



**Pannon Egyetem
Országos Tudományos Diákköri
Konferencia
2013**



Hulladék gumiőrlemény néhány újrahasznosítási lehetősége

Készítette: Tóth Balázs
Témavezető: Dr. Varga Csilla
Konzulens: Gergó Péter
Mérnöki Kar, Vegyészmérnöki és Folyamatmérnöki Intézet,
MOL Ásványolaj és Széntechnológiai Intézeti Tanszék

Tartalomjegyzék

1	Bevezetés.....	3
2	Elasztomerek és gumik.....	4
3	Gumihulladékok újrahasznosításának módszerei	7
3.1	Gumihulladékok.....	7
3.2	Energetikai felhasználás	7
3.2.1	Másodlagos tüzelőanyag	8
3.2.2	Pirolízis.....	8
3.3	Anyagában történő felhasználás	8
3.3.1	Gumibitumen előállítás	9
3.3.2	Visszakeveréses eljárások	10
4	Modern újrahasznosító eljárások	11
4.1	Devulkanizációs eljárások	11
4.1.1	Fizikai módszerek	11
4.1.2	Kémiai módszerek.....	12
4.1.3	Fizikai-kémiai módszer	12
4.2	Erősített gumikompozitok	13
5	Kísérleti rész.....	14
5.1	Felhasznált anyagok	14
5.1.1	Töltőanyagok	14
	Hulladék gumiőrlemény	14
	Szén nanocső (CNT)	15
5.1.2	Kompatibilizáló adalék:	15
5.1.3	Kompozitok összetétele.....	15
5.2	Kompozitok előállítása.....	16
5.3	Vizsgálati módszerek	17
6	Eredmények.....	18
6.1	Hulladék gumiőrleményt tartalmazó kompozitok húzó jellemzői.....	18
6.2	Regenerát minták eredményei	20
6.3	Szén nanocsövet tartalmazó gumi kompozitok húzó jellemzői (CNT) erősített minták eredményei	20
6.4	Pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) készített felvételek	31
7	Összefoglalás.....	33

1 Bevezetés

Az elmúlt évtizedek során a Földön az ártalmatlanítás hiánya miatt igen nagy mennyiségű gumihulladék, főleg gumiabroncs hulladék halmozódott fel. Ma már a kültéri lerakás, deponálás törvénybe ütköző, ezért valamit tenni kell a kelezkező és meglévő hulladék gumival. Hazánkban évente több, mint 50ezer tonna hulladék gumiabroncs keletkezik, ami világszinten közel 5millió tonnát tesz ki. A lerakott gumihulladék hegyek nagy környezeti veszéllyel fenyegetnek. Ha lángra kap egy gumihegy, nem csak a levegőt szennyezi az égéstermék, de a talajt és a talajvizet is károsítják, a megolvadt folyékony alkotórészek. Oltása a nagy felszabaduló hő miatt nehézkes, alkalmanként nem is lehetséges. Emellett vízzel való oltása emeli a környezetszennyezés mértékét.

Újrahasznosítását ma főleg égető üzemekben végzik, ahol energiát állítanak elő a keletkező égéshőből. Ez az eljárás nem kielégítő, mivel a gumi nagy előállítási energiatartalma így elveszik és a gumi is megsemmisül, ami nem előnyös a magas alapanyagárak miatt sem (kőolaj árától függ az alapanyag ára). Emiatt fontos új eljárások kidolgozása, melyekkel a gumihulladékot anyagában lehet újrahasznosítani vagy devulkanizálni lehet a hulladékot és új gumi termékeket lehet előállítani az ártalmatlanító technológiák termékeiből.

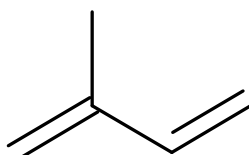
TDK dolgozatomban a gumihulladék újrahasznosíthatóságának három módját vizsgáltam. Az első részben az alapkeverék hulladék gumiőrlemény visszadolgozott koncentrációjának hatását tanulmányoztuk. Ennek során azt vizsgáltuk, hogy mennyi hulladék gumiőrleményt lehet visszakeverni töltőanyagként az alapkeverékhez a mechanikai tulajdonságok romlása nélkül. Ettől függ ugyanis, hogy mennyi alapanyag spórolható meg ezzel a művelettel. Továbbá a hulladékot minél kevesebb számú feldolgozó eljárás után lehessen használni, vagyis egy széles szemcseméret tartományú őrlemény minél nagyobb arányú visszakeverése a cél, mivel a finom őrlés nagyon megdrágítja a hulladék feldolgozást. A második eljárás egy új fizikai-kémiai devulkanizációs eljárás kidolgozásával a káros anyag kibocsátás csökkentése és az eljárás egyszerűsítése mellett. A harmadik alkalmazása során szén nanocsővel erősített gumikompozitok mechanikai vizsgálata és az eredmények értékelése volt a feladatom. Mivel a szén nanocsőnek kiemelkedő tulajdonságai vannak, nagy teljesítményű anyagok állíthatók elő ha erősítőanyagként alkalmazzák kompozitokban. Emellett igen drága a gumi viszont olcsó, ezért nem foglalkoznak elterjedten a társításukkal. További problémát jelent, hogy a szén nanocsővel nehéz dolgozni, sok előírást kell betartani, mivel egészség károsító hatása is van. A vizsgálattal azt kívánom feltárni, hogy alapkeverék tulajdonságú kompozitok előállíthatók e hulladék gumiőrlemény szén nanocsővel történő erősítésével.

2 Elasztomerek és gumik

Az elasztikus, azaz rugalmas tulajdonságokkal rendelkező anyagokat összefoglalóan elasztomereknek nevezzük, ezek legfőbb képviselői a különböző kaucsukokból előállított gumik, illetve gumitermékek. A gumitermékek ipari előállítása a gumifából, a *Hevea brasiliensis*-ből nyert természetes kaucsukkal kezdődött. Az ipari igények, mind a mennyiségi, mind a felhasználási tulajdonságokat érintő igények növekedése miatt napjainkban a kémiai úton előállított mesterséges kaucsukok volumene is jelentős. A különböző mesterséges kaucsukok felhasználásával eltérő tulajdonságokkal rendelkező gumik állíthatók elő. A kaucsukok hasonlóan más polimerekhez, polimerláncukban vagy az oldalláncban esetenként kettős kötést is tartalmazó makromolekulák. Ezek a makromolekulák térhálósíthatók, azaz lehetőség van keresztirányú kötések kialakítására. A polimerláncban található kettőskötések megkönnyítik a makromolekulák térhálósodását, ezáltal a felhasználás követelményeinek megfelelő gumitermékek előállítását. A térhálósítás, azaz vulkanizálás többféle módszerrel is megvalósítható, a gumiiparban a leggyakrabban a kénnel vagy kéndonorokkal történő megoldásokat részesítik előnyben, amennyiben a kaucsuk lehetőséget ad rá. Ez esetben egy-egy polimerlánc között a kapcsolat kénhidakkal jön létre, amelyek kémiai kötésekkel rögzítik az egyes láncdarabokat egymáshoz, így azok még tudnak deformálódni, nyúlni. A kénkötések gyakoriságával, illetve a térhálósítás mértékével szabályozható a gumi keménysége is.

A kaucsuk típusától függően különböző összetételű gumikat állítanak elő. Ebben a fejezetben a gumiiparban, a gumiabroncsgyártás és műszaki gumitermékek előállításánál leggyakrabban alkalmazott kaucsukok tulajdonságait ismertetem, melyek a kutatásomban alapanyagként felhasznált hulladék gumiabroncsokból őrléssel előállított gumiőrleményt is alkotják. Kutatásom jövőbeni folytatásaként műszaki gumihulladékok hasznosítását is vizsgálni kívánom, ezért az ezekben leggyakrabban felhasznált kaucsuktípusok tulajdonságait is ismertetem.

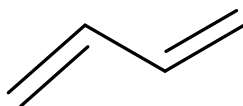
A **természetes kaucsuk** alapvetően cisz-poliizoprénből áll (2.1. ábra), amelyben szabályosan, ugyanabban a helyzetben követik egymást az ismétlődő szakaszok. Ez viszonylag nagy rendezettséget eredményez. A természetes kaucsuk mindig tartalmaz fehérjetermészetű anyagokat is, amelyekben vannak poláris csoportok. Ezek között erős a kölcsönhatás, az átlagnál jobban kristályosodnak, és a kaucsuk is elég jól kristályosodik, különösen húzás hatására, mert a makromolekulák orientálódnak. Emiatt a guminak nagy a szakítószilárdsága, és aktív, vagyis erősítő hatású töltőanyaggal ez még tovább javítható. A természetes kaucsukból készült gumi nagyon jó dinamikus tulajdonságokkal rendelkezik, kicsi a histerézise. A fentiek miatt a kopásállósága is jó. A fehérjetartalom miatt a természetes kaucsuk alapú gumik nem vízállóak, az izoprénlánc miatt pedig nem állnak ellen az olajoknak [1, 2]



2.1. ábra cisz-izoprén

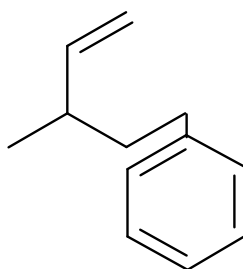
Bár az **izoprénkaucsuk** fő kémiai komponense megegyezik a természetes kaucsukéval (2.1. ábra), a meglévő kis különbségek hozzá képest mégis nagy eltérést okoznak. Nem annyira szabályos felépítésű ugyanis, mint a természetes kaucsuk, és nem tartalmaz fehérjét sem. Ezért az izoprénkaucsuk alapú gumi kevésbé és inkább csak nyújtás hatására kristályosodik. Emellett nyersen sokkal nehezebb feldolgozni, mint a természetes kaucsuk alapú gumikeverékeket. A vulkanizátum, azaz a térhálósított izoprénkaucsuk, szakítószilárdsága elég kicsi. Aktív töltőanyag hatására jelentősen javítható, de a természetes kaucsukétól elmarad. A dinamikus tulajdonságai szintén elmaradnak a természetes kaucsukétól, a kopásállósága pedig még inkább. Olajállósága a természetes kaucsukéhoz hasonlóan rossz, vízállósága viszont jobb [1, 3].

A kaucsukok közül a **butadiénkaucsuk** képezi a legegyszerűbb szénláncot: nemhogy poláris csoportot, de még metilcsoportot sem tartalmaz (2.2. ábra). Ezért a szomszédos makromolekulák közötti kölcsönhatás gyenge, amiktől a gumi nagyon rugalmas és jó dinamikus tulajdonságokkal fog rendelkezni. A gyenge kölcsönhatás következtében a töltetlen gumikeverékből készült vulkanizátumok szakítószilárdsága kicsi, amely aktív töltőanyaggal jelentősen javítható. A javulás mértéke azonban nem olyan nagy, mint például az izoprénkaucsuk esetében. A butadiénkaucsuk alapú guminak az átlaggumihoz képest nagyon kicsi a sűrűlási együtthatója, és nagyon jó a kopásállósága [1, 3].



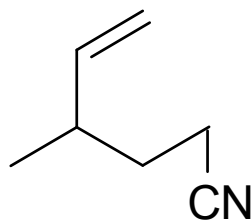
2.2. ábra butadién

A **butadién-sztirol kaucsuk** butadién és sztirol (vagy metil-sztirol) kopolimerje (2.3. ábra). A monomerek sokféle mólarányával előállított butadién-sztirol kaucsuk létezik, amelyek tulajdonságai között elég nagy különbségek is lehetnek az összetételből adódó eltérések miatt. A legnagyobb jelentősége a butadién és a sztirol arányának van. A sztirol hatására erősebb a molekulák közötti kölcsönhatás, ezért nagy a szakítószilárdsága. Az aromás komponens javítja a hőállóságot is. A dinamikus tulajdonságok nem kimagaslóak, de a jó sűrűlási együttható az eddig leírtakkal párosulva nagy kopásállóságot eredményez. Mivel elég olcsó is, gyakran használják gumibroncsok futókeverékében. A sztiroltartalom növelésével viszont nő a fajsúlya [1, 3].



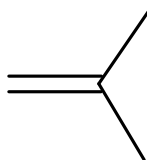
2.3. ábra butadién - sztirol

A **butadién-nitril kaucsuk** butadién és akril-nitril kopolimerje (2.4. ábra). A nitrilcsoport miatt erősen poláris. Többféle nitriltartalommal állítják elő, a nitriltartalom növelésével erősen nő az olajállósága. Egyre merevebb lesz a molekulalánc, nő a rugalmassági modulusz és a szakítószilárdság, viszont romlik a szakadási nyúlása [1, 3].



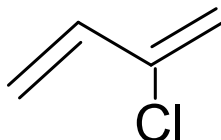
2.4. ábra akril - nitril

A **butilkaucsukot** izobutilén polimerizációjával állítják elő (2.5. ábra). Mivel a poliizobutilén nem tartalmaz kettős kötést, 1-2%-ban izoprént is tartalmaz, hogy kénnel lehessen vulkanizálni. A poliizobutilén-molekulák között gyenge a kölcsönhatás, ezért a butilkaucsuk alapú gumik szakítószilárdsága kicsi, a maradó nyúlás viszont nagy. A poliizobutilén nagyon tömör szerkezetű, ezért nagyon kis légáteresztő képességéről ismert, emellett jó a vegyszerállósága is[1, 3].



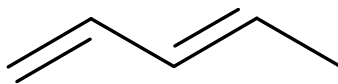
2.5. ábra izobutilén

A **kloroprén kaucsuk** fő alkotórésze a polikloroprén (2.6. ábra). A klórtartalom miatt poláris, a molekulalánc merevségben, olajállóságban, fajsúlyban hasonlít a butadién-nitril kaucsukra. A klórtartalom viszont nem változtatható olyan szabadon, mint a nitriltartalom. Alkalmazás közben a kloroprén alapú gumiból klór szabadulhat fel, különösen melegedés hatására. Egészségügyi szempontból tehát veszélyes, de mivel a klórnak égésgátló hatása van, az enyhébb tűzveszélynek kitett gumitermékek előállítására előnyösen alkalmazható [1, 3].



2.6. ábra kloroprén

Az **etilén-propilén kaucsuk** az etilén és propilén kopolimerje (2.7. ábra), a monomerek aránya tetszőlegesen változtatható. Az EPM az etilénen és propilénen kívül nem tartalmaz más monomer egységet; az EPDM-ben ezzel szemben harmadikként 1-2% dién van, amelyben polimerizáció után is marad még egy kettős kötést. Ezért kénnel is vulkanizálható, míg az EPM csak más módszerekkel, például peroxidokkal, amellyel C-C keresztkötés alakul ki. Az etilén-propilén kaucsukok sokkal magasabb hőmérsékletet bírnak, mint a kaucsukok többsége, ezért hőálló gumik készítésére használják. Ez azt jelenti, hogy a gumigyártás során is megengedhető magasabb feldolgozási hőmérséklet, mint a legtöbb kaucsuknál. Az etilén-propilén kaucsukból készült gumi a butilkaucsukhoz hasonlóan tömör szerkezetű. Légáteresztő képessége kicsit nagyobb, mint a butilkaucsuké, de még mindig kitűnő. Mivel szakítószilárdsága és a rugalmas tulajdonságai jobbak, mint a butilkaucsuké, ezért keverni szokták őket, és így együtt használják több olyan esetben, ahol a hőálló képesség és a légzárás egyaránt fontos[1, 3].



