

Elasztomerek: térhálósítás és erősítés

Tárgyszavak: elasztomerek; térhálósítás; erősítés; vulkanizáció; nitrilkaucsuk; sztírol-butadién kaucsuk; klórszulfonált PE; korom; térhálósító szerek.

Hagyományos és újszerű térhálósítási módszerek

A telítetlen elasztomereket rendszerint a hagyományos kén/aktivátor/gyorsító rendszerek segítségével térhálósítják, kihasználva a főláncban vagy az oldalcsoportokban (pl. α -metilén-csoportokban) levő kettős kötések reakcióképességét. Az is ismert azonban, hogy a kénnel végzett térhálósítás során számos mellékreakció zajlik [vízvesztés, főlánc-izomerizáció (cisz-transz átalakulás), valamint a kénatomok lerakódása a főláncban térhálópontra kialakítása nélkül]. Ugyanilyen kaucsukokat lehet peroxidokkal, fenolgyantákkal, tiurám-szulfidokkal és számos egyéb vegyülettel is térhálósítani. Az epoxidált természetes kaucsukot reaktív kis- és makromolekulás dikarbonsavakkal és diaminokkal, valamint karboxilezett, klórozott, klórszulfonált kaucsukokkal (úgynevezett önvulkanizálódó adalékokkal) is lehet keményíteni. Az elektron-donor csoportokat tartalmazó nitrilkaucsukokat Lewis-savak bevitelével is lehet térhálósítani. Az ilyen vegyületek bedolgozása azonban számos nehézséggel jár együtt: nehéz őket eloszlatni a kaucsukmátrixban, és a feldolgozás hőmérséklete felett túl nagy a reakcióképesség. Ehelyett próbálkoztak azzal, hogy megfelelő kis- és nagymolekulás prekursorok segítségével *in situ* képezzenek Lewis savakat, és azokkal térhálósítsanak elasztomereket. A módszer lényege az, hogy klórszulfonált polietilén és fém-oxidok reakciójával *in situ* lehet fém-kloridokat előállítani. Az eljárás jelenleg szabadalmaztatás alatt áll.

A kísérletekhez butadién-sztírol kaucsukot (*KER 1505*, **DWORY SA**, Lengyelország), epoxidált természetes kaucsukot (*Epoxyprene 25-ENR25* és *Epoxyprene 50-ENR50*), hidrogénezett nitrilkaucsukot használtak [*Therban*, **Bayer**, különböző (34–43%) kötött akrilnitril-tartalommal és hidrogénezési fokkal (94-99,5%)]. Makromolekulás klórdonorként klórszulfonált polietilént (*Hypalon 30*, *Hypalon 40*, *Hypalon 20* és *Hypalon 45*, **Du Pont**, USA) használtak. Az összes klórtartalom 43, 35, 29 és 24% volt, a reaktív $-SO_2Cl$ csoportokban levő klór mennyisége pedig rendre 1,1, 1,0, 1,4 és 1,0 % volt. A továbbiakban ezekre az anyagokra a *CSM43*, *CSM35*, *CSM29* és *CSM24* rövidítéseket használjuk. Az alkalmazott fém-oxidok (ZnO, SnO, CuO, MnO₂, Fe₂O₃) technikai vagy nagy tisztaságú típusok voltak.

A kaucsukkeverékeket a szokásos módon hengerszéken állították elő, és szabványos, ill. szokványos módszerekkel vizsgálták be, dolgozták fel és térhálósították. A reakciókat vékony (30 μm -s) elasztomerfilmekben vizsgálták FTIR módszerrel. A térhálósítás fokát az egyensúlyi duzzadásfok mérésével, ill. a Mooney-Rivlin együtthatókból határozták meg. A morfológiát elektronmikroszkóppal (SEM) vizsgálták.

Sztriol-butadién kaucsuk (SBR) vulkanizátumok klórszulfonált polietilénnel (CSM)

Itt az SBR-ben levő sztirolgyűrűk Lewis-savval katalizált Friedel-Crafts alkilezését használják ki alkilhalogenidekkel vagy olefinekkel úgy, hogy a Lewis-savakat *in situ* állítják elő. A klórszulfonált PE (CSM) és ZnO reakciójából SO_2 lehasadás mellett ZnCl_2 képződik. A reakció több lépcsőben zajlik: először HCl és telítetlenség képződik, majd a HCl a ZnO-val reagálva hozza létre a Lewis-sav katalizátort.

Várható volt, hogy a létrejövő ZnCl_2 mennyisége, valamint a létrejöttének sebessége függ a keverékben jelen levő ZnO és CSM mennyiségétől, valamint ezek arányától. Ezért megvizsgálták a ZnO hatását 0-30 tömegrész/100 tömegrész CSM tartalom mellett, valamint a CSM mennyiségének hatását az SBR térhálósodására. A 413 K hőmérsékleten elvégzett vulkaméteres vizsgálatokból kiderült, hogy ZnO hiányában elenyésző térhálósodás következett be az SBR/CSM43 rendszerben. Csak jelentős mennyiségű ZnO hozzáadására nőtt a vulkametriás modulus (ΔM_{max}). Optimálisnak mutatkozott a 4-6 tömegrész ZnO/100 tömegrész CSM43 tartalom – mind a vulkanizáció sebessége, mind annak mértéke szempontjából. Ha ennél több ZnO-t használtak, reverzió lépett fel, vagyis újra csökkent a térhálósság mértéke. A vulkametriás mérések mellett mérték a toluolban, ill. metil-etil-ketonban mérhető egyensúlyi duzzadást és a Mooney-Rivlin együtthatókat. További mérésekből az is kiderült, hogy állandó 6 tömegrész ZnO/100 tömegrész CSM arány mellett akkor kapták a legkedvezőbb vulkanizátumjellemzőket, ha az SBR/CSM43 arány 85/15 vagy 80/20 volt. Ez utóbbi arány attól is függ, hogy milyen CSM komponenst használnak, mennyi az összes klórtartalom és a reaktív klórtartalom a klórszulfon-csoportokban. A legkisebb klórtartalmú CSM24 esetében gyakorlatilag nem lépett fel térhálósodás. Az SBR/CSM35 rendszerekben (ahol viszonylag kicsi az aktív klórtartalom) lassú a vulkanizáció, és kismértékű a modulus növekedése. A CSM29, ill. a CSM43 esetében hasonló térhálósság érhető el, vagyis olyankor, ha a klórszulfon-csoportokban levő klór mennyisége nagyobb, vagy ha nagy az összes klórtartalom. A vulkanizációs hőmérséklet 423 K-re emelése gyorsítja a reakciót, és jelentősen növeli a térhálósság mértékét. *Ki kell emelni, hogy a töltetlen és optimálisan térhálósított SBR vulkanizátumok tépőszilárdsága 7 MPa körüli értéket ér el, ami amorf, nem erősített SBR esetében rendkívüli érték.*

