Polietilén társítása újrahasznosított gumiőrleménnyel és rétegszilikáttal¹

KÁTAI BÉLA • VGK-Hönnun Kft.

MÉSZÁROS LÁSZLÓ • BME Polimertechnika Tanszék • meszaros@pt.bme.hu

BÁRÁNY TAMÁS PhD. • BME Polimertechnika Tanszék

Blending of poly(ethylene) with recycled ground tire rubber and nanosilicate

The following article deals with the effects of layered silicates and the electron irradiation on polyethylene based systems which contain scrap rubber powder. The first part covers the tensile properties of several mixtures of polyethylene, nanosilicate, scrap rubber powder without irradiation. The second part is about the joint effects of nanosilicate and irradiation. The conclusion is that the energy-absorbing capacity and the hardness of the blends with scrap rubber powder content increased due to irradiation. This increase is more significant when the blends contain nanosilicate.

1. Bevezetés

Napjainkra a műanyagok (polimerek) fontos tényezővé váltak az építőanyagok területén is, különösen jó szigetelőképességük (hő, nedvesség, hang, elektromos), valamint vegyszerállóságuk miatt. Az utóbbinak köszönhetően például épített tározók belső falát alkothatják. Továbbá burkolólapokat és zajvédő falakat is készítenek belőlük, amelyek tartalmazhatnak akár újrahasznosított műanyagokat is, mivel ezek alkalmazása igen fontos feladat [1]. Ez a hőre lágyuló polimerek esetén jórészt megoldott, azonban a térhálós anyagok esetén még igen csekély mértékű. Ilyen a gumi is, amelynek újrahasznosítását leginkább a környezet védelme indokolja, mivel lebomlásuk lassú folyamat, ezért nem tudnak gyorsan visszakerülni az ökológiai körforgásba. Ráadásul az ilyesféle hulladékok mennyisége igen tekintélyes, mivel csak a használt autógumikat figyelembe véve évente 10 millió tonna keletkezik belőlük [2].

Az elhasznált gumiabroncsokat általában raktárakban gyűjtik össze, vagy illegális lerakókban. A lerakott gumik a már említett szigetelő képességük miatt a csapadékvizet visszatartják, így élőhelyet biztosítanak egyes rovaroknak, illetve rágcsálókban, amelyek fertőzéseket terjeszthetnek. Emellett fennáll a gyulladás veszélye, amikor a lerakó lényegében elolthatatlanul ég, sűrű fekete füstöt és sok szennyező anyagot bocsátva ki magából [3].

Az újrahasznosítás egyik módja lehet az energia visszanyerés. A gumigyárak erősen függenek a kőolajtól, főleg azokban az országokban, ahol nagyon kevés a természetes kaucsuk. Ezekben az országokban a szintetikus kaucsukot nagyobb mennyiségben használják, amit 70%-ban kőolajból készítenek. Emiatt a gumiabroncsra feltétlenül tekinthetünk úgy, mint magas értékű üzemanyagra, amelynek égéshője közel akkora, mint a kőszénnek, ami az ipari hulladékok közül az egyik legmagasabb érték [2].

Az étetéssel azonban csak egy részét kapjuk vissza annak az energiának, amit a gumi előállításába fektettünk, valamint ha az étetőmű nem megfelelő füstgázsűrű rendszerrel van ellátva, akkor ez újabb környezeti problémákat okozhat. Mindezek következtében előtérbe került a gumiból származó hulladékok

Káta Béla Tamás

2007-ben végzett gépészmérnökként a BME Polimertechnika Tanszéken, majd még ebben az évben elhelyezkedett egy autóiipari alkatrészeket gyártó vállalatnál termelési mérnök munkakörben. A Szilikátipari Tudományos Egyesület 2007. évi diplomadíj pályázatán megosztott második díjat nyert. 2008-tól egy geotermális erőműveket tervező cég alkalmazottja.

Mészáros László

Gépészmérnök, tanulmányait a BME Polimertechnika Tanszékén végezte. A diploma megszerzése után, 2005-től a BME Polimertechnika Tanszékén doktorandusz hallgató. Tagja az Express Polymer Letters nemzetközi szakfolyóirat szerkesztőbizottságának. Tudományos kutatási területe a nanokompozitok.

