



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM

GÉPÉSZMÉRNÖKI KAR

POLIMERTECHNIKA TANSZÉK

GÖBL RICHÁRD
TDK DOLGOZAT

PIROLÍZIS ÚTJÁN ELŐÁLLÍTOTT KOROM HATÁSA
ELASZTOMEREK TULAJDONSÁGAIRA

Témavezető:

Prof. Dr. Karger-Kocsis József
egyetemi tanár

Konzulens:

Berki Péter
doktorandusz

BUDAPEST, 2014

TARTALOMJEGYZÉK

Jelölések jegyzéke.....	iii
1. Bevezetés	2
2. Szakirodalmi áttekintés.....	5
2.1. Elasztomerek tulajdonságai, vulkanizáció.....	5
2.2. Töltőanyagot tartalmazó gumik tulajdonságai	8
2.3. Pirolízis kormok gumiabroncs hulladékból.....	14
2.4. Irodalom kritikai értékelése	16
3. Célkitűzések.....	18
4. Kísérletek	19
4.1. Felhasznált alapanyagok.....	19
4.2. Mintakészítés	20
4.3. Vizsgálati módszerek.....	22
5. Eredmények	28
5.1. Térhálósodási jellemzők meghatározása	28
5.2. Mechanikai vizsgálatok, Mullins-hatás	29
5.3. Dinamikus mechanikai analízis, Payne-hatás.....	35
5.4. Törésvizsgálat.....	39
5.5. Mikroszerkezet	40
6. Összefoglalás	43
7. Javaslatok.....	45
8. Felhasznált források	46
9. Summary	48
10. Mellékletek	49

JELÖLÉSEK JEGYZÉKE

Latin betűk

Jelölés	Megnevezés, megjegyzés, érték	Mértékegység
d	veszteségi tényező	-
$t_{0,1}$	beégési pont	s
$t_{0,9}$	térhálósításhoz szükséges idő	s
E'	tárolási modulus	MPa
E''	veszteségi modulus	MPa
$E'g$	üveges tárolási modulus	MPa
$E'r$	nagyrugalmas tárolási modulus	MPa
$E'r/E'g$	erősítési tényező	%
E'_p	Payne-lágyulás	MPa
G	nyíró modulus	-
M_l	Mullins-lágyulás, relatív lágyulás	-
H_N	nadrágszakító hasadási ellenállás	N/m
H_T	továbbszakító hasadási ellenállás	N/m
J	új felület létrehozásához szükséges energia	kJ/m ²
J_{Ic}	repedési ellenállás	kJ/m ²
T	hőmérséklet (temperature)	°C
T_Z	bomlási hőmérséklet	°C
T_g	üvegesedési átmenet hőmérséklet (glass transition temperature)	°C
V	térfogat (volume)	m ³

Görög betűk

Jelölés	Megnevezés, megjegyzés, érték	Mértékegység
δ	tárolási és veszteségi modulus által bezárt szög	-
ε	relatív megnyúlás	-
ε_m	szakadási nyúlás	-
σ_m	szakító szilárdság	MPa

Rövidítések

Rövidítés	Megnevezés
BR	polibutadién (polybutadiene)
CB	korom (carbon black)
CB _p	gumi pirolitikus bontása útján előállított korom (pyrolytic carbon black)
CTOD	repedéscsúcs-növekedés (crack tip opening displacement)
DMA	dinamikus mechanikus analízis
EU	Európai Unió
fCB _p	gumi pirolitikus bontása útján előállított korom pelyhes formában (fluffy pyrolytic carbon black)
HCl	sósav (hydrochloric acid)
HEM	homogén egyenértékű közeg (homogeneous equivalent medium)
IIR	butilkaucsuk (isobutylene isoprene butyl rubber)
IR	poliizoprén (polyisoprene)
MBTS	dibenzotiazol-diszulfid
NR	természetes gumi (natural rubber)
pCB _p	gumi pirolitikus bontása útján előállított korom pellet formában (pellet pyrolytic carbon black)
phr	100 gramm kaucsukra eső tömeg egység (parts per hundred rubber)
S	kén (sulfur)
SEI	szekunderelektron-képalkotás (secunder electron image)
SEM	pásztázó elektron mikroszkóp (scanning electron microscope)
SEN-T	egyik oldalán bemetszett próbatest (single edge notched tension)
SBR	butadién-sztirol gumi (styrene-butadiene rubbers)
SnCl ₄	Ón(IV) klorid (Tin(IV) chloride)
SR	mesterséges gumi (synthetic rubber)
ZnO	cink oxid (zinc oxide)

1. BEVEZETÉS

A ritka térhálóval rendelkező amorf polimerek joggal tekinthetők szerkezeti anyagnak felhasználási módjuk és volumenük alapján egyaránt. Évente körülbelül 24 millió tonna elasztomert állít elő a gumiipar, ami a szintetikus polimer-felhasználásnak mintegy tizedét teszi ki. Az előállított elasztomerek körülbelül kétharmada szintetikus gumi (SR) harmada pedig természetes gumi (NR). A gumik műszaki alkalmazásban pótolhatatlan fontosságúak. Molekuláris szerkezetükből adódóan rendkívül hajlékony molekulák, a felhasználás hőmérsékletén az üvegesedési hőmérsékletük felett, nagyrugalmas fizikai állapotban vannak, ezért kis feszültség hatására eredeti méretük többszörösére nyújthatóak, deformációjuk reverzibilis, a visszaalakulás gyorsan végbemegy. [1,2]

A műszaki gyakorlatban a gumikat gyakran rendkívüli csillapítóképességük miatt alkalmazzák, ezért a gumitermékek tipikusan dinamikus és ciklikus mechanikai igénybevételnek vannak kitéve. Ilyen termék a gumiabroncs is, ami a világ gumitermelésének több mint felét teszi ki, de műszakilag hasonló fontosságúak a gumitömlők, gumirugók, hevederek és szíjak is. [3]

A legnagyobb mennyiségben felhasznált gumialapanyag a butadién-sztirol kaucsuk (SBR), a szintetikus kaucsuktermelés több mint felét teszi ki. Az SBR egy butadiénből és sztirolból álló kopolimer, amelynek üvegesedési hőmérsékletét széles tartományon belül ($-85...+100^{\circ}\text{C}$) lehet beállítani a komponensek arányának változtatásával. Egyik legnagyobb előnye a kedvező ára. Legnagyobb felhasználója a személyabroncs gyártás, ahol egyéb kaucsukokkal (IR, BR, NR) keverve alkalmazzák, főként futókeverékekben, kisebb arányban karkasz- és oldalgumi-keverékekben. [3]

