



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM

GÉPÉSZMÉRNÖKI KAR

POLIMERTECHNIKA TANSZÉK

MAJOR LEVENTE BÁLINT

TDK-DOLGOZAT

FELDOLGOZÁSI PARAMÉTEREK HATÁSA A GUMIABRONCS-
ŐRLET FELHASZNÁLÁSÁVAL KÉSZÜLT TERMOPLASZTIKUS
ELASZTOMEREKRE

Konzulensek:

Görbe Ákos

doktorandusz

Dr. Bárány Tamás

Egyetemi docens

BUDAPEST, 2024

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton szeretnék köszönetet mondani a Sólyom és Fia Martfűi Gumiipari Kft. részére a dolgozat elkészítéséhez felhasznált gumikeverékek elkészítéséért.

TARTALOMJEGYZÉK

Köszönetnyilvánítás	ii
Jelölések jegyzéke.....	v
1. Bevezetés	2
2. Szakirodalmi áttekintés	3
2.1. Termoplasztikus vulkanizátumok	3
2.2. TDV-k előállítása, fázisinverzió.....	3
2.3. Dinamikus vulkanizáció	5
2.4. Feldolgozási paraméterek hatása a mikroszerkezetre.....	6
2.5. Mikroszerkezet hatása a mechanikai tulajdonságokra	6
2.5.1. <i>A gumi fázis vulkanizációs fokának hatása</i>	<i>7</i>
2.5.2. <i>Különböző vulkanizáló szerek hatása</i>	<i>7</i>
2.5.3. <i>Az átlagos szemcseátmérő és szemcsetávolság hatása</i>	<i>8</i>
2.5.4. <i>A gumi/műanyag arány hatása</i>	<i>8</i>
2.6. Devulkanizált gumiabroncsőrlet felhasználása	9
3. Felhasznált anyagok	10
3.1. Polipropilén	10
3.2. Devulkanizátum.....	10
3.3. Kén 10	
3.4. Cink-oxid (ZnO).....	10
3.5. Sztearinsav	11
3.6. Ciklohexil-benzotiazol-szulfanamid (CBS).....	11
3.7. Gumikeverék előállítása	11
4. Alkalmazott berendezések, gyártási technológiák és vizsgálati módszerek.....	12
4.1. Termoplasztikus dinamikus vulkanizátumok előállítása ikercsigás extruderen különböző csigakonfigurációkkal	12
4.2. A legyártott TDV-k granulálása	13
4.3. Próbatetek fröccsöntése	13
4.4. Szakítóvizsgálat.....	13
4.5. Mikroszkópos vizsgálat	14
4.6. Vulkanizációs görbék felvétele	14
4.7. Maradó deformáció mérése.....	15
4.8. Keménység mérése	15
5. Kísérleti rész.....	16

5.1. Vulkanizációs görbék felvétele	16
5.2. A csigakonfigurációk kidolgozása.....	17
5.3. A technológiai paraméterek hatása a mechanikai tulajdonságokra	18
5.4. A technológiai paraméterek hatása a TDV-k morfológiai szerkezetére.....	23
5.5. A technológiai paraméterek hatása a maradó alakváltozásra	25
5.6. A technológiai paraméterek hatása a Shore A keménységre.....	26
6. Összefoglalás	27
További megoldásra váró feladatok	27
7. Felhasznált források	29

JELÖLÉSEK JEGYZÉKE

Latin betűk

Jelölés	Megnevezés, megjegyzés, érték	Mértékegység
A_0	próbatest kezdeti keresztmetszete (initial cross-section of the specimens)	mm ²
CS	maradó deformáció (compression set)	%
F_B	Szakadásnál mért erő (force at break)	N
h_s	a minta összenyomott magassága (compressed height)	mm
h_1	terhelési és relaxációs idő utáni magasság (height after relaxation period)	mm
h_s	a minta összenyomott magassága (compressed height)	mm
h_0	kiinduló magasság (starting height)	mm
HDT	lehajlási hőmérséklet (heat deflection temperature)	°C
L_B	szakadásakor mért hossz (length at break)	mm
L_0	kezdeti befogási hossz (initial length)	mm
MFR	folyási mutatószám (melt flow rate)	g/10perc
HDT	lehajlási hőmérséklet (heat deflection temperature)	°C
T	hőmérséklet (temperature)	°C
t	idő (time)	s
t_{10}	beégési idő (burn-in time)	s
t_{90}	vulkanizációs idő (curing time)	s

Görög betűk

Jelölés	Megnevezés, megjegyzés, érték	Mértékegység
σ_B	szakító szilárdság (tensile strength)	
ε_B	Szakadási nyúlás (elongation at break)	

Rövidítések

Rövidítés	Megnevezés
BIIR	brómozott butilkaucsuk (brominated isobutylene-isoprene rubber)
CBS	ciklohexil-benzotiazol-szulfanamid(N-cyclohexyl-2-benzothiazolesulfenamide)
DV	Dinamikus vulkanizáció (dynamic devulcanisation)
dGTR	devulkanizált gumiabroncsőrlet (devulcanized ground tyre)
ENR	epoxidált természetes gumi (Epoxidized natural rubber)
EPDM	etilén-propilén-dién (ethylene propylene diene)

GTR	gumiabroncsőrlet (ground tyre rubber)
PP	polipropilén (polypropylene)
TDV	termoplasztikus dinamikus vulkanizátum (thermoplastic dynamic vulcanizate)
TPE	termoplasztikus elasztomer (thermoplastic elastomer)
ZnO	cink-oxid (zinc-oxide)

1. BEVEZETÉS

Napjainkban a gumik újrahasznosítása egy fontos kérdés, mivel az Európai Unióban évente több mint 3 millió tonna gumihulladék keletkezik, amelynek jelentős része autógumikból áll. A használt gumiabroncsok újrahasznosítása problémás, mivel térhálós szerkezetűek nem hozhatók ömledék állapotba. Újrahasznosításuk egyik módja a ledarálásuk és gumilapokká préselésük. Ennél egy előremutatóbb újrahasznosítási módjuk a ledarált termék devulkanizálása, amely során a gumiban található keresztkötéseket oldjuk fel, ideális esetben a láncmolekulák sérülése nélkül, így kaucsukhoz megközelítő anyagot kapunk. Ezt újravulkanizálva ismét felhasználhatjuk termékek gyártására.

Ezeket a devulkanizátumokat fel tudjuk használni TDV-k, azaz termoplasztikus dinamikus vulkanizátumok létrehozására. A TDV-k kétfázisú blendek, amelyekben a befoglaló, azaz mátrix fázis termoplasztikus polimer; a befoglalt fázis pedig térhálós elasztomer. Ezek az anyagok az elasztomer szemcséknek köszönhetően gumiszerűek, azaz 100%-os alakváltozás után is visszatérnek az eredeti alakjukba és emellett a termoplasztikus polimer fázisnak köszönhetően ömledék állapotba hozhatók, így hagyományos technológiákkal könnyen feldolgozhatók és könnyen újrahasznosíthatók. A TDV-k gyártásához dinamikus vulkanizációt alkalmazunk, amely során a mi esetünkben egy ikercsigás extruder segítségével keverés közben vulkanizáljuk újra az elasztomert. Ennek köszönhetően a szemcséi kisebbek lesznek és jobban eloszlának a blendben, homogénebb anyagot és jobb mechanikai tulajdonságokat eredményezve [1].

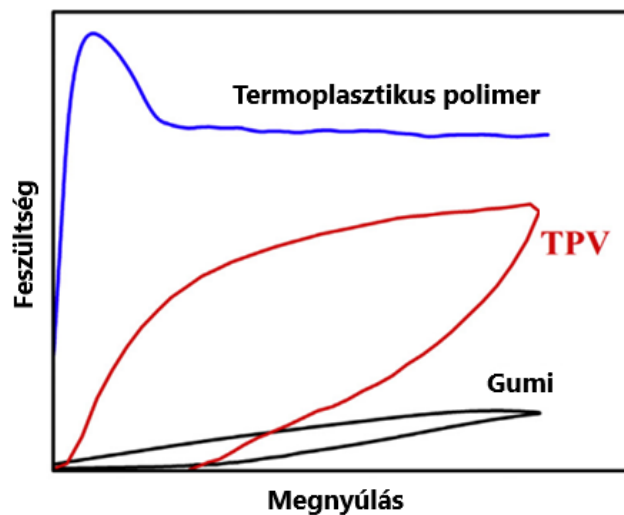
A dolgozatom során egy adott receptúrájú devulkanizátumból készítek polipropilén alapú TDV-t. A gyártást különböző hőmérsékletprofilokkal és csigakonfigurációkkal végzem el. A készített anyagoknak megvizsgálom és kiértékelem a mechanikai és morfológiai tulajdonságait, és feltárom a feldolgozási paraméterek ezen tulajdonságra gyakorolt hatásait [1,2,3].

2. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS

Ebben a fejezetben bemutatom a termoplasztikus elasztomerekről végzett irodalmi áttekintésemet, különös tekintettel a termoplasztikus dinamikus vulkanizátumokra.

2.1. Termoplasztikus vulkanizátumok

A TDV-k a termoplasztikus elasztomerek családjába tartozó kétfázisú blendek, amelyekben a befoglaló fázis termoplasztikus polimer, a befoglalt fázis finoman elosztatott térhálós elasztomer. A TDV-k az elasztomer szemcséknek köszönhetően gumyszerűek, azaz 100%-os alakváltozás után is visszatérnek az eredeti alakjukba. A termoplasztikus polimer fázisnak köszönhetően ömledék állapotba hozhatók, így hagyományos technológiákkal könnyen feldolgozhatóak, valamint egyszerűen újrahasznosíthatók. A dinamikus vulkanizáció során egy ikercsigás extruder segítségével keverés közben vulkanizáljuk az elasztomert. Ennek köszönhetően a szemcsék mérete csökkenthető és eloszlása javítható, ez pedig erősíti az anyag gumyszerű viselkedését [2,3,5].

