

Etilén-propilén-dién-monomer gumi termomechanikai devulkanizációja hengersizéken
Pirityi D. Z., Pölöskei K., Bárány T.

Accepted for publication in Polimerek

Published in 2020

DOI:

ETILÉN-PROPILÉN-DIÉN-MONOMER GUMI TERMOMECHANIKAI DEVULKANIZÁCIÓJA HENGERSZÉKEN

Kutatásunk során etilén-propilén-dién-monomer (EPDM) gumit dolgoztunk fel hengersizéken különböző hőmérsékleti és frikciós beállításokkal, változó behatási idők mellett. Flory-Rehner-féle oldószeres duzzasztásos vizsgálattal bebizonyítottuk, hogy a hengersizéken való kezelés jelentős mértékben csökkenti a gumi térhálósűrűségét. Horikx-analízissel kimutattuk, hogy a térhálókötések szelektív bontása alacsony hőmérsékleten lehetséges, míg magas kezelési hőmérsékleten a polimerláncok degradációja dominál.

In this paper, we were investigating the potential use of a two-roll mill for the thermomechanical devulcanisation of ethylene-propylene-diene-monomer (EPDM) rubber over a range of temperature and friction parameters, and various treatment times. We applied Flory-Rehner swelling test to prove that processing EPDM rubber samples on a two-roll mill significantly reduces their cross-link density. Horikx analysis showed that selective cross-link scission was possible to some extent at lower temperatures. However, polymer chains go through degradation at increased temperatures.

1. BEVEZETÉS

Az elasztomer alapú hulladékok kezelése régóta megoldatlan problémája a polimer anyagtudománynak. Az évenkénti kb. 350 millió tonnás polimergyártás közel 10%-át gumik teszik ki. Ezen belül az EPDM guminak kitüntetett szerepe van, ugyanis piaca gyors ütemben növekszik: jelenleg ez a legelterjedtebb szintetikus gumifajta, amelyet nem gumiabroncs-gyártáshoz használnak; éves felhasználása megközelíti a 1,5 millió tonnát. Ennek az EPDM gumimennyiségnek a jelentős része azonban nem hasznosul újra megfelelő technológia hiányában. Charles Goodyear már a vulkanizáció szabadalma beadásakor megjegyezte, hogy a gumitermékek nem bomlanak le, nem olvadnak meg, illetve nem is lehet azokat továbbalakítani. Ezen tulajdonságok szoros összefüggésben állnak az elasztomerek ritkán térhálós molekulaszervezetével, de egyúttal ez teszi lehetővé széleskörű alkalmazhatóságukat. A gumi újrahasznosítás jelenleg legelterjedtebb formái már az 1850-es években megjelentek:

PIRITYI DÁVID ZOLTÁN¹
PÖLÖSKEI KORNÉL¹
BÁRÁNY TAMÁS¹

- Goodyear hulladékgyumi-örleményt kevert a kaucsukkeverékbe töltőanyagként,
- Hall 1858-ban cipőtalpak melegítésével állított elő vulkanizációra újból alkalmas termékeket.

Ezen eljárások azonban a polimerláncok jelentős degradációját okozták, ezáltal gyengébb minőségű termékek állíthatók elő az újrahasznosított alapanyagokból. Sokan a devulkanizációban látják a valódi megoldást, amely során az elasztomer térhálóját kialakító kötések szelektíven felszakadnak, míg 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 [1-4].

Korábbi kutatások sokféle devulkanizációs útvonalat feltártak már; évtizedes múltra tekint vissza a termokémiai, a mikrohullámú, valamint a termomechanikai devulkanizáció. Ezen eljárásokban közös vonás, hogy az elasztomer polimerláncait magas hőmérsékleten mozgékony állapotba hozzák és a térhálókötések szelektív bomlását egy kiegészítő stimuláció (devulkanizációs ágens jelenléte, nyírófeszültség vagy speciális frekvenciájú mikrohullám) biztosítja. Fontos még megjegyezni, hogy az eljárások csupán kénes vulkanizátumok esetén mutatnak szelektivitást a térhálókötések felszakítása iránt, peroxidos vulkanizátumok esetén random lánc-tördelődés történik [5, 6].

