



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM

GÉPÉSZMÉRNÖKI KAR

POLIMERTECHNIKA TANSZÉK

EDŐCS DÁNIEL

TDK DOLGOZAT

GUMIABRONCS-ŐRLET ALKALMAZÁSÁNAK VIZSGÁLATA
PRÉSELT GUMILAPKÉNT

Témavezető:

Dr. Bárány Tamás

egyetemi docens

Konzulens:

Dr. Halász-Kutasi István Zoltán

adjunktus

Görbe Ákos

PhD hallgató

BUDAPEST, 2023

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton szeretnék köszönetet mondani konzulenseimnek, Dr. Bárány Tamásnak, Dr. Halász-Kutasi István Zoltánnak és Görbe Ákosnak, rengeteg segítségükért, iránymutatásukért. Tapasztalataik megosztásával és biztatásukkal rengeteg segítséget nyújtottak. Külön köszönettel tartozom Halász Ákosnak a belső keverő használatban való segítségéért.

TARTALOMJEGYZÉK

Köszönetnyilvánítás.....	ii
Jelölések jegyzéke	v
1. Bevezetés	2
2. Szakirodalmi áttekintés.....	4
2.1 A gumiabroncs jellemzői és újrahasznosításuk	4
2.1.1 <i>Elasztomerek.....</i>	4
2.1.2 <i>Gumiőrlemény.....</i>	6
2.1.3 <i>Gumiabroncs felépítése</i>	6
2.2 A gumiabroncsok újrahasznosításának lehetőségei.....	9
2.2.1 <i>A hulladék fogalma</i>	9
2.2.2 <i>Gumiabroncs újrahasznosítására vonatkozó irányelvek</i>	10
2.2.3 <i>Gumiabroncs újrahasznosítása.....</i>	11
2.3 Devulkanizáció, revulkanizáció és gumilapok	14
2.3.1 <i>Devulkanizációs eljárások ismertetése</i>	14
2.3.2 <i>Termomechanikai devulkanizáció.....</i>	16
2.3.3 <i>Devulkanizált gumi újrevulkanizálhatósága</i>	18
2.3.4 <i>Gumilapok vizsgálata</i>	19
3. Felhasznált anyagok és alkalmazott berendezések, mérési módszerek.....	22
3.1 Felhasznált anyagok.....	22
3.1.1 <i>Gumiabroncs-őrlet.....</i>	22
3.1.2 <i>Izocianát ragasztó.....</i>	22
3.1.3 <i>Devulkanizátum</i>	22
3.1.4 <i>Adalékanyagok.....</i>	23
3.2 Alkalmazott berendezések, mérési módszerek	23
3.2.2 <i>Szitarázó</i>	23
3.2.2 <i>Belső keverő.....</i>	24
3.2.3 <i>Hidraulikus prés</i>	24
3.2.4 <i>Ejtődárdás ütőmű</i>	25
3.2.5 <i>Szakító gép.....</i>	26
3.3.5 <i>Maradó deformáció vizsgálata</i>	27
3.2.6 <i>Optikai mikroszkóp.....</i>	27
4. Kísérleti rész	28
4.1 Gumiabroncs-őrletek vizsgálatának eredményei	28

4.2 Préselt lapok gyártása.....	28
4.2.1 dGTR-rel ragasztott préselt lapok keverékének létrehozása	29
4.2.2 dGTR-rel ragasztott lapok préselése	30
4.2.3 Izocianáttal ragasztott préselt lapok keverékének létrehozása.....	30
4.2.4 Izocianáttal ragasztott gumilapok préselése.....	31
4.3 Préselt gumilapok vizsgálatának eredményei.....	31
4.3.1 Ejtősúlyos vizsgálat	31
4.3.2 Statikus nyomóvizsgálat	32
4.3.3 Ismétlődő nyomóvizsgálat.....	33
4.3.4 Maradó deformáció vizsgálata	36
4.3.5 Fénymikroszkópos vizsgálat eredménye.....	37
5. ÖSSZEFOGLALÁS	39
6. További megoldásra váró feladatok.....	40
7. Felhasznált források	41

JELÖLÉSEK JEGYZÉKE

Latin betűk

Jelölés	Megnevezés, megjegyzés, érték	Mértékegység
A	felület (surface area)	mm ²
CS	compression rate	%
E	energia (energy)	J
E _p	perforációs energia (perforation energy)	J/mm
F	erő (force)	N
h ₀	minta kiinduló magassága (starting height of sample)	mm
h _s	minta összenyomott magassága (compressed height of sample)	mm
m	tömeg (mass)	g
m%	tömegszázalék (weight percentage)	%
p	nyomás (pressure)	bar
t	idő (time)	S
v ₀	próbatest vastagsága (thickness of sample)	mm

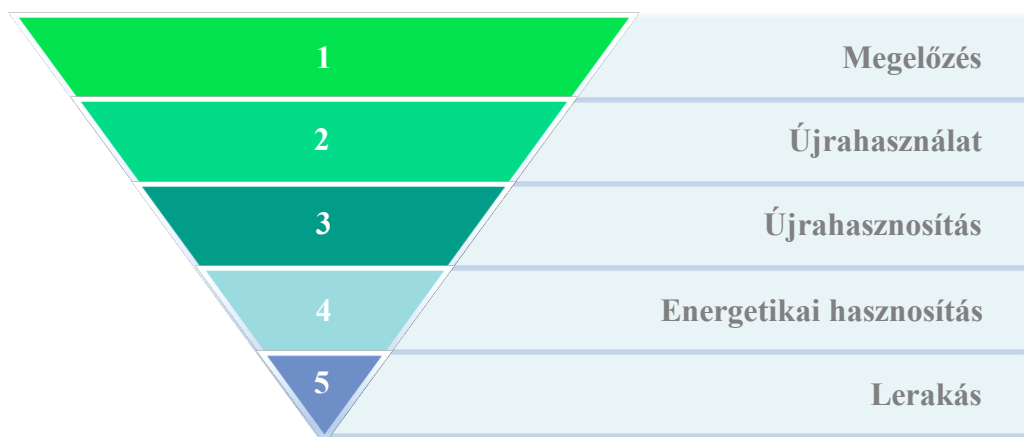
Rövidítések

Rövidítés	Megnevezés
BR	butadién kaucsuk (alapú gumi) (butadiene rubber)
CBS	n-ciklohexil-2-benzotiazolszulfénamid (n-Cyclohexyl-2-benzothiazolesulfenamide)
dGTR	devulkanizált GTR (devulcanized ground tyre rubber)
DPDS	difenil-diszulfid (diphenyl-disulphide)
DSC	differenciális pásztázó kalorimetria (differential scanning calorimetry)
EPA	Európai Környezetvédelmi Ügynökség (European Environment Agency)
EPR	kiterjesztett gyártói felelősségi rendszer (extended producer responsibility)
FTIR	Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (Fourier-transform infrared spectroscopy)
GTR	gumiabroncs-őrlet (ground tyre rubber)
IIR	izobutilén-izoprén kaucsuk (alapú gumi) (isobutylene-isoprene rubber)
MBTS	2-merkaptobenzotiazol-diszulfid (2-Mercaptobenzothiazole-disulfide)
NR	természetes kaucsuk (alapú gumi) (natural rubber)
SBR	sztírol-butadién kaucsuk (alapú gumi) (styrene butadiene rubber)
SDT	nátrium-dodecil-benzolszulfonát (sodium dodecylbenzene sulfonate)
SEM	pásztázó elektronmikroszkópia (scanning electron microscopy)
UNCED	Egyesült Nemzetek Környezetvédelmi és Fejlesztési Konferenciája (United Nations Conference on Environment and Development)

1. BEVEZETÉS

Napjainkban a gumiabroncsok kínálata szinte minden igényt kielégít, rendkívül széles választékban elérhető. A környezettudatosság és az előírások, megszorítások terjedésével nélkülözhetetlen a gumiabroncsok esetében is a környezettudatosság és a fenntarthatóság kérdésének az előtérbe helyezése [1].

A gumiabroncs-őrlet jelenleg kulcsszerepet játszik a kereskedelmi forgalomban elérhető újrahasznosított gumitermékek piacán. Ahogy azt Mujal-Rosas és társai megfogalmazták, a gumiabroncs-őrlethez való könnyű hozzáférés miatti gazdasági szempontok, valamint a növekvő környezettudatosság eredményeként egyre nagyobb érdeklődés irányul a GTR módosítására és megfelelő funkcionalizálására, értéknövelt termékként való felhasználására [2]. Az 1. ábrán látható a hulladékpiramis, más néven hulladékhierarchia, a környezetvédelmi szempontból legkedvezőbb megoldásoktól a legkárosabbakig terjedő módon mutatja be a hulladékok kezelésének módjait, ahol a gumiabroncs-őrlet elsődlegesen az újrahasznosítás lépcsőfokán foglalja el a helyét.



1. ábra Hulladékpiramis [3]

Az Európai Unió is a bemutatott öt lépcsős hierarchikus felosztást alkalmazza, egyre szigorúbb előírásokat támasztva a hulladékokkal szemben, miközben azok energetikai hasznosítása mellett egyre nagyobb hangsúlyt fektet az újrahasznosításra és újrafelhasználásra [3].

A térhálós elasztomerekre jellemző, hogy molekulaláncaik között elsődleges keresztkötések találhatók, ami miatt nem vihetők ömledék állapotba, így újrahasznosításuk túlnyomórészt energetikai jellegű. Ez az újrahasznosítási forma egyedül azonban nem képes hatékonyan kezelni a gumiabroncsok életútjának végén keletkező hulladékmennyiséget, ezért többféle szekunder hulladékkezelési eljárás is elterjedt, amelyek során nem szükséges az eredetivel megegyező tulajdonságokkal

rendelkeznie a gumihulladékból előállított terméknek. A devulkanizált gumiabroncs-őrletből való préselés eljárása lehetővé teszi olyan gumilap létrehozását, amely az újrahasznosítás mellett az építőiparban történő felhasználása szempontjából is hasznos lehet [4-6]. A gumiabroncs-őrletből ragasztással előállított lapok játszótéri padlóburkolatként, fekvőrendőrként, futópálya burkolatként vagy autópályáknál zajvédő falként való felhasználása jelentősen hozzájárulna az évente több, mint 1,5 milliárd darab hulladékká vált gumiabroncs hulladék csökkentéséhez [7].

A dolgozatban egy gumiabroncs-őrletből hagyományos izocianát ragasztóval készült, illetve devulkanizált gumiabroncs-őrletből préselt gumilap formájában történő alkalmazását fogom vizsgálni mechanikai és felhasználási szempontból. A különböző dGTR-ből, illetve eljárással előállított gumilapokat morfológiai és mechanikai anyagvizsgálati módszerekkel jellemzem, amik alapján kiválasztva a legmegfelelőbb tulajdonságokkal rendelkező gumilapokat, azok egy valós termékként való felhasználásukat is értékelem.

A gumiabroncs az egyik legelterjedtebb hulladékforrás a világon, a gumiabroncsgyártó ipar az előállított természetes és szintetikus gumik mintegy 65 százalékát használja fel világszerte, amiből több, mint 1,5 milliárd gumiabroncsot darab válik hulladékká [7]. Az idő előrehaladtával a hulladék mennyiségének növekedésével egyre több gumiabroncs halmozódott fel, így ahogy azt Medina és társai is megfogalmazták 2018-ban, a gumiabroncsok feldolgozhatóságának a kérdése nyilvános, aggasztó problémát jelent a társadalom számára [8]. Ennek a problémának megoldásának céljából egyre több kutatás és innováció irányul az alternatív megoldásokra.

A TDK kutatásom témaválasztásával egy olyan, az egész világot érintő problémának a kutatásával foglalkozom, ami a fenntarthatóság és a környezetvédelem szempontjából égetően jelentős lett az elmúlt években. A gumiabroncs-őrlet újrahasznosításának alkalmazása egyre nagyobb érdeklődést von maga után a mérnöki gyakorlatban, hiszem, hogy kutatásommal hozzájárulok ehhez.

2. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS

A gumi újrahasznosításának a kérdése kiemelt jelentőségű témává vált a környezetvédelem és a fenntarthatóság szempontjából a modern társadalomban, éppen ezért számos kutatási munka és jogszabály tárgyát képezi [1]. Az alábbiakban a gumiabroncs újrahasznosításával kapcsolatos szakirodalmat szeretném bemutatni, részletezve a gumiabroncs újrahasznosítására vonatkozó jogszabályokat és elméleteket, kitérve a devulkanizáció és a revulkanizáció folyamatára, a gumiabroncs felépítésére és a gumiabroncs-őrletből préselt gumilap formájában történő alkalmazására.

2.1 A gumiabroncs jellemzői és újrahasznosításuk

A gumiabroncs ritkán térhálós szerkezetű gumikeverékekből álló összetett szerkezetű polimer kompozit. Ebben a fejezetben az elasztomereket és a gumiabroncs tulajdonságait fogom bemutatni, részletezve a gumiőrlemény fogalmát is.

2.1.1 Elasztomerek

Az elasztomerek olyan polimerek, amelyek szobahőmérsékleten akár több, mint 100%-os reverzibilis alakváltozásra képesek. Ez a nagyrugalmas viselkedés amorf és ritkán térhálós szerkezetükből ered. A terhelés alatt a láncmolekulák a konformáció révén kiegyenesednek, miközben a kötések távolsága alig változik, majd a terhelés megszűnésével visszanyerik eredeti alakjukat. Ennek a nagymértékű rugalmasságnak a kiváltása csekély erőbefektetéssel történik, ami azt jelenti, hogy az elasztomerek nagyrugalmas modulusa rendkívül alacsony, jelentősen elmarad a hagyományos szerkezeti anyagokéhoz képest [9].

A térhálós szerkezet létrejöhet fizikai vagy kémiai kötések révén is. Az elasztomerek csoportjába tartoznak a gumik, amelyek olyan gyengén térhálós szerkezetű, a felhasználás hőmérsékletén nagyrugalmas állapotban lévő polimerek, amelyek viszonylag kis terhelések hatására is nagy, több száz százalékos reverzibilis deformációra képesek, azaz a terhelés megszűnte után visszanyerik eredeti alakjukat [10, 11].

A gumik alappolimerjei, a nagyrugalmas viselkedés hordozói a kaucsukok. A természetes kaucsukon (NR) túl számos szintetikus kaucsukfajta létezik, amelyek csak megközelítőleg érik el az NR mechanikai tulajdonságait, de egy-egy specifikus

jellemzőben, például a gázzáróképeség vagy olajállóság terén kiemelkednek. Azonban, a kaucsukok gyenge mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek a lineáris szerkezetük miatt. Ezért, hogy a gumiknak megfelelő tulajdonságokat kapjunk, van szükség a vulkanizációra, a térhálós szerkezet kialakítására, amely legtöbb esetben kén és/vagy kéndonorok vagy valamilyen peroxid segítségével érhető el. A gumiiparban az alkotók mennyiségét 100 tömegegység kaucsukra vonatkoztatva szokás megadni, amit phr-rel jelölünk. Kénes vulkanizálórendszerekből háromfélét különböztethetünk meg: hagyományos, félhatásos és hatásos. Ezeket a hozzáadott kén és gyorsítók aránya alapján osztályozhatjuk, ahol a hagyományos rendszerhez 2,5-3,5 phr ként és 0,5-1,5 phr gyorsítót, a félhatásoshoz 1,0-1,8 phr ként és 1,0-2,5 phr gyorsítót, a hatásoshoz pedig 0,3-1,0 phr ként és 2,0-5,0 phr gyorsítót használnak [12].

