

Újfajta nanoerősítőanyagokkal töltött elasztomer-mátrixú nanokompozitok
Halász I. Z. , Hajdu M. S. , Bárány T. , Karger-Kocsis J.

Accepted for publication in Polimerek

Published in 2016

DOI:

Újfajta nanoerősítőanyagokkal töltött elasztomer-mátrixú nanokompozitok

Halász István Zoltán¹ tudományos segédmunkatárs, Hajdu Sándor Mihály¹ MSc hallgató, Bárány Tamás^{1,2} egyetemi docens, Karger-Kocsis József^{1,2} egyetemi tanár

¹Budapesti Műszaki és Gazdaságtudomány Egyetem, Gépészmérnöki Kar, Polimertechnika Tanszék

²MTA-BME Kompozittechnológiai Kutatócsoport

A nanokompozitok területén egy ígéretes módszer az erősítőanyag elosztatására annak egy oligomerrel történő elkeverése, majd az oligomer in-situ polimerizálása. Ezt az ötletet térhálós elasztomerekre adaptálva létrehozható olyan oligomer-nanoerősítőanyag keverék, amelyet a gumikeverékbe juttatva az erősítőanyag szilárdsági tulajdonságokra gyakorolt egyébként is pozitív hatása javítható. Ezen felül megfelelően magas hőmérséklet esetén, amennyiben a polimerizációt nem idézzük elő, az oligomer nagyon kis ömledék viszkozitásából kifolyólag, a gumi nyerskeverék viszkozitása is csökkenthető, amellett, hogy a végtermékre maga is erősítő hatással van.

BEVEZETÉS

A gumiiiparban a nanokompozitok nem új keletűek, mivel a gumikeverékekben – az anyag különböző tulajdonságainak javítása céljából – elterjedten alkalmaznak erősítő- és töltőanyagokat, így a legtöbb gumitermék társított, kompozit anyagnak tekinthető. A leggyakrabban alkalmazott töltőanyagok (pl. korom) primer szerkezete, azaz az anyagot alkotó egységek, szemcsék mérete a 10 nm-es nagyságrendbe esik [1]. Az újfajta nano-erősítőanyagokhoz hasonlóan, azonban a szemcsék különböző első- és másodrendű kémiai kötésekkel egymáshoz kapcsolódnak, és aggregátumokat, valamint agglomerátumokat hoznak létre (kialakul egy ún. másodlagos szerkezet). Ezek a hagyományos gumiiipari keverékkészítés, alakadás és vulkanizációs folyamatok során nem bomlanak fel.

Érdeemes megvizsgálni, hogy ezeknek az aggregátumoknak és agglomerátumoknak a felbontására, ezáltal az erősítőanyagok még jobb elosztatására milyen lehetőségek adódnak. Minél sikeresebben tudjuk az elosztatást megvalósítani, annál nagyobb felületen tud az erősítőanyag a mátrixszal kapcsolódni. Ezek elosztatására gumikeverékek esetén általában valamilyen nedves (latex) eljárást alkalmaznak a szakirodalomban, különböző felületkezelő szerek, valamint például ultrahangos keverési módszerek felhasználásával [2, 3]. Ezek jelentősen bonyolítják a keverékkészítés folyamatát, valamint a felületkezelő szerek egy része is problémás lehet, akár egészségügyi, akár környezetvédelmi szempontból.

Hőre lágyuló polimer mátrix esetén ígéretes új módszernek tűnik nanokompozitok előállítására a mátrixanyag oligomerekből való kiindulás: a nanoadalékok ebben történő elkeverése, majd az oligomer ezt követő *in-situ* polimerizációja. Amennyiben az oligomer por formájában van jelen, úgy egy száraz nagyenergiájú őrlési folyamattal az erősítőanyag aggregátumainak és agglomerátumainak felbontása lehetséges. A polimerizáció előtt/alatt az oligomert alkotó kisebb molekulák

könnyebben be tudnak hatolni az erősítőanyag szárai/lemezei/szemcséi közé, így az interkaláció, exfoliáció is jobban végbe tud menni. Többfalú szén nanocső erősítés és polimerizált ciklikus butilén tereftalát (pCBT) mátrixanyag esetén ez a módszer már bizonyította sikerességét. Az összetevők por formában történő összeőrlésével, majd az oligomer megömlésztésével és *in-situ* polimerizációjával sikeresen létrehozható olyan nanokompozit, amelyben jól elosztatott, különálló nanocsövek figyelhetők meg [4].

