

A KAUCSUK ADAGOLÁSI MÓDJÁNAK HATÁSA SZÍVÓSÍTOTT POLIPROPILÉN MINTÁK MECHANIKAI ÉS MORFOLÓGIAI TULAJDONSÁGAIRA

A cikk különböző típusú kaucsukkal (NR, XNBR) szívósított polipropilén minták tulajdonság-szerkezet közötti összefüggéseinek feltárásával foglalkozik. A kutatás során vizsgáltuk továbbá a szívósítás céljából alkalmazott (10 m%) kaucsukok adalékolási módjának (száraz, illetve latex állagú) hatását.

LENDVAI LÁSZLÓ^{1,*}
KARGER-KOCSIS JÓZSEF^{1,2,*}

Binary blends of polypropylene and natural rubber or carboxylated acrylonitrile butadiene rubber were produced via melt compounding. The rubbers used as toughening agents were introduced into PP in their dry bulk and latex forms. Structure-property relationships of the blends were studied.

Diese Arbeit wurde der Modifikation von Polypropylen durch Zugabe von Kautschuk gewidmet. Verschiedene Kautschuk-Typen (NR und XNBR) - in ihren trockenen und Latex-Formen - wurden durch Schmelzkompaundierung eingearbeitet. Die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der Polymermischungen wurden ermittelt.

1. BEVEZETÉS

Az utóbbi évtizedekben a polimerekkel kapcsolatos kutatások jelentős hányadát teszik ki azok a tanulmányok, amelyek az adott anyagok mechanikai, termikus, valamint egyéb tulajdonságainak módosításával foglalkoznak [1]. A mechanikai tulajdonságok javításának tekintetében két főbb irányvonal létezik: a szilárdság és a merevség növelése, valamint a szívósítás. Mindkét esetben az elsődleges cél azoknak a területeknek a bővítése, ahol az adott alapanyag célszerűen felhasználható. A szilárdságnövelés jellemzően szálak és szemcsék hozzáadásával történik, míg a szívósítás megfelelő monomerekkel történő kopolimerizációval [2], vagy elasztomerekkel való társítással (kaucsuk, gumi stb.) valósítható meg [1, 3, 4]. A polipropilén (PP) olyan hőre lágyuló, részben kristályos polimer, amelyet a csomagolóanyagokon és textilipari termékeken át a járműalkatrészekig számos helyen használnak. Mivel üvegesedési átmenete (T_g) jellemzően a 0 °C-tól a szobahőmérsékletig terjedő tartományba esik, így sok esetben indokolt a szívósítása a megfelelő ütésállóság elérése érdekében. Az igen gyakran elasztomerekkel ütésállóvá tett polipropiléneket előszeretettel alkalmazzák gépjárművek külső és belső burkolatainak, valamint elektromos kábelek szigeteléseinek gyártásához. A hatékony szívósítás elengedhetetlen feltétele az, hogy a mátrixban (jelen esetben PP) az elasztomer szemcsék homogén módon és megfelelő méretben legyenek elosztatva [5, 6].

A szívósításnak két alapvető hatásmechanizmusát ismerjük. Amennyiben a mátrix mikrorepedezésre (craze-képződés; olyan repedés, amelyben a repedés-féltekéket fibrilláris mátrixkötegek

kötik össze) hajlamos és az ehhez szükséges feszültség kisebb, mint a folyási feszültség, akkor az elosztatott elasztomer szemcsék a mikrorepedezést elősegítve fejtik ki hatásukat. A másik esetben a mátrix a fellépő nyíró igénybevételek hatására lokálisan megfolyik, az elosztatott részecskék pedig ebben az esetben a nyírási sávok megjelenésének iniciátorai [7]. Ha a mikrorepedezések kialakulásához szükséges feszültség értéke azonos nagyságrendbe esik a folyási feszültséggel, vagy a kölcsönhatások a repedezések és a folyási sávok között lépnek fel, akkor a két mechanizmus kombinációjáról beszélhetünk. Említést érdemel, hogy a hőre nem lágyuló polimereket is szokás elasztomerekkel szívósítani, azonban a velük kapcsolatos hatásmechanizmusok az előzőektől eltérőek [8, 9]. Belátható, hogy a szívósítás során a legnagyobb kihívás a diszperz fázis megfelelő elosztatásának elérése. Ennek megvalósítására általában különböző ömledék keveréses módszereket (extruderer vagy gyűrőkamrás keverés) használnak, amelynek során a polimer ömledékhez az elasztomer komponenst száraz, tömbös formában adalékolják. A keverés során kialakuló elosztatottság mértéke két fő paramétertől függ: a keverési kivánt alapanyagok viszkozitásának arányától, valamint a Weber-számtól [10].

