

# NAGY ENERGIÁJÚ SUGÁRZÁSSAL KEZELT GUMIŐRLEMÉNY ALKALMAZHATÓSÁGI LEHETŐSÉGEI GUMIKEVERÉKEKBEN

## APPLICABILITY OF HIGH-ENERGY RADIATION TREATED CRUMB RUBBER IN RUBBERS

KISS LÓRÁNT<sup>1</sup>  
MÉSZÁROS LÁSZLÓ<sup>1,2</sup>

Jelen kutatásban nagy energiájú gamma-sugárzással kezelt gumiőrlemény (dGTR) alkalmazhatósági lehetőségeit vizsgáltuk gumikeverékekben, amelynek célja a kezelés hatására a mechanikai, illetve vulkanizációs tulajdonságokban bekövetkezett változások tanulmányozása volt. A vulkanizációs görbék alapján elmondható, hogy a besugárzás hatására a maximális nyomatékok magasabb tartományban mozogtak, több keresztmetszést tudott kialakulni az anyagban a vulkanizációs idő jelentős változása nélkül. A szakítóvizsgálatok eredményei azt mutatják, hogy a szakítószilárdság a dózis növekedésével nőtt a szakadási nyúlás változása nélkül. A továbbszakító szilárdság esetén jelentős javulást nem sikerült elérnünk, a kezeletlen gumiőrleményt (GTR) tartalmazó mintához képest. A Shore A keménységmérés alapján elmondható, hogy az jelentősen nem változott az elnyelt dózissal.

In the present study, we investigated the applicability of high-energy gamma-radiation treated crumb rubber (dGTR) in rubbers. Our aim was to study the changes in mechanical and vulcanization properties as a result of the treatment. Based on the vulcanization curves, the maximum torques moved to a higher range due to the irradiation, more crosslinks formed in the material, without a significant change in the vulcanization time. The results of the tensile tests show that tensile strength increased with increasing doses, without any change in elongation at break. In the case of tear strength, there was no significant improvement compared to the sample containing untreated crumb rubber (GTR). Shore A hardness did not change significantly with the absorbed dose.

## 1. BEVEZETÉS

A gumi napjainkban egy széles körben elterjedt, hőre nem lágyuló, gyengén térhálós polimer. Az előállított és felhasznált gumi (természetes és szintetikus) mennyisége növekvő tendenciát mutat, elsősorban az autóipar folyamatos bővülése miatt, ugyanis ez

lefedi az iparág jelentős (~65%) részét [1]. A megnövekedett igényrel a keletkezett hulladék mennyisége (elsősorban gumiabroncsok) is nagymértékben növekszik, azonban ezek kezelése komoly környezeti problémát hordoz magában. Az élettartamuk végére ért abroncsokat korábban hulladéklerakókban helyezték el, csak hogy ezek az anyagok biológiailag nem lebonthatók, különböző mérgező anyagok oldódhatnak ki belőlük, arról nem is beszélve, hogy napról-napra csökken az erre a célra fenttartott hely. A legújabb európai szabályozások tiltják a gumiabroncsok hulladéklerakókban történő elhelyezését, ezért kiemelten fontos az újrahasznosításukra költséghatékony technológiai módszerek kifejlesztése. Az abroncsok mátrixanyaga vulkanizált (térhálósított), amelyet emiatt hagyományos ömledékes feldolgozási technológiákkal (fröccsöntés, extrúzió) nem lehet feldolgozni, ezzel új kihívások elé állítva a szakembereket [1, 2].

A gumihulladékokat gyakran kezelés nélkül használják fel. Az integritás megbontása nélkül alkalmazhatják ezeket hajók esetén ütközőként kikötőkben, versenypályák bukóterében, illetve autópályák mellett zajvédő falként is. Egy másik elterjedt módszer, amikor a gumiabroncsokat őrlik, majd aszfaltokhoz vagy játszóterek gumiszőnyegének alapanyagaként alkalmazzák. Ezek a felhasználási lehetőségek azonban keletkezett gumihulladék csak egy nagyon kis részét képesek hasznosítani, így szükség van új, modern technológiák kidolgozásra a probléma megoldása érdekében [3, 4].