Az IR-vizsgálatokból az derült ki, hogy az $-SO_2Cl$ csoportok szimmetrikus és aszimmetrikus rezgéseinek, valamint az SBR vinil oldalcsoportjai rezgéseinek a metilén és a sztírolcsoport elnyeléseire vonatkoztatott relatív intenzitása a térhálósítás során csökkent. Ezzel párhuzamosan új, többszörösen szubsztituált benzolgyűrűkhöz tartozó rezgések jelentek meg. Ez azt valószínűsíti, hogy a térhálósodás során a sztírolgyűrűk 4, ill. valószínűleg 3,5 helyzetben alkileződtek – részben a CSM révén, részben az SBR láncok önalkileződésével. Az utóbbi reakcióban a vinilcsoportok, ill. az *cisz*-1,4-butadién-csoportok vehettek részt. Az IR vizsgálatok arra is rámutattak, hogy a térhálósodással párhuzamosan a *cisz*-1,4-butadién egységek egy része *transz*-1,4-butadiénné alakul.

A 85/15 arányú SBR/CSM keverékek a CSM nagyobb polaritása ellenére jól elegyednek a SEM-felvételek szerint. Egyedül a CSM29 hozzáadásakor gyengébb az elegyíthetőség. Az SBR/CSM/ZnO keverékek törési felületein újfajta kristályos komponensek jelennek meg, amelyek valószínűleg az újonnan képződő $ZnCl_2$ -nak tulajdoníthatók. Ezt az is bizonyítja, hogy a törési felületek acetonos extrakciója után (amely oldja a $ZnCl_2$ -t) ezek a kristályos részecskék eltűnnek. Ha a térhálósított mintákat kimerítő extrakciónak vetik alá acetonnal és hexánnal (az aceton a maradék, meg nem kötött CSM, ill. $ZnCl_2$ -komponenst oldja fel, a hexán pedig a maradék, nem térhálós SBR-t), azt lehet tapasztalni, hogy az acetonban feloldott anyagmennyiség (7,5%) jóval kisebb, mint a bevitt CSM eredeti mennyisége (17,3%). Ez arra utal, hogy a CSM nagy része betérhálósodott a gumiba. A $ZnCl_2$ *in situ* keletkezését támasztja alá a nem térhálósított, a térhálósított és a térhálósítás után acetonnal extrahált kompaundok klórtartalmának vizsgálata is (1. táblázat).

1. táblázat

87,5/12,5 arányban SBR-t és CSM43-at tartalmazó, 100 tömegrész CMS-re 6 tömegrész ZnO-t tartalmazó keverékek klórtartalma.

Minta-előkészítés	Cl-tartalom, %
Számított klórtartalom	7,52
Metanollal extrahált, nem térhálós minta	7,35
Térhálósított, acetonnal extrahált minta	6,45
Térhálósított, hexánnal extrahált minta	7,37

Az újfajta térhálósítás működött korommal és kovasavval töltött SBR mintákban is. 40 tömegrész N236-os kormot tartalmazó 100 tömegrész CSM29-re 6 tömegrész ZnO-t tartalmazó, 443 K-en térhálósított SBR mintákon 13 MPa

tépőszilárdságot mértek. *Sikerült tehát olyan vulkanizációs módszert kifejleszteni, amelynek sebessége és térhálóságának mértéke jól beállítható.*

Hidrogénezett nitril-butadién- kaucsuk (HNBR) nem hagyományos térhálósítása

A vulkametriás mérések tanúsága szerint a H34/CSM43/ZnO (H34: *Therban A 3407*, akrilnitril (AN)-tartalom 34%, hidrogénezési fok >99%) keverékek melegítéskor térhálósodnak. A térhálósodás foka függ a H34/CSM43 aránytól, valamint a CSM/ZnO aránytól. Az optimális H34/CSM arány 85/15-90/10, a ZnO tartalom pedig 5-10 tömegrész ZnO 100 tömegrész CSM-re. A vulkametriás, duzzadási és mechanikai mérések szerint *az optimális modulus-növekedést és vulkanizációs időt akkor kapjuk, ha 3–9 mol ZnO jut 1 mol –SO₂Cl csoportban levő klórra.*

A térhálósodás során a keverék morfológiájában lényeges változás áll be: térhálósodás előtt feltehetően egymásba hatoló, két folytonos fázissal jellemezhető morfológia áll fenn, utána viszont mikroheterogén szerkezet alakul ki, amelyben különálló, de egymással kapcsolatban levő cseppecskék képződnek. Ez várható is volt, mert a HNBR esetében a vulkanizáció befolyásolja az elasztomer polaritását. Állandó HNBR/CSM43 arány (90/10) és 7,5–25 tömegrész ZnO/100 tömegrész CSM arány mellett a térhálóság mértéke csak kis mértékben függött az AN tartalomtól (34–43%). Ezen belül azonban a legnagyobb térhálóságot 34% AN-tartalom és viszonylag kisebb ZnO tartalom mellett mérték.

