

Polipropilén alapú termoplasztikus dinamikus vulkanizátumok fejlesztése
Kocsis D., Bárány T.

Accepted for publication in Polimerek

Published in 2016

DOI:

Polipropilén alapú termoplasztikus dinamikus vulkanizátumok fejlesztése

Kocsis Dávid¹, Bárány Tamás^{1,2}

¹Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar, Polimertechnika Tanszék, 1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3.

²MTA-BME Kompozittechnológiai Kutatócsoport, 1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3.

A jelen kutatás során dinamikus vulkanizációval állítottunk elő polipropilén alapú termoplasztikus elasztomert (TPE), folytonos üzemben, egyirányba forgó ikercsigás extruder alkalmazásával. A kaucsukfázist SBR/NR alapú kaucsukkeverék alkotta. A kompaundálás során lehetőség nyílik a kaucsuk diszpergálása mellett annak „in situ” vulkanizálására is, így termoplasztikus dinamikus vulkanizátumot (TDV) létrehozva. Az extrudált és granulált anyagból fröccsöntéssel állítottunk elő próbatesteket, majd azokat mechanikai és morfológiai vizsgálatokkal minősítettük. A kialakult morfológiát vizsgálva kijelenthetjük, hogy mindegyik összetétel esetén megtörtént a fázis inverzió, továbbá az így előállított TDV, összetételtől függően, 350–400%-os szakadási nyúlással bír.

BEVEZETÉS

Napjaink egyik legjelentősebb problémája a keletkező gumihulladék kezelése, amelynek mennyisége, főként az autóipar folyamatos növekedése miatt, évről évre növekszik. Ez igaz mind a természetes, mind a szintetikus kaucsukok vonatkozásában. A fő nehézségét az okozza, hogy ezt a térhálós elasztomert nem lehet a hagyományos ömledék feldolgozási technológiákkal (fröccsöntés, extrúzió) közvetlenül újrafeldolgozni, ezért korábban az Európai Unióban is az elhasznált gumihulladék közel 50%-át elégették, illetve deponálták. E két eljárást mára már betiltották, így manapság a selejtté váló abroncsok, szállítószalagok nagy részéből darálással gumiőrleményt (GTR) állítanak elő, amelyet aztán különböző területeken igyekeznek felhasználni. Alkalmazzák aszfaltok, műfüves pályák töltőanyagaként, bitumen módosítására is, azonban ezen kapacitások végesek. A legnagyobb lehetőség az érték-növelt (upcycling) újrahasznosításra az anyagfejlesztés területén mutatkozik. Számos kutató próbálkozik azzal, hogy a GTR-t közvetlenül vagy devulkanizálását követően hőre lágyuló polimerrel társítsa, ezáltal állítva elő termoplasztikus elasztomert [1, 2].

A TPE anyagcsalád a hőre lágyuló műanyagok és a térhálós szerkezetű gumik között helyezkedik el, ugyanis ezen anyagok hagyományos ömledék feldolgozási technológiák segítségével megömleszthetők, azonban az üzemi hőmérsékleten flexibilis, elasztikus tulajdonságokkal rendelkeznek. Ez a fázis-szeparált, termoreverzibilis fizikai struktúrájuknak köszönhető. Az egyik fázis ugyanis a környezeti hőmérsékleten kemény, az anyag szilárdságát adó, hőre lágyuló polimer fázis, míg a másik a rugalmasságot, elasztikus viselkedést biztosító elasztomer fázis, amely kontrollálja a termék merevségét. A TPE-k rugalmasságának az az oka, hogy a hosszú molekulaláncaik „összegabalyodnak”, ezáltal hálószerű szerkezet alakul ki, ahol a kristályos részek fizikai kereszt-kötésekként működnek. A hagyományos gumikhoz képest a legnagyobb előnyük, hogy

általános módszerekkel, rövidebb idő alatt előállíthatók, így jelentős költségeket lehet megtakarítani, továbbá az elhasznált TPE gyakorlatilag a mechanikai tulajdonságok romlása nélkül újrahasznosítható. Legnagyobb hátrányuk a gyengébb hőállóságuk és a 150 °C körüli maximális alkalmazási hőmérsékletük. Két nagy csoportjuk van, a blokk kopolimer alapúak és a polimer/elasztomer párosítások [3–5].