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

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

* lendvai@pt.bme.hu; karger@pt.bme.hu

A Weber-szám fizikai tartalmát tekintve egyensúlyi érték a szívósító szemcsékre ható lokális nyíró igénybevétel és a szemcse deformációs ellenállása között. Ha a Weber-szám meghalad egy kritikus értéket, akkor a megnyúlt elasztomer szemcse elszakad [10]. Ezen túlmenően, minél közelebb áll egymáshoz a mátrix anyag és a szívósító adalék viszkozitása az adott feldolgozási körülmények (hőmérséklet, nyírósebesség) mellett, az elérhető diszperzió annál jobb lesz. Ilyen jellegű kutatások már évtizedekkel ezelőtt is voltak. Az utóbbi években a kutatások újabb lendületet kaptak a nanokompozitok előállítására már sikerrel alkalmazott, ún. „vizes-diszperziós eljárás” megjelenésével. Ebben az esetben a részecskéket egy vizes közegben diszpergálják a feldolgozást, pontosabban a bekeverést megelőzően. Számos olyan elasztomert ismerünk, amelyek kereskedelmi forgalomban latex formában kaphatóak. Esetükben olyan vizes diszperziókról van szó, amelyekben a szemcsék szubmikronos mérettartományban eloszlata találhatók. Logikusnak tűnik tehát, hogy ezeket a szívósító hatású szemcséket latex formában próbáljuk meg a mátrixhoz adagolni az ömledék keverés során, mivel a megfelelő mérettartomány így eleve adottnak vehető. A hőre lágyuló anyagok feldolgozási hőmérsékletéből adódóan a kaucsukadalékkal együtt bejuttatott folyadék a keverés során várhatóan elforr [11]. Figyelemmel kell lenni továbbá arra, hogy az eljárás csak olyan mátrixok esetében működhet, amelyek nem hajlamosak hidrolitikus bomlásra. A szakirodalomban találkoztunk olyan tanulmányokkal, amelyekben ezt a módszert alkalmazva szívósítottak poliamidot [12, 13] vagy polisztirolt [14]. Kísérleti jelleggel próbálkoztak továbbá a latexben eloszlalt nanoméretű töltőanyagok révén egy lépésben erősített és szívósított polimer kompozitok előállításával is [11].

Kísérleteink során ütésállóvá tett polimereket hoztunk létre, amelyek folyamán a PP-t 10 m% természetes növényi kaucsukkal, illetve karboxilált akrilnitril-butadién kaucsukkal társítottuk. Az ömledék keveréses feldolgozás során a kaucsukok adagolásának két módszerét hasonlítottuk össze: 1) a kaucsuk száraz, tömbös formában történő hozzáadása, valamint 2) annak latex formájú befecskendezése. Vizsgálataink során a morfológiai, mechanikai és termikus tulajdonságok megismerésére, a köztük fennálló összefüggések feltárására helyeztük a hangsúlyt.

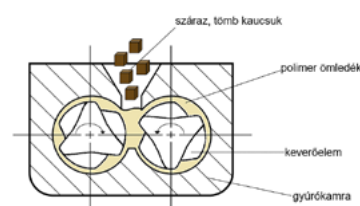
2. FELHASZNÁLT ALAPANYAGOK ÉS VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

A minták mátrixanyagaként a TIPPLEN H 145 kis molekulatömegű PP-t alkalmaztuk, amelynek a gyártói adatlap szerinti folyásindexe 29 g/10 perc, az ISO 1133-1 mérési szabvány szerint.

