

Gumiabroncs-őrlet tartalmú termoplasztikus elasztomerek fejlesztése

Development of ground tire rubber-containing thermoplastic vulcanizates

GÖRBE Ákos, Dr. BÁRÁNY Tamás

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar, Polimertechnika Tanszék
1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3, Tel.: 06-1-463-2003
gorbea@pt.bme.hu; barany@pt.bme.hu; www.pt.bme.hu

Abstract

The aim of the research was to develop thermoplastic elastomers containing a high amount of ground tire rubber. We used polypropylene matrices with different flowabilities and investigated the effect of the amount and particle size of ground tire rubber. In addition, our research has also explored the potential of devulcanization: devulcanized ground tire rubber was compounded with the thermoplastic polymer phase both on its and by dynamic vulcanization. We showed that the more viscous polypropylene resulted in higher elongation at break and that rubbery behavior dominated as the fraction of ground tire rubber increased.

Keywords: Thermoplastic elastomers, ground tire rubber, devulcanization, dynamic vulcanization, recycling

Kivonat

A kutatás célja olyan termoplasztikus elasztomerek fejlesztése, amelyek nagy mennyiségű gumiabroncs-őrletet tartalmaznak. Ehhez többféle folyóképességű polipropilén mátrixot alkalmaztunk, és vizsgáltuk a gumiabroncs-őrlet mennyiségének és szemcseméretének hatását. Emellett kutatásunkban a devulkanizáció által nyújtott lehetőségekre is kitértünk: devulkanizált gumiabroncs-őrletet önmagában, valamint dinamikusan vulkanizálva is kompaundáltuk a termoplasztikus polimer fázissal. Kimutattuk, hogy az alacsony folyóképességű polipropilén eredményezi a nagyobb szakadási nyúlást, valamint a gumiabroncs-őrlet tömegarányának növelésével a gumyszerű viselkedés dominált.

Kulcsszavak: Termoplasztikus elasztomerek, gumiabroncs-őrlet, devulkanizáció, dinamikus vulkanizáció, újrahasznosítás

BEVEZETÉS

Napjaink egyik legnagyobb kihívása a gumitermékek, azon belül pedig a gumiabroncsok anyagában történő, érték növelt újrahasznosítása. A gumiabroncsok olyan összetett, kompozit termékek, amelyekben többféle kaucsukból készült, erősítő- és töltőanyagokkal (korom, szilika) társított elasztomer (tipikusan természetes, sztirol-butadién, butadién, valamint butil kaucsukok) és különféle anyagú (acél, polimer) erősítőbetétek egyesülnek. Amíg a jellemzően fém szilárdsághordozók abroncsbontás után újrahasznosíthatók megolvasztás útján, addig az abroncs gumirészeire ez nem igaz: a gyártásuk során létrejött térhálós szerkezet miatt nem vihetők ömledék állapotba. Éppen ezért a gumiabroncsok újrafelhasználása jellemzően energetikai jellegű, vagy pedig szekunder típusú, tehát az eredeti termékhez képest gyengébb minőségű termék készítésére felhasználható [1].

Az elasztomerek anyagában történő újrahasznosításának legmodernebb és leginkább előremutató iránya a devulkanizálás és a regenerálás, amely folyamatok a keresztkötések felbontását célozzák meg [2-4]. A kettő közötti különbség abban áll, hogy a devulkanizálás esetén cél, hogy a keresztkötések bontásával párhuzamosan a lánc-tördelődés mértéke a lehető legkisebb legyen [5]. Korábban rengeteg sikeres kutatás folyt annak felderítésére, hogy az ilyen, jellemzően többféle elasztomerből felépülő gumitermékek devulkanizációja miként lehetséges [6-11]. Ehhez első lépésként a gumiabroncsok elasztomer részét őrlik a jobb kezelhetőség miatt, így alakul ki a gumiabroncs-őrlet (ground tyre rubber, GTR). A devulkanizálás során a GTR-ből

kialakuló devulkanizált gumiabroncs-őrletet (dGTR) önmagában visszavulkanizálva egy primer kaucsukból készült elasztomernél jellemzően gyengébb mechanikai jellemzőkkel rendelkező gumiterméket kapunk az óhatatlanul bekövetkező láncördelődés miatt. Emiatt az ilyen típusú újrahasznosítás csupán „down-cycling” jellegű lehet, azaz az eredeti anyagból készült termékhez képest rosszabb minőségű termék állítható elő. Ennél egy elterjedtebb és gazdaságilag is értelmezhetőbb megoldás a gumiabroncs gyártása során alkalmazott primer kaucsuk egy részének kiváltása dGTR-rel. Ezzel a nyerskeverék ára csökkenthető, illetve az újrafelhasználás e fajtája nem rontja jelentősen a vulkanizált gumiabroncs tulajdonságait [9].

