fordítanak továbbá a kezelés során alkalmazott paraméterek (pl.: elnyelt dózis, közegek) hatására. Ezek azonban fontosak, ugyanis egymással versengő reakciók indulnak el a sugárzás hatására, amelyek nagyban befolyásolják a kezelés hatékonyságát, így ezt vizsgálni kell. A szakirodalomban elsősorban termoplasztikus mátrixokban alkalmazták a GTR-t (polietilén, polipropilén), azonban érdemes lenne a kutatásokat kiterjeszteni gumi mátrixokra is, így ezekben az esetekben is olyan anyagokat gyártani, amelyeket széles körben lehet alkalmazni.

Ezek alapján az értekezésem céljait az alábbi pontokban foglalom össze:

- Abroncs gumiőrletben gamma-sugárzás hatására végbement kémiai változások vizsgálata, a lejátszódó reakciók minősítése (térhálósodás, lánctördelődés). Az elnyelt dózis, illetve különböző közegek hatásának a vizsgálata a GTR szerkezetére.
- Gamma-sugárzás hatására az abroncs gumiőrlet felületén végbement változásoknak a vizsgálata, a megjelent új funkciós csoportok azonosítása. A felület elemi összetételének mennyiségi vizsgálata, különböző elnyelt dózisok, illetve közegek esetén.
- A felületkezelt gumiőrletek természetes kaucsuk alapú keverékekben történő alkalmazása, majd ezek vulkanizációs, mechanikai és morfológiai tulajdonságainak a vizsgálata.
- A besugárzás során alkalmazott paraméterek, és a keverékek tulajdonságai közötti összefüggések vizsgálata. A tapasztalt jelenségek anyagszerkezettani okainak feltárása. A kidolgozott sugárkezelések hatékonyságainak minősítése.

3. ALAPANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

Ebben a fejezetben ismertetem a kutatásom során használt alapanyagokat, a minták előállításához alkalmazott berendezéseket és módszereket. Bemutatom az ionizáló sugárkezelésekhez igénybe vett sugárforrást és a kezelési körülményeket, valamint az elkészült vulkanizátumok vizsgálatához használt mérési elrendezéseket és eszközöket.

3.1. Felhasznált anyagok

A kutatásom során a Hungarojet Kft. által, nagy nyomású vízsugaras őrléssel, tehergépkocsik futófelületéből és oldalfalából gyártott gumiőrleményét használtam (névleges szemcse nagyság 0,1-0,2 mm).

A gumikeverékek előállításához felhasznált anyagokat, továbbá azok funkcióját az 1. táblázatban foglaltam össze.

Anyag	Gyártó	Márkanév	Funkció
Természetes kaucsuk	Sud Comoé Caoutchouc (Adaou, Elefántcsontpart)	NR CV 60	mátrix
Sztearinsav	Oleon (Ertvelde, Belgium)	Radiacid 0444	aktivátor
Cink-oxid (ZnO)	Werco Metal (Zlatna, Románia)	ZnO WZ-1	aktivátor
Paraffinos olaj	Hansen und Rosenthal (Hamburg, Németország)	Tudalen 3036	lágylító
N-ciklohexil-2-benzotiazol-szulfénamid (CBS)	Rhein Chemie (Mannheim, Németország)	Rhenogran® CBS-80	gyorsító
tetrametil-tiurám-diszulfid (TMTD)	Lanxess (Köln, Németország)	Rhenogran® TMTD-70	gyorsító
N 772 korom (CB)	Omsk Carbon Group (Omsk, Oroszország)	N-772 OMSK	töltőanyag
Kén	Ningbo Actmix Rubber Chemicals (Ningbo, Kína)	Curekind Sulphur	térhálósítószer

1. táblázat A gumikeverékek előállításához alkalmazott alapanyagok

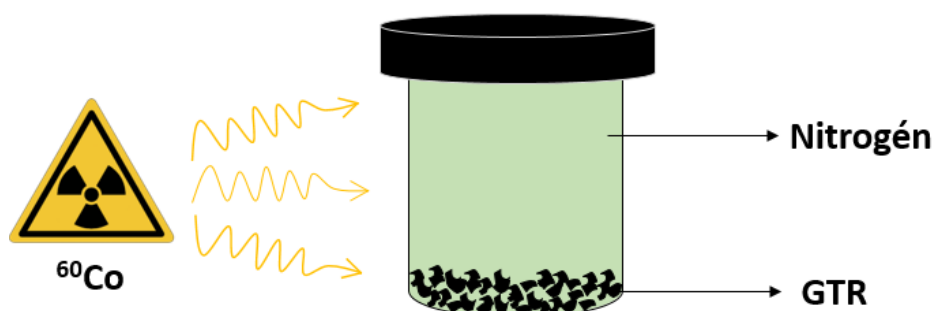
3.2. Gumiőrlemény kezelése γ -sugárzással

