

Kompatibilizáció abroncs gumiőrlet-alapú termoplasztikus elasztomerekben

Compatibilization in thermoplastic elastomers from ground tire rubber

GÖRBE Ákos, Dr. BÁRÁNY Tamás

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

Abstract

The aim of this research is to investigate the effect of styrene–ethylene–butylene–styrene (SEBS) on thermoplastic dynamic vulcanizates (TDVs) produced from devulcanized ground tire rubber (dGTR) and polypropylene (PP). One of the main limitations of dGTR-based TDV systems is the weak interfacial adhesion between the rubber and thermoplastic phases, which leads to a deterioration of mechanical properties. To overcome this limitation, the use of SEBS as a compatibilizer was investigated. The effect of SEBS content was systematically evaluated. Mechanical, and morphological characterization of TDVs with different compositions enabled the assessment of the degree and mechanisms of compatibilization. Quasi-static and dynamic mechanical tests, complemented by morphological and acoustic emission analyses, revealed that SEBS effectively enhances interfacial adhesion by modifying the elasticity of the matrix, reducing interfacial debonding phenomena, and significantly influencing the deformation and failure behavior of the TDVs.

Keywords: ground tire rubber, thermoplastic elastomer, polypropylene, compatibilization, SEBS

Kivonat

A kutatás célja a sztírol-etilén-butilén-sztírol elasztomer (SEBS) hatásának feltárása devulkanizált abroncs gumiőrletből (dGTR) és polipropilénből (PP) előállított termoplasztikus dinamikus vulkanizátumokra (TDV). A dGTR-alapú TDV rendszerek egyik fő korlátja a gumi és a termoplasztikus fázis közötti gyenge fázishatár, amely felelős a gyenge mechanikai tulajdonságokért. Ennek javítására a jelen munkában SEBS kompatibilizáló alkalmazását vizsgáltuk különböző bekeverési arányok mellett. A különböző összetételű TDV-k mechanikai, tönkremeneteli és morfológiai vizsgálata lehetőséget ad a kompatibilizáció mértékének és mechanizmusának értékelésére. Az elvégzett kvázistatikus és dinamikus mechanikai vizsgálatok, illetve morfológiai és akusztikus emissziós vizsgálatok kimutatták, hogy az SEBS a mátrix rugalmasságára gyakorolt hatása révén hatékonyan javítja a fázishatárok menti tapadást, csökkenti az elválási jelenségeket, és jelentős hatást gyakorol a TDV-k deformációs és tönkremeneteli viselkedésére.

Kulcsszavak: abroncs gumiőrlet, termoplasztikus elasztomer, polipropilén, kompatibilizáció, SEBS

1. BEVEZETÉS

A termoplasztikus dinamikus vulkanizátumok (TDV-k) a termoplasztikus elasztomerek egyik meghatározó csoportját képezik, amelyekben a dinamikus vulkanizáció során kialakuló, mikrométeres mérettartományú térhálós gumiszemcsék diszpergálódnak a folytonos termoplasztikus mátrixban [1]. A legelterjedtebb rendszerek közé tartoznak a polipropilén (PP) alapú TDV-k, amelyek kedvező újrafeldolgozhatóságuk révén széles körben alkalmazhatók. A fenntarthatósági szempontok erősödésével egyre nagyobb figyelem irányul a devulkanizált abroncs gumiőrlet (dGTR) másodnyersanyagként történő felhasználására, amely lehetőséget kínál nagy mennyiségű hulladék gumi magasabb hozzáadott értékű hasznosítására [2,3].

A dGTR-alapú TDV rendszerek egyik alapvető korlátja a gumi- és a termoplasztikus fázis közötti korlátozott adhézió [4,5]. A devulkanizált gumiszemcsék felülete heterogén, gyakran oxidált és morfológiailag egyenetlen, ami kedvezőtlen feszültségátadást eredményez a PP-mátrix és a gumifázis között [3]. Ennek következménye a fázishatár menti elválás dominanciája, a lokális feszültségkoncentrációk kialakulása,

valamint a szakítószilárdság és a deformációs képesség csökkenése. A szakirodalomban számos stratégia ismert a kompatibilitás javítására, köztük blokk-kopolimerek és elasztomer jellegű köztes fázisok alkalmazása, amelyek csökkentik az határfelületi feszültséget és elősegítik a finomabb diszperzió kialakulását [6,7].

