

DÓZSA GERGŐ¹, SÁNTHA PÉTER^{1,2}, TAMÁS-BÉNYEI PÉTER^{1,2,3}

FEHÉR TÖLTŐANYAGOT TARTALMAZÓ GUMIKEVERÉKEK FEJLESZTÉSE

DEVELOPMENT OF RUBBER COMPOUNDS CONTAINING WHITE FILLERS

A feszült nemzetközi helyzet és a globális ellátási láncban jelentkező zavarok a gumiipart is érintik. A gumitermék gyártók nem kizárólag a kaucsukok, hanem a töltő- és erősítőanyagok tekintetében is egyre gyakrabban kényszerülnek alternatív források és anyagok igénybevételére. A gumikeverékek egyik legjellemzőbb erősítőanyaga a korom, amely kiváltása annak speciális szerkezet és tulajdonságai miatt igen nehézkes. Kutatásunk során korommentes gumikeverékeket állítottunk elő fehér töltőanyag, szilika felhasználásával, és elemeztük annak hatását a mechanikai jellemzőkre lágyító és felületkezelő szer jelenléte mellett. Kimutattuk, hogy megfelelő mennyiségű kapcsolószer alkalmazásával a nitril-butadién kaucsuk (NBR) húzó- és továbbszakító szilárdsága növelhető a szakadási nyúlása jelentős csökkenése, továbbá a vulkanizációs idő drasztikus növekedése nélkül. Azodikarbonamid felhasználásával gumihabokat állítottunk elő, amelyek tömege a tömör gumihoz képest közel 75%-kal kisebb. A gumihabok sikeres létrehozása után megkíséreltük kiváltani a szilikát őrölt szén-szállal a habképzőt tartalmazó kaucsukkeverékekben.

The international crisis and disruptions in the global supply chain are also affecting the rubber industry. Rubber product manufacturers are increasingly forced to use alternative sources and materials, not only for the raw rubber but also for the fillers and reinforcing materials. One of the most common reinforcing materials in rubber compounds is carbon black, which is very difficult to replace due to its specific structure and properties. In our research, we prepared carbon black-free rubber compounds using a white filler, silica, and analysed its effect on mechanical properties in the presence of a plasticizer and a surface treatment agent. We have shown that by using an optimal amount of coupling agent, the strength and tear strength of nitrile butadiene rubber (NBR) can be increased without a significant decrease in elongation at break and without a drastic increase in vulcanization time. By using azodicarbonamide, rubber foam was produced with a weight reduction of nearly 75% compared to solid rubber. After the successful creation of the rubber foam, an attempt was made to replace silica with milled carbon fibre in rubber mixtures containing the foaming agent.

Korom iránti globális kereslet 2020



▷

1. ábra: Globális korom felhasználás aránya termékek szerint [1]

1. BEVEZETÉS

Az orosz-ukrán konfliktus és a globális ellátási láncban látható zavarok miatt felborult az Európai Unióban a gumiiparban legnagyobb mennyiségben használt töltőanyag, a korom ellátási láncja is. Eddig az európai ipart főleg Ukrajna, Oroszország és Fehéroroszország szolgált ki korommal, viszont most ezek helyett távolabbi ázsiai országokból, mint India, Kazahsztán érkezik a töltőanyag.

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

² MTA-BME Lendület Fenntartható Polimerek Kutatócsoport, 1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3.

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

A legtöbb kormot gumiabroncsok gyártásához használják fel (1. ábra), a többi felsorolt termékkel együtt a felhasználás több mint 90%-át lefedi a gumiipar [1]. A lefedettség hatalmas, így ahol nem készülnek fel alternatív lehetőségekkel a gyártók, könnyen kiszolgáltatott helyzetbe kerülhetnek. Ennek elkerülésére megoldást nyújthat a fehér és a nem-hagyományos töltőanyagok alkalmazása.

Ahogy a kormoknál, a fehér töltőanyagoknál is megkülönböztethetünk aktív és inaktív típusokat. A leggyakrabban használt inaktív töltőanyag a kalcium-karbonát, amely javítja a nyerskeverék kalanderezhetőségét, extrudálhatóságát, de elsősorban a keverék hígítására használják pénzügyi megfontolásból. Az aktív fehér töltőanyagok legjelentősebb képviselői a szilícium-dioxid (szilika) és a szilikátok. A töltőanyagok erősítő hatását a fajlagos felületük alapvetően befolyásolja, ami a kalcium-karbonátnál jellemzően $3 \text{ m}^2/\text{g}$, a szilika esetében $40\text{--}400 \text{ m}^2/\text{g}$. Savas jellegük révén hajlamosak bázikus anyagok (pl. bázikus gyorsítók) adszorpciójára, ezért alkalmazásuk esetén bázikus aktivátorokat kell alkalmazni keverék készítéskor. A szilika típusú erősítőanyagok növelik a szakító- és továbbszakító szilárdságot, illetve javítják a kopásállóságot is.