A GTR alkalmazása régóta elterjedt termoplasztikus polimerek töltőanyagaként: leginkább a polimerek szívósítására alkalmazzák, ugyanis kismennyiségű finomszemcsés gumiőrlet jó eloszlatottság esetén képes lehet az elnyelt energia növelésére [14]. Abban az esetben, ha a termoplasztikus fázisban eloszlatott gumifázis mennyiségét jelentősen (akár 50 m% fölé) megnöveljük, akkor már termoplasztikus elasztomerről (TPE) beszélünk abban az esetben, ha a két fázis között megfelelő a kompatibilitás [15]. Ezek olyan anyagok, amelyek fizikai térhálós szerkezetük révén úgy mutatnak gumyszerű viselkedést (legalább 100%-os szakadási nyúlás mellett maximum 50%-os maradó alakváltozással rendelkeznek), hogy közben reverzibilisen megolvashatók, így az újrahasznosíthatóságuk is megoldott. A gumyszerű viselkedéshez azonban elengedhetetlen a gumifázis kis, mikrométeres tartományba eső szemcsemérete, erre a legjobb megoldást a dinamikus vulkanizáció nyújtja [16]. A folyamat során a kaucsukkeverék vulkanizálatlan formában kerül a feldolgozó berendezésbe, ahol intenzív nyírás mellett, a kompaundálás során történik meg in-situ módon a vulkanizáció. Ez a gumifázis szemcseméretének jelentős csökkenéséhez vezet, ezáltal a kialakuló termoplasztikus dinamikus vulkanizátum (TDV) jellemzően nagy nyúlással rendelkezik.

A kutatásunk során célunk az volt, hogy a TDV gumifázisát teljes egészében dGTR-alapú keverékkel váltsuk ki, ezáltal olyan termoplasztikus elasztomert hozunk létre, amely képes a nagymennyiségű újrahasznosított anyagtartalma révén bekapcsolódni a körkörös gazdálkodásba. A kutatás során vizsgáltuk az alkalmazott termoplasztikus polimer viszkozitásának, a felhasznált gumiabroncs-őrlet típusának és mennyiségének, valamint a devulkanizáció és dinamikus vulkanizáció hatását.

FELHASZNÁLT ALAPANYAGOK ÉS ALKALMAZOTT TECHNOLÓGIÁK

Alapanyagok

Az előkísérletek során 3 különböző típusú PP alapanyagot hasonlítottunk össze: R660, R359 és R959. Mindegyik típus a MOL Petrolkémia Zrt. (Magyarország, Tiszaújváros) kínálatából származik. A 3 különböző típusú PP alapanyag ISO 1133-1-es szabvány szerint mért folyási indexe (MFI) rendre: 2 g/10 perc, 12 g/10 perc és 45 g/10 perc (2,16 kg, 230 °C).

A termoplasztikus fázisra vonatkozó kísérletekhez az AquaJet Zrt.-től (Magyarország, Budapest) származó, 0,1-0,2 mm névleges szemcsenagyságú, vízsugaras őrlési eljárással előállított gumiőrletet alkalmaztunk. A további kísérletek elvégzéséhez a vízsugaras őrlés nagy energiaigénye miatt áttértünk a Green Tyre Kft. (Magyarország, Marcali) cégtől származó, 1,0 mm alatti szemcsenagyságú őrletre, ami szintén tehergépkocsik abroncsaiból készült, mechanikai őrléssel.

A kísérletek során alkalmaztuk a Tyromer Inc.-től (Tyromer Europe B.V., Hollandia, Arnhem) származó, szuperkritikus szén-dioxiddal segített, termomechanikus úton előállított devulkanizátumot is, valamint azt az 1,0 mm alatti szemcsenagyságú GTR-t, amit a gyártáshoz alkalmaznak.