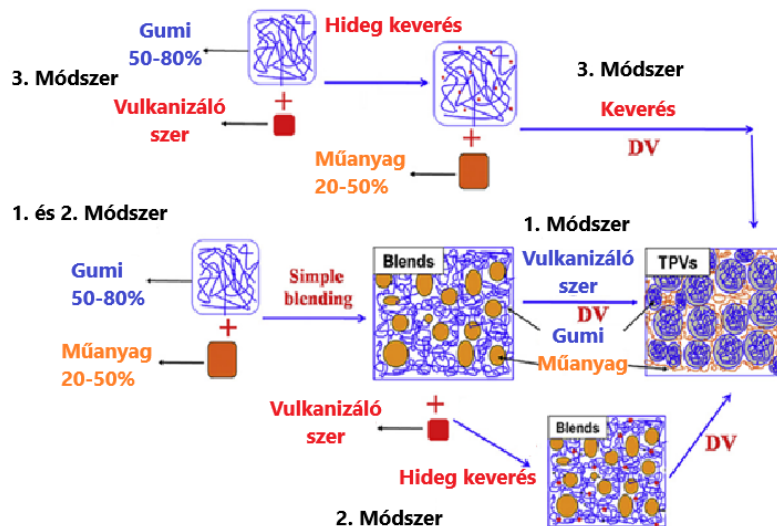


1.ábra: TDV-k nyúlás görbéje összehasonlítva a hőre lágyuló műanyagok és a gumik görbéivel [2]

2.2. TDV-k előállítása, fázisinverzió

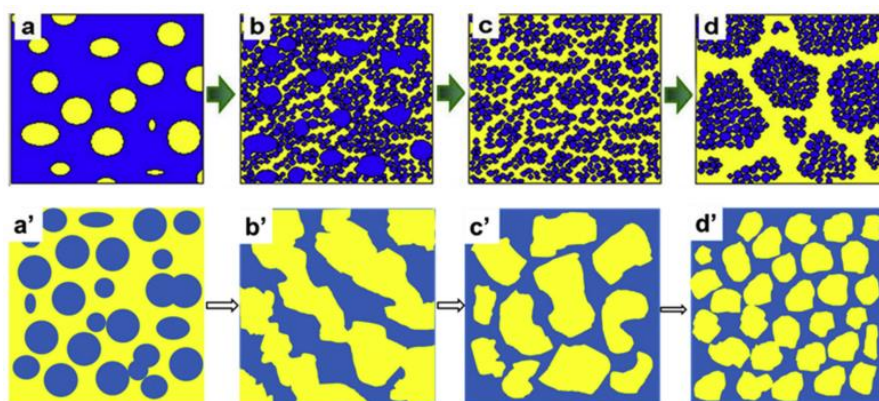
A TDV-k előállítása egy belső keverőben szakaszosan, vagy esetünkben egy ikercsigás extruderben folyamatosan történik. A keverés közben a termoplasztikus elasztomer ömledék állapotba kerül és az elasztomer vulkanizálás közben oszlik fel. A gyártást három különböző módszerrel lehet elvégezni. Az első módszer során

összekeverjük a termoplasztikus polimert az elastomerrel, majd megemelt hőmérsékleten a dinamikus vulkanizációval párhuzamosan adjuk hozzá a vulkanizáló szert. A második módszer során a vulkanizáló szert hidegen elkeverjük el a termoplasztikus polimer és az elastomer keverékben, majd ez után hajtjuk végre a kompaundolást és a vulkanizációt. A harmadik módszernél először a gumit keverjük össze a vulkanizálószerrel, majd hozzáadjuk a termoplasztikus polimert és ezután hajtjuk végre a megömlesztést és a vulkanizációt [2,3,4].



2. ábra: A TDV előállítási módszerei [2]

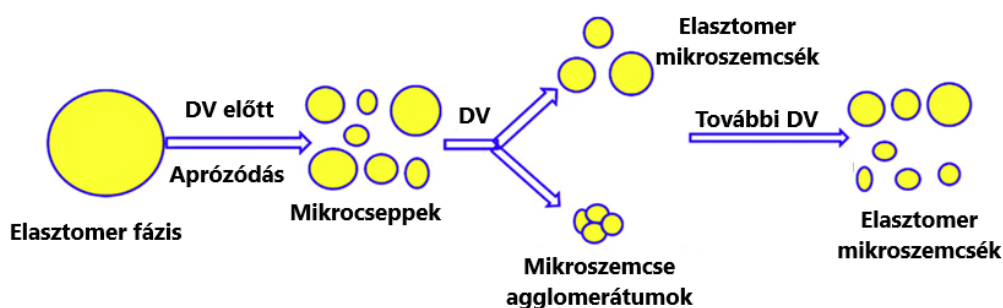
A blendekben 50-80 tömeg% elastomer és 20-50 tömeg% termoplasztikus polimer található. A nagyobb gumi részarány miatt hidegen a termoplasztikus elastomer van eloszlatva a folyamatos gumi fázisban. Ezt követően a hőre lágyuló polimer megolvadása és az elastomer vulkanizációja miatt a fázisok szerepet cserélnek és bekövetkezik a fázisinverzió. A fázisinverzió korai szakasza során a termoplasztikus elastomer viszkozitása csökken, ahogy a hőmérséklete növekszik és eközben az elastomer térhálósodik, így a viszkozitása nő. Ebben a szakaszban mind a két fázis folytonosnak tekinthető. Ahogy az elastomer térhálókötései sűrűsödnek, a gumi elkezd szemcséket alkotni a blendben, így a folyamat végeztével a fázisok teljesen megcserélődnek. Ezt követően a gumi szemcsék agglomerátumokat formálnak, ahol az alacsonyabb vulkanizációs fokú gumiszemcsék újra egyesülhetnek egy nagyobb szemcsét alkotva [2,11].



3. ábra (a-d): EPDM/PP tartalmú TDV fázisinverziója (sárga szín jelöli a PP-t, kék szín jelöli az EDPM-et). (a'-d'): BIIR/PA 12 tartalmú TPV fázisinverziója (kék szín jelöli a PA 12-t, sárga szín jelöli a BIIR-t) [2].

2.3. Dinamikus vulkanizáció

A dinamikus devulkanizáció kifejlesztése Glessner, Fischer és Coran nevéhez fűződik. A folyamat során intenzív keverésnek tesszük ki a termoplasztikus polimerből és elasztomerből álló blendet a hőre lágyuló polimer megömlesztéséhez szükségesnél magasabb hőmérsékleten. A dinamikus vulkanizáció során a kezdeti folyamatos gumi fázis felbomlik finoman elosztatott gumi szemcsékre (szemcsék mérete: 1-2 μm). A folyamat során a vulkanizáló szer és egyéb adalék anyagok nem léphetnek reakcióba a termoplasztikus polimerrel. A peroxidon kívül a polipropilén nem reagál semmilyen más vulkanizáló szerrel és az olvadási hőmérséklete, illetve a mechanikai tulajdonságai is ideálissá teszik TDV-k léterhozásához [2,3,12].



4. ábra: EDPM/PP blend dinamikus vulkanizáció közben [2]

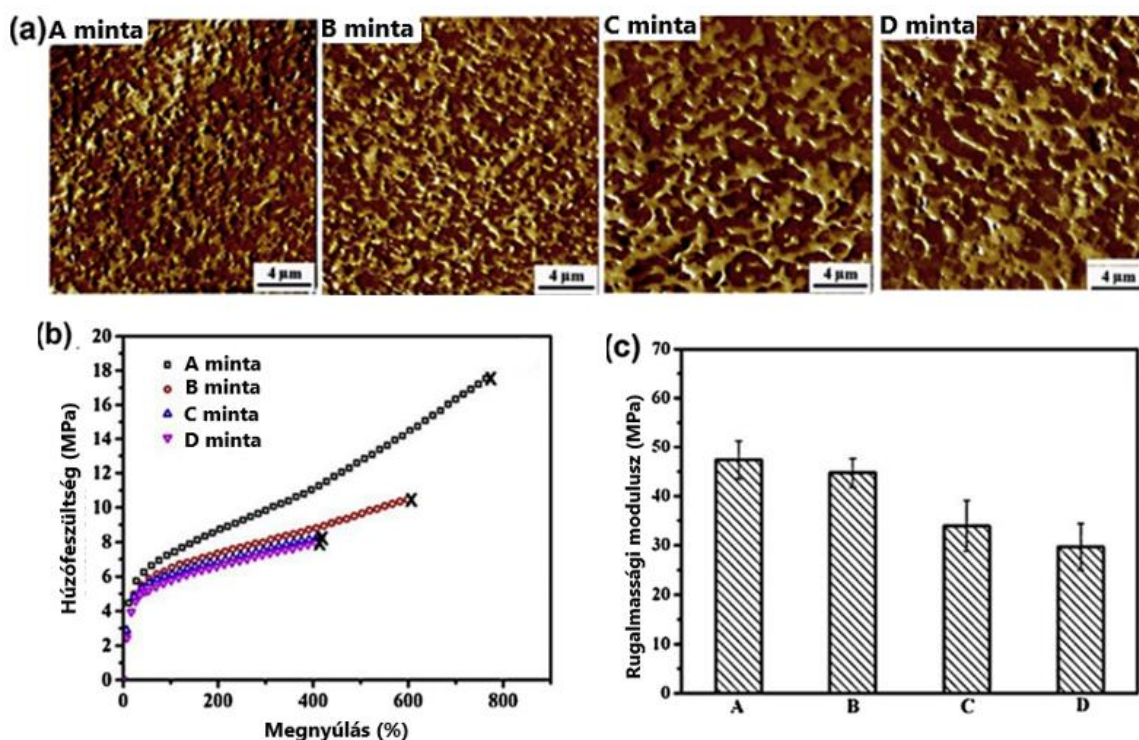
2.4. Feldolgozási paraméterek hatása a mikroszerkezetre

A gyártott TDV mikroszerkezete erősen függ a gyártási paraméterektől. Az extruder csigakonfigurációjának és fordulatszámának optimalizálásával csökkenthető a gumiszemcsék mérete. Magasabb hőmérséklet mellett a gumi vulkanizációja gyorsul, így hamarabb éri el azt a vulkanizációs fokot, ahol már a keverés hatására nem tudjuk finomítani a gumiszemcsék méretét. A csiga fordulatszámát, a nyíró igénybevételt kifejtő keverőelemeket és a tartózkodási időt összhangba hozhatjuk a gumi vulkanizációs sebességével, így finomabb szemcseszerkezetet érhetünk el. A keverés során a gumi vulkanizációs foka nagy hatással van a szemcsék méretére. Ha a keverés során a vulkanizációs fok túl alacsony, a keletkező gumiszemcsék érintkezéskor újra összeolvadnak, így növelve a szemcseméretet. Ellenben, a túl magas vulkanizációs fok gátolhatja a keverő elemek szemcseaprózó hatását, így szintén növelve a végső szemcseméretet. A csiga fordulatszámának növelésével nő a nyírás sebessége és ez finomítja a szemcseméretet, azonban a fordulatszám növelésével a keverés közben felszabaduló hő mennyisége is növekszik, lokális túlhevülést okozva. Ez a hőmérsékletnövekedés gyorsítja a vulkanizációt, így csökkentve a gumi ideális állapotában történő keverés idejét [2].