Bárány Tamás

2001-től PhD hallgató, majd a doktori fokozat megszerzése után 2004-től egyetemi tanársegéd, 2005-től egyetemi adjunktus a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar Polimertechnika Tanszékén. 30 hazai és nemzetközi cikknek a társszerzője, amelyre több mint 50 nemzetközi független hivatkozást kaptak. Ez idő alatt Magyar Állami Eötvös és MTA Bolyai János Kutatási Ösztöndíjat, továbbá Junior Prima díjat nyert el. Tagja az MTA Szál- és Kompozittechnológiai Bizottságának, illetve az Express Polymer Letters nemzetközi szakfolyóirat szerkesztőbizottságának.

további új, minőségi felhasználási lehetőségeinek kutatása. Az Egyesült Államokban már az 1980-as években foglalkoztak a használt abroncsokból származó gumiőrlemény aszfaltburkolatokban való felhasználásával. Portugáliában pedig egy 2007-es kormányrendelet kötelezővé tette a gumiőrleménnyel módosított bitumen alkalmazását. A gumiőrlemény mára a bitumenmódosító szerek egyik leggyorsabban terjedő típusává vált. Az ilyen típusú aszfalt magasabb hőmérsékleten lágyul és alacsonyabban keményedik. Továbbá duplájára nő az útburkolat élettartama, kevésbé hajlamos a repedésre, nő a kopásállósága, jobb a vízelvezető képessége és az autók féktávja érezhetően lerövidül. A gumi csillapító hatása miatt kisebb a környezet zaj- és rezgésterhelése. Hátránya viszont, hogy az út készítésénél szigorúbb technológiai feltételeket kell betartani. Az építőiparban szintén előszeretettel alkalmazzák, mivel betonba keverve annak hang-, rezgés- és hőszigetelő képessége javul. Gipszhabarcsba keverve csökkenti a repedésre való hajlamsort, és javítja a hőszigetelő képességet [4][5][6].

A gumi hőre lágyuló műanyagokkal való társítása további minőségi felhasználási lehetőségnek ígérkezik. Ilyen alkalmazásoknál a gumit őrlemény formájában társítják a polimerekkel, ahol az utóbbi képezi a mátrix szerepét, a gumi pedig töltőanyagként vesz részt a rendszerben. A két anyag összekapcsolásával termoplasztikus elasztomer keletkezik, aminek nagy előnye, hogy egyesíti magában a gumitermékek kedvező tulajdonságait és a hőre lágyuló műanyagok könnyű feldolgozhatóságát. A gumitartalmú blendek mechanikai tulajdonságai azonban igen gyengék, a komponensek rossz kapcsolata (adhéziója) és a gumiőrlemény heterogenitása miatt [7]. Az adhézió javítása céljából az anyagfejlesztő mérnökök több módszert is kifejlesztettek. Az egyik lehetőség, hogy kompatibilizáló adalékot kevernek az alapanyagokhoz, amely rendszerint valamilyen kopolimer [8][9][10]. Az elasztomerek szintén képesek javítani a

¹ Az SZTE 2007. évi Diplomadíj pályázatán díjazott diplomamunka alapján

blend mechanikai tulajdonságait, mivel jelentős változásokat idéznek elő a rendszer fázis struktúrájában [8][11][12].

A mechanikai tulajdonságok nemcsak a két komponens közötti kapcsolat erősítésével, hanem például a mátrixanyag módosításával is elérhetők. A rétegszilikátok alkalmazása ma már nem új dolog. A leggyakrabban használt és a legalaposabban tanulmányozott rétegszilikát a montmorillonit. Ez több-kevesebb mértékben minden agyagban előfordul. Ezek az ásványi anyagok nanométeres vastagságú lemezekből épülnek fel. Megfelelő eloszlási eljárással mátrixanyagba véve kedvezően módosíthatják annak tulajdonságait. Ezzel a megoldással olcsón, könnyen, egy lépésben az újrahasznosított anyagot is tartalmazó, jó tulajdonságokkal bíró alapanyagot lehet létrehozni [13].

Megoldás lehet továbbá a gumiőrlemény felületének módosítása besugárzással, ami történhet gamma illetve elektron-sugárzással is [14]. A besugárzott anyagban olyan reakciók játszódnak le, amely a felület reaktivitásához, szabad gyökök keletkezéséhez és lánchasadáshoz vezetnek. Ezek magukkal vonhatnak hidrogén áthelyeződést, illetve a felbomlott láncok által új kötések létesítését. Ha a besugárzást a már kész terméken alkalmazzuk, akkor megfelelő mátrixanyag esetén, egyetlen óriásmolekulát alkotó oldhatatlan és hőre nem lágyuló terméket kaphatunk, megnövekedett mechanikai tulajdonságokkal [15].

