



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM

GÉPÉSZMÉRNÖKI KAR

POLIMERTECHNIKA TANSZÉK

HONTI SZILÁRD
TDK DOLGOZAT
GUMIABRONCS-ŐRLET TARTALMÚ TERMOPLASZTIKUS
VULKANIZÁTUMOK FEJLESZTÉSE

Témavezető:

Dr. Bárány Tamás
egyetemi docens

Konzulens:

Dr. Halász-Kutasi István
egyetemi adjunktus

Görbe Ákos

PhD-hallgató

BUDAPEST, 2023

TARTALOMJEGYZÉK

Jelölések jegyzéke	iv
1. Bevezetés.....	2
2. Szakirodalmi áttekintés	3
2.1. Termoplasztikus vulkanizátum	3
2.1.1. Előállítási lehetőségek.....	4
2.1.2. A TPV morfológiája és kialakulásának mechanizmusai.....	6
2.1.3. A TPV morfológia kialakulásának befolyásoló tényezői	8
2.1.4. A kialakult morfológia hatása a mechanikai tulajdonságokra	11
2.2. Gumiabroncs őrlés felhasználása	14
3. Felhasznált anyagok, alkalmazott berendezések	26
3.1. Felhasznált alapanyagok.....	26
3.1.1. Gumiabroncs őrlés.....	26
3.1.2. Devulkanizált gumiabroncs őrlés.....	26
3.1.3. Polipropilén	26
3.2. Vizsgálati módszerek és berendezések	27
3.2.1. Szemcseméret eloszlás	27
3.2.2. Vulkanizációs görbe felvétele.....	27
3.2.3. Nyerskeverékek előállítása	28
3.2.4. Elasztomer lapok préselése	28
3.2.5. devulkanizálás, kompaundálás és granulálás.....	28
3.2.6. TPV és TPE próbatestek fröccsentése.....	29
3.2.7. Szakítóvizsgálat PP, gumi, TPV és TPE minták esetén	29
3.2.8. Továbbszakító vizsgálat	30
3.2.9. Ejtődárdás vizsgálat.....	31
3.2.10. Shore keménység mérés	31
3.2.11. Optikai mikroszkópia	32
4. Kísérleti rész	33
4.1. Előkísérletek.....	33
4.1.1. A WJET GTR-en végzett vizsgálatok	33
4.1.2. A PP anyagokon, a TPE és a TPV keverékeken végzett vizsgálatok.....	35
4.2. TPV továbbfejlesztése	37
4.2.1. Tyromer és Green Tyre GTR szemcseméret eloszlása	37
4.2.2. Devulkanizálás és nyerskeverék készítés.....	38

4.2.3.	<i>Vulkanizálási görbe</i>	39
4.2.4.	<i>Az újravulkanizált minták mechanikai vizsgálata</i>	40
4.2.5.	<i>TPV-k, GTR és dGTR tartalmú TPE minták előállítása</i>	42
4.2.6.	<i>TPV-k, GTR és dGTR tartalmú TPE minták vizsgálatai</i>	43
5.	ÖSSZEFOGLALÁS	51
6.	További megoldásra váró feladatok	52
7.	Felhasznált források.....	53

JELÖLÉSEK JEGYZÉKE

Latin betűk

Jelölés	Megnevezés, megjegyzés, érték	Mértékegység
a	vastagság (thickness)	mm
A	felület (surface)	mm ²
dmi	direkt tömeghányad (direct weight fraction)	-
DI	duktilitási index (ductility index)	%
E	rugalmassági modulus (Young's modulus)	MPa
E _{Fmax}	erőmaximumhoz tartozó energia (energy at maximum force)	J
E _{total}	erőmaximum 50%-os visszaeséséhez tartozó energia (energy at 50% drop in maximum force)	J
E _{perf.}	perforációs energia (perforation energy)	J/mm
F	erő (force)	N
G'	tárolási modulus (storage shear modulus)	MPa
G''	vesztési modulus (loss shear modulus)	MPa
h	magasság (height)	mm
L	hossz (length)	mm
m	tömeg (weight)	g
MFI	folyási index (melt flow rate)	g/10 perc
M ₁₀₀	100%-os megnyúlásnál mért modulus (modulus at 100% elongation)	MPa
ML ₁₊₄	Mooney viszkozitás 5 percnél (Mooney viscosity at 5 minutes)	MU
M _w	molekulatömeg (molecular weight)	g/mol
N	gyakoriság (frequency)	-
t	idő (time)	s
tan (d)	vesztési tényező (loss factor)	-
T	hőmérséklet (temperature)	°C
T _s	továbbszakító szilárdság (tear strength)	N/mm
x	töltőanyag tartalom (filler content)	-
X _c	kristályos részarány (crystallinity)	%

Görög betűk

Jelölés	Megnevezés, megjegyzés, érték	Mértékegység
ε	relatív megnyúlás (relative strain)	%
ΔH	entalpiaváltozás (enthalpy change)	J/g
σ	feszültség (stress)	MPa

Rövidítések

Rövidítés	Megnevezés
BIIR	brómozott butilkaucsuk (brominated isobutylene-isoprene rubber)
BR	butadién kaucsuk (polybutadiene)
CBS	ciklohexil-benzotiazol-szulfanamid(N-cyclohexyl-2-benzothiazolesulfenamide)
DSC	differenciális pásztázó kalorimetria (differential scanning calorimetry)
EIReP	elektron indukált reaktív feldolgozás (electron induced reactive processing)
EPDM	etilén-propilén-dién-monomer (ethylene-propylene-diene monomer rubber)
EVA	etilén vinil acetát kopolimer (ethylene-vinyl acetate copolymer)
HDPE	nagy sűrűségű polietilén (high density polyethylene)
iPP	izotaktikus polipropilén (isotactic polypropylene)
MP	mikrorészecske (microparticle)
NBR	akrilnitril-butadién kaucsuk (nitrile butadiene rubber)
NP	nanorészecske (nanoparticle)
NR	természetes kaucsuk (natural rubber)
PA	poliamid (polyamide)
PH-PP	fenolal módosított polipropilén (phenolic modified polypropylene)
PLA	politejsav (poly(lactic acid))
POE	polietilén-ko-oktán (poly(ethylene-co-octene))
PP	polipropilén (polypropylene)
PP-g-MA	maleinsavanhidriddel ojtott polipropilén (Polypropylene-graft-maleic anhydride)
PVDF	polivinilidén fluorid (poly(vinylidene fluoride))
R/P	elasztomer/termoplasztikus (rubber/plastic)
SBR	sztírol-butadién kaucsuk (styrene-butadiene rubber)
SEM	pásztázó elektronmikroszkóp (scanning electron microscope)
SEBS	sztírol-etilén-butilén-sztírol (styrene-ethylene-butylene-styrene)
SEBS-g-MA	maleinsavanhidriddel ojtott sztírol-etilén-butilén-sztírol (styrene-ethylene-butylene-styrene-maleic anhydride-graft)
SiR	szilikon (silicone rubber)
tPA	poliéter-amid (ternary polyamide copolymer)
TPE	termoplasztikus elasztomer (thermoplastic elastomer)
TPV	termoplasztikus vulkanizátum (thermoplastic vulcanizate)
XNBR	karboxilált-akrilnitril-butadién kaucsuk (Carboxylated acrylonitrile butadiene rubber)
ZnO	cink-oxid (zinc-oxide)

1. BEVEZETÉS

Manapság a hulladékká váló gumi termékek jelentős részét az elhasználódott és leselejtezett gumibroncsok teszik ki. Európában több száz millió darab új gumibroncs került értékesítésre 2020-ban, amelyeknek jelentős része személygépkocsik kerekeire kerültek. Az abroncsok újrahasznosítására ma már több módszer is létezik, annak ellenére, hogy hő hatására nem hozhatóak újra alakítható állapotba a molekulaláncaik közötti erős keresztkötések miatt. Ilyen újrahasznosítási módszer például az abroncsok ledarálása és különböző termékekben töltőanyagként való használata. Ez a módszer a termék árát is képes csökkenteni, illetve az ütésállósági tulajdonságait is képes javítani. A jelenlegi újrahasznosítási módszerekkel azonban közel sem érhetőek el akkora anyagában történő újrahasznosítási arányok, mint ami szükséges lenne. Ezért új módszereket kell kifejleszteni az újrahasznosításra, amelyek gazdaságosan és lehetőleg minél nagyobb mértékben képesek a hulladék gumibroncsokat befogadni. Egy ilyen újrahasznosítási módszer a használt gumibroncs darálék devulkanizálása. A devulkanizálás hatására a gumiban lévő térháló kötéspontok felszakadnak, optimális esetben a molekulák fő láncában lévő kötések sérülése nélkül, így a devulkanizátumból újra termék gyártható [1].

A TPV, azaz a termoplasztikus vulkanizátum egy olyan polimer anyag, amely gumyszerű tulajdonságokat mutat, vagyis legalább 100%-os megnyúlásra képes és az erőhatás megszűnését követően visszaalakul eredeti állapotába, valamint hagyományos termoplasztikus módon magas hőmérséklet hatására újra ömledék állapotba hozható és újrafeldolgozható akár többszöri reciklálás után is. A TPV létrehozásának alapja a fázis inverzió, mivel ez a keveredési forma teszi lehetővé a kis méretű, jól eloszlott gumi szemcséket a termoplasztikus mátrixban [2].

A dolgozatom során a termoplasztikus fázist polipropilén alkotja. Többféle típusú polipropilén anyag közül előkísérletek segítségével választom ki az általam legmegfelelőbbnek vélt anyagot, amivel a dolgozat további részében fogok dolgozni. Az elasztomer fázishoz pedig több gyártó gumibroncs őrleményét is felhasználom. Az őrleményeket először devulkanizálom, majd többféle aránnyal nyerskeverékeket hozok létre. Az elkészült TPV mintákat különböző mechanikai vizsgálatokkal minősítetem. A dolgozat célja, hogy labor körülmények között sikeresen, illetve minél költség hatékonyabban előállítsak olyan TPV mintákat, amelyek teljesítik a termoplasztikus elasztomerekre felállított követelményeket, valamint hőhatásra újra ömledék állapotba hozhatóak legyenek, továbbá, hogy a gumifázis 100%-ban devulkanizátumból készített gumi legyen.

2. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS

A következőkben a termoplasztikus vulkanizátumokat (TPV) mutatom be részletesen, majd az iparban gyakran alkalmazott polipropilén (PP) és elasztomer párosításokat és azok kompatibilizálási lehetőségeit. Végül röviden összefoglalom a gumiabroncs őrlemény újrahasonosítására már létező lehetőségeket.

2.1. Termoplasztikus vulkanizátum

A termoplasztikus vulkanizátumok a termoplasztikus elasztomerek egy változata, amely esetén a hőre lágyuló polimer mátrix és a kaucsukkeverék összekeverése után a kaucsuk keveréket kivulkanizáljuk, miközben a teljes keveréket tovább keverjük, így a már részben kivulkanizálódott elasztomer részek felaprózódnak és homogéneen eloszlanak a keverékben. Ezt a folyamatot dinamikus vulkanizálásnak nevezzük, amiből az anyagcsoport neve is származik. A dinamikus vulkanizálás ötletét Gesser vetette fel először 1962-ben, majd 1972-ben bemutatta a TPV-t [2]. Az elasztomer fázis átlagos részecske mérete 1-2 μm ideális esetben, de ez számos kompozíciós és feldolgozási paraméter függvénye, amelyeket optimalizálni kell a megfelelő eredmény eléréséhez. Ideális elasztomer részecskeméret és homogén elkeveredés esetén a TPV mechanikai tulajdonságai a hagyományos vulkanizált gumiéhoz hasonlóak [3].

A vulkanizálást a termoplasztikus fázis olvadási hőmérséklete fölött végzik. Fontos, hogy a vulkanizálás során a keverékhez adagolt vulkanizáló szerek és egyéb adalék anyagok ne befolyásolják a termoplasztikus fázis molekulaszervezetét. A hagyományos vulkanizálószerke - a peroxidok kivételével - általában nem tesznek kárt a polimer mátrixban. A PP jó szilárdsággal és magas olvadási hőmérséklettel rendelkezik a többi poliolefinhez képest, ezért közkedvelt, mint mátrixanyag [3]. PP mátrix polimeren kívül alkalmazhatóak egyéb polimer anyagok is, mint például nagy sűrűségű polietilén (HDPE) [4], poliamid (PA) [5], vagy politejsav (PLA)[6] is.

A TPV-k készítése történhet szakaszosan belső keverővel vagy folyamatos üzemben, két csigás extruderrel. Fontos a fázis inverzió, ami azt jelenti, hogy a korábban összefüggő egységes elasztomer fázis a keverés hatására felbomlik és az folytonos fázis szerepét átveszi a hőre lágyuló polimer mátrix. Ez a folyamat akkor jöhet létre, ha a keverékben az elasztomer/termoplasztikus (R/P) fázisok aránya legalább 50/50, de akár 80-20 is lehet, amiből 80 az elasztomer. Tehát kezdetben a termoplasztikus fázis van eloszlalva az elasztomer fázisban, mert az elasztomer fázis van jelen a keverékben nagyobb részarányban és a fázisinverzió az a lépés, aminek hatására az elasztomer kerül eloszlalásra a termoplasztikus fázisban [3].

A TPV-k tulajdonságai nagyban függenek az alkotó fázisoktól. Az alkalmazási hőmérséklet alsó határát általában az elasztomer fázis, a felső határát pedig a termoplasztikus fázis határozza meg. A nyomást és húzást követő maradó deformációs (compression és tensile set) értékei ugyan jók, de elmaradnak a hagyományos elasztomerekhez képest. Az iparban leggyakrabban alkalmazott TPV-k

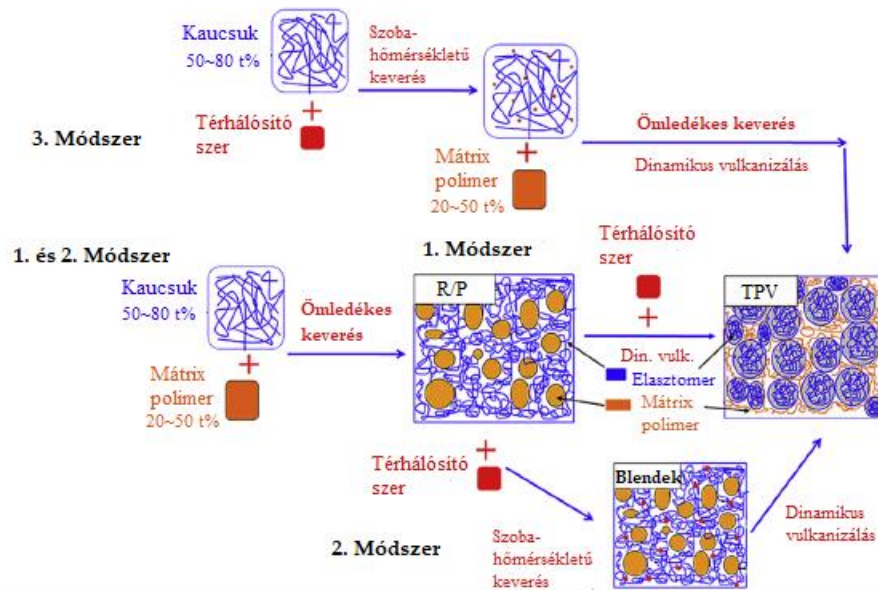
a Santoprene® és Sarlink® márkanevek alatt futó etilén-propilén-dién-monomer/polipropilén (EPDM/PP) TPV-k, de PP-vel más elastomerek is társíthatóak, például a természetes kaucsuk (NR), butadién kaucsuk (BR), sztírol-butadién kaucsuk (SBR) vagy az akrilnitril-butadién kaucsuk (NBR). Ezekben az esetekben viszont fontos, hogy a PP és az említett kaucsukok összeférhetlensége miatt kompatibilizálni kell a komponenseket [3].

2.1.1. Előállítási lehetőségek

A TPV-ket általában ömledékes keverési technikával állítják elő és ezen belül három féle adagolási módszert alkalmaznak. Az adagolási módszerek az 1. ábrán láthatóak sematikusán. Az 1. és 2. módszer során az alapkaucsukot összekeverik a termoplasztikus fázist alkotó polimerrel. Ennél a két módszernél a kaucsuk még nem tartalmazza se a térhálósító szert, se az egyéb adalékanyagokat. Az elastomer/termoplasztikus fázisok aránytól függően ekkor az elastomer alkotja a folytonos fázist és a termoplasztikus polimer adja a diszperz fázist. Az 1. módszer esetén az előkeverés után adagolják be a térhálósító szert és az adalékanyagokat változatlan keverési körülmények mellett. A dinamikus vulkanizálás alatt az elastomer részekben egyszerre megy végbe a vulkanizálás és a felaprózódás is, így a már vulkanizálódott részek nem tudnak újra egyesülni és végbemegy a fázis inverzió. A további keverés hatására a mikro és nano méretűre aprózódott elastomer részek egyenletesen eloszlanak a polimer mátrixban és elkészül a TPV [2].

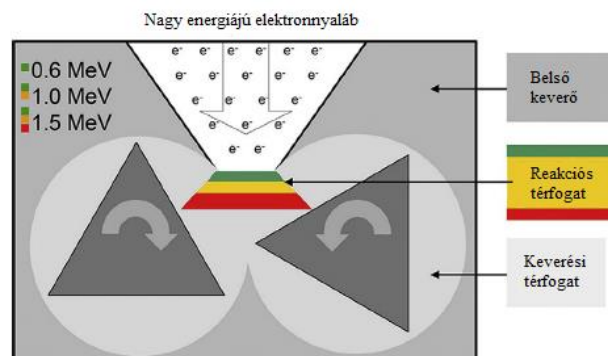
A különbség az 1. és 2. módszer között, hogy a 2. módszernél az adalék és vulkanizáló anyagokat a lehűlt elastomer/termoplasztikus előkeverékhez adagolják hozzá szobahőmérsékleten még a dinamikus vulkanizálás előtt. Ennek hatására az adalék és vulkanizáló szerek jól el tudnak keveredni az elastomer fázisban, mivel a termoplasztikus fázis ekkor szilárd állapotban van. Ennek hatására az elastomer vulkanizálódása hamarabb megtörténik a dinamikus vulkanizálás során és csökken a termoplasztikus fázis esetleges degradációjának lehetősége [2].

A TPV-k előállításának 3. módszere során a kaucsukot először szobahőmérsékleten összekeverik a vulkanizálószerrel, majd ezt a kaucsuk előkeveréket keverik össze a mátrix anyagot szolgáltató polimerrel és az egyéb adalékanyagokkal és a keveredés közben megy végbe a dinamikus vulkanizálás. Ebben az esetben az elastomer fázis kereszt kötéseinek kialakulása gyorsan végbemegy a kaucsuk és a vulkanizáló szerek előzetes összekeverése miatt. A gyors vulkanizálódás miatt a kialakult elastomer szemcsék nagyobb méretűek lehetnek, mivel nem volt idejük felaprózódni [2]. Az említett előállítási módszerek sematikus képe az 1. ábrán látható.



1. ábra TPV ömledékes keverési módszerei [2]

A TPV-k előállításának egy alternatív módszere az elektron indukált reaktív feldolgozás (EIREP). Nagy frekvenciájú és energiájú elektronnyaláb segítségével elérhető, hogy az elasztomer fázisban vulkanizálószer adagolása nélkül is keresztkötések jöjjenek létre, mivel a nagy energiájú elektronok képesek a molekulaláncok atomjainak külső elektronjait kilökní a kötésekől, ezzel szabad kötésponokát létrehozva, ahova egy másik molekula tud csatlakozni, így kialakítva a kötésponokát. A 2. ábrán látható a berendezés elméleti vázlatá. A belső keverő fölé helyezett elektron gyorsítóból nagy energiájú elektronnyaláb érkezik az elasztomer/termoplasztikus keverékre a keverés közben. A keresztkötések abban az anyagrészben jöhetnek létre, amit az elektronnyaláb közvetlenül elér. Az elektronok nem hatolnak át az egész keveréken, de mivel a térhálósítás a keverési folyamat közben zajlik, így az anyagrész, amit elektronok érnek, folyamatosan változik, így idővel az egész keverékben kialakulnak keresztkötések. Adott hőmérséklet és nyírósebesség esetén, a keletkezett TPV morfológiája és tulajdonságai a szabadgyökök keletkezési sebességétől és az elnyelt elektron dózistól függenek, amit az elektronnyaláb energiája és a keverési idő közvetlen befolyásolnak [2].

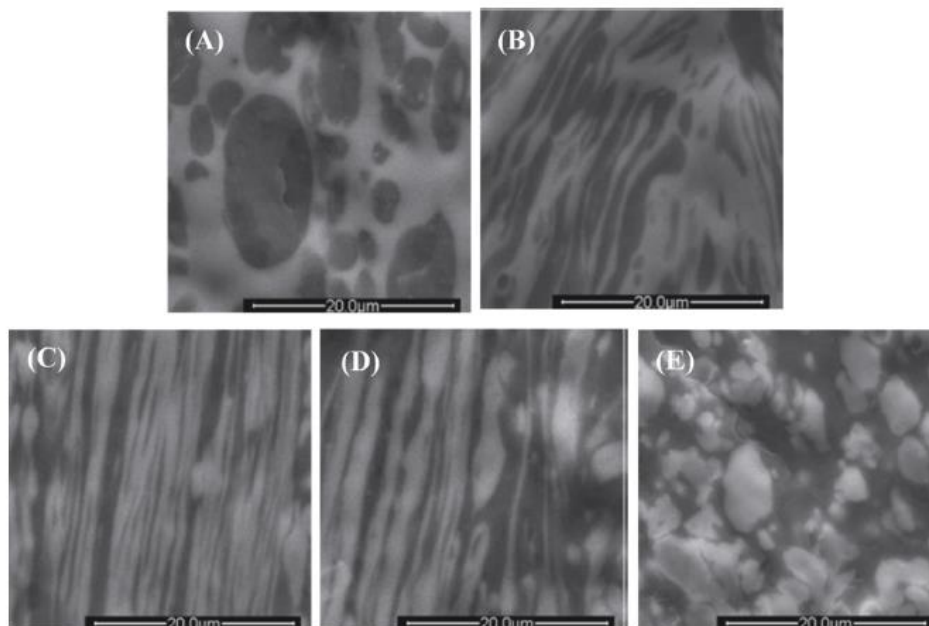


2. ábra EIREP berendezés sematikus elrendezése[2]

2.1.2. A TPV morfológiája és kialakulásának mechanizmusai

A TPV tulajdonságai a morfológiájától függenek, ezért fontos ismerni a kialakulásának mechanizmusait. Ebből adódóan számos tanulmány készült már a témával kapcsolatban [2].

