

A nagy energiájú sugárzás gumiőrleményre gyakorolt hatásai

Effects of high-energy radiation on crumb rubber

KISS Lóránt¹ PhD hallgató, SIMON Dániel Ábel¹ PhD hallgató,
Dr. MÉSZÁROS László^{1,2} egyetemi docens

¹ Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar, Polimertechnika Tanszék, H-1111, Budapest, Műegyetem rkp. 3., 06-1-463-2003, 06-1-463-1527, pt@pt.bme.hu, pt.bme.hu

² MTA-BME Kompozittechnológia Kutatócsoport, H-1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3.

Abstract

Nowadays, rubber waste causes a serious environmental problem. These materials do not melt under heat, so they can not be processed with traditional technologies (extrusion, injection molding). Due to high-energy radiation, various chemical processes occur in the rubber. The analysis of these effects greatly aids the development of new recycling technologies, thus providing a possible solution for the treatment of rubber waste.

Keywords: crumb rubber, recycling, high-energy radiation, devulcanisation, degradation

Kivonat

Napjainkban a gumihulladékok komoly környezeti problémát okoznak, ugyanis ezek az anyagok hőre nem lágyulnak, így hagyományos, ömledékes technológiákkal (extrúzió, fröccsöntés) nem dolgozhatók fel. Nagy energiájú sugárzás hatására különböző kémiai folyamatok játszódnak le a gumiban, amelyek vizsgálata és megértése nagyban segíti az anyagában történő újrahasznosítás fejlődését, így egy lehetséges megoldást ad a gumihulladékok kezelésére.

Kulcsszavak: gumiőrlemény, újrahasznosítás, nagy energiájú sugárzás, devulkanizáció, degradáció

1. BEVEZETÉS

Az autóipar jelentős fejlődésének hatására az előállított és felhasznált természetes és szintetikus gumi mennyisége növekvő tendenciát mutat. A világ gumi termelése 2016-ban, mintegy 27,4 millió tonna volt, míg ez a szám 2018-ra már 29,1 millió tonnára nőtt. A három év alatt csaknem 6,4%-os növekedést tapasztalhatunk, amely jelentősnek mondható. Ezzel azonban a keletkezett hulladék (elsősorban gumibroncsok) mennyisége is nagy mértéket ölt, amely komoly terhelést jelent a környezetre, így ezek kezelése komoly kihívások elé állítja a szakembereket [1, 2].

A probléma elsősorban abból adódik, hogy a gumik térhálós anyagok, ezért az egyes molekulaláncokat kovalens kötések kapcsolják össze, így ezek tömegközéppontjai nem tudnak egymáshoz képest maradandóan elmozdulni. Ennek hatására ezek az anyagok nem ömleszthetők meg, hamarabb elbomlanak, még mielőtt elérnék a folyadék halmazállapotot, így hagyományos ömledékes technológiákkal (fröccsöntés, extrúzió) nem dolgozhatók fel újra. Biológiailag nem lebonthatók, továbbá a legújabb európai szabályozások tiltják az abroncsok hulladéklerakókban történő elhelyezését, ezért szükséges új, gazdaságos módszerek kifejlesztése a kezelésükre [1, 3].

Az elhasznált gumiabroncsokat alkalmazzák az integritásuk megbontása nélkül versenypályák bukóterében, kertészetben, esetlegesen kikötőkben, mint ütközőelemek, azonban ezek csak nagyon kis mennyiségét használják fel a hulladéknak. Egy másik lehetőség az abroncsok energetikai hasznosítása, amikor a hulladékot elégetik, vagy esetleg pirolizálják. Ezzel az energia egy része visszanyerhető, azonban a gyártásnál felhasznált alapanyagok nem nyerhetők vissza, illetve a környezetre káros anyagok juthatnak a levegőbe. A legjobb megoldás az anyagában történő újrahasznosítás, amely az idő előrehaladtával egyre nagyobb teret kap [1]. Az 1992-es évben ez csupán 5%-ot tett ki, míg a hulladéklerakók 62%-ot, addigra 2014-ben a lerakók 9%-ra szorultak vissza, míg az anyagában történő újrahasznosítás 38%-ra nőtt [4].