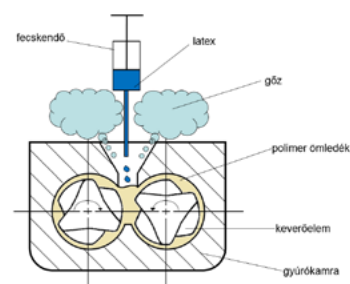
A minták szívósítására természetes (növényi) kaucsukot (NR), illetve karboxilált akrilnitril-butadién kaucsukot (XNBR) adtunk a PP-hez. A kaucsuk hozzáadását azok latex formájában, illetve a latex kiszáritásával nyert száraz tömbkaucsuk beadagolásával valósítottuk meg. XNBR kaucsukként az Omnova Solutions által előállított Chemigum latex 550 típust alkalmaztuk. Ennek a szárazanyagtartalma 40 m%. NR kaucsukként a Variachem Kft. által forgalmazott, alacsony ammóniatartalmú latexet használtuk, amelynek szárazanyag tartalma 60 m%. Ezt utólag desztillált vízzel hígítottuk, hogy a két kaucsuk típus víztartalma adagoláskor azonos legyen. A latexen belül a szemcsék méreteloszlását

egy Malvern 2000 (Malvern Instruments Ltd., Malvern, Egyesült Királyság) típusú berendezéssel határoztuk meg.

A kétalkotós rendszerek ömledékes keverése során a PP-hez a két kaucsuk típust azok száraz (1. ábra) és latex állagában (2. ábra) adagoltuk a különbségek feltárása érdekében. A minták kaucsuktartalma minden esetben 10 m% volt. Az 1. táblázat összegzi a különböző PP/kaucsuk keverékek összetételét. A feldolgozás első lépéseként a PP granulátumot ömledék állapotba hoztuk egy PL2000 Plasti-Corder (Brabender GmbH., Duisburg, Németország) típusú belső keverőben 180 °C-on 60 1/perc fordulatszám mellett. Ezt követően adagoltuk hozzá a kaucsukot. A latex állagú adagoláskor a Gao és társai által [15] jegyzett „gyors-párologtatásos módszert” alkalmaztuk, vagyis a folyadékot egy fecskendő segítségével cseppenként juttattuk az ömledékbe. Ezt követően a keverést 5 percig folytattuk, ami lehetőséget biztosított a megfelelő homogenitás elérésére, valamint adott esetben a rendszerbe jutott víz eltávolítására.



1. ábra. A kaucsuk beadagolása száraz, tömbös formában



2. ábra. A kaucsuk beadagolása latex formában a „gyors-párologtatásos módszer” alkalmazásával

A bekevert mintákat egy fűtött prés (Teach-Line Platen Press 200E, Dr. Collin GmbH., München, Németország) révén 2 mm-es lapokká formáltuk 200 °C-on, 3 perces hőntartási idő mellett. A próbatesteket egy Mutronic Diadisk fűrészgéppel (Mutronic GmbH, Rieden, Németország) vágtuk ki és metszettük be.

1. táblázat. NR-rel és XNBR-rel szívósított PP minták összetétele és jelölése

Minta neve	PP [m%]	NR [m%]	XNBR [m%]	Kaucsuk adagolási forma
PP	100	-	-	-
NR_SZ	90	10	-	tömb kaucsuk
NR_V	90	10	-	latex
NBR_SZ	90	-	10	tömb kaucsuk
NBR_V	90	-	10	latex

A statikus mechanikai tulajdonságok meghatározásához Zwick Z005 típusú univerzális szakítógépen (Ulm, Németország) végeztünk szakítóvizsgálatokat 25 mm/perc keresztfej elmozdulási sebességgel szobahőmérsékleten. Anyagmintaként öt mérést végeztünk és ezek eredményét átlagoltuk.

A szívósított PP minták ütőszilárdságát Charpy-féle ütve hajlító vizsgálatokkal minősítettük. Ehhez a próbatesteken 2 mm mély V-bemetszést ejtettünk, amelynek szélesség/mélység aránya 0,5 volt. Az ütve hajlító vizsgálatot egy műszerezett ütőművön (Ceast Spa, Pianezza, Olaszország) hajtottuk végre 2 J-os kalapáccsal. Anyagmintaként öt mérést végeztünk és ezek eredményét átlagoltuk.