2.7. ábra etilén és propilén (pent-1,3-én)

3 Gumihulladékok újrahasznosításának módszerei

A gumiipar termelésének mintegy 60-65%-t a gépjárművek abroncsai teszik ki, további 15-20% a gépjárműgyártás egyéb területein kerül felhasználásra. Emellett még műszaki gumicikkek fordulnak elő. A hulladékabroncsok nagy mennyisége és a további hasznosításra legkedvezőbb, egységes összetételük miatt a továbbiakban már csak ezen termékekkel foglalkozom. Későbbiekben kutatásainkat ki kívánjuk terjeszteni a különböző műszaki gumitermékek hasznosítási lehetőségeinek vizsgálatára is.

3.1 Gumihulladékok

A nagy mennyiségű hulladék gumiabroncs kezelésére és hasznosítására több lehetőség is kínálkozik. Legegyszerűbb megoldás az abroncsok lerakása, deponálása lenne, ezzel azonban nem lehet a problémát hosszútávon megoldani. Többek között azért sem, mert ez a fajta kezelés már a tiltott listán van az Európai Unióban [4] és következtében az 1994-es 62%-os hasznosítási érték 2008-ra ugyanis 5%-ra esett vissza. A megoldások között szerepelhet az újrafutózás, de legnagyobb arányban az energetikai és az anyagában történő hasznosítást alkalmazzák.

2009-ben 1201 kt gumihulladékot anyagában hasznosítottak újra az Európai Unióban. Emellett 1293 kt gumihulladék ártalmatlanítása történt energetikai módszerrel, nagyrészt cement előállító üzemekben [5].

3.2 Energetikai felhasználás

A gumi magas energiatartalma miatt kiegészítő fűtőanyagként is alkalmazható. Cementgyárak fűtőanyagként az abroncsot megfelelő méretre darabolják, majd elégetik. Előnye ennek a megoldásnak az, hogy az égés során keletkező káros anyagok beépülnek a cementbe, így elkerülhető a környezet terhelése. Németországban az 1970-es évektől alkalmazzák ezt a módszert, de magyarországi példa is van erre az alkalmazási területre. A beremendi cementgyárban már 1984 óta használják kiegészítő fűtőanyagként a hulladék gumiabroncsból készített granulátumot [6].

Az USA-ban a keletkező gumiabroncs hulladék nagyobb részét, több mint 50%-át, hőerőművekben használják fel, másodlagos tüzelőanyagként. Ez a módszer azért terjed el széleskörűen, mert a gumi ilyen jellegű felhasználása csökkenti a szennyezőanyag-kibocsátást (nitrogén- és kén-oxidok), energiát takarít meg, és hulladék ártalmatlanítható [7].

Az energetikai felhasználás egy másik változata a pirolízis. A gumi pirolízise során keletkező termék a pirolízis olaj, amelyet a további felhasználás előtt kezelni kell. Problémát jelent az eljárás során keletkező nagymennyiségű szennyezőanyag, ezért ez a megoldás nem tekinthető megfelelő hosszú távú alternatívának.

3.2.1 Másodlagos tüzelőanyag

A szén alapú fosszilis tüzelőanyagok, a kőolaj és a földgáz a Földön felhasznált energia 80%-át adják. Nitrogén- és kén-oxidok keletkeznek ezek égésekor, és jelentős környezeti károkat okoznak, továbbá a savas esőkért (HNO_3 , H_2SO_4), és magas talaj közeli ózon koncentrációért is (O_3) felelősek. Új szabályozások korlátozták az égető üzemek szennyezőanyag-kibocsátását. A célkitűzések elérhetők módosított égetéssel, kontrollált égéssel, túlfűtött levegő alkalmazásával és megfelelő NO_x utóégetővel. Potenciális energiabázist jelenthet az alternatív üzemanyagok elégetése, mint a hulladék abroncs, mindamellett, hogy ezáltal csökken a kibocsátott NO_x szint és a felhasznált szén mennyisége is. Az elsődleges fűtőanyag mellé adagolva, ezzel az eljárással csökkenhet a szennyeződés, energia takarítható meg, és hulladék is ártalmatlanítható [8].

3.2.2 Pirolízis

A gumi levegőtől elzárt térben hevítve, mint minden nagy molekulájú szerves anyag, lánc-tördéssel kis molekula méretű szénhidrogénekké alakulnak. Ezt a jelenséget felhasználják a gumiabroncsok ártalmatlanítása. A keletkezett pirolizátum legalacsonyabb molekulatömegű frakciója gáznemű, ezt általában a rendszer energiaszükségletének biztosítására használják. A folyékony frakciót gépjármű üzemanyagként vagy tüzelőanyagként használják fel energiát termelve ezáltal. A szilárd frakció nagy része korom, de tartalmaz vasat, cinkoxidot, szulfidokat is. A technológia megoldott egész abroncsok és shreddelt (aprított) gumi esetére is. A folyékony alkotórészek tisztítás nélkül elsősorban tüzelőanyagként használhatók, mert a bennük oldott szulfidos kátrányok és a lebomláskor keletkező policiklusos vegyületek miatt igen kellemetlen szagúak és rákkeltő hatásúak.

Megfelelő tisztítás után kiindulási anyagként használható további frakcionált desztillációhoz, amelynek segítségével gépjármű üzemanyagot és petrokémiai alapanyagokat lehet előállítani. Ezek a tisztítási műveletek azonban annyira megdrágítják a keletkezett terméket, hogy azok nem lesznek versenyképesek a kőolajszármazékokkal [9, 10]. (Ez azonban még változhat, hiszen a kőolajárak nagymértékben függenek a világpiaci helyzettől és drasztikus áremelkedést számtalanszor tapasztaltunk az elmúlt évtizedben.)

A pirolízis során a szilárd frakció komplett felhasználására még nem ismernek nagyipari alkalmazási példát. Amennyiben a gumit ellenőrzött mennyiségű levegő hozzáadásával részlegesen oxidálják, szintézisgáz keletkezik. Ez a szintézisgáz lehet vegyipari alapanyag is, a kis mennyiségben jelenlévő kénvegyületeket azonban el kell távolítani a rendszerből. Ma a szintézisgázt főleg energetikai úton hasznosítják, vagyis elégetik. Az energiamérleg pozitív, elegendő a gázosítási reakció fenntartásához és az erőmű ellátásához.

3.3 Anyagában történő felhasználás

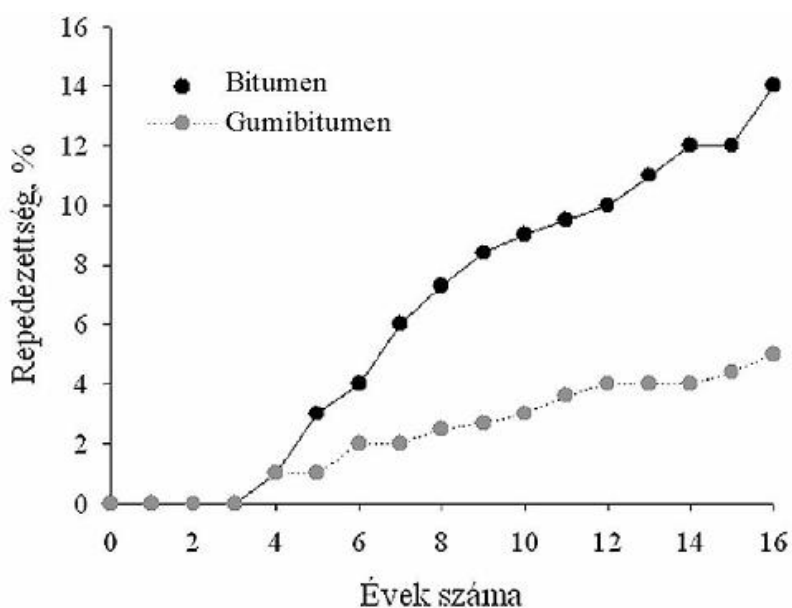
Az anyagában történő hasznosítás esetén több csoportra bonthatóak az eljárások. Első és legegyszerűbb megoldás a gumiabroncs feldolgozás nélküli hasznosítása, például kultúrmérnöki körben, töltések megerősítésére. Újabb csoportot alkot a gumiabroncs hulladék fizikai módszerekkel történő feldolgozás utáni hasznosítása kémiai átalakítás

nélkül. Ebbe a csoportba tartoznak a visszakeveréses eljárások, mint a gumiőrleménnyel módosított bitumenek előállítása, valamint a gumiőrlemények felhasználása kisebb értékű gumitermékek előállítására. Az újrafutózás is a fizikai módszerekhez tartozik, melynek során az elhasználódott futófelületet eltávolítják, majd új futófelületet visznek fel a gumibroncsra. Ezekről a megoldásokról eltérnek azok a hasznosítási módok, melynek során a fizikai módszereket követően (méretcsökkentés) kémiai átalakítás is történik, ezek lehetnek a különböző devulkanizáló eljárások. A devulkanizált gumi nyersgumihoz keverve újravulkanizálható. Ezeket az eljárásokat bővebben a 4. fejezetben ismertetem.

3.3.1 Gumibitumen előállítás

A hulladék gumibroncsból előállított gumiapriték bitumenhez keverését, és az így előállított kötőanyagot már az 1920-as években is alkalmazták. A gumiőrlemény bitumenhez való keverése, útépitési alkalmazása és elterjedése az amerikai Charles McDonald nevéhez köthető, aki az 1960-as években kezdte kísérleteit gumibitumenek előállítására. A gumibitumen definíciószerűen gumibroncsból származó őrlmény és bitumen összekeverésével előállított olyan termék, amelynek előállításához a végtermékre vonatkoztatva legalább 5% gumiőrleményt használtak fel. A gumibitumen jelentősen eltér a 3% latexet tartalmazó bitumentől

Az utóbbi homogén, míg a gumibitumenben a bitumenben diszpergált gumi részecskéi jól megkülönböztethetők. A gumiőrlemények felhasználásával előállított bitumenek útépitési alkalmazása sokkal többet jelent egyszerű hulladék-újrahasznosítási megoldásnál. A gumibitumenek útépitési alkalmazása során ugyanis bebizonyosodott, hogy a gumibitumen kötőanyaggal épített aszfalt utak minősége és tartóssága lényegesen jobb volt, mint a normál bitumenekkel épített utaké. Továbbá ezek repedezettsége (3.8. ábra) és fenntartási költsége (3.9. ábra) lényegesen kisebb, mint a hagyományos bitumennel épített aszfalt utak esetében

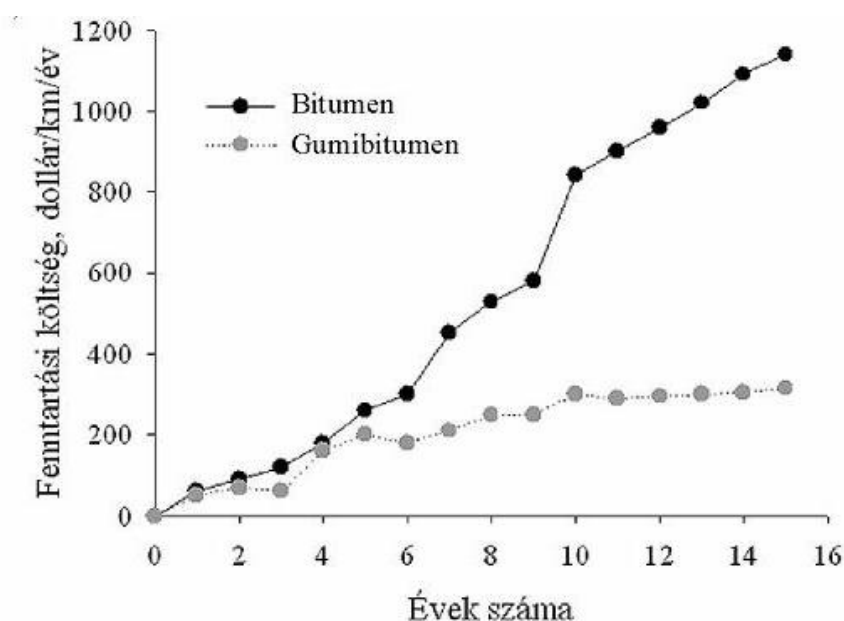


3.8. ábra Repedezettség az építéstől eltelt idő függvényében

Legfontosabb előnyként a hosszabb élettartamot, kisebb életciklusköltséget, szélesebb alkalmazhatósági hőmérséklet-intervallumot, zajcsökkentő hatást és a kisebb

deformálódást szokták kiemelni. Szemben a kimondottan bitumenmódosítási célra előállított polimerekkel (pl. etilén-vinil-acetát, sztírol-butadién-sztírol blokk-kopolimer) a gumiőrlemény alkalmazása lényegesen olcsóbb, viszont a gumibitumen minőségileg elérte, sőt egyes paraméterek tekintetében (pl. hideg oldali viselkedés, fáradás) felül is múlta a drága, polimerekkel módosított bitumenekét. A gumibitumenek útépitési alkalmazása még ma is az Egyesült Államokban a legelterjedtebb, de Ázsiában és Európában, elsősorban Spanyolországban és Portugáliában is felismerték már a gumibitumenek, illetve a felhasználásukkal előállított aszfalt utak nyújtotta előnyöket. Portugáliában például 2007-ben kormányrendeletet adtak ki a gumiőrlemények gumibitumenként való alkalmazásának támogatására

Az élettartam előrehaladtával drasztikusan nő a hagyományos bitumen fenntartási- és karbantartási költsége, míg a gumibitumené enyhe emelkedést mutat. Jól látható a gumibitumen előnye a hagyományos bitumenhez képest [11].



3.9. ábra Fenntartási költség az építéstől eltelt idő függvényében

A Pannon Egyetem, MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszékén is több mint két évtizede folynak kísérletek a gumibitumenek előállításának és vizsgálatának témakörében. A 2000-es évek közepére sikerült egy olyan eljárást kifejleszteni a nedves eljárás módosításával, melynek terméke ülepedésnek ellenálló kémiailag stabilizált gumibitumen. Az eljárást szabadalmaztatták [12].

3.3.2 Visszakeveréses eljárások

A visszakeveréses eljárást különböző méretben alkalmazzák széles felhasználási területen. Ennek oka, hogy a hulladék gumiőrlemény visszakeverésével hatékonyan lehet a költségeket csökkenteni. Alkalmazható cipőtálpak, festékek, ipari kötőanyagok, szőnyegek aljzatának alapanyagaként, valamint játszóterek, sportpályák felületének borítására. Ez utóbbi felhasználás során kimutatták, hogy a gumiabroncs őrlemény bekeverése az alapkeverékbe javította a rugalmasságot, emellett pedig csökkent az előállítási költség. Zajvédő lapokban is alkalmazható gumiőrlemény, előnye, hogy a hagyományosan használt ásványgyapotoktól eltérően nem érzékeny a vízre, könnyen

tisztítható, illetve festéssel színezhető a felület, ugyanakkor környezetvédelmi szempontból is előnyösebb [13, 14].