Azt is megvizsgálták, hogy befolyásolja-e a maradék kettős kötések mennyisége a HNBR/CSM/ZnO rendszerek térhálóságát. Ehhez *Therban A 3407*, *Therban C 3446*, *Therban C 3467* HNBR-típusokat (99, 96 és 94,5%-os hidrogénezési fokkal), valamint egy nem hidrogénezett, *Ker N-33* nevű NBR típust használtak 90/10 HNBR/CSM43, 5–25 tömegrész ZnO/100 tömegrész CSM arány mellett, és azt találták, hogy a hidrogénezettség foka nem döntő az elérhető térhálósági fok szempontjából. Ebből arra lehetne következtetni, hogy a telítetlen kötések nem vesznek részt a térhálósodási reakcióban, ugyanakkor az elasztikus viselkedést leíró Mooney-Rivlin paraméterek vizsgálata szerint minél több a kettős kötés, annál kevesebb ZnO-ra van szükség a maximális térhálósági fok eléréséhez. Azt is megfigyelték, hogy minél több a telítetlenség, annál szűkebb a ZnO mennyiségének az a tartománya, amelyben az optimális térhálóság kialakul.

Az IR spektrumokból kiderült, hogy a –SO₂Cl csoporton belül az S–Cl kötéshez rendelhető sáv intenzitása csökkent a térhálósodás során, valamint a nitrilcsoporté is, ugyanakkor az 1560-1780 cm⁻¹ hullámszám-tartományban új sávok jelentek meg. Az utóbbiak imino-hidrokloridokhoz rendelhetők, amelyek a nitrilcsoportból HCl addícióval képződnek. Valószínűsíthető sav- és észter-karbonilok jelenléte is. Ha a ZnO/CSM arány nagyobb, mint 10/100, akkor új

nitrilsávok is megjelennek, amelyek $\sim\text{R-CN-ZnCl}_2\text{-NC-R}\sim$ jellegű komplexekhez rendelhetők. Ilyen sávok kisebb ZnO tartalom esetén nem jelennek meg. Ez arra utal, hogy a ZnCl_2 önmagában is képes komplexképzéssel keresztkötést létrehozni, de az is lehet, hogy a keresztkötések a klórszulfonil-csoportok és karboxil- vagy amidcsoportok reakciójával képződnek. Az utóbbiak viszont a nitrilcsoportok fokozatos hidrolízisének termékei lehetnek. A ZnCl_2 térhálósodásban való részvételére utal az is, hogy ha ZnO mellett MgO is jelen van (ami csökkenti a ZnCl_2 képződésének valószínűségét), jelentősen csökken a térhálóság foka. Valószínű, hogy a HNBR/CSM/ZnO rendszer térhálósodása több lépésben zajlik. Mérsékelt ZnO tartalom mellett először a klór-szulfon-csoportok reaktív klóratomjai reagálnak. Ha nagy a ZnO tartalom, lényegesen lassabban, de sor kerül a terciér és a szekunder Cl-atomok lehasadására is. A létrejövő térhálóban mind kovalens, mind komplex kötésű térhálópontok előfordulnak. A komplex térhálópontok jelenléte azzal is valószínűsíthető, hogy ammóniagáz vagy 95:5 toluol:piridin elegyben tovább nő a duzzadásfok.

Epoxidált természetes gumi (ENR) nem hagyományos térhálósítása

Az epoxigyantákat térhálósítani lehet Lewis-sav-tartalmú komplexekkel, ezért azt is megvizsgálták, hogy az *in situ* létrejövő cink-klorid képes-e az epoxidált természetes kaucsuk (*ENR25* és *ENR50* 25, ill. 50 mol%-os epoxidálási fokkal) térhálósítására. Megállapították, hogy 85/15 ENR/CSM43 elegyek térhálósági foka függ a keverék ZnO tartalmától. A legjobb eredményeket 20 alatti vagy 40 feletti ZnO/100 rész CSM arányok mellett érték el. Állandó ZnO tartalom esetén növekvő CSM tartalommal erősen nő a térhálóság foka. A térhálóság fokát és sebességét a használt CSM típusa is befolyásolta. Hasonlóan a HNBR és a SBR elasztomerekhez a legnagyobb aktivitást a CSM29 (klór-szulfon-csoportokban megkötött legnagyobb Cl-tartalom) és a CSM43 (legnagyobb összes klórtartalom) mutatta. Az *in situ* képződő ZnCl_2 térhálósító hatása megmaradt kvarccal vagy korommal töltött rendszerekben is. Az ENR50-ben kevesebb, mint 15% CSM tartalom elég volt a térhálósításhoz.

Az FTIR analízis azt mutatta, hogy az ENR/CSM/ZnO rendszerekben csökken az S-Cl kötésekhez, a szulfoncsoportokhoz és az epoxigyűrűkhöz rendelhető rezgések intenzitása. Ez arra utal, hogy a képződő Lewis-savak által katalizált gyűrűfelníylási reakció a vulkanizáció fő reakciója, bár egyéb mellékreakciók (pl. furángyűrűk képződése, karbonilképződés, főlánctömés) is lezajlanak.

Az ZnO helyett egyéb fém-oxidok (MnO_2 , SnO, Fe_2O_3) is használhatók Lewis-sav prekurzoraként a CSM mellett, de kisebb aktivitást mutatnak, mint a ZnO.

A bemutatott példák igazolják, hogy a klórszulfonált polietilénből és fém-oxidokból képződő Lewis-savak többféle elasztomer vulkanizációját katalizálják vagy idézik elő. Az optimális tulajdonságokhoz kísérleti úton kell megállapítani az elasztomer/CSM és a fém-oxid/CSM arányt. A reakció fő iránya az elasztomerek IR-vizsgálatával állapítható meg. A vulkanizáció erősített elasztomerekhez is alkalmazható.

Korom erősítő hatásának mechanizmusa elasztomerekben

Annak ellenére, hogy egyre több kutatás folyik az elasztomerekben használt aktív erősítőanyagok szerkezetének jellemzésére és az erősítés hatásmechanizmusának megértésére, még mindig nem lehet azt mondani, hogy kielégítően értenénk a jelenségkör, pedig ez előfeltétele lenne a tudatos típusválasztásnak és a termékfejlesztésnek.