2.5. Mikroszerkezet hatása a mechanikai tulajdonságokra

A mechanikai tulajdonságok függenek a gumifázis vulkanizációs fokától, a gumi/műanyag részaránytól, a gumiszemcsék méretétől és eloszlásától, a gumi és műanyag kompatibilitásától, a hozzáadott adalékanyagoktól, valamint a gumi devulkanizációjának körülményeitől.

A TDV-k mechanikai tulajdonságai általában szakítógörbékkel írhatók le. A TDV-k szakítógörbéje a termoplasztikus fázis és a gumifázis szakítógörbéinek kombinálásával írható le. Kis mértékű megnyúlásnál a termoplasztikus fázis viselkedésére hasonlít, a nagyobb mértékű megnyúlásnál pedig a gumiéra. Kis mértékű megnyúlásnál a húzófeszültség nagy mértékben nő a nyúlással, így a rugalmassági modulusuk a termoplasztikus fázisra hasonlít. Nagyobb mértékű megnyúlásnál a további nyújtás kisebb mértékű növekedést eredményez a húzófeszültségben, így itt a rugalmassági modulus értéke közelebb van a gumikéhoz. A gumi/műanyag részarány növelésével az anyag mechanikai viselkedése közelebb kerül a gumikéhoz. Azonban a TDV-k maradó alakváltozása és az ismétlődő terhelés hatására bekövetkező hiszterézise magasabb a gumikénál [2,9,13].



5. ábra: (a) Mikroszkóppal készített kép különböző szemcseméretű EDPM/PP TVP-k ről; (b) Szakítógörbéi és (c) rugalmassági modulusza a különböző mintáknak [2].

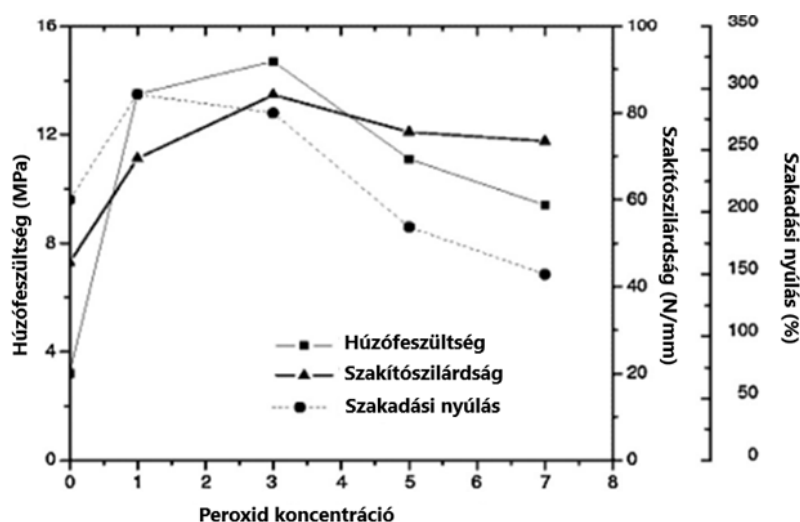
2.5.1. A gumi fázis vulkanizációs fokának hatása

Általában a szakítószilárdság és a szakadási nyúlás nő a gumi vulkanizációs fokával, mérsékelt mennyiségű vulkanizációs szer jelenlétében, azonban túlzottan nagy mennyiségű vulkanizációs szer alkalmazása esetén a további növekedés a gumi vulkanizációs fokában csökkenteni fogja a szakítószilárdságot és a szakadási nyúlást. Ez azzal magyarázható, hogy alacsonyabb mennyiségű vulkanizáló szer mellett a gumi vulkanizációja homogén lett, azonban a növelt vulkanizálószer mennyiség jelenléte különböző mértékben vulkanizálódott szemcsék megjelenését eredményezte, amelyek feszültséggyűjtő pontokként viselkedtek, rontva az anyag mechanikai tulajdonságait [2,9].

2.5.2. Különböző vulkanizáló szerek hatása

Különböző vulkanizáló szerek eltérő keresztkötés struktúrát alkotnak, amelyek befolyásolhatják az anyag mechanikai tulajdonságait. Nakason és társai a különböző vulkanizáló szerek hatását vizsgálták ENR/PP alapú TDV-k re. Arra a következtetésre jutottak, hogy a kén és peroxid keverékével vulkanizált TVP-k szakítószilárdsága és szakadási nyúlása volt a legkedvezőbb. Ez annak köszönhető, hogy a keresztkötésekben megjelentek C-C, C-S és S-S kötések is. A kénnel vulkanizált TDV-k közepes eredményt értek el, ez azzal magyarázható, hogy a

vulkanizáció során kevésbé stabil és gyengébb S-S, és C-S kötések jöttek létre. A peroxidos vulkanizáció érte el a legkedvezőtlenebb értékeket, az stabilabb C-C kötések létrejöttének ellenére, ez a PP degradációjának köszönhető a dinamikus vulkanizáció során, alacsonyabb szakítószilárdságot és szakadási nyúlást eredményezve. Az anyag rugalmasságát a vulkanizáló szer mennyiségének növelése javítja egy bizonyos pontig, azonban ez ezen túl nem javítható a gumi láncmolekuláin kialakítható lehetséges keresztkötések telítettsége miatt [2,15,16,18].



6. ábra: Húzófeszültség, szakadási nyúlás és szakítószilárdság peroxid koncentráció függvényeként EOC/PP TVP-ben [2].

2.5.3. Az átlagos szemcseátmérő és szemcsetávolság hatása

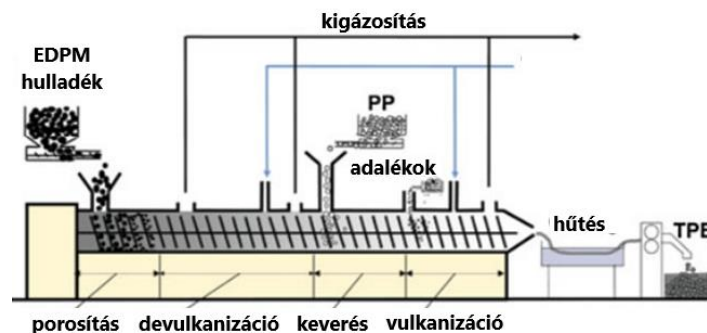
Több korábbi kutatás is kimutatta, hogy a TDV-k szakítószilárdsága nő és a rugalmassága javul az átlagos szemcseátmérő és szemcsetávolság csökkenésével. L'Abée kutatása során 1-70 μm átmérőjű szemcséket vizsgált, és arra a következtetésre jutott, hogy a szemcseátmérő csökkenésével a TDV szakító szilárdsága és szakadási nyúlása nő, azonban a rugalmassági modulusza csökken. A dinamikus vulkanizáció idejének meghosszabbításával csökkenthető az átlagos szemcse méret [2].

2.5.4. A gumi/műanyag arány hatása

Több korábbi kutatás is kimutatta, hogy a termoplasztikus polimer részarányának növelésével a TDV-nek nő a szakítószilárdsága, azonban csökken a szakadási nyúlása a műanyag és gumi fázis különböző mechanikai tulajdonságainak köszönhetően. A gumi részarányának növelésével rugalmasabb, gumi-szerűbb anyagot kapunk, nő a szakadási nyúlás [2].

2.6. Devulkanizált gumiabroncsőrlet felhasználása

A devulkanizáció során emelt hőmérséklet és nyíróigénybevétel hatására a vulkanizáló szer által alkotott keresztkötések felbomlanak ideális esetben a láncmolekulák sérülése nélkül. Ennek köszönhetően a kaucsukhoz hasonlóan feldolgozható anyagot kapunk, amit ismét vulkanizálhatunk, így felhasználhatjuk új termékek gyártására. A devulkanizáció a kén keresztkötéseket célozza a vulkanizált gumiban, tehát a C-S és S-S kötések bomlanak fel. A termomechanikus devulkanizáció során a gumi nyírófeszültségnek van kitéve, erre megfelelő eszközöknek köszönhetően pl.: hengersizéken vagy ikercsigás extruder. A folyamat elvégezhető emelt, vagy környezeti hőmérsékleten. Ez eredményezheti az átlagos molekulatömeg csökkenését, mivel a környezeti hőmérsékleten végzett folyamat során is jelentős a hőfejlődés. A végtermék tulajdonságai erősen függenek a feldolgozás során használt eszközöktől, és a feldolgozás paramétereitől. Korábban a szakaszosan üzemeltetett hengersizéket használták erre a feladatra. Manapság azonban az ikercsigás extruderek használata az elterjedtebb [3].



7. ábra: Devulkanizáció és dinamikus vulkanizáció újrahasznosított EDPM felhasználásával készített TPE-k gyártása során [3].

3. FELHASZNÁLT ANYAGOK

Ebben a fejezetben bemutatom a TDV minták gyártásához és vizsgálatához felhasznált alapanyagokat, alkalmazott berendezéseket, vizsgálatokat.

3.1. Polipropilén

A MOL Petrolkémia (Tiszaújváros, Magyarország) TIPPLEN R 660 PP-jét használtam. Az anyag főbb tulajdonságai a következő táblázatban (1. táblázat) találhatóak.