A dinamikus vulkanizációhoz szükséges nyerskeverékben a következő anyagokat használtuk fel: cink-oxid (ZnO) (Euronopa GmbH, Hamburg, Németország), sztearinsav (Henan Shunbang Chemical Industry CO., Ltd, Hushu Town, Kína), ciklohexil-benzotiazol-szulfanamid (CBS) (Rhein Chemie, Mannheim, Németország), kén (Emery Oleochemicals GmbH, Düsseldorf, Németország). Ezekből az alábbi receptúrát állítottuk össze: 100 phr dGTR, 5 phr ZnO, 2 phr sztearinsav, 1,5 phr CBS, 1,5 phr kén.

Alkalmazott technológiák

A dinamikus vulkanizációhoz alkalmazott nyerskeverékeket egy Brabender Lab-Station típusú (Brabender GmbH & Co. KG, Duisburg, Németország) belső keverővel állítottuk elő. A keveréshez a keverő Intermix (Mixer type 350 SX) keverő modulját alkalmaztuk, a keverés fordulatszáma 40 1/perc volt, a kamra hőmérséklete 50 °C.

A GTR devulkanizálását és a TDV-k kompaundálását egy LTE 26-44 típusú (Labtech Engineering Co., Ltd., Samutprakarn, Thaiföld) ikercsigás extruderen végeztük. A devulkanizációt 60 1/perc-es

csigafordulatszámmal, a kompaundálást 120 1/perc-es csigafordulatszámmal végeztük, az alábbi hőmérsékletprofilokkal:

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

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

Az előkísérletek során a termoplasztikus elasztomerben a gumi fázis tartalma 50%, a további kísérletek során pedig 40%, 50% és 60% volt.

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

A szakítóvizsgálatokat egy Zwick Z005 típusú (Zwick, Ulm, Németország) szakítógépen végeztük el. A gumi minták esetén az alkalmazott szakítási sebesség 500 mm/perc, a termoplasztikus minták esetén 100 mm/perc volt. A vizsgálatok eredménye a szakítószilárdság (1), szakadási nyúlás (2), és a húrmodulust (3) határoztuk meg az alábbi egyenletek felhasználásával.

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

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

$$E = \frac{\sigma_{0,0025} - \sigma_{0,0005}}{\varepsilon_{0,0025} - \varepsilon_{0,0005}} \quad (3)$$

ahol σ_B a szakító szilárdság (MPa), F_B a szakadással 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), E a húrmodulus (MPa), $\sigma_{0,0025}$ és $\sigma_{0,0005}$ a 0,05% és 0,25%-os relatív megnyúláshoz tartozó feszültség értékek (MPa), $\varepsilon_{0,0025}$ és $\varepsilon_{0,0005}$ pedig a 0,05% és 0,25%-os relatív megnyúlás értékek (%).

Az ejtdárdás mérést egy Ceast Fractovis 9350 típusú (Instron/Ceast, Torino, Olaszország) ejtdárdás gépen végeztük. A vizsgálatokat 20 mm átmérőjű félgömbvégződésű, 4,5 kN-os dárdával végeztük, 19,4 kg tömeg alkalmazásával. Az alkalmazott ejtési magasság 1 m volt. A vizsgálatból származó eredmények a perforációs energia (E_p) és a duktilitási index (DI), amelyek a következő (5,6) képletek segítségével számíthatók:

$$E_p = \frac{E_{total}}{a} \quad (4)$$

$$DI = \frac{(E_{total} - E_{F_{max}})}{E_{total}} \cdot 100 \quad (5)$$

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

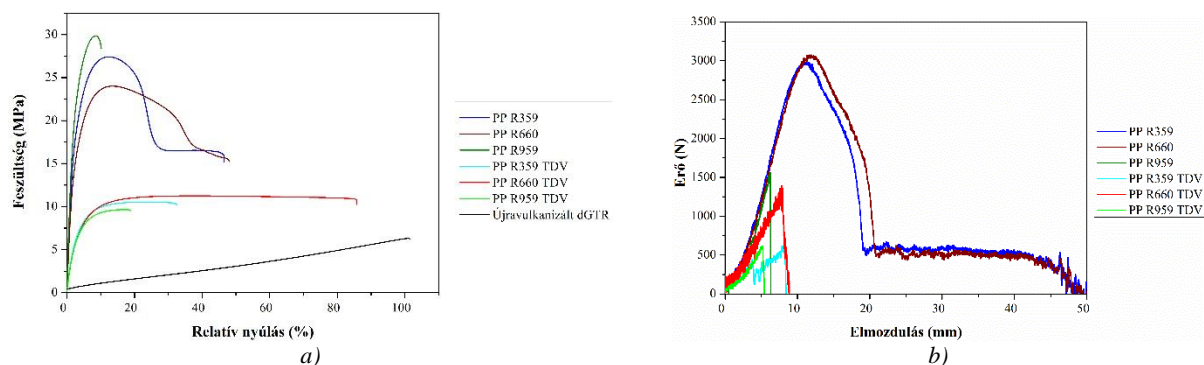
KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK

A termoplasztikus fázis viszkozitásának hatása

A különböző folyóképességű polipropilének felhasználásával készített TPE-k (PP+dGTR) vizsgálatával kimutattuk, hogy a viszkozitás növelésével arányosan növekszik a TDV-k szakadási nyúlása, ezzel együtt mutatnak egyre inkább gumyszerű viselkedést. Ennek a háttérben az állhat, hogy a növelt viszkozítású ömledék nagyobb ellenállást tud kifejteni a formálódó gumirészekre, ez pedig növelt nyíró igénybevétellel jár, ami a gumirészek nagyobb mértékű elaprózódását eredményezi. Az így kialakuló morfológia biztosítani tudja azt, hogy a gumirészek ne hibahelyként viselkedjenek, hanem a szívósságot növeljék. Emellett az is megfigyelhető, hogy a dinamikus vulkanizáció mindhárom esetben csökkentette a maximális feszültséget, emellett pedig a szakítógörbe karakterisztikáját is jelentősen megváltoztatta: a nyakképződés eltűnik, a kezdeti felfutás után a mereedség jelentősen lecsökken. Az ejtdárdás vizsgálatokkal kimutattuk, hogy a dinamikus igénybevétel hatására a TDV-k rosszabbul teljesítettek a tiszta PP mintáknál. Ennek az oka az, hogy a gumifázis és a mátrix között nem jött létre megfelelő határfelületi adhézió, ezért a gumi részek kiinduló hibahelyekként szolgálnak egy repedés megindulásához a dárda becsapódásakor.

2. táblázat: A termoplasztikus fázis hatása a TDV tulajdonságaira

Minta	Rugalmassági modulus (MPa)	Szakítószilárdság (MPa)	Szakadási nyúlás (%)	Perforációs energia (J/mm)	Duktilitási index (%)
PP R359	1100,2 ± 14,1	15,39 ± 0,18	48,42 ± 4,46	25,18 ± 0,49	66,3 ± 1,0
PP R660	932,3 ± 24,1	14,87 ± 0,33	46,59 ± 2,21	26,13 ± 0,46	65,2 ± 0,6
PP R959	1234,2 ± 23,6	28,00 ± 1,31	9,71 ± 0,61	1,84 ± 0,76	10,9 ± 0,9
PP R359 TDV	350,4 ± 12,1	10,22 ± 0,14	28,10 ± 6,22	2,15 ± 0,35	6,8 ± 1,2
PP R660 TDV	332,4 ± 10,9	10,70 ± 0,39	89,43 ± 5,21	3,02 ± 0,23	13,9 ± 1,8
PP R959 TDV	341,3 ± 11,3	9,65 ± 0,33	18,72 ± 2,76	1,73 ± 0,40	4,3 ± 1,5
Újrvulkanizált dGTR	-	6,24 ± 0,14	102,37 ± 2,48	-	-