Ebben a fejezetben ismertetem a kutatásom során alkalmazott ionizáló sugárzásos kezelésekhez használt berendezéseket és paramétereiket. A GTR ionizáló sugárzással történő kezelése SLL-01 típusjelzésű, panoráma ^{60}Co sugárforrással történt, az Izotóp Intézet Kft. segítségével. A besugárzásokat szobahőmérsékleten, 2 kGy/óra

dózisteljesítménnyel végeztük el különböző közegekben. A mintákat a besugárzás során óránként kétszer forgatták a homogén elnyelt dózis biztosítása érdekében. Az elnyelt dózisokat a különböző kezelési elrendezéseknél (médiumok) közlöm.

3.2.1. Gumiőrlemény inert atmoszférában történő besugárzása

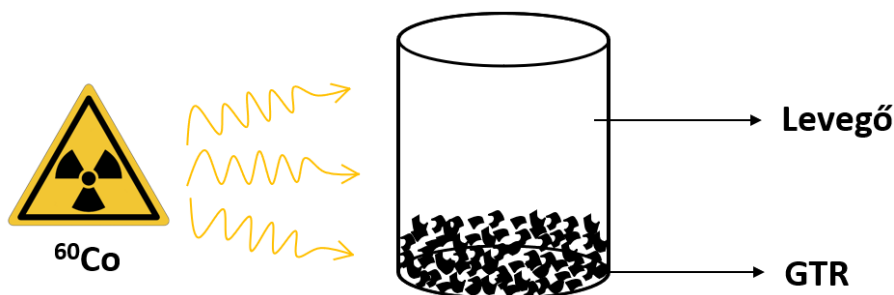
Az inert atmoszférában történő sugárkezelés során a GTR-t egy zárható üvegedénybe helyeztem, majd nitrogénnel öblítettem, hogy a maradék levegőt eltávolítsam. Az üvegedények légmentesen zárhatók voltak, megakadályozva az oxigén bejutását a besugárzás közben. A kezelés során alkalmazott elrendezés a 2. ábrán **Hiba! A hivatkozási forrás nem található.** látható. Az inert atmoszférában történő sugárkezelés során két különböző dózis sorozatot vizsgáltam. Először egy nagyobb (20, 40, 60, 80 és 100 kGy), majd egy kisebb (5, 10, 15, 20, 25 és 30 kGy) dózistartományt.



2. ábra Az inert atmoszférában történő sugárkezelés során alkalmazott elrendezés

3.2.2. Gumiőrlemény levegőben történő besugárzása

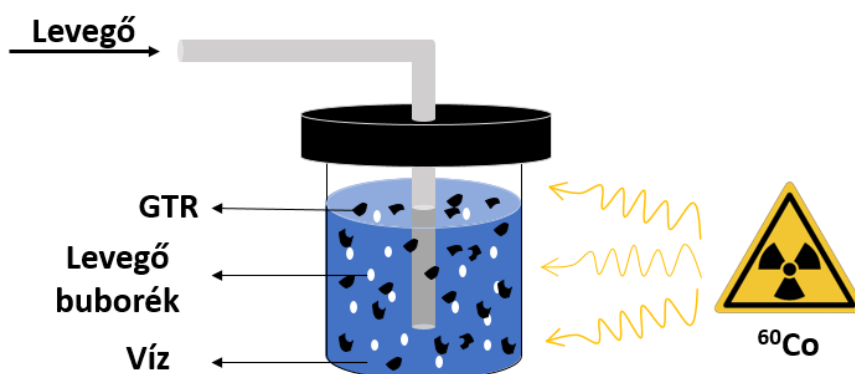
A levegő atmoszférán történő sugárkezelés során a gumiőrleményt egy környezetre nyitott edénybe helyeztem el. A helyiség levegőjét óránként hatszor cserélték, annak érdekében, hogy mindig legyen elegendő reaktív ózon jelen. A kezelési elrendezés a 3. ábrán látható. A levegőben történő sugárkezelés során 20, 40, 60, 80, 100, 250, 500, 750 és 1000 kGy elnyelt dózisokat vizsgáltam.



