

Grafit- és grafénerősítésű sztírol-butadién kaucsuk fejlesztése

Development of Graphite- and Graphene Reinforced Styrene-Butadiene Rubber

Pirityi Dávid Zoltán,¹ Pölöskei Kornél²

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar, Polimertechnika Tanszék, Budapest, Magyarország

¹ pirityid@pt.bme.hu

² poloskei@pt.bme.hu

Abstract

The environmental impact of rubber waste can be reduced by extending the lifetime of rubber products. It can be achieved by developing graphene/rubber nanocomposites with good abrasion resistance. In this paper, we investigated how rubber mixing technologies influence the mechanical properties of rubber. We added various amounts (0, 1, 5 and 10 phr) of graphite and graphene to rubber mixtures using a two-roll mill, an internal mixer, a single- and a twin-screw extruder. We performed tensile, tear strength and Shore A hardness tests on the vulcanisates and analysed their fracture surfaces with a scanning electron microscope. Our results show that graphene had a better reinforcing effect than graphite. Rubber mixing via extrusion may contribute to more severe polymer degradation, though their reproducibility is better than that achieved on a two-roll mill or in an internal mixer.

Keywords: *elastomer, graphite, graphene, nanocomposite.*

Összefoglalás

A gumihulladékok környezetterhelése csökkenthető a gumitermékek élettartamának növelésével. Ennek egyik kitüntetett kutatási iránya a grafénnal erősített, nagy kopásállóságú nanokompozitok fejlesztése. Kutatásunk során a keverékkészítés technológiájának a gumi mechanikai tulajdonságaira gyakorolt hatását vizsgáltuk. Munkánk során 0, 1, 5 és 10 phr mennyiségben adalékoltunk grafitot és grafént gumikeverékekhez hengersizéken, zártkeverőben, egycsigás és ikercsigás extruderben. Az elkészített mintákon keménységmérést, szakító-, továbbszakító és elektronmikroszkópi vizsgálatot végeztünk. Vizsgálati eredményeink rávilágítottak arra, hogy a grafén jelentősebb erősítő hatást fejtett ki a grafitnál. Az extrúziós eljárások a polimer láncmolekulák nagyobb mértékű tördelődését okozhatják, igaz, reprodukálhatóságuk jobb, mint a hengersizéken vagy a zártkeverőben végzett keverékkészítésé.

Kulcsszavak: *elasztomer, grafit, grafén, nanokompozit.*

1. Bevezetés

A fejlődő környezetvédelmi normák egyre nagyobb nyomás alá helyezik az autóiipart, hogy gumihulladékaik minél kisebb környezeti terhelést okozzanak. E terhelés csökkentésének két fő módját kutatják intenzíven: a) az anyagában történő

újrahasznosítást (pl.: devulkanizálás [1, 2]) és b) az élettartam-növelést [3, 4]. Utóbbi megvalósíthatóságát támogathatja egy újszerű fejlesztési irány, amely során grafén nanorészecskéket adnak az autógumik futófelületét alkotó gumikeverékekhez [5].

A grafén a szén egyik allotrop módosulata, amelynek felfedezéséért Novoszjolov és Geim 2010-ben elnyerte a fizikai Nobel-díjat. Fajlagos felülete kb. 2400 m²/g, ami már kis mennyiségben történő adagolás esetén is lehetővé teszi kiemelkedő erősítő hatás elérését polimermátrixú kompozitokban [6].

A gumik rendkívül komplex anyagszerkezete miatt fontos, hogy azokat mindig holisztikus módon értékeljük. Lehetetlen egy időben minden mechanikai tulajdonság javítása, így komoly eredménynek tekinthető az is, ha bizonyos tulajdonságok releváns mértékben javulnak, de közben más mechanikai tulajdonságok csak oly mértékben csökkennek, hogy a termék alkalmazhatóságát nem befolyásolják [5].

Ebben a kutatásban a grafit és a grafén gumiiipari alkalmazhatóságát és a keverékkészítés technológiájának hatásait vizsgáljuk.