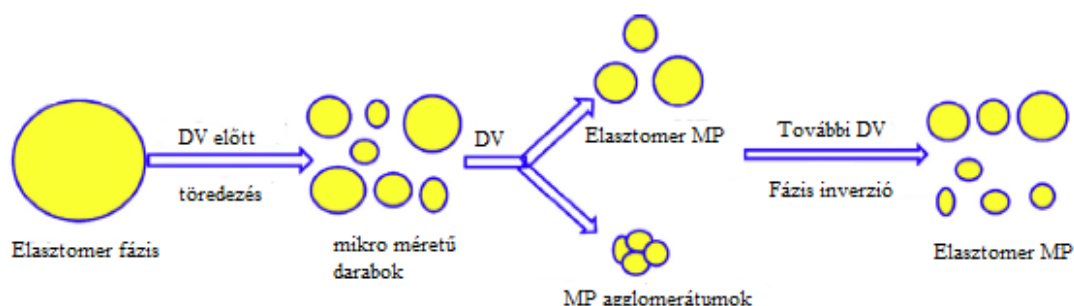
Két nagyon fontos követelménye van a jó minőségű TPV készítésének, ezek pedig a fázis inverzió és az elasztomer fázis finom, homogén eloszlása a polimer mátrixban. A fázis inverzióknak három fő mechanizmusát fedezték fel. Az elsőt Machado és társai [7] határozták meg EPDM/PP TPV esetén. Tapasztalataik szerint az elasztomer fázis keresztkötéseinek kialakulása előtt, a polimer fázis a folytonos elasztomer fázisban eloszlott állapotban van jelen a nagy elasztomer/termoplasztikus fázisok aránya miatt. A dinamikus vulkanizálás korai szakaszában kialakul egy kettős-folytonos struktúra, ami az elasztomer fázis viszkozitásának növekedéséből adódik, ahogy növekszik a térhálókötések sűrűsége. Ez a kettős folytonosság úgy írható le, hogy ahelyett, hogy az egyik fázis folytonos lenne, a másik pedig abban eloszlata van jelen, mindkét fázis folytonos. A folytonos elasztomer fázis a folyamat előrehaladtával megnyúlik és instabil fibrilla-szerű alakot vesz fel. Végül ezek a képződmények széttöredeznek mikro méretű részecskékké és elkeverednek a polimer mátrixban. Hasonló mechanizmusokat tapasztaltak NR/HDPE és etilén vinil acetát kopolimer / politejsav (EVA/PLA) TPV-k esetén is [2]. A folyamat végbemenetele a 3. ábrán látható képsorozaton jól látszódik.



3. ábra EPDM/PP fázis inverziójának folyamata [2]

Egy eltérő morfológia kialakulási mechanizmust tapasztaltak Goharpey és társai [8]. A térhálósodás előtt, az elasztomer fázisból a keverésből adódó nyírósebesség következtében mikrocseppek keletkeznek. Ezek a cseppek a dinamikus vulkanizálás előrehaladása miatt in-situ térhálósodnak, emiatt nem képesek

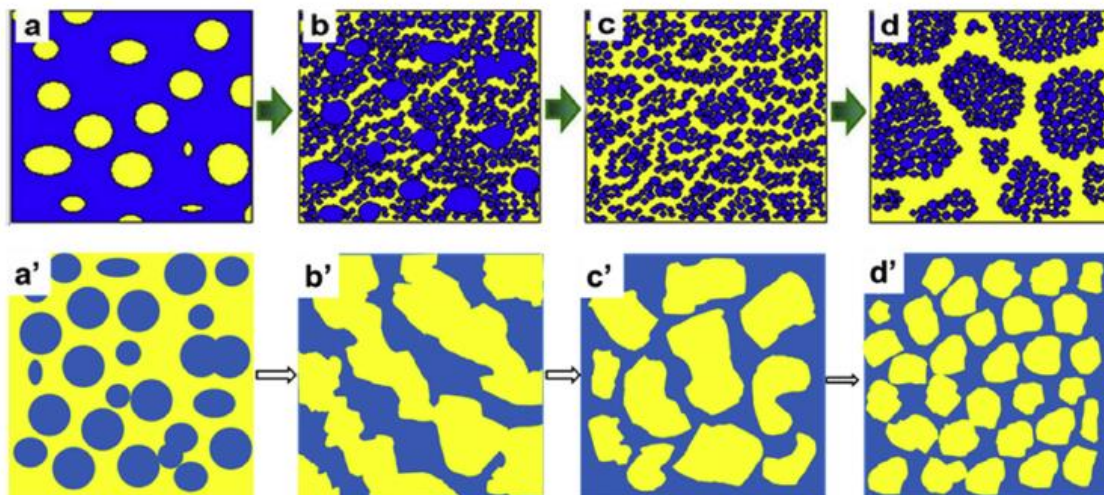
egybeolvadni más elasztomer részekkel és mikro szemcsékké (MP) alakulnak. Ezek a mikro szemcsék később agglomerátumokat képezhetnek. Végül a fázisok közötti felületi feszültség növekedése és az elasztomer részecskék méretének csökkenése ezeknek az agglomerátumoknak az újbóli szétesését okozhatja [2]. Ez a folyamat sematikusán a 4. ábrán látható.



4. ábra Sematikus ábra EPDM/PP fázis inverziójáról [2]

Ning és társai a korábban megfogalmazott mechanizmusok alapján javasoltak egy harmadik lehetséges módszert a morfológia kialakulására. Az elmélet szerint a keresztkötések létrejötte előtt a PP ugyanúgy el van osztva a folytonos EPDM fázisban, viszont jelen esetben a dinamikus vulkanizálás korai szakaszában az elasztomer fázis a nyíró hatás miatt nano méretű darabkákra esik szét. Az elasztomer fázisban lévő inhomogén térháló kötessűrűség eloszlás miatt, egyes darabkák nano részecskékké (NP) válnak, amelyek nem tudnak egyesülni más elasztomer részekkel, de NP agglomerátumokat képesek létrehozni. Azok a nano részek, ahol a térháló kötések sűrűsége alacsony, képesek összeolvadni és nagyobb méretű aggregátumokat képezni. A kettős-folytonos struktúra ebben az esetben is létrejön, a térháló kötések sűrűségének növekedésével pedig végül minden nano darabkából NP keletkezik és agglomerátumokat alkot, ezzel bekövetkezik a fázis inverzió. Tehát a fázis inverzió függ az NP agglomerátumok létrejöttétől [2].

Hasonló mechanizmust tapasztaltak brómozott butilkaucsuk alapú elasztomer (BIIR) és PP keveréke esetén is. Abban az esetben, ha az elasztomer és polimer fázis közötti kompatibilitás gyenge, például BIIR/PA 12 TPV esetén, a folyamat hasonlóan megy végbe, azzal a kivétellel, hogy a fázis inverzió bekövetkeztekor az elasztomer részek több mikrométer nagyságúak voltak a két fázis közötti gyenge kompatibilitás miatt. A dinamikus vulkanizálás idejének növelésével a BIIR darabok kisebb méretű, egyenlőtlen darabokra töredezték a nyírósebesség hatására [2]. Az EPDM/PP és a BIIR/PA 12 TPV esetén végbemenő fázis inverzió sematikus ábrái az 5. ábrán láthatóak.



5. ábra a-d: EPDM/PP TPV fázis inverziója, ahol a sárga szín a PP-t, a kék az EPDM-et jelöli, a minimális részecskeméret: 40-60 nm; a'-d': BIIR/PA 12 TPV fázis inverziója, ahol a sárga kék a PA 12-t, a sárga szín a BIIR-t jelöli, a minimális részecskeméret: 2 μ m [2]

2.1.3. A TPV morfológia kialakulásának befolyásoló tényezői

A morfológia kialakulásának sok befolyásoló tényezője van. Fontos ezek ismerete és megfelelő optimalizálása annak érdekében, hogy megfelelő tulajdonságú TPV-ket állíthassunk elő [2].

2.1.3.1. Az elasztomer fázis térhálókötéseinek sűrűsége

A térhálókötések sűrűségének és a térhálókötések kialakulási sebességének jelentős hatása van a TPV morfológiájának kialakulására. Általában a térhálókötések sűrűségének növekedésével nő az elasztomer fázis viszkozitása, aminek hatására növekszik a rá ható nyíró feszültség is a dinamikus vulkanizálás során. Ez elősegíti a fázis inverzió és ezzel a megfelelő morfológia kialakulását. Ma és társai ebben a témában végzett kísérletei is ezt bizonyították [9]. EVA/PLA TPV esetén a térhálósító szer mennyiségének növelésével fázis inverzió ment végbe, de egy bizonyos térhálósító szer koncentráció fölött már nem ment végbe, mivel ekkor túl gyors volt a térhálósodás, így az aprózódás nem tudott végbe menni. A térhálókötések sűrűsége hatással van az elasztomer részek átlagos méretére is. Egyrészt a térhálókötések kialakulása megakadályozza az elasztomer részek újbóli összeolvadását a tördelődés után, ami a részecskeméret csökkenését okozza. Ezt a Nakason és társai által végzett kísérletek is bizonyították NR/HDPE TPV esetén [10].

Azonban a térhálósító szer túlzott adagolása ellentétes hatással van a részecskék méretére. A Wu és társai által vizsgált esetben az EVA részecskék mérete növekedett, mivel a térháló kötések akadályozták a részecskék méretének csökkenését [11]. A térhálókötések sűrűsége befolyásolja a termoplasztikus fázis kristályosságát is. Egyrészt az elasztomer részek akadályként szolgálnak az anyagon belül a kristályosodási folyamat során, ezért a TPV-ben lévő polimer kristályos részaránya

kisebb, mint tiszta polimer esetén. Mindazonáltal a térhálókötések létrejötte elősegíti a termoplasztikus polimer fázishatáron történő göcképződést és ezzel a kristályosodást. Tian és társai azt tapasztalták, hogy a térhálókötések sűrűségének növekedésével, nőtt a termoplasztikus fázis kristályossága és csökkent a szferolitok mérete izotaktikus polipropilén/polietilén-ko-oktán (iPP/POE) TPV esetén [12]. Hasonló eredményeket tapasztaltak polivinilidén-fluorid/szilikon (PVDF/SiR) és etilén vinil acetát kopolimer / poliéter-amid (EVA/tPA) TPV-k esetén is [11, 13].

2.1.3.2. Az elasztomer/termoplasztikus fázisok aránya a TPV-ben

Egy jó minőségű TPV előállításához fontos a komponensek megfelelő aránya is, mivel a fázis inverzió függ a komponensek arányától és azok viszkozitásának arányától is. TPV-k esetén általában az elasztomer/termoplasztikus fázisaránya nagyobb 1-nél az elasztikus tulajdonságok biztosítása miatt. Ebből adódóan a keverési folyamat elején még az elasztomer fázis a folytonos és a termoplasztikus fázis az eloszlott, ezért van szükség a fázis inverzióra. Machado és társai egy tanulmányon belül különböző elasztomer/termoplasztikus fázis arányú keverékeket vizsgáltak, amiből az derült ki, hogy az elasztomer/termoplasztikus aránynak egy adott intervallumon belül kell lennie, különben a fázis inverzió nem megy végbe [14]. Az elasztomer/termoplasztikus arány hatással van a kialakuló elasztomer részek méretére is. Az elasztomer/termoplasztikus fázis arány növekedésével a részecskék mérete is nő, mivel keverés közben gyakrabban érintkezhetnek, ami elősegíti az összeolvadásukat. Erre a következtetésre jutottak Fu és társai EPDM/PP esetén [15] és Naskar és társai is karboxilált-akrilnitril-butadién kaucsuk/poliamid TPV (XNBR/PA12) esetén [16].

2.1.3.3. A komponensek fizikai és kémiai tulajdonságai

Ideális esetben az elasztomer fázis homogén eloszlású, apró szemcsés és nagy térhálókötés-sűrűséggel van jelen a termoplasztikus mátrixban, hogy a rugalmasság biztosított legyen. Az eloszlottság nagyban függ az elasztomer fázis viszkozitásától, molekulatömegétől (M_w) és a molekula felépítésétől. Az elasztomer fázis molekuláris felépítése befolyásolja a térhálókötések sűrűségét és a térhálókötések kialakulásának sebességét is [17]. Egy nagyobb reakcióképességű anyag molekulája esetén a térhálósodási folyamat gyorsabban megy végbe és a kialakult térháló is nagyobb térhálókötés-sűrűségű lesz. Ennek hatására az elasztomer részecskék mérete csökkenhet, ami finomabb eloszlást eredményez. Az elasztomer fázis viszkozitásának hatásáról már korábban is volt szó, miszerint egy adott intervallumon belül optimális az értéke, mivel túl kicsi viszkozitás esetén a keverés hatására nem töredeznek szét eléggé az elasztomer részek és könnyen újra összeolvadnak, túl nagy viszkozitás esetén pedig ellenállnak a nyírásnak és ebből adódik a nagy elasztomer részecskeméret. Az elasztomer fázis M_w -je nagyban befolyásolja a viszkozitását, így ez is lehet pozitív és negatív hatással is a részecskeméretre.

Az elasztomer fázis mellett a termoplasztikus fázis tulajdonságai is jelentős hatással vannak a TPV morfológiájára. A termoplasztikus fázis molekulatömege és ezzel a viszkozitása jelentős hatással van az elasztomer fázis részecskéinek méretére. Zhang és társai felfedezték, hogy ha a termoplasztikus fázis viszkozitása nagyobb, akkor az jobban átadja a nyíró terhelést az elasztikus fázisnak, ami elősegíti annak aprózódását, ebből adódóan csökken a végső részecske nagyság [18]. Emellett, a nagy viszkozitás miatt a disszipációból adódó hőmérséklet emelkedés elősegíti a térhálósódást, ami viszont a kialakuló végső részecskeméret növekedését okozhatja [2].

2.1.3.4. *Kompatibilizáló szerek*

Abban az esetben, ha a két fázis nem kompatibilis, a kapott TPV durva szemcsés, a fázishatárok között rossz a tapadás és gyenge mechanikai tulajdonságokkal bír. Ekkor nélkülözhetetlen a két fázis kompatibilizálása, hogy finom eloszlású és jó mechanikai tulajdonságokkal rendelkező TPV-t kapjunk. Az alkalmazott kompatibilizáló szer befolyásolhatja az elasztomer részek méretét, a termoplasztikus rész kristályosságát és morfológiáját. Megfelelő mennyiségű kompatibilizáló szer hatására csökken az átlagos elasztomer részecskeméret. Két vagy többféle kompatibilizáló szer egyidejű használatakor még tovább csökkenthető az átlagos részecskeméret és az eloszlás is homogénebbé válik. Ebből adódóan a termoplasztikus fázisban növekedhet a kristályosodás sebessége és nagyobb kristályos részarány alakul ki, mivel az elasztomer részecskék gócpontokként viselkednek a kristályosodás során [2].

2.1.3.5. *Adalékanyagok*

Az ipari gyakorlatban sokféle adalékanyagot alkalmaznak, amelyek nagyban befolyásolhatják a TPV morfológiáját. A töltőanyagok hatása komplex, mivel növelhetik és csökkenthetik is az elasztomer részecskék méretét. Egyrésztől növelhetik az elasztomer fázis viszkozitását, ami akadályozhatja az aprózódást, így növelve a részecskék méretét. Másrészt fizikai akadályokat képezhetnek, így megakadályozva az elasztomer részecskék találkozását és egybeolvadását, ezzel csökkentve a részecskeméretet [2].

Lágyító adagolása csökkenti a TPV viszkozitását és modulusát. Ebből adódóan egyrésztől az elasztomer részecskék összeolvadása könnyen végbemegy, ami nagyobb elasztomer szemcséket eredményezhet [19]. Azonban, ha az elasztomer fázis már térhálós formában van jelen, akkor azok a részecskék már nem tudnak összeolvadni, így a lágyító adagolása elősegíti az elasztomer részek feldarabolódását és kisebb részecskéket eredményezhet [20].

2.1.3.6. *Az előállítási és feldolgozási körülmények*

A TPV előállítási körülményei, főként a felhasznált berendezés képes befolyásolni a TPV morfológiáját. Korábbi tanulmányok alapján levonható az a következtetés, hogy minél nagyobb és jobban kontrollálható nyírósebesség állítható elő a berendezésben, az átlagos elasztomer részecske méret annál kisebb. Hengerszékeket ma már nem alkalmaznak, mivel nem biztosít elegendő nyíróerőt a finom eloszlású TPV

előállításához. Általában belső keverőket és kétcsigás extrudereket alkalmaznak. A kétcsigás extruderek még finomabb eloszlást tudnak biztosítani, mert nagyobb nyírást hoznak létre a belső keverőknél. Azonban a belső keverőkkel előállított TPV-k esetén az elasztomer részecskék sokkal egységesebb méretűek és alakúak a hosszabb tartózkodási időnek köszönhetően [2].

A feldolgozási körülmények, mint a hőmérséklet, nyírósebesség, és a feldolgozás ideje befolyásolja a TPV végső morfológiáját. A hőmérséklet főként az elasztikus fázis térhálósodásának sebességét és a termoplasztikus fázis viszkozitását befolyásolja. Egyrészt nagyobb hőmérsékleten a térhálósodás gyorsan végbemegy és az elasztomer részecskéknek nincs elég idejük felaprózódni, másrészt a termoplasztikus rész viszkozitásának csökkenésével nehezebb az elasztomer részek feldarabolása, mivel a termoplasztikus fázis nem közvetít elegendő nyíróerőt. Ebből adódóan a hőmérséklet emelkedése az elasztomer részek növekedéséhez vezet [2].

A legtöbb esetben a nyírósebesség növekedése elősegíti az elasztomer darabolódását, de ha a nyírósebesség túlságosan megemelkedik, akkor az megemelheti a hőmérsékletet is, ami az elasztomer részek növekedését okozhatja. Tehát a hőmérsékletet és a nyírási sebességet is optimalizálni kell a legkisebb részecskeméretű és legfinomabb eloszlású TPV előállításához [2].

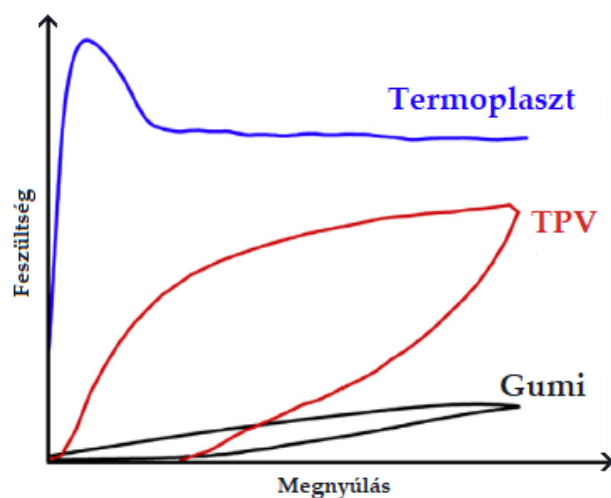
A dinamikus vulkanizálás ideje szintén befolyásolhatja a kialakuló morfológiát. EPDM/PP esetén a dinamikus vulkanizálás idejének növekedésével, az elasztomer NP-k agglomerátumokba rendeződtek és az agglomerátumok mérete egy bizonyos fokig növekedett. BIIR/PP esetén viszont a kialakuló agglomerátumok mérete csökkent. Ning és társai EVA/PVDF esetén azt tapasztalták, hogy a dinamikus vulkanizálás idejének növekedésével az EVA szálak és kötegek egy sűrű agglomerátumot alkottak, majd szferolitot formát vettek fel. Ez a PVDF szalagok vastagodását és az elasztomer hálózat romlását okozta. Ezek alapján levonható a következtetés, hogy a dinamikus vulkanizálás idejének hatása függ a feldolgozandó anyagpárosítástól [2].

2.1.4. A kialakult morfológia hatása a mechanikai tulajdonságokra

A TPV-k mechanikai tulajdonságai függenek az elasztomer fázis térhálókötés sűrűségétől, az elasztomer és a termoplasztikus fázis arányától, az elasztomer részek méretétől és méret eloszlásától, az elasztomer hálózat struktúrájától, a termoplasztikus szalagok vastagságától, a fázisok kompatibilitásától, az adalékanyagoktól és a dinamikus vulkanizálás körülményeitől. Ebből adódóan számos tanulmány készült már, ami a TPV kialakult morfológiájának és a mechanikai tulajdonságainak kapcsolatával foglalkozik [2].

A TPV-k mechanikai tulajdonságait általában a feszültség - relatív nyúlás viselkedésével jellemzik. Ez a viselkedés a TPV-k nagy részénél majdnem megegyezik abból a szempontból, hogy alacsony deformációk esetén (<50%) a TPV

termoplasztikus viselkedést mutat, nagyobb deformációk esetén pedig elasztomer jellegű a feszültség - relatív megnyúlás görbe, ahogy ez a 6. ábrán is látható. Alacsony deformációk esetén a feszültség jelentősen növekszik a deformáció növekedésével, emiatt a termoplasztikus anyagokéhoz hasonló rugalmassági modulus definiálható a görbe kezdeti szakaszán. Magasabb deformáció esetén a feszültség enyhébben növekszik a deformáció növekedésével, hasonlóan a gumi anyagokhoz. A feszültség-deformáció tulajdonság függ a TPV összetételétől. Nagyobb mennyiségű elasztomer részarány esetén a görbe jobban hasonlít a hagyományos elasztomerek szakítógörbéjére. A keresztkötéseket nem tartalmazó keverékekhez képest a TPV-k szakító szilárdsága és szakadási nyúlása jóval nagyobb a fázis inverzió és az in-situ vulkanizáció következtében. Azonban a TPV maradó alakváltozása nagyobb, mint a hagyományos elasztomereké, mivel a rugalmassága kisebb [21].



6. ábra A termoplaszt, a TPV és a gumi anyagok jellemző szakítási görbéi [2]

2.1.4.1. Az elasztomer fázis térhálókötés sűrűségének hatása a mechanikai tulajdonságokra

Általában a szakítószilárdság és a szakadási nyúlás növekszik az elasztomer fázis térhálókötés sűrűségének növekedésével mérséklet mennyiségű térhálósítószer adagolása mellett, de nagy mennyiségű térhálósítószer alkalmazása esetén, a térhálókötések sűrűségének további növekedésével ezek a mechanikai tulajdonságok romlanak. Babu és társai [22] EOC/PP TPV vizsgálatok során tapasztalták, hogy a peroxid vulkanizálószer koncentrációjának növelésével a szakítószilárdság és a szakadási nyúlás kezdetben növekedett egy maximum értékig, majd ezt a koncentráció értéket meghaladva a mechanikai tulajdonságok csökkenni kezdtek. Ez annak köszönhető, hogy az optimális peroxid koncentrációnál a térhálókötés sűrűsége és a térhálósodás sebessége megfelelő volt az elasztomer részek homogén diszperziójához. A peroxid koncentrációt tovább növelve a térhálókötések sűrűsége és a térhálósodás sebessége túl nagy volt, így az elasztomer fázis durva szemcsés lett, amely szemcsék feszültség koncentrációs pontokká váltak [2].

A különböző térhálósítószer szintén különböző hatással vannak a kialakuló térhálós szerkezetre, ami szintén hatással van a mechanikai tulajdonságokra. Például

Nakason és társai vizsgálták a peroxidos és kénes térhálósítószerke hatásait az általuk előállított ENR/PP TPV-k tulajdonságaira. Azt tapasztalták, hogy a legnagyobb szakítószilárdságot és szakadási nyúlást a két térhálósító kombinálásával sikerült elérni, a kénes térhálósító közepes eredményeket adott és a peroxid eredményezte a leggyengébb tulajdonságokat. A kombinált térhálósító erős C-C, C-S és S-S térhálókötés hálózatot hozott létre, a kén egyedül csak kevésbé erős C-S és S-S kötések hálózatát alkotta, a peroxid pedig ugyan erős C-C kötések hozott létre, viszont degradálta a PP fázis egy részét is, ezért ez gyengébb tulajdonságokat adott, mint a kén vagy a kombinált térhálósítás [23].

2.1.4.2. Az elasztomer részecskék méretének és termoplasztikus ligamentek vastagságának hatása a mechanikai tulajdonságokra

Számos korábbi tanulmány azt mutatja, hogy az elasztomer részecskék és a termoplasztikus ligamentek méretének csökkenésével a TPV mechanikai tulajdonságai javulnak. Egy tanulmány keretein belül Ning és társai EPDM/PP TPV-keket állítottak elő különböző méretű elasztomer részecske méretekkkel 0,5-2,0 µm mérettartományban és azt tapasztalták, hogy a részecskeméret csökkenésével a szakítószilárdság, a szakadási nyúlás és a rugalmassági modulus növekedett [24].