3. ábra A levegő atmoszférában történő sugárkezelés során alkalmazott elrendezés

3.2.3. Gumiőrlemény vízben történő besugárzása

A vizes közegben történő besugárzás során a gumiőrleményt (100 g) zárható edényekbe helyeztem, majd desztillált vizet (400 ml) és 2 ml Triton X-100 (Sigma Aldrich, Missouri, USA) felületaktív anyagot adtam hozzá, ezzel csökkentve a felületi feszültséget. Ezt a lépést kihagyva, a GTR a hidrofób természete miatt csak a víz felületén úszott volna, így azonban képes voltam stabil szuszpenziókat előállítani. Az edényekbe egy szilikon csövön keresztül folyamatos levegő buborékoltatás zajlott, így biztosítva, hogy mindig megfelelő mennyiségben legyenek jelen a radiolízis során keletkező oxidálószerke, továbbá, hogy a GTR ne ülepedjen ki az edény aljára. A vizes szuszpenziók szűrése 615 MN redőzött szűrőpapíron keresztül történt, majd szobahőmérsékleten, levegőn szárítottam őket, tömegállandóságig. A kéméletes szárítást azért alkalmaztam, mert feltételezésem szerint a felületen peroxidok is megjelennek. Ezek magasabb hőmérsékleten könnyen bomlanak, és célom volt minél nagyobb mennyiségben megőrizni a felületen ezeket. A kezelési elrendezés az 4. ábrán látható. A víz közegben történő sugárkezelés során, az inert atmoszférához hasonlóan, két dózis sorozatot vizsgáltam. Először egy nagyobb (20, 40, 60, 80 és 100 kGy), majd egy kisebb (5, 10, 15, 20, 25 és 30 kGy) dózistartományt.



4. ábra A víz közegben történő sugárkezelés során alkalmazott elrendezés

3.3. Receptúrák és keverékkészítés

A kutatásom során két különböző keverési módot alkalmaztam a gumikeverékek előállítására, amelyekre, mint egy- és kétlépéses keverési módszerekre hivatkozok a továbbiakban. Az egy lépéses keverés egy természetes kaucsuk mátrixú, félhatékony vulkanizáló rendszeren alapul, ami kiegyensúlyozott mechanikai tulajdonságokat eredményez, így alkalmassá teszi általános célú gumitermékek előállítására. A kétlépéses módszer abban különbözik, hogy többlet vulkanizáló rendszert tartalmaz, továbbá a keverés két lépésben történik. Ezt a módszert már sikeresen alkalmazták devulkanizált órleményt tartalmazó, természetes kaucsuk alapú keverékek esetén a mechanikai tulajdonságok javítása érdekében. Első lépésben a gumiőrleményt egy vulkanizáló rendszerrel kevertem össze, amely célja az volt, hogy a felületen létrejött

funkciós csoportok további reakciókat indítsanak el, így egy még reaktívabb felületet létrehozva. A második lépés megegyezik az egylépéses keveréssel, annyi különbséggel, hogy nem gumiőrleményt, hanem az első lépésben előállított előkeveréket adtam a rendszerhez.

Az egylépéses keveréssel előállított gumikeverékek receptúráját a 2. táblázatban foglaltam össze. A GTR az adott dózist elnyelt gumiőrleményt jelöli a megfelelő közegben. A referencia minden esetben kezeletlen GTR-t tartalmazott. Az anyagok táblázatban bemutatott sorrendje (felülről lefele) megegyezik a keverési sorrenddel is.

Alapanyag	Mennyiség (phr)
NR	100
CB	60
ZnO	5
Sztearinsav	2
GTR	100
Paraffin olaj	10
CBS	1,25
TMTD	0,6
Kén	0,6

2. táblázat Az egylépéses keverés során alkalmazott receptúra

A kétlépéses keverés lényege, hogy nem közvetlenül a GTR-t adom hozzá a keverékhez; ehelyett egy előző, különálló lépésben összekeverem egy vulkanizáló rendszerrel. Az így előállított keveréket GTR előkeveréknek hívom. Az előkeverékeket minden közegben, illetve különböző dózist elnyelt gumiőrleménnyel elkészítem, ezeknek a receptúráját a 3. táblázatban foglaltam össze. Az anyagok táblázatban bemutatott sorrendje (felülről lefele) ebben az esetben is megegyezik a keverési sorrenddel.

Alapanyag	Mennyiség (phr)
ZnO	5
Sztearinsav	2
GTR	100
Paraffin olaj	10
CBS	1,25
TMTD	0,6
Kén	0,6

3. táblázat A GTR előkeverékek gyártása során alkalmazott receptúra

A kétlépéses keverékek elkészítésének második lépése esetében az egylépéses keverékek receptúráját és adagolási sorrendjét (2. táblázat) alkalmaztam, annyi

változtatással, hogy ezek nem GTR-t, hanem az adott közegben megfelelő dózist elnyelt GTR előkeveréket tartalmaznak.

