

KOHÁRI ANDREA¹, GÖRBE ÁKOS¹, NAGY MÁRTON¹, GRZYBOVSKY ÁDÁM BÁLINT¹,
MÉSZÁROS LÁSZLÓ^{1,2}

KÖRNYEZETBARÁT RIZSHÉJ SZILIKA ALKALMAZÁSA TERMÉSZETES KAUCSUK ALAPÚ GUMIKEVERÉKEKBEN

APPLICATION OF ENVIRONMENTALLY FRIENDLY RICE HUSK SILICA IN NATURAL RUBBER-BASED COMPOUNDS

Munkánk során az általános rendeltetésű, közepes erősítő hatású N550 korom, mint hagyományos töltőanyag részleges és teljes kiváltásának lehetőségét vizsgáltuk fenntartható, bioalapú alternatívaként alkalmazott rizshéj szilikával természetes kaucsuk alapú keverékekben. A rizshéj szilika alkalmazása jelentősen befolyásolta a keverékek reológiai és vulkanizációs tulajdonságait, növelve a viszkozitást és módosítva a vulkanizációs kinetikát. A mechanikai vizsgálatok alapján a szakítószilárdság csökkent, amíg a szakadási nyúlás növekedett, valamint erős töltőanyag-mátrix kölcsönhatások mellett a térhálósűrűség csökkenése volt megfigyelhető. A hasadási ellenállás kedvező változása arra utal, hogy a rizshéj szilika a repedésterjedési viselkedést előnyösen módosíthatja. Eredményeink rámutatnak arra, hogy a rizshéj szilika ígéretes, környezetbarát alternatíva, amely megfelelő optimalizálás mellett hatékonyan alkalmazható a gumiiparban.

In our work, we investigated the possibility of partial and complete replacement of the general-purpose, medium-reinforcing N550 carbon black as a conventional filler with rice husk silica applied as a sustainable, bio-based alternative in natural rubber compounds. The application of rice husk silica significantly influenced the rheological and vulcanization properties of the compounds, increasing viscosity and modifying vulcanization kinetics. Based on mechanical testing, tensile strength decreased while elongation at break increased; furthermore, a reduction in crosslink density was observed alongside strong filler-matrix interactions. The favorable change in tear resistance suggests that rice husk silica may beneficially modify crack propagation behavior. Our results indicate that rice husk silica is a promising, environmentally friendly alternative that, with appropriate optimization, can be effectively utilized in the rubber industry.

1. BEVEZETÉS

Napjainkban számos iparág törekszik az ökológiai lábnyomának csökkentésére, a fenntartható és újrahasznosított anyagok felhasználására a társadalmi és jogszabályi nyomás hatására. Ez a tendencia a gumiiparban is megfigyelhető [1]. A nagy gumibroncs gyártók (pl. Continental, Michelin, Bridgestone) egyre inkább keresik a fenntartható alapanyagokat, így részben vagy teljes egészében kiváltva a legtöbbször kőolaj vagy földgáz alapú kormot, lágyítókat vagy szintetikus kaucsukokat, ezzel csökkentve a környezetszennyezést és akár a gyártási költségeket is [2, 3]. A gumikeverékek jelentős mennyiségű (akár 30-40%) töltőanyagot tartalmaznak, így annak részleges vagy teljes kiváltásával

jelentősen csökkenthető a keverékek környezeti hatása. A gumiipar éves szinten globálisan több mint 20 millió tonna töltőanyagot használ fel, amelynek legnagyobb részét a korom, valamint a szilícium-dioxid (szilika) teszi ki [4].

A hagyományos töltőanyagok (korom, szilícium-dioxid) kitűnő alternatívái lehetnek a bioalapú töltőanyagok, amelyeket általában mezőgazdasági hulladékokból vagy növényi rostokból nyernek ki. Ezek az anyagok csökkenthetik a kőolaj és földgáz ellátástól való függést, valamint csökkentik a karbon lábnyomot is [2].

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

² HUN-REN-BME Kompozittechnológia Kutatócsoport, 1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3.

Az egyik legígéretesebb bioalapú, alternatív töltőanyag a rizshéj szilika, amely a rizsszemeket borító héjból nyert szilícium-dioxid (SiO_2) tartalmú anyag. A rizshéj a rizs hántolása során nagy mennyiségben keletkező melléktermék, amely jelentős mennyiségű (mintegy 20%) szilícium-dioxidot tartalmaz [5, 6]. A rizshéj szilika ígéretes zöld töltőanyag, amelyet a gumiipar, különösen az abroncsgyártás, igyekszik hasznosítani a hagyományos erősítő töltőanyagok (korom és szilika) részleges vagy teljes kiváltására [7].

A környezeti terhek csökkenését mi sem mutatja jobban, mint hogy 1 tonna rizshéj szilika használata 1,29 tonnával csökkentheti a CO_2 kibocsátást a korom előállításához képest, ami közel 50%-os megtakarítás. Ugyanis a koromgyártás során hozzávetőlegesen 2,4 tonna CO_2 keletkezik 1 tonna termékre vonatkoztatva a nehézsúlyos alapú technológia és a nagy energiaigény következtében [8, 9]. A hagyományos kvarc alapú SiO_2 előállítás szintén energiaigényes és környezetszennyező, hiszen 1 tonna töltőanyag kinyeréséhez 0,51 tonna kénsavat és 0,53 tonna nátrium-karbonátot használnak fel, ami 0,23 tonna CO_2 , 0,74 tonna nátrium-szulfát és 20 tonna szennyvíz kibocsátását eredményezi [10].

