



ZÁRÓJELENTÉS

OTKA K 100294

Címe:

Elasztomerek feldolgozhatóságának és mechanikai tulajdonságainak javítása CBT oligomer olvadása és kristályosodása révén

Témavezető:

Dr. Bárány Tamás
egyetemi docens

Futamidő:

2012. január – 2015. augusztus

Budapest, 2015. szeptember 30.

Dr. Bárány Tamás
Projektvezető

1. Bevezetés

Az elasztomerek, köszönhetően annak, hogy kis feszültségek hatására is jelentős, akár több száz százalékos nyúlásra képesek, valamint szilárdsági és egyéb tulajdonságaik is jól testre szabhatók, korunk széles körben elterjedt műszaki anyagaivá váltak. Tulajdonságaik a követelményeknek megfelelően széles skálán változtathatók, például aktív töltő- és erősítőanyagokkal a fizikai és mechanikai tulajdonságok jelentős mértékben javíthatók. Bár a különböző adalékanyagok kulcsszerepet játszanak a kész gumi tulajdonságait illetően, nem lehet az adalékanyagok arányát tetszőleges skálán változtatni, ugyanis míg az egyes adalékok bizonyos tulajdonságokra pozitív hatást gyakorolnak, másokat nagymértékben képesek rontani. A különböző töltőanyagok mennyiségének növelése például a feldolgozhatóság szempontjából jelent hátrányt, ami komplex geometriájú, hosszú folyási utakkal rendelkező termékek esetében ez akár a szerszám nem megfelelő kitöltését és ezáltal hiányos terméket is eredményezhet. Ezért a gumikeverékekben különböző csúsztatókat és lágyítókat alkalmaznak, amelyek bár a keverék viszkozitását csökkentik, ezáltal a feldolgozhatóságot javítják, azonban a fizikai és a mechanikai tulajdonságokra negatív hatással bírhatnak. Fontos továbbá a kompatibilitás kérdése is, a keverékek különböző összetevőinek összeférhetőeknek kell lenniük, különben az egyes összetevők által biztosított pozitív hatások nem használhatók ki megfelelően. Megoldást jelentene a problémára egy olyan megfelelő kompatibilitással rendelkező adalék, amely egyszerre tudna viszkozitást csökkentő, illetve erősítő szerepet betölteni.

A feldolgozás során a viszkozitást csökkenteni képes, majd a termék hűtése során megszilárdulva erősítő szerepet betöltő adalékanyagként ígértes a ciklikus butilén-tereftalát oligomer (CBT), amely a hőre lágyuló polimereknél már sikeresen alkalmazott folyóképességet növelő adalék. A CBT a különböző gumitermékek jellemző alakadási és vulkanizációs hőmérsékletén ugyanis igen alacsony, a vízéhez hasonló viszkozitással rendelkezik, valamint hűtése során újrakristályosodva képes lehet erősítő hatást is gyakorolni.

További lehetőségek rejlenek abban, ha különböző újfajta nanoadalékokkal, mint például szén nanocsövekkel, vagy grafénnel tovább erősíthető egy gumikeverék, azonban ezek esetében problémás az alapanyagban történő megfelelően homogén eloszlásuk. Erre a problémára jelenthet megoldást különböző mesterkeverékek előállítását, amely történhet akár valamilyen folyadékban történő megfelelő elkeveréssel, akár por formában száraz állapotban is.

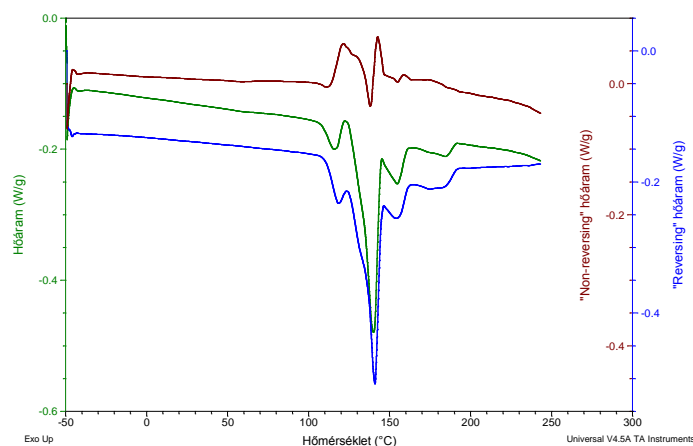
Célunk annak feltérképezése volt, hogy különböző kaucsuk alapú elasztomerekben a CBT miként képes a nyerskeverék viszkozitását csökkenteni, valamint hogy emellett a térhálós elasztomerekben az egyes mechanikai tulajdonságokat, valamint ezek idő- és hőmérsékletfüggését hogyan befolyásolja ez az újfajta adalék. Célunk továbbá, hogy a gyakorlatban is alkalmazott gumikeverékekben szintén vizsgáljuk a CBT hatásait, annak lehetőségét, hogy a gyártástechnológiai, vagy a kész elasztomer mechanikai-, kopási, valamint egyéb tulajdonságait hogyan lehet ennek az anyagnak a felhasználásával változtatni, javítani.

2. Alapanyagok, gyártási- és vizsgálati módszerek

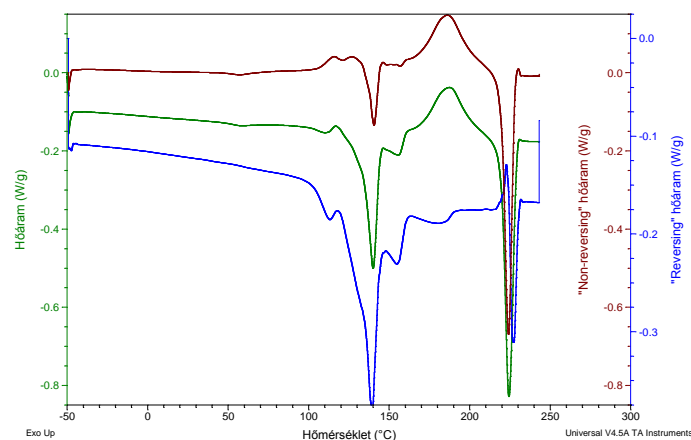
E fejezetben a vizsgált alapanyagcsoportokat, gyártástechnológiai lépéseket és vizsgálati módszereket mutatjuk be.

2.1. Alapanyagok

Kutatásunkat először termoplasztikus poliészter alapú elasztomerrel kezdtük meg (DuPont Hytre[®] G3548L). A kísérletek során alkalmazott CBT a TPE keverékek esetében egyrészt a polimerizáció lejátszódásához szükséges katalizátort nem tartalmazó CBT100 márkánévvel forgalomba kerülő, másrészt az említett katalizátort is tartalmazó CBT160 oligomer volt. Mindkét CBT variáns 2-7 ismétlődő egységet tartalmazó gyűrűkből áll, olvadási tulajdonságaikat MDSC vizsgálat segítségével térképeztük fel.



1. ábra CBT100 MDSC görbéje



2. ábra CBT160 MDSC görbéje

Termoplasztikus elasztomereken végzett kutatásainkat kibővítettük a poláros poliészter-alapú elasztomer mellett egy apoláros polipropilén alapú (Dow Versify 4200) TPE-re is, a polárosság hatásának vizsgálata céljából.

A termoplasztikus rendszerek vizsgálata után áttértünk a hagyományos térhálós elasztomerekre (mind poláros, mind apoláros elasztomereket alkalmazva), először alapkutató szintjén a következő elasztomerekkel:

1. természetes kaucsuk alapú (NR, TSR-20, SMR CV-60)
2. sztírol-butadién kaucsuk alapú (SBR, Goodyear Plioflex 1502)
3. olajjal extendált sztírol-butadién kaucsuk alapú (oSBR, Styron Buna 1723)

4. akrilnitril-butadién kaucsuk alapú (NBR, Lanxess Perbunan 1846F, 3445F, 3945F, Krynac X 146)
5. etilén-propilén-dién terpolimer kaucsuk alapú (EPDM)

NBR-ek esetén vizsgálatokat végeztünk különböző akrilnitril-tartalmú alapkaucsukokkal (18, 34 és 39 m%), valamint karboxilált NBR-rel az abban megtalálható karboxilcsoportok esetleges reakciókészségét vizsgálándó (Krynac X 146). EPDM rendszereknél vizsgáltunk mind kénes, mind peroxidos úton térhálósított elasztomereket. Az alap kutatás leegyszerűsített receptúrákkal zajlott, ezek töltő-, erősítő-, és egyéb funkcionális adalékot nem tartalmaztak, csak a térhálósításhoz szükséges aktivátorokat, gyorsító- és térhálósítószereket.

Ezek után irodalomban megtalálható receptúrák alapján, az iparban alkalmazott gumikeverékek használatával is végeztünk kísérleteket a CBT hatásának tanulmányozása céljából. Ezek korommal töltött rendszerek voltak, egy gumiabroncs oldalfalkeveréken, valamint egy légzárásért felelős belső gumitömlő alapanyagban folytatott vizsgálatokat.

Továbbá a projekt kereteiben részben szabvány ipari korommal, részben gumiabroncsok újrahasznosításával előállított pirolitikus korommal töltött SBR alapú keverékeket is vizsgáltunk.

SBR és NBR rendszereknél vizsgáltuk a CBT-vel adalékolt keverékek esetén különböző kompatibilizálószer hatását, valamint a CBT bekeverési hőmérsékletének hatását az elasztomerek tulajdonságaira.