A sztírol-etilén-butilén-sztírol (SEBS) triblokk kopolimer különösen ígéretes adalék PP/dGTR rendszerekben, mivel középső, etilén-butilén szegmense kompatibilis a polipropilénnel, míg a sztírolblokkok részleges kompatibilitást biztosítanak a gumifázissal. A SEBS jelenléte mérsékelheti az határfelületi feszültséget, elősegítheti a finomabb gumidiszperzió kialakulását, valamint növelheti a mátrix effektív deformációs képességét. E mechanizmus révén javulhat a feszültségátadás hatékonysága, csökkenhet a szemcse-mátrix elválás aránya, és módosulhat a domináns tönkremeneteli mechanizmus.

Korábbi vizsgálatok alapján a kompatibilizáció hatékonysága komplex módon tükröződik a mechanikai, reológiai és morfológiai jellemzőkben [8,9]. A javuló fázishatár jellemzően nagyobb energiaelnyelő képességgel, elnyújtott deformációs tartománnyal és a rideg, elváláson alapuló károsodási mechanizmus visszaszorulásával jár. A dinamikus mechanikai mérések a szerkezeti finomodás és a fázisok közötti kölcsönhatások erősödésének jelzői lehetnek, míg a morfológiai és akusztikus emissziós vizsgálatok közvetlen információt szolgáltatnak a károsodási folyamatok természetéről. Ezen összefüggések feltárása kulcsfontosságú a dGTR-alapú, fenntartható TDV rendszerek célzott fejlesztéséhez.

2. FELHASZNÁLT ANYAGOK ÉS ALKALMAZOTT TECHNOLOGIÁK

Alapanyagok

Az kísérletek során az R660 típusú, a MOL Petrolkémia Zrt. (Magyarország, Tiszaújváros) kínálatából származó random PP kopolimert alkalmaztuk, folyási mutatószáma (MFI) 2 g/10 perc (2,16 kg, 230 °C).

A kompatibilizációhoz a Dryflex® 502300S típusú SEBS-et alkalmaztuk (HEXPOL Group (Malmö, Svédország). A vizsgált koncentrációk 5, 10 és 15 m% voltak, amit a PP fázisból vontunk le.

A kísérletek során alkalmaztuk a Tyromer Inc.-től (Tyromer Europe B.V., Hollandia, Arnhem) származó, szuperkritikus szén-dioxiddal segített, termomechanikus úton előállított devulkanizátumot.

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. A TDV-k nyerskeverék-tartalma 60 m% volt.

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 TDV-k kompaundálását egy LTE 26-44 típusú (Labtech Engineering Co., Ltd., Samutprakarn, Thaiföld) egyirányban forgó ikercsigás extruderen végeztük 120 1/perc-es csigafordulatszámmal, 170-180 °C közötti hőmérsékletprofillal.

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 szobahőmérsékleten. A gumi minták esetén az alkalmazott szakítási sebesség 100 mm/perc volt. A vizsgálatok eredménye a szakítószilárdság (1) és a szakadási nyúlás (2).

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

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

ahol σ_B a szakító szilárdság (MPa), F_B a szakadásnál mért erő (N), A_0 a próbatestek kezdeti keresztmetszete (mm^2), ε_B a szakadási nyúlás (%), L_B a próbatest szakadásakor mért hossza (mm), L_0 pedig a minta kezdeti befogási hossza (mm).

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:

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

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

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_{Fmax} pedig az erőmaximumhoz tartozó energia értéke (J).