MFR (230°C/2,16kg)	2 g/10perc
Hajlító rugalmassági modulusz	1000 MPa
Húzó rugalmassági modulusz	950 MPa
Húzószilárdság	28 MPa
Nyúlás a folyáshatárnál	12 %
Izod ütőszilárdság (bemetszett, 23 °C)	25 kJ/m ²
HDT (0,45 MPa)	86 °C
Rockwell keménység	75 R skála

1. táblázat: A polipropilén főbb tulajdonságai

3.2. Devulkanizátum

A kísérleteimhez a Tyromer Inc. (Tyromer Europe B.V., Hollandia, Arnhem) által gyártott újrahasznosított tehergépjármű gumiabroncsából származó, szuperkritikus szén-dioxiddal segített, termomechanikus úton előállított devulkanizátumot alkalmaztam.

3.3. Kén

Emery Oleochemicals GmbH (Düsseldorf, Németország) által gyártott kénport használtam. A kén szerepe a keresztkötések kialakítása a vulkanizáció során.

3.4. Cink-oxid (ZnO)

Euronopa GmbH (Hamburg, Németország). A cink-oxid katalizátorként, valamint UVstabilizátorként funkcionál.

3.5. Sztearinsav

Henan Shunbang Chemical Industry CO. Ltd, (Hushu Town, Kína). A sztearinsav a jobb feldolgozhatóságot, az időjárásállóságot, és az öregedés elleni védelmet biztosítja.

3.6. Ciklohexil-benzotiazol-szulfanamid (CBS)

Rhein Chemie (Mannheim, Németország) által gyártott CBS-t alkalmaztam. A CBS gyorsítóként funkcionál.

3.7. Gumikeverék előállítása

A gumikeveréket a Sólyom és Fia Kft. állította elő. Az alapanyagok keverését hengerekkel végezték, majd a feldolgozhatóság érdekében szalagokat készítettek belőle segítve az anyag adagolását a dinamikus vulkanizáció során. A keveréket az alábbi táblázatban található recept alapján állították elő.

Összetevő	Mennyiség (phr)
dGTR	100
Cink-oxid	5
Sztearinsav	2
Kén	1,5
CBS	1,5

2. táblázat: A gumikeverék receptje.

4. ALKALMAZOTT BERENDEZÉSEK, GYÁRTÁSI TECHNOLOGIÁK ÉS VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

A dolgozatomban keretein belül termoplasztikus dinamikus vulkanizátumokat fejleszték és vizsgálok. A folyamat során a dGTR-alapú nyerskeveréket csíkozás után adagolom az ikercsigás extruderbe a termoplasztikus fázissal együtt, ahol a megömlesztéssel egy időben történik meg a gumifázis eloszlása és térhálósodása. Az így elkészült kompaundból fröccsöntéssel állítok elő próbatesteket a vizsgálatok elvégzéséhez.

4.1. Termoplasztikus dinamikus vulkanizátumok előállítása ikercsigás extruderen különböző csigakonfigurációkkal

A termoplasztikus dinamikus vulkanizátumokat Labtech Engineering CO., Ltd (Samutprakarn, Thaiföld) által gyártott egyirányban forgó ikercsigás extruderrel állítottam elő 4 különböző csigakonfigurációval. A keverék mind a 4 konfiguráció esetében 60 tömeg% dGTR keveréket és 40 tömeg% TIPPLEN R 660 PP-t tartalmazott. A gyártást minden csigakonfigurációval 3 különböző fordulatszámon végeztem el: 120 rpm, 180 rpm, 240 rpm. Az extruder hőmérsékletprofilja az összes konfiguráció esetén azonos volt, a hőmérsékletprofil a következő táblázatban (3. táblázat) látható.

szerszám	10.zóna	9.zóna	8.zóna	7.zóna	6.zóna	5.zóna	4.zóna	3.zóna	2.zóna	1.zóna	
180 C°	180 C°	180 C°	180 C°	175 C°	175 C°	175 C°	170 C°	170 C°	170 °C	170 C°	Adagoló

3. táblázat: Az extruder hőmérsékletprofilja.

Az extruder zónái egyenlő hosszúságúak. Mind a négy konfiguráció esetében 4 db gyúró elem tette ki egy szállítóelem hosszát, illetve 4 szállítóelem teszi ki egy zóna hosszát. Mind a három konfiguráció esetében a 10. zóna utolsó szállítóeleme egy, a többi használt szállítóelemhez (menetemelkedése 26/26) képest kisebb menetemelkedésű (menetemelkedése 26/13) szállítóelem.

Az 1. csigakonfiguráció esetén a 3. zóna 30°-os gyúróelemekből áll, az 5. zóna 60°-os gyúró elemekből áll, majd ez után a 6. zóna elején egy visszafordító elem található, melynek hossza a fele egy általános szállítóelemnek, így ez a visszafordítóelem 1/8 zóna hosszúságú. A 9. zóna első felében 60°-os gyúróelemek találhatók. Az összes többi elem szállítóelem.

10.zóna	9. zóna	8. zóna	7. zóna	6. zóna	5. zóna	4. zóna	3. zóna	2. zóna	1. zóna
---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------



8. ábra: Az 1. összeállított csigakonfiguráció

A 2. csigakonfiguráció abban különbözik az elsőtől, hogy a 3. zónában található 30°-os gyúróelemeket duplázzuk, azaz egymás után kettő gyúróelemet alkalmazunk azonos orientációban, majd a következő kettő elemet forgatjuk el ehhez képest 30°-kal.

10.zóna	9. zóna	8. zóna	7. zóna	6. zóna	5. zóna	4. zóna	3. zóna	2. zóna	1. zóna
---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------



9. ábra: A 2. összeállított csigakonfiguráció

A 3. csigakonfiguráció esetén a 3. zónában 30°-os gyúróelemek találhatók, a 4. zónában pedig 60°-os gyúróelemek. A 6. zóna elején elhelyeztem egy fél szállítóelem hosszúságú visszafordító elemet és a 9. zóna első felében 60°-os gyúróelemeket.

10.zóna	9. zóna	8. zóna	7. zóna	6. zóna	5. zóna	4. zóna	3. zóna	2. zóna	1. zóna
---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------



10. ábra: A 3. összeállított csigakonfiguráció

A 4. csigakonfiguráció abban különbözik a 2.-től, hogy a 6. zóna elejéről eltávolítottam a visszafordító elemet.

10.zóna	9. zóna	8. zóna	7. zóna	6. zóna	5. zóna	4. zóna	3. zóna	2. zóna	1. zóna
---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------



11. ábra: Az 1. összeállított csigakonfiguráció

4.2. A legyártott TDV-k granulálása

Az ikercsigás extruderen legyártott TDV anyagokat Labtech Engineering (Samutprakarn, Thaiföld) által gyártott LZ-120/VS típusú granuláló gépen granuláltam fröccsönthető méretűre.

4.3. Próbatetek fröccsöntése

A mechanikai vizsgálatokhoz szükséges próbatetek előállításához egy Arburg Allrounder Advance 270S 400-170 típusú (Arburg GmbH, Lossburg, Németország) fröccsöntőgépet használtam, kettőslapát (piskóta) és 2 mm vastag lapka próbatesteket 190 °C-on.

4.4. Szakítóvizsgálat

A próbatetek szakítását Zwick (Ulm, Németország) által gyártott Z020 (maximális terhelhetőség: 20 kN) típusú gépen végeztem el 100 mm/perc-es sebességgel. A

vizsgálatok eredményeképp a szakítószilárdságot (1) és a szakadási nyúlást (2) határoztam meg az alábbi egyenletek felhasználásával.

$$\sigma_B = \frac{F_B}{A_0} \quad (1)$$

$$\varepsilon_B = \frac{L_B - L_0}{L_0} \times 100 \quad (2)$$

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).

4.5. Mikroszkópos vizsgálat

A mintákat optikai mikroszkóppal vizsgáltam. Ehhez a mintákból 20x20 mm oldalhosszúságú, 4 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 egy LaboPol-5 típusú (gyártó: Struers A/S, Dánia) polírozógéppel megcsiszoltam annyira, hogy a mintát ne borítsa gyanta, majd felpolíroztam, hogy a minták felszíne vizsgálható állapotú legyen. A megfelelő csiszolási és polírozási program meghatározásához a gyártó honlapján található ajánlások közül válogattam. A vizsgálat célja az volt, hogy a különböző féle mintákról olyan felvételeket készítsék, 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. A szemcseméret-eloszlás meghatározásához az ImageJ képfeldolgozó szoftvert alkalmaztam, amivel egy mintában látható 100 jellemző gumiszemcse méretét mértem le és ábrázoltam hisztogramban.

4.6. Vulkanizációs görbék felvétele

A nyerskeverékek vulkanizálási kinetikájának elemzéséhez egy D-RPA 3000 típusú (MonTech, Buchen, Németország) vulkamétert alkalmaztam. Ehhez anizoterm vizsgálatot használtam 170-180 °C-on 1°-os oszcilláció mellett, mivel ez a mérés jobban modellezte az anyag tartózkodását az extruderben, mivel a dinamikus vulkanizáció során a tartózkodási idő 120, 80, illetve 55 másodperc volt. Ebből a mérésből meghatározható ugyanúgy a beégési idő (t_{10}) és a vulkanizációs idő (t_{90}), amik a 10, illetve 90 százalékos térhálósűrűség kialakulásához szükséges időt jelzik.

4.7. Maradó deformáció mérése

A tartós összenyomást követő maradó deformáció (compression set) értékét az alábbi összefüggés (3) segítségével határoztam. A mérést 70 °C-on végeztem el 24 órán keresztül, 75 %-os összenyomást alkalmazva.

$$CS = \frac{h_0 - h_1}{h_0 - h_s} \times 100 \quad (3)$$

ahol, ahol CS a maradó deformáció (compression set), h_0 a minta kiinduló magassága, h_1 a minta terhelési és relaxációs idő utáni magassága, h_s a minta összenyomott magassága.