A kutatásunk célja tehát egy olyan új típusú anyag kifejlesztése, amely újrahasznosított gumiőrleményt tartalmaz és megfelelő mechanikai tulajdonságokkal bír. Ezért a fent említett tulajdonságmódosító módszereket külön-külön, illetve együttesen is vizsgáljuk.

2. Alkalmazott anyagok mérési módszerek

Az előállított blendek alapjául egy TIPOLEN OF2016 típusú TVK Nyrt. által gyártott nagy folyóképeségű ($MFI_{190^{\circ}C/2,16\text{ kg}} = 25\text{ g/10 perc}$) kis sűrűségű polietilén (LDPE) szolgált. Töltőanyagként ócsai reciklált gumiőrleményt használtunk, amelyhez kompatibilizáló adalékként Ibucell K100 típusú etilénvinilacetát kopolimer (EVA) került bekeverésre. Az alkalmazott nanotöltőanyag típusa Nanofil®SE3010 volt. A komponensek keverése Brabender Plasti-Corder PL 2100 típusú kétszágas extruderen történt. A granulátumokból ARBURG ALL-ROUNDER 320C 600-250 típusú fröccsöntő gépen próbateteket fröccsöntöttünk.

A szakító vizsgálatokat egy Zwick Z020 számítógép vezérlésű univerzális szakítógépen végeztük. Az anyagok energiaelnyelő képességének meghatározását egy Ceast Fractovis típusú ejtőművön hajtottuk végre. A Shore D keménységméréseket egy Zwick 3150 típusú keménységmérő berendezésen végeztük.

3. Előállított és vizsgált anyagok

Az 1. táblázat az előállított keverékek arányait és jelöléseit tartalmazza. Az anyagok nevei az összetevők tömegegységre vonatkoztatott százalékaiból és neveiknek rövidítéseiből állnak, elősegítve ezzel a gyors és könnyű elemezhetőséget. A továbbiakban a nanotöltőanyag mennyiségét, mint a kész keverékekhez hozzáadott mennyiséget tüntettük fel.

Előállított blendek	LDPE [m%]	SRP [m%]	EVA [m%]	Nano. [m%]
LDPE	100	0	0	0
100PE+1nano	100	0	0	1
70PE30SRP	70	30	0	0
70PE30SRP+1nano	70	30	0	1
50PE30SRP20EVA+1nano	50	30	20	1
100PE+0,5nano	100	0	0	0,5
70PE30SRP+0,35nano	70	30	0	0,35

1. táblázat Előállított blendek összetétele

Table 1. Composition of the blends produced

4. Eredmények

Első lépésben a nanorészecskék és a gumiőrlemény hatását besugárzás nélkül vizsgáltuk a szakítási tulajdonságokra (2. táblázat). A nanorészecske alkalmazásáról elmondható, hogy a szakadási tulajdonságokat nem befolyásolta jelentősen, a szakító szilárdságban némi növekedés, míg a szakadási nyúlás tekintetében csökkenés figyelhető meg az alapmátrixhoz képest. A nanorészecskéket tartalmazó kompozitoknál, a szakadási nyúlásból lehet következtetni az eloszlás mértékére. Ha a nanorészecskék eloszlása megfelelő, akkor a szakadási nyúlás nem, vagy csak kis mértékben csökken az alapmátrixéhoz képest. Esetünkben viszonylag nagymértékben csökkent, ennek oka tehát valószínűleg a kedvezőtlen eloszlásban keresendő. A nanokompozitoknál gyakori jelenség, hogy a nanorészecskékből álló aggregátumok egymást gátolják az eloszlás során, ekkor a megfelelő lépés a nanorészecskék mennyiségének csökkentése. Így a továbbiakban mi is kevesebb nanorészecskét alkalmaztunk. Ha a gumiőrlemény hatását vizsgáljuk, akkor megállapítható, hogy annak jelenléte (a várakozásoknak megfelelően) csökkentette, mind a szakítószilárdságot, mind a szakadási nyúlást. Amennyiben EVA is volt a rendszerben, a szakadási nyúlás nem csökkent olyan drasztikusan. Összességében elmondható, hogy valamennyi anyag megfelelő húzási tulajdonságokkal rendelkezik, ahhoz, hogy gumyszerű tulajdonságokkal bíró műszaki anyagot lehessen belőle előállítani.

