

Termoplasztikus poliuretán alapú elasztomer fejlesztése újrahasznosított gumiőrlet társításával

Kutatásunk során különböző gumiőrlemény (GTR) módosulattal társított termoplasztikus poliuretán alapú blendet készítettünk. Fő célunk volt olyan termoplasztikus elasztomerek fejlesztése, amelyekben a termoplasztikus poliuretánt részlegesen másodlagos nyersanyagforrásból származó gumiőrleménnyel „helyettesítjük”, így létrehozva egy jó ár-érték aránnyal rendelkező blendet.

A mechanikai vizsgálatok eredményei alapján az őrlemény hozzáadásával csökkent a minták szakítószilárdsága és szakadási nyúlása, ugyanakkor nőtt a perforációjukhoz szükséges energia, valamint emelt hőmérsékleten csökkent a maradó deformációjuk is. Kísérletet tettünk a mátrixként használt termoplasztikus poliuretán és a GTR fázis kompatibilizációjára is, hiszen többfázisú rendszerek esetén a fázisok között kialakult kapcsolat erőssége kulcsfontosságú kérdés. A fázisok kompatibilizálásának érdekében a devulkanizáció előtt a GTR-hez 10 m% TPU-t kevertünk, majd így devulkanizáltuk az őrleményt. Ez az eljárás javította a fázisok közötti adhéziót, hiszen a keverékek közül ez rendelkezett a legjobb mechanikai tulajdonságokkal.

In our research, we prepared thermoplastic polyurethane-based blends with different modified ground tire rubber (GTR). Our main aim was to develop thermoplastic elastomers in which thermoplastic polyurethane is “replaced” partially by GTR from a secondary raw material source, thus creating a blend with a good cost/value ratio.

The results of the mechanical tests show that the GTR reduces the tensile strength and elongation at break of the samples while increasing the energy required to perforate them and reducing their compression set at elevated temperatures. The compatibility of the thermoplastic polyurethane used as a matrix with the GTR phase was also investigated, as the strength of the bond between the phases is a vital issue in multiphase systems. To improve the compatibility, we added 10 wt% TPU to the GTR before devulcanization. This procedure improved the adhesion between the phases as it had the best mechanical properties of all the blends.

1. Bevezetés

A gyengén térhálós elasztomerek – gumik – előállított és felhasznált mennyisége napjainkban is folyamatosan növekszik, amely előnyös tulajdonságaiknak köszönhető. Ez természetesen magával vonja azt is, hogy globálisan évről évre egyre nagyobb mennyiségű gumi hulladék kezelését kell megoldani. A hőre lágyuló polimerekkel ellentétben a gumik térhálós szerkezete nem teszi lehetővé azok viszonylag egyszerű, ömledék állapotban történő újrahasznosítását. Ebből kifolyólag az elhasznált gumitermékek újrahasznosítása komoly kihívást jelent és napjainkban is igencsak aktuális kérdés. A gumihulladékok több, mint 60%-át a különböző gépjármű gumiabroncsok teszik ki. Becslések szerint világszerte évente 1,5 milliárd

darab elhasználdott gumiabroncs keletkezik, amelyek tömegének több mint 40%-át teszik ki a különböző szintetikus és természetes gumiból készült részek. Az abroncsok rendkívül összetett termékek, többféle erősítő struktúra, és akár 10-15 féle gumikeverék is található bennük, ami tovább nehezíti az újrahasznosításukat [1, 2].

Hosszú évtizedeken keresztül az elhasználdott gumiabroncsokat hulladéklerakókban helyezték el, vagy hulladékegetőkben égették el és az így keletkezett hőt hasznosították. E módszerek azonban jelentős környezeti kockázatot hordoznak magukban, ezért napjainkban szigorú törvények szabályozzák e hulladékok kezelését. Az 1999/31/EC számú, Európai Unió által meghatároz irányelv alapján 2003-tól az egész gumiabroncsok, amíg 2006-tól már a

darabolt abrondások elhelyezése is tilos a hulladéklerakókban [3].