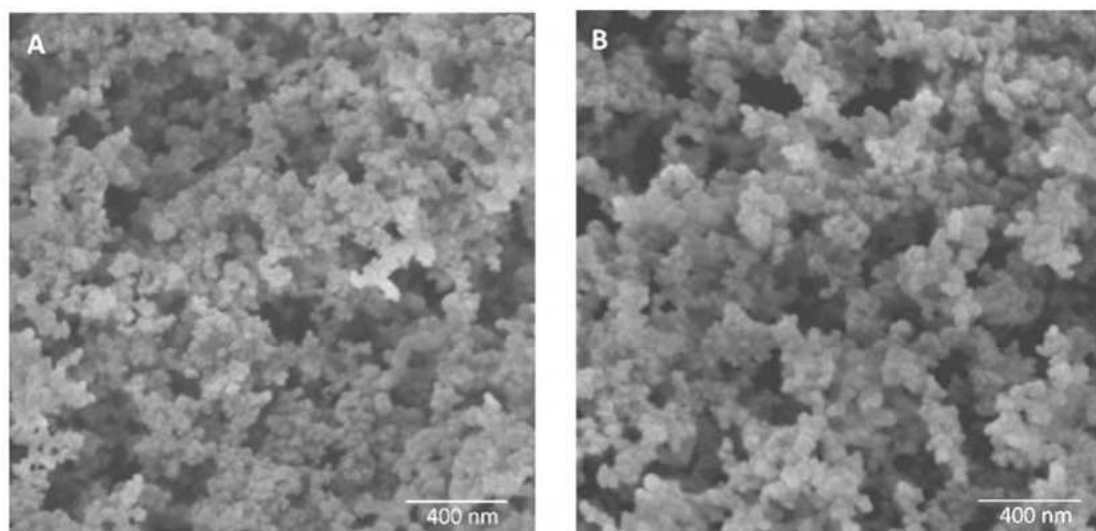
A szilikát alapvetően két eljárással készítik ipari környezetben: pirogén úton dehidratált változatban és nedves eljárással hidratált változatban. Előbbivel nagy tisztaságú terméket lehet előállítani és elsősorban sűrítőanyagként, illetve csomósodást gátló anyagként használják, míg töltőanyagként főleg a precipitált szilikát használják. Utóbbi kiindulási anyaga a nátrium-szilikát, amelyből valamilyen sav (például kénsav) segítségével kicsapják a kovasavat. A reakcióban több fajta kovasav is keletkezik, amelyekből vízkilépéssel polikovasavvá kondenzálódnak, létrejön a szilika vizes szuszpenziója. A szuszpenzióból szűréssel vonják ki a szilikát, amiről mosással eltávolítják a keletkező mellékterméket. A folyamat utolsó lépéseként a szilikát szárítják. A nedves szilika szárítás közben aggregátumképződésre hajlamos, ami miatt csökken az aktivitása, ezért szárítás után aprítani, porítani szükséges [2]. A keletkező szemcsék méretét a kiindulási anyagokhoz különböző detergens-ek adagolásával is befolyásolni lehet (2. ábra).

A szilika alkalmazhatósága univerzálisnak tekinthető gumikeverékekben, azonban különböző kaucsukok esetén más és más nehézségekkel kell szembesülni. A szilika – erős poláris jellege miatt – nehezen diszpergálható etilén-propilén-dién kaucsukban

(EPDM), azonban ennek ellenére locsolótömlőknél és mosógép tömítőprofilnál is találkozhatunk ilyen keverékekkel. A szilika növeli a vulkanizálási időt az aktív felületén megkötött gyorsító adalékok miatt, így a kutatók azt is megvizsgálták, hogy a kaucsuk lecserélésének milyen hatása van. Több tudományos cikk is született szilikával társított sztirol-butadién kaucsuk (SBR) keverékekről [4–7]. További kutatások kimutatták, hogy ha nitril-butadién kaucsukot (NBR) is hozzáadnak a keverékhez, akkor javulnak a mechanikai tulajdonságok [8]. Az NBR egy szintetikus kaucsuk, amely akril-nitril és butadién statisztikus kopolimerje. Kiváló olajállósággal rendelkezik, ami az erősen poláris akril-nitril csoportoknak köszönhető. Üvegesedési hőmérséklete -90 és $+90$ °C közötti, akril-nitril tartalomtól függően. Hőállóságuk mérsékelten nagy, tartósan kb. 130 °C-ig, de rövidebb időre akár 160 °C-ig is igénybe vehetők. Poláris nitril csoportjának köszönhetően jobban diszpergálható benne a szilika, mint más apoláris kaucsukokban, például SBR-ben [8]. Látható, hogy a kaucsuk és a töltőanyag közti jó együttműködés alapvetően meghatározza a mechanikai jellemzőket, így a kapcsolat javítása kulcsfontosságú, aminek egyik bevett módja a töltőanyag felületkezelése, ami a szilícium alapúknál elsődlegesen szilán típusú. NBR mátrix esetén szilán kapcsolószerrel bizonyítottan további javulást érhető el [9].