A kaucsukkeverékben töltőanyagok azokat az izodimenziós, szilárd részecskékből álló anyagokat nevezzük, amelyek a kaucsukkeverékben nem oldódnak, abban külön szilárd fázist alkotnak. A gumiiparban töltőanyagként legnagyobb mennyiségben kormokat használnak. Megkülönböztethetünk az úgynevezett fehér töltőanyagok közül az aktivitás tekintetében aktív, inaktív vagy félaktív szilikátokat. A töltőanyagok aktivitása azt méri, hogy milyen mértékben erősítik a kaucsukkeverék mechanikai tulajdonságait, vagyis mennyire van pozitív hatásuk. Aktív töltőanyagoknak nevezzük azokat, amelyek jelentős erősítőhatással rendelkeznek, míg inaktív töltőanyagok azok, amelyek nem vagy csekély, akár negatív mértékben befolyásolják a mechanikai tulajdonságokat, és gyakran azért alkalmazzák őket, hogy csökkentsék a keverékek előállítási költségeit. A gumikeverékekben alkalmazott töltő- és erősítőanyagok szerkezetét két szintre lehet bontani. Megkülönböztethetünk primer és szekunder szerkezetet. Primer szerkezet alatt az egyedi töltőanyag szemcsék geometriai méretét értjük, amit jellemezhetünk az átlagos szemcsenagysággal és fajlagos felülettel [10-13].

A töltőanyagokon kívül a kaucsukkeverékben gyakran találhatóak lágyítók (15-25 phr) is, amiknek a célja a kaucsukkeverék képlékenységének és feldolgozhatóságának a javítása. A feldolgozást segítő adalékok (<5 phr) elsősorban a töltőanyagok hatékonyabb bekeverését szolgálják, csökkentve ezzel a keverés idő- és energiaszükségletét. Hatásukat úgy fejtik ki, hogy a kaucsuk polimer láncmolekulái közé kisebb molekulák beékelődnek, és így mintegy csúsztatószerként alkotnak a láncmolekulák között, segítve azok egymáshoz képesti elmozdulását az anyag keverése során. Az extendálószerként (25-100 phr) használt olajok ára jellemzően alacsonyabb, mint a kaucsuk polimereké, ezért azokat elsősorban a kaucsukkeverékek árának csökkentése érdekében alkalmazzák. Gyakran alkalmazzák még a kaucsukok

és kész vulkanizátumok öregedési folyamatait lassító öregedésgátlókat, illetve ezen felül speciális keverékkészítés céljából égésgátlókat, habosító anyagokat, tapadásgátló anyagokat és formaleválasztókat is [12, 13].

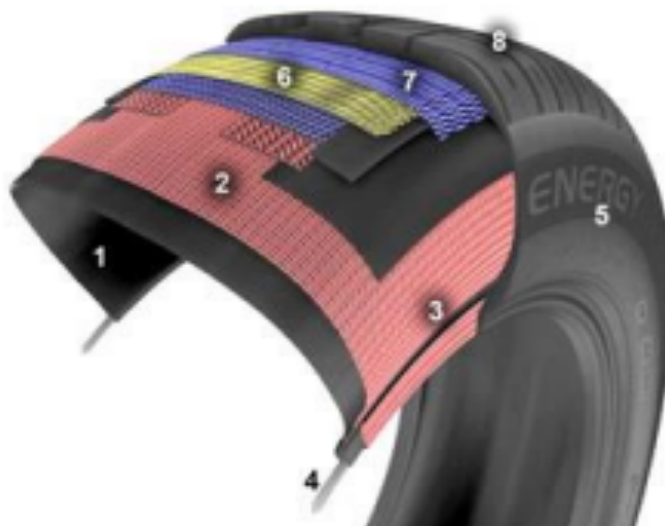
2.1.2 Gumiőrlemény

Gumiőrletnek nevezzük a gumi aprítása során előállított szemcse jellegű terméket. Az őrlemény előállítása során kizárólag a gumit tartalmazó hulladékot lehet felhasználni, eltávolítva belőle a textilt és az acélszalakat. A gumiőrlet előállítására különböző eljárások léteznek. A környezeti hőmérsékleten való őrlés a legegyszerűbb és legolcsóbb eljárás. Hátránya a nagy energiaigény és a viszonylag magas karbantartási költség. A folyamat többlépcsős, a lépcsők száma a kívánt szemcsenagyság elérése érdekében növelhető, illetve csökkenthető. A folyékony nitrogén segítségével történő kriogén őrlést a gumi üvegesedési átmeneti hőmérséklete alatt végzik. Az őrlési hőmérséklet akár -80 °C is lehet. Ilyen alacsony hőmérsékleten a gumi ridegen viselkedik, ami az őrlési folyamat kisebb energiabefektetési igényét jelenti, viszont a folyékony nitrogénszükséglet jelentős plusz költséget von maga után [14].

A gumiőrlet felhasználása sokrétű, jelenleg jelentős részét regenerátok gyártásánál használják. E közvetlen felhasználás mellett számos más alkalmazási területe is van. A gumiőrlet bekeverhető a kaucsukkeverékbe töltőanyagként, használják bitumenbe keverve is aszfaltútépítésnél növelve az útburkolat élettartamát [15]. Az őrlet másik jelentős felhasználási módja a sportpályák borítása poliuretán kötőanyag alkalmazásával. Az építőiparban elsősorban hang- és hőszigetelés céljára használják, továbbá játszótéri padlóburkolatként is elterjedtek. A gumiőrleményből készíthetők padlórácsok mellett kutyák számára rágcsáló játékok, cipőtalpak és kerékpárülések is [16, 17].

2.1.3 Gumiabroncs felépítése

Chen és társai tanulmányukban bemutatták, hogy mivel a gumiabroncsok összetett termékek, különféle összetevőik szétválasztásáról és újrahasznosításáról külön kell gondoskodni [18]. Ennek érdekében először is érdemes megismerkedni a gumiabroncs részeivel (2. ábra), szerkezetének felépítésével.



2. ábra Gumiabroncs felépítése, 1: légtömítő gumi réteg, 2: karkasz, 3: perem, 4: peremhuzal karika, 5: oldalfal, 6, 7: merevítő övek, 8: futófelület [19]

A gumiabroncs belső oldalán található egy légtömítő gumi réteg (1), amely hermetikusan zárja le a gumiabroncs belső részét a külvilágtól és a belső nyomást fenntartja. A szövet betét, amit más néven karkasznak (2) nevezünk, a megfelelő szilárdságot biztosítja a nyomással szemben. A perem (3) feladata, hogy a gumiabroncs és a keréktárcsa közötti kapcsolatot, illetve a szivárgásmentes tömitést biztosítsa. A peremen keresztül történik a nyomatékátadás a keréktárcsáról a gumiabroncsra, illetve a reakció nyomatékok is ezen a felületen hatnak vissza. A perem szoros rögzítését a peremhuzal karika (4) biztosítja. Az oldalfal (5) felelős a gumiabroncs merevségéért, rugalmasságáért. A merevítő övek (6,7) a futófelület szilárdságát biztosítják, egyrészt merevítenek keresztirányban, hogy a gumiabroncs megfelelő felületen tapadjon az úttestre kanyarban is, másrészt viszont radiális irányban rugalmasak, hogy az útegyenetlenségekből eredő rezgéseket deformációjukkal elnyeljék. A futófelület (8) gondoskodik a megfelelő erőátvitelről a kerék és az út között. A közúti járművek futófelületén a rendeltetési céltól függően különböző mintázatok, különböző irányú hornyok találhatóak, amelyek feladata a víz, hó és sár elvezetése a tapadási felületből a megfelelő tapadás biztosítása érdekében. A mintázat azonban csökkenti a gumiabroncs merevségét, hiszen az oldalfal mellett a mintázat is képes deformálódni [19].

Az gumiabroncsok szerkezetük szerint három fő csoportra oszthatóak. Az első csoportba a pneumatikus abroncsok tartoznak, alakjukat sűrített levegő biztosítja (a továbbiakban gumiabroncs alatt az ebbe a csoportba tartozó abroncsokat értem). A második csoportba a részben pneumatikus, üreges, nem nyomás alatt lévő abroncsok

tartoznak. Ezek könnyűek, nem lyukadnak ki és kiválóan csillapítják az ütések. Gyakran használják őket fűnyírónál és bevásárlókocsiknál is egyaránt. A harmadik csoportba a tömör gumiabroncsok tartoznak, amelyek a nehézipar egyik legfontosabb mérnöki alkotóelemei. Felhasználásukat tekintve leginkább targoncáknál használják őket [20, 21].

A gumiabroncsok szerkezete és összetétele különbözik attól függően, hogy személy- vagy tehergépjárműveken használják. Emellett a kétféle abroncsban a kaucsukok típusa sem egyezik, hiszen más igénybevételekre vannak tervezve. A személy- és tehergépkocsiabroncsok tipikus tömegszázalékos összetételét az 1. táblázat ismerteti [7].

Anyag	Személygépkocsi gumiabroncs [m%]	Tehergépkocsi gumiabroncs [m%]
Gumitartalom	47,0	45,0
Széntartalom	22,5	21,0
Fém tartalom	14,0	24,5
Vulkanizálószer	2,5	3,0
Szövet	5,5	0,0
Adalékanyagok	8,5	6,5

1. táblázat Személy- és tehergépkocsiabroncs
tömegszázalékos összetétele [7]

Látható, hogy a tehergépjárművek gumiabroncsai nem tartalmaznak erősítőszövetet, ami azt jelenti, hogy azok újrahasznosítása könnyebb, illetve, hogy belőle tisztább őrlemény állítható elő. Ennek oka, hogy az acél erősítés 99%-a eltávolítható mágnesek segítségével [7].

2.2 A gumiabroncsok újrahasznosításának lehetőségei

Ebben a fejezetben a gumiabroncsok újrahasznosítását fogom bemutatni, kitérve a hulladék fogalmára és a gumiabroncsok újrahasznosítására vonatkozó irányelvekre is, bevezetve a devulkanizációs eljárásokat.

2.2.1 A hulladék fogalma

Számos tanulmányt végeztek a hulladék fogalmának a meghatározásáról, kutatva annak összetevőit, hatásait a környezetre. A hulladék első európai szintű fogalmi megjelenése az 1975-ös Hulladékgazdálkodási Keretirányelvben nyúlik vissza, mindazonáltal a mai napig rengeteg kérdés merül fel azzal kapcsolatban, hogy valójában mennyit tudunk arról, hogy mit kell és mi alapján hulladéknak minősíteni. A modernkori hulladékgazdálkodás egyik fontos kérdése, hogy mi is pontosan a hulladék? A 2012. CLXXXV. törvény (Htv.) meghatározása alapján a hulladék „bármely anyag vagy tárgy, amelytől birtokosa megválnak, megválni szándékozik vagy megválni köteles” [22].

A hulladék sokféle formában keletkezik, és számos jellemzője alapján osztályozható. Az 2. táblázatban a hulladékoknak egy csoportosítása látható, amiben a hulladék gumiabroncsok a kommunális, települési szilárd hulladékok csoportjába tartoznak [23].

		Halmazállapot szerint			
		<i>Szilárd</i>	<i>Folyékony</i>	<i>Iszapszerű</i>	<i>Gáznemű</i>
Eredet szerint	<i>Települési</i>	Háztartási és utcai szemét	Kommunális szennyvíz	Kommunális szennyvíz-iszap, szippantott iszap	Lakóház fűtésének füstje
	<i>Termelési</i>	Ipari melléktermékek és hulladékok, almos trágya	Ipari szennyvizek, olajok, hígtrágya	Ipari szennyvíziszapok	Ipari füstök és gázok
	<i>Veszélyes</i>	Különböző ipari törmelékek, porok	Savak, lúgok, oldatok, festékek	Galvániszapok	Vegyipari, petrokémiai gázok és füstök

2. táblázat Hulladékok csoportosítása [23]

A települési szilárd hulladékok csoportjában a háztartási hulladék a mindennapi élet során a lakásokban és lakóházak közös használatú helyiségeiben keletkező hulladék, míg közterületi hulladék közforgalmú és zöldterületeken jön létre. Háztartási hulladékhoz hasonló jellegű és összetételű hulladék gazdasági vállalkozásokban keletkezhet, amelyet külön jogszabály határoz meg, viszont veszélyesnek nem minősül [23].

A mi esetünkben a legfontosabb a hulladékkal kapcsolatban az az, hogy az egyik ember számára hulladéknak tekintett anyag egy másik számára erőforrás lehet. Fontos megértenünk, hogy pontosan mi minősül hulladéknak. Az uniós irányelv és a helyi jogszabályok is meghatározhatják a hulladék fogalmát és kezelését, de az értelmezési kérdések esetében gyakran szükség van jogi szakértőkre és bírósági döntésekre a végső meghatározás érdekében.

2.2.2 Gumiabroncs újrahasznosítására vonatkozó irányelvek

Bár a fenntarthatóság előtérbe helyezése felé vezető út már 1972-ben a Stockholmban megszervezett Egyesült Nemzetek Környezetvédelmi és Fejlesztési Konferenciáján (UNCED) megkezdődött, a gumiabroncs újrahasznosításával kapcsolatos szabályozásokra csak később került sor. Az Európai Unió (EU) a mai napig jogszabályok kidolgozásával próbálja meg elősegíteni a kívánt uniós célkitűzéseinek elérését. Az 1999/31/EK irányelv megteremtette a hulladéknak minősített gumiabroncsok kezelésének alapjait, így az EU-n belül jelenleg három opció létezik az gumiabroncsok kezelésére [22, 24]:

- Kiterjesztett gyártói felelősségi rendszer (EPR)
A kiterjesztett gyártói felelősségi rendszer (EPR) azt jelenti, hogy a gyártó teljes vagy részleges felelősséget vállal az életciklus végén lévő termékért, így az eredeti gyártónak garatálnia kell, hogy a termékeiből származó hulladékot környezetbarát módon ártalmatlanítja, a hulladékkezelés költségeit a helyi hulladékkezelő ügynökségekről a gyártókra hárítva [25].
- Szabadpiaci rendszer
A szabadpiaci rendszerben egy termék hasznosítási láncában részt vevő valamennyi tag e rendszer feltételei szerint köt szerződést, és a jogszabályoknak megfelelően jár el. Az ilyen típusú gumiabroncs-gazdálkodást alkalmazó országok: Ausztria, Svájc, Németország és az Egyesült Királyság. Különösen az Egyesült Királyságban működik az úgynevezett "irányított szabadpiac", amely az ország hatóságainak való jelentéstételt írja elő.

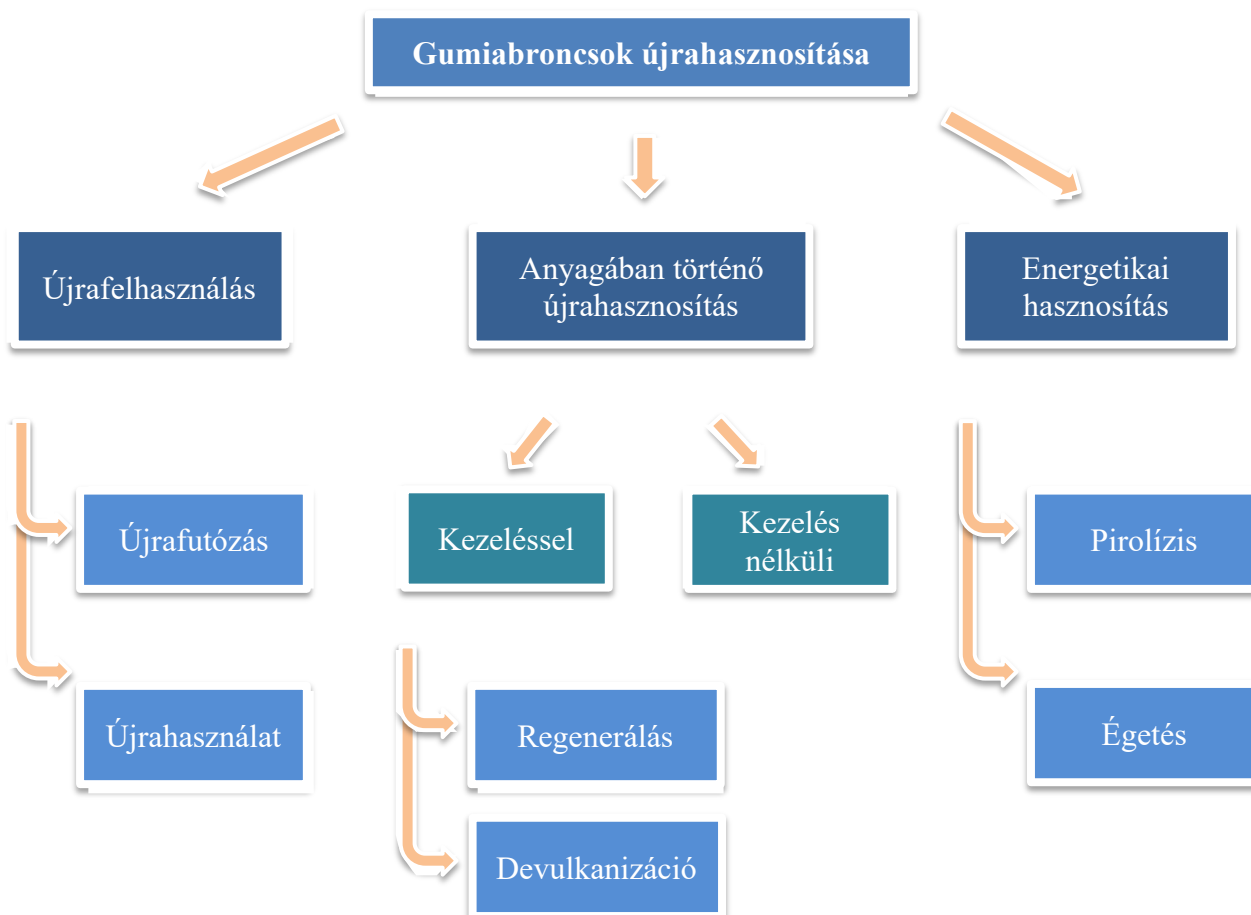
- Adórendszer

A harmadik modell az adórendszer, ahol ezen a típuson belül az egyes országok nemzeti hatóságai felelősek a kidobott gumiabroncsok kezeléséért. Ebben a modellben az adót a gumiabroncsgyártókra vetik ki, amelyet közvetve a fogyasztó fizet meg. Horvátország és Dánia ilyen irányítási rendszert alkalmaz.