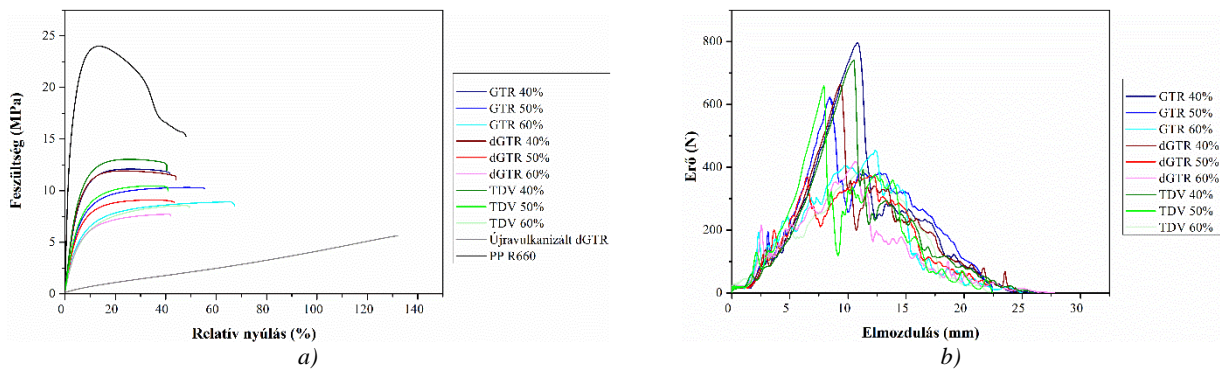
1. ábra: A termoplasztikus fázis hatása a TDV tulajdonságaira (a: jellemző szakítógörbék, b: jellemző penetrációs görbék)

A gumiabroncs-őrlet mennyiségének, a devulkanizáció és a dinamikus vulkanizáció hatása

A szakítóvizsgálatok alapján elmondható, hogy a devulkanizátum tartalmú minták esetén az elasztomer tartalom növelése növelte a szakadási nyúlást, viszont csökkentette a szakítószilárdságot és a rugalmassági moduluszt. A relatív megnyúlások a minták többségénél romlottak, mivel a fázisok között nem alakult ki megfelelő határfelületi adhézió. Emiatt a relatív megnyúlás határát a komponensek közötti határfelületi adhézió határozta meg. Az ejtődárdás vizsgálatok alapján látható, hogy a perforációs energia növekszik a minták GTR-tartalmának növekedésével. Ez valószínűleg a mintában található gumiszigetek kiváló ütésállósági tulajdonsága miatt lehet. Azonban a TDV-k perforációs energiája nem nagyobb a sima őrlemény és devulkanizátum tartalmú minták perforációs energiájánál, ami a rossz határfelületi adhézióval magyarázható.

2. ábra: A GTR-tartalom, a devulkanizáció és a dinamikus vulkanizáció hatása

Minták	Rugalmassági modulus (MPa)	Szakítószilárdság (MPa)	Szakadási nyúlás (%)	Perforációs energia (J/mm)	Duktilitási index (%)
GTR 40%	196,5 ± 15,9	11,54 ± 0,13	41,76 ± 10,15	2,13 ± 0,17	33,2 ± 4,8
GTR 50%	167,2 ± 8,3	9,80 ± 0,32	52,11 ± 11,72	2,58 ± 0,12	66,6 ± 8,2
GTR 60%	138,5 ± 2,3	8,25 ± 0,33	64,49 ± 9,89	2,95 ± 0,15	44,6 ± 4,7
dGTR 40%	209,3 ± 9,0	11,23 ± 0,24	41,25 ± 1,81	1,96 ± 0,18	41,0 ± 9,9
dGTR 50%	154,8 ± 7,1	8,85 ± 0,21	43,11 ± 4,46	2,18 ± 0,18	54,9 ± 22,1
dGTR 60%	130,3 ± 3,6	7,52 ± 0,10	41,42 ± 3,75	2,55 ± 0,12	60,4 ± 9,6
TDV 40%	227,97 ± 13,1	12,10 ± 0,57	39,51 ± 6,63	2,04 ± 0,20	52,2 ± 16,7
TDV 50%	158,3 ± 6,7	9,68 ± 0,30	41,81 ± 6,97	2,22 ± 0,25	63,6 ± 20,2
TDV 60%	131,7 ± 5,5	8,48 ± 0,23	49,53 ± 4,93	2,55 ± 0,27	45,7 ± 10,6