2. Kísérleti rész

2.1. Felhasznált anyagok

A kutatás során sztirol-butadién kaucsuk (SBR) alapú keverékeket hoztunk létre, amelyek az autógumik futófelületét szimulálták. A gumikeverékek a következő alapanyagokat tartalmazták.

- SBR-kaucsuk: SKS-30 ARKPN SBR 1502 típusú, emulziós eljárással előállított SBR-kaucsuk (gyártó: Synthes Kauchuk JSC, Voronyezs, Oroszország);
- Korom: N330-as méretosztályú, amorf szén (gyártó: Kremenchug Carbon Black Plant, Kremencsuk, Ukrajna);
- Grafén (GR): xGnP Grade H típusú grafénrészecskék (gyártó: XG Sciences Inc., Lansing, Minnesota, USA);
- Grafit (G): C-Therm típusú, nagy fajlagos felületű, 1 mikron vastagságú grafitlemezek (gyártó: Imerys Graphite & Carbon, Bodio, Svájc).

A vulkanizálórendszer komponenseit, vagyis a cink-oxidot (ZnO), a sztearinsavat, az N-ciklohexil-2-benzotiazol-szulfenamidot (CBS), a tetrametil-tiurám-diszulfidot (TMTD) és a ként a Tauril Kft. szolgáltatta.

Az előkísérleteinkhez az 1. táblázatban bemutatott receptúrák alapján hoztunk létre kaucsukkeverékeket hengersizéken. Ennél a vizsgálati sornál az egycsigás extruder további keverőhatását vizsgáltuk 30 és 120 1/min csigafordulatszám mellett. Az így előállított minták elnevezései ebből adódtak. A minták jelöléseinek alsó indexében található „ee” az egycsigás extrudert, majd

az azt követő szám a csigafordulatszámot jelöli. A minták elnevezésének végén az esetleges grafit-tartalmat jelenítettük meg a 100 tömegegység kaucsuktartalomra vonatkoztatva (phr, parts per hundred rubber): SBR_{ee30}, SBR_{ee120}, SBR_{ee30_GR1}, SBR_{ee120_GR1}.

A fő kísérletek alapja egy 10 phr kormot és hatásos vulkanizálórendszert tartalmazó keverék, amelynek összetételét a 2. táblázat tartalmazza. Ezeket a keverékeket is hengersizéken hoztuk létre, majd ikercsigás extruder vagy zártkeverő segítségével tovább kevertük. Az így létrehozott minták elnevezései is így adódtak. A „k” betű a koromtartalomra utal, utána az alsó index „ie” vagy „b” jele az ikercsigás extruderre és a zártkeverőre. A minták elnevezésének végén az esetleges grafén- (GR) vagy grafit- (G) tartalmat jelöltük phr-ben: kSBR_{ie}, kSBR_{ie_GR1}, kSBR_{ie_GR5}, kSBR_{ie_GR10}, kSBR_{ie_G1}, kSBR_{ie_G5}, kSBR_{ie_G10}, kSBR_b, kSBR_{b_GR1}, kSBR_{b_GR5}, kSBR_{b_GR10}, kSBR_{b_G1}, kSBR_{b_G5} és kSBR_{b_G10}.

1. táblázat. Az előkísérletekhez felhasznált SBR-keverékek

Összetevő	phr
SBR	100
GR	0; 1
ZnO	5
Sztearinsav	1
CBS	1
TMDT	0,8
Kén	2

2. táblázat. A fő kísérletek gumireceptúrái

Összetevő	phr
SBR	100
N330	10
GR	0; 1; 5; 10
G	0; 1; 5; 10
ZnO	3,3
Sztearinsav	2
CBS	1,8
TMTD	1,8
Kén	1,7

2.2. Az alkalmazott eljárások

A keverékkészítés első lépését Labtech LRM-SC-110/T3E típusú hengerszéken végeztük. A mintákat 15 percig kevertük, a **3. táblázat**ban feltüntetett paramétereknek megfelelően.

