



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM

GÉPÉSZMÉRNÖKI KAR

POLIMERTECHNIKA TANSZÉK

SIMON DÁNIEL ÁBEL

OKLEVELES GÉPÉSZMÉRNÖK

PHD ÉRTEKEZÉS TÉZISFÜZETE

ABRONCS GUMIÓRLET DEVULKANIZÁCIÓJA ÉS
ÉRTÉKNÖVELT ÚJRAHASZNOSÍTÁSA

TÉMAVEZETŐ: DR. BÁRÁNY TAMÁS
EGYETEMI DOCENS

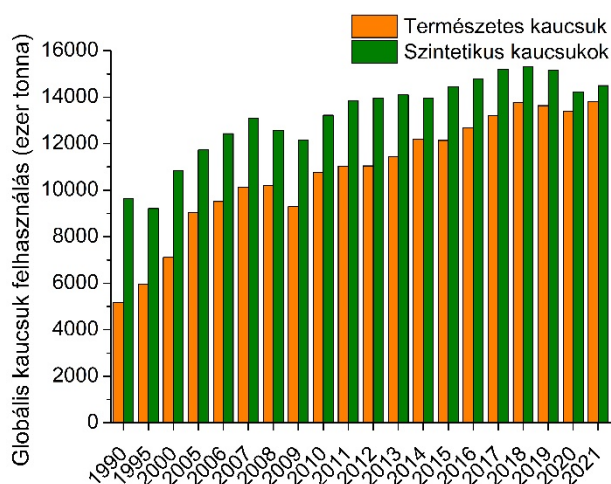
BUDAPEST, 2023

1. BEVEZETÉS

A gumik széleskörű elterjedése, ami ma is töretlenül tart, a vulkanizációval indult el. E folyamat során főleg kén és kéntartalmú vegyületek felhasználásával a kaucsuk makromolekulák keresztkötések létrehozásával térhálós szerkezetűvé alakíthatók. Az így kapott ritka térhálós szerkezettel rendelkező elasztomerek számos pozitív tulajdonsággal bírnak: kis feszültség hatására is nagymértékű, akár többszáz százalékos reverzibilis deformációra is képesek számos cikluson keresztül, továbbá különböző adalékanyagok hozzáadásával a szilárdsági tulajdonságok igény szerint, széles skálán változtathatók.

A gumik a térhálós szerkezetnek köszönhetően azonban nehezen újrahasznosíthatóak. A nehézséget az okozza, hogy a keresztkötések miatt a vulkanizált gumit nem lehet hagyományos ömledék alapú polimer feldolgozási technológiákkal (extrúzió, fröccsöntés) közvetlenül újrahasznosítani. Emiatt korábban az elhasznált gumitermékek nagy részét deponálták vagy elégették. E módszerek azonban jelentős környezetszennyezéssel jártak és napjainkban már szigorú rendeletek szabályozzák a gumihulladékok kezelését.

A problémát tetézi, hogy a felhasznált gumik mennyisége növekvő tendenciát mutat (1. ábra), ami magával vonja, hogy évről évre egyre nagyobb mennyiségű gumihulladék kezelését kell megoldani. Az előállított gumik többségét (~65-70%) abroncs gyártásra használják fel, így a keletkező gumi hulladékok nagy részét is ez teszi ki.



1. ábra Globális természetes és szintetikus kaucsuk felhasználás 1990-től 2020-ig Forrás: Varnava C. K., Patrickios C. S.. *Polymer*, 215, 123322 (2021)

A gumik nehézkes újrahasznosíthatósága miatt az elhasznált abroncsokból órletet (abroncs gumiórlet, GTR) állítanak elő. A GTR mint termék, kereskedelmi forgalomban kapható, így könnyen elérhető, ezért az anyagában történő

újrahasznosítás jelenleg legelterjedtebb módja az elhasznált gumitermékek őrléti formájában való újra felhasználása.

A GTR kezelés nélkül, adalékanyagként számos helyen felhasználható, például játszótéri gumiszőnyegekben, illetve aszfaltba keverve. Kis mennyiségben alkalmazható továbbá elasztomerekben, duromerekben és termoplasztikus polimerekben. A probléma ezekkel az alkalmazásokkal az, hogy nem képesek a növekvő mennyiségű újrahasznosítandó gumit befogadni, továbbá kompatibilitási problémák is fellépnek.

Ennek tükrében számos módszert dolgoztak ki a magas nyersanyag- és a gyártáshoz befektetett energiamennyiség megőrzése és visszanyerése végett. Ezt célozza meg a devulkanizáció folyamata. Többféle eljárás létezik: mikrohullámú, termomechanikai, kémiai, mikroorganizmusok vagy ultrahang által történő bontás. Értekezésemben mikrohullámú és termomechanikai devulkanizációval foglalkoztam, mivel számos ilyen irányú kutatás ért el pozitív eredményeket. E módszerek előnye, hogy lehetővé teszi a gumiőrlet gyors és hatékony kezelését. Emellett nem szükséges a folyamathoz kémiai reagensek hozzáadása.