Termokémiai devulkanizáció során különböző vegyi anyagokat oszlatnak szét a gumihulladék mátrixában, amelynek térhálós szerkezete lebomlik megfelelő hőmérsékleten és nyomáson. Ezt követi a vegyi anyag elválasztása a devulkanizátumtól. Számos tanulmány készült a témában, azonban a felhasznált alapanyagok ára, a szükséges technológia bonyolultsága vagy alacsony termelékenysége gátat szab a módszer ipari elterjedésének [5, 7].

Mikrohullámú devulkanizáció esetén a gumihulladékot mikrohullámok segítségével melegítik és a megfelelő hullámhossz kiválasztásával a ként tartalmazó kovalens kötések szelektív bomlása várható. A jelenlegi eredmények azonban azt mutatják, hogy az eljárás során elkerülhetetlen a polimerláncok

¹ Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar, Polimertechnika Tanszék, 1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3.

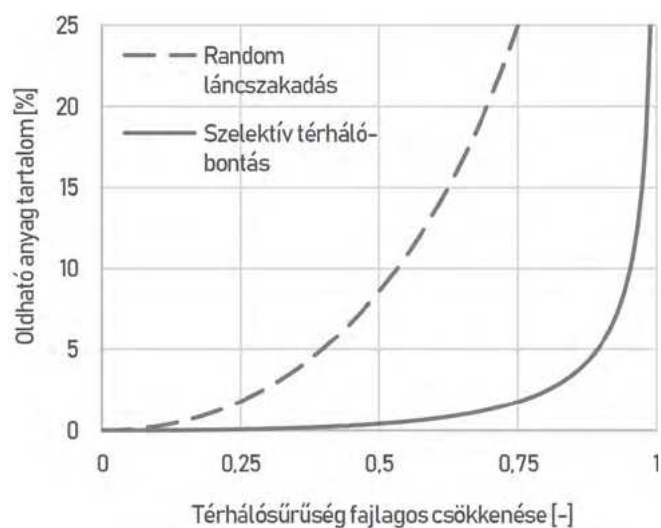
aprózódása, degradációja, és ezáltal jelentős értékvesztés következik be a folyamat során [6].

Termomechanikai devulkanizáció esetén a gumi anyagában ébredő nyírőerők atomi szinten eltérő nyúlást okoznak a kén-kén, a kén-szén, illetve a szén-szén kovalens kötésekben. Ennek köszönhetően a kevésbé rugalmas kénatomot tartalmazó kötések nagyobb eséllyel fognak felszakadni, mint a rugalmas szén-szén kötések. Mindez megvalósítható extruderen, belső keverőben, vagy akár nagynyírású keverőben is. További kutatási irány ezen a területen az ultrahang, mint kiegészítő stimuláció beépítése a technológiába, valamint inert közeg (pl. szén-dioxid) alkalmazása. Ezekkel a technológiákkal lehetséges olyan devulkanizátumok előállítását is, amelyeket primer nyersanyaghoz 20-40%-os tömegarányban keverve csupán minimális mechanikai tulajdonságromlást tapasztalunk [5, 6].

Egy devulkanizációs módszer kiértékelésekor fontos szempont, hogy a térhálós polimer bomlása során milyen folyamatok milyen arányban zajlanak le. Horikx széles körű kutatást folytatott ebben a témában és sikeresen levezetett összefüggéseket egy térhálós polimer térhálósűrűsége és oldható anyag tartalma között. Két szélső esetet különített el:

- a minta bomlásáért 100%-ban a polimerláncok random szakadása felel,
- a mintában csak térhálókötések bomlanak fel, vagyis tökéletes a devulkanizáció.