2.1.4.3. Az elasztomer és termoplasztikus polimer arányának hatása a mechanikai tulajdonságokra

Korábbi tanulmányok eredményei alapján elmondható, hogy a termoplasztikus fázis arányának növekedésével, a TPV szakítószilárdsága nő, a szakadási nyúlása pedig csökken [25]. Az újabb tanulmányok már inkább az újszerű TPV rendszerekre fókuszálnak, mint a bio termoplasztikus polimer alapú TPV-k. Például Kang és társai [26] azt tapasztalták, hogy mind a szakítószilárdság és a keménység is csökkent a bio alapú poliészter elasztomer/politejsav (BPE/PLA) TPV esetén a BPE mennyiségének növekedésével. Ezen kívül váratlanul a szakadási nyúlás is csökkent a BPE mennyiségének növekedésével 80 m%-os arányig. Ez valószínűleg amiatt lehet, hogy a nagy mennyiségű BPE-t nem sikerült homogéne elosztatni a PLA mátrixban [2].

2.1.4.4. Az elasztomer fázis molekuláris felépítésének hatása a mechanikai tulajdonságokra

Nakason és társai ENR elasztomer alapú TPV esetén azt tapasztalták, hogy a szakadási nyúlás csökkent abban az esetben, ha az ENR több epoxi csoportot tartalmazott, tehát az epoxi csoportok ridegítették a kialakuló TPV-t. A szakítószilárdság és a keménység viszont növekedett, mivel a ridegebb elasztomer fázis finomabban eloszlott a PP mátrixban és a nagyobb számú epoxi csoport miatt a határfelületi adhézió is javult a TPV-ben az alkalmazott fenolosan módosított PP (Ph-PP) és az ENR között [27].

2.1.4.5. A kompatibilizáló szerek alkalmazásának hatása a mechanikai tulajdonságokra

Általános esetben a kompatibilizálás javítja a határfelületi adhéziót a TPV-t alkotó fázisok között, aminek hatására csökken az elasztomer részecskék mérete, ami növeli mind a szakítószilárdságot, mind a szakadási nyúlást. Azonban előfordulhat, hogy a

kompatibilizálás hatására a rugalmassági modulus csökken, mert a kompatibilizáló rugalmassági modulusa kisebb volt, mint a TPV rugalmassági modulusa, amibe beadagolásra került. Fontos azonban a megfelelő mennyiségű kompatibilizáló szer alkalmazása, ugyanis a magas kompatibilizáló tartalom negatív hatással lehet a fázis inverzióra, mivel maga a kompatibilizáló is kiválhat a keverékben, mint külön fázis, ha túl nagy mennyiségben kerül beadagolásra a keverékhez [28].

2.1.4.6. *A lágyítószer adagolásának hatása a mechanikai tulajdonságokra*

Általában a szakító szilárdság és a keménység csökken, a szakadási nyúlás pedig növekszik a lágyítószer mennyiségének növekedésével a keverékben. Például Nakason és társai ENR/PP TPV-t vizsgáltak és a lágyítószer adagolásával a szakító szilárdság folyamatosan csökkent, ami a PP kristályos részarányának csökkenésével és az olaj lágyító hatásával volt magyarázható. Azonban a szakadási nyúlás ugyan növekedett egy bizonyos olaj tartalomig, de ezt meghaladva, a szakadási nyúlás is csökkenni kezdett. A kezdeti emelkedést azzal magyarázták, hogy az olaj duzzasztotta az elasztomer fázis molekula láncait és csökkentette a termoplasztikus fázis molekuláinak összefonódottságát. A szakadási nyúlás értékének csökkenését több dologgal is magyarázták. Egyrészt a nagy mennyiségű olaj kivált, mint külön fázis, ami csökkentette a fázishatármenti adhéziót az elasztomer és a termoplasztikus fázis között, másrészt csökken a térhálókötések sűrűsége is az elasztomer részekben [29].

2.1.4.7. *A töltőanyagok adagolásának hatása a mechanikai tulajdonságokra*

A töltőanyagok adagolásánál nagyon fontos, hogy milyen töltőanyagok kerülnek beadagolásra a TPV-be. Általában a rideg töltőanyagok (például a nanoszilika) növelik a szakító szilárdságot, a rugalmassági modulust és a keménységet, de csökkentik a szakadási nyúlást. De nanoagyag (nanoclay) esetében azt tapasztalták, hogy a szakadási nyúlás és a szakító szilárdság is növekedett, mert a nanoagyag megakadályozta a repedésterjedést [2].

2.2. Gumiabroncs őrlet felhasználása

A 21. század egyik legfontosabb megoldatlan problémája a használt gumiabroncsok által okozott extrém hulladék mennyiség, mivel a termoplasztikus polimerekkel ellentétben, az elasztomerek nem hozhatók újra alakítható állapotba a jelenlévő kémiai térhálós szerkezetük miatt. Ez abból ered, hogy a térháló kötések olyan erősek, hogy az a hőmennyiség, ami képes lenne felbontani ezeket a kötések, már kárt tenne az alapanyag molekulaláncaiban is. Egy lehetséges újrahasznosítási módszer az energetikai, ezzel visszanyerve egy részét az abroncsok gyártásába fektetett energiának, de ez újabb problémákat is okoz, mint a légszennyezés és a földszennyezés a mérgező melléktermékek keletkezése és földbe szivárgása miatt [30].

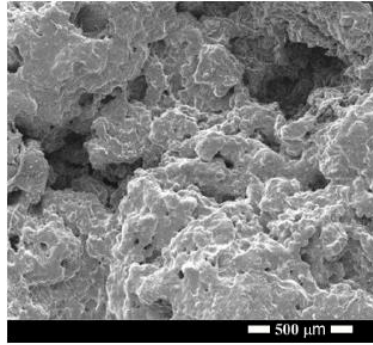
Évente több mint 1,5 milliárd gumiabroncs készül a világon és ennek töredékét lehet csak újrahasználni olyan módszerekkel, mint versenypályáknál kordonként, műfüves

focipályák felszórása, vagy aszfaltba való betöltéssel. Létező és alkalmazott technológia az abroncsok futófelületének kicserélése. Hagyományos személygépjárműveknél ugyan még nem szívesen alkalmazzák, de repülőgép és tehergépjárművek abroncsait többször is újrafutózzák, mivel akár másfélszeresére is növelheti az abroncs élettartamát. Azonban ez a technológia sem jelent jelentős előrelépést, mivel itt is keletkezik hulladék gumi, mivel az elhasznált futófelület maradványait le kell csiszolni újrafutózás előtt, és a technológia is csak véges mennyiségben alkalmazható egy adott abroncs esetén [30].

Manapság, a használt gumihulladék devulkanizálását tartják egy lehetséges megoldásnak a problémára. A módszer lényege, hogy a hulladék gumi térhálós struktúrája kémiai, biológiai, fizikai, termo-mechanikai, és még sok egyéb úton felbontható a főláncok közelében és az így kialakult alapanyag molekulaláncai megfelelő körülmények mellett újra térhálósíthatóak. A devulkanizálás hatékonysága függ a körülményektől és számszerűsíthetőek oldható anyagmennyiség (sol fraction), duzzadás, térhálókötés sűrűség, molekulatömeg és molekulatömeg eloszlás szerint. A devulkanizált alapanyag többek között felhasználható TPV alapanyagaként, emiatt számos tanulmány készült már a témában. A kísérletek fő célja a mechanikai és termikus tulajdonságok fejlesztése és az árcsökkentés [31].

A TPV-be adagolás úgy is történhet, hogy az újrahasznosított elasztomer anyagot, mint fő elasztomer komponenst keverik össze a termoplasztikus polimer komponenssel. A termoplasztikus komponens lehet PE [32], PP [33], PA [34], PBT [35], és még sok egyéb. Alternatív megoldás lehet, hogy a devulkanizált elasztomer alapanyagot, mint harmadik komponenst töltik a fő elasztomer anyaghoz és a termoplasztikus polimerhez. Ez a módszer azonban bonyolult, mivel a keverékrendszernek egyensúlyt kell teremtenie a fázisdiszperzió és -disztribúció, valamint a fázis kompatibilitás között a megfelelő tulajdonságú TPV-k létrehozása érdekében [31].

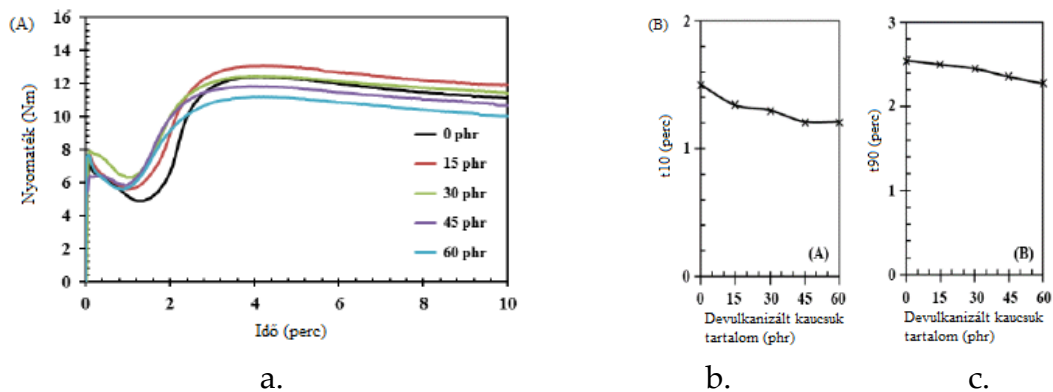
Egy tanulmány keretein belül Nakason és társai devulkanizátumot adagoltak NR kaucsukhoz különböző koncentrációkban és vizsgálták a vulkanizálásra gyakorolt hatásait. Ezután NR/devulkanizátum/PP TPV-eket állítottak elő és vizsgálták a keverhetőséget, a mechanikai tulajdonságokat, a dinamikus reológiai és morfológiai tulajdonságokat. A devulkanizátum pásztázó elektronmikroszkóppal készült képe a 7. ábrán látható [31]. A morfológiai vizsgálathoz a mintákat folyékony nitrogén segítségével törték, a PP fázist pedig magas hőmérsékletű xilol segítségével maratták ki a minták felszínéről, majd kemencében történő szárítás után a minták porlasztással vékony arany bevonatot kaptak.



7. ábra A devulkanizátum SEM képe [31]

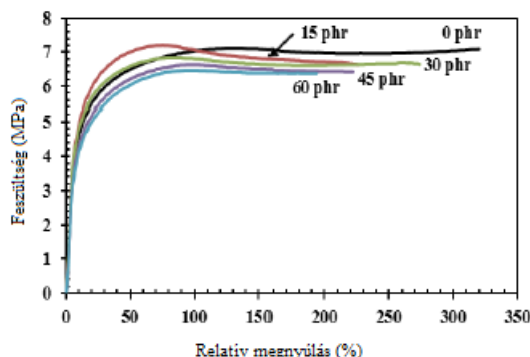
A kaucsukkeverék készítése belső keverővel történt. A keverőbe beadagolták az NR-t és a devulkanizátumot, majd az alkalmazott adalékanyagokat, és 40 °C-on, 60 1/perc-es rotor fordulatszámmal és 85%-os keverőtér telítettséggel készítették a keveréket. A teljes keverési idő minden adag esetén 10 perc volt, majd minden adagot hengerezken lap formára hoztak és legalább 24 órát pihentettek a vulkanizálási karakterisztikák meghatározása előtt. A TPV-t később ömledékes keveréssel állították elő 40 m% PP és 60 m% nyerskeverék arányban. A keverés 170 °C-on történt 5 percig belső keverőben a korábban alkalmazott fordulatszám és keverőtér telíttség mellett. A TPV termékeket egy hengerezken kilapították, majd a kísérleti mintákat préseléssel (compression molding) hozták létre 180 °C-on. A kísérletben 100 phr NR kaucsukhoz kevertek 0, 15, 30, 45, és 60 phr devulkanizátumot, majd az így kapott keverékekből TPV-eket állítottak elő [31].

Az eredmények azt mutatták, hogy a devulkanizátum TPV-be vitele felgyorsította a vulkanizációs folyamatot, de csökkentette a vulkanizáció hatékonyságát. Ez annak is köszönhető, hogy a devulkanizátum molekulaláncai rövidebbek az NR kaucsuk láncainál, így kevesebb térhálókötés tud egy láncon kialakulni, viszont emiatt kisebb aktivációs energia igényük is van, mint a hosszabb láncoknak, ezért csökkent a beégési pont (t_{10}) és a vulkanizálás (t_{90}), ideje. Továbbá az is egy lehetséges indok, hogy a devulkanizátumban maradt gyorsító szerek is gyorsítják a vulkanizálási folyamatot. A vulkanizációs görbék, t_{10} és t_{90} idők az egyes devulkanizátum tartalmak mellett az alább 8. ábrán láthatóak [31].



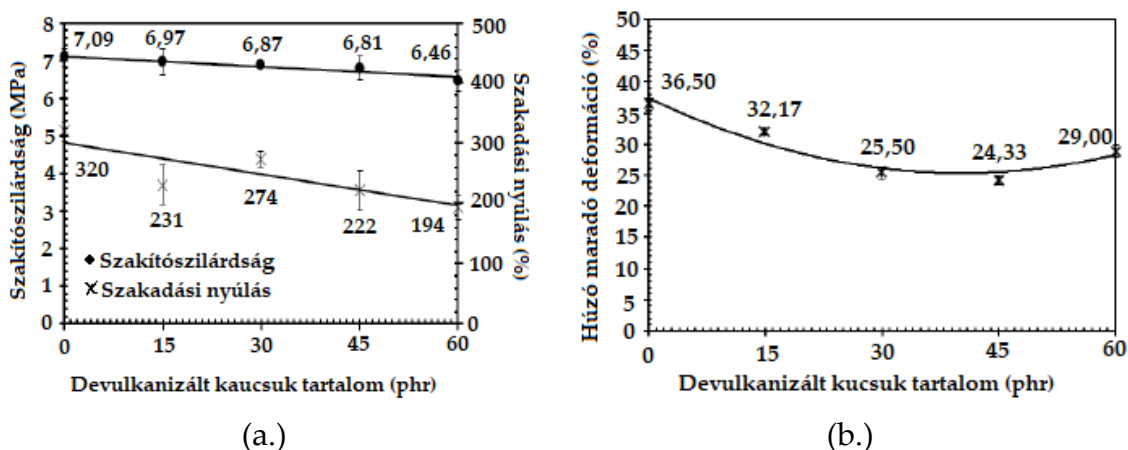
8. ábra A vizsgált keverékek vulkanizálási görbéi (a.), t_{10} (b.) és t_{90} (c.) időpontjai [21]

A mechanikai tulajdonságok már kis mennyiségű devulkanizátum keverékbe vitelekor csökkentek a tiszta NR/PP TPV tulajdonságaihoz képest. A húzóvizsgálatból kapott feszültség – relatív megnyúlás görbék az egyes devulkanizátum tartalmak mellett a 9. ábrán láthatóak [31].



9. ábra A vizsgált minták feszültség-relatív megnyúlás görbéi [31]

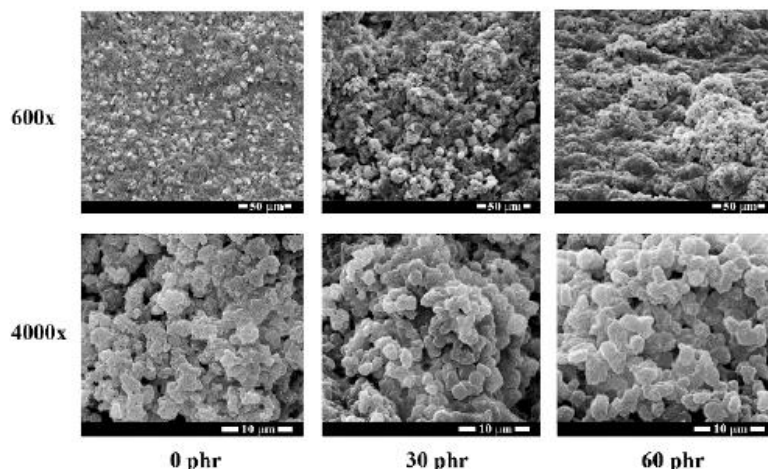
A devulkanizátum tartalomnak nem volt hatása a kezdeti rugalmassági modulusra, de annál jelentősebb volt a hatása a szakítószilárdságra és a szakadási nyúlásra. A 9. ábra egy összefoglaló ábra az egyes devulkanizátum tartalmaknál mért szakítószilárdsági és szakadási nyúlás értékekre. A szakítószilárdság kevésbé csökkent, mint a szakadási nyúlás a devulkanizátum tartalom növekedésével, tehát az anyag ridegebben viselkedik. Húzó maradó deformációs méréseket szintén végeztek az adott mintáknál, amely mérések eredményeit szintén a 10. ábra tartalmazza. A maradó deformáció a devulkanizátum mennyiségének növelésével javult 45 phr-ig, 60 phr-nél viszont újra növekedni kezdett [31].



10. ábra A mért szakítószilárdság és szakadási nyúlás értékek (a.) és húzó maradó deformáció értékek (b.) az adott devulkanizátum tartalom mellett [31]

A 11. ábrán lévő pásztázó elektron mikroszkópi (SEM) képeken jól láthatóak a PP mátrixban diszpergált NR és devulkanizátum részecskék. A részecske méret a devulkanizátum adagolásával nőtt, a devulkanizátumot nem tartalmazó TPV szemcsemérete adódott a legkisebbre. Ez a legmagasabb térhálósodási hatékonyság miatt van, mivel ekkor a nagyobb viszkozitás miatt az elasztomer részek kisebb

részekre képesek szétesni. A morfológiai vizsgálat eredményei egybeesnek a mechanikai tulajdonságok romlásával [31].



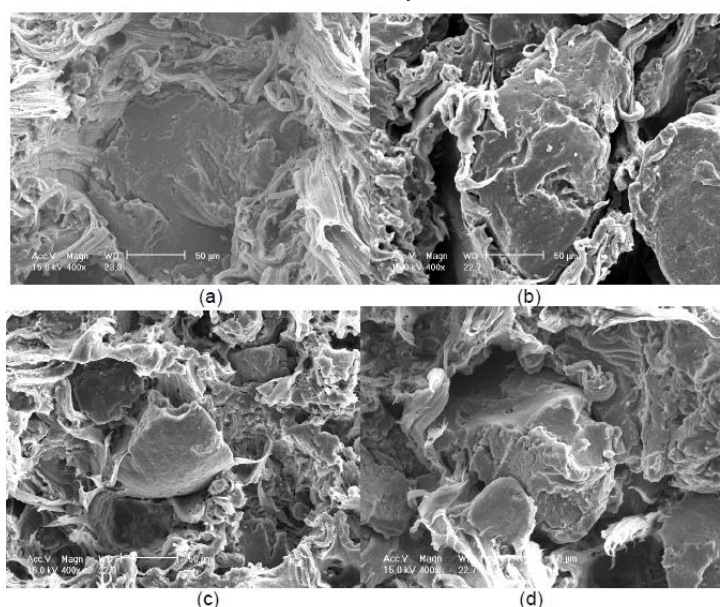
11. ábra A 0, 30 és 60 phr devulkanizátum tartalmú minták SEM képei 600x-es és 4000x-es nagyításban [31]

Egy másik tanulmány keretein belül Zhang és társai a hulladék gumiabroncsok újrahasznosításának egy alternatív megoldását vizsgálták. A kísérletben újrahasznosított polipropilénből (WPP) és hulladék gumiabroncs őrletből (GTR) készítettek TPE keverékeket maleinsav-anhidriddel ojtott polipropilén (PP-g-MA) és egyéb kompatibilizáló szerek jelenléte mellett és vizsgálták a kapott anyagok mechanikai, termikus és reológiai tulajdonságait. Az alkalmazott egyéb kompatibilizáló szerek sztírol-etilén-butilén-sztírol (SEBS) és maleinsav-anhidriddel ojtott sztírol-etilén-butilén-sztírol (SEBS-g-MA) voltak. Először a különböző kompozíciójú keverékek húzásra adott szakítószilárdságát és szakadási nyúlását vizsgálták. Az eredmények összefoglalva a 1. táblázatban láthatóak [36].

Minta	Összetétel	Szakítószilárdság (MPa)	Szakadási nyúlás (%)
1	WPP/GTR	12,4	95,7
	50/50		
2	WPP/PP-g-MA/GTR	12,0	125,7
	25/25/50		
3	PP-g-MA/GTR	11,0	153,7
	50/50		
4	WPP/GTR/SEBS	11,7	133,5
	50/50/5		
5	WPP/GTR/SEBS	10,7	177,3
	50/50/10		
6	WPP/GTR/SEBS	10,1	237,7
	50/50/20		
7	WPP/GTR/SEBS-g-MA	11,1	200,3
	50/50/20		
8	WPP/PP-g-MA/GTR/SEBS	9,2	299,3
	25/25/50/20		
9	WPP/PP-g-MA/GTR/SEBS-g-MA	10,3	270,0
	25/25/50/20		

1. táblázat A különböző TPE és TPV keverékek szakítószilárdsága és szakadási nyúlása [36]

A táblázatból látható, hogy a TPE szakítószilárdsága enyhén csökkent, a szakadási nyúlása pedig jelentősen nőtt a kompatibilizáló szerek mennyiségének növelésével. Ez amiatt lehet, hogy a kompatibilizáló szerek javítják a WPP és GTR fázisok közötti határfelületi adhéziót. Abban az esetben, amikor SEBS-g-MA került a keverékbe hagyományos SEBS helyett, akkor a szakító szilárdság értéke nagyobb, a szakadási nyúlás értéke pedig kisebb volt. Ez amiatt lehetett, hogy a keverék elkészítésekor a SEBS kompatibilizáló por formában, a SEBS-g-MA pedig granulátum formában volt jelen, ebből adódóan a por formájú kompatibilizáló jobban el tudott keveredni a GTR őrlettel, mint a granulátum formájú kompatibilizáló szer és ebből adódóan jobb határfelületi adhéziót tudott kialakítani. Abban az esetben, ha többféle kompatibilizáló szert egyszerre alkalmaztak, akkor a szakadási nyúlás tovább növelhető, a szakítószilárdság pedig tovább csökken. A legnagyobb szakadási nyúlás és a legkisebb szakítószilárdság értéket PP-g-MA és SEBS kompatibilizáló szerek együttes bekeverésével érték el. A határfelületi adhézió javulása látható a 12. ábrán is [36].



12. ábra SEM képek az egyes TPE keverékekről: (a): PP-g-MA és SEBS tartalmú TPE; (b) SEBS tartalmú TPE; (c) PP-g-MA tartalmú TPE; (d) kompatibilizáló nélküli TPE [36]

A morfológia és a húzásra adott válaszok vizsgálata után a keverékek termikus stabilitását vizsgálták. A két mérőszám az 5% tömegvesztéshez tartozó hőmérséklet ($T_{5\%}$) és a degradációs csúcshőmérséklet (peak degradation temperature) (T_p). Az eredmények azt mutatták, hogy ha a keverék PP-g-MA kompatibilizáló szert tartalmazott, akkor csökkent a termikus stabilitás, amikor pedig SEBS kompatibilizáló szert tartalmazott, akkor pedig nőtt a stabilitás. Ez az egyes anyagok önálló termikus stabilitásából adódik, mivel a PP-g-MA termikus stabilitása gyengébb, a SEBS stabilitása pedig jobb, mint a WPP alapanyagának. Ebben az esetben is jobb eredményt értek el hagyományos SEBS alkalmazásával, mint SEBS-g-MA esetén, ami azt bizonyítja, hogy a jobb határfelületi adhézió jobb termikus stabilitást biztosít [36].