Az abroncsok újrahasonosítására az egyik legjobb módszer a gumi devulkanizálása, majd egy új termékben (keverékben) való alkalmazása. A devulkanizálási módszereken a molekulaláncok közötti kovalens kötések felszakítását értjük, így ezek képesek lesznek egymáshoz képest elmozdulni. A devulkanizációs kezelés előtt azonban az abroncsokat általában valamilyen módszerrel őrlik. Egy ilyen lehetséges módszer a nagy energiájú sugárzás, amely hatására különböző kémiai folyamatok játszódhatnak le az anyagban. Amikor egy nagy energiájú sugárzás kölcsönhatásba lép egy polimerrel, kémiailag aktív rendszerek (gyökök) képződnek, amelyek különböző reakciókat indítanak el. Alapvetően a következő reakciók játszódhatnak le: keresztkötések kialakulása, lánc-tördelődés, oxidáció és ojtás. Az, hogy melyik fog dominálni sok paraméter függvénye, azonban ezek tanulmányozása segítségével új utakat nyithatunk meg a gumi újrahasonosításra [1, 5, 6]. Célunk tehát, a nagy energiájú sugárzás hatására a gumiőrleményben végbement változások feltárása, így elősegítve a gumihulladék kezelésére új technológiák kidolgozását.

2. ALAPANYAGOK, KEZELÉSI- ÉS VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

Munkánk során a Hungarojet Kft. által, vízsugaras őrléssel, tehergépkocsik futófelületéből gyártott gumiőrleményt (GTR) használtuk. Az őrlemény részecskeméret eloszlásáról elmondható, hogy a legnagyobb frakció (~55%) a 0,1-0,2 mm-es tartományba esik, továbbá a 0,4 mm-nél nagyobb részecskék mennyisége elhanyagolható.

A gumiőrlemény nagy energiájú sugárzással történő kezelése az MTA Központi Fizikai Kutatóintézetében, SLL-01 típusjelzésű, panoráma típusú ^{60}Co sugárforrással történt. A sugárforrás aktivitása 1700 terabecquerel volt, az alkalmazott dózisteljesítmény pedig 2 kGy/óra. A keletkező ózon eltávolítása érdekében a helyiség levegőjét óránként hatszor cserélték. Definíció szerint egy gray (Gy) az egy kilogramm tömegű anyag által elnyelt 1 joule energiát jelenti. A vizsgált dózisek rendre 20, 40, 60, 80, 100, 250, 500, 750 és 1000 kGy voltak. A kezelt őrlemények jelölése dGTR_IR*, ahol a * az adott elnyelt dózist jelenti kGy-ben, így a dGTR_IR100 a 100 kGy sugárdózist elnyelt gumiőrleményt jelöli.

A gumiőrleményben végbement kémiai változások megismerésére először azok oldható anyagtartalmát határoztuk meg Soxhlet-extrakció segítségével. Az eljárás során a vizsgálandó anyag egy porózus mintatartóban található, amely alatt egy gömblombikban valamilyen oldószert (acetont, toluolt) hevítünk. Ennek hatására az oldószer gőzei áthaladnak az őrleményen, amely kioldja a nem térhálós részeket, amit egy hűtő segítségével kondenzáltatunk, amely kondenzátum visszafolyik a berendezés alján található lombikba. Az őrlemény extrakció előtti és utáni tömegének ismeretében az oldható anyagtartalom kiszámítható. Az általunk alkalmazott oldószer toluol, míg a vizsgálat időtartama 16 óra volt.

Ezt követően a térhálósűrűség meghatározása az ASTM D 297-15 szabvány alapján zajlott, duzzasztásos módszerrel. A minta duzzasztása toluolban történt 72 óráig, míg a szárítás 80 °C-on tömegállandóságig. A kezelt minták esetén meghatároztuk azok devulkanizáció fokát, amely a térhálósűrűség csökkenését fejezi ki és jól jellemzi a sugárzás hatására az anyagban végbement változásokat.