4.8. Keménység mérése

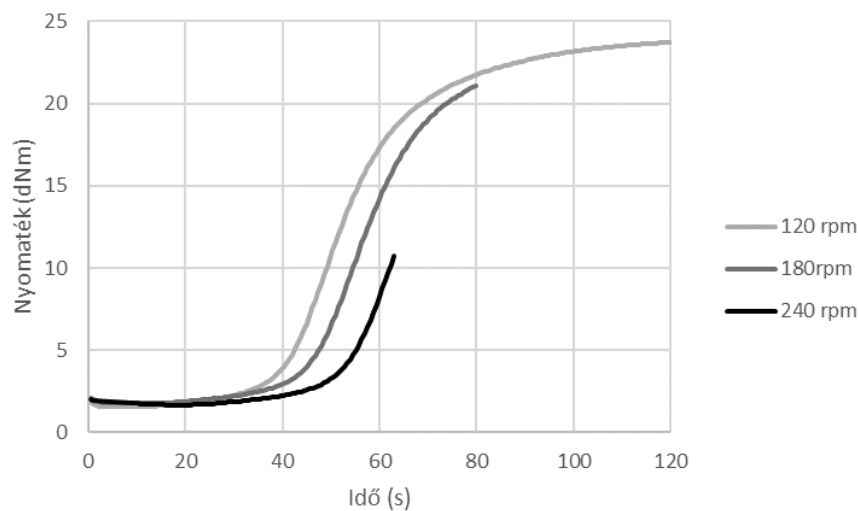
Az előállított minták ShoreA keménységét egy H04.3150 típusú (gyártó: Zwick GmbH & Co. KG, Ulm, Németország) keménységmérő berendezéssel határoztam meg.

5. KÍSÉRLETI RÉSZ

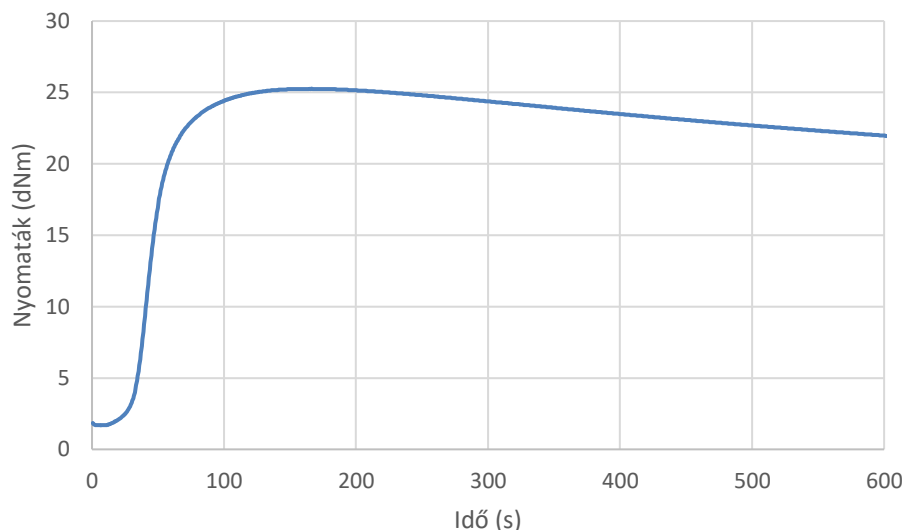
Ebben a fejezetben bemutatom a kutatásom során elért eredményeimet.

5.1. Vulkanizációs görbék felvétele

A vulkanizációs görbe meghatározásával az anyag extruderben történő tartózkodási idejének tudatában következtetni tudunk arra, hogy a gumi az extruder keverő szakaszaiban milyen mértékben vulkanizálódott. Ennek az optimalizálásával finomítható a gumiszemcsék mérete és javítható az eloszlása. A vulkanizációs idő meghatározására elvégeztem egy izoterm mérést egy 180 °C hőmérsékleten 10 percen keresztül (12. ábra), illetve három anizoterm mérést 170-180 °C-on 120, 80 és 55 s alatt (13. ábra) jellemezve az extruder hőmérséklet profilját és az anyag tartózkodási idejét 12, 180, illetve 240 rpm- es fordulatszámok mellett, így modellezve a gumi vulkanizációját az extruderben. Az izoterm mérés alapján a gumi 10%-os vulkanizációs ideje $t_{10}=32$ másodperc, a 90% vulkanizációs ideje pedig $t_{90}=74$ s. Az anizoterm vulkanizációs görbéken megfigyelhető, hogy az extrúzió sebességének növelésével egyre kevésbé megy végbe a vulkanizációs folyamat, viszont az indukciós szakasz egyre inkább eltolódik.



12. ábra: A gumikeverék anizoterm vulkanizációs görbéi.



13. ábra: A gumikeverék izoterm vulkanizációs görbéi.

5.2. A csigakonfigurációk kidolgozása

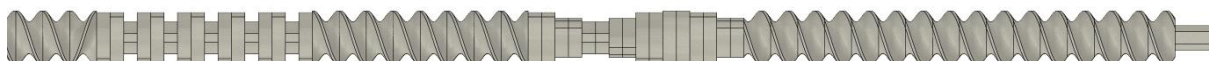
A csigakonfigurációk kidolgozása során az elsődleges cél a gumi finom szemcsékre történő felbontása és a szemcsék homogén elkeverése az anyagban. Ennek elérése érdekében törekedtem a keverőelemeket olyan pozícióban elhelyezni, ahol a gumit apró szemcsékre tudják bontani, illetve ezek a szemcsék nem tapadnak össze és egyesülnek újra az aprózódás után. A keverés ideális pontja ott található, ahol a gumi vulkanizációs foka 10% alatti. A nagy fordulatszám következtében fellépő nyírás hatására azonban a t_{10} feletti tartományban, ahol alacsony még a térhálókötéssűrűség, bekövetkezik a szemcsék további darabolódása, azonban a gyengén térhálós szerkezet a szemcsék egyesülését már gátolja. Az ennél magasabb vulkanizációs fokú gumi szemcséket már nem tudjuk tovább aprózni, itt a keverésnek már csak disztributív hatása van. Azt, hogy a gumi a 10%-os vulkanizációs fokot az extrúzió mely szakaszában éri el, befolyásolja a csiga fordulatszáma, mivel magasabb fordulatszámon az ömledék extruderben tartózkodási ideje lecsökken, így hamarabb éri el és lépi át a keverőelemeket. A fordulatszámnak azonban van egy ezzel ellentétes hatása, mivel a fordulatszám növelésével nő a nyírás sebessége, ez nagyobb hőfejlődéssel jár, (az ömledék hőmérséklete a 185 °C-ot is elérheti) így a gyúró zónákban megemelkedik az anyag hőmérséklete, ennek következtében a gumi vulkanizációs sebessége növekszik. A gumi vulkanizációs görbéjének, az extruderben való tartózkodási idejének és az extruder hőmérsékletprofiljának tudatában meg tudjuk becsülni, hogy hol ideális a keverőelemek pozíciója. Visszafordító elemeket is alkalmaztam a gyúróelemek után beépítve lassítva az ömledék átjutását a gyúróelemen. Ezen túl korábbi kísérletek azt mutatják, hogy a gyúróelemek duplázása (ezzel növelve a gyúróelem nyírási teljesítményét) jobb mechanikai tulajdonságokat eredményez, így ezeket is alkalmaztam a csigakonfigurációk összeállításakor. Törekedtem a különböző mértékű nyírást kifejtő csigakonfigurációk összeállítására.

Az 1. csigakonfiguráció fejti ki a legkisebb mértékű nyírást. A 30°-os keverőelemek jobb anyagáramlást biztosítanak, a 60°-os keverőelemek nagyobb mértékű nyírást biztosítanak. A 60°-os keverőelemek után beépítettem egy visszafordító elemet a nyírás növelése érdekében.



14. ábra: Az 1. csigakonfiguráció első 5 zónája.

A 2. csigakonfiguráció esetén a 30°-os keverőelemeket megdupláztam. Ez a kifejtett nyírás mértékét növeli.



15. ábra: A 2. csigakonfiguráció első 5 zónája.

A 3. csigakonfigurációban a keverőzónákat egyesítettem a gumi alacsony vulkanizációs fokon történő keverési idejének maximalizálása érdekében. Ezen túl egy visszafordító elemet is elhelyeztem a keverőzóna mögé, az anyagáramlást gátolva, így tovább növelve az anyag tartózkodási idejét a gyűrőblokkban. Ez a csigakonfiguráció fejti ki a legintenzívebb nyírást az anyagra.



14. ábra: A 3. csigakonfiguráció első 5 zónája.

A 4. csigakonfiguráció esetén eltávolítottam a visszafordító elemet az anyagáramlás javítása érdekében.

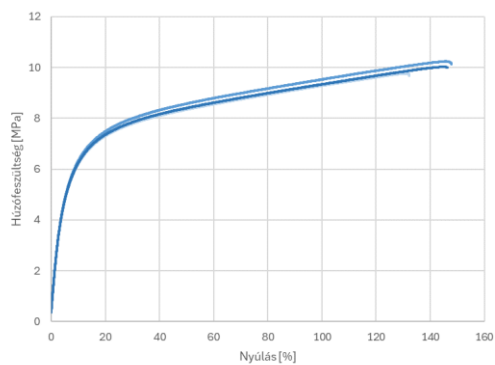


17. ábra: A 4. csigakonfiguráció első 5 zónája.

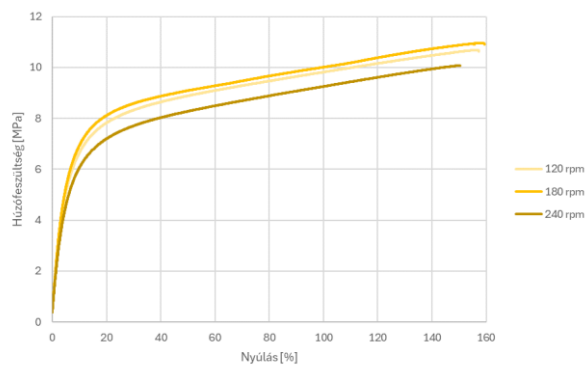
Az összes konfigurációban elhelyeztem egy fél zóna hosszúságú keverő részt a 9. zóna első felében. Ez a dinamikus vulkanizációban nem vesz részt, csak a gumiszemcsék homogén eloszlását segíti.