Az előkísérletek során a hengerszéken előállított gumikeverékeket 10–20 mm széles csíkokra vágva adagoltuk egy Labtech LE 25-30/C típusú, egycsigás extruderbe. Az extrudálásra a grafén jobb elkeveredésére érdekében került sor. A homogenizálás minden előkísérleti minta esetében növekvő hőmérsékletprofil mellett valósult meg, az extruder behúzó szakaszát 80 °C-ra fűtöttük fel, a szerszámot 100 °C-ra.

A fő kísérletek során a hengerszékes keverést minden esetben ikercsigás extruderben vagy zártkeverőben történő keverés követte. Ehhez Labtech LTE 26-44 típusú, ikercsigás extrudert használtunk 60 1/min csigafordulatszám, növekvő hőmérsékletprofil mellett (80 °C az extruder behúzó szakaszánál, 100 °C a szerszámnál). Az extruder behúzó szakasza A zártkeverőben történő homogenizálás Brabender Plasti-Corder típusú gépen történt. A keveréshez tangenciális rotorokat használtunk 65 1/min fordulatszámmal. A keverő 50 cm³-es kamráját 70 °C-ra fűtöttük, majd 70%-ig töltöttük. A keverés addig tartott, amíg a kaucsukkeverék hőmérséklete elérte a 115 °C-t.

A homogenizálást követően a mintákat Collin Pressplate 200E típusú, hidraulikus présben vulkanizáltuk 160 °C-on, 2,7 MPa nyomáson, t_{90} -ig (90%-os vulkanizálási fokhoz tartozó ideig). A folyamat végén 2 mm vastag gumilapokat kaptunk. A gumilapokból golyós prés segítségével szakító- és továbbszakító próbatesteket vágunk ki.

2.3. Vizsgálati módszerek

A gumikeverékek vulkanizálási paramétereit MonTech D-RPA 3000 típusú vulkaméterrel határoztuk meg. A vizsgálat során a gép egy vulkanizálatlan kaucsukkeverék próbatestet melegít fel 160 °C-ra. Állandó 1,67 Hz-es frekvenciát és 1°-os amplitúdót alkalmazva, az oszcilláló nyíró igénybevétel során folyamatosan mértük a szükséges forgatónyomatékat. A forgatónyomaték a modulus változásának megfelelően változik, ebből lehet következtetni a keresztkötések kialakulására, vagyis a vulkanizálás előrehaladására.

A szakítóvizsgálatokat Zwick Z020 típusú szakítógéppel, az ISO 37:2017 szabvány [7] szerint végeztük 500 mm/min vizsgálati sebességgel, 60 mm-es befogási hosszról indítva. A továbbbszakító

3. táblázat. A nyerskeverékek készítése során alkalmazott hengerszék-paraméterek

	Fordulatszám (1/min)		Hőmérséklet (°C)		Rész-méret (mm)
	1.	2.	1.	2.	
Henger:					
0–5 perc	3	5	50	70	2
5–10 perc	5	8	50	70	0,75
10–15 perc	10	15	50	70	0,75

4. táblázat. Az előkísérletek szakítóvizsgálatának eredményei

Minta	Szakítószilárdság (MPa)	Szakadási nyúlás (%)
SBR _{ee30}	1,65 ± 0,05	114,3 ± 7,0
SBR _{ee30_Gr1}	2,71 ± 0,12	181,9 ± 9,4
SBR _{ee120}	2,08 ± 0,18	164,0 ± 9,7
SBR _{ee120_Gr1}	2,30 ± 0,20	158,4 ± 16,3

5. táblázat. Az előkísérleti minták továbbszakító szilárdsága

Minta	Továbbszakító szilárdság (N/mm)
SBR _{ee30}	4,15 ± 0,17
SBR _{ee30_Gr1}	4,29 ± 0,26
SBR _{ee120}	4,40 ± 0,30
SBR _{ee120_Gr1}	5,16 ± 0,38

ító vizsgálatok során ugyanazon a berendezésen, az ISO 34-1:2015 szabványt [8] alkalmaztuk: 500 mm/min vizsgálati sebesség és 56 mm befogási hossz mellett. A továbbszakító próbatesteken 1 mm-es bemetszést ejtettünk, hogy azok a kívánt helyen szakadjanak el.