Gazdasági és ökológiai szempontok miatt a gumihulladékok anyagában történő újrahasznosítása az elsődleges cél. A belőlük különböző módszerekkel (mechanikai, kriogén és vízsugaras őrlés) előállított gumiőrletek megfelelő minőségben, és mennyiségben a kereskedelemben kaphatók. A gumiőrletek fő felhasználási területe a sportpályák és játszótérek borítása, azonban ez csak a képződő mennyiség igen kis részére jelent megoldást, így a hasznosításukra új módszereket és alkalmazási területeket kell találni. Kézenfekvő megoldás lenne, hogy a gumiőrletet kaucsukkeverékekben hasznosítsák újra, azonban csak kis mennyiség (<10 m%) hozzáadása mellett nem kell számolni jelentős tulajdonságromlással [4].

A gumiőrlemény jelentős alkalmazási területe lehet azok társítása termoplasztikus polimerekkel, így többszörösen újrahasznosítható termoplasztikus elasztomerekhez jutunk, amelyek napjainkban egyre nagyobb teret hódítanak. Az elmúlt időszakban számtalan publikáció látott napvilágot, amelyben polietilénnel vagy polipropilénnel társították a GTR-t [5-8]. Ezzel szemben az irodalomkutatás során mindösszesen két olyan cikket találtunk, amelyben termoplasztikus poliuretán (TPU) és gumiabroncs őrlémény társításával foglalkoztak volna, ezért úgy véljük hosszútávon érdekes eredményeket hozhat ez a kutatási irány [9, 10].

2. Kísérletei rész

2.1. Felhasznált anyagok

Mátrix polimernek a BASF (Mannheim, Németország) által gyártott Elastollan 1170 A 10 típusú, poliéter-poliol alapú termoplasztikus poliuretánt választottuk. A TPU-t az Aquajet Zrt. (Budapest, Magyarország) által nagynyomású vízsugaras őrléssel tehergépjármű gumiabroncs futófelületből előállított WJET GTR típusú gumiőrlettel (200 – 400 µm) társítottuk. A gumiőrlemény összetétele az 1. táblázatban látható [11].

| Anyag | Mennyiség (phr) |
|---------------------|-----------------|
| Olaj | 4-6 |
| Természetes kaucsuk | 50-55 |
| Szintetikus kaucsuk | 45-50 |
| Korom | 33-37 |
| Egyéb adalék | 7-8 |

1. táblázat A felhasznált gumiőrlemény összetétele [11]

2.2. Mintakészítés

A gumiőrlemény termomechanikus devulkanizációját Labtech Scientific LTE 26-44 (Labtech Engineering Co., Ltd., Samutprakarn, Thaiföld) típusú egyirányban forgó, egymásba hatoló menetárkú ikercsigás extruderrel hajtottuk végre. A Tanszéken korábban folytatott kutatások eredményei alapján a berendezés minden fűtési zónája 190 °C-os volt, a csiga fordulatszáma pedig 60 1/perc. A Horikx-analízis alapján e beállításokkal jól megközelíthető a szelektív térhálóbonthatáshoz tartozó elméleti görbe, azért

esett ezekre a paraméterekre a választásunk [12]. A GTR devulkanizációját kétféleképpen végeztük el. Egyik esetben a gumiőrleményt a fent bemutatott paraméterek mellett átengedtük az extruderen, amíg a második esetben a GTR-hez 10 m%-nyi termoplasztikus poliuretánt kevertünk a devulkanizációt megelőzően [13].

A termoplasztikus poliuretán a hidrofíl jellege miatt a feldolgozás előtt minden esetben 80 °C-on négy órán át szárítottuk szárítószekrényben.