Utóbbihoz tartoznak a termoplasztikus poliolefin blendek (TPO), a termoplasztikus vulkanizátumok (TPV) és a termoplasztikus dinamikus vulkanizátumok (TDV). A TPO és a TPV között az az alapvető különbség, hogy a TPO esetében mind a kristályos, mind az elasztomer szegmens folytonos fázist alkot, egyik tartomány sem térhálós, a két alkotó mechanikus keveréke hozza létre a TPE-t. Ezzel szemben a TPV-nél a folytonos, hőre lágyuló poliolefin fázis körbeveszi a benne eloszlott, vulkanizált elasztomer szigeteket, amelynek következtében finomabb morfológia, jobb határfelületi adhézió, és így jobb mechanikai tulajdonságok érhetők el [3–6].

TDV előállításakor az elasztomert nagy nyírás mellett megömlesztett hőre lágyuló polimerrel keverik belső keverőben vagy ikercsigás extruderben, amelynek hatására az elasztomer tartományok „in situ” vulkanizálódnak. Elasztomer komponensként gyakran alkalmaznak dién kaucsukokat (pl. sztirol-butadién kaucsuk (SBR)), de az EPDM (etilén-propilén-dién kaucsuk) és az NR (természetes kaucsuk) használata is jellemző. Termoplasztikus anyagként elsősorban poliolefineket (polipropilén (PP), polietilén (PE)) választanak. Az első kereskedelmi sikeres TDV a *Santoprene* volt, amely PP és EPDM társítása. Fontos, hogy a nyírás mellett a hőmérsékleti értékek is kellően magasak legyenek, hogy a vulkanizációs folyamat elkezdődjön, amelynek hatására az elasztomer fázisban egyre több kereszt-kötés jön létre, ezáltal a fázis viszkozitása gyorsan nő. Így a nyírófeszültség révén a gumitartomány megnyúlik, mikrorészecskékre szakad, majd diszpergál a hőre lágyuló mátrixban. Ez a fázis inverzió folyamata, amelynek következtében

a már korábban említett morfológia kialakul. A folyamatot a két alkotó viszkozitás aránya szabályozza. A vulkanizált elasztomer részek többsége még egymással is fizikai kapcsolatba lép, ezáltal reverzibilis hálót alkot, ami tovább javítja az anyagjellemzőket. A kiemelkedő tulajdonságok nagyban köszönhetőek az 1–2 µm nagyságú elasztomer szemcséknek is, amelyet csakis dinamikus vulkanizációval lehet elérni. Ezáltal a TDV-k jobb fáradási tulajdonságokkal, nagyobb szakadási nyúlással és szakítószilárdsággal bírnak, mint a blokk kopolimerek, továbbá magasabb hőmérsékleteknél használhatók, illetve a morfológiájuk is stabilabb. A keménységi skálát is jelentősen átölelik, mivel egészen az 50 Shore A–60 Shore D tartományon található a TDV-k. Feldolgozásukkor fontos figyelembe venni, hogy nem-Newtoni folyadékként viselkednek, az ömledékvizkozitás nagyban változik a nyírás függvényében. Gyártásuk során jelentős mennyiségű lágyítószeret használnak, ami ömledékállapotban csökkenti a kemény fázis viszkozitását, ezáltal segíti a feldolgozhatóságot, míg a hűtési ciklusban az elasztomer fázisba vándorol, így növeli a lágy részek térfogatát, az anyag puhábbá válik [3, 5–7].

Napjainkban legjobb tulajdonságú TDV-t PP és EPDM keverésével érhetünk el, akár belső keverő, akár ikercsigás extruder alkalmazásával. Ehhez megfelelő adalékanyagokra és feldolgozási körülményekre van szükség, amelyeknél az anyag szakítószilárdsága 25 MPa körüli értéket érhet el, szakadási nyúlása nagyobb lehet 500%-nál is, a maradó deformáció pedig minimális lesz [6].

