



**Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Gépészmérnöki Kar
Polimertechnika Tanszék**

GUMIK SZERKEZETE ÉS TÖRÉSMECHANIKAI JELLEMZŐI KÖZÖTTI KAPCSOLATOK

PhD értekezés téziszülete

Készítette: Berki Péter
vegyészmérnök,
okleveles műanyag- és száltechnológiai
mérnök

Témavezető: Prof. Dr. Karger-Kocsis József
egyetemi tanár

Budapest, 2017

A doktori disszertáció bírálata és a védésről készült jegyzőkönyv a
Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Gépészmérnöki Karának Dékáni Hivatalában tekinthető meg

1. BEVEZETÉS

A gumi, mint mérnöki szerkezeti anyag, egyaránt nélkülözhetetlen a hétköznapi alkalmazásokban és a nagy teljesítményű műszaki alkatrészekben. Alkalmazási területe rendkívül széleskörű, ennek megfelelően sokféle feltételhez kell alkalmazkodnia. Vegyi ellenállóképessége és tribológiai tulajdonságai miatt a gumi a legtöbb iparág számára elengedhetetlenül fontos alapanyag. A gumi alkatrészek rugalmasságuknak köszönhetően a legtöbb esetben ciklikus terhelésnek vannak kitéve, amelynek hatására mikrorepedések keletkezhetnek az anyag belsejében, vagy a felületen. A keletkezett repedések egyesülhetnek, elősegíthetik a már meglévőek terjedését, eredményezve ezáltal a termék tönkremenetelét. Ezen folyamatok összességét nevezzük fáradásnak. A gumik ciklikus terhelés alatt mért fáradási élettartama kisebb, mint a szakadási jellemzőkből hagyományos modellekkel becsülhető érték, így csupán a kvázi-statisztikus terhelés mellett történő teljesítményvizsgálatok nem elegendők az élettartam elemzéséhez. Mivel a gumik tönkremenetelére repedésterjedés útján történik, ennek vizsgálatára törésmechanikai módszerek a legalkalmasabbak.

A gumi alkatrészek anyagai rendszerint rendkívül összetett, sokalkotós rendszerek, legtöbbször kompozitok. Tulajdonságaik módosítására számos lehetőség kínálkozik, a legkézenfekvőbb ezek közül a töltő- és erősítőanyagok minőségének és mennyiségének változtatása. Az utóbbi időben a gumikban alkalmazható adalékok csoportja jelentősen bővült, és terjed a hagyományos, szferikus töltőanyagokon (korom, szilika) kívül a lemezes (grafén, rétegszilikát, organofilizált agyagásványok) és tűs szerkezetűek (nanocsövek, nanoszálak) alkalmazása is.

A gumik társítása ezen újszerű nanorészecskékkel egyike a legújabb kutatási irányoknak az elasztomerek fejlesztésében. Amellett, hogy javítják az anyag mechanikai, termikus és fizikai tulajdonságait, kis mennyiségben is hatásosak, feltéve, hogy a komponensek közötti megfelelő adhézió mellett a nanorészecskék megfelelő eloszlása is megvalósítható. Ha a töltőanyag jól diszpergálható, a szemcsék és a mátrix közti határfázis, határfelület nagysága nagymértékben megnövekszik, ezért a nano töltőanyagok hatékonysága messze meghaladja a hagyományos, nem aktív töltőanyagokét. Hatásuk némiképp hasonló a hagyományos aktív töltőanyagokéhoz, pl.: SiO_2 , azaz szilika; kormok.

A nano töltőanyagok között is kiemelkedően ígéretesek a szénnanocsövek és a grafének. Ezek kivételes mechanikai tulajdonságokkal, nagy hő- és elektromos vezetőképességgel rendelkeznek. Mint minden nano töltőanyag esetében, így ezek alkalmazásánál is meglehetősen bonyolult feladat a hagyományos feldolgozási technológiákkal a szemcsék megfelelően homogén eloszlása, diszpergálása a polimer mátrixban. A többfalú szénnanocsővel (MWCNT) és grafénnel erősített kompozitok széles körben kutattak, és a szakirodalomban számos tanulmány áll rendelkezésre. Ezek tárgya főként a gumik mechanikai tulajdonságainak vizsgálata, a törésmechanikai jellemzők jórészt még feltáratlanok.

Nagy probléma a világszerte keletkező elhasznált gumiabroncsok elhelyezése, kezelése, amelyek nagy része napjainkban főként energetikai célra hasznosul. Környezetvédelmi szempontokból is kedvezőbb lenne az anyagában történő újrahasznosítás, amelyre

megoldást jelenthet a pirolízis alkalmazása. Az így kapott gáz és olaj frakciók felhasználhatók energiatermelésre, vagy a gyártásba visszavezetve annak üzemanyagaként. A keletkező szilárd frakció (pCB korom) kiegészítheti, vagy akár helyettesítheti a használt kereskedelmi kormokat a gumigyártás során, lehetőséget teremtve a használt gumiabroncsok értéknövelt újrahasznosítására. Ennek a felhasználásnak gátat szabhat az így kapott korom gyengébb minősége, amelyet a változó alapanyag-összetétel (gumiabroncsok típusa, összetétele) és a gyártástechnológia bizonytalansága okozhat. Emiatt napjainkban sajnos a pCB-t is főleg energiatermelésre használják fel a gumiipari felhasználás helyett. Fontos vizsgálni a pCB gumiipari koromként történő felhasználási lehetőségeit, a használt gumiabroncsok értéknövelt újrahasznosításának céljából.

Ezek alapján értekezésem célja vizsgálni, hogy a hagyományos kereskedelmi kormok (N330, N550, N660, N772), a pCB és az új típusú nano töltőanyagok (grafén, grafén-oxid, szénnanocső, szénnanocső-oxid) mennyisége és minősége hogyan hat a mechanikai és dinamikus mechanikai tulajdonságokra, és alkalmazásukkal milyen mértékben növelhető a gumik repedésterjedéssel szembeni ellenállása kvázi-statikusan igénybevétel hatására. A munka során elemzem a vizsgált mechanikai, dinamikus mechanikai és törésmechanikai tulajdonságokat, valamint a gumik szerkezete (makro- és mikroszerkezeti jellemzők, látszólagos térhálópontok közötti átlagos molekulatömeg: M_c) közötti összefüggéseket. A grafén-oxid (GO) és a szénnanocső-oxid (MWCNT-O) alkalmazásánál vizsgálom azt is, hogy a vizes közegben végzett társítás és a kationos felületkezelés (cetil-trimetilammónium-bromid, CTAB) hogyan befolyásolja a vizsgált tulajdonságokat és a töltőanyagok eloszthatóságát.

2. SZAKIRODALOM ÉRTÉKELÉSE, CÉLKITŰZÉSEK

Az irodalomban számos tanulmány létezik, amelyek témája a különböző aktivitású kormokat tartalmazó gumik mechanikai tulajdonságainak és törésmechanikai jellemzőinek meghatározása, vizsgálata. Számos kutató foglalkozik a gumik tönkremenetelek lejátszódó folyamatokkal, deformációs mechanizmusokkal is. Azonban a tudományos munkák túlnyomó része csupán közli az eredményeket, a következtetések levonása és a jelenségek szerkezeti magyarázata gyakran hiányzik. E tekintetben fontos vizsgálni a gumik törésmechanikai tulajdonságait, és összefüggésbe hozni azokat anyagszerkezeti jellemzőkkel.