A szakítóvizsgálat közben keletkező akusztikus események rögzítésére egy Mistras PCI-2 (MISTRAS Group, Princeton Junction, USA) által forgalmazott AE rendszert alkalmaztunk. A jelek erősítésére és detektálására egy IL40S (Physical Acoustic Corporation, Princeton Junction, USA) előerősítőt használtunk 40 dB erősítéssel, valamint egy Micros30s mikrofont (Physical Acoustic Corporation, Princeton Junction, USA), amelynek működési frekvenciatartománya 150–400 kHz. A szenzor és a vizsgált minta közötti megfelelő kapcsolatot Oxett szilikonzsír (T-Silox Ltd., Budapest, Magyarország) alapú közvetítő közeg alkalmazásával biztosítottuk. A korábbi tapasztalatok alapján a környezeti zajok kiszűrésére 30 dB-es küszöbértéket állítottunk be a mérésekhez. Az akusztikus emissziós vizsgálatok eredményeinek kiértékelését MATLAB R2024b szoftverek segítségével végeztük.

3. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK

Mechanikai jellemzők

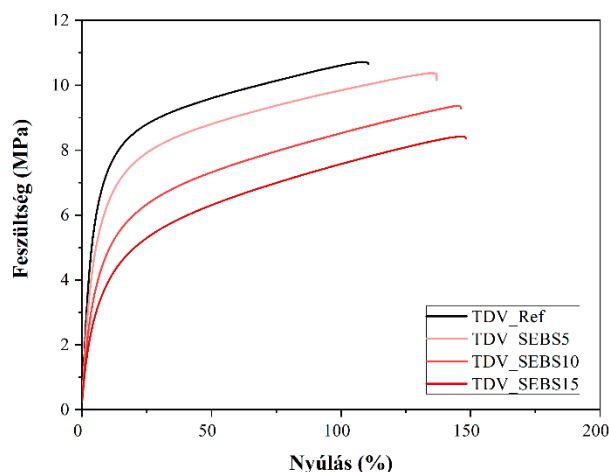
A szakítóvizsgálati eredmények (1. táblázat, 2. ábra) egyértelműen azt mutatják, hogy a SEBS beépítése jelentősen módosítja a TDV rendszerek deformációs viselkedését. A referencia minta viszonylag meredek kezdeti feszültségnövekedést és korlátozott szakadási nyúlást mutat, ami ridegebb, kevésbé energiaelnyelő viselkedésre utal. A SEBS-tartalom növelésével a görbék karaktere fokozatosan átalakul: a kezdeti merevség mérséklődik, miközben a deformációs tartomány jelentősen kitolódik. A szakítószilárdság 5 m% SEBS adagolás mellett gyakorlatilag változatlan marad, ami arra utal, hogy alacsony koncentrációban a SEBS nem gyengíti érdemben a teherhordó szerkezetet. Ugyanakkor a szakadási nyúlás jelentős növekedése a rendszer szívósságának javulását jelzi.

További SEBS-adagolás esetén a szakítószilárdság fokozatos csökkenése figyelhető meg, míg a szakadási nyúlás kis mértékben növekszik. Ez a tendencia a mátrix effektív merevségének csökkenésével és a rugalmas fázis térfogatarányának növekedésével magyarázható. A görbék alakja alapján a SEBS jelenléte elősegíti az elnyújtott plasztikus deformáció kialakulását. A SEBS-tartalmú minták esetében a deformáció egyenletesebben oszlik el a mátrixban, ami stabilabb repedésterjedést és nagyobb energiaelnyelést eredményez. A szakítószilárdság csökkenése és a nyúlás növekedése közötti kompromisszum jól illeszkedik a részben elasztomer jellegű fázishatár kialakulásához, amely csökkenti a lokális feszültségkoncentrációkat, ugyanakkor mérsékli a globális merevséget.

A szakítóvizsgálati eredmények

1. táblázat

Minta	Szakítószilárdság (MPa)	Szakadási nyúlás (%)
TDV_Ref	10,2 ± 0,3	88,8 ± 12,1
TDV_SEBS5	10,2 ± 0,1	138,0 ± 7,3
TDV_SEBS10	9,4 ± 0,2	140,5 ± 6,1
TDV_SEBS15	8,5 ± 0,1	144,1 ± 7,0



