



BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM
GÉPÉSZMÉRNÖKI KAR
POLIMERTECHNIKA TANSZÉK

**CBT OLIGOMER HATÁSA A HŐRE LÁGYULÓ
ELASZTOMER FELDOLGOZHATÓSÁGÁRA ÉS
MECHANIKAI TULAJDONSÁGAIRA**

TDK DOLGOZAT

HALÁSZ ISTVÁN ZOLTÁN

KONZULENS:

DR. BÁRÁNY TAMÁS
EGYETEMI DOCENS

PROF. KARGER-KOCSIS JÓZSEF
EGYETEMI TANÁR

-2011-

Tartalomjegyzék

A DOLGOZATBAN SZEREPLŐ JELÖLÉSEK	3
A DOLGOZATBAN SZEREPLŐ RÖVIDÍTÉSEK.....	3
1. BEVEZETÉS.....	5
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	6
2.1. HŐRE LÁGYULÓ ELASZTOMEREK	6
2.2. CIKLIKUS BUTILÉN-TEREFTALÁT.....	8
2.3. ELASZTOMEREK CBT-VEL TÖRTÉNŐ TÁRSÍTÁSÁRA IRÁNYULÓ EDDIGI MUNKÁK.....	9
3. FELHASZNÁLT ALAPANYAGOK, GYÁRTÁSI TECHNOLÓGIÁK, VIZSGÁLATI MÓDSZEREK.....	25
3.1. FELHASZNÁLT ALAPANYAGOK.....	25
3.2. ADALÉKANYAG BEKEVERÉSE.....	28
3.3. LAPKA PRÓBATESTEK ELŐÁLLÍTÁSA FRÖCCSÖNTÉSSEL	29
3.4. FOLYÁSINDEX- ÉS VISZKOZITÁSMÉRÉS	30
3.5. SZAKÍTÓ ÉS HASÍTÓ PRÓBATEST KIMUNKÁLÁSA	30
3.6. SEM VIZSGÁLAT	31
4. A TISZTA ÉS AZ ADALÉKOLT TPE REOLÓGIAI TULAJDONSÁGAI.....	32
4.1. FOLYÓKÉPESSÉGI VIZSGÁLAT	32
4.2. DINAMIKUS VISZKOZITÁS VIZSGÁLATA.....	33
5. A TISZTA ÉS AZ ADALÉKOLT TPE MECHANIKAI TULAJDONSÁGAI.....	40
5.1. SZAKÍTÓVIZSGÁLAT	40
5.2. TOVÁBBSZAKÍTÓ VIZSGÁLAT	42
6. A TISZTA ÉS AZ ADALÉKOLT TPE MORFOLÓGIAI TULAJDONSÁGAI.....	43
6.1. A KRIO-TÖRETFELÜLETEK VIZSGÁLATA	43
6.2. HASÍTOTT FELÜLETEK VIZSGÁLATA	44
7. ÖSSZEFOGLALÁS.....	46
8. TOVÁBBI MEGOLDÁSRA VÁRÓ FELADATOK	47
9. IRODALOMJEGYZÉK.....	48
10. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	49

A DOLGOZATBAN SZEREPLŐ JELÖLÉSEK

$\eta(T)$	[Pas]	a hőmérséklettől függő viszkozitás
A	[A]	anyagra jellemző állandó
E_f	[J/mol]	aktiválási energia
R	[J/mol K]	univerzális gázállandó
T	[K]	abszolút hőmérséklet
$\sigma_{\max}$	[MPa]	szakítószilárdság
E_h	[MPa]	rugalmassági modulus
$F_{\max}$	[N]	szakítóvizsgálatnál mért maximális erő
A_0	[mm ²]	kezdeti keresztmetszet
ε_1	[%]	0,05%-os relatív nyúlás
ε_2	[%]	0,25%-os relatív nyúlás
σ_1	[MPa]	0,05%-os relatív nyúláshoz tartozó feszültség
σ_1	[MPa]	0,05%-os relatív nyúláshoz tartozó feszültség
d	[mm]	próbatest vastagsága

A DOLGOZATBAN SZEREPLŐ RÖVIDÍTÉSEK

ACM	akrilátelasztomer
AEM	akrilát/etilén elasztomer
CBT	ciklikus butilén-tereftalát
COPA	poliéter-blokk-amid
COPE	kopoliészter elasztomer
DMTA	dinamikus mechanikus termikus analízis (dynamic mechanical thermal analysis)
DSC	differenciál pásztázó kalorimetria
EPDM	etilén-propilén-dién monomer
ETPE	műszaki termoplasztikus elasztomer
HNBR	hidrogénezett nitril butadién gumi
M-100	100% -os nyúláshoz tartozó modulus
M-200	200% -os nyúláshoz tartozó modulus
MDSC	modulált differenciál pásztázó kalorimetria
MFI	folyási mutatószám (melt flow index)

OBC	olefin blokk-kopolimer
o-TPE	olefinalapú termoplasztikus elasztomer
PBT	polibutilén-tereftalát
pCBT	polimerizált ciklikus butilén-tereftalát
PEBA	poliéter-blokk-amid
POE	poliolefin elasztomer
POP	poliolefin plasztomer
POP	(acél)-a-lemezen (gumi) (Pin(steel)-On-Plate(rubber))
PP	polipropilén
ROP	görgő(acél)-a-lemezen (gumi) (Roller(steel)-On-Plate (rubber))
SBC	sztírol/butadién kopolimer
SEBS	sztírol/etilén/butadién/sztírol
SEM	pásztázó elektronmikroszkópia (scanning electron microscopy)
S-TPE	sztírolalapú termoplasztikus elasztomer
TPE	termoplasztikus elasztomer
TPE-A	poliéter-blokk-amid
TPE-O	termoplasztikus olefin
TPE-S	sztírol/butadién kopolimer
TPE-U	termoplasztikus uretán
TPE-V	termoplasztikus vulkanizátum
TPO	termoplasztikus olefin
TPS	sztírol/butadién kopolimer
TPU	termoplasztikus uretán
TPV	termoplasztikus vulkanizátum

1. Bevezetés

A polimertechnika legfontosabb alapanyagai a klasszikus felbontás szerint a részben kristályos és amorf hőre lágyuló (termoplaszt), valamint ritka- és sűrű térhálós polimerek, amelyeket más néven elasztomereknek és duromereknek nevezünk [1].

Az anyagtudomány fejlődése azonban lehetővé tette mind újabb és újabb anyagcsaládok létrejöttét, amelyek egyesítették az egyéb típusok előnyös tulajdonságait. Erre igen jó példát szolgáltatnak az ún. hőre lágyuló gumik, más néven termoplasztikus elasztomerek (TPE). Ezek az anyagok ideális esetben a felhasználás hőmérsékletén gumiszerűen viselkednek, de magasabb hőmérsékleten mégis maradéktalanul megömleszthetők [1].

Ez a tulajdonságuk biztosítja, hogy nincs szükség a hagyományos gumiiparban használt bonyolult, több lépcsőből álló feldolgozási folyamatokra, pontos keverési receptúrákra, energiaigényes vulkanizálásra, a termék a hőre lágyuló polimereknél igen széles körben alkalmazott, olcsó alakadási eljárásokkal (pl. fröccsöntéssel, extrúzióval, fúvóformázással) válik gyárhatóvá. A feldolgozás egyszerűsége és a sokoldalú, esetenként újszerű tulajdonságaik miatt a TPE-k felhasználása az utóbbi években nagy mértékben nőtt. Ez a növekedés évi nagyjából 6,3%-ot jelent és 2011-re a becslések szerint eléri a 3,65 millió tonnát. Legfőbb felhasználó az autóipar, amely mintegy 50%-os részesedéssel bír a felhasználásból, a többit orvostechikai eszközök és egyéb fogyasztási cikkek előállítására céljából dolgozzák fel. A kifejezetten gumiszerű termékeken kívül (pl. cipőtálpak), egyre több TPE-t visznek fel különböző kemény alapanyagból készült termék felületére, biztosítva azok kellemes, lágy tapintását [2].

TDK dolgozatom célja termoplasztikus elasztomer alapanyag erősítésének, valamint folyóképessége növelésének egy lépésben történő lehetőségét vizsgálni, különböző keverékek elkészítésével, majd ezek megfelelő vizsgálatokkal történő minősítésével.

A dolgozat felépítése:

- 1) Előre meghatározott arányú keverékek létrehozása extruderben történő bekeveréssel.
- 2) A granulált keverékekből fröccsöntéssel a megfelelő próbatestek létrehozása.
- 3) A különböző keverékek reológiai és mechanikai tulajdonságainak meghatározása.

2. Irodalmi áttekintés

Hőre lágyuló elastomerek alacsony molekulatömegű polimerekkel való társítása, amelyek egyidejűleg erősítő és viszkozitást csökkentő szerepet töltenek be, még nem születtek szerteágazó kutatások, így irodalmi áttekintésem a valamilyen szempontból hasonló munkák, valamint a felhasznált anyagok, anyagcsaládok bemutatására fog első sorban irányulni.

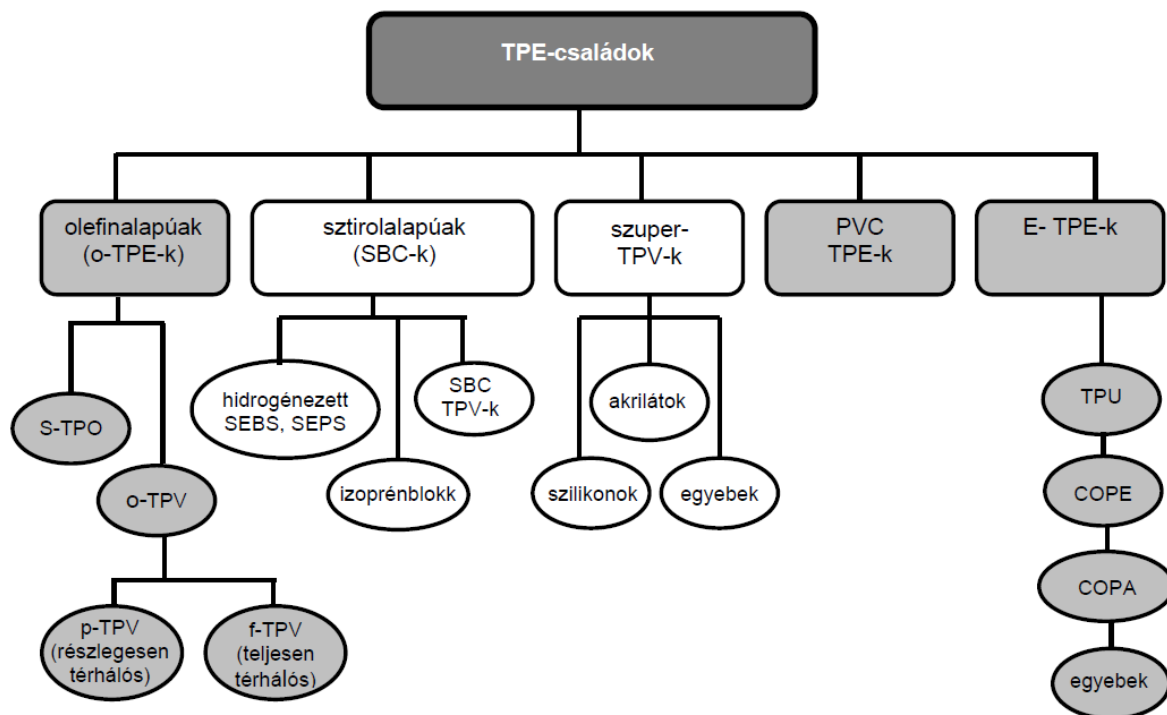
2.1. Hőre lágyuló elastomerek

A termoplasztikus elastomerek felhasználási hőmérsékleten vett gumyszerű viselkedéséért a hagyományos gumikhoz hasonlóan térhálós szerkezetük a felelős, ám lényeges különbség, hogy itt ez a térháló nem kémiai úton alakul ki, hanem egy reverzibilis fizikai térháló jön létre, ahogy az ömledék megszilárdulása alatt a molekulaláncok egymásba gabalyodnak [3].

A hőre lágyuló elastomerek lehetnek valamilyen hőre lágyuló polimer (gyakran polipropilén) és valamilyen elastomer keverékei, ahol a polimer a folytonos fázis, az elastomert (amely lehet sztirol- vagy olefinalapú) ebben diszpergálják kis részecskék formájában (S-TPE, o-TPE). Ha az olefinelastomer részecskéket nem térhálósítják, „termoplasztikus olefin”-nek (TPE-O vagy TPO) nevezik a hőre lágyuló elastomert. Ha a diszpergált részecskék térhálós szerkezetűek (ilyen lehet a diszpergált etilén-propilén-dién elastomer, az EPDM), „termoplasztikus vulkanizátum” (TPV, TPE-V) a megnevezésük. Az ún. szuper-TPV-k valamilyen hőre lágyuló műszaki műanyag (pl. poliamid) és nagy teljesítményű rugalmas anyag, pl. szilikon- vagy akrilátalapú elastomer (akrilátelastomer, ACM vagy akrilát/etilén elastomer, AEM) keverékei.

A TPE-k másik nagy csoportját hőre lágyuló polimerek és elastomerek monomerjeinek blokk-kopolimerizálásával állítják elő. A termékek molekuláláncaiban hőre lágyuló szakaszok váltakoznak rugalmas szakaszokkal. Ilyenek a sztirolalapú blokk-kopolimerek (a sztirol/butadién, jele SBC, TPE-S vagy TPS; a sztirol/etilén/butadién/sztirol, SEBS). A műszaki termoplasztikus elastomerek (engineering TPE, ETPE) közé tartoznak a termoplasztikus uretánok (TPE-U, TPU), a kopolieészterek (COPE), a poliéter-blokk-amidok (PEBA, TPE-A, COPA). A kopolimer elastomerek viszonylag új családját alkotják a metallocén katalizátorral gyártott ún.

poliolefin plasztomerek (POP) és elasztomerek (POE), valamint az egészen új olefin blokk-kopolimerek (OBC-k.) A TPE-k fő családjairól az 1. ábra ad áttekintést [2].



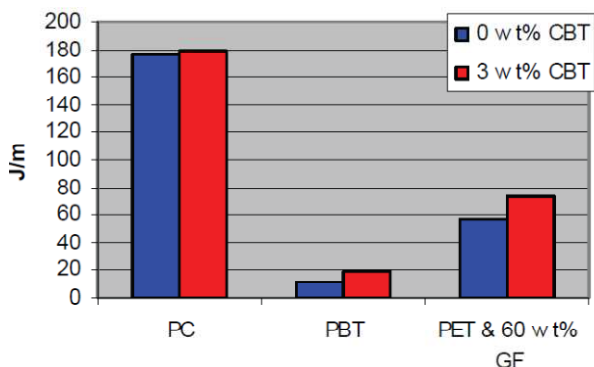
1. ábra A termoplasztikus elasztomerek csoportosítása [2]

A TPE-k sikerüket nem csak annak köszönhetik, hogy jól helyettesíthetők velük a nehezebben feldolgozható hagyományos elasztomerek, hanem teljesen új műszaki megoldások is lehetségessé váltak alkalmazásuk által. Nagyon jól társíthatók más anyagokkal, ezért alkalmazhatók a kétkomponensű fröccsöntés egyik alkotójaként. Koextrudálással kemény műanyagok felületét lehet velük kellemesen lágy tapintásúvá tenni, de fém- vagy kerámiafelületen is jól tapadnak, ha alkalmas típusokat társítanak egymással. Fehérolajjal (színtelen, szagtalan paraffinolaj) tovább lágyíthatók, és akár átlátszó változatok is előállíthatók az orvostechika számára. Építőipari felhasználásra olyan duzzadó tömítéseket fejlesztettek ki, amelyek nedvesség hatására eredeti térfogatuk akár nyolcszorosára növekedhetnek [3].

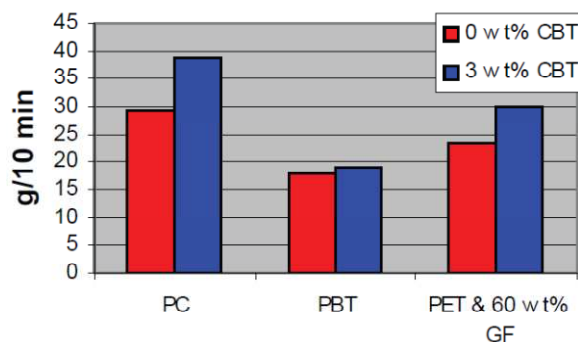
A termoplasztikus poliészterelasztomerek (TPE-E) olyan blokk-kopolimerek, amelyekben kemény poli(butilén-tereftalát) (PBT) szakaszok lágy poliészter vagy poli(éter-észter) szakaszokkal váltakoznak. A lágy szakasz kémiai felépítésével és hosszával változtathatók az elasztomerek tulajdonságai, és így „testre szabott” változatok fejleszthetők ki. A PBT szakaszok arányának növelésével javítható a mechanikai szilárdság, a vegyszer- és UV-állóság [3].

2.2. Ciklikus butilén-tereftalát

A Cyclics Europe GmbH által előállított ciklikus butilén-tereftalát termoplasztikus oligomer, amely gyűrűs molekulaszerkezettel és feldolgozási hőmérsékleten (190°C) igen alacsony, a vízéhez közelítő ömledékvizkozitással bír. Emiatt különösen alkalmas akár más anyagokhoz adva folyóképességet növelő adalékként (CBT[®] 100), akár a kompozitparban mátrixanyagként használva (pl. CBT[®] 160, CBT[®] 500), ugyanis rendkívül alacsony viszkozitása miatt az erősítőszerkezet impregnálása sokkal könnyebben és jobban megvalósítható vele, mint egyéb mátrixanyagokkal. Jó hőstabilitással, vegyszerállósággal, ütésállósággal és nagy merevséggel rendelkezik, kompatibilis számos egyéb polimerrel és töltő- vagy erősítőanyaggal, valamint mivel polimerizálódva is hőre lágyuló mátrixot alkot a kompozit szerkezetben, így későbbi feldolgozási lépések lehetőségét is biztosítja. Folyóképesség-növelő adalékként használva a termékekben kisebb falvastagságok érhetők el, a töltő- vagy erősítőanyagtartalom növelhető, illetve a gyártás energiaigénye csökkenthető. Használható ezen kívül mesterkeverékek hordozóanyagaként is [4-6]. CBT[®] 100 egyes anyagok folyásindexére és ütőmunkájára gyakorolt hatását szemlélteti a 2. és 3. ábra [5].