A gumiőrleményben végbemenő változások mélyebb megértése érdekében a Soxhlet-extrakció és térhálósűrűség vizsgálat eredményeinek felhasználásával Horikx analízist végeztünk. Ennek segítségével megállapítható, hogy a sugárzás hatására a polimer láncok kötése (káros), vagy a térháló bomlik-e fel. Az analízis ezt a két végletet választja szét és ábrázolja grafikusán. Attól függően, hogy egy anyag melyik görbéhez van közelebb, az a jelenség lesz rá jellemzőbb [7].

Végezetül pedig azt, hogy a sugárzás hatására a gumiőrlemény felületén történt-e változás, pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvételek segítségével vizsgáltuk. Ennek megismerése fontos, ugyanis a morfológia is befolyásolja a keverékek tulajdonságait.

3. EREDMÉNYEK BEMUTATÁSA

A Soxhlet-extrakcióból, illetve duzzasztásos vizsgálatból kapott és számított eredményeket az 1. táblázatban foglaltam össze. Az eredmények alapján látható, hogy az elnyelt dózis növekedésével az oldható anyag tartalom növekszik, míg a térhálósűrűség csökkenő tendenciát mutat. Megfigyelhető, hogy előbbi 100 kGy dóziséig jelentős változást nem mutat a referenciához képest, míg utóbbi 100 kGy-től nem változik jelentősen. Ez abból adódhat, hogy alacsonyabb dózisek esetén a térhálókötések szelektíven bomlanak, így a térhálósűrűség csökken, azonban nagyobb dózisek esetén a polimer láncokban található kötések szakadnak fel. Utóbbi hatására kis molekulatömegű részek szakadnak le, így növelve az oldható anyag tartalmát, a térhálósűrűség változása nélkül, amely nem előnyös a további hasznosítás szempontjából.

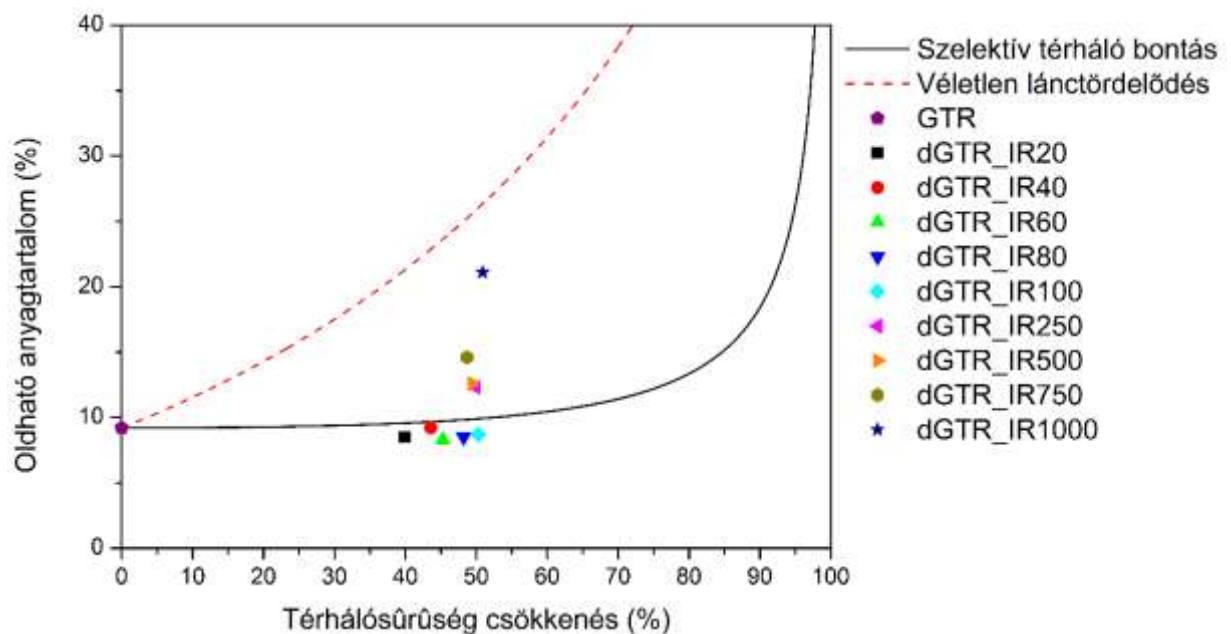
Összességében tehát elmondható, hogy 100 kGy-ig sikerült a térhálósűrűséget csökkenteni a láncok hasadása nélkül, míg nagyobb dózis esetén ezek degradációja volt a jelentős.