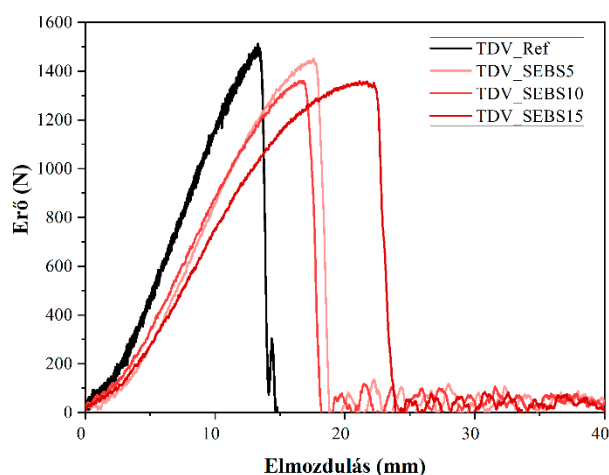
1. ábra A mintákra jellemző szakítógörbék

Az ejtődárdás vizsgálat eredményei (2. táblázat, 3. ábra) megerősítik a kvázistatikus szakítóvizsgálatok során megfigyelt tendenciákat, ugyanakkor dinamikus terhelés alatt még markánsabban kirajzolják a SEBS hatását. A referencia minta viszonylag magas maximális erőt mutat, azonban a perforációs energia alacsony, és a törés viszonylag kis elmozdulásnál következik be. A görbe meredek emelkedése és hirtelen erőesése instabil repedésterjedésre utal, ami összhangban van a szakítógörbéknel megfigyelt alacsonyabb szakadási nyúlással. 5 m% SEBS adagolás mellett a maximális erő növekszik, miközben a perforációs energia jelentősen emelkedik. Ez arra utal, hogy alacsony SEBS-tartalom esetén javul a feszültségeloszlás és a lokális energiaelnyelés anélkül, hogy a globális merevség jelentősen csökkenne. Ez jól korrelál a szakítóvizsgálat eredményével, ahol a szakítószilárdság gyakorlatilag megmaradt, miközben a nyúlás jelentősen nőtt. 10 m% SEBS esetén a maximális erő kissé csökken, ugyanakkor a perforációs energia továbbra is magas. A deformációs viselkedés stabilabb, az erőesés kevésbé hirtelen, ami kontrolláltabb repedésterjedésre utal. Ez a szakítógörbék alapján megfigyelt, elnyújtottabb deformációs szakasznak felel meg. 15 m% SEBS adagolás mellett a maximális erő már nem növekszik tovább, viszont a maximális deformáció jelentősen kitolódik, és a perforációs energia éri el a legmagasabb értéket. A görbe elnyújtott lefutása duktilis, nagy deformációval járó károsodási mechanizmust jelez. Ez közvetlen összhangban van a szakítószilárdság csökkenésével és a szakadási nyúlás növekedésével: a rendszer egyre inkább energiaelnyelő, de kevésbé teherbíró karaktert mutat.

Az ejtődárdás vizsgálat eredményei

2. táblázat

Minta	Maximális erő (N)	Maximális deformáció (mm)	Perforációs energia (J/mm)
TDV_Ref	1314 ± 129	18,4 ± 1,5	4,5 ± 0,8
TDV_SEBS5	1466 ± 28	18,3 ± 0,2	7,0 ± 0,2
TDV_SEBS10	1363 ± 59	18,5 ± 1,5	6,5 ± 1,0
TDV_SEBS15	1339 ± 24	23,3 ± 0,2	9,3 ± 0,3