A devulkanizálás során a szén-kén és kén-kén keresztkötések felbontásával a gumi szemcsék felületi molekuláinak mozgékonyságát lehet növelni. Az ilyen molekulák képesek kötések létrehozására, akár egymással, akár egy befoglaló mátrix molekuláival, így jelentősen megnövelve az adhéziót.

A devulkanizált abroncs gumiőrlettel a primer kaucsuk növelt tömeg%-ban helyettesíthető a mechanikai tulajdonságok nagyobb mértékű csökkenése nélkül a kezeletlen GTR tartalmú keverékekhez képest.

A dGTR termoplasztikus vulkanizátumokkal is társítható. Ezek kétfázisú rendszerek, amelyekben a folytonos termoplasztikus mátrixban vannak a gumi szemcsék eloszlva. Ha a gumi fázis vulkanizációja és eloszlása a termoplasztikus fázisban egyidejűleg megy végbe, akkor dinamikus vulkanizációról beszélünk és termoplasztikus dinamikus vulkanizátum (TDV) jön létre. A TDV-k gyártása során a kaucsukkeveréket nagy nyírás mellett hőre lágyuló polimerrel keverik. A nyírás és a hőmérséklet együttes hatására a kaucsukkeverék „in situ” vulkanizálódik. A dinamikus vulkanizáció hatására akár 1-2 μm -es elasztomerszemcsék is keletkezhetnek. E finom fázismorfológiának köszönhetően a TDV-k kiemelkedően jó fáradási tulajdonságokkal, nagy szakadási nyúlással és szakítószilárdsággal rendelkeznek. Újrahasznosíthatóságuk termoplasztikus mivoltuk miatt biztosított. E kedvező tulajdonságok miatt a TDV-k alkalmasnak tűnnek devulkanizált gumiőrlettel való társításra.

A fentiek alapján abroncs gumiőrlet mikrohullámú és termomechanikus devulkanizációját fogom elvégezni és vizsgálom a gumiőrlet anyagszerkezetében

történő változásokat, továbbá a devulkanizált gumiőrletet alkalmazom kaucsukkeverékekben és termoplasztikus dinamikus vulkanizátumokban.

2. SZAKIRODALOM ÉRTÉKELÉSE, A PHD ÉRTEKEZÉS CÉLJA

A szakirodalmi adatokból látszik, hogy a világon egyre több kaucsukot állítanak elő és dolgoznak fel, aminek kétharmadát a gumiabroncsgyártás teszi ki. A gumiabroncs térhálós szerkezettel rendelkező összetett, több komponensből álló kompozit termék, ezért újrahasznosítása problémás, nem teljesen megoldott. Korábban a hulladék abroncsokat deponálták vagy elégették, ami igen komoly környezetszennyező hatással bírt. Mára szigorú rendeletek határozzák meg a hulladék gumiabroncsok kezelését, ezért újrahasznosításukkal mindenképp foglalkozni kell.

A hulladék gumiabroncsok újrahasznosítása általában őrllet formájában valósul meg, amit elasztomerekben, termoplasztikus polimerekben és duromerekben is alkalmaznak. A kutatások fő célja a fázisok közötti kompatibilizáció javítása, amire számos módszer létezik: pl. kémiai felületkezelés, devulkanizáció, ionizáló sugárzás.

A szakirodalom alapján én a mikrohullámú és a termomechanikus devulkanizációt választottam ki kutatásom fő témájaként, mivel e kezelések hagyományos feldolgozó berendezésekkel is elvégezhetők, nem szükséges vegyszerek hozzáadása és a kezelések időszükséglete is viszonylag alacsony. Ezeknek az előnyöknek köszönhetően akár ipari léptékben is alkalmazhatók ezek a módszerek.

Számos vizsgálati módszert megismertem, amelyekkel a devulkanizáció hatására bekövetkező anyagszerkezeti változások feltárhatók. Legelterjedtebben a Soxhlet-extrakciót és a duzzasztásos módszert alkalmazzák, amivel az oldható anyagtartalom és a térhálósűrűség határozható meg. A kettő tulajdonság között a Horikx analízis teremt kapcsolatot, amivel a minták devulkanizáció során bekövetkező degradációja becsülhető meg.