A ciklikus butilén tereftalát oligomer (CBT) ígéretes alapanyag, segédanyag például mikrokompozitok, mesterkeverékek mátrixanyagaként, vagy egyéb töltetlen hőre lágyuló és például elasztomer keverékekben mint viszkozitás-csökkentő, feldolgozást segítő anyag. Széleskörű felhasználhatóságának alapja ömledékállapotban mutatott nagyon alacsony dinamikai viszkozitása (190 °C-on kb. 0,02 Pa·s), valamint megfelelő katalizátor jelenlétében az *in-situ* polimerizálhatósága. Ezeket kihasználva hosszúszálas kompozit szerkezetek esetén az erősítőstruktúra impregnálása sokkal könnyebben és gyorsabban megvalósítható, mintha hagyományos polikondenzációs eljárással készülő polibutilén tereftalát (PBT) ömledékkel kellene ugyanezt megvalósítani. Amennyiben a polimerizáció lehetősége nem kerül kiaknázásra, igen kicsi ömledék viszkozitása, valamint a tömegpolimerekkel mutatott jó kompatibilitása miatt viszkozitás-csökkentő adalékként való alkalmazása is ígéretes lehet [5]. Ezen felül gumikeverékekben bifunkciós adalékként viselkedhet, egyrészt csökkentve a nyerskeverékek viszkozitását, másrészt kész gumitermékek hűtése során újrakristályosodva és erősítő fázisként kiválva azok szilárdsági mutatóit is pozitívan befolyásolja [6].

Munkánk célja, hogy különböző egyéb polimer mátrixok esetén széleskörűen kutatott nano-erősítőanyagok felhasználásával létrehozunk elasztomer-mátrixú nanokompozitokat, továbbá vizsgáljuk azt, hogy az egyes erősítőanyagok esetén

milyen hatása van a CBT-vel történő előzetes őrlésnek az erősítőanyagok eloszlottságára, valamint a kész nanokompozitok mechanikai tulajdonságaira. Az eredmények alapján megállapítható, hogy ez a módszer milyen erősítőanyagok esetén, valamint milyen paraméterek mellett alkalmazható a legsikeresebben.

ALAPANYAGOK, ELŐÁLLÍTÁSI ÉS VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

Két kísérletsorozat eredményeit foglaltuk össze jelenlegi munkában, amelyek közül az első során azt vizsgáltuk, hogy különböző nano-erősítőanyagok hogyan befolyásolják az eloszlottságra tett kísérletünk sikerességét, míg a másodikban a legígéretesebb mechanikai tulajdonságokkal bíró anyagpárosítás esetén vizsgáltuk az őrlés idejének hatását az eloszlottságra, illetve a mechanikai tulajdonságokra. Az erősítőanyagok kiválasztásánál arra törekedtünk, hogy az egyéb polimer mátrixú nanokompozitok területén kutatott anyagokat válasszunk, valamint, hogy mind szálas, mind lemezes szerkezetű anyagokat is tanulmányozzunk.

A minták először kétféle sztirol-butadién kaucsuk felhasználásával készültek. Ezek közül az egyik a 37,5 phr arányban TDAE olajjal extendált, *Buna[®] SB 1723* típusú, 23,5 m% sztiroltartalmú (oSBR, STYRON, Berwyn, Pennsylvania, USA) és egy extendálószer nem tartalmazó, *Plioflex[®] 1502* SBR típusú, szintén 23,5 m% sztiroltartalmú (SBR, GOODYEAR CHEMICAL, Akron, Ohio, USA) kaucsuk. A második kísérletsorozatban csak SBR kaucsukot használtunk mátrixanyagként.

A felhasznált CBT a CYCLICS EUROPE GMBH *CBT[®] 100* fajtajú anyaga volt. Ez katalizátor nélküli változat, por formában.