Ezekkel párhuzamosan kutattuk a CBT felhasználási lehetőségeit elasztomermátrixú nanokompozitok létrehozásában is, ahol a hipotézis szerint a CBT a nanoerősítőanyagok hordozóanyagként szolgálna egy megelőző száraz porkeverési eljárás után (örlés attritormalomban). Ebben a kísérletsorozatban először különböző nanoerősítőanyagok esetén (szálas, valamint lemezes alakú, szén és szilikát alapú, 1. táblázat) vizsgáltuk annak lehetőségét, hogy a fent említett módon milyen hatékonysággal hozható létre a porkeverék, milyen hatékonyan oszlathatóak el az erősítőanyagok.

	Szálas alak	Lemezes alak
Szén alapú	többszálú szén nanocső (MWCNT)	grafén (GnP)
Szilikát alapú	halloysite (HNT)	montmorillonit (MMT)

1. táblázat Alkalmazott nanoerősítőanyagok

A kutatás további részében a legígéretesebbnek mutató MWCNT-vel folytattuk a munkát, vizsgálva különböző MWCNT tartalmak hatását az elosztás hatékonyságára, valamint az elasztomerek tulajdonságaira.

2.2. Gyártástechnológiai lépések

Termoplasztikus elasztomerek:

TPE alapú keverékeknel a próbatestek előállítását két különböző módszerrel végeztük. Az elsőben a bekeverést egyirányban forgó ikercsigás extruder (*Labtech LTE 26-44*) segítségével történt, majd a próbatestek alapjául szolgáló lapok fröccsöntéssel készültek (*Arburg Allrounder 320C*). A második esetben a bekeverés belső keverőben (*Brabender Plastograph*) történt, majd a lapokat

préssel (*Collin Teach-Line Platen Press 200E*) állítottuk elő. A mechanikai vizsgálatokhoz szükséges próbatestek mindkét esetben az elkészült lapokból vágtuk ki stancoló kések és egy golyós prés alkalmazásával. A második eset egyrészt a CBT tartalom szélesítése, másrészt az eltérő gyártástechnológiák hatásának vizsgálata céljából került kivitelezésre. A feldolgozásnak azon lépéseit, amelyekben az anyag ömledék állapotba került minden esetben egy 80°C-on 4 órán át tartó szárítási folyamat előzte meg.

Térhálós elasztomerek:

Térhálós elasztomerek esetén a nyerskeverékek előállítása a projekt keretein belül beszerzett laboratóriumi hengerszéken történt (*Labtech LRM-SC-110/T3E*) a kutatás kezdeti szakaszában a CBT olvadási hőmérséklettartománya alatt, majd később magasabb hőmérsékleten is. Az elkészült keverékekből lapokat préseltünk (*Collin Teach-Line Platen Press 200E*), amelyek idejét a vulkanizációs görbékből határoztuk meg. Ezekből a fent ismertetett módon kerültek kimunkálásra a vizsgálatokhoz szükséges próbatestek.

Az elasztomer mátrixú nanokompozitok fejlesztésénél a nyerskeverékek előállítását egy CBT-nanoadalék porkeverék létrehozása előzte meg, ami golyós attritormalomban történt. Ebben az eszközben az őrlés úgy valósul meg, hogy az alapanyagot és acél-, vagy kerámiagolyókat nagy fordulatszámú keverőszárral keverjük. Ezáltal a golyók egymáshoz, valamint az edény falához csapódnak, ami segít a nanoadalékok agglomerátumainak felbontásában, valamint azok elkeverésében.

2.3. Vizsgálati módszerek

Termoplasztikus elasztomerek:

A termoplasztikus elasztomereken először folyóképességi vizsgálatokat végeztünk a CBT folyóképességre gyakorolt hatásának feltérképezése céljából (*MFI CEAST 7027.000 valamint TA Instruments AR200 párhuzamos lemezes reométer*), majd az mechanikai vizsgálatokkal minősítettük az elkészült keverékek mechanikai (kvázistatikus húzó, továbbszakító), valamint SEM vizsgálatokkal a morfológiai tulajdonságokat (mind a továbbszakító vizsgálatok során alkalmazott próbatestek töretfelületeit, mind kriogén körülmények között előállított töretfelületeket vizsgálva).

Térhálós elasztomerek:

Térhálós rendszerek esetén a bekeverés után az első meghatározandó paraméter a vulkanizáció ideje volt, amihez a vulkanizációs görbét először a fent ismertetett párhuzamos lemezes reométer segítségével végeztük, majd a későbbiekben áttértünk egy kifejezetten gumik vulkanizációs tulajdonságainak a vizsgálatára készült berendezés használatára (*Monsanto R100S*). Ezek mellett tanulmányoztuk a nyerskeverékek feldolgozhatóságát is, amit párhuzamos lemezes reométer segítségével mért komplex viszkozitási abszolút értékekkel minősítettünk. Az elasztomer lapok présselése, valamint a próbatestek kivágása után a gumikat mechanikai (kvázistatikus húzó, továbbszakító, DMA, Shore A keménység), valamint morfológiai (SEM)

vizsgálatoknak vetettük alá. Az NBR alapú keverékek esetén vizsgáltuk azok olajállóságát is, valamint az EPDM alapú keverékeknél is történtek kísérletek az olajban öregített elasztomerek mechanikai viselkedésének feltérképezésére.

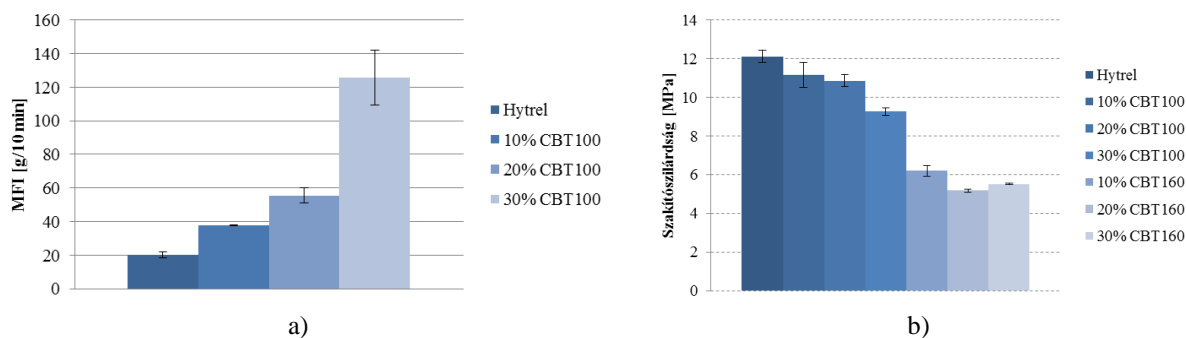
3. Kísérleti eredmények

Ebben a fejezetben projekt keretein belül elért főbb eredményeinket mutatjuk be.

3.1. TPE alapú keverékek

A TPE keverékek első szériája, amely extrudálva, majd fröccsöntve lett, folyóképesség szempontjából igen előnyös tulajdonságokat mutatott, mind a CBT 100, mind a CBT 160-nal adalékolt keverékek jelentős folyóképességbeli javulást mutattak. A mechanikai tulajdonságok tekintetében már nem volt ilyen egyértelműen pozitív az adalék hatása, mert bár a rugalmassági modulus és a szakadási nyúlás 20 m% CBT100 és 10 m% CBT160 mellett jelentős javulást mutattak, ez a szakítószilárdság, valamint továbbszakító szilárdság értékében nem jelentkezett.

Kiszélesítve a CBT tartalmat (0-30 m% CBT100 és CBT160), valamint a gyártást a feljebb említett gyűrőkamrás, préseléses módszerre cserélve a folyóképességi eredmények hasonlóképp alakultak. A katalizátort is tartalmazó CBT160 esetében nagyobb léptékű volt, olyannyira, hogy folyóképességük annyira megnőtt, hogy MFI értékük mérése megbízhatóan már a csupán 10 m% CBT160 tartalmú keverék esetében sem volt megbízható, kívül estek a mérőberendezés méréshatárán.



3. ábra Hytrel alapú keverékek MFI (190°C, 21,6 kg) (a), valamint szakítószilárdsági értékei (b)

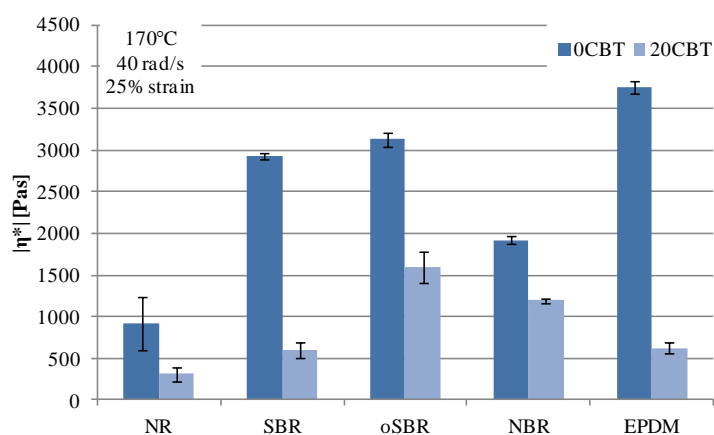
A mechanikai tulajdonságok tekintetében hasonlóan negatív eredménnyel zárult a dolog, a CBT 160-at tartalmazó keverékek szakadási nyúlása nagyságrendi csökkenést mutatott. Ezt azzal magyaráztuk, hogy a CBT 160-ban lévő katalizátor, valamint az alkalmazott nagyobb hőterhelés miatt a CBT 160-at tartalmazó keverékekben degradációs folyamatok indultak el, amik a folyóképességet nagymértékben javították, viszont a mechanikai tulajdonságokat drasztikusan rontották. Térhálós elasztomereken végzett kísérleteinket ezek után kizárólag CBT100 oligomerrel végeztük.