A gumiabroncsok energetikai hasznosításával érdemes foglalkozni, ugyanis a gumi magas fűtőértékkel (29-39 MJ/kg) bír, így tüzelőanyagként történő felhasználásuk gazdaságos, azonban szükséges a megfelelő füstgáz szűrők alkalmazása környezetvédelmi szempontból [5]. Ide sorolható a pirolízis is, amely módszert nagyobb (szerves) molekulák kisebb alkotóelemekre való bontására használják emelt hőmérsékleten, oxigénmentes környezetben. Ezen technológiák bár képesek az előállításnál befektetett energia bizonyos részét visszanyerni, illetve gyakran az abroncsok méretcsökkentése nélkül alkalmazhatók, viszont számos hátrányuk van (szennyezők juthatnak a levegőbe, a kacsuk végleg elvesz), ezért az anyagában történő újrahasznosítás egy ígéretesebb út lehet [4].

Az egyik módszer az anyagában történő újrahasznosításra a devulkanizáció (térháló kötések bontása), majd az így kapott alapanyag új termékben történő alkalmazása. A gumit ugyanis nem tudjuk feldolgozni, amíg a térhálókötések nagy része (80%)

<sup>1</sup> Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar, Polimertechnika Tanszék

<sup>2</sup> MTA—BME Kompozittechnológiai Kutatócsoport

nem bomlik fel, hogy a láncok egymás mellett, szabadon el tudjanak mozdulni. A kezelés történhet termomechanikai, termokémiai, ultrahangos, mikrohullámú és egyéb technológiákkal, ide sorolva az ionizáló sugárzást is [1, 6].

Amikor egy ionizáló sugárzás (elektron nyaláb, gamma-sugárzás) kölcsönhatásba lép egy polimerrel, annak energiáját képes elnyelni, és kémiai aktív rendszerek, például gyökök képződnek, amelyek különböző reakciókat indítanak el. Az alapvető folyamatok, amelyek e reakciók eredményei, a keresztkötések kialakulása, a lánc-tördelődés, az oxidáció és az ojtás. A polimerekben lejátszódó változásokat nagymértékben befolyásolja a dózis vagy az alkalmazott dózisteljesítmény is. A keresztkötések kialakulása és az oxidáció közötti versengésben a nagyobb dózisteljesítmény előnyösebb az előbbinél, ugyanis kevesebb oxidáció fordulhat elő a rövidebb besugárzási idő miatt. Az ipari elektronsugárzások nagyobb teljesítménnyel működnek, mint a gamma-sugarak, így előbbi térháló kialakítására, míg utóbbi oxidációra alkalmasabb, ezt érdemes figyelembe venni. Az atmoszféra is jelentős szerepet játszik, ugyanis a polimerek levegőben történő besugárzása oxidációhoz vezethet peroxidgyökök keresztül, ezért szükség lehet oxigénmentes atmoszférára egyes térhálósítási vagy ojtási alkalmazások esetén [7, 8].

A teljesítmény és atmoszféra hatásait korábbi eredmények is alátámasztják, Şen és társai [9] butilkaucsuk mintákat vizsgáltak. A levegőben, kis teljesítmény mellett besugárzott minták esetén sokkal nagyobb mértékű volt az oxidáció, lánc-tördelődés, mint a nitrogén atmoszféra alatt kezelt esetben. Továbbá, a nagyobb teljesítmény jobban elősegítette a keresztkötések kialakulását, kevesebb idő volt az oxidációra, így a degradációra. A felületen megjelenő, kémiai aktív, oxigén tartalmú csoportokat már többen is igazolták Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (FTIR) és energiadiszperzív röntgenspektroszkópia (EDS) segítségével, így elmondható, hogy a levegőben történő besugárzás hatására a gumi felületi aktivitása megnő, ami előnyös a későbbi felhasználás szempontjából, és kompatibilizáció javító hatása is van [10, 11].

Az irodalomban elsősorban azt vizsgálták eddig, hogy a már legyártott keverékekre milyen hatással van az utólagosan alkalmazott sugárzás, az eredmények biztatóak, a tulajdonságok javultak. Ezekben az esetekben azonban a keresztkötések kialakulása biztosította elsősorban a megfelelő kompatibilitást. Sokkal jobb lenne viszont még feldolgozás előtt kezelni az anyagot, így nem lenne szükség utókezelésekre.