A gumikeverékeket, továbbá a GTR előkeverékeket Brabender Plasti-Corder (Brabender GmbH & Co. KG, Duisburg, Németország) típusú berendezéssel állítottam elő. A keverőn a zónahőmérsékletek minden esetben 50 °C-ra voltak állítva, illetve a maximálisan alkalmazott fordulatszám 40 1/perc volt. A kutatásom során egy Banbury típusú, 50 cm³-es W50/W50 EHT (Brabender GmbH & Co. KG, Duisburg, Németország) keverő kamrát alkalmaztam, 70%-os kitöltöttség mellett. Az utolsó alkotó hozzáadása után a keveréket még 2 percig kevertettem a megfelelő homogenitás elérése érdekében.

A keverékek vulkanizációs tulajdonságainak meghatározására egy MonTech D-RPA 3000 vulkamétert (MonTech Werkstoffprüfmaschinen GmbH, Buchen, Németország) használtam. A reométerrel 20 perces vizsgálati idő, 160 °C hőmérséklet, 1°-os amplitúdó és 1,67 Hz frekvencia mellett végeztem a méréseket. Meghatároztam a vulkanizációs időt (t_{90}), ami az az idő, amely alatt a gumikeverék 90%-ban eléri az elérhető maximális térhálósűrűséget. Bemutatom továbbá a gumikeverékek által a mérés során elért legnagyobb (S'_{max}) és legkisebb (S'_{min}) nyomatékértékeket is.

A belső keverőben előállított keverékekből Teach-Line Platen Press 200E (Dr. Collin GmbH, München, Németország) típusú hidraulikus prés segítségével állítottam elő a vulkanizált lapokat (200 mm x 200 mm x 2 mm). A préselést 160 °C-on, 2,8 MPa nyomáson végeztem, a vulkanizációs görbékéből kapott t_{90} -ig.

3.4. Gumiőrlemény vizsgálati módszerei

Ebben a fejezetben részletesen ismertetem azokat a módszereket és berendezéseket, amelyeket a gumiőrleményben, illetve annak felületén bekövetkezett kémiai változások vizsgálatára alkalmaztam.

3.4.1. Oldható anyagtartalom vizsgálata

A gumiőrlemények oldható anyagtartalmát (sol-tartalom) Soxhlet-extrakció segítségével határoztam meg. A méréseket az ISO 1407:2023 szabvány alapján végeztem el. A vizsgálatok során oldószerként toluolt használtam, az extrakció időtartama 16 óra volt, majd a mintákat tömegállandóságig szárítottam 85 °C-on. A gumiőrlemény extrakció előtti és utáni kiszáritott tömegének az ismeretében az oldható anyagtartalmat meghatároztam.

3.4.2. Térhálósűrűség vizsgálat

A térhálósűrűség meghatározását az ASTM D 6814-24 (2024) szabvány alapján végeztem, duzzasztásos módszerrel, a Flory-Rehner egyenlet segítségével. A minták

egyensúlyi duzzasztása toluolban történt 72 óráig szobahőmérsékleten. Ezt követően papírtörülők segítségével szárítottam a duzzadt órleményeket, hogy a felületükön lévő oldószer tömegét ne mérjem bele a duzzadt minta tömegébe. Ezt követően 85 °C-on szárítottam az anyagokat tömegállandóságig, majd lemértem a száraz minták tömegét. A gumi térfogatarányát a duzzadt rendszerben, az Ellis és Welding egyenlet segítségével határoztam meg. A kezeletlen és sugárkezelt GTR térhálósűrűségének ismeretében meghatároztam a térhálósűrűség csökkenés mértékét.

3.4.3. Horikx analízis

A gamma-sugárzással kezelt gumiőrleményben lejátszódó folyamatok jobb megértése érdekében, a Soxhlet-extrakció és a térhálósűrűség vizsgálat eredményeinek felhasználásával Horikx analízist lehet elvégezni. A modell két határesetet különít el, a szelektív térháló bontást, továbbá a polimer főlánc véletlenszerű degradációját, amelyeket grafikusán ábrázoltam.

3.4.4. Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia

A vizsgálatokat egy Bruker Tensor II (Bruker Corporation, Billerica, USA) FTIR berendezésen végeztem el 400-4000 cm^{-1} hullámszám tartományban, 4 cm^{-1} felbontás mellett, mintánként 16 mérést átlagolva, csillapított teljes reflexió (ATR) módban. A kiértékelések során a kezeletlen (referencia) minta normalizált spektrumát kivontam a sugárkezelt minták normalizált spektrumából, így ún. különbségspektrumokat előállítva. Ezáltal a felületen bekövetkezett kémiai változások sokkal jobban láthatóak, megkönnyítve ezek azonosítását.