3.2. Térhálós elasztomerek

A térhálós elasztomerek vizsgálata során kapott eredmények közül először azokat ismertetjük, amik a CBT hatásának vizsgálatára összpontosítanak, majd később az elasztomermátrixú nanokompozitok fejlesztésével kapcsolatosakat.

CBT hatásának vizsgálata:

Kutatásunkat az iparban elterjedten alkalmazott 5 kaucsuk alkalmazásával kezdtük meg, ezek az NR, SBR, oSBR, NBR és EPDM alapú elasztomerek voltak, ezek esetében vizsgáltuk 20 phr CBT hatását. A nyerskeverékek viszkozitását minden esetben jelentősen csökkentette az adalék (4. ábra).

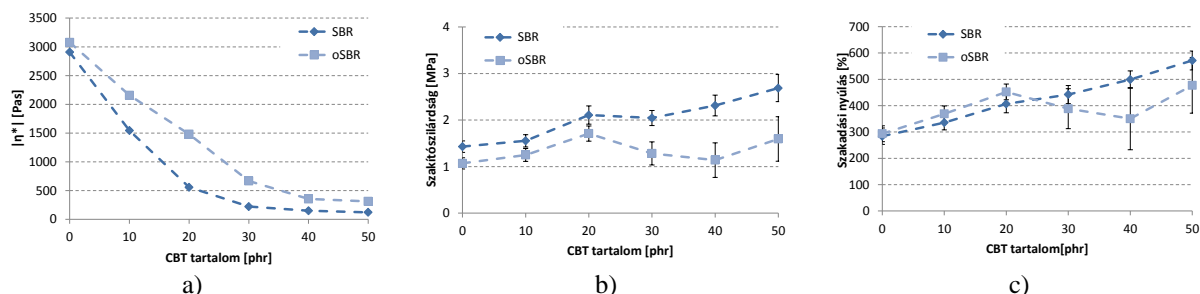


4. ábra Különböző nyerskeverékek komplex viszkozitásainak abszolút értékei

A vulkanizációs tulajdonságokra a legszámottevőbb hatás platómodulus csökkenésében volt megfigyelhető, ami azzal magyarázható, hogy a vizsgálati hőmérsékleten a CBT kis viszkozitású ömledékként volt jelen, így csökkentette a keverékek modulus értékét. A mechanikai tulajdonságokat figyelembe véve az NR alapú keverékek kivételével minden esetben a szakítószilárdság és a szakadási nyúlás is növekvő tendenciát mutatott, legnagyobb mértékben az NBR keverékeknél. Az NR esetén tapasztalt visszaesést azzal magyaráztuk, hogy a vizsgált elasztomerek közül ez az egyetlen, amely nyújtás hatására kristályosodni képes, ezáltal tulajdonképpen egy önerősítő folyamat játszódik le, amit a CBT gátol, valamint az anyagban inhomogenitásokat okoz, ami a teherviselő-képességet csökkenti.

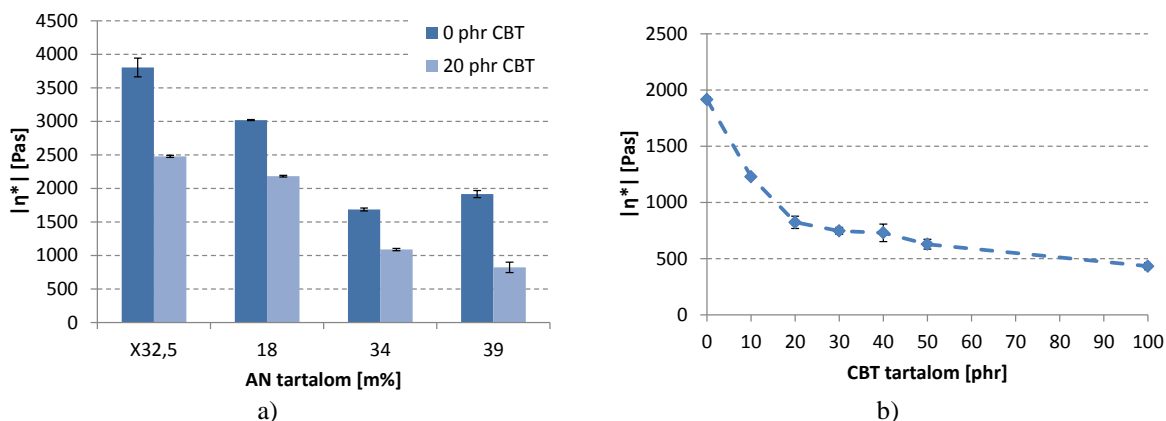
Ezeket az eredményeket alapul véve kutatásunkat abba az irányba vittük tovább, hogy feltérképezzük az egyes rendszerek esetén a CBT hatását a CBT koncentráció függvényében. Elsőként SBR és oSBR alapú keverékek esetében tanulmányoztuk a CBT tartalom hatását. Az eredmények tanulsága szerint (5. ábra) 30 phr CBT tartalom felett mindkét rendszer esetében csökken az adalék viszkozításra gyakorolt hatása, továbbá a viszkozitást jelentősebben csökkenti SBR alapú keverékek esetén, mint azok olajjal extendált változatánál. Mechanikai tulajdonságok tekintetében is volt eltérés az olajat nem tartalmazó és az extendált változat között, az oSBR keverékeknél mind szakítószilárdságban, mind szakadási nyúlásban megfigyelhető volt, hogy 20 phr CBT tartalom felett a vizsgált mutatók visszaestek és csak 50 phr CBT tartalom esetén érték el hozzávetőlegesen a 20 phr CBT-t tartalmazó keverékek szintjét. SBR kaucsuk esetén a

szakítószilárdságával azonos trend volt megfigyelhető az egyes rendszerek továbbszakító szilárdságát vizsgálva is, az olajos rendszernél azonban nem volt tapasztalható a szakítóvizsgálatok során tapasztalt 30 és 40 phr CBT-t tartalmazó rendszereknél fellépő szilárdsági mutatókat érintő csökkenés, itt a CBT adalékolásának egyértelműen a teljes skálán pozitív hatása volt az anyagnak erre a tulajdonságára.



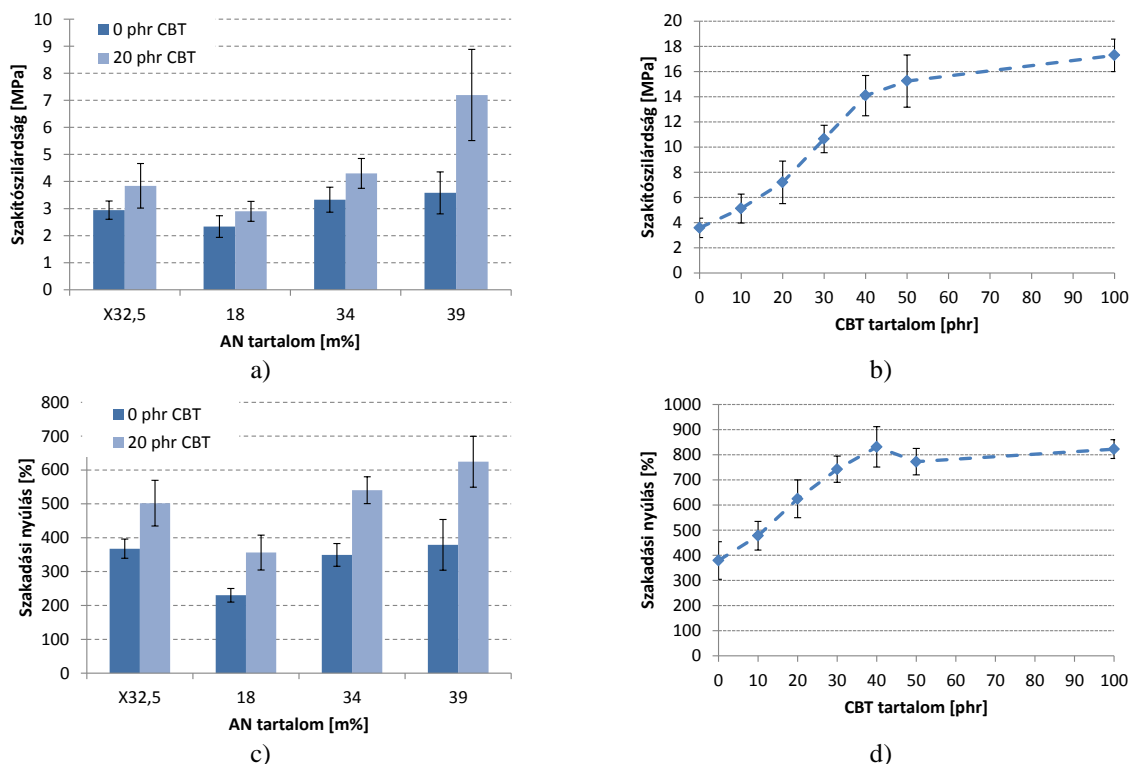
5. ábra SBR és oSBR alapú keverékek viszkozitásának (a), szakítószilárdságának (b) és szakadási nyúlásának (c) alakulása a CBT tartalom függvényében

Kutatásainkat NBR alapú keverékeken folytattuk, vizsgálva egyrészt az AN tartalom hatását (20 phr CBT-t adalékolva különböző AN tartalmú NBR-ekhez), másrészt a karboxilálás hatását, harmadrészt a legígéretesebb eredményeket mutató legnagyobb AN tartalmú NBR esetén a CBT tartalom függvényében is tanulmányoztuk a tulajdonságok alakulását. Látható, hogy az AN tartalom növekedésében a CBT viszkozitás-csökkentő hatása növekszik (6. ábra), a karboxilálásnak pedig nincs különösebb szerepe ennek a tulajdonságnak az alakulásában (X32,5: 32,5 m% AN tartalmú karboxilált NBR). A legnagyobb AN tartalmú keveréken a CBT tartalom hatását vizsgálva megállapítható, hogy 20 phr CBT fölött a viszkozitás csökkenésének üteme lelassul, ahogy az SBR és oSBR rendszereknél is megfigyelhető volt.