2. ábra Ütőmunka változása CBT adagolása mellett [5]



3. ábra MFI érték változása különböző anyagok esetén CBT hozzáadásával [5]

A ciklikus butilén-tereftalát gyűrűfelníylásos láncreakcióval polimerizálódik, amihez legalább 150°C hőmérséklet szükséges. A polimerizáció időtartama az alkalmazott katalizátor fajtájától és mennyiségétől függ, azonban általában véve kevesebb, mint 30 perc 190°C-on. Ez a polimerizáció atermikus folyamat és a végtermék polibutilén-tereftalát (PBT) olvadási hőmérséklete (~225°C) alatt is lejátszódhat. Az általánosságban alkalmazott izotermikus polimerizációt (T≈190-195°C) követi a kristályosodási folyamat. Bár bizonyos tanulmányok szerint a két folyamat párhuzamosan játszódik le [7],

valószínűbbnek tűnik, hogy egymást követő folyamatokról van szó és jellemző, hogy a túlhűtött olvadékból ($T \approx 190-195^\circ\text{C}$) történő kristályosodás nehezen kézben tartható folyamat [8]. Az ilyen módon in situ polimerizált CBT kristályossága magasabb, mint a hagyományos polikondenzációs eljárással előállított polibutilén tereftaláté [7-8]. Ezekből a különbségekből kifolyólag az így, in situ módon polimerizált CBT-re használatos a pCBT (polimerizált CBT) elnevezés, a hagyományos PBT helyett [9].

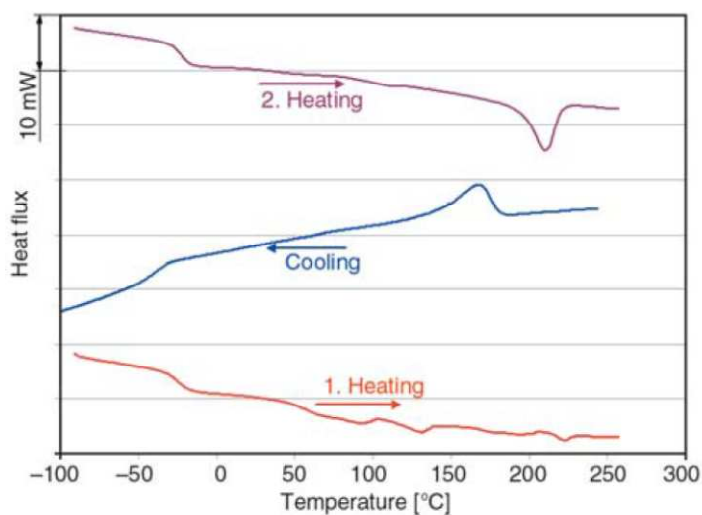
Érdekesség, hogy bizonyos tanulmányok a CBT polimerizációjának atermikus mivoltát cáfoló eredményekre jutottak. Mohd Ishak és társai MDSC-vel vizsgáltak egykomponensű CBT-t, amely katalizátort is tartalmazott (Cyclis Co. XB3-CA4). Két fűtési szakaszt hajtottak végre a kb. 6 mg tömegű mintákon $5^\circ\text{C}/\text{perc}$ fűtési sebességgel, amelyek közül az első 200°C -ig, a második 260°C -ig tartó melegítést tartalmazott, az alkalmazott hőtartási idő 5, 15 és 30 perc volt. A mérések eredményeként a polimerizációs hő kb. 22 J/g értékre adódott [10].

2.3. Elasztomerek CBT-vel történő társítására irányuló eddigi munkák

Karger-Kocsis és társai peroxiddal térhálósított hidrogénezett nitrilkaucsukot (HNBR-t) módosítottak CBT oligomerrel 100/100 (phr) keverési arányt alkalmazva. A felhasznált anyagok a Lanxess által gyártott Therban[®] LT VP/KA 882 HNBR és a Cyclics Europe GmbH CBT[®] 160 terméke volt, amelyben a polimerizációt elősegítő katalizátor már megtalálható. A térhálósítás, valamint vele együtt a CBT polimerizációja $T=190^\circ\text{C}$ -on történt $t=25$ perc hőtartással, mind a CBT-t tartalmazó, mind az anélküli kontrol minta esetében. A szükséges próbatesteket a préseléssel előállított kb. 2 mm vastagságú lemezekből kivágással állították elő [9].

Az ily módon előállított mintákon vizsgálták a CBT adalékolás sűrűsége, keménysége, mechanikai (szakító szilárdság, szakadási nyúlás, húzó rugalmassági modulus) és tribológiai tulajdonságokra gyakorolt hatását, valamint a keverékben kialakuló fázisszerkezetet.

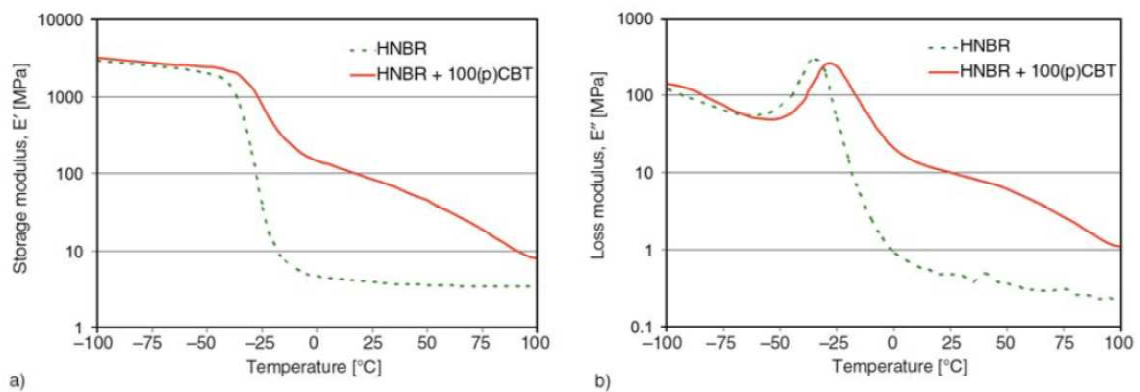
A kapott DSC görbét mutatja a 4. ábra. Mindhárom görbén jól látszik $T \approx -25^\circ\text{C}$ hőmérsékletnél a HNBR üvegesedési átmenete. Az első felfűtésnél $T \approx 60^\circ\text{C}$ -nál látható csúcs a pCBT üvegesedési hőmérséklete lehet, mivel e hőmérséklet környékén sem a CBT, sem a HNBR nem rendelkezik semmilyen termikus átmenettel, tehát valószínűleg a CBT polimerizálódott, azonban ezt kristályosodás nem követte, ami furcsa és a pCBT sztochasztikus kristályosodási tulajdonságaira utal. Az ezután megfigyelhető két endoterm csúcs a CBT, valamint a képződött, pCBT olvadáspontját jelzik, míg a kicsivel 100°C felett megfigyelhető exoterm csúcs a CBT hideg kristályosodásával áll kapcsolatban. A hűtési szakaszban a HNBR üvegesedési hőmérsékletén kívül egy kb. 165°C -nál lévő igen jelentős csúcs figyelhető meg, ami a pCBT kristályosodásának jele. A fajlagos entalpia megváltozásának értéke sokkal nagyobb, mint az első fűtés során, ami arra enged következtetni, hogy a fűtési szakaszban pCBT keletkezett. A második felfűtés során a görbe középső szakasza sokkal simább, mint első esetben, ami a pCBT nagyfokú kristályosságára, illetve a megmaradt CBT pCBT-vé történő átalakulására utal. Ezt alá is támasztja a $T \approx 225^\circ\text{C}$ értéknél található csúcs, ami a pCBT olvadáspontját jelöli, itt a hűtés során tapasztalható kristályosodási, és a második fűtés során mért olvadási entalpiák is egymáshoz közel azonosak voltak ($\sim 13,8 \text{ J/g}$).



4. ábra DSC mérés eredménye[9]

Az 5. ábra mutatja a DMTA mérés eredményeként kapott tárolási és veszteségi modulus értékeket a különböző hőmérsékleten, a referencia és a hibrid rendszerben. A tárolási modulus markáns csökkenése figyelhető meg a HNBR üvegesedési hőmérsékletének közelében és mivel ez az egyetlen ilyen mértékű csökkenés a mért értékekben, azt jelenti, hogy a HNBR alkotta a keverékben a folytonos, míg a (p)CBT a

diszpergált, elosztatott fázist. A (p)CBT jelölés arra utal, hogy a kezdeti CBT tartalomnak csupán egy csekély hányada polimerizálódott a HNBR térhálósítása során, ennek ellenére azonban aktív töltőanyagként funkcionált a HNBR mátrixban, azaz erősítette azt. Erre bizonyíték a megnövekedett tárolási modulus érték, valamint megfigyelhető, hogy a hőmérséklet emelkedésével ez a modulus a hőmérséklet emelkedésével kvázi állandó mértékben csökken, ami termoplasztikus jellegre utal. A veszteségi modulus görbén a HNBR T_g értéke magasabb értékre tolódott (p)CBT jelenlétében, ami annak jele, hogy a HNBR-t alkotó szegmensek mozgását gátolja a (p)CBT jelenléte. Ez valószínűleg arra vezethető vissza, hogy a két anyag, az alkalmazott HNBR akrilátgyökeiből kifolyólag, reakcióba léptek egymással és kötések alakultak ki köztük. A $T \approx 50^\circ\text{C}$ környékén látható finom váll is ezeknek a kötéseknek a jele lehet, valamint az amorf pCBT üvegesedési átmeneti relaxációja is ebben a hőmérséklet-tartományban játszódik le.



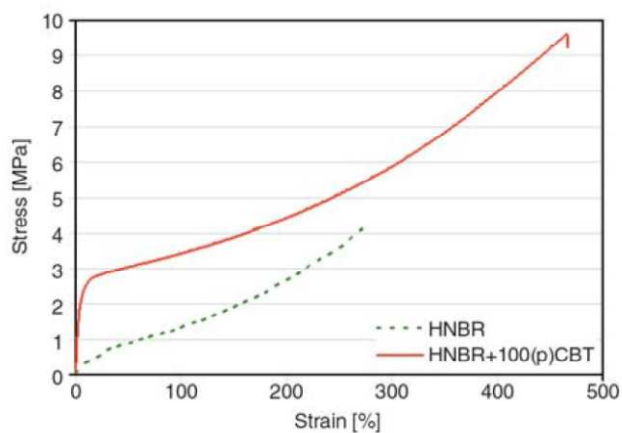
5. ábra A HNBR és a HNBR/(p)CBT keverék tárolási és veszteségi modulusa[9]

A referencia és a keverék rendszer mechanikai tulajdonságainak összesítését tartalmazza az 1. táblázat. Az adatokból kitűnik, hogy minden vizsgált téren szignifikáns javulást sikerült elérni a hibridizációval. A keménységmérés során nagyobb maradó deformáció volt tapasztalható a keverék rendszerénél, amit a pCBT képlékeny alakváltozó-képessége, valamint az újrakristályosodott CBT kristályok törése magyaráz. A 6. ábra és 7. ábra mutatja a két vizsgált anyag szakítógörbéit és terhelés-behatolási mélység görbéit, amelyek a mikrokeménység-mérés során kerültek rögzítésre. Látható, hogy mind a szakítószilárdság, mind a szakadási nyúlás, mind a rugalmassági modulus növekedett a CBT hozzáadásának hatására, valamint a keménységmérés során tapasztalt behatolási mélységek is nagyjából eredeti értékük ötödére estek.

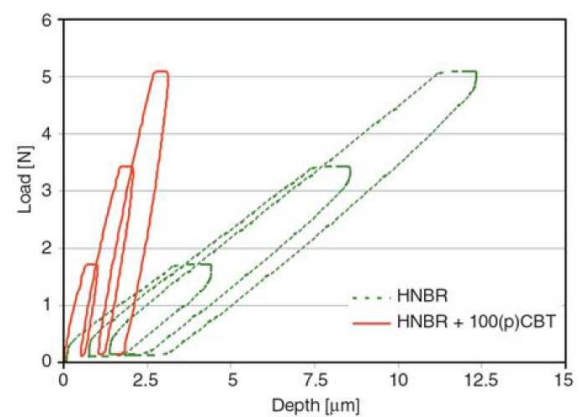
	HNBR	HNBR/(p)CBT
Veszteségi tényező az aktuális T_g értéknél*	1,360	0,337
Sűrűség [g/cm^3]	1,057	1,137
Shore A keménység	42	82
Martens keménység, HM [MPa]	1,45	18,1
M-100 [MPa]	1,3	3,4
M-200 [MPa]	2,7	4,4
Szakítószilárdság	4,4	9,6
Szakadási nyúlás [%]	280	467
Hasadási ellenállás [kN/m]	4,2	33,6
Komplex rugalmassági modulus 0,01% megnyúlásnál DMTA-ból $T=25^\circ\text{C}$ -on [MPa]	4	84

1. táblázat HNBR és HNBR/(p)CBT mechanikai tulajdonságai [9]

*a HNBR üvegesedési hőmérséklete (p)CBT hozzáadására emelkedett (-25°C -ról -19°C -ra)

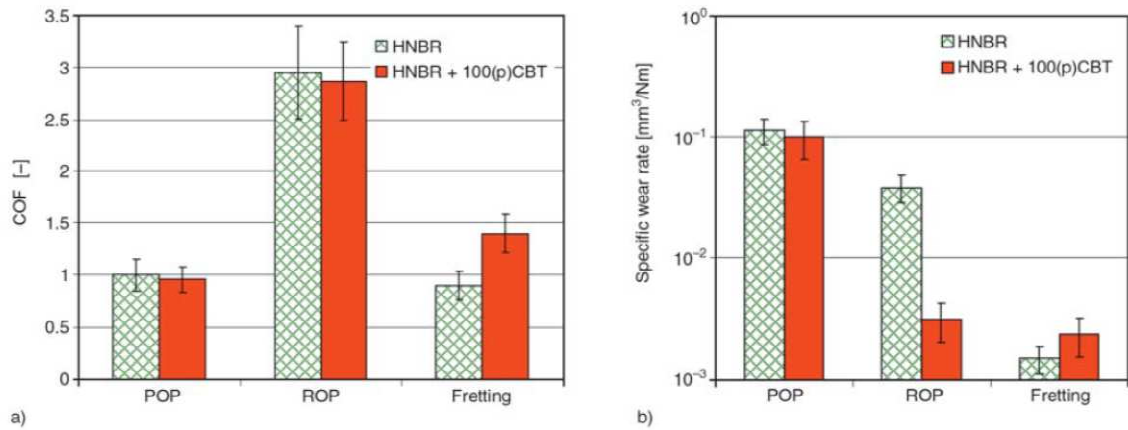


6. ábra Szakítógörbék [9]



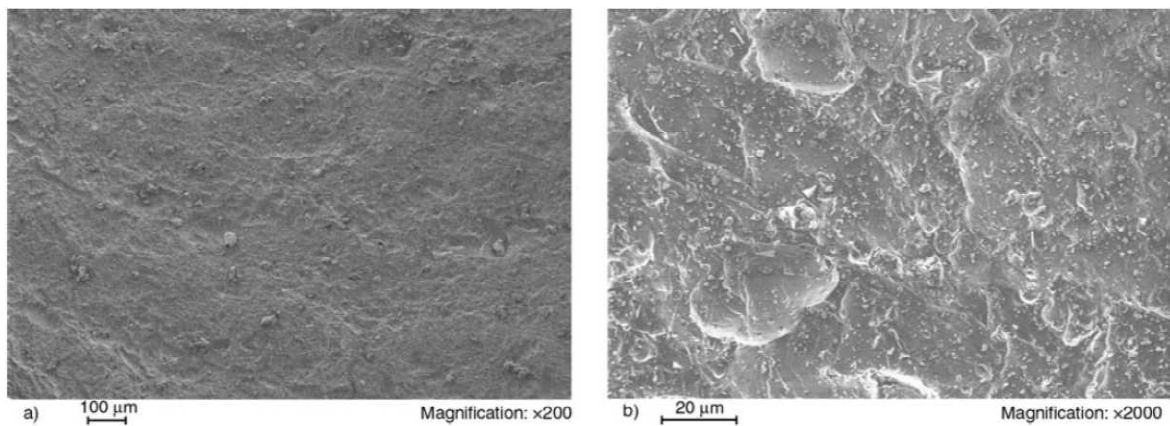
7. ábra Terhelés-behatolási mélység görbék a mikrokeménység-mérés során [9]

A súrlódási és kopási tulajdonságok felderítésére ún. POP, ROP, és fretting vizsgálatok szolgáltak. Ezek közül a ROP és POP teszt mutatott csökkenést a fajlagos kopási arányokban a CBT hozzáadására, a fretting vizsgálat eredménye pont ellentétes. A súrlódási együttható értéke is az első két vizsgálatnál mutatott némi csökkenést, a harmadik esetben ott is ellentétes hatás figyelhető meg (8. ábra).

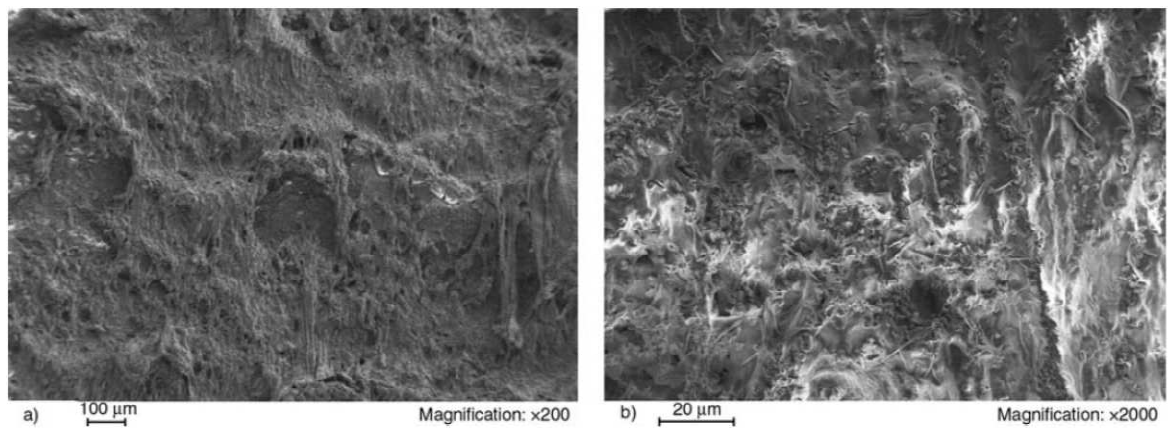


8. ábra Állandósult súrlódási együttható (a) és fajlagos kopási arány (b) értéke a vizsgálati módszerek függvényében [9]

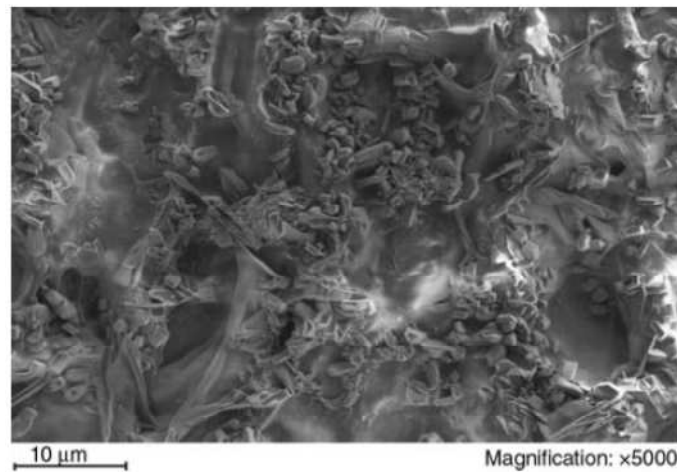
A kopási mechanizmus vizsgálata a POP tesztek után SEM (pásztázó elektronmikroszkóp) felvételek készítésével történt. A tiszta HNBR esetén apró törmelékeny kopási felület volt látható, kráteres szerkezetet hagyva maga mögött. Ez jellemző a töltetlen gumik kopási felületére. A hibrid rendszernél még érdekesebb felület volt megfigyelhető, valamint jelentős képlékeny alakváltozás történt, szálak, szakadt és a terhelés irányában megnyúlt száltöredékek voltak megfigyelhetőek (9. és 10. ábra) Jelentősebb nagyításnál újabb bizonyítékot találtak arra, hogy a CBT nem polimerizálódott teljes mértékben pCBT-vé, a kopási felületen jól fejlett mikron-nagyságrendű lapos és prizma alakú, ömledékből újrakristályosodott CBT kristályok látszottak (11. ábra) [9].