Mindezek alapján elmondható tehát, hogy az életútjuk végére ért gumiabroncsok kezelése komoly problémát jelent, amelyre egy ígéretes megoldás az anyagában történő újrashiszonítás. A nagy energiájú (gamma) sugárzás hatására különböző kémiai folyamatok mennek végbe a gumiban (devulkanizáció, felületaktív csoportok megjelenése), amelyek segítik a megfelelő kompatibilitás kialakulását gumikeverékekben. Eddig elsősorban a keverékkészítés után történő besugárzás hatásait vizsgálták, amelyek jó eredményekkel szolgáltak, azonban az előzetes kezelés előnyös ipari felhasználások esetén, ugyanis kisebb tömegű anyagot kell besugarazni, a besugarazott őrlemény számos keverék alapanyagául szolgálhat, összességében kevesebb anyagot kell mozgatni, mint utólagos térhálósítás esetén, továbbá a keverék nem lesz térhálós az elnyelt energia hatására. Célunk tehát előzetesen nagy energiájú sugárzással kezelt gumiőrlemény alkalmazhatósági lehetőségeinek a vizsgálata

gumikeverékekben, a mechanikai és vulkanizációs tulajdonságok meghatározása alapján a sugárzás hatására végbement változások jobb megértése, továbbá ezen tulajdonságok dózisfüggésének tanulmányozása.

## 2. ALAPANYAGOK, ELŐÁLLÍTÁSI ÉS VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

A gumikeverékek elkészítéséhez a Hungarojet Kft. által, vízszintes őrléssel gyártott őrleményt használtuk, amelynek közelítő összetételét az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat: Az alkalmazott gumiőrlemény közelítő összetétele (TGA mérés alapján) [12]

Összetevő	Mennyiség (phr)
Természetes kaucsuk	50-55
Szintetikus kaucsuk	45-50
Korom	33-37
Maradék adalékanyagok	7,5
Olaj	4-6

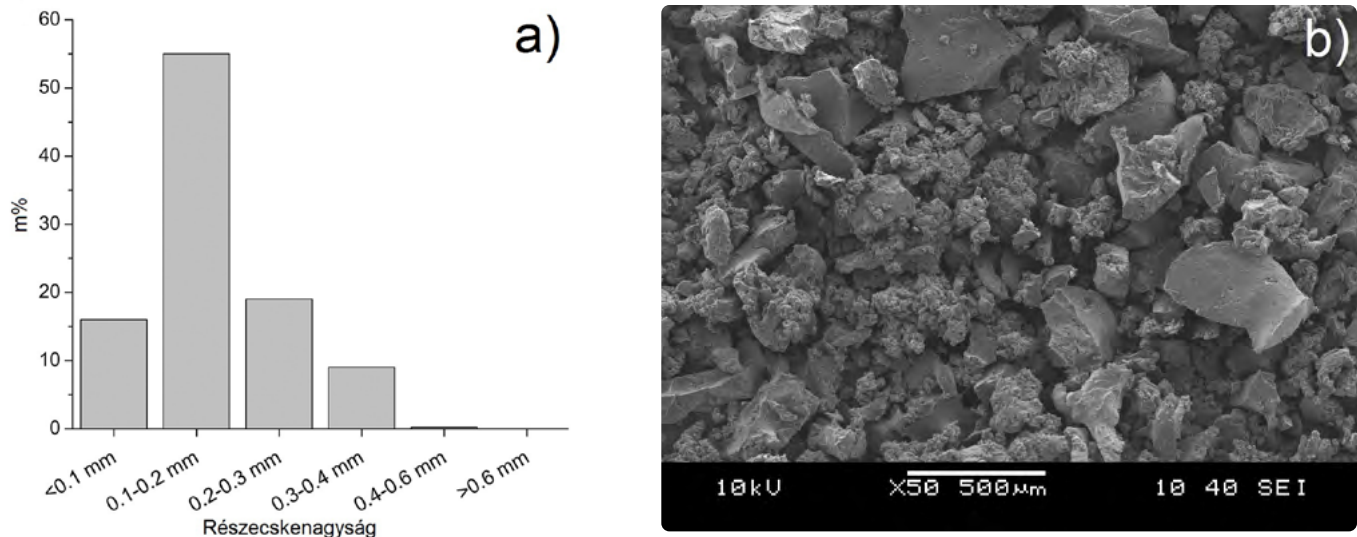
Az 1.a. ábrán az őrlemény részecskeméret eloszlását láthatjuk, amely alapján elmondható, hogy a legnagyobb frakció (55%) a 0,1-0,2 mm-es intervallumba esik. Továbbá, az őrlemény kevesebb mint 10%-a nagyobb mint 0,3 mm, illetve a 0,4 mm-nél nagyobb részecskék mennyisége elhanyagolható. Az 1.b. ábrán az őrléről készült SEM felvételen jól látható a részecskeméret eloszlás.