6. ábra A viszkozítások alakulása az AN tartalom (a), valamint 39 m% AN tartalmú NBR esetén a CBT tartalom függvényében (b)

A mechanikai tulajdonságokat vizsgálva (7. ábra) látható, hogy növekvő akrilnitril tartalom mellett a CBT erősítőhatása is növekvő tendenciát mutatott valamint, hogy ez a trend szakítószilárdság tekintetében markánsabb volt, mint a szakadási nyúlást vizsgálva. Az eredmények magyarázata abban keresendő, hogy az AN tartalom növekedésével egyre inkább nő az alap kaucsuk polárossága, ezáltal a fázishatárokon egyre erősebb kapcsolat tud kialakulni az alap elasztomer és a CBT szemcsék között.

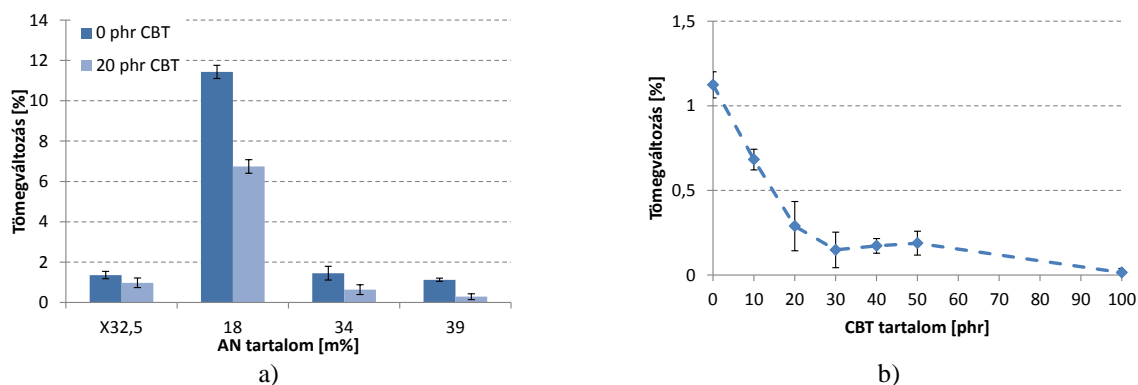


7. ábra NBR alapú keverékek szakítószilárdságai (a,b) és szakadási nyúlásai (c,d)

A legnagyobb AN tartalmú keveréket vizsgálva 40 phr CBT tartalomig mind a szakítószilárdság, mind a szakadási nyúlás értékei jelentős javulást mutattak, a 40 phr oligomert tartalmazó keverék szakítószilárdsága közel négyszerese, szakadási nyúlása több mint kétszerese volt a referenciaként alkalmazott töltetlen elasztomerének. 40 phr CBT tartalom felett az erősítőhatás már sokkal kisebb mértékben nőtt a CBT tartalom növekedésével, mint alatta, szakadási nyúlás értékében pedig ezen az intervallumon itt volt az érték maximuma.

A továbbszakító szilárdság értékeire a szakítószilárdság és szakadási nyúlás esetén tapasztalható pozitív hatást figyeltünk meg. Erre a jellemzőre nem volt számottevő hatása az alapkaucsuk AN tartalmának, míg a CBT tartalom hatását vizsgáló esetben a teljes vizsgált tartományon növekvő tendenciát mutatott, a 40 phr CBT tartalmú keverék esetében több, mint kétszerese volt a továbbszakító szilárdság értéke az adalékoltalan rendszerének.

Az olajállósági vizsgálat során a 18% AN tartalmú kaucsuk esetében a tömegváltozás mértéke kitűnt a többi közül. Ez azzal magyarázható, hogy a növekvő AN tartalommal az alap elasztomer kohéziós energiasűrűsége és ez által olajállósága javul. Látható azonban, hogy a CBT-nek pozitív hatása van az összes AN tartalmú elasztomerre, valamint a legnagyobb AN tartalmú elasztomerekből készült keverékek esetén is, növekvő CBT tartalom mellett, az olaj egyre kevésbé tudta az elasztomereket duzzasztani, ami javuló olajállóságot jelent (8. ábra).



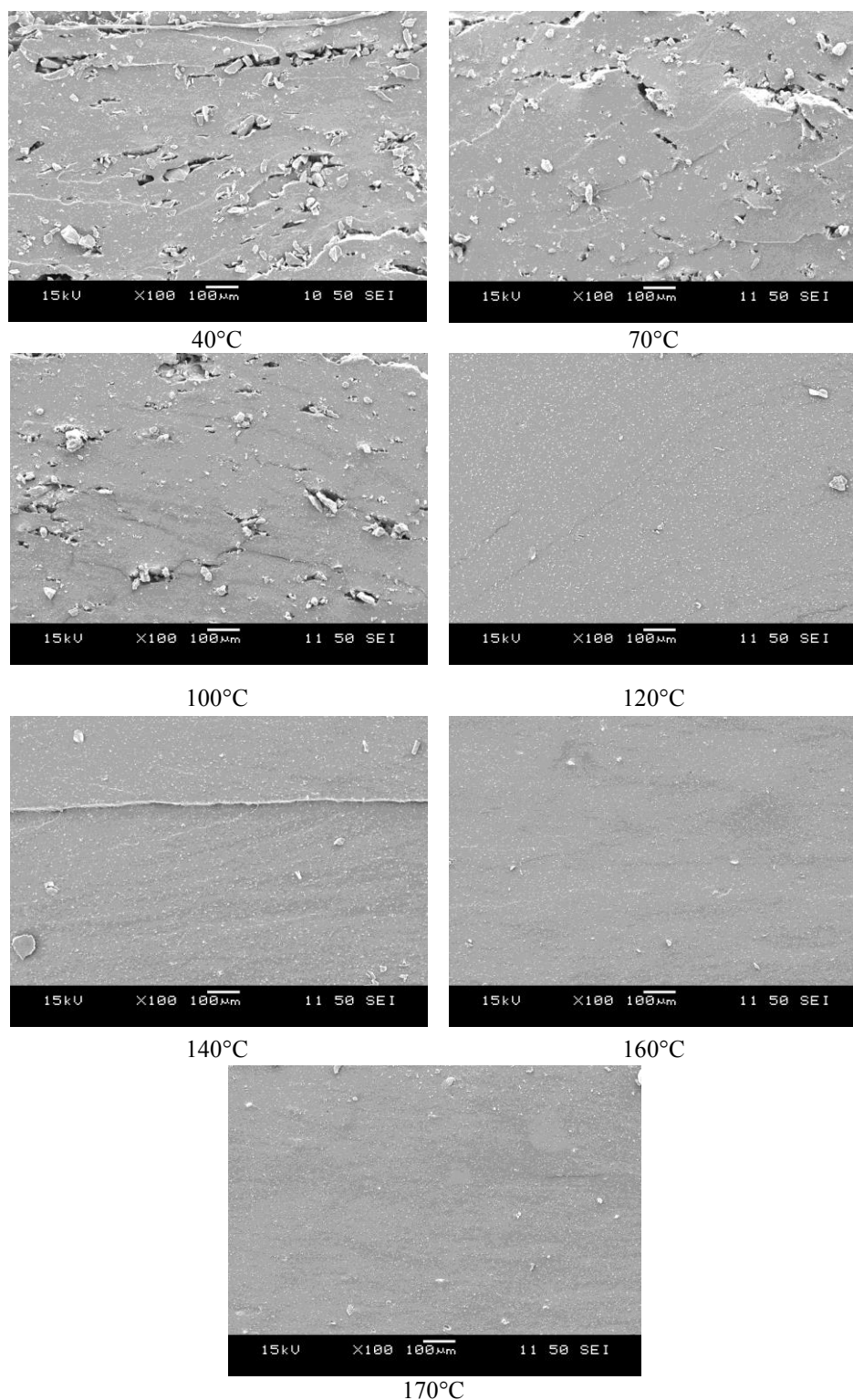
8. ábra Olajállósági vizsgálatok eredményei NBR alapú keverékek esetén különböző AN tartalmak (a) és 39 m% AN tartalom esetén különböző CBT tartalmak mellett (b)

NR és EPDM alapú rendszerek esetén is kiszélesítettük a CBT tartományt, ám ezeknél a kapott eredmények nem voltak olyanok, hogy ezekkel a továbbiakban érdemes legyen foglalkozni. A nyerskeverékek viszkozitás csökkenése minden esetben jelentős volt, de a keverékek mechanikai tulajdonságai nem javultak (NR esetén kifejezetten romlottak) CBT adalékolásával.