Első lépésként 70 m% TPU-t és 30 m% különböző GTR módosulatót tartalmazó szárazkeveréket készítettünk. A TPU/(d)GTR blendeket szintén a fent bemutatott ikercsigás extruder segítségével állítottuk elő. A szerszámból kilépő szálat ventilátorokkal ellátott szállítószalag segítségével levegőn hűtöttük le, majd Labtech LZ 120/VS (Labtech Engineering Co., Ltd., Samutprakarn, Thaiföld) típusú berendezéssel granuláltuk. Az extrudálás során alkalmazott hőmérsékletprofil (a behúzó zónától a szerszám felé) 180-180-185-185-190-190-195-195-200-200-200 °C volt, a csiga fordulatszáma pedig 60 1/perc. A mátrix polimerként használt termoplasztikus poliuretánt a fröccsöntést megelőzően a keverékkészítés paramétereit alkalmazva szintén „átengedtük” az ikercsigás extruderen, hogy a minták minden esetben közel azonos termikus előélettel rendelkezzenek.

Az előállított minták jelölését és a hozzá tartozó magyarázó leírást a 2. táblázatban foglaltuk össze.

| Jelölés | Magyarázat |
|-------------------------|---|
| TPU | Termoplasztikus poliuretán |
| TPU/GTR | 30 m% gumiőrleményt tartalmazó termoplasztikus poliuretán |
| TPU/dGTR | 30 m% termomechanikusan devulkanizált gumiőrleményt tartalmazó termoplasztikus poliuretán |
| TPU/dGTR _{TPU} | 33 m%, 10 m% TPU-val együtt termomechanikusan devulkanizált gumiőrleményt tartalmazó termoplasztikus poliuretán, így a dGTR mennyisége ebben az esetben is 30 m% volt |

2. táblázat Az előállított TPU alapú keverékek

A kompaundokból 2 mm vastagságú és 80 x 80 mm alapterületű lapka (1. ábra A különböző keverékekből készült fröccsöntött lapkákról készült fénykép), valamint 4 mm vastagságú, EN ISO 527-2:1996 szabvány szerinti 1A típusú piskóta alakú próbatesteket fröccsöntöttünk Arburg Allrounder Advance 270S 400-170 (Arburg GmbH, Lossburg, Németország) típusú berendezéssel. A fröccsöntés során alkalmazott hőmérsékletprofil (a behúzó zónától a szerszám felé) 195-200-205-210-210 °C volt, a szerszámhőmérséklet pedig 30 °C.

2.3. Vizsgálati módszerek

A keverékek mechanikai jellemzőit Zwick Z250 (Zwick GmbH, Ulm, Németország) típusú, 20 kN-os erőmérő

cellával felszerelt szakítógéppel határoztuk meg. A szakítóvizsgálatot szobahőmérsékleten, 500 mm/perces keresztfejsébséggel, EN ISO 527-2:1996 szabvány szerint IA típusú fröccsöntött próbatesten hajtottuk végre. A meghatározott mechanikai jellemzők minden esetben 5-5



1. ábra A különböző keverékekből készült fröccsöntött lapkákról készült fénykép

mérés átlagából származnak.

A fröccsöntött lapkák Shore A keménységét Zwick H04.3150.000 (Zwick GmbH, Ulm, Németország) típusú keménységmérővel ISO 7619-1:2010 szabvány szerint határoztuk meg, mintánként 10-10 pontban.

A minták maradó deformációját az ISO 815-1 szabvány alapján, „A” módszer szerint határoztuk meg. A köralakú, B típusú próbatestek (átmérő 13 mm, vastagság 6 mm) vastagságát 25%-kal összenyomtuk, és így 24 órán át 70 °C-os szárítószekrényben (Baxter DN-63, Baxter, International, Deerfield, USA) tartottuk. Ezt követően a „nyomóberendezést” kivettük a szárítószekrényből, és a nyomást megszüntetve a mintákat egy falra helyeztük. A 30 perces pihentetést követően megmértük a minták vastagságát. A meghatározott maradó deformáció értékek minden esetben 5-5 minta átlagából származnak.