A kvázi-statikusan igénybevételek mellett meghatározott jellemzők nagyon fontosak a gumikeverékek összehasonlításakor, tervezésekor. Habár a gumi alkatrészek legtöbbször dinamikus vagy ciklikusan igénybevételek mellett alkalmazottak, a fárasztóvizsgálatok elvégzése, és a fáradási élettartam elemzése nagyon hosszadalmas és fáradságos feladat. Így felértékelődnek a gumik tönkremenetelével foglalkozó, kevésbé időigényes és egyszerűbben kivitelezhető vizsgálatokból meghatározható jellemzők, amelyek ismeretében következtethetünk a gumik hosszú távú viselkedésére.

A nano töltőanyagok alkalmazása gumikban manapság népszerű kutatási terület, nagy probléma azonban a nagy fajlagos felületükből adódó rossz diszpergálhatóság. A grafén-oxid és a szénnanocső-oxid természetes kaucsuk latexben történő társításával elméletileg homogénebb eloszlítás valósítható meg, amely azonban sokszor mégsem következik be.

Különböző felületkezelési módszerek alkalmazásával hatékonyan növelhető a nano töltőanyagok exfoliációja, ezáltal javíthatók az elasztomer nanokompozitok tulajdonságai. A nano töltőanyagok homogén eloszlása a kaucsuk mátrixban nem megoldott, kutatásuk aktuális és indokolt.

A használt gumiabroncsok értéknövelt újrahasznosítási módszere lehet a pirolízis. A keletkező szilárd frakció (pCB) felhasználható gumiiipari koromként, kiegészítheti, vagy akár helyettesítheti a használt kereskedelmi kormokat a gumigyártás során. Számos kutató foglalkozik ezzel az új típusú töltőanyaggal, megbízható eredményeket azonban nem adnak a pCB gumiiipari koromként történő felhasználására vonatkozólag. Ennek egyik oka, hogy a pCB a gyártástechnológiájából és a felhasznált gumiabroncsok sokféleségéből adódóan sok esetben változó összetételű és minőségű. Másik oka, hogy a pCB átfogó összehasonlítása a kereskedelmi kormokkal hiányzik, a kutatók kisebb munkákat közölnek, amelyek nem teszik lehetővé a pCB besorolását a gumiiipari töltőanyagok közé. A pCB átfogó összehasonlítása a hagyományos kereskedelmi kormokkal hiánypótló szerepet töltené be, és elősegítené a pCB gumiiipari koromként történő felhasználását.

Ennek megfelelően a kutatásom során vizsgálom, hogy a pCB és az új típusú nano töltőanyagok révén milyen mértékben növelhető a gumik repedésterjedéssel szembeni ellenállása kvázi-statikusan igénybevétel hatására. Az értekezésemben összehasonlítom a különböző alakú (0D, 1D, 2D), szén alapú töltőanyagoknak a gumik tönkremenetelére gyakorolt hatását is. Hagyományos mechanikai és dinamikus mechanikai (DMTA) vizsgálatok mellett törésmechanikai vizsgálatokat végezek. A kiértékeléshez a J-integrál és a CTOD (crack tip opening displacement – repedéscsúcs-kinyílás) módszerét együttesen alkalmazom. A repedés kialakulását a $J_{kritikus}$ értékkel jellemzem, amely számításához a 0,1 mm-es CTOD*-ot választottam. A repedésterjedéssel szembeni ellenállás mérőszáma a tépési modulus (T_J), amelyet a CTOD értékekhez (0,1; 0,2, 0,4; 0,6; 0,8) társítható J-integrál értékekből határozok meg.

Az értekezésben bemutatom, hogy a különböző töltőanyagok (kormok, grafén, grafén-oxid, szénnanocső, szénnanocső-oxid) mennyisége és minősége hogyan hat a mechanikai tulajdonságok (keménység, szakítószilárdság, modulus, továbbszakító szilárdság), a dinamikus mechanikai tulajdonságok (tárolási modulus, veszteségi tényező, Payne-hatás, azaz a deformáció amplitúdójának növekedésével csökken a tárolási rugalmassági modulus) és a törésmechanikai jellemzők ($J_{trouser}$, $J_{kritikus}$, T_J) alakulására.

Ezek alapján értekezésem célkitűzéseit az alábbi pontokban foglalom össze:

- Az elhasznált gumiabroncsok pirolízise útján előállított korom (pCB) vizsgálata, és összehasonlítása hagyományos kereskedelmi kormokkal (N330, N550, N660, N772). Annak vizsgálata, hogy a pCB alkalmazása hogyan befolyásolja a természetes kaucsuk (NR) és sztirol-butadién-kaucsuk (SBR) alapú gumik mechanikai, dinamikus mechanikai és törésmechanikai tulajdonságait.
- A különböző repedéskinyílási módokban (I. mód, továbbszakító szilárdság és III. mód, nadrágszakító szilárdság, $J_{trouser}$) meghatározható jellemzők összehasonlítása NR és SBR alapú gumikban.

- NR és SBR alapú gumik látszólagos térhálópontok közötti átlagos molekulatömeg (M_c) értékének meghatározása. Összefüggések feltárása a vizsgált mechanikai, dinamikus mechanikai és törésmechanikai tulajdonságok, és M_c között.
- NR és SBR alapú gumik makro- és mikroszerkezeti jellemzőinek (diszperziós együttható, átlagos szemcseátmérő) meghatározása optikai mikroszkóppal (OM) és atomerő mikroszkóppal (AFM). Összefüggések feltárása a vizsgált mechanikai, dinamikus mechanikai és törésmechanikai tulajdonságok, és a gumik szerkezete (makro- és mikroszerkezeti jellemzők) között.
- Annak elemzése, hogy a grafén-oxid (GO) és a szénnanocső-oxid (MWCNT-O) vizes diszperzióinak társítása természetes kaucsuk latexhez hogyan befolyásolja a vizsgált mechanikai, dinamikus mechanikai és törésmechanikai tulajdonságokat és a töltőanyagok eloszthatóságát. Annak vizsgálata, hogy a kationos felületkezelés (cetil-trimetil-ammónium-bromid, CTAB) hogyan hat a grafén-oxid eloszthatóságára.

3. VIZSGÁLT ANYAGOK, MINTAKÉSZÍTÉS

Ebben a fejezetben röviden ismertetem a kutatásomhoz felhasznált anyagokat, bemutatom a kutatásom során előállított grafén-oxid és szénnanocső-oxid előállítás menetét is. Felsorolom a vizsgált mintacsoportokat, a keverékkészítési eljárásokat, az alkalmazott töltőanyagok társítási módszereit.

Grafén-oxid előállítás

Grafén-oxid (GO) készítéséhez a továbbfejlesztett Hummers módszert (Improved Hummers method) használtam fel. Ásványi grafitból indultam ki (Graphit Kropfmühl KFL 99,5 Small flake, sarzsonként 5 g), az oxidációhoz tömény kénsavat (200 cm^3), 85%-os foszforsavat (25 cm^3) és szilárd kálium permanganátot (25 g) használtam fel. A reakció 3 órán át tartott folyamatos mágneses kevertetés közben főzőpohárban, a reakcióelegyet végig $40 \text{ }^\circ\text{C}$ alatt tartva. A reakcióidő lejártá után az elegyet desztillált vízzel hígítottam, majd hidrogén-peroxiddal semlegesítettem az el nem reagált kálium-permanganátot. Ülepítés és dekantálás után 1 mol/dm^3 -es sósavval mostam az elegyet, hogy eltávolítsam a szulfát-ionokat, majd desztillált vizes mosással semlegesítettem a szuszpenziót. A mosás menete minden esetben szuszpendálás, ülepítés centrifugával, majd dekantálás volt. A termék kb. $1 \text{ m/m}\%$ -os GO vizes szuszpenzió volt, amelyet pontosan $1 \text{ m/m}\%$ -os GO tartalmúra hígítottam. A vizsgálatokhoz liofilizálással állítottam elő szilárd GO-t, ugyanis a szuszpenzió kiszáritásakor az oxidáció során exfoliált lemezek összetapadnak.