A rizshéj szilika tipikusan a rizshéj elégetésével nyerhető ki. A nyers rizshéj közvetlen elégetése után visszamaradó rizshéj hamu rendkívül gazdag szilikában: általában 90% amorf SiO_2 -t tartalmaz [5]. A hamuban a szilícium-dioxid finom por formájában van jelen, amelyet gyakran további feldolgozásnak vetnek alá a tiszta rizshéj szilika előállításához. Az ipari előállítás során jellemző gyakorlat, hogy az elégetés előtt a rizshéjat savval előkezelik (pl. sósavval) a fémes szennyezőanyagok (pl. Na, K, Ca vegyületek) eltávolítása érdekében [5, 11]. Ezt követi a kontrollált hőkezelés: a savval tisztított rizshéjat általában 500–700 °C közötti hőmérsékleten tartják néhány órán át, hogy a szerves komponensek elégjenek és magas tisztaságú, amorf szilika maradjon vissza [5, 12]. Ilyen körülmények között a kapott rizshéj szilika teljesen fehér színű, jelezve a szén és egyéb szennyezők hiányát [5].

Megjelenését tekintve az előállított rizshéj szilika finomszemcsés por. A pontos részecskeméret és morfológia függ az előállítás módjától. Közvetlen hamu formájában a rizshéj szilika szemcséi tipikusan mikrométeres méretű aggregátumok, amelyek belső szerkezete nanoméretű pórusokat tartalmaz. Amennyiben a szilikát kioldást követő kicsapattal nyerik (pl. Na_2SiO_3 oldatból), akkor akár nanoszilika (20–50 nm) részecskéik is előállíthatók [5, 13]. A közvetlenül hamuból őrléssel nyert rizshéj szilika jellemzően szabálytalan alakú, porózus aggregátumok halmaza. Az előállított por fajlagos felülete általában igen nagy, ami a porózus, finomszemcsés jellegéből adódik. Egy vizsgálat szerint a rizshéj szilika Brunauer–Emmett–Teller (BET) módszerrel meghatározott fajlagos felülete elérheti a 280 m^2/g -ot, ami összemérhető a gumiiparban használatos kicsapott szilikákéval [9]. A nagy fajlagos felület és a finom pórusszerkezet következtében a rizshéj szilika jelentős felületi kölcsönhatások kialakítására képes. A felülete hidrophil jellegű, szabad szilanol csoportok (Si-OH) borítják, ezért közvetlenül apoláris gumihoz keverve a szilika aggregátumok nehezen bonthatók fel, ami korlátozhatja a töltőanyag egyenletes diszpergálását [9, 14]. Ennek megoldására jellemzően felületkezelést alkalmaznak, leggyakrabban szilán kapcsolóanyagok hozzáadásával, amelyek a szilika felületére kötődve csökkentik annak hidrophil jellegét és elősegítik a töltőanyag gumimátrixban való diszpergálását. Ilyen módon

előállított, felületkezelt rizshéj szilika (pl. kén-tartalmú szilánnal, Si_6I_9 -cel kezelve) már jól elegyíthető a gumimátrixszal [9].

A gumiiparban régóta használnak szilícium-dioxid alapú töltőanyagokat (szilikát) a mechanikai tulajdonságok javítására a korom mellett. A korom használata kiváló szakítószilárdságot, kopásállóságot és fáradásállóságot ad a guminak, viszont növeli a gördülési ellenállást és rosszabb nedves tapadást eredményez [9]. Ezzel szemben a szilika jellegű töltőanyagok kisebb mértékben növelik a mechanikai szilárdságot, de jelentősen javítják a gumi feldolgozhatóságát, csökkentik a gördülési ellenállást és javítják a nedves tapadást, így a gumiabroncsok futófelületében is nagy szerepet kapnak [9, 15]. A rizshéj szilika ebbe a képbe, mint környezetbarát, bioeredetű szilika illeszkedik. Előnye, hogy megújuló nyersanyagból származik: a rizstermesztés hulladékból nyerhető ki, így részben vagy egészben kiválthatja a nem megújuló forrásból (kőolajszármazékból) előállított kormot, illetve a jelentős energiafelhasználású kicsapott szilikát [15, 16].

Munkánk célja a hagyományos, általános rendeltetésű és közepes erősítő hatással rendelkező N550 korom részleges, illetve teljes kiváltásának vizsgálata volt rizshéj szilikával természetes kaucsuk alapú rendszerekben. Vizsgáltuk a bioalapú töltőanyag hatását a keverékek reológiai, vulkanizációs és mechanikai tulajdonságaira, valamint a kialakuló morfológiára annak érdekében, hogy értékeljük a rizshéj szilika alkalmazhatóságát környezetbarát töltőanyagként a gumiiparban.