Tiszta kaucsukok vulkanizálásával általában gyenge tulajdonságú gumikat kapnánk, ezért a gumiipar töltőanyagokat használ, melyek szerepe:

- feldolgozhatóság javítása,
- a kész gumikeverék műszaki tulajdonságainak módosítása,
- árszabályozás. [3]

Egyes anyagok, mint a gumiiparban legnagyobb arányban alkalmazott korom (CB) mindhárom feladatot képes betölteni. A töltőanyagok az elasztomerbe ágyazódva külön fázisban vannak jelen diszperz rendszert alkotva. Agglomerációs hajlamukat az elasztomerben általában megtartják, az összetett rendszerben az agglomerátumok

hibahelyként működhetnek, ezért a töltőanyagok hatására a gumik dinamikus tulajdonságai többnyire csökkennek. A gumik viselkedésében nagy szerepet játszik a töltőanyagok másodlagos szerkezetének megváltozása, melynek tanulmányozása elengedhetetlen. Komplikációt jelent a terhelés alatti lágyulás (Mullins-hatás), és az, hogy dinamikus terhelés során megváltozik a csillapítás mértéke (Payne-hatás). Ugyanakkor megállapítható, hogy az elasztomerek bár igen nagy alakváltozások után, de végső soron ridegen törnek. A töltött gumik törésmechanikai vizsgálatának egyik lehetséges módszere a J-integrál, amely alkalmazásához bemetszett próbatesten végzett vizsgálatok szükségesek. A J paraméter az egységnyi új felület keletkezéséhez szükséges energiamennyiség. Tönkremenetel szempontjából nagy jelentőséggel bír a repedés kezdetének pillanata és az ehhez rendelt kritikus J érték, amit a nagy nyúlásokra hajlamos gumik esetén meghatározhatunk a repedéscsúcs-növekedés (CTOD) vizsgálata alapján.

Napjainkban évente mintegy 1,5 milliárd elhasznált gumiabroncs keletkezik világszerte [4], ezért elhelyezésük a hulladékkezelés egyik legfontosabb témakörévé vált. Az EU hulladékok lerakásáról szóló rendelete [5] megtiltja az abroncsok hulladéklerakóba helyezését, ezért ma már 100%-ban újra kell hasznosítani. A gumiabroncs nagy részét kitevő gumi fázis jelenleg főként energetikai célra hasznosul, de környezetvédelmi szempontok alapján kedvezőbb az anyagában újrahasznosítás. A problémára megoldást nyújthat a pirolízis alkalmazása. Az eljárást ipari méretekben még nem alkalmazzák, de jelentős kutatás folyik a témában. Pirolízis során a gumi oxigéntől elzárt térben hevítve termikusan bomlik, magas energiatartalmú gázokat és olajokat valamint kormot alkotva [6]. Az így kapott olajok és gázok üzemanyagként értékesíthetők, a korom pedig kiegészítheti vagy akár helyettesítheti is a kereskedelemben kapható kormokat gumitermékek előállításánál. Az eljárásnak azonban gátat szabhat, hogy az így kapott korom gyengébb tulajdonságú.

A felhasználhatóság mértékének meghatározása végett dolgozatomban keretein belül összehasonlítom a kereskedelmi kormokkal, valamint megvizsgálom, hogyan változnak a gumik tulajdonságai, amennyiben a sztenderd kormokat részlegesen újrahasznosítottal helyettesítem SBR és IIR mátrixban. Céloom, hogy meghatározzam a kormok vulkanizációra gyakorolt hatását, vizsgáljam a mechanikai és dinamikus mechanikai tulajdonságokat, valamint a repedésterjedést. A dolgozat során foglalkozom a Mullins-hatás és a Payne-hatás jellemzésével is. A törésmechanikai vizsgálatokat SEN-T

próbatesten végeztem, ahol vizsgáltam a repedéscsúcs növekedését (CTOD) is. Ezen vizsgálatokat elvégeztem előzetesen ciklikusan terhelt, kilágyított próbatesten is.

2. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS

Ebben a fejezetben ismertetem az elasztomerek fontosabb tulajdonságait és előállításuk módját. A töltőanyagokon keresztül bemutatom, milyen lehetőségek állnak rendelkezésre gumik fizikai tulajdonságainak javítására, különös tekintettel a koromra, a gumiiparban legnagyobb mennyiségben alkalmazott töltőanyagra. Ismertetem a használt járműabroncs legígéretesebb feldolgozási módját, a pirolízist, és végtermékeinek felhasználási lehetőségeit.

2.1. Elasztomerek tulajdonságai, vulkanizáció

Hagyományos szerkezeti anyagok, mint a fémek és kerámiák deformációjuk során a kémiai kötések illetve elemi cellák mérete változik meg (kötésszögek, kötéstávolságok deformációja). Kis rugalmas deformáció nagy energia-felvétellel jár, ezek az anyagok nagy rugalmassági modulussal rendelkeznek. Ezt a deformációt nevezzük energiarugalmas deformációnak. Ezzel szemben az elasztomerek legfontosabb tulajdonsága a nagyrugalmasság. Az összegombolyodott óriásmolekula végei kis feszültség hatására nagymértékben eltávolíthatók egymástól, az anyag több száz százalékos nyúlásra képes, majd a nyújtás megszűnése után reverzibilisen visszanyeri eredeti alakját. Ezt a viselkedést a hosszú hajlékony láncmolekulák teszik lehetővé. Szerves polimerek esetén a molekula gerincét adó szén-szén kötések vegyértékszöge $109,5^\circ$ -os, ezek körül hő hatására gyors forgás jöhet létre. A Brown-mozgás hatására a makromolekula a kötések körüli rotáció miatt gyorsan és folytonosan változtatja alakját. Feszültség hatására a konformáció kissé orientált lesz, megszűnésekor visszatér a véletlenszerű elrendeződésbe. Egy szénlánc konformációját három tényező határozza meg:

- véletlenszerű folyamatok statisztikája,
- térbeli és energetikai akadályok által meghatározott kötési sorrend,
- kizárt térfogat-hatás, azaz egy térfogatban egy pillanatban csak egy láncrész lehet jelen.