Mikrohullámú devulkanizáció esetében a kutatások során egyszerű háztartásokban használatos berendezést alkalmaznak, aminek hátránya a korlátozott szabályozhatóság. A 600-900 W teljesítményen és kis tömegű 10-60 g-os GTR adagokkal elvégzett devulkanizáció még rövid, ~1 perces kezelési idők esetében is 200 °C-nál magasabb hőmérsékletet eredményezett, ami miatt degradálódott a GTR-ben lévő NR.

Több publikáció esetében a devulkanizáció minősítését csak az oldható anyagtartalom alapján végzik, ami nem elégséges, mindenképp szükséges a térhálósűrűség meghatározása. Ezek alapján elvégezhető a Horikx analízis, ennek eredményéből, könnyen megbecsülhető, hogy a devulkanizáció során a szelektív térhálóbontás vagy a véletlen lánctördelődés volt-e a fő hatásmechanizmus. Így ezek a módszerek a dGTR minősítését nagyban segítik, mégis több publikációból hiányoznak.

A GTR mikrohullámú devulkanizációjának témakörében a különböző kutatásoknál a dGTR esetén ~15-40%-os oldható anyagtartalmat és ~20-70%-os térhálósűrűség-csökkenést értek el, a Horikx analízis pedig főleg véletlen lánctördelődést mutatott a kezelések fő hatásmechanizmusaként.

A GTR együtt forgó, egymásba hatoló menetárkú ikercsigás extruderrel elvégzett termomechanikus kezelése során több publikációban szintén igen magas, akár 300 °C-os hengerhőmérsékletet és nagy csigafordulatszámot alkalmaztak, annak ellenére, hogy az NR 200 °C felett már degradációra hajlamos, továbbá a TGA vizsgálatok során az NR bomlásának kezdetét 250 °C környékére teszik. A termomechanikus devulkanizációval foglalkozó publikációk többségében elvégzik a dGTR minősítéséhez elengedhetetlen vizsgálatokat. Az oldható anyagtartalom esetében 15-45%-ot és 30-85%-os térhálósűrűség-csökkenést értek el. Kíméletes (alacsony hőmérséklet és csigafordulatszám) devulkanizáció esetén nagy szelektivitást sikerült elérni.

Áttekintettem a devulkanizált gumiőrlet alkalmazhatóságát és annak korlátait különböző kaucsuk alapú gumikeverékekben és termoplasztikus polimerekben. Az ezzel foglalkozó publikációk többségében azt figyeltem meg, hogy a dGTR-t csak csekély 10-30 tömeg%-ban alkalmazzák, nagyobb dGTR tartalom hatását nem vizsgálják, továbbá nem tesznek kísérletet az alkalmazott gumi receptúra fejlesztésére, módosítására.

A bemutatott mikrohullámú, termomechanikus vagy egyéb magas hőmérsékleten történő devulkanizációs eljárásokkal foglalkozó publikációk közül kevés szentelt figyelmet annak, hogy a GTR fő alkotója az NR degradációs viselkedését összevesse a devulkanizáció során fellépő hőmérséklettel.

Legelterjedtebben NR és SBR alapú keverékekben alkalmazták a dGTR-t. Általánosságban elmondható, hogy az NR alapú keverékek szakítószilárdságát 10-15 phr dGTR 10%-kal csökkenti, szakadási nyúlás csökkenése csak nagyobb (30-40 phr) dGTR tartalom esetében lesz számottevő.

GTR és termoplasztikus polimerek keverékének esetében a fázisok kompatibilizációjának növelése kulcsfontosságú, amit többféle módszerrel lehet elérni: a GTR felületének módosítása különböző savakkal, plazmaszórással, UV sugárzással, ózonnal, elektronsugárzással, gamma sugárzással, devulkanizációval, továbbá a fázisok közötti kölcsönhatás erősségét lehet növelni kopolimerekkel, kapcsolószerekkel, dinamikus vulkanizációval.

Termoplasztikus dinamikus vulkanizációval a termoplasztikus fázisban elosztatott, akár 1-2 μm -es gumiszemcsék is létrehozhatók, aminek köszönhetően nagyon jó mechanikai tulajdonságok érhetők el. Ezen felül, egyszerű, ömledék alapú technológiákkal újrahasznosíthatók, így érdemes dGTR-rel társítani.

A szakirodalmi áttekintés alapján a következő célokat tűztem ki:

- Abroncs gumiőrlet mikrohullámú devulkanizációjának elvégzése laboratóriumi mikrohullámú berendezéssel, a devulkanizált gumiőrlet szerkezetében bekövetkező változások feltárása, a devulkanizáció minősítése és a folyamat hatásosságának növelése.
- Abroncs gumiőrlet termomechanikus devulkanizációjának elvégzése egyirányban forgó egymásba hatoló menetárkú ikercsigás extruderrel, a devulkanizált gumiőrlet szerkezeti változásainak feltárása, a devulkanizáció minősítése.
- A devulkanizált gumiőrlet alkalmazása gumikeverékekben, a kialakuló fizikai és mechanikai tulajdonságok elemzése.