Blendek	Húzó-szilárdság [MPa]	Szórás	Szakadási nyúlás [%]	Szórás
100PE+1nano	9,0	0,1	123,8	10,6
70PE30SRP	6,5	0,1	55,5	2,8
70PE30SRP+1nano	5,8	0,1	35,4	3,0
50PE30SRP20EVA+1nano	5,5	0,1	86,7	2,5
LDPE	8,8	0,1	165,1	24,4

2. táblázat Előállított anyagok húzási tulajdonságai

Table 2. Tensile characteristics of the materials produced

A második lépésben a nanorészecske tartalom csökkentésének a hatását vizsgáltuk a szakítási tulajdonságokra. Az eredmények azt mutatják (3. táblázat), hogy az előzőekben tapasztaltakhoz képest a szakadási nyúlás kevésbé csökkent, ez jobb nanorészecske-eloszlást feltételez, így a továbbiakban ezeket a keverékeket vizsgáltuk meg alaposabban, illetve ezeket az anyagokat vetettük alá elektronsugárzás hatásának.

Blendek	Húzószilárdság [MPa]	Szórás	Szakadási nyúlás [%]	Szórás
100PE+0,5nano	8,8	0,1	127,3	10,3
70PE30SRP+0,35nano	6,0	0,1	43,8	3,1
LDPE	8,8	0,1	165,1	24,4

3. táblázat A nanorészecske mennyiségének hatása
Table 3. Influence of the amount of nano-particles

5. A rétegszilikátok és a besugárzás együttes hatása

Az említett anyagokat elektronsugárzás hatásának vetettük alá. LDPE esetén 150 kGy esetén már észlelhető a besugárzás hatása, így kísérleteink során is ezt a dózis értéket használtuk. Gumyszerű anyagok esetén a szakítás nem ad megfelelő tájékoztatást az anyag tulajdonságairól. Az ejtődárdás vizsgálat során sokkal inkább előtérbe kerülnek a gumyszerű tulajdonságok. A besugárzást tekintve pedig a keménységmérés az a vizsgálat, amelyik közvetlen jellemzést ad az anyagban végbement változásokról. Így a továbbiakban ezt a két vizsgálatot alkalmaztuk az anyagok minősítésére.

Ejtődárdás vizsgálatoknál kiderült, hogy a besugárzás mind a két keveréknél növeli az energiaelnyelő képességet (4. táblázat). A 100PE+0,5nano anyagnál számottevő mértékben 36%-kal, a 70PE30SRP+0,35nano anyag esetén pedig 14%-kal. Továbbá, ha összevetjük a nanorészecskéket nem tartalmazó megfelelőikkel (100PE, 70PE30SRP), akkor kiderül, hogy a rétegszilikátok jelenlétében jóval nagyobb a javulás. Ugyanis a mátrix anyagnál 16% a gumitartalmúnál pedig 1% közeli. Megjegyzendő, hogy a besugárzott 100PE+0,5nano blend perforációs energiája nagyobb, mint a befoglaló anyagként alkalmazott polietiléné, és majdnem eléri a besugárzott LDPE értékét.

Blendek	Perforációs energia [J/mm]	Szórás
Besugárzás nélküli 100PE+0,5nano	8,9	0,2
Besugárzás nélküli 70PE30SRP+0,35nano	4,1	0,3
LDPE	11,0	0,4
Besugárzott 100PE+0,5nano	12,1	0,5
Besugárzott 70PE30SRP+0,35nano	4,7	0,2
Besugárzott LDPE	12,5	0,2

4. táblázat Az ejtődárdás vizsgálatok során mért értékek
Table 4. Values measured during the drop-dart tests

Az anyagok keménységére a besugárzás mérsékelten ugyan, de kedvezően hatott, ami mind a két esetben 4% körüli növekedést jelent (5. táblázat). Ez komoly eredményként értékelendő, mivel a 100PE és a 70PE30SRP blendeknél csökkent a keménység, méghozzá tekintélyes, 60%-os mértékben.