A nano-erősítőanyagok kiválasztása során a fentebb említett szempontokon kívül törekedtünk arra, hogy mind a szilikát, mind a szén alapú erősítőanyagok képviseltessék magukat, így mindkét családból választottunk lemezes [grafén nanolemezkék, (GnP) és montmorillonit (MMT), valamint szálas, többfalú szén nanocső (MWCNT) és halloysite nanocsövek (HNT)] szerkezetűeket. A felhasznált szilikátok a *Cloisite[®] 30B* típusú (SOUTHERN CLAY PRODUCTS, USA), 1 nm vastagságú, 70–150 nm átmérőjű magnézium-szilikát lemezkék (MMT), és a PANNON EGYETEM-en előkészített, Szegi (Magyarország) mellett bányászott halloysite nanocsövek (HNT) voltak, mindkettő adhéziót segítő felületkezelésben részesült a gyártást követően. A szén-alapú anyagok *xGnP Graphene Nanoplatelets: Grade H* típusú (XGSCIENCES, USA), 15 nm vastag, 5–25 µm átmérőjű lemezes szerkezetű grafén nanolemezkék (GnP), *Baytubes[®] C 150 P* típusú (BAYER MATERIALSCIENCE, USA), 13–16 nm átmérőjű, 1–10 µm hosszúságú többfalú szén nanocsövek (MWCNT), illetve *NC 7000* típusú (NANOCYL, USA), 9,5 nm közepes átmérőjű, 1,5 µm átlagos hosszúságú nanocsövek voltak.

A vizsgálatok egy részéhez előkeverékek készültek nanoanyagokból és hordozóanyagként használt CBT-ből. Technikai problémák miatt csak GnP/CBT és MWCNT/CBT előkeverékeket tudtunk előállítani, 3:1 arányban, *Union Process 01HD* laboratóriumi attritorban, 600 /min fordulatszámon, az első kísérletsorozatban 3×5 percig tartó őrléssel. A szilikát

alapú erősítőanyagoknál az őrlés sikertelenül zárult, ugyanis a keverék az őrlés során teljesen összeállt a keverőedény falán és onnan semmilyen módon nem tudtuk a későbbi felhasználásra alkalmas állapotban eltávolítani. Az időbeli megszakításokra az attritor felépítéséből fakadóan szükséges időnkénti átszítálás miatt volt szükség. A további vizsgálatokhoz újabb keverékek készültek a keverési idő változtatásával MWCNT erősítőanyaggal. Az így kapott MWCNT/CBT keverékek ugyanilyen körülmények között készültek 1×5, 2×5, 3×5, és 4×5 perc keverési idő mellett.

A mintákhoz a nyerskeverékeket LABTECH SCIENTIFIC *LRM-SC-110* típusú hengerszáron állítottuk elő. A receptúra az alábbi volt: kaucsuk 100 phr, ZnO 3 phr, sztearinsav 2 phr, MBTS 1,5 phr, kén 2 phr. Ehhez került hozzáadásra az első kísérletsorozat során 30 phr CBT és a 10 phr erősítőanyag. A második kísérletsorozatnál a CBT és az erősítőanyag tartalmát 15, illetve 5 phr-re változtattuk a takarékosabb anyagfelhasználás végett. Az első kísérletsorozathoz 50–70 °C, a másodikhoz ezen kívül 150–170 °C (első-hátsó) hengerhőmérsékletet állítottunk be, annak vizsgálata céljából, hogy a bekeverés során a CBT megömlésének van-e pozitív hatása a tulajdonságokra. A frikció minden esetben 1,3 volt.

A nyerskeverékek vulkanizálása COLLIN TEACH-LINE *Platen Press 200E* típusú laborprésben történt, 170 °C-on, és 2 MPa nyomáson minden esetben, a vulkanizációs időket az előzetesen mért vulkanizációs görbék (TA INSTRUMENTS *AR200* rotációs reométer) figyelembevételével állapítottuk meg.

A térhálósítószer nem tartalmazó nyerskeveréken vizsgáltuk azok komplex viszkozitásainak abszolútértékét, hogy képet kapjunk az egyes erősítőanyagok (valamint a CBT) feldolgozhatóságra gyakorolt hatásáról is.

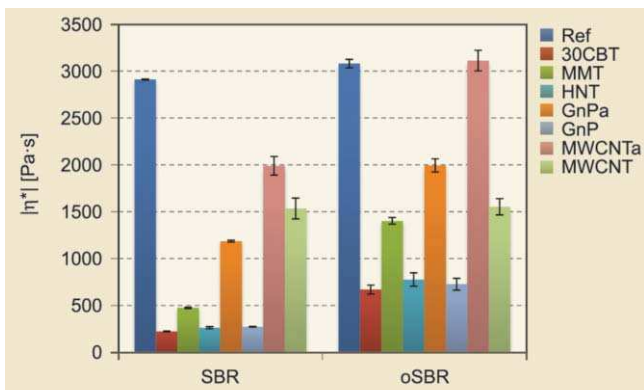
A stancolt próbatesteket (DIN 53504, 1-es típusú próbatest, és ASTM D624, C-típusú próbatest) ZWICK *Z250* univerzális szakítógépen szakító- és továbbszakító vizsgálatnak vetettük alá. A méréseket szobahőmérsékleten, 500 mm/perc szakítási sebességgel végeztük.