Kutatási projektünk egyik fő célja az, hogy a dinamikus vulkanizációval előállított TPE-ben az elasztomer fázis minél nagyobb arányban kerüljön kiváltásra mikrohullámmal devulkanizált gumiőrleménnyel, ezáltal megvalósítva az érték-növelt újrahasznosítást. Jelen tanulmány e kutatási projekt első lépését mutatja be, amely során a polipropilénhez olyan általunk előállított, SBR/NR alapú kaucsukkeveréket társítunk, amelyek receptúrája a gumiabroncsokéhoz hasonló, de jelentősen leegyszerűsített. E tanulmány fő célja annak bemutatása, hogy milyen PP/elasztomer arányban, milyen technológiai paraméterek mellett állítható elő jó minőségű TDV, amely alapja lehet a későbbi PP/devulkanizált gumi alapú TDV fejlesztésének.

FELHASZNÁLT ANYAGOK

Mátrixanyagként a TVK *Tipplen R959 A* jelzésű, fröccstípusú random kopolimerjét használtuk fel, amelynek MFI (melt flow index) értéke 45 g/(10 min) (230 °C/2,16 kg), húzószilárdsága 30 MPa. Az elasztomer fázist alkotó gumikeverék SBR (70 phr (parts per hundred rubber)) és NR (30 phr) típusú kaucsukot is tartalmazott, mivel a gépjárművek abroncsainak is ez a két fő alkotóeleme. További adalékanyagként cink-oxid (ZnO, 5 phr), sztearinsav (2 phr), pirolízis korom (60 phr), CBS (3 phr), illetve vulkanizálóként kén (0,5 phr) került felhasználásra.

TDV ELŐÁLLÍTÁS

A gumikeverék LABTECH gyártmányú laboratóriumi henger-széken (*LRM-SC-110*) készült el, a frikció 1,3 volt. A kapott

hengerpalástot feldarabolva, majd egycsigás LABTECH 25-30C típusú extruderen ($L/D = 30$, $D = 25$ mm) keresztülvezetve (40/min fordulatszám, 95–105 °C zónahőmérséklet) 3 mm átmérőjű, vulkanizálatlan kaucsukszálat kaptunk. A dinamikus vulkanizáció LABTECH egyirányba forgó *LTE 26-44* ($L/D = 44$, $D = 26$ mm) ikercsigás extruderrel valósult meg, a kaucsukszál és a PP garatnál történő beadagolásával. 60/min értékű csigafordulatszám és 160–180 °C közötti zónahőmérséklet mellett 60/40, 50/50 és 25/75 m% arányú PP/gumi TDV készült el. Ezekből, granulálás után, 350 bar utónyomáson és 30 °C-os szerszámhőmérsékleten piskóta próbatesteket fröccsöntöttünk. A gumikeverék t_{90} ideje 250 s, míg az anyag tartózkodási ideje az ikercsigás extruderben 180 s volt, így a teljes mértékű vulkanizáció fröccsöntéskor valósult meg.

MÉRÉSI MÓDSZEREK

A szakítóvizsgálatot fröccsöntött, piskóta próbatesteken végeztük el (keresztmetszet: 4×10 mm) környezeti hőmérsékleten, 100 mm/perc keresztfej sebesség mellett, ZWICK *Z050* típusú univerzális szakítógéppel segítségével, ékpályás befogópó-fákat alkalmazva. Az eredményekből meghatároztuk a 100, a 200 és a 300%-os nyúláshoz tartozó feszültség értékeket, továbbá a moduluszt, a szakítószilárdságot és a szakadási nyúlást is. Az egyes összetételeknél közölt átlagértékek és szórások minden esetben legalább öt próbatestnél kapott értékek figyelembevételével kerültek meghatározásra.

A fröccsöntött, piskóta próbatesteken „tension set” mérés is végeztünk, amely során a próbatesteket az eredeti hosszuk 100%-ával megnyújtottuk, majd ezen állapotokban tartottuk szobahőmérsékleten, 24 órán keresztül. A mérés befejeztével, 30 perc, 5, illetve 24 óra relaxációt követően is lemértük a próbatestek hosszát, és vizsgáltuk a maradó deformáció értékét százalékos formában.

