

Elasztomerek tulajdonságainak újszerű módosítási lehetősége
Halász I. Z., Bárány T.

Accepted for publication in Műanyag és Gumi
Published in 2014

DOI:

Elasztomerek tulajdonságainak újszerű módosítási lehetősége

Halász István PhD hallgató*, Dr. Bárány Tamás egyetemi docens*

1. Bevezetés

A ciklikus butilén-tereftalát (CBT) egy gyűrűs szerkezetű oligoészter, sokrétű alkalmazási lehetőségekkel. Nagyon alacsony – vízéhez közelítő – ömledékvizkozitással rendelkezik, valamint megfelelő katalizátor jelenlétében a gyűrűk felnyílása által polimerizálódik. Felhasználható egyrészt hőre lágyuló mátrixú kompozitok alapanyagaként, ahol az ömledékállapotban tanúsított rendkívüli folyóképességnek köszönhető egyszerű és gyors impregnálás, majd az *in situ* polimerizáció lehetősége a fő előny. A másik ígéretes terület a hőre lágyuló anyagok feldolgozást segítő, folyóképességet növelő adalékaként történő alkalmazás. A CBT kis mennyiségben adagolva is erőteljesen csökkenti a hőre lágyuló műanyagok viszkozitását, miközben egyéb tulajdonságaikat nem rontja jelentősen [1]. Az *in situ* polimerizáció lehetőségét kihasználva nanokompozitok létrehozására is – az oldatos [2] és ömledékes [3] keverés mellett – új lehetőséget kínál. Ebben az esetben a CBT oligomert és a por formájú nano-erősítőanyagot nagyenergiájú golyósmalomban keverik, amelyet az oligomer megömléstése és polimerizálása követ. Ezzel a módszerrel sikeresen „szétzilálhatók” a többfalú szén nanocsövek (MWCNT) agglomerátumai, és bár az őrlés során a nanocsövek tördelődnek, a mechanikai tulajdonságok számottevő javulása kísérte a nanocsövek ilyen módon történő bevitelét [4].

A gumiiparban széleskörűen alkalmazott mesterséges kaucsukok, valamint azok töltetlen vulkanizátumainak szilárdsági értékei messze elmaradnak a műszaki termékek által támasztott követelményektől. Ezért ezeket szinte minden esetben különböző töltő- és erősítőanyagokkal társítják a mechanikai és kopási tulajdonságok javítása céljából. Ezáltal jelentősen nő a nyerskeverékek viszkozitása, megnehezül a feldolgozás, nő a berendezések nyomás- és energiaigénye, amit különböző lágyító- és csúsztatószerrel lehet ellensúlyozni. Ezek azonban az esetek döntő többségében negatívan befolyásolják a szilárdsági tulajdonságokat [5]. A fenti ismertetésből nyilvánvaló, hogy egy olyan gumiipari adalékanyag, amely egyszerre funkcionál feldolgozást segítő- és erősítőanyagként, megfelelő megoldást kínál az említett problémára.

Korábbi tanulmányokban foglalkoztak katalizátort is tartalmazó, tehát polimerizációra képes CBT hidrogénezett nitrilkaucsuk (HNBR) alapú elasztomerek, kopási és mechanikai tulajdonságaira gyakorolt hatásainak, valamint a kialakult fázisszerkezet vizsgálatával. HNBR-rel 100 phr arányban társítva a CBT polimerizációjának folyamata lelassult, a térhálósításkor (190°C, 25 perc) csak a CBT igen kis hányada polimerizálódott, ellentétben azal, hogy egy ezt megelőző kutatás során a CBT önmagában ezen a hőmérsékleten (190°C) 15 perc alatt 95%-os konverziót mutatott [6]. Az elasztomerben a részben polimerizálódott CBT ((p)CBT) eloszlott fázisként volt jelen, és sikeresen, valamint jelentős mértékben javította a mechanikai tulajdonságokat. Koptatáskor az eredmények erősen függtek az alkalmazott vizsgálati módszertől, de javulás volt megfigyelhető amellet, hogy a sűrűlátsági együttható nem változott számottevően. A koptatott felületekről készült SEM felvételek szerint, a hűtés során a CBT nem polimerizálódott része újrakristályosodott és mikronos nagyságrendű lemezes szerkezetű kristályokat alkotott, amelyek erősen kapcsolódtak a beágyazó elasztomerhez, amely megmagyarázza az elért tulajdonság javulásokat [7]. Utólagos hőkezeléssel (250°C, 3 óra) a CBT konverziójának értéke növelhető, de teljes konverzió ebben az esetben sem valósult meg. Az utólagos hőkezelés hatására a konverzió nőtt, amely a minták fajlagos kopási veszteségének csökkenésével járt. Ennek alapján kijelenthető, hogy a polimerizálódott CBT (pCBT) nagyobb mértékben képes javítani a kopási tulajdonságokat, mint maga az oligomer [8].