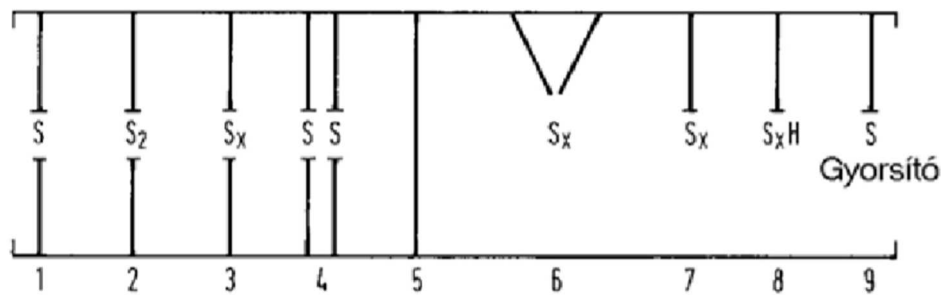
Elastomerekben a hőre lágyuló polimerekhez hasonlóan a molekulaszakaszok a konformációnak széles változatát felveszik, azonban a végeik a keresztkötések miatt csomópontokban maradnak. A csomópontok közti láncszakaszt szegmensnek, ezek Brown-mozgását szegmensmozgásnak nevezik. Ezek a keresztkötések teszik lehetővé az

elasztikus viselkedést szemben a hőre lágyuló polimerek viszko-elasztikus viselkedésével, azonban a keresztkötések számának növelésével a szegmensmozgások korlátozódnak, az anyag rugalmassága csökken, modulusa nő. Tehát elasztomerek csak a ritka térhálóval rendelkező polimerek lehetnek. A térhálós szerkezet kialakulhat egyrészt kovalens keresztkötések, másrészt blokk kopolimer kemény szegmenseinek fizikai kapcsolata révén. Előbbiek a gumik, utóbbiak a termoplasztikus elasztomerek. Dolgozatom során a gumikkal fogok részletesebben foglalkozni.

A gumik legfontosabb kiindulási anyagai a monomerek, melyek általában a legalább kettő kettőskötéssel rendelkeznek. A monomerek polimerizálásával telítetlen molekulaláncokat kapunk, melyek kettőskötései képesek keresztkötések létrehozására. A térhálósítás folyamatát a gumiipar vulkanizálásnak nevezi.

A nyersgumi feldolgozása többlépcsős folyamat. Első lépésben létre kell hozni a nyerskeveréket; a kaucsukban homogénen el kell oszlatni a térhálósító anyagokat és adalékanyagokat. A térhálósító anyagok, úgy, mint vulkanizáló szerek, gyorsítók, aktivátorok nélkülözhetetlen alkotói a guminak, de a termékkel szemben állított követelményektől függően töltőanyagok, lágyítók, öregedésgátlók és egyéb adalékanyagok is kerülnek a keverékbe. Kezdetben a keverékkészítés kizárólag hengerszéken történt, ahol a homogenizálás mellett masztifikálás is történik, az NR molekulatömege beállítható a túl hosszú láncok tördelésével. Az iparban a hengerszékeket mára szinte teljesen kiszorították a zártkeverők. Sok előnyük közül érdemes kiemelni a nagyobb termelékenységet, alacsonyabb üzemeltetési költséget és a port tartalmazó keverékeknél előnyösebb zárt keverőteret.

Az alakadás többféle módon történhet (extrudálás, kalanderezés, kenés stb.), az alakrögzítés azonban egységesnek tekinthető. Vulkanizálás során keresztkötésekkel térhálóssá alakul a gumi. NR és SR vulkanizálására egyaránt kén (S) alkalmaznak leggyakrabban, ilyenkor a polimer láncok kettőskötései felnyílnak, és a kénnel kovalens kötést létesítenek. Az így kialakuló molekuláris szerkezet a 2.1. ábrán láthatóak. Kettős kötéseket nem tartalmazó polimereket kén helyett speciális térhálósítókat használnak.

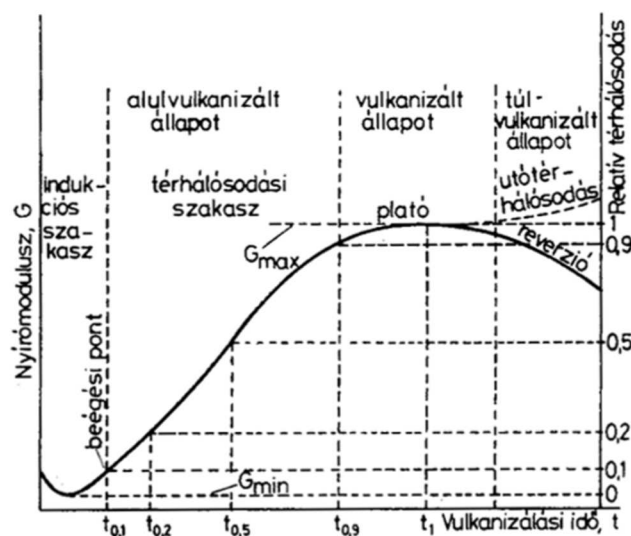


2.1. ábra Keresztkötések típusai: 1) monoszulfid, 2) diszulfid, 3) poliszulfid, 4) vicinális szerkezet, 5) C-C kötés, 6) gyűrűs kén-szerkezet, 7) kén lánc, 8) tiol csoport, 9) gyorsító vegyület maradványa [2]

A térhálósítás legtöbbször présben történik, a folyamat lefutása a vulkanizálási görbével jellemezhető (2.2. ábra). A görbe egy adott hőmérsékleten (150-180°C) a nyírómodulust ábrázolja az idő függvényében. A vulkanizálási görbe legfontosabb tulajdonsága, hogy leolvasható róla a térhálósításhoz szükséges idő ($t_{0,9}$), amit a termék vastagságának megfelelően korrigálva meghatározza a gumi présben tartózkodásának idejét.

A vulkanizáció folyamata a következő szakaszokra bontható:

- az *indukciós szakaszban* ($t_0-t_{0,1}$) a hőmérséklet növekedésének hatására a keverék viszkozitás csökken, majd a térhálósodás előrehaladtával növekszik,
- a *beégési pontnál* ($t_{0,1}$) a térhálósűrűség eléri azt az értéket, hogy a gumi már nem alakítható,
- a *térhálósodási szakaszban* ($t_{0,1}-t_{0,9}$) a keresztkötések száma gyorsan növekszik, majd a végén lassul,
- a *platón* ($t_{0,9}$ felett) a térhálósodás befejeződött a tulajdonságok már nem változnak számottevően,
- a platót követően a legtöbb gumi esetén a polimer bomlik (*reverzió*), egyes SR gumik azonban tovább térhálósodnak (*utótérhálósodás*)