3.4.5. Röntgen-fotoelektron spektroszkópia

A minta felületének kémiai összetételének meghatározásához XPS méréseket végeztünk el egy Thermo Scientific ESCALAB Xi+ (Thermo Fischer Scientific, Waltham, USA) típusú berendezésen az Energiatudományi Központ felületkémiai és katalízis laboratóriumában. Fényforrásként egy monokromatizált Al K-alfa (1486,6 eV) sugárzást használtunk, 900 μm -es foltmérettel, és az egyes mintákat öt különböző helyen mértük meg. Minden mintán széles tartományú spektrumokat gyűjtöttünk (80 eV analízátor áthaladási energiával) az elemi összetétel felméréséhez. A mennyiségi és kémiai állapot elemzéshez nagy felbontású spektrumokat rögzítettünk (20 eV áthaladási energiával) a következő fotoelektron vonalakra: C 1s, O 1s, Zn 2p. A minta felületének feltöltődését a műszer beépített automatikus kettős töltés kompenzációs rendszerével kompenzáltuk. A C 1s csúcs C-C/C-H komponensét (284,8 eV) használtuk referencia alapként az energia skála beállításához. A mérés

megbízhatóságának növelése érdekében a mintákat finom klaszter-ion porlasztással kezeltük (környezeti szén eltüntetése).

A mérések kiértékelése során az O 1s spektrumból kivontuk a Zn 2p hozzájárulását, mivel ezek között spektrális átfedés lépett fel. Ennek hiányában az oxigén mennyiségének meghatározása pontatlan lett volna. A korrigált O 1s spektrumot a C 1s spektrummal arányosítottuk, így meghatározva a felületi oxigén/szén arányt.

3.5. Vulkanizátumok vizsgálati módszerei

Ebben a fejezetben ismertetem a gumiőrlemény tartalmú vulkanizátumok tulajdonságainak vizsgálatára alkalmazott módszereket és berendezéseket.

3.5.1. Szakító- és továbbszakító vizsgálat

A szakítóvizsgálatokat a DIN 53504 (2017) szabvány alapján végeztem, 60 mm-es befogási hosszt és 500 mm/perc szakítási sebességet alkalmazva, 1-es típusú próbatesteken. A továbbszakító vizsgálatokat ASTM D624-00 (2020) szabvány szerint végeztem, 56 mm-es befogási hosszt és 500 mm/perc szakítási sebességet alkalmazva, C-típusú próbatesteken. A továbbszakító vizsgálatok esetén egy szike segítségével a próbatesteken 1 mm-es bemetszést ejtettem. A méréseket szobahőmérsékleten végeztem, egy Zwick Z005 (Zwick GmbH, Ulm, Németország) típusú szakítógépen és anyagonként 4-4 párhuzamos mérést hajtottam végre.

3.5.2. Keménységmérés

A próbatestek Shore A keménységét Zwick H04.3150 (Zwick GmbH, Ulm, Németország) típusú keménységmérő berendezéssel vizsgáltam, az ISO 48-4:2018 szabvány alapján. Minden anyag esetén 20-20 ponton végeztem méréseket, hogy az adott mintára jellemző értéket kapjak. A mintavételezési idő minden esetben 3 másodperc volt.

3.5.3. Morfológia vizsgálata

A gumiőrlemény, illetve a próbatestek töretfelületeinek a morfológiáját pásztázó elektronmikroszkóppal JEOL JSM 6380LA (Jeol Ltd., Tokió, Japán) vizsgáltam. A mintákat vizsgálat előtt arany vékonyréteggel vontam be.

4. ÖSSZEFOGLALÁS

Napjainkban az életútjuk végére ért abroncsok jelentős környezeti problémát jelentenek, és a körforgásos gazdaságba való beillesztésük még nem megoldott. Az anyagában történő újrahasznosításuk során új keverékekben alkalmazzák a hulladék abroncsokból előállított gumiőrleményt. A legtöbb esetben azonban nem megfelelő a fázisok közötti adhézió, ezért új, a kompatibilitást javító kezelések kidolgozására van szükség. A kutatásom célja újfajta, nagy energiájú (gamma) sugárkezelések kidolgozása volt, amelyek segítségével a hulladék gumiőrletek felülete aktiválható, így javítva az adhéziót az új keverékekben. Vizsgáltam a kezelések hatására a gumiőrlemény kémiai szerkezetében, továbbá a felületen végbement változásokat, majd feltártam ezeknek az alkalmazhatósági lehetőségeit természetes kaucsuk alapú keverékekben.