Az USA-ban a hulladék gumit és hulladék műanyagot vasúti talpfák elkészítésére is felhasználják. Az említett alkalmazási területen gumiőrleményt és PET-et használnak fel, valamint poliolefineket és egyéb segédanyagokat, így nagy mennyiségű le nem bomló hulladék újrafelhasználása megoldható [15].

A használt gumiabroncsok újrafutóztatása rendkívül hatékony módszer. A személygépkocsi abroncsok egyszer, a nehéz járművek abroncsai ötször, hatszor is újrafutóztathatók. Ezzel az eredeti abroncsok élettartama is megtöbbszöröződik, de az újrafutóztatásra már alkalmatlan gumiabroncsot valamilyen más módszerrel kell újrahasznosítani [16].

4 Modern újrahasznosító eljárások

A 4. fejezetben a hulladék gumiabroncsok, illetve azok őrleményeinek fizikai módszereket követő, kémiai átalakítással végzett újrahasznosítási módozatait, illetve azok technikáit mutatom be. A hulladék gumiabroncsokból készített gumiőrlemények felhasználása értéknövelt terméké nagyrészt kémiai átalakítás után megy végbe, figyelembe véve a felhasználási követelményeket és sajátosságokat. A kémiai átalakítás egyik fő képviselője a devulkanizáció, melynek során a gumi térhálóját különböző módszerekkel megbontják, majd ezt követően keverik bele nyerskeverékekbe, így elkerülve a kompatibilitási problémákat. Egy napjainkban intenzíven kutatott terület a nanotechnológiával előállított anyagokkal történő erősítés, ezek közt a szénnanocső alkalmazása. Az inhomogenitás és a kompatibilitási problémák elkerülése miatt adalékanyagok alkalmazása is szükséges az előállítások során. Ebben a fejezetben ismertetem azokat az eljárásokat és megoldásokat, melyek alapjául szolgáltak kísérleti munkámnak.

4.1 Devulkanizációs eljárások

Az újrahasznosítás során a legelőnyösebb a gumi eredeti állapotba történő visszaállítása. A részleges vagy teljes devulkanizálásra, azaz a térháló felbontása érdekében számos eljárást dolgoztak ki, amelyek három nagy csoportba sorolhatók: fizikai-, kémiai- és fizikai-kémiai visszaalakítás [17].

4.1.1 Fizikai módszerek

A fizikai eljárások során a devulkanizációt mechanikai módszerekkel valósítják meg. Külső energia befektetésével alakítják vissza a hulladék gumit, így a háromdimenzióban térhálósodott rendszer széttöredezik. A makromolekuláris gumi láncok széttöredezésével kis molekula tömegű részek keletkeznek. A termék ezáltal jól keverhető nyersgumival.

A **mechanikai és termo-mechanikai** módszereknél a térháló megbontása mechanikai vagy termikus úton történik, illetve ezek kombinációjával. Az eljárás során a gumiőrleményt egy nyitott kétgörgős malomba töltik, majd magas hőmérsékleten keverik. A magas hőmérsékletnek és a mechanikai nyírásnak drasztikus molekulatömeg

csökkenés az eredménye. A terméket nyers kaucsukkeverékhez keverve (75/25) a kompozit tulajdonságai romlanak, ezért a tisztán fizikai módszerek előnyösek.

A **kriogén eljárás** során a vulkanizált gumit alacsony hőmérsékleten alakítják. Az eljárás során a kisméretű vulkanizált gumi darabokat, shreddelt gumiabroncsot folyékony nitrogén segítségével hűtik, majd golyós malomban finom porrá őrlik. A termék szemcsemérete a kezelés idejétől függ. A szemcseméret csökkenésével azonban az így nyert termék ára nő. Az eljárás költségesebb a környezeti hőmérsékletet vagy magasabb hőmérsékleteket alkalmazó eljárásoknál, azonban előnye, hogy a termék jó folyási tulajdonsággal rendelkezik.

A **mikrohullámú technológiát** alkalmazó eljárásokban a hulladék gumiabroncs őrleményt szabályozott mikrohullámú energiával sugározzák be, meghatározott frekvenciával és energiaszinten. Ezzel a keresztkötések felhasíthatók. Előnye, hogy a termék fizikai tulajdonságai megegyeznek az eredeti gumiével. A módszer gazdaságos, környezetbarát és a hulladékból az eredeti termék újfent előállítható. Az eljárás kénnel vulkanizált poláris csoportot tartalmazó gumik esetén alkalmazható.

Az **ultrahangos eljárás** során a shreddelt gumit vagy gumiőrleményt folyadékba helyezik, ezt követően nagy energiájú ultrahangos energiát kibocsátó forrással kezelik. Az így elvégzett devulkanizáció során a nagy energiájú sugárzás felhasítja a szén-kén és a kén-kén kötések. Azonban az eljárás költségese.

4.1.2 Kémiai módszerek

A gumi újrahasznosító gyárakban általában kémiai hatóanyagok segítségével devulkanizálnak. Elsősorban szerves diszulfidokat vagy merkaptánokat alkalmaznak magasabb hőmérsékleten. Sok szabadalom született alkalmazásukra. Ezek mellett néhány szervesetlen anyagra is dolgoztak ki eljárást.

Szervesetlen eljárásoknál a kenet nátrium hidroxid jelenlétében távolítják el valamilyen szerves oldószerben (toluol, benzol, benzin). Az eljárás során oxigénhiányos környezetet biztosítanak 300°C körüli hőmérsékleten. A hulladékból a korom is visszanyerhető újabb felhasználásra.

Alacsony hőmérsékletű eljárásokat is kidolgoztak, melyek során a devulkanizáció különböző vegyszerek jelenlétében megközelítőleg 150°C-on, szervesetlen és szerves hatóanyagok együttes alkalmazásával megy végbe.

4.1.3 Fizikai-kémiai módszer

A fizikai-kémiai devulkanizáció során mechanikai energia és kémiai komponensek együttes alkalmazásával végzik a térháló felbontását. Egy megoldás erre, hogy a gumiőrleményt golyósmalomban őrlik, ahol az őrleményt, az őrle golyókat CaCO_3 -al együtt helyezik a tartóba. Meghatározott fordulatszámra őrlik, és egy megadott idő után 2-butanolt tesznek hozzá. A gumi által elnyelt mechanikai energia hatására a kén-kén kötések felbomlanak. Az eddigi eredmények azt mutatták, hogy ez a reakció csak az őrlemény felszínén játszódik le, így a hatásfokot javítani kell.

4.2 Erősített gumikompozitok

Kormot, szilícium-dioxidot és különböző agyagásványokat régóta használnak gumik erősítésére, attól függően, hogy milyen tulajdonságot kívánnak erősíteni. Az erősítés jósága nagyon függ a gumi típusától, a töltőanyag típusától és struktúrájától. Ezenkívül vannak még a szálerősített gumikompozitok. Az erősítésre alkalmazott szálakat három nagy csoportra oszthatjuk. Szénszálakra, egyéb szerves-, valamint szervesetlen szálakra. A szénszálak csoportját a különböző technikákkal előállított szénszálak, illetve szén-nanocsövek alkotják. Az egyéb, nagy mennyiségben alkalmazott szerves szálak közé tartoznak az aramid szálak, nagy molekulatömegű poliolefin- és a különböző poliészter szálak. A szervesetlen szálak fő képviselője az üvegszál, azonban erősítésre leggyakrabban a szerves szálakat alkalmazzák [18].

A szén nanocsövet elsőként az űrkutatási területeken kezdték alkalmazni, amelynek egyszerűen gazdasági oka volt. 2000-ben ugyanis, amikor az arany egy grammja 10 dollár volt, a CNT egy grammja 1500 dollárba került. Mára jelentősen csökkentek ugyan a CNT-előállítás költségei, de ez azt jelenti, hogy a hőre keményedő és nagy teljesítményű hőre lágyuló műanyagokon kívül csak a kevésbé elterjedt, műszaki műanyagokhoz kezdték társítani a szén nanocsövet. Az alacsonyabb árfekvésű tömegműanyagokban, elasztomerekben és gumikban történő alkalmazásuk kutatásával nagyon kevesen foglalkoznak [19].

Bokobza és munkatársai vizsgálták természetes kaucsuk (NR) mátrixból és szén-nanocsőből (a nanocső koncentrációja 10% volt), oldatos technikával készült kompozit mechanikai tulajdonságait, amelynek eredménye során megállapították, hogy a szakítóerő mintegy 670%-al növekedett az erősítetlen természetes kaucsuk ezen értékéhez képest. Sztírol-butadién gumi (SBR) esetében, ahol a kompozit kialakítás szintén oldószeres technikával történt, a szakítóerő 400%-al nőtt a referencia mintához képest [20].

5 Kísérleti rész

TDK dolgozatomban a gumihulladék újrahasznosíthatóságának három módozatát vizsgáltam. Az első részben hulladék gumiőrlemény alapkeverékben történő visszadolgozhatóságának lehetséges koncentrációtartományát tanulmányoztam. A második módszernél egy iparban használt eljárás továbbfejlesztésével új fizikai-kémiai devulkanizációs eljárás kidolgozását kívántam megalapozni a káros anyag kibocsátás csökkentése és az eljárás egyszerűsítése mellett. A harmadik módszernél egy új típusú szén nanocsővel erősített gumikompozitok mechanikai vizsgálata és az eredmények értékelésével kívántam hozzájárulni az ilyen irányú termékfejlesztés realitásának megítéléséhez.

5.1 Felhasznált anyagok

A kísérletekhez felhasznált gumi alapanyag a Palotás-Mix Gumiipari Kft. saját receptúrái szerint készült ipari újrafutózási alapkeverék, így ennek pontos összetételét nem áll módunkban megadni.

5.1.1 Töltőanyagok

Hulladék gumiőrlemény

Két típusú töltőanyagot használtunk a kísérletekhez: személygépjármű abroncsból- és tehergépjármű abroncsból származó hulladék gumi őrleményt. Ezeknek összetételét a 5.1. Táblázatban foglaltam össze.

5.1. Táblázat Hulladék gumiőrlemények összetétele

	Gv09 (személy)	Gv09 (teher)
Szemcseméret-eloszlás, m/m%		
0-0,25 mm	10	8
0,25-0,40 mm	10	14
0,40-0,63 mm	47	50
0,63-1,00 mm	32	28
1,00-1,25 mm	1	-
1,25-1,60 mm	-	-
Összetétel		
Tapadónedvesség-tartalom, m/m%	0,3	0,3
Acetonban oldható rész, m/m%	10,2	6,6
Kloroformban oldható rész, m/m%	0,5	0,3
Σ kaucsuktartalom, m/m%	52,9	58,1
NR+IR tartalom, m/m%	24,8	40,2
Koromtartalom, m/m%	27,3	29,1
Hamutartalom, m/m%	8,8	5,6

A töltőanyagok szemcseméret-eloszlás szempontjából elhanyagolható mértékben különböztek egymástól. Mindkét őrlemény 65-70%-ban tartalmazott 0,63 mm alatti szemcseméretű frakciót. Ennek oka, hogy az őrlőüzemeknél a tágabb szemcseméretű termék olcsóbban és nagyobb mennyiségben áll rendelkezésre, ezért a szélesebb szemcseméretű őrleményt továbbra sem frakcionáltuk szét szűkebb frakciókra, hanem a gyártótól kapott állapotában használtuk fel.

A hulladék gumiőrleményből etilén-vinil-acetát (EVA, Flexaren) elasztomer és kalcium-hidroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) alkalmazásával végeztük a devulkanizálhatósági és újrahasználhatósági kísérleteket.

Szén nanocső (CNT)

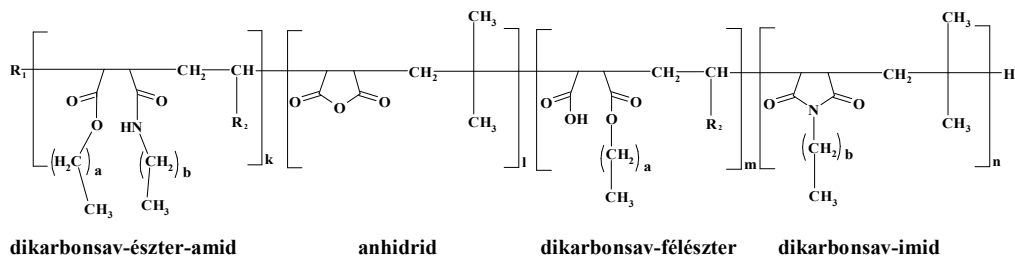
A gumikompozitokban szén nanocsövet is alkalmaztunk, amelyet a Pannon Egyetem Vegyipari Műveleti Intézeti Tanszékén állítottak elő. A CNT jellemzőit a 5.2. Táblázat tartalmazza

5.2. Táblázat Többfalú szén nanocső főbb jellemzői

<i>MWCNT</i>	
<i>Pannon Egyetem</i>	
szén nanocső tartalom, m/m%	77,6
talkum, m/m%	22,4
Ød, nm	40-50
l, µm	nincs adat
BET felület, m ² /g	180,9

5.1.2 Kompatibilizáló adalék:

A kompozitokban a komponensek összeférhetőségének javításához a MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszékén állították elő a kísérleti kompatibilizáló adalékot (KA), amelynek valószínűsített szerkezetét a 5.10. ábra szemlélteti. Az adalékot jellemző savszám 50,9mg KOH/g minta, elszappanosítási szám pedig 167,8mg KOH/g minta.



5.10. ábra Olefin-maleinsav-anhidrid kopolimer típusú adalékok valószínűsített szerkezete

(R₁: olefin monomer szénatomszámának megfelelő hosszúságú alkil-lánc; R₂: R₁-2 szénatomszámú alkil-lánc; a, b: 2-21; k: 0,2-2,0; l: 1-5; m: 1-5; n: 0,3-2,0)

5.1.3 Kompozitok összetétele

A hulladék gumiőrlemény alkalmazási koncentrációját (5.3.-5.5. Táblázat) korábbi kísérletek során a MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék munkatársai határozták meg. Eredményeik alapján a kompozitokban 50(m/m)% gumiőrleményt alkalmaztam, és az őrlmény típusának hatását vizsgáltam. A szén nanocsövet tartalmazó kompozitokkal kapcsolatos kísérletekben pedig a nanocső alkalmazási koncentrációjának és a felületkezelésnek a hatását tanulmányoztam. A gumiőrleményből újravulkanizálható regenerát előállítására vonatkozó előkísérletekben a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ koncentrációját változtattam, az EVA/gumiőrlemény egymáshoz viszonyított arányát nem. Valamennyi mintához ugyanazokat a komponens arányokat alkalmaztuk az alapkeverékben, melynek összetételét az újrafutózásra használható végtermékre vonatkozó szokásos követelményeknek megfelelően választották meg. Minden kísérlet esetében az alapkeverékből készült gumit tekintettük referenciának.