A korom, mint aktív töltőanyag ma is a legnagyobb mennyiségben használt gumierősítő anyag, amely lényegesen befolyásolja a termék végső jellemzőit. A hatásmechanizmus megértésének egyik eszköze a dinamikus mechanikai jellemzők (a G^ komplex modulus és a veszteségi szög tangense, $\tan \delta$) mérése, amelyeket egy újonnan fejlesztett eszközzel, a gumifeldolgozási analízátorral (rubber process analyzer, RPA) sokkal egyszerűbben és megbízhatóbban lehet vizsgálni, mint a hagyományos dinamikus mechanikai analízátorral. Az alábbi vizsgálat célja, hogy jobban megértsék a korom mennyiségének, fajlagos felületének, szerkezetének és felületi aktivitásának hatását a dinamikus mechanikai jellemzőkre.*

Az „erősítés” fogalmán általában a szakítószilárdság, a továbbszakítási szilárdság, a kopásállóság és a modulus növekedését értik, amely legtöbbször jóval nagyobb annál, mint amekkorát az egyszerű mechanikai modellekre épülő számítások jósolnak. Ezek ugyanis egyszerű, gömb alakú vagy effektív sugárral jellemezhető töltőanyag-részecskékkel számolnak. Az eddigi vizsgálatok rámutattak arra, hogy a konkrét erősítés mind az elasztomer, mind a töltőanyag tulajdonságaitól, mind pedig a feldolgozás módjától függ. Az erősítést befolyásoló töltőanyag-jellemzők az alábbiak:

- a primer részecskék nagysága, amely a fajlagos felületet befolyásolja, ugyanis ez határozza meg a töltőanyag-mennyiséggel együtt, hogy mekkora hatásos felületen érintkezik egymással a polimer és a töltőanyag;
- a töltőanyag „szerkezete”, vagyis a szemcsék alakjának szabálytalansága, amely fontos szerepet játszik a terhelésnek kitett molekulaláncok mozgékonyságának csökkentésében;
- a töltőanyag felületi aktivitása, amely a legfontosabb tényező a töltőanyag-töltőanyag és a töltőanyag-polimer kölcsönhatások szempontjából.

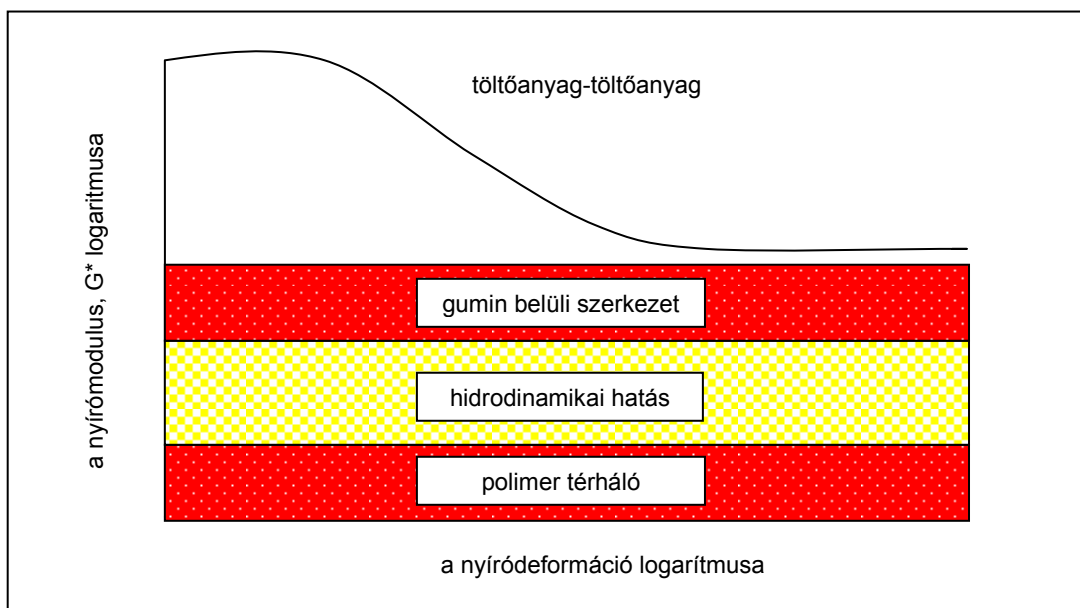
A legtöbb elasztomer dinamikus terhelésnek van kitéve, és ilyen körülmények között kell helytállnia. Éppen ezért intenzíven tanulmányozzák a dinamikus terhelési amplitúdó hatását a modulusra. *Közepes deformációkig a dinamikus modulus általában csökken az amplitúdóval.*

Ciklikus deformáció során a komplex nyírési modulus az alábbi képlettel írható le:

$$G^* = G' + iG''$$

ahol G' írja le a terheléssel fázisban levő komponenst, G'' pedig a 90° -os fáziseltérést mutató komponenst. A fázisszöget (δ) a két komponens aránya határozza meg:

$$\tan \delta = G''/G'$$



1. ábra A dinamikus modulus függése a deformáció nagyságától (idealizált vázlat)

A töltőanyag hozzáadása a gumikeverékhez nagy hatást gyakorol a gumiminták sztatikus és dinamikus mechanikai viselkedésére. Az 1. ábrán látható, hogy ideális esetben miként függ a töltött gumiminták dinamikus modulusa a deformáció mértékétől. A dinamikus modulus különböző komponensekből áll:

- A polimer térhálózathoz rendelhető komponens a mátrixpolimer típusától és térhálósűrűségétől függ.
- A hidrodinamikai hatás abból adódik, hogy a töltőanyag merev fázis, nem tud úgy deformálódni, mint az elasztomer. Ez a komponens nem függ a deformáció nagyságától.
- A „gumin belüli szerkezet” alatt azt értik, hogy a gumifázis egy része a töltőanyag-elasztomer kölcsönhatás miatt olyan erősen kötötté válik,

hogy nem képes gumielasztikus deformációra – vagyis növeli a töltőanyag effektív térfogathányadát. Ez is deformációtól független modulusnövekedést okoz. A töltőanyag és polimer közti kölcsönhatás származhat fizikai és kémiai erőkből vagy a kettő kombinációjából. Ha szilánnal kezelt kovasav töltőanyagot használnak, a kötés kémiai jellegű.