Nasir és társai [9] szilikával töltött NBR keverékek mechanikai tulajdonságait vizsgálták a szilika tartalom függvényében. A szilika mennyiségének növelésével kezdetben nőtt a szakító- és továbbszakító szilárdság, majd egy maximumot elérve csökkenni kezdett. Elemezték egy szilán kapcsolószer (γ -merkaptó-propil-trimetoxi-szilán) hatását is, amelynek növekvő mértékű hozzáadásával a mechanikai tulajdonságok változása hasonló tendenciát mutatott. Movahed és társai [10] különböző töltőanyagok felhasználásával készített NBR keverékek tartós összenyomás utáni maradó deformációját vizsgálták. A kapcsolószerrel felületkezelt szilikát tartalmazó minták maradó deformációja kisebb volt, mint a kezeletlen szilikát minták esetén.

A szilika kaucsukhoz adása bizonyítottan javítja a mechanikai jellemzőket, azonban a kaucsukkeverékek sűrűsége, ezáltal a tömege is növekszik, mindamelllett, hogy az energiaelnyelő képességük csökken. Ennek kiküszöbölésére a kaucsukkeverékek habosítása kiváló lehetőséget nyújt. A habosított szerkezetnél azonban meg kell fontolni, hogy ha a termék habosított lenne, akkor vajon az továbbra is teljesíteni tudja a vele szemben kitűzött



◀ 2. ábra: Precipitált szilícium-dioxid elektronmikroszkópos felvételei különböző detergens-ek előállításával [3]

elvárásokat. A gumihabok kiváló rugalmassággal rendelkeznek, kismértékű a maradó deformációjuk, jó hőszigetelők és ütésállóak, így széles körben használják őket a repülőgépiparban, gépjárművekben, vonatokban, bútorok és játékok gyártásához [11].

Általánosságában a habosítási folyamat három fő lépésre bontható: buborékok iniciálása, növekedése és stabilizálása. A buboréknak több forrása is lehet, így megkülönböztethetünk fizikai és kémiai habképzést. Fizikai habosításhoz általában komprimált gázokat (például nitrogént, szén-dioxidot) vagy alacsony forráspontú folyadékokat (pentán- és hexánszármazékokat, régebben freonokat) alkalmaznak. A kémiai eljárások esetén a habosító gáz létrejöhet kémiai reakció termékeként (poliuretán habok előállítására) vagy hőmérséklet hatására elbomló vegyületből, amelyet előzetesen a polimerbe kevertek. Utóbbinál a felhasználás tekintetében több mint 90%-ban azodikarbonamidot, illetve annak származékait használják [13].

Munkánk során korommentes, szilikával töltött NBR keverékeket hoztunk létre, amelyek mechanikai tulajdonságait elemeztük, a legígéretesebb keverékből habosított szerkezeteket hozunk létre, kidolgozva a habosítás technológiai paramétereit.

2. FELHASZNÁLT ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

Kísérleteink során egy gumiipari alapreceptúrát vettünk alapul (1. táblázat), amely megfelel autóipari felhasználásra is. Az alapkaucsuk minden esetben Arlanxeo Perbunan 3445 34% akril-nitril (ACN) tartalmú NBR volt. Töltőanyagként PPG Hi-Sil 532EP típusú szilikát használtunk, amihez Millipore EMPROVE cink-oxid (ZnO)/sztearinsav aktivátor kombináció mellé Sigma-Aldrich PEG4000 jelölésű polietilén-glikolt (PEG) is felhasználtunk. Az egyes keverékek Emery Oleochemicals Edenol 111 típusú lágyítóval, Evonik Si69 kapcsolószerral készültek. A vulkanizáló rendszer egy hagyományos típusú Rhenogran® S-80 kénből és Sigma-Aldrich M3302 2-merkaptobenzotiazol-diszulfid (MBTS) gyorsítóból állt. A habosított keverékekhez hajtóanyagként minden esetben Sigma-Aldrich azodikarbonamidot (ADCA) használtunk. A gumikeverékek elkészítéséhez egy Brabender Lab-Station típusú belső keverőt és a hozzá tartozó intermix típusú keverőelemeket használtunk. A keverési folyamat során rögzítettük az egyes keveréseknél a kamra hőmérsékletét, illetve keverés közbeni

nyomatékot a keverési idő függvényében, ami lehetővé teszi a keverések mélyebb elemzését, valamint a keverékek reprodukálhatóságának biztosítását. A keverés fordított sorrendben történt, tehát először a töltőanyag, az aktivátorok, a lágyító és/vagy a kapcsolószerszer került a keverőbe, majd a kaucsuk és végül a térhálósító rendszer.