Az alapján, hogy egy polimer feldolgozása során melyik folyamat a hangsúlyosabb, a térhálósűrűség függvényében más és más lesz a minta oldható anyag tartalma. Általános szabály, hogy a random degradáció jelentősen megnöveli a minta oldható anyag tartalmát. Az 1. ábrán látható egy általánosan használható Horikx-diagram. Az x-tengelyen ábrázoljuk a minta fajlagos térhálósűrűség csökkenését: a 0 pontban a kezdeti, devulkanizálatlan gumi található, míg az 1-es érték a térháló 100%-os lebontásának felel meg. A két eltérő bomlási folyamatot modellező görbék egyenleteit a kiindulási vulkanizátumon elvégzett térhálósűrűség mérés, valamint oldható anyag tartalom mérés alapján lehet meghatározni. Attól függően, hogy egy devulkanizált minta tulajdonságai melyik görbéhez állnak közelebb, meg lehet határozni, hogy melyik folyamat dominált a minta feldolgozása során [8, 9].



1. ábra. Egy tipikus Horikx-diagram

Jelen kutatás legfőbb célja, hogy felmérjük, lehetséges-e az EPDM gumi devulkanizációja a gumiparban széles körben elterjedt hengerekben, ugyanis megfigyelhető az a trend, hogy a gumi újrahaznosításához sok esetben az iparágtól teljesen idegen módszereket használnak fel a kutatók, ami nagyban megnehezíti a technológia jövőbeli bevezetését. Fontos megjegyezni, hogy a devulkanizáció csak akkor lehetséges, ha megfelelő nyírőerők ébrednek a gumiban. Ennek érdekében a berendezés fűtött hengerei közötti távolságot minimálisra kell állítani, kerületi sebességük közötti frikciót pedig széles tartományban érdemes változtatni. A kezelés hőmérsékleti tartománya szintén érdekes technológiai paraméter, hiszen alapvetően tudja befolyásolni a polimerláncok kémiai viselkedését. A kezelt gumik vizsgálata során fontos, hogy ne csak a gumi térhálósűrűség csökkenését vizsgáljuk, hanem azt is, hogy ez valóban a térháló szelektív bomlásából, vagy a polimerláncok degradációjából származik. Ebben a publikációban előkísérleti eredményeinket mutatjuk be, amellyel rávilágítunk, hogy szükségesek-e további vizsgálatok ezen a területen.

2. FELHASZNÁLT ANYAGOK

A kutatás során EPDM alapú gumikeveréket használtunk, amelynek receptúrája az 1. táblázatban található. Ezt a Palotás-Mix Kft. szolgáltatta. A keverékben található kaucsuk 54 tömeg% etilént, 41,5 tömeg% propilént és 4,5 tömeg% etilidén-norbonént (ENB) tartalmazott, Mooney viszkozitása 55 volt. Anyagvizsgálatainkhoz toluolt használtunk oldószerként, amelyet a Reanal Zrt. biztosított.

1. táblázat. A felhasznált gumikeverék receptúrája

Összetevő	Mennyiség [phr]
Dutral TER 4047 kaucsuk	100
Dolomit B	30
Korom N550	45
Korom N772	40
Cink-oxid	4
Cink-sztearát	1
UltraLube UL 160 csúsztatószer	3
Polietilén-glikol 4000	4
DK 350 olaj	15
Tetrametil-tiurám-diszulfid (TMTD)	0,8
Merkapto-benzotiazol (MBT)	1,5
Cink-N-dibutil-ditiokarbamát (ZDBC)	0,8
Kén	1

3. GUMI ALAPANYAG ELŐÁLLÍTÁSA

A fenti gumikeveréket vulkanizálatlan nyerskeverék formájában szereztük be, így első lépésben egy Teach-Line Platen Press 200E típusú hidraulikus prés segítségével 2 mm vastag vulkanizált gumilapokat állítottunk elő 180 °C hőmérsékleten, 2,8 MPa nyomáson, 3 perces hőntartási idővel. Az előállított gumilapokat

15x15 mm méretűre daraboltuk, folyékony nitrogénfürdőbe helyeztük, majd egy Retsch ZM 200 típusú ultracentrifugális daráló segítségével 18000 1/perces fordulatszámon, kriogén üzemmódban finom porrá őröltük.