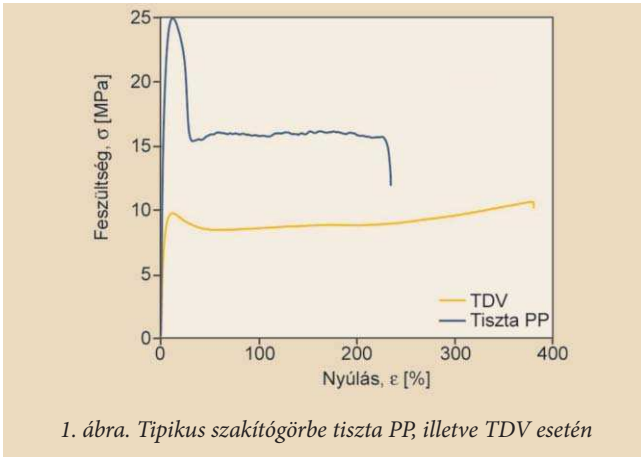
A kialakult morfológia jellemzése miatt, az egyes minták töretfelületét pásztázó elektronmikroszkóppal (JEOL *JSM 6380LA*) vizsgáltuk meg. Ehhez a szakítóvizsgálatkor kapott töretfelületet használtuk fel, amit vékony aranyréteggel vontunk be.

ISO 868 szabvány alapján a minták Shore D keménységét is meghatároztuk. A kapott átlagértékeket ez esetben is legalább öt próbatesten (próbatestenként 10 mérési pont) határoztuk meg.

EREDMÉNYEK

A tiszta PP, illetve az előállított TDV szakítóvizsgálatának eredményeként kapott tipikus szakítógörbéket az 1. ábra szemlélteti, míg a meghatározott mechanikai jellemzőket az 1. táblázat foglalja össze.

Az 1. táblázat alapján elmondható, hogy a 100, 200 és 300% nyúlásértékekhez tartozó feszültségértékek 9–12 MPa között mozognak. Továbbá megfigyelhető, hogy 75 m%-os gumitartalom mellett ezen anyagjellemzőkben növekedés tapasztalható (200 és 300% nyúláshoz tartozó értékek esetében) a 40 és 50 m% gumitartalmúakhoz képest, mivel a növekvő mennyiségű koromnak köszönhetően az anyag merevebbé vált.



1. ábra. Tipikus szakítógörbe tiszta PP, illetve TDV esetén

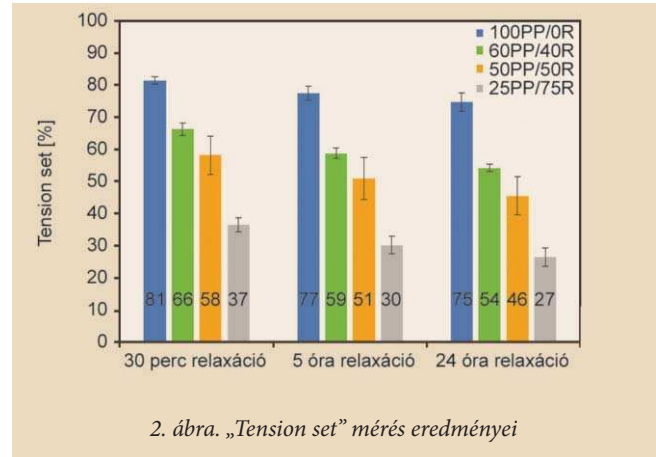
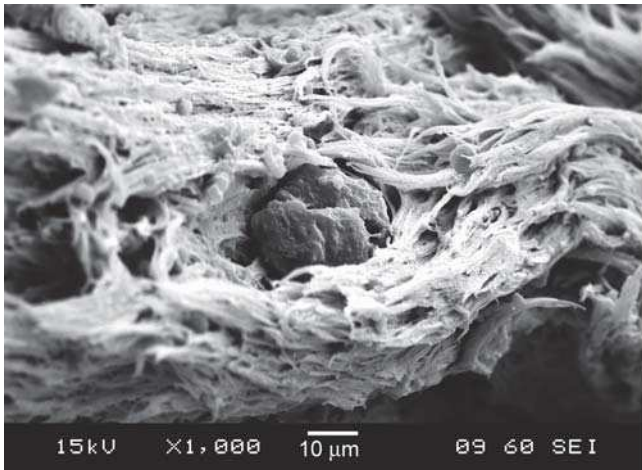
1. táblázat.