A vizsgálatokhoz a keverékeket egy ikercsigás extruder segítségével állították elő, majd a próbatesteket egy fröccsöntő gép segítségével készítették. A gyártás paramétereit a 2. táblázatban láthatóak.

L/D arány	40
Csiga átmérő [mm]	19
Csigafordulatszám [1/perc]	100
Extruder hőmérséklet profil [°C]	160/190/210/220/220/230/230/225
Fröccsöntőgép hőmérséklet profil [°C]	230/240/240/250

2. táblázat A vizsgált próbatestek gyártási paramétereit

A SEM képeket (12. ábra) az elszakított próbatestek szakítási felületeiről készítették. A vizsgált felületeket vékony aranyréteggel vonták be [36].

Egy korábbi kísérlet sorozat folyamán Lee és társai TPV keverékeket állítottak elő gumiabroncs modell anyag, majd később gumiabroncs hulladék anyag felhasználásával is és vizsgálatokat folytattak PP-g-MA, SEBS és SEBS-g-MA kompatibilizáló szerek adagolása mellett. Ezenkívül egy harmadik (a már említett két kísérletet megelőzően folytatott) kísérletben vizsgálták a hulladék gumiabroncs ultrahangos kezelésének a hatásait is az előállított TPV tulajdonságaira [37–39].

A gumiabroncs modell anyag egy SBR, NR és BR tartalmú tehergépjármű gumiabroncs keverék volt. A nyerskeveréket egy belső keverővel hozták létre kétlépcsős keverési módszerrel, ezzel elkerülve a nyerskeverék esetleges elővulkanizálódását. Az előkeverék (vulkanizálószer nélküli kaucsuk keverék) elkészítése után a TPV-t egy ikercsigás extruderben készítették el, aminek a paramétereit a 8. táblázatban találhatók. Az extruder csigakonfigurációja 13. ábrán látható, illetve a konkrét elemei a 3. táblázatban összefoglalva láthatók. Az extrudált TPV-t vízfürdőben hűtötték, majd granulálták [37].



13. ábra A csigakonfiguráció konfiguráció [37]

	szállító elem		visszaforgató elem		gyúrotárcsa		neutrális gyúrotárcsa	
darabszám	30		2		26		3	
teljes méret (mm)	570		38		123,5		28,5	
	1. gyúró blokk		2. gyúró blokk		3. gyúró blokk			
méret (mm)	9,55	4,75	9,55	4,75	9,55	4,75		
darabszám	5	5	3	4	-	7		
orientáció (°)	30	30	90	30	-	30		

3. táblázat A csigakonfiguráció adatai [37]

A modell anyagból különféle kompatibilizáló szerek jelenlétében 6 külön összetételű keveréket készítettek. A készített keverékek összetétele a 4. táblázatban látható [37].

Anyagok	VNR1	VNR2	VNR3	VNR4	VNR5	VNR6
modell gumi (phr)	65	65	65	65	65	65
iPP (phr)	35	35	35	-	-	-
PP-g-MA (phr)	-	-	-	35	35	35
SEBS (phr)	-	10	-	-	10	-
SEBS-g-MA (phr)	-	-	10	-	-	10

4. táblázat A vizsgált keverékek [37]

A TPV keverékeken számos kísérletet végeztek. A szakító vizsgálatot ASTM D412 [40] szabvány szerinti fröccsöntött próbatesteken végezték 50 mm/perc-es szakítási sebesség mellett, szobahőmérsékleten. A mért eredmények, a szakítószilárdság, a szakadási nyúlás, és a 100 és 300%-os relatív megnyúláshoz tartozó modulusok. A mérés eredményeit az 5. táblázat tartalmazza [37].

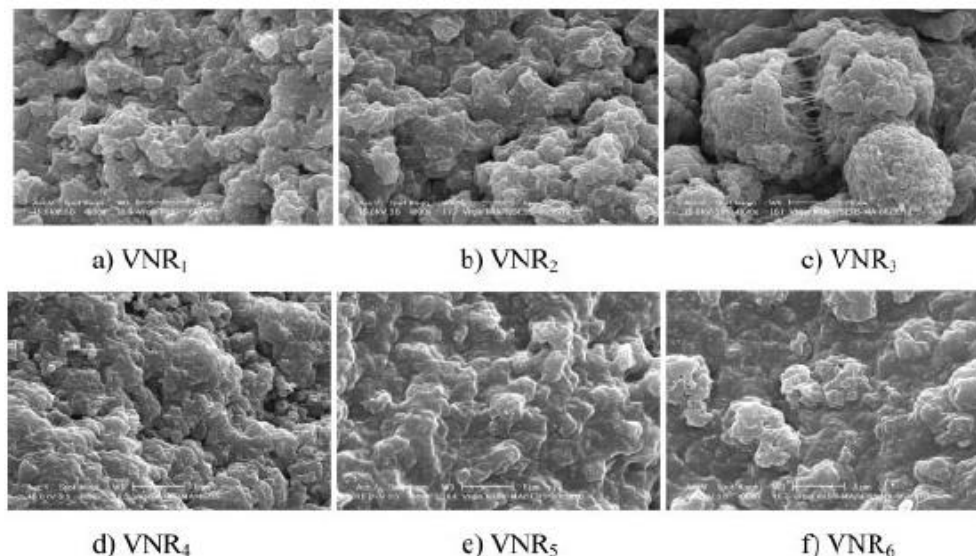
Minták	Szakítószilárdság (MPa)	Szakadási nyúlás (%)	Modulus	
			100%	300%
			(MPa)	
VNR1	11,2	109	11,1	-
VNR2	10,0	150	9,2	-
VNR3	10,6	180	9,2	-
VNR4	10,5	219	8,3	-
VNR5	10,4	359	6,9	9,8
VNR6	11,3	430	6,6	9,8

5. táblázat A szakítóvizsgálat eredményei a vizsgált mintákra [37]

A modell anyag/iPP keverékek esetén az inkompatibilis anyag párosítás miatt, és a folytonos termoplasztikus fázis miatt, a szakítószilárdság ugyan jó, ami a PP szilárdságából adódik, de a szakadási nyúlás gyenge, ami abból adódik, hogy a húzás hatására a fázisok közötti rossz határfelületi adhézió miatt a fázisok elválnak egymástól. A modell anyag/PP-g-MA keverékek esetén a szakítószilárdság értéke kisebb, de a szakadási nyúlás növekszik. Ez abból adódik, hogy a kompatibilizálás hatására a szilárdsági tulajdonságok nem csak a mátrix anyagtól függenek. További kompatibilizáló szerek adagolása esetén a szakítószilárdság és a szakadási nyúlás is növekszik (SEBS-g-MA esetén jobban). A legjobb tulajdonságokat mutató keverék a modell anyag/PP-g-MA keverék SEBS-g-MA kompatibilizáló szer jelenlétében. Ez azzal magyarázható, hogy a SEBS etilén-butilén csoportjai kompatibilisek a PP-vel, az MA pedig kompatibilis a gumi keverék kormával, így egy stabil kompatibilis hálózat jön létre.

A morfológiai vizsgálatokhoz SEM berendezést alkalmaztak. A készített TPV-eket folyékony nitrogén segítségével törték el, majd a töretfelületeket 130 °C-os xilol oldószer segítségével maratták 30 percig, ezzel eltávolítva a PP-t, végül a

töretfelületeket vékony aranyréteggel látták el. A keverékek SEM képei a 14. ábrán láthatóak [37].



14. ábra A vizsgált minták SEM berendezéssel készült képei [37]

A modell anyag/iPP keverékek esetén az elasztomer fázis részecskéi diszpergált állapotban vannak jelen enyhén megnyúlt alakban. PP-g-MA keverék esetén a felület simább és az elasztomer részecskék kisebbek. SEBS adagolásának hatására az iPP tartalmú keverékekben az elasztomer részecskék gömbszerű alakot vesznek fel, a PP-g-MA keverékek esetén pedig a felület még simább és a diszpergált elasztomer részek a folytonos mátrixban láthatóak. Az iPP keverék esetén amikor SEBS-g-MA kompatibilizálót használtak, az elasztomer részecskék nagyobbak lettek. A PP-g-MA tartalmú keverékek esetén viszont más volt a SEBS-g-MA hatása. Ennél a keveréknél a felület még simább és jól látható a diszpergált elasztomer fázis [37].

A modell gumiabroncs anyagból készült keverékek vizsgálata után Lee és társai GTR/PP keverékeket készítettek, a korábban használt kompatibilizáló szerek segítségével és ugyanúgy elvégezték rajtuk a kísérleteket, mint a modell anyagból készült TPV-k esetében. A vizsgált keverékek az 6. táblázatban láthatóak [38]. Az alkalmazott GTR vízsugaras őrlési technikával készült NR és SBR tartalmú gumikeverék. Az iPP mellett ennél a kísérletnél is alkalmaztak PP-g-MA, SEBS és SEBS-g-MA kompatibilizáló szereket. A TPV keverékeket a gumiabroncs modell alapanyagból készült TPV-k előállításához használt ikercsigás extruderrel készítették, amelynek paramétereit a 8. táblázat tartalmazza [38].

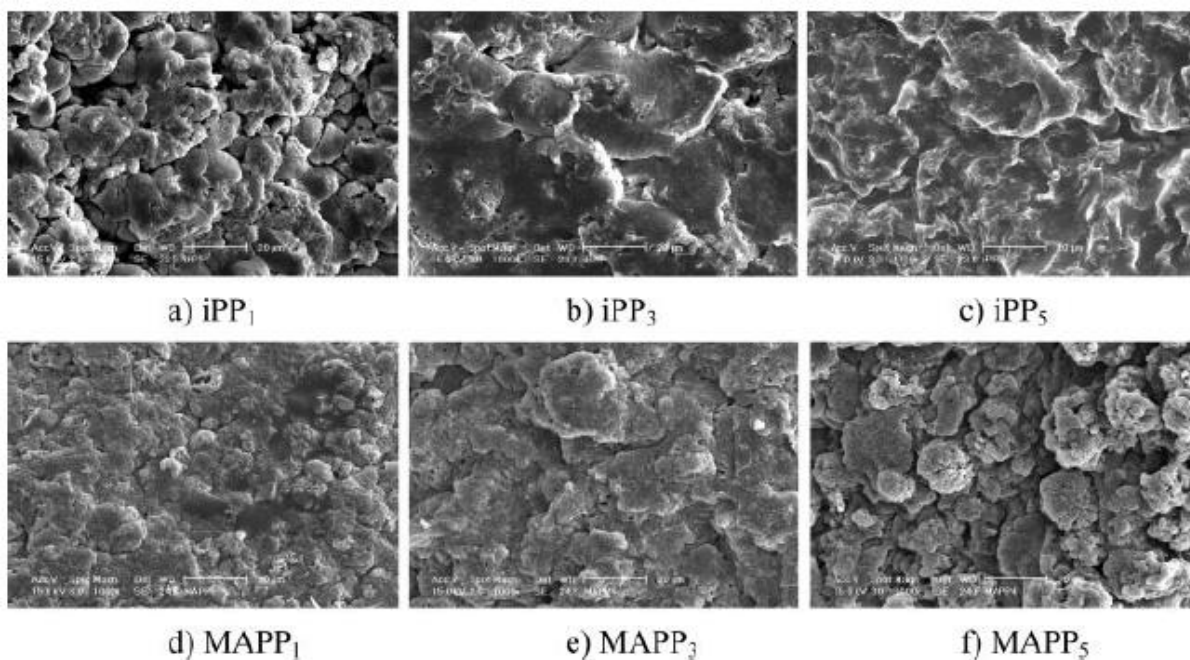
Anyagok	iPP1	iPP2	iPP3	iPP4	iPP5	MAPP1	MAPP2	MAPP3	MAPP4	MAPP5
GTR (phr)	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65
iPP (phr)	35	35	35	35	35	-	-	-	-	-
PP-g-MA (phr)	-	-	-	-	-	35	35	35	35	35
SEBS (phr)	-	5	10	-	-	-	5	10	-	-
SEBS-g-MA (phr)	-	-	-	5	10	-	-	-	5	10

6. táblázat GTR felhasználásával készült TPV keverékek [38]

A szakító vizsgálatot ASTM D412 [40] szabvány szerinti fröccsöntött próbatesteken végezték 50 mm/perc-es szakítási sebesség mellett, szobahőmérsékleten [38].

A szakító szilárdság és a szakadási nyúlás is javult annak hatására, hogy PP-g-MA volt a mátrix anyag iPP helyett. Ez abból következik, hogy iPP keverék esetén gyakorlatilag csak egy fizikai keveréket alkot egymással a két inkompatibilis fázis és nagy szemcseméretű az elosztatott GTR a keverékben, viszont, ha PP-g-MA a termoplasztikus fázis, akkor ez reagál a GTR-rel és így a határfelületi adhézió hatására javulnak a szilárdsági tulajdonságok, mivel csökken az elasztomer részecskeméret. Ezen kívül az is jól látható, hogy ezek a tulajdonságok mindkét féle keverék esetben tovább javultak SEBS és SEBS-g-MA keverékbe adagolása esetén (SEBS-g-MA esetén jobban) [38].

A TPV keverékek morfológiájának változását a különböző termoplasztikus polimerek és kompatibilizáló szerek alkalmazásával a 15. ábra mutatja. Minden esetben megfigyelhető volt két elkülönülő fázis, ami a fázisok inkompatibilitásából következik. A különböző keverékek különböző morfológiával rendelkeznek. A GTR/iPP keverék esetén az elasztomer fázis diszperziója rosszabb, mint GTR/PP-g-MA keverékek esetén, amelyek sima felületi morfológiával és apró szemcsés elasztomer fázissal rendelkeznek. A kompatibilizáló szerek alkalmazása esetén a diszpergált megnyúlt elasztomer részecskék szferolitszerű alakot vesznek fel [38].



15. ábra A vizsgált TPV keverékek SEM képei [38]

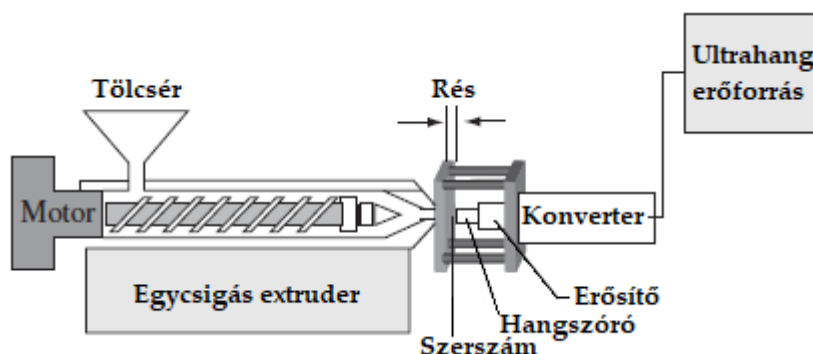
Lee és társai egy, az előző kettőt megelőző vizsgálat során az ultrahangos devulkanizálás hatásait vizsgálták a devulkanizátumból gyártott TPV minták tulajdonságaira. A kezelés lényege, hogy az ultrahang hullámok, magas hőmérséklet és nyomás hatására az elasztomerben a keresztkötések szelektíven felbonthatóak anélkül, hogy a főláncokban jelentős mennyiségű kötés felszakadna. A

devulkanizálást követően a pedig a devulkanizátum ugyanúgy újravulkanizálható, mint termomechanikusan devulkanizált anyag esetén [39].

Jelen kísérlet során GTR/PP-g-MA és GTR/LDPE TPV-ket gyártottak ultrahanggal kezelt és kezeletlen devulkanizátumokból is és vizsgálták még a SEBS-g-MA kompatibilizáló szer hatását is az egyes keverékek tulajdonságaira. A GTR NR és SBR alapú, előállítására vízsugaras őrléssel történt, a részecske mérete pedig 30-50 μm közötti volt. A vizsgált keverékek összetétele a 7. táblázatban látható. A TPV-k előállítására ikercsigás extruderben, az ultrahangos kezelés pedig egycsigás extruderben történt, amelyeknek a paramétereit az 8. táblázatban láthatóak. A gyártott TPV extrudátumot vizes kádban hűtötték és fröccsöntéssel állították elő a szakító vizsgálatához az ASTM D412 [40] szabvány szerinti próbatesteket. Az ultrahangos kezelés sematikus elrendezését a 16. ábra mutatja. A kezelés során az extruderből kilépő anyag tömegárama 8,2 kg/h, a kezelési frekvencia 20 kHz, az amplitúdó pedig 10 μm volt. A szakítóvizsgálatot 50 mm/perc-es sebességgel végezték. A morfológia vizsgálatát SEM berendezéssel végezték, amihez a mintákat folyékony nitrogénben eltörték, megmaratták xilollal 30 percig, vízzel lemosták, és szárították 60 °C-on. Végül a mintákra egy vékony aranyréteg került a vizsgálat előtt [39].

Anyagok	Kezeletlen GTR						Ultrahang kezelt GTR					
	a	b	c	d	e	f	a1	b1	c1	d1	e1	f1
GTR (phr)	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65
PP-g-MA (phr)	35	-	35	-	35	-	35	-	35	-	35	-
LDPE (phr)	-	35	-	35	-	35	-	35	-	35	-	35
SEBS-g-MA (phr)	-	-	5	5	10	10	-	-	5	5	10	10

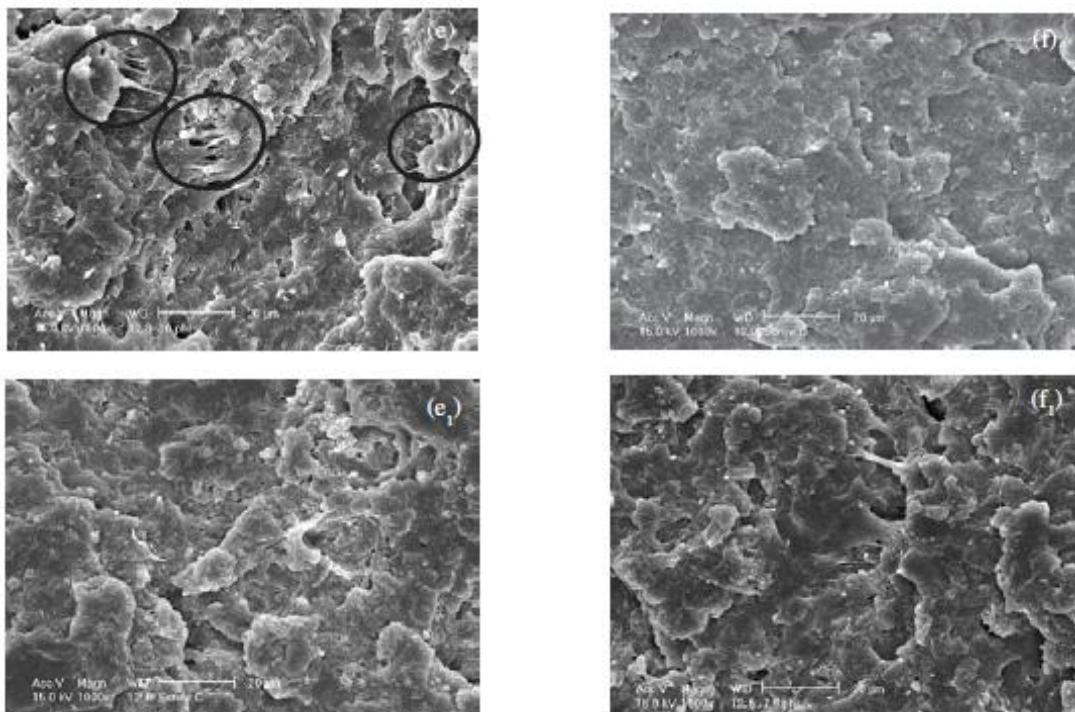
7. táblázat A vizsgált keverékek összetétele [39]



16. ábra Az ultrahangos kezelés elrendezésének sematikus ábrája [39]

A szakítóvizsgálat alapján váratlan módon a vizsgált mechanikai tulajdonságok romlottak az ultrahangos kezelés hatására mindegyik keverék összetétel esetén. Ezt azzal magyarázták, hogy a kezelés hatására degradáció ment végbe az elasztomerben. A SEBS-g-MA kompatibilizáló szer a várakozásoknak megfelelően javította a mechanikai tulajdonságokat. A legjobb tulajdonságokat GTR/PP-g-MA keverék esetén kapták 10 phr SEBS-g-MA kompatibilizáló szer jelenlétében [39].

A 17. ábra tartalmazza a mintákról készített SEM képek 10 phr-es SEBS-g-MA tartalom esetén. Ahogy az látható, a GTR adja a diszpergált fázist és a termoplasztikus polimerek a mátrix fázist. Az ultrahangos kezelés hatása nem jelenik meg a SEM képeken.



17. ábra A vizsgált minták SEM képei: e.: kezeletlen GTR/PP-g-MA; f.: kezeletlen GTR/LDPE; e1.: kezelt GTR/PP-g-MA; f1.: kezelt GTR/LDPE TPV-k; a skála 20 μ m [39]

A 8. táblázatban összefoglaltam az általam talált irodalmakban alkalmazott extruder berendezések legfontosabb paramétereit, mivel szükséges a gyártáshoz megfelelő extrúziós paraméterek megválasztása.

Hivatkozás	Extruder	Csiga forgásirány	L/D	Csiga átmérő (mm)	Csiga fordulatszám (1/perc)	Extruder hőmérséklet profil (°C)
[36]	ikercsigás	ellentétes	40	19	100	160/190/210/220/220/230/230/225
[37, 38]	ikercsigás	egyirányú	40	19	100	60/190/220/220/235/235/220/200
[38]	ikercsigás	egyirányú	40	19	100	60/180/210/220/210/220
[38]	egycsigás	-	30	-	-	150

8. táblázat Az irodalmakban talált extruder berendezések gyártási paramétereit a devulkanizálás és TPV gyártás során

3. FELHASZNÁLT ANYAGOK, ALKALMAZOTT BERENDEZÉSEK

A következő fejezetben bemutatom a munkám során felhasznált alapanyagokat és berendezéseket, továbbá részletesen leírom a vizsgálati módszereket is.

3.1. Felhasznált alapanyagok

3.1.1. Gumiabroncs őrlés

A vizsgálataim során több különböző féle gumiőrlettel dolgoztam. Felhasználtam GTR alapanyagot az AquaJet Zrt.-től (Magyarország, Budapest), a Green Tyre Zrt.-től (Magyarország, Marcali) és a Tyromer Inc.-től (Tyromer Europe B.V., Hollandia, Arnhem). Az AquaJet Zrt.-től származó gumiőrlet egy 0,1-0,2 mm szemcse nagyságú, vízsugaras őrlési eljárással előállított GTR. Az őrlés tehergépkocsik gumiabroncsának futófelületéből készült, tisztának mondható, szennyező anyagokból keveset tartalmaz. A Tyromer Inc. cégtől származó gumiőrlet egy 1,0 mm alatti szemcse nagyságú, gumiőrlemény, amelyből a cég saját devulkanizátumot is gyárt. A dGTR-ből készített nyerskeverék Mooney viszkozitása: $ML(1+4) = 28,13$ MU volt. A Green Tyre Kft. cégtől egy szintén 1,0 mm alatti szemcse nagyságú őrlést használtam, ami szintén tehergépkocsik abroncsaiból készült. Az őrlés hagyományos őrlési eljárással készült, nyomokban tartalmaz 1 mm-nél nagyobb szemcséket is. A devulkanizált Green Tyre őrlésből készített nyerskeverék viszkozitása: $ML(1+4) = 157,37$ MU volt, ami jóval nagyobb a Tyromer dGTR-ből készített nyerskeverék viszkozitásánál. Az őrléseket felhasználás előtt egy erős mágnessel átmozgattam, hogy eltávolítsak vele minden esetleges őrlésben maradó fémes anyagot.