9. ábra Kopási felület tiszta HNBR esetén a POP teszt után (a koptatási irány lefelé mutat) [9]



10. ábra Kopási felület hibrid rendszer esetén a POP teszt után (a koptatási irány lefelé mutat) [9]



11. ábra Hibrid rendszer kopási felülete nagyobb nagyításban [9]

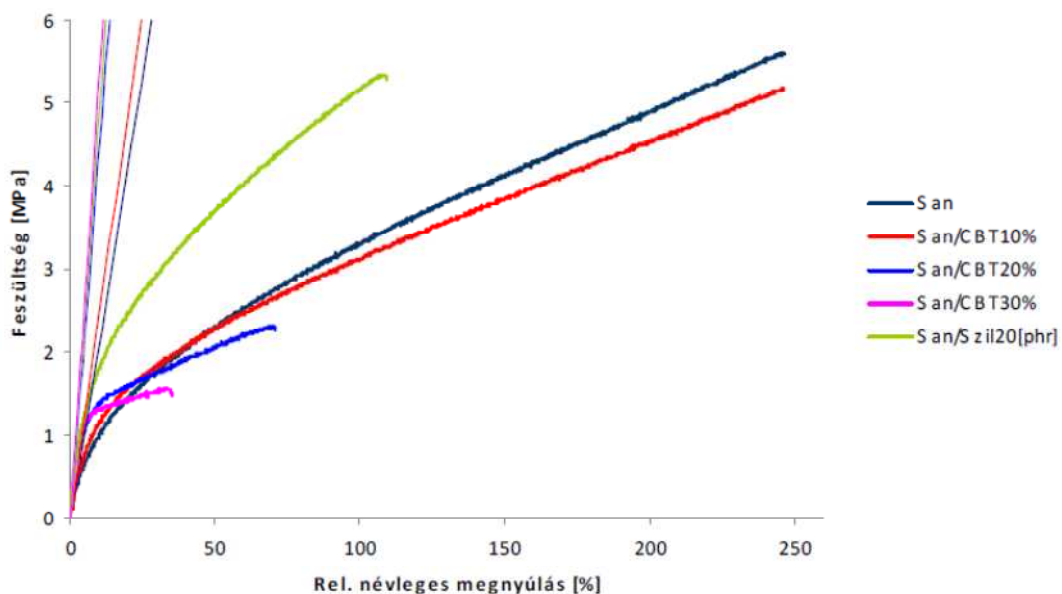
Balogh vizsgálta még elasztomerek CBT-vel történő módosítását. Egyfajta termoplasztikus vulkanizátumot (TPV), a Santoprene™-t módosította CBT-vel különböző arányban (0-50%), valamint az összehasonlítás kedvéért egy 20 phr szilikátot tartalmazó mintát is készített, majd vizsgálta a mechanikai és reológiai tulajdonságok, valamint a morfológia változását. [11].

Alapanyagként az ExxonMobil Chemical Santoprene™ márkanévet viselő, PP kemény szegmenst és EPDM (etilén-propilén-dién monomer) gumiszemcséket tartalmazó termoplasztikus vulkanizátumát módosította a Cyclics Europe GmbH CBT® 100 termékével. A referenciaként alkalmazott szilikát töltőanyag az Evonik Degussa GmbH által mesterségesen előállított szilícium-dioxid (ULTRASIL® VN 2) volt.

Előkészítő lépésként a CBT került kiszárításra vákuum szárítószekrényben 80°C-on 0,1 bar nyomáson 12 órás időtartammal. Ezeket követően kerültek összekeverésre az

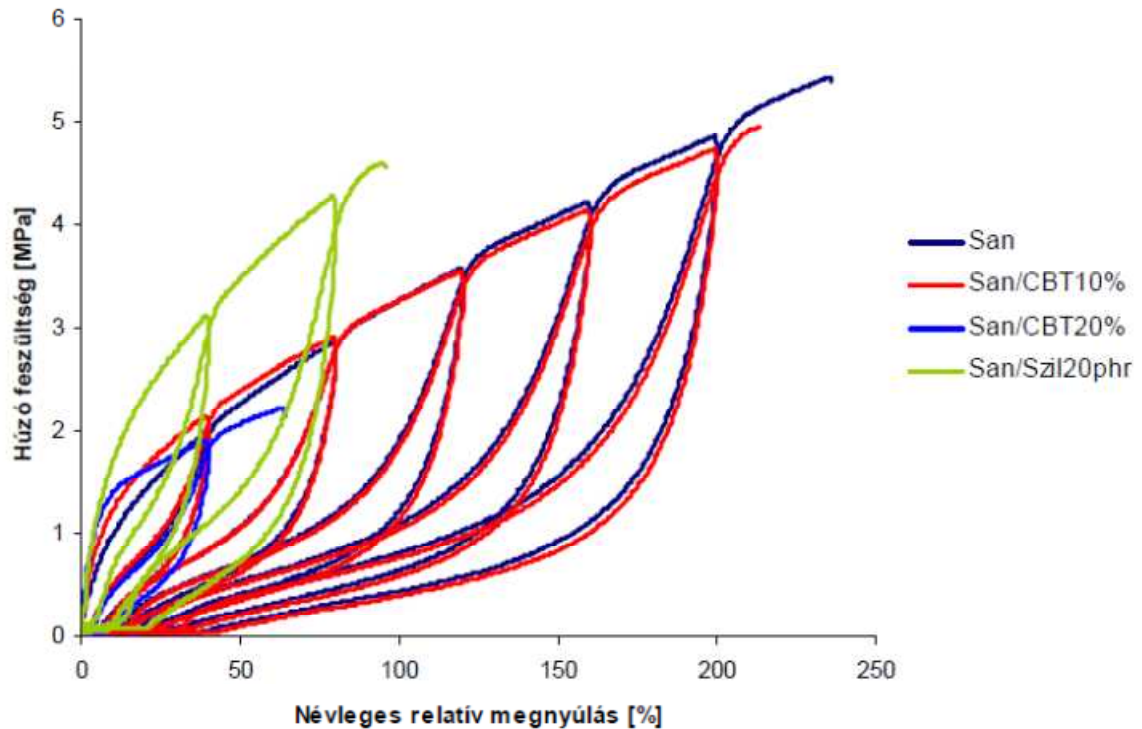
alapanyagok gyúrókamrában 190°C-on a következő paraméterekkel: 1 perces előkeverés a módosító anyagok nélkül, majd a megfelelő mennyiségű CBT vagy szilikát hozzáadása, majd 50 1/perc fordulatszámon 10 perces keverés. 20%-os keverési aránynál, illetve fölötté tapasztalható volt, hogy a Santoprene™ nem tudta felvenni a teljes CBT tartalmat, így annak egy része kifolyt. Az így elkészült keverékeket szintén 190°C-on 2 perces előmelegítés után 2 percig 100 bar nyomás alatt préselte, majd az így elkészült kb. 2 mm vastag lapokból vágta ki a vizsgálatokhoz szükséges próbatesteket. 40 és 50% CBT-t tartalmazó keverékekből ez a kivágás nem sikerült, mivel azok túl ridegnek törékenynek bizonyultak, eltávolításuk a kivágó szerszámból egy darabban nem sikerült.

A szakítóvizsgálatok során kapott tipikus szakítógörbét mutatja a 12. ábra. Látható, hogy 10%-os CBT tartalom felett a húzószilárdság és a szakadási nyúlás értékei is jelentősen csökkentek, a szilikáttal töltött rendszer esetében a szakítószilárdság értéke jelentős változást nem mutatott, viszont a szakadási nyúlás értéke kb. a felére csökkent. A kezdeti rugalmassági modulus értékében tapasztalható, hogy a CBT tartalom növelésére ennek értéke is nő. A várt erősítéssel ellentétes hatás valószínűleg arra vezethető vissza, hogy a Santoprene™ PP mátrixa és a kristályosodott CBT között nem alakult ki megfelelő adhézió.



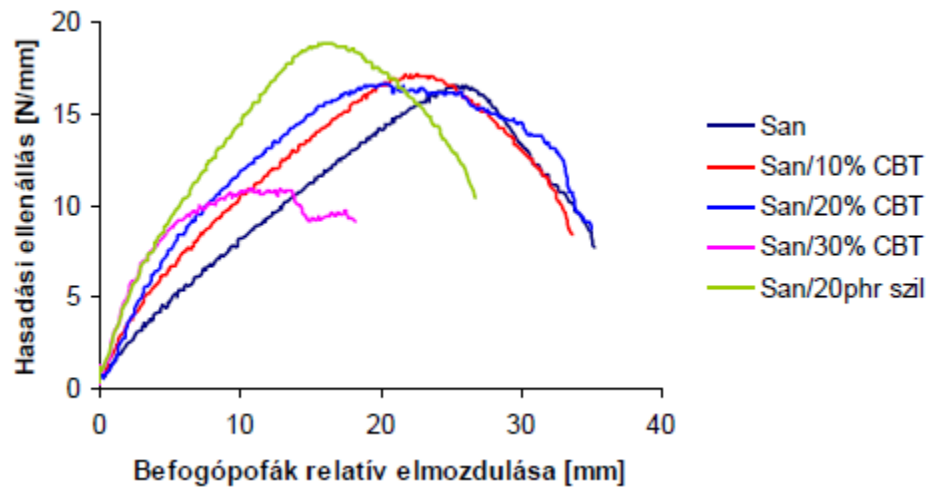
12. ábra Tipikus szakítógörbék a különböző keverékek esetén [11]

A ciklikus szakítóvizsgálat eredményei is ugyanazt az eredményt hozták, mint az egyszeri szakítóvizsgálat, a CBT tartalom 10%-os értéke utáni tulajdonságromlást (13. ábra).



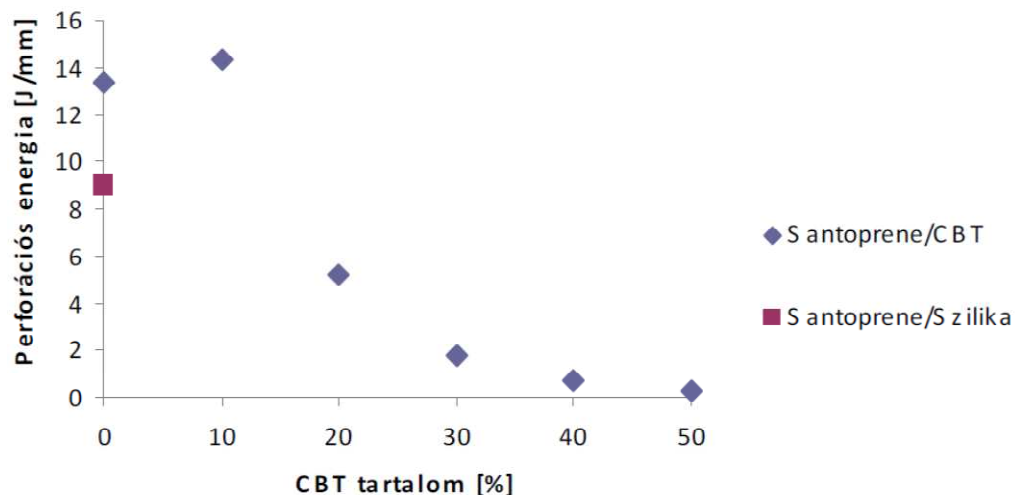
13. ábra Tipikus ciklikus szakítógörbék a különböző keverékek esetén [11]

A hasadási ellenállást vizsgálva az volt tapasztalható, hogy 20%-os CBT tartalomig jelentős változás nem volt a különböző keverékek között, csupán annyi, hogy a csúcsok egyre kisebb nyúlásértékeknél jelentkeztek. 30% CBT-t tartalmazó keveréknél már tapasztalható volt a korábban látott gyengülés, a szilikáttal töltött rendszer esetén volt a legnagyobb a hasadással szemben tanúsított ellenállás, bár ez alacsony nyúlásérték mellett jelentkezett. Az itt kapott tipikus görbéket mutatja a 14. ábra.

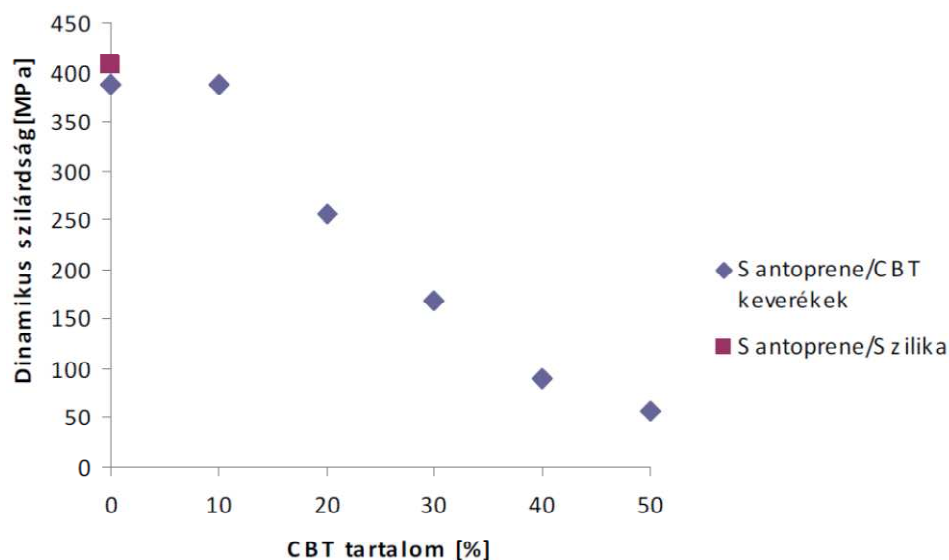


14. ábra Hasadási ellenállás vizsgálatokor kapott tipikus görbék [11]

Az ejtődárdás vizsgálatok eredményeiből számított perforációs energia és dinamikus szilárdság értékei az eddigiekhez hasonlóan 10%-ot meghaladó CBT tartalom esetén jelentős csökkenés volt tapasztalható az értékekben, azonban a 10%-os mintánál a perforáció energia értékében enyhe növekedés volt a tiszta Santoprene™-hez képest. A szilikáttal való töltés hatására a perforációs energia jelentősen csökkent, míg a dinamikus szilárdság kis mértékben javult. Ezeket az adatokat tartalmazza a 15. és 16. ábra.