- *A kis amplitúdóknál fellépő feszültséglágyulás abból ered, hogy megszakad a kapcsolat a töltőanyag-agglomerátumok között, vagyis össze-törnek a töltőanyag-térháló. Ez az ún. Payne-effektus fontos szerepet játszik az erősítési mechanizmus megértésében.*

Erősítő kormok jellemzése

A primer részecskék átmérőjét, ill. az ezzel összefüggésben álló fajlagos felületet többféle adszorpció módszerrel lehet meghatározni. A legelterjedtebbek a következők:

- Jód-szám: nem „igazi” fajlagos felület, hiszen a porozitástól, a felületi szennyeződések jelenlététől és a felület oxidációjának mértékétől is függ.
- CATB (cetil-trimetil-ammónium-bromid) érték: ez az ún. külső fajlagos felületet jellemzi, amely az elasztomermolekulák számára is hozzáférhető.
- BET érték: a nitrogénadszorpcióval mért fajlagos felület a teljes (porozitást is tartalmazó) felületet jellemzi.
- Az ún. STSA érték, amely alternatív módszer a külső fajlagos felület meghatározására.

Ezekre a mérőszámokra nagy hatást gyakorol a koromfelület természete, és nem föltétlenül tükrözik az elasztomer számára elérhető felületet.

A koromképződés során létrejövő primer részecskék egymáshoz csatlakozva bonyolult háromdimenziós szerkezetet alkotnak. Az erősen strukturált kormokban sok primer részecske található egy aggregátumban, a gyengén strukturáltakban kevesebb. Az aggregátumok *van der Waals* kötésekkel további, lazább kapcsolatba léphetnek (ezeket agglomerátumoknak nevezik). Az aggregátumok és agglomerátumok közti teret (porozitást) az egységnyi tömegű korom által felvett dibutil-ftaláttal (DBP) mérik. A DBP-adszorpció a korom „szerkezetének” (strukturáltságának) mérőszáma, ami az aggregátumokat és az agglomerátumokat egyaránt magába foglalja. Ezzel szemben az előpréselt mintán végzett DBP-adszorpció (CDBP) alkalmazásával a lazább és könnyebben összetörhető agglomerátumok nem érhetők el. A BDP és CDBP adszorpció mérések könnyen és precízen elvégezhetők, de önmagukban semmit nem mondanak a részecskék alakjáról. Ezen túl ilyen mérésekkel nem a gumikeverékben tapasztalható strukturáltságról kapnak információt, hiszen az agglomerátumok szerkezete a kompaundálás (bekeverés) során a nyíróerők miatt változik. A CDBP vizsgálat nem olyan igénybevételeket szimulál, mint

amilyenek a bekeverés során fellépnek – ezért nem csoda, hogy nincs közvetlen korreláció az így meghatározott szerkezet és a gumikeverékeken végzett sztatikus ill. dinamikus mechanikai jellemzők között. Ennek ellenére ilyen vizsgálatokat célszerű elvégezni, mert fontos információkhoz lehet jutni az erősítő anyagokkal kapcsolatban.

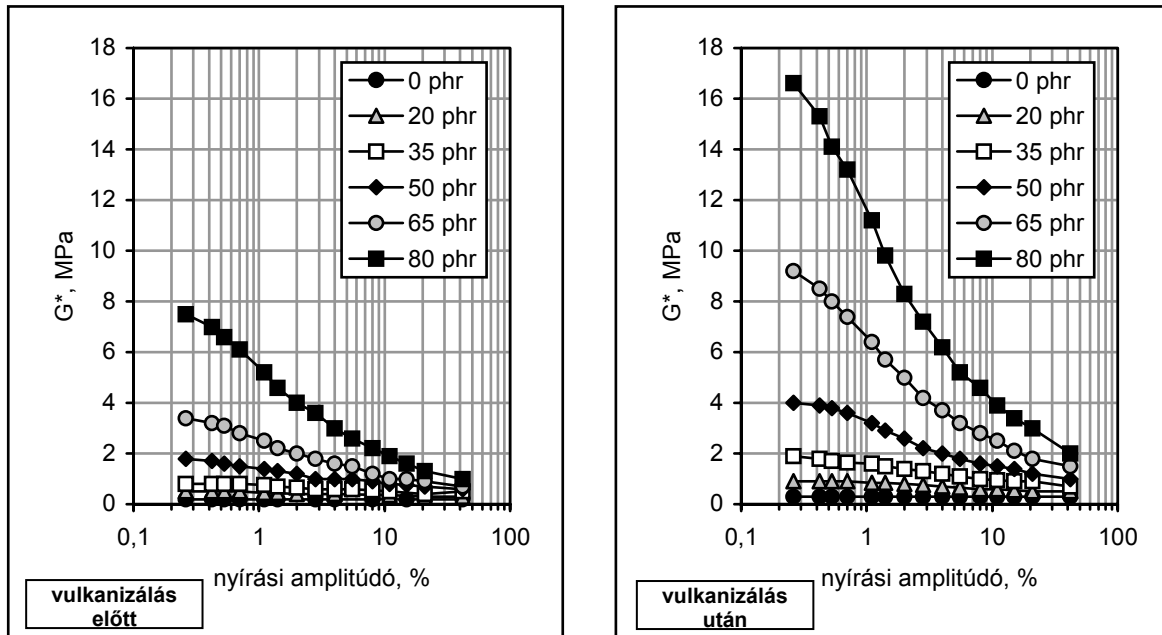
Ami az *erősítő töltőanyag felületi aktivitását* illeti, ez nem túl jól definiált, de az iparban gyakran alkalmazott fogalom, amely a koromnál a felszínen található kémiai csoportokkal (karboxil-, kinon-, fenol- és laktoncsoportokkal) hozható kapcsolatba. Fizikai szempontból a felületi és abszorpciós energiák nagyságáról van szó. *A felület kémiai összetétele leginkább a vulkanizáció kinetikájára van hatással.* Nincs közvetlen korreláció a korom felületi kémiája és a gumikeverék mechanikai viselkedése között, ugyanis a töltőanyag-polimer kölcsönhatást szinte kizárólag fizikai (fiziszorpciós) jelenségek határozzák meg.