A termék vulkanizációs paramétereinek meghatározásához egy MonTech D-RPA 3000 (MonTech Werkstoffprüfmaschinen GmbH, Buchen, Németország) típusú vulkamétert használtunk. A berendezés a mérés során állandó hőmérsékleten állandó szögsebességű oszcillációjú mozgást végez, miközben regisztrálja a minta nyírómodulusát. A vulkanizációs görbe ábrázolásával megállapítottuk a későbbi feldolgozás meghatározó paramétereit (t_{10} , t_{30} és t_{90}). A paraméterek felhasználásával egy Collin PressPlate 200E (COLLIN Lab & Pilot Solutions GmbH, Maitenbeth, Németország) típusú hidraulikus présszel készítettünk 2 mm vastagságú vulkanizált lemezeket.

A vulkanizátumok mechanikai jellemzőinek meghatározásához szabványos vizsgálatokat végeztünk. A gumik Shore A keménységét ISO 7619-1: 2010 szabvány szerint egy Zwick/Roell H04.3150 (ZwickRoell Group, Ulm, Németország) típusú keménységmérővel mértük meg. A felhasznált próbatestek a 2 mm vastagságú vulkanizált lapok voltak, amelyekből a mérésekhez 3 darabot helyeztünk egymásra a szabvány követelményeit kielégítendő, anyagonként 10-10 mérés végeztünk szobahőmérsékleten. A szakítóvizsgálatot egy Zwick Z005 (ZwickRoell Group, Ulm, Németország) típusú szakítógépen, 1-es típusú próbatesteket felhasználva végeztük ISO 37:2011 szabvány szerint, szobahőmérsékleten. A befogási hossz 50 mm, az alkalmazott előterhelés 1 N, a vizsgálat sebessége pedig 500 mm/perc volt. A vizsgálat során meghatároztuk a minták szakítószilárdságát és szakadási nyúlását. A vizsgálatokhoz minden anyaghoz 5-5 próbatestet szakítottunk el, az eredményeket átlagoltuk.

A gumiból készült termékek esetén is figyelembe kell venni, hogy az életciklusuk során repedések keletkeznek rajtuk, amelyek tovább szakadhatnak. A jelenség leírása igen bonyolult, de az alapanyag minősítése ezzel kapcsolatban továbbszakító vizsgálattal megoldható. A vizsgálatot az ISO 34-1:2015 szabvány B eljárása szerint végeztük el egy Zwick Z005 (ZwickRoell Group, Ulm, Németország) típusú szakítógépen, 500 mm/perc vizsgálati sebesség, 1 N előterhelés és 70 mm befogási hossz mellett. A próbatesteken körülbelül 1 mm-es bemetszést készítettünk a próbatest közepén a stabil repedésterjedés biztosítása érdekében. A mérések során szakadási nyúlást és továbbszakító szilárdságot határoztunk meg. Minden anyagkombináció esetén 5-5 próbatestet vizsgáltunk szobahőmérsékleten.

Az elkészített keverékek sűrűségét sűrűségmérő feltétellel el látott Sartorius Quintix125D (Sartorius AG, Göttingen, Németország) fél-mikro mérleggel, felhajtóerő mérésen alapuló módszerrel határoztuk meg víz közegben. Az olajregítés hatását a különböző keverékek Shore A keménységében történő változás alapján elemeztük. Az olajregítés során a gumi mintákat IRM 901 típusú olajat tartalmazó üvegedényben egy 100 °C hőmérsékletű Baxter DN-63 (Baxter Deutschland GmbH, Unterschleißheim, Németország) típusú levegőcirkulációs szárítószekrényben helyeztük el 24 órára. A minták keménységét megmértük az olajregítés előtt és után, majd meghatároztuk a változás mértékét. Minden anyagnál 3-3 párhuzamos mérés után átlagértéket számítottunk.

1. táblázat: Alapreceptúra

Anyag	Mennyiség phr
NBR (34% ACN)	100,0
Etilén-glikol	0,0
Lágyító	0,0
Kapcsolószerszer	0,0
Szilika	20,0
Sztearinsav	1,0
ZnO	5,0
Kén	1,5
MBTS	2,5

3. TERMÉKKIALAKÍTÁS

Ebben a fejezetben ismertetjük az elvégzett mérések eredményeit és az értékelésüket.

3.1. A LÁGYÍTÓ HATÁSA

A lágyító hatásának vizsgálatára készített receptúrát a 2. táblázat, a meghatározott vulkanizációs időket a 3. táblázat mutatja be.