A minták keménységét ZWICK keménységmérő berendezéssel vizsgáltuk, a mérés típusa Shore A, az alkalmazott nyomóerő 12,5 N, a terhelési idő pedig 3 s volt.

Szakítóvizsgálat után a próbatestek töretfelületéről pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvételek készültek JEOL *JSM-6380LA* típusú géppel. A vizsgálhatóság végett a felületeket vékony aranyréteggel vontuk be. A második kísérletsorozatban az őrlés után kapott porkeverékeket szintén SEM felvételek készítésével vizsgáltuk, hogy egyes őrlési idők alatt hogyan változik a nanocsövek eloszlottsága.

EREDMÉNYEK

Az eredmények ismertetését az első kísérletsorozattal kezdjük, amelyben többféle erősítőanyag esetén vizsgáltuk az őrléses módszer kivitelezhetőségét, illetve hatását a keverékek különböző tulajdonságaira. Az *1. ábra* az egyes nyerskeverékek komplex viszkozitásainak abszolútértékét mutatja. Az eredményekből jól látszik, hogy a CBT hozzáadásával drasztikusan csökkent a nyerskeverék viszkozitása, tehát az oligomer fel-



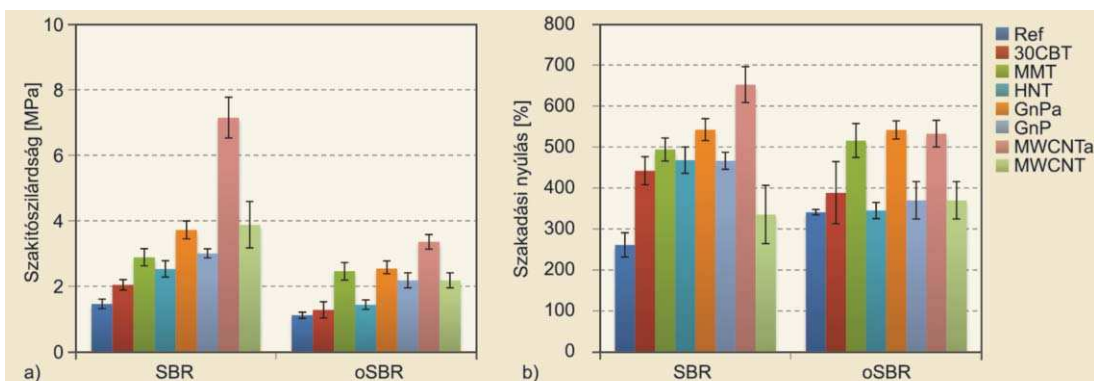
1. ábra. Különböző erősítőanyagokkal töltött keverékek komplex viszkozitásainak abszolútértékei

dolgozhatóságra gyakorolt hatása egyértelmű. Ezt a várakozásoknak megfelelően némileg ellensúlyozza a töltőanyagok hatása, ám ez csak egyetlen esetben olyan mértékű, hogy az meghaladja a referencia töltetlen keverék értékét (oSBR mátrix, őrlött MWCNT töltőanyag). A jelölések között az „a” jelű minták ezek át előzetes őrlésen, míg a másik esetben a CBT és a nanoerősítőanyag csak a hengerszékes keverékkészítés során került összekeverésre.

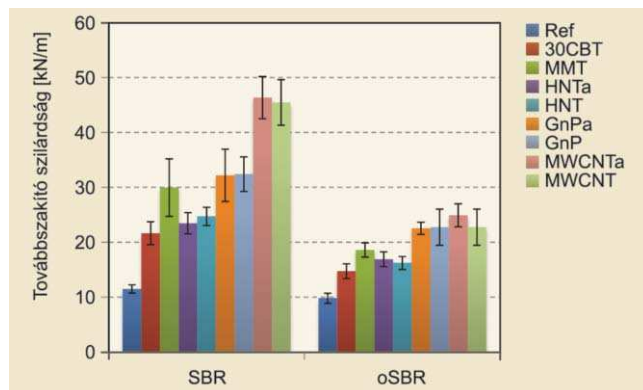
MMT és HNT töltőanyag esetén az előzetes őrlés sikertelen volt, ugyanis már kis őrlési idők esetén is a CBT/erősítőanyag keverék teljesen összetömörödött és rátapadt az őrlőüst falára, így további felhasználásra nem volt megfelelő.