4. EDPM GUMI DEVULKANIZÁCIÓJA

Az előállított gumiport 50 g-os egységenként adagoltuk 110 mm átmérőjű Labtech RLM-SC-110/T3E típusú hengerek fűtött hengerei közé. A feldolgozás során 0,11 mm-es résméretet és 25 s ciklusidőt állítottunk be minden kísérlethez, miközben a hengerek fordulatszámát, hőmérsékletét, illetve a gumipor átáramlásának ciklusszámát a 2. táblázatnak megfelelően változtattuk. A hengerek hőmérséklete között 20 °C különbséget tartottunk, hogy a gumipor csak az egyik hengerre tapadjon. A melegebb henger hőmérsékletét 100 és 260 °C között, a ciklusszámot pedig 20 és 80 között változtattuk. A hengerek közötti frikció értékét 1,5-re, majd 4-re állítottuk be. A hengerek fordulatszámát aszerint változtattuk, hogy a ciklusidő minden minta esetén 25 s legyen.

2. táblázat. A devulkanizációhoz használt hengerek működési paramétere

Minta sorszáma	Fordulatszám [1/perc]		Hőmérséklet [°C]		Ciklusszám
	1. henger	2. henger	1. henger	2. henger	
1,5-es frikció					
1	10	15	80	100	20
2	6	9	80	100	40
3	6	9	80	100	80
4	6	9	120	140	20
5	6	9	120	140	40
6	6	9	120	140	80
7	12	18	160	180	20
8	10	15	160	180	40
9	10	15	160	180	80
10	14	21	200	220	20
11	14	21	200	220	40
12	14	21	200	220	80
13	14	21	240	260	20
4-es frikció					
14	3	12	80	100	20
15	3	12	80	100	40
16	3	12	80	100	80
17	4	16	120	140	20
18	4	16	120	140	40
19	4	16	120	140	80
20	6	24	160	180	20
21	6	24	160	180	40
22	6	24	160	180	80
23	8	32	200	220	20
24	8	32	200	220	40
25	8	32	200	220	80

5. MÉRÉSI MÓDSZEREK

A kaucsukkeverék vulkanizálási idejét (t_{90}) a MonTech által gyártott D-RPA 3000 típusú vulkaméterrel határoztuk meg izoterm körülmények között, 180 °C-on, 1°-os amplitúdó és 1,67 Hz-es frekvencia mellett.

A devulkanizáció kiértékeléséhez megmértük a kiindulási és a devulkanizált gumiporok térhálósűrűségét. Ehhez Flory-Rehner duzzasztásos vizsgálatot végeztünk az ASTM D6814 szabványban leírtaknak megfelelően. 1 g tömegű mintákat 100 ml toluolba helyeztünk 72 órára, majd a toluolt felitattuk a gumi felületéről és így lemértük a toluollal megduzzasztott gumi tömegét. A duzzadt mintákat 120 °C-on szárítottuk 1 órán keresztül és ismét megmértük a tömegüket. A kapott tömegértékek felhasználásával meg tudtuk állapítani, hogy az egyes devulkanizációs beállítással a térhálót milyen arányban sikerült felbontani [10].