3.1.2. Devulkanizált gumiabroncs őrlés

Devulkanizátumból csak Tyromer Inc. cégtől származót használtam a kísérleteim során. A devulkanizátum jó minőségű, ragacsos, önmagával is jól tapadt, emiatt nagyon hasonló friss kaucsukhoz.

3.1.3. Polipropilén

Az előkísérletek során 3 különböző típusú PP alapanyagot hasonlítottam össze. Ezek az R359, R660 és R959 típusú PP anyagok. Mindegyik típus a MOL Petrolkémia Zrt. (Magyarország, Tiszaújváros) kínálatából származik. Az R359 típusú PP egy fröccsöntéshez alkalmas random kopolimer. Az R660-as típus ezzel szemben egy extrúziós típusú random kopolimer. Az R959 A típusú random kopolimer az R359-eshez hasonlóan fröccsöntéshez használható elsősorban. A 3 különböző típusú PP alapanyag ISO 1133-1-es szabvány [41] szerint mért folyási indexe (MFI) rendre:

12 g/10 perc, 2 g/10 perc és 45 g/10 perc (2,16 kg, 230 °C). Ez az érték azért fontos, mivel ahogy az irodalmi áttekintés során is látható, a PP fázis és az elasztomer fázis viszkozitásainak aránya is befolyásolhatja az elkészített TPV minőségét.

3.2. Vizsgálati módszerek és berendezések

3.2.1. Szemcseméret eloszlás

A Tyromer és Green Tyre cégektől kapott gumiőrletek alkalmazása előtt meghatároztam az őrletek szemcseméretének eloszlását, mivel a vizsgálatok során egy fontos változó az őrlemény kiindulási szemcsemérete. Ehhez egy BA 200N típusú (gyártó: CISA Cedaceria Industrial, Barcelona, Spanyolország) szitarázó készüléket alkalmaztam. A mérést 10 percig végeztem 1,000-0,075 mm-es méret tartományban összesen 5 db szitával. A méréshez kimértem 150 g gumiőrleményt, amit a legnagyobb lyukméretű szitába öntöttem, lezártam a szita tornyot és elindítottam a mérést. A szitálás végétével lemértem az egyes méretfrakciók tömegét egy analitikai mérleg segítségével.

A szemcseméret eloszlás és a gyakoriság meghatározásához minden szitára meghatároztam a frakció teljes méret tartományát, ami a szitán maradó legnagyobb és legkisebb szemcsék mértének különbsége. Ezt a számításban dx_i -vel jelöltem. Ez az érték az adott szita és a felette lévő szita lyukbőségének különbségével lesz egyenlő. Ezután meghatároztam a direkt tömeghányadot (dm_i), ami az adott szitán maradó tömeg és az össztömeg hányadosaként adódik az alábbi (1) képlet alapján:

$$dm_i = \frac{m_i}{m_\delta} \quad (1)$$

ahol dm_i a direkt tömeg hányad, m_i az adott szitán maradó tömeg (g), m_δ pedig a teljes vizsgált anyag tömege (g).

3.2.2. Vulkanizációs görbe felvétele

Az alkalmazott dGTR anyagokból készült gumi minták vulkanizálási görbéinek felvételéhez és a vulkanizációs idők meghatározásához egy D-RPA 3000 típusú (gyártó: MonTech, Buchen, Németország) vulkamétert alkalmaztam. A gumi mintákon először állandó 180 °C-os mérést végeztem 30 percen keresztül, 1°-os oszcillációval, majd ezt követően egy változó hőmérsékletű mérést is elvégeztem 170-180 °C-on 2,0 percen keresztül a korábban is alkalmazott 1°-os oszcilláció mellett, mivel ez a mérés jobban modellezte az anyag tartózkodását az extruderben, ami átlagosan 1,5-2,0 perc.

3.2.3. Nyerskeverékek előállítás

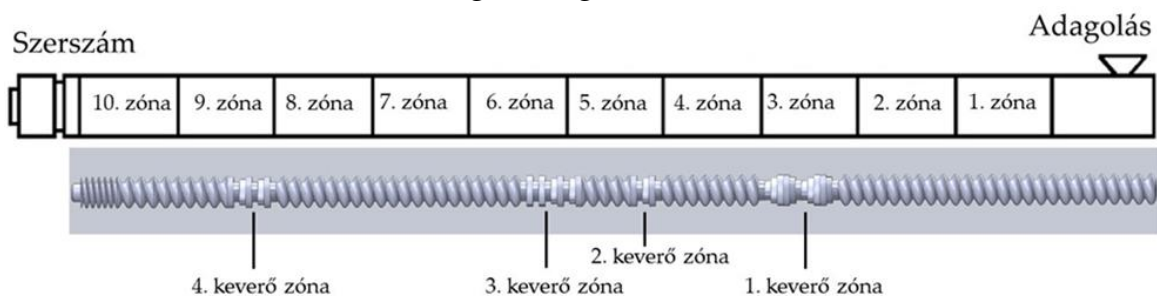
A devulkanizátumokból a nyerskeverékeket egy Brabender Lab-Station típusú (gyártó: Brabender GmbH & Co. KG, Duisburg, Németország) belső keverővel állítottam elő. A keveréshez a keverő Intermix (Mixer type 350 SX) keverő modulját alkalmaztam, mivel ez a modul kiemelkedően jó keveredést biztosít. A komponensek beadagolása után a keverést 40 1/perc-es fordulatszámon végeztem a 26. ábra szerint. A keverő fűtése és hűtése egy külső temperáló egységgel történt, amely 50 °C-ra állítva üzemelt. Minden keverési fázis 200g nyerskeveréket eredményezett. A keverés folyamán a keverék hőmérséklete nem haladta meg a 90 °C-ot, ezzel elkerülve minden esetleges vulkanizálódási folyamat beindulását.

3.2.4. Elastomer lapok préselése

A tisztán gumi fázis vizsgálatához 2 mm vastag és 160x160 mm oldalhosszúságú négyzet alakú lapokat préseltem egy Teach-Line Platen Press 200E típusú (gyártó: Dr. Collin GmbH, München, Németország) hidraulikus présgép segítségével. A présgépet 180 °C-ra temperálva alkalmaztam. A préselés időtartama minden esetben az adott nyerskeverékre jellemző t_{90} időtartam + 30 másodperc volt, annak érdekében, hogy a minta vulkanizálódása biztosan végbemenjen a teljes térfogatban. A préseléshez alkalmazott nyomás 16 bar volt. A nyomás ráadásakor 4 bar-onként kilevegőztetést végeztem az esetleges levegő buborékok megszüntetéséhez.

3.2.5. devulkanizálás, kompaundálás és granulálás

A GTR devulkanizálását és a TPE-k és TPV-k kompaundálását az LTE 26-44 típusú (gyártó: Labtech Engineering Co., Ltd., Samutprakarn, Thaiföld) ikercsigás extruderen végeztem. A devulkanizáláshoz a GTR-t Piovan gravimetrikus adagolóval adagoltam az extruder tölcserbe. Az extrudálási folyamat során egy korábbi, Simon Dániel által [42] készített doktori munkához is alkalmazott csigakonfigurációt használtam, mivel a doktori munka témája szintén gumiabroncs őrlemény devulkanizációja és újrahasonosítása volt. A használt csigakonfiguráció az alábbi 18. ábrán látható.



18. ábra A devulkanizálás és kompaundálás során használt csigakonfiguráció [42]

A devulkanizációt 60 1/perc-es csigafordulatszámmal végeztem, mivel ez a fordulatszám elegendő nyírást biztosít a molekulák közötti keresztkötések elnyírásához. A kompaundálást 120 1/perc-es csigafordulatszámmal végeztem. Az extruder devulkanizálás és kompaundálás során alkalmazott hőmérséklet profilja a 9. táblázatban látható.

Hőmérsékleti zónák	Szerszám	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
Devulkanizáció	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210
Kompaundálás	180	180	180	180	180	175	175	175	170	170	170

9. táblázat A kompaundáláshoz és devulkanizáláshoz alkalmazott ikercsigás extruder hőmérséklet profilja

A gyártott kompaundokat az LZ-120/VS típusú (gyártó: Labtech Engineering Co., Ltd., Samutprakarn, Thaiföld) granuláló berendezéssel fröccsönthető méretűre granuláltam.

3.2.6. TPV és TPE próbatetek fröccsentése

A mechanikai vizsgálatokhoz szükséges próbatetek előállításához az Arburg Allrounder Advance 270S 400-170 típusú (gyártó: Arburg GmbH, Lossburg, Németország) fröccsöntőgépet használtam. Minden TPV és TPE kompaund esetén fröccsöntöttem kettőslapát (piskóta) és 2 mm vastag lapka próbatesteket is. A fröccsöntés paraméterei az alábbi 10. táblázatban láthatóak. A piskóta próbatesteknél 12 cm³-nél, a lapkánál pedig 7 cm³-nél volt az átkapcsolási pont.

Hőmérsékleti profil [°C]	190/190/185/180/175/45
Adagolási térfogat [cm ³]	45
Utónyomási profil [bar]	350/350/25
Utónyomási profil ideje [s]	0,1/8/0,1
Maradék hűtési idő [s]	20
Befröccsöntési sebesség [m/perc]	25
Torlónyomás [bar]	40
Szerszám hőmérséklet [°C]	30

10. táblázat A próbatetek előállításához beállított fröccsöntési paraméterek

3.2.7. Szakítóvizsgálat PP, gumi, TPV és TPE minták esetén

A szakítóvizsgálat célja az általam vizsgált gumi, PP, TPE és TPV anyagok szakadási tulajdonságainak meghatározása adott körülmények között. A mintákat egy Zwick Z005 típusú (gyártó: Zwick, Ulm, Németország) szakítógépen szakítottam.

A gumi minták esetén az alkalmazott szakítási sebesség 500 mm/perc, a PP, TPE és TPV minták esetén 100 mm/perc volt. A gumi minták esetén a vizsgált próbatest az

ISO 37-es szabvány szerinti kettőslapát próbatest volt [43], a PP, TPE és TPV minták esetén pedig az MSZ EN ISO 527-es szabvány szerinti általános fröccsöntő próbatestet alkalmaztam [44]. A gumi minták esetében a mérés elvégzéséhez a mintákat gumírozott, hullámos felületű befogó pofákba rögzítettem, ezzel elkerülve a próbatestek befogó pofákból való esetleges kicsúszását a mérés időtartama alatt.

A gumi minták esetén szakítószilárdságot (2), szakadási nyúlást (3) és a 100% megnyúlásnál mért modulus értéket (4) határoztam meg az alábbi egyenletek felhasználásával.

$$\sigma_B = \frac{F_B}{A_0} \quad (2)$$

$$\varepsilon_B = \frac{L_B - L_0}{L_0} \cdot 100 \quad (3)$$

$$M_{100} = \frac{F_{100}}{A_0} \quad (4)$$

ahol σ_B a szakító szilárdság (MPa), F_B a szakadásnál mért erő (N), A_0 a próbatestek kezdeti keresztmetszete (mm²), ε_B a szakadási nyúlás (%), L_B a próbatest szakadásakor mért hossza (mm), L_0 a minta kezdeti befogási hossza (mm), M_{100} a minta 100%-os megnyúlásánál mért modulusa (MPa), F_{100} pedig a minta 100%-os megnyúlásánál mért erő (N).

A PP, TPE és TPV minták esetén szintén meghatároztam a szakítószilárdságot és szakadási nyúlást, illetve ezeken felül még meghatároztam a húzószilárdságot (5) és az ekkor ébredő megnyúlást is (6), továbbá a minták húr modulusát (7) is a következő képletekkel:

$$\sigma_M = \frac{F_M}{A_0} \quad (5)$$

$$\varepsilon_M = \frac{L_M - L_0}{L_0} \cdot 100 \quad (6)$$

$$E = \frac{\sigma_{0,0025} - \sigma_{0,0005}}{\varepsilon_{0,0025} - \varepsilon_{0,0005}} \quad (7)$$

ahol σ_M a húzószilárdság (MPa), F_M a szakítógörbe első lokális maximumánál mért erő (N), ε_M a húzószilárdsági nyúlás (%), L_M az első lokális maximumnál mért hossz (mm), E a húrmodulus (MPa), $\sigma_{0,0025}$ és $\sigma_{0,0005}$ a 0,05% és 0,25%-os relatív megnyúláshoz tartozó feszültség értékek (MPa), $\varepsilon_{0,0025}$ és $\varepsilon_{0,0005}$ pedig a 0,05% és 0,25%-os relatív megnyúlás értékek (%).

3.2.8. Továbbszakító vizsgálat

A továbbszakító vizsgálat célja a gumi minták repedés terjedéssel szembeni ellenállásának minősítése. A vizsgálatot a szakításhoz is alkalmazott Zwick Z005 típusú (gyártó: Zwick, Ulm, Németország) szakítógéppel végeztem. A mérés során a tönkremenetel egy előre meghatározott bemetszésből kiindulva megy végbe. A gumi minták továbbszakító vizsgálatát 500 mm/perc-es szakítási sebességgel végeztem az

ISO 34-es szabvány szerinti sarló próbatesteken [45]. A mérés elvégzéséhez a mintákat gumírozott, hullámos befogó pofákba rögzítettem a próbatestek kicsúszásának elkerüléséhez. A próbatesteket stancoló géppel vágtam ki, majd a 90°-os sarokban 1 mm mély bemetszést ejtettem egy éles kés segítségével, ezzel kijelölve a minta tönkremenetelenék kiindulási helyét.

A továbbszakító vizsgálat eredményeként adódik a minta továbbszakító szilárdsága (8), amit az alábbi egyenlet segítségével számoltam:

$$T_s = \frac{F_m}{a_0} \quad (8)$$

ahol T_s a továbbszakító szilárdság (N/mm), F_m a mért maximális erő (N), a_0 pedig a próbatest kezdeti vastagsága (mm).

3.2.9. Ejtődárdás vizsgálat

Az ejtődárdás mérés a dinamikus mechanikai vizsgálatok közé tartozik. A mérés során egy adott magasságból egy lezorító gyűrűvel rögzített mintára ejtenek egy adott tömegű, jellemzően félkör végződésű dárdát. A méréssel az átszakításhoz szükséges energiából, valamint az idő és elmozdulás diagramokból tudunk következtetni az anyag szívósságára és ütőszilárdságára. A mérés egy szabványos vizsgálat, amit az MSZ EN ISO 6603-as szabvány ír le [46]. A minták vizsgálatához egy Ceast Fractovis 9350 típusú (Gyártó: Instron/Ceast, Torino, Olaszország) ejtődárdás gépet használtam. A vizsgálatokat 4,5 kN-os dárdával, azon 20 mm átmérőjű dárdacsúccsal végeztem. A dárdára 15 kg extra súlyt helyeztem. Az alkalmazott ejtési magasság 1 m volt.

A vizsgálatból származó eredmények a perforációs energia ($E_{perf.}$) és a duktilitási index (DI), amelyek a következő (9,10) képletek segítségével számíthatók:

$$E_{perf.} = \frac{E_{total}}{a} \quad (9)$$

$$DI = \frac{(E_{total} - E_{F_{max}})}{E_{total}} \cdot 100 \quad (10)$$

ahol $E_{perf.}$ a perforációs energia (J/mm), E_{total} az erőmaximumhoz képest 100%-os visszaeséshez tartozó energia (J), a a lapok vastagsága (mm), DI a duktilitási index (%), ami a tönkremenetel szívósságára utaló érték, $E_{F_{max}}$ pedig az erőmaximumhoz tartozó energia értéke (J).

3.2.10. Shore keménység mérés

Az előállított gumi, TPE és TPV minták Shore keménységét egy H04.3150 típusú (gyártó: Zwick GmbH & Co. KG, Ulm, Németország) keménységmérő berendezéssel határoztam meg. A műszer egyaránt képes Shore A és Shore D keménységet is mérni.

A Shore keménységmérés az MSZ EN ISO 868 szabvány szerinti vizsgálat a polimer anyagok keménységének vizsgálatára [47]. A mintákon Shore A és Shore D vizsgálatokat végeztem. Abban az esetben végeztem Shore D vizsgálatot egy anyagon, ha annak Shore A keménysége 80 vagy afölötti értékre adódott.

3.2.11. Optikai mikroszkópia

A TPE és TPV mintákat optikai mikroszkóppal is vizsgáltam. Ehhez a mintákból 20x20 mm oldalhosszúságú, 2 mm vastag lapkákat vágtam, amelyeket ezután 30 mm belső átmérőjű mintatartók, fém csipeszek és epoxi gyanta segítségével élükre állítva kiöntöttem, hogy jól látható legyen a minták keresztmetszete. A mintákat ezután egy LaboPol-5 típusú (gyártó: Struers A/S, Dánia) polírozógéppel megcsiszoltam annyira, hogy a TPV mintát ne borítsa gyanta, majd felpolíroztam, hogy a minták felszíne vizsgálható állapotú legyen. A vizsgálat célja az volt, hogy a különböző féle mintákról olyan felvételeket készítsek, amin szemléltethető valamiféle változás az elasztomer fázis szemcséinek méretében, esetleg alakjában. A polírozott mintákat egy Keyence VHX-5000 típusú (gyártó: Keyence Corporation) optikai mikroszkóp segítségével vizsgáltam. A felvételek készítéséhez a mikroszkóphoz tartozó VH-Z100UT VH optikát alkalmaztam, amely 100x-1000x-es nagyításra képes.

4. KÍSÉRLETI RÉSZ

A következő fejezetben az általam végzett kísérletek eredményeit és az eredmények alapján levont következtetéseket írom le. A vizsgálatokból kapott eredmények minimum 3 mérés átlaga és szórásaként adódnak.

4.1. Előkísérletek

A termoplasztikus vulkanizátum gyártásához többféle PP alkalmazása is szóba került, ezek az R359, R660 és az R959 típusú PP anyagok voltak. A TPV gyártásához megfelelő típusú PP kiválasztásának érdekében több előkísérletet is végeztem. Az előkísérletek során a tiszta PP anyagokból készült próbatesteket is vizsgáltam, továbbá TPV mintákat is készítettem, amelyekhez az Aquajet Zrt. által nagy nyomású vízszugaras őrlési eljárással készített WJET GTR márkanévű gumiőrletet használtam fel, amelyet ikercsigás extruderrel devulkanizáltam és kompaundáltam a különböző típusú PP anyagokkal. Az alkalmazott dGTR-ből nyerskeveréket is készítettem egy egyszerű receptet felhasználva, majd a keveréket vulkanizálva a gumi mintákat is mechanikai vizsgálatokkal vizsgáltam.

4.1.1. A WJET GTR-en végzett vizsgálatok

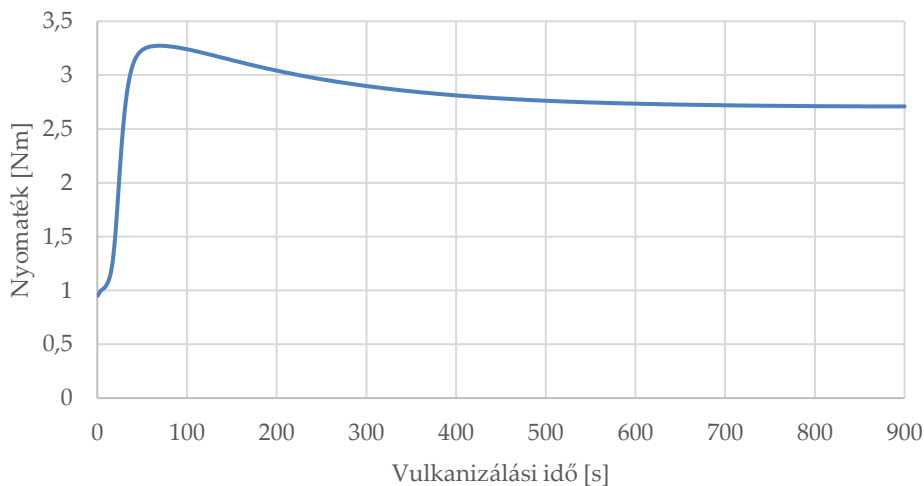
Először az alkalmazott GTR-ből készített nyerskeveréken végeztem vizsgálatokat. A GTR alapanyag esetén azt először devulkanizálni kell, hogy alkalmazható legyen új nyerskeverék előállításához. A nyerskeverékhez a 11. táblázatban látható receptet alkalmaztam. Az nyerskeverékek előállításánál nem használtam kormot vagy hasonló töltőanyagokat, mivel feltételeztem, hogy ezek már megtalálhatóak az őrleményekben, illetve az őrleményekből készített devulkanizátumokban is.

Recept	Mennyiség [Phr]	Tömeg (m) [g]
dGTR	100,0	183,50
ZnO	5,0	9,17
Sztearinsav	1,0	1,83
CBS	1,5	2,75
Kén	1,5	2,75
Összesen	109,0	200,00

11. táblázat Az elastomer alapanyagokból előállított gumifázis vizsgálatához alkalmazott recept

4.1.1.1. Vulkanizálási görbe

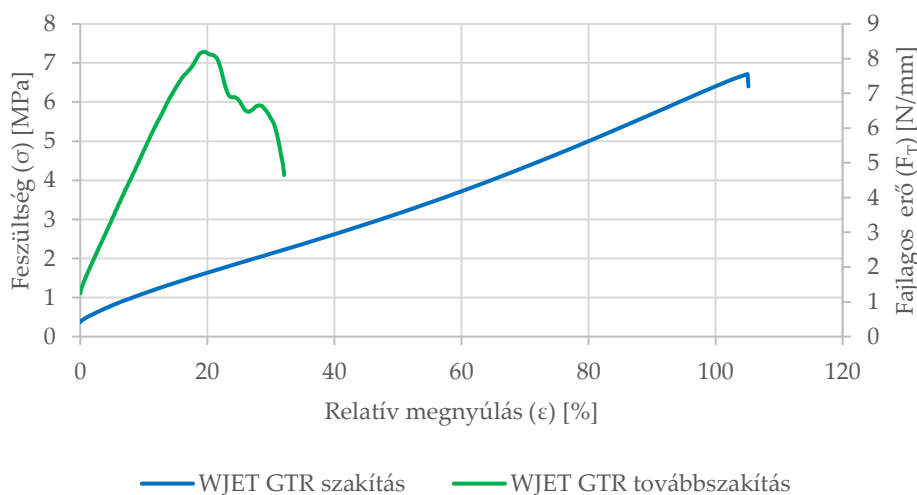
A keverék elkészítését követően meghatároztam a keverék vulkanizációs görbét és a vulkanizálás idejét (t_{90}). A vulkanizációs görbét a 19. ábra mutatja. A keverék vulkanizálási ideje 37 másodpercre adódott.



19. ábra A WJET GTR felhasználásával készített keverék vulkanizálási görbéje

4.1.1.2. Szakítóvizsgálat és továbbszakító vizsgálat

A vizsgálatokból adódó tipikus szakító-, és továbbszakító görbét az 20. ábra, a vizsgálatok eredményeit pedig a 12. táblázat szemlélteti.