Szénnanocső-oxid előállítás

A Szénnanocső-oxid (MWCNT-O) előállításához a GO-nál ismertetett módszerhez hasonló eljárást alkalmaztam. Ipari többfalú szénnanocsövet (NANOCYL NC7000, sarzsonként 10 g) oxidáltam tömény salétromsavas közegben. Az MWCNT-hez $4 \times 50 \text{ cm}^3$ tömény salétromsavat, majd $4 \times 50 \text{ cm}^3$ desztillált vizet adagoltam. A reakció 3 órán át tartott folyamatos mágneses kevertetés közben visszafolyó hűtő alatti többnyakú gömblombikban. A reakcióelegyet desztillált vízzel hígítva redős szűrőpapíron szűrtem át. A keletkezett MWCNT-O-tól Soxhlet extrakcióval távolítottam el az erélyes oxidálás során

keletkezett nanocső törmelékét és korábbi MWCNT gyártás után visszamaradt katalizátor maradékokat. Az extrakciót semleges pH értékig végeztem. A termék kb. 4 m/m%-os MWCNT-O vizes szuszpenzió volt. Az MWCNT-O vizes szuszpenzió kevésbé stabil, mint a GO. Az 1 m/m%-os szuszpenzió ideiglenesen sem stabil (azonnal ülepedik), így a terméket csak közvetlenül a felhasználás előtt hígítottam pontosan 2 m/m%-os MWCNT-O tartalmúra.

Keverékgyártás

A töltőanyagok társítása a kaucsuk mátrixhoz kétféle eljárással történt: hengerszéken történő keverékkészítéssel (korom tartalmú természetes kaucsuk (NR) és sztírol-butadién kaucsuk (SBR) keverékek, valamint a referenciaként készített grafén, grafén-oxid, MWCNT és MWCNT-O tartalmú NR keverékek) és latexben történő társítással.

A latexben történő társítás szobahőmérsékleten történt. A grafén-oxid esetében 1 m/m%-os, a szénnanocső-oxid (MWCNT-O) esetében 2 m/m%-os vizes diszperziót használtam fel. 5 perc kevertetés után 20 percig pihentettem a keveréket vákuum-száritószekrényben, hogy eltávolítsam a levegő buborékokat. Ezután a társított latexet tálcára öntöttem, majd száritószekrényben 80 °C-on 30 perc koaguláltatás után 1 napig szobahőmérsékleten száritottam.

A latexben társított keverékekhez hengerszéken adalékoltam a szükséges aktivátor és térhálósító rendszereket. A korom tartalmú keverékek készítéséhez is hengerszéket használtam. A keverékkészítés Labtech Scientfic LRM-SC-110 típusú hengerszéken történt (első henger 26 l/perc, 70 °C; hátsó henger 20 l/perc, 50 °C; 1,3 frikció).

A térhálósítás adalékanyagai NR mátrix esetében 5 phr (100 tömegrész kaucsukra vonatkoztatott tömeg) cink-oxid, 2 phr sztearinsav, 1,5 phr CBS (n-ciklohexil-2-benzotiazol-szulfénamid gyorsító), 2 phr kén, SBR mátrix esetében 3 phr cink-oxid, 2 phr sztearinsav, 1,5 phr MBTS (2,2'-ditiobenzotiazil-diszulfid gyorsító), 2 phr kén.

Keverékek, mintacsoportok

Értekezésem egyik részét a korom tartalmú NR CV60 és SBR 1502 kaucsuk mátrixú gumik alkotják. A gumikeverékek előállítása során N330, N550, N660 és N772 típusú hagyományos kereskedelmi kormokat és gumiabroncsok pirolitikus bontása útján előállított kormot (pCB) alkalmaztam. Az N330 egy nagy aktivitású, kis szemcseméretű, szűk szemcseméret-eloszlású korom, a pirolitikus korom ugyancsak kis szemcseméretű, azonban széles szemcseméret-eloszlással jellemezhető. A kormokat különböző mennyiségben (30, 45, 60 phr) alkalmaztam önmagukban és egymással keverve is. Az N330, és N660 kormot 10%-ban és 50%-ban helyettesítettem pCB-vel mindhárom töltöttségénél. Az N550 és N772 esetében csak 50%-os pCB helyettesítést alkalmaztam 60 phr koromtartalomnál. Az N330 és N660 esetében tehát részletesebb vizsgálatokat végeztem a pCB-vel való helyettesíthetőségre vonatkozólag, míg N550 és N772 esetében ellenőriztem, hogy a megfigyelt tendenciák ezeknél a kormoknál is igazak-e. A részletesebb vizsgálatok elvégzésénél egy nagy aktivitású (N330), és egy pCB-hez hasonló kormot választottam (N660). Másodlagos szerkezetüket tekintve, amely az olajszámmal

jellemezhető, N550 hasonló N330-hoz, N772 pedig N660-hoz, így ellenőrző mérésekre alkalmasak.

Értekezésem másik részét a nano töltőanyagokkal töltött NR kaucsuk mátrixú gumik alkotják. Ebben a részben az általam előállított GO és MWCNT-O vizes szuszpenziók alkalmazhatóságát vizsgálom NR latexben társítva. A természetes kaucsuk latex vizes közege lehetővé teszi a vízben diszpergálható töltőanyagok egyenletes eloszlását. A nano töltőanyagokat kis mennyiségben 0,1; 0,25; 0,5 phr alkalmaztam. A latexben társított mintáknál (L jelű minták) 2 phr GO és MWCNT-O tartalmú mesterkeveréket is készítettem, amelyekből az NR tömbi kaucsukhoz adagolva a latex mátrixú mintákkal megegyező töltőanyag-tartalmú keverékeket készítettem (M jelű minták). Referenciaként a kiszáritott GO és MWCNT-O töltőanyagokat, és oxidálatlan XGNP típusú grafén (G jelű minták) és MWCNT töltőanyagokat alkalmaztam NR tömbi kaucsukhoz hengersizéken társítva a latex mátrixú mintákkal megegyező töltőanyag-tartalommal.

Értekezésem részét képezi a GO eloszlottság tovább növelése NR latexben kationos felületaktív anyag (CTAB) felhasználásával. A CTAB alkalmazását indokolja, hogy π -kation kölcsönhatás alakulhat ki a grafén (sp^2 hibridállapot) és a CTAB között, amely az exfoliációt és a töltőanyag diszperzióját jelentősen javíthatja.

Próbatestek készítése

A korom tartalmú mintáknál 2 mm, a grafén és szénanocsó tartalmú mintáknál 1 mm vastagságú lapokat és a közepükön kikönyített nadrágszakító próbatesteket préseltem. A vulkanizációhoz Teach-Line Platen Press 200E típusú laboratóriumi prést (Dr. Collin GmbH, München, Németország) használtam a préslapra vonatkoztatott 5 MPa névleges nyomáson. A mintákat SBR mátrixnál 160 °C-on, NR mátrixnál 150 °C-on $t_{0,9}$ ideig térhálósítottam. A gumilapokból vágtam ki a vizsgálatokhoz szükséges próbatesteket.

4. VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

Töltőanyagok vizsgálata

A termogravimetriás analízist (TGA) TGA Q500 típusú berendezésen (TA Instruments Co., New Castle, Delaware, USA) végeztem levegő atmoszférában ~10 mg tömegű mintákon. A felfűtési sebesség 10 °C/perc, a vizsgált hőmérséklet-tartomány szobahőmérséklet és +1000 °C között volt.