Az inert atmoszférában történő sugárkezelés hatására az általam vizsgált dózistartományban (0-100 kGy) a Soxhlet-extrakciós vizsgálatok alapján kijelenthető, hogy a lánctördelődés (degradáció) mértéke minimális volt. Ezzel párhuzamosan enyhe térhálósodás játszódik le, ami még a legnagyobb dózis esetében is ~10% körüli érték. Ezek alapján megállapítható, hogy inert atmoszférában a lánctördelődés és térhálósodás reakciósebessége közel állandó, jelentős változás a kémiai szerkezetben nem következik be. Ehhez hasonlóan, az oxigén jelenlétének hiánya miatt a felület aktiválása sem következett be, és nem jelentek meg új funkciós csoportok az FTIR és XPS vizsgálatok alapján. Vizsgáltam ezek alkalmazhatóságát természetes kaucsuk alapú keverékekben, és megállapítottam, hogy a mechanikai tulajdonságok jelentősen nem változtak, ami a felületaktiválás hiányára vezethető vissza.

A levegőben történő sugárkezelés hatására 100 kGy elnyelt dóziséig csak kismértékű degradáció (lánctördelődés) lép fel a Soxhlet-extrakciós mérések alapján, ezzel párhuzamosan a térhálósűrűség jelentősen kb. 50%-kal csökken. Nagyobb elnyelt dózisok (> 100 kGy) esetén a lánctördelődés kerül előtérbe (~22 %) a térhálósűrűség változása nélkül. A sugárkezelés hatására a felületen új, oxigéntartalmú funkciós csoportok jelentek meg (FTIR vizsgálat alapján). Az XPS eredmények azt mutatták, hogy a felületi oxigén/szén arány már a legkisebb 20 kGy elnyelt dózis esetén is kb. 3%-kal nőtt. A felületaktiválás, illetve a szelektív devulkanizáció hatására a kompatibilitás javult a természetes kaucsuk alapú keverékekben, ami eredményeképpen a mechanikai tulajdonságok is kedvező irányba változtak. Kétlépéses keverést alkalmazva a szakítószilárdság több, mint 35%-kal, míg a szakadási nyúlás 10%-kal növekedett a 60 kGy-es minta esetén, a referenciához képest. Hasonlóan, a továbbszakító szilárdság is növekedett 7%-kal a 40 kGy-es minta esetén, ami erősebb határfelületi adhézióra utal. Fontos azonban megjegyezni, hogy nagyobb elnyelt dózisok esetén a nagy mértékű degradáció hatására a mechanikai tulajdonságok is csökkentek, így ezeket nem érdemes alkalmazni. Az itt elért eredmények, alapján a víz közegű sugárkezelés során az elnyelt dózist 100 kGy-ben maximáltam.

A víz közegben történő nagy energiájú sugárkezelés hatására nagyon kis mértékű lánctördelődést figyeltem meg, még a legnagyobb esetben (40 kGy) is csak 1,7%-kal növekedett az oldható anyagtartalom a referenciához képest. Ezzel párhuzamosan a gumiőrlemény térhálósűrűsége kis mértékben csökkent, a referenciához képest kb. 9%-kal, ami a levegő atmoszférás eredményekhez hasonlítva alacsony szint. A víz radiolízise során keletkezett reaktív intermedierek képesek voltak a gumiőrlet felületét megtámadni, ott új, oxigéntartalmú funkciós csoportokat azonosítottam FTIR segítségével. A felületi oxigén/szén arány is jelentősen megnőtt, csaknem 10%-kal, ami arra utal, hogy a víz közegben történő kezelés intenzívebb változást okoz a felületen, mint a levegőben történő besugárzás. Kijelenthető tehát, hogy ebben az esetben a sugárzás energiája elsősorban a víz radiolízisére fordítódott. Az egy lépéses kezeléssel gyártott vulkanizátumok szakítószilárdsága 11%-kal növekedett, míg a szakadási nyúlás 8%-kal. A legnagyobb növekedést azonban a továbbszakító szilárdságban tapasztaltam, ahol a referenciához képest 40%-os növekedést tapasztaltam, ami jól mutatja a fázisok között kialakult erősebb adhéziót a sugárkezelés hatására. A sugárkezelést a kétlépéses keveréssel kombinálva a kompatibilitás még jobb lett, ebben az esetben a szakítószilárdság 25%-kal, míg a szakadási nyúlás szintén kb. 8%-kal növekedett. A továbbszakító szilárdságban a kétlépéses esetben is jelentős növekedést tapasztaltam, a referenciához képest, több, mint 35%-kal növekedett a vizsgált tulajdonság. Ezeket az eredményeket a legkisebb, 20 kGy dózist elnyelt minta esetén kaptam, ezért a kísérletek elvégeztem kisebb dózisok (5, 10, 15, 20, 25 és 30 kGy) esetén is.