2.2.3 Gumiabroncs újrahasznosítása

Az elmúlt években a gumiabroncsok újrahasznosítására mutató növekvő igény arra ösztönözte az ipart, hogy többféle újrahasznosítási módot fejlesszenek ki az abroncsok számára. Visszanyerhető a befektetett energia és anyag (pirolízis vagy hőbontás), befektetett energia (égetés cementgyárakban) vagy a befektetett anyag egy része. A gumiabroncsok újrahasznosításának egy lehetséges csoportosítását a 3. ábra mutatja [26].

Az Európai Gumiabroncs- és Gumigyártók Szövetsége (ETRM) 2019-ben 32 országban nyomon követte a gumiabroncsok hulladékéletútját, és arra az eredményre jutott, hogy a hulladék gumiabroncsok 40%-a energetikai célokra lett felhasználva, míg 54%-uk anyagában történő újrahasznosításra került. 1,36 millió tonnát (29,6% gumiabroncs-őrletként, 476 tonna (10,4%) cementbe való beépítésre hasznosítottak, míg 1,15 millió tonna üzemanyag felhasználásra került [27].



3. ábra Gumiabroncs újrahasznosításának csoportosítása [26]

A gumiabroncsok újrafutózásánál és újrahasználatánál a probléma nem tekinthető teljesen megoldottnak, mivel nem képesek hatékonyan kezelni a gumiabroncsok életútjának végén keletkező hulladékmennyiséget, lényegében csak késleltetik azt [26].

A gumiabroncs magas fűtőértékét (28-40 MJ/kg) kihasználva égetés során is csak a befektetett energia csekély része nyerhető vissza, ami mellett a folyamathoz szükséges berendezések nagyon költségesek. A hőbontás, más néven pirolízis, egy olyan eljárás, amely szerves hulladék kémiai lebontására szolgál. Ebben a folyamatban egy erre a célra tervezett reaktorban, hevítéssel és oxigénmentes vagy oxigénszegény környezet mellett, a szerves hulladékot különböző alkotóelemeire bontják szét. A végtermék gáz, folyadék és szilárd fázist is tartalmaz. A gázfázis főleg paraffin (alkánok) és olefin (alkének) vegyületek keverékéből áll, amelyek energetikailag hasznosíthatók, és akár a pirolízis folyamat fenntartására is felhasználhatók. A folyadék fázis elsősorban benzolt, toluolt és xilolt tartalmaz, amelyeket a vegyipar tud hasznosítani, de akár üzemanyagként is lehet alkalmazni. A visszamaradó szilárd fázisból különböző fizikai és kémiai módszerekkel aktív szén állítható elő [28, 29].

Mint azt már említettem a 2.1.2-es fejezetben, a gumibroncs-őrlet sokrétűen felhasználható. Fontos megjegyezni azonban azt, mint az Forrest tanulmányában is megjelent [30], hogy a GTR-ek közvetlen, kezelés nélküli felhasználása módszerének a fő problémája az az, hogy a térhálós szerkezet megmarad, gátolt az alakíthatóság és a gumiszemcsék felületi molekulái igen csekély reakcióképességgel bírnak, továbbá nem tud lépést tartani a folyamatosan növekvő hulladékmennyiséggel, nem tudja befogadni azt [30-32].

A GTR szemcsék és a befoglaló mátrix közötti hatékony kapcsolat kialakítása érdekében fontos a fázisok kompatibilizálása. Ezáltal lehetőség nyílik a jobb fizikai és mechanikai tulajdonságok elérésére. A kompatibilizáció segítségével a fázisok közötti kölcsönhatást javíthatjuk fizikai vagy kémiai folyamatok alkalmazásával, például a felületi feszültség csökkentésével vagy az adhézió fokozásával [33-35].

Kémiai kompatibilizációs módszerek során a terhelés átadását segítő átmeneti fázisok képződhetnek, a GTR térhálós szerkezetét többnyire érintetlenül hagyják. Az egyik leggyakrabban alkalmazott megoldás az etilén-akrilsav kopolimer és a maleinsavval kezelt polimerek használata, amiket a kompaundálás során adják hozzá a keverékhez. A maleinsav képes kovalens kötések kialakítani a GTR molekuláival [33, 34].

Fizikai kompatibilizációs eljárások során elsősorban az oxidáció révén a GTR felületét módosítják. Ezt elérhetik reaktív gázok, például oxigén és klór keverékével, kénsavas vagy salétromsavas kezeléssel, valamint nagyenergiájú sugárzással. Az utóbbi módszernél az ionizáló sugárzás hatása nem csak a GTR felületén, hanem a szemcsék belsejében is érvényesül [35].

A kompatibilizációs módszerek mellett a gumibroncs anyagában történő újrahasznosításával foglalkozik a devulkanizáció és a regenerálás is, amelyek elsődleges célja a gumik kémiai szerkezetének módosítása, a térhálós szerkezet felbontása és a reakcióképesség visszanyerése.

Regenerálásnál a térhálókötések mellett a polimer molekulaláncban lévő elsődleges kötések is felszakadnak az intenzív nyíró igénybevétel eredményeként, ami a degradáció miatt molekulatömeg csökkenéssel jár. A folyamat során a gumi visszanyeri feldolgozhatósági képességét és újra vulkanizálhatóvá válik, viszont a degradáció miatt a fizikai és mechanikai tulajdonságok nagymértékben csökkennek [36].

A regenerálással szemben a gumiabroncs újrahasznosítására sokan a devulkanizációban látják a valódi megoldást, amely során az elasztomer térhálóját kialakító kötések szelektíven felszakadnak, amíg ideális esetben a polimerláncok változatlanul megmaradnak. Ennek eredményeképp a vulkanizálás előtti kaucsukkeverékhez hasonló anyagot kapunk, amelyet újra vulkanizálva az eredeti gumitermékkel megegyező minőségű szekunder terméket tudunk létrehozni [37, 38].

2.3 Devulkanizáció, revulkanizáció és gumilapok

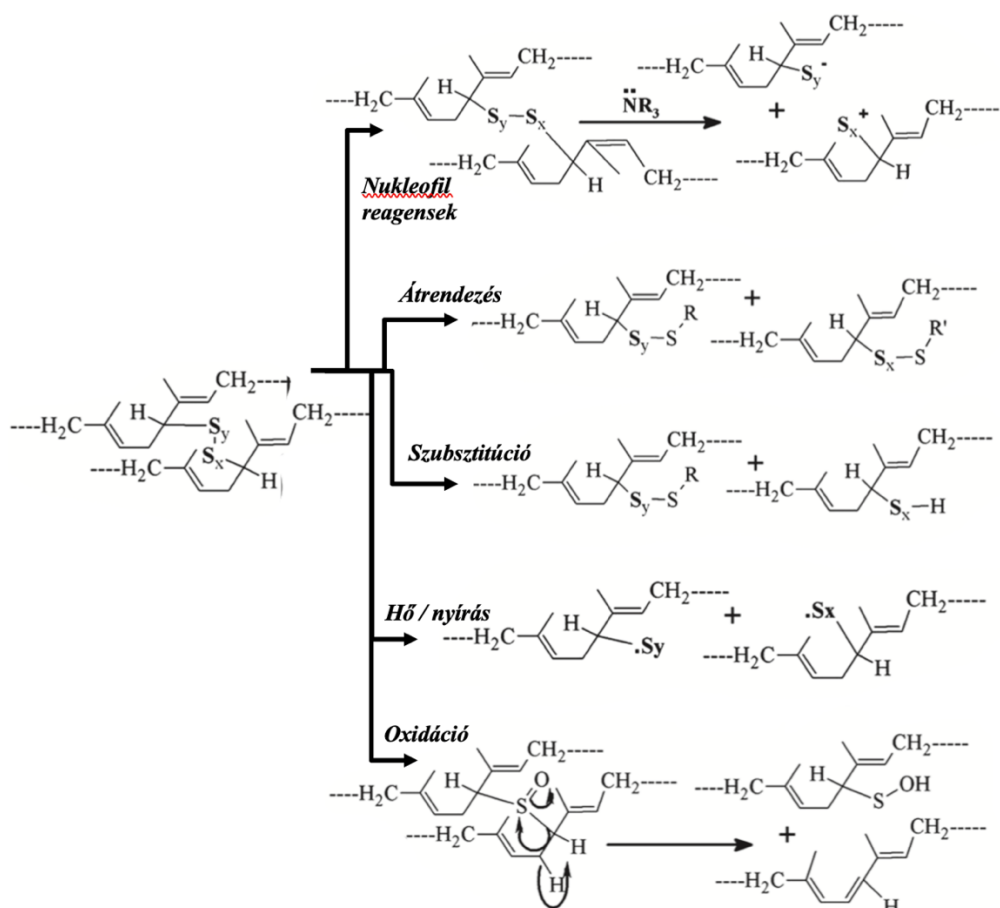
Ebben a fejezetben a devulkanizációs eljárások lehetséges módjait, részletesen ismertetve a termomechanikai devulkanizációt, a devulkanizált gumik újravulkanizálhatóságát és a gumilapok vizsgálatait fogom bemutatni.

2.3.1 Devulkanizációs eljárások ismertetése

Wisniewska és társai a hulladék gumiabronccsal foglalkozó kutatásukban a témával foglalkozó szabadalmakat vizsgálták és hasonlították össze a szakirodalomban leírtakkal. Eredményeik azt mutatták, hogy a szabadalmakban ígért mechanikai tulajdonságok (devulkanizációs eljárástól függően 16.6-19.0 MPa szakítószilárdság és 321-443% szakadási nyúlás) sokkal többet ígérnek, mint a szakirodalomban (medián érték: 10.3 MPa és 309%) lévők. Továbbá megfogalmazták, hogy megfelelően a körkörös gazdasági modellnek, a GTR-ek devulkanizációjának szerepe és a nagyértékű végfelhasználási piacokra szánt abroncsőrlet alapú anyagok előállításának a közeljövőben jelentősen fejlődni fog [39].

Az ASTM D6814 szabvány szerint a devulkanizálás a vulkanizált gumi keresztkötéseinek lebomlási folyamataként definiálható [40]. Devulkanizáció során a polimer lánc degradáció nélküli kötéseinek felszakítása a cél. Mivel a keresztkötések felbontását elsősorban a kötések közötti eltérő disszociációs energiája teszi lehetővé, a kénes vulkanizációval létrehozott keresztkötések lehet szelektíven felszakítani. A folyamat során a keresztkötések felszakadásával új molekulák, molekulaszakaszok jönnek létre, amik új kötések kialakítására alkalmasak. Ennek köszönhetően a dGTR és a befoglaló mátrix között jó adhézios kapcsolat alakítható ki [41].

A különböző devulkanizációs eljárások a keresztkötések felszakításának különböző elvei alapján valósulnak meg, ami lehet oxidáció, nukleofil reagensek, hő és nyírás, átrendezés és szubsztitúció révén, amit az 4. ábra mutat be [41].



4. ábra A devulkanizációs folyamatokban a keresztkötések felszakítására alkalmazott általános elvek [41]

A devulkanizáció történetében számos módszert javasoltak és a mai napig fejlesztenek, azonban az ipari alkalmazhatóság szintjén csak néhány módszer bizonyította hitelességét.

A mikrobiológiai devulkanizáció egy olyan devulkanizációs eljárás, amely során a kemolitotróf baktériumok gumi felületének közelében található kéntartalmat oxidálják. Ennek a folyamatnak köszönhetően a gumi térháló-sűrűsége csak körülbelül 5-10%-kal csökken, miközben a polimerláncok teljes egészében épek maradnak. A folyamat szelektivitása 100%-os, azonban az alacsony reakciósebesség és az alacsony konverzió miatt korlátozott mértékben használható az ipari alkalmazásokban. Bár a folyamat lehetővé teszi a gumianyag újrahasznosítását és a környezetvédelmi szempontból fontos hulladékmennyiség csökkentését, további fejlesztést igényel az ipari alkalmazásban. Jelenleg főként gumidaralék felületkezelésére alkalmazzák [42].

A kémiai, illetve a termokémiai devulkanizáció során megfelelő hőmérsékleten és nyomáson bontják le a kéntartalmú kovalens kötések speciális vegyszerek

felhasználása után, amit a gumimátrixban oszlatnak el. Ez a módszer a mikrobiológiai devulkanizációhoz hasonlóan is közel 100%-os szelektivitással rendelkezik, illetve akár 60% körüli konverziót is elérhetünk vele. Azonban a legtöbb esetben a vegyszereket a gumi szerves oldószerben történő duzzasztásával juttatják be a mátrixba, ami miatt ezt követően mind az oldószert, mind a vegyszer maradékát el kell távolítani a devulkanizátumból, mielőtt azt további feldolgozásra lehetne használni. Ez a lépés rendkívül költséges és bonyolult, ami jelentős mértékben megdrágítja a folyamatot [43].

Mikrohullámú devulkanizáció során a gumihulladék mikrohullámok hatására melegszik fel. Megfelelő mikrohullámú frekvencia megválasztásával ezen a magasabb energiaszinten a térhálókötéseket kialakító ként tartalmazó kovalens kötések bizonyos mértékig szelektíven bonthatók a polimerláncok véletlenszerű szakadásának a mellékhatásával. Ezzel az eljárással akár a gumi térhálósűrűségének 70-90%-os csökkenése is elérhető [44].

A termomechanikai devulkanizációs eljárás során magas hőmérsékleten nagy nyírásnak teszik ki a gumiőrletet. Az eljárás történhet extruderben vagy hagyományos gumifeldolgozó berendezéseken is, mint például belső keverőben vagy hengerszéken. A folyamatos extrúziós technológiai megoldások a leghatékonyabbak. A moduláris kialakítású ikercsigás extruder hengerének egyes moduljai, zónái és maguk a csigák is széles határok között a szükséges feladathoz konfigurálhatók. Molekuláris szinten a térhálókötések szelektív szétbontása a nyírás hatására történő szén-szén, kén-szén, illetve kén-kén kötések eltérő arányban való megnyúlásának köszönhető. Meysami és társai kutatásainak eredményei alapján akár 90%-os térhálósűrűség csökkenés is elérhető elhanyagolható lánctöredezés mellett [45].