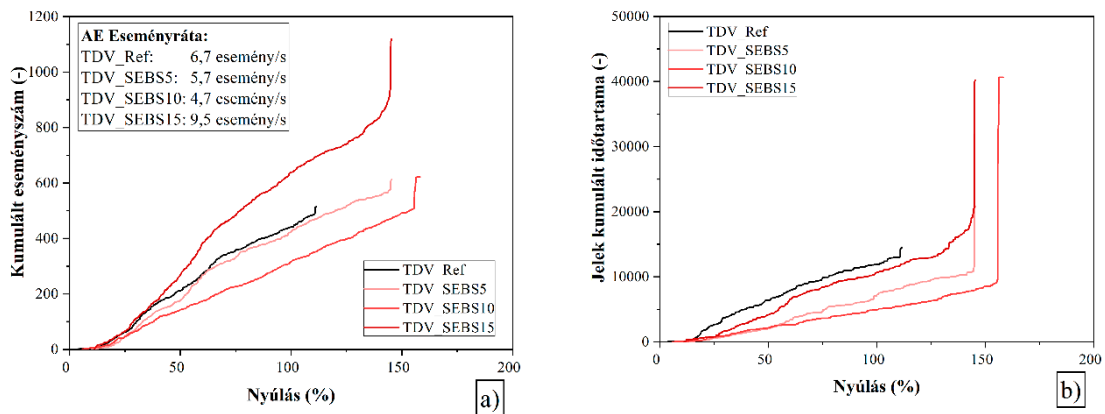


2. ábra A mintákra jellemző erő-elmozdulás görbék

Tönkremeneteli folyamat elemzése

Az akusztikus emissziós mérésekből származtatott görbék (3. ábra) jól szemléltetik a SEBS hatására bekövetkező tönkremeneteli mechanizmusváltozást. A referencia minta esetében az eseményszám meredekebben növekszik a deformáció korai szakaszában, ami intenzív, gyorsan akkumulálódó mikrokárosodásra utal. A jelek kumulált időtartama viszonylag egyenletes lefutást mutat, majd a töréshez közeledve hirtelen lezárul, ami a töréshez vezető, instabillá váló repedésterjedést jelzi. Alacsonyabb és közepes SEBS-tartalom mellett a kumulált eseményszám görbék laposabb lefutást mutatnak a deformáció jelentős részében, ami a mikrokárosodás egyenletesebb, elnyújtottabb kialakulását jelzi, ezt alátámasztja az eseményráta csökkenése is. A károsodási folyamat kevésbé koncentrálódik egy szűk nyúlástartományba, ami stabilabb repedésterjedéssel és hatékonyabb energiaelnyeléssel hozható összefüggésbe. A kumulált jelidőtartam-görbék szintén alátámasztják ezt a tendenciát: magasabb SEBS-tartalom esetén a teljes jelidőtartam nagyobb értéket ér el, ami arra utal, hogy a károsodási események időben elnyújtottabbak és komplexebbek. Ez a rövid, impulzív, rideg jellegű események relatív visszaszorulását, illetve a plasztikus deformációhoz köthető, hosszabb lefolyású folyamatok erősödését jelzi.

A TDV_SEBS15 minta esetében a kumulált eseményszám jelentős növekedése együtt jár a kumulált jelidőtartam markáns emelkedésével. Ez arra utal, hogy nem csupán több esemény történik, hanem ezek időben elnyújtottabb, komplexebb folyamatokhoz kapcsolódnak. Magas SEBS-tartalom mellett a mátrix merevsége csökken, és a deformáció egyre inkább kiterjedt plasztikus zónákon keresztül valósul meg. A két görbe együttesen tehát azt jelzi, hogy a nagyobb eseményszám nem rideg, instabil károsodást, hanem fokozott deformációs aktivitást és elnyújtott energiaelnyelő mechanizmust tükröz, ami összhangban áll a szakító- és ejtdárdás vizsgálatok során megfigyelt nagyobb duktilitással.



3. ábra. Az akusztikus emissziós vizsgálatokból kinyert kumulált eseményszám (a) és kumulált jelidőtartam (b) deformációfüggése