3. FELHASZNÁLT ANYAGOK, GYÁRTÁSI- ÉS VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

Munkám két fő részre osztható. Az első részben abroncs gumiőrlet mikrohullámú és termomechanikus devulkanizációját végzem el. Vizsgáltam az anyagszerkezetben bekövetkező változásokat és a dGTR alkalmazhatóságát kaucsukkeverékekben. A második rész a termoplasztikus dinamikus vulkanizátum fejlesztéséről és a devulkanizált gumiőrlet alkalmazhatóságának vizsgálatáról szól.

A devulkanizációs kezelésekhez és annak vizsgálatához a Hungarojet Kft. által tehergépkocsik gumiabroncsának futófelületéből, nagy nyomású vízszugaras őrlési eljárással készített WJET GTR márkanévű gumiőrletét használtam (névleges szemcsenagysága 0,1-0,2 mm).

A devulkanizált gumiőrletet alkalmaztam 50, 100 és 185 phr-ben NR CV 60 típusú természetes és SBR 1502 sztírol-butadién kaucsuk alapú gumikeverékekben. A keverékgyártás adalékanyagai az 1. táblázatban láthatók.

A mikrohullámú devulkanizáció elvégzéséhez a Microwave Research & Applications Inc. (Carol Stream, Illinois, USA) által gyártott BP-125/50 típusú mikrohullámú berendezést használtam. Lehetőség van különböző hőmérsékletprofilok beállítására, a vég hőmérséklet °C-ban, a felfűtési sebesség 1-100 1 °C/perc értékben adható meg. A devulkanizációt 140, 160, 180 és 200 °C-on végeztem, 2, 3, 6, 12 és 18 °C/perc felfűtési sebességgel.

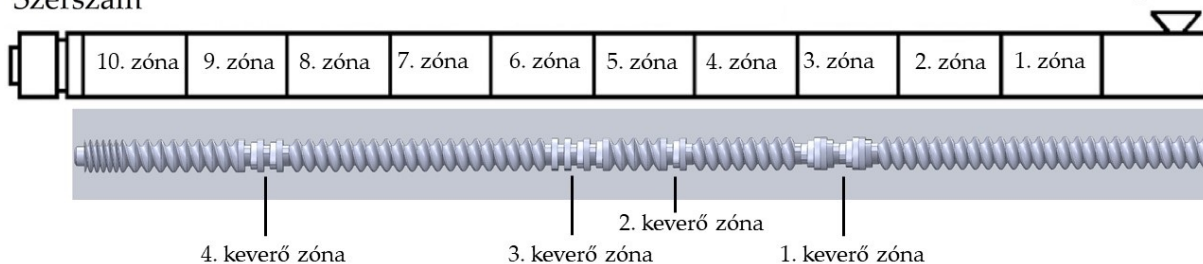
Anyag	Gyártó	Márkanév	Funkció
N-ciklohexil-2-benzotiazol-szulfenamid (CBS)	Rhein Chemie (Mannheim, Németország)	Rhenogran® CBS-80	gyorsító
Tetrametil-tiurám-diszulfid (TMTD)	Lanxess (Köln, Németország)	Rhenogran® TMTD-70	gyorsító
Cink-oxid (ZnO)	Werco Metal (Zlatna, Románia)	ZnO WZ-1	aktivátor
Sztearinsav	Oleon (Ertvelde, Belgium)	Radia0444	aktivátor
Kén	Ningbo Actmix Polymer (Ningbo, Csöcsiang, Kína)	Curekind Sulphur	térhálósítószer
Nafténes olaj	Hansen und Rosenthal (Hamburg, Németország)	Tudalen 4353	lágylító
Paraffinolaj	Hansen und Rosenthal (Hamburg, Németország)	Tudalen 3036	lágylító
N330 korom	Omsk Carbon Group (Omsk, Oroszország)	N-330 OMSK	töltőanyag
N 550 korom	Omsk Carbon Group (Omsk, Oroszország)	N-550 OMSK	töltőanyag
N 772 korom	Omsk Carbon Group (Omsk, Oroszország)	N-772 OMSK	töltőanyag

1. táblázat A gumikeverékekben alkalmazott adalék- és töltőanyagok

A GTR termomechanikus devulkanizációját egyirányba forgó egymásba hatoló menetárkú ikercsigás extruderrel (LTE 26-44, Labtech Engineering Co., Ltd., Samutprakarn, Thaiföld) végeztem. Az alkalmazott csigakonfigurációt a 2. ábra mutatja. A kezelést 140, 160, 180, 200, 210, 220, 230 és 240 °C-on végeztem, 60, 120 és 180 1/perces fordulatszámom.