2.3.2 Termomechanikai devulkanizáció

Tao és társai ikercsigás extruderrel 80-160 1/perces fordulatszám és 160-240 °C között devulkanizálták az abroncs gumiőrletet, amit Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópiával, DSC-vel és Soxhlet-extrakcióval minősítettek. Továbbá, újravulkanizálták a dGTR-t és vizsgálták a keverékek mechanikai tulajdonságait. Az FTIR vizsgálat kimutatta, hogy a kezeléseket követően 1448 1/cm-nél és az 1375 1/cm-nél lévő csúcsok intenzitása nem változott számottevően, miközben 1716 1/cm-nél új csúcs alakult ki, ami a devulkanizáció során végbemenő oxidatív degradációra vezethető vissza. Emellett a 462 1/cm hullámhosszon található S-S kötésekre jellemző csúcs eltolódását is észrevették, ami a térhálókötések felszakadásának jele. A

vizsgálataik alapján a 180 °C-on és 100 1/perces fordulatszámmal devulkanizált minta érte el a legjobb tulajdonságokat [46].

Fukumori és társai NR, SBR és butil kaucsuk (IIR) alapú személy- és tehergépjármű abroncsok gyártásközi hulladékát, továbbá kétféle GTR típusát devulkanizálták ikercsigás extruderrel. Az ikercsigás extruder hossz/átmerő aránya 42, a csigaátmérő 30 mm volt. A hengerhőmérsékletet 100-300 °C között, a csigát 100-900 1/perces fordulatszám között változtatták. Az oldható anyagtartalom mellett a Mooney viszkozitás alapján minősítették a devulkanizált mintákat [47]. A Mooney készülékekre az ISO 289-es szabvány vonatkozik, kaucsukok és keverékek látszólagos viszkozitása és a térhálósítórendszert tartalmazó keverékek beégési ideje határozható meg [48]. A megfelelő paraméterek kiválasztása után a mintákat 30 phr mennyiségben új NR alapú gumikeverékben keverték össze. Ebben az esetben a mechanikai tulajdonságok 15-20%-os csökkenést mutattak. Ezután egy tehergépjármű futófelületének gumikeverékébe 10 tömegszázalékú NR alapú devulkanizált gumiőrletet keverték, amin kivulkanizálást követően koptató vizsgálatokat hajtottak végre, amely során az abroncsok futófelületének barázdamélységét vizsgálták valós körülmények között. Az eredmények szerint nem volt megfigyelhető lényeges különbség a referencia és a devulkanizált gumiőrletet tartalmazó abroncsok között [47].

Saiwari és munkatársai belső keverőben devulkanizáltak töltetlen NR, SBR és butadién kaucsuk (BR) alapú keverékeket 50 1/perces fordulatszámmal 220 és 260 °C-on 5 percig, továbbá devulkanizációt segítő adalékként DPDS-t alkalmaztak 5 phr-ben. A mintákat Horikx analízissel minősítették [49]. A Horikx módszer során a gumi térhálósűrűsége és oldható anyag tartalma közötti összefüggések alapján lehet értékelni a devulkanizációt. Horikx két határgörbét hozott létre, a tökéletes devulkanizációhoz és a véletlenszerű polimerlánc felszakadásához tartozó görbéket. Ezeket a görbéket egy olyan koordináta-rendszerben ábrázolta, ahol az x-tengelyen a gumi térhálósűrűség csökkenése található, míg az y-tengelyen a gumi oldható anyag tartalma. A devulkanizátum értékelése során a hozzá tartozó pont elhelyezkedését a korábban felvázolt határgörbékhez viszonyítjuk. Ez a módszer lehetővé teszi számunkra annak meghatározását, hogy a folyamat során milyen mértékű devulkanizáció és polimer degradáció zajlott le [50]. Saiwari és munkatársainak 220 °C-on SBR esetén 65%-os, BR esetén 45%-os térhálósűrűség-csökkenést sikerült elérni, viszont ezt a hőmérsékletet fokozva, 260 °C-os kezelés esetén a molekulák rekombinálódása miatt még alacsonyabb térhálósűrűség-csökkenést figyeltek meg. Az

NR keverékek magas hőmérsékleten jelentős mértékű degradációt tapasztaltak, melynek eredményeként a térhálós szerkezet többsége felbomlott [49].

2.3.3 Devulkanizált gumi újravulkanizálhatósága

A vulkanizálás hatóanyagai alatt azokat az anyagokat értjük, amelyek ahhoz szükségesek, hogy a lineáris kaucsukból térhálós gumi jöhessen létre. E csoporton belül a vulkanizálószerkezetek azok az anyagok, amelyek elsősorban a térhálókötések létrejöttéért felelősek. Leggyakrabban kénes vagy peroxidos vulkanizálást alkalmaznak, előbbi esetben úgynevezett kénhidak biztosítják a térhálókötések kialakulását a kénatomok kaucsuk láncmolekulák közé beépülésével. Peroxidos vulkanizálás esetén a peroxid a kaucsuk láncmolekuláiról hidrogénatomokat szakít le, amelyek helyén egy nagy reakcióképességű szabad gyök alakul ki. Ezek a szabad gyökök egymással reakcióba lépve hozzák létre a térhálós szerkezetet [12].

A vulkanizálószerkezeteken kívül kénes vulkanizálás esetén alkalmaznak aktivátorokat, gyorsítókat, valamint késleltetőket, peroxidos vulkanizálás esetén pedig koágenseket. Az aktivátorok célja, hogy az azonos kénmennyiség mellett minél több keresztkötés jöhessen létre, így növelve az anyag adott kénmennyiséghez tartozó térhálósűrűségét. A gyorsítók és késleltetők a vulkanizációs folyamat sebességét szabályozzák, lehetővé téve a megfelelő térhálósűrűség időszükségletének csökkentését vagy növelését. Peroxidos vulkanizálás során a koágensek aktiválják a peroxidok bomlását, amelyek hatására vagy felgyorsul a vulkanizáció, vagy csak az adott térhálósítószer mennyiségével elérhető térhálósűrűséget növelik [12, 13].

Hirayama és társai különböző korom tartalmú, adott receptúrájú SBR alapú gumi termomechanikai devulkanizálását és újra vulkanizálhatóságát vizsgálták. A devulkanizálást követően a kezeletlen, referencia mintához képest az oldható anyagtartalom és a térhálósűrűség nem változott szignifikánsan, azonban 60-100 phr koromtartalom esetén is a kismértékű térhálósűrűség-csökkenés volt megfigyelhető. Ezt azzal magyarázták, hogy a kötések felszakadása mellett új kötések is létrejöttek. Az FTIR vizsgálattal arra az eredményre jutottak, hogy az újra vulkanizálhatóság csökkent, mert a monoszulfid (C-S) kötések helyett a poliszulfid kötések szakadtak fel (S-S), miközben a C=C kettős kötések száma is csökkent [51].

De Sousa és társai a GTR-ek mikrohullámos devulkanizáció utáni újra vulkanizálásnak a technikai alkalmazását vizsgálták. A méréseket TGA, DMA, ATR-FTIR és SEM eljárásokkal végezték. Az abroncs őrletek szemcseméretének az eloszlása devulkanizálás előtt 37 és 297 μm között mozgott, a devulkanizáció 3, 4, 5 és 5,5 perces

ideig hajtották végre. Az ATR-FTIR vizsgálat megmutatta, hogy a devulkanizáció során térháló kötések szakadása mellett új térhálókötések képződtek a mikrohullámnak köszönhetően, amik befolyásolták az újra vulkanizáció folyamatát. A TGA görbékből megállapították, hogy a devulkanizációnál kisebb volt a tömegvesztés, a revulkanizáció közben az NR fázisok jobban degradálódtak. Összességében az eredmények arra mutattak rá, hogy a GTR mikrohullámoknak való expozíciós ideje a devulkanizálási folyamat során a mechanikai tulajdonságokon túl jelentős hatással volt revulkanizált minta kémiai szerkezetére, összetételére, hőstabilitására és morfológiájára is [52].

Liu és társai mikrohullámú devulkanizációs eljárással mágneses gumikompozitokat állítottak elő, amiben bárium-ferrit port használtak töltőanyagként 0-50 tömegszázalékos tartományban. A mikrohullámú besugárzás aktiválta a GTR térháló szerkezetét. Továbbá, az eredmények azt is megmutatták, hogy a GTR túl hosszú ideig tartó mikrohullámú kezelése a gumiláncok súlyos degradációjához vezet, ami befolyásolja a gumi revulkanizációját [53].

Zedler és társai GTR és az ahhoz kevert 3 féle adalék (egy peroxid, egy lebontószer és tetrametil-tiurám-diszulfid) szobahőmérsékletű hengersizékes feldolgozásának devulkanizációs hatását vizsgálták. Az abroncs őrletet alkalmazták NBR alapú keverékekben is. A kezelt GTR mintákat újra vulkanizálták. Az eredmény arra mutatott rá, hogy az alkalmazott adalékok a minták fizikai és mechanikai tulajdonságaira jelentős hatással voltak, ami következésképpen befolyásolta az NBR/dGTR alapú keverékek tulajdonságait is. Az adalékok hatásosságának növekvő sorrendje: TMTD, peroxid és lebontószer volt [54].

2.3.4 Gumilapok vizsgálata

Hrdlicka és társai tanulmányukban a hagyományosan előállított gumik mechanikai tulajdonságait vetették össze a gumiőrletből szinterezés útján készült gumikkal. A szinterezés 0,5 MPa és 26 MPa közötti nyomáson és 80 °C és 240 °C közötti hőmérsékleten ment végbe. A megfelelő nyomás és hőmérséklet biztosítja a részecskék közötti tapadást, illetve az energiát a részecskék közötti keresztkapcsolatok, összeszövődött szerkezet létrehozásában. Kutatásukban arra jutottak, hogy az újrahasznosított gumianyagok nagy potenciállal rendelkeznek arra, hogy számos alkalmazásban helyettesítsék a friss gumianyagot [55].

Morin és társai különböző gumi-őrletek szinterezését végezték el, 10 MPa nyomáson 200-220°C között 1-3 órás időtartam mellett, valamint az így kapott

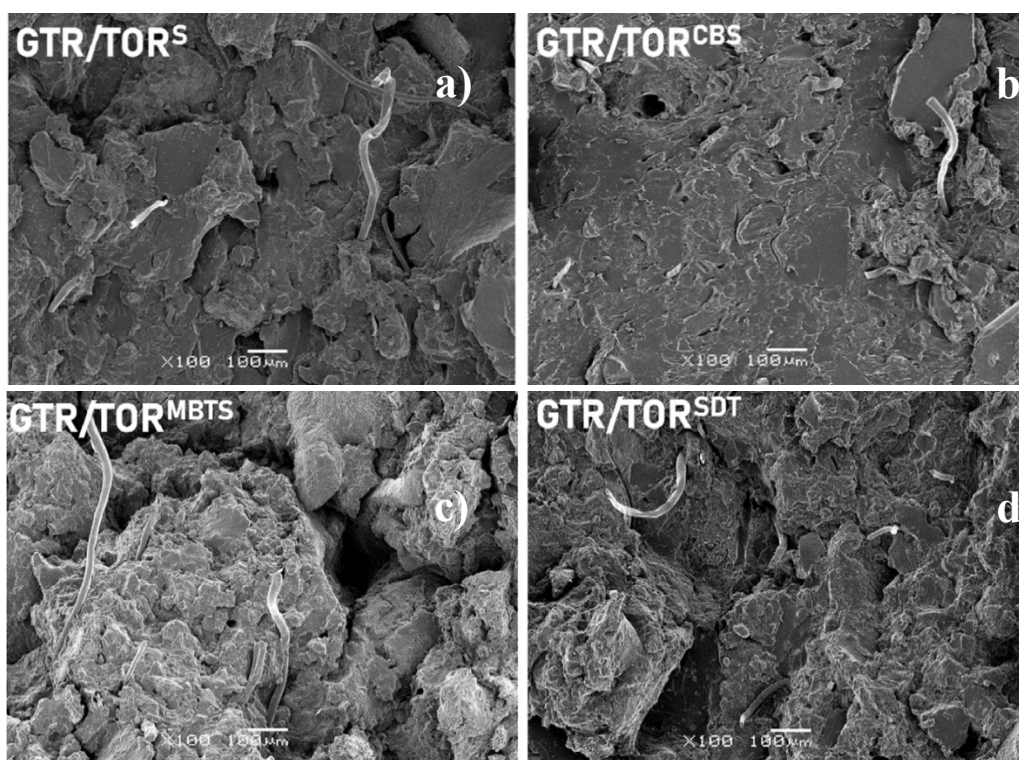
termékek mechanikai tulajdonságait vizsgálták. A kutatás konklúziója az lett, hogy a legjobb mechanikai tulajdonságok eléréséhez szükséges feltételek nagyon hasonlóak, de a gumitermékek végső tulajdonságait leginkább azok összetétele befolyásolja a gumihulladék újrahasznosítása során [56].

A hulladékgumik reaktív szinterezése történhet adalékanyagok nélkül, illetve vulkanizáló rendszerek vagy ragasztó kötőanyagok, például latex vagy gyakrabban poliuretánok alkalmazásával [57-59]. A GTR adalékanyagok vagy módosítók nélküli reaktív szinterezése azonban az olcsó és egyszerű formájú, meglehetősen alacsony minőségi követelményeket támaztó termékek gyártására korlátozódik.

Reincke és Grellmann által végzett kutatás átfogóan elemzi a töltött gumik deformációs és tönkremeneteli viselkedését. Kutatásukban arra mutatnak rá, hogy az alacsony repedésterjedési ellenállás fő oka a gyenge polimer-töltőanyag közötti adhézió. Azonosították a repedés kezdeti és terjedési szakaszok közötti különbségeket is, az olyan paraméterek, mint a töltőanyag mennyisége vagy típusa, nagyobb hatással vannak a repedésterjedési szakaszra, mint az iniciálási szakaszra. Ezeket a jelenségeket kvázi-statisztikus és ciklikus terhelési feltételek mellett is megfigyelték [60].

A mechanikai tulajdonságok javítását kisebb szemcseméretű abroncs-őrlet alkalmazásával is el lehet érni [61]. Egy másik megoldás a töltőanyagok alkalmazása, amelyek módosíthatják a gumiabroncs-őrlet alapú hulladékanyagok tulajdonságait. Stefani és munkatársai például a rizstermesztés melléktermékével, rizshéjjal módosított GTR alapú kompozitokat vizsgáltak. Az eredmények azt mutatták, hogy az előállított anyag szakítószilárdsága 0,6-3,0 MPa, szakadási nyúlási értéke 12-144% tartományba esik. A két legjelentősebb tényező, ami intenzíven részt vett a mechanikai tulajdonságok befolyásolásában, a rizshéjtartalom és a szemcseméret-eloszlás volt [62]. Marques és munkatársai rizshéj és újrahasznosított gumigranulátum felhasználásával előállított polimer alapú kompozit anyagok rezgésakusztikai viselkedését vizsgálták. A kutatás eredménye arra mutatott rá, hogy a megfigyelt anyagok olyan padlóburkolati rendszerekben találhatnak alkalmazást, amelyek szigetelik a rezgéseket, csökkentik a zajt és a nagy terhelést [63].

Zedler és társai a különböző kereskedelmi forgalomban kapható adalékanyagokkal (S, CBS, MBTS és SDT) módosított GTR mechanikai és morfológiai tulajdonságait vizsgálták. Az adalékanyagok 10 tömegszázalékban voltak bekeverve. A kapott eredményeket a 5. ábra mutatja.



5. ábra S, CBS, MBTS és SDT hatása a GTR-re 10 m%-ban

Míg a sima GTR szakító szilárdsága $3,1 \pm 0,1$ MPa és szakadási nyúlása $198 \pm 3\%$ volt, addig az adalékanyagokkal módosított GTR mechanikai tulajdonságai a 3. táblázatban látható eredményeket adták.

Adalékanyagok	Szakítószilárdság (MPa)	Szakadási nyúlás (%)
Kén	$5,5 \pm 0,3$	$167 \pm 8,0$
CBS	$3,5 \pm 0,3$	$128 \pm 14,0$
MBTS	$3,3 \pm 0,2$	$132 \pm 11,0$
SDT	$4,7 \pm 0,3$	$164 \pm 8,0$

3. táblázat Kén, CBS, MBTS és SDT hatása a GTR-re 10 m%-ban

Megállapították, hogy az adalékanyagok alkalmazása a GTR részleges lebomlását és/vagy a komponensek közötti kereszt kötést eredményezte, növelve a szakító szilárdság értékét [64].