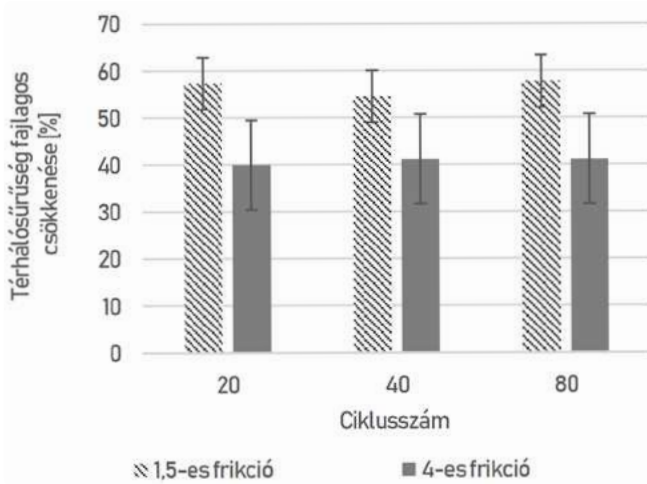
A duzzasztásos vizsgálat előtti száraz gumipor, illetve a kiszáritott gumipor tömegarányából megkaptuk a minták oldható anyag tartalmát. Számításainkhoz azonban korrekcióra volt szükség, ugyanis a polimerfázis oldható anyag tartalmát szeretnénk volna számszerűsíteni. Ehhez figyelembe kellett venni, hogy az UL 160 csúsztatószer és a DK 350 olaj a vulkanizált gumiból is kioldódik, illetve a mintáink jelentős mennyiségben tartalmaztak oldhatatlan töltőanyagokat (kormot és dolomitot).

6. EREDMÉNYEK

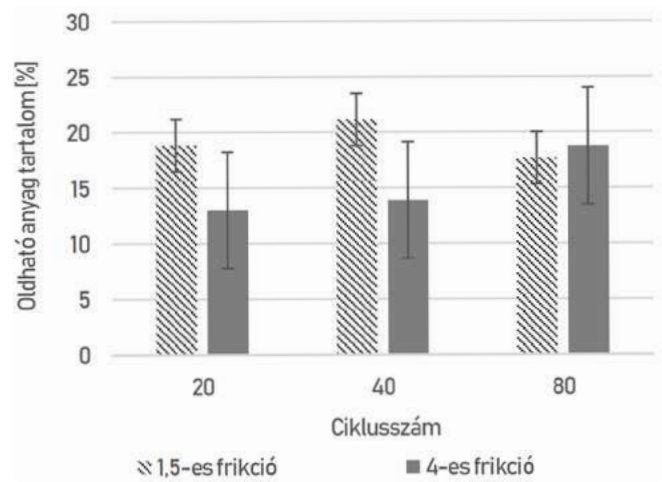
A kísérletek első fázisában meg kellett határozni az alkalmazható hőmérsékleti tartományt. A szakirodalom a legtöbb esetben 100 °C feletti devulkanizációs eljárásokról számolt be, míg a technológia hőmérsékletének felső határa 300 °C körül volt. Az általunk használt legmagasabb hőmérsékleten (260 °C) azonban olyan erőteljes füstképződést tapasztaltunk, hogy a további hőmérséklet emelést teljesen elvetettük. A gumiból származó füst egyértelműen az oxidáció jele, ami nagyban rontja a keletkező termék mechanikai tulajdonságait. Megfigyeltük továbbá, hogy magasabb hőmérsékleten lassabban jutott át a gumipor a hengerek közt, ugyanis az ilyenkor képződő agglomerátumok nem fértek át a két henger között. Ebből kifolyólag döntöttünk a fordulatszám emelése mellett, hiszen így tudtuk biztosítani az állandó ciklusidőt. Mindezt a 2. és 3. ábra foglalja össze 1,5-szeres, illetve 4-szeres frikció esetén.