A szakítóvizsgálatokat követően a próbatestek töretfelületéről JEOL JSM 6380LA típusú pásztázó elektronmikroszkóppal készítettünk felvételeket.

A Shore keménységmérést Zwick H04.3150 típusú berendezéssel, az ISO 48-4:2018 szabvány [9] szerint, mintánként 10-10 pontban mérve végeztük el.

3. Eredmények

3.1. Előkísérletek

A szakítóvizsgálat eredményei a **4. táblázat**ban, a továbbszakító vizsgálatok eredményei az **5. táblázat**ban találhatók. 30 1/min csigasebesség ese-

tén látható a felhasznált 1 phr grafén erősítő hatása: mind a szakítószilárdság, mind a szakadási nyúlás kb. 60%-kal növekedett a töltetlen mintához képest. A magasabb fordulatszám a töltetlen keverék tulajdonságaira kedvezően hatott, míg az SBR_{ee120_GR1} szakadási tulajdonságai elmaradtak a 30 1/perccel kevert mintáéhoz képest. A továbbszakító szilárdságra mind a graféntartalom, mind a magasabb fordulatszám pozitív hatással volt, vagyis a gumi repedésterjedéssel szembeni ellenállását ezek növelik.

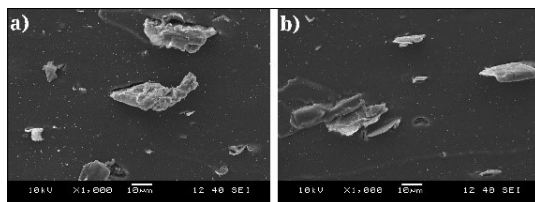
Pásztázó elektronmikroszkópi felvételek (1. ábra) alapján úgy becsültük, hogy az extrúzió során a grafén részecskemérete nem változott, annak eloszlottsága, illetve a polimermolekulák darabolódása okozhatta a vizsgált mechanikai tulajdonságok változását.

3.2. Az ikercsigás extrúzió és a zártkeverővel történő keverés összehasonlítása

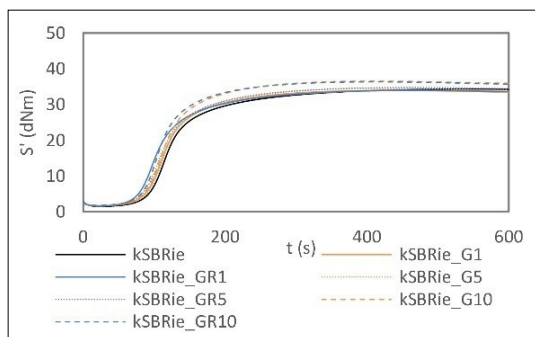
A fő kísérletek során az ikercsigás extruderrel és a zártkeverővel végzett keverés hatásait hasonlítottuk össze. Először a vulkanizációs tulajdonságokat vizsgáltuk. A 2. ábrán az ikercsigás extruderrel előállított minták vulkanizációs görbéit ábrázoltuk, a 3. ábrán pedig a zártkeverővel előállított minták görbéit. A 2. ábra alapján megfigyelhető, hogy a fellépő forgatónyomaték (S') minimális és maximális értékei is növekedtek az erősítőanyag mennyiségének növelésével. Vagyis a minták nyíró modulusa az adalékok hozzáadásának következtében megnőtt. A 90%-os térháló-sodás ideje (t_{90}) az adalékanyagok hozzáadásával jelentősen lecsökkent, a 10 phr grafént tartalmazó minta esetén 20%-kal a töltetlen referenciakeverékéhez képest.

A 3. ábrán láthatjuk, hogy a zártkeverőben előállított minták vulkanizációs görbéi között nagyobb az eltérés, mint az extruderrel előállított minták között. A kSBR_{b,G10} maximális nyomatókértéke kiugróan kicsi. A vulkaméteren mért maximális nyomatókérték általában a minták keménységével és modulusával korreláló mennyiség. A kSBR_{b,G10} vulkanizációs görbéje alapján arra számítottunk, hogy a minta keménysége (5. ábra) is kisebb, mint a többi mintáé; valójában ez a minta a legkeményebb a zártkeverőben előállított keverékek közül.