3. FELHASZNÁLT ANYAGOK ÉS ALKALMAZOTT BERENDEZÉSEK, MÉRÉSI MÓDSZEREK

A munkám négy fő részre osztható. Az első részben az abroncs gumiőrlet minősítését végeztem el, annak szemcseméret-eloszlásának mérésével egy rázóberendezésre rögzített szitasorozat segítségével. Második részében az izocianáttal ragasztott préselt gumilapokat készítettem el. A munkám harmadik részeként a dGTR keverékeket készítettem el belső keverővel, majd azokat szintén belső keverővel 25 százalékban a GTR-rel összekeverve préselt gumilapokat készítettem. A gumilapok lemezvágó ollóval történő elvágása után a méréseket végeztem el a munkám negyedik fő részeként. A következőkben a munkám során felhasznált anyagokat, alkalmazott berendezéseket és mérési módszereket fogom részletezni.

3.1 Felhasznált anyagok

Ebben a fejezetben a kutatásom során felhasznált anyagokat fogom bemutatni.

3.1.1 Gumiabroncs-őrlet

A tehergépkocsik gumiabroncsának futófelületéből, a Green Tyre Zrt. által (Marcali, Magyarország) gyártott gumiabroncs-őrletet használtam a munkám során. A gumiőrletek termékadatlapja szerinti névleges szemcsenagysága 1-3 mm, 0,5-2,5 mm és 0-1 mm. A 1272/2008/EK rendelet alapján a keverék nem minősül veszélyesnek.

3.1.2 Izocianát ragasztó

A kezeletlen GTR-ből préselt gumilapok szemcséi közötti kötést a BordodChem Zrt. (Kazincbarcika, Magyarország) által gyártott ONGRONAT FB 5450 típusú izocianát vízzel történő reakciója biztosította. Az ONGRONAT FB 5450 az MDI izomer elegy és a polimer MDI oxipirilén polimerrel képezett reakcióterméke.

3.1.3 Devulkanizátum

A dGTR keveréket az adalékanyagok mellett a Tyromer Inc. (Waterloo, Kanada) által gyártott, az iparban már több, mint 5 éve alkalmazott TDP-B devulkanizátum felhasználásával belső keverőben állítottam elő. A TDP-B egy olyan 100%-ban újrahasznosított gumikeverék, amely teherautó gumiabroncsának futófelületéből

készült. A devulkanizátum a cég terméklapja alapján 10 MPa szakítószilárdsággal, akár 250%-os szakadási nyúlással, 45 Mooney viszkozitással és 1,13 kg/m³ sűrűséggel rendelkezik.

3.1.4 Adalékanyagok

A dGTR keveréket Tyromer devulkanizátum és az adalékanyagok belső keverővel történő keverésével állítottam elő az 4.2.1-es fejezetben szemléltetett receptúra alapján. Adalékanyagként a 6. ábrán is látható cink-oxidot, gyorsítót, sztearinsavat és kén használtam, és ebben a sorrendben adagoltam be a kimért mennyiségeket a belső keverőbe.



- Gyorsító (CBS): Felgyorsítja a vulkanizáció folyamatát, növelve a gumi rugalmasságát és kopásállóságát.
- Kén (S): Segíti a keresztkötéseket létrehozását a gumi szerkezetében, növelve annak szilárdságát és rugalmasságát.
- Cink-oxid (ZnO): Vulkanizációs aktivátor, segítve a gyorsító és kén kölcsönhatását.
- Sztearinsav: Javítja az adalékok diszperzióját és a vulkanizációs folyamatot a gumi mátrixban.

6. ábra Adalékanyagok

3.2 Alkalmazott berendezések, mérési módszerek

Ebben a fejezetben TDK munkám elkészítéséhez szükséges, a préselt lapok gyártásához és a mérésekhez felhasznált berendezéseket fogom bemutatni.

3.2.2 Szitarázó

A különböző gumiabroncs-őrletek szemcseméret-eloszlásának meghatározásához a CISA Cedacera Industrial (Barcelona, Spanyolország) által gyártott BA 200N típusú szitarázó berendezést használtam. A sziták egymás tetején helyezkednek el, szövetsűrűségük felülről lefelé növekszik. A szitasorozat lyukmérete szabványban rögzített. A vizsgálatra szánt mintát a legfelső szitára helyezük, és az előírásoknak

megfelelő időtartamig végzett szitálás után megmérjük az egyes szitákon visszamaradó minta tömegét. Ezt a tömeget a minta össztömegével való elosztásával kiszámíthatjuk a minta méreteloszlásának gyakoriságát a különböző mérettartományokban.

A szitasorozatban a maximálisan megengedett 8 darab szitát használtam, aminek a lyukméretei a következő méretekből tevődött össze, tudván a gyártó által megadott gumiabroncs-őrlet szemcseméret tartományokat: 4,000 mm, 3,150 mm, 2,000 mm, 1,000 mm, 0,710 mm, 0,500 mm, 0,250 mm és 0,075 mm. A berendezést 2 x 5 percig, 2 mm-es amplitúdóval használtam. Az idő 80 százalékában a berendezés rezgett, a maradék időben nem. Szemcseméretenként 2 darab mérést végeztem. A szitákon visszamaradó minta tömegét a minta össztömegével való elosztásával kiszámíthatjuk a minta méreteloszlásának gyakoriságát a különböző mérettartományokban.

3.2.2 Belső keverő

A Brabender GmbH & Co. KG (Duisburg, Németország) gyártmányú keverőberendezést a minél homogénebb termék eredményének a céljából az adalékanyagok devulkanizátumhoz való hozzáadása és az így létrejött dGTR 25%-ban történő különböző szemcseeloszlású GTR-hez való egyenletes elkeveréséhez használtam. A belső keverő maximális űrtartalma 370 cm³. A devulkanizátum és adalékanyagok bekeveréséhez 260 grammot, a dGTR-GTR 240 grammot kevertem be egy keverés során. Bár a belső keverővel elérhető maximális hőmérséklet 400 °C és maximális nyomaték 400 Nm, a korai vulkanizáció elkerülése végett 90 °C-ig használtam a keverőt.

3.2.3 Hidraulikus prés

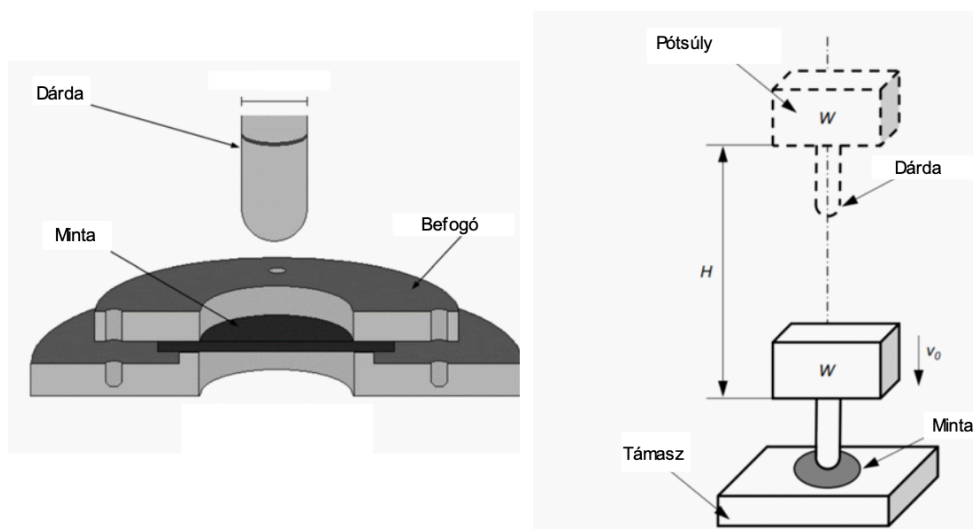
A 7. ábrán látható Dr. Collin GmbH (München, Németország) által gyártott Teach-Line Platen Press 200E típusú hidraulikus présgéppel 160 x 160 x 10 mm-es gumilapokat préseltem. A gépben a maximális hőmérséklet 300 °C, az egy dugattyúra vonatkoztatott megengedett maximális nyomás 150 bar. A hűtést szelepvezérléssel működtetett hideg vizes keringési rendszer segíti.



7. ábra PressPlate200E

3.2.4 Ejtődárdás ütőmű

A préselt gumilapok penetrációval történő energiaelnyelésének a mérését a Ceast Fractovis 9350 ejtődárdás ütőművel végeztem (Instron/Ceast (Torino, Olaszország)). Ez a leggyakoribb módszer a pontszerű igénybevétellel szembeni ellenállás vizsgálatára [65]. A berendezésen a terhelést a többletsúllyal lehet beállítani, illetve a dárdaátmérő (10 mm vagy 20 mm) és az ejtési magasság is állítható. A vizsgálat elvi rajzát a 8. ábra szemlélteti.



8. ábra Az ejtősúlyos vizsgálat elvi vázolata [65]

A mérés eredménye egy erő-idő görbe. A görbe alatti területről, azaz a görbe integráljából lehet meghatározni a próbatest által elnyelt energia nagyságát (1), (2).

$$A_{total} = \int F(t)dt \quad (1)$$

ahol, ahol A_{total} az erő-idő görbe alatti terület [mm^2], F pedig a dárdában elhelyezett erőmérő cella által mért erő [N].

Ebből az értékből a (2) összefüggéssel számolható az elnyelt energia:

$$E_{total} = v_0 \cdot A_{total} \left(1 - \frac{v_0 \cdot A_{total}}{4E_s} \right) \quad (2)$$

ahol, ahol E_{total} teljes elnyelt energia [J], v_0 a becsapódás sebessége [mm/s] és E_s a dárda energiája [J].

A préselt gumilapok penetrációval történő energiaelnyelésének a mérését a Ceast Fractovis 9350 ejtődárdás ütőművel végeztem (Instron/Ceast (Torino, Olaszország)) 80 x 80 cm^2 -es próbatesteken szobahőmérsékleten. A különböző szemcseméret és a dGTR

alkalmazásának az energiaelnyelésre gyakorolt hatását 1 méteres ejtési magasságból, 15 kg többletsúllyal (ejtődárdával együtt 20,4 kg) vizsgáltam. A vizsgálathoz a 90 kN terhelhetőségű dárdát használtam, 20 mm-es átmérőjű dárdavéggel.

A mérés kiértékelését végző szoftver az elnyelt energiát az (1) és (2) összefüggés szerint végzi el. Az elnyelt energiát a próbatest vastagságával fajlagosítva kapjuk a perforációs energiát az alábbi (3) összefüggés szerint.

$$E_p = \frac{E}{v_0} \quad (3)$$

ahol, ahol E_p a perforációs energia [J/mm], E az elnyelt energia [J], v_0 pedig a próbatest vastagsága [mm].

A dárda energiája állítható az ejtési magasság növelésével és/vagy többletsúly felhelyezésével. A becsapódás sebességének azonos szinten tartása fontos a vizsgálat során, hiszen így az ejtési magasságot állandó értéken tudjuk tartani, és a becsapódás energiájának változtatása a dárda tömegének változtatásával történik. A mérés során általában elhanyagolják a súrlódás következtében fellépő hőfejlődés okozta energiaveszteséget.

3.2.5 Szakító gép

Az elvágott minták nyomóvizsgálatára a 9. ábrán látható Zwick (Ulm, Németország) által gyártott Z050 típusú számítógép vezérlésű mechanikai szakító gépet használtam. A gép maximális terhelhetősége 50 kN. A vizsgálati módszert az ISO 7323 szabvány írja elő, a gyors képlékenységi vizsgálatot az ISO 2007 tartalmazza.

A statikus és ciklikus mérést is 80 x 80 cm²-es próbatesteken szobahőmérsékleten végeztem. Az EPA (Európai Környezetvédelmi Ügynökség) 2022-es jelentésében szereplő statisztika alapján az autók átlagos tömege 1870 kg, így a biztonság felé is eltérve a gumilapokat 25 kN-nal terheltem [66]. A benyomódási görbéket a berendezéshez között számítógép segítségével határoztam meg. Az ismétlődő nyomóvizsgálatot egy adott szemcseméretű és módon ragasztott gumilapot 10 cikluson keresztül, szintén 25 kN-os terheléssel vizsgáltam. Mindegyik típusból 3 darab próbatestet használtam fel.



9. ábra ZWICK Z050 szakító gép

3.3.5 Maradó deformáció vizsgálata

A próbatestekből 13 mm átmérőjű kör keresztmetszetű darabokat vágtam ki, amiket 25%-kal nyomtam össze 24 órán keresztül, 70 °C-os hőmérsékleten. A kivágott kör keresztmetszetű darabok magasságváltozását 30 perces relaxációs idő után mértem le gyorsvastagság-mérővel.

A tartós összenyomást követő maradó deformáció (compression set) értékét az alábbi összefüggés (4) segítségével lehet meghatározni:

$$CS = \frac{h_0 - h_1}{h_0 - h_s} \cdot 100 \quad (4)$$

ahol, ahol CS a compression set [-], h_0 a minta kiinduló magassága [mm], h_1 a minta terhelési és relaxációs idő utáni magassága [mm], h_s a minta összenyomott magassága [mm].

3.2.6 Optikai mikroszkóp

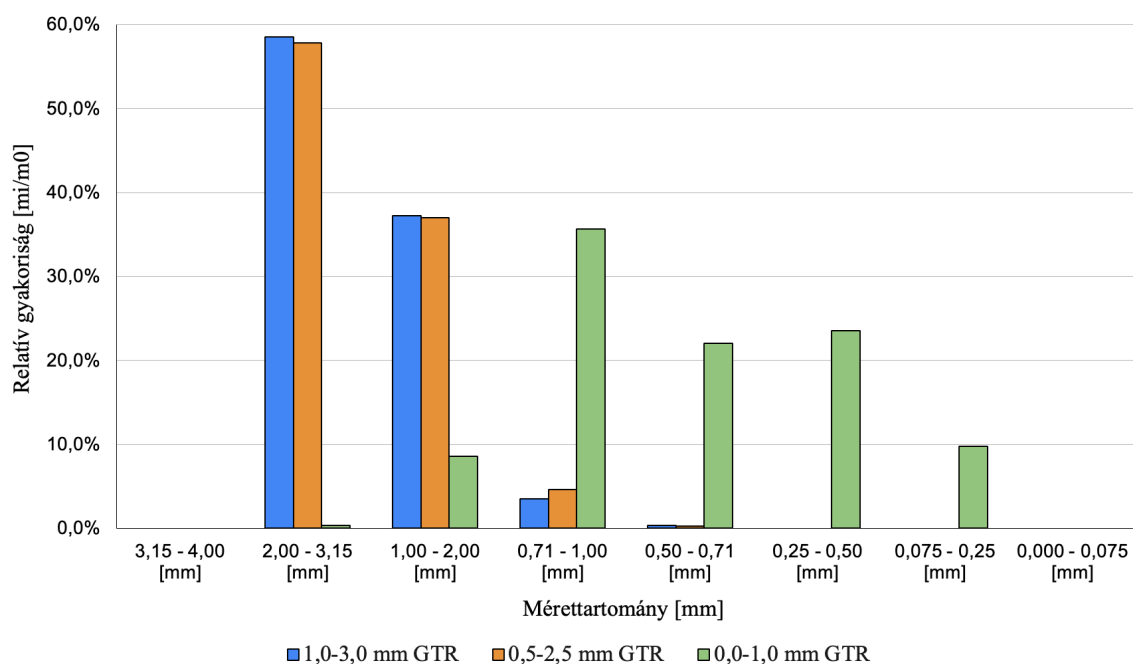
A fénymikroszkópos vizsgálatot a Keyence Corporation (Osaka, Japán) által gyártott optikai mikroszkóppal végeztem.

4. KÍSÉRLETI RÉSZ

Ebben a fejezetben a gumiabroncs-őrletek és az elkészített préselt gumilapok gyártását, illetve minősítéséhez felhasznált vizsgálati módszerek eredményeit fogom bemutatni.