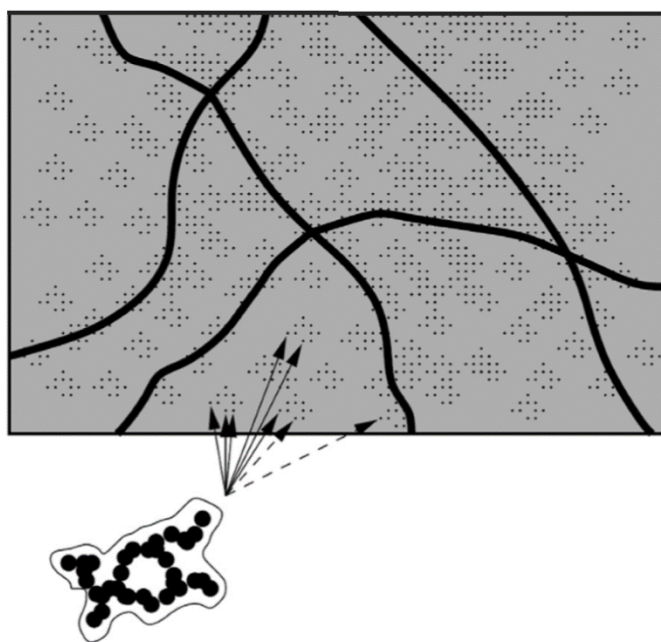
2.2. ábra Vulkanizálási görbe [2]

2.2. Töltőanyagot tartalmazó gumik tulajdonságai

A gumik a megfelelő tulajdonságok elérése érdekében sok töltő- és adalékanyagot tartalmaznak, ezért viselkedésük nagymértékben eltérhet az töltetlen elasztomerekétől. A töltőanyagok fizikai tulajdonságait a primer és szekunder szerkezettel jellemezzük. Primer szerkezet alatt az átlagos részecskeátmérőt és a tömegegységre vonatkoztatott fajlagos felületét értjük. A fajlagos felületet a részecskeátmérő mellett a szemcsék felületi geometriája befolyásolja. Ez az egyik legfontosabb jellemzője a kormoknak, ugyanis a nagyobb fajlagos felülethez jellemzően nagyobb felületi energia tartozik, jobbak a szemcsék adhézión tulajdonságai [7]. A primer részecskék a feldolgozás során összekapcsolódva aggregátumokat képeznek, ezt nevezzük szekunder szerkezetnek. Ezek az aggregátumok gyakran elágazó láncokká állnak össze agglomerátumokat képezve. Az agglomerátumok tekinthetők egyéni részecskéknek, mivel hatásukat, mint összefüggő struktúrák fejtik ki. Az agglomerációs hajlam részecskék egymás közti, valamint az elasztomer és részecskék közti vonzóerők arányától függ. Általánosságban elmondható, hogy a szakítószilárdság a töltőanyag részecskeméretével fordítottan arányos. A fajlagos felület növekedésével nő a továbbszakító szilárdság, a rugalmassági modulus, a maradó deformáció és a hiszterézis. Az elasztomer-töltőanyag kapcsolatot nagymértékben meghatározza a részecskék felületének kémiai jellege. Míg az inaktív töltőanyagok csak gyenge fizikai van der Waals kötések hoznak létre az elasztomerrel, az aktív töltőanyagok funkcionális csoportjai erős kémiai kötésekkel kapcsolódnak a polimer gyökökhöz [3]. A kémiai és fizikai kötések révén a polimer láncok a töltőanyag

részecskéin adszorbeálódnak, ennek hatására a szegmensmozgások jelentősen korlátozódnak, így jön létre az erősítő hatás [8]. Az erősítés fogalom alatt a szilárdság, kopási ellenállás, modulus növekedését értjük.

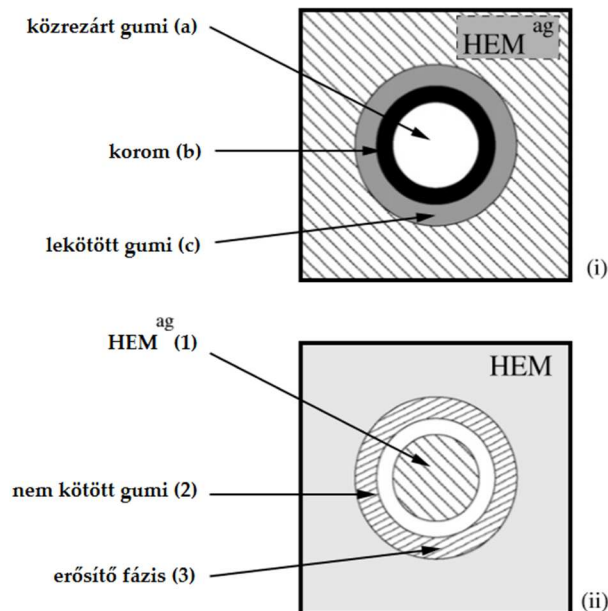
Omnès és társai [9] egy olyan modellt dolgoztak ki a CB-vel töltött gumik mikroszerkezetére, amely a koromból és elasztomerből álló rendszert több külön fázisra bontja (2.3. ábra). Ezekből a fázisokból felépíthető egy az anyagban ismétlődő mikroszerkezet, erre épül a homogén egyenértékű közeg modellje (HEM).



2.3. ábra Korommal töltött elasztomer sematikus ábrázolása. A vastag vonalak a perkolációs hálózatot jelölik, a fekete pontok pedig a mátrixban diszpergált CB aggregátumok. Az ábra alsó részén egy aggregátum kinagyítva látható [9].

Az elasztomer mátrixban a CB egybefüggő perkolációs hálózatot képez, valamint aggregátumok formájában diszpergálva is jelen van. Az aggregátumok három különböző fázisra oszthatók (2.4. ábra). A koromszemcsék által közrefogott elasztomer (a) alakváltozását a CB szemcsék (b) megakadályozzák, ezért az aggregátum merev anyagként viselkedik. A koromhoz kapcsolódó vékony gumiréteg (c) mozgása szintén korlátozott a korom felszínével létrehozott kapcsolat miatt. A három fázis egy egységet képez, ezt aggregátumnak nevezik (HEM^{ag}). A HEM^{ag} egy nagy kiterjedésű nem kötött elasztomer mátrixban (2) van diszpergálva. Ez a fázis a nagyságrendekkel nagyobb méretei miatt képes konformációjának megváltoztatására, így rendelkezik a

nagyrugalmas tulajdonsággal. A gumit egy perkolációs hálózat (3) szövi át, ami erősítő fázisként viselkedik. Mivel vékony hosszú szálak alkotják a hálózatot, merevségük csekély, a nem kötött gumi mozgását nem korlátozzák jelentősen.