Kutatásainkat inkább az SBR és NBR alapú keverékekben rejlő lehetőségek jobb kiaknázása felé terjesztettük ki, vizsgálva előbbi esetében a CBT és az elasztomer fázis közötti kompatibilizálás lehetőségét (lévén a CBT poláros, míg az SBR apoláros kaucsuk), valamint azt, hogy a különböző adalék bekeverési hőmérsékleteknek milyen hatása van a kialakult morfológiára, a keverékek tulajdonságaira. Kompatibilizálószerként maleinsav-anhidriddel ojtott sztirol-etilén-butadién-sztirol (SEBS-g-MA), valamint akrilnitril-butadién-sztirol (ABS) terpolimert alkalmaztunk 1, 5 és 10 phr mennyiségben. Ezek közül azonban egyik sem bizonyult a mechanikai tulajdonságok fényében hatékonynak, a nyerskeverékek viszkozitásainak növekedése mellett, a mechanikai tulajdonságok nem, vagy csak kismértékű javulást mutattak a kompatibilizálószer jelenlétében, ám megfigyeltük, hogy az ezek miatti magasabb bekeverési hőmérséklet a CBT fázis sokkal finomabb eloszlását és a mechanikai tulajdonságok további javulását eredményezi.

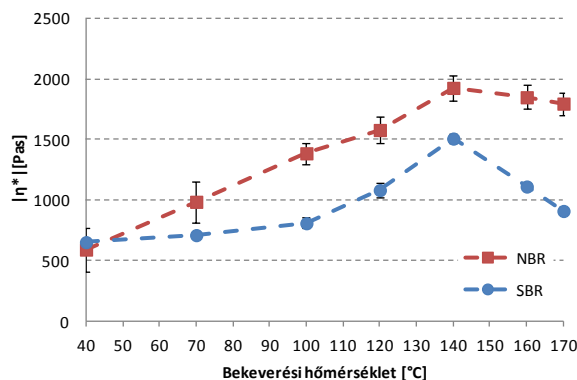
Az eddigi kutatásaink során a CBT kaucsukba keverése közben mindvégig szilárd halmazállapotban volt, tehát a por szemcsemérete korlátozta a kész elasztomerben elérhető minimális szemcseméretet. Ez a keverési hőmérséklet emelésével kiküszöbölhetőnek bizonyult, amennyiben a CBT már annak bekeverése során megömlött, nem csak az elasztomerek térhálósítása közben.

Az SBR alapú keverékek töretfelületeit vizsgálva jól látható (9. ábra), hogy a kezdetben igen nagyméretű törmelékeny CBT szemcsék a keverési hőmérséklet emelésével először egyre kisebb méretűek lettek, majd a 140, 160 és 170°C-on kevert minták esetében már teljesen el is tűnt ez a durva szemcsés szerkezet. Ez azzal magyarázható, hogy ebben a tartományban a CBT egyre nagyobb százaléka került ömledék állapotba (MDSC-vel mért olvadási csúcshőmérsékletek: 115,6°C; 140,0°C; 154,6°C; 184,3°C), így az eloszlása az elasztomer mátrixban egyre jobbá vált. A 140°C-on, illetve a nagyobb hőmérsékleten kevert keverékek esetén a CBT fázis megjelenése drasztikusan átalakult, a kisebb keverési hőmérsékletek esetén kialakuló akár 2-300 µm-es szemcsék helyett sokkal kisebb (pár µm átmérőjű és µm alatti vastagságú) lemezes kristályok formájában volt jelen az elasztomerben.



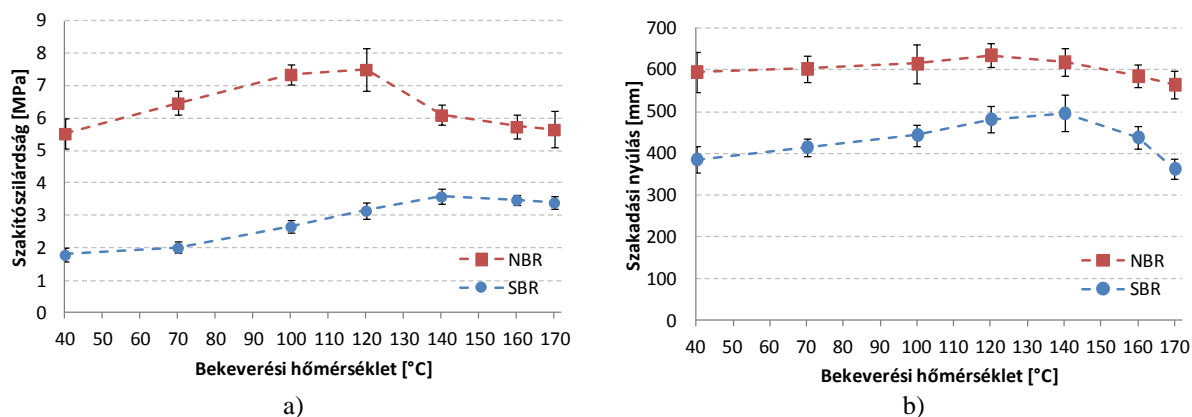
9. ábra 20 phr CBT-t tartalmazó SBR alapú elastomerek szakító töretfelületei különböző bekeverési hőmérsékletek mellett

A viszkozitások tekintetében 140°C-ig mind az SBR, mind az NBR alapú keverékek esetén növekvő tendencia volt megfigyelhető, tehát a CBT a keverés hőmérsékletének növelésével egyre kisebb mértékben csökkentette a nyerskeverékek viszkozitását. 160 és 170°C-os keverés esetén mind a két esetben csökkenést mutatott az érték. Valószínűsíthető, hogy a 160 és 170°C-on kevert esetben már az alap polimer degradációja is fellépett, ami magyarázza ezt a csökkenést (10. ábra).



10. ábra CBT hatása SBR és NBR alapú elastomer nyerskeverékek viszkozitásaira különböző bekeverési hőmérsékletek mellett

A vizsgált keverési hőmérsékletek közül NBR esetén a 120°C-on, míg SBR esetén a 140°C-on kevert minták esetén adódott legnagyobbra mind a szakítószilárdság, mind a szakadási nyúlás értéke. Szakítószilárdság tekintetében az NBR alapú keverékeknel volt tapasztalható jelentősebb visszaesés 140, 160 és 170°C-on, míg szakadási nyúlás tekintetében az SBR alapú keverékek mutattak jelentősebb visszaesést 160 és 170°C-os keverés esetén. Ezek az eredmények is alátámasztják azt, hogy a nagyobb hőmérsékleteken (főleg 160 és 170°C-on) az alap polimer degradációja miatt a gumik teherviselő képessége csökkent, ami a hőmérséklet emelkedésével és az ebből fakadó jelentősebb degradációval még tovább fokozódott (11. ábra).



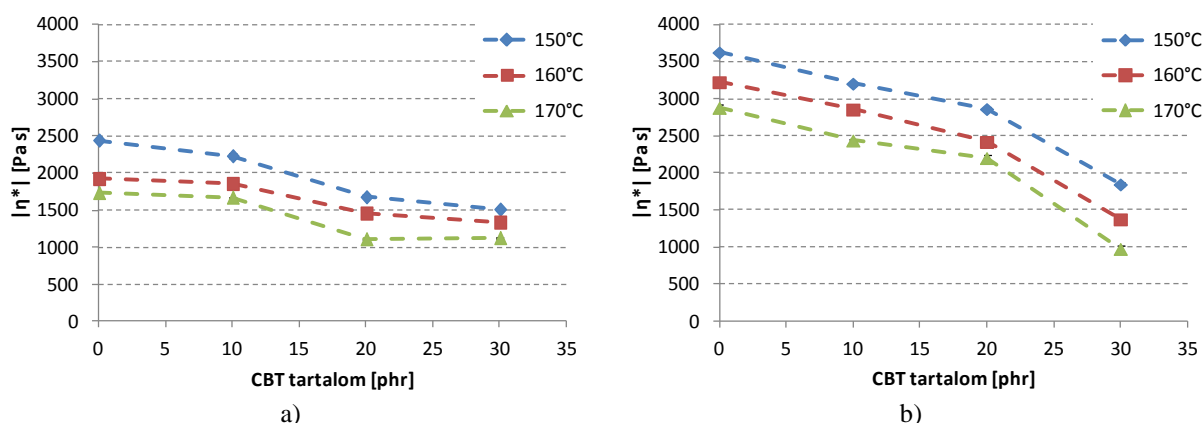
11. ábra 20 phr CBT hatása SBR és NBR alapú elastomerek szakítószilárdságára (a) és szakadási nyúlására (b)

A CBT elastomerekben történő alkalmazási lehetőségeinek vizsgálata során nem kerülhető el, hogy az eddigi kísérleteink során alkalmazott leegyszerűsített mintareceptúrákat kiegészítsük, az ipari gyakorlatban alkalmazottakhoz közelebb hozzuk. Ennek első lépcsőjeként vizsgáltuk a CBT hatását egy korommal töltött SBR rendszerre, ahol a korom ipari szabvány N660, illetve ennek, valamint pirolitikus úton előállított koromnak (pCB) a 8:2 arányú keveréke volt. Eredmények alapján elmondható, hogy a pCB erősítő hatása elmaradt a hagyományos félaktív N660 korométól, ám megfigyelhető volt a CBT additív erősítő hatása, különösen a szakadási nyúlás értékét tudta jelentősen növelni már ilyen csekély mértékben adagolva is. A 100 és 300%-os relatív nyúlásokhoz tartozó feszültségértékei azonban elmaradtak a CBT-t nem tartalmazó keverékekétől (2. táblázat).