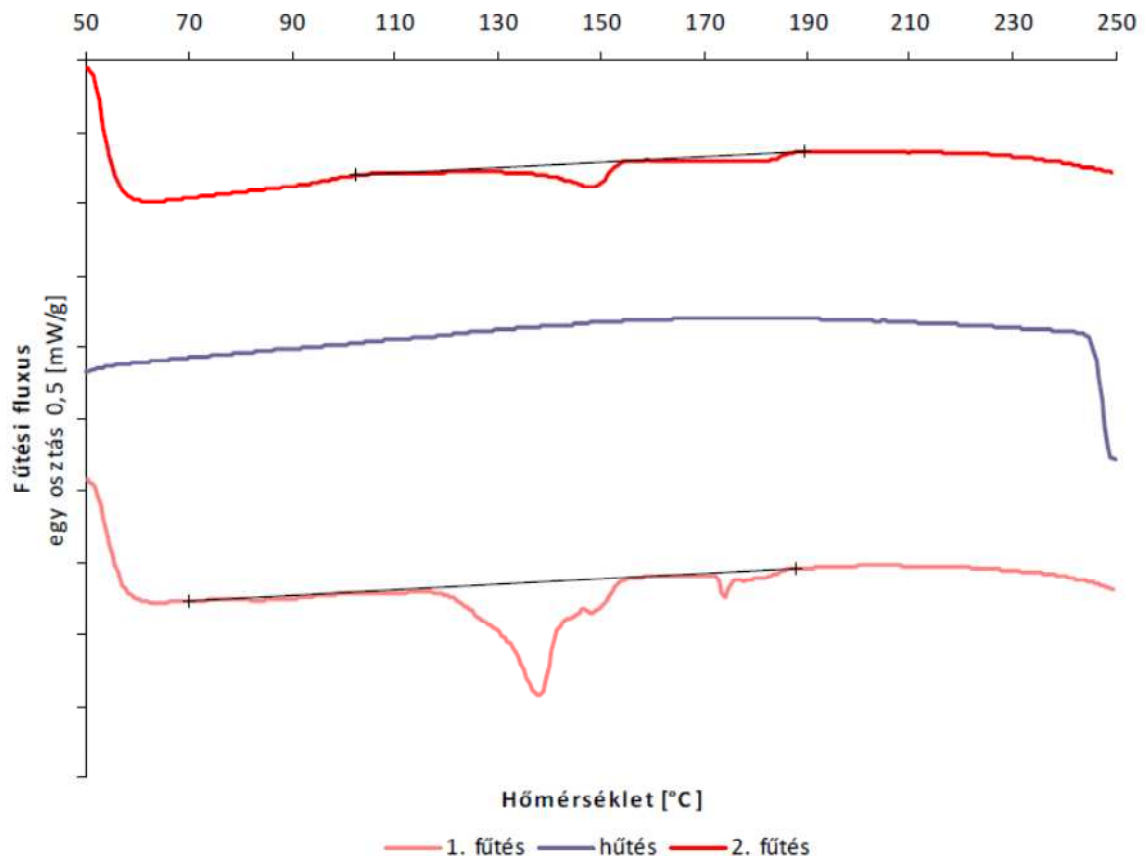
15. ábra Perforációs energia a CBT-tartalom függvényében [11]



16. ábra Dinamikus szilárdság a CBT-tartalom függvényében [11]

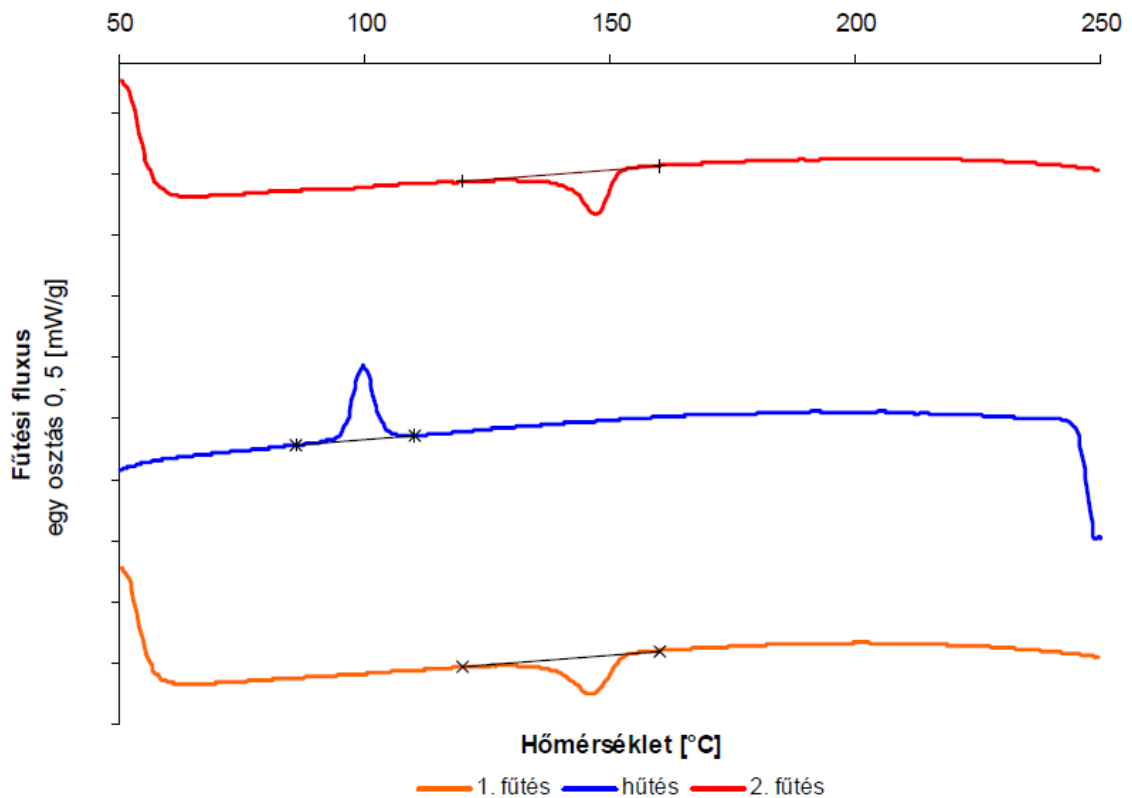
A fázisösszetétel vizsgálatára DSC vizsgálatok szolgáltak, a következő temperálási program szerint: 50°C-ról 250°C-ra fűtés 20°C/perc sebességgel majd, 1 perc hőntartás után visszahűtés 50°C-ra azonos sebességgel, ott ismét 1 perc hőntartás és végül újra 250°C-ra melegítés az előzőekben ismertetett sebességgel.

Először a tiszta CBT került vizsgálat alá, ahol két endoterm csúcs volt látható az első fűtési szakaszban 140°C-os és 174°C-os minimumokkal. A fajlagos entalpiaváltozás értéke az első csúcsnál kb. 32 J/g volt, ahol a kristályos részek közel 90%-a megolvadt, míg a másodiknál ez az érték kb. 4 J/g-ra adódott. A görbe kezdeti szakaszán is látható az olvadás megkezdődésére utaló változás (70°C környékén), ám itt a fajlagos entalpiaváltozás még nagyon csekély. A két endoterm csúcs a második fűtési szakasz során is jelentkezett, gyakorlatilag azonos kezdeti és véghőmérséklettel, azonban az első alkalommal észlelt szuperponált csúcsok nélkül, valamint kisebb fajlagos entalpiaváltozással, 8,84 J/g és 1,44 J/g értékkel (17. ábra).



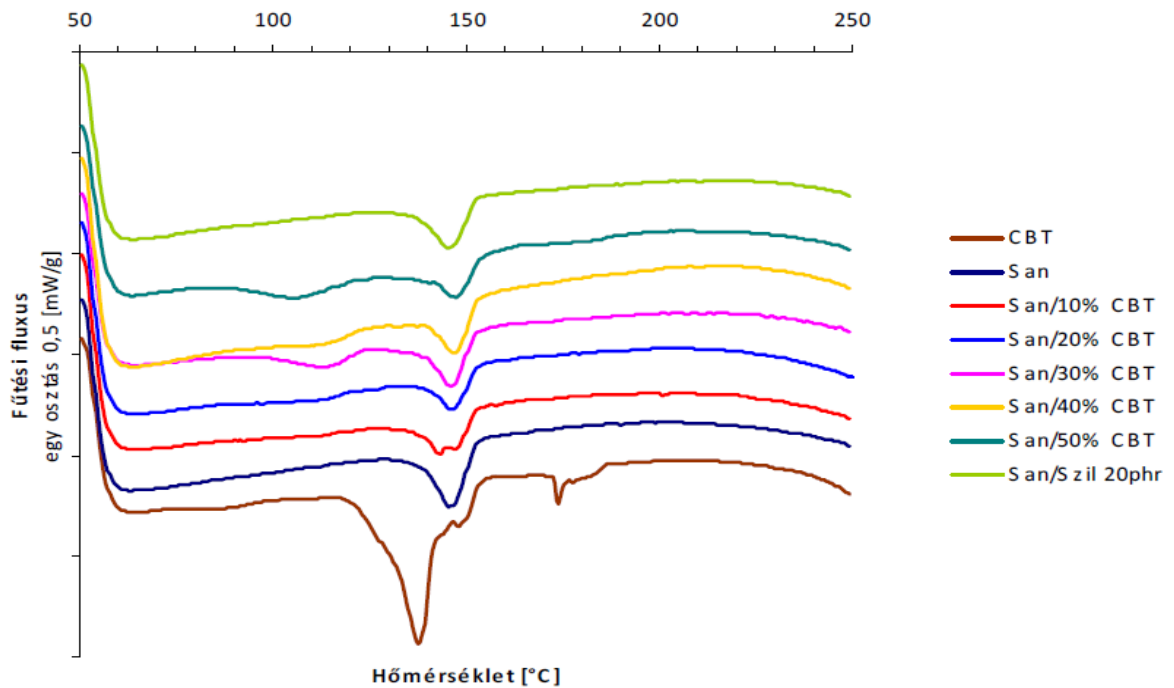
17. ábra Tiszta CBT DSC görbái [11]

A tiszta Santoprene™ vizsgálatakor az első és a második fűtési szakasz során teljesen hasonló szabályos olvadási csúcsok jelentkeztek, valamint a fajlagos entalpiaváltozás is csak kis mértékben változott 10,5 J/g értéktől 9 J/g-ra, ami annak jele, hogy a hűtés során majdnem a teljes PP tartalom visszakristályosodott. Mindkét esetben 120°C-on kezdődik az olvadás és 155°C-nál fejeződik be, a minimum értéke tolódott el 1°C-kal 146°C-ról 147°C-ra. A térhálósított EPDM szemcsék nem befolyásolták a folyamatot, mivel semmilyen fázisátalakuláson nem mentek keresztül. A hűtési szakaszban 110°C-nál indul meg a kristályosodás, az exoterm csúcs 100°C alatt található, míg a kristályosodás 85°C-on fejeződik be. A fajlagos entalpiaváltozás 9,6 J/g, tehát a PP tartalom kb. 90%-a visszakristályosodott. A Santoprene™ DSC görbéit szemlélteti a 18. ábra.



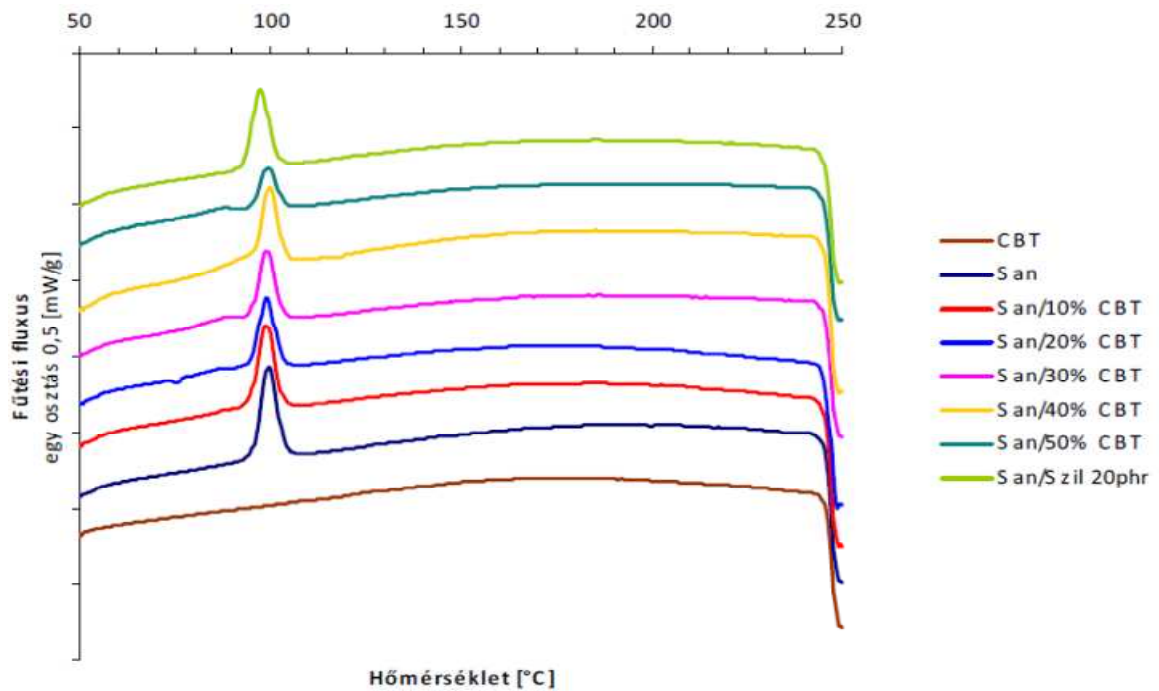
18. ábra Tiszta Santoprene™ DSC görbéi [11]

Ezeket a görbéket referenciaként használva kerültek kiértékelésre a különböző keverékek vizsgálatakor kapott görbék, külön az első- és a második fűtési, valamint a hűtési szakaszé. A szilikáttal töltött rendszer komoly hasonlóságot mutat a Santoprene™-nel, bár a csúcs alatti terület kisebb, a kisebb PP fázistartalom miatt. 10 és 20% CBT tartalom mellett a görbék még nem mutatnak jelentős eltérést, de már kivehető az alacsony hőmérsékleten jelentkező enyhe endoterm csúcs kezdete, ami a CBT tartalom növekedésével egyre markánsabban látható, tehát a CBT tartalom már 80°C környékén elkezd olvadni, és ebbe kapcsolódik be a PP 125°C környékén. Mindegyik görbe minimuma nagyjából 145°C-on található, ahogy az a referencia görbéken is látható (mind a CBT, mind a Santoprene™ nagy része itt olvadt meg). Az 50% CBT tartalmú mintánál már megjelenik a 150°C feletti olvadási tartomány is. Ezek az első fűtési szakaszban kapott görbék láthatók a 19. ábrán.



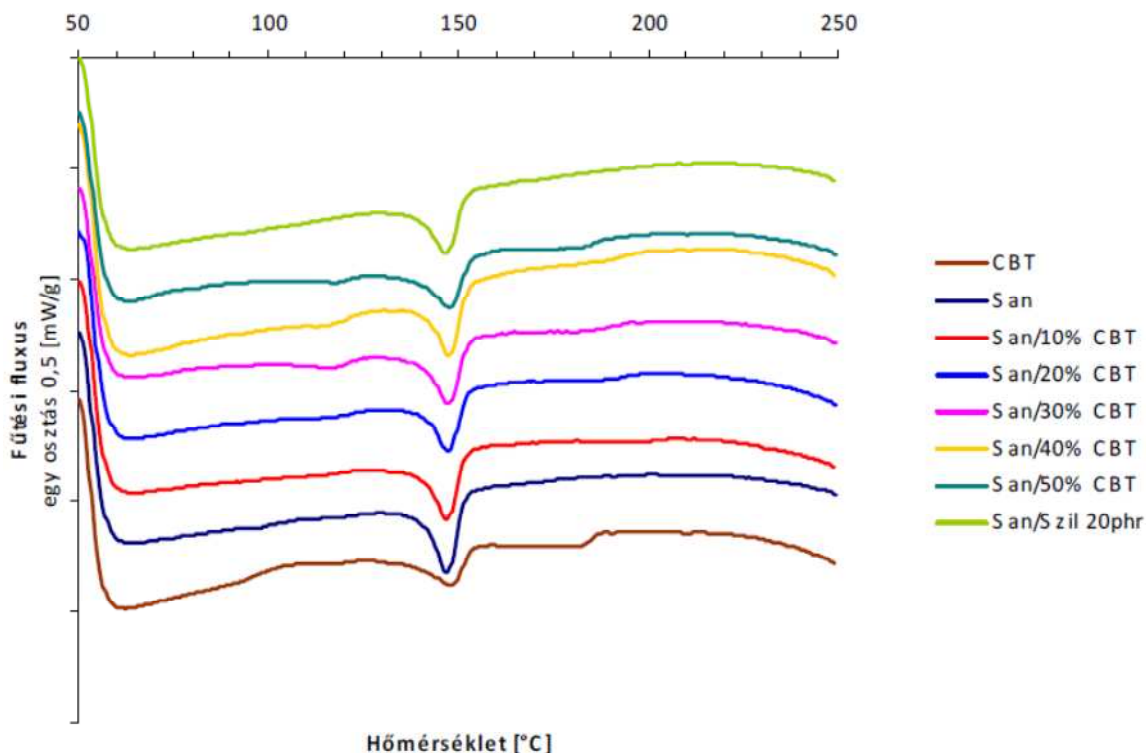
19. ábra Az első fűtési szakasz DSC görbéi [11]

A hűtési szakaszban sem volt szinte semmilyen eltérés a szilikáttal töltött minta a referencia Santoprene™-hez képest, csupán a csúcs tolódik el kissé (1-2°C-kal), illetve a fajlagos entalpiaváltozás is kisebb lett a megváltozott fázisarányokból kifolyólag. A CBT-vel töltött minták esetén is nagyon hasonlóak a görbék, ami várható volt, annak figyelembe vételével, hogy a tiszta CBT-nél sem volt semmilyen csúcs a hűtés során (20. ábra).



20. ábra Az hűtési szakasz DSC görbái [11]

A második felfűtés során a különböző CBT tartalmú keverékekhez tartozó görbék az első felfűtésnél tapasztaltakhoz hasonlóan alakultak, a CBT olvadásából adódó csúcsok azonban kisebbek, tehát a kristályosság mértéke csökkent. A PP olvadásában számottevő változás nem volt. Ezeket a görbéket mutatja a 21. ábra.



21. ábra A második fűtési szakasz DSC görbéi [11]

A mechanikai tulajdonságok terén tapasztalható romlás okának felderítésére pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvételek készültek a 0-20% CBT-t tartalmazó keverékek töretfelületéről. Tiszta Santoprene™ esetén látható a mátrix képlékeny alakváltozása a jól beágyazott szubmikron méretű EPDM szemcsékkel. A 10%-os keverék esetén nincs lényegi eltérés, megjelennek azonban a nem túl jól beépült CBT kristályok. A 20%-os minta vizsgálatánál az előző kettőtől drasztikusan különböző szerkezet volt látható. A beágyazódott EPDM szemcsék már nem kivehetőek, üreges, szivacsos szerkezet látszik, ami a PP fázis folytonosságának megszakadására utal. A korábban tapasztalt lemezes kristályok egyre jobban elvékonyodtak, tűskeszerűvé váltak, hosszuk néhány mikron, vastagságuk néhány tized mikron. A PP és a CBT fázisok összeférhetetlennek mutatkoztak, nem alakult ki megfelelő kölcsönhatás a mátrix és a töltőanyag között, így a CBT részek megbontották a mátrix folytonosságát feszültséggyűjtő helyekként viselkedtek. A terhelés hatására környezetükben mikrorepedések keletkeztek, amelyek továbbterjedve az anyag gyors tönkremenetelét eredményezték.

A töltés folyóképességre gyakorolt hatását a különböző keverékek MFI értékének meghatározásával vizsgálta. Itt jelentős javulás volt tapasztalható a CBT adalékolás hatására, akkora volt a növekmény, hogy a mérési körülményeket is változtatni kellett

10%-os CBT tartalom felett (100 N terhelőerőről 21,6 N-ra). Már 10% hozzáadott CBT hatására is 8-10-szeresére nőtt, majd e felett (már 21,6 N terhelőerő hatására is rendre 10-15 g/10 perccel emelkedtek. A mért MFI értékeket tartalmazza a 2. táblázat.

CBT tartalom	F	MFI
	[N]	[g/10 perc]
0%	100	8,73
	100	9,1
	100	7,51
10%	100	68,95
	100	75,87
	100	78,04
10%	21,6	1,88
	21,6	2,33
	21,6	2,85
20%	21,6	12,58
	21,6	14,04
	21,6	17,63
30%	21,6	31,36
	21,6	30,6
	21,6	30,01
40%	21,6	43,21
	21,6	38,58
	21,6	59,62

2. táblázat MFI értékek [11]

3. Felhasznált alapanyagok, gyártási technológiák, vizsgálati módszerek

Ebben a fejezetben a felhasznált alapanyagokat, illetve az adalékolt termoplasztikus poliészter-alapú elasztomer anyag előállításához felhasznált technológiai lépéseket, valamint a minősítés során alkalmazott vizsgálati módszereket mutatom be.