4.1 Gumiabroncs-őrletek vizsgálatának eredményei

A 10. ábra a szemcseméret-eloszlás mérésnek az eredményeit szemlélteti. Az ábrán látható, hogy mind a 1,0-3,0 mm, mind a 0,5-2,5 mm-es szemcseméret tartománynak a jellemző frakciója a 2,00-3,15 mm-es mérettartomány volt, illetve mindkét esetben közel az 5%-a a GTR-eknek a tartományon kívül esik. Ezzel szemben a 0,0-1,0 mm-es tartományban a GTR-ek majdnem 10%-a 1,0 mm fölött van, viszont a mért eloszlása egyenletesebb.



10. ábra GTR szemcseméret-eloszlás

4.2 Préselt lapok gyártása

Ebben a fejezetben a préselt gumilapok elkészítésének a folyamatát, gyártását részletezem.

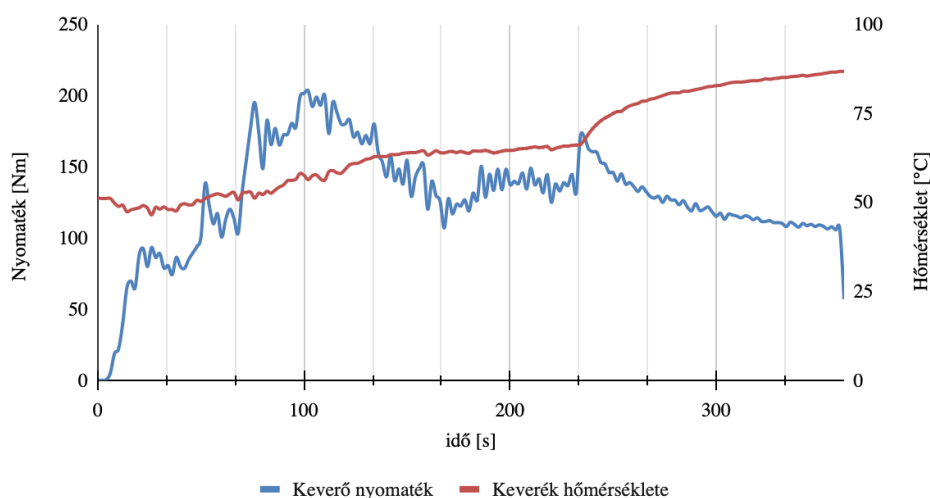
4.2.1 dGTR-rel ragasztott préselt lapok keverékének létrehozása

A dGTR keveréket az 4. táblázatban látható receptúra alapján állítottam elő a belső keverő segítségével.

Komponensek	Mennyiség [phr]	Tömeg [g]
dGTR	100	238,5
ZnO	5	11,9
Szterainsav	1	2,4
CBS	1,5	3,6
Kén	1,5	3,6
Összesen	109	260

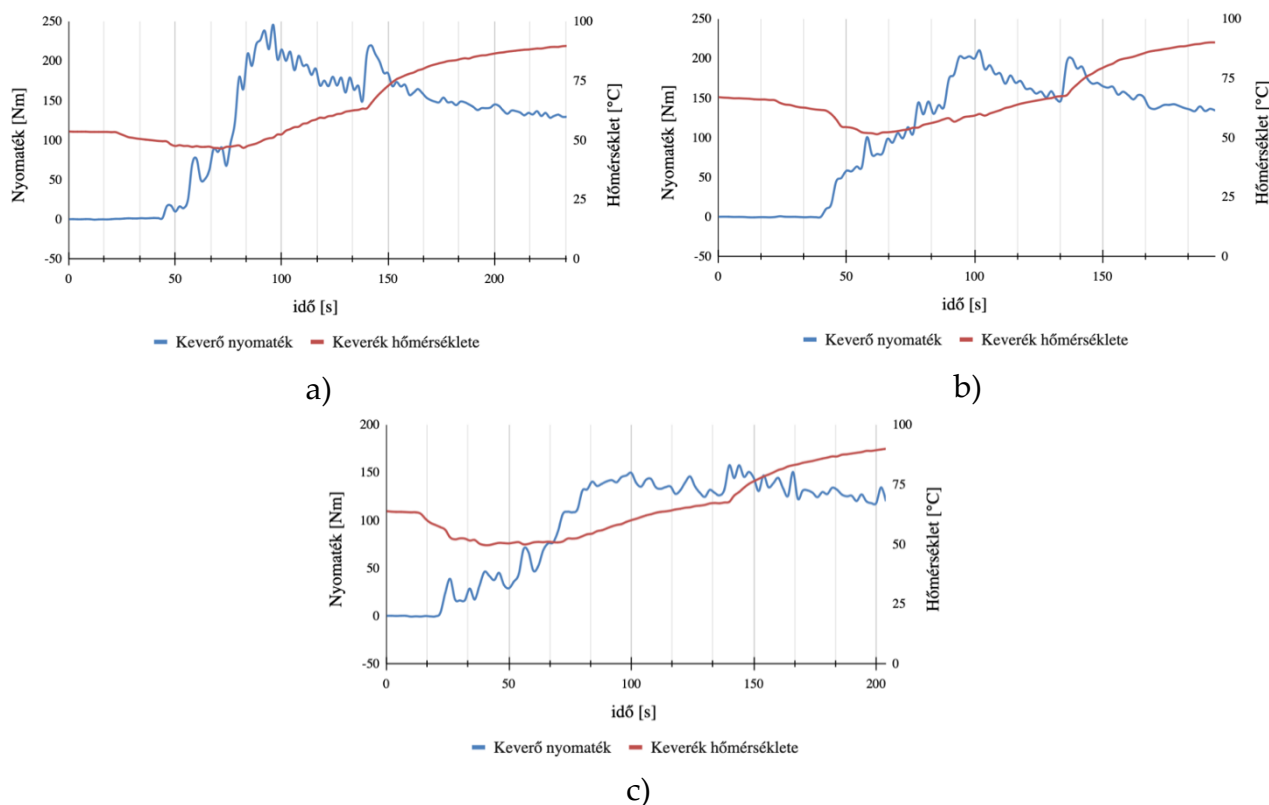
4. táblázat dGTR receptúra

A dGTR keverék belső keverőben történő keverésének a folyamatát jellemző, a keverő nyomatékot és hőmérsékletet idő függvényében ábrázoló grafikont a 11. ábra szemlélteti.



11. ábra dGTR receptúrára jellemző nyomaték-és hőmérsékletgörbe

A dGTR keveréket összekevertem a belső keverő segítségével a különböző szemcseméretű GTR-rel, így 25%-ban dGTR keverék és 75%-ban a különböző szemcseméretű GTR keveréket hoztam létre. Ennek a folyamatnak a nyomaték- és hőmérsékletgörbéje a 12. ábrán látható.



12. ábra dGTR receptúrára jellemző nyomaték-és hőmérsékletgörbék a) 0-1 mm szemcseméret, b) 0,5-2,5 mm szemcseméret, c) 1-3 mm szemcseméret

4.2.2 dGTR-rel ragasztott lapok préselése

A dGTR-GTR keveréket a szerszámba való behelyezése után 180 °C-on 61 bar nyomáson 5 percig préseltem.

4.2.3 Izocianáttal ragasztott préselt lapok keverékének létrehozása

Az izocianáttal ragasztott préselt gumilapok készítésekor a termék tömegét az alábbi képlet alapján számoltam ki:

$$(a + 2b) \cdot 0,15 = 2b$$

ahol,

- a = A GTR tömege [gramm]
- b = Külön az ONGRONAT FB 5450 és külön a víz tömege [gramm]

Öt lapot gyártottam szemcsetartományonként (összesen 15 darab), a GTR tömegét 160 grammra ($b = 14,1$ gramm) mértem ki. Ezt követően mérték szerint adagoltam az izocianátot és a vizet, majd a gumipor-keveréket lehetőleg egyenletesen szétterítettem. Először a vizet adtam hozzá és kézzel szétdolgoztam, összekeverve a GTR-rel, ezt követően pedig az izocianátot is hozzáöntöttem és hasonló módon eldolgoztam.

4.2.4 Izocianáttal ragasztott gumilapok préselése

A gumiőrlet szerszámba való behelyezése után a szerszámfeleket az izocianáttal ragasztott gumilapok esetén 120 °C-on 5 perces összenyomás után 31 bar nyomáson 10 percig préseltem. Fontos figyelembe venni azt, hogy a kézzel való keverés során bár nem jelentős, de 3%-os anyagveszteség megfigyelhető volt, illetve, hogy a keverék szerszámra való tapadása préselés után véletlenszerű, ami nehezíti a késztermék szerszámból való kivételét. A 13. ábrán az elkészült gumilapok láthatóak.



13. ábra Préselt gumilapok

4.3 Préselt gumilapok vizsgálatának eredményei

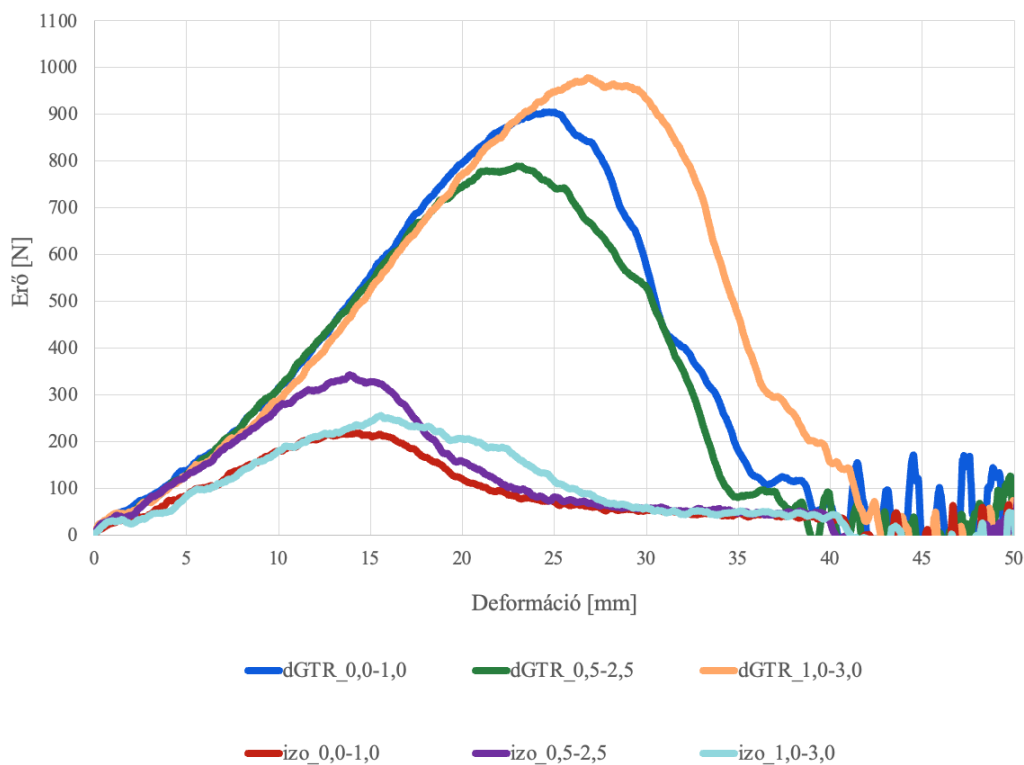
Ebben a fejezetben a préselt gumilapokkal elvégzett mérések eredményeit fogom bemutatni.

4.3.1 Ejtősúlyos vizsgálat

A mért penetrációs energiákat a 5. táblázat tartalmazza, a jellemző penetrációs görbéket a 14. ábra mutatja. Jól látható az eredményekből, hogy a préselt gumilapok dGTR-rel való ragasztásának hatására nőtt a gumilap perforációs energiája. Ez a jelenség a vulkanizációból eredő térhálósodásnak köszönhető, ami jobban megakadályozta, hogy a szomszédos láncok erő hatására elhagyják egymást, illetve betudható a jobb határfázis kialakulásának is, ami a dGTR-rel, mint hasonló anyaggal való ragasztás eredményeként alakult ki. Ez jelenség a 4.3.5 fejezetben jobban látható.

GTR szemcsemérete [mm]	Izocianáttal ragasztott préselt gumilap		dGTR-rel ragasztott préselt gumilap	
	Perforációs energia [J/mm]	Deformáció penetrációkor [mm]	Perforációs energia [J/mm]	Deformáció penetrációkor [mm]
0,0-1,0	0,41±0,16	42,15±1,04	1,82±0,41	40,49±2,56
0,5-2,5	0,57±0,05	40,86±0,54	1,63±0,69	39,67±2,80
1,0-3,0	0,50±0,30	40,12±0,97	2,16±0,97	41,54±1,85

5. táblázat A préselt gumilapok penetrációs vizsgálatának eredményei



14. ábra Perforációs görbék

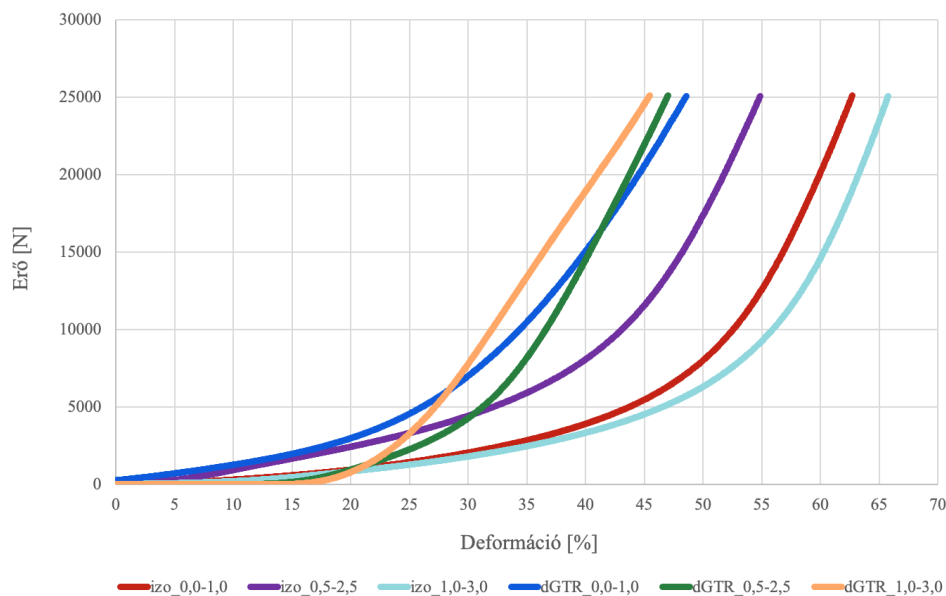
A mérési eredményekből az is látható, hogy a GTR szemcsemérete és szemcseméret-eloszlása a préselt gumilap mechanikai tulajdonságait változtatja, illetve, hogy a legnagyobb szórása a legnagyobb szemcseméretnek volt.

A GTR szemcseméret növekedésével a perforációs energia is nőtt, viszont kisebb gumibroncs-őrlet szemcseméret esetén a penetrációs energia szórása kisebb lett. Ez betudható annak, hogy a kisebb szemcseméretű GTR-nek kisebb volt a szemcseméret-eloszlása, illetve, hogy a kisebb szemcseméret több ragasztási kötést igényel, így a ragasztás nagyobb szemcseméretnél könnyebben kialakult, erősebb, bár inhomogénebb felületet ad.

4.3.2 Statikus nyomóvizsgálat

A 15. ábrán a nyomóvizsgálat eredménye látható, a 6. táblázat az különböző préselt gumilapok 25 kN nyomó igénybevétel hatására bekövetkező maximális deformáció értékét mutatja. Megfigyelhető, hogy az izocianáttal ragasztott préselt lapok ugyanazon terhelés hatására nagyobb deformációt szenvedtek, illetve, hogy a szemcseméret-különbség is szerepet játszott a terhelés felvételében, a kisebb szemcseméret nagyobb deformációt eredményezett, viszont az a szórásból adódó bizonytalanság miatt nem egyértelműen megállapítható. A dGTR-rel ragasztott

préselt lapok jobb deformációs viselkedése betudható a jobb polimer-töltőanyag adhézióknak, mivel nem idegen anyaggal történő ragasztás esetén jobb a határfázis, ami jobb repedésterjedési ellenállást eredményez. Ezt igazolja Reincke és Grellmann kutatása is [60].