Blendek	Shore D [-]	Szórás
Besugárzás nélküli 100PE+0,5nano	20,8	0,2
Besugárzás nélküli 70PE30SRP+0,35nano	17,6	0,5
LDPE	46,3	0,4
Besugárzott 100PE+0,5nano	21,7	0,3
Besugárzott 70PE30SRP+0,35nano	18,4	0,5
Besugárzott LDPE	18,5	0,4

5. táblázat Shore D keménység mérés során mért értékek
Table 5. Values measured during the Shore D hardness tests

6. Összefoglalás

Cikkünkben a rétegszilikátok és az elektronsugárzás hatását tanulmányoztuk az újrahasznosított gumiőrleményt tartalmazó polietilén mátrixú rendszerekre. Első lépésben besugárzás alkalmazása nélkül vizsgáltuk a gumiőrleményt, illetve a nanorészecskék jelenlétét a húzási tulajdonságokra. Az eredményeket alapul véve a nanorészecskék mennyiségének csökkentése mellett döntöttünk, majd újabb anyagokat állítottunk elő. Ezeket az anyagokat már elektronsugárzás hatásának is alávetettük. A besugárzás hatására a gumiőrleményt tartalmazó keverékek esetén mind az energia elnyelő képesség, mind a keménység is növekedett. Ez a növekedés jelentősebb mértékű volt a nanorészecskéket tartalmazó anyagnál, mint a nanotöltőanyagot nem tartalmazó esetben.

7. Köszönetnyilvánítás

Ez a munka a GVOP 3.1.1-2004-05-0531/3.0 számú pályázat valamint az OTKA NI 62729 pályázat támogatásával jött létre. Ezúton szeretnénk kifejezni köszönetünket az ARBURG Hungary Kft.-nek, az Arburg Allrounder 320C 600-250 fröccsöntőgép biztosításáért, illetve a FE-MA Kft.-nek a besugárzás elvégzéséért.

Irodalomjegyzék

- [1] J. Scheirs: *Polimer Recycling*. John Wiley. Chichester, 1998.
- [2] Y. Fang – M. Zhan – Y. Wang: *The status of recycling of waste rubber*. Materials and Design. II. évf. 22. szám (2001), pp. 123-127.
- [3] E. J. Lievana: *Recycling of ground tyre rubber and polyolefin wastes by producing thermoplastic elastomers*. PhD Dissertation, Technical University of Kaiserslautern, Kaiserslautern, 2005.
- [4] Donauer, E.: *Újrahasznosított gumiőrlemény társítása polietilénnel*. Diplomamunka, BME Polimertechnika Tanszék, Budapest, 2006.
- [5] Thury, P. – Bíró, Sz. – Bartha, L.: *Gumiőrleménnyel módosított bitumenek*. Műanyag és Gumi. XLI. évf. 6. szám (2004), pp. 213-214.
- [6] <http://www.theengineer.co.uk>
- [7] A. A. Phadke – S. K. De: *Effect of cryo-ground rubber on melt flow and mechanical properties of polypropylene*. Polymer Engineering and Science. XXVI. évf. 15. szám (1986), pp. 1079-1087.

- [8] Y. Li – Y. Zhang – Y.X. Zhang: *Morphology and mechanical properties of HDPE/SRP/elastomer composites: effect of elastomer polarity*. Polymer Testing. XXIII. évf. 1. szám (2004), pp. 83–90.
- [9] P. K. Pramanik – W. E. Baker: *Toughening of ground rubber tire filled thermoplastic compounds using different compatibilizer systems*. Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications. XXIV. évf. 4. szám (1995), pp. 229–237.
- [10] J.R. M. Duhaime – W. E. Baker: *Reactive blending of polyethylene and scrap rubber*. Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications. XV. évf. 2. szám (1991), pp. 87–93.
- [11] Y. Li – Y. Zhang – Y. X. Zhang: *Structure and mechanical properties of SRP/HDPE/POE (EPR or EPDM) composites*. Polymer Testing. XXII. évf. 8. szám (2003), pp. 859–865.
- [12] A. K. Naskar – A.K. Bhowmick – S.K. De: *Thermoplastic elastomeric composition based on ground rubber tire*. Polymer Engineering and Science. XLI. évf. 6. szám (2001), pp. 1087–1098.
- [13] S. Kamel: *Nanotechnology and its applications in lignocellulosic composites, a mini review*. eXPRESS Polymer Letters. I. évf. 9. szám (2007), pp. 546–575.
- [14] P. Rajalingam – J. Sharpe – W.E. Baker: *Ground rubber tire/thermoplastic composites: Effects of different ground rubber tires*. Rubber Chemistry and Technology. LXVI. évf. 4. szám (1993), pp. 664–677.
- [15] Mészáros L.: *A felületkezelés hatása a PA6 mátrixú nanokompozitok szerkezetére és tulajdonságaira*. Diplomamunka, BME Polimertechnika Tanszék. Budapest, 2005.