3.1. Felhasznált alapanyagok

Mátrixanyagként a DuPont Hytrel® G3548L típusú termoplasztikus poliészter alapú elasztomerét használtam. Ennek a gyártó által megadott adatait tartalmazza a 3., 4. és 5. táblázat.

Property	Test Method	Units	Value
Identification			
Resin Identification	ISO 1043		TPC-ET
Part Marking Code	ISO 11469		>TPC-ET<
Mechanical			
Tensile Stress	ISO 527	MPa (kpsi)	
@ 10% Strain			2.5 (0.4)
Stress at Break	ISO 527	MPa (kpsi)	9.7 (1.4)
Strain at Break	ISO 527	%	240
Tensile Modulus	ISO 527	MPa (kpsi)	23 (3.3)
Flexural Modulus	ISO 178	MPa (kpsi)	
-40°C (-40°F)			50 (7.2)
23°C (73°F)			32 (4.6)
100°C (212°F)			7.0 (1.0)
Hardness, Shore D	ISO 868		
15s			26
Maximum			35
Notched Charpy Impact Strength	ISO 179/1eA	kJ/m ²	
-30°C (-22°F)			NB
Brittleness Temperature	ISO 974	°C (°F)	-61 (-78)
Tear Strength	ISO 34-1 method B/a	kN/m (lb/in)	
Parallel			58 (331)
Thermal			
Melting Temperature	ISO 11357-1/-3	°C (°F)	
10°C/min			154 (309)

3. táblázat Hytrel® G3548L adatai 3/1 [12]

Property	Test Method	Units	Value
Thermal			
CLTE, Normal	ISO 11359-1/-2	E-4/C (E-4/F)	
-40 - 23°C (-40 - 73°F)			2.2 (1.22)
23 - 55°C (73 - 130°F)			2.4 (1.33)
55 - 120°C (130 - 248°F)			3.1 (1.72)
CLTE, Parallel	ISO 11359-1/-2	E-4/C (E-4/F)	
-40 - 23°C (-40 - 73°F)			2.4 (1.33)
23 - 55°C (73 - 130°F)			1.8 (1.0)
Vicat Softening Temperature	ISO 306	°C (°F)	
10N, 50°C/h			73 (163)
Rheological			
Melt Mass-Flow Rate	ISO 1133	g/10 min	
190°C, 2.16kg			10
Electrical			
CTI	UL 746A	V	
3.0mm			>600
Flammability			
Flammability Classification	IEC 60695-11-10		
1.5mm			HB
3.0mm			HB
Flammability Classification	UL94		
1.5mm			HB
3.0mm			HB
Temperature Index			
RTI, Electrical	UL 746B	°C	
1.5mm			50
3.0mm			50
RTI, Impact	UL 746B	°C	
1.5mm			50
3.0mm			50

4. táblázat Hytrel® G3548L adatai 3/2 [12]

Property	Test Method	Units	Value
Temperature Index			
RTI, Strength	UL 746B	°C	
1.5mm			50
3.0mm			50
Other			
Density	ISO 1183	kg/m ³ (g/cm ³)	1150 (1.15)
Water Absorption	ISO 62	%	
Immersion 24h			5
Molding Shrinkage	ISO 294-4	%	
Normal, 2.0mm			1
Parallel, 2.0mm			1
Processing - Injection Molding			
Melt Temperature Optimum		°C (°F)	190 (375)
Mold Temperature Range		°C (°F)	30-40 (115-130)
Mold Temperature Optimum		°C (°F)	40 (105)
Drying Time, Dehumidified Dryer		h	2-3
Drying Temperature		°C (°F)	80 (175)
Processing Moisture Content		%	<0.08
Snake Flow		mm (in)	
Inject press 62MPa(9000psi), 1mm (0.040in)			104 (4.1)
Inject press 62MPa(9000psi), 2.5mm (0.100in)			457 (18)
Inject press 83MPa(12,000psi), 1mm (0.040in)			124 (4.9)
Inject press 83MPa(12,000psi), 2.5mm (0.100in)			584 (23)
Processing - Extrusion			
Melt Temperature Optimum		°C (°F)	180 (356)
Drying Time, Dehumidified Dryer		h	2-3
Drying Temperature		°C (°F)	80 (175)
Processing Moisture Content		%	<0.08

5. táblázat Hytrel® G3548L adatai 3/3 [12]

Ehhez adalékoltam a Cyclics Europe GmbH CBT® 100, illetve CBT® 160 márkanévű CBT termékét, amelynek gyártó által megadott adatait a 6. táblázat tartalmazza.

Physical Properties	Metric	Comments
Specific Gravity	1.31 g/cc	ASTM D792
Density	1.14 g/cc	Liquid (Unpolymerized resin)
Viscosity 	12.0 cP	Melt (Unpolymerized resin); Cone and plate 10 1/s shear rate
	@Temperature 220 °C	
	15.0 cP	Melt (Unpolymerized resin); Cone and plate 10 1/s shear rate
	@Temperature 210 °C	
	18.0 cP	Melt (Unpolymerized resin); Cone and plate 10 1/s shear rate
	@Temperature 200 °C	
	26.0 cP	Melt (Unpolymerized resin); Cone and plate 10 1/s shear rate
	@Temperature 190 °C	
	33.0 cP	Melt (Unpolymerized resin); Cone and plate 10 1/s shear rate
	@Temperature 180 °C	
Linear Mold Shrinkage	0.0150 cm/cm @Thickness 4.00 mm	ASTM D955

Mechanical Properties	Metric	Comments
Tensile Strength, Yield	54.0 MPa	ISO 527
Elongation at Break	>= 50.0 %	5 mm/min; ISO 527
Elongation at Yield	3.20 %	ISO 527
Tensile Modulus	2.70 GPa	ISO 527
Flexural Modulus	2.38 GPa	ISO 178
Flexural Strength	74.0 MPa	ISO 178
Izod Impact, Unnotched (ISO)	NB	ISO 180/U
Izod Impact, Notched (ISO)	6.70 kJ/m²	ISO 180/A

Thermal Properties	Metric	Comments
Heat of Fusion	64.0 J/g	Unpolymerized resin; ASTM E793
Specific Heat Capacity	1.25 J/g·°C	Solid (Unpolymerized resin); ASTM E1269
	1.96 J/g·°C @Temperature 180 °C	Liquid (Unpolymerized resin); ASTM E1269
Melting Point	180 °C	Unpolymerized resin
	225 °C	ASTM D3418
Flammability, UL94	HB	

Processing Properties	Metric	Comments
Processing Temperature	190 - 240 °C	

6. táblázat CBT[®] 100 tulajdonságai [13]

A CBT[®] 160-as termék a 100-astól csak annyiban tér el, hogy az tartalmaz a polimerizációt elősegítő katalizátort, így a feldolgozás szempontjából lényeges paraméterekben nincs nagymérvű eltérés.

3.2. Adalékanyag bekeverése

A mátrixként használt termoplasztikus elasztomer (TPE) és az adalékként használt CBT bekeverése először granulátum formában történt, majd Labtech Scientfic moduláris ikercsigás extrudert, Labtech automata vízszint-szabályozású hűtőkádat, illetve Labtech LZ-120/VS típusú granuláló berendezést használva előállítottam az adalékolt alapanyag-granulátumot. Az adalékok pontos típusát és mennyiségét a 7. táblázat tartalmazza.

	Adalék típusa	Adalék mennyisége	Mátrix mennyisége
	[-]	[tömeg%]	[tömeg%]
1	CBT [®] 100	0	100
2	CBT [®] 100	5	95
3	CBT [®] 100	10	90
4	CBT [®] 100	20	80
5	CBT [®] 160	10	90

7. táblázat Adalékok típusa és mennyisége

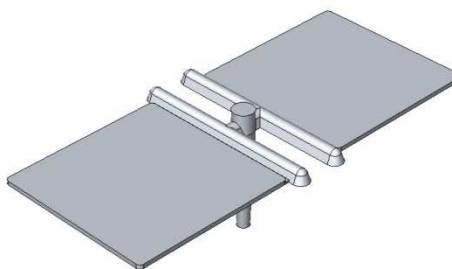
Az extruder zónahőmérsékleteit tartalmazza a 8. táblázat. A csiga forgási sebessége 50 1/perc volt.

Hőmérsékletek										
1. zóna	2. zóna	3. zóna	4. zóna	5. zóna	6. zóna	7. zóna	8. zóna	9. zóna	10. zóna	Sz.szám
[°C]										
175	180	180	180	180	185	185	185	190	190	185

8. táblázat Az extruder zónahőmérsékletei

3.3. Lapka próbatestek előállítása fröccsöntéssel

Az így előállított granulátumot felhasználva fröccsöntéssel állítottam elő lapka próbatesteket Arburg Allrounder Advance 370S 700-290 típusú fröccsöntőgépet használva. A gyártott próbatestet szemlélteti a 22. ábra, a fröccsöntés során alkalmazott zónahőmérsékleteket és egyéb paramétereket pedig a 9. és 10. táblázat tartalmazza.



22. ábra A fröccsöntött lapka próbatest

Hőmérsékletek						
Garat	1. zóna	2. zóna	3. zóna	4. zóna	Fúvóka	Szerszám
[°C]						
20	185	195	200	205	210	40

9. táblázat A fröccsöntésnél alkalmazott hőmérsékletek

	Adagolási térfogat	Átkapcsolási pont	Utó- nyomás	Utónyomási idő	Maradék hűtési idő	Torló- nyomás	Fröccs- nyomás
	[cm ³]	[cm ³]	[bar]	[s]	[s]	[bar]	[bar]
mátrix	50	11	400	20	30	10	600
5%CBT100	50	11	400	20	30	10	490
10%CBT100	50	11	400	20	30	10	500
20%CBT100	50	11	400	20	30	10	430
10%CBT160	50	11	400	20	30	10	300

10. táblázat A fröccsöntés egyéb paramétereit

A fröccsöntés megkezdése előtt az alapanyagot Heraeus UT20 szárítószekrényben kiszárítottam 80°C-on 4 órás szárítási idővel.

3.4. Folyásindex- és viszkozitásmérés

A különböző arányú keverékek folyási indexét (MFI) CEAST 7027.000 típusú, számítógép-vezérlésű kapilláris plasztométert használva határoztam meg, a vizsgálati hőmérséklet 190°C, a terhelőerő 21,6 N volt, a kapilláris hossza 8 mm, sugara 1 mm, a dugattyú átmérője 9 mm volt. A minta betöltését egy 60 s-ig tartó melegítés követte, ami után következett a minta kompaktálása a dugattyú végállásától számított 80 mm-es magassáig. Itt 180 s terhelés nélküli hőntartás, majd a terhelőerő ráadása történt. A mérés 45-15 mm közötti sávban történt, majd az ezalatt kifolyt anyagmennyiséget RADWAG WXD 200/2000 típusú mérlegen mértem meg

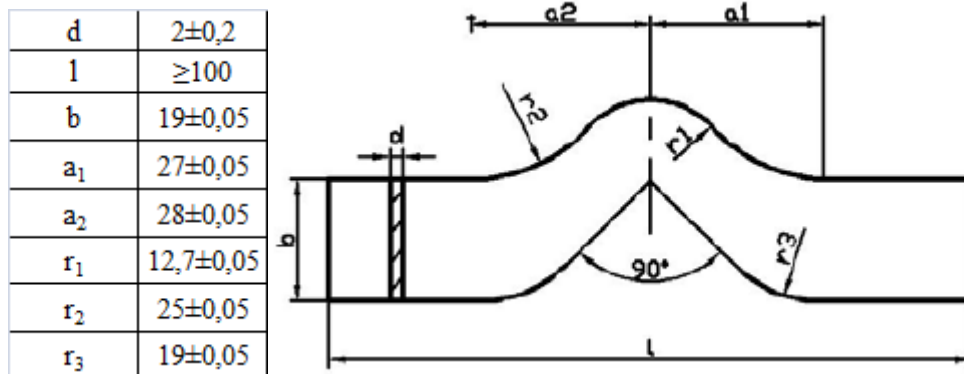
A párhuzamos-lemezes reométerrel végzett viszkozitásméréshez a szükséges 25 mm átmérőjű próbatesteket szintén az elkészült lapka próbatestekből vágtam ki. Az elkészült minták dinamikus viszkozitás értékét TA Instruments AR2000 típusú párhuzamos-lemezes reométerrel mértem ki, az mérési hőmérsékletek 180°C, 190°C, 200°C és 210°C voltak, a gerjesztés szinuszosan zajlott, 0,02 rad kitéréssel és 6,366 Hz frekvencián, 1 mm-es rést alkalmazva a két párhuzamos lemez között. A minta behelyezése után 150 s kondicionálás volt, ami alatt 3 s-os időközönként rögzítésre került az éppen aktuális dinamikus viszkozitás értéke, a görbe lefutásának megismerése végett.

3.5. Szakító és hasító próbatest kimunkálása

A szakító- és továbbhasadási vizsgálathoz szükséges próbatesteket az elkészült lapka próbatestekből vágtam ki egy stancoló és egy golyós prés segítségével. A

szakítóvizsgálathoz MSZ EN ISO 8256:2000 szabvány szerinti 3-as típusú piskóta próbatesteket készítettem, a szakítóvizsgálatot Zwick Z005 típusú szakítógépen végeztem szobahőmérsékleten, a szakítási sebesség 100 mm/perc, a befogási hossz 30 mm volt.

A továbbszakító próbatest vázlatát és méreteit a 23. ábra tartalmazza, a vizsgálatot Zwick Z005 típusú szakítógépen végeztem szobahőmérsékleten, a szakítási sebesség 100 mm/perc, a befogási hossz 55 mm volt. A próbatestek éleit pengével tovább élesítettem, hogy a szakadás mindenképp a kívánt helyen következzen be.



23. ábra A hasító próbatest vázlata és méretei

3.6. SEM vizsgálat

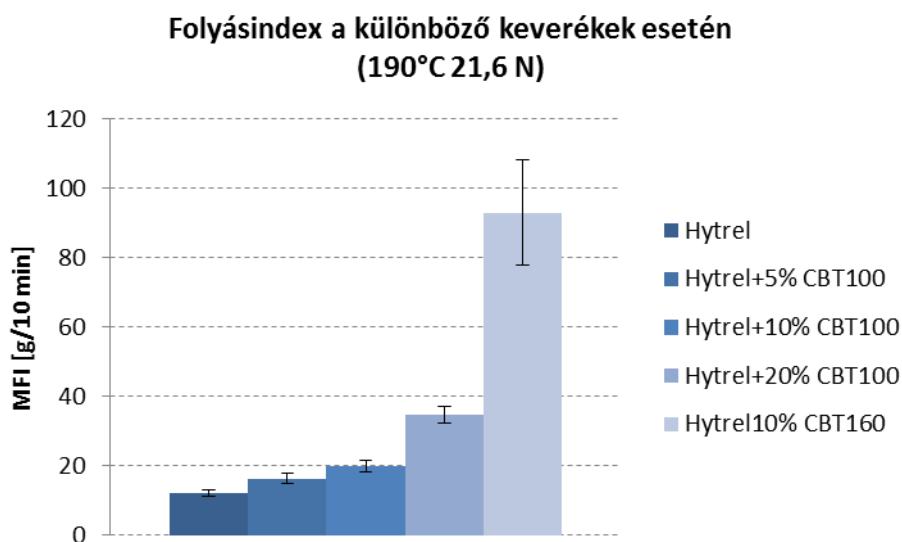
A továbbszakító vizsgálatok során használt próbatestek töretfelületeiről, illetve folyékony nitrogénben hűtött kriogén-töretfelületekről SEM felvételeket készítettem a tanszéken található Jeol JSM-6380LA típusú pásztázó elektronmikroszkóp segítségével. A felvételek készítése előtt a minták felülete vékony arany-palládium bevonatot kapott a vizsgálhatóság érdekében.

4. A tiszta és az adalékolt TPE reológiai tulajdonságai

A következőkben az adalékolt és a referenciaként használt mátrixanyag reológiai tulajdonságait ismertetem. Az MFI mérés elvégzése előtt az anyagot a fröccsöntésnél ismertetett paraméterekkel szárítottam.

4.1. Folyóképességi vizsgálat

Az tömegmérés során kapott értéket a mérőeszköz szoftverébe visszatáplálva az meghatározta az adott minta MFI értékét. A mért értékeket grafikusán ábrázolva a 24. ábra.



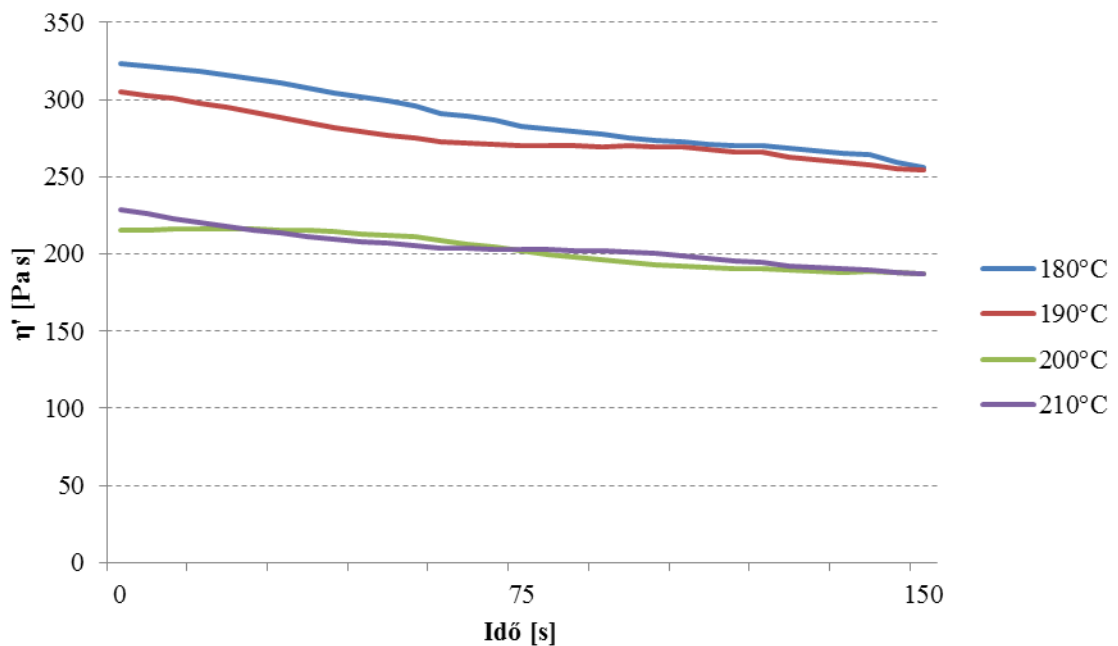
24. ábra Az MFI érték változása a különböző CBT tartalom hatására

Az eredményekből jól látszik, hogy a hozzáadott CBT hatására a folyóképesség igen jelentős mértékben javult, 20% CBT100 tartalomnál az eredeti érték kb. háromszorosa volt. Ennél is drasztikusabb, majdnem nagyságrendi folyóképesség-növekedés volt tapasztalható a CBT 160-at tartalmazó keveréknél, ami valószínűleg arra vezethető vissza, hogy az ebben található katalizátor a mátrixanyagban a molekulaláncok tördelődését okozva csökkentette az átlagos molekulatömeget, ám ennek a jelenségnek a pontos magyarázata további vizsgálatokat igényel.