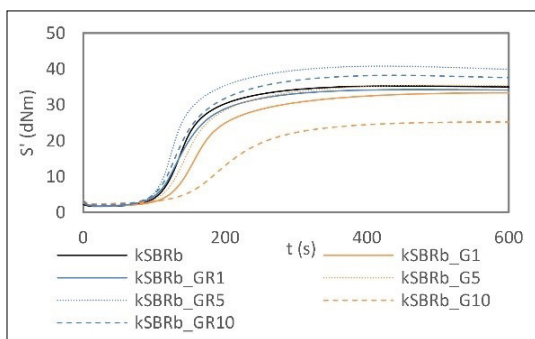
A szakítóvizsgálatok során a grafít és a grafén erősítőhatása közötti különbségre, valamint a tulajdonságok töltőanyag-tartalomtól való függésére kerestük a választ. A szakítóvizsgálatból meghatározott jellemzőket a 6. és 7. táblázat tartalmazza.



1. ábra. Pásztázó elektronmikroszkópi felvételek az előkísérleti minták szakadási töretfelületéről: a) SBR_{ee30_GR1}, b) SBR_{ee120_GR1}



2. ábra. Az ikercsigás extruderrel előállított keverékek vulkanizációs görbéi



3. ábra. A zártkeverőben előállított keverékek vulkanizációs görbéi

6. táblázat. Az ikercsigás extruderrel előállított minták szakítóvizsgálati eredményei

Minta	Szakítószilárdság (MPa)	Szakadási nyúlás (%)
kSBR _{ie}	2,87 ± 0,08	120,5 ± 4,1
kSBR _{ie_GR1}	3,30 ± 0,31	128,8 ± 4,5
kSBR _{ie_GR5}	2,75 ± 0,09	114,7 ± 1,0
kSBR _{ie_GR10}	3,82 ± 0,30	125,1 ± 5,8
kSBR _{ie_G1}	2,57 ± 0,17	108,9 ± 8,2
kSBR _{ie_G5}	2,88 ± 0,16	111,5 ± 1,8
kSBR _{ie_G10}	3,24 ± 0,19	115,3 ± 2,1

7. táblázat. A zártkeverővel előállított minták szakítóvizsgálati eredményei

Minta	Szakítószilárdság (MPa)	Szakadási nyúlás (%)
kSBR _b	1,60 ± 0,03	79,6 ± 7,2
kSBR _b _{GR1}	1,27 ± 0,06	65,3 ± 10,6
kSBR _b _{GR5}	3,05 ± 0,06	92,6 ± 4,9
kSBR _b _{GR10}	3,96 ± 0,08	162,5 ± 18,6
kSBR _b _{G1}	1,76 ± 0,04	93,2 ± 6,7
kSBR _b _{G5}	2,49 ± 0,07	91,8 ± 2,0
kSBR _b _{G10}	2,54 ± 0,08	76,4 ± 1,9