Munkánk célja annak vizsgálata, hogy a nem polimerizálódó CBT hogyan hat különböző elasztomerek bizonyos tulajdonságaira, valamint annak tanulmányozása, hogy milyen hatásváltozás érhető el azáltal, ha a CBT bekeverését annak olvadáspontja alatt vagy fölött (ömledék állapotban) végezzük.

2. Kísérleti rész

2.1 Alapanyagok

A vizsgált elasztomerek alapanyagául természetes (NR, TSR 20), sztirol-butadién (SBR, GOODYEAR CHEMICAL, Akron, Ohio, USA), *Plioflex® 1502 SBR*, 23,5 m% szti-

*Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar, Polimertechnika Tanszék

roltartalommal), olajjal extendált sztírol-butadién (oSBR, STYRON, Berwyn, Pennsylvania, USA), *Buna® SB 1723* szintén 23,5 m% sztírolt tartalmazó 37,5 phr (tömegrész 100 tömegrész kaucsukra vonatkozna) TDAE olajjal extendált SBR, és különböző akril-nitril (AN) tartalmú akril-nitril-butadién (NBR, LANXESS, Köln, Németország), *Perbunan® 1846F*, 18±1 m% AN tartalommal, *Perbunan® 3445F*, 34±1 m% AN tartalommal, *Perbunan® 3945F*, 39±1 m% AN tartalommal), etilén-propilén-dién terpolimer (EPDM, SK GLOBAL CHEMICAL, Szöul, Dél-Korea), *Suprene® 501A*, 53±3 m% etilén- és 4,1±1 m% ENB (etilidén-norbornén) tartalmú kaucsukok szolgáltak. Az alkalmazott további aktivátor, öregedésgátló, gyorsító és térhálóító adalékok a kereskedelemben kapható általános alapanyagok voltak (1. táblázat).

1. táblázat.
A referencia keverékek receptúrája

Keverék komponens	oSBR	NR, SBR, NBR, EPDM
	tömegrész	
Kaucsuk	137,5	100
ZnO	5	5
Sztearinsav	1	1
TMQ	1	1
CBS	1	1
Kén	2	2

A keverékekhez a CYCLICS CORPORATION (Schwarzheide, Germany) által előállított CBT 100 típusú oligomerjét (amely a polimerizációhoz szükséges katalizátort nem tartalmazza) adagoltuk por formában. Ez utóbbi mennyiségét 0 és 50 phr között változtattuk.

2.1 Előállítási és vizsgálati módszerek

A különböző adalékanyagok és a CBT bekeverése a kaucsukokba LABTECH SCIENTIFIC LRM-SC-110 típusú hengerezéken történt, a hengerek hőmérséklete 70°C (első) és 50°C (hátsó) (por formájú bevitel), valamint 170°C (első) és 120°C (hátsó) (ömladék állapotú bevitel) volt, miközben a hengerek fordulatszám-arányát (frikció) állandó 1,3-es értéken tartottuk. A nyerskeverékek térhálóítása COLLIN TEACH-LINE Platen Press 200E típusú laborpréss segítségével 170°C-on, 2 MPa nyomáson, az SBR és oSBR elasztomereknél 20 perc, valamint az NBR elasztomereknél 10 perces préselési idővel történt.