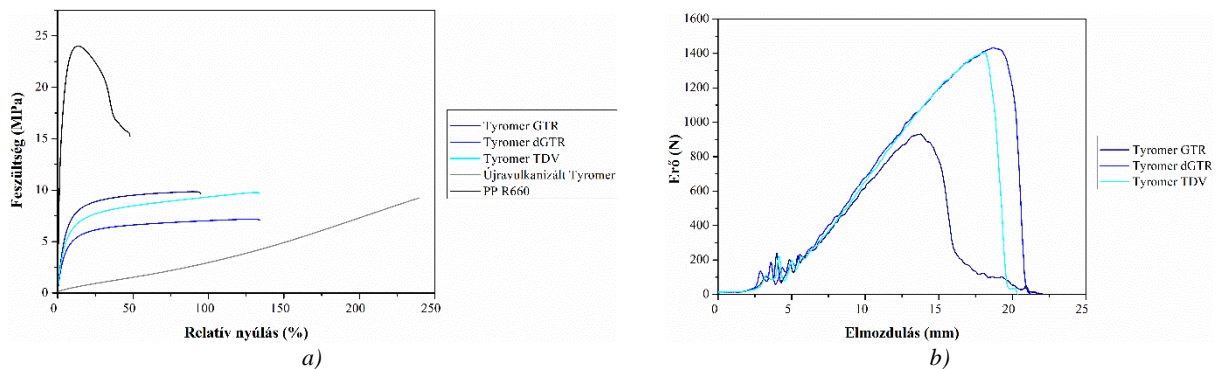


3. ábra: A GTR-tartalom, a devulkanizáció és a dinamikus vulkanizáció hatása (a: jellemző szakítógörbék, b: jellemző penetrációs görbék)

Mivel az általunk előállított devulkanizátummal elért eredmények nem érték el a kutatás előtt meghatározott célokat, így egy piaci, Tyromer márkanevű devulkanizátummal folytattuk a kísérleteket, mivel annak gyártása során jóval nagyobb nyírást közöltek az anyaggal. Az így gyártott kompaundok esetén 60 m%-nyi adalékanyagot alkalmaztunk. Az eredmények alapján látható, hogy a Tyromer felhasználásával készített minták szakadási nyúlása akár 2-3-szor nagyobbak volt, mint a saját dGTR alkalmazásakor. Ez amiatt lehet, hogy a Tyromer devulkanizátum vélhetően jóval nagyobb nyírással készült, így az anyagban több aktív csoport jöhetett létre a devulkanizátumban és kisebb szemcsékre osztódott az elasztomer fázis a TDV kompaundban való kivulkanizálódása során. A javulás az ejtődárdás vizsgálatok esetén is szembeötlő a korábbi értékekhez képest.

3. táblázat: Az alkalmazott devulkanizátum hatása

Minták	Rugalmassági modulus (MPa)	Szakítószilárdság (MPa)	Szakadási nyúlás (%)	Perforációs energia (J/mm)	Duktilitási index (%)
Tyromer GTR	145,7 ± 6,6	9,35 ± 0,26	93,08 ± 6,61	3,79 ± 0,12	30,7 ± 1,3
Tyromer dGTR	119,4 ± 1,7	6,88 ± 0,20	127,33 ± 13,69	7,16 ± 0,29	17,1 ± 3,5
Tyromer TDV	140,1 ± 4,3	9,47 ± 0,45	125,01 ± 12,29	6,32 ± 0,50	12,3 ± 2,3



4. ábra: A devulkanizátum hatása (a: jellemző szakítógörbék, b: jellemző penetrációs görbék)

ÖSSZEFOGLALÁS

A kutatásunk során polipropilénből és gumiabroncs-őrletből állítottunk elő termoplasztikus elasztomereket, és vizsgáltuk a termoplasztikus fázis viszkozitásának, a devulkanizálásnak és a dinamikus vulkanizálásnak hatását.

Kimutattuk, hogy a termoplasztikus fázis viszkozitásának csökkenésével arányosan növekszik a TDV szakadási nyúlása. Ennek az az oka, hogy a nagyobb ellenállást kifejtő ömledék jobban képes elaprózni a gumifázist, így jobban tud érvényesülni a hatása.

Vizsgáltuk a gumiabroncs-őrlet tartalom hatását az anyag tulajdonságaira, és kimutattuk, hogy az adalékanyag mennyiségének növelése a modult jelentősen csökkentette, ezzel együtt pedig növelte a

szakadási nyúlást. Emellett átalakította a tönkremeneteli módot is: a nyakképződés helyett a rugalmas alakváltozás volt jellemző.