A GTR ionizáló sugárzással való kezelése SLL-01 típusjelzésű, panoráma típusú 60Co sugárforrással történt az MTA Központi Fizikai Kutatóintézetben szobahőmérsékleten és levegőn. Az alkalmazott dózisteljesítmény minden esetben 2 kGy/óra volt. A helyiség levegőjét hatszor cserélték óránként a keletkezett ózon eltávolítása céljából. A vizsgált dózisek 0 (referencia), 20, 40, 60, 80 és 100 kGy voltak.

Az általunk alkalmazott természetes kaucsuk (NR) az NR TSR 10 típus (Sud Comoe Caoutchuc, Elefántcsontpart) volt. A gumikeverékek elkészítéséhez aktivátorként sztearinsavat és cink-oxidot (ZnO), gyorsítóként N-ciklohexil-2-benzotiazol-szulfénamidot (CBS) és tetrametil-tiurám-diszulfidot (TMTD) használtunk. A lágyító paraffinos olaj, míg a töltőanyag N 772 típusú korom volt. A térhálósítószer két volt.

A vizsgált gumikeverékeket Brabender Plasti-Corder (Brabender GmbH & Co. KG, Duisburg, Németország) típusú berendezéssel készítettük el. A keverő három zónájának hőmérséklete minden esetben 50 °C-ra volt állítva, illetve a maximálisan alkalmazott fordulatszám 40 1/perc volt. Az adagolás sorrendje a következő volt: NR, korom, sztearinsav, ZnO, dGTR, olaj, CBS, TMTD, kén.

A belső keverőben előállított keverékekből Teach-Line Platen Press 200E típusú hidraulikus prés segítségével állítottunk elő vulkanizált lapokat (200 mm x 200 mm x 1 mm). A préselést 160 °C-on, 2,8 MPa nyomáson végeztük a vulkanizációs görbékéből kapott  $t_{90}$ -ig.



1. ábra: Az általunk használt GTR a) részecskeméret eloszlása, illetve b) SEM felvétele [12]