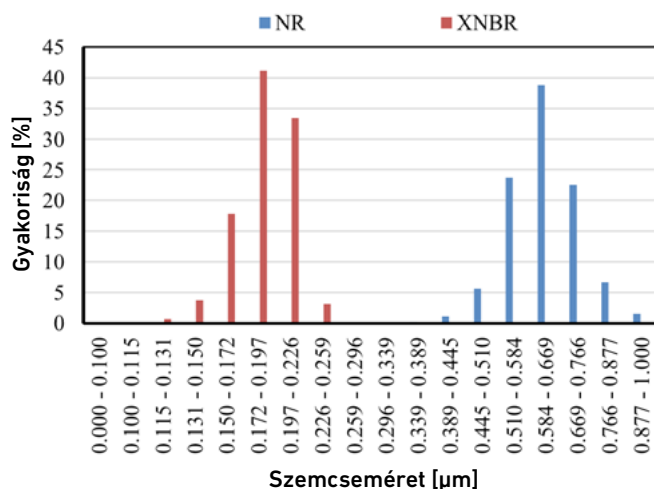
A dinamikus mechanikai vizsgálatokat (DMA) a lemez formájú próbatestek kétoldalú befogásával 1 Hz frekvenciával végeztük egy DMA Q800 berendezésen (TA Instruments, New Castle, USA). A tárolási modulusz és a veszteségi tényező alakulását -50 °C és +75 °C közötti hőmérséklettartományban vizsgáltuk. A vizsgálati amplitúdó értéke megegyezett a próbatest 0,02%-os deformációjával. A vizsgálatot 3 °C/perc felfűtési sebességgel hajtottuk végre.

A minták morfológiáját az ütve hajlítás során keletkezett rideg töretfelületek pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatával (SEM, JEOL JSM 6380LA, Tokió, Japán) elemeztük. Az anyagmintákat a töretfelületre gőzöltetett arany/palládium réteggel tettük elektronmikroszkópiára alkalmassá.

3.3. EREDMÉNYEK ÉS KIÉRTÉKELÉSÜK

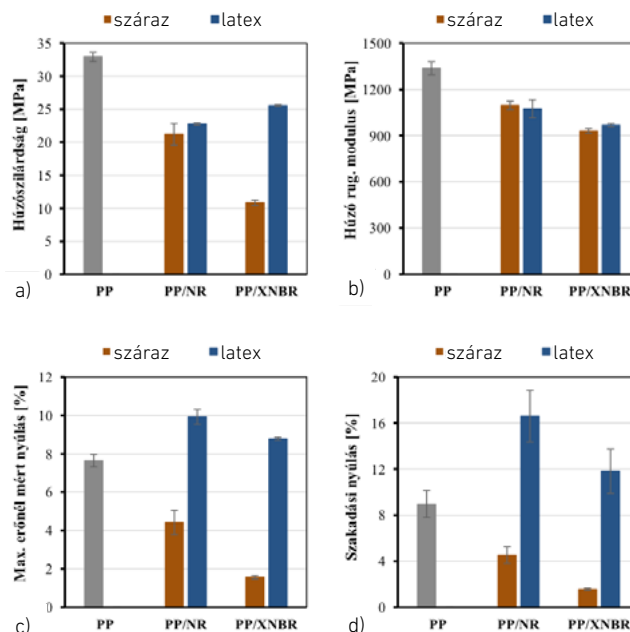
3.1. Szemcseméret eloszlás a latexben

A latexben diszpergált szemcsék méretét és eloszlását a 3. ábra mutatja be. Az XNBR kaucsuk alapú latexben a szemcsék átlagos mérete 190 nm, az eloszlás tartománya pedig 115 nm és 259 nm közötti volt. Az NR kaucsuk szemcséi ennél lényegesen nagyobbak a maguk 620 nm-es átlagával, és az a tartomány, amelyen belül eloszlának szintén szélesebbnek (389-1000 nm) bizonyult.



3. ábra. Az NR és XNBR kaucsuk szemcsék méretének eloszlása latexben belül

A szakítóvizsgálat során meghatározott mechanikai paramétereket a 4. ábra mutatja be. Megfigyelhető, hogy bármely kaucsuk hozzáadása esetén csökken a PP szilárdsága és merevsége (4/a és 4/b ábra). Ennek oka, hogy a kaucsukok lágyabb, „gumiszerű” tulajdonságokkal rendelkeznek a PP mátrixhoz képest. Míg a merevség tekintetében az adagolás módja egyik kaucsuktípusnál sem jelent szignifikáns különbséget, addig a szilárdság az XNBR kaucsuk száraz adagolásakor az eredeti érték harmadára esett. Ennek a nagyobb mértékű csökkenésnek egyik lehetséges oka az, hogy a kaucsukszemcsék – nem megfelelő eloszlásuk folytán – hibahelyként viselkednek. Ezzel a feltételezéssel összhangban állnak a megnyúlás értékei is (4/c és 4/d ábra): mind a maximális erőhöz tartozó nyúlás, mind pedig a szakadási nyúlás jelentősen lecsökkent, amikor a kaucsukot száraz, tömbös formában adagoltuk. Ez a csökkenés az XNBR esetében jelentősebb volt, amelynek okát a PP-vel való gyengébb adhézióban, vagy a kialakult szemcseméretbeli különbségekben lehet keresni. Latex formájú adagolásakor a nyúlás értékei megnöttek, a PP kezdeti 9%-os szakadási nyúlását 12%-ra, illetve 16%-ra növelte a hozzáadott XNBR és NR kaucsuk.