5.3. A technológiai paraméterek hatása a mechanikai tulajdonságokra

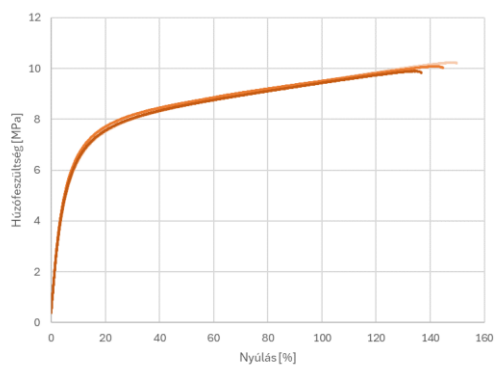
Az alábbi ábrákon (15. ábra) láthatók a csigakonfigurációk szakítódigramjai különböző fordulatszámok mellett.



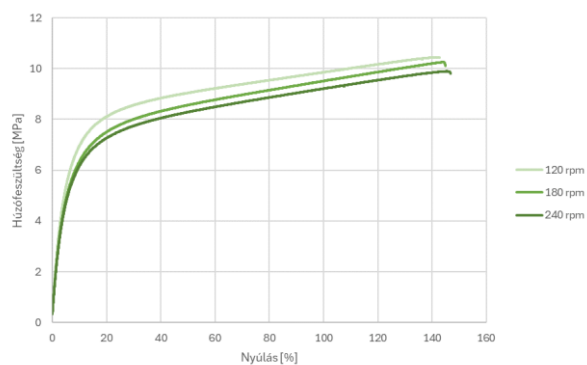
Konf1



Konf2



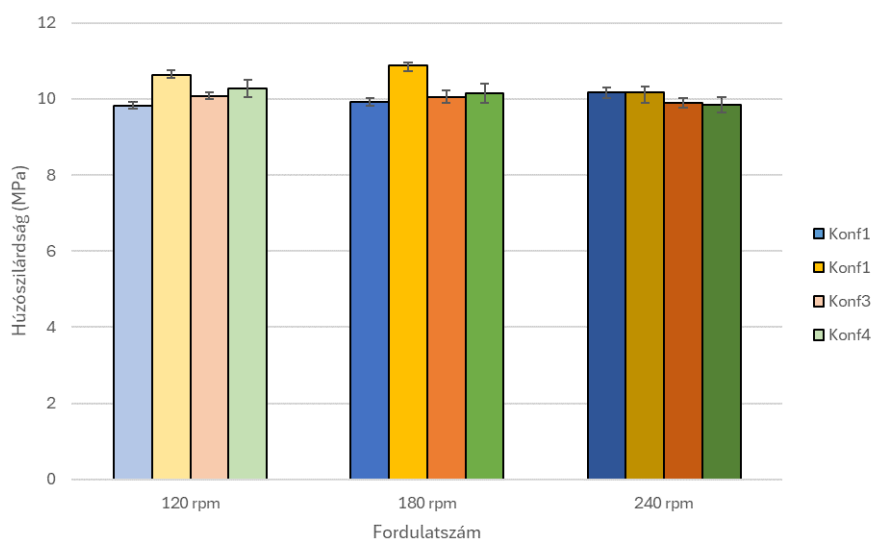
Konf3

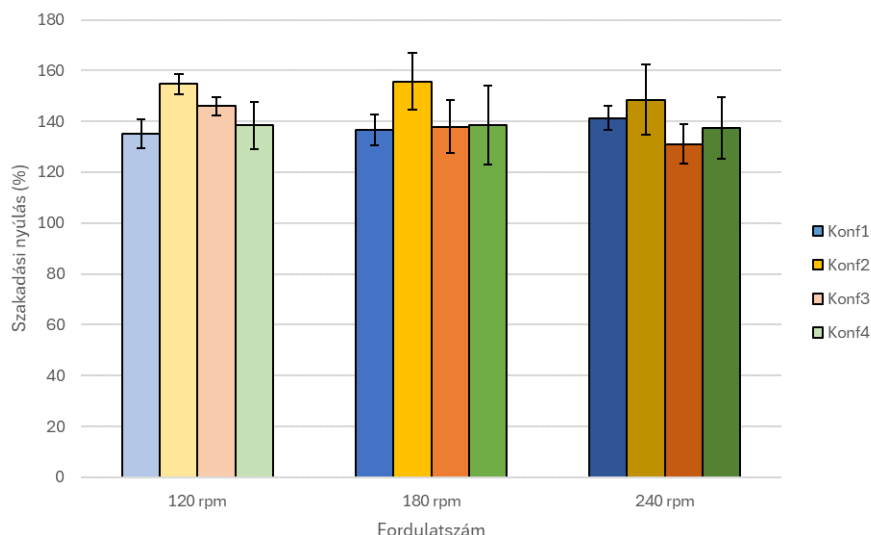


Konf4

16. ábra: A legyártott anyagok tipikus szakítógörbéi.

A különböző csigakonfigurációk hatása az alábbi diagramokon figyelhető meg.





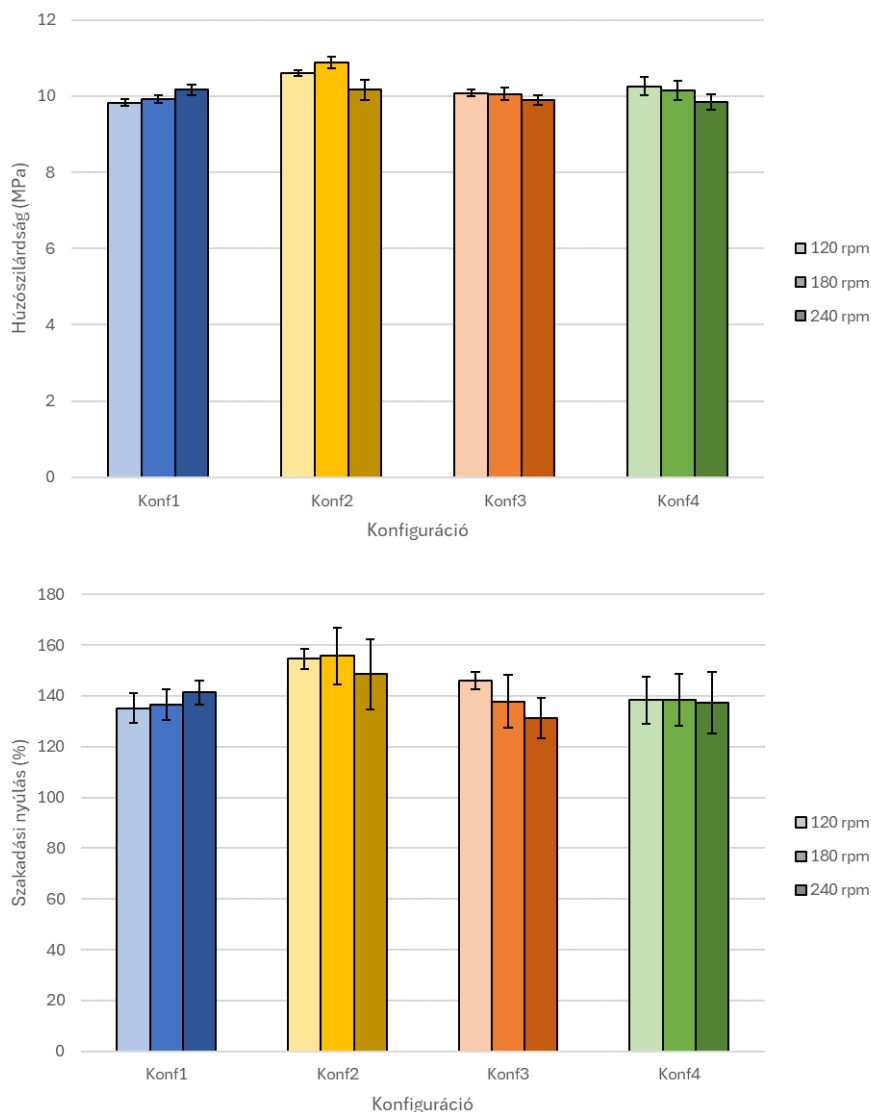
15. ábra: A legyártott anyagok húzószilárdsága és szakadási nyúlása, fordulatszámok szerint csoportosítva.

A szakadási nyúlást vizsgálva a csigakonfigurációk sorrendje rendre 2.,3.,4.,1.

A 2. csigakonfiguráció kiugró értékeket ért el szakadási nyúlásban, ez azért lehet mert a konfiguráció elején található 30°-os keverőelemeket megdupláztam, így jelentősen nőtt a nyírás jobb szemcseeloszlást eredményezve az 1. konfigurációhoz képest. A 30°-os gyűrőelemeknek a másik előnye, hogy viszonylag gyors átfolyást engednek az ömledéknek, így nem hevül túl ez a szakasz.

A 3. csigakonfigurációban az egymás mellett található gyűrőzónák és a visszafordító elem növelik a nyírást, azonban ez jelentős hőfejlődéssel is jár. Ennek a hatására gyorsul a vulkanizáció. Ez a konfiguráció az átfolyást is lassítja, nagyban megnövelve a tartózkodási időt. Ezeknek a hatásoknak köszönhetően a vulkanizáció a csiga elején végbemegy, növelve a szemcseméretet. A 4. konfiguráció nem tér el jelentősen a 3.-tól, így a visszafordító elem kiszerelhető, ezzel a kihozatal növelhető.

A különböző fordulatszámok hatása az alábbi diagramokon figyelhető meg.



16. ábra: A legyártott anyagok húzószilárdsága és szakadási nyúlása, konfigurációk szerint csoportosítva.

Az 1. Konfiguráció esetén megfigyelhető, hogy a fordulatszám növelésével nő az elért szakadási nyúlás értéke is. Ez annak köszönhető, hogy ebben a konfigurációban a többihez képest alacsony a nyíróteljesítmény, így a fordulatszám növelésével a nyírás növelhető és ez nem jár az ömledék túlhevülésével és a vulkanizáció túlzott felgyorsulásával.