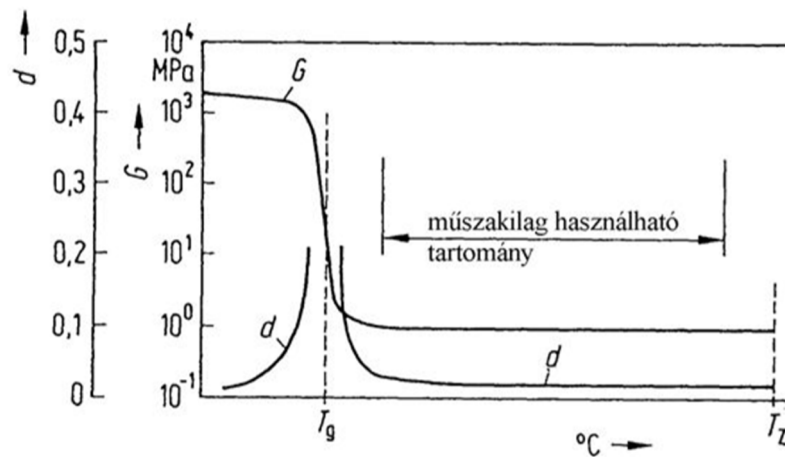
2.4. ábra Korommal töltött elastomer szerkezeti egysége: (i) az aggregátumok felépítése, (ii) az aggregátumok elhelyezkedése az elastomer mátrixba.

2.2.1. Mechanikai, dinamikus mechanikai tulajdonságok

Az elastomerek statikus mechanikai tulajdonságai más szerkezeti anyagoktól jelentősen eltérnek. A húzófeszültség és deformáció közti összefüggés nem lineáris, ezért a Young-modulussal nem jellemezhető. A gumi a gyártmányokban alig hord feszültséget, ezért a szakítószilárdság kevésbé fontos adat, mint más szerkezeti anyagoknál. Vizsgálata azonban szükséges, mivel igen érzékenyen változik a keverékek összetételével. Polimerek mechanikai tulajdonságainak jellemzésére a legkorszerűbb tulajdonságfüggvény a dinamikus mechanikus analízissel (DMA) állítható elő. Ennek oka, hogy a vizsgálat a polimer termékek alkalmazására jellemzően

- kis deformációkra megjelenő választ tükrözi,
- ismételt terheléssel, dinamikus igénybevétellel operál,
- széles hőmérséklettartományon adott válaszokat rögzíti
- az igénybevétel frekvenciájától, sebességétől való függést is figyelembe veszi.

A mérés legfontosabb információit, a komplex rugalmassági modulus összetevőit számítógép dolgozza fel, és a hőmérséklet függvényében ábrázolja. Elastomerek tipikus DMA görbéje a 2.5. ábrán látható.



2.5. ábra Elastomerek DMA görbéje (G: tárolási modulus, d: mechanikai veszteségi tényező) [2]

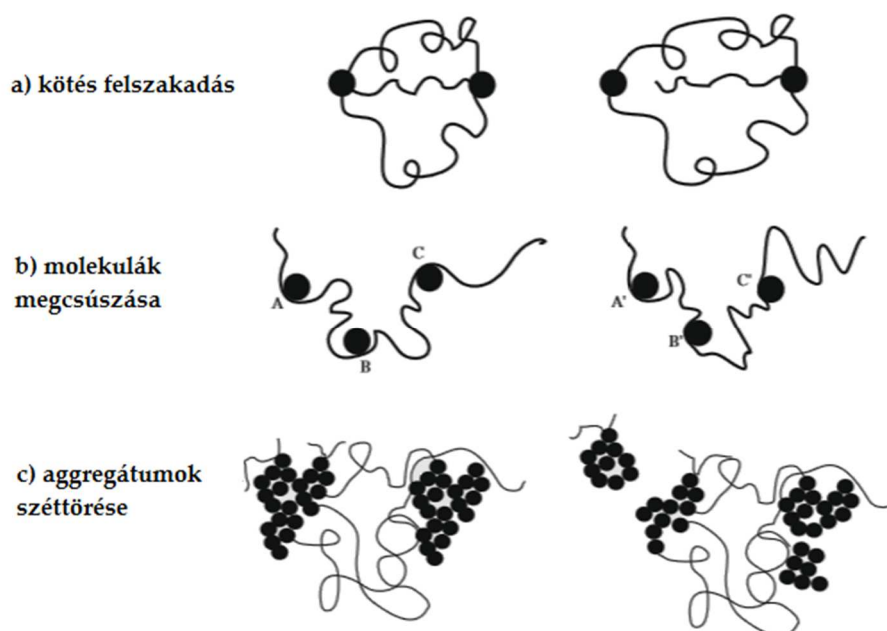
Mint az a görbékről is leolvasható, az elastomerek magas hőmérsékleten sem olvadnak meg, a maximális eltűrt hőmérséklethatár (T_z) felett termikus bomlás történik, a makromolekula láncai felszakadnak. Az üvegesedési hőmérséklet (T_g) a mechanikus veszteségi tényező (d) maximumához tartozó hőmérséklettel definiálható. Molekuláris szerkezetükből adódóan, a hagyományos szerkezeti anyagokkal ellentétben, az elastomerek üvegesedési hőmérsékletük felett nagyrugalmas állapottal rendelkeznek, ezért kis feszültség hatására eredeti méretük többszörösére nyújthatóak, és a feszültség megszűntetésekor eredeti méretüket gyorsan visszanyerik. Ez alatt az elastomerek rugalmassági modulusa több nagyságrenddel nagyobb, mint magasabb hőmérsékleten. Ekkor a gumi üveges fizikai állapotba kerül, elveszíti nagyrugalmas viselkedését, rideggé, törékennyé válik. Mivel a gumikat elsősorban csillapító tulajdonságai miatt alkalmazzuk, ez a tartomány kerülendő [1,2].

2.2.2. Mullins-hatás, Payne-hatás

Töltött és feszültségre kristályosodó gumik esetén ciklikus terhelésnél megfigyelhető jelenség, hogy az egymást követő ciklusokban a feszültség-nyúlás görbe egyre kisebb meredekségű, azaz csökken a modulus, a gumi lágyul. A legnagyobb mértékű lágyulás az első deformációnál lép fel. Körülbelül 4-5 ciklus után a görbék meredeksége és a

histerézis területe már nem változik számottevően, 10 ciklus körül pedig a görbék helyzete állandósul, további lágyulás nem következik be [10]. A jelenséget magyarázó elméletek három fő csoportba oszthatók.