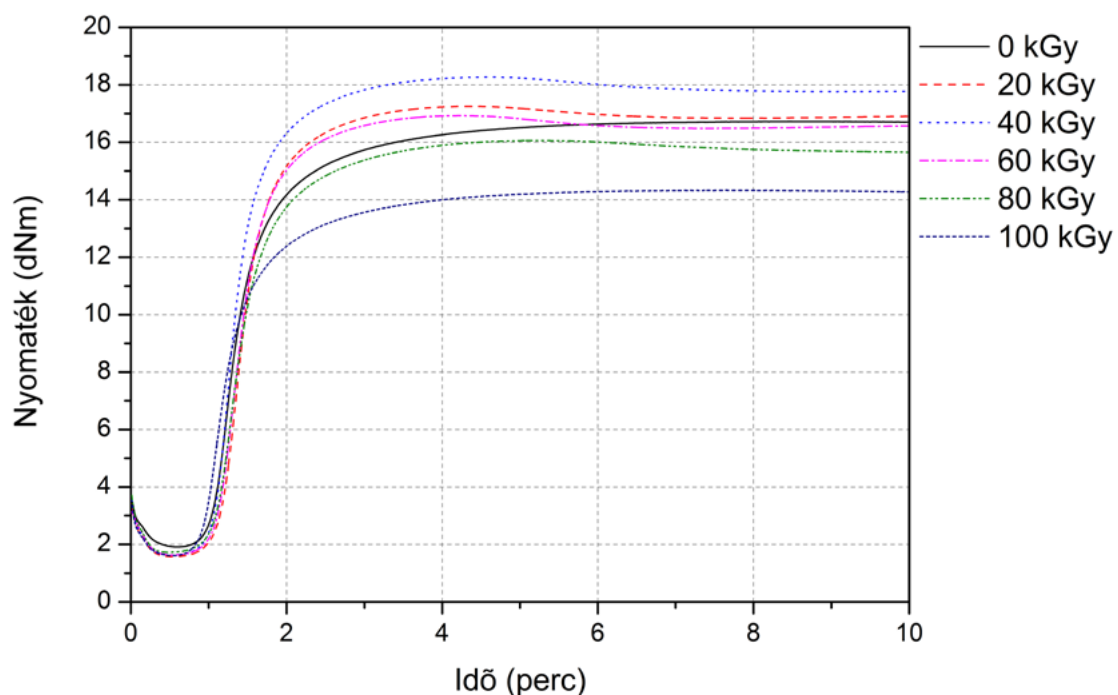
Az elkészített gumikeverékek vulkanizációs görbéinek felvételére MonTech D-RPA 3000 típusú vulkamétert használtunk. A reométerrel 20 perces vizsgálati idő, 160 °C hőmérséklet, 1°-os amplitúdó és 1,67 Hz frekvencia mellett készültek a mérések.

A szakítóvizsgálatokat a DIN 53504 szabvány alapján végeztük 60 mm-es befogási hosszt és 500 mm/perc szakítási sebességet alkalmazva 1-es típusú próbatesteken. A továbbszakító vizsgálatokat ASTM D624 szabvány szerint végeztük 56 mm-es befogási hosszal és 500 mm/perc szakítási sebességgel C-típusú próbatesteken. Mindkét esetben a préselt, vulkanizált lapokból stancolókések segítségével vágtuk ki a próbatesteket, anyagtípusonként 3-3 darabot. A méréseket szobahőmérsékleten Zwick Z005 & Z020 szakítógéppel végeztük.

A gumi próbatestek Shore A keménységét egy Zwick H04.3150 keménységmérővel vizsgáltuk, minden keveréknél 10-10 pontban mértük a keménységet, hogy az adott anyagra jellemző értéket kapjunk.

### 3. EREDMÉNYEK

A vizsgálatokat a keverékek vulkanizációs tulajdonságainak a vizsgálatával kezdtük (2. ábra). A mérés eredményeként megkaptuk az anyagok vulkanizációs idejét ( $t_{90}$ ), amelynek felhasználásával vulkanizált lapokat gyártottunk préseléssel.



2. ábra: A vizsgált gumikeverékek vulkanizációs görbéi

A görbék alapján elmondható, hogy kis elnyelt dózisok esetén (<80 kGy) a maximális nyomaték nőtt a kezeletlen GTR-t tartalmazó mintához képest. A legjobb eredményt a 40 kGy-es minta esetében sikerült elérnünk, míg a 80 és 100 kGy-es esetben már csökkenést láthatunk. Ez abból adódhat, hogy több keresztötés tudott kialakulni az anyagokban, míg a legnagyobb dózis esetén a degradációból adódó negatív hatást ez már nem volt képes kompenzálni. A minimális nyomatékban, illetve a vulkanizációs időkből jelentős változást nem tapasztaltunk az elnyelt dózis függvényében. Elmondható tehát, hogy, a 80 és 100 kGy dózist elnyelt mintát kivéve, több keresztötés tudott kialakulni a kezelt anyagokban.