Az egy lépéses keverés alkalmazásával a vulkanizátumok szakítószilárdsága nem változott 15 kGy-ig, ezt követően azonban a legjobb eredményt 30 kGy esetén értem el, ahol 16%-kal növekedett a referenciához képest. A szakadási nyúlás értékekben növekedést tapasztaltam, hasonlóan a továbbszakító szilárdsághoz, ahol már 5 kGy esetén is 23%-kal nőtt a vizsgált tulajdonság, ami jelentősnek mondható. A legjobb eredményt a 10 kGy dózist elnyelt minta produkálta, itt 30%-kal sikerült nagyobb továbbszakító szilárdságot elérni. A felületkezelést kétlépéses keveréssel kombinálva a szakítószilárdság már 5 kGy esetén is 28%-kal nőtt a szakadási nyúlás csökkenése nélkül. A továbbszakító szilárdság jól jellemzi a fázisok közötti adhéziót, ebben az esetben már 5 kGy esetén 17%-kal növekedett, ami kiemelkedő eredmény.

Kijelenthető tehát, hogy sikeresen kidolgoztam és alkalmaztam levegő és víz közegű gamma-sugárkezeléseket annak érdekében, hogy növelni tudjam a határfelületi adhéziós kölcsönhatásokat természetes kaucsuk alapú keverékekben. A levegőben és vízben történő sugárkezelés alkalmas arra, hogy az adhéziót javítsák a fázisok között, így a mechanikai tulajdonságok is előnyösen változnak. Ezzel pedig a hulladék gumiőrlet tartalmú anyagok felhasználási területei kiszélesíthetőek, így csökkentve a környezetbe jutó hulladék mennyiségét.

5. TÉZISEK

Kutatásom során tehergépjárművek abroncsaiból, vízsugaras őrléssel előállított gumiőrlemény (továbbiakban abroncs gumiőrlet) gamma sugárzással segített újrahasznosítását valósítottam meg. A sugárkezelt abroncs gumiőrletet 30 m%-ban tartalmazó természetes kaucsuk mátrixú gumikeverékeket hoztam létre. A kutatásom során két különböző keverési módszert (egy- és kétlépéses) alkalmaztam a gumikeverékek előállítására. Az egy lépéses keverés egy általános félhatékony vulkanizáló rendszeren alapul, és a keverés egy lépésben történik. A kétlépéses módszer abban különbözik, hogy többlet vulkanizáló rendszert tartalmaz, amelyet a gumikeverék előállítását megelőző lépésben, az abroncs gumiőrlettel kevertem össze. A kutatás eredményeiből megfogalmazott tézisek a következők:

- 1. Abroncs gumiőrlet inert atmoszférában, 100 kGy elnyelt dóziséig történő gamma sugárkezelésének hatására az őrlet felületén nem következik be változás, míg a tömbi fázisban a lánctördelődés és térhálósodás sebessége közel azonos marad.** A felületen nem történik sem morfológiai sem kémiai változás, a létrejövő gyökök elsősorban egymással reagálnak, amit Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópos és röntgen-fotoelektron spektroszkópos mérésekkel igazoltam. A belső kémiai szerkezetben bekövetkezett változásokat Soxhlet-extrakciós és duzzasztásos vizsgálatokkal támasztottam alá [3, 9].
- 2. Abroncs gumiőrlet levegő atmoszférában történő gamma sugárkezelése hatékonyan képes a fázisok közötti adhéziót növelni, sugárkezelt gumiőrletet tartalmazó természetes kaucsuk mátrixú keverékekben, kétlépéses keverés esetén.** Ez az őrlet felületén megjelenő funkciós (nitrozo, hidroxil, szulfonát és egyéb) csoportok (nagyobb felületi aktivitás) és az őrletben bekövetkező szelektív térhálósűrűség csökkenés (fizikai térhálósodás) eredménye. A fázisok közötti adhézió növekedésének hatására a vulkanizátumok szakítószilárdsága 35%-kal nőtt, míg a szakadási nyúlás 10%-kal, 60 kGy elnyelt dózis esetén.
A gumiőrlet belső kémiai szerkezetében lejátszódó folyamatokat Soxhlet-extrakciós és duzzasztásos vizsgálatokkal igazoltam, míg a felületen végbement változásokat Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópos és röntgen-fotoelektron spektroszkópos mérésekkel [5, 8, 10, 11].
- 3. Abroncs gumiőrlet felülete, víz közegben, folyamatos levegő buborékoltatás mellett történő gamma sugárkezelés hatására reaktívabbá tehető, a felületen megjelenő funkciós csoportok (peroxid, hidroxil, szulfonát és egyéb) eredményeképpen, amelyeket a víz radiolízis termékei hoznak létre.** A

radiolízis közben keletkezett reaktív intermedierek képesek a GTR felületét megtámadni és ott funkciós csoportokat létrehozni, amit Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópos és röntgen-fotoelektron spektroszkópos mérésekkel igazoltam [3, 4, 5].