A jó adszorpciós vizsgálatoknál az ISO 1304:2006 szabvány szerint a lemért tömegű korom mintához jódot adtam. Meghatározott idejű rázatás után a szűrletből az oldatban visszamaradt, nem adszorbeálódott jódot mennyiségét Na-tioszulfát hozzáadásával (jodometriás titrálással) határoztam meg. Az adszorbeált jódot mennyiségét a korom tömegére vonatkoztatva (g/kg) adtam meg. A szabványnak megfelelően két párhuzamos mérést végeztem.

A BET (BRUNAUER-EMMETT-TELLER elmélet) fajlagos felület (nitrogén-gőz megkötés) meghatározását az ISO 4652:2012 szabvány szerint NOVA 2000 típusú (Quantachrome Instruments, Boynton Beach, Florida, USA) készülékkel végeztem. A letisztított (vákuum, 25 °C, 24 óra) felületű, 1-1,5 g tömegű mintát cseppfolyós nitrogénnel

termosztáltam. (A nitrogénmolekula előnye, hogy másodlagos kölcsönhatásba lép a szilárd felülettel, így feltételezhetően monomolekuláris borítottság alakul ki.) A mérési hőmérséklet $-195,8\text{ °C}$, a nitrogén forráspontja. A nitrogén molekula felületigénye ismert, így a fajlagos felület megadható az adszorbeálódott nitrogén mennyiségének ismeretében.

Az olaj abszorpciós vizsgálatokat ISO 4656:2007 szabvány ajánlásai szerint végeztem. A szabvány szerinti méréshez abszorbptó méter szükséges, amely nem állt rendelkezésemre. (A mérés alatt a korom folyamatosan keverve van, miközben nyeli el az olajat. A mérés egy meghatározott nyomaték eléréséig tart, az elnyelt olaj mennyisége a bürettáról leolvasható.) A nyomaték mérés helyett szemrevételezés alapján kerestem a végpontot. A mintákat szárítószekrényben kondicionáltam (125 °C , 1 óra), majd exszikkátorban hűtöttem le szobahőmérsékletre. A mintához (~2,5 g) állandó sebességű (120 l/min) mágneses kevertetés mellett folyamatosan paraffinolajat csepegtettem a szabvány szerinti $4\text{ cm}^3/\text{perc}$ sebességgel. Az olaj hozzáadására a kormokból apró golyócskák képződtek, további adagolásra sűrű masszát kaptam. A golyós állapot fellépésekor a keverés sebessége jól észrevehetően megváltozott, ezért ezt az állapotot választottam végpontnak. Az eredmények 3 mérés átlagai.

A Raman-spektrumok Labram 300 típusú (Horiba Jobin Yvon, Kiotó, Japán) Raman mikrospektrométerrel (CCD detektor, felbontó rács: 1800 vonás/mm) készültek. A mérések 50-szeres optikai nagyítással, 20 s expozíciós idővel, 3-szoros ismétléssel készültek. Az alkalmazott gerjesztőlézer 532 nm hullámhosszú frekvenciakettőzött NdYAG szilárdtestlézer. A mérési tartomány 3400 cm^{-1} és 70 cm^{-1} között volt.

Az röntgen fotoelektron spektroszkópiai vizsgálatok (XPS) Al/Mg ikeranódos nem monokromatizált röntgenforrással és Phoibos 100 MCD-5 sorozatú hemiszférikus energia analizátorral ellátott Specs (Berlin, Németország) berendezésen készültek. A vizsgálati kamra nyomása $5 \times 10^{-10}\text{ mbar}$. Az elemanalízishez használt részletes spektrumoknál 10 eV -os, az áttekintő spektrumokhoz 100 eV küszöbenergiát alkalmaztam. A referencia frissen porlasztott Au $4f\ 7/2$ csúcs, $84,0\text{ eV}$ -os kötési energia volt. A kiértékeléshez a CasaXPS szoftvert használtam fel.

A töltőanyagok és a gumikeverékek morfológiai vizsgálatához a pásztázó elektronmikroszkópi felvételeket Jeol JSM-6380LA (Jeol LTD., Tokió, Japán) típusú berendezéssel készítettem. A minták vizsgálatához szükséges vezetőképességet vékony aranyréteg felvitelével biztosítottam.

Vulkanizáció követése

A vulkanizációs méréseket MonTech Monsanto R100S (MonTech Werkstoffprüfmaschinen GmbH, Buchen, Németország) reométerrel végeztem ($1,667\text{ Hz}$, 1° , SBR kaucsuknál 160 °C -on, NR kaucsuknál 150 °C -on, a vizsgálat ideje 45 perc). A vulkanizációs görbékből meghatározott jellemzők a maximális és a minimális nyomaték (M_h és M_l), a 10, 50, 90%-os relatív térhálósodáshoz tartozó idők ($t_{0,1}$, $t_{0,5}$, $t_{0,9}$) és a beégési idők, amelyek a minimális nyomatékot 1 és 2 dNm-rel meghaladó nyomatékhoz tartozó idők (t_{s1} , t_{s2}).

Kvázi-statikusan mechanikai vizsgálatok

A keménységmérés a préselt lapokon DIN 53505 szabvány szerint Zwick H04.315.000 típusú berendezéssel (Zwick GmbH & Co. KG, Ulm, Németország) végeztem Shore A módban 12,5 N terheléssel. Az eredmények 10 mérés átlagát tartalmazzák.

A szakítóvizsgálatokat ISO-37 szabvány szerint 1-es típusú, a 2 mm vastagságú préselt lapokból kimunkált próbatesteken végeztem. A vizsgálatokhoz Zwick Z250 típusú szakítógépet (Zwick GmbH & Co. KG, Ulm, Németország), 20 kN-os erőmérő cellát, 60 mm befogási távolságot, 500 mm/perc keresztfej sebességet alkalmaztam. Az mérések szobahőmérsékleten történtek, és 5 mérés átlagát tartalmazzák.

A továbbszakító vizsgálatokat ISO 34-1 szabvány szerint B módban végeztem (56 mm befogási távolság). A próbatesteknél a szakadás helyét a vizsgálat elvének megfelelően pengével élesítettem. A mérésekhez használt berendezés, és körülmények megegyeztek a szakítóvizsgálatnál alkalmazottal. A továbbszakító szilárdság a mérés során detektált maximális erő és a próbatest vastagságának hányadosa.

A nadrágszakító vizsgálatról elmondható, hogy nehezen reprodukálható és megismételhető mérés, hiszen a repedések terjedésének iránya és útja is különböző lehet a próbatest mentén. Ezért készítettem egy prérészszámot, ahol a lábak vastagabbak, és a próbatest közepe a repedésterjedés helyén kikönnnyítéssel rendelkezik, így vezetve meg a repedést, és csökkentve a lábakban tárolt rugalmas energiát. A középén elvékonyított próbatest bevezetésével a reprodukálhatóság javult, az eredmények jobban értékelhetők. $J_{trouser}$ meghatározásához a kormokat tartalmazó keverékeknél 100 mm x 30 mm x 6 mm (hossz x szélesség x vastagság; a próbatest vastagsága a repedésterjedés síkjában 1 mm), a nano töltőanyagokat (G, GO, MWCNT, MWCNT-O) tartalmazó keverékeknél 100 mm x 30 mm x 3 mm (hossz x szélesség x vastagság; a próbatest vastagsága a repedésterjedés síkjában 0,5 mm) méretű próbatesteket alkalmaztam. A méréseket Zwick Z250 típusú szakítógépen (40 mm befogási távolság) (Zwick GmbH & Co. KG, Ulm, Németország) 20 kN-os erőmérő cellával végeztem, 100 mm/perc keresztfej sebességgel, szobahőmérsékleten. Az eredmények 5 mérés átlagát tartalmazzák. $J_{trouser}$ értékének számításához az alábbi képletet használtam fel, ahol t a próbatest vastagsága a repedésterjedés síkjában, F_{tear} pedig a stabil szakadás során mért átlagos konstans erő.