Az egyes összetételek esetén meghatározott anyagjellemzők (Zárójelben a szórás értékek láthatók)

Anyagjellemző	Összetétel [m% PP/m% gumi]		
	60/40	50/50	25/75
Feszültség 100% nyúlásnál [MPa]	9,3 (0,2)	8,7 (0,2)	8,7 (0,4)
Feszültség 200% nyúlásnál [MPa]	9,7 (0,2)	9,1 (0,4)	10,0 (0,9)
Feszültség 300% nyúlásnál [MPa]	10,2 (0,1)	10,3 (0,7)	11,7 (1,3)
Modulusz [MPa]	268 (10)	254 (21)	223 (10)
Szakadási nyúlás [%]	350 (62)	362 (15)	411 (39)
Szakítószilárdság [MPa]	10,5 (0,5)	11,0 (0,7)	13,2 (1,8)
Shore D keménység [-]	54 (2)	54 (1)	48 (1)

Azonban, ha a modulusz értékeket szemléljük, látható, hogy itt a korom merevség-növelő hatása nem jelenik meg. A hozzáadott elasztomer mennyiségét növelve, ezen anyagjellemzőben folytonos csökkenés tapasztalható, ami az elasztomer lágyító hatásának köszönhető.

A szakítószilárdságot és a szakadási nyúlást vizsgálva az látható (1. táblázat), hogy mindkét anyagjellemző a hozzáadott kaucsuk mennyiségének növelésével emelkedett. Jelentős növekedés 75%-os kaucsuktartalom esetén figyelhető meg. Ez valószínűleg két okra vezethető vissza. Egyrészt, a hozzáadott kaucsuk tömegarányát fokozva emelkedik a térhálós tartományok aránya. Másrészt, egyre nő a lánc-összegabalyodások



2. ábra. „Tension set” mérés eredményei

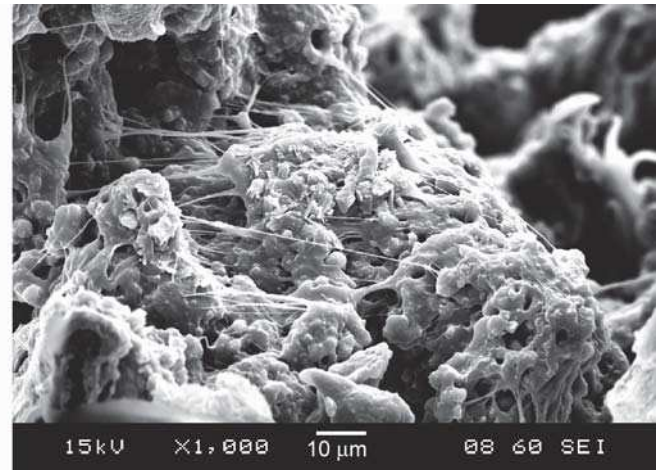
száma is, ezáltal a két fázis közötti határfelületi kölcsönhatás is jelentősen javul.

Az előző bekezdésben leírtakat igazolják a „tension set” mérés eredményei is, amelyet a 2. ábra szemléltet. Megfigyelhető, hogy a hozzáadott elasztomer mennyiségét növelve, a maradó deformáció értéke folyamatosan csökkent. Legjobb tulajdonságokkal ezen anyagjellemző esetén is a 25 m% PP/75 m% gumi összetételű TDV bírt, amely az előzőekben leírtakkal indokolható. Továbbá, a mérés során szembetűnő volt, hogy míg a TDV egyenletesen nyúlt, addig a PP jelentős mértékben kontrahált.