- 4. A víz radiolízis termékei által, abroncs gumiőrlet felületén létrehozott funkciós (peroxid, hidroxil, szulfonát és egyéb) csoportok hatékonyan képesek a fázisok közötti adhéziót növelni, sugárkezelt gumiőrlet tartalmazó természetes kaucsuk mátrixú keverékekben, egylépéses és kétlépéses keverés esetén is. A fázisok közötti erősebb adhézió a vulkanizátumok mechanikai tulajdonságainak, felhasználás szempontjából előnyös növekedésében mutatkozik meg. Az egylépéses keveréssel gyártott anyagok szakítószilárdsága 11%-kal nőtt, a szakadási nyúlás csökkenése nélkül, míg a továbbszakító szilárdság több, mint 40%-kal. A kétlépéses keverés esetén a szakítószilárdság 30%-kal, a továbbszakító szilárdság pedig 32%-kal nőtt, a szakadási nyúlás csökkenése nélkül. A víz radiolízisének hatására a felületen megjelenő funkciós csoportok az első lépésben a vulkanizáló rendszerrel reakcióba tudtak lépni, így az abroncs gumiőrlet felületének kémiai aktivitását növelték [3, 4, 5].**

6. PUBLIKÁCIÓS JEGYZÉK

- 1) **Kiss L.**, Szakács Á., Homlok R., Tegze A., Mészáros L.: Gumiőrlemény felületaktiválása víz közegű, elektronsugárzásos kezeléssel és alkalmazása gumikeverékekben. *Polimerek*, **9**, 90-96 (2025)
- 2) Mészáros L., **Kiss L.**, Constantinescu D., Harre K., Gohs U., Stelescu M.: Recycling of waste tyre rubber containing natural rubber with the aid of ionising radiation. Third International Conference on Applications of Radiation Science and Technology (ICARST 2025), Bécs, Ausztria, 52-52 (2025)
- 3) **Kiss L.**, Berényi A. E., Németh M., Tegze A., Homlok R., Takács E., Mészáros L.: Enhanced surface activation of ground tire rubber via the radiolysis of water for effective rubber recycling. *Heliyon*, **10**, e37454/1-e37454/11 (2024)
- 4) **Kiss L.**, **Mészáros L.**: Recycling waste tire rubber through an innovative water-medium ionizing radiation treatment: Enhancing compatibility and mechanical performance. *Radiation Physics and Chemistry*, **216**, 111475/1-111475/8 (2024)
- 5) **Kiss L.**, Molnár M. J., **Mészáros L.**: Improving the mechanical properties of vulcanizates containing ground tire rubber: Recipe optimization with the Taguchi method. *Polymers for Advanced Technologies*, **35**, e6389/1-e6389/10 (2024)
- 6) Krizsma Sz., **Kiss L.**, Homlok R., Suplicz A., Takács E., Mészáros L.: Effect of gamma irradiation post-treatment on the mechanical and thermal properties of material of jetting-printed photopolymer samples. 15th Tihany Symposium on Radiation Chemistry, Eger, Magyarország, 31-31 (2024)
- 7) Stelescu M. D., Georgescu M., Sönmez M., **Kiss L.**, Constantinescu D.: Study on the composition of vulcanized rubber mixtures from waste tire. The 10th International Conference on Advanced Materials and Systems (ICAMS 2024), Bukarest, Románia, 253-560 (2024)
- 8) **Kiss L.**, Simon D. Á., Bárány T., Mészáros L.: Synergistic effects of gamma pre-irradiation and additional vulcanizing agent in case of ground tire rubber containing vulcanizates. *Radiation Physics and Chemistry*, **201**, 110414/1-110414/7 (2022)
- 9) **Kiss L.**, Simon D. Á., Petrény R., Kocsis D., Bárány T., Mészáros L.: Ground tire rubber filled low-density polyethylene: The effect of particle size. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, **5**, 12-17 (2022)
- 10) **Kiss L.**, Mészáros L.: Nagy energiájú sugárzással kezelt gumiőrlemény alkalmazhatósági lehetőségei gumikeverékekben. *Polimerek*, **7**, 60-64 (2021)
- 11) **Kiss L.**, Simon D. Á., Mészáros L.: A nagy energiájú sugárzás gumiőrleményre gyakorolt hatásai. XXIX. Nemzetközi Gépészeti Konferencia (OGÉT 2021) Temesvár, Románia, 118-121 (2021)
- 12) Mészáros L., **Kiss L.**: Ionizing radiation: An effective aid in the recycling of polymer waste. *Express Polymer Letters*, **15**, 1018-1018 (2021)