A szakítóvizsgálatok eredményeit a 2. ábra szemlélteti. A CBT már önmagában is mind a szakítószilárdság, mind a szakadási nyúlás értékét pozitívan befolyásolta (főleg SBR mátrix esetén), tehát kristályosodása révén önmagában is erősítő fázisként működik, ahogy azt korábbi munkákban bemutatták [6]. A különböző töltőanyagok tovább javították a szilárdsági mutatókat, valamint, ha azt vizsgáljuk, hogy a két szén alapú töltőanyag közül melyikre milyen hatást gyakorolt az előzetes őrlés, akkor látható, hogy mind GnP, mind MWCNT esetén növekedtek a szilárdsági mutatók az őrlés hatására. Különösen jelentős ez SBR mátrix és MWCNT erősítőanyag esetén, itt közel kétszeresére emelkedett a CBT-vel előzetesen őrlött erősítőanyagot tartalmazó nanokompozitok szakítószilárdsága és szakadási nyúlása az őrlésen át nem esett párjához viszonyítva.

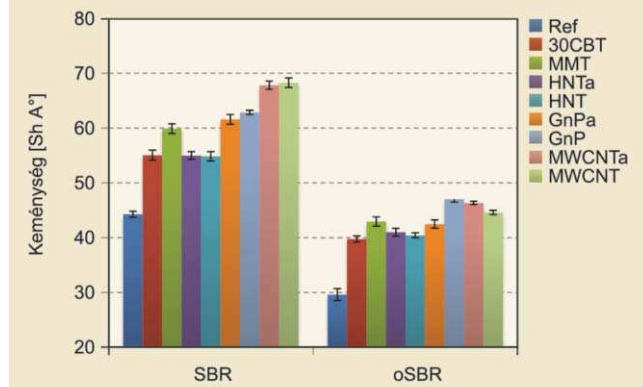
A továbbcsökkentő szilárdságok (3. ábra), valamint a kemény-



2. ábra. Különböző erősítőanyagokkal töltött keverékek szakítószilárdságai (a) és szakadási nyúlásai (b)



3. ábra. Különböző erősítőanyagokkal töltött keverékek továbbcsökkentő szilárdságai



4. ábra. Különböző erősítőanyagokkal töltött keverékek keménységei

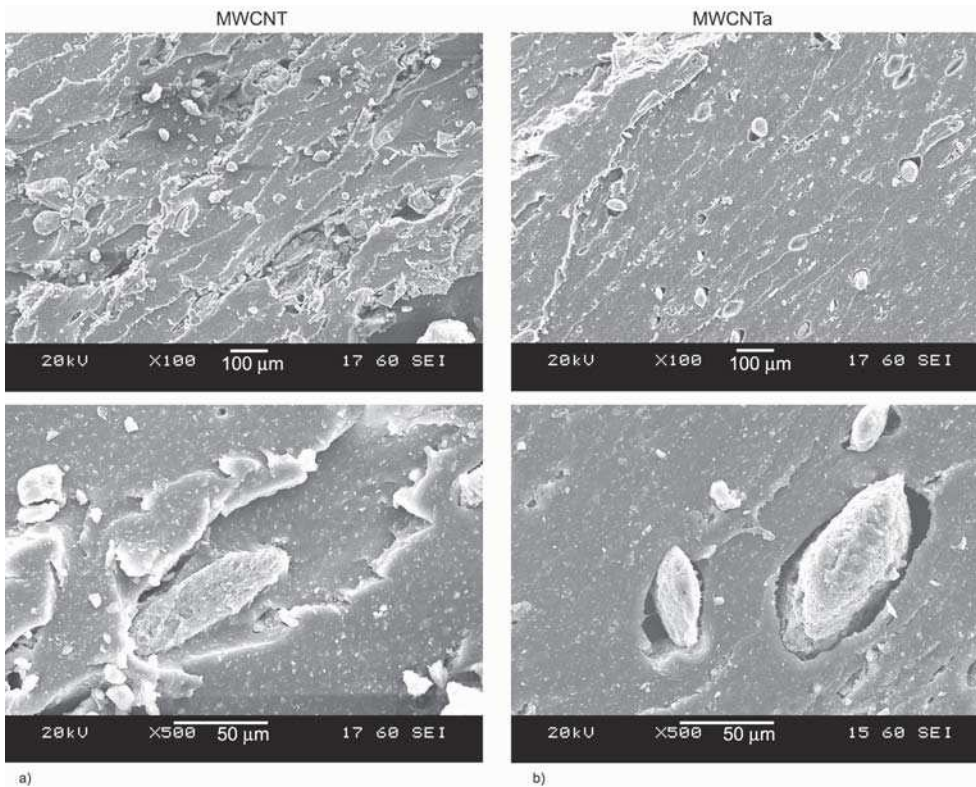
segek (4. ábra) értékeiben nem okozott ilyen számottevő változást az őrlés megléte, illetve hiánya, itt az azonos erősítőanyagot tartalmazó keverékek mutatószámai közel azonos szinten vannak.