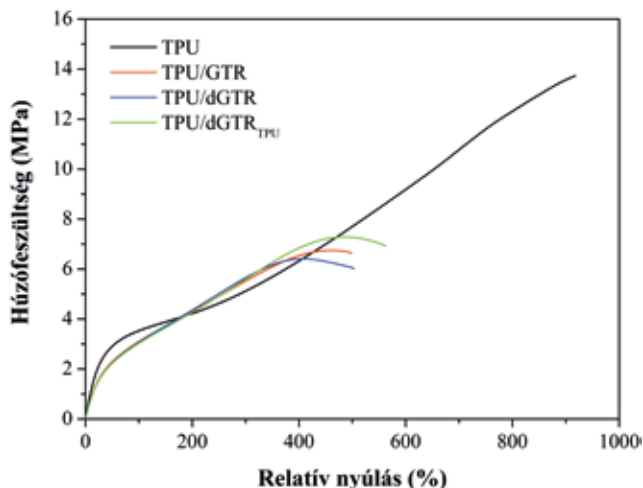
Az ejtődárdás vizsgálatokat Ceast 9350 (Instron, Massachusetts, USA) típusú berendezésen hajtottuk végre. A vizsgálathoz a 2 mm vastagságú és 80 x 80 mm-es alapterületű fröccsöntött lapkákat használtuk. A dárda teljes tömege 20,036 kg, az ejtési magasság 1 m, az ütés energiája 196,5 J, a dárdahegy átmérője 20 mm, a támasztó gyűrű átmérője pedig 40 mm volt.

Az előállított minták dinamikus mechanikai jellemzőinek meghatározását TA Q800 (TA Instruments Ltd., New Castle, DE, USA) típusú DMA berendezéssel végeztük. A fröccsöntött lapkákból kivágott minták névleges méretei 2,0 x 2,5 x 10 mm (vastagság x szélesség x befogási hossz) voltak. A vizsgálatot -80 °C és +150 °C között hajtottuk végre, 3 °C/perc fűtési sebességgel, 10 Hz frekvencia, 0,1%-os amplitúdójú nyúlásgerjesztés és 0,01 N-os előterhelés mellett, húzó igénybevétellel.

3. Eredmények és értékelésük

A termoplasztikus poliuretánból fröccsöntött minták

szakadási nyúlása meghaladta a szakítógépen lehetséges maximális elmozdulás értékét, így a 3. táblázatban a maximálisan elért feszültség és relatív nyúlás értékeket



2. ábra A mátrix TPU és a blendék jellemző szakítógörbéi

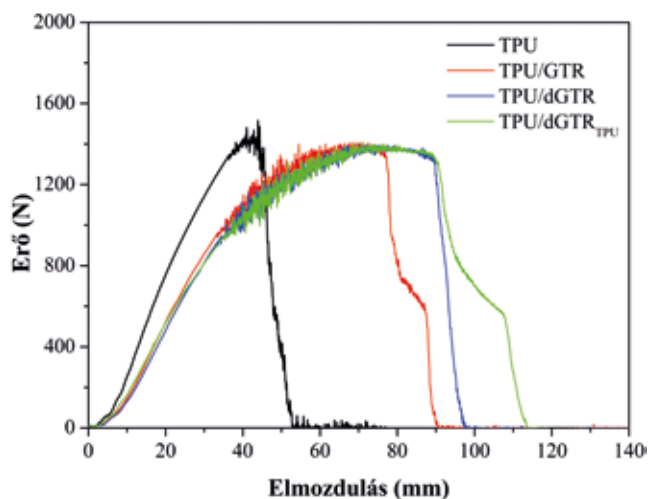
tüntették fel.