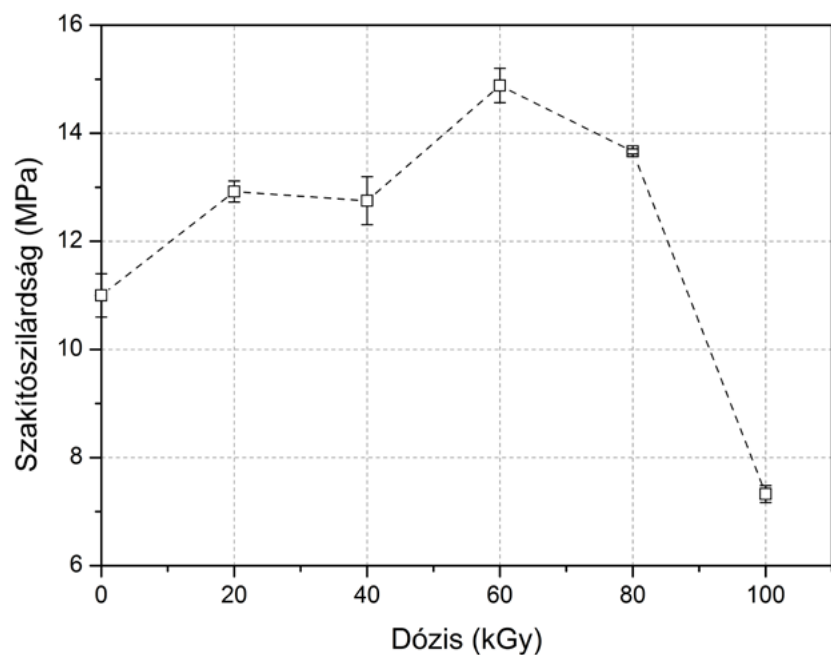
A mechanikai tulajdonságok vizsgálatát a szakítóvizsgálatokkal kezdtük. A szakítószilárdság változását a 3. ábrán, míg a szakadási nyúlás változását a dózis függvényében a 4. ábrán foglaltuk össze.

Látható, hogy a kezeletlen minta szakítószilárdságát sikerült meghaladni, legjobb eredményt a 60 kGy-es esetben kaptunk, itt

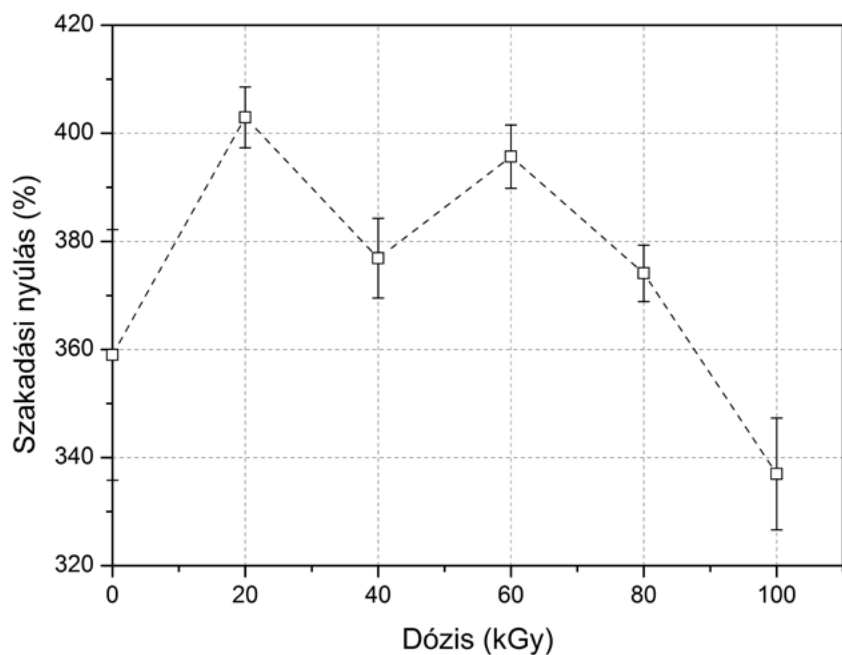
35%-kal sikerült növelni ezt az anyagjellemzőt, amely a kialakult többlet térháló kötéseknek tudható be, az anyagunk szilárdsága javult. A többlet keresztötések a levegőn történő besugárzás hatására, a felületen megjelenő peroxidoknak köszönhetően, növelték a felületi aktivitását a gumiőrleménynek. Egyedül a 100 kGy-es minta esetén láthatunk csökkenést, itt valószínűleg az elnyelt dózis hatására a gumiőrleményben már a lánc-tördelés, degradáció dominált, amit a keresztötések pozitív hatása nem tudott kompenzálni.