- A gumi mátrixban sérülések keletkeznek: üregek alakulnak ki, láncok és keresztkötések szakadnak el,
- töltőanyagok hálózatának megváltozása: az agglomerátumok szétszakadnak (2.6. ábra c)),
- töltőrészecske-gumi kapcsolatának megváltozása: molekuláris csúszás, deszorpció-adszorpció, részecske-polimer közti kötések elszakadása (2.6. ábra a)-b))

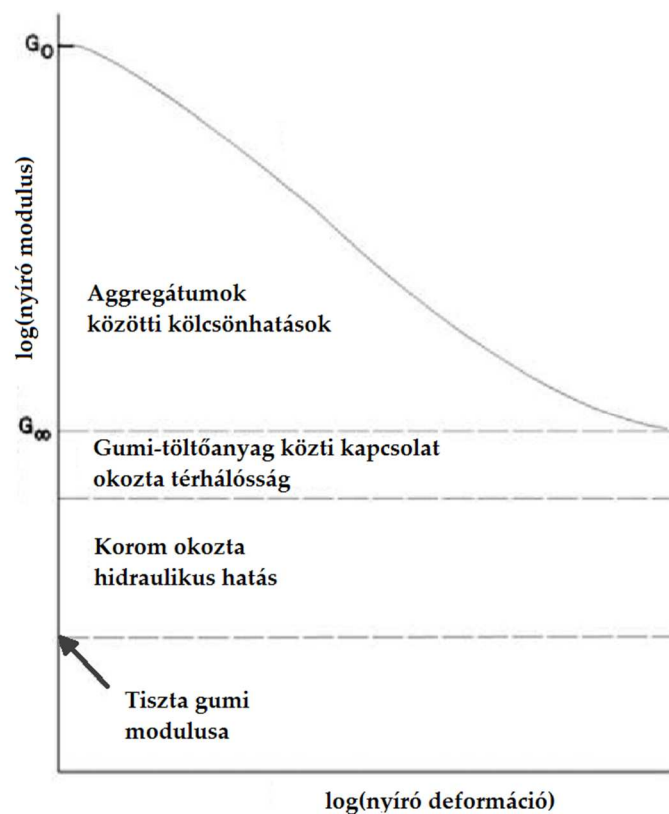


2.6. ábra Mullins-hatás lehetséges okai [13]

Rodrigo Diaz és társai [11] alapján a harmadik elmélet tűnik a legjobb modellnek. Az első csoportba tartozó modellekben közös, hogy a sérülések miatt az anyag több oldószer felvételére képes. A teszt során a felvett oldószer (toluol) mennyisége mindössze 2%-kal nőtt 300%-os nyújtás hatására, így ezek a modellek hibásnak mondhatók. A második csoportban a korom agglomerátumokból adódó perkolációs hálózat sérülésével a vezetőképességnek jelentősen csökkennie kéne. Habár a vezetőképesség nagymértékben csökkent, a Mullins-hatást emelt hőfokon megszüntetve sem regenerálódott, így ennek szerepe is kizárható. Ezek alapján lehetséges magyarázat maradt a harmadik csoport. Deformáció hatására a töltőanyagok között a polimer láncok megnyúlnak, majd mikor a

legrövidebb lánc már nem képes további nyúlásra, a töltőrészecskén megcsúszik, vagy attól elszakad. A strukturális változások hatására a szemcsék között közel azonos hosszúságú láncok alakulnak ki, ezért azok kis feszültségre is nagyobb deformációval válaszolnak [12].

Dinamikus igénybevétel esetén töltött elasztomerek tárolási modulusa (E') csökken a deformáció amplitúdójának növelésével, a veszteségi tényező ($\tan\delta$) pedig egy maximális értéket ér el, körülbelül egy százalékos amplitúdónál. A jelenséget Payne-hatásnak nevezik. Eredetét általában a töltőanyagok struktúrájának változására, az agglomerátumok szétválására vezetik vissza. Egy idealizált töltött gumi viselkedése a 2.7. ábrán látható.

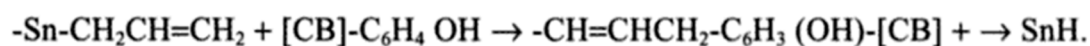


2.7. ábra Payne-hatás [8]

A tiszta gumihoz képest a töltött gumi a töltőanyag erősítőhatása miatt nagyobb nyíró rugalmassági modulusal rendelkezik (G_∞), és kis deformáció mellett ehhez adódik hozzá a Payne-hatásból eredő plusz merevség. Az CB szemcsék Van der Waals kötésekkel egymáshoz kapcsolódva agglomerátumokat képeznek, ez adja a másodlagos szerkezetet. Mivel ez a másodlagos kötés nagyságrendekkel kisebb az elsődleges kémiai kötésekénél, igénybevétel hatására a koromszemcsék közti távolság fog a legnagyobb mértékben nőni.

Ekkor a köztük ható vonzerő rohamosan csökken, a makroszkópikus anyag rugalmassági modulusával együtt. A jelenség nem csak nyíró, hanem húzó igénybevételnél is megjelenik. [8]

Frissebb kutatások [13,14] alapján napjainkban egy másik elmélet kezd elfogadottá válni, miszerint a polimer láncok szabad végei a koromhoz adszorbeálódnak, és rezgés hatására szétválnak. Ezzel a modellel is megmagyarázható a reverzibilitásra és az energia-disszipáció. Az elméletet igazolja, hogy amennyiben ón-tetraklorid (SnCl_4) hozzáadásával a polisztirol-butadién láncok végei kémiai kötést létesítenek a CB fenol csoportjaival, a Payne-hatás teljes mértékben megszűnik (2.8. ábra).

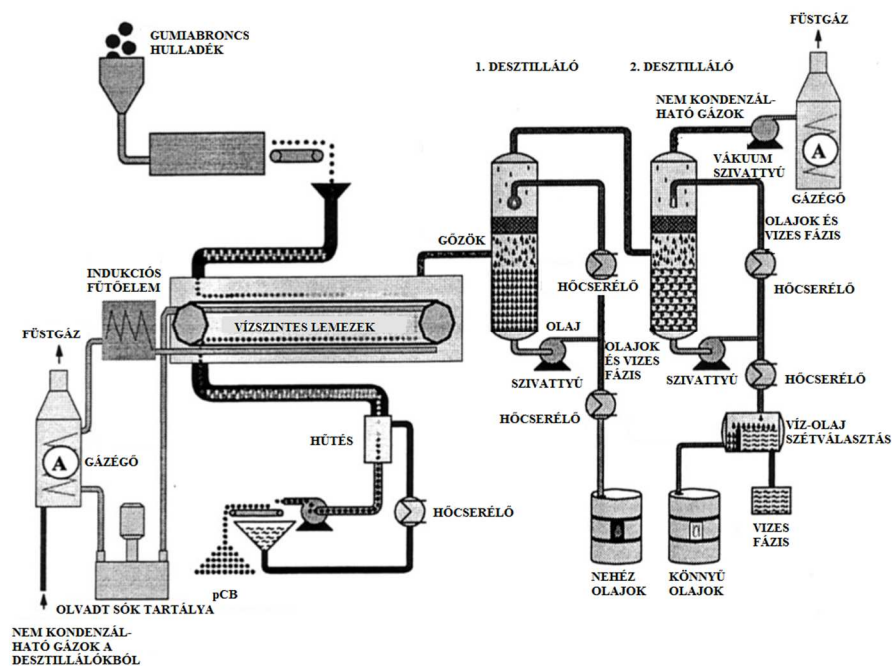


2.8. ábra kémiai kötés polimer és CB között SnCl_4 hatására [13]