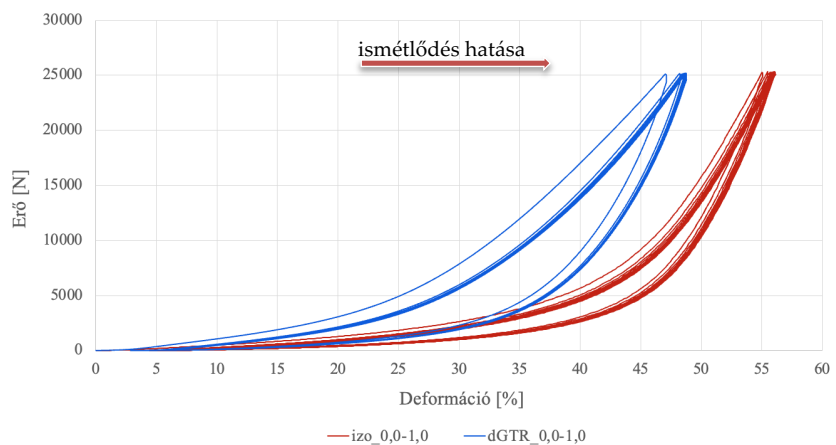
15. ábra Erő-deformáció görbe

GTR szemcsemérete [mm]	Izocianáttal ragasztott préselt gumilap	dGTR-rel ragasztott préselt gumilap
	Maximális deformáció [%]	Maximális deformáció [%]
0,0-1,0	63,67±5,35	47,62±6,94
0,5-2,5	54,83±11,15	46,71±0,30
1,0-3,0	67,04±4,85	45,09±3,36

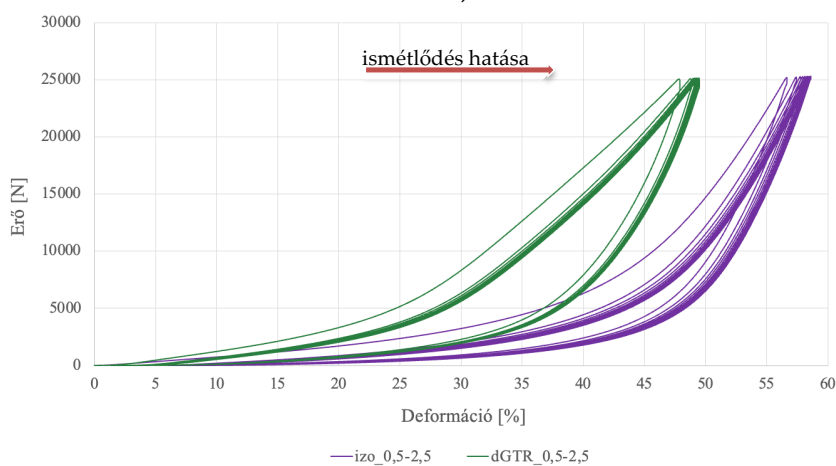
6. táblázat A préselt gumilapok deformációja 25 kN terhelésnél

4.3.3 Ismétlődő nyomóvizsgálat

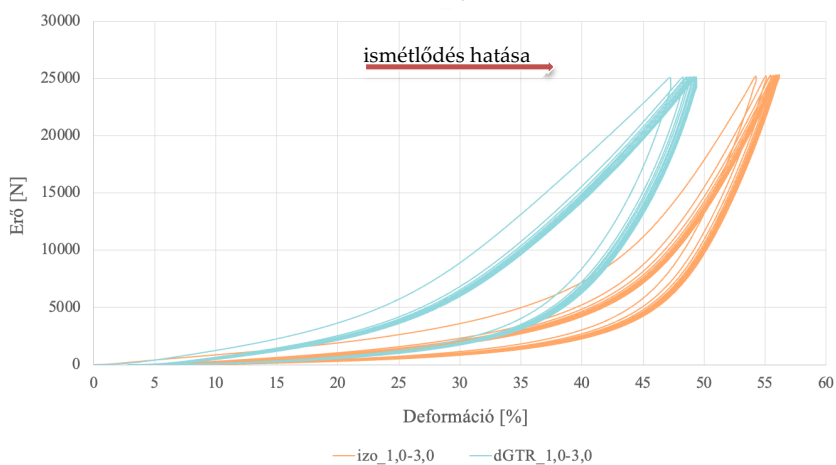
A 16. ábrán a szemcseméret szerinti fel- és leterhelésekre vonatkozó terhelési erő-deformáció görbe látható.



a)



b)



c)

16. ábra Ismétlődő fel- és leterhelésekre vonatkozó terhelési erő-deformáció görbék
(a) 0-1 mm szemcseméret, b) 0,5-2,5 mm szemcseméret, c) 1-3 mm szemcseméret)

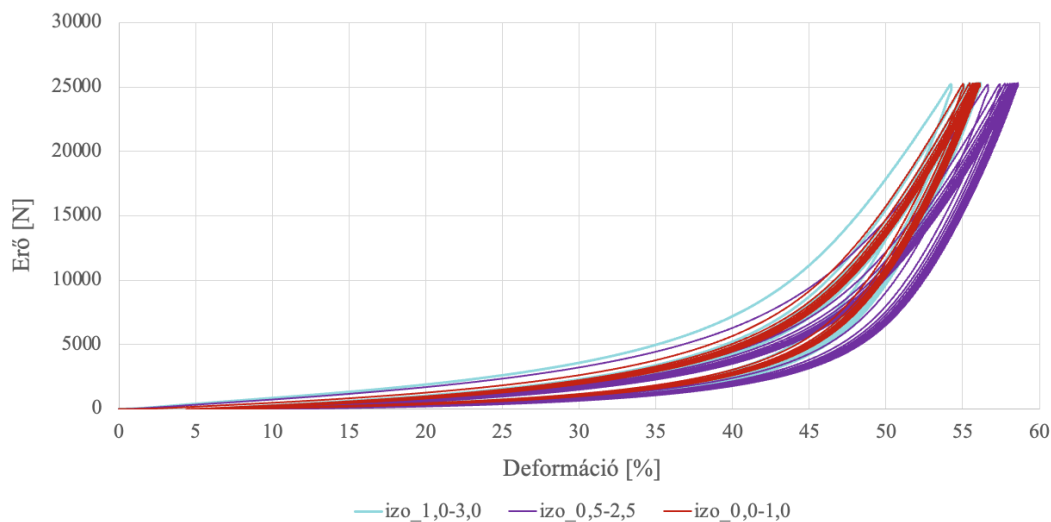
A 16. ábrán megfigyelhető, hogy az x-tengelyen a dGTR-rel ragasztott préselt gumilapok görbéje az y-tengely felé tolódik el, tehát adott terhelés esetén kisebb deformációt szenved, jobb a teherbírása a ciklikus nyomóerővel szemben. Úgy látszik,

hogyan az izocianát ragasztással kialakított kötés préselés hatására ciklikus terhelés esetén is könnyebben felszakad, sérül.

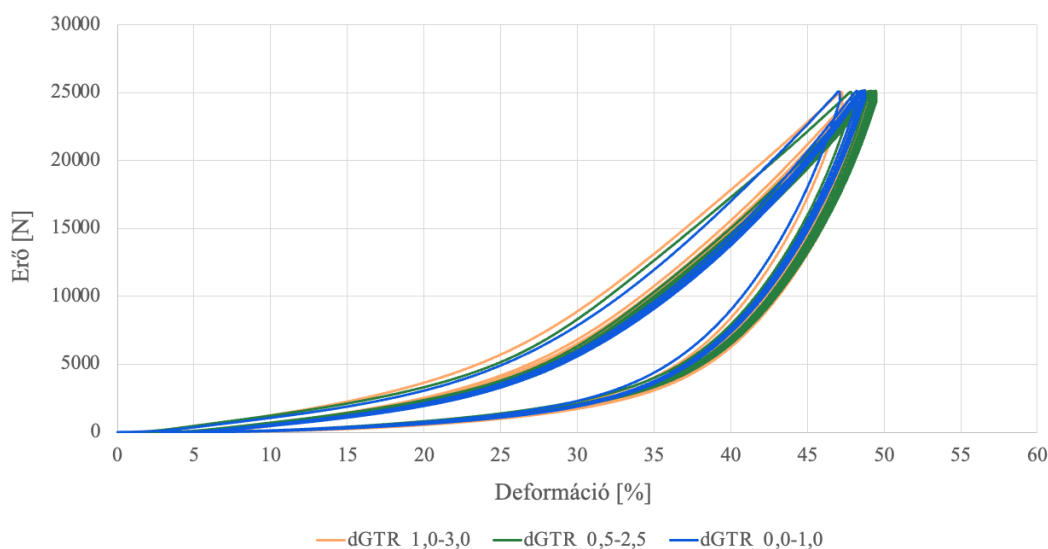
A görbéken megfigyelhető a Mullins-hatás szerű jelenség is, a gumiból készült töltőanyaggal rendelkező anyagok különös jelensége ciklikus, valamint dinamikus terhelések esetén. Az egymást követő ciklusokban felvett görbéken eltérés látható a felterhelés, és a leterhelés szakaszában is. A hiszterézis ciklusról-ciklusra csökken. Az egymást követő ciklusok során a feszültség értékei egyre kisebbek lesznek egy adott deformáció mellett. Az első ciklus után jelentősen, majd néhány ciklus után a hiszterézis lényegesen nem változik, és körülbelül 9 ismétlés után a görbe állandósul, ami a gumilapok alkalmazhatóságát tekintve nagyon fontos lehet, hiszen kiszámítva, hogy a görbe az anyag ciklikus terhelése esetén mikor állandósul, könnyen lehet méretezni, és biztonságosan lehet hasznosítani.

A jelenséget magyarázó elméletek három fő csoportba sorolhatók. Az első csoportba tartoznak azok az elméletek, amelyek a töltőanyag szemcse és a gumi mátrix közötti kapcsolat megváltozását hangsúlyozzák. Ide tartozik például a molekulák megcsúszása, a deszorpció-adszorpció folyamatok, valamint a részecske-polimer közötti kötések megszakadása. A második csoport elméletei a töltőanyagok hálózatának változását emelik ki, ideértve az agglomerátumok szétszakadását is. A harmadik csoport elméletek pedig a gumi mátrixban bekövetkező sérülésekre koncentrálnak, ideértve üregek kialakulását, láncok és keresztkötések megszakadását [68].

A 17. ábra az izocianáttal és dGTR-rel ragasztott préselt gumilapok ismétlődő fel- és leterhelésekre vonatkozó terhelési erő-deformáció görbéket ábrázolja. Megfigyelhető, hogy bár nem jelentősen, de a szemcseméret nagyságával csökken az elszenvedett deformáció mértéke.



a)



b)

17. ábra Ismétlődő fel- és leterhelésekre vonatkozó terhelési erő-deformáció görbék szemcseméret függése (a) izocianáttal ragasztott gumilap, b) dGTR-rel ragasztott gumilap)

4.3.4 Maradó deformáció vizsgálata

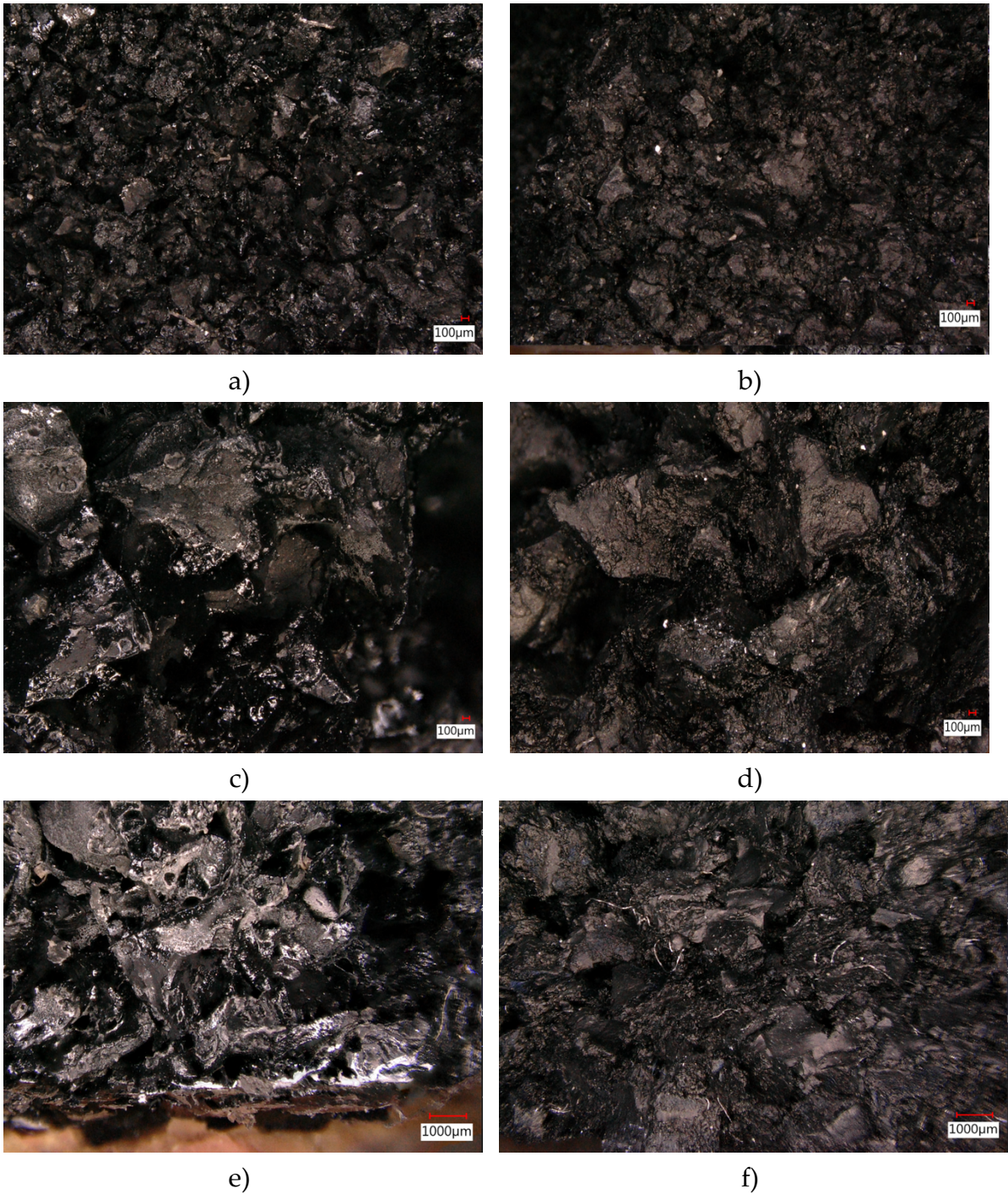
A 7. táblázat a 25%-kal összenyomott magassággal meghatározott a tartós összenyomást követő maradó deformáció (compression set, CS) értékeit szemlélteti. Látható, hogy az izocianáttal ragasztott préselt lapok magassága a vizsgálat során kisebb mértékben alakult vissza a kiinduló magassághoz képest, nagyobb a CS értéke. A dGTR-rel ragasztott gumilapok jobb méretstabilitása betudható annak, hogy jobban ki tudott alakulni a határfázis, illetve, hogy az izocianáttal szemben ez esetben maga a kötőanyag is térhálós.

GTR [mm]	Izocianáttal ragasztott préselt gumilap	dGTR-rel ragasztott préselt gumilap
	CS [%]	CS [%]
0,0-1,0	45,03±1,04	37,57±1,47
0,5-2,5	41,40±0,99	35,57±1,45
1,0-3,0	44,74±1,14	36,96±2,76

7. táblázat Számított maradék deformáció értékek

4.3.5 Fénymikroszkópos vizsgálat eredménye

A 18. ábrán a mikroszkóppal készített képek láthatóak. Megfigyelhető, hogy a dGTR-rel ragasztott lapoknál (19.ábra/b), d), f)) a gumiabroncs-őrlet körül jobban ki tudott alakulni a határfázis. Ez abból látható, hogy az ábra jobb oszlopában megfigyelhető szemcséket, amelyeket az élesebb határról lehet felismerni, jobban körbeveszi a dGTR keverék, ami homogénebb szerkezetet is jelent. A jobb határfázis kialakulás javítja a préselt lapok mechanikai tulajdonságait, növelve ezzel azok élettartamát és teljesítményét.