5.3. Táblázat A gumiőrleményt és alapkeveréket tartalmazó minták jelölése és százalékos összetétele

	Őrlemény típusa	Gumiőrlemény, %	Adalék, %
<i>ŐRL-1</i>	<i>személy</i>	<i>50</i>	<i>0</i>
<i>ŐRL-2</i>	<i>teher</i>	<i>50</i>	<i>0</i>
<i>ŐRL-3</i>	<i>személy</i>	<i>49,75</i>	<i>0,5</i>
<i>ŐRL-4</i>	<i>teher</i>	<i>49,75</i>	<i>0,5</i>

5.4. Táblázat Regenerát mintákat tartalmazó keverékek előállítása során alkalmazott keverékek összetétele

	EVA, %	Gumiőrlemény, %	Ca(OH)₂, %
<i>REG-1</i>	<i>66,6</i>	<i>33,4</i>	<i>0</i>
<i>REG-2</i>	<i>66,4</i>	<i>33,2</i>	<i>0,4</i>
<i>REG-3</i>	<i>64,5</i>	<i>32,3</i>	<i>3,2</i>
<i>REG-4</i>	<i>62,5</i>	<i>31,3</i>	<i>6,2</i>
<i>REG-5</i>	<i>31,0</i>	<i>69,0</i>	<i>0</i>
<i>REG-6</i>	<i>30,7</i>	<i>68,6</i>	<i>0,7</i>
<i>REG-7</i>	<i>29,0</i>	<i>64,6</i>	<i>6,4</i>
<i>REG-8</i>	<i>27,2</i>	<i>60,7</i>	<i>12,1</i>

5.5. Táblázat CNT tartalmú minták jelölése és összetétele

	Alapkeverék, %	CNT, %	Adalék, %
<i>CNT-1</i>	<i>99,0</i>	<i>1,0</i>	<i>0</i>
<i>CNT-2</i>	<i>98,8</i>	<i>1,0</i>	<i>0,2</i>
<i>CNT-3</i>	<i>98,6</i>	<i>1,4</i>	<i>0</i>
<i>CNT-4</i>	<i>98,3</i>	<i>1,4</i>	<i>0,3</i>
<i>CNT-5</i>	<i>97,6</i>	<i>2,4</i>	<i>0</i>
<i>CNT-6</i>	<i>97,1</i>	<i>2,4</i>	<i>0,5</i>

5.2 Kompozitok előállítása

A kísérleti kompozitok előállítása során egy szokásos keverési eljárással előre elkészített olyan alapkeveréket használtunk fel, amely a vulkanizáláshoz szükséges komponenseket még nem tartalmazta. Ennek felhasználásával először a referencia mintát állították elő egy 70°C-on üzemelő hengerszéken.

A gumiőrleményt, a regenerátot és a szén nanocsövet tartalmazó kompozitok előállítása során az alapkeveréket és a többi komponenst ugyancsak 70°C-on üzemelő hengerszéken homogenizálták. Minden gumiőrlemény koncentráció esetén készítettek kompatibilizáló adalékot tartalmazó mintákat is.

A kompatibilizáló adalékot a hulladék gumiőrlemény bedolgozási kísérletek során hozzákeverték az alapanyagokhoz, a szén nanocsövet tartalmazó kompozitok esetén a szén nanocsövek felületét előzetesen kezeltük az alapkeverékbe történő bedolgozás előtt.

A fentiek szerint elkészített keverékek felhasználásával ezután vulkanizált gumilapokat préseltek. A gumilapokból kézi vágószerszámmal készítették el a szabványos, piskóta alakú próbatesteket, amelyeket húzóvizsgálatnak és előterheléses húzóvizsgálatnak vettem alá.

A regenerátos hőkísérlethez először az előkeverékeket a MOL Ásványolaj és Széntechnológiai Intézeti Tanszék laboratóriumában 170°C-on üzemelő hengerszéken

állítottam elő. Először az EVA-t vittem fel a hengerszékre (5.11. ábra), és miután megolvadt, hozzáadtam a hulladék gumiőrleményt. A devulkanizálást ugyanezen a hőmérsékleten 30 percig végeztem.



5.11. ábra A laboratóriumi hengerszék

Az így elkészített regenerát mintát alapkeverékhez szintén hengerszéken dolgozták hozzá 70 °C-on, majd vulkanizálták. A vulkanizált termék ebben az esetben is laptermék, amelyből a szabványos piskóta alakú próbatestek készültek. Ezen minták mechanikai tulajdonságain keresztül vizsgáltam a devulkanizáló adalékként alkalmazott $\text{Ca}(\text{OH})_2$ hatását.

5.3 Vizsgálati módszerek

A gumikompozitok mechanikai jellemzőit szabványos húzóvizsgálati módszerrel határoztam meg (MSZ EN ISO 527-1-4:1999), emellett mértem a minták sűrűségét (MSZ EN ISO 1183-1).

A húzóvizsgálatokat INSTRON 3345 típusú univerzális szakítógéppel végeztem. Az egyszerű és a fárasztásos húzóterhelések során egyaránt 90mm/perc keresztfejlmozdulási sebességet alkalmaztam, a laboratóriumban a hőmérséklet 23°C, a relatív páratartalom pedig 50% volt. A fárasztásos húzóvizsgálatok során különböző nagyságú erővel, eltérő ideig ciklikus terhelésnek vettem alá a mintákat, és csak ezt követően szakítottam el őket. Két különböző előterhelő erőt (10N és 75N), illetve három különböző ciklusszámot (100 és 500) alkalmaztam.

6 Eredmények

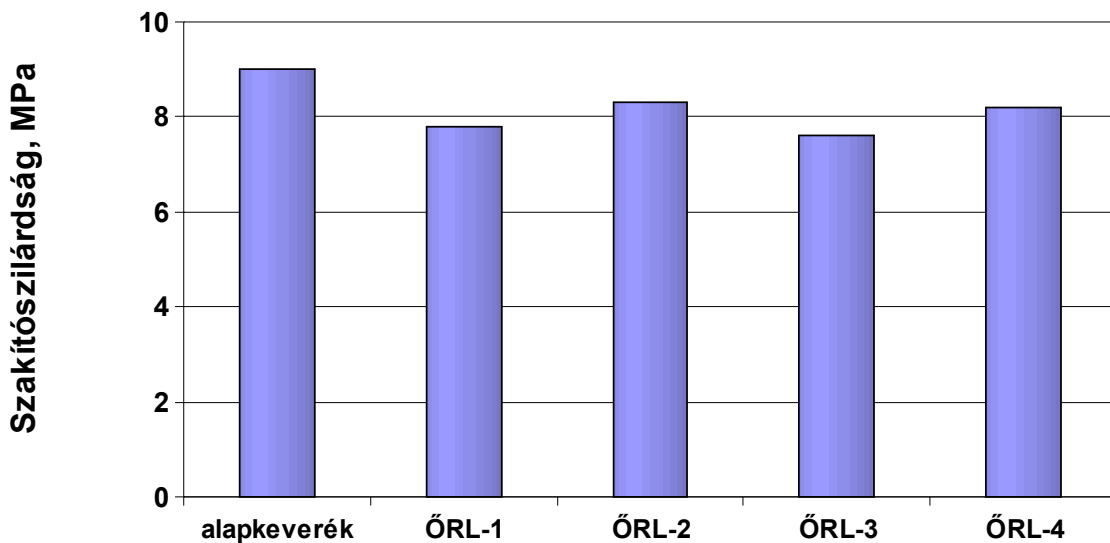
Munkám során különböző összetételű gumikompozitok mechanikai tulajdonságai közül a húzó igénybevétellel szembeni ellenálló képességet szobahőmérsékleten határoztam meg. Ezt követően vizsgáltam a minták különböző mértékű, húzó irányú előterheléssel szembeni viselkedését is. A kompozitok homogenitását, a komponensek összeférhetőségét pásztázó elektronmikroszkópos felvételeken tanulmányoztam.

6.1 Hulladék gumiőrleményt tartalmazó kompozitok húzó jellemzői

A Tanszéken korábban elért eredmények alapján a hulladék gumiőrlemény hasznosítási témájába is be tudtam kapcsolódni. Dolgozatomban ezen fejezetében a hulladék gumiőrlemény alapkeverékbe történő visszakeverési kísérleteinek egy részét ismertetem.

A kísérletsorozat célja annak tanulmányozása volt, hogyan változnak a személy-, illetve teherabroncsból származó gumiőrlemények bekeverése esetén a gumi kompozitok mechanikai tulajdonságai. Az alkalmazott koncentrációt a Tanszék munkatársai korábbi kísérleteik során határozták meg.

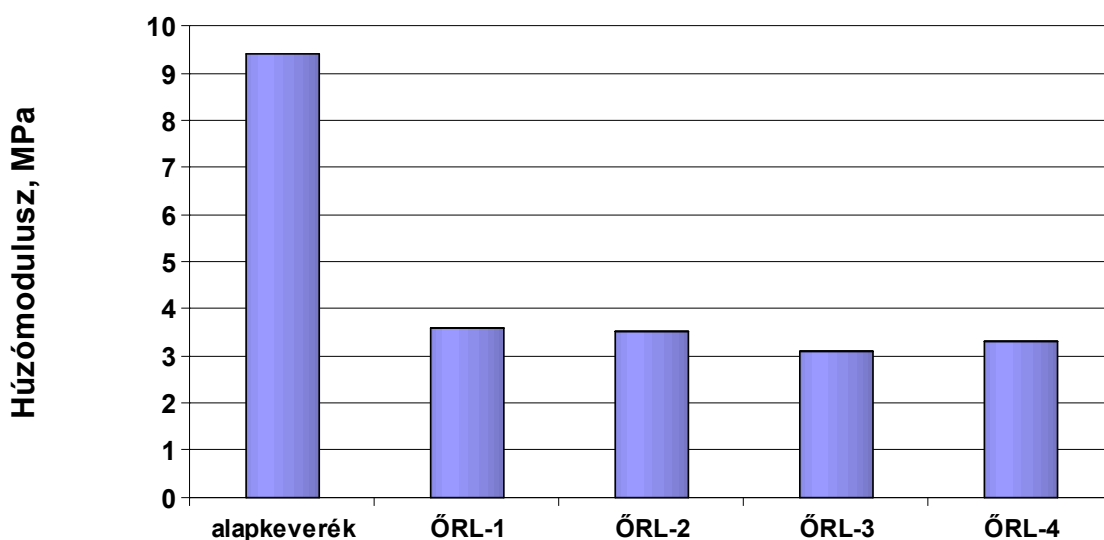
A 6.12. ábra a húzószilárdság alakulását mutatja a gumiőrlemény típusának függvényében (ŐRL-1 és ŐRL-2 jelű minták). Emellett az ábrán feltüntettem azokat a mintákat is, amelyet az őrlemény mellett kompatibilizáló adalékot is tartalmaztak (ŐRL-3 és ŐRL-4 jelű minták). Az ŐRL-1 és ŐRL-3 jelű minta töltőanyaga személyabroncsból származó hulladék gumiabroncs őrlemény, melyből a 3-as jelű adalékolt kompatibilizáló adalékkal. Az ŐRL-2 és ŐRL-4 jelű minták töltőanyaga teherabroncsból származó hulladék gumiabroncs őrlemény, melyből a 4-es jelű adalékolt kompatibilizáló adalékkal.



6.12. ábra Hulladék gumiőrlemény típusa és kompatibilizáló adalék hatása a gumi kompozitok szakítószilárdságára

Az ábrán bemutatott kompozitok 50 (m/m)% hulladék gumiőrleményt tartalmaztak. A mintákkal húzóvizsgálatokat végeztem. A húzószilárdság esetében az alapanyag felét hulladékkal helyettesítve csak kis mértékű csökkenést tapasztaltunk. Az eredményeknek további jelentősége abból a szempontból lehet, hogy a személyabroncsból származó őrleménnyel töltött minták szilárdsága számottevően nem lett kisebb a teherabroncsból származó őrleménnyel töltött mintákhoz képest. Vagyis ez azt jelenti, hogy a hulladék gumiabroncsok szétválogatására nincsen szükség, ha az őrleményt alapkeverékhez szeretnénk visszakeverni, és gumi kompozitként hasznosítani. Ez jelentős megtakarítást eredményezhet a későbbiekben. A hulladék gumiőrlemény más irányú hasznosítására vonatkozó tanszéki kísérletek eddigi eredményei alapján ugyanis azt állapították meg, hogy csak a teherabroncs őrlemény használható fel az előírt követelmények teljesítésére, pl. gumibitumen előállításának céljából.

A 6.13. ábra a húzómodulusz alakulását mutatja a gumiőrlemény típusának és az adalékanyag alkalmazásának függvényében.

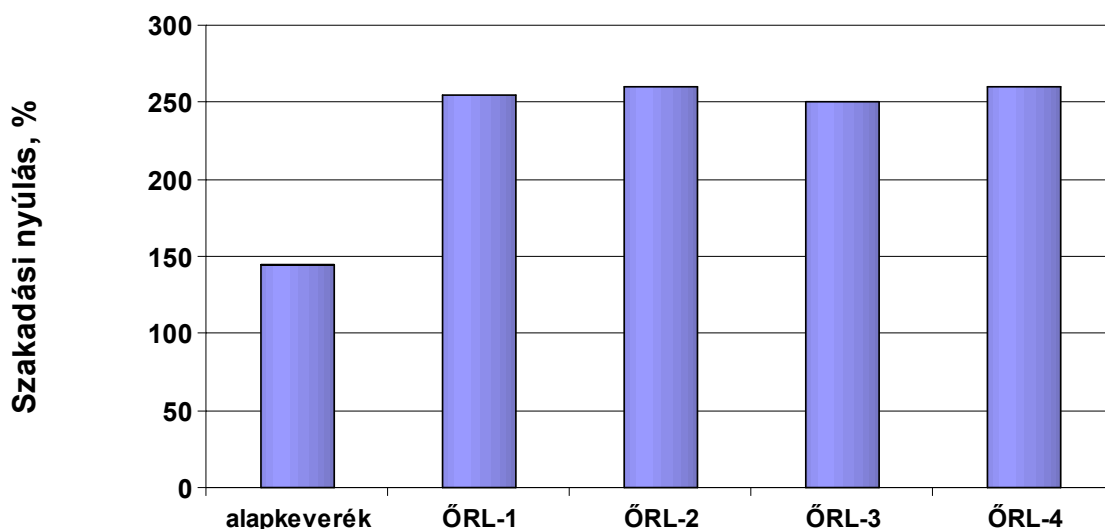


6.13. ábra Hulladék gumiőrlemény típusa és kompatibilizáló adalék hatása a gumi kompozitok húzómoduluszára

Jól láthatóan az alapkeverék húzómodulusza kiemelkedik az eredmények közül. Az ilyen mértékű töltőanyag hozzáadás hatására a minták szívóssága erősen lecsökkent. Ám itt sem fedezhető fel számottevő különbség a személyabronccsal töltött és a teherabronccsal töltött minták eredményei között. Az adalékanyag hatására minimálisan csökkent a húzómodulusz nem adalékolt mintához képest. Ez azt mutathatja, hogy az adalék nem minden szempontból volt megfelelő a két anyag társítása szempontjából.