A devulkanizátum hatásának elemzése során kimutattuk, hogy a nagyobb nyírással készült ipari devulkanizátum használatával elérhető a termoplasztikus elasztomerekre jellemző, 100%-ot meghaladó relatív megnyúlás anélkül, hogy primer kaucsukot adnánk a rendszerhez.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A KDP-IKT-2023-900-I1-00000957/0000003 számú projekt a Kulturális és Innovációs Minisztérium Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Alapból nyújtott támogatásával, a KDP-2023 pályázati program finanszírozásában valósult meg.

A TKP-6-6/PALY-2021 számú projekt a Kulturális és Innovációs Minisztérium Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Alapból nyújtott támogatásával, a TKP2021-NVA pályázati program finanszírozásában valósult meg.

IRODALMI HIVATKOZÁSOK

- [1] Valentini F., Pegoretti A.: End-of-life options of tyres. A review. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, **5**, 203-213 (2022).
- [2] Abbas-Abadi M. S., Kusenbergh M., Shirazi H. M., Goshayeshi B., Van Geem K. M.: Towards full recyclability of end-of-life tires: Challenges and opportunities. *Journal of Cleaner Production*, **374**, 134036 (2022).
- [3] Asaro L., Gratton M., Seghar S., Ait Hocine N.: Recycling of rubber wastes by devulcanization. *Resources, Conservation and Recycling*, **133**, 250-262 (2018).
- [4] Simon D. Á., Barany T.: Effective thermomechanical devulcanization of ground tire rubber with a co-rotating twin-screw extruder. *Polymer Degradation and Stability*, **190**, 109626 (2021).
- [5] Karger-Kocsis J., Mészáros L., Bárány T.: Ground tyre rubber (gtr) in thermoplastics, thermosets, and rubbers. *Journal of Materials Science*, **48**, 1-38 (2012).
- [6] Barbosa R., Ambrósio J.: Devulcanization of natural rubber compounds by extrusion using thermoplastics and characterization of revulcanized compounds. *Journal of Polymer Research*, **26**, 160 (2019).
- [7] Buitrago-Suescún O., Britto R.: Devulcanization of ground tire rubber: Thermo-oxidation followed by microwave exposure in the presence of devulcanizing agent. *Iranian Polymer Journal*, **29**, 553-567 (2020).
- [8] de Sousa F. D. B., Scuracchio C. H., Hu G.-H., Hoppe S.: Devulcanization of waste tire rubber by microwaves. *Polymer Degradation and Stability*, **138**, 169-181 (2017).
- [9] Simon D. Á., Bárány T.: Microwave devulcanization of ground tire rubber and its improved utilization in natural rubber compounds. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **11**, 1797-1808 (2023).
- [10] Simon D. Á., Bárány T.: Effective thermomechanical devulcanization of ground tire rubber with a co-rotating twin-screw extruder. *Polymer Degradation and Stability*, **190**, 109626 (2021).
- [11] Simon D. Á., Pirityi D., Tamás-Bényei P., Bárány T.: Microwave devulcanization of ground tire rubber and applicability in sbr compounds. *Journal of Applied Polymer Science*, **137**, 48351 (2019).
- [12] Simon D. Á., Pirityi D. Z., Bárány T.: Devulcanization of ground tire rubber: Microwave and thermomechanical approaches. *Scientific Reports*, **10**, 16587 (2020).
- [13] Tao G., He Q., Xia Y., Jia G., Yang H., Ma W.: The effect of devulcanization level on mechanical properties of reclaimed rubber by thermal-mechanical shearing devulcanization. *Journal of Applied Polymer Science*, **129**, 2598-2605 (2013).
- [14] Kiss L., Simon D. Á., Petrény R., Kocsis D., Bárány T., Mészáros L.: Ground tire rubber filled low-density polyethylene: The effect of particle size. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, **5**, 12-17 (2022).
- [15] Holden G.: Thermoplastic elastomers. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, **219**, U549-U549 (2000).
- [16] Naskar K., Noordermeer J. W. M.: Thermoplastic elastomers by dynamic vulcanization. *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology*, **21**, 1-26 (2005).