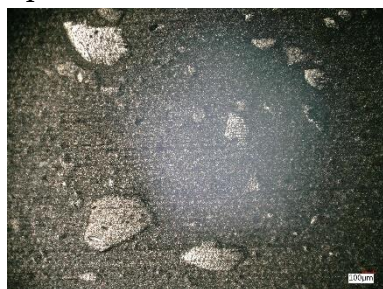
A 2. Konfiguráció esetén megfigyelhető, hogy a 180 rpm-es fordulatszám az ideális. Ez abból következik, hogy a duplázott elemek nagyobb nyíróteljesítményt fejtenek ki, mint az 1. konfiguráció esetén csökkentve a szemcseméretet. Azonban a 240 rpm- es fordulatszámon már az ömledék túlhevül jelentős mértékben (az adott zónában meghatározott 175 °C helyett 185 °C-ig), felgyorsítva a vulkanizációt nagyobb átlagos szemcseméretet eredményezve.

A 3. konfigurációban található visszafordító elem megnöveli az anyagra gyakorolt nyírást, azonban ez helyi hőfejlődéssel jár, ami gyorsítja a vulkanizációt, illetve degradálja az anyagot. Emiatt látható a csökkenő tendencia a nyúlásokban a 3. csigakonfiguráció esetén.

A 4. konfiguráció esetén a visszafordító elem hiányában jelentős változás nem látható a nyúlásokban, így a visszafordító elem eltávolításával a kihozatal növelhető az anyag tulajdonságainak változása nélkül.

5.4. A technológiai paraméterek hatása a TDV-k morfológiai szerkezetére

Az alábbi ábrán (17. ábra) láthatók a keresztmetszetről készített fénymikroszkópi képek.



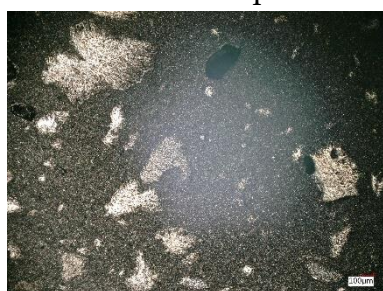
Konf1 120 rpm



Konf1 180 rpm



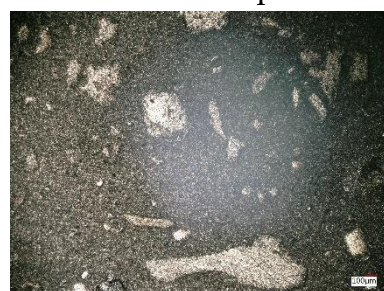
Konf1 240 rpm



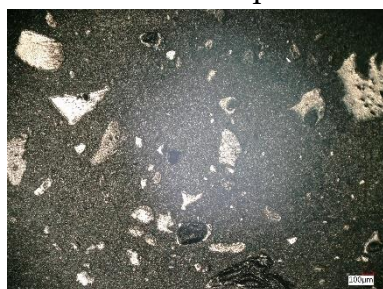
Konf2 120 rpm



Konf2 180 rpm



Konf2 240 rpm



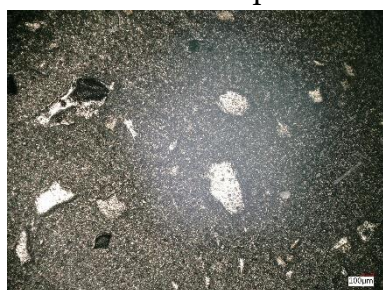
Konf3 120 rpm



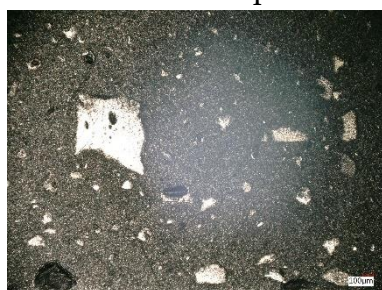
Konf3 180 rpm



Konf3 240 rpm



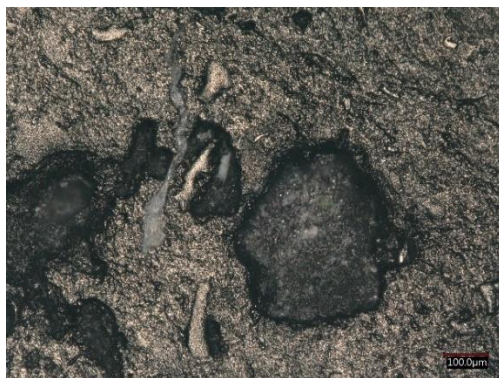
Konf4 120 rpm



Konf4 180 rpm



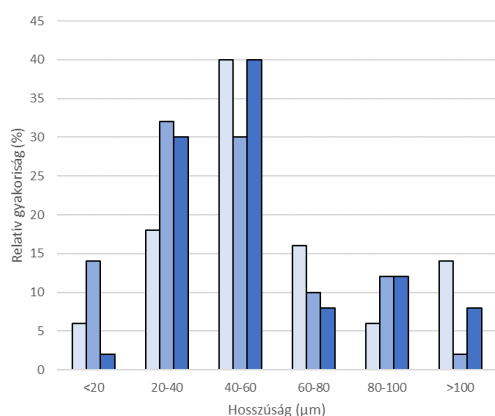
Konf4 240 rpm



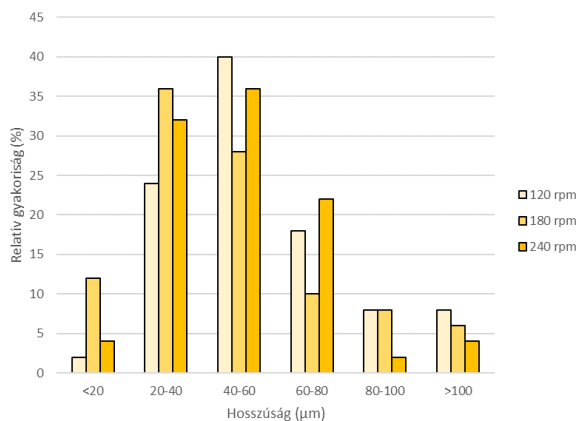
dGTR

17. ábra: A legyártott anyagokról és dGTR- ről készült mikroszkópos képek.

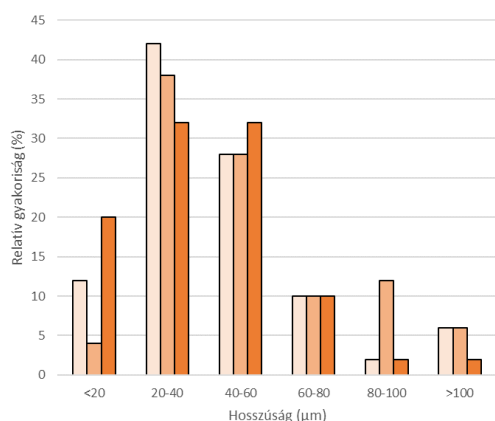
Az alábbi ábrán (18. ábra) láthatók a gyártott TDV-k szemcseméret-eloszlási diagramjai:



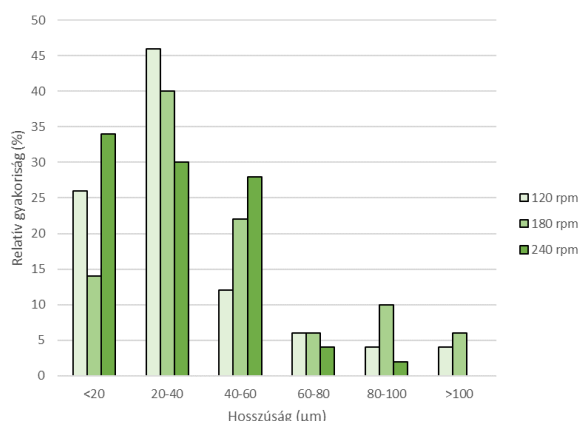
Konf1



Konf2



Konf3



Konf4

18. ábra: A gyártott anyagok szemcseméret eloszlása

A diagramok alapján megfigyelhető, hogy mindegyik minta esetén találhatók 100 μm fölötti szemcsenagyságú gumiszemcsék, amelyek gyengítik az anyagok mechanikai tulajdonságait. Ezek a nagy méretű szemcsék a devulkanizátum szemcséi,

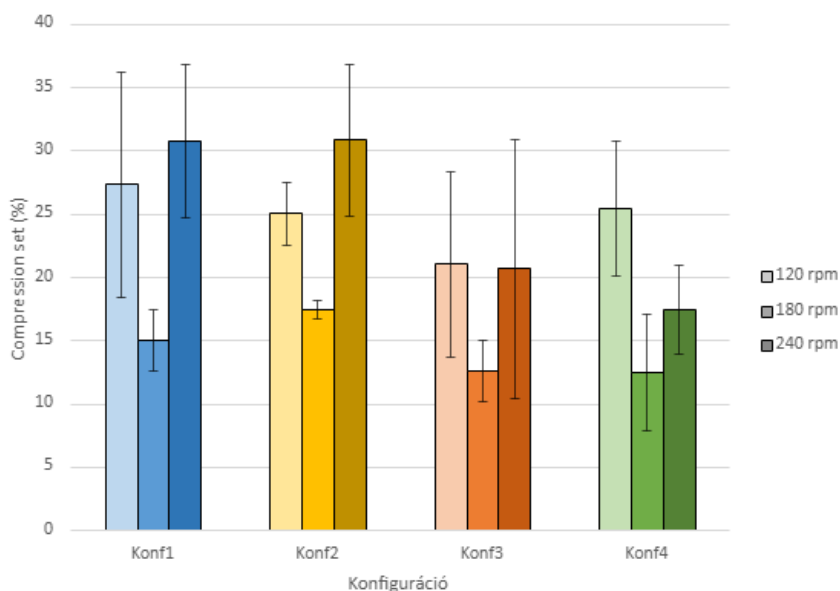
amiket nem sikerült a dinamikus vulkanizáció során finomítani, ez a mikroszkópi felvételeken is megfigyelhető.