γ -sugárzással kezelt GTR Soxhlet-extrakciójának és duzzasztási vizsgálatának eredményei

1. táblázat

Minta	Oldható anyagtartalom (%)	Térhálósűrűség ($10^{-4} \cdot \text{mol/cm}^3$)	Devulkanizáció foka (%)
GTR	$9,2 \pm 1,2$	$19,4 \pm 0,7$	0
dGTR_IR20	$8,5 \pm 0,8$	$11,7 \pm 0,8$	39,9
dGTR_IR40	$9,2 \pm 1,0$	$10,9 \pm 0,6$	43,6
dGTR_IR60	$8,3 \pm 0,7$	$10,6 \pm 0,9$	45,3
dGTR_IR80	$8,5 \pm 0,8$	$10,1 \pm 0,5$	48,2
dGTR_IR100	$8,7 \pm 0,6$	$9,6 \pm 0,6$	50,3
dGTR_IR250	$12,3 \pm 0,8$	$9,7 \pm 0,9$	50,0
dGTR_IR500	$12,6 \pm 0,9$	$9,8 \pm 0,8$	49,4
dGTR_IR750	$14,6 \pm 0,6$	$9,9 \pm 0,5$	48,7
dGTR_IR1000	$21,1 \pm 0,7$	$9,5 \pm 0,7$	50,9

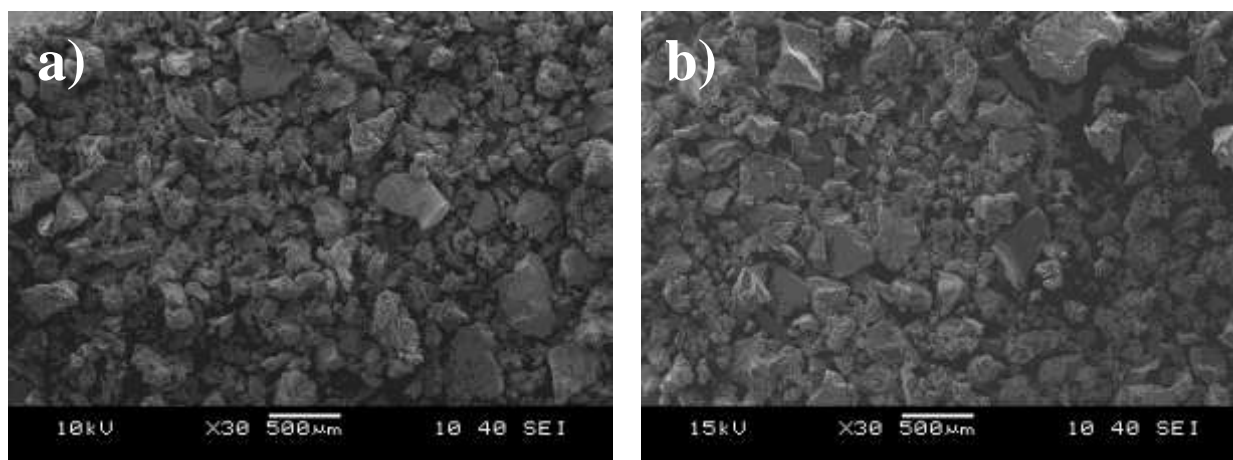
A jelenségek jobb megértése érdekében a Horikx analízis eredményeit érdemes megvizsgálni (1. ábra), amely a véletlen lánc-tördelődés és szelektív térháló bontás valószínűségét vizsgálja. A diagramon látható, hogy 100 kGy-ig az anyagok egy vízszintes mentén követik egymást a térháló bontás görbéje mentén. Az elnyelt dózis növekedésével azonban a pontok egy függőleges egyenes mentén követik egymást, amely arra utal, hogy a térháló kötések nem bomlottak fel, viszont kis molekulatömegű részek szakadtak le, ezáltal az oldható anyagtartalom nőtt.