A keverékek vulkanizációs ideje alapján megállapítható, hogy a referencia mintához képest a lágyító és a szilika jelenléte is növeli a vulkanizációs időt. A PEG szilika nélkül csökkenti a vulkanizációs időt, azonban szilikával együtt alkalmazva már nem

befolyásolja szignifikánsan a vulkanizációs karakterisztikát.

A Shore A keménységmérések eredményeit a 3. ábra foglalja össze. Az egyes vulkanizátumok keménysége az lágyítótartalom növelésével az elvárásoknak megfelelően csökkent, míg a szilika tartalom növelésével nőtt. A két komponens megfelelő arányának kiválasztásával elő lehet állítani a kívánt keménységű gumit. A PEG hozzáadása a keménységet nem befolyásolta szignifikánsan.

Az elkészített vulkanizátumok meghatározott sűrűség értékeit a 4. táblázat tartalmazza. A lágyító, illetve a PEG a gumik sűrűségét nem befolyásolták. Ezzel szemben a szilikát tartalmazó gumik sűrűsége kis mértékben nagyobb, mint a szilika nélkülieké.

Szakítóvizsgálatokkal szakadási nyúlást, szakítószilárdságot és adott nyúláshoz (100%, 200%) tartozó feszültséget határoztunk meg.

2. táblázat: A lágyítót tartalmazó receptúra

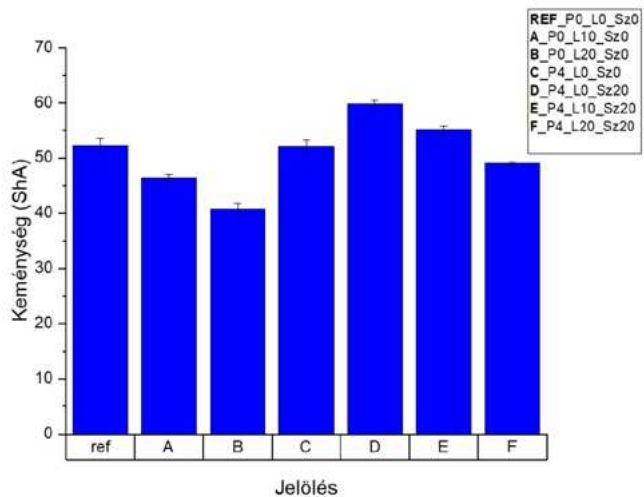
Összetevő	referencia phr	A phr	B phr	C phr	D phr	E phr	F phr
NBR (34% ACN)	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Etilén-glikol	0,0	0,0	0,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Lágyító	0,0	10,0	20,0	0,0	0,0	10,0	20,0
Kapcsolószter	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Szilika	0,0	0,0	0,0	0,0	20,0	20,0	20,0
Sztearinsav	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
ZnO	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Kén	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
MBTS	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5

3. táblázat: A lágyítót tartalmazó minták vulkanizációs ideje

RPA			
Jelölés	t ₁₀ [perc]	t ₃₀ [perc]	t ₉₀ [perc]
A_P0_L10_Sz0	1,07	1,3	3,88
B_P0_L20_Sz0	1,38	1,63	4,07
C_P4_L0_Sz0	0,78	1,01	3,86
D_P4_L0_Sz20	1,31	1,72	5,71
E_P4_L10_Sz20	1,36	1,74	5,55
F_P4_L20_Sz20	1,43	1,82	5,59
REF_P0_L0_Sz0	1,34	1,61	3,84

4. táblázat: Sűrűség értékek

Jelölés	Sűrűség [g/cm ³]
A_P0_L10_Sz0	1,027±0,001
B_P0_L20_Sz0	1,031±0,005
C_P4_L0_Sz0	1,035±0,003
D_P4_L0_Sz20	1,111±0,003
E_P4_L10_Sz20	1,108±0,001
F_P4_L20_Sz20	1,100±0,005
REF_P0_L0_Sz0	1,031±0,001



△ 3. ábra: A lágyító hatása a Shore A keménységre

A szakítóvizsgálat eredményeit táblázatosan foglaltuk össze (5. táblázat).

Az eredmények szerint a szilika, a lágyító és a szilán mennyisége is jelentős hatást gyakorolt a húzó jellemzőkre. Míg a lágyító mennyiségének növelése egyértelműen csökkenti, addig a szilika jelentősen növeli a szakítószilárdságot. A lágyító szilárdságcsökkentő hatásával együtt járt a szakadási nyúlás növekedése is.

A továbbszakító vizsgálat eredményei (6. táblázat) ugyanazt a trendet követik, mint a szakítóvizsgálat eredményei.