A szakítóvizsgálat eredményei alapján (2. ábra A mátrix TPU és a blendék jellemző szakítógörbéi és 3. táblázat) elmondható, hogy a különböző GTR módosulatokat tartalmazó blendék kisebb szakítószilárdsággal és szakadási nyúlással rendelkeznek, de még így is teljesítik az elasztomerektől elvárt több száz százalékos nyúlást. Emellett a blendék rugalmassági modulusa és Shore A keménysége (4. táblázat) is csökkent a mátrix TPU-hoz viszonyítva.

| Minta | Szakítószilárdság (MPa) | Szakadási nyúlás (%) | Rugalmassági modulus (MPa) |
|-------------------------|-------------------------|----------------------|----------------------------|
| TPU | >13,5 | >900 | 6,3±0,8 |
| TPU/GTR | 6,8±0,1 | 501±16 | 4,2±0,3 |
| TPU/dGTR | 6,4±0,0 | 503±15 | 3,5±0,5 |
| TPU/dGTR _{TPU} | 7,3±0,1 | 551±19 | 3,6±0,8 |

3. táblázat A szakítóvizsgálat eredményei

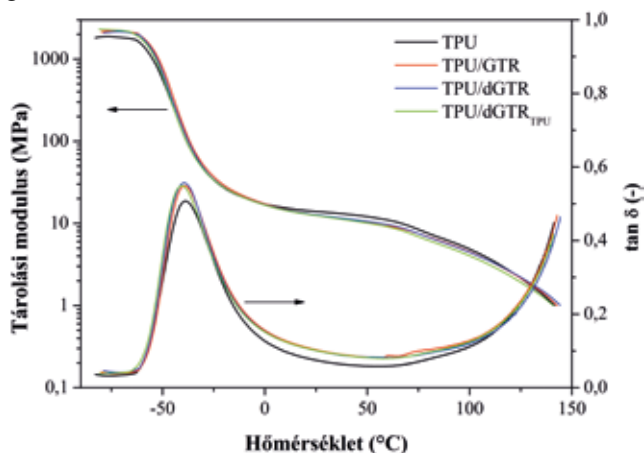
A minták dinamikus igénybevétellel szemben mutatott viselkedését ejtődárdás berendezéssel vizsgáltuk. A dárda minden esetben átszakította a 2 mm vastagságú fröccsöntött lapkákat. Az eredmények alapján elmondható (3. ábra és 4. táblázat), hogy a gumiörlemény hatására számottevően nőtt a minták perforációjához szükséges energia. Ez vélhetően annak köszönhető, hogy a mátrixban elosztatott gumiörlemény gátolja a repedésterjedést, így nagyobb energiabefektetésre van szükség a minta átlukasztásához. Emellett megvizsgáltuk a minták összenyomás utáni maradó deformációját („compression set”) emelt hőmérsékleten (70 °C-on). Ami a maradó deformáció értékeket illeti, a gumiszemcsék hatására jelentős csökkenést figyeltünk meg (4. táblázat). Ez azzal magyarázható, hogy a teljesen vagy részben térhálós gumiörlemény, amely nagymennyiségű



3. ábra A minták ejtődárdás vizsgálata során rögzített erő- elmozdulás görbék

| Minta | Shore A keménység | Perforációs energia (J/mm) | Maradó deformáció 70 °C-on (%) |
|-------------------------|-------------------|----------------------------|--------------------------------|
| TPU | 76,0±0,4 | 18,7±0,9 | 56±5 |
| TPU/GTR | 71,2±0,5 | 37,2±2,7 | 45±3 |
| TPU/dGTR | 70,8±0,3 | 44,6±3,4 | 44±2 |
| TPU/dGTR _{TPU} | 70,4±0,3 | 46,4±5,4 | 44±4 |

kormot is tartalmaz emelt hőmérsékleten nem, vagy csak igen kismértékű maradó deformációt szenved el.



4. táblázat A mátrix TPU és a blendék különböző mechanikai jellemzői

4. ábra A mátrix TPU és a blendék termomechanikai görbéi

A blendék közül a TPU/dGTR_{TPU} rendelkezett a legjobb mechanikai tulajdonságokkal. Ez feltételezhetően a dGTR-ben lévő TPU-nak köszönhető, amely erősebb kapcsolatot alakított ki a két fázis között azáltal, hogy a devulkanizáció során a magas hőmérséklet hatására a GTR szemcsék és TPU láncok között akár elsődrendű kémiai kötések is kialakulhattak, így javítva a tulajdonságokat.