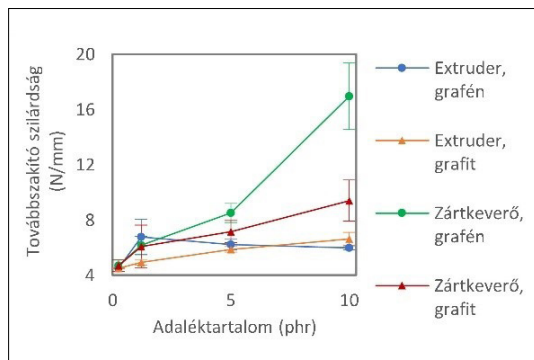
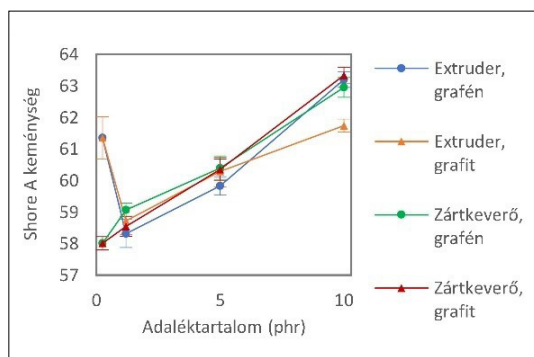
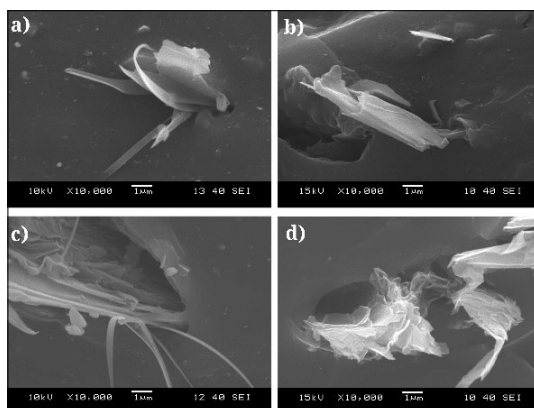
Az ikercsigás extrúzió esetén (6. táblázat) elmondható, hogy a grafénnel jobb eredményeket lehet elérni, mint a grafittal. Az 1 phr grafént tartalmazó minta szakítószilárdsága közel azonos értékű, mint a 10 phr grafítot tartalmazó mintáé. Szakítószilárdság tekintetében a 10 phr grafént tartalmazó keverék teljesített a legjobban: 30%-os javulást ért el a töltetlen keverékhez képest.

A zártkeverővel előállított minták szakítóvizsgálati eredményeit a 7. táblázatban foglaltuk össze. E minták többségének szakadási nyúlása nem éri el a 100%-ot. Egyetlen kivételt képez a 10 phr graféntartalmú minta, amely 160%-os szakadási nyúlásával kiemelkedik mind a zártkeverővel, mind az ikercsigás extruderrel készített minták közül.

A 4. ábrán az ikercsigás extruderrel és a zártkeverőben homogenizált minták továbbszakító szilárdságát ábrázoltuk az adaléktartalom függvényében. A zártkeverőben homogenizált minták értékei rendre nagyobbak az extrudált mintákéhoz képest. Ez alátámasztja azt a feltevést, hogy az extruderben fellépő nagy nyírás a polimerláncok szakadásához vezet.

Az előállított minták Shore-keménységét az adaléktartalom függvényében az 5. ábrán összegeztük. Egyértelmű trendként figyelhető meg, hogy a hozzáadott adalékanyagok növelik a nanokompozitok keménységét. Eljárástól és az erősítés típusától függetlenül kb. megegyező értékeket mértünk azonos összetétel esetén. Kiugró kivételt képez az ikercsigás extruderrel előállított töltetlen keverék, amelynek 61,3±0,7 Shore A keménysége meghaladja az 5 phr adaléktartalmú minták keménységét.

A pásztázó elektronmikroszkópi vizsgálat feltárta a kompozit mikroszerkezetét; az ezt szemléltető képeket a 6. ábrán mutatjuk be. A felvételeket

**4. ábra.** Nanokompozit-minták továbbszakító szilárdsága az adaléktartalom függvényében**5. ábra.** Nanokompozit-minták Shore A keménysége az adaléktartalom függvényében**6. ábra.** Pásztázó elektronmikroszkópi felvételek az előállított kompozitok szakadási töretfelületeiről: a) kSBR_{ie,GR10} b) kSBR_{b,GR10} c) kSBR_{ie,G10} d) kSBR_{b,G10}