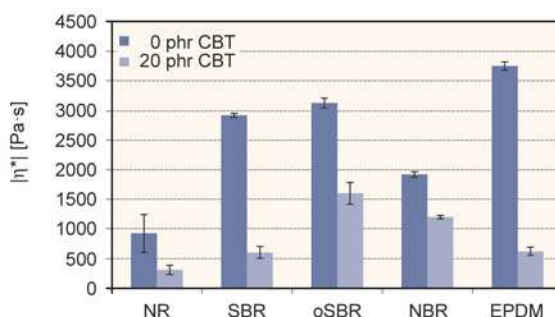
A vulkanizálószerektől mentes keverékek reológiáját TA INSTRUMENTS AR2000 típusú párhuzamos-lemezes rotációs reométerrel határoztuk meg 170°C-on.

A vulkanizált, préselt, kb. 2 mm vastag lapokból ISO 37 1-es típusú próbatesteket stancoltunk, amelyek szakítási tulajdonságait szobahőmérsékleten ZWICK Z250 univerzális szakítógépen 500 mm/perc szakítási sebességgel határoztuk meg. A próbatestek töretfelületeit JEOL JSM-

6380LA pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) tanulmányoztuk. A felvételek készítése előtt a minták felületét vékony aranybevonattal láttuk el.

3. CBT hatása elasztomerek különböző tulajdonságaira

Feldolgozhatóság szempontjából igen fontos a nyers gumikeverék viszkozitása. Minél alacsonyabb ez az érték, a keverék annál kisebb nyomások és nyíróerők mellett alakítható, amely mind a keverés, mind a késztermék formaüregének kitöltése során kedvezően hat a termelés energia- és költségigényére. Különböző kaucsuk alapú elasztomerek nyerskeverékeinek 170°C-on mért komplex viszkozitása már 20 phr CBT rendszerbe adagolásával is jelentősen csökkenthető (1. ábra).

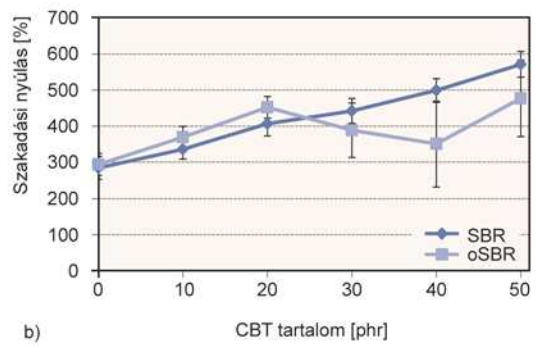
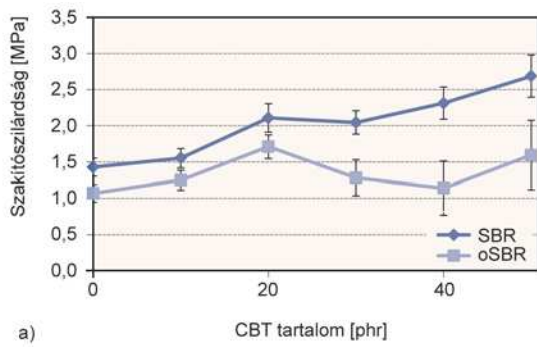


1. ábra. 20 phr CBT hatása különböző kaucsuk alapú elasztomer nyerskeverékek komplex viszkozitására

A keverékek receptúrája a kaucsuktól eltérően azonos volt minden esetben, a tapasztalt tulajdonságváltozás így egyértelműen a CBT-nek köszönhető. A természetes kaucsuk (NR) alapú keverék nagy szórása azzal magyarázható, hogy a mérés időtartama (3 perc) alatt elkezdett csökkenni a mért viszkozitásérték. Az NR a molekulalánc nagy telítetlensége következtében gyengébb hőállóságú a többi kaucsukhoz viszonyítva, ezért magas hőmérsékleten hamarabb kezd az anyag degradálódni.