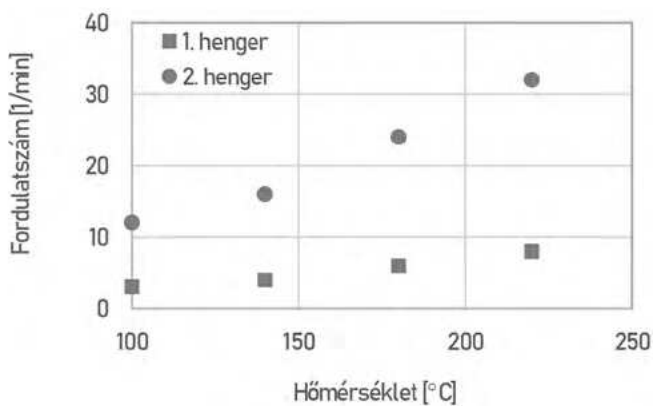
2. ábra. A hengerek fordulatszáma a hőmérséklet függvényében 1,5-szeres frikció esetén



4. ábra. A ciklusszám hatása a devulkanizációra



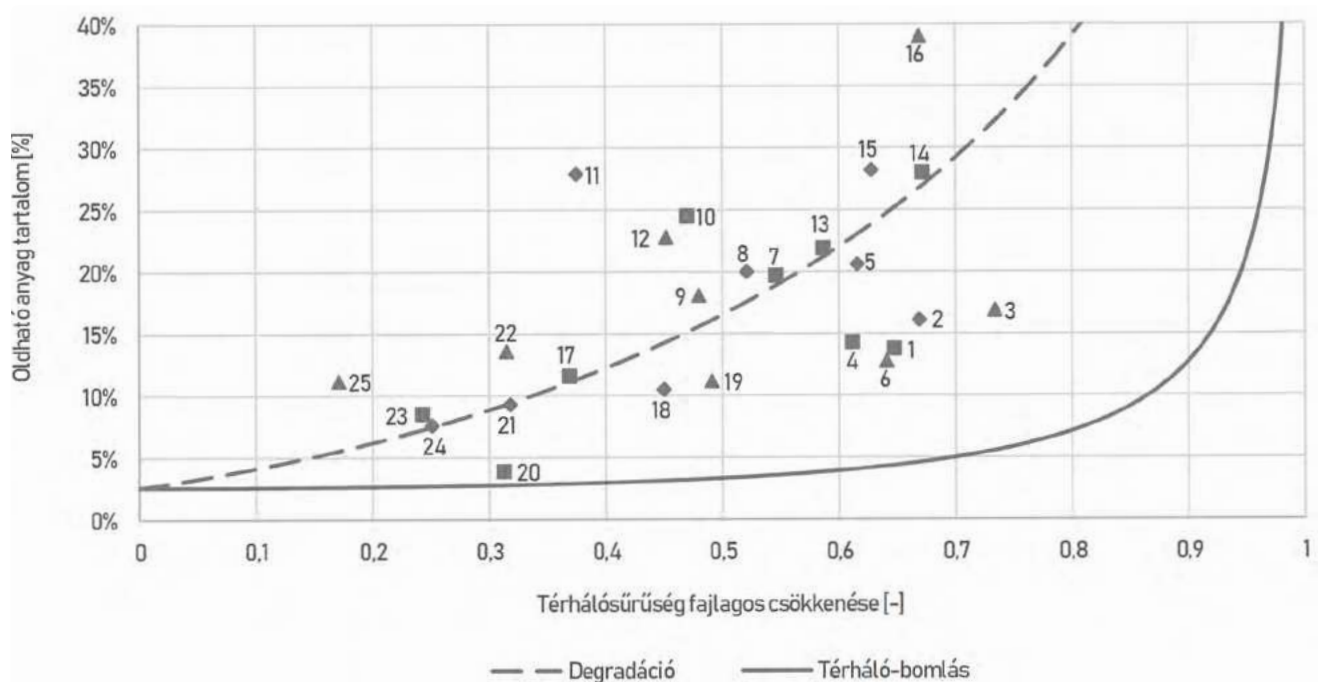
5. ábra. A ciklusszám hatása a minta oldható anyag tartalmára



3. ábra. A hengerek fordulatszáma a hőmérséklet függvényében 4-szeres frikció esetén

Kutatásunk következő lépésében a ciklusszám térhálósűrűsége és oldható anyag tartalomra gyakorolt hatását vizsgáltuk. Kimutattuk, hogy a hengerek közti áteresztések száma nem okoz szignifikáns különbséget a devulkanizátumok fenti paramétereiben. Az eredményeket a 4. és 5. ábrán szemléltettük. Mindezt figyelembe véve kijelenthetjük, hogy a gumihulladék kezelése az első 20 ciklus alatt teljesen végbemegy, a további kezelés során már nem következnek be számottevő változások a mintában.