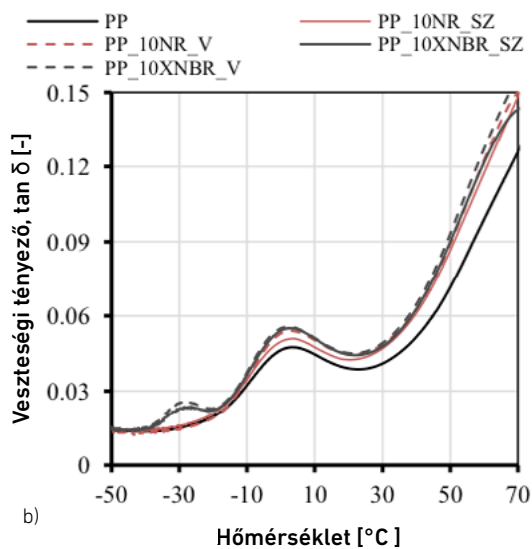
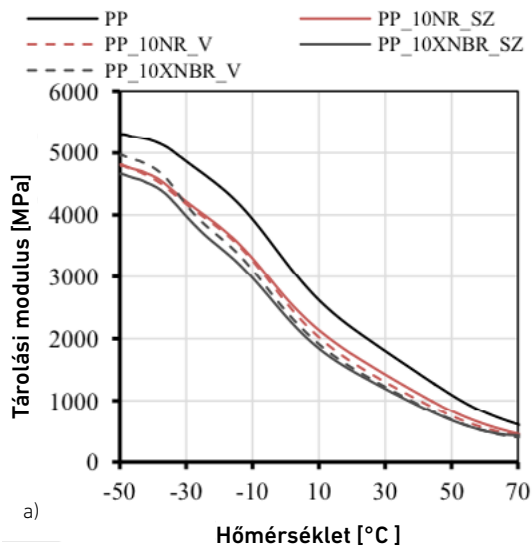


4. ábra. Az NR és XNBR kaucsukkal szívósított PP minták szakítóvizsgálattal meghatározott mechanikai tulajdonságai

3.2. Dinamikus mechanikai tulajdonságok

A DMA vizsgálatok során felvett görbéket az 5. ábra mutatja be. Az 5/a ábrán megfigyelhető, hogy a minták tárolási modulusza a hőmérséklet növelésével folyamatosan csökken. A szívósított minták tárolási modulusza minden esetben a polipropilénnél alacsonyabban helyezkedett el a vizsgált hőmérséklettartományban. A keverékek tehát lágyabbak lettek, ami jó összhangban áll a szakítás során kapott eredményekkel. A két kaucsuktípus közül az NR alkalmazása végig mintegy 100 MPa-lal nagyobb moduluszt eredményezett 30 °C alatt, mint az XNBR esetében. Az adagolás módjának változtatása nem okozott jelentős eltérést a DMA

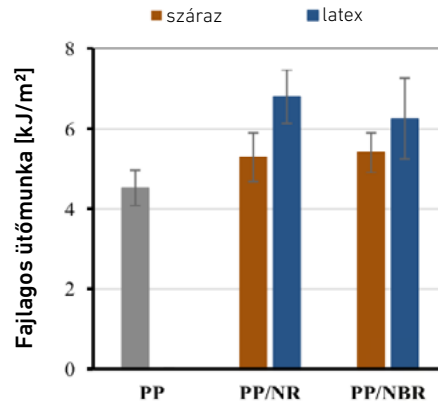
görbék jellegében. Az alacsonyabb hőmérséklettartományban (-30 °C) található még egy ugrás az XNBR-rel töltött minták esetén (5/b ábra), amely az adott kaucsuk üvegesedési átmenetéhez köthető. Az NR üvegesedése azért nem látható a görbéken, mert az a vizsgált tartománynál alacsonyabb hőmérsékleten van.