1. ábra. A kezelt gumiőrlemény Horikx analízis diagramja

A vizsgálatok alapján tehát megállapítható, hogy alacsony dózisos (< 100 kGy) esetén a térhálókötések szelektív bontása, míg nagyobb dózisos esetén a polimerláncok hasadása, degradációja kerül előtérbe. Látható tehát, hogy egy bizonyos elnyelt dózis után nincs jelentős térhálósűrűség csökkenés, csak degradáció, amely a továbbá felhasználás szempontjából nem előnyös.

Végezetül pedig a sugárzás hatását a morfológiára pásztázó elektronmikroszkópos felvételekkel vizsgáltuk, amelyeket a 2. ábrán mutatunk be.



2.ábra. SEM felvételek a) kezeletlen; b) 100 kGy-el kezelt gumiőrleményről

Látható, hogy a kezeletlen (2.a. ábra), illetve a 100 kGy dózissal kezelt gumiőrlemény (2.b. ábra) morfológiájában nem következett be változás a nagy energiájú sugárzás hatására. Ez előnyös olyan őrlési technológiáknál, ahol nagy fajlagos felületű őrléményt gyártanak, ugyanis ez segíti a megfelelő kapcsolat kialakulását az újrafelhasználásnál.

4. ÖSSZEFOGLALÁS

Jelen kutatás során nagy energiájú sugárzással kezelt gumiőrleményben végbement változásokat vizsgáltuk. Az eredmények alapján látható, hogy kis dózisos (< 100 kGy) esetén elsősorban a térháló kötések bomlása játszódik le, amely előnyös az újrahasonosítás szempontjából. Nagy dózisos esetén azonban a polimer láncokban található kötések hasadtak, így az anyagunk degradálódott, a keresztkötések bomlása nélkül. A morfológiában az elnyelt sugárzás hatására változást nem tapasztaltunk. Elmondható tehát, hogy sikerült a gumiőrleményben végbement kémiai változásokat feltárni, illetve ezek dóziszfüggését megismerni.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A szerző részvételét az OGÉT 2021 konferencián az Emberi Erőforrás Támogatáskezelő NTP-HHTDK-20 pályázata támogatta.

IRODALMI HIVATKOZÁSOK

- [1] Karger-Kocsis J., Mészáros L., Bárány T. *Ground tyre rubber (GTR) in thermoplastics, thermosets, and rubbers*. Journal of Materials Science, 48, 1-38, 2013.
- [2] <http://www.rubberstudy.com/> (Utolsó letöltés: 2020.03.08.)
- [3] Paridokht M. *Optimization of thermoplastic elastomer foams based on PP and recycled rubber*. PhD értekezés. Université Laval. Québec, Canada (2015) .
- [4] <https://www.etra-eu.org/> (Utolsó letöltés: 2020.03.09.)
- [5] Keizo M., Song C. *Basic Concepts of Radiation Processing*. Radiation Processing of Polymer Materials and it's Industrial Applications, 1-25, 2012.
- [6] Scagliusi S. R., Cardoso E. C. L., Lugão A. B. *Effect of Gamma Radiation on the Mechanical and Degradation Properties of Bromobutyl Rubber Compounds*. TMS2015 Supplemental Proceedings, 1307-1316, 2015.
- [7] Horikx M. M.: *Chain scissions in a polymer network*. Journal of Polymer Science, 19, 445-454, 1956.