A termoplasztikus poliuretán tárolási modulus és $\tan \delta$ görbéin (4. ábra) egy éles üvegesedési átmenet figyelhető meg, amely a mátrix polimer lágy fázisához tartozik. A keverékek görbéin szintén csak egy, a poliuretánra jellemző üvegesedési átmenet látható. A minták szobahőmérsékleti tárolási modulusát vizsgálva ($E'_{20\text{ °C}}$) látható, hogy a különböző gumiőrlemény módosulatok hatására az értéke csökkent (5. táblázat), ami összhangban van a szakítóvizsgálat eredményeivel. Az elasztomerek csillapítóképességét sok esetben a $\tan \delta$ görbe maximumával hozzák kapcsolatba. A csúcsmaximumok alapján a gumiőrlemény hatására nőtt a minták csillapítóképessége, amit az ejtődárdás vizsgálat eredményei is alátámasztanak.

| Minta | T_g (°C) | $E'_{20\text{ °C}}$ (MPa) | $\tan \delta_{\max}$ (-) |
|-------------------------|------------|---------------------------|--------------------------|
| TPU | -38,81 | 14,35 | 0,507 |
| TPU/GTR | -39,09 | 13,26 | 0,549 |
| TPU/dGTR | -39,39 | 13,23 | 0,557 |
| TPU/dGTR _{TPU} | -40,66 | 12,99 | 0,549 |

5. táblázat A minták termomechanikai jellemzői

4. Összefoglalás

Munkánk során 30 m% gumiabroncs őrlémmel (GTR) és devulkanizált gumiabroncs őrlémmel (dGTR) társított termoplasztikus poliuretán (TPU) alapú blendeket készítettünk. A kompaundálást ikercsigás extruderen végeztük, majd fröccsöntéssel állítottunk elő lapka és piskóta alakú próbatesteket. A későbbi ipari hasznosulást szem előtt tartva fontos kiemelni, hogy mind a keverékkészítés, mind a minták fröccsöntése különösebb probléma nélkül elvégezhető volt.

A szakító vizsgálatok eredménye alapján elmondható, hogy a gumiőrlemény csökkentette a TPU szakítószilárdságát és szakadási nyúlását. Ugyanakkor ezek a keverékek mégis alkalmasak lehetnek műszaki célokra, hiszen növekedett a perforációjukhoz szükséges energia, valamint emelt hőmérsékleten csökkent azok maradó deformációja.

Az elért eredmények alapján úgy gondoljuk, hogy érdemes a továbbiakban is foglalkozni ezekkel az anyagokkal. Mindamelllett, hogy egy jó ár-érték arányú blendet sikerült előállítanunk, nagy mennyiségű hulladékká vált gumiabroncs újrahasonosítását is megoldhatjuk.

Köszönetnyilvánítás

A cikk megjelenését a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal – NKFIH, OTKA K 128268 pályázata támogatta.

Kohári Andrea¹, Dr. Bárány Tamás²

^{1,2}Budapesti Műszaki és Gazdaságtudomány Egyetem, Gépezsmérnöki Kar, Polimertechnika Tanszék, 1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3.

²MTA–BME Lendület Könnyűszerkezetes Polimer Kompozitok Kutatócsoport, 1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3.