5. táblázat: A szakítóvizsgálattal meghatározott jellemzők

Jelölés	Feszültség 100% deformációnál [MPa]	Feszültség 200% deformációnál [MPa]	Szakadási nyúlás [%]	Szakítószilárdság [MPa]
A_P0_L10_Sz0	1,39±0,46	2,41±0,70	463±69	4,68±0,75
B_P0_L20_Sz0	1,25±0,17	2,21±0,30	261±26	2,74±0,52
C_P4_L0_Sz0	2,53±0,36	3,91±0,65	173±67	3,87±1,14
D_P4_L0_Sz20	2,88±0,56	4,99±0,80	392±52	9,19±0,47
E_P4_L10_Sz20	2,01±0,10	3,47±0,16	515±65	8,78±1,53
F_P4_L20_Sz20	1,55±0,06	2,64±0,13	516±52	6,29±0,55
REF_P0_L0_Sz0	1,94±0,24	3,53±0,42	354±69	6,19±1,22

6. táblázat: A továbbszakító vizsgálattal meghatározott jellemzők

Jelölés	Továbbszakítási deformáció [%]	Továbbszakító szilárdság [N/mm]
A_P0_L10_Sz0	51,21±3,54	7,27±0,58
B_P0_L20_Sz0	56,90±2,73	6,66±0,50
C_P4_L0_Sz0	61,71±9,24	11,14±2,71
D_P4_L0_Sz20	63,03±3,36	15,52±1,37
E_P4_L10_Sz20	69,41±2,96	13,81±1,44
F_P4_L20_Sz20	71,19±1,71	10,22±0,47
REF_P0_L0_Sz0	59,44±4,23	11,46±1,26

7. táblázat: Kapcsolószert tartalmazó receptúrák

Összetevő	A phr	C phr	A2 phr	B2 phr	C2 phr	F phr
NBR (34% ACN)	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Etilén-glikol	0,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Lágyító	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Kapcsolószert	0,0	0,0	0,5	1,0	2,0	5,0
Szilika	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Sztearinsav	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
ZnO	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Kén	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
MBTS	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5

▽ 4. ábra: Keménységmérés eredményei

8. táblázat: A meghatározott vulkanizációs idők

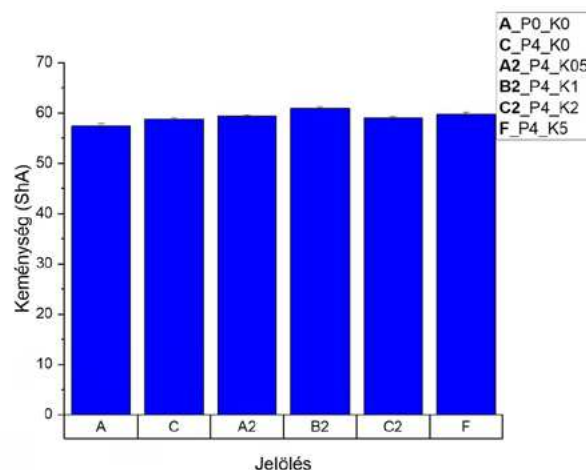
RPA			
Jelölés	t ₁₀ [perc]	t ₃₀ [perc]	t ₉₀ [perc]
A_P0_K0	1,69	2,13	7,89
C_P4_K0	1,42	1,84	8,16
A2_P4_K05	1,34	1,77	9,59
B2_P4_K1	1,42	1,96	12,42
C2_P4_K2	1,45	2,06	15,87
F_P4_K5	1,36	2,25	23,91

A PEG jelenléte számottevően nem volt hatással az eredményekre, a lágyító szignifikánsan csökkentette, a szilika pedig növelte a szilárdságot. Ugyanolyan arányú lágyítót adva a szilikát tartalmazó keverékhez a szilárdságnövekedés megszűnt.

3.2. A FELÜLETKEZELŐ SZER HATÁSA

A kapcsolószert tartalmazó keverékek receptúráját a 7. táblázat tartalmazza. Az egyes keverékek vulkanizációs idejéről (8. táblázat) megállapítható, hogy a szilán tartalom növekedésével arányosan drasztikusan növekszik a vulkanizációs idő, ami szerint a kapcsolószert egyfajta késleltetőként működik, a szilán nélküli keverékekhez viszonyítva akár háromszorosára növelve a t₉₀ időt.

A keménységmérés eredményeit a 4. ábra szemlélteti. Az eredmények alapján a kapcsolószert nem befolyásolja szignifikánsan



a keverékek keménységét.

A keverékek sűrűségét a szilán tartalom változása nem befolyásolta kimutatható mértékben (9. táblázat). A sűrűség a kapcsolószer mennyiségének növekedésével egy maximum eléréséig növekszik, majd kis mértékben csökkenni kezd.

A kapcsolószer tartalmazó keverékek szakítóvizsgálata során kapott eredményeket a 10. táblázat mutatja be. A szakítószilárdság a kapcsolószer mennyiségének növelésével folyamatosan növekedett egészen 2:20 (kapcsolószer:szilika) arányáig. A szakadási nyúlás, valamint a meghatározott deformációhoz tartozó feszültségek esetén nem volt kimutatható egyértelmű trend.