A CBT-nek önmagában a továbbcsökkentő szilárdságra is pozitív hatása van mindkét vizsgált mátrix esetében, valamint látható, hogy a keménységet is mindkét esetben emeli.

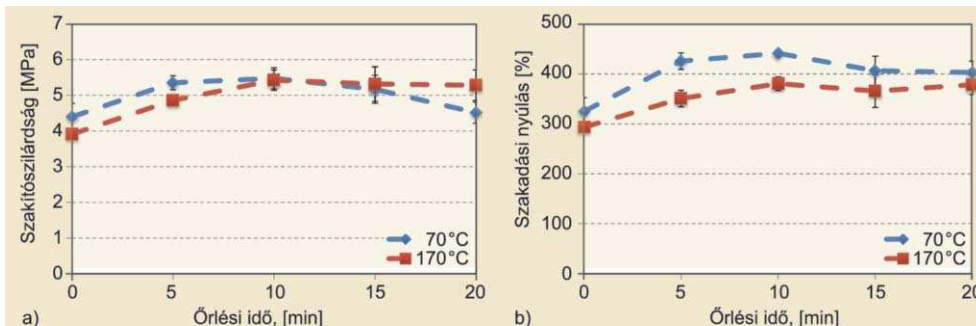
A szakítópróbatetek töretfelületeiről SEM felvételeket készítettünk a kialakult morfológia tanulmányozása céljából, ezt az 5. ábra szemlélteti.

Az őrlés hatására a felületen látható mátrixba ágyazott szemcsék mérete és kinézete is jelentős változást mutatott MWCNT erősítőanyag és SBR mátrix esetén. Megfigyelhető,

hogy az őrlés nélküli esetben több 100 μm méretű törmeléken elnyúlt alakú szemcsék figyelhetők meg (ez a CBT fázis), valamint külön kisebb 50–100 μm méretű egymásba gabalyodott nanocsövekből álló MWCNT agglo-



5. ábra. MWCNT erősítésű SBR mátrixú nanokompozitok töretfelületei hengerekben bekeverve (a) és előzetesen attritorban keverve (b)



6. ábra. SBR mátrixú MWCNT erősítésű keverékek szakítószilárdság (a) és szakadási nyúlás (b) értékei az örlési idő függvényében

merátumok. Az örlésen átesett erősítőanyagot tartalmazó keverékekben is megfigyelhetők voltak a töretfelületen jól elkülöníthető szemcsék, ám ezek átlagos mérete és számossága jóval kisebb volt, mint az előző esetben. További érdekesség, hogy ezeknek a szemcséknek a felületét vizsgálva a korábbi CBT és MWCNT szemcsék „közötti” kinézetűek, azaz feltételezhető, hogy CBT-MWCNT hibrid szemcsékről van szó. Ez magyarázhatja a mechanikai tulajdonságokban tapasztalt jelentős javulást, ugyanis amennyiben valóban ilyen szemcsék alakultak ki, úgy a nanocsövek mind a szemcsén belül annak szilárdságát, mind a határfelületen az adhézió javításával a szemcse-mátrix kapcsolatát is javíthatják. Ebben az esetben pedig a tönkremenetel magasabb igénybevételi szintek felé tolódhatott el, ami a szakítószilárdság és szakadási nyúlás egyidejű növekedését magyarázza.