$$J_{trouser} = \frac{2 \cdot F_{tear}}{t} \quad (1)$$

A törésmechanikai vizsgálatokat SEN-T (100 mm x 25 mm x 2 mm; hossz x szélesség x vastagság) próbatesteken vizsgáltam. A kezdeti bemetszés 10 mm, a vizsgálati sebesség 10 mm/perc, a befogási távolság 50 mm volt. A repedéscsúcs kinyílását digitális mikroszkóppal (Dino-Lite Premier AM4113ZT (R4)) követtem. A töltött próbatestek esetén talkumot, referencia minták esetén kormot alkalmaztam a megfelelő kontraszt elérése érdekében. A kiértékeléshez a felvételekből meghatározott CTOD (mérése DinoCapture 2.0 programmal), és a vizsgálati eredményekből számított J-integrál értékeket használtam fel. A számítást az alábbi képlettel végeztem el, ahol η geometriai faktor értéke ennél a SEN-T próbatestnél 0,9. $J_{kritikus}$ érték számításához a 0,1 mm-es CTOD*-ot választottam.

$$J = \frac{\eta \cdot U}{t \cdot (w - a_0)} \quad (2)$$

A CTOD változását követve minden választott CTOD értékhez rendelhetünk J értéket is. Ezzel a módszerrel információt kaphatunk a repedésterjedésre közvetlenül a repedés megindulását követő szakaszban. Feltételezésünk szerint a repedés kezdetben egyenletesen terjed, majd egyre gyorsabban. Ha a görbe kezdeti szakaszára egyenest illesztünk, annak meredeksége információt adhat a repedésterjedés sebességéről. Amennyiben feltételezésünk helyes, 0 mm-es CTOD értékhez extrapolált J érték megadná a repedés megindulásakor detektálható J-értéket. Más megfogalmazásban, ha egy nagyobb CTOD tartományban vizsgáljuk a tendenciát, akkor a pontokra illesztett függvény kezdeti meredeksége, azaz a CTOD = 0 mm-nél vett derivált értéke megadja T_J , azaz a tépési modulus értéket. Ez az összefüggés látható az alábbi képletben. Ebben az esetben csak a kezdeti tartományra illesztettem egyenest, így ezen egyenesek meredeksége szintén T_J értékét adja.

$$T_J = \left. \frac{dJ}{d(CTOD^*)} \right|_{CTOD^*=0} \quad (3)$$

Dinamikus mechanikai vizsgálatok

A DMA vizsgálatokat DMA Q800 típusú berendezésen (TA Instruments Co., New Castle, Delaware, USA), húzó módban, 10 Hz frekvenciával, 0,1 N előterheléssel, 0,1%-os deformáció mellett, 3 °C/perc felfűtési sebességgel végeztem. A vizsgált hőmérséklettartomány -100 °C és +60 °C között volt. A Payne-hatás vizsgálatához ugyanezen DMA berendezést használtam húzó módban, szobahőmérsékleten, 10 Hz-es frekvencia mellett. Az előterhelés itt 0,01 N, a vizsgált deformáció tartomány pedig 0,01 – 10% volt. Mindkét vizsgálatához 25 mm x 2,5 mm x 2 mm (hossz x szélesség x vastagság) méretű próbatesteket és 10 mm-es befogási távolságot alkalmaztam.

A töltőanyag-kaucsuk kapcsolat jellemzéséhez a veszteségi tényező, $\tan \delta$ maximum értékét használtam fel. R_{lf} erősítés hatékonyságát jellemző paraméter meghatározásához az alábbi képletet használtam fel, ahol $\tan \delta_{\max,ref}$ a töltetlen referencia, $\tan \delta_{\max}$ pedig a töltőanyagot tartalmazó gumi maximális veszteségi tényező értéke. A nagyobb R_{lf} érték erősebb adhéziót feltételez.

$$R_{lf} = \frac{\tan \delta_{\max,ref} - \tan \delta_{\max}}{\tan \delta_{\max,ref}} \quad (4)$$

Látszólagos térhálópontok közötti átlagos molekulatömeg meghatározás

A látszólagos térhálópontok közötti átlagos molekulatömeg kiszámítása az alábbi képlettel történt, ahol ρ a sűrűség, R az egyetememes gázállandó (8,314 J/molK), T a hőmérséklet, 296 K, $E'_{rubbery}$ pedig az adott hőmérsékleten mért tárolási modulus.

$$M_c = \frac{3 \cdot \rho \cdot R \cdot T}{E'_{rubbery}} \quad (5)$$

Fontos megjegyezni, hogy a meghatározási módszert tekintve látszólagos értékeket kapunk. M_c értéke E'_{rubbery} és a sűrűség révén tartalmazza a valódi kémiai térhálószerkezeten kívül a fizikai térhálószerkezetet is, amelynek része lehet a szemcse aggregátumokból és agglomerátumokból képződő perkolációs hálózat is. A gumik sűrűségmérése metanolban történt piknométer segítségével.

Morfológia vizsgálat

Az optikai mikroszkópos (OM) és atomerő mikroszkópos (AFM) vizsgálatokhoz a mintákat poliészter gyantába ágyaztam. A gyanta térhálósodása után a beágyazott mintákat Struers LaboPol-5 típusú polírozógép alkalmazásával 5 lépésben felpolíroztam (p320, p1000, p2000, p4000 SiC papírok, polírozó korong 1 μm -es gyémántpaszta). Az OM és AFM képeket is a polírozott keresztmetszetekről készítettem.

A makrodiszperziós vizsgálatot Olympus BX51M típusú optikai mikroszkóppal (Olympus GmbH, Hamburg, Németország), 100x-os nagyítással végeztem. A felvételeket C-5060 CAMEDIA típusú digitális fényképezőgép és AnalySIS képfeldolgozó szoftver segítségével elemeztem. A kiértékelés előtt a képeken beállítottam a megfelelő kontrasztot, amely alapján jó közelítéssel meghatározható a makrodiszperziós együttható a sötét és világos részek arányából. A makrodiszperziós együttható (OM diszperziós koeficiens) meghatározása az 1 μm -nél nagyobb frakciók vizsgálatával történt. A diszperziós koeficiens tulajdonképpen a vizsgálati területen belül detektált szemcsék által elfoglalt terület százalékos aránya kivonva 100%-ból. Az így kapott diszperziós együttható értéke gyakorlatilag a detektálható szemcséket nem tartalmazó része a vizsgált felületnek, így a homogenitásra jellemző paraméter. A minta homogénebb, ha az együttható értéke nagyobb. A szoftver a detektált szemcsék számával számolva átlagos szemcsekeresztmetszet értékeket is meghatározott. A szemcséket gömb alakúnak feltételezve számítottam átlagos szemcseátmérő értékeket. A mintákról 5 különböző helyen készítettem felvételeket és azok alapján történt az értékek meghatározása.

Az általam használt Nanosurf FlexAFM típusú (Nanosurf AG, Liestal, Svájc) berendezéssel 25 μm x 25 μm -es képeket készítettem tapogató módban (tapping, TAP190 AL-G kantilever). Ebben a módban pontosabb képet ad a berendezés a különböző fázisokról, és az eloszlásokról. Az AFM felvételek közül a fázisképeket vizsgálom, ahol a fehér részek a kemény (koromszemcsék), a feketék a lágy fázisok (kaucsuk). A tartományok élesen elkülönülnek egymástól. A kiértékeléshez Gwyddion képfeldolgozó szoftvert használtam. A diszperziós együttható (AFM diszperziós koeficiens) és az átlagos szemcseátmérő értékek meghatározása az optikai mikroszkópnál bemutatott, azzal megegyező módon történt. A kiértékelés a 0,2 μm -nél nagyobb frakciók vizsgálatával történt. Mintánként 3 felvételt elemeztem.