	Szakítószilárdság	Szakadási nyúlás	Továbbszakító szilárdság	M100	M300
	[MPa]	[%]	[kN/m]	[MPa]	[MPa]
pCB	14,73 ± 0,45	454,87 ± 17,00	20,25 ± 0,58	2,57 ± 0,08	9,80 ± 0,25
N660	19,53 ± 0,71	354,93 ± 15,26	16,48 ± 1,19	3,77 ± 0,23	16,50 ± 0,41
N660+pCB (8:2)	17,35 ± 0,80	350,82 ± 13,51	18,29 ± 0,72	3,59 ± 0,07	14,87 ± 0,21
N660+pCB (8:2)+5CBT100	17,61 ± 0,71	426,68 ± 26,30	20,91 ± 0,73	3,39 ± 0,18	12,84 ± 0,59

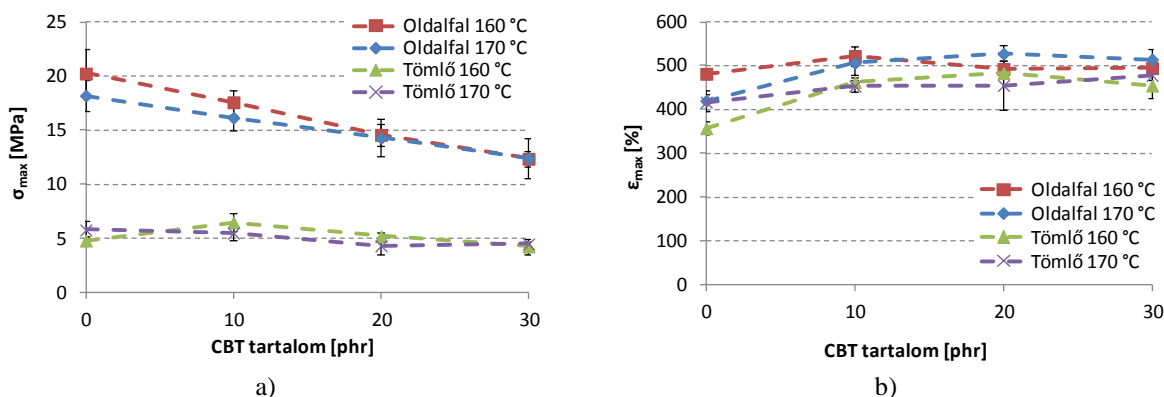
2. táblázat 5 phr CBT hatása különböző korommal erősített SBR rendszerek mechanikai tulajdonságaira

Irodalomból vett gumiabroncs mintareceptúrákon is végeztünk kísérleteket, nevezetesen egy légzáró tömlő (butilkaucsuk, IIR alapú), valamint egy oldalfalkeveréken (NR, SBR alapú). A nyerskeverékek komplex viszkozitását vizsgálva (12. ábra) látható volt, hogy a nyerskeverékek viszkozitását az oldalfal keverékek esetében sokkal jelentősebben mérsékelte a rendszerbe adagolt CBT oligomer, mint a butilkaucsuk alapúaknál.



12. ábra CBT-vel társított elasztomerek nyerskeverékeinek a viszkozitásai tömlő (a) és az oldalfal (b) keverékek esetén

Szakítószilárdság tekintetében (13. ábra) a kezdeti feltevással, valamint a korábbi egyszerűbb receptúrákon végzett vizsgálatok eredményeivel ellentétesen az oldalfal keverékek esetében negatív hatása volt a CBT-nek. A tömlő keverékeknél ilyen határozott trend nem volt megfigyelhető, ebben az esetben a különböző CBT tartalmú keverékek szilárdsága csak kis mértékben változott a kezdeti értékhez képest. A keverékek szakadási nyúlására mindkét vizsgált keveréknél pozitív hatása volt a CBT-nek. A különböző hőmérsékleteken térhálósított rendszerek összehasonlításának tanulsága szerint oldalfal keverékek esetén a 160°C-on történő térhálósítás CBT-t nem tartalmazó esetben enyhén magasabb szakítószilárdsági és szakadási nyúlási értékeket eredményezett, ám ez a különbség a CBT tartalom növekedésével egyre kisebb lett, gyakorlatilag meg is szűnt (szakadási nyúlás esetében a 10 phr CBT-t tartalmazó oldalfal keverékek szakadási nyúlása már közel megegyezett).



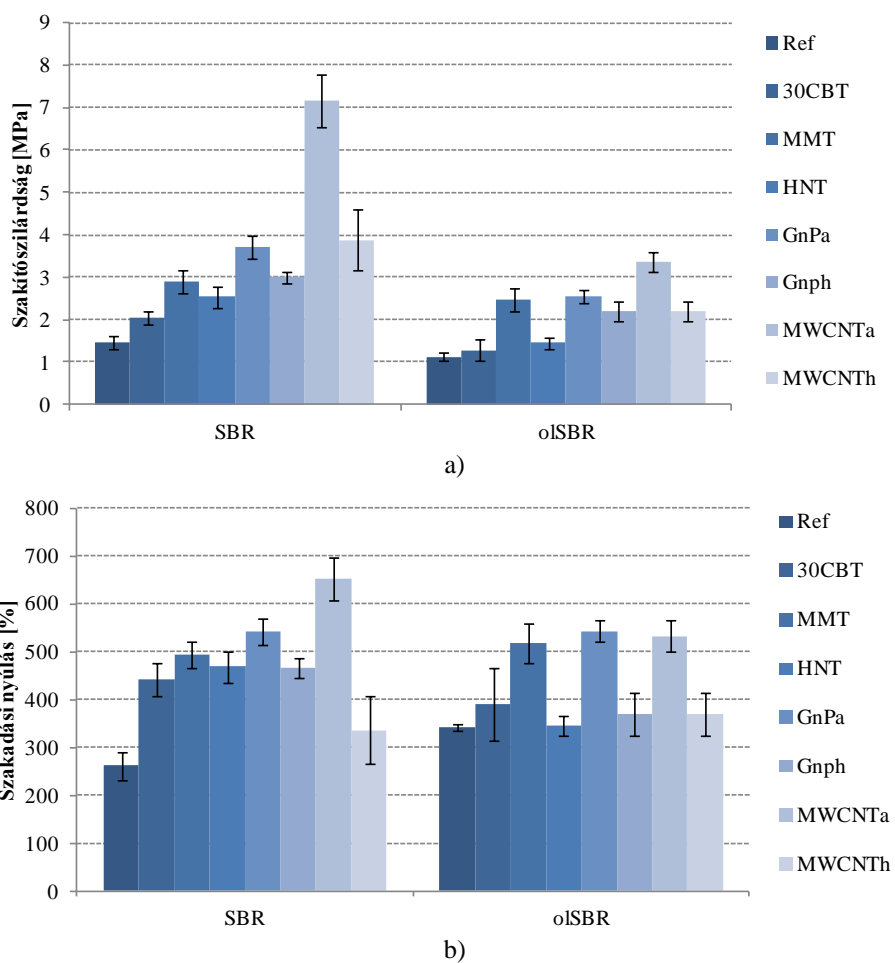
13. ábra A vizsgált keverékek szakítószilárdságának (a) és szakadási nyúlásának (b) alakulása a CBT tartalom függvényében

Elasztomermátrixú nanokompozitok fejlesztési eredményei:

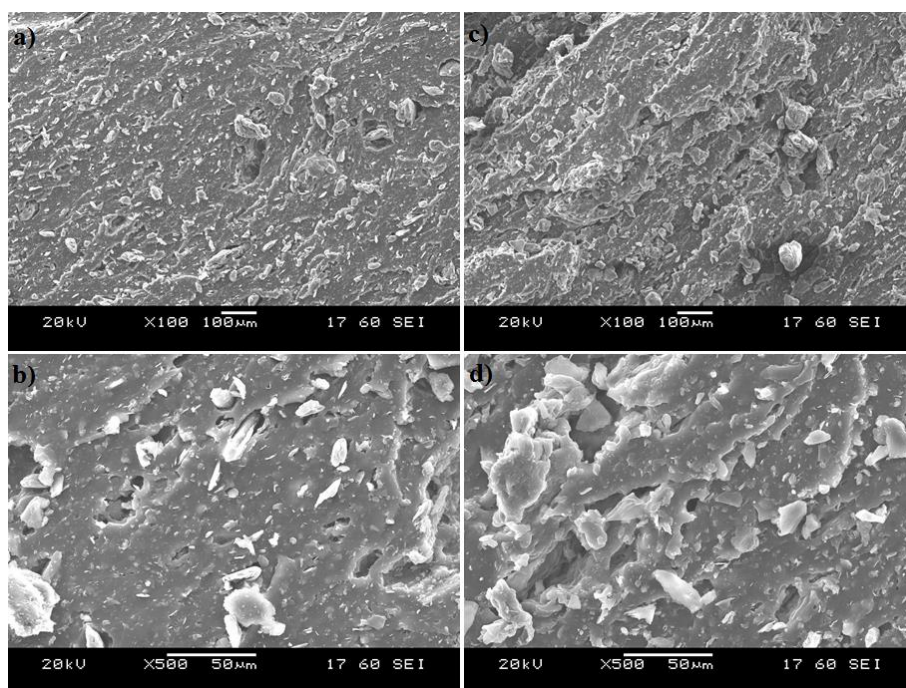
Elasztomermátrixú nanokompozitok fejlesztésére irányuló kísérleteink alapötlete onnan eredt, hogy a szakirodalomban megtaláltuk egy kutatás leírását, amely során szintén CBT-ből kiindulva hoztak létre nanokompozitokat. Ennek a folyamatnak az elején a polimerizációhoz szükséges katalizátort is tartalmazó CBT port MWCNT-vel golyós malomban összeőrölték, majd az így kapott száraz porkeveréket felmelegítették, ami folytán a benne lévő CBT megömlött, majd polimerizálódott és a morfológiai vizsgálatok alapján a nanocsövek jó elosztatását sikerült így elérni. Saját kutatásunkban ennek analógiájára létrehoztunk CBT-nanoerősítőanyag porkeverékeket (ám a katalizátort nem tartalmazó CBT variánst használva), majd ezt kevertük be a kaucsukba a többi adalékanyaggal együtt és így hoztunk létre elasztomereket. Kutatásunk első lépéseként vizsgáltuk, hogy a különböző nanoerősítőanyagok közül melyik a legalkalmasabb a kutatás folytatásához. Két fajta szén alapú (lemezes: GnP és szálas: MWCNT), és két fajta szilikát alapú (lemezes: MMT és szálas: HNT). Ezeket két mátrixanyagban használtuk fel SBR-ben és oSBR-ben.

A különböző erősítőanyaggal rendelkező nanokompozitok szakítószilárdságát és szakadási nyúlását a 14. ábra szemlélteti. Az erősítőanyagok nevei mögött az „a” betű jelöli az előzetesen attritorban őrölt keveréket tartalmazó mintákat, míg „h”-val az előzetes őrlésen át nem esett referenciákat értjük (természetesen ezek CBT és erősítőanyag-tartalma megegyezik az őrölt párjaikkal, csupán az előzetes bekeverésük nem attritorban, hanem kézi keveréssel történt). MMT és HNT erősítésű mintákból azért csak egy van, ugyanis ezeknél nem sikerült az attritoros őrlést megvalósítani, a CBT-szilikát keverékek minden esetben rendkívül gyorsan egy nagyon szilárd masszává váltak a malom belsejében, így további felhasználásuk ellehetetlenült. Az eredményekből látszik, hogy mind a két mátrixanyagban mind GnP, mind MWCNT erősítés esetén jótékony hatása volt az előzetes őrlésnek, azonban igazán kiugró eredmények SBR mátrix és MWCNT erősítés esetén adódtak. A kialakult morfológiát vizsgálva (15. ábra és 16. ábra) látható volt, hogy az előzetesen őrölt porkeveréket tartalmazó nanokompozitokban sokkal finomabb eloszlás volt tapasztalható, GnP esetén az őrölt mintáknál sokkal több külön álló lemezes szerkezet volt megfigyelhető, míg az MWCNT-vel erősített kompozitokban CBT-MWCNT hibrid részecskék voltak láthatók. Az eredmények tanulsága szerint a legígéretesebb anyaggal a MWCNT-vel folytattuk a fejlesztést, a hangsúlyt a gyártástechnológia őrlési lépésére,

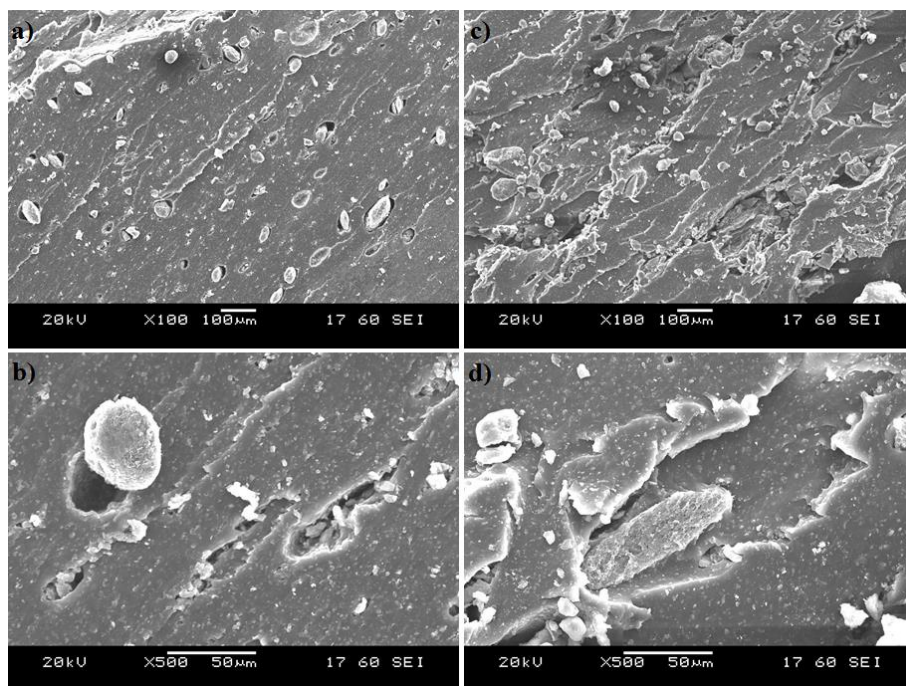
ezen belül is az őrlési idő vizsgálatára helyezve, valamint az elsőre alkalmazott 70°C-os bekeverés mellett vizsgálva az CBT bekeverési közbeni megömlesztésének hatását az eredményekre.



14. ábra A különböző nanokompozitok szakítószilárdsága (a) és szakadási nyúlása (b)

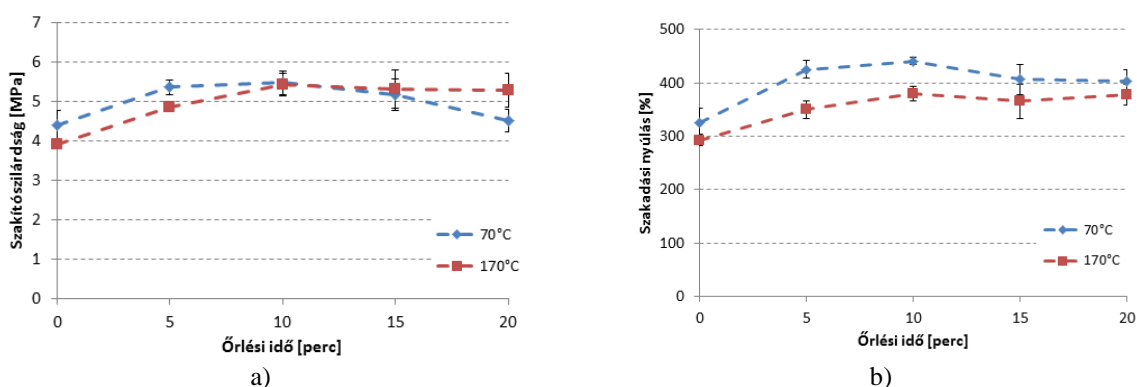


15. ábra SBR mátrixú GnPa (a, b) és GnPh (c, d) minták töretfelületei



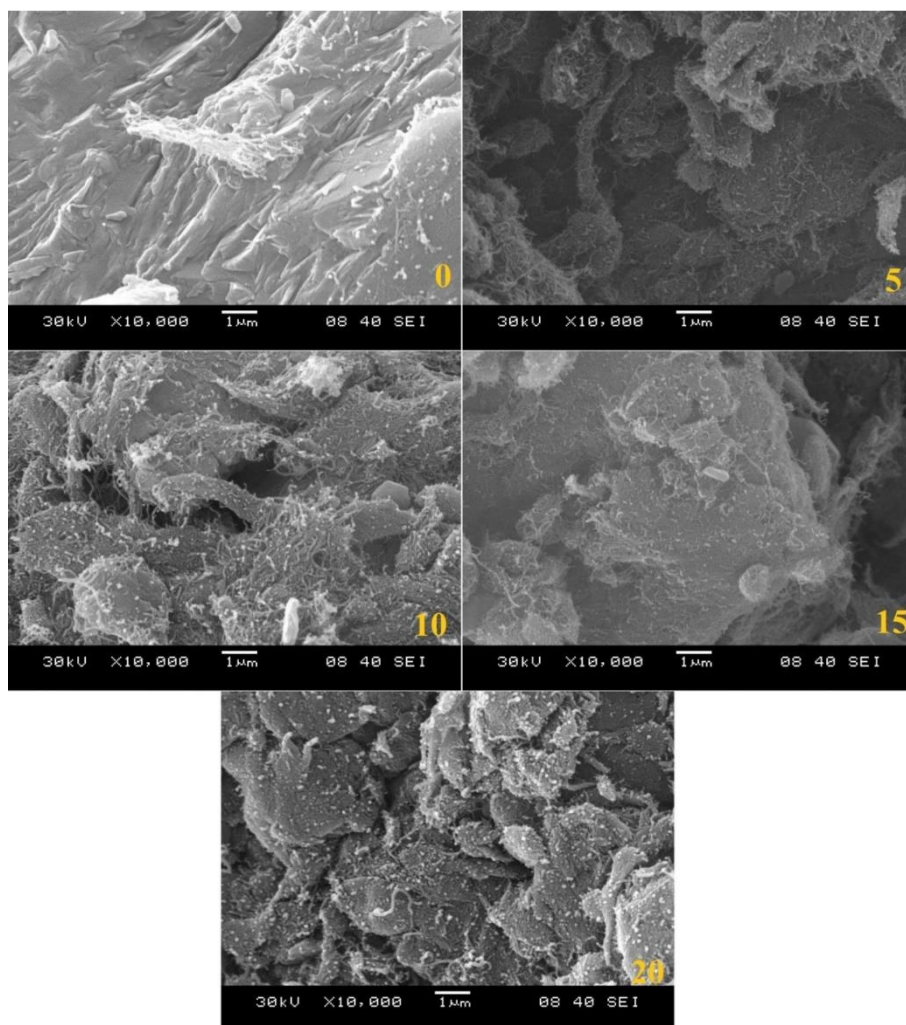
16. ábra SBR mátrixú MWCNTa (a, b) és MWCNTh (c, d) minták töretfelületei