Fontos azonban, hogy a feldolgozhatóság javulása mellett milyen hatást gyakorol az adalék az elasztomerek szilárdsági tulajdonságaira. Sztírol-butadién kaucsuk (SBR) és annak olajjal extendált változata (oSBR) szakítószilárdságának és szakadási nyúlásának alakulását szemlélteti a 2. ábra CBT tartalmuk függvényében.

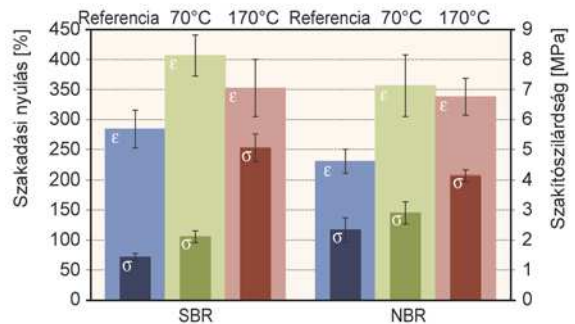
CBT segítségével úgy javítható az SBR és oSBR alapú elasztomerek feldolgozhatósága, hogy azok szakítószilárdsága és szakadási nyúlása is jelentősen nő. Különösen szembetűnő a javulás mértéke SBR esetén, ahol 80%-os a javulás szakítószilárdság és 100%-os szakadási nyúlás terén 50 phr CBT adalékolása esetén. Az olajjal extendált kaucsukból készült elasztomereknél 20 phr CBT tartalom felett a szilárdsági tulajdonságok visszaesnek, a keverékekben jelen lévő extendáló olaj tehát negatívan befolyásolja a CBT-vel elérhető erősítés mértékét.



2. ábra. CBT hatása SBR és oSBR alapú elastomerek szakítószilárdságára és szakadási nyúlására

Még jelentősebb erősíthatás figyelhető meg poláros kaucsuk esetén, ugyanis, mivel a CBT maga is poláros, ebben az esetben erősebb kapcsolat tud kialakulni az elastomer mátrix és a CBT szemcsék között. NBR esetén az AN tartalom növekedésével nő az elastomerek polárossága, szakítószilárdsága, valamint CBT-vel adalékolva a CBT erősíthatásának mértéke is. Különböző AN tartalmú (18, 34 és 39 m%) kaucsukokból készült elastomerek szakítószilárdságát és szakadási nyúlását mutatja a 3. ábra CBT-t nem tartalmazó esetben és 20 phr CBT tartalom mellett. Nagyon jelentősen nő a szakítószilárdság 34 és 39 m% AN tartalom között. Míg a CBT-t nem tartalmazó elastomereknél a szakítószilárdság közelítőleg lineárisan növekszik az AN tartalommal, addig az adalékolt keverékeknél a szilárdságnövekedés értéke 34 és 39 m% AN tartalom között sokkal nagyobb, mint amennyi lineáris viselkedés esetén várható lenne.

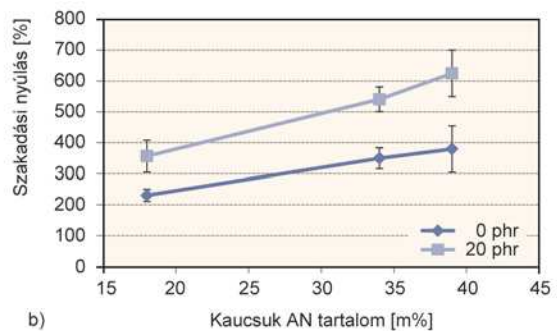
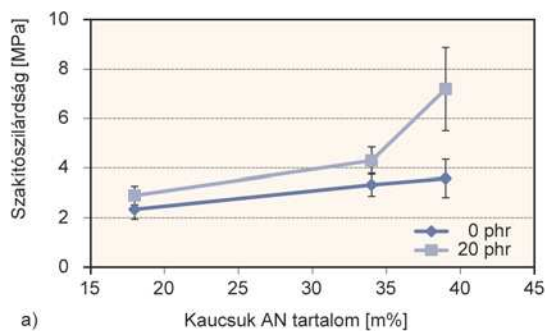
Nemcsak a kaucsuk típusától, valamint annak polárosságától függ a tapasztalható erősíthatás, hanem a CBT eloszlottságától, szemcseméretétől is. Ennek vizsgálatára SBR és a 18±1 m% AN tartalmú NBR kaucsuk felhasználásával készítettünk olyan keverékeket, amelyeknél a bekeverés hőmérsékletét úgy választottuk meg (170°C), hogy a CBT már ömledékállapotban legyen, ezáltal finomabban eloszlott fázis szerkezet alakuljon ki. Ezeknél a keverékeknél a CBT tartalom 20 phr volt minden esetben. Az eddig vizsgált keverékeknél a bekeverés hőmérséklete minden esetben 70°C volt. A különböző