A 6.14. ábra szakadási nyúlására gyakorolt hatását mutatja ugyancsak személy-, illetve teherabroncs őrleményt tartalmazó gumik esetében. A szakadási nyúlás majdnem kétszeresére nőtt az alapkeverékre számított szakadási nyúláshoz képest, tehát jelentős mértékben megnőtt a kompozit rugalmassága. Különbség ennél a jellemzőnél sem adódott a személy-, illetve teherabroncs őrleményeket tartalmazó kompozitokat összehasonlítva. Az adalék alkalmazásának hatására sem tapasztaltunk szignifikáns különbséget a két különböző összetételű minta között. Az eltérés ezzel a mérési hibahatáron belülnek adódott, vagyis mindkét típusú hulladék őrlemény egyformán hatékonyan növelte meg az eredeti gumi szakadási nyúlását. Az adalékot tartalmazó és

az adalékot nem tartalmazó mintákat összehasonlítva csak minimális különbséget (2 % (személy), 0 % (teher)) mértem.



6.14. ábra Hulladék gumiőrlemény típusa és kompatibilizáló adalék hatása gumi kompozitok szakadási nyúlására

6.2 Regenerát minták eredményei

A MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék laboratóriumában előállított regenerát típusú gumiminták húzó vizsgálati eredményei nem mutattak pozitív képet az összetétel függvényében. A húzómodulusz növekedése igen jelentős, akár 300%-os volt a kiindulási keverék ezen jellemzőjéhez képest, a húzószilárdság viszont drasztikusan (80 %) csökkent. A kísérletsorozat feldolgozási tapasztalatai és vizsgálati eredményei alapján azt állapítottam meg, hogy nem sikerült megfelelő homogenitású mintát előállítani, és $\text{Ca}(\text{OH})_2$ koncentrációjának növelésével sem sikerült a hulladék gumi térhálós szerkezetét kellő mértékben megbontani. Így a minták mechanikai tulajdonságainak javítása sem sikerülhetett. A kompozitok összetételén tehát változtatni kell a későbbiekben, az adalék helyett minden bizonnyal újat kell választani. A kompatibilizáló adalék összeférhetőséget javító hatását már elkezdtem vizsgálni, de a kutatás folytatása szükséges az eljárás további fejlesztésére.

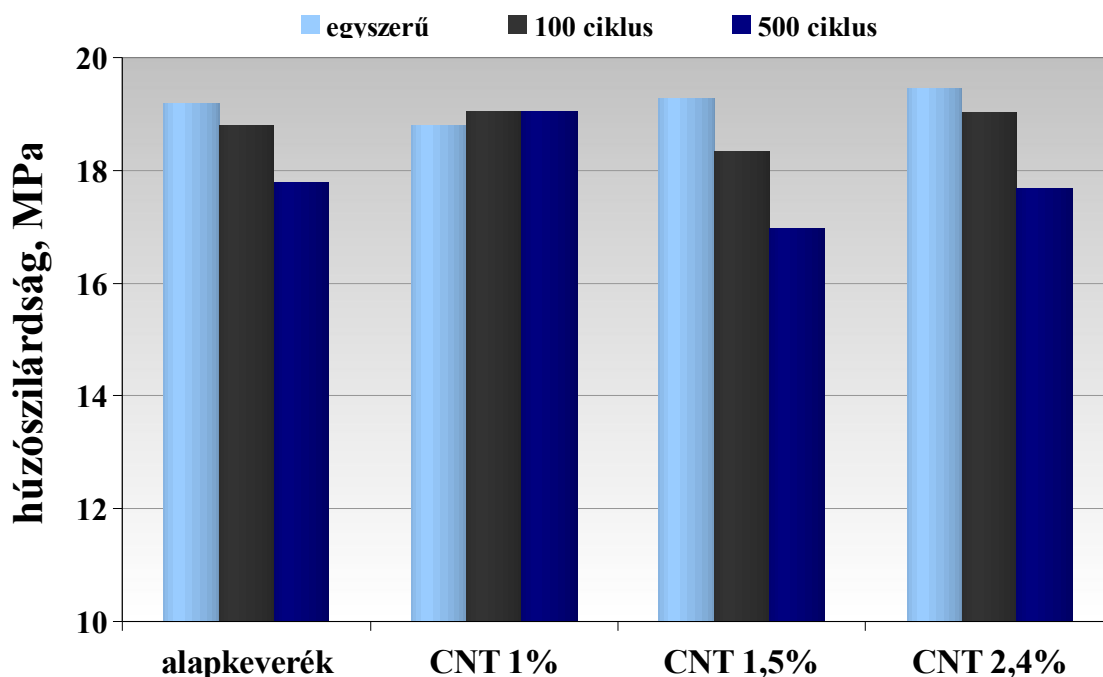
6.3 Szén nanocsövet tartalmazó gumi kompozitok húzó jellemzői (CNT) erősített minták eredményei

Kísérleti munkám során vizsgáltam szén nanocső alkalmazásának hatását is. Egyrészt a szén nanocső koncentrációjának, másrészt a nanocső felületének kezelésére felhasznált kapcsoló ágens bedolgozásának húzó és fárasztásos húzó jellemzőkre kifejtett hatását tanulmányoztam.

Az első ábraszorozat a húzószilárdság alakulását mutatja be a CNT koncentráció függvényében.

A 6.15. ábra a CNT-koncentráció húzószilárdságra gyakorolt hatását szemlélteti. Egyszerű (v. statikus) húzóvizsgálat esetén az 1,0 (m/m)% alatti CNT-bedolgozás

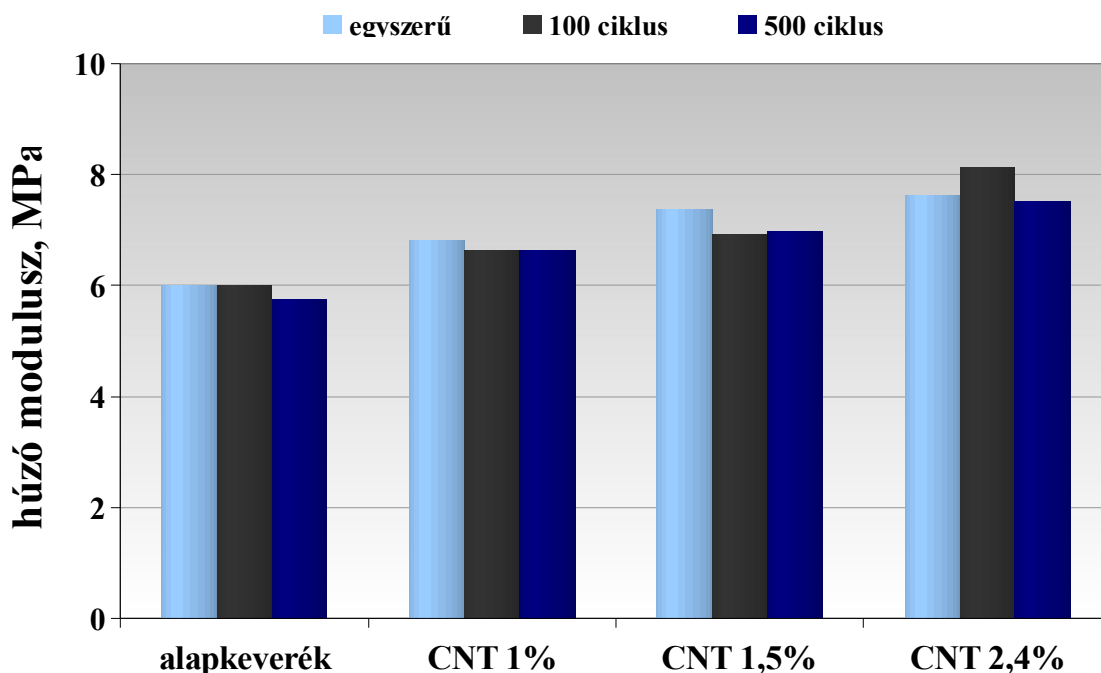
hatására a gumi húzószilárdsága csökkent. Csaknem 1,5 (m/m)% kezeletlen szén nanocső alkalmazására volt szükség az alapkeverék húzószilárdságának eléréséhez, de 2,4 (m/m)% CNT-t tartalmazó gumi kompozit húzószilárdsága is csak 1%-kal volt növelhető a töltőanyagot nem tartalmazó gumi húzószilárdságához képest.



6.15. ábra CNT-koncentráció és fárasztási ciklusszám hatása a gumi kompozitok húzószilárdságára

A minták ciklikus húzó igénybevétellel szembeni ellenálló képességét is vizsgáltam, amit szintén a 6.15. ábra mutat. Ugyanazon, 10N-os terhelő erő mellett három különböző ideig tartó (100 ciklus, 500 ciklus) igénybevétel hatását tanulmányoztam. A húzószilárdság értékek alapján a gumi ellenálló képessége folyamatosan csökkent a ciklusszám növelésével. Nagyobb CNT-tartalomnál a minta húzószilárdsága a hosszú ideig (500ciklus) tartó igénybevétel esetén sem csökkent.. A nagyobb CNT-koncentrációk tartományában már rövid idejű fárasztás hatására is húzószilárdság-csökkenés figyelhető meg. A CNT-t nem tartalmazó minta (alapkeverék) húzószilárdsága a fárasztás hatására szintén csökkent. A 2,4% CNT-t tartalmú kompozitokhoz képest nagyobb ciklusszámok esetén a referencia húzószilárdsága nagyobb mértékben csökkent. Vagyis a CNT-bedolgozásnak a hosszabb idejű igénybevételeknél volt igazán jelentősége a húzószilárdságot tekintve.

A 6.16. ábra a CNT-koncentráció húzómoduluszra gyakorolt hatását mutatja. Egyszerű (v. statikus) húzóvizsgálat esetén a modulusz értékek folyamatosan növekednek a bedolgozott CNT tartalommal, de a javulás mértéke kisebb. A gumikompozitok szívóssága tehát a CNT bedolgozásával növelhető a töltőanyagot nem tartalmazó gumihoz képest. Ez 10 %-os modulusz-növekedést jelent 1,0 m/m% CNT hatására az alapkeverékhez képest. 1,5 (m/m)% kezeletlen CNT-koncentráció alkalmazásához képest a 2,4 (m/m)% CNT-tartalmú minta esetében tapasztalt növekedés nagyobb. Míg 1,5% CNT bedolgozásakor 23 %-kal nőtt a modulusz, 2,4% CNT hatására már csak 27 %-kal.

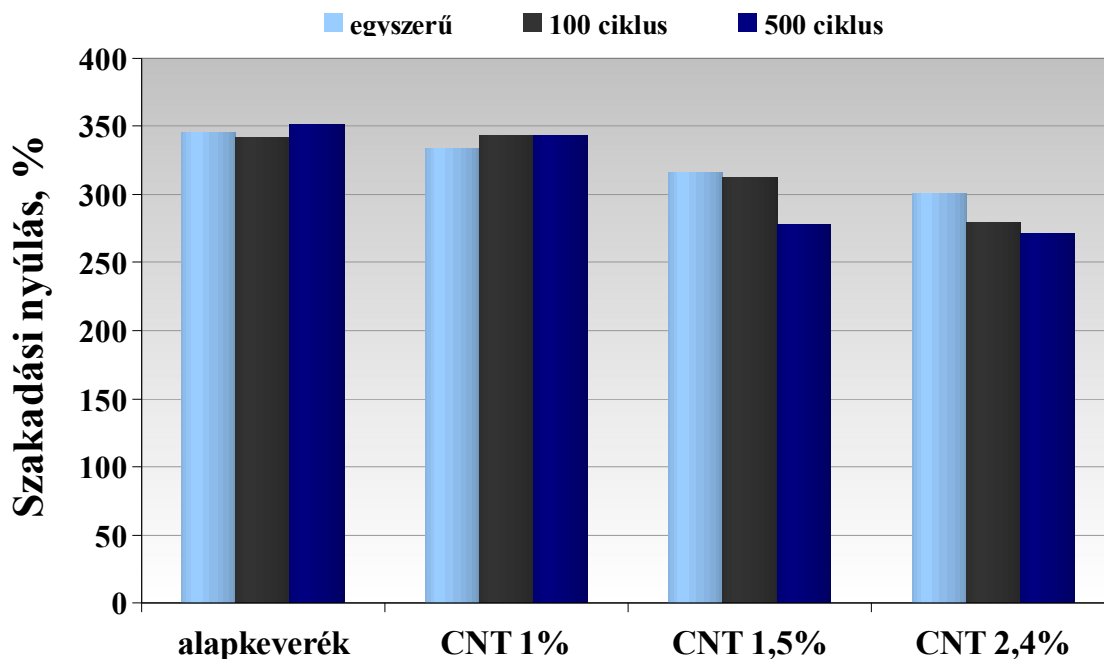


6.16. ábra CNT-koncentráció és fárasztási ciklusszám hatása a gumi kompozitok húzómoduluszára

A minták ciklikus igénybevétellel szembeni ellenálló képességét is vizsgáltam (6.16. ábra). Az alapkeverék értékei közel állandónak tekinthetők, vagyis a gumi szívóssága hosszú ideig tartó fárasztás hatására csak kismértékben csökken. Az erősítőanyag koncentrációjának növelésével egyre csökkennek az értékek a fárasztás időtartamától függően. Az erősített kompozit mintáknál mért értékek minden mérésnél meghaladják az alapkeverék értékeit, tehát az erősítőanyag bekeverése szívósabbá teszi a kompozitot. Legkevésbé a 2,4 (m/m)% CNT tartalmú minták modulusza függött a terhelés időtartamától, alig csökkennek az értékek az egyszerű húzó vizsgálatához képest.

A 6.17. ábra a CNT-koncentráció szakadási nyúlásra gyakorolt hatását mutatja. Húzóvizsgálat esetén a szakadási nyúlás nem változott számottevően 1,0 (m/m)% CNT-bedolgozás hatására az alapkeverékhez képest. Ennél nagyobb nanocső tartalomnál azonban már csökkenés figyelhető meg a várakozásoknak megfelelően a CNT miatt a kompozitok rugalmassága csökken. Ez számszerűsítve azt jelenti, hogy pl. 2,4% CNT alkalmazásakor 345%-ról 300%-ra csökken a szakadási nyúlás.

A minták fárasztásos húzó igénybevétellel szembeni ellenálló képességét tekintve (6.17. ábra) megállapítható, hogy az alapkeverék esetében kis mértékű emelkedés figyelhető meg az igénybevétel időtartamának (ciklusszámának) növekedésével. 1,0 (m/m)% CNT alkalmazásakor figyelhető meg az értékek kiegyensúlyozottsága. Itt nem volt hatással a ciklusszám növelése a szakadási nyúlás értékére, és kis mértékben (3 %) növekedett is a ciklusszám növekedésével az egyszerű húzóvizsgálatához képest. Nagyobb koncentrációjú erősítőanyag hatására rövid- és közepes ideig tartó (100 ciklus, 500 ciklus) igénybevételnél a szakadási nyúlás értéke csökkent. 500 cikluson keresztül történő fárasztásnál mind az 1,5%, mind pedig a 2,4% CNT-tartalmú minták esetében 20 %-os csökkenést mértem a húzóvizsgálat során meghatározott szakadási nyúláshoz képest.