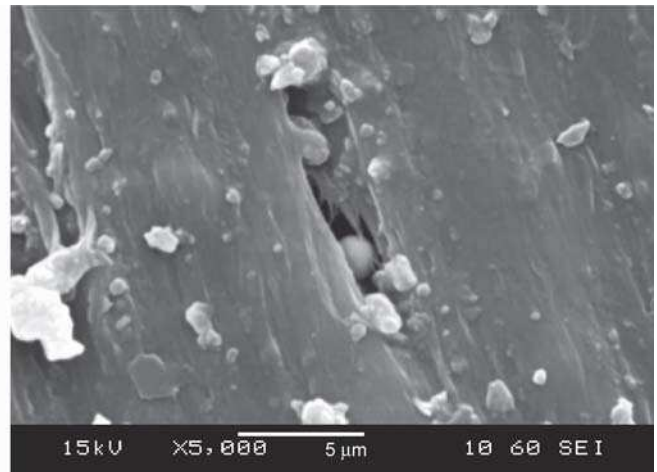
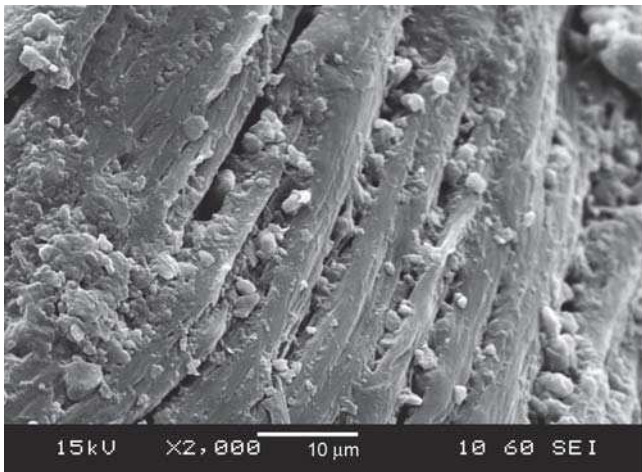
Az egyes összetételek esetén kialakult morfológiát a 3–5 ábrákon látható mikroszkópi felvételek szemléltetik.

A 3. ábra alapján egyrészt elmondható, hogy a folytonos PP mátrixban az elasztomer szemcsék eloszlása megvalósult, másrészt kijelenthető, hogy a két fázis közötti határfelületi adhézió is jelentős, amelyet jól jelez a szakadáskor fellépő, „szárazodás” jelensége. Azonban az elasztomer részek szemcseméret-eloszlása elég tág határok között változott, ugyanis megfigyelhetők 2–3 μm nagyságú szemcsék, de jóval 10 μm feletti is.

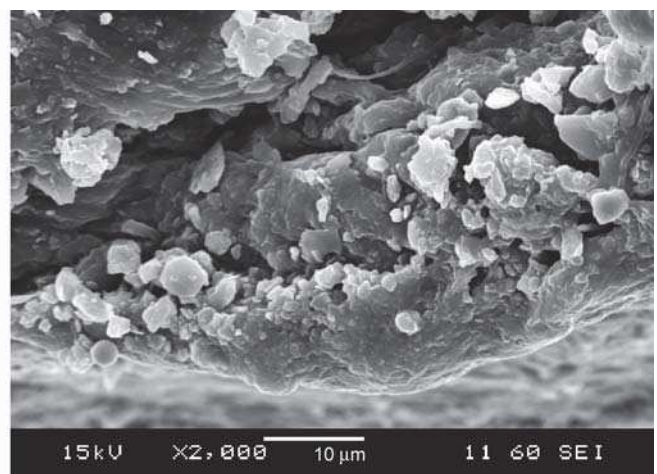
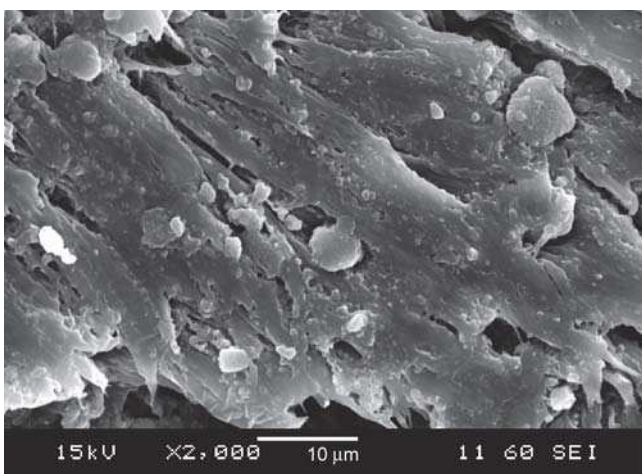
A 4. ábra mikroszkópi felvételei az 50 m% PP/50 m% gumi összetételnél kialakult morfológiát ábrázolják. Látható, hogy az elasztomer részecskék eloszlása itt is megvalósult, a folytonos HL fázis kialakult. Ez esetben egyenletesebb szemcseméret-eloszlás figyelhető meg, amely a megnöveke-