20. ábra A WJET GTR minták tipikus szakító-, és továbbszakító görbéje

Minták	100%-os nyúlásnál mért modulus (M_{100}) [MPa]	Szakítószilárdság (σ_B) [MPa]	Szakadási nyúlás (ϵ_B) [%]	Továbbszakító szilárdság (T_s) [N/mm]	Maximális erő (F_m) [N]	Maximális erőnél mért nyúlás (Δl_m) [mm]
WJET gumi	$6,34 \pm 0,07$	$6,24 \pm 0,14$	$102,37 \pm 2,48$	$7,95 \pm 0,54$	$18,29 \pm 1,24$	$10,55 \pm 0,67$

12. táblázat A WJET GTR minták szakító-, és továbbszakító vizsgálatának eredményei

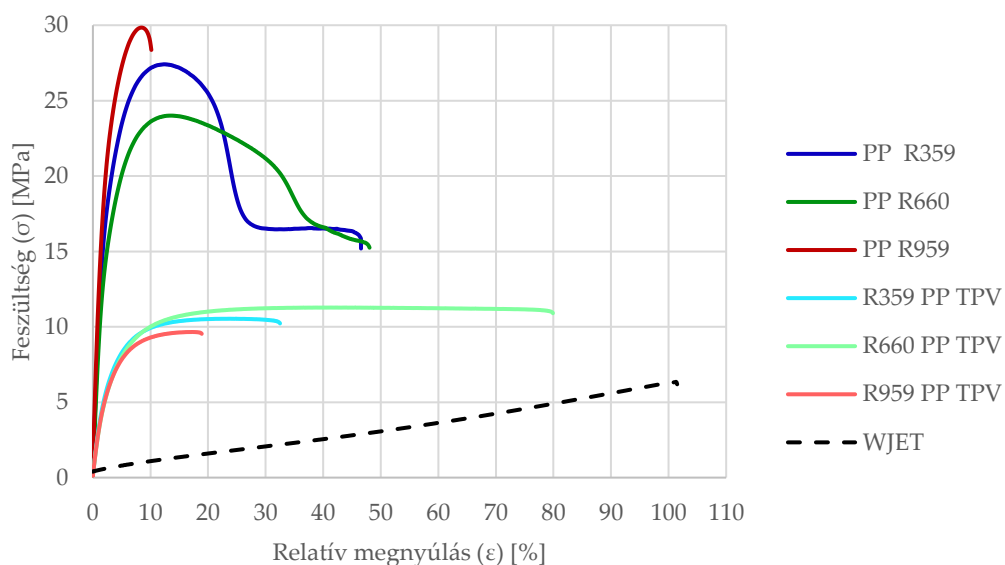
4.1.2. A PP anyagokon, a TPE és a TPV keverékeken végzett vizsgálatok

A WJET GTR-en végzett vizsgálatokat követően, különböző típusú PP anyagok és a WJET dGTR-ből készített nyerskeverék felhasználásával különböző TPV mintákat készítettem. A minták 50-50%-ban tartalmaztak elasztomer és PP fázisokat. A mintákon szakító vizsgálatokat végeztem. Ezen kívül a tiszta PP anyagokat is vizsgáltam szakító és ejtődárdás vizsgálatokkal is.

Mivel az anyag az extruderben kb. 2 percet tölt el, az extruder szerszám hőmérséklete 180 °C, a kezdeti szakaszon pedig 170 °C, az elasztomer fázis körülbelül az extruder henger felénél éri el a t_{90} -et, így az elasztomer fázis biztonsággal ki tud vulkanizálódni a teljes térfogatban.

4.1.2.1. Szakítóvizsgálat

A vizsgálatból adódó jellemző szakítógörbét az egyes anyagokra a 21. ábra, a vizsgálat eredményeit pedig a 13. táblázat tartalmazza.



21. ábra A PP és TPV mintákon végzett szakítóvizsgálatból adódó jellemző szakítógörbék

Minták	Rugalmassági modulus (E) [GPa]	Húzószilárdság (σ_{max}) [MPa]	Húzószilárdsági nyúlás (ϵ_{max}) [%]	Szakítószilárdság (σ_B) [MPa]	Szakadási nyúlás (ϵ_B) [%]
PP R359	1,10 ± 0,01	27,01 ± 0,36	12,52 ± 0,07	15,39 ± 0,18	48,42 ± 4,46
PP R660	0,93 ± 0,02	23,98 ± 0,41	13,55 ± 0,30	14,87 ± 0,33	46,59 ± 2,21
PP R959	1,23 ± 0,02	29,54 ± 0,51	8,26 ± 0,61	28,00 ± 1,31	9,71 ± 0,61
PP R359 TPV	0,35 ± 0,01	10,49 ± 0,06	22,39 ± 1,90	10,22 ± 0,14	28,10 ± 6,22
PP R660 TPV	0,33 ± 0,01	11,30 ± 0,32	38,74 ± 1,83	10,70 ± 0,39	81,55 ± 16,45
PP R959 TPV	0,34 ± 0,01	9,93 ± 0,29	17,05 ± 1,86	9,65 ± 0,33	18,72 ± 2,76

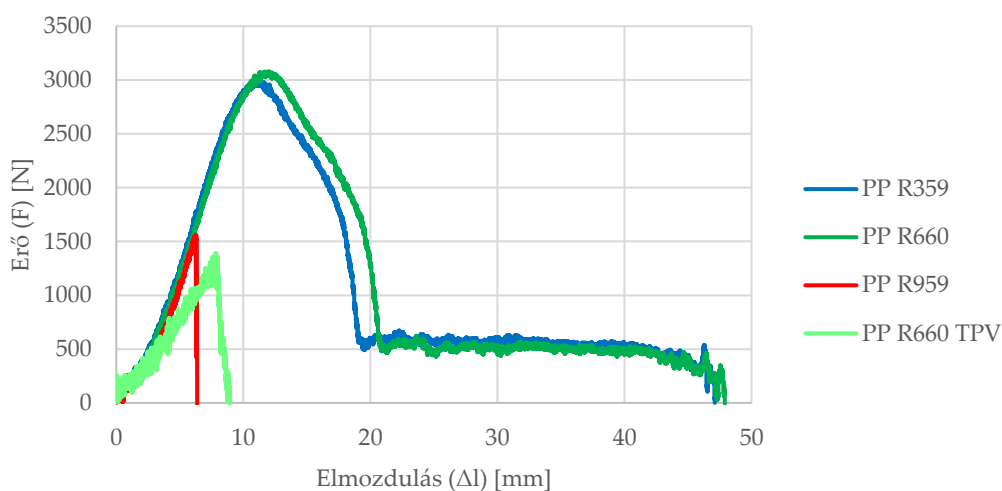
13. táblázat A PP és TPV mintákon végzett szakítóvizsgálat eredményei

A szakítóvizsgálat eredményei alapján jól látható, hogy az R660 és az R359-es PP anyagok szakítószilárdság és szakadási nyúlás értékei is nagyon hasonlóak voltak

önmagukban, míg az R959-es PP esetén a szakítószilárdság majdnem kétszeres a másik két PP-hez képest, viszont a szakadási nyúlás értéke majdnem ötöde csak. A fő különbség az R660 és R359-es anyagok között főleg a húzószilárdságot követő szilárdság csökkenés meredekségében mutatkozott. Ezen kívül az is látható, hogy a tiszta PP alapanyagból készült minták szakítószilárdsága nagyjából másfélszerese az R660 PP TPV anyag szilárdságának is. Azonban a PP R660 TPV anyag szakadási nyúlása majdnem kétszerese az összes többi anyag szakadási nyúlásának és ezzel megközelíti a megkívánt minimális szakadási nyúlást.

4.1.2.2. Ejtődárdás vizsgálatok

Az R359, R660 és R959 típusú PP és a PP R660 TPV mintákon végzett ejtődárdás vizsgálatok eredményeit a 22. ábra és a 14. táblázat tartalmazza.



22. ábra Az R359 és R660 típusú PP minták ejtődárdás vizsgálataiból származó erő-elmozdulás görbék

Minták	Perforációs energia (E_{perf}) [J/mm]	Duktilitási index (DI) [%]
PP R359	$25,18 \pm 0,49$	$66,3 \pm 1,0$
PP R660	$26,13 \pm 0,46$	$65,2 \pm 0,6$
PP R959	$1,84 \pm 0,76$	$10,9 \pm 0,9$
PP R660 TPV	$3,02 \pm 0,23$	$13,9 \pm 1,8$

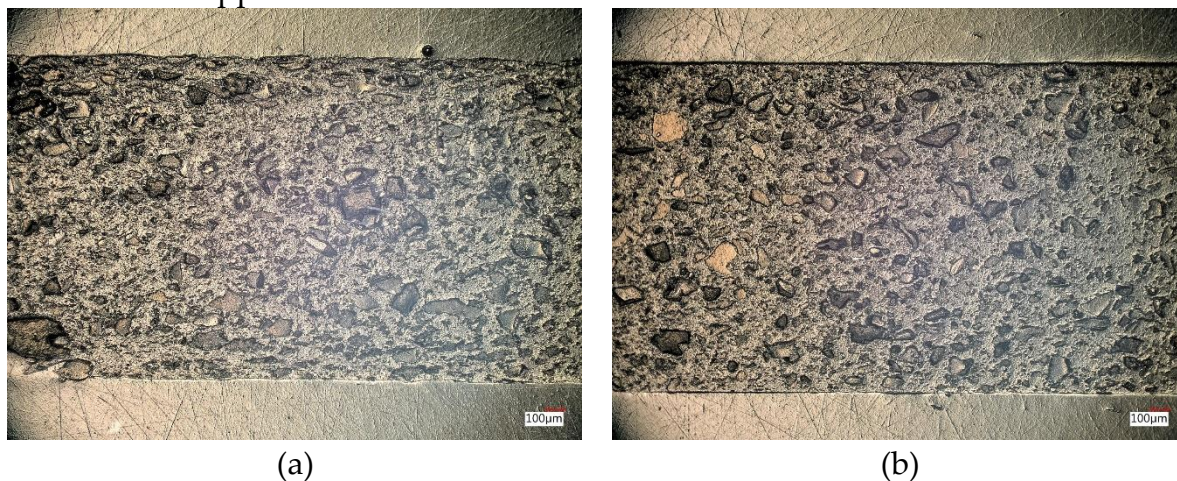
14. táblázat Az R359 és R660 típusú PP minták ejtődárdás vizsgálatainak eredményei

Az R359 és R660 PP típus között ennél a mérésnél nincs jelentős különbség, bár az R660-as PP egy kicsit nagyobb perforációs energiával rendelkezik, mint az R359-es PP. Az R959-es PP viszont jelentősen ridegebben viselkedett a másik két típusnál és minimális perforációs energia mellett ment tönkre.

Az is látható, hogy a TPV minta perforációs energiája csak töredéke a PP alapanyagnak, amiből készült. Ez valószínűleg amiatt van, hogy az elasztomer szigetecskék és a mátrix PP anyag között nem jött létre megfelelő határfelületi adhézió, ezért a rugalmas elasztomer részek kiinduló hibahelyekként szolgálnak egy repedés megindulásához a dárda becsapódásakor.

4.1.2.3. Optikai mikroszkópia

Az PP R660 TPV és PP R959 TPV mintákat vizsgáltam optikai mikroszkóppal is. Az optikai mikroszkópi felvételeket a 23.ábra mutatja. A felvételek alapján nincs jelentős különbség a kétféle típusú PP felhasználásával készített TPV minták elasztomer fázisainak átlagos szemcseátmérője között. Ez alapján nem magyarázható a két minta közötti mechanikai különbség a szemcsék méretével, legalábbis ekkora szemcsék esetén semmiképpen.



23. ábra Optikai mikroszkópi felvételek az R660 (a) és R959 (b) típusú PP felhasználásával készített TPV mintákról, 100x nagyítás mellett

4.2. TPV továbbfejlesztése

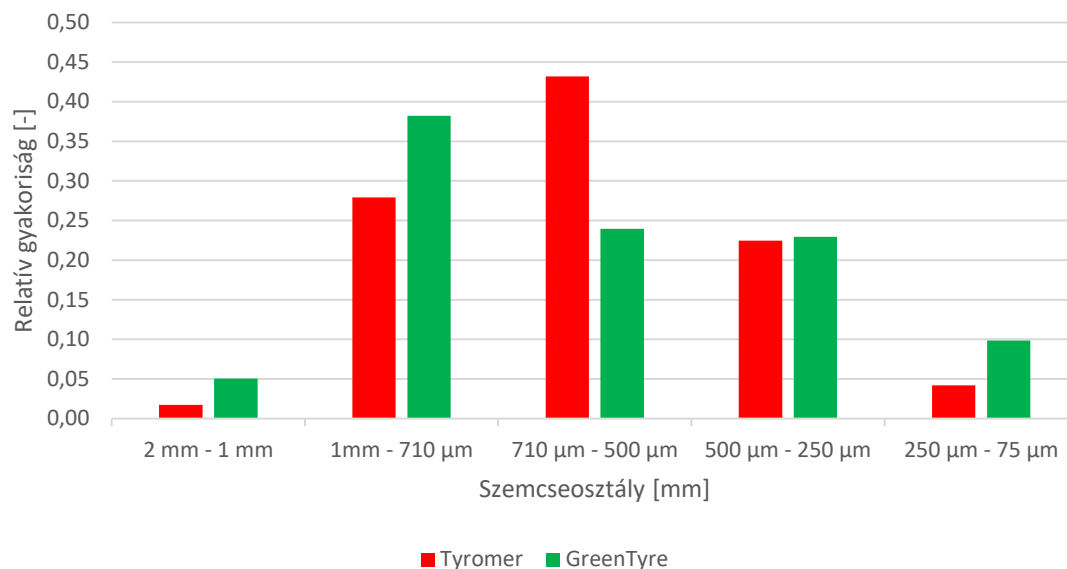
Az előkísérletek befejezésével az R660 típusú PP anyag felhasználásával fejlesztettem tovább a TPV-t, mivel ezzel a típusú PP-vel sikerült a legjobb szilárdsági és nyúlási tulajdonságokkal rendelkező TPV-t előállítani. A további kísérletek során, az eddigitől különböző GTR alapanyagokat alkalmaztam, mivel az eddigi WJET GTR anyag beszerzése már nem volt megvalósítható. A továbbiakban a Green Tyre és Tyromer gyártók gumiőrleteivel és devulkanizátumaival dolgoztam. A Green Tyre GTR esetén a minták egy részénél az őrletet a szitarázó készülékkel fracionáltam, és csak a 710 µm-nél kisebb méretű szemcséket alkalmaztam a minták készítéséhez.

A TPV minták készítése előtt a Green Tyre GTR-t először devulkanizáltam ikercsigás extruder segítségével, majd a keletkezett dGTR-ből és a már meglévő Tyromer dGTR-ből, a korábitól enyhén eltérő receptúra segítségével nyerskeverékeket készítettem és megvizsgáltam a nyerskeverékek tulajdonságait a vulkanizálási körülmények meghatározásához.

4.2.1. Tyromer és Green Tyre GTR szemcseméret eloszlása

A Tyromer és a Green Tyre cégtől származó GTR alapanyagok szemcseméret eloszlásáról nem állt rendelkezésre információ, ezért első lépésként meghatároztam az

alapanyagok szemcseméret eloszlását. A mérések eredményei alapján készített gyakoriság diagramok a 24. ábrán láthatóak.



24. ábra Tyromer és Green Tyre GTR gyakoriság oszlop diagramja

Az eredmények alapján elmondható, hogy a Tyromer GTR alapanyag esetén a szemcsék nagy része 710 – 500 μm közötti méretű szemcséket tartalmaz. Ezzel ellentétben a Green Tyre GTR esetén a szemcsék nagy része inkább 1 mm – 710 μm közötti méretfrakcióba esik.

4.2.2. Devulkanizálás és nyerskeverék készítés

A Green Tyre GTR devulkanizálása ikercsigás extruderen történt. A devulkanizálást a korábbiakban is alkalmazott 60 1/perc-es csiga fordulatszámra és extruder hőmérsékleti profilon végeztem. A 25. ábra a devulkanizátumról készült képet mutatja.



25. ábra A Green Tyre devulkanizátum (dGTR)

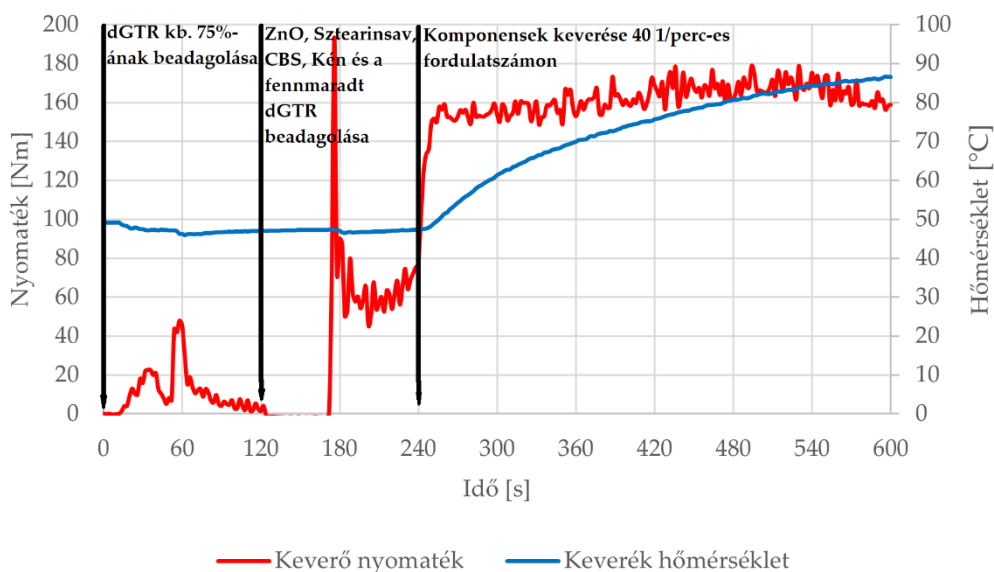
A devulkanizálást követően következett a nyerskeverékek előállítása. A keverékek készítéséhez a korábban alkalmazott recepthez hasonlóan alkalmaztam azzal a

különbséggel, hogy 1 phr-rel több sztearinsavat alkalmaztam azonos keverék tömeg mellett. A változtatás indoka, hogy nagyobb mennyiségű sztearinsav alkalmazásával jobb minőségű nyerskeverék állítható elő. Az alkalmazott nyerskeverék recept a 15. táblázatban látható.

Recept	Phr	Tömeg (m) [g]
dGTR	100,0	181,82
ZnO	5,0	9,09
Sztearinsav	2,0	3,64
CBS	1,5	2,73
Kén	1,5	2,73
Összesen	110,00	200,00

15. táblázat A Green Tyre és Tyromer dGTR felhasználásával készített nyerskeverékek receptje

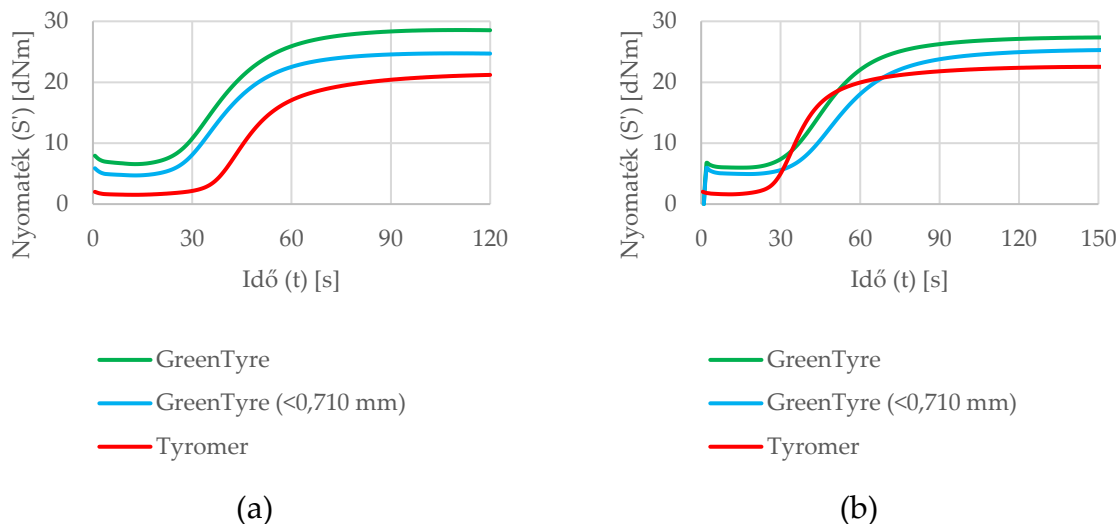
A keverés jellemző nyomaték és hőmérséklet görbét az alábbi 26. ábra szemlélteti. A nyomaték görbe ugrásai jelzik a keverék komponensek beadagolása után a keverő visszazárását. A keverés végeztével a kapott keveréket hengerek segítségével laposra hengereltem a könnyebb kezelhetőség érdekében.



26. ábra A keverés jellemző nyomaték és hőmérséklet görbéje és a keverés lépései

4.2.3. Vulkanizálási görbe

A szükséges mennyiségű nyerskeverékek elkészítése után következett a vulkanizálási görbe meghatározása vulkaméter segítségével. A felvett vulkanizálási görbéket a 27. ábra mutatja.



27. ábra Az nyerskeverékek vulkanizálási görbéje 170-180 °C-on (a), és 180 °C-on (b)

A vulkanizálási görbék alapján meghatározhatók a 180 °C-on és 170-180 °C-on végzett vulkanizálás esetén a t_{10} és t_{90} időpontok. Ezek a 16. táblázatban láthatóak.

Hőmérséklet	Minta	t_{10} [s]	t_{90} [s]
180°C	Green Tyre	18,0	44,4
180°C	Green Tyre (<0,710 mm)	21,0	49,2
180°C	Tyromer	27,6	64,2
170-180°C	Green Tyre	25,8	61,8
170-180°C	Green Tyre (<0,710 mm)	26,4	60,6
170-180°C	Tyromer	35,4	72,6

16. táblázat A nyerskeverékek t_{90} ideje adott vulkanizálási hőmérsékletek mellett

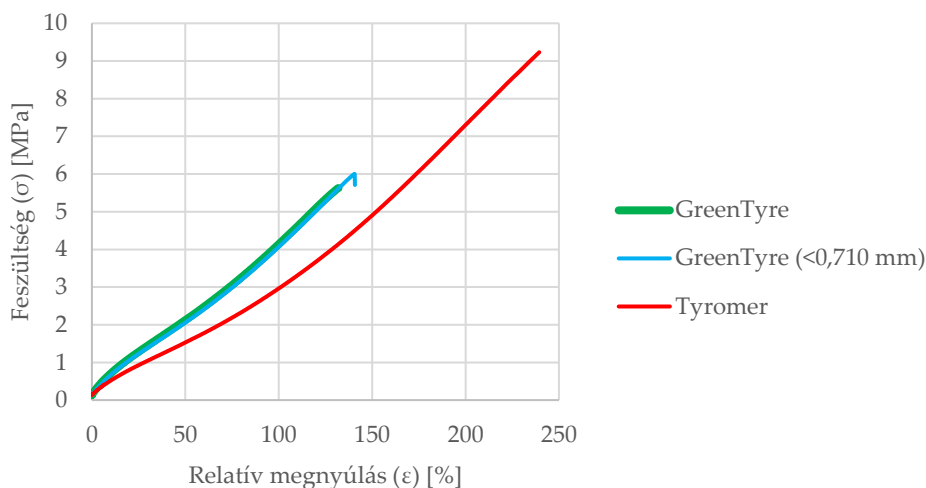
Jól látható, hogy a Green Tyre dGTR-ből készített nyerskeverékek jelentősen gyorsabban érték el a 10% és 90%-os vulkanizáltságot, mint a Tyromer dGTR-ből készített keverékek, függetlenül attól, hogy a hagyományos vagy a kisebb szemcseméretű Green Tyre dGTR-t alkalmaztam-e a nyerskeverék készítéséhez. Látható az is, hogy a változó hőmérsékleten végzett vizsgálat esetén mindegyik féle keverék lassabban érte el a 10% és 90%-os vulkanizáltságot, mint a 180 °C-on végzett vizsgálat esetén.