Szerszám

Adagolás



2. ábra Az alkalmazott csigakonfiguráció

A kaucsukkeverékeket Brabender Plasti-Corder (Brabender GmbH & Co. KG, Duisburg, Németország) belső keverővel állítottam elő 50 °C-os kamrahőmérséklettel és 40 1/perces fordulatszámmal. A keverékeket egy Teach-Line Platen Press 200E hidraulikus préssel (Dr. Collin GmbH, München, Németország) 160 °C-on vulkanizáltam 2,8 MPa nyomáson a meghatározott vulkanizációs tulajdonságok

alapján t_{90} -ig. Hagyományos keveréssel és az általam kifejlesztett kétlépéses keveréssel is előállítottam keverékeket. Utóbbinál a devulkanizált gumiőrlethez adagoltam aktivátorokat, lágyítót, gyorsítókat és vulkanizálószerkeket, majd a második keverési lépésben ezt a keveréket adagoltam a referenciakeverékhez.

A gumiőrlet oldható anyagtartalmát, S (%) Soxhlet-extrakcióval határoztam meg. A vizsgálat során toluolt használtam oldószerként. Az extrakció hosszát 24 órában határoztam meg (az ISO 1407:2011 szabvány 16 órát ír elő), a minták szárítását pedig 85 °C-on végeztem az egyensúlyi tömeg eléréséig (24 óra).

A duzzasztásos vizsgálatot az ASTM D6814 szabvány szerint végeztem el. A mintákat toluolban, 72 óráig, szobahőmérsékleten az egyensúlyi duzzadás eléréséig áztattam, majd papír törülőkendők segítségével megszáritottam és lemértem a duzzadt tömeget. Ezután a mintákat 85 °C-on, az egyensúlyi tömeg eléréséig szárítottam (24 óra). A térhálósűrűséget a Flory-Rehner elmélet segítségével és a Kraus korrekció alkalmazásával határoztam meg.

A kaucsukkeverékek vulkanizációs tulajdonságainak vizsgálatát egy D-RPA 3000 (Montech Rubber Testing Solutions, Buchen, Németország) típusú rotációs vulkaméterrel végeztem 160 °C-on 1,67 Hz frekvenciával és 1° amplitúdóval.

A vulkanizációs tulajdonságok alapján térhálósűrűség meghatározásához egy D-RPA 3000 (Montech Rubber Testing Solutions, Buchen, Németország) típusú rotációs vulkaméterrel végeztem el. A mérés a gumikeverék vulkanizálásával indult (160 °C, 1,67 Hz frekvencia és 1° amplitúdó) t_{90} -ig, (t_{90} meghatározása előzetes mérést igényelt), majd a mintát 40 °C-ra hűtöttem vissza, amit 5 °C/perces felfűtési sebességű hevítés követett, közben 10 Hz és 0,715°-os amplitúdó mellett regisztráltam a tárolási moduluszt (G') 40, 60, 80, 100, 120, 140 és 160 °C-on. Mintánként 5 párhuzamos mérést végeztem. A tárolási moduluszból a térhálósűrűség számolható.

Az atomerő mikroszkópos vizsgálatot egy Nanosurf (Liestal, Svájc) márkájú, FlexAFM 5 típusú készülékkel végeztem időszakos kontakt (tapping) módban, BudgetSensors (Szófia, Bulgária) Tap-190AI-G típusú tűvel felszerelve, a tű átmérője <10 nm. A rezonanciafrekvenciája 190 kHz. A mintákat mikrotomos vágással (Leica EM UC6, Wetzlar, Németország), -120 °C-on készítettem elő.

A vulkanizált gumilapokból stancolt próbatestek szakító és továbbszakító vizsgálatát egy Zwick Z020 (Zwick GmbH, Ulm, Németország) típusú univerzális szakítógéppel 20 kN-os erőmérőcellával végeztem el. Minden vizsgálat szobahőmérsékleten zajlott.

A stancolt gumi próbatestek szakítóvizsgálatát, szobahőmérsékleten, a DIN 53504 szabvány alapján az 1-es típusú próbatesteken, 500 mm/perces sebességgel és 60 mm-es befogási hossz mellett végeztem el. A továbbszakító vizsgálatokat az ASTM D624 szabvány szerint C típusú 1 mm-es bemetszést tartalmazó próbatesteken végeztem 500 mm/perc sebességgel és 56 mm-es befogási hosszal.

A gumi próbatestek Shore A keménységét egy Zwick H04.3150 (Zwick GmbH, Ulm, Németország) keménységmérővel határoztam meg. Mindegyik mintánál 10-10 pontban vizsgáltam a keménységet.