2. FELHASZNÁLT ANYAGOK, ALKALMAZOTT MÓDSZEREK ÉS BERENDEZÉSEK

2.1. FELHASZNÁLT ANYAGOK

A kutatásunk során a következő anyagokat használtuk fel: Természetes kaucsuk (NR, TK CV 60, Oriental Rubber Product and Metalco Co., Ltd., Bankok), N550 korom (Talent Chemical Co., Ltd, Shanghai), mint töltőanyag, amelyet részben vagy egészben rizshéj szilikával (Rhasil 175FFG, Q&C Quechen Chemicals, Wuxi) helyettesítettünk. Lágyítóként DK650 (MOL-LUB Kft., Almásfüzitő) lágyítót használtunk. Cink-oxidot (ZnO, SlovZink a.s., Pozsony) és sztearinsavat (Molar Chemicals Kft., Halásztelek) aktivátorként alkalmaztunk. N-(1,3-dimetil-butil)-N'-fenil-p-feniléndiamin (6PPD, Duslo a.s., Sala) és 2,2,4-trimetil-1,2-dihidrokinon (TMQ, Rheine Chemie Additives, Mannheim) antioxidánsként került a keverékbe. Vulkanizálószerként Kén 80-at (Zakłady Chemiczne „Siarkopol” Tarnobrzeg Sp. z o.o., Tarnobrzeg) alkalmaztunk. Gyorsítóként di(morfonil-4-il)-diszulfid (DTDM, Vibiplast s.r.l, Castano Primo), tetrametil-tiurám-diszulfid (TMTD, Vibiplast s.r.l, Castano Primo) és 2,2'-dibenzo-tiazil-diszulfid (MBTS, Zhengzhou Double Vigour Chemical Product Co., Ltd, Henan) anyagokat használtunk.

2.2. MINTAKÉSZÍTÉS

A kaucsuk keverékeket Brabender Plasti-Corder típusú belső keverő (Brabender GmbH, Duisburg, Németország) 350 cm^3 -es, intermix típusú (350 SX) kamrájában állítottuk elő, 70 °C-os kamrahőmérsékletet és 40 1/perces fordulatszámot alkalmazva.

1. táblázat: A kaucsukkeverékek receptúrái

Összetevők	Mennyiség (phr)		
	NR_CB55_ref	NR_CB27,5_RHS27,5	NR_CB0_RHS55
NR (TK CV 60)	100	100	100
N550 korom	55	27,5	-
Rizshéj szilika	-	27,5	55
DK650 lágyító	15	15	15
ZnO	5	5	5
Sztearinsav	1	1	1
6PPD	2	2	2
TMQ	1	1	1
Kén 80	0,3	0,3	0,3
DTDM	1,6	1,6	1,6
TMTD	0,8	0,8	0,8
MBTS	0,8	0,8	0,8

A keverés az összetevők beadagolásától számítva további 2,5 percig tartott 65%-os kamratöltöttséggel. Az előállított keverékek jelölését és receptúráit az 1. táblázat mutatja. A referencia keverék kizárólag kormot tartalmazott töltőanyagként (NR_CB55_ref), amíg a részlegesen helyettesített keverékben a korom felét rizshéj szilikára cseréltük (NR_CB27,5_RHS27,5), a teljesen helyettesített rendszerben pedig a korom teljes mennyiségét rizshéj szilika váltotta ki (NR_CB0_RHS55).

A vulkanizációt Teach-Line Platen Press 200E típusú hidraulikus présben (Dr. Collin GmbH, Ebersberg, Németország) végeztük. A kaucsukkeverékekből teflon fóliával bevont fémlemezeken között 2 mm vastagságú vulkanizált lapokat készítettünk 160 °C-on, 200 bar dugattyúnyomást és a mintánként meghatározott vulkanizációs időt (t_{90}) alkalmazva. A vizsgálatokhoz szükséges próbatesteket ezekből a lapokból vágtuk ki.

2.3. VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

A kaucsukkeverékek Mooney viszkozitását MonTech MV 3000 Basic típusú Mooney viszkoziméteren (MonTech, Buchen, Németország) határoztuk meg ISO 289-1:2015 szabvány alapján. A minták viszkozitását 100 °C-on 1 perc előmelegítés és 4 perc vizsgálati időt követően határoztuk meg.

A kaucsukkeverékek vulkanizációs tulajdonságait MonTech D-RPA 3000 típusú berendezéssel (MonTech GmbH, Buchen, Németország) vizsgáltuk 160 °C-on, 1,67 Hz frekvencia és 1° amplitúdó alkalmazásával, a főbb jellemzőket az ISO 6502-2:2018 szabvány alapján határoztuk meg. A beégési pontot (t_{10}) a 10%-os vulkanizáltsági fok, míg a vulkanizációs időt (t_{90}) a 90%-os vulkanizáltsági fok eléréséhez szükséges időnek feleltettük meg. Továbbá meghatároztuk a nyomatóékgörbe maximumának (S'_{max}) és minimumának (S'_{min}) a különbségét is, amelyből következtetni lehet a minta térhálósűrűségének változására.

A minták mechanikai jellemzőit Zwick Z005 típusú, 5 kN-os erőmérő cellával felszerelt szakítógéppel (Zwick GmbH, Ulm, Németország) határoztuk meg 5-5 próbatest alapján. A szakítóvizsgálatot szobahőmérsékleten, 500 mm/perces szakítási

sebességgel, ISO 37:2017 szabvány alapján 1-es típusú próbatesten hajtottuk végre 60 mm-es befogási hosszt alkalmazva. A továbbbszakító vizsgálatot ugyanezt a gépet használva, szintén szobahőmérsékleten, ISO 34-1:2015 szabvány alapján, B módszer szerint végeztük, 500 mm/perces húzási sebességgel és 56 mm-es befogási hosszt alkalmazva. A próbatestek belső élén pengével 1 mm-es bemetszést ejtettünk.