A DSC vizsgálatokat a kötött (immobil) polimer réteg tömegarányának (χ_{im}) meghatározása céljából végeztem. Ezt a módszert egyszerűsége miatt egyre kiterjedtebben alkalmazzák a hagyományos Soxhlet extrakciós kötött polimer meghatározás helyett. A vizsgálatokat DSC Q2000 típusú berendezéssel (TA Instruments Co., New Castle, Delaware, USA) készítettem. A méréseket 5 $^{\circ}\text{C}/\text{perc}$ felfűtési sebességgel -90 $^{\circ}\text{C}$ és +60 $^{\circ}\text{C}$ közötti hőmérséklettartomány végeztem egyszeri modulált felfűtési programmal,

~5 mg tömegű mintákon. A kiértékeléshez a reverzibilis hőkapacitás görbét használtam fel az üvegesedési átmenet környezetében. Meghatároztam a T_g átmenetkor detektálható ΔC_p értékét, amelyet az alábbi képlet segítségével normáltam, ahol w_f a töltőanyag tömegtörtje.

$$\Delta C_{pn} = \frac{\Delta C_p}{1 - w_f} \quad (6)$$

A kötött (immobil) polimer réteg tömegarányát (χ_{im}) a ΔC_{pn} értékekből az alábbi képlettel határoztam meg, ahol a ΔC_{p0} a töltetlen referencia keverék T_g átmenetkor detektált ΔC_p érték.

$$\chi_{im} = \frac{\Delta C_{p0} - \Delta C_{pn}}{\Delta C_{p0}} \quad (7)$$

5. ÖSSZEFOGLALÁS

Kutatásomban hagyományos kereskedelmi kormokat (N330, N550, N660, N772 típusú), és elhasznált gumiabroncsok pirolízise útján előállított kormot (pCB) tartalmazó természetes kaucsuk (NR) és sztírol butadién kaucsuk (SBR) alapú gumikeverékeket készítettem. Nano töltőanyagokat (grafén, grafén-oxid, szénnanocső, szénnanocső-oxid) társítottam NR kaucsukhoz és NR kaucsuk latexhez. Vizsgáltam, hogy kvázi-statisztikus igénybevétel hatására a töltőanyagok mennyisége, minősége és a társítás módja hogyan hat a mechanikai és dinamikus mechanikai tulajdonságokra, és a törésmechanikai jellemzőkre.

Megállapítottam, hogy az elhasznált gumiabroncsok pirolízise útján előállított korm (pCB) egyszerre tartalmaz kormot és ásványi töltőanyagot. Ez abból ered, hogy a különböző típusú, minőségű és összetételű használt gumiabroncsok többféle kaucsukot, kormot, ásványi töltőanyagokat (SiO_2 , fém-oxidok) és adalékokat (ZnO, MgO, CaO) tartalmaznak. A pCB tehát duális töltőanyagként tekinthető, amely a közel 20%-os hamutartalmában (SiO_2) is megjelenik. A pCB fajlagos felülete, szemcsemérete és olajszáma az N330 típusú kereskedelmi kormhoz áll a legközelebb, azonban nagyobb szemcséket, és összetapadt, nem gömbszerű részecskéket is tartalmaz. Ennek megfelelően szélesebb szemcseméret-eloszlással és eltérő szekunder szerkezettel rendelkezik, mint a hagyományos kereskedelmi kormok.

A vizsgált kormok közül a pCB eredményezte a legkisebb keménység, modulus és szakítószilárdság értékeket azonos kormtartalom mellett. A pCB aktivitása tehát ezekre a jellemzőkre nézve kisebb az alkalmazott kereskedelmi kormok aktivitásánál. A továbbszakító szilárdság és a $J_{trouser}$ értékek alakulásánál a vizsgált kormok közül a pCB eredményezte a legnagyobb értékeket NR és SBR mátrixnál is. SBR mátrixban a pCB eredményezte a legnagyobb $J_{kritikus}$ értékeket is. A pCB gátolja a repedésterjedést, a repedésterjedéssel szembeni ellenállás szempontjából aktív kormként tekinthető. Ez a kiemelkedő hatás a pCB duális jellegéből és széles szemcseméret eloszlásából adódik. Természetes kaucsuk (NR) mátrixban és a tépési modulus (T_J) értékek alakulásánál sztírol-butadién kaucsuk (SBR) mátrixban is a pCB hatása N660 és N772 jelű típusú kereskedelmi kormokéhoz hasonlatos.

NR és SBR mátrixnál is a pCB eredményezte a vizsgált kormok közül a legkisebb hatást a DMTA görbékre, és a legkisebb Payne-hatást (a tárolási rugalmassági modulus csökkenése a deformáció növekedésével) is. Ezek alapján is a pCB aktivitása a legkisebb a vizsgált kormok közül. A pCB szemcseszerkezeti jellemzői (fajlagos felület, olajszerkezet) azonban nagyobb aktivitást feltételeznek. Ezek alapján kijelenthető, hogy a Payne-hatás nem becsülhető egyértelműen a szemcseszerkezeti jellemzőkkel. Az olajszerkezet nem ad elegendő információt a kaucsuk mátrixban kialakuló korom agglomerátum-hálózatokra vonatkozólag, legalább is az olyan összetett, duális töltőanyagoknál nem, mint amilyen a pCB.

Összefüggést találtam a továbbszakító szilárdság, és a nadrágszakító szilárdság értékek között. Az eredményekre 1-es meredekségű egyenes illeszhető, a jellemzők között egyenes arányosság áll fenn. Eszerint a továbbszakító szilárdság (I. módú repedéskinyílás) és a $J_{trouser}$ (III. módú repedéskinyílás) vizsgálatoknál a tönkremenetel mechanizmusa megegyezik. Utóbbinál a tönkremeneteli zónában I. módú repedéskinyílás valószínű. NR mátrixú korommal töltött keverékek továbbszakító szilárdság értékei nagyobbak, az illeszhető egyenes eltolódik. A ligament-hossz lerövidülés miatt NR nyújtás hatására bekövetkező kristályosodása kisebb relatív deformációnál következik be. A $J_{trouser}$ vizsgálatnál alkalmazott kisebb deformáció sebesség lehetővé teszi a polimer molekulák korom szemcséken, aggregátumokon való megcsúszását. A ligament-hossz rövidülése, így a kristályosodás itt nem következik be, az egyenes eltolódik.

Megállapítottam, hogy a töltőanyag-tartalom és a korom aktivitásának növekedésével a látszólagos térhálópontok közötti átlagos molekulatömeg (M_c) csökken. SBR mátrixban a keménység és a szakítószilárdság közel lineárisan csökken $M_c^{1/2}$ növekedésével. Ez az összefüggés elmondható az NR gumik keménység értékeire is, viszont a szakítószilárdság alakulásánál egyértelmű összefüggés nem állapítható meg a vizsgálat közben fellépő nyújtás indukálta kristályosodás miatt. A továbbszakító szilárdság csökken M_c növekedésével. A nyújtás indukálta kristályosodás természetesen ennél a vizsgálatnál is fellép, azonban az NR mátrixú minták mégis mutatnak összefüggést. A $J_{kritikus}$ és a tépési modulus (T_1) értékek egyértelmű csökkenést mutatnak $M_c^{1/2}$ függvényében NR és SBR mátrixnál egyaránt. A térhálósűrűség növelése tehát gátolja a repedésterjedés kialakulását, megindulását. Payne-hatás és M_c között hiperbolikus összefüggés állapítható meg. A kormot tartalmazó NR és SBR minták és a nano töltőanyagokat tartalmazó NR minták is ugyanazon görbén helyezkednek el. A feltárt összefüggés független az alkalmazott töltőanyagok típusától, mennyiségétől, aktivitásától, alaki tényezőjétől; az alkalmazott társítási módszertől és a kaucsuk típusától a vizsgált keverékek esetén. Ezek alapján kijelenthető, hogy egy keverék Payne-hatása, jellemezzük a kezdeti E' vagy E'_{Payne} értékkel, jól becsülhető az M_c érték és az összefüggés ismeretében.