5. ábra. NR és XNBR kaucsukkal szívósított PP minták tárolási modulusza (a) és veszteségi tényezője (b)

3.3. Ütve hajlító vizsgálatok eredményei

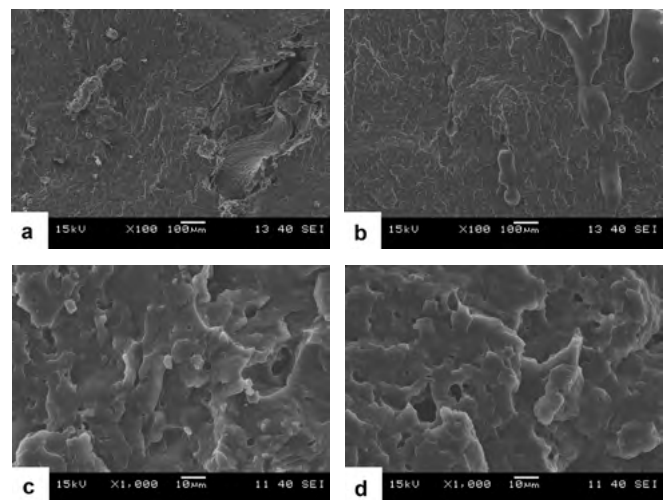
Az ütve hajlítás során meghatározott fajlagos ütőmunka értékeit a 6. ábra mutatja be. Látható, hogy a fajlagos ütőmunka minden esetben megnőtt a PP kezdeti 4,5 kJ/m²-es értékéhez képest. Száraz adagolás esetén a növekmény szórásmezőn belüli, azonban latex állagú adalékoláskor már egyértelműen szívósabb anyagot sikerült előállítani. A fajlagos ütőmunka értéke 6,2 kJ/m²-re, illetve 6,8 kJ/m²-re nőtt XNBR, valamint NR adalékolásakor.



6. ábra. Az NR és XNBR kaucsukkal szívósított PP minták fajlagos ütőmunkája

3.4. Morfológia

A SEM felvételek (7. ábra) azt mutatják, hogy a PP-hez szárazon hozzáadott kaucsukok szemcsemérete mindkét kaucsuk típus (XNBR: 7/a ábra, NR: 7/b ábra) esetében a 100 µm-t is meghaladja. Ez a tény magyarázatul szolgál a csökkenő mechanikai tulajdonságokra, valamint a kevésbé hatékony szívósításra. A latex formájú adalékolás a kaucsukszemcsék lényegesen kisebb méretéhez és jobb eloszlásához vezetett. Az XNBR esetében (7/c ábra) a kialakult szemcseméret jellemzően 0,5-10 µm volt, míg az NR-nél (7/d ábra) 0,3-5 µm. Mind a kisebb kialakuló szemcseméret, mind pedig a PP-vel való jobb adhézió következményeként az NR kaucsuk az XNBR-nél lényegesen jobb szívósítást tudott a PP mátrixnak adni.



7. ábra. SEM felvételek az XNBR (a, c) és NR (b, d) kaucsukkal szívósított PP minták töreffelületeiről

4. ÖSSZEĞEZÉS

Kaucsukkal szívósított polipropilén (PP) mintákat készítettünk ömledékes keveréssel. A mátrixhoz 10 m%-ban természetes (növényi) kaucsukot (NR) és karboxilált akrilnitril-butadién kaucsukot (XNBR) adagoltunk azok száraz, tömbös, illetve latex állagában. Mindkét kaucsuk típus csökkentette a PP merevségét

és szilárdságát, ezzel párhuzamosan azonban megnőtt az elérhető szakadási nyúlás, valamint a minták szívóssága. Az adagolási mód tekintetében elmondható, hogy mindkét kaucsuk esetében előnyt jelentett azok latex formában történő bejuttatása. Ez mind a szakítóvizsgálat, mind pedig az ütte hajlító vizsgálat eredményeiben megmutatkozott. Megállapítottuk, hogy a feldolgozás során fellépő nyíróerők elégtelenek voltak ahhoz, hogy a száraz formában adagolt, nagyobb méretű kaucsuktömböket kellően kis méretűre szétszakítsák. Így esetenként több 100 µm méretű agglomerátumok maradtak vissza. A két kaucsuk közül az NR alkalmazásával sikerült jobb szívósítást elérni, amely két okra vezethető vissza: egyrészt az NR-nek jobb a PP-vel való összeférhetősége, másrészt pedig a SEM felvételek alapján egyértelműen megállapítható, hogy az XNBR-hez képest (0,5-10 µm) sokkal kisebb szemcsék (0,3-5 µm) formájában sikerült diszpergálni az NR-t a PP-ben.