A minták Shore A keménységét Zwick H04.3150.000 típusú keménységmérővel (Zwick GmbH, Ulm, Németország) az ISO 7619-1:2010 szabvány szerint határoztuk meg, mintánként 10-10 pontban. A vizsgált minták vastagsága megközelítőleg 6 mm (3 db lapka egymásra helyezve), a terhelési idő pedig 3 s volt.

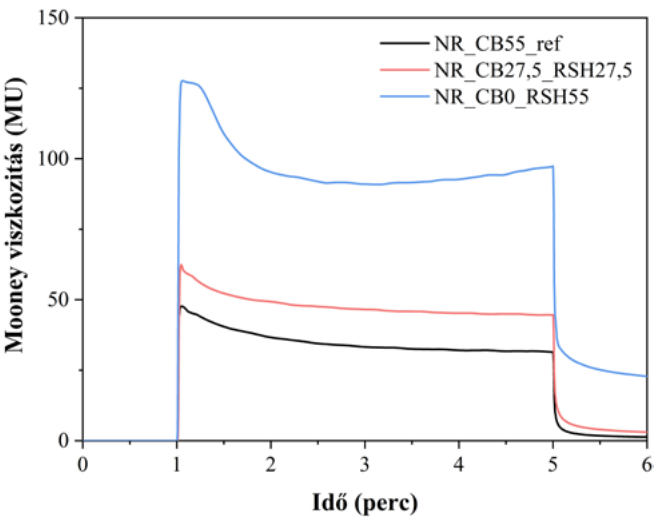
A minták maradó deformációját az ISO 815-1:2019 szabvány alapján, „A” módszer szerint határoztuk meg. A köralakú, B típusú próbatestek (13 mm átmérőjű, 6 mm névleges vastagságú) vastagságát 25%-kal nyomtuk össze. Az emelt hőmérsékleti maradó deformáció meghatározásához 22 órán át 70 °C-os szárítószekrényben (Baxter DN-63, Baxter, International, Deerfield, USA) tartottuk a mintákat. Ezt követően a nyomóberendezést kivettük a szárítószekrényből és a nyomást megszüntetve a mintákat egy falpra helyeztük. A 30 perces pihentetést követően ismét megmértük a minták vastagságát. A maradó deformáció értékét az eredeti, az összenyomott és a pihentetés után visszamért vastagságok alapján számítottuk ki.

A minták morfológiáját JEOL JSM 6380LA (Jeol Ltd., Tokió, Japán) típusú pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) vizsgáltuk. Munkánk során a továbbbszakítás után kapott töretfelületeket elemeztük, amelyeket a vizsgálat előtt vékony arany réteggel vontuk be.

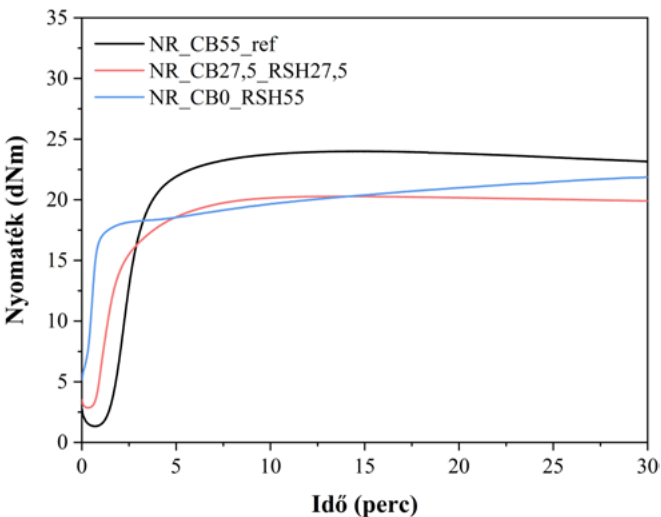
3. EREDMÉNYEK

3.1. MOONEY VISZKOZITÁS

A keverékek Mooney viszkozitása alapján következtethetünk azok feldolgozhatóságára. Az NR alapú keverékek Mooney viszkozitásának vizsgálata során megfigyelhető volt, hogy a rizshéj alapú szilika alkalmazása jelentősen befolyásolja a keverékek reológiai tulajdonságait (1. ábra, 2. táblázat). Az N550 korom részleges, illetve teljes helyettesítésével a Mooney viszkozitás fokozatos növekedése volt tapasztalható a referencia keverékhez képest. Részleges kiváltás esetén (NR_CB27,5_RSH27,5) kismértékben növekedett a minták viszkozitása. Ezzel szemben teljes kiváltás esetén (NR_CB0_RSH55) a keverék viszkozitása majdnem megháromszorozódott a referenciához képest, amely több okra vezethető vissza. Az N550-es korom BET fajlagos felülete jellemzően 40 és 50 m²/g között alakul [17, 18], szemben a rizshéj szilika technikai adatlap szerinti 160 és 190 m²/g közötti fajlagos felületével. A nagyobb fajlagos felület növeli a töltőanyag és a kaucsukmátrix közötti érintkezési felületet, így a gyengébb kémiai affinitás ellenére is jelentős számú fizikai kölcsönhatás alakulhat ki, ami korlátozhatja a kaucsukláncok mozgását és növelheti a Mooney viszkozitást. Ezzel összhangban a SEM felvételeken is megfigyelhető, hogy a rizshéj szilika egy része jól eloszlott a mátrixban, ugyanakkor nagyobb aggregátumok is visszamaradtak, ami az erősebb részecske-részecske kölcsönhatásokkal magyarázható.