Az húzóvizsgálatok eredményeiből az látszik (17. ábra), hogy a keverési hőmérsékletnek nem volt számottevő hatása. A szakadási nyúlást negatívan befolyásolta, ami a korábban már említett esetleges degradációs folyamatok eredménye lehetett. Az őrlési idővel kapcsolatban azonban jól látható volt, hogy az optimum a 2x5 perces őrlés és az előzetes őrlés legtöbbször jó hatást gyakorolt a nanokompozitok mechanikai tulajdonságaira.



17. ábra CBT+MWCNT-vel erősített SBR mátrixú nanokompozitok szakítószilárdsága (a) és szakadási nyúlása (b)

Az elkészített porkeverékeket vizsgálva (18. ábra) látható volt, hogy az őrlési idő növekedésével 15 percig javult a CBT és a nanocsövek keveredése, homogénebb szerkezetű lett a keverék, 15 és 20 perc között nem volt tapasztalható homogenitásbeli különbség. Őrlés nélkül különálló nanocső csomók és CBT részek voltak láthatók, ilyen más esetben nem volt tapasztalható. A szálhossz a 15 és 20 perces keverékek esetén lecsökken az 5 és 10 percesekhez viszonyítva, ezzel magyarázható, hogy a szilárdság és szakadási nyúlás 10 perces őrlés esetén volt a legmagasabb annak ellenére, hogy a több ideig őrlött keverékek feltehetően legalább ugyanolyan homogének.



18. ábra A CBT+MWCNT porkeverékekről készült SEM képek (sárgával az őrlési idő percben)

4. Összefoglalás

Munkánk célja a ciklikus butilén tereftalát oligomer (CBT) gumiipari adalékként történő felhasználásának részletes vizsgálata volt. Alacsony ömledékvizkozitásának, valamint annak köszönhetően, hogy ömledékből hűtve újrakristályosodik ígéretes adalékanyag lehet gumikban, amellyel egyszerre megvalósítható a feldolgozhatóság javítása, valamint a kész gumitermék mechanikai tulajdonságainak javítása. Eredményeink alapján kijelenthető, hogy a feldolgozhatóság javítása minden vizsgált gumikeverékben könnyen megvalósítható, azonban a mechanikai tulajdonságok javulása már nem minden esetben figyelhető meg. Nyújtásra kristályosodó elasztomerekhez adalékolva azok mechanikai tulajdonságai romlottak, ám a vizsgált mesterséges kaucsukok esetén (különösen a polárosaknál) jelentős erősíthetőséggel bírt, természetesen a már említett javított feldolgozhatóság mellett. Korommal töltött keverékek esetén az erősíthetőség szintén kisebb mértékű, de az itt is jelen lévő viszkozitáscsökkenés szintén előnyös. Mindezek mellett a CBT felhasználása előnyös lehet elasztomer mátrixú nanokompozitok fejlesztése során is. Többfalú szén nanocsővel (MWCNT) egy őrlési folyamat segítségével sikeresen létrehozható olyan CBT-nanocső porkeverék, amely később elasztomerekbe keverve kiváló útja lehet MWCNT erősítésű gumimátrixú nanokompozitoknak.

5. Projekthez kapcsolódó TDK, szakdolgozat, diplomaterv és PhD témák

A projekthez kapcsolódó TDK dolgozatok:

1. Halász István: Termoplasztikus poliészter-alapú elasztomerek erősítése és folyóképességük növelése (2011)
2. Halász István: Ciklikus butilén tereftalát (CBT) adalékolásának hatása a termoplasztikus poliészter elasztomer folyóképességére és mechanikai tulajdonságaira (2012)
3. Budai Gábor: Emelt folyóképességű olajálló elasztomerek fejlesztése (2014)
4. Hajdu Sándor Mihály: Az eloszlatást segítő technológia optimalizálása elasztomermátrixú nanokompozitoknál (2014)
5. Kollár Viktória: Ciklikus butilén tereftalát hatása az EPDM alapú elasztomerek vulkanizációs és mechanikai tulajdonságaira (2014)

A projekthez kapcsolódó szakdolgozatok:

1. Hajdu Sándor Mihály: Elasztomermátrixú nanokompozitok fejlesztése (2013)
2. Kiss Gábor: Elasztomerek feldolgozhatóságának javítása (2013)
3. Fodor Gábor: A CBT adalékolásának hatása a gumiabroncs alapanyagok reológiai, vulkanizációs és morfológiai tulajdonságaira (2014)
4. Kollár Viktória: Ciklikus butilén-tereftalát hatása EPDM alapú elasztomerek tulajdonságaira (2014)
5. Kónya Szabolcs: Termoplasztikus elasztomer mátrixú nanokompozitok fejlesztése (2014)
6. Temesvári Vivien: A keverés hőmérsékletének hatása CBT-vel adalékolt elasztomerek tulajdonságaira (2015)

A projekthez kapcsolódó diplomatervek:

1. Halász István: Termoplasztikus poliészter-alapú elasztomerek erősítése és folyóképességük növelése (2012)
2. Kelemen Máté: A kompatibilizálás hatása javított feldolgozhatóságú elasztomerek tulajdonságaira (2014)
3. Hajdu Sándor Mihály: Elasztomermátrixú szén-nanocső erősítésű nanokompozitok fejlesztése (2015)

A projekthez kapcsolódó PhD témák:

1. Halász István: Kristályosodásra képes ciklikus butilén-tereftalát (CBT) oligomer hatása az elasztomerek feldolgozhatóságára és tulajdonságaira (beadás várható ideje 2016 ősz)

6. Fontosabb, a projekt eredményeiből készült közlemények

1. Halász I., Bárány T., Karger-Kocsis J.: Effect of cyclic butylene terephthalate (CBT) oligomer on the processability and mechanical properties of thermoplastic polyester elastomer. in „Gépészet 2012: Proceedings of the Conference on Mechanical Engineering”. Budapest, 172-179 (2012)
2. Karger-Kocsis J., Felhős D.: Sliding friction and wear of “nanomodified” and coated rubbers in “Tribology of Polymeric Nanocomposites” (Eds.: K.Friedrich and A.K.Schlarb), 2nd Ed., Elsevier, Amsterdam, 2013, Chapter 13, pp. 437-465
3. Halász I., Bárány T., Karger-Kocsis J.: Elasztomer alapú nanokompozitok: a nanoadalékok elosztatásának egy új módszere in XI. OATK IX. Országos Anyagtudományi Konferencia, Balatonkenese, Magyarország (2013.10.13-2013.10.15.)
4. Halász I., Bárány T.: Elasztomerek tulajdonságainak újszerű módosítási lehetősége. Műanyag és Gumi, 51, 315-318 (2014)
5. Halász I., Bárány T., Karger-Kocsis J.: Styrene-butadiene rubber nanocomposites reinforced with various nanofillers co-milled with cyclic butylene-terephthalate in ICNN 3rd the 3rd International Conference on Nanomechanics and Nanocomposites, Hong-Kong (2014.05.22-2014.05.25.)
6. Halász I., Bárány T.: Styrene-butadiene rubber/graphene nanocomposites: Effect of co-milling with cyclic butylene-terephthalate. Materials Science Forum, 812, 65-70 (2015)
7. Halász I., Bárány T., Karger-Kocsis J.: Effect of cyclic butylene-terephthalate on carbon black filled rubbers. in IRC 2015 International Rubber Conference, Nürnberg, Németország (2015.06.29-2015.07.02.)
8. Halász I., Bárány T.: Novel bifunctional additive for rubbers: Cyclic butylene terephthalate oligomer. Periodica Polytechnica Mechanical Engineering (elfogadva, megjelenés alatt) (2015)
9. Halász I., Bárány T., Karger-Kocsis J.: New preparation route for elastomer nanocomposites, Express Polymer Letters, (benyújtás alatt) (2015)
10. Halász I., Bárány T., Karger-Kocsis J.: Effect of cyclic butylene terephthalate oligomer on the properties of acrylonitrile rubbers, Rubber Chemistry and Technology (benyújtás alatt) (2015)