4. ÖSSZEFOGLALÁS

A vizsgálat célja a SEBS hatásmechanizmusának feltárása PP/dGTR alapú termoplasztikus dinamikus vulkanizátumokban. Az eredmények alapján a SEBS adagolása szisztematikusan módosítja a rendszer mechanikai válaszát és károsodási mechanizmusát. Kvázistatikusan terhelés alatt alacsony SEBS-koncentráció esetén a szakítószilárdság lényegében megőrizhető, miközben a szakadási nyúlás számottevően növekszik, ami a feszültségeloszlás homogenizálódására és a lokális feszültségkoncentrációk mérséklődésére utal. Nagyobb SEBS-tartalom mellett a teherbírás fokozatos csökkenése figyelhető meg, az anyag egyre elasztomerszerű viselkedést mutat, amely a mátrix effektív merevségének csökkenésével és a rugalmas komponens arányának növekedésével hozható összefüggésbe. Dinamikus terhelés esetén a perforációs energia és a maximális deformáció növekedése a deformációs stabilitás és az energiaelnyelő képesség javulását jelzi. A repedésterjedés jellege a rideg, instabil mechanizmustól egy elnyújtottabb, kontrolláltabb folyamat irányába tolódik el. Az akusztikus emissziós vizsgálatok megerősítették, hogy a kompatibilizáció nem kizárólag az fázisválasztás csökkenésében nyilvánul meg, hanem a károsodási folyamat karakterének átalakulásában is. Összességében a SEBS alkalmazása a PP/dGTR alapú TDV rendszerekben a tönkremeneteli mechanizmus változását eredményezi a fázisválasztás dominanciájától a mátrixvezérelt, energiaelnyelő deformáció irányába. Az eredmények hozzájárulnak a nagy újrahasznosított tartalmú TDV rendszerek szerkezet-tulajdonság

összefüggéseinek mélyebb megértéséhez, és alapot szolgáltatnak a kompatibilizáló koncentráció célzott optimalizálásához.

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 publikáció megjelenését a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal (NKFIH) 2019-1.1.1-PIACIKFI-2019-00172 és 2024-1.1.1-KKV_FÓKUSZ-2024-00080 pályázata támogatta.

A Szerzők köszönetüket nyilvánítják ki a Kraiburg TPE GmbH részére a SEBS minták biztosításáért, valamint Marton Gergő Zsolt részére az akusztikus emissziós vizsgálatokban való segítségével.

IRODALMI HIVATKOZÁSOK

- [1] 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). <http://doi:https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.11.003>.
- [2] Bárány, T.; Kohári, A.; Simon, D. Á.; Kocsis, D.; Halász, I. Z.: Development of polypropylene-based thermoplastic elastomers with crumb rubber by dynamic vulcanization: A potential route for rubber recycling. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, **64**, 248–254 (2019). <http://doi:https://doi.org/10.3311/PPch.13962>.
- [3] Zhang, S. L.; Zhang, Z. X.; Kang, D. jin; 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** (2008). <http://doi:https://doi.org/10.1515/epoly.2008.8.1.1839>.
- [4] Magioli, M.; Sirqueira, A. S.; Soares, B. G.: The effect of dynamic vulcanization on the mechanical, dynamic mechanical and fatigue properties of TPV based on polypropylene and ground tire rubber. *Polymer Testing*, **29**, 840–848 (2010).
- [5] Awang, M.; Ismail, H.: Weatherability of polypropylene/waste tire dust blends: Effects of trans-polyoctylene rubber and dynamic vulcanization. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, **15**, 29–38 (2009). <http://doi:https://doi.org/10.1002/vnl.20172>.
- [6] Formela, K.: Strategies for compatibilization of polymer/waste tire rubber systems prepared via melt-blending. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, **7**, 466–481 (2024). <http://doi:https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2023.08.001>.
- [7] Ramarad, S.; Khalid, M.; Ratnam, C. T.; Chuah, A. L.; Rashmi, W.: Waste tire rubber in polymer blends: A review on the evolution, properties and future. *Progress in Materials Science*, **72**, 100–140 (2015). <http://doi:10.1016/j.pmatsci.2015.02.004>.
- [8] Görbe, Á.; Marton, G. Z.; Bárány, T.: Influence of Viscosity Ratio on the Mechanical, Morphological, and Rheological Properties of Thermoplastic Dynamic Vulcanizates from Devulcanized Tire Rubber and Polypropylene. *Macromolecular Materials and Engineering*, **310**, e00224 (2025). <http://doi:10.1002/mame.202500224>.
- [9] Görbe, Á.; Marton, G. Z.; Bárány, T.: Acoustic emission analysis of failure processes in polyethylene and recycled tire rubber blends. *Polymer Testing*, **147**, 108813 (2025). <http://doi:10.1016/j.polymertesting.2025.108813>.