2.3. Pirolízis kormok gumiabroncs hulladékból

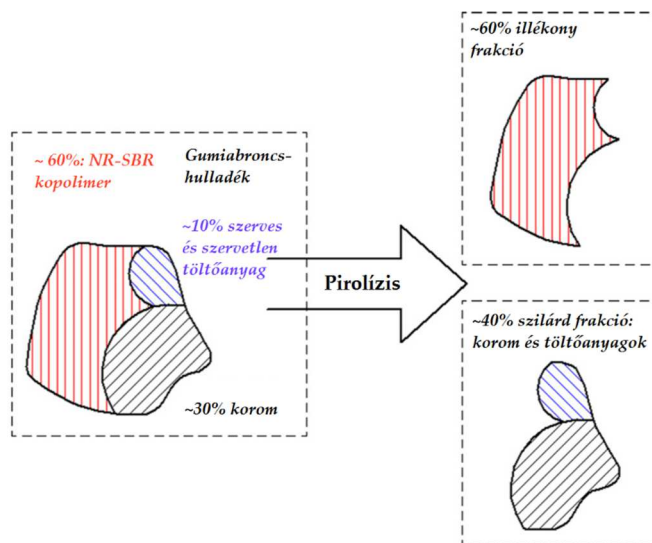
A pirolízis egy termokémiai folyamat, amely során magas hőmérsékleten, oxigénmentes, inert légkörben kémiai kötések szakadnak fel, így a molekulák mérete csökken. A pirolízis folyamatára lehet úgy tekinteni, mint a polimerizáció ellentéte, polimerekből monomerek képződhetnek. Ezért helyenként lehet találkozni a termikus depolimerizáció vagy polimertördelés elnevezéssel is. Pirolízis folyamatát már évezredek óta alkalmazza az emberiség biomassza – főként fa – átalakítására. A 18. századtól egészen a 20. század elejéig hatalmas piaca volt a fa pirolízise útján előállított gázoknak és füstmentes szilárd tüzelőanyagoknak.

Napjainkban nagy figyelem fordul a gumiabroncs hulladékok pirolízis útján való felhasználására, mivel a folyamat megoldás lehet a használt gumiabroncsok elhelyezésének problémáját, emellett a folyamat végtermékei újrahasznosíthatók. Az eljárásnak köszönhetően a gumiabroncs-hulladék nagy égéshőjű, kis molekulatömegű gázokká, olajokká valamint magas energiasűrűségű szilárd fázissá alakítható. Természetesen a végtermékek között megtalálható abroncsokból származó acél fázis is, de ferromágneses tulajdonságai miatt könnyen eltávolítható. A pirolízis vázlata a 2.9. ábrán látható. [15]



2.9. ábra Gumiabroncs pirolízisének elvi vázlata (Pyrocycling™) [15]

Habár a folyamat rendkívül egyszerűnek tűnik a nem ideális paraméterek mellett (szemcseméret, hőmérséklet, idő, hevítés sebessége, légkör típusa stb.) alacsony értékű keveréket kapunk végtermékként, ami alkánoktól kokszig mindenféle szerves molekulát tartalmazhat. A pirolízis útján kapott szilárd fázisban megtalálható a gumikeverékekben alkalmazott korom valamint egyéb töltőanyagok. A folyamat sematikus ábráját anyagátalakulás szempontjából a 2.10. ábra mutatja be. Látható, hogy a kormot nem lehet csupán pirolízissel különválasztani, ez egy második lépésben, demineralizációval történhet meg [16].



2.10. ábra Pirolízis végtermékei [6]

Roy C. és társai [15] átfogó fizikai és kémiai vizsgálatokat végeztek a pirolízis végtermékein, így a CB_p-n is. A vizsgálatok előtt a CB_p-t sósavval (HCl) demineralizálták. A vizsgálatok alapján megállapították, hogy pirolízis során a CB szemcsék között széntartalmú lerakódások keletkeznek, amik jelentősen rontják a korom főbb tulajdonságait, mint fajlagos felület és a felület kémiai jellege, a korom elveszíti poliaromás karakterisztikáját. A lerakódások mennyisége csökkenthető vákuumpirolízis alkalmazásával, vagy megszüntethetők utólagos hőkezeléssel, így a kisebb fajlagos felületű kereskedelmi kormokhoz (pl. N774) hasonló tulajdonságú CB_p nyerhető ki a folyamatból.

Pantea és társai [17] tanulmánya alapján a gumi pirolízise során a hő hatására bomló polimerből képződő szénhidrogén gázok képesek adszorbeálódni a kinyert CB_p-re, majd ezek egy része polimerizációs folyamatban részt véve nagy molekulatömegű oligomerek keverékeként egy réteget képez a korom szemcséken. A réteg vastagsága a pirolitikus atmoszférában jelen lévő szénhidrogének parciális nyomásával arányos, azaz vákuumpirolízissel sokkal kedvezőbb eredmények érhetők el. Mivel az így keletkezett oligomerek elektromosan szigetelők, jelenlétükre és mennyiségükre a korom elektromos ellenállásából következtethető. A tanulmány alapján a kereskedelmi kormok tulajdonságait a vákuumpirolízissel előállított, majd magas hőmérsékleten (870°C) hőkezelt CB_p képes leginkább megközelíteni. Az így előállított koromszemcsék felszíne erősebben poliaromás jellegű, mint az eredeti CB, így elektromos vezetőképessége is kedvezőbb. Habár a CB túlnyomó részt a gumiipar hasznosítja gumik töltőanyagaként, egyes alkalmazási területeken ez a tulajdonság lendületet adhat a CB_p-k felhasználásának, mint például a tonerek festékanyaga.