10. táblázat: Szakítóvizsgálat eredményei

Jelölés	Feszültség 100% deformációnál [MPa]	Feszültség 200% deformációnál [MPa]	Szakadási nyúlás [%]	Szakítószilárdság [MPa]
A_P0_K0	2,13±0,09	3,80±0,13	555±52	11,23±1,13
C_P4_K0	2,78±0,16	4,89±0,24	475±23	11,58±0,53
A2_P4_K05	2,65±0,33	4,86±0,59	492±30	12,90±0,87
B2_P4_K1	2,90±0,55	5,46±0,86	468±44	13,97±0,89
C2_P4_K2	2,71±0,27	5,14±0,39	524±88	15,65±2,75
F_P4_K5	2,90±0,28	5,48±0,49	429±124	12,89±3,97

A továbbszakító vizsgálatok eredményeit a 11. táblázat mutatja be. A továbbszakító szilárdságot a PEG-et tartalmazó keverékek-nél a kapcsolószer növeli, a leghatékonyabban 0,5 m% mennyi-ségnél, amely trend igaz a továbbszakítási deformációra is.

3.3. A HABKÉPZŐ SZER HATÁSA

A tömegcsökkentés kulcsfontosságú az autóiparban is, amely a gumialkatrészek esetében a szerkezet habosításával is elérhető. Kutatásunk során a habosításhoz a korábbi eredmények alapján kiválasztottuk a legjobban teljesítő receptúrát, majd arra alapozva összeállítottunk további kísérleti receptúrákat. A habosításhoz szükséges hőkezelési programot szakirodalmi adatok alapján határoztuk meg. A habosításhoz három, előre felfűtött levegőcirkulációs szárítószerkényt használtunk fel, hogy a hőkezelési lépések minél jobban tarthatóak és hatékonyabbak legyenek. A habosításhoz használt receptúra 100 phr NBR kau-csuk mellett 4 phr PEG-et, 20 phr szilikát, 1 phr sztearinsavat, 5 phr cink-oxidot, 1,5 phr ként, 2,5 phr gyorsítót (MBTS) és 20 phr ADCA habképzőt tartalmazott. A habosítás 3 perc 130 °C-os

9. táblázat: A kapcsolószer tartalmazó keverékek sűrűségei

Jelölés	Sűrűség [g/cm³]
A_P0_K0	1,111±0,005
C_P4_K0	1,115±0,009
A2_P4_K05	1,121±0,004
B2_P4_K1	1,119±0,001
C2_P4_K2	1,119±0,001
F_P4_K5	1,117±0,003

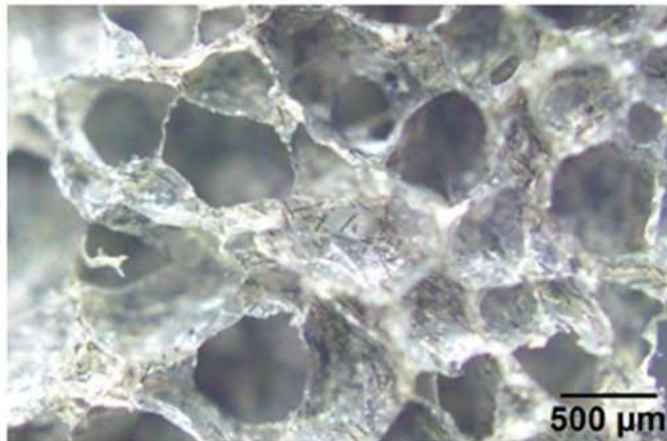
11. táblázat: Továbbszakító vizsgálat eredményei

Jelölés	Továbbszakítási deformáció [%]	Továbbszakító szilárdság [N/mm]
A_P0_K0	65,90±6,30	14,46±1,44
C_P4_K0	53,20±3,12	11,74±1,50
A2_P4_K05	61,61±6,11	19,04±1,67
B2_P4_K1	54,24±3,79	14,30±0,91
C2_P4_K2	49,58±3,95	12,89±1,40
F_P4_K5	51,04±2,12	12,57±0,86

előmelegítéssel indult, majd 9 percig 165 °C-on elkezdődött a habosodás, végül az utolsó lépésben 5 perc alatt 175 °C-on megtörtént a gumi vulkanizálása. Az így előállított gumihab sűrűsége elérte a 0,3 g/cm³ értéket, ami harmada a tömör gumiének. Az elkészített habosított gumikeverékek átlagos cellamérete 214,97±65,08 µm volt az optikai mikroszkópiás felvételek sze-rint. A felvételeket az 5. ábra mutatja.