A kutatást az Országos Tudományos Kutatási Alap 109409 számú témája keretében végeztük. A szerzők köszönetüket fejezik ki Dr. Móczó Jánosnak a szemcseméret eloszlás lézeres meghatározásában nyújtott segítségéért.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Paul, D. R.; Bucknall, C. B.: Polymer Blends: Formulation and Performance, John Wiley & Sons, Chichester, UK (2000).
- [2] Aarnio-Winterhof, M.; Doshev, P.; Seppala, J.; Gahleitner, M.: Structure-property relations of heterophasic ethylene-propylene copolymers based on a single-site catalyst, Express Polymer Letters, 11, 152-161 (2017).
- [3] Utracki, L. A.: Commercial Polymer Blends, Springer US, New York, USA (1998).
- [4] Chow, W. S.; Leu, Y. Y.; Ishak, Z. A. M.: Mechanical, Thermal and Morphological Properties of Injection Molded Poly(lactic acid)/Calcium Carbonate Nanocomposites, Periodica Polytechnica Mechanical Engineering, 60, 15-20 (2016).
- [5] Jang, B. Z.; Uhlmann, D. R.; Sande, J. B. V.: Rubber-toughening in polypropylene, Journal of Applied Polymer Science, 30, 2485-2504 (1985).
- [6] Liang, J. Z.; Li, R. K. Y.: Rubber toughening in polypropylene: A review, Journal of Applied Polymer Science, 77, 409-417 (2000).
- [7] Michler, G. H.; Baltá-Calleja, F. J.: Nano- and Micromechanics of Polymers, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, Munich, Germany (2012).
- [8] Ozdemir, N. G.; Zhang, T.; Aspin, I.; Scarpa, F.; Hadavinia, H.; Song, Y.: Toughening of carbon fibre reinforced polymer composites with rubber nanoparticles for advanced industrial applications, Express Polymer Letters, 10, 394-407 (2016).
- [9] Collyer, A. A.: Rubber Toughened Engineering Plastics, Springer Science & Business Media, Berlin, Germany (2012).
- [10] Karger-Kocsis, J.: Thermoplastic Rubbers via Dynamic Vulcanization, in 'Polymer Blends and Alloys' (eds.: G. O. Shonaike and G. P. Simon), Marcel Dekker Inc., New York, USA, Vol 125-154 (1999).
- [11] Karger-Kocsis, J.; Kmetty, Á.; Lendvai, L.; Drakopoulos, S.; Bárány, T.: Water-Assisted Production of Thermoplastic Nanocomposites: A Review, Materials, 8, 72-95 (2015).
- [12] Siengchin, S.; Karger-Kocsis, J.: Structure and creep response of toughened and nanoreinforced polyamides produced via the latex route: Effect of nanofiller type, Composites Science and Technology, 69, 677-683 (2009).
- [13] Ebrahimi Jahromi, A.; Ebrahimi Jahromi, H. R.; Hemmati, F.; Saeb, M. R.; Goodarzi, V.; Formela, K.: Morphology and mechanical properties of polyamide/clay nanocomposites toughened with NBR/NBR-g-GMA: A comparative study, Composites Part B: Engineering, 90, 478-484 (2016).
- [14] Siengchin, S.; Karger-Kocsis, J.: Binary and ternary composites of polystyrene, styrene-butadiene rubber and boehmite produced by water-mediated melt compounding: Morphology and mechanical properties, Composites Part B: Engineering, 45, 1458-1463 (2013).
- [15] Gao, W.; Guo, J.: A novel processing method namely fast evaporation mixing to prepare fluoroelastomer/montmorillonite composites, Composites Science and Technology, 139, 26-35 (2017).



ULTRA POLYMERS
a Spirit of Partnership





The strength of chemicals.







Poliolefinek, műszaki műanyagok, specialitások, és

műszaki segítség az anyagválasztástól a feldolgozásig

Magyarország szakértő disztribútorától!















Szintetikus gumik







ULTRAPOLYMERS KFT. | 2890 TATA, AGOSTYÁNI ÚT 25. | ☎ +36-34-487-213 | 📠 +36-34-487-586 | @ info1@ultrapolymers.hu