△ 1. ábra: A kaucsukkeverékek Mooney viszkozitás görbéi



△ 2. ábra: A kaucsukkeverékek vulkanizációs görbéi

2. táblázat: A kaucsukkeverékek Mooney viszkozitása

Minta	Mooney viszkozitás ML(1+4) 100 °C
NR_CB55_ref	33,3
NR_CB27,5_RSH27,5	44,7
NR_CB0_RSH55	97,4

A 2. táblázat alapján a részleges koromkiváltás mérsékelt viszkozitásnövekedést okozott, ennek értéke még kedvező feldolgozhatóságra utal. Ezzel szemben a teljes koromhelyettesítés esetén a keverék viszkozitása közel háromszorosára nőtt a referencia keverékhez képest, ami már a feldolgozhatóság jelentős romlására utal.

3.2. VULKANIZÁCIÓS JELLEMZŐK

A NR alapú keverékek vulkanizációs görbéi alapján a rizshéj szilika jelentős hatással van a rendszer térhálósodási viselkedésére (2. ábra, 3. táblázat), mind a maximális nyomatékok, mind a vulkanizáció kinetikája módosult a korom részleges, illetve teljes helyettesítésének hatására.

A referencia keverék (NR_CB55_ref) érte el a legnagyobb nyomatékokot, és ebben az esetben enyhe reverzió is megfigyelhető volt a vulkanizációs görbén. A rizshéj alapú szilikát tartalmazó minták esetén a maximális nyomaték csökkent. Részleges kiváltás esetén stabil platót kaptunk, míg teljes kiváltás esetén a nyomaték a mérés végéig folyamatosan emelkedett. A rizshéj szilika

hatására a beégési idő (t_{10}) jelentősen csökkent, a vulkanizációs idő pedig megnövekedett (t_{90}).

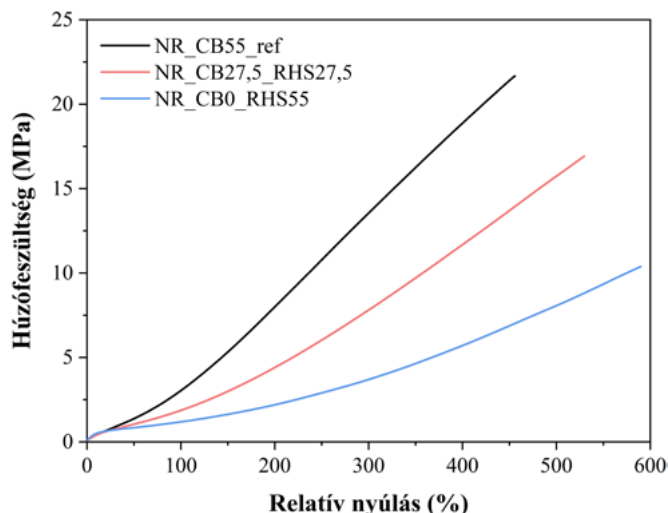
A maximális (S'_{max}) és minimális nyomaték (S'_{min}) különbségéből következtethetünk a keverékben kialakult térhálókötéspontok mennyiségére, legyen az fizikai vagy elsőrendű kémiai kötések útján létrejött. Az eredmények alapján rizshéj szilika hatására csökkent a minták térhálósűrűsége is (3. táblázat). A jelenségekre magyarázatot adhat, hogy a rizshéj szilika nagy fajlagos felületű, poláros felülete kölcsönhatásba léphetett a vulkanizációs rendszer egyes komponenseivel, különösen az aktivátorként alkalmazott ZnO-val, illetve a gyorsítókcal. Ez módosíthatja azok hozzáférhetőségét és aktivitását a kaucsukmátrixban, ami hozzájárulhatott a beégési idő csökkenéséhez, ugyanakkor a teljes vulkanizáció elhúzódásához. A szilika vulkanizációra gyakorolt hatását korábbi munkánkban is bemutattuk, ahol igazoltuk, hogy a szilika felületi kölcsönhatásai nemcsak a töltőanyag-mátrix kapcsolatot, hanem a térhálósodási folyamatot is befolyásolhatják. A jelen eredmények ezzel összhangban arra utalnak, hogy a rizshéj szilika nem inert töltőanyagként viselkedett a vulkanizáció során [19].

3.3. MECHANIKAI TULAJDONSÁGOK

A referenciamintához képest a korom rizshéj szilikával történő részleges, majd teljes kiváltása rendre szilárdságcsökkenést eredményezett, miközben a szakadási nyúlás fokozatosan növekedett. A modulusz értékek hasonló tendenciát mutatnak, különösen a nagy alakváltozási tartományban, ami a töltőanyag-mátrix kölcsönhatás fokozatos gyengülésére utal.

3. táblázat: A kaucsukkeverékek vulkanizációs jellemzői

Minta	S'_{min} (dNm)	S'_{max} (dNm)	$S'_{max}-S'_{min}$ (dNm)	t_{10} (perc)	t_{90} (perc)
NR_CB55_ref	1,63	25,45	23,82	1,86	5,31
NR_CB27,5_RSH27,5	2,86	20,28	17,42	0,87	4,94
NR_CB0_RSH55	6,02	21,88	15,86	0,32	14,23



△ 3. ábra: A minták jellemző szakítógörbéi

A mechanikai tulajdonságok változása alapján feltételezhető, hogy a rizshéj szilika és a kaucsukmátrix között kialakuló kölcsönhatások jellege eltér a korom esetén tapasztalttól. A korábban bemutatott Mooney viszkozitás növekedése alapján a szilika számottevő fizikai kölcsönhatásokat alakított ki a rendszerben, ugyanakkor ezek nem eredményeztek a koromhoz hasonló hatékony mechanikai erősítést. A mechanikai tulajdonságok alakulásában ezek alapján döntő szerepe van a vulkanizációs vizsgálatok alapján kimutatott kisebb térhálósűrűségnek.