4.2. Dinamikus viszkozitás vizsgálata

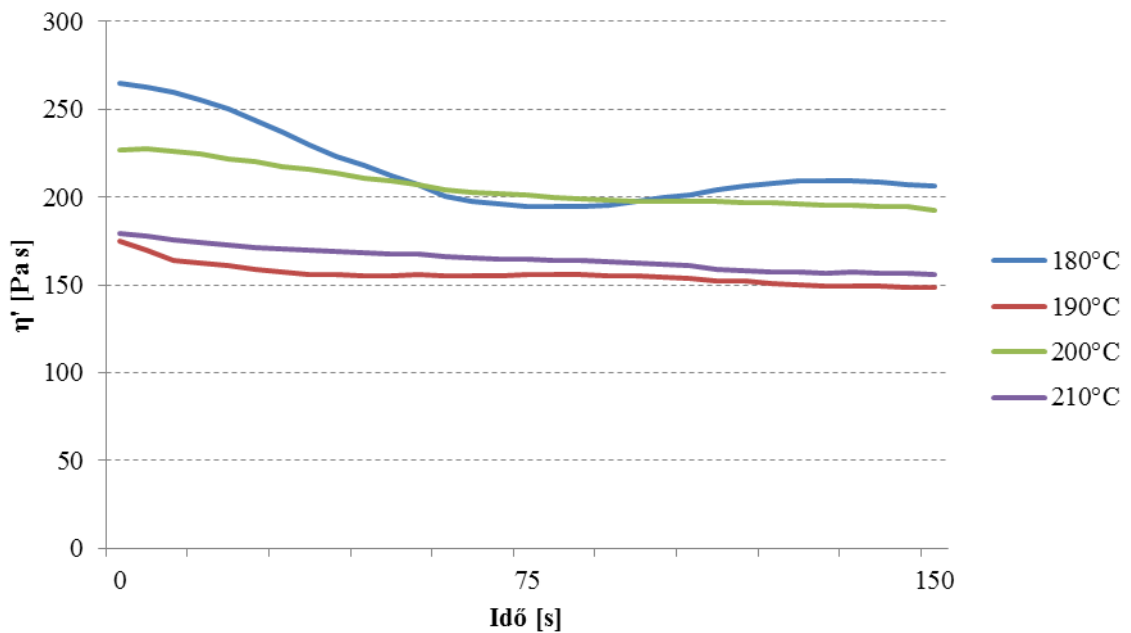
Ezeket a görbéket vizsgáltam azonos hőmérsékleten véve, eltérő keverékeket összehasonlítva, illetve a különböző keverékeket véve alapul, a hőmérséklet változásának azok dinamikus viszkozitására gyakorolt hatását.

Tiszta mátrixanyag esetében 190°C fölött van egy érzékelhető csökkenés a viszkozitás értékében, az ez alatti 180°C és 190°C, illetve az ezt meghaladó 200°C és 210°C hőmérsékleten kapott értékek páronként nagyjából megegyeznek (25. ábra).



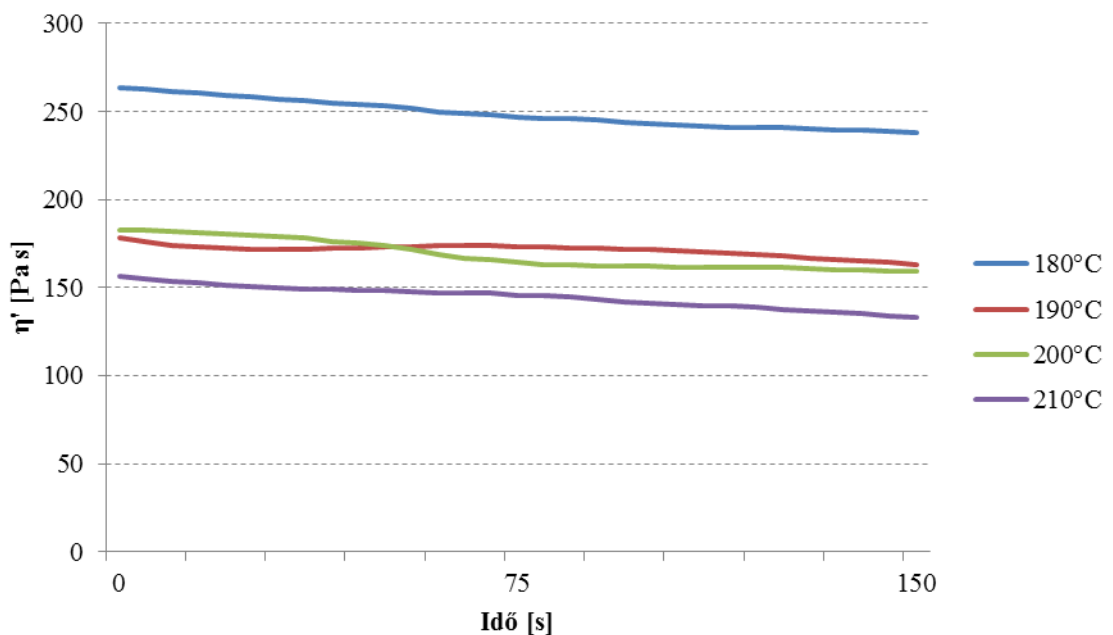
25. ábra Hytrel dinamikus viszkozitása a különböző hőmérsékleteken

5%-os CBT-100 tartalom mellett érdekes, hogy 190°C-on a dinamikus viszkozitás értéke alacsonyabb, mint 200°C-on, 210°C-on pedig ismét kb. ugyanannyi, mint 190°C-on (26. ábra).



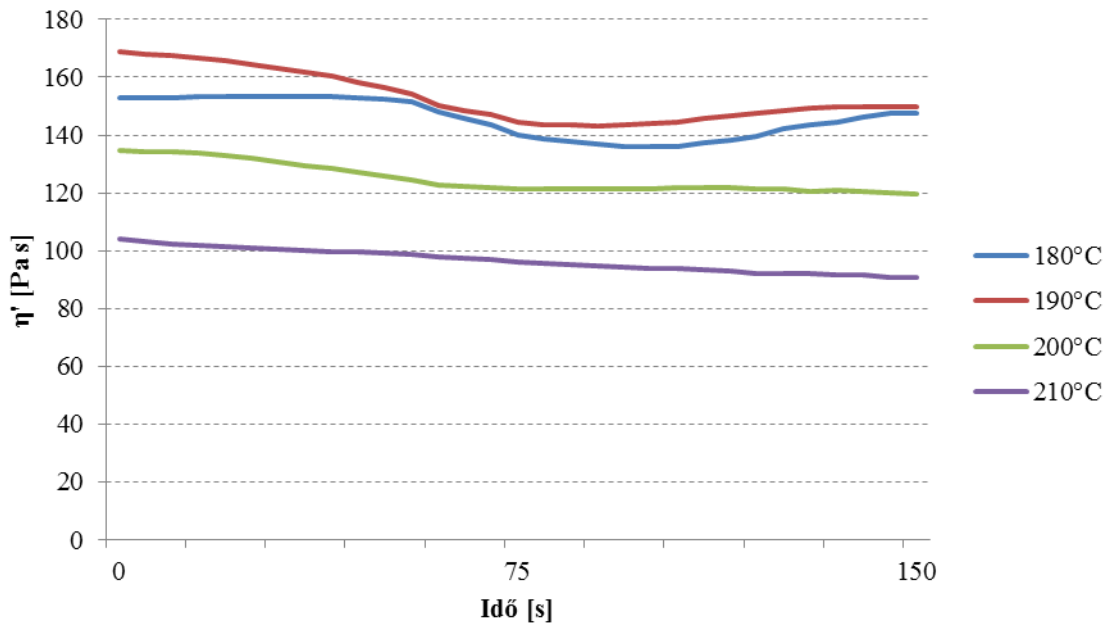
26. ábra Hytrel+5% CBT-100 dinamikus viszkozitása a különböző hőmérsékleteken

10%-os CBT-100 tartalom mellett 180°C és 190°C között van a legnagyobb különbség a viszkozitás értékében, valamint utána is csökkenő tendenciát mutat a hőmérséklet emelkedésével (27. ábra).



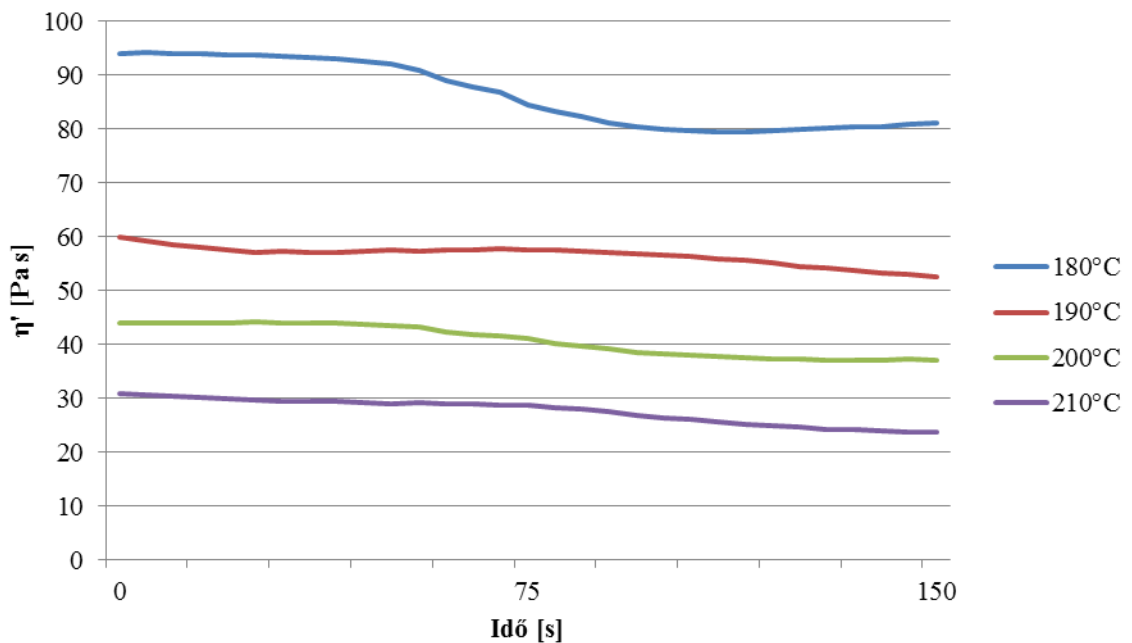
27. ábra Hytrel+10% CBT-100 dinamikus viszkozitása a különböző hőmérsékleteken

20%-os CBT-100 tartalom mellett ismét 190°C fölött tapasztalható nagyobb csökkenés a dinamikus viszkozitásban. (28. ábra).



28. ábra Hytrel+20% CBT-100 dinamikus viszkozitása a különböző hőmérsékleteken

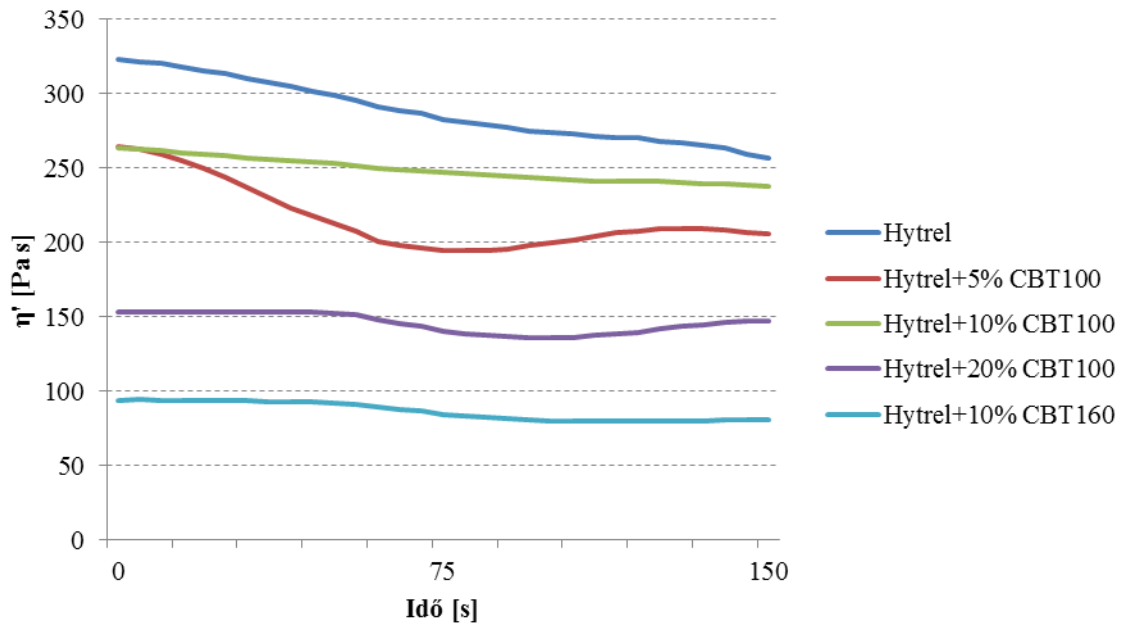
10%-os CBT-160 tartalom mellett volt a legnagyobb hatása a hőmérséklet emelésének a viszkozitás csökkenésére, majdnem négyszer akkora 180°C-on, mint 210°C-on (29. ábra).



29. ábra Hytrel+10% CBT160 dinamikus viszkozitása a különböző hőmérsékleteken

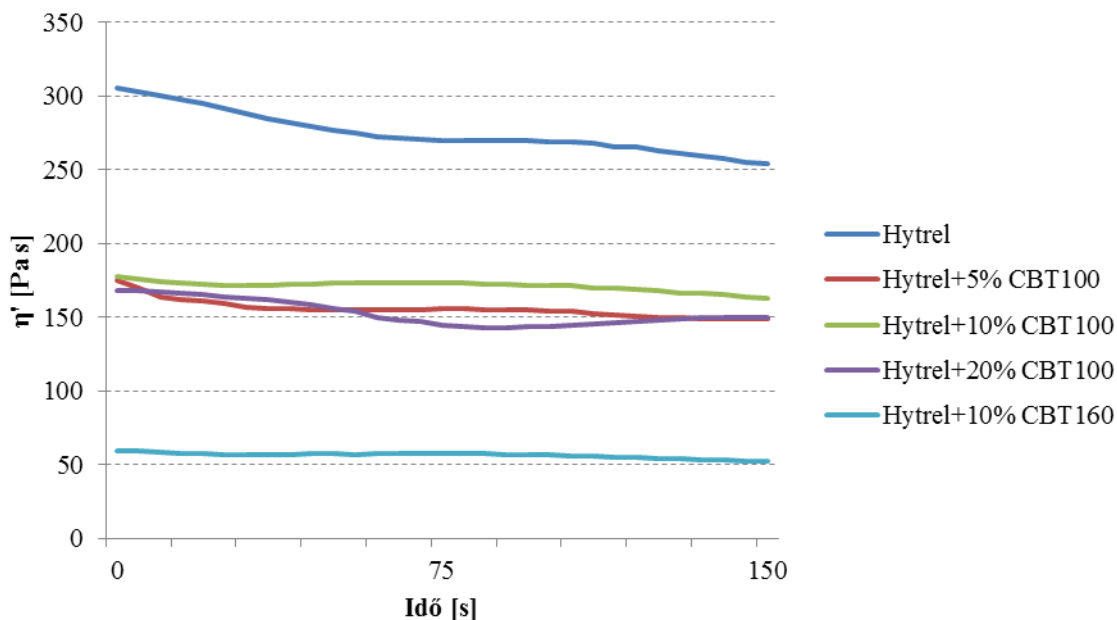
Azonos hőmérsékleten a különböző mennyiségű és minőségű CBT adalék mért értékre gyakorolt hatását is vizsgáltam.

180°C-on az 5%-os CBT-100-as keverék kisebb dinamikus viszkozitást mutat, mint a 10%-os CBT-100-as, majd még kisebb a 20%-os CBT-100-as, legnagyobb mértékben pedig a CBT 160 adalékolása csökkentette az értéket. Az 5 és 10% CBT-100-at tartalmazó keverék közti különbség elképzelhető, hogy mérési pontatlanság eredménye, ennek felderítésére további mérések szükségesek még (30. ábra).



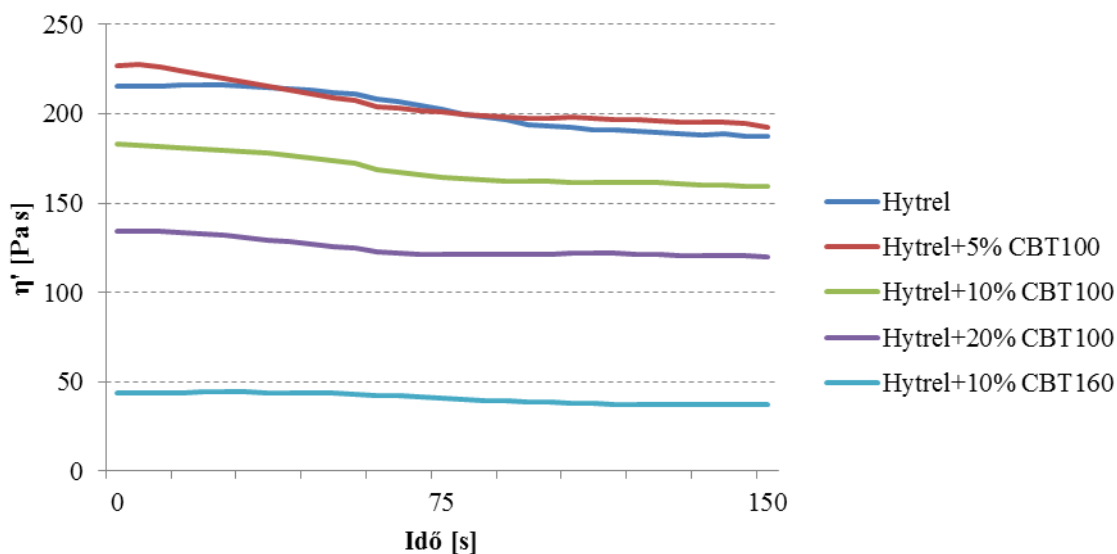
30. ábra Dinamikus viszkozitás a különböző keverékeknel 180°C-on

190°C-on (a Hytrel ajánlott feldolgozási hőmérsékletén) a CBT-100 adalékolás mennyiségtől függetlenül, nagyjából azonos mértékben csökkentette a viszkozitást, míg a CBT-160-as adalék esetén ez még egy jelentős léptékben, az eredeti kb. ötödére csökkent (31. ábra).