úgy választottuk ki, hogy a töretfelületre leginkább jellemző részleteket mutassuk be. A grafít és a grafén is jól láthatóan lemezes szerkezetű, a különbséget a lemezek száma jelenti. A felvételeket

ken látható, hogy a grafit lényegesen több rétegű, és a próbatest tönkremenetele során maga is alakváltozhatott. Ezzel szemben a grafén látszólagosan megőrizte a kiindulási szerkezetét, ezek a részecskék a mátrixból kiemelkedve maradtak a felületen. Az ikercsigás extruderrel homogenizált mintákról készült felvételeken láthatók vékony, hosszúkás, az adalék szemcséiből induló fibrillák, amelyek nagy fajlagos felületükkel erős adhézió kialakítását tették lehetővé az alapmátrixszal. Mind a grafénnel, mind a grafittal töltött minták esetén az ikercsigás extruderrel előállított mintákban váltak szét sikeresebben az adalékok részecskéi.

4. Következtetések

Előkísérleteink során bebizonyosodott, hogy a grafén már kis mennyiségben (1 phr) is jelentős mechanikaitulajdonság-javulást eredményez.

Fő kísérleteink segítségével bemutattuk, hogy az ikercsigás extrúzióval jobb adalékeloszlást értünk el, mint a zártkeverővel végzett keverékkészítéssel. Ennek ellenére mégis a zártkeverőben készített minták továbbszakító szilárdsága és keménysége a nagyobb. Az eltérésből arra következtetünk, hogy az ikercsigás extrúzió során az intenzívebb nyíró igénybevétel hatására a molekulatömeg lecsökkent.

Kijelenthetjük, hogy a grafénerősítésű gumik fejlesztésében nagy potenciál van. A keverékkészítéshez alkalmazott eljárások hatásmechanizmusait mélyebben fel kell tárni az egyértelműbb következtetésekhez.

Köszönetnyilvánítás

A kutatás a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal támogatásának jóvoltából valósult meg a 2017-2.3.6-TÉT-CN-2018-00002 számú ipari kutatás-fejlesztési együttműködési pályázat keretein belül. Ezúton köszönjük Mórítz Szilviának a mérések során nyújtott segítséget.

Szakirodalmi hivatkozások

- [1] Formela K., Hejna A., Zedler L., Colom X., Cañavate J.: *Microwave treatment in waste rubber recycling - recent advances and limitations*. Express Polymer Letters, 13. (2019) 565–588. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2019.48>
- [2] Kaewpetch B., Prasongsuk S., Poompradub S.: *Devulcanization of natural rubber vulcanizates by Bacillus cereus TISTR 2651*. Express Polymer Letters, 13. (2019) 877–888. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2019.76>
- [3] Cao L., Sinha T. K., Tao L., Li H., Zong C., Kim J. K.: *Synergistic reinforcement of silanized silica-graphene oxide hybrid in natural rubber for tire-tread fabrication: A latex based facile approach*. Composites Part B: Engineering, 161. (2019) 667–676. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.01.024>
- [4] Hajba S., Tábi T.: *Cross effect of natural rubber and annealing on the properties of poly(lactic acid)*. Periodica Polytechnica Mechanical Engineering, 63. (2019) 270–277. <https://doi.org/10.3311/PPme.12825>
- [5] Guo H., Ji P., Halász I. Z., Pirityi D. Z., Bárány T., Xu Z., Zheng L., Zhang L., Liu L., Wen S.: *Enhanced fatigue and durability properties of natural rubber composites reinforced with carbon nanotubes and graphene oxide*. Materials, 13. (2020) 5746. <https://doi.org/10.3390/ma13245746>
- [6] Berki P., László K., Tung N. T., Karger-Kocsis J.: *Natural rubber/graphene oxide nanocomposites via melt and latex compounding: Comparison at very low graphene oxide content*. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 36. (2017) 808–817. <https://doi.org/10.1177/0731684417690929>
- [7] ISO 37:2017: Rubber, vulcanized or thermoplastic – Determination of tensile stress-strain properties, 2017.
- [8] ISO 34-1:2015: Rubber, vulcanized or thermoplastic – Determination of tear strength – Part 1: Trouser, angle and crescent test pieces, 2015.
- [9] ISO 48-4:2018: Rubber, vulcanized or thermoplastic – Determination of hardness – Part 4: Indentation hardness by durometer method (Shore hardness), 2018.