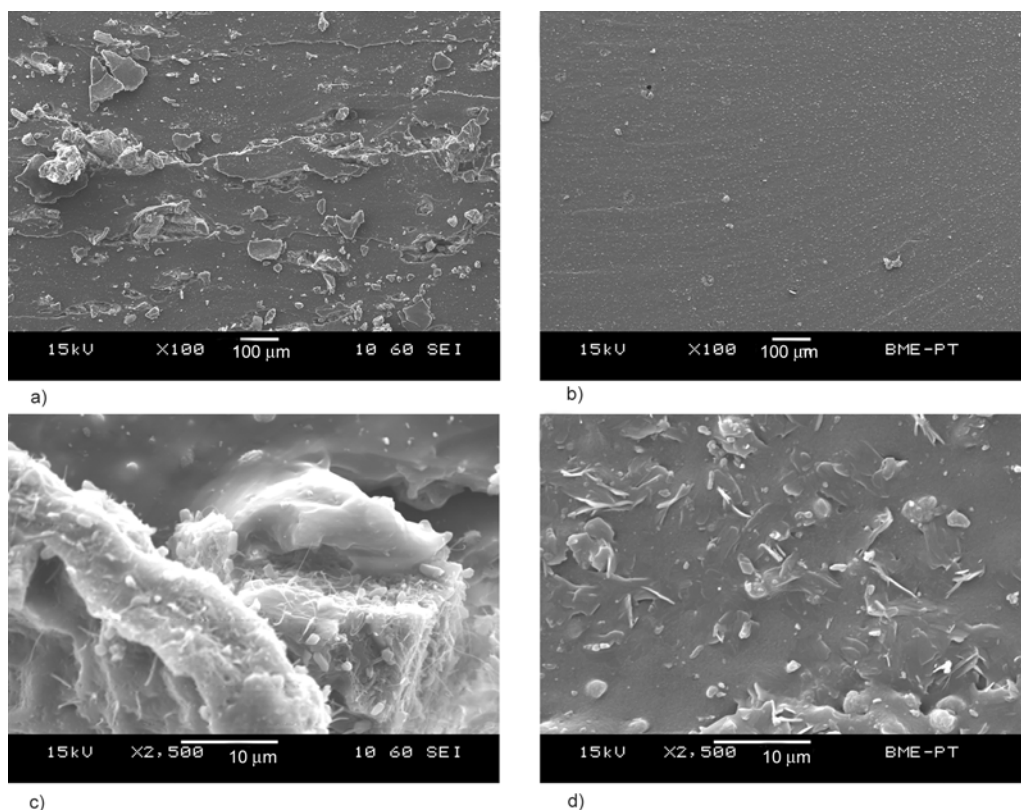
4. ábra. Különböző bekeverési hőmérsékletek hatása a szakítószilárdságra és a szakadási nyúlásra

bekeverési hőmérsékletek mechanikai tulajdonságokra gyakorolt hatását szemlélteti a 4. ábra.