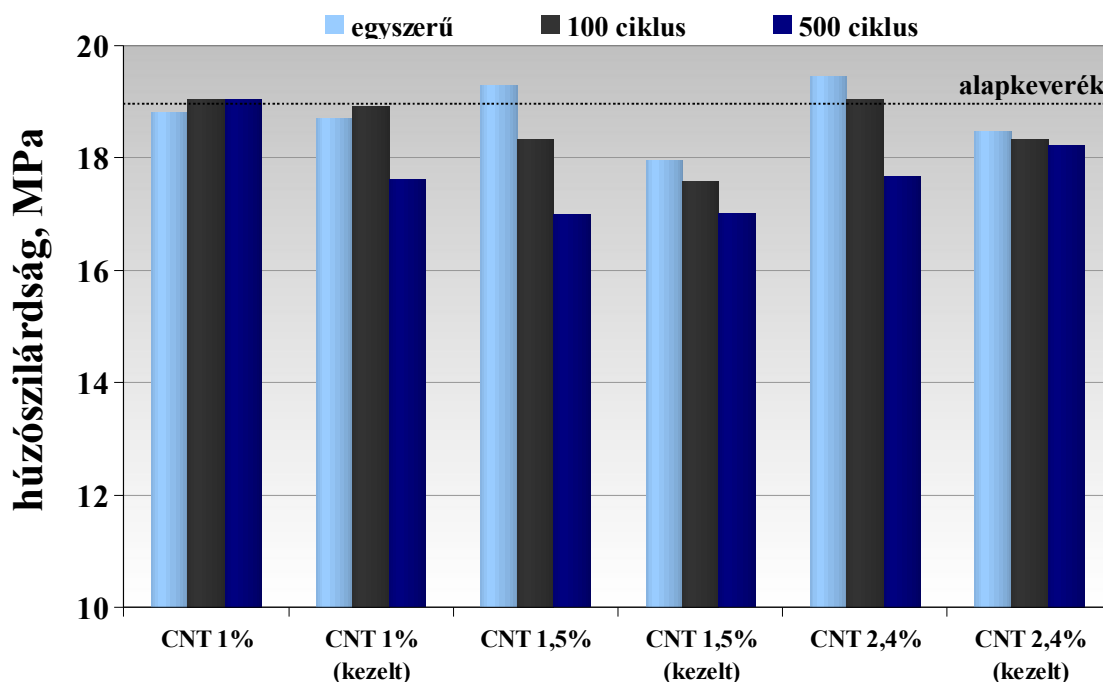
6.17. ábra CNT-koncentráció és fárasztási ciklusszám hatása a gumi kompozitok szakadási nyúlására

Ugyanezen kísérletsorozat során vizsgáltam a szén nanocsövek felületkezelésének hatását is a húzó- illetve a fárasztásos húzó jellemzőkre. A szén nanocsövek felületét új típusú olefin-maleinsav-anhidrid kopolimer alapú kapcsoló ágenssel kezeltük, majd a felületmódosított nanocsöveket dolgozták be az alapkeverékbe a megfelelő koncentrációban.

A 6.18. ábra a kezeletlen és a kapcsoló ágenssel felületkezelt szén nanocső húzószilárdságra gyakorolt hatását mutatja.

1,0% CNT-tartalom esetén megközelítőleg az alapkeverék húzószilárdságának megfelelő értéket mértem a felületkezelt nanocső alkalmazásakor. 1,5% CNT-koncentrációnál már jelentős, 6,5 %-os csökkenést tapasztaltam a referencia gumi húzószilárdságához képest. Ez, az ugyanilyen koncentrációjú, kezeletlen CNT-t tartalmazó mintához képest 6,8 %-os csökkenést jelent. Nagyobb, 2,4% CNT-koncentráció esetén a felületkezelt CNT/gumi minta húzószilárdsága 5 %-kal kisebb, mint a kezeletlen CNT-tartalmúé. Az 1,5%-os töltőanyag-tartalmú mintához képest 2,9 %-os javulást tapasztaltam.

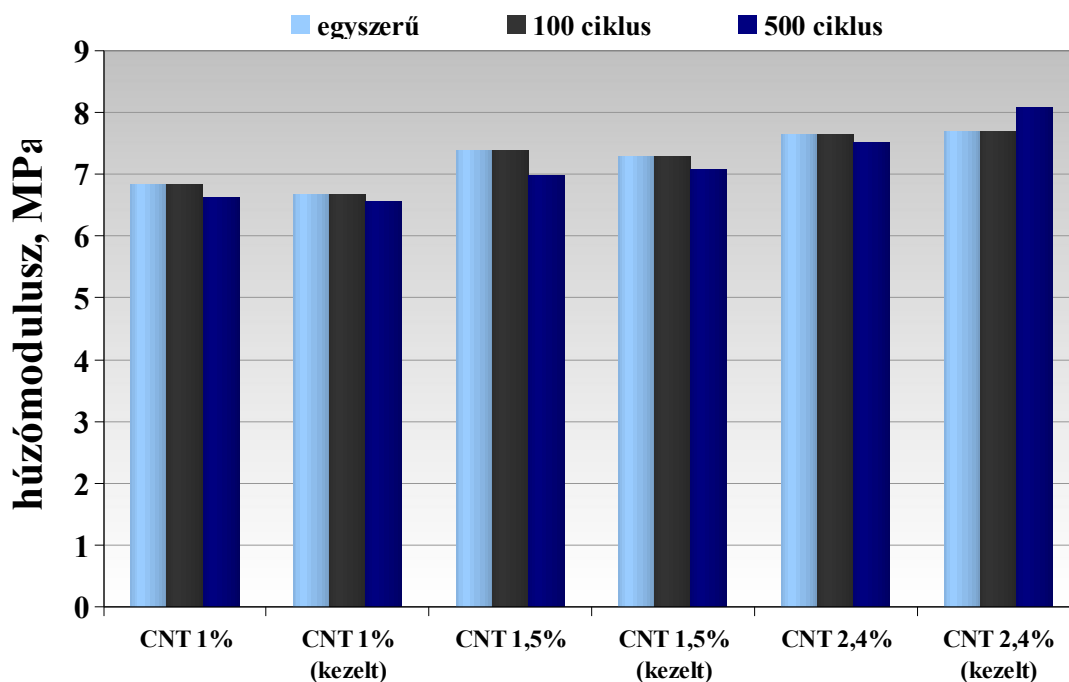
A minták húzószilárdságának alakulását a fárasztásos húzó igénybevétellel szemben a 6.18. ábra mutatja. Rövid ideig (100 ciklus) tartó igénybevételnél a kezeletlen minták értékei valamennyi koncentráció esetén meghaladják a felületkezelt minták értékeit. Közepes ideig (500 ciklus) tartó igénybevételnél az eredmények nagyban függenek a CNT-tartalomtól. Alacsony koncentráció esetén még a kezeletlen minta húzószilárdsága a magasabb, de az erősítőanyag koncentrációját növelve megegyezővé, majd magasabbá válik a felületkezelt minta húzószilárdsága. Hosszú ideig tartó igénybevétel esetén a legjobb eredményt a 2,4 (m/m)% CNT tartalmú mintákkal értem el kezelt és kezeletlen esetben is. Értékük közel megegyező. A 2,4 (m/m)% felületkezelt CNT tartalmú minta húzószilárdsága nem függ az igénybevétel időtartamától, bár az alapkeverék alatt található, de kiegyenlített teljesítményt nyújt.



6.18. ábra Kapcsoló ágens alkalmazásának és a fárasztási ciklusszámnak a hatása a gumi kompozitok húzószilárdságára

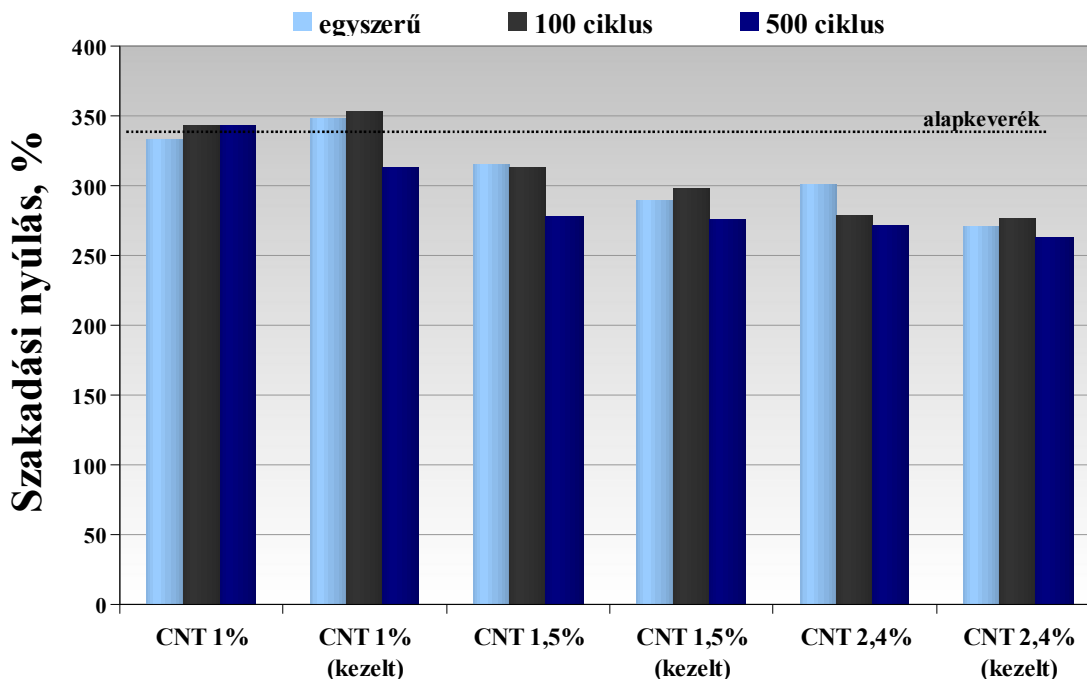
A 6.19. ábra a kezeletlen és a kapcsoló ágenssel felületkezelt szén nanocső húzómoduluszra gyakorolt hatását mutatja a ciklusszám változás függvényében. A nanocső tartalom növekedésével a húzómodulusz folyamatosan növekedett. A kezelt és kezeletlen eredmények gyakorlatilag megegyeztek ugyanolyan erősítőanyag tartalomnál, tehát itt nem volt hatással a felületkezelés tulajdonságokra.

A minták ciklikus igénybevétellel szembeni ellenálló képességét is vizsgáltuk, amit szintén a 6.19. ábra mutat. Rövid ideig (100 ciklus) tartó igénybevétel még nem változtatta a kompozitok moduluszát, hatása egyik koncentráció esetében sem volt érzékelhető. Jól látszik például, hogy a vizsgálathoz készített minták közül, ugyanazon fárasztási ciklusszámnál, a kis (1 (m/m)%) és közepes (1,5 (m/m)%) CNT-tartalmú kezeletlen és kezelt próbatestek eredményei csaknem megegyeznek egymással. Vagyis a felületkezelés észrevehetően nem befolyásolta a minta moduluszát. Az ábrán az is látszik, hogy mindegyik igénybevételnél növekedett a húzómodulusz értéke a CNT-tartalom növekedésével, tehát a szén nanocső szívósabbá tette a kompozitot. Nagy, 2,4 (m/m)% erősítőanyag tartalomnál, már megjelenik a felületkezelés hatása hosszú (500 ciklus) ideig tartó igénybevételeknél. Itt már jobb teljesítményt nyújtanak a felületkezelt nanocsővel adalékolt minták, a növekedés pl. 500 ciklus esetén 40,4 %-os az alapkeverékhez képest.



6.19. ábra Kapcsoló ágens alkalmazásának és a fárasztási ciklusszámnak a hatása a gumi kompozitok húzómodulusára

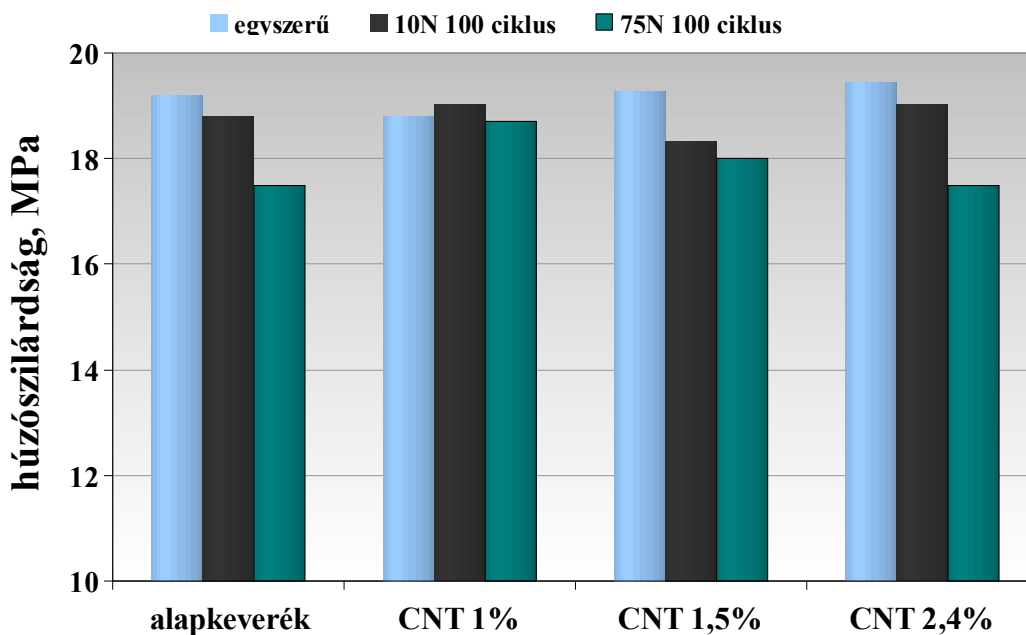
A 6.20. ábra a kezeletlen és a kapcsoló ágenssel felületkezelt szén nanocső szakadási nyúlásra gyakorolt hatását mutatja különböző húzó igénybevételek esetén. Kicsi, 1 (m/m)% koncentrációban a CNT még javítja kis mértékben a szakadási nyúlást felületkezelés alkalmazásakor, ám a nagyobb koncentrációjú CNT adagolásánál már csökkenés tapasztalható. A szakadási nyúlás tehát csak 1% CNT esetén haladta meg az alapkeverékre jellemző értéket.