A felületi aktivitást hőkezeléssel lehet befolyásolni. Ha a kormot előzőleg 1500 és 2700 °C közti hőkezelésnek vetik alá, a gumikeverék tulajdonságai alapvetően megváltoznak. Csökken a kötött gumi aránya, a nagy deformációnál mérhető modulus, a szakítószilárdság, a kopásállóság. Ennek az a magyarázata, hogy a hőkezelés során a primer részecskék (nanokristályok) mérete drasztikusan nő, és szerkezetük rendezettebbé válik. Ez megváltoztatja a mikroszerkezetet és az aktív csoportok mennyiségét – a szemcseaggregátumok peremén elhelyezkedő nagy energiájú csoportok száma erősen lecsökken. Ezzel csökken az adszorpciós készség is, ami a kristályok rendezetlen szerkezetével hozható összefüggésbe. A grafitizált kormok rendezettsége azonban még mindig messze elmarad a nagymértékben orientált pirolitikus grafitétól.

Néhány eredmény korommal erősített vulkanizátumokon

A 2. ábrán néhány vulkanizálás előtti „nyers” és vulkanizált, korommal erősített emulziós SBR 1500 gumikeverék komplex nyírási modulusa (G^* értéke) látható a deformációs amplitúdó függvényében, különböző koromtartalom esetén. Itt konkrétan N 115 típusú kormot használtak erősítő anyagként, de az elvi viselkedés más erősítőanyagokkal hasonló. A töltetlen gumi G^* értékének lefutása nem utal nemlineáris jellegre sem vulkanizálatlan, sem vulkanizált állapotban. A töltőanyag hozzáadása után a kis deformációnál mérhető G_0 érték erősebben nő, mint a nagy deformációnál mérhető G_∞ érték. *A G_0 - G_∞ érték jellemzi a nemlineáris, ún. Payne-effektust.* Mindkét esetben azt tapasztalták, hogy a Payne-effektus a lineárisnál erősebben nő a koromtartalommal. Ez az azal van kapcsolatban, hogy a töltőanyag-töltőanyag kölcsönhatás következtében egyfajta dinamikus fizikai térháló alakul ki az elasztomerben. Abból a tényből, hogy a Payne-effektus mértéke nő a vulkanizációval, arra a következtetésre lehet jutni, hogy az agglomerációs állapot változik a vulkanizáció során, a töltőanyag szemcsék flokkulálnak, amit a mátrixnak a magas hőmérsék-

leten csökkenő viszkozitása tesz lehetővé. A flokkuláció nyersgumiban is bekövetkezik hőkezelés hatására.



2. ábra A keverék vulkanizálás előtti és vulkanizálás utáni komplex nyírómodulusának (G^*) függése a deformációs amplitúdótól a koromtartalom (N115) függvényében. A koromtartalom phr (tömegrész korom/100 tömegrész elasztomer) egységben szerepel.

Ha hasonló struktúrájú, de eltérő CTAB értékű (fajlagos felületű) kormokat hasonlítanak össze, azt tapasztalják, hogy a nagy deformációhoz tartozó G_∞ minden esetben hasonló, a G_0 érték viszont erősen eltérő: minél nagyobb a fajlagos felület, annál kifejezettebb a Payne-effektus, vagyis annál kifejezettebb a fizikai térhálóképzés lehetősége. Minél nagyobb a CTAB fajlagos felület, annál kisebbek a primer részecskék. *Adott struktúra és koromtartalom mellett az aggregátumméret és az aggregátumok közti távolság csökken a növekvő fajlagos felülettel, és annál nagyobb a fizikai térháló kialakulásának valószínűsége.*

Ha a struktúra hatását akarják tanulmányozni, olyan kormokat kell kiválasztani, amelyek fajlagos felülete a CTAB érték szerint hasonló, de DBP és CDBP értékei eltérőek. Az ilyen vizsgálatok azt mutatják, hogy a nagyobb struktúrájú kormoknak mind a G_0 , mind a G_∞ értéke megnő, az egész görbe függőleges irányban eltolódik. Ez azt jelenti, hogy magát a Payne-effektust a szerkezet kevésbé befolyásolja. Az elméletileg várt növekedést a Payne-effektusban csak akkor lehet elérni, ha javítani tudják a strukturált kormok mikrodiszperzióját.

A felületi aktivitás hatását úgy tanulmányozták, hogy hasonló primer szemcseméretű, fajlagos felületű, de eltérő struktúrájú kormokat hasonlítottak

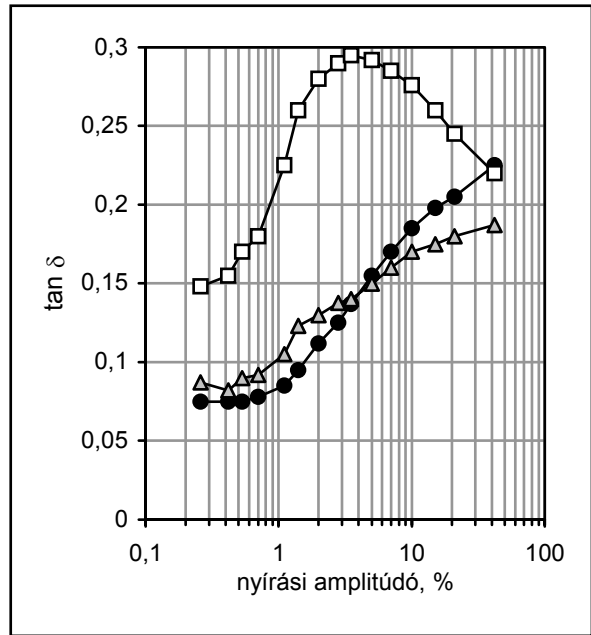
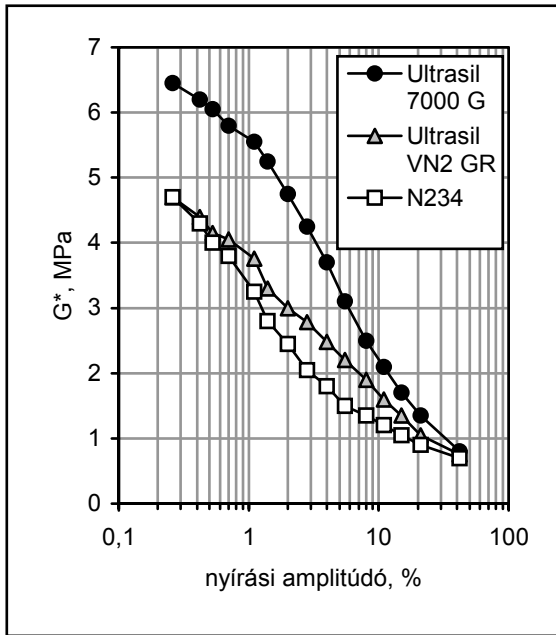
össze, amelyeket kormok magas hőmérsékletű (2700 °C), inert atmoszférában végzett hőkezelésével lehet előállítani. Ez ugyanis a primer szemcseméretet nem, csak a felületi aktivitást befolyásolja. *A grafitizált (hőkezelt) kormok esetében a kezeletlen kormokhoz képest a kis deformációknál mérhető G_0 érték nő, a nagy deformációkhoz tartozó G_∞ érték viszont csökken.* Ez némileg váratlan, hiszen a grafitizált koromnak kisebb a felületi aktivitása, ami csökkenti a töltőanyag-polimer kölcsönhatást. Figyelembe kell azonban venni, hogy a töltőanyag-töltőanyag és a töltőanyag-polimer kölcsönhatás egymással konkurál, tehát érthető, hogy a polimerrel való kölcsönhatás csökkenése erősíti a töltőanyag-aggregátumok közti kölcsönhatást, vagyis a fizikai térháló képződését.