A minták hasadási ellenállása a szakítóvizsgálat során tapasztalt trendekkel ellentétben nem változott monoton módon a kiváltás mértékével együtt: a korom fázis felének kiváltása érdemben nem csökkentette ezt a jellemzőt, ellenben a teljes kiváltás hatására a hasadási ellenállás jelentősen megnőtt. Ez a növekmény a repedésterjedés megváltozásával magyarázható. A rizshéj szilika és a kaucsukmátrix között korábban már taglalt, viszonylag erős fizikai kölcsönhatások hatására a szilikarészecskék lokálisan megakaszthatták a repedést, ezáltal növelve a repedésterjedéshez szükséges energiát. Emellett az alacsonyabb térhálósűrűség nagyobb láncmobilitást eredményezett, ami a

repedéscsúcs környezetében fokozott deformációt és energiaelnyelést tett lehetővé. Ezzel összhangban a teljesen kiváltott minta SEM felvételén (4c. ábra) megfigyelhető üregképződés és deformált töretfelület arra utal, hogy a repedés terjedése nem rideg módon ment végbe, hanem jelentős lokális deformáció és energiaelnyelés kíséerte.

A keménység változása összhangban van a modulusz értékek csökkenésével. Részleges koromkiváltás esetén a keménység csak mérsékelten csökkent, így a keverék merevsége felhasználási szempontból lényegében megmaradt. Teljes kiváltás esetén azonban a keménység jelentősebben visszaesett, ami az alacsonyabb térhálósűrűséggel és a kisebb modulusz értékekkel együtt lágyabb, könnyebben deformálható gumit eredményezett. Ez olyan alkalmazásokban lehet kedvezőtlen, ahol a mérettartás és a nagyobb merevség fontos követelmény, ugyanakkor rugalmasabb, energiaelnyelő elemeknél akár előnyös is lehet.

Az anyagok maradó deformációja, az eredmények alapján, különösen érzékeny volt a kiváltásra. Már részleges kiváltás esetén is jelentősen növekedett ez az érték, teljes kiváltásnál pedig még nagyobb növekményt tapasztaltunk. Ez szintén visszavezethető a kisebb térhálósűrűsége: egy ritkábban térhálós szerkezet a maradó összenomással szemben kevésbé tud ellenállni.

3.4. MORFOLÓGIA

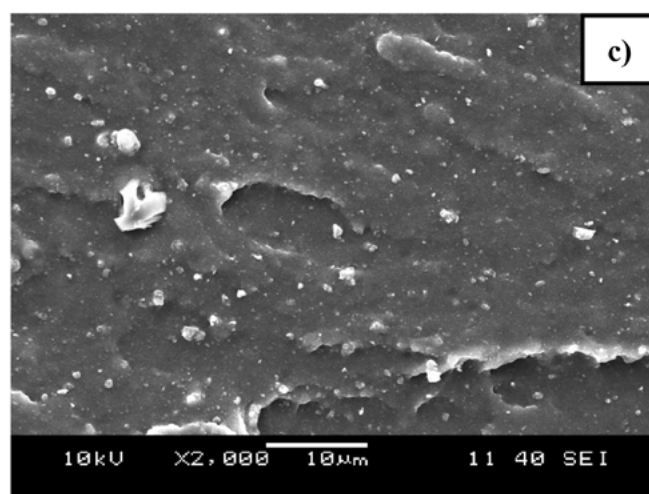
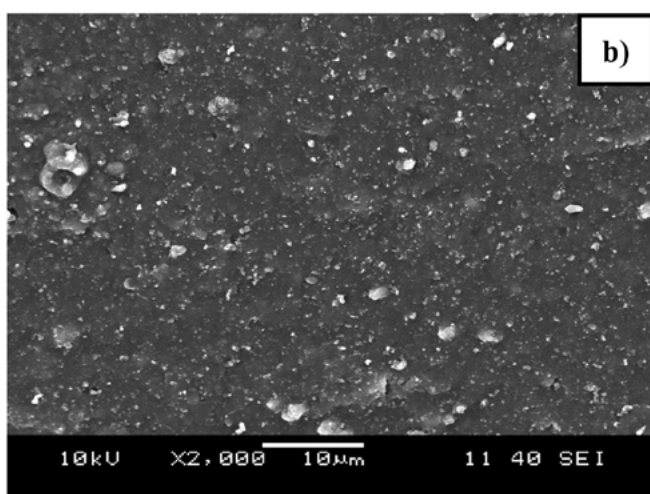
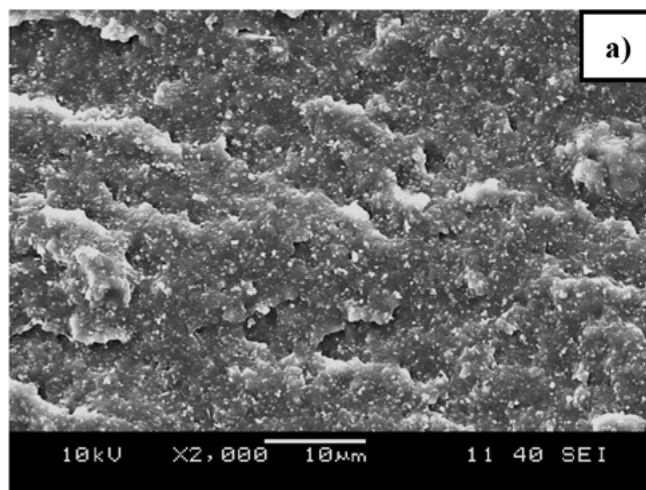
A 4. ábra a továbbszakító vizsgálat után kialakult töretfelületek SEM felvételeit mutatja. A referencia keverék esetében (4a. ábra) az adalékanyagok egyenletes eloszlása figyelhető meg. A részleges koromkiváltást tartalmazó mintánál (4b. ábra) már megjelennek nagyobb rizshéj szilika aggregátumok, ugyanakkor jól eloszlott részek is jelen vannak a mátrixban. A teljes koromkiváltás esetén (4c. ábra) az aggregátumok továbbra is megfigyelhetők, ami a rizshéj szilika diszpergálásának nehézségére utal. A töretfelület ugyanakkor erősen deformált és egyenetlen, ami arra utal, hogy a repedésterjedés jelentős lokális alakváltozással és energiaelnyeléssel járt. Ez összhangban van a teljes koromkiváltás esetén mért nagyobb hasadási ellenállással.