4.2.4. Az újravulkanizált minták mechanikai vizsgálata

A vulkanizálási görbék meghatározása után vizsgáltam az nyerskeverékekből készített vulkanizátumokat szakító és továbbszakító vizsgálattal.

4.2.4.1. Szakítóvizsgálat

A 28. ábra az újravulkanizált próbatestek jellemző szakítógörbéit, a 17. táblázat pedig a szakítóvizsgálat eredményeit tartalmazza.



28. ábra GreenTyre és Tyromer újravulkanizált gumi minták jellemző szakítógörbéje

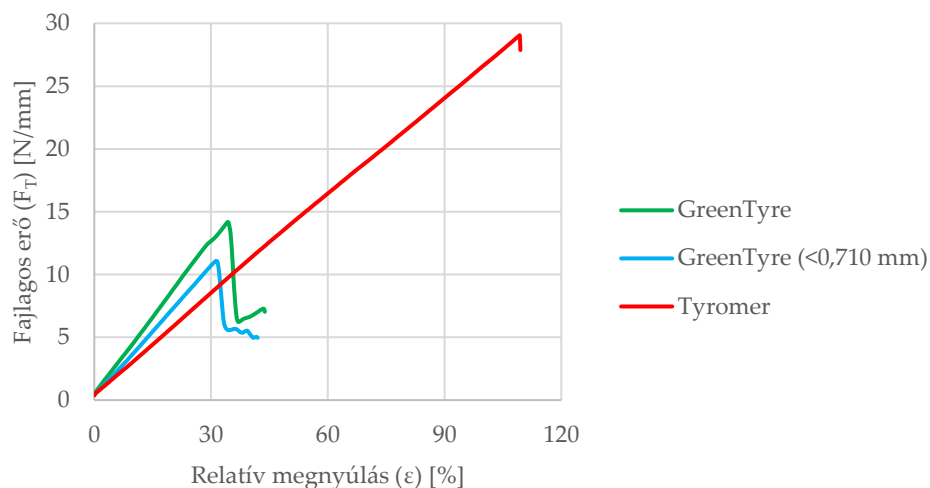
Minta	100%-os nyúlásnál mért modulus (M_{100}) [MPa]	Szakítószilárdság (σ_B)	Szakadási nyúlás (ϵ_B) [%]
Green Tyre	$4,22 \pm 0,11$	$5,64 \pm 0,37$	$130,00 \pm 8,39$
Green Tyre (<0,710 mm)	$4,14 \pm 0,07$	$5,97 \pm 0,27$	$140,96 \pm 5,51$
Tyromer	$2,93 \pm 0,03$	$9,07 \pm 0,68$	$239,07 \pm 12,28$

17. táblázat GreenTyre és Tyromer újravulkanizált gumi minták szakítóvizsgálatának eredményei

Az eredmények alapján elmondható, hogy a Green Tyre és a kisebb szemcseméretű Green Tyre dGTR felhasználásával készített elasztomer minták modulusa és szakítószilárdsága kisebb a WJET dGTR-ből készített elasztomerénál (12. táblázat), viszont a szakadási nyúlása nagyobb. A rostálás hatására a Green Tyre minták szakítószilárdsága és szakadási nyúlása is javult, míg a modulus értéke enyhén csökkent. A legkisebb modulus értéket a Tyromer dGTR-ből készített elasztomer mintán mértem, viszont a Tyromer minták szakítószilárdsága és szakadási nyúlása is jóval nagyobb, mint a hagyományos és a kisebb szemcseméretű Green Tyre minták esetén.

4.2.4.2. Továbbszakító vizsgálat

A 29. ábra az elkészített elasztomer próbatestek jellemző továbbszakító görbéit, a 18. táblázat pedig a továbbszakító vizsgálat eredményeit mutatja.



29. ábra GreenTyre és Tyromer újravulkanizált gumi minták jellemző továbbszakító görbéje

Minták	Továbbszakító szilárdság (T_s) [N/mm]	Maximális erő (F_{max}) [N]	Maximális erőnél mért nyúlás (Δl_{max}) [mm]
Green Tyre	$12,47 \pm 1,03$	$33,39 \pm 2,76$	$19,77 \pm 2,21$
Green Tyre (<0,710 mm)	$11,15 \pm 1,24$	$24,52 \pm 2,50$	$17,88 \pm 2,27$
Tyromer	$27,27 \pm 4,95$	$66,12 \pm 9,89$	$59,80 \pm 9,26$

18. táblázat GreenTyre és Tyromer újravulkanizált gumi minták továbbszakító vizsgálatainak eredményei

A görbék alapján az látható, hogy a Green Tyre minták nagyon hasonló viselkedést mutattak, bár a hagyományos Green Tyre dGTR felhasználásával készített minták kicsivel nagyobb maximális erőt értek el, a nyúlás hasonló mértékű volt. Ezeknél a mintáknál a szakadás folyamatosan ment végbe a szakítás teljes időtartama alatt. Ezzel ellentétben a Tyromer dGTR-ből készített minták esetén a tönkremenetel hirtelen ment végbe jelentős mértékű megnyúlást követően. Ebből kifolyólag a kapott erő és megnyúlás értékek is jóval nagyobbak a Green Tyre minták esetén tapasztaltaknál.

4.2.5. TPV-k, GTR és dGTR tartalmú TPE minták előállítása

A TPV elasztomer fázisának vizsgálata után következett a TPE és TPV előállítása. A TPE és TPV kompaundálása ikercsigás extruderrel történt a már ismertetett extruder hőmérséklet profillal (9. táblázat), csigakonfigurációval (18. ábra) és csigafordulatszámmal. A hagyományos Green Tyre dGTR esetén 3 különböző elasztomer tartalmú kompaundot készítettem, hogy összehasonlítsam, hogyan változnak a tulajdonságok az elasztomer tartalom növelésével: 40%, 50% és 60% elasztomer tartalmú kompaundokat készítettem. Továbbá referencia gyanánt készítettem GTR és dGTR tartalmú TPE mintákat is ugyanúgy 40%, 50% és 60% koncentrációval. A kompaundálást követően a próbatesteket fröccsöntéssel állítottam elő. Ezt követően kisebb szemcseméretű Green Tyre és Tyromer GTR, dGTR tartalmú

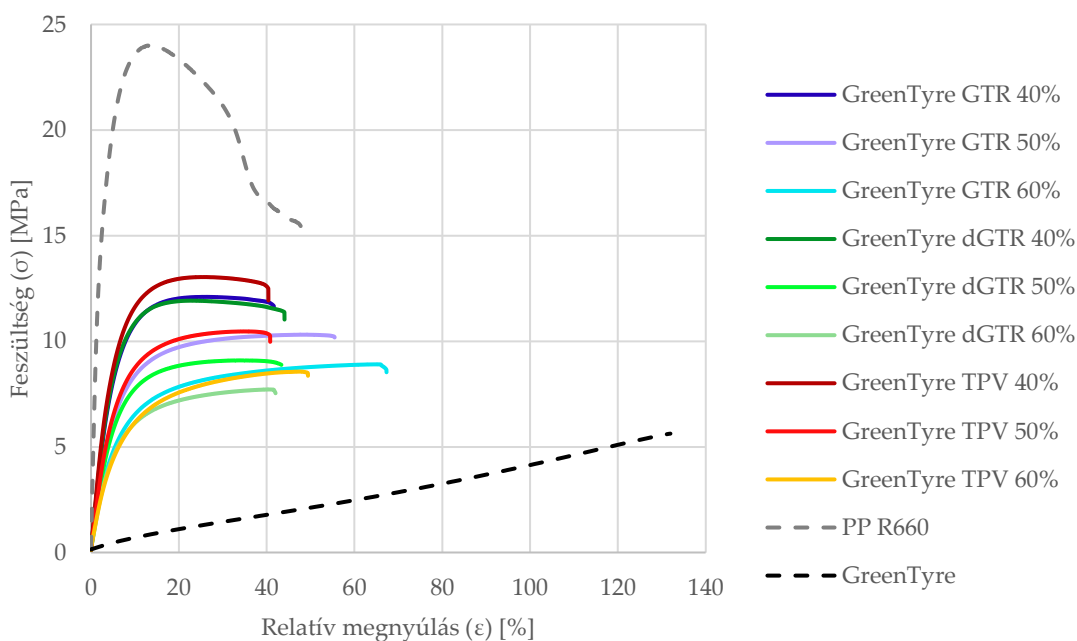
TPE mintákat és TPV-t is készítettem, viszont ezeknél az anyagoknál már csak 60% elasztomer tartalmú kompaundokat készítettem, mivel a cél, hogy a kompaund minél nagyobb mennyiségben tartalmazzon devulkanizátumot, illetve az abból létrejövő elasztomer fázist.

4.2.6. TPV-k, GTR és dGTR tartalmú TPE minták vizsgálata

A következőkben az előállított kompaundokon végzett mechanikai és morfológiai vizsgálatok eredményeit és a levont következtetéseket részletezem. Első körben a Green Tyre minták tulajdonságait vizsgáltam az elasztomer tartalom növelése mellett. Ezt követően készítettem mintákat Tyromer alapanyag és csökkentett szemcseméretű Green Tyre alapanyag felhasználásával is. Ezzel azt vizsgáltam, hogy javulnak-e a tulajdonságok a szemcsenagyság csökkentésével és másik anyag alkalmazásával. A csökkentett szemcseméretű Green Tyre és Tyromer tartalmú minták mind 60% elasztomer tartalmúak voltak.

4.2.6.1. Szakítóvizsgálat

Az első vizsgálat során kapott jellemző szakítógörbék a 30. ábra mutatja, a vizsgálat eredményei pedig a 19. táblázatban kerültek összefoglalásra.



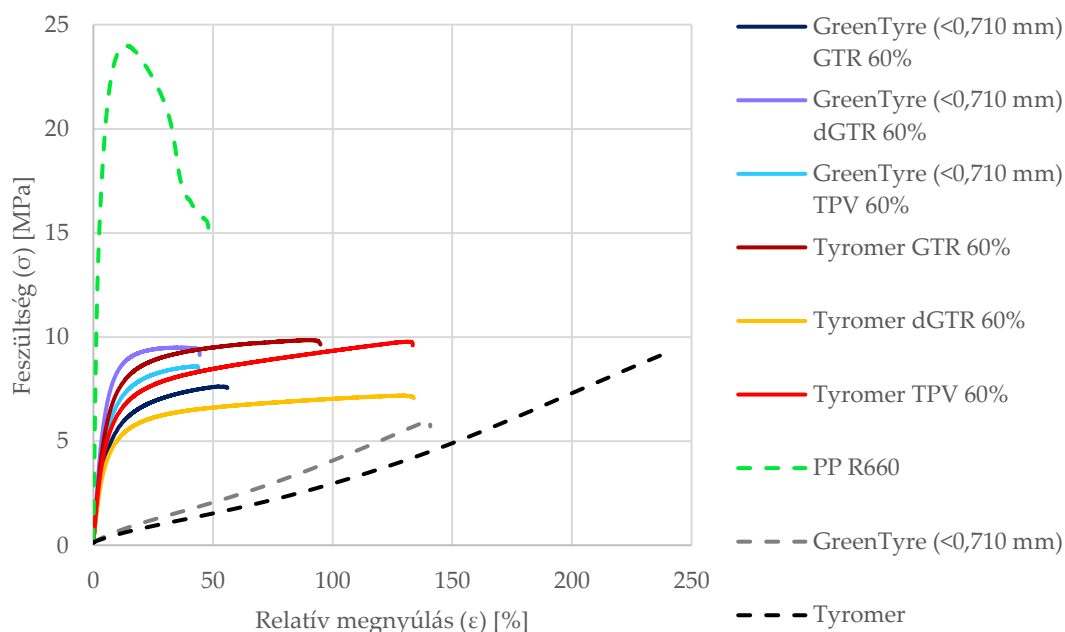
30. ábra Green Tyre alapanyag felhasználásával készített minták jellemző szakító görbéi

Minták	Rugalmassági modulus (E) [GPa]	Húzószilárdság (σ_{max}) [MPa]	Húzószilárdsági nyúlás (ϵ_{max}) [%]	Szakítószilárdság (σ_B) [MPa]	Szakadási nyúlás (ϵ_B) [%]
Green Tyre GTR 40%	196,54 ± 15,85	12,40 ± 0,18	25,13 ± 2,12	11,54 ± 0,13	41,76 ± 10,15
Green Tyre GTR 50%	167,21 ± 8,31	10,26 ± 0,18	45,92 ± 9,15	9,80 ± 0,32	52,11 ± 11,72
Green Tyre GTR 60%	138,52 ± 2,29	8,68 ± 0,18	60,46 ± 8,05	8,25 ± 0,33	64,49 ± 9,89
Green Tyre dGTR 40%	209,26 ± 8,99	11,90 ± 0,08	23,33 ± 0,98	11,23 ± 0,24	41,25 ± 1,81
Green Tyre dGTR 50%	154,81 ± 7,11	9,11 ± 0,19	35,53 ± 2,19	8,85 ± 0,21	43,11 ± 4,46
Green Tyre dGTR 60%	130,28 ± 3,62	7,65 ± 0,08	38,41 ± 3,76	7,52 ± 0,10	41,42 ± 3,75
Green Tyre TPV 40%	227,87 ± 13,07	13,15 ± 0,31	24,02 ± 1,20	12,10 ± 0,57	39,51 ± 6,63
Green Tyre TPV 50%	158,33 ± 6,73	10,04 ± 0,26	37,59 ± 5,66	9,68 ± 0,30	41,81 ± 6,97
Green Tyre TPV 60%	131,71 ± 5,47	8,67 ± 0,13	47,51 ± 3,84	8,48 ± 0,23	49,53 ± 4,93

19. táblázat Green Tyre alapanyag felhasználásával készített minták és az alkalmazott PP szakító vizsgálatának eredményei

Az eredmények alapján elmondható, hogy a devulkanizátum tartalmú TPE és a TPV minták esetén az elasztomer tartalom növelése, növelte a szakadási nyúlást, viszont csökkentette a szakító szilárdságot és a rugalmassági modulust. A TPE, valamint a TPV minták minden esetben kisebb szilárdságúak voltak a tiszta PP mintáknál és kisebb volt a szakadási nyúlásuk a tiszta Green Tyre gumi mintáknál. A relatív megnyúlások a minták többségénél romlottak. Ez valószínűleg amiatt lehet, hogy a fázisok között nem alakult ki megfelelő határfelületi adhézió. Emiatt a relatív megnyúlás határát a komponensek közötti határfelületi adhézió határozta meg.

A következő szakítóvizsgálatok során a csökkentett szemcseméretű Green Tyre és Tyromer alapanyagból készített, 60% elasztomer tartalmú mintákat vizsgáltam és hasonlítottam össze. A szakítógörbéket a 31. ábra, a vizsgálatok eredményeit pedig a 20. táblázat szemlélteti.



31. ábra Green Tyre (<0,710 mm) és Tyromer alapanyag felhasználásával készített minták tipikus szakító görbéi

Minták	Rugalmassági modulus (E) [GPa]	Húzószilárdság (σ_{max}) [MPa]	Húzószilárdsági nyúlás (ϵ_{max}) [%]	Szakítószilárdság (σ_B) [MPa]	Szakadási nyúlás (ϵ_B) [%]
Green Tyre (<0,710 mm) GTR 60%	130,50 ± 2,59	7,90 ± 0,30	54,27 ± 8,62	7,53 ± 0,30	56,33 ± 8,33
Green Tyre (<0,710 mm) dGTR 60%	163,86 ± 4,36	9,37 ± 0,36	36,20 ± 2,54	8,96 ± 0,47	47,45 ± 3,67
Green Tyre (<0,710 mm) TPV 60%	141,63 ± 6,83	8,58 ± 0,22	42,50 ± 4,42	8,46 ± 0,25	44,67 ± 5,67
Tyromer GTR 60%	145,65 ± 6,56	9,74 ± 0,15	89,06 ± 6,33	9,35 ± 0,26	93,08 ± 6,61
Tyromer dGTR 60%	119,37 ± 1,73	7,12 ± 0,13	120,83 ± 12,70	6,88 ± 0,20	127,33 ± 13,69
Tyromer TPV 60%	140,06 ± 4,32	9,76 ± 0,14	123,05 ± 11,95	9,47 ± 0,45	125,01 ± 12,29

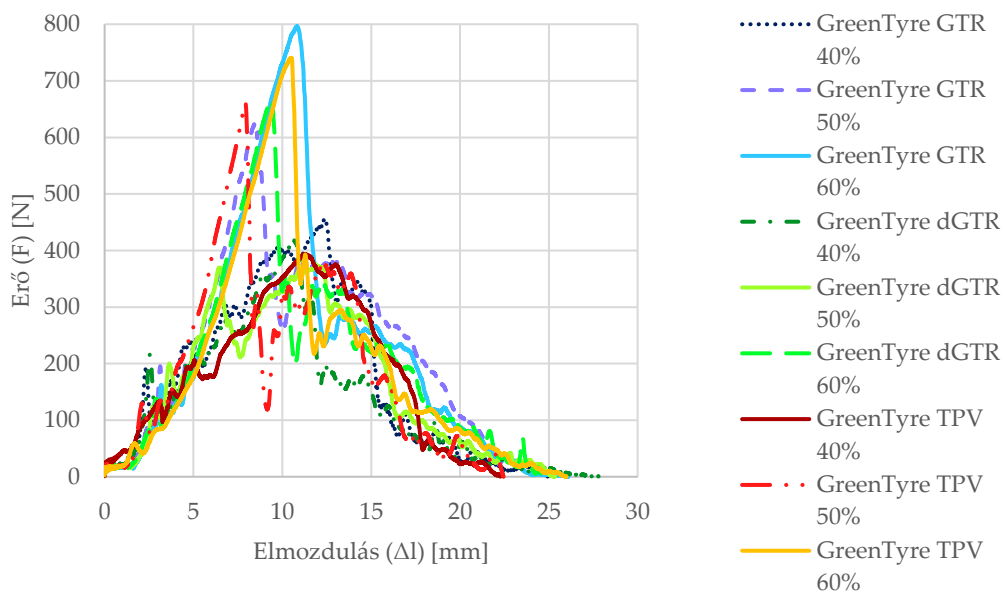
20. táblázat Green Tyre (<0,710 mm) és Tyromer alapanyag felhasználásával készített minták szakító vizsgálatának eredményei

A második körben elvégzett szakítóvizsgálatok alapján látható, hogy a Green Tyre minták esetén a kezdeti őrlemény szemcseméret csökkentése nem volt jelentős hatással sem a szakítószilárdságra, sem a szakadási nyúlásra a TPV minták esetén, a devulkanizátumos TPE mintáknál mind a szilárdság, mind a relatív megnyúlás nőtt, az őrlemény tartalmú TPE minták esetén pedig romlott a szilárdság és a nyúlás is. Ez amiatt lehet, hogy a TPV minták tulajdonságait sokkal inkább befolyásolja a fázisok közötti adhézió és a TPV mintákban kialakuló elasztomer szemcsenagyság, mint a GTR szemcsenagyság, mivel a devulkanizáció során a szemcsenagyság megváltozik.

Az eredmények alapján az is levonható, hogy a Tyromer alapanyag felhasználásával készített minták szilárdsága ugyan hasonló volt a csökkentett szemcseméretű és a hagyományos Green Tyre mintákéhoz, de a szakadási nyúlás értékek akár 2-3x nagyobbak voltak a Tyromer minták esetén, mint a Green Tyre mintáknál. Ez amiatt lehet, hogy a Tyromer devulkanizátum aélhetően jóval nagyobb nyírással készült, mint az általam devulkanizált Green Tyre devulkanizátum, így az anyagban több aktív csoport jöhetett létre a devulkanizátumban és kisebb szemcsékre osztódott az elasztomer fázis a TPV kompaundban való kivulkanizálódása során. Valamint az is szerepet játszhat, hogy a Tyromer nyerskeverék vulkanizálódása viszonylag lassú a Green Tyre nyerskeverékekhez képest, így a nyerskeveréknek több ideje van felaprózódni az extruderben.

4.2.6.2. Ejtődárdás vizsgálat

Az első körös vizsgálatokból származó görbék 32. ábrán láthatóak, a vizsgálat eredményeit pedig a 21. táblázat tartalmazza.



32. ábra Green Tyre alapanyag felhasználásával készített minták ejtődárdás vizsgálataiból származó jellemző erő-elmozdulás görbék

Minták	Perforációs energia (E_{perf}) [J/mm]	Duktilitási index (DI) [%]
PP R660	$26,13 \pm 0,46$	$65,2 \pm 0,6$
Green Tyre GTR 40%	$2,13 \pm 0,17$	$33,2 \pm 4,8$
Green Tyre GTR 50%	$2,58 \pm 0,12$	$66,6 \pm 8,2$
Green Tyre GTR 60%	$2,95 \pm 0,15$	$44,6 \pm 4,7$
Green Tyre dGTR 40%	$1,96 \pm 0,18$	$41,0 \pm 9,9$
Green Tyre dGTR 50%	$2,18 \pm 0,18$	$54,9 \pm 22,1$
Green Tyre dGTR 60%	$2,55 \pm 0,12$	$60,4 \pm 9,6$
Green Tyre TPV 40%	$2,04 \pm 0,20$	$52,2 \pm 16,7$
Green Tyre TPV 50%	$2,22 \pm 0,25$	$63,6 \pm 20,2$
Green Tyre TPV 60%	$2,55 \pm 0,27$	$45,7 \pm 10,6$

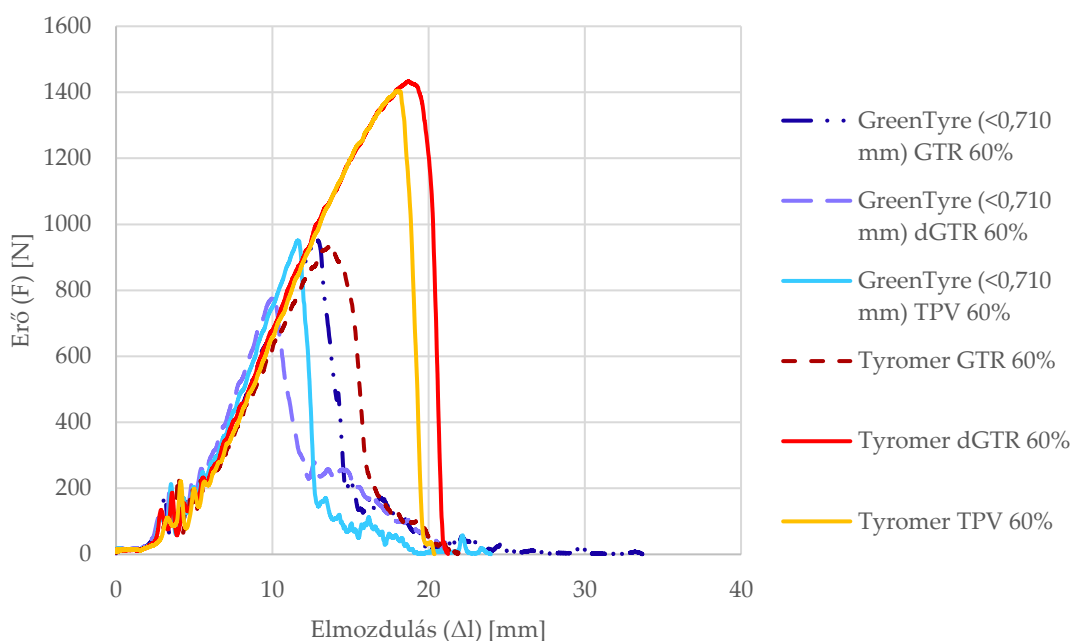
21. táblázat Green Tyre alapanyag felhasználásával készített minták és az alkalmazott PP ejtődárdás vizsgálatainak eredményei

Az eredmények alapján az látható, hogy a perforációs energia növekszik a minták elasztomer tartalmának növekedésével. Ez valószínűleg a mintában található elasztomer szigetek kiváló ütésállósági tulajdonsága miatt lehet. Azonban a TPV minták perforációs energiája nem nagyobb a sima őrlemény és devulkanizátum tartalmú minták perforációs energiájánál, ami szintén a rossz határfelületi adhézióval magyarázható.