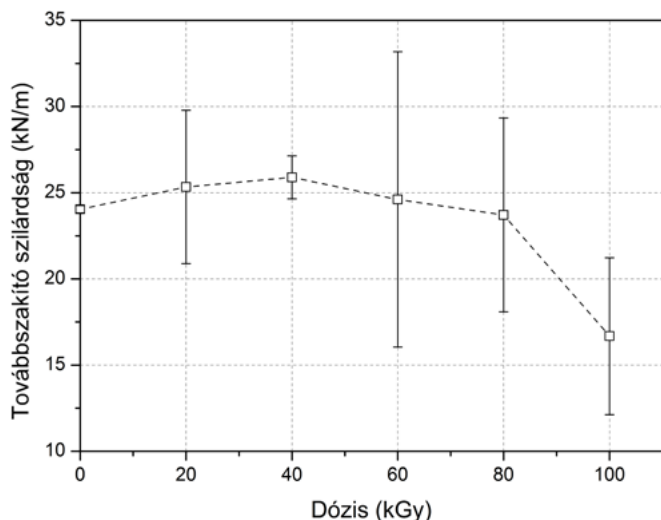
A szakadási nyúlásban jelentős változást nem tapasztaltunk, a referencia közelében, illetve annál magasabb tartományban mozogtak az értékek, kivéve a legnagyobb dózist, ugyanis itt csökkenést láthatunk a szakítószilárdságnál ismertetett okokból kifolyólag. Érdekes azonban megemlíteni, hogy ebben az esetben is 300%-os nyúlás felett vagyunk, ami kimondottan jónak mondható gumik esetén.

3. ábra: A vizsgált gumikeverékek szakítószilárdsága a dózis függvényében



4. ábra: A vizsgált gumikeverékek szakadási nyúlása a dózis függvényében





5. ábra: A vizsgált gumikeverékek továbbszakító szilárdsága a dózis függvényében

Ezt követően a minták továbbszakító vizsgálatait végeztük el, amelyek során meghatároztuk azok továbbszakító szilárdságát. Az eredményeket az 5. ábrán mutatjuk be.

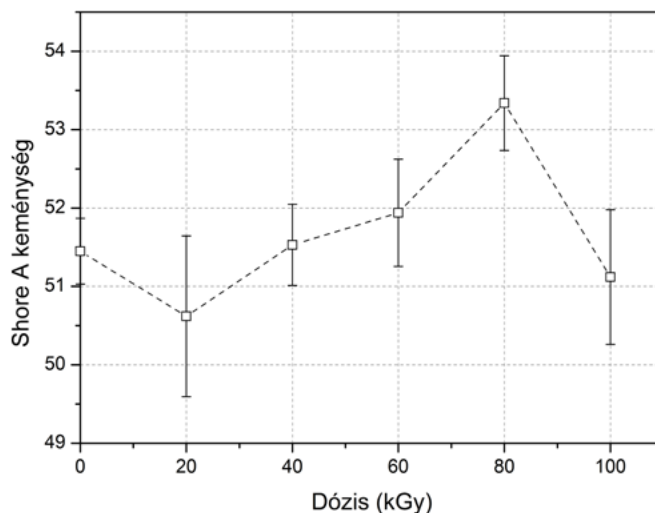
A diagram alapján látható, hogy a továbbszakító szilárdság esetén jelentős változást nem tapasztaltunk, a sugárzásnak jelentős hatása nem volt, az értékek a referencia körül mozogtak. A nagy szórások oka, hogy a vizsgálat során egy repedésfront terjed, amely útjába nem mindegy, hogy mekkora részecske kerül, és az általunk alkalmazott gumiőrlemény viszonylag széles részecskeméret-eloszlással rendelkezett.

A vulkanizált gumikeverékek Shore A keménységmérésének eredményei az 6. ábrán láthatók.