18. ábra Fénymikroszkópos felvételek, izocianáttal ragasztott gumilapok: a) 0,0-1,0 mm, c) 0,5-2,5 mm, e) 1,0-3,0 mm, d)GTR-rel ragasztott gumilapok: b) 0,0-1,0 mm, d) 0,5-2,5 mm, f) 1,0-3,0 mm

5. ÖSSZEFOGLALÁS

A TDK dolgozatomban különböző szemcseméretű gumiabroncs-őrletből dGTR és hagyományos izocianát ragasztóval készült préselt gumilapok mechanikai tulajdonságát vizsgáltam későbbiekben való alkalmazhatóságuk céljából. A dGTR keveréket egy modell receptúrával állítottam elő, a ragasztásért a nyomás és hő hatására bekövetkező revulkanizáció folyamata volt a felelős.

Meghatároztam a préselt lapok perforációs görbét az ejtődárdás ütőmű segítségével, arra az eredményre jutva, hogy a préselt gumilapok dGTR-rel való ragasztásának hatására és a GTR szemcseméret növekedésével a perforációs energia is nőtt. Ennek a jelenségnek a magyarázata megfigyelhető volt a töretfelületeken végzett mikroszkópos felvételeken, a dGTR-rel ragasztott lapoknál a gumiabroncs-őrlet körül erősebb határfázis tudott kialakulni.

A perforációs görbék meghatározása után a minták nyomóvizsgálatát végeztem el. A statikus nyomóvizsgálat esetén látható volt, hogy az izocianáttal ragasztott préselt lapok ugyanazon terhelés hatására nagyobb deformációt szenvedtek, illetve, hogy a szemcseméret is befolyásolta a deformáció mértékét, azonban ez a szórásból adódó bizonytalanság miatt nem egyértelmű. A ciklikus terhelés esetén is az izocianát ragasztással kialakított kötés könnyebben felszakadt, sérült. Továbbá megfigyelhető volt a Mullins-hatás szerű jelenségen túl az is, hogy a szemcseméret nagyságával nem jelentősen, de csökken az elszenvedett deformáció mértéke.

6. TOVÁBBI MEGOLDÁSRA VÁRÓ FELADATOK

A témát tovább lehet bővíteni a későbbiekben még több morfológiai vizsgálattal, és a gumilapok mikroszerkezeti vizsgálatával, továbbá a keverési technológiának a fejlesztésével és a dGTR receptúrájának a finomításával.

A technológia, illetve a ragasztás mechanizmusának jobb megértése, illetve a későbbiekben mérnöki alkalmazásának céljából a gumilapok hangelnyelésének, illetve koptató hatás elleni képességét is lehetne vizsgálni.

A téma kiterjesztése, illetve folytatása lehet a különböző ragasztással gyártott gumilapok ilyen jellegű vizsgálata, a vizsgálati eredmények összehasonlítása, illetve szerszám készítése. Emellett tovább lehet folytatni a témát olyan gumilapok gyártásának fejlesztésével, ahol megfelelő mechanikai jellemzők mellett maximális energiaelnyelés érhető el, és optimalizálni a kötőanyagtartalmat.

7. FELHASZNÁLT FORRÁSOK

- [1] S. Ramarad, M. Khalid, C.T. Ratnam, A.L. Chuah, W. Rashmi: Waste tire rubber in polymer blends: a review of the evolution, properties and future. *Progress in Materials Science*, 100-140 (2015).
- [2] R. Mujal-Rosas, J. Orrit-Prat, X. Ramis-Juan, M. Marin-Genesca, A. Rahhali: Study on dielectric, mechanical and thermal properties of polypropylene (PP) composites with ground tyre rubber (GTR). *Polymers and Polymer Composites*, 20, 797–808 (2012).
- [3] H. Daniel, B. T. Perinaz: What a Waste: A global review of solid waste management. *Urban development series*, 15, 4-8 (2012).
- [4] A. Fazli, D. Rodrigue: Waste rubber recycling: A review on the evolution and properties of thermoplastic elastomers. *Journal of Composites Science*, 13(3) (2020).
- [5] M. Daniel, B. Klein, C. Wang: High-pressure grinding roll technology. *SME Mineral Processing and Extractive Metallurgy Handbook*, 443-461 (2019).
- [6] F.D.B. de Sousa: Devulcanization of elastomers and applications, in: *Elastomers*, Intech, (2017).
- [7] S. Ramarad, M. Khalid, C. Ratnam, A.L. Chuah, W. Rashmi: Waste tire rubber in polymer blends: A review on the evolution, properties and future. *Materials Science*, 72 (2015).
- [8] N.F. Medina, R. Garcia, I. Hajirasouliha, K. Pilakoutas, M. Guadagnini, S. Raffoul: Composites with recycled rubber aggregates: Properties and opportunities in construction. *Construction and Building Materials*, 188 (2018).
- [9] Mark J. E., Erman B., Roland C. M.: *The science and technology of rubber*. Academic Press, Boston. (2013).
- [10] B. Erman, J.E. Mark: The molecular basis of rubberlike elasticity (chapter 4), in: *The Science and Technology of Rubber (Fourth Edition)*. Academic Press, 167-192 (2013).
- [11] L.R.G. Treloar: *The physics of rubber elasticity (third edition)*, Clarendon Press, Oxford (1975).

- [12] Bartha Z.: Gumiipari kézikönyv. Taurus-OMIKK, Budapest, (1988).
- [13] A.N. Gent, W.V. Mars: Strength of elastomers, the science and technology of rubber (fourth edition), Academic Press, Boston, 473-516 (2013).
- [14] Nagy B.: Újrahasznosítási ismeretek. Szent István Egyetem, Budapest (2011).
- [15] M. S. Meddah: Recycled aggregates in concrete production: Engineering properties and environmental impact. Matec Web Conference, 101, 1-8 (2017).
- [16] Nazzal M. D., Iqbal M. T., Kim S. S., Abbas A. R., Akentuna M., Quasem T.: Evaluation of the long-term performance and life cycle costs of GTR asphalt pavements. Construction and Building Materials, 114, 261-268 (2016).
- [17] Hrdlička Z., Trnka T., Cadek D., Kaderábková A., Kuta A.: Thermoplastic blends based on waste tyre rubber and polyamide 12. KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe, 71, 18-21 (2018).
- [18] B. Chen, D. Zheng, R. Xu, S. Leng, L. Han, Q. Zhang, N. Liu, C. Dai, B. Wu, G. Yu, J. Cheng: Disposal methods for used passenger car tires: One of the fastest growing solid wastes in China. Green Energy & Environment, 3, 18 (2021).
- [19] Sz. Bálint: Gumiabroncsos járművek kissebességű pályamozgásának és a gumiabroncs deformációjának kapcsolata, Budapest (2014).
- [20] Fragassa C., Ippoliti M.: Technology assessment of tire mould cleaning systems and quality finishing. International Journal for Quality Research, 10, 523-545 (2016).
- [21] Evans A., Evans R.: The composition of a tyre: Typical components. The Waste & Resources Action Programme, 1-5 (2006).
- [23] Az Európai Parlament és a Tanács 2008/98/EK irányelve a hulladékokról és egyes irányelvek hatályon kívül helyezéséről, (2008.10.19.)
- [23] A. Demirbas: Waste management, waste resource facilities and waste conversion processes. Energy Conversion and Management, 52, 1280-1287 (2011).
- [24] <https://eur-lex.europa.eu/legalcontent/EN/TXT/CELEX%3A31999L0031.pdf>, (2020.11.22)

- [25] <https://www.etrma.org/wp-content/uploads/2019/09/brochure-elt-2011-final.pdf>, (2020.11.25.)
- [26] Karger-Kocsis J., Mészáros L., Bárány T.: Ground tyre rubber (GTR) in thermoplastics, thermosets, and rubbers. *Journal of Materials Science*, 48, 1-38 (2013).
- [27] ETRMA: End of Life Tyres Management – Europe. in *European Tyre and Rubber Manufacturers' Association*, Brüsszel, Belgium (2019).
- [28] A. Demirbas, G. Arin: An overview of biomass pyrolysis. *Energy sources - Taylor and Francis*, 10, 23-53 (2002).
- [29] Williams P. T.: Pyrolysis of waste tyres: A review. *Waste Management*, 33, 1714-1728 (2013).
- [30] Forrest M. J.: *Recycling and reuse of waste rubber* (2nd edition), Berlin, Germany (2019).
- [31] Nagy B.: *Újrahasznosítási ismeretek*. Szent István Egyetem, Budapest (2011).
- [32] Nazzal M. D., Iqbal M. T., Kim S. S., Abbas A. R., Akentuna M., Quasem T.: Evaluation of the long-term performance and life cycle costs of GTR asphalt pavements. *Construction and Building Materials*, 114, 261-268 (2016).
- [33] Mangaraj D.: Role of compatibilization in recycling rubber waste by blending with plastics. *Rubber Chemistry and Technology*, 78, 536-547 (2005).
- [34] Koning C., Van Duin M., Pagnouille C., Jerome R.: Strategies for compatibilization of polymer blends. *Progress in Polymer Science*, 23, 707-757 (1998).
- [35] Colom X., Carrillo F., Cañavate J.: Composites reinforced with reused tyres: Surface oxidant treatment to improve the interfacial compatibility. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 38, 44-50 (2007).
- [36] Naskar A. K., De S. K., Bhowmick A. K.: Thermoplastic elastomeric composition based on maleic anhydride-grafted ground rubber tire. *Journal of Applied Polymer Science*, 84, 370-378 (2002).
- [37] *Plastics - the Facts 2017*, An analysis of European plastics production, demand and waste data, *Plastics Europe*, Brussels (2018).

- [38] Myhre M., MacKillop D. A.: Rubber Recycling. *Rubber Chemistry and Technology*, 75, 429- 474 (2002).
- [39] P. Wisniewska, S. Wangc, K. Formela: Waste tire rubber devulcanization technologies: limitations and future perspectives. *Waste Management*, 150, 174–184 (2022).
- [40] ASTM D6814: Standard Test Method for Determination of Percent Devulcanization of Crumb Rubber Based on Crosslink Density (2002).
- [41] R. Mujal-Rosas, J. Orrit-Prat, X. Ramis-Juan, M. Marin-Genesca, A. Rahhali: Study on dielectric, mechanical and thermal properties of polypropylene (PP) composites with ground tyre rubber (GTR). *Polymer Composites*, 20, 797–808 (2012).
- [42] Tatangelo, V.; Mangili, I.; Caracino, P.; Anzano, M.; Najmi, Z.; Bestetti, G.; Collina, E.; Franzetti, A.; Lasagni, M.: Biological devulcanisation of ground natural rubber. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 100, 8931-8942 (2016).
- [43] Asaro, L.; Gratton, M.; Poirot, N.; Seghar, S.; Ait Hocine, N.: Devulcanization of natural rubber industry waste in supercritical carbon dioxide combined with diphenyl disulfide. *Waste Management*, 118, 647-654 (2020).
- [44] Simon, D. Á.; Purityi, D. Z.; Bárány, T.: Devulcanization of ground tire rubber: Microwave and thermomechanical approaches. *Scientific Reports*, 10, 16-87 (2020).
- [45] Meysami, M.; Mutyala, P.; Zhu, S.; Tzoganakis, C.: Continuous devulcanization of scrap EPDM rubber with supercritical CO₂: Effect of process parameters on devulcanized rubber properties. in *Annual Technical Conference*, 2, 1025-1032 (2014).
- [46] Tao G., He Q., Xia Y., Jia G., Yang H., Ma W.: The effect of devulcanization level on mechanical properties of reclaimed rubber by thermal-mechanical shearing devulcanization. *Journal of Applied Polymer Science*, 129, 2598-2605 (2013).
- [47] Fukumori K., Matsushita M., Okamoto H., Sato N., Suzuki Y., Takeuchi K.: Recycling technology of tire rubber. *JSAE Review*, 23, 259-264 (2002).

- [48] S. I. Zoltánné: Gumiipari vizsgálatok, Nemzeti Szakképzési és Felnőttképzési Intézet, 3, 6-7 (2008).
- [49] Saiwari S., Dierkes W., Noordermeer J.: Comparative investigation of the devulcanization parameters of tire rubbers. *Rubber Chemistry and Technology*, 87, 31-42 (2014).
- [50] Horikx, M. M.: Chain scissions in a polymer network. *Journal of Polymer Science*, 19, 445-454 (1956).
- [51] Hirayama D., Saron C.: Chemical modifications in styrene-butadiene rubber after microwave devulcanization. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51, 3975-3980 (2012).
- [52] F. D. B. de Sousa, A. Zanchet, C. H. Scuracchio: From devulcanization to revulcanization: challenges in getting recycled tire rubber for technical applications. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 7, 8755–8765 (2019).
- [53] J. Liu, P. Liu, X. Zhang, P. Lu, X. Zhang, M. Zhang: Fabrication of magnetic rubber composites by recycling waste rubber powders via a microwave-assisted in situ surface modification and semi-devulcanization process. *Chemical Engineering Journal*, 295, 73-79 (2016).
- [54] Zedler Ł., Przybysz M., Klein M., Saeb M. R., Formela K.: Processing, physico-mechanical and thermal properties of reclaimed GTR and NBR/reclaimed GTR blends as function of various additives. *Rubber Chemistry and Technology*, 143, 186-195 (2017).
- [55] Z. Hrdlicka, A. Kutta, M. Hrdlickova, V. Duchacek: Properties of natural and synthetic rubber recycled via high pressure high temperature sintering. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 64, 22-25 (2011).
- [56] J. E. Morin, D.E. Williams, R. J. Farri: A novel method to recycle scarp tyres: High pressure high temperature sintering. *Rubber Chemistry and Technology*, 75, 955-969 (2002).
- [57] F. Quadrini, D. Bellisario, L. Santo, I. Hren: Direct moulding of rubber granules and powders from tyre recycling. *Applied Mechanics and Materials*, 371, 315-319 (2013).

- [58] E. Prut, D. Solomatin, O. Kuznetsova, L. Tkachenko, D. Khalilov: Grinding of ethylene-propylene-diene monomer vulcanizates: high-temperature sintering of rubber powder. *Journal of Elastomers and Plastic*, 1, 47-49 (2015).
- [59] Parres, A. Nadal: Comparative study of the presence of latex and polychloroprene in the behavior of sintered powder EPDMCR, ethylene-propylene-diene-monomer crumb rubber. *Journal of Elastomers and Plastic*, 44, 127-144 (2012).
- [60] K. Reincke, W. Grellmann, G. Heinrich, Investigation of Mechanical and Fracture Mechanical Properties of Elastomers Filled with Precipitated Silica and Nanofillers Based upon Layered Silicates. *Rubber Chemistry and Technology*, 77, 662-677 (2004).
- [61] M. Shen, J. Liu, Z. Xin: Mechanical properties of rubber sheets produced by direct molding of ground rubber tire powder. *Journal of Macromolecular Science*, 58, 16-27 (2019).
- [62] P. M. Stefani, D. Garcia, J. Lopez, A. Jimenez: Thermogravimetric analysis of composites obtained from sintering of rice husk-scrap tire mixtures. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 81, 315-320 (2005).
- [63] B. Marques, J. António, J. Almeida, A. Tadeu, J. de Brito, S. Dias, F. Pedro, J.D. Sena: Vibro-acoustic behaviour of polymer-based composite materials produced with rice husk and recycled rubber granules. *Construction and Building Materials*, 264, 120-221 (2020).
- [64] Ł. Zedler, D. Kowalkowska-Zedler, X. Colom, J. Canavate, M.R. Saeb, K. Formela, Reactive sintering of ground tire rubber (GTR) modified by a trans-polyoctenamer rubber and curing additives. *Polymers*, 12, 3018 (2020).
- [65] Alcock, B.; Cabrera, N. O.; Barkoula, N. M.; Peijs, T.: Low velocity impact performance of recyclable all-polypropylene composites. *Composites Science and Technology*, 66, 1724–1737 (2006).
- [66] <https://www.epa.gov/system/files/documents/2022-12/420r22029.pdf>, (2023.03.08)
- [67] W. C. Oliver, G. M. Pharr: An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*, 7, 15-64 (1992).

- [68] J. Diani, B. Fayolle, P. Gilormini, A review on the Mullins effect. *European Polymer Journal*, 3, 601-612 (2009).