¹koharia@pt.bme.hu

²barany@pt.bme.hu

Hivatkozások

- [1] Xiao Z., Pramanik A., Basak A. K., Prakash C., Shankar S.: Material recovery and recycling of waste tyres-A review. *Cleaner Materials*, 5, 100115- (2022).
- [2] Kim J. K., Saha P., Thomas S., Haponiuk J. T., Aswathi M. K.: *Rubber Recycling: Challenges and Developments*. The Royal Society of Chemistry, London, UK (2019).
- [3] Valentini F., Pegoretti A.: End-of-life options of tyres. A review. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 5, 203-213 (2022).
- [4] Forrest M.: *Recycling and Re-use of Waste Rubber*. Smithers Rapra Technology Ltd, Shawbury, UK (2014).
- [5] Karger-Kocsis J., Mészáros L., Bárány T.: Ground tyre rubber (GTR) in thermoplastics, thermosets, and rubbers. *Journal of Materials Science*, 48, 1-38 (2012).
- [6] Radhesh Kumar C., Fuhrmann I., Karger-Kocsis J.: LDPE-based thermoplastic elastomers containing ground tire rubber with and without dynamic curing. *Polymer Degradation and Stability*, 76, 137-144 (2002).
- [7] Garcia P. S., Lima J. A., Scuracchio C. H., Cruz S. A.: The effect of adding devulcanized rubber on the thermomechanical properties of recycled polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 138, 50703- (2021).
- [8] Wang Y.-H., Chen Y.-K., Rodrigue D.: Production of thermoplastic elastomers based on recycled PE and ground

- tire rubber: morphology, mechanical properties and effect of compatibilizer addition. *International Polymer Processing*, 33, 525-534 (2018).
- [9] He M., Gu K., Wang Y., Li Z., Shen Z., Liu S., Wei J.: Development of high-performance thermoplastic composites based on polyurethane and ground tire rubber by in-situ synthesis. *Resources, Conservation and Recycling*, 173, 105713- (2021).
- [10] Xiao X., Wang J., Cai D., Lou L., Xiao F.: A novel application of thermoplastic polyurethane/waste rubber powder blend for waterproof seal layer in high-speed railway. *Transportation Geotechnics*, 27, 100503- (2021).
- [11] Simon D. Á., Pirityi D., Tamás-Bényei P., Bárány T.: Microwave devulcanization of ground tire rubber and applicability in SBR compounds. *Journal of Applied Polymer Science*, 137, 48351 (2019).
- [12] Simon D. Á., Bárány T.: Effective thermomechanical devulcanization of ground tire rubber with a co-rotating twin-screw extruder. *Polymer Degradation and Stability*, 190, 109626- (2021).
- [13] Barbosa R., Ambrósio J. D.: Devulcanization of natural rubber compounds by extrusion using thermoplastics and characterization of revulcanized compounds. *Journal of Polymer Research*, 26, 160 (2019).

Segítséget és szakszerű tanácsadást adunk textil- és műanyagipari gépek beszerzéséhez és üzemeltetéséhez.

A Wilhelm T&P támogatja Önt a beruházás tervezésétől az adásvétel megkötésén át az üzembehelyezésig. Szállítóinkon keresztül a legkorszerűbb gyártási rendszereket, alkatrészeket, tartozékokat és kapcsolódó szoftvermegoldásokat kínálunk. Széleskörű nemzetközi kapcsolatrendszerünknek köszönhetően a legjobb textil- és műanyagipari gépeket tudjuk a legkedvezőbb feltételekkel biztosítani Önnek:

- extruder rendszerek,
- kompaundáló rendszerek,
- újrahasonosító üzemek,
- fröccsöntő berendezések,
- szövőgépek,
- kötőgépek,
- nem szőtt gépek,
- fonó- és tekercselőgépek
- és még sok más, igény szerint is.

NEMZETKÖZI BESZÁLLÍTÓI HÁLÓZAT

PIACI ISMERETEK KÖZÉP- ÉS KELET-ÉURÓPÁBAN

GÉPTECHNOLÓGIAI SZAKÉRTELEM

TÖBB MINT ÖT ÉVTIZEDES TAPASZTALAT

Több évtizedes tapasztalatunkkal és széles skálára kiterjedt szakismeretünkkel mind a textil- és mind a műanyagiparban segítünk megtalálni az Ön számára optimális megoldást.

Sirián Szilvia
szsirian@wilhelm.hu
+36-30-822-7828

WILHELM
Budapest Kft.

József Hornung
jhornung@wilhelm.hu
+36-30-933-7159