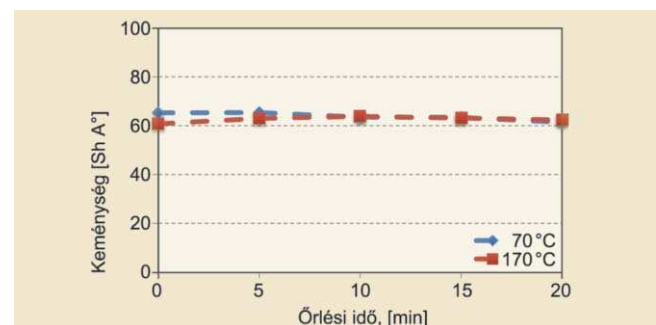
Az előzetes eredmények alapján további vizsgálataink alap-

jául az SBR mátrixot és az MWCNT erősítőanyagot választottuk, azért, hogy megállapítsuk, hogy az örlési idő változtatása hogyan befolyásolja a nanocsövek méretét és eloszlását, valamint a kész gumik mechanikai tulajdonságait. Vizsgáltuk továbbá a mechanikai tulajdonságok alakulását abban az esetben, ha a CBT-MWCNT keverék olyan hőmérsékleten kerül bekeverésre (170 °C), ahol a CBT ömledék állapotban van (6. ábra).

A szakítószilárdság és a szakadási nyúlás értékeit vizsgálva levonható a következtetés, hogy 70 °C-os keverés esetén a vizsgált idők közül a 10 perces örlés adódik az optimumnak, míg 170 °C-os keverés esetén 10 perc, vagy afölötti keverési idő esetén van a maximum. Látható továbbá, hogy szakadási nyúlás terén és kisebb örlési idők esetén a 170 °C-on kevert minták mechanikai tulajdonságai elmaradnak a 70 °C-on kevertektől. Kijelenthető tehát, hogy nincs jelentős pozitív hatása annak, ha a porkeverék bekeverése során a hőmérsékletet a CBT olvadási hőmérséklettartományra fölé választjuk.

A keverékek keménységére sem a bekeverés hőmérséklete, sem az örlési idő nincs jelentős hatással (7. ábra).

A porkeverékekről készült SEM felvételeket mutatja a 8. ábra. Örlés nélküli esetben különálló CBT szemcsék és MWCNT



7. ábra. Keménységértékek alakulása SBR mátrix, MWCNT erősítés esetén az örlési idő függvényében

agglomerátumok figyelhetők meg. Az őrlési idő növekedésével két tendencia figyelhető meg. Egyrészt a CBT fázis felületét elkezd „bevonni” egy nanocsövekből álló réteg, másrészt viszont a megfigyelhető nanocsövek hossza egyre inkább csökken. Ez egyrészt magyarázza a korábban látott „hibrid szemcséket”, valamint magyarázatot ad arra is, hogy bizonyos őrlési idők felett miért tapasztalható romlás a mechanikai tulajdonságokban. Az ötletet adó kutatás eredményei között is szerepel, hogy az őrlés hatására bár felbomlanak a nanocsövek egymásba gabalyodott agglomerátumai, de az egyes csövek tördelődése is jelen van [4].