6.20. ábra Kapcsoló ágens alkalmazásának és a fárasztási ciklusszámnak a hatása a gumi kompozitok szakadási nyúlására

A minták fárasztással szembeni viselkedését ugyancsak vizsgáltam, ami a 6.20. ábraán látható. A tendencia itt is hasonló, mint az egyszerű húzóvizsgálatnál. Mindkét (100, 500) ciklusszámnál hasonló a változás lefutása és mértéke. Legmagasabb mért értékek kis erősítőanyag-tartalomnál adódott. Ezek megegyeztek vagy kis mértékben még jobbak lettek, mint az alapkeverék eredményei. Az erősítőanyag-tartalom növelésével a szakadási nyúlásban folyamatos csökkenést tapasztaltam. A felületkezelés nem javított az eredményeken, sőt a legtöbb esetben rontott azokat ennél a mérésnél, ez átlagosan 4,5 %-ot jelent. De nem romlottak szignifikánsan a bedolgozott CNT koncentrációjának növelésével, mivel a második és harmadik koncentráció esetén a mért csökkenések közel azonosak voltak. Ez alapján megállapítható, hogy a felületkezelt CNT nagy koncentrációban történő alkalmazása ridegebbé teszi a kompozitot, mert jelentős, 17 %-os csökkenés tapasztalható.

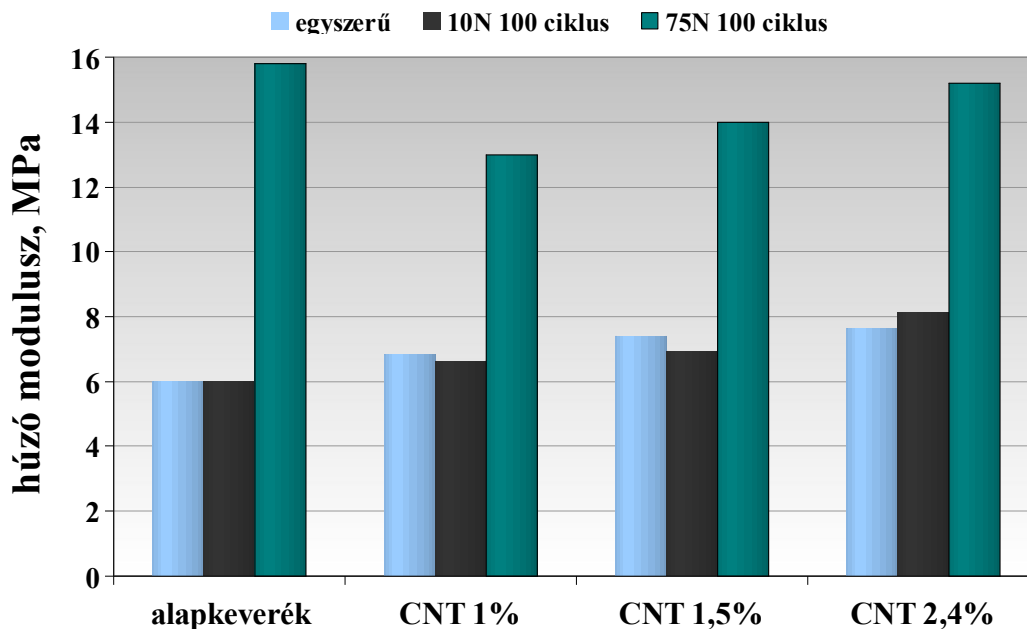
A fárasztásos igénybevételek kapcsán nem csak a fárasztás időtartamának, hanem a fárasztó erőnek a hatását is tanulmányoztam. Az 6.21. ábra a CNT-koncentráció és az előterhelő erő hatását mutatja a különböző nanocsőtartalmú gumi kompozitok húzószilárdságára azonos (100) ciklusszám esetén. Az előterhelő erő 10N-ról 75N-ra történő növelése mindegyik mintánál negatív hatással volt a húzószilárdság értékére, különösen az alapkeverék esetében. Ez a változás kis (1 (m/m)%) és közepes (1,5 (m/m)%) koncentrációjú nanocsövet tartalmazó minta esetén nem számottevő, ám az alapkeveréknél és nagy (2,4 (m/m)%) mennyiségű CNT -t tartalmazó mintáknál már nem elhanyagolható. A húzószilárdság értéke az egyszerű és 10N-os előterheléssel végzett húzóvizsgálatok eredményeit összehasonlítva valamennyi mintánál csak kismértékben csökkent. A 75N -os előterheléssel végzett vizsgálat eredményeit tekintve viszont nagyobb különbségek fedezhetők fel. Látható, hogy ennél a mérésorozathoz a húzószilárdság értéke csökkent a nanocső tartalom növekedésével, de végig az alapkeverék értéke fölött maradt. Tehát a CNT bekeverésével javult a kompozitok szilárdsága az alapkeverékhez képest ciklikus igénybevétel esetén.



6.21. ábra CNT-koncentráció és előterhelő erő hatása a gumi kompozitok húzószilárdságára

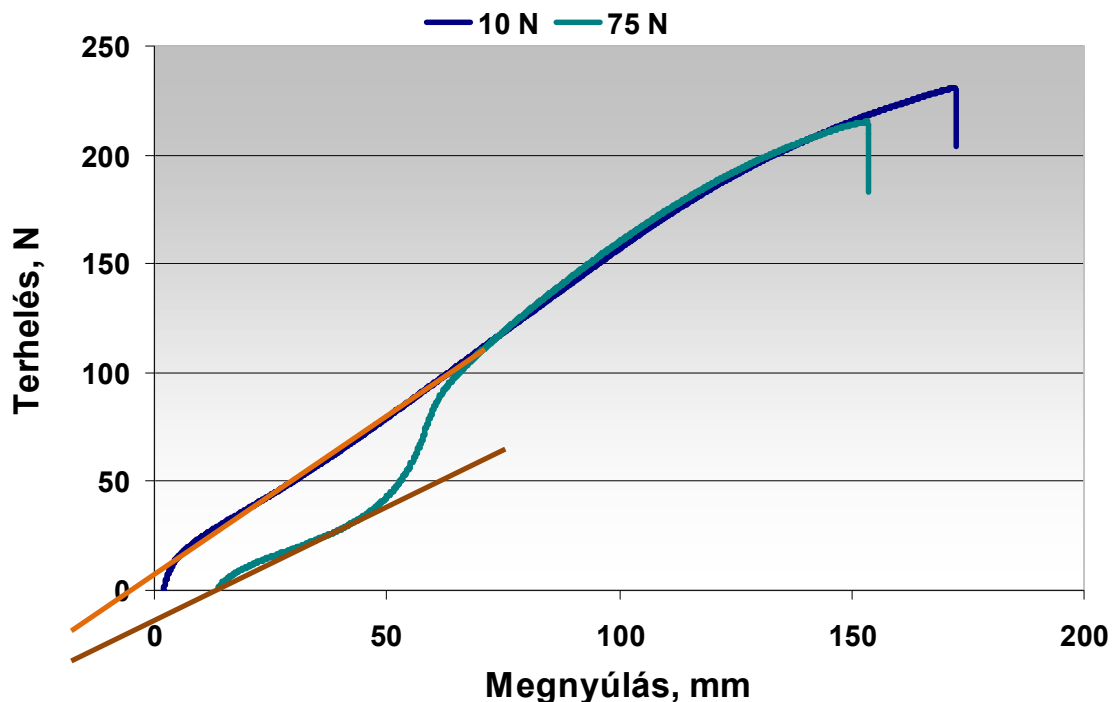
A 6.22. ábra a CNT-koncentráció és az előterhelő erő húzómodulusra kifejtett hatását mutatja. Az alapkeverék értékei és a 10N-os előterheléssel végzett mérés értékei kis

mértékben térnek el egymástól. A 75N-os előterheléssel végzett vizsgálat eredményei viszont az előző értékeknek legalább a kétszerese. Ez azt mutatja, hogy a kompozit nagyobb terhelés hatására szívósabbá válik. Ez azt jelenti, hogy a 75N előterhelő esetén mért szakítógörbe meredeksége a kezdeti szakaszban, ahol a moduluszt meghatározzuk, sokkal nagyobb, mint a kisebb előterhelő esetén jellemző szakítógörbéé (6.23. ábra).



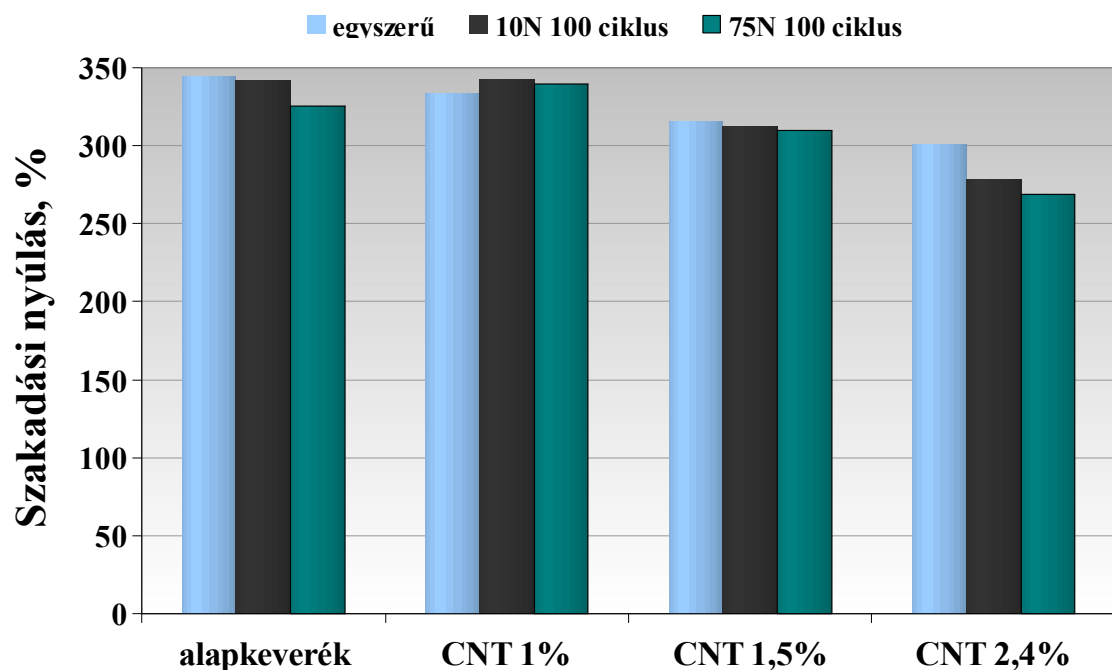
6.22. ábra CNT-koncentráció és az előterhelő erő hatása a gumi kompozitok húzómoduluszára

A szén nanocsövet nagy (2,4 (m/m)%) koncentrációban tartalmazó minta húzómodulusza megegyezik az alapkeverékével, a kisebb koncentrációban CNT-tartalmazó kompozitok teljesítménye nem éri el ezt a szintet. Az erősítőanyagot kis koncentrációban tartalmazó kompozitoknak romlik a húzómodulusza az alapkeverékhez képest. Megfelelő mértékű CNT-adagolással ez a hatás csökkenthető, illetve el is kerülhető.



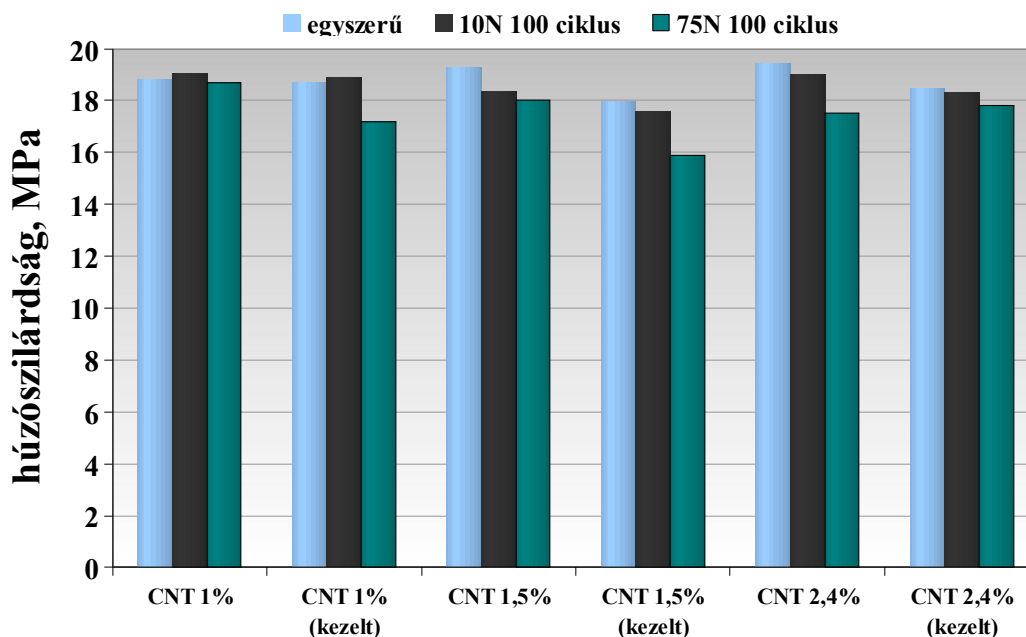
6.23. ábra A CNT/gumi kompozitok szakítógörbéinek alakulása eltérő előterhelő erőknél végzett fárasztásos húzóvizsgálatnál

A 6.24. ábra a CNT-koncentráció és az előterhelő erő hatását mutatja a szakadási nyúlásra. A tendencia megegyezik az eddigi szakadási nyúlás vizsgálatok eredményeivel. Kis (1 (m/m)%) erősítőanyag-tartalom a kompozitban nem rontja, sőt kis mértékben javíthatja is a szakadási nyúlást. Ennél nagyobb koncentrációban adagolva az értékek csökkennek az eredetihez képest.



6.24. ábra CNT-koncentráció és az előterhelő erő hatása a gumí kompozitok szakadási nyúlására

6.25. ábra a kapcsoló ágens bekeverésének- és az előterhelő erő alkalmazásának hatását mutatja a különböző mértékben CNT-vel erősített gumik húzószilárdságára. A kezeletlen minták húzószilárdsága folyamatosan csökkent a nanocső koncentráció növelésével, bár nem volt nagy mértékű a romlás.