Mind SBR, mind NBR elastomernél a szakítószilárdságot növeli a magasabb keverési hőmérséklet, a szakadási nyúlás viszont SBR esetén enyhén csökken, NBR-nél nincs számottevő változás. A szakítószilárdság növekedése arra vezethető vissza, hogy a keverés magasabb hőmérsékleten történik, és annak köszönhetően, hogy a CBT a folyamat során ömledékállapotban van, sokkal finomabb fázis szerkezet jön létre. Így az elastomerben található CBT szemcsék mérete drasztikusan csökken. 170°C-os keverésnél egyrészt a CBT fázis szemcséinek mérete egy, néhány esetben akár kétszeres nagyságrenddel csökken, és az alakjuk is megváltozik (5. ábra). 70°C-on



3. ábra. 20 phr CBT hatása különböző AN tartalmú NBR kaucsukból készült elastomerek szakítószilárdságára és szakadási nyúlására



5. ábra. Fázisszerkezet SBR elastomerben 70°C-os (a) és (c), valamint 170°C-os (b) és (d) keverés esetén

keverve a CBT szemcséknek nincs jól definiálható alakjuk, „törmelékesen” vannak jelen az elastomerben, míg ömledékes keverés (170°C) esetén jellegzetes lemez alakú kristályok figyelhetők meg, amelyek alakjukból fakadóan is nagyobb fajlagos felületűek, mint 70°C-os keverés mellett látható társaik.

4. Összefoglalás

A CBT, mint adalék, nemcsak hőre lágyuló polimerek esetén használható a folyási tulajdonságok javítására, hanem elasztomereknél is jelentős mértékben javítja a nyerskeverékek feldolgozhatóságát. Ráadásul ezt a pozitív hatást úgy feje ki, hogy közben a gumi szakítószilárdságát és szakadási nyúlását is jelentős mértékben növeli. Az erősítő hatás javuló tendenciát mutat az elasztomer alapjául szolgáló kaucsuk polárosságának növekedésével. A tulajdonságjavulást elősegíti, ha a CBT fázis szemcsemérete csökken és eloszlottsága javul. Ezért a keverés hőmérsékletét úgy kell megválasztani, hogy a CBT ömledék állapotba kerüljön.

A cikk megjelenését az Országos Tudományos Kutatási Alap (OTKA K100294) pályázata támogatta.

Irodalomjegyzék

[1] Halász, I.: Ciklikus butilén-tereftalát – mint polimer alap-

anyag és polimer adalékanyag, Műanyagipari Szemle, 10, 76–80 (2013).

- [2] Tripathy, A. R.; Burgaz, E.; Kukureka, S. N.; Mach-Knight, W. J.: Poly(butylene terephthalate) nanocomposites prepared by in-situ polymerization, *Macromolecules*, 36, 8593–8595 (2003).
- [3] Baets, J.; Godara, A.; Devaux, J.; Verpoest, I.: Toughening of polymerized cyclic butylene terephthalate with carbon nanotubes for use in composites, *Composites: Part A*, 39, 1756–1761 (2008).
- [4] Romhány, G.; Vigh, J.; Thomann, R.; Karger-Kocsis, J.; Sajó, E. I.: pCBT/MWCNT nanocomposites prepared by *in situ* polymerization of CBT after solid-phase high-energy ball milling of CBT with MWCNT, *Macromolecular Materials and Engineering*, 296, 544–550 (2011).
- [5] Barta, Z.: Gumiipari Kézikönyv I., Taurus-Omikk, Budapest (1988).
- [6] Mohd Ishak, Z. A.; Gatos, K. G.; Karger-Kocsis, J.: On the in-situ polymerization of cyclic butylene terephthalate oligomers: DSC and rheological studies, *Polymer Engineering and Science*, 46, 743–750 (2006).
- [7] Karger-Kocsis, J.; Felhős, D.; Bárány, T.; Czigány, T.: Hybrids of HNBR and *in situ* polymerizable cyclic butylene terephthalate (CBT) oligomers: properties and dry sliding behavior, *Express Polymer Letters*, 7, 520–527 (2008).
- [8] Xu, D.; Karger-Kocsis, J.; Apostolov, A. A.: Hybrids from HNBR and *in situ* polymerizable cyclic butylene terephthalate (CBT): Structure and rolling wear properties, *European Polymer Journal*, 45, 1270–1281 (2009).