3. ábra. Kialakult morfológia 60/40 PP/gumi esetén



4. ábra. Kialakult morfológia 50/50 PP/gumi esetén



5. ábra. Kialakult morfológia 25/75 PP/gumi esetén

dett mennyiségű elasztomer fázisnak köszönhető. A szemcsék 1–2 és 5 µm tartományban mozognak, de jellemzően a kisebb szemcseméretűek vannak többségben.

A 25/75 aránynál megvalósult morfológia az 5. ábrákon figyelhető meg. Egyértelműen szembeüt, hogy a hozzáadott gumi mennyisége jelentősen megnövekedett, nagyon sok eloszlott, 1–5 µm nagyságú elasztomer szemcse látható. Ezt támasztják alá a felületi keménységmérés eredményei is, hiszen a 60/40 és 50/50 m% PP/elasztomer aránynál kapott 54 Shore D 25/75 m% PP/elasztomer esetén 48 Shore D értékre csökken, ami a megnövelt mennyiségű elasztomer lágyító hatásának köszönhető.

Összességében elmondható, hogy mindhárom esetben megvalósult a fázis inverzió folyamata, az elasztomer tartományok felszakadtak és mikron nagyságú szemcsék formájában eloszlottak a PP mátrixban, amely igazolja az előzőekben ismertetett, kiemelkedő szakadási tulajdonságokat. Sajnos az egész keresztmetszetet tekintve az egyenletes eloszlottság nem valósult meg. Feltűnnek gumiban gazdagabb, illetve szegényebb tartományok. Ennek egy lehetséges javítási módja lehet az extruder fordulatszámának növelése, illetve a csiga konfiguráció módosítása, ezáltal fokozva az ott ébredő nyírást.

A cikk megjelenését a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal – NKFIH, OTKA K 115949 pályázata támogatta.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Paridokht, M.: Optimization of thermoplastic elastomer foams based on PP and recycled rubber, PhD értekezés, 2015, Université Laval: Québec, Canada. p. 134.
- [2] 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).
- [3] Drobny, J. G.: Handbook of thermoplastic elastomers, second edition, PDL Handbook Series, ed. P.D.L. (PDL), Oxford, Elsevier Inc. (2014).
- [4] De, S. K.; Bhowmick, A. K.: Thermoplastic elastomers from rubber-plastic blends, ed. T. J. Kemp and J. F. Kennedy, 1990, Chichester, England, Ellis Horwood (1990).
- [5] Bartha, Z.: Gumiipari kézikönyv, I. kötet, Budapest, Taurus-OMIKK (1998).
- [6] Holden, G.; Kricheldorf, H. R.; Quirk, R. P.: Thermoplastic elastomers, 3rd edition, ed. G. Holden, München, Hanser Publishers (2004).
- [7] Wu, H.; Tian, M.; Zhang, L.; Tian, H.; Wu, Y.; Ning, N.; Chan, T. W.: New understanding of morphology evolution of thermoplastic vulcanizate (TPV) during dynamic vulcanization, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 3, 26–32 (2015).