5. ábra: Az elkészített gumihabok kereszt-metszeti felvételei



6. ábra:
Az újrahasznosított szénszálat tartalmazó gumihabról készített felvételek

Emellett kitekintésként vizsgálatokat végeztünk újrahasznosított őrölt szénszálak gumikeverékekben alkalmazhatóságára vonatkozóan. Ebben az esetben a fenti receptúrát (szilika helyett 20 phr újrahasznosított őrölt szénszálat alkalmazva) és habosítási programot felhasználva a létrehozott hab sűrűsége (6. ábra) elérte a $0,13 \text{ g/cm}^3$ értéket, így a továbbiakban ezen habok fejlesztését is célul tűztük ki.

4. ÖSSZEFOGLALÁS ÉS TOVÁBBI MEGOLDÁSRA VÁRÓ FELADATOK

Munkánk során korommentes gumikeverékeket állítottunk elő fehér töltőanyag felhasználásával és megvizsgáltuk az egyes keverékek mechanikai tulajdonságait. Sikeresen feltérképeztük több komponens hatását a mechanikai jellemzőkre, így ennek segítségével lehetőség van az elvárt mechanikai tulajdonságoknak megfelelő gumikeverék előállítására. Kimutattuk, hogy megfelelő mennyiségű kapcsolószer alkalmazásával a gumi szilárdsága a szakadási nyúlás jelentős csökkenése nélkül növelhető, a vulkanizációs idő drasztikusan nem nő, illetve a továbbszakító szilárdság is javul.

Bemutattuk, hogy megfelelő kémiai habosítószer és habosítási program segítségével a gumikeverék tömege a tömör gumihoz képest közel 75%-kal csökkenthető, így ezen habok mechanikai tulajdonságának vizsgálatával folytatjuk munkánkat. Külön fejlesztési irányként vázoltuk fel az őrölt szénszállal töltött gumihab előállítását, amelynek sűrűsége rendkívül kicsi lehet.

Továbbfejlesztési irányként határoztuk meg egy szilánt, lágyítót tartalmazó gumihab fejlesztését, valamint a habosítás folyamatának optimalizálását, továbbá az őrölt szénszál alkalmazhatóságának további elemzését.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Jelen kutatás a Bolyai János Kutatási Ösztöndíj (BO/00658/21/6), valamint a Kulturális és Innovációs Minisztérium ÚNKP-23-5-BME-427 kódszámú Új Nemzeti Kiválóság Programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott szakmai támogatásával készült. A publikáció megjelenését a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal (NKFIH) 2019-1.1.1-PIACI-KFI-2019-00172 pályázata támogatta.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Ceresana, Market Study: Carbon Black, 4, 1-265 (2022).
- [2] Bartha, Z.: Gumiipari kézikönyv, Taurus-OMIKK, Budapest (1988).
- [3] Abou Rida, M.; Harb, F.: Synthesis and Characterization of Amorphous Silica Nanoparticles from Aqueous Silicates Using Cationic Surfactants, Journal of Metals, Materials and Minerals, 24, 37-42 (2014).
- [4] Jin, J.; Noordermeer, J. W. M.; Dierkes, W. K.; Blume, A.: The effect of silanization temperature and time on the marching modulus of silica-filled tire tread compounds, Polymers (Basel), 12, 209 (2020).
- [5] Dohi, H.; Horiuchi, S.: Locating a silane coupling agent in silica-filled rubber composites by EFTEM, Langmuir, 23, 12344-12349 (2007).
- [6] Lee, J. Y. et al: Influence of the silanes on the crosslink density and crosslink structure of silica-filled solution styrene butadiene rubber compounds, Compos Interfaces, 24, 711-727 (2017).
- [7] Wu, Y. P.; Zhao, Q. S.; Zhao, S. H.; Zhang, L. Q.: The influence of in situ modification of silica on filler network and dynamic mechanical properties of silica-filled solution styrene - Butadiene rubber, J. Appl. Polym. Sci., 108, 112-118 (2008).
- [8] Choi, S. S.: Improvement of properties of silica-filled styrene-butadiene rubber compounds using acrylonitrile-butadiene rubber, J. Appl. Polym. Sci., 79, 1127-1133 (2001).
- [9] Nasir, M.; Port, B. T.; Ng, P. S.: Effect of γ -mercaptopropyltrimethoxysilane coupling agent on t_{90} , tensile strength and tear strength of silica-filled NR, NBR and SBR vulcanizates, European Polymer Journal, 24, 961-965 (1988).
- [10] Ostad Movahed, S.; Ansarifard, A.; Mirzaie, F.: Effect of various efficient vulcanization cure systems on the compression set of a nitrile rubber filled with different fillers, J. Appl. Polym. Sci., 132, 41512 (1-10) (2015).
- [11] Zhai, W.; Jiang, J.; Park, C. B.: A review on physical foaming of thermoplastic and vulcanized elastomers, Polymer Reviews, 62, 95-141 (2022).