Ma már arra is van lehetőség, hogy a felületi aktivitást ne csak hőkezeléssel változtassák. Az ún. nanoszerkezetű kormokban lehetőség van a primer részecskék rendezettségének szisztematikus változtatására, vagyis a felületi aktivitás változtatására az általános szerkezet változatlanul hagyása mellett. A fentiekkel összhangban azt tapasztalták, hogy a felületi aktivitás növelése, vagyis a töltőanyag-polimer kölcsönhatás növelése csökkenti a fizikai térhálóképződés valószínűségét, azaz csökkenti a Payne-effektust.

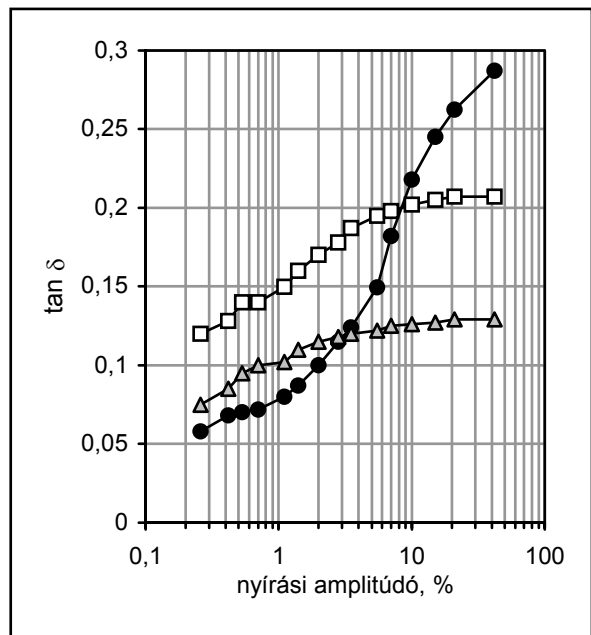
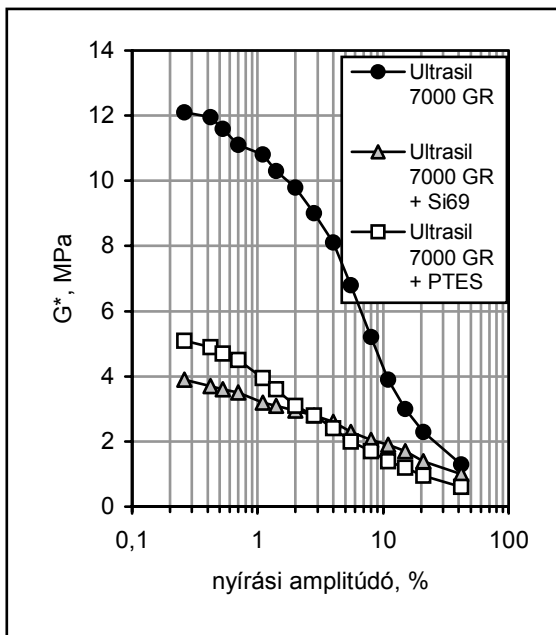
A Payne-effektus kovasavval erősített elasztomerekben

Nagy fajlagos felületű kovasavakat (ún. „fehér kormok”, kovasav aerogélek) is lehet korom helyett (vagy mellett) elasztomerek erősítésére használni. Ezek felületi tulajdonságai, felületi energiája erősen elüt a mátrixpolimerektől, ezért hidrogénhid képzés révén hajlamosak fizikai térháló képzésére. A különböző fajlagos felületű kovasavak összehasonlítása egymással és a megfelelő kormokkal azt mutatja, hogy a kormoknál levont általános következtetések a kovasavaknál is alkalmazhatók. *A kis amplitúdóknál a kovasav rendkívül erős fizikai térhálót képez, ez azonban nagyobb amplitúdóknál összetöredezik, de az amplitúdótartomány jóval szélesebb, mint korom töltőanyag esetében.*

Ha egy nagy fajlagos felületű kovasavat (*Ultrasil 7000 GR*, CTAB érték 160 m²/g, DBP érték 235 ml/100 g), egy kisebb felületű kovasavat (*Ultrasil VN 2 GR*, CTAB 125 m²/g, DBP 185 ml/100 g) és egy hasonló fajlagos felületű kormot (*N234* CTAB 125 m²/g, DBP 119 ml/100 g) hasonlítanak össze, azt tapasztalják, hogy a kovasavtérháló még azonos fajlagos felület esetén is nagyobb amplitúdóknál töredezik szét, mint a korom esetében (3. ábra). Jellegzetes különbség tapasztalható a tan δ –log(amplitúdó) görbe lefutásában is: korommal az energiadisszipáció 5–7%-nál már eléri maximumát, majd csökken, míg a kovasavval még 42%-os deformációnál sem éri el maximumát (a fajlagos felülettől függetlenül). A kovasavszemcsék közti erős hidrogénhidak azonban szilános kezelés hatására felbomlanak. Ha az *Ultrasil 7000 GR*-t egy monofunkciós alkilszilánnal (*PTES*) kezelik, a modulus azonnal lecsökken (4. ábra). Ha monofunkciós helyett bifunkciós szilánt alkalmaznak (*Si69*) ugyanarra a kovasavra, amely kémiai is összeköti a polimermolekulákat a töltőanyaggal, még tovább csökken a modulus.