Eredményeim alátámasztják, hogy a koromtartalom és a kormok aktivitásának növekedésével a vizsgált NR és SBR gumik homogenitása nő. Ezek alapján pCB korom eredményezi a legkisebb diszperziós együttható és legnagyobb átlagos szemcseátmérő értékeket optikai mikroszkóppal és atomerő mikroszkóppal végzett vizsgálat esetén is. Összefüggést találtam a kormok makro- és mikroméretű eloszlása között SBR és NR mátrixban egyaránt. Ennek tükrében a minták homogenitása optikai mikroszkóppal és

atomerő mikroszkóppal is jól jellemezhető. Kimutattam, hogy az NR és az SBR minták homogenitásának növekedésével az M_c érték lineárisan csökken, a látszólagos térhálósűrűség tehát nő. SBR mátrixban a diszperziós együttható növekedésével lineárisan nő a keménység a szakítószilárdság, $J_{kritikus}$ és a T_J értékek is. NR mátrixban ugyanezen összefüggések állapíthatók meg a szakítószilárdság kivételével, ahol a húzóvizsgálat alatt fellépő, nyújtás indukálta kristályosodás hatása miatt egyértelmű összefüggés nem írható fel. A továbbszakító szilárdság NR és SBR kaucsuknál is nő a minták homogenitásának növekedésével és az átlagos szemcseátmérő növekedésével is. Az eredményekre egyenes illeszthető, amely az NR mintáknál pozitív irányba tolódik el a vizsgálat alatt fellépő kristályosodás hatására. Payne-hatás a minták homogenitásának növelésével nő. A kormok finomabb eloszlása elősegíti a kaucsuk mátrixban kialakuló korom-agglomerátum hálózat kialakulását.

A vizsgált nano töltőanyagok tekintetében a grafén-oxidról (GO) elmondható, hogy az exfoliált rétegek nagyobbak és épebbek, mint az XGnP (alkalmazott kereskedelmi grafén) rétegei. A többfalú szénanocső (MWCNT) oxidálása a nanocsövek átmérőjének növekedését (~40 nm-ről~70 nm-re) eredményezte. A GO-nál nagyobb mértékű oxidáltság tapasztalható, mint az MWCNT-O-nál (az oxidáció csak a külső néhány réteget érintette), ezért a GO vizes diszperzió stabilabb, mint az MWCNT-O.

A grafén-oxid (GO) és a szénanocső-oxid (MWCNT-O) gyorsítja a vulkanizációt. A GO és az MWCNT-O mennyiségének növelésével a keménység, a szakítószilárdság, a továbbszakító szilárdság, $J_{trouser}$ nő NR és NR latex mátrixban is. A latexben társított minták eredményezték a legnagyobb értékeket. Szénanocső esetében a $J_{kritikus}$ és a tépési modulus (T_J) is, függetlenül a társítás módjától, nőtt a töltőanyag-tartalom növelésével. A grafén tartalmú mintáknál csak a latexben társítás eredményezett egyértelmű T_J és $J_{kritikus}$ növekedést. A szénanocső tűs (fonalszerű) szerkezete révén könnyebben osztható el, hatékonyabb erősítést fejt ki, mint a nagy kiterjedésű síkokból álló grafén. Ezek alapján elmondható, hogy a latexben társítás homogénebb töltőanyag-eloszlást eredményez a kaucsuk mátrixban, amely növeli a keménységet, a szakítószilárdságot, a továbbszakító szilárdságot, a $J_{trouser}$ -t, a $J_{kritikus}$ -t és a tépési modulus (T_J) is.

A grafén-oxid és a szénanocső-oxid latexben társítása mellett, hogy növelte a tárolási modulus a nagyrugalmas hőmérséklet tartományban, kis Payne-hatást és nagy kezdeti E' -t eredményezett. Ugyanezen töltőanyagok hengerezéken történő társítása kis kezdeti E' -t, és nagy Payne-hatást okozott. A vizes közegű társítás homogénebb eloszlást tesz lehetővé, azonban ennek hiányában a mátrixban lévő nanorészecske-aggregátumok dinamikus terhelés hatására szétesnek, nagy Payne-hatást okoznak. A latexben történő társításnak tehát kifejezetten előnyös hatás van a grafén- és szénanocső-tartalmú gumik DMTA tulajdonságaira. A Payne-hatás szempontjából az előzetesen vizes közegben társított mesterkeverékek alkalmazása is előnyös lehet a nanorészecskék adagolásánál.

A grafén-oxid eloszthatóságának növeléséhez cetil-trimetil-ammónium-bromid (CTAB) felületkezelő-szert alkalmaztam. A felületkezelés hatására a látszólagos térhálópontok közötti átlagos molekulatömeg (M_c) nőtt, azaz a látszólagos térhálósűrűség csökkent. A CTAB és a GO lemezek között kialakuló π -kation kölcsönhatás révén hatékonyan

csökkentette a Payne-hatást és a töltőanyag szemcsék közti kölcsönhatást, valamint növelte a T_g átmenetkor mérhető veszteségi tényezőt.

6. TÉZISEK

A kísérletek eredményei alapján az alábbi tézisek fogalmazhatók meg:

1. tézis

Az elhasznált gumiabroncsok pirolízise útján céltermékként gumiiipari felhasználásra előállított korom (pCB) erősítő hatása az N660 és N772 típusú kereskedelmi kormoknak feleltethető meg, így alkalmas azok teljes vagy részleges helyettesítésére. Ezt különböző kormokat tartalmazó természetes kaucsuk (NR) és sztírol-butadién kaucsuk (SBR) alapú gumik vizsgálataival bizonyítottam. A pCB nagyobb aktivitású kormokkal (pl. N330) kombinálva különösen SBR gumik esetén (a tisztán kereskedelmi kormot tartalmazó mintákhoz képes is) növeli a továbbszakító szilárdságot, gátolja a repedésterjedést és a tönkremenetelt [2-5, 10, 11].

2. tézis

A továbbszakító szilárdság, a nadrágszakító szilárdság ($J_{trouser}$), $J_{kritikus}$ és a tépési modulus (T_J) érték is nő a koromtartalom és a kormok aktivitásának növekedésével a természetes kaucsuk (NR) és sztírol-butadién kaucsuk (SBR) alapú, kormot tartalmazó gumik esetén. A vizsgált kormok közül az elhasznált gumiabroncsok pirolízise útján előállított korom (pCB) aktivitása a legkisebb, azonban a pCB a töltőanyag duális jellegéből és széles szemcseméret eloszlásából adódóan gátolja a repedésterjedést és csökkenti a Payne-hatást, azaz a deformáció amplitúdójának növekedésével a tárolási rugalmassági modulus csökkenését [2-5, 10, 11].