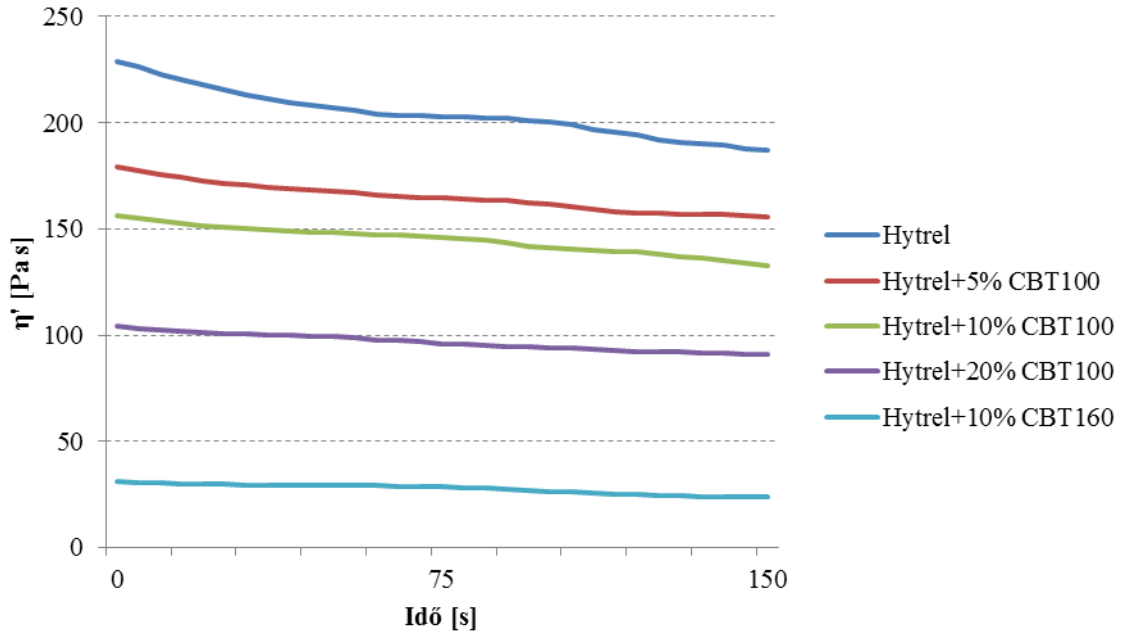
31. ábra Dinamikus viszkozitás a különböző keverékeknel 190°C-on

200°C-on 5% CBT-100 hozzáadására nem változott lényegesen a keverék viszkozitása a tiszta mátrixhoz képest, majd az adalékolás mértékének növelésével a viszkozitás csökkent, ismét a 10%-os CBT-160-as adalék okozta a legnagyobb mértékű csökkenést (32. ábra).



32. ábra Dinamikus viszkozitás a különböző keverékeknel 200°C-on

210°C-on, ahogy a többi esetben is 10% CBT-160 adalék mellett volt a legkisebb a viszkozitás, egyéb esetben a mátrixhoz képest a viszkozitás a keverékben lévő CBT-100 mennyiségének növelésével csökkenő tendenciát mutatott (33. ábra).



33. ábra Dinamikus viszkozitás a különböző keverékeknel 210°C-on

A mérések során a kondicionálási idő végén kapott utolsó értéket alapul véve meghatároztam továbbá a CBT adalékolás folyás aktiválási energiájára gyakorolt hatását. A hőmérséklet viszkozításra gyakorolt hatását ún. Arrhenius típusú összefüggés írja le [14].

$$\eta(T) = A e^{\frac{E_f}{RT}} \quad (1)$$

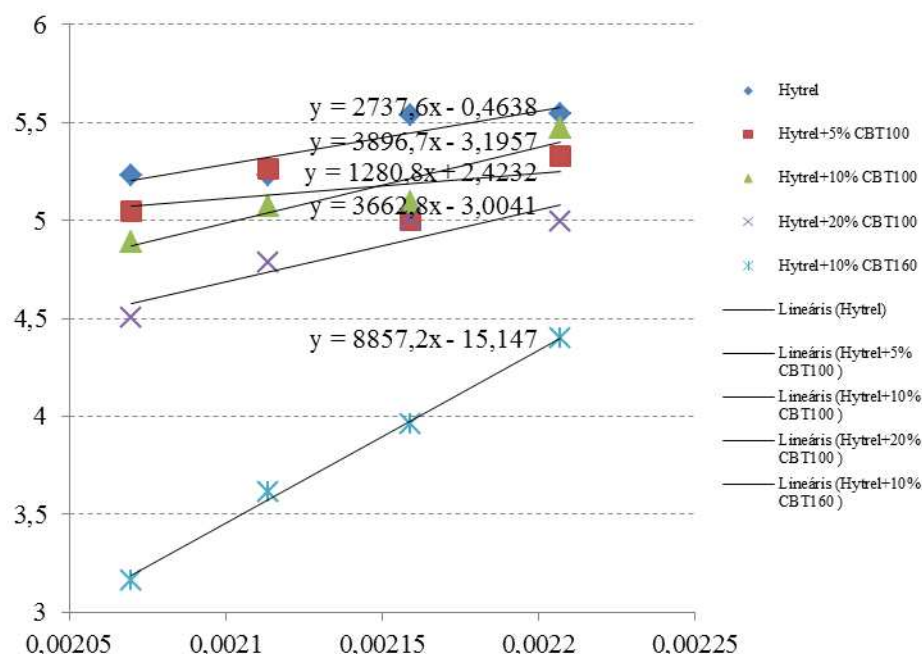
ahol $\eta(T)$ a hőmérsékletfüggő viszkozitás [Pa s], A anyagra jellemző állandó [Pa s], E_f a folyás aktiválási energiája [J/mol], R az egyetemes gázállandó, 8,3144621 [J/mol K], T az abszolút hőmérséklet [K].

Az egyenlet mindkét oldalának véve a természetes alapú logaritmusát, valamint a logaritmus azonosságait felhasználva a következő formára hozható:

$$\ln \eta(T) = \ln A + \frac{E_f}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (2)$$

Tehát ha a viszkozitás értékét ábrázolom az abszolút hőmérséklet reciprokanak a függvényében, a kapott egyenesek meredekségének változásából lehet következtetni az

aktiválási energia változására, illetve a kapott mérési pontokra illesztett egyenes egyenletéből számszerűen is megkapható ez az érték. A mérési pontok ábrázolása után a görbéket MS Office Excel 2007 programmal illesztettem rájuk. A mért viszkozitás értékek ábrázolását és az illesztett egyeneseket az egyenletükkel együtt pedig a 34. ábra szemlélteti



34. ábra A viszkozitás természetes alapú logaritmusának az abszolút hőmérséklet reciprokának függvényében

Táblázatos formában megadva az egyes keverékekhez tartozó egyenes egyenletét, valamint az ezekből számított paramétereket a 11. táblázat tartalmazza.

Minta	Egyenes egyenlete	E_a/R	E_a	E_a
		[K]	[J/mol]	[kJ/mol]
Hytrel	$y = 2737,6x - 0,4638$	2737,60	22761,67	22,76
Hytrel+5% CBT100	$y = 1280,8x + 2,4232$	1280,80	10649,16	10,65
Hytrel+10% CBT100	$y = 3896,7x - 3,1957$	3896,70	32398,96	32,40
Hytrel+20% CBT100	$y = 3662,8x - 3,0041$	3662,80	30454,21	30,45
Hytrel+10% CBT160	$y = 8857,2x - 15,147$	8857,20	73642,85	73,64

11. táblázat Az illesztett egyenesek egyenletei és a számított aktiválási energia értékek

Az 5% CBT-100 tartalmú mintát leszámítva növekvő tendencia figyelhető meg az aktiválási energia értékében, ami pont ellentétes a várakozással, mi szerint az aktiválási energiának csökkennie kellett volna, tehát az anyagot alkotó molekulák az adalékolás hatására csak egyre nagyobb energiamennyiség rendszerbe vitele után képesek legyőzni az egymás között fellépő súrlódási erőket és ezáltal ömledékállapotba kerülni.

5. A tiszta és az adalékolt TPE mechanikai tulajdonságai

5.1. Szakítóvizsgálat

A szakítás során a próbatestek jelentős kontrakciója volt megfigyelhető, aminek következtében a kezdeti befogási hossz minden esetben megnövekedett (a próbatest egyre nagyobb hosszában kontrahált a keresztmetszet, ami így a befogópofától elválva már szintén részt vett a terhelés felvételében). Azonban mivel ez minden esetben tapasztalható volt az adatokat összehasonlítás szempontjából értékelhetőnek tartom.

A kapott erő-elmozdulás értékekből kiszámítottam az adott próbatest szakítószilárdságát [σ_{max}], kezdeti rugalmassági modulusát [E_h] és szakadási nyúlását [ε] a következő összefüggések felhasználásával:

$$\sigma_{max} = \frac{F_{max}}{A_0} [MPa] \quad (3)$$

ahol F_{max} [N] a maximális szakító erő, A_0 [mm²] a kezdeti keresztmetszet (2x10 mm).

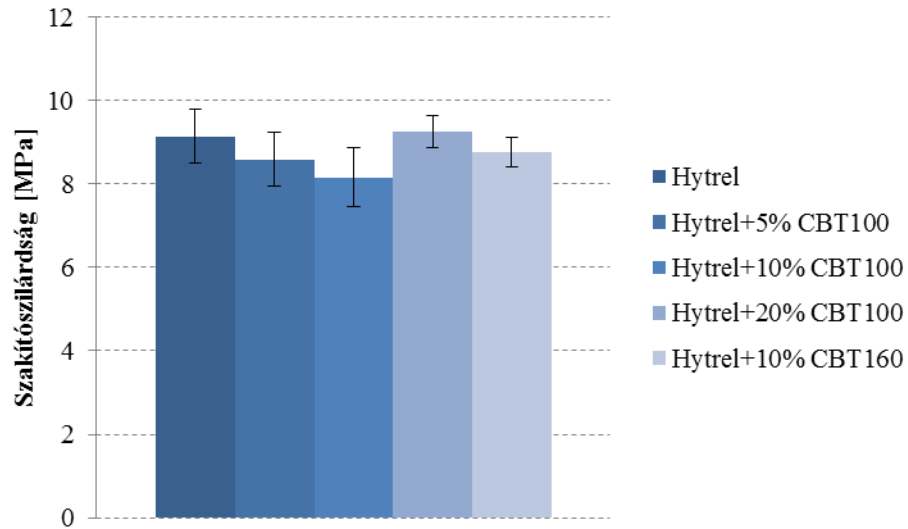
$$E_h = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} [MPa] \quad (4)$$

ahol σ_1 [MPa] az $\varepsilon_1=0,05$ % relatív nyúláshoz tartozó feszültség, σ_2 [MPa] pedig az $\varepsilon_2=0,25$ % relatív nyúláshoz tartozó feszültség.

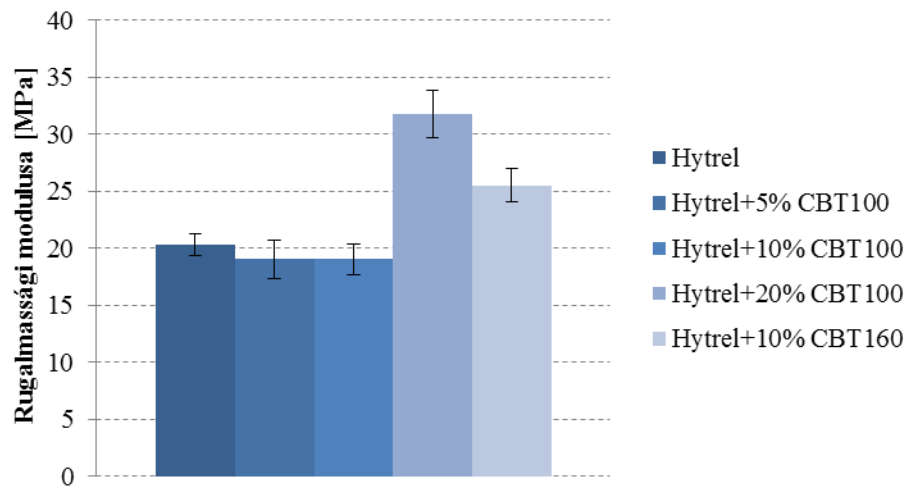
$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100 [\%] \quad (5)$$

ahol Δl [mm] a szakadás pillanatában mért nyúlás, l_0 [mm] a kezdeti befogási hossz [mm].

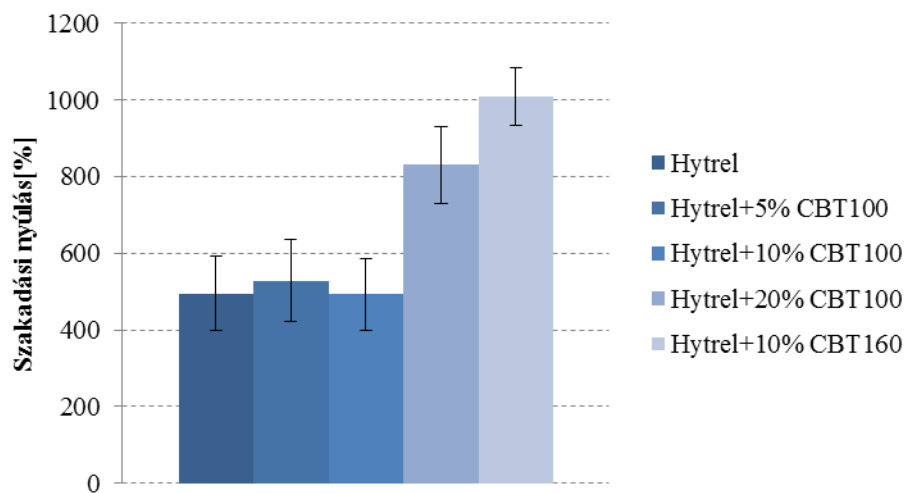
Az így számított értékek grafikus összesítését a 35., 36. és 37. ábra szemlélteti.



35. ábra Különböző keverékek szakítószilárdsága



36. ábra Különböző keverékek rugalmassági modulusa

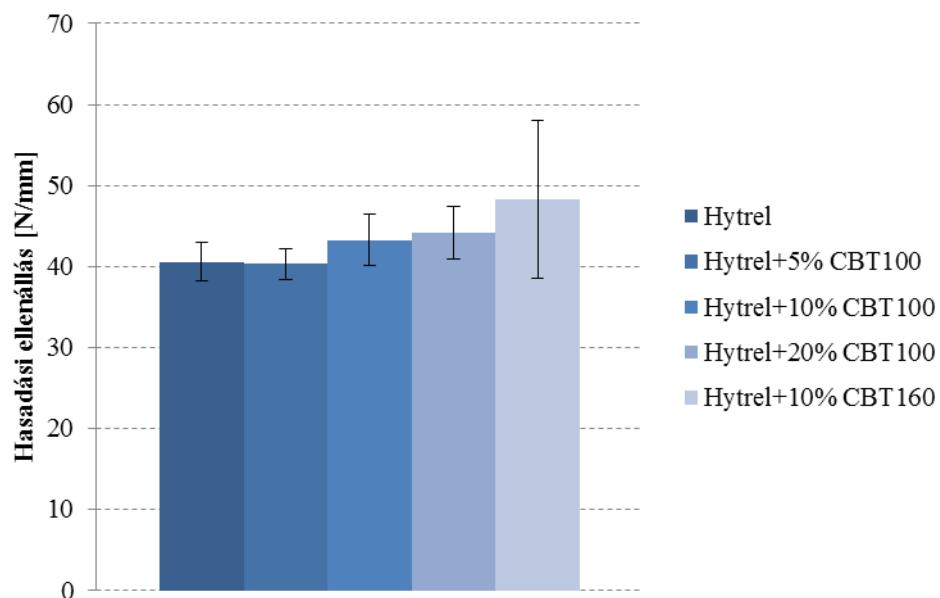


37. ábra Különböző keverékek szakadási nyúlása

Szakítószilárdság terén nem sikerült szignifikáns változást elérni, a mátrixhoz adott CBT-nek nem volt jelentős hatása erre az értékre. Rugalmassági modulus érték tekintetében is kezdetben alig tapasztalható eltérés, ám a 20% CBT-100-at, illetve a 10% CBT-160-at tartalmazó keverékek esetén már egyértelműen megfigyelhető volt a rugalmassági modulus emelkedése. Legjelentősebb változás a szakadási nyúlás értékében volt tapasztalható. Itt is a 20% CBT-100-as és 10% CBT-160-as keverék hatása bizonyult a legerősebbnek, ám itt a rugalmassági modulussal ellentétben a CBT-160-nak volt jelentősebb hatása, jelenlétében a mátrix szakadási nyúlása kb. a kétszeresére nőtt. Az 5 és 10% CBT-100 tartalmú keveréknél nem volt említésre méltó változás.

5.2. Továbbszakító vizsgálat

E mérés erő-elmozdulás értékeiből hasadási ellenállási értéket számoltam a mért maximális erő ($F_{\max}$ [N]) és a próbatest vastagságának (d [mm]) hányadosaként. Az ebből a mérésből származó maximális erőértékeket és a belőlük számított hasadási ellenállási értékeket szemlélteti a 38. ábra.