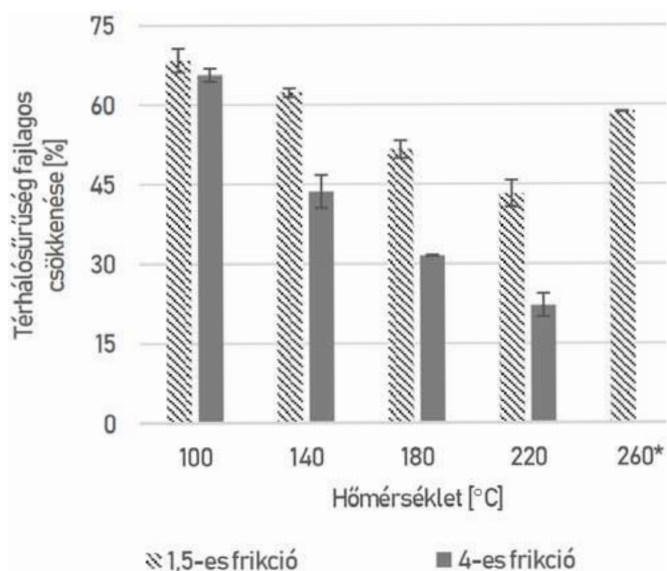
A kísérletek kiértékelésének következő fázisában a két frikciós beállítás különböző hatásait elemeztük. A 4. ábráról leolvasható, hogy a devulkanizációs fok 1,5-szeres frikció esetén lényegesen magasabb, mint 4-szeres frikció esetén. A 6. ábrán Horikx elméletét alkalmazva felállítottuk az általunk vizsgált gumikeverék két jellemző görbéjét, majd a mintáink tulajdonságait is ábrázoltuk a



6. ábra. Összefoglaló Horikx-diagram az elvégzett devulkanizációs kísérletekről (az adatpontok számozása megegyezik a 2. táblázatnál használt sorszámmal)

diagramon. A mérési pontjainkat a 2. táblázatban is használt jelölésekkel címkéztük.

Látható, hogy a mért értékek 4-szeres frikció esetén (14-25. minták) a degradációt jellemző görbéhez tartanak, míg a legkedvezőbb eredményeket 1,5-szeres frikció és alacsony hőmérséklet esetén kaptuk (1-6. minták). Erre magyarázatot adhat az, hogy az állandó ciklusidő fenntartása érdekében a hengerek forgási sebességét magasabbra kellett állítanunk 4-szeres frikciónál, és ezáltal nem tudott létrejönni olyan erős tapadás a gumi és a henger között, mint 1,5-szeres frikció esetén.



7. ábra. A kezelési hőmérséklet hatása a devulkanizációs fokra (*260 °C-on csak egy minta készült 1,5-szeres frikcióval)

Végezetül a kezelési hőmérséklet hatásait vizsgáltuk meg. A 7. ábrán szemléltettük, hogy különböző kezelési hőmérsékleteken hogyan változott a minták térhálósűrűsége. A legnagyobb arányú csökkenést a legalacsonyabb hőmérsékleti tartományban tapasztaltuk, itt a térhálókötések mintegy 70%-át sikerült felbontani mind a 1,5-szeres, mind a 4-szeres frikció esetén. Ezt kiegészítendő, a 6. ábráról azt is leolvashatjuk, hogy az alacsony hőmérsékleten kezelt minták eredményei voltak a legközelebb az alsó, pusztán térháló bomlást jellemző vezetőgörbéhez. A legmagasabb, 260 °C-on kezelt mintánál a trendtől eltérő, kiugró mértékű térhálósűrűség csökkenést tapasztaltunk. Ez összefüggésben áll az erőteljes füstképződéssel, amelyet a minta előkészítése közben figyeltünk meg, mindez polimerlánc degradációra utal.