Az eredmények alapján a legjobb eredményt a 60 és 80 kGy-es minták esetén értük el. Itt valószínűleg a degradáció mértéke még nem jelentős, azonban több keresztötés tud kialakulni az anyagban, amely magyarázat a jobb mechanikai tulajdonságokra. A kezelt GTR lágyítóként hat a keverékekre, azonban vulkanizálva ez a hatása nem jelentős, ez a keménység értékeken is látszódik. A szórások értéke kicsi, ami alapján elmondható, hogy a keverés megfelelő volt, homogén anyagkeverékeket sikerült előállítani.

## 4. ÖSSZEFOGLALÁS

Jelen kutatás során gamma-sugárzással kezelt, reciklált gumiőrleményt tartalmazó gumikeverékeket állítottunk elő, illetve ezek tulajdonságait vizsgáltuk. Az eredmények alátámasztják, hogy a sugárzás hatására a GTR felületi aktivitása megnőtt, olyannyira, hogy a degradációból eredő negatív hátrányokat sikerült kompenzálni a vizsgált jellemzők esetén. A legjobb eredményeket a 40-80 kGy-es tartományban kaptuk, 100 kGy-nél a degradáció már jelentős volt. Elmondható tehát, hogy sikerült műszaki célra alkalmazható, reciklált gumiőrleményt tartalmazó gumikeverékeket előállítani nagy energiájú sugárzás segítségével, illetve feltárni az erre leginkább alkalmas dózis optimumot.



6. ábra: A vizsgált gumikeverékek Shore A keménysége a dózis függvényében

## KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

*A jelen publikációban megjelenő kutatások az Innovációs és Technológiai Minisztérium Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból nyújtott TKP2020 Nemzeti Kihívások Alprogram támogatásával, a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal által kibocsátott támogatói okirat alapján valósultak meg (projekt azonosító: TKP2020 BME-NKA).*

## IRODALOMJEGYZÉK

- [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] Paridokht, M.: Optimization of Thermoplastic Elastomer Foams Based on PP and Recycled Rubber, PhD thesis, Université Laval, Québec, Canada (2015).
- [3] Samay, G.: Gondolatok a gumihulladékok feldolgozásának környezetvédelmi aspektusairól, *Műanyag és Gumi*, **44**, 255-259 (2011).
- [4] Turer, A.: Recycling of Scrap Tires, in 'Material Recycling - Trends and Perspectives' (ed.: Achilles D.S.), IntechOpen, London, 195-212 (2012).
- [5] Rowhani, A.; Rainey, T.: Scrap Tyre Management Pathways and Their Use as a Fuel - A Review, *Energies*, **9**, 888-913 (2016).
- [6] Martin, J. F.: Recycling and Re-use of Waste Rubber, *Smithers Rapra*, Shawbury (2014).
- [7] Song, C.: Radiation Processing of Polymer Materials and its Industrial Applications, John Wiley & Sons, Hoboken (2012).
- [8] Scagliusi, S.R.; Cardoso, E.C.L.; Lugão, A. B.: Effect of Gamma Radiation on the Mechanical and Degradation Properties of Bromobutyl Rubber Compounds, in 'TMS 2015 144th Annual Meeting & Exhibition: Supplemental Proceedings, Orlando, Florida, USA, 1309-1316 (2015).
- [9] Şen, M.; Uzun, C.; Kantoğlu, Ö.; Erdoğan, S. M.; Deniz, V.; Güven, O.: Effect of gamma irradiation conditions on the radiation-induced degradation of isobutylene-isoprene rubber, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **208**, 480-484 (2003).
- [10] Sonnier, R.; Leroy, E.; Clerc, L.; Bergeret, A.; Lopez-Cuesta, J. M.: Polyethylene/ground tyre rubber blends: Influence of particle morphology and oxidation on mechanical properties, *Polymer Testing*, **26**, 274-281 (2007).
- [11] Rajalingam, P.; Sharpe, J.; Baker, W. E.: Ground Rubber Tire / Thermoplastic Composites: Effect of Different Ground Rubber Tires, *Rubber Chemistry and Technology*, **66**, 664-677 (1993).
- [12] Simon, D. Á.; Pírityi, D.; Tamás-Bényei, P.; Bárány, T.: Microwave devulcanization of ground tire rubber and applicability in SBR compounds, *Journal of Applied Polymer Science*, **137**, 48351 (2020).