A duktilitási index értékét látszólag nem befolyásolja a minták elasztomer tartalma. Ez alapján ez az érték nem romlik abban az esetben sem, ha nagyobb mennyiségű újrahasznosított alapanyagot használunk a TPV-k készítésekor. Továbbá ezeknél az értékeknél a szórás is nagynak mondható, ami a gumi szemcsék egyenetlen eloszlásával függhet össze a TPV-ben, mivel ebben az esetben előfordulhat, hogy több szemcse kerül egymáshoz közel és nem jut be a szemcsék közé kellő mennyiségű

mátrix anyag, emiatt pedig hibahelyként szolgálnak. Továbbá az is látható, hogy az elasztomer tartalmú TPE és TPV minták perforációs energiája jóval elmarad a tiszta PP mintákéhoz képest. Ez újfent visszavezethető a nem megfelelő határfelületi adhézióra a fázisok között.

Következő lépésként a csökkentett szemcseméretű Green Tyre és Tyromer tartalmú mintákon is elvégeztem az ejtődárdás vizsgálatot. A kapott görbéket és az eredményeket az alábbi 33. ábra és 22. táblázat mutatja.



33. ábra Green Tyre (<0,710 mm) és Tyromer alapanyag felhasználásával készített minták ejtődárdás vizsgálataiból származó erő-elmozdulás görbék

Minták	Perforációs energia (E_{pert}) [J/mm]	Duktilitási index (DI) [-]
Green Tyre (<0,710 mm) GTR 60%	$3,35 \pm 0,23$	$33,9 \pm 9,3$
Green Tyre (<0,710 mm) dGTR 60%	$2,76 \pm 0,11$	$42,2 \pm 7,6$
Green Tyre (<0,710 mm) TPV 60%	$2,85 \pm 0,18$	$22,7 \pm 5,5$
Tyromer GTR 60%	$3,79 \pm 0,12$	$30,7 \pm 1,3$
Tyromer dGTR 60%	$7,16 \pm 0,29$	$17,1 \pm 3,5$
Tyromer TPV 60%	$6,32 \pm 0,50$	$12,3 \pm 2,3$

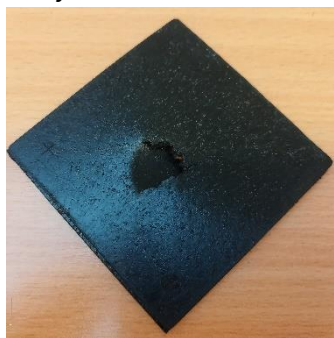
22. táblázat Green Tyre (<0,710 mm) és Tyromer alapanyag felhasználásával készített minták ejtődárdás vizsgálatainak eredményei

Az eredmények alapján elmondható, hogy a rostálás hatására a Green Tyre tartalmú minták perforációs energiája enyhén javult, viszont ebben az esetben sem lettek jobbak a TPV minták az őrlemény és devulkanizátum tartalmú TPE mintáknál.

A Tyromer tartalmú minták perforációs energiája nagyobb, mint a Green Tyre tartalmú mintáké, viszont még mindig jóval gyengébb, mint a tiszta PP minták

esetében. A Tyromer tartalmú minták duktilitása is átlagosan kisebb, mint a Green Tyre tartalmú mintáké.

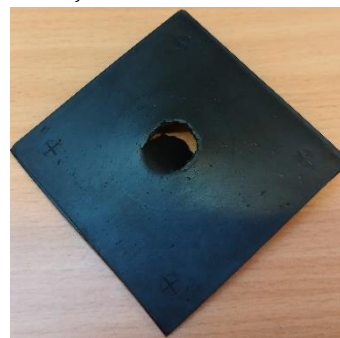
A tönkremenetel minden minta esetén úgy zajlott, hogy egy hasadás elindult a dárda körül az áthatolást követően, viszont a dárda által eltalált rész nem szakadt le teljesen, így a mért görbéken végig jelentős felharmónikusokat hozott létre. Ez a hasadás viszont nem terjedt a leszorítás felé csak a dárda környezetében jött létre. A 60% Tyromer tartalmú minták tönkremenetelét a 34. ábra mutatja.



(Tyromer GTR 60%)



(Tyromer dGTR 60%)



(Tyromer TPV 60%)

34. ábra Tönkremenetelről készült képek a 60% Tyromer tartalmú TPE és TPV minták esetén

4.2.6.3. Shore keménységmérés

A Shore A mérés eredményeit a 23. táblázat, a Shore D mérés eredményei pedig a 24. táblázatban láthatóak.

Minták	Shore A keménység
Green Tyre elasztomer	63,9 ± 0,6
Green Tyre (<0,710 mm) elasztomer	66,1 ± 1,1
Tyromer elasztomer	60,2 ± 0,4

23. táblázat Green Tyre, Green Tyre (<0,710 mm) és Tyromer újravulkanizátumok Shore A keménységmérés vizsgálatának eredményei

Minták	Shore D keménység	Minták	Shore D keménység
Green Tyre GTR 40%	54,1 ± 1,9	Green Tyre TPV 60%	43,7 ± 1,4
Green Tyre GTR 50%	48,2 ± 2,2	Green Tyre (<0,710 mm) GTR 60%	44,0 ± 1,2
Green Tyre GTR 60%	43,1 ± 3,5	Green Tyre (<0,710 mm) dGTR 60%	42,2 ± 0,6
Green Tyre dGTR 40%	50,1 ± 2,2	Green Tyre (<0,710 mm) TPV 60%	44,7 ± 0,6
Green Tyre dGTR 50%	45,5 ± 2,3	Tyromer GTR 60%	42,0 ± 2,1
Green Tyre dGTR 60%	41,1 ± 2,2	Tyromer dGTR 60%	37,1 ± 1,3
Green Tyre TPV 40%	52,8 ± 1,1	Tyromer TPV 60%	43,2 ± 0,8
Green Tyre TPV 50%	49,1 ± 1,4	-	-

24. táblázat Green Tyre, Green Tyre (<0,710 mm) és Tyromer alapanyag felhasználásával készített minták Shore D keménységmérés vizsgálatának eredményei

Az eredmények alapján minden minta esetén az elasztomer tartalom növelésével a keménység érték csökkent. A devulkanizátum tartalmú minták keménysége minden esetben kisebb volt, mint a GTR tartalmú TPE-k és a TPV-k keménysége, mivel ebben az esetben nem alakult ki kemény vulkanizátum a mintákban. A TPV és a GTR tartalmú TPE minták keménysége általában nagyon hasonlóak minden féle elasztomer koncentráció esetén a bennük található vulkanizátum típusától függetlenül.

4.2.6.4. Optikai mikroszkópia

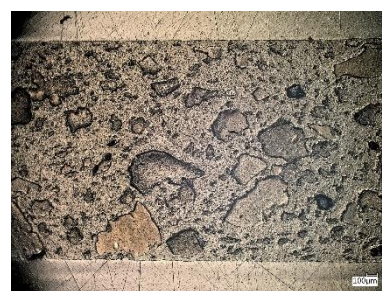
A következő 35. ábra az optikai mikroszkópos felvételeket tartalmazza minden féle típusú és elasztomer koncentrációjú mintáról.



Green Tyre GTR 40%



Green Tyre dGTR 40%



Green Tyre TPV 40%



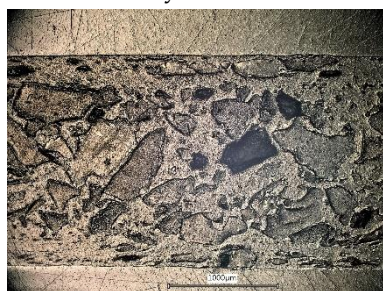
Green Tyre GTR 50%



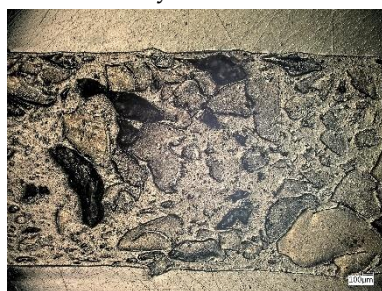
Green Tyre dGTR 50%



Green Tyre TPV 50%



Green Tyre GTR 60%



Green Tyre dGTR 60%



Green Tyre TPV 60%



Green Tyre (<0,710 mm) GTR
60%



Green Tyre (<0,710 mm) dGTR
60%



Green Tyre (<0,710 mm) TPV
60%



Tyromer GTR 60%



Tyromer dGTR 60%



Tyromer TPV 60%

35. ábra Az optikai mikroszkópos képek a készített TPV mintákról 100x-os nagyítás mellett

A képek alapján elmondható, hogy mindegyik féle keveréknél jelen vannak az anyagban jóval $100\ \mu\text{m}$ fölötti szemcsenagyságú minták, amelyek a gyengítik az anyagok mechanikai tulajdonságait. A dGTR tartalmú TPE minták esetében az figyelhető meg, hogy a szemcsék nem szabályos, amorf alakúak és sok helyen összetapadva jelennek meg a keresztmetszetben. A Tyromer dGTR-t tartalmazó minta esetén az összes többi mintával ellentétben kialakult egy mag-héj szerkezet a fröccsöntés hatására, ahol a kisebb méretű szemcsék a keresztmetszet héj részében, a nagyobb szemcsék pedig a mag részben vannak jelen.

A 60% elasztomer tartalmú TPV mintáknál ugyanúgy megfigyelhetők nagyobb méretű újravulkanizált szemcsék, amelyek rontják a mechanikai tulajdonságokat, viszont ezeknél a mintáknál a mátrix anyagban megfigyelhetők apró vulkanizátum szemcsék, amelyek mértében megközelítik a kívánt $1\ \mu\text{m}$ körüli szemcseméretet.

A csökkentett szemcseméretű Green Tyre alapanyagból készített mintákban átlagosan a szemcseméret csökkent a TPE és a TPV minták esetén is, ami várható volt. A Tyromer alapanyagból készített minták szemcseméretei pedig még a csökkentett szemcseméretű Green Tyre mintákénál is kisebbek voltak a TPE és TPV minták esetén is. Ezzel a legkisebb szemcseméretű minta a Tyromer TPV 60%-os minta lett, amely a legjobb mechanikai tulajdonságokat is mutatta a vizsgálatok során.

5. ÖSSZEFOGLALÁS

A dolgozat során a céлом az volt, hogy különböző gumiabroncs őrletek és különböző típusú PP alapanyagok felhasználásával készítsék termoplasztikus vulkanizátumot és ennek a mechanikai és morfológiai tulajdonságait vizsgáljam. A gumiőrleteket, ha szükséges volt devulkanizáltam, majd kompaundáltam a különböző típusú polipropilén alapanyagokkal. Az előkísérletekkel kiválasztottam a célra legmegfelelőbb polipropilén alapanyagot és ezzel folytattam tovább a kísérleteket. A dolgozat elején tett célkitűzés az volt, hogy a fejlesztett kompaundnak képesnek kell lenni hő hatására újra ömledék állapotba kerülni és minimum 100%-os relatív megnyúlást elviselni. Ezt a Tyromer devulkanizátummal készített minták esetén sikerült is elérni.

A dolgozat során a kompaundokon különböző mechanikai és morfológiai vizsgálatokat végeztem. A mechanikai vizsgálatok alapján azt a következtetést vontam le, hogy az elasztomer és termoplasztikus fázisok között nem alakult ki megfelelő kapcsolat, emiatt a fázisok nem voltak képesek egymás tulajdonságait megfelelően erősíteni. Az optikai mikroszkópia vizsgálatból az is kiderült, hogy az elasztomer fázis esetén optimális pár mikronos szemcsenagyság helyett a szemcsék mérete a több száz mikronos tartományban volt. Ezek a nagy méretű szemcsék hibahelyekként szolgáltak a minták tönkremetelekor.

6. TOVÁBBI MEGOLDÁSRA VÁRÓ FELADATOK

Az alábbiakban néhány további megoldásra váró feladatot, illetve továbbfejlesztési lehetőséget gyűjtöttem össze a témával kapcsolatban.

Mivel a kísérletek eredményei azt mutatták, hogy a TPE és TPV keverékeknél, az elasztomer és a termoplaszt komponensek között nem alakult ki megfelelő határfelületi adhézió, ezért érdemes lehet a továbbiakban kompatibilizáló szereket is tartalmazó keverékeket is vizsgálni, ugyanis ahogy az irodalomkutatásból is kiderült, kompatibilizáló szerek használata jelentősen javíthatja a mechanikai tulajdonságokat.

Egy további lehetőség még lassabban vulkanizálódó nyerskeverékeket előállítani, hogy a kompaundálás során több ideje legyen homogenizálódásra a keveréknek és finomabb eloszlás jöjjön létre.

Ezen felül, mivel az optikai képek alapján meglehetősen nehézkes a szemcseméreték pontos meghatározása, célravezető lehet más morfológiai vizsgálatot is alkalmazni annak érdekében, hogy a szemcsék méretét alaposabban megvizsgáljuk. Egy ilyen lehetséges vizsgálat lehet például a pásztázó elektron mikroszkópia.

7. FELHASZNÁLT FORRÁSOK

1. Valentini F., Pegoretti A.: End-of-life options of tyres. A review. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 5, 203–213 (2022).
2. Ning N., Li S., Wu H., Tian H., Yao P., HU G.H., Tian M., Zhang L.: Preparation, microstructure, and microstructure-properties relationship of thermoplastic vulcanizates (TPVs): A review. *Progress in Polymer Science*, 79, 61–97 (2018).
3. Karger-Kocsis J.: Thermoplastic dynamic vulcanizates. In: Karger-Kocsis, J. (ed.) *Polypropylene: An A-Z reference*. pp. 853–858. Springer Netherlands, Dordrecht (1999).
4. Nakason C., Nuansomsri K., Kaesaman A., Kiatkamjornwong S.: Dynamic vulcanization of natural rubber/high-density polyethylene blends: Effect of compatibilization, blend ratio and curing system. *Polymer Testing*, 25, 782–796 (2006).
5. Van Dyke J.D.J., Gnatowski M., Koutsandreas A., Burczyk A.: A study of dynamic vulcanization for polyamide-12 and chlorobutyl rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 90, 871–880 (2003).
6. Yuan D., Chen Z., Xu C., Chen K., Chen Y.: Fully biobased shape memory material based on novel cocontinuous structure in poly(lactic acid)/natural rubber TPVs fabricated via peroxide-induced dynamic vulcanization and in situ interfacial compatibilization. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 3, 2856–2865 (2015).
7. Antunes C.F., MacHado A. V., Van Duin M.: Morphology development and phase inversion during dynamic vulcanisation of EPDM/PP blends. *European Polymer Journal*, 47, 1447–1459 (2011).
8. Goharpey F., Katbab A.A., Nazockdast H.: Formation of rubber particle agglomerates during morphology development in dynamically crosslinked EPDM/PP thermoplastic elastomers. Part 1: Effects of processing and polymer structural parameters. *Rubber Chemistry and Technology*, 76, 239–252 (2003).
9. Ma P., Xu P., Zhai Y., Dong W., Zhang Y., Chen M.: Biobased poly(lactide)/ethylene-co-vinyl acetate thermoplastic vulcanizates: Morphology evolution, superior properties, and partial degradability. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 3, 2211–2219 (2015).
10. Pechurai W., Sahakaro K., Nakason C.: Influence of phenolic curative on crosslink density and other related properties of dynamically cured NR/HDPE blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 113, 1232–1240 (2009).
11. Wu W., Wan C., Zhang Y.: Morphology and mechanical properties of ethylene-vinyl acetate rubber/polyamide thermoplastic elastomers. *Journal of Applied Polymer Science*, 130, 338–344 (2013).

12. Tian M., Li T., Zhang L., Tian H., Wu Y., Ning N.: Interfacial crystallization and its mechanism in in-situ dynamically vulcanized iPP/POE blends. *Polymer*, 55, 3068–3074 (2014).
13. Wang Y., Fang L., Xu C., Chen Z., Chen Y.: Preparation and properties of dynamically cured poly(vinylidene fluoride)/silicone rubber blends. *Polymer Testing*, 32, 1072–1078 (2013).
14. Antunes C.F., Van Duin M., MacHado A. V.: Morphology and phase inversion of EPDM/PP blends - Effect of viscosity and elasticity. *Polymer Testing*, 30, 907–915 (2011).
15. Zhao Y., Liu Z., Su B., Chen F., Fu Q., Ning N., Tian M.: Property enhancement of PP-EPDM thermoplastic vulcanizates via shear-induced break-up of nano-rubber aggregates and molecular orientation of the matrix. *Polymer*, 63, 170–178 (2015).
16. Chatterjee T., Basu D., Das A., Wiessner S., Naskar K., Heinrich G.: Super thermoplastic vulcanizates based on carboxylated acrylonitrile butadiene rubber (XNBR) and polyamide (PA12). *European Polymer Journal*, 78, 235–252 (2016).
17. Naskar K., Gohs U., Heinrich G.: Influence of molecular structure of blend components on the performance of thermoplastic vulcanisates prepared by electron induced reactive processing. *Polymer*, 91, 203–210 (2016).
18. Zhang X., Huang H., Zhang Y.: Dynamically vulcanized nitrile rubber/polypropylene thermoplastic elastomers. *Journal of Applied Polymer Science*, 85, 2862–2866 (2002).
19. Wu H., Ning N., Zhang L., Tian H., Wu Y., Tian M.: Effect of additives on the morphology evolution of EPDM/PP TPVs during dynamic vulcanization in a twin-screw extruder. *Journal of Polymer Research*, 20, 1–8 (2013).
20. Yao P., Tian M., Zhang L., Tian H., Wu Y., Ning N.: Phase morphologies of vulcanized chlorobutyl rubber/polyamide 12 blends: The breakup of pre-crosslinked CIIR phase. *Journal of Applied Polymer Science*, 131, (2014).
21. Huy T.A., Luepke T., Radusch H.J.: Characterization of the deformation behavior of dynamic vulcanizates by FTIR spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science*, 80, 148–158 (2001).
22. Babu R.R., Singha N.K., Naskar K.: Effects of mixing sequence on peroxide cured polypropylene (PP)/ethylene octene copolymer (EOC) thermoplastic vulcanizates (TPVs). Part. I. Morphological, mechanical and thermal properties. *Journal of Polymer Research*, 17, 657–671 (2010).
23. Nakason C., Wannavilai P., Kaesaman A.: Effect of vulcanization system on properties of thermoplastic vulcanizates based on epoxidized natural rubber/polypropylene blends. *Polymer Testing*, 25, 34–41 (2006).
24. Wu H., Tian M., Zhang L., Tian H., Wu Y., Ning N., Hu G.H.: Effect of rubber nanoparticle agglomeration on properties of thermoplastic vulcanizates during dynamic vulcanization. *Polymers*, 8, 127 (2016).

25. Nakason C., Pechurai W., Sahakaro K., Kaesaman A.: Rheological, mechanical and morphological properties of thermoplastic vulcanizates based on NR-g-PMMA/PMMA blends. *Polymers for Advanced Technologies*, 16, 592–599 (2005).
26. Kang H., Hu X., Li M., Zhang L., Wu Y., Ning N., Tian M.: Novel biobased thermoplastic elastomer consisting of synthetic polyester elastomer and polylactide by in situ dynamical crosslinking method. *RSC Advances*, 5, 23498–23507 (2015).
27. Nakason C., Wannavilai P., Kaesaman A.: Thermoplastic vulcanizates based on epoxidized natural rubber/polypropylene blends: Effect of epoxide levels in ENR molecules. *Journal of Applied Polymer Science*, 101, 3046–3052 (2006).
28. Ning N., Hu L., Yao P., Wu H., Han J., Zhang L., Tian H., Tian M.: Study on the microstructure and properties of bromobutyl rubber (BIIR)/polyamide-12 (PA12) thermoplastic vulcanizates (TPVs). *Journal of Applied Polymer Science*, 133, (2016).
29. Hayichelaeh C., Nakason C., Thitithammawong A.: Mixing methods influencing on properties of epoxidized natural rubber/polypropylene thermoplastic vulcanizates. *Advanced Materials Research*, 844, 109–112 (2014).
30. Dr. Tamás-Bényei P.: *Elasztomerek - Újrahasznosítás*. (2022).
31. Thitithammawong A., Hayichelaeh C., Nakason W., Jehvoh N.: The use of reclaimed rubber from waste tires for production of dynamically cured natural rubber/reclaimed rubber/polypropylene blends: Effect of reclaimed rubber loading. *Journal of Metals, Materials and Minerals*, 29, (2019).
32. 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).
33. Hassan M.M., Badway N.A., Elnaggar M.Y., Hegazy E.S.A.: Thermo-mechanical properties of devulcanized rubber/high crystalline polypropylene blends modified by ionizing radiation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19, 1241–1250 (2013).
34. Fuhrmann I., Karger-Kocsis J.: Use of surface grafted ground tyre rubber (GTR) in PA-6, PBT and PUR. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 56, 42–48 (2003).
35. Fuhrmann I., Karger-Kocsis J.: Effects of ground tyre rubber (GTR) on the mechanical properties of thermoplastic blends. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 52, 836–841 (1999).
36. Zhang S.L., Zhang Z.X., Kang D.J., Bang D.S., Kim J.K.: Preparation and characterization of thermoplastic elastomers (TPEs) based on waste polypropylene and waste ground rubber tire powder. *E-Polymers*, 8, 160 (2008).
37. Lee S.H., Balasubramanian M., Kim J.K.: Dynamic reaction inside co-rotating twin screw extruder. I. Truck tire model material/polypropylene blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 106, 3193–3208 (2007).

38. Lee S.H., Balasubramanian M., Kim J.K.: Dynamic reaction inside co-rotating twin screw extruder. II. Waste ground rubber tire powder/ polypropylene blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 106, 3209–3219 (2007).
39. Kim J.K., Lee S.H., Balasubramanian M.: A comparative study of effect of compatibilization agent on untreated and ultrasonically treated waste ground rubber tire and polyolefin blends. *Polimeros*, 16, 263–268 (2006).
40. ASTM-D412-16: Standard test methods for vulcanized rubber and thermoplastic rubbers and thermoplastic elastomers (2021).
41. ISO-1133-1-Plastics-Determination of the melt mass-flow rate (MFR) and melt volume-flow rate (MVR) of thermoplastics (2011).
42. Dániel Ábel S.: Abroncs gumiőrlet devulkanizációja és értéknövelt újrahasznosítása. Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki kar, Polimertechnika tanszék. (2023).
43. ISO 37:2017: Rubber, vulcanized or thermoplastic - Determination of tensile stress-strain properties (2017).
44. ISO-527-2-2012-Plastics-Determination of tensile properties. (2012).
45. ISO 34-1:2010: Rubber, vulcanized or thermoplastic - Determination of tear strength - Part 1: Trouser, angle and crescent test pieces (2010).
46. ISO 6603-1: Plastics - Determination of puncture impact behaviour of rigid plastics - Part1: Non-instrumented impact testing (2000).
47. ISO-868-Plastics and ebonite-Determination of indentation hardness by means of a durometer (Shore hardness) (2003).