7. ÖSSZEFOGLALÁS

Jelen publikációkban széles körben megvizsgáltuk ismert összetételű EPDM gumi termomechanikai devulkanizációját hengerszéken. Eredményeink azt mutatják, hogy a hengerszéken történő kezelés során valóban csökkenteni lehet a gumi térhálósűrűségét. Azonban azt is egyértelműen megfigyeltük, hogy a folyamat során a polimerlánc bizonyos mértékű degradációja elkerülhetetlen. Az általunk vizsgált kezelési paraméterek közül

a ciklusszám hatását nem tekintettük szignifikánsnak a vizsgált tartományban: 20-as ciklusszám fölött nem figyelhető meg kimutatható változás az anyag minőségében. A hengerek kerületi sebessége közötti arány, vagyis a frikció fontos paramétere a folyamatnak. 4-szeres frikciónál lényegesen kisebb mértékben sikerült lebontanunk a térhálót, mint 1,5-szeres frikció esetén. A hőmérsékleti tartomány vizsgálata során azt bizonyítottuk, hogy az eljárás az alacsonyabb hőmérsékleti tartományban kedvezőbb eredményeket hozott. 100 °C-os hengerhőmérséklettel akár 70%-os térhálósűrűség csökkenést is elértünk, ami a szakirodalomban található eredményekkel jól korrelál.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A cikk megjelenését a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal – NKFIH, OTKA K115949 pályázata támogatta.



IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Plastics - the Facts 2017, An analysis of European plastics production, demand and waste data, Plastics Europe, Brussels (2018).
- [2] Forrest, M.: Overview of the World Rubber Recycling Market, in 'Recycling and Re-use of Waste Rubber' (Ed.: Potter, D.), Smithers Rapra, Shawbury, 17-30 (2014).
- [3] Roy, S. A.: Global demand for EPDM (Ethylene Propylene Diene Monomer) is set to increase by 1.5 million tons by 2020, International Institute for Procurement & Market Research (2012).
- [4] Manoharan, P.; Naskar, K.: Recycling of Tire Rubbers and Their Re-usability, in 'Rubber Recycling: Challenges and Developments' (Ed.: Kim, J. K.; Saha, P.; Thomas, S.; Haponiuk, J. T.; Aswathi, M. K.), Royal Society of Chemistry, London, 102-127 (2018).
- [5] Isayev, A. I.: Recycling of Rubbers, in 'Science and Technology of Rubber' (Ed.: Mark, J. E.; Erman, B.; Roland, C. M.), Elsevier, Amsterdam, Vol 1, 697-764 (2013).
- [6] Movahed, S. I.; Ansarifard, A.; Estaghy, S.: A review of the reclaiming of rubber waste and recent work on the recycling of ethylene-propylene-diene rubber waste, Rubber Chemistry and Technology, 89, 54-78 (2016).
- [7] Adhikari, B.; De, D.; Maiti, S.: Reclamation and recycling of waste rubber, Progress in Polymer Science, 25, 909-948 (2000).
- [8] Horikx, M. M.: Chain scissions in a polymer network, Journal of Polymer Science, 19, 445-454 (1956).
- [9] Verbruggen, M. A. L.; Does, L. v. d.; Noordermeer, J. W. M.; Duin, M. v.; Manuel, H. J.: Mechanisms involved in the recycling of NR and EPDM, Rubber Chemistry and Technology, 72, 731-740 (1999).
- [10] ASTM D6814: Standard Test Method for Determination of Percent Devulcanization of Crumb Rubber Based on Crosslink Density (2002).