4. táblázat: A gumik szakítóvizsgálatának eredménye

Minta	Szakítószilárdság (MPa)	Szakadási nyúlás (%)	M50 (MPa)	M100 (MPa)	M300 (MPa)
NR_CB55_ref	22,6 ± 1,1	458 ± 20	1,4 ± 0,0	3,1 ± 0,1	14,1 ± 0,5
NR_CB27,5_RHS27,5	15,9 ± 3,7	544 ± 51	1,1 ± 0,0	1,9 ± 0,0	7,8 ± 0,1
NR_CB0_RHS55	10,7 ± 0,5	586 ± 25	0,8 ± 0,0	1,2 ± 0,0	3,9 ± 0,2

5. táblázat: A gumik egyéb mechanikai jellemzői

Minta	Hasadási ellenállás (N/mm)	Shore A keménység	Maradó deformáció (%)
NR_CB55_ref	37,5 ± 2,1	57,0 ± 0,2	9,17 ± 0,60
NR_CB27,5_RHS27,5	35,7 ± 6,6	52,9 ± 1,2	21,95 ± 0,52
NR_CB0_RHS55	59,3 ± 7,4	45,9 ± 1,0	27,31 ± 0,83



△ 4. ábra: A továbbszakító vizsgálat során keletkezett töretfelületekről készített SEM felvételek (a: NR_CB55_ref; b: NR_CB27,5_RSH27,5; c: NR_CB0_RHS55)

4. ÖSSZEFOGLALÁS

Vizsgálataink igazolták, hogy a rizshéj szilika ígéretes bioalapú töltőanyag természetes kaucsuk alapú rendszerekben, és alkalmas lehet a hagyományos korom részleges vagy akár teljes kiváltására. A nagy fajlagos felületű töltőanyag erős fizikai kölcsönhatásokat alakított ki a rendszerben, amit a Mooney viszkozitás növekedése is jelzett. A részleges kiváltás mellett a feldolgozhatóság még kedvező maradt, amíg teljes kiváltás esetén a nagyobb viszkozitás már technológiai optimalizálást igényelhet.

A mechanikai vizsgálatok alapján a szakítószilárdság és a modulusz csökkent, ami elsősorban az alacsonyabb térhálósűrűséggel magyarázható. Ennek hátterében az állhat, hogy a rizshéj szilika felülete megköthette a vulkanizálószer egy részét, így csökkent a hatékony térhálósodás mértéke. Ugyanakkor a szakadási nyúlás nőtt, és a teljes koromkiváltás esetén a hasadási ellenállás jelentősen javult, ami a repedésterjedés során fellépő nagyobb deformációval és energiaelnyeléssel hozható összefüggésbe. Az eredmények alapján a rizshéj szilika környezetvédelmi szempontból különösen kedvező alternatívát kínál, amelynek ipari alkalmazhatósága a diszpergálhatóság javításával és megfelelő felületkezeléssel tovább növelhető.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A publikáció megjelenését a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal (NKFIH) 2019-1.1.1-PIACI-KFI-2019-00172 és 2024-1.1.1-KKV_FÓKUSZ-2024-00080 pályázata támogatta. A kutatás a KDP-IKT-2023-900-I1-00000957/0000003 számú projekt a Kulturális és Innovációs Minisztérium Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Alapból nyújtott támogatásával, a KDP-2023 pályázati program finanszírozásában valósult meg.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Tamás-Bényei P., Kohári A., Görbe Á., Kiss L., Litauszki K., Szabó F., Mészáros L., Renner K., Bárány T.: Sustainability in the rubber industry: State of the art. *Express Polymer Letters*, 20, 547-550 (2026).
- [2] Shafik E. S.: Review on sustainable, eco-friendly novel reinforcing fillers for rubber composites. *Pigment & Resin Technology*, (2025).
- [3] Kumar P., Barrett D. M., Delwiche M. J., Stroeve P.: Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production. *Industrial &*