A gumi próbatestek morfológiai vizsgálatához szükséges elektronmikroszkópi felvételeket egy Jeol JSM-6380LA (Jeol LTD., Tokió, Japán) típusú berendezéssel készítettem el.

Termogravimetrikus analízist (TGA) egy Q500-as (TA Instruments, New Castle, Delaware, Amerikai Egyesült Államok) típusú berendezéssel végeztem el, 10 °C/perc felfűtési sebesség mellett 700 °C-ig levegő atmoszférában, 4-5 mg mintatömeeggel.

A differenciál pásztázó kalorimetriai (DSC) méréseket egy Q2000 (TA Instruments, New Castle, Delaware, Amerikai Egyesült Államok) típusú berendezéssel végeztem el, 3 °C/perc felfűtési sebesség mellett szobahőmérsékletről 250 °C-ig, levegő atmoszférában, 4-5 mg mintatömeeggel.

A minták infravörös spektrumát egy Bruker Tensor 37 (Bruker Inc., Billerica, Massachusetts, Amerikai Egyesült Államok) típusú berendezéssel határoztam meg 4000-400 cm⁻¹ hullámszám tartományon, csillapított teljes visszaverődéses módban (ATR).

A gumiőrlet nedvességtartalmát egy Aquatrac-3E (Brabender Messtechnik GmbH & CO., Duisburg, Németország) típusú berendezéssel végeztem el.

4. ÖSSZEFOGLALÁS

A világ gumiipari össztermelése 2021. évi adatok alapján 28 millió tonna volt, aminek 60%-át gumibroncs gyártáshoz használták fel. A hulladékkezelés egyre szigorodó szabályai ellenére a gumibroncsok újrahasznosítása nem megoldott, a meglévő módszerek nem tudják az egyre növekvő mennyiségű hulladékot befogadni.

A gumibroncsok anyagában történő újrahasznosítása mutatkozik a legcélszerűbb módszernek, ami általában őrlet formájában valósul meg. A gumiőrlet alkalmazható gumikeverékekben, termoplasztikus és sűrűn térhálós polimerekben. Az alkalmazhatóságnak határt szab, hogy a gumi kémiaiilag igen stabil, az adhézió a befoglaló mátrixszal gyenge. Ennek kiküszöbölésére többféle kompatibilizációs módszert dolgoztak ki: a gumiszemcsék felületének oxidálása, felületi feszültségük csökkentése, az őrlet aggregációs hajlamának csökkentése, ojtott polimerek alkalmazása, ionizáló sugárzás alkalmazása, devulkanizáció.

Disszertációmban a devulkanizációt választottam, amely a gumik keresztkötéseinek szelektív felbontását célozza meg. A szakirodalmi áttekintés alapján a mikrohullámú és ikercsigás extruderrel végrehajtott termomechanikus devulkanizációs módszereket választottam és e módszerekkel kezelt abroncs gumiőrlet tulajdonságait vizsgáltam.

Az eredmények azt mutatták, hogy mikrohullámú kezelés esetén tág határokon belül, a besugárzott energiamennyiségtől függetlenül nagy szelektivitás ($>0,85$) érhető el a 140-160 °C-os hőmérséklet-tartományban. Ez azt jelenti, hogy a keresztkötések nagy szelektivitással bonthatók fel, azaz a gumiőrlet degradációja elhanyagolható mértékű. Mikrohullámú és termomechanikus devulkanizáció esetén alacsony (140-160 °C) kezelési hőmérséklet esetén megfelelő térhálósűrűség-csökkenés (~65%) érhető el és a keresztkötések felszakadása szelektíven, kismértékű degradáció mellett történik. Magasabb hőmérsékleten (180-200 °C) a természetes kaucsuk degradációs hőmérsékletét megközelítve/meghaladva (a GTR-t alkotó elasztomerek közül a természetes kaucsuk degradációja indul el a legalacsonyabb hőmérsékleten), akár 85%-os térhálósűrűség-csökkenés érhető el, azonban a folyamat során a véletlen lánctördelődés dominált, a szelektivitás drasztikusan lecsökkent, nagymértékű degradáció történt.

A devulkanizált gumiőrletet 100 phr-ben gumikeverékekben alkalmazva, a minták szakítószilárdsága ~60%-kal, továbbszakító szilárdságuk ~80%-kal csökkent. A receptúra fejlesztésével, a vulkanizálószer mennyiségének megnövelésével a szakítószilárdság csekélyebb mértékben ~45%-kal, a továbbszakító szilárdság ~60%-kal csökkent. Az általam kifejlesztett kétlépéses keverési eljárással, amely során a növelt mennyiségű vulkanizálószerket két lépésben adagoltam be (először a devulkanizált gumiőrlethez, majd a következő különálló keverési lépésben ezt a keveréket adagoltam a referencia keverékhez) tovább javítottam a mechanikai tulajdonságokon. A referenciához képest a szakítószilárdság ~35%-kal csökkent, a továbbszakító szilárdságot pedig sikerült a referencia értékére vissza növelnem. Ennek oka, hogy a vulkanizálószer közvetlenül a szemcsék felületén fejtették ki hatásukat, így növelték az adhéziót a gumi mátrixszal.