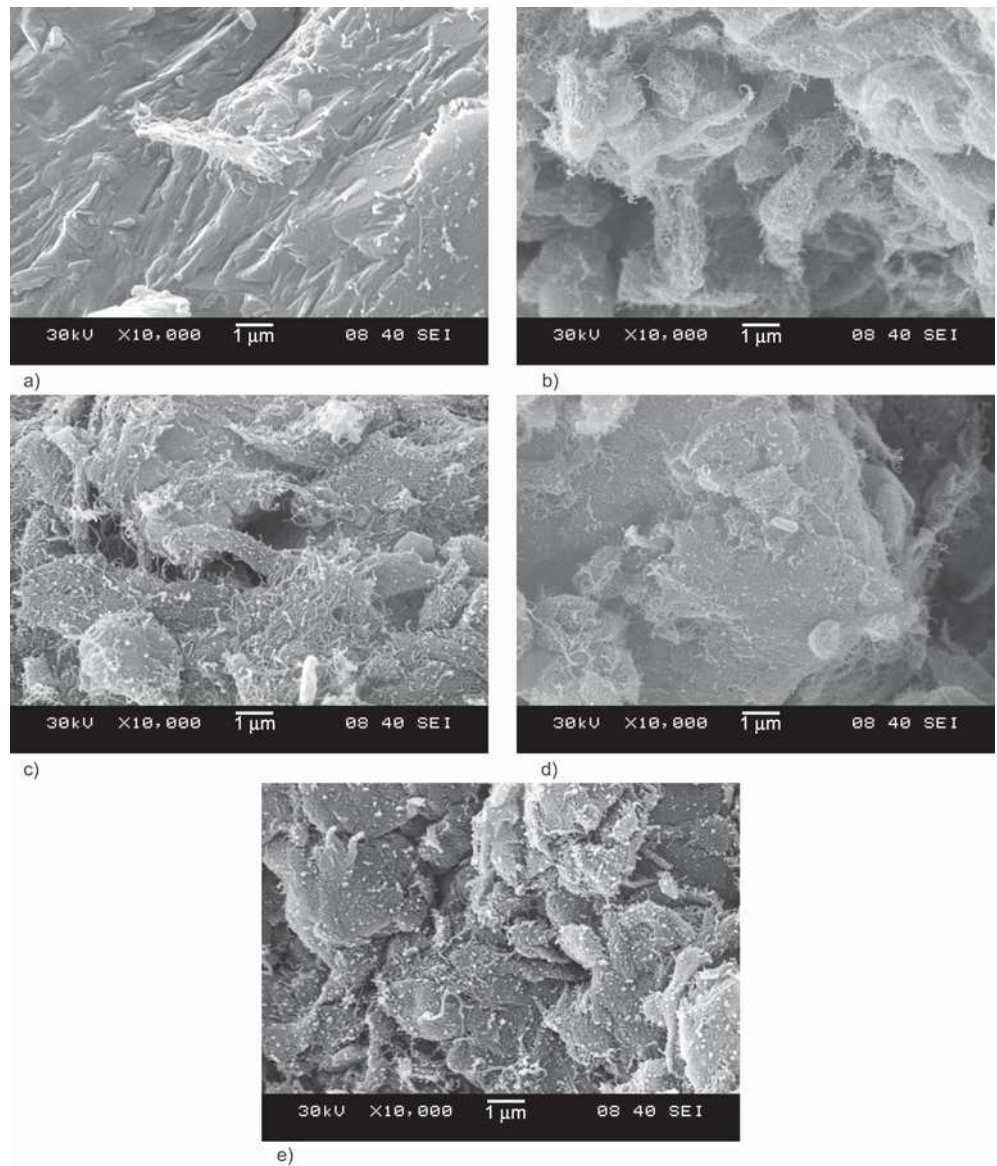
ÖSSZEFOGLALÁS

Munkánk során bebizonyosodott, hogy elasztomer mátrix esetén is sikeresen alkalmazható a CBT, mint nanoerősítőanyag a szilárdsági tulajdonságok javítására. Ez a hatás szén alapú nanoerősítőanyagok esetén tovább fokozható, ha a CBT és az erősítőanyag egy előzetes őrlési folyamaton esik át. Ekkor a CBT mintegy hordozóanyagként viselkedve legalább részben meggátolja az őrlés során felbontott nanocső-agglomerátumok újbóli összeállását. A CBT igen kis ömledék viszkozitásának köszönhetően a nyerskeverékek viszkozitásai is kézben tarthatók. A CBT a legtöbb vizsgált esetben nagyobb mértékben csökkentette a nyerskeverékek viszkozitásait, mint amennyire az erősítő töltőanyagok azt növelték volna, így végeredményben javuló feldolgozhatósággal is járt a CBT-nanoerősítőanyagok keverékbe történő bevitel.

A szerzők ezúton köszönik Ibricsz Tamás (Széchenyi István Egyetem, Anyagtudományi és Technológiai Tanszék) segítségét az attritoros őrlés elvégzésében.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Barta, Z.: Gumiipari Kézikönyv I., Taurus-Omikk, Budapest (1988).
- [2] Zhou, X.; Zhu, Y.; Liang, J.; Yu, S.: New fabrication and mecha-



8. ábra. Az előállított CBT-MWCNT keverékek SEM felvételei – 0 (a), 5 (b), 10 (c), 15 (d) és 20 (e) perc őrlési idő esetén

- nical properties of styrene-butadiene rubber/carbon nanotubes nanocomposite, *Journal of Material Science and Technology*, 26, 1127–1132 (2010).
- [3] Kueseng, P.; Sae-oui, P.; Rattanasom, N.: Mechanical and electrical properties of natural rubber and nitrile rubber blends filled with multi-wall carbon nanotube: Effect of preparation methods, *Polymer Testing*, 32, 731–738 (2013).
- [4] Romhány, G.; Vígh, J.; Thomann, R.; Karger-Kocsis, J.; Sajó, I. E.: 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] Abt, T.; Sánchez-Soto, M.: A review of the recent advances in cyclic butylene terephthalate technology and its composites, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, megjelenés alatt, (2016). DOI: 10.1080/10408436.2016.1160820
- [6] Halász, I. Z.; Bárány, T.: Novel bifunctional additive for rubbers: cyclic butylene terephthalate oligomer, *Periodica Polytechnica Mechanical Engineering*, 59, 182–188, (2015).