- Engineering Chemistry Research, 48, 3713-3729 (2009).
- [4] Fan Y., Fowler G. D., Zhao M.: The past, present and future of carbon black as a rubber reinforcing filler – A review. Journal of Cleaner Production, 247, (2020).
- [5] Hamidu I., Afotey B., Kwakye-Awuah B., Anang D. A.: Synthesis of silica and silicon from rice husk feedstock: A review. Heliyon, 11, (2025).
- [6] Ubi P., Ademoh N., Abdulrahman A., Hassan A., Dashe J., Oyeyemi S., Ngolemasango F.: Mechanical characteristics and regression models of rice husk silica reinforced natural rubber composites. Nigerian Journal of Technological Development, 20, 176-188 (2023).
- [7] Zhang G., Wang G., Jiang Y., Wang S., Zhang Y.: Preparation and properties of rice husk ash silica filled natural rubber. Polymer Composites, 45, 438-447 (2023).
- [8] During O., Bhochhibhoya S., Maskey R. K., Joshi R.: Rice husk resource for energy and cementitious products with low CO₂ contributions. Nordic Concrete Research, 59, 45-58 (2018).
- [9] Choophun N., Chaiammart N., Sukthavon K., Veranitisagul C., Laobuthee A., Watthanaphanit A., Panomsuwan G.: Natural rubber composites reinforced with green silica from rice Hhusk: Effect of filler loading on mechanical properties. Journal of Composites Science, 6, 369 (2022).
- [10] Soltani N., Bahrami A., Pech-Canul M. I., González L. A.: Review on the physicochemical treatments of rice husk for production of advanced materials. Chemical engineering journal, 264, 899-935 (2015).
- [11] Furgal J. C., Lenora C. U.: Green routes to silicon-based materials and their environmental implications. Physical Sciences Reviews, 5, 20190024 (2020).
- [12] Saceda J.-J., de Leon R., Rintramee K., Prayoonpokarach S., Wittayakun J.: Properties of silica from rice husk and rice husk ash and their utilization for zeolite y synthesis. Química Nova, 34, 1394-1397 (2011).
- [13] Hrydnieva T. V., Sknar Y. E., Sknar I. V., Riabik P. V., Demchyshyna O. V.: Characteristics of silicon dioxide produced from rice husk. Journal of Chemistry and Technologies, 30, 103-109 (2022).
- [14] Najam M., Hussain M., Ali Z., Maafa I. M., Akhter P., Majeed K., Ahmed A., Shehzad N.: Influence of silica materials on synthesis of elastomer nanocomposites: A review. Journal of Elastomers & Plastics, 52, 747-771 (2020).
- [15] Ubi P. A., Ademoh N. A., Anosike-Francis E. N., Salawu A. A., Adeleke A. A., Okoro U. G., Abdullahi A. A., Ngolemasango F.: Rice husk silica blended fillers for engine mount application. Scientific Reports, 14, 3055 (2024).
- [16] Jeong H. W., Park K. T., Oh S. M., Shim S. E., Qian Y.: Sustainable Reinforcement of Silicone Rubber: Comparative Analysis of Biosilica from Rice Husk and Conventional Silica. Polymers (Basel), 17, (2025).
- [17] Sagar M., Nibedita K., Manohar N., Kumar K. R., Suchismita S., Pradnyesh A., Reddy A. B., Sadiku E. R., Gupta U. N., Lachit P., Jayaramudu J.: A potential utilization of end-of-life tyres as recycled carbon black in EPDM rubber. Waste Management, 74, 110-122 (2018).
- [18] Niedzwiecki L., Fambri L., Marchelli F., Pajdak A., Calvi M., Fiori L.: Assessing upcycling of waste bioplastics for production of sustainable carbon black substitute. Waste Manag, 211, 115308 (2026).
- [19] Sayfo P., Pölöskei K., Mészáros L.: Improving the mechanical and abrasion properties of silica-reinforced styrene-butadiene rubber composites by optimizing the concentrations of compatibilizers. Polymer Bulletin, 81, 12715-12731 (2024).

A POLIMEREK szakmai folyóiratot a Magyar Tudományos Akadémia Műszaki Tudományok Osztálya hazai, lektorált tudományos folyóiratnak fogadja el, a Magyar Tudományos Művek Tárában (MTMT) is magyar nyelvű, lektorált folyóiratként van nyilvántartva.

Ezt jelzi Lektorált tudományos közlemények rovatunk, amelyben az egyetemektől és tudományos kutatóintézetektől kapott tudományos cikkeket a nemzetközi elvárásoknak megfelelően, a Tudományos Szerkesztőbizottságunk (egyetemi tanárok, MTA doktorok) lektorálása után közöljük.

A tudományos cikkeknek külön jelölve van a rovatcímében, hogy *Lektorált tudományos közlemény*, ezek felépítése megfelel a szigorú nemzetközi normáknak, a magyar mellett angol nyelvű absztrakt foglalja össze az eredményeket, a cikk bevezetése tartalmazza a tudomány jelenlegi állását megfelelően alátámasztva hivatkozásokkal. A következő részben modern eszközökkel és módszerekkel elért eredményeket mutatják be a szerzők, az összefoglalás pedig rendszerezi a cikk eredményeit. A cikkek végén a köszönetnyilvánítás és az egyetemes irodalmi hivatkozás szerepel. Mindezek alapján valósulhatott meg, hogy a POLIMEREK az MTMT-ben lektoráltként szerepel mind a PhD, mind az MTA doktori eljárásokban – elismert és elfogadott folyóiratként.