A devulkanizált gumiőrlet alkalmazhatóságát viszonylag újfajta módon, termoplasztikus dinamikus vulkanizátumban is vizsgáltam. Ez célravezetőbb, mint elasztomerekben alkalmazni, mivel az előállított anyag típus újrahasonosítása megoldott termoplasztikus mivoltának köszönhetően, ami még magas gumitartalom esetén is megmarad. Polipropilén alapú és általam összeállított receptúrájú, gumiabroncsok összetételéhez hasonlatos gumifázisú termoplasztikus dinamikus vulkanizátumokat állítottam elő ikercsigás extruderrel és az általam konfigurált csigákkal, amelyek mechanikai tulajdonságaiban megközelítették a kereskedelmi forgalomban kapható termoplasztikus dinamikus vulkanizátumokét. A termoplasztikus dinamikus vulkanizátumok gumifázisának 50%-át devulkanizált gumiőrletre cserélve is megőrizték gumiszerű viselkedésüket, továbbá kétlépéses keveréssel előállítva a devulkanizált gumiőrlet tartalmú gumifázist, a mechanikai tulajdonságokon sikerült javítanom. Így, termoplasztikus dinamikus vulkanizátumokban alkalmazva, a devulkanizált gumiőrletnek alkalmazása előnyös a kezeletlen gumiőrlet alkalmazásával szemben.

5. TÉZISEK

1. Bebizonyítottam, hogy abroncs gumiőrlet mikrohullámú devulkanizációja során tág határokon belül, a besugárzott energiamennyiségtől függetlenül nagy szelektivitás ($>0,85$) érhető el a 140-160 °C-os hőmérséklet-tartományban, ami mellett a gumiőrlet degradációja elhanyagolható mértékű. Ebben a hőmérséklet-tartományban az alkalmazott (2-18 °C/perc) felfűtési sebesség nem befolyásolta jelentősen az oldható anyagtartalom értékét, a szelektivitás nem változott szignifikánsan, azonban a kezelési idő növelése elősegíti a szelektív térhálóbonatást. Magasabb hőmérséklet-tartományban (180-200 °C) a felfűtési sebesség nem befolyásolta jelentősen a térhálósűrűséget, hanem csak az oldható anyagtartalomra volt hatással, vagyis a kezelési idő növekedésével a véletlen lánctördelődés, azaz a degradáció nőtt.

Állításomat tehergépjármű abroncsok futófelületéből, vízszugaras őrléssel előállított 0,71 mm-nél kisebb szemcsenagyságú devulkanizált gumiőrleten elvégzett Soxhlet-extrakciós és duzzasztásos vizsgálatokkal, továbbá Horikx analízissel igazoltam [1-3].

2. Kimutattam, hogy abroncs gumiőrlet egyirányban forgó, egymásba hatoló ikercsigás extruderrel, adott csigakonfiguráció mellett, széles hőmérséklet- és fordulatszám-tartományban elvégzett termomechanikus devulkanizációja során alacsonyabb hengerhőmérsékletű kezelés (140-160 °C) esetén a csiga-fordulatszámától függetlenül ~70%-os térhálósűrűség-csökkenés történt, amely során elhanyagolható mértékű volt a degradáció. Ennek oka, hogy alacsonyabb hengerhőmérsékletű kezelés során a külső fűtésből és a frikciós hőből származó hőmérséklet-növekedés mellett az NR degradációja nem jelentős az adott extrudálási hőmérsékleten és tartózkodási idő mellett. Magasabb hengerhőmérsékletű kezelés esetén (200 °C felett) szintén függetlenül a csiga fordulatszámától, nagymértékű térhálósűrűség-csökkenés érhető el, azonban a gumiőrlet jelentős degradációt szenved. A köztes hőmérséklet-tartományon belül, 190 °C-os hengerhőmérséklet esetén minimális degradáció mellett már jelentős ~80%-os térhálósűrűség-csökkenés történt.

Állításomat tehergépjármű abroncsok futófelületéből, vízszugaras őrléssel előállított 0,71 mm-nél kisebb szemcsenagyságú devulkanizált gumiőrleten elvégzett Soxhlet-extrakciós és duzzasztásos vizsgálatokkal, továbbá Horikx analízissel igazoltam [4, 5].