Az 1. és 2. konfiguráció szemcseméreteloszlásán megfigyelhető, hogy a 180 rpm-es fordulatszámmal történő gyártás során értem el a legkisebb átlagos szemcseméretet. Ez arra vezethető vissza, hogy az alacsonyabb 120 rpm-es fordulatszámhoz képest itt intenzívebb nyírást tudtunk kifejezni, valamint a 240 rpm-es fordulatszámhoz képest ez az emelt nyíróteljesítmény nem növelte túlzottan a hőmérsékletet befolyásolva a gumi vulkanizációs idejét.

A 3. és 4. konfiguráció hosszabb tartózkodási időt és nagyobb nyírást eredményez, így itt jelentősebb a hőfejlődés, ennek köszönhetően ezeknek a konfigurációknak az alkalmazása esetén alacsonyabb lesz az ideális fordulatszám, mivel a vulkanizációs folyamat felgyorsulása már 180 rpm-es fordulatszámnál is jelentős. Ez a hatás szemcseméreteloszlásán megfigyelhető, az alacsonyabb fordulatszámmal történő gyártás kisebb átlagos szemcsemérethez vezet.

5.5. A technológiai paraméterek hatása a maradó alakváltozásra

A 19. ábrán látható a minták maradó alakváltozása.



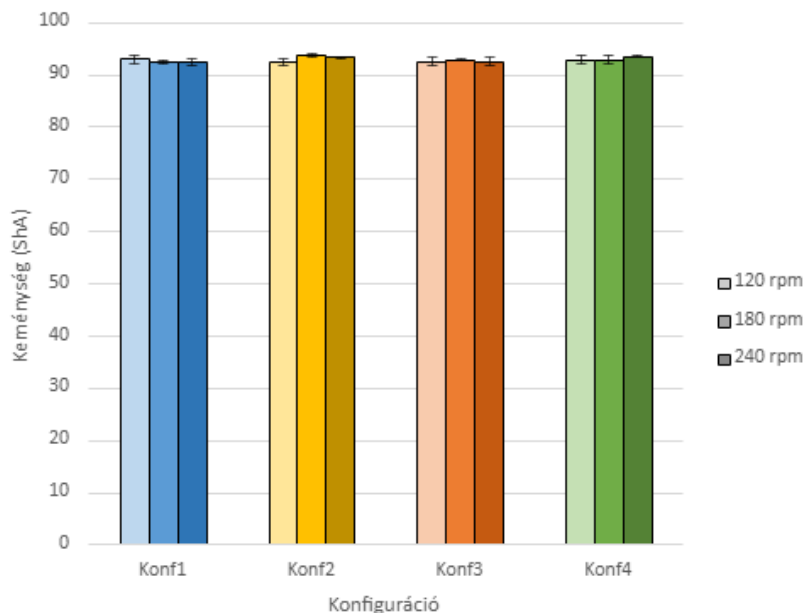
19. ábra A legyártott anyagok maradó alakváltozása.

Megfigyelhető, hogy a 180 rpm-es fordulatszám esetén a legkisebb a maradó deformáció. Ez annak köszönhető, hogy a megemelt fordulatszámnak köszönhetően nőtt a nyíró sebesség, azonban a hőmérséklet nem növekedett olyan nagy mértékben, hogy a gumi vulkanizációs idejét jelentősen megváltoztassa. A 3. és 4. Konfiguráció kisebb maradó alakváltozást biztosított, ez a hosszabb gyúrozónának és az ebből következő nagyobb nyíróteljesítménynek köszönhető. A 3. és 4. Konfiguráció között nincs jelentős eltérés, ebből arra tudunk következtetni, hogy a visszafordító elem nem

befolyásolja jelentős mértékben az anyag maradó alakváltozását, így a visszafordító elem nélkülözésével a gyártás kihozatala javítható anyagminőségbeli változás nélkül.

5.6. A technológiai paraméterek hatása a Shore A keménységre

Az alábbi diagramon látható a minták keménysége:



20. ábra A legyártott anyagok Shore A keménysége.

Megfigyelhető, hogy a keménységre sem a csigakonfiguráció, sem a fordulatszám nem volt jelentős hatással. A mikroszkóp képein megfigyelhető, hogy a fröccsöntéssel gyártott próbatestek külső felülete nagyrészt polipropilént tartalmaz, így ez gátolja a gumiszemcséket a keménység befolyásolásában.

6. ÖSSZEFOGLALÁS

A TDK-dolgozatom során olyan termoplasztikus dinamikus vulkanizátumokat fejlesztettem, amelyben a gumi fázis újrahaznosított gumiabroncsokból származó devulkanizált gumi, a termoplasztikus polimer fázis pedig polipropilén. A célom az volt, hogy a TDV-ben a gumi fázist a lehető legapróbb szemcsékre bontsam fel és egyenletesen eloszlassam az anyagban, jobb mechanikai tulajdonságokat eredményezve. Ezt különböző csigakonfigurációk összeállításával és az extruder fordulatszámának változtatásával próbáltam megvalósítani. A leghatékonyabb szemcseaprózódás elérése érdekében felvettem a gumi vulkanizációs görbéit és összehangoltam a csiga keverőelemeivel.

A gyártott TDV-k mechanikai tulajdonságait szakítóvizsgálattal, maradó alakváltozás vizsgálatával, illetve keménység méréssel végeztem, a morfológiai vizsgálatot mikroszkóppal végeztem. Azt tapasztaltam, hogy a kisebb mértékű nyírást kifejtő csigakonfigurációkkal gyártott TDV-k nagyobb fordulatszámokon értek el finomabb szemcseméret-eloszlást. Ennek az oka, hogy a fordulatszám növelésével nagyobb nyírást fejthetünk ki az anyagra, ezzel finomabb szemcsékre bonthatjuk a gumit. A 2. csigakonfigurációm egy közepes nyírást kifejtő összeállítás, amelyen megfigyelhető a nyírás növelésének pozitív és negatív hatása is. A fordulatszám növelésével növelhetjük az anyagra kifejtett nyírást, azonban a túlzottan megemelt nyírás hőfejlődést okoz, ami túlhevíti az extrudert, így felgyorsítja a gumi vulkanizációját, azt eredményezve, hogy a gumi hamarabb eléri azt a vulkanizációs fokot, ahol már nem lehet tovább finomítani. Ez a két hatás jól megfigyelhető a 2. csigakonfiguráción, ahol a közepes fordulatszámmal értem el a legjobb mechanikai tulajdonságokat, mivel itt kellően nagy volt a nyírás a gumiszemcsék aprózásához, azonban nem volt túlzottan nagy a hőfejlődés a gumi túlzottan gyors vulkanizációjához. A 3. és 4. csigakonfigurációban egy hosszú keverőzónát alkalmaztam a dinamikus vulkanizáció során az anyagra kifejtett nyírás növelésének érdekében. Ebben az esetben a fordulatszám növelésével romlottak az anyag mechanikai tulajdonságai a túlzott hőfejlődés miatt. A 2. csigakonfigurációval értem el a legkisebb átlagos szemcseméretet és legjobb mechanikai tulajdonságokat.

További megoldásra váró feladatok

Érdemes lehet az ideális csigakonfiguráció és fordulatszám összehangolását pontosabban meghatározni további kísérletekkel.

Célszerű lehet megvizsgálni egy nagyobb nyírást kifejtő csigakonfiguráció esetén késleltető alkalmazását, a túlzottan felgyorsuló vulkanizáció késleltetése érdekében.

Továbbá hasznos lehet a kompatibilizáló szerek hatásának vizsgálata a PP és dGTR közötti jobb kompatibilitás elérése érdekében.

Továbbá a hőmérséklet csökkentésének a hatását is érdemes lehet megvizsgálni a túlzott hőfejlődés csökkentése érdekében.

7. FELHASZNÁLT FORRÁSOK

1. Valentini F., Pegoretti A.: End-of-life options of tires. 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. J. Karger-Kocsis; L. Mészáros; T. Bárány: Ground tyre rubber (GTR) in thermoplastics, thermosets, and rubbers. *Journals of Materials Science*, 48, 1–38 (2013).
4. Karger-Kocsis J.: Thermoplastic dynamic vulcanizates. in 'Book title' (eds.: Karger-Kocsis J.) Springer Science & Business Media, Vol. 2, 853-858 (1999).
5. Wu H., Tian M., Zhang L., Tian H., Wu Y., Ning N., Chan T.W.: New understanding of morphology evolution of thermoplastic vulcanizate (TPV) during dynamic vulcanization. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 3, 26–32 (2015).
6. Wang Q.Z., Wang N.N., Tseng M.L., Huang Y.M., Li N.L.: Waste tire recycling assessment: Road application potential and carbon emissions reduction analysis of crumb rubber modified asphalt in China. *Journal of Cleaner Production*, 249, (2020)
7. 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).
8. Fazli A., Rodrigue D.: Waste rubber recycling: A review on the evolution and properties of thermoplastic elastomers. *Materials*, 13, (2020).
9. 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).
10. 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).
11. Goharpey F., Katbab 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).
12. Naskar K.: Thermoplastic elastomers based on pp/epdm blends by dynamic vulcanization. *Rubber chemistry and technology*, 80, 504-519 (2007).
13. Roy M., van Duin M., Spoelstra A. B., Goossens J. G.: The rubber particle size to control the properties-processing balance of thermoplastic/cross-linked elastomer blends. *Soft Matter*, 6, 1758-1768 (2010).

14. 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).
15. Wang R., Peng Z., Fan P. P.: Effect of peroxide content on morphology and properties of thermoplastic vulcanizates based on pp and nr. in 'Advanced Materials Research. Vol. 284, 1854-1860 (2011).
16. Wang H. D., Wang R., Huang M. F., Yang Q.: Effect of curing system on morphological, rheological, thermal and mechanical properties of thermoplastic vulcanizates based on epoxidized natural rubber and polypropylene. in 'Advanced Materials Research. Vol. 602, 690-695 (2013).
17. Nicolini A., de Campos Rocha T. L. Á., Maldaner Jacobi M. A.: Dynamically vulcanized pp/epdm blends: Influence of curing agents on the morphology evolution. *Journal of applied polymer science*, **109**, 3093-3100 (2008).
18. Ellul M. D., Tsou A. H., Hu W.: Crosslink densities and phase morphologies in thermoplastic vulcanizates. *Polymer*, **45**, 3351-3358 (2004).