3. tézis

Az I. módban (továbbszakító szilárdság) és III. módban (nadrágszakító szilárdság) meghatározott szilárdsági jellemzők között egyértelmű korreláció állapítható meg a természetes kaucsuk (NR) és sztírol-butadién kaucsuk (SBR) alapú gumiknál. Az eredményekre 1-es meredekségű egyenes illeszthető. Eszerint a továbbszakító szilárdság (I. módú repedéskinyílás) és $J_{trouser}$ (III. módú repedéskinyílás) vizsgálatoknál a tönkremenetel mechanizmusa megegyezik. Utóbbinál a tönkremeneteli zónában I. módú repedéskinyílás valószínű. Korom tartalmú NR és SBR gumik esetében az illeszthető egyenesek nem azonosak. Ennek feltételezhető oka a továbbszakító szilárdság vizsgálatokor NR nyújtás hatására bekövetkező kristályosodása [2, 4, 5, 11].

4. tézis

A töltőanyag-tartalom és a korom aktivitásának növekedésével a látszólagos térhálópontok közötti átlagos molekulatömeg (M_c) csökken. Sztírol-butadién kaucsuk (SBR) mátrixban a keménység és a szakítószilárdság, természetes kaucsuk (NR) mátrixban a keménység közel lineárisan csökken $M_c^{1/2}$ növekedésével. A továbbszakító szilárdság csökken M_c növekedésével, az összefüggés változik a kaucsuk típusával. $J_{kritikus}$ és a tépési modulus (T_J) érték csökken $M_c^{1/2}$ növekedésével. Az összefüggés a korom tartalmú NR és SBR gumiknál azonos. A térhálósűrűség növelése gátolja a repedésterjedés kialakulását, megindulását. A Payne-hatás (a deformáció amplitúdójának növekedésével a tárolási

rugalmassági modulus csökkenése) és az M_c között hiperbolikus összefüggés állapítható meg. A kormot tartalmazó NR és SBR minták és a nanoméretű töltőanyagokat tartalmazó NR minták ugyanazon görbén helyezkednek el. A feltárt összefüggés független az alkalmazott töltőanyagok típusától, mennyiségétől, aktivitásától, alaki tényezőjétől; az alkalmazott társítási módszertől és a kaucsuk típusától a vizsgált keverékek esetén. Ezek alapján kijelenthető, hogy egy keverék Payne-hatása (E'_{Payne} , azaz a 0,01%-os deformációnál és 10%-os deformációnál mért tárolási modulusok különbsége), jól becsülhető az M_c érték és a vonatkozó összefüggés ismeretében [1, 2, 5, 9].

5. tézis

A koromtartalom és a kormok aktivitásának növekedésével a természetes kaucsuk (NR) és sztirol-butadién kaucsuk (SBR) alapú gumik homogenitása nő. A makro- és mikroméretben meghatározott korom eloszlás között összefüggés állapítható meg az NR és SBR gumiknál. A minták homogenitása optikai mikroszkóppal és atomerő mikroszkóppal egyaránt jól jellemezhető. A minták homogenitásának (diszperziós együttható) növekedésével (származzon a korom típusának vagy mennyiségének változásából) látszólagos térhálópontok közötti átlagos molekulatömeg (M_c) lineárisan csökken, a keménység, J_{kritikus} és a tépési modulus (T_J) lineárisan nő az NR és SBR gumiknál. A továbbszakító szilárdság nő a minták homogenitásának növekedésével és az átlagos szemcseátmérő növekedésével is az NR és SBR gumiknál. A Payne-hatás (a deformáció amplitúdójának növekedésével a tárolási rugalmassági modulus csökkenése) a minták homogenitásának növelésével nő. A kormok finomabb eloszlása elősegíti a kaucsuk mátrixban kialakuló korom-agglomerátum hálózat kialakulását [5].

6. tézis

Grafén-oxid (GO) és szénnanocső-oxid (MWCNT-O) latexben történő diszpergálása homogénebb töltőanyag-eloszlást eredményez a kaucsuk mátrixban, amely növeli a keménységet, a szakítószilárdságot, továbbszakító szilárdságot, nadrágszakító szilárdságot (J_{trouser}), J_{kritikus} és tépési modulus (T_J) értékét is. A cetil-trimetil-ammónium-bromid (CTAB) felületkezelés GO homogénebb eloszlátottságát eredményezte. CTAB hatásra a látszólagos térhálópontok közötti átlagos molekulatömeg (M_c) nő, a látszólagos térhálósűrűség csökken. CTAB hatékonyan csökkentette a Payne-hatást (a deformáció amplitúdójának növekedésével a tárolási rugalmassági modulus csökkenése), a töltőanyag szemcsék közti kölcsönhatást, és növelte az üvegesedési átmenetkor mérhető veszteségi tényezőt [6, 7, 12].

7. PUBLIKÁCIÓS JEGYZÉK

Folyóiratcikk

1. E. Padenko, P. Berki, B. Wetzel, J. Karger-Kocsis; Mechanical and abrasion wear properties of HNBR of identical hardness filled with carbon black and silica. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 35(1), 81-91 (2016) **IF=1,086**
2. P. Berki, J. Karger-Kocsis; Comparative Properties of Styrene-Butadiene Rubbers (SBR) Containing Pyrolytic Carbon Black, Conventional Carbon Black and

- organoclay. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics* 55(7), 749-763 (2016) **IF=0,828**
3. Berki P., Karger-Kocsis J.; Pirolitikus úton előállított korom alkalmazása gumikban, *Polimerek* 2(2), 35-38 (2016)
 4. Berki P., Szakál M., Karger-Kocsis J.; Repedésterjedés vizsgálata SBR gumikban törésmechanikai alapon, *Polimerek* 2(5), 142-146 (2016)
 5. P. Berki, R. Göbl, J. Karger-Kocsis; Structure and properties of styrene-butadiene rubber (SBR) with pyrolytic and industrial carbon black. *Polymer Testing* 61, 404-415 (2017) **IF=2,350**
 6. Péter Berki, Krisztina László, Ngo Trinh Tung, József Karger-Kocsis; Natural rubber/graphene oxide nanocomposites via melt and latex compounding: Comparison at very low graphene oxide content. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 36 (11), 808-817 (2017) **IF=1,086**
 7. Péter Berki, Do Quang Khang, Do Quang Minh, Luong Nhu Hai, Ngo Trinh Tung, József Karger-Kocsis; Interphase tailoring via π -cation interaction in graphene and graphene oxide containing NR nanocomposites prepared by latex compounding. *Polymer Testing*, **benyújtva IF=2,350**
 8. Péter Berki, Do Quang Khang, Do Quang Minh, Luong Nhu Hai, Ngo Trinh Tung, József Karger-Kocsis; Natural rubber/boehmite nanocomposites via latex compounding, mechanical and fracture mechanical properties, *Institute of Physics Conference Series: Materials Science and Engineering*, **benyújtva**

Konferenciák

9. P. Berki, E. Padenko, B. Wetzel, J. Karger-Kocsis, Identical hardness carbon black and silica filled Hydrogenated Nitrile Butadiene Rubber mechanical and abrasion wear properties. *International Rubber Conference, Nürnberg, Németország, konferencia kiadvány*, 8p. (2015)
10. Berki Péter, Karger-Kocsis József, Pirolízis korom hatása NR gumik mechanikai tulajdonságaira, XXIV. Nemzetközi Gépészeti Találkozó - OGÉT, Déva, konferencia kiadvány 51-54 (2016)
11. P. Berki, J. Karger-Kocsis, Tensile and fracture mechanical properties of styrene-butadiene rubbers (SBR) filled with industrial and pyrolytic carbon blacks, and organoclay. *Material Science Forum* 885, 292-297 (2017)
12. Berki Péter, Karger-Kocsis József, Grafén-oxid hatása természetes kaucsuk mátrixú gumik mechanikai tulajdonságaira és a repedésterjedésre, XXV. Nemzetközi Gépészeti Találkozó - OGÉT, Kolozsvár, konferencia kiadvány 83-86 (2017)