3. Bebizonyítottam, hogy az általam kifejlesztett kétlépéses keverési módszer alkalmazásával, a mikrohullámú illetve egyirányban forgó, egymásba hatoló ikercsigás extruderrel elvégzett devulkanizáció és a gumikeverékek előállítása során a vulkanizálószer nemcsak a gumiszemcsék felületén, hanem azok teljes keresztmetszetében fejtették ki hatásukat. A devulkanizált gumiszemcsékhez adott többlet vulkanizálószer a mátrixszal erősebb adhéziós kapcsolatot alakított ki, mint hagyományos bekeveréssel, ennek következtében a gumikeverékek mechanikai tulajdonságait, főleg a továbbszakító szilárdságot sikerült megnövelnem (~750%-kal), a hagyományos egy lépésben előállított devulkanizált gumiőrlet tartalmú keverékekhez képest.

Állításomat tehergépjármű abroncsok futófelületéből, vízsugaras őrléssel előállított 0,71 mm-nél kisebb szemcsenagyságú devulkanizált gumiőrlet tartalmú NR alapú keverékeken elvégzett SEM-EDS és atomerőmikroszkópos vizsgálatokkal, illetve szakító és továbbszakító vizsgálatokkal igazoltam [2-4].

4. Kimutattam, hogy mikrohullámú, illetve egyirányban forgó, egymásba hatoló ikercsigás extruderrel devulkanizált gumiőrletet tartalmazó és a kétlépéses keveréssel előállított természetes kaucsuk alapú keverékek esetében a gumiőrlet degradációjának mértéke hatással van a továbbszakító szilárdság értékére. A nagyobb degradációt elszenvedett devulkanizált gumiőrlet tartalmú keverékek továbbszakító szilárdsága nagyobb. Ennek oka, hogy a továbbszakító vizsgálat során a repedés a szemcséket kikerülve, azok felülete mentén halad végig. A nagyobb degradációt elszenvedett gumiszemcsék felületén elhelyezkedő töredezett molekulaláncok mozgékonyabbak és reakcióképességük nagyobb, a kevésbé degradálódott, hosszabb molekulaláncokhoz képest, így a kétlépéses keveréssel bevitt vulkanizálószer hatására előbbi esetén erősebb adhézió alakult ki a devulkanizált gumiszemcsék és a mátrix határfelületén. Állításomat tehergépjármű abroncsok futófelületéből, vízsugaras őrléssel előállított 0,71 mm-nél kisebb szemcsenagyságú devulkanizált gumiőrlet tartalmú NR alapú keverékeken elvégzett SEM-EDS és atomerőmikroszkópos vizsgálatokkal, illetve szakító és továbbszakító vizsgálatokkal igazoltam [2-4].

6. SAJÁT PUBLIKÁCIÓK LISTÁJA

1. Simon D. Á., Pirityi D., Tamás-Bényei P., Bárány T.: Microwave devulcanization of ground tire rubber and applicability in SBR compounds. *Journal of Applied Polymer Science*, 8 (2019).
2. Simon D. Á., Pirityi D. Z., Bárány T.: Devulcanization of ground tire rubber: microwave and thermomechanical approaches. *Scientific Reports*, 10, 16587 (2020).
3. Simon D. Á., Bárány T.: Microwave devulcanization of ground tire rubber and its improved utilization in natural rubber compounds. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 11, 1797-1808 (2023).
4. Simon D. Á., Bárány T.: Effective thermomechanical devulcanization of ground tire rubber with a co-rotating twin-screw extruder. *Polymer Degradation and Stability*, 190, 109626 (2021).
5. Simon D. Á., Bárány T.: Devulkanizált abroncs gumiőrlettel társított polipropilén alapú termoplasztikus dinamikus vulkanizátum fejlesztése. *Polimerek*, 8, 58-63 (2022).
6. Bocz K., Simon D., Bárány T., Marosi G.: Key role of reinforcing structures in the flame retardant performance of self-reinforced polypropylene composites. *Polymers*, 8, 12 (2016).
7. Simon D. Á., Halász I., Karger-Kocsis J., Bárány T.: Microwave devulcanized crumb rubbers in polypropylene based thermoplastic dynamic vulcanizates. *Polymers*, 10, 767 (2018).
8. Halász I. Z., Kocsis D., Simon D. Á., Kohári A., Bárány T.: Development of polypropylene based thermoplastic elastomers with crumb rubber by dynamic vulcanization: A potential route for rubber recycling. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 64, 248-254 (2020).
9. 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).
10. 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).
11. Simon D. Á., Tamás-Bényei P., Bárány T.: Gumihulladék mikrohullámú devulkanizációja. *Zöld ipar magazin*, 7, 7-8 (2017).