3. ábra Egy nagy (Ultrasil 7000 GR), egy kisebb (Ultrasil VN 2 GR) fajlagos felületű kovasav és egy hasonló fajlagos felületű korom (N234) erősítő hatásának összehasonlítása a komplex modulus és veszteségi szög amplitúdófüggése alapján



4. ábra A szilános kezelés hatása egy nagy fajlagos felületű kovasav erősítő mechanizmusára (PTES = monofunkciós alkilszilán, Si69 = bifunkciós szilán)

Szerkezeti háttér és magyarázat

Mint feljebb már említettük, a jelenségek magyarázata a kötött elasztomer mennyiségének és jellegének, ill. a töltőanyag-töltőanyag kölcsönhatás jellegének és erősségének megváltozásában rejlik. Az aggregátumok belsejébe bejutó elasztomermolekulák mozgékonyága jelentősen lecsökken, ami inkább a töltőanyagnak tulajdonítható, mint a deformálható mátrixnak. Hatására a töltőanyag hatásos térfogathányada megnő. Ez a mechanizmus (elasztomer belüli szerkezet) nagy amplitúdóknál érvényesül. Ebben a stádiumban a koromszerkezet kevésbé érvényesül, és a felületi aktivitás hatása sem különösebben jelentős.

A töltőanyag-töltőanyag kölcsönhatás inkább a kis amplitúdójú deformációk tartományában mutatkozik meg, ahol a törékenyebb agglomerátumszerkezet hatása érvényesül. Itt jelentős szerepe van mind a szerkezetnek (a töltőanyag-aggregátumok elágazottságának), mind a felületi aktivitásnak.

Dr. Bánhegyi György

Rzymiski, W.; Wolska, B.: Unkonventionelle Vernetzung ausgewählter Elastomere. = GAK Gummi Fasern Kunststoffe, 58. k. 6. sz. 2005. p. 358–363.

Fröhlich, J.; Luginsland, H.-D.; Niedermeier W.: Verstärkungsmechanismen aktiver Füllstoffe in Elastomeren. = GAK Gummi Fasern Kunststoffe, 58. k. 6. sz. 2005. p. 364–373.

Röviden...

Orvosi célú TPE kopoliészter

A *Riteflex MT9000* (gyártja **Ticona**) egészségügyi és élelmiszeripari alkalmazásokra készült új hőre lágyuló elasztomer poliésztercsalád. A 7 „családtag” nem tartalmaz lágyítót vagy állati eredetű adalékot. A szokásos eljárással sterilizálható, és FDA előírásnak megfelelő színezék használható festésére. A *MT935* jelű anyag keménysége 35 Shore D, rugalmassági modulusa 60,6 MPa, míg a sor másik végén levő *MT9672 típus* keménysége 72 Shore D, modulusa 689 MPa.

(*Plastics Technology*, 50. k. 8. sz. 2004. p. 23.)

Újdonságok a fúvóformázásban

A **Crompton Davis-Standard** cég akkumulátorfejes új fúvógépének *Maco 6500RS* jelű szabályozórendszerének (gyártója az **Eurotherm** cég) egyszerűbb a huzalozása, és adaptív extrudersebesség-szabályozó funkciója is van. A cég új gépeibe ezt a szabályozót építi be, de utólag beilleszthető a korábban gyártott gépekbe is. A számítógép Windows-alapú interfésze egyszerűen használható, és rendszerezi a statisztikai adatokat. A kettős-szerszámegegységénél a szabályozó a szinkron töltés három változatát ajánlja fel; a fej terhelésétől függő, az időszabályozással vagy kézi vezérléssel irányított tömlőbeállítást. A töltéskésleltetéssel eltérő méretű vagy alakú szerszámok is folyamatosan etehetők.

Az **Elopak-Techne** (New Hudson, Mich.) vegyesvállalat folyékony élelmiszerek csomagolására alkalmas fúvott termékek gyártására jött létre az észak-amerikai **Techne** gépgyártó és a norvég **Elopak** csomagolóipari cég egyesüléséből. Tej, gyümölcsle és üdítőital forgalmazásához gyártanak többretegű (max. hatrétegű) palackokat, elsősorban PE-HD-ből. A folyadékot csíramentesen, hidegen töltik az edényekbe. A Techne North America anyavállalat továbbra is gyárt fúvógépeket egyéb célra.

Az **OnTech LLC** (San Diego) által készített 454 g-os fúvott PP edények saját maguk képesek felmelegíteni a bennük levő 284 g kávét, teát, levest, vagy bébiételt 63 °C-ra. A dobozokat 2004-ben hozta forgalomba az összeszerelést végző **Sonoco Corp.** (Hartsville, S.C.). Mind a kúp alakú belső tartályt, mind a külső hengert hat réteg (PP fedőréteg, E/VAI mag) együttes fúvásával készítik. A sapkát és a nyomógombot fröccsöntik. Vízzel és égetett mészzel exoterm reakciója melegíti fel az edényt. A 63 °C hőmérsékletet 6 perc alatt érik el, és az edény 20 percig tartja a kívánt hőfokot. A doboz felhasználás előtt, hűtés nélkül hosszú ideig biztonságosan tárolható. Jelenleg fejlesztik a krémszerű élelmiszerekhez használható fröccsöntött dobozokat.

(Plastics Technology, 50. k. 8. sz. 2004. p.18.)

EGYÉB IRODALOM

NG, G.; Schmidt, H.; Frick, S.: Maßgeschneiderter PUR-Schaumstoff für den Aufprall. (Testre szabott energiaelnyelő PUR-habok.) = *Kunststoffe*, 94. k. 8. sz. 2004. p. 107–110.

Röthemeyer, F.: Zweikomponenten-Spritzgießen für die Herstellung innovativer Dekorplatten. (Kétkomponensű fröccsöntés újszerű dekorlemezek előállítására.) = *Gummi, Fasern, Kunststoffe*, 57. k. 4. sz. 2004. p. 254–258.