38. ábra Különböző keverékek hasadási ellenállása

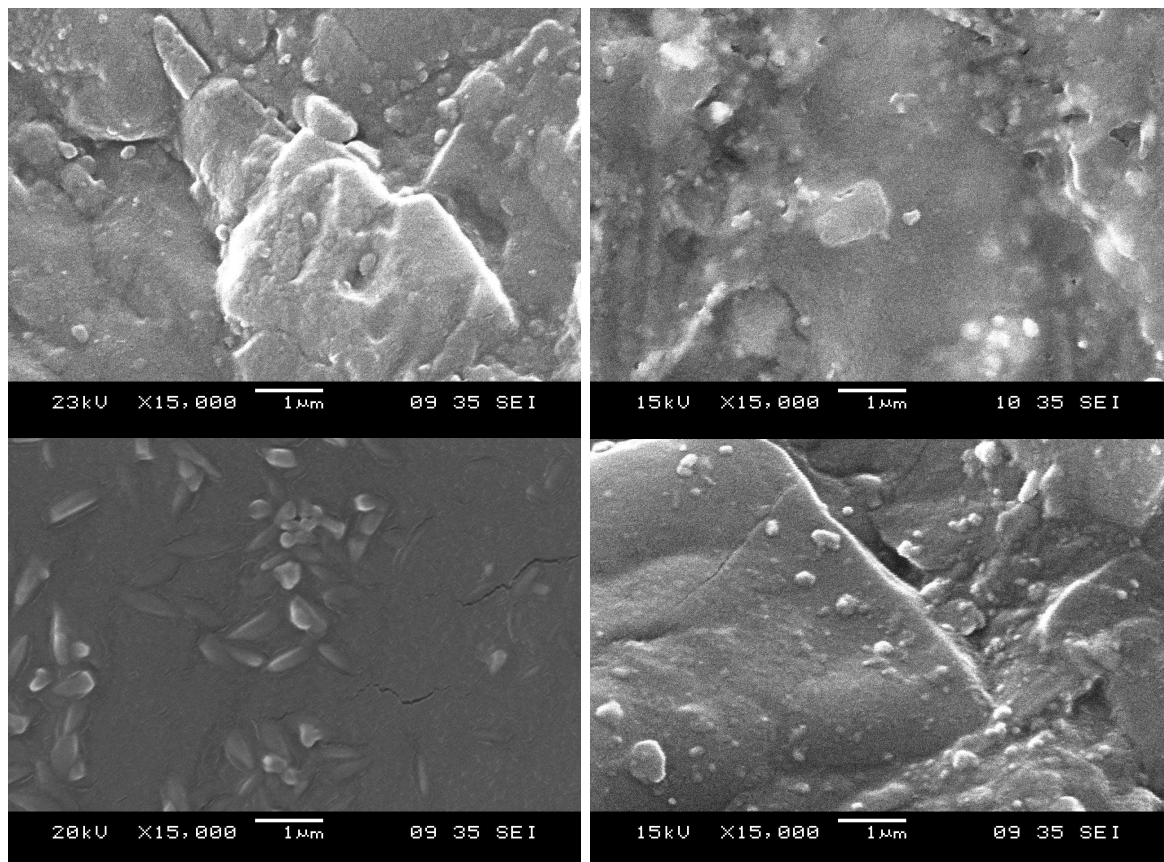
Az eredményekből látszik, hogy a hasadási ellenállás enyhe erősödését okozta a CBT adalékolása, különösen a CBT-160-as adalék esetén, viszont itt a mérési eredmények nagy eltérést mutattak. Ez annak jele lehet, hogy a rendszerbe vitt CBT fázis tudta gátolni a kialakult repedések terjedését, de valami más is befolyásolta ezt az erősítést, aminek további vizsgálata szükséges.

6. A tiszta és az adalékolt TPE morfológiai tulajdonságai

Az elvégzett vizsgálat célja a CBT fázis eloszlásának a vizsgálata volt, ami a korábbi mérése során tapasztalt tulajdonságváltozások magyarázata miatt fontos.

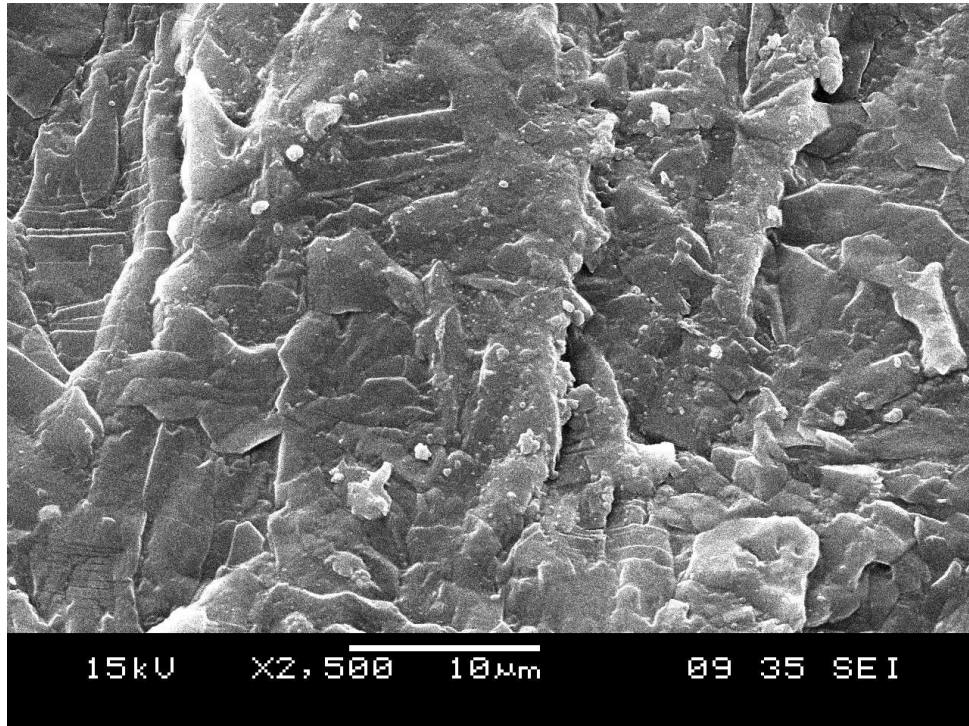
6.1. A krio-töretfelületek vizsgálata

A 39. ábra képei szemléltetik a SEM felvételen látható töretfelületeket. Csak a 20% CBT 100-at tartalmazó keverék esetén láthatóak egyértelműen azonosítható pálcika alakú kristályok, amelyek hossza mikron, vastagsága pár tized mikron nagyságrendű. Ez magyarázat a rugalmassági modulus értékben tapasztalható növekményre, hisz itt a külön álló kristályok már tudtak erősítő-, töltőanyagként funkcionálni a mátrixban. A képekből az is látszik, hogy valahol 10 és 20% között van a CBT-nek a TPE mátrixban való oldhatóságának határa, ami alatt nem képez külön fázist. Emiatt az 5 és 10% CBT-100-at tartalmazó keverékek töretfelületei között szintén nem volt lényegi eltérés.



39. ábra Tiszta mátrix (bal felül), 10% CBT-100-at (jobb felül), 20% CBT-100-at (bal alul) és 10% CBT-160-at (jobb alul) tartalmazó keverékek krio-töretfelületei

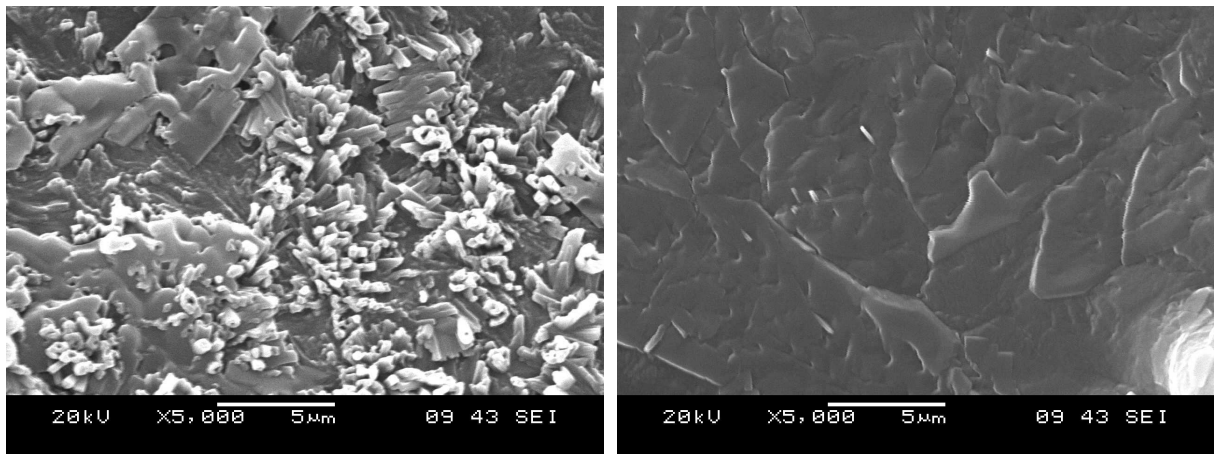
A CBT-160-as keverék esetén ilyen jól megfigyelhető kristályok nem voltak, bár lemezes-kristályos szerkezetre utaló képletek látszottak (40. ábra). Ez magyarázza az ennél az adaléknál tapasztalható rugalmassági modulus emelkedést, illetve a hasadási ellenállással növekedését is.



40. ábra 10% CBT 160-at tartalmazó keverék krio-törtetfelülete

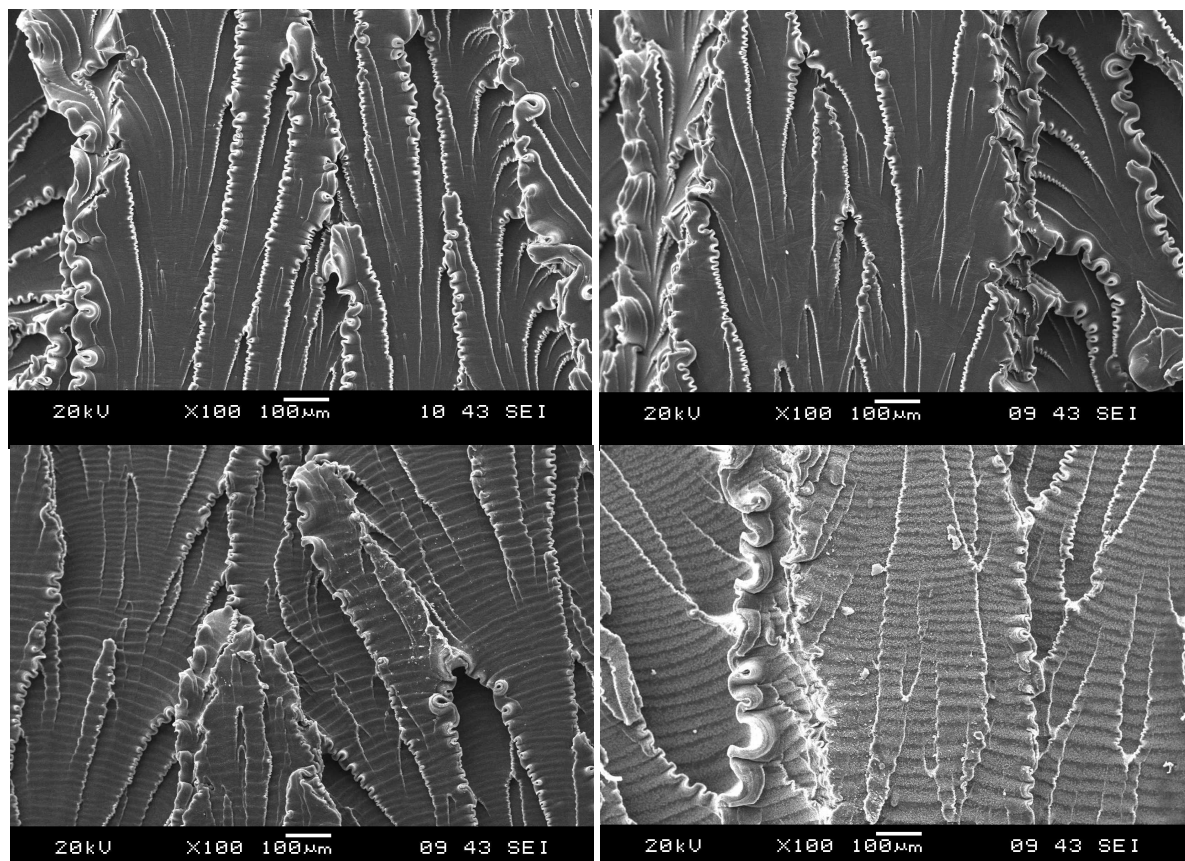
6.2. Hasított felületek vizsgálata

Ebben az esetben is megfigyelhető volt, hogy kifejezetten jól fejlett kristályok csak a 20% CBT-100-at tartalmazó keveréknél voltak láthatóak, itt a pálcika alakú kristályok mellett lemezes szerkezetűek is feltűntek. Ezeken a felületeken megfelelő nagyításban már a 10% CBT-160-as keverék esetében is megjelentek apró tűkristályok, amik a hasadási ellenállás értékének növekedését jól magyarázzák, valamint a krio-törtetfelületen látható lemezes szerkezetre utaló képletek is megfigyelhetőek voltak (41. ábra).



41. ábra 20% CBT-100-at (balra) és 10% CBT-160-at (jobbra) tartalmazó keverék hasított felülete

A tönkremenetel az elasztomerekre jellemző hullámos mintát mutatott, a hasítás során fellépő feszültség hatására létrejövő alakváltozás maradékomponense a szakított felületek széléit felhullámosítja. A 10 és 20% CBT-100-at tartalmazó próbatesteknél ez a hullámosodás kiterjedtebben jelent meg a keresztmetszet mentén (42. ábra).



42. ábra Tiszta mátrix (bal felül), 10% CBT-100-at (jobb felül), 10% CBT-100-at (bal alul) és 20% CBT-100-at (jobb alul) tartalmazó keverékek hasított felületei

7. Összefoglalás

Munkám célja termoplasztikus poliészter-alapú elasztomer erősítése és folyóképességének növelése volt. Ezt a különböző mennyiségben hozzá adagolt ciklikus butilén-tereftaláttal (CBT) próbáltam megvalósítani, illetve egy katalizátort is tartalmazó CBT-vel, ami annak polimerizációját volt hívatott elősegíteni. Az alapanyagok összekeverése egy extrudálási folyamattal történt, ami után fröccsöntéssel és kivágással állítottam elő a vizsgálatokhoz szükséges próbatesteket. A különböző arányú keverékeket, illetve az azokból készült próbatesteket különböző mechanikai, reológiai és morfológiai vizsgálatokkal minősítettem, amiknek eredménye az lett, hogy a folyóképesség növelése teljes mértékben sikerült, a hozzáadott, ömledék állapotban igen kis viszkozitású CBT nagy mértékben javította a referenciaként használt TPE folyóképességét. A mechanikai tulajdonságok terén már sajnos nem volt ilyen egyértelmű a siker. A szakítószilárdság értékét nem sikerült érdemben javítani, a rugalmassági modulus és hasadási ellenállás növekménye sem volt kiemelkedő, bár mindenképp említésre méltónak mondható. A töretfelületekről készített SEM felvételekkel vizsgáltam, hogy a különböző keverékarányoknál hogy jelenik meg az anyagban a hozzáadott CBT. A SEM felvételek alátámasztották a szakító- és továbbszakító vizsgálatok eredményeit, amint az adagolás arányának növelésével megjelentek a különálló CBT kristályok a folyamatos TPE mátrixban megfigyelhető volt a töltő-, erősítő hatás, ami a rugalmassági modulus és hasadási ellenállás növekményében volt látható.

8. További megoldásra váró feladatok

Továbbiakban fontos még több keverékarányt vizsgálva szélesebb CBT-tartalom spektrumban vizsgálni annak alapanyagra gyakorolt hatását, valamint a már meglévő keverékeket további vizsgálatokkal minősíteni mind mechanikailag (pl. ejtődárdás vizsgálat), mind a fázisösszetétel tekintetében (pl. DSC vizsgálat). Ezeken felül további vizsgálatot igényel a munkám során feltárt érdekes tulajdonságok feltárása is, a növekvő aktiválási energia kivizsgálása további részletesebb reológiai mérésekkel, , valamint a CBT 160 MFI értékre gyakorolt igen jelentős hatásának és a valószínűleg okozott lánc-tördelődésnek is igen fontos a további vizsgálatokkal történő elemzése.

9. Irodalomjegyzék

1. Czvikovszky T., Nagy P., Gaál J.: A polimertechnika alapjai, Műegyetemi Kiadó, Budapest, (2000).
2. Pál K.: Hőre lágyuló elasztomerek minden mennyiségben és (majdnem) minden minőségben. 1. rész. Műanyagipari Szemle, 7, 3-10 (2010)
3. Pál K.: Hőre lágyuló elasztomerek és szintetikus gumik. Műanyagipari Szemle, 5, 3-15 (2010)
4. <http://www.cyclics.com/resins.html> (2011.10.15.)
5. http://www.cyclics.com/pdf/CBT100_Additives.pdf (2011.10.15.)
6. http://www.cyclics.com/pdf/CBT160_Composites.pdf (2011.10.15.)
7. Parton H., Baets J., Lipnik P., Goderis B., Devaux J., Verpoest I.: Properties of poly(butylene terephthalate) polymerized from cyclic oligomers and its composites. Polymer, 46, 9871–9880 (2005)
8. Harsch M., Karger-Kocsis J., Apostolov A. A.: Crystallization-induced shrinkage, crystalline, and thermomechanical properties of in situ polymerized cyclic butylene terephthalate. Journal of Applied Polymer Science, 108, 1455–1461 (2008).
9. J. Karger-Kocsis, D. Felhős, T. Bárány, T. Czigány.: Hybrids of HNBR and in situ polymerizable cyclic butylene terephthalate (CBT) oligomers: properties and dry sliding behavior, Express Polymer Letters, 7, 520–527, (2008)
10. Z. A. Mohd Ishak, P. P. Shang, J. Karger-Kocsis: A modulated DSC study on the in situ polymerization of cyclic butylene terephthalate oligomers, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 84, 637–641, (2006)
11. Balogh N.: Elasztomerek módosítása ciklikus butilén-tereftalát (CBT) származékokkal, Diplomamunka, BME Polimertechnika Tanszék (2010)
12. <http://plastics.dupont.com/plastics/dsheets/hytrel/HYTRELG3548L.pdf> (2011.10.17.)
13. <http://www.matweb.com/search/datasheet.aspx?matguid=2772246481ac4d0298bb0d3bebf6986e&ckck=1> (2011.10.17.)
14. Bodor G., Vas L.M.: Polimer anyagszerkezetan, Műegyetemi Kiadó, Budapest (1995)

10. Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném megköszönni Dr. Bárány Tamás egyetemi docensnek, illetve Prof. Karger-Kocsis József egyetemi tanárnak a segítséget, amit a munkában kaptam tőle, illetve hogy személyes segítségével és tanácsaival segített legyőzni a problémákat. Köszönet illeti továbbá Kmetty Ákost, Tábi Tamást, Kovács Norbertet, Hatala Márkot és Szebényi Gábort a különböző gyártási- és vizsgálati módszerek minél magasabb szintű elsajátításában és gyakorlásában nyújtott segítségükért, a Szerves Kémia és Technológia Tanszéket, hogy rendelkezésemre bocsátották az ott található reométert, illetve Igricz Tamást, hogy segített a mérések lefolytatásában. Megköszönöm ezen felül az egész Polimertechnika Tanszéknek, hogy elérhetővé tették a szükséges eszközöket, biztosították munkám hátterét.