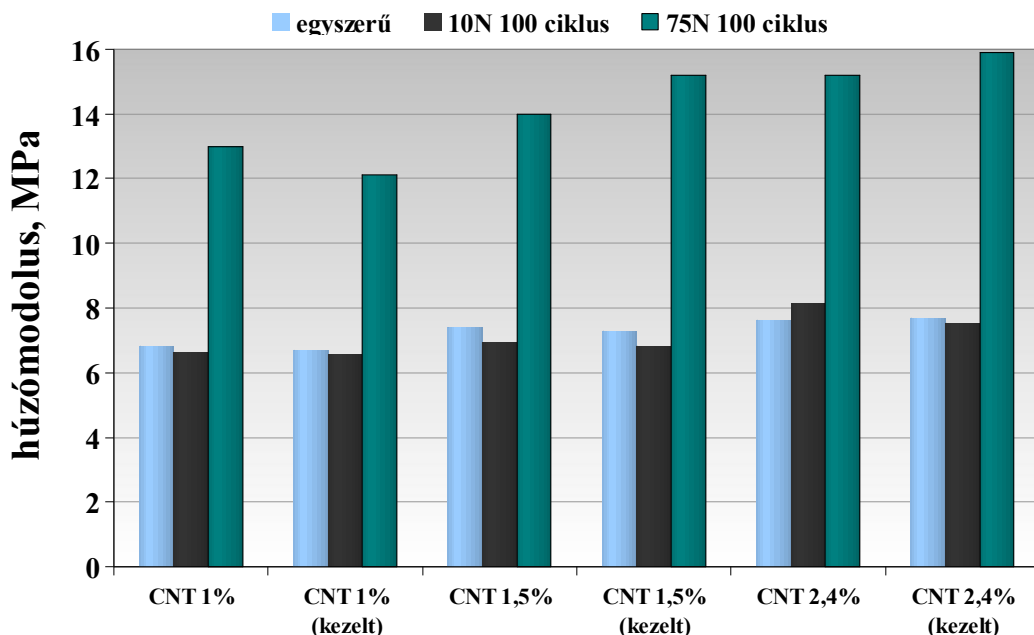


6.25. ábra Kapcsoló ágens alkalmazásának és az előterhelő erőnek a hatása a gumi kompozitok húzószilárdságára

Kezelt nanocső alkalmazásakor a hatás kezdetben, a kis CNT-koncentrációk tartományában megegyezik ezzel a tendenciával, viszont a kezelt erősítőanyag adagolásának hatására nagy (2,4 (m/m)%) koncentrációban ez megszűnik. Ebben a tartományban már pozitív hatást fejt ki a kapcsoló ágens, hiszen megtartja a kompozit húzóerővel szembeni ellenálló képességét, akár nagyobb feszültség-szintű, fárasztásos igénybevétellel szemben is, ezáltal javítja hosszabb ideig tartó terhelhetőségét. Ez arra enged következtetni, hogy javul a kompozit alkotóelemeinek összeférhetősége.

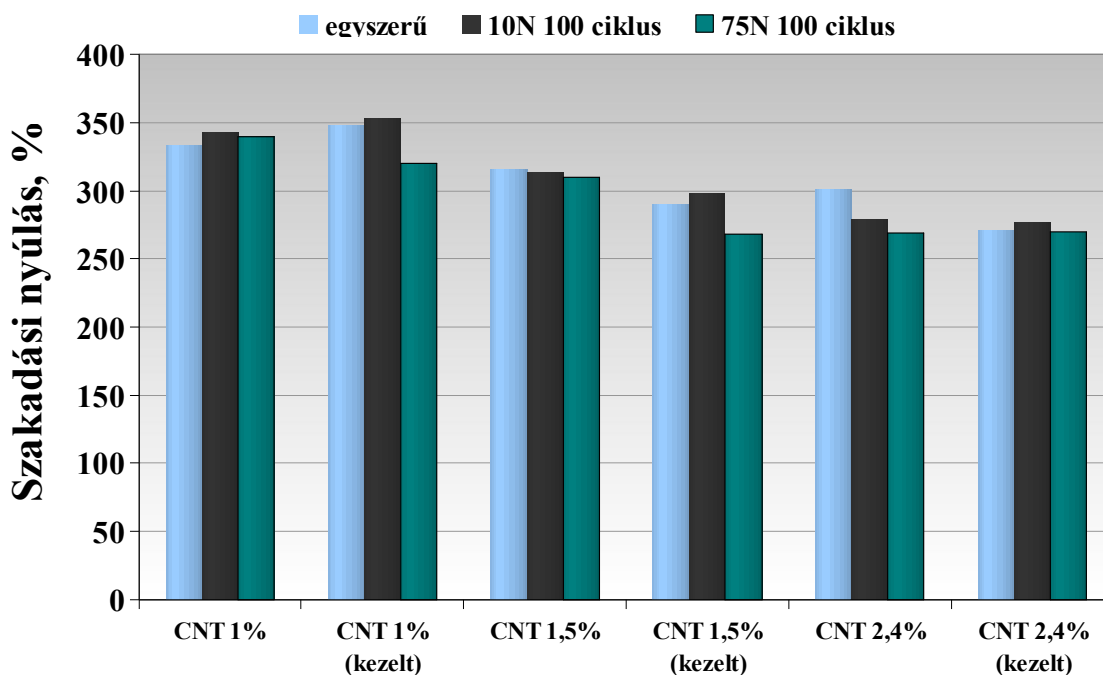
A 6.26. ábra a kapcsoló ágens alkalmazásának és az előterhelő erő alkalmazásának hatását mutatja a húzómodulusra. A terhelés mértékének növelésével nő a kompozit húzómodulusa, szívósabbá válik a minta.

Ez a tendencia kezelt és kezeletlen CNT esetében is látható. Kis (1 (m/m)%) koncentrációjú erősítőanyag alkalmazásakor a CNT-felület kapcsoló ágenssel való kezelése nem hozott pozitív eredményt. Viszont közepes (1,5 (m/m)%) és nagy (2,4 (m/m)%) koncentrációjú CNT adagolásánál már a várt javulást mutatják a vizsgálati eredmények. Vagyis a kompozit szívósabbá vált az kapcsoló ágenssel történő felületkezelés hatására, mivel a kompozitot alkotó komponensek valószínűleg erősebben kötődnek egymáshoz.



6.26. ábra Kapcsoló ágens alkalmazásának és az előterhelő erőnek a hatása a gumi kompozitok húzómodulusára

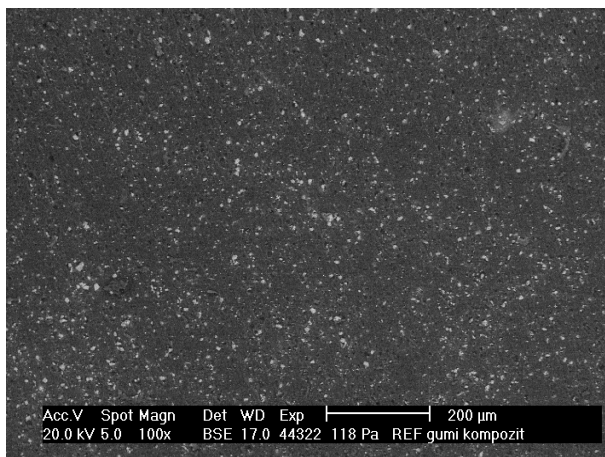
A 6.27. ábra a kapcsoló ágens bekeverésének- és az előterhelő erő alkalmazásának hatását mutatja a szakadási nyúlásra. Nagyobb, 75N előterhelő erő hatására a szakadási nyúlás csökken a kisebb mértékű (10N) igénybevételhez képest. Ennek oka, hogy a 75N-os előterhelő erő hatására a minta a vizsgálat kezdetén jobban nyúlik, mint 10N előterhelő erő mellett, a fárasztás időtartamának növelésével pedig a minta egyre kevésbé tér vissza eredeti állapotába, nagy lesz a maradó megnyúlás értéke. Ehhez képest kis mértékben nyúlik meg a minta a fárasztás befejezése után, hiszen jóval nagyobb mechanikai igénybevételnek volt kitéve korábban.



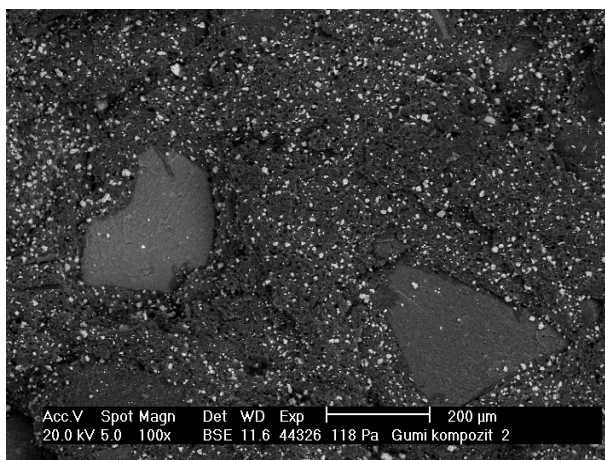
6.27. ábra Kapcsoló ágens alkalmazásának és az előterhelő erőnek a hatása a gumi kompozitok szakadási nyúlására

6.4 Pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) készített felvételek

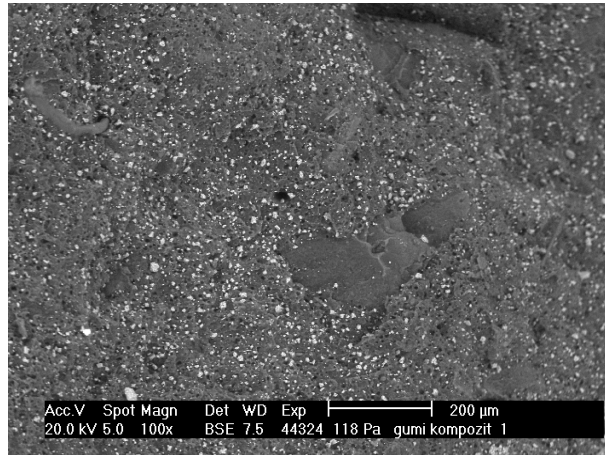
A hulladék gumiőrlemény eloszlását a szakított próbatestek felületén pásztázó elektronmikroszkópos felvételeken tanulmányoztam. A gumiőrlemény szemcsék nagyon jól kivehetők a felvételeken (6.28.-6.30. ábra). A kompatibilizáló adalékot tartalmazó minta SEM felvételén kevesebb repedés található, mint az adalékot nem tartalmazó minta felületén, és az őrlemény szemcse körül sem láthatók repedések. Ez arra enged következtetni, hogy az adalék hatására javult a kölcsönhatás a komponensek között.



6.28. ábra Alapkeverékről készített SEM felvétel (minta jele: alapkeverék)



6.29. ábra Hulladék gumiőrleményt tartalmazó mintáról készített SEM felvétel (minta jele: ŐRL-1, ŐRL-2)



6.30. ábra Kompatibilizáló adalékot és hulladék gumiőrleményt tartalmazó mintáról készített SEM felvétel (minta jele: ÖRL-3, ÖRL-4)

A CNT –et tartalmazó szakított próbatestekről is készítettem SEM felvételeket, melyek a szén nanocső eloszlását szerettem volna vizsgálni. Ez nem volt megoldható ezzel a fajta készülékkel, mivel a CNT a kompozitban nagyon feltöltődik, és olyan mértékben veri vissza az elektronokat, hogy a felvételek már nem lesznek elég élesek akkora felbontásban amire szükség lenne a vizsgálathoz. Ezért ennél kisebb felbontásban készült éles kép a kompozitról.

7 Összefoglalás

Munkám során különböző összetételű gumikompozitok mechanikai tulajdonságait vizsgáltam. A mechanikai tulajdonságok közül a húzó igénybevétellel szembeni ellenálló képességet határoztam meg szobahőmérsékleten. Vizsgáltam a minták különböző mértékű, húzó irányú előterheléssel szembeni viselkedését is. A kompozitok homogenitását, a komponensek összeférhetőségét pásztázó elektronmikroszkópos felvételeken tanulmányoztam.

- ◆ őrlemény bekeverési vizsgálatok megmutatták, hogy mind a személy- mind a teherabroncs hulladék őrlemény visszadolgozható 50 %-os mennyiségig.
- ◆ egyszerű húzóvizsgálat esetén a nagy mennyiségű (2,4 (m/m)%) nem felületkezelt CNT –et tartalmazó minták eredményei voltak átlagosan a legjobbak.
- ◆ ciklikus húzó igénybevételnél szintén a nagy mennyiségű bedolgozás az előnyös és a felületkezelés hatására a kompozitok mechanikai szilárdsága volt a ciklus számtól függetlenül kiegyensúlyozott.
- ◆ terhelés mértékét növelve azonos ciklusszámnál a húzómodulusz értékek jelentősen, mintegy 2,5 szerezére megnöttek a szén nanocső erősítő tulajdonságának köszönhetően.
- ◆ A regenerát vizsgálatok során elért eredmények azt mutatják, hogy még nem sikerült megfelelő mértékben javítani az eljáráson.

Irodalomjegyzék

- [1] Dr. Bartha Zoltán, *Gumiipari kézikönyv*, Taurus-OMIKK, **1988**
- [2] Heinz-Hermann Greve, *Natural rubber*, Rubber, 2. Natural, 1-10.2 fejezet, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley, **2006**
- [3] Ronald T. LaFlair et al, *Rubber*, 3. *Synthetic*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley, **2006**
- [4] 1999/31/EC *Közösségi direktíva a hulladékok lerakásáról*, **1999.04.26**
- [5] ETRMA: *Annual report 2010-2011*, www.etrma.org. **2011**
- [6] Samay G. *Gumiabronch hulladék-gazdálkodás Európában és Magyarországon*. Hulladéksors **2005**
- [7] US EPA: *Tire Derived Fuel*, <http://www.epa.gov/epaoswer/non-hw/muncpl/tires/tdf.htm>, **2007**
- [8] Nimmo W., *Waste tyre rubber as a secondary fuel for power plants*, Fuel, **2009**
- [9] B.M. Caballero et al, *Characterization of the liquid products obtained in tyre pyrolysis*, Anal. Appl. Pyrolysis 71, **2004**
- [10] H. Huang, L. Tang, *Pyrolysis treatment of waste tire powder in a capacitively coupled RF plasma reactor*, Energy Conversion and Management 50, **2009**
- [11] Geiger A., Bíró Sz., Gergő P., *Hulladék gumiabroncsok hasznosítása, gumibitumenek előállítása és alkalmazása*, Mobilitás és környezet 63. évfolyam, 7-8. szám, **2008**
- [12] WO/2007/068990, Bíró, Sz.; Bartha, L.; Deák, Gy.; Geiger, A. *Chemically stabilized asphalt rubber compositions and a mechanochemical method for preparing the same*, **2007**
- [13] P.H. Groenevelt, P.E. Grunthal, *Utilisation of crumb rubber as a soil amendment for sports turf*, Soil & Tillage Research 47, **1998**
- [14] Matkó, Sz., et al: *Gumi- és műanyag hulladékok értéknövelő hasznosítása*, Műanyag és Gumi, 43. évfolyam, 7. szám, **2006**

- [15] Dr. I. M.: *Zöld szemmel a nagyvilágban*, Műanyag és Gumi, 42.évfolyam, 1.szám, **2005**
- [16] http://practicalaction.org/docs/technical_information_service/recycling_rubber.pdf
- [17] B. Adhikari, D. De, S. Maiti, *Reclamation and recycling of waste rubber*, Prog. Polym. Sci. 25, **2000**
- [18] Dr. Meiszel L., *A kompozitok erősítőanyagai tipikusan szál jellegűek*, Műanyag és Gumi, 41. évfolyam, 8. szám, **2004**
- [19] Xiao-Feng L. Kin-Tak L. Yan-Sheng Y., *Mechanical properties of epoxy-based composites using coiled carbon nanotubes* Composites Science and Technology, Volume 68, Issue 14, **2008**, Pages 2876-2881
- [20] Bokobza L. Mechanical, electrical and spectrometric investigations of carbon nanotube-reinforced elastomers, *Vibr Spectr*;51:52–9, **2009**