2.4. Irodalom kritikai értékelése

Évente körülbelül 24 millió tonna elasztomert állít elő a gumiipar, ami a szintetikus polimer-felhasználásnak mintegy tizedét teszi ki. A gumi alapanyagok elsőszámú felvevője a járműipar, a gumifelhasználás több mint feléért felelős [1,2]. A gumiabroncsok használatuk során rendkívül nagy mechanikai igénybevételeknek vannak kitéve, ezért előbb-utóbb elhasználódnak, hulladékká válnak. A hatalmas mennyiségű gumihulladék kezelésére több módszer létezik, véleményem szerint azonban, a

fenntartható fejlődés ideológiáját szem előtt tartva, jelenleg a hulladék pirolízissel való feldolgozása a legjobb alternatíva. A folyamat végtermékeként keletkező olajok és gázok könnyen alkalmazhatók tüzelőanyagként, a szilárd fázisra azonban jóval kisebb a piaci igény. Az abroncsokból visszanyerhető korom egyik potenciális felvevője a gumi- és ezen belül is az abroncsgyártás lehet, mivel ez az iparág elsőszámú töltőanyaga, amit jelenleg különböző kőolajszármazékok pirolitikus bontásával állítanak elő. A szilárd fázis nagy részét adó korom az irodalomkutatás alapján hasonló primer szerkezettel rendelkezik, mint a kereskedelmi kormok [15,17]. A korábbi kutatások eredményei alapján a vákuumpirolízissel előállított, demineralizált és utólagosan magas hőmérsékleten hőkezelt CB_p alkalmas lehet a közepes minőségű kereskedelmi kormok részleges vagy teljes helyettesítésére. Ennek megállapítására azonban szükség van átfogó statikus és dinamikus mechanikai vizsgálatok elvégzésére, valamint a korom másodlagos szerkezetének elemzésére.

3. CÉLKITŰZÉSEK

Dolgozatom célja megvizsgálni, hogyan változnak a gumi mechanikai tulajdonságai standard és pirolízis útján előállított kormok, valamint ezek keverékeinek alkalmazása hatására. A vizsgálataim főként a klasszikus statikus mechanikai tesztekre korlátozódtak ugyan, de kísérletet tettem emellett a dinamikus és ismétlődő igénybevételekre adott válaszok feltárására is, valamint a töltött elasztomerekre jellemző terhelés alatti lágyulás (Mullins-hatás) alakulását is vizsgáltam. A mechanikai tulajdonságok mellett vizsgáltam a vulkanizációt, és kvázi statikus törésmechanikai vizsgálatokat végeztem SEN-T próbatestekkel. A repedés kinyílását CTOD módszerrel detektáltam. Ezen méréseket előzetesen kilágyított próbatesteken is elvégeztem.

4. KÍSÉRLETEK

Ebben a fejezetben bemutatom a felhasznált alapanyagokat és berendezéseket, a korommal töltött gumi próbatetek előállításának módját, a mechanikai és mikroszerkezeti vizsgálatok kivitelezését, valamint az anyagtulajdonságok számításának módját.

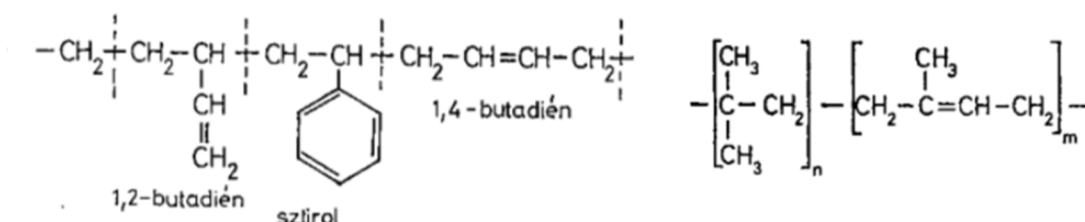
4.1. Felhasznált alapanyagok

4.1.1. Gumik

Dolgozatom a különböző kormok hatásainak vizsgálatára irányul, ezért a világon legnagyobb mennyiségben feldolgozott kaucsuk (NR) vizsgálatától eltekintek, mivel az megnyúlás hatására kristályosodik, mechanikai tulajdonságai jelentősen megváltoznak tesztek alatt. A második legnagyobb mennyiségben használt kaucsuk az SBR, a vizsgálatokhoz egy SBR 1502 típusú kaucsukot választottam. A vizsgálatokat ezen kívül egy butil-kaucsukon (IIR) is elvégeztem. A kaucsukokat a Variachem Kft. kínálatából választottam, adataik a 4.1. táblázatban láthatók. Az SBR és IIR kémiai szerkezetét a 4.1. ábra mutatja.

	SBR	IIR
Típus	1502	BK-1675 N Premium
Illóanyag tartalom [%]	max 8	max 0,4
Hamu tartalom [%]	max 0,5	max 0,6
Viszkozitás [Mooney]	48-58	45-57

4.1. táblázat Felhasznált kaucsukok adatai



4.1. ábra SBR és IIR kémiai szerkezete [3]

4.1.2. Töltőanyagok, adalékok

A próbatestek előállításához három különböző kormot használtam, egy N330 kemencekormot a Tauril Kft. kínálatából, illetve pirolízis útján előállított kormot a Pyrolyx jóvoltából pellet és nyers, „pelyhes” formában.

Mivel a vizsgálataim a kormok hatására irányult, egyéb töltőanyagot nem alkalmaztam, adalékanyagokból is csak az esszenciálisakat használtam. Térhálósítóként ként (S), gyorsítóként Dibenzotiazol-diszulfidot (MBTS), aktivátorként pedig cink-oxidot (ZnO) és sztearinsavat alkalmaztam.

4.2. Mintakészítés

4.2.1. Keverékkészítés

SBR-rel és IIR-rel négy-négy féle, különböző CB tartalmú keverékeket készítettem, melyek összetételét a 4.2. táblázat mutatja. A keverékek elkészítéséhez egy LabTech LRM-SC-110/T3E Típusú hengerszékot használtam (4.2. ábra). A hengerek közti rés méretét 0,6 mm-re állítottam, az első henger fordulatszáma 26 1/min, a hátsó hengeré 20 1/min volt, így a frikció 1,3-ra adódott. Az SBR keverékek elkészítése 70°C-os első és 50°C-os hátsó hengerhőmérséklettel történt, az IIR keverékek szobahőmérsékletű (20°C) hengerekkel készültek, amit vízhűtéssel lehetett biztosítani. A keverési metódus a mellékletben megtalálható (10.1. táblázat).

Összetevők	1	2	3	4
Kaucsuk	100	100	100	100
ZnO	3	3	3	3
Sztearin	2	2	2	2
Mbts	1,5	1,5	1,5	1,5
Kén	2	2	2	2
N330	60	-	-	30
pCB_p	-	60	-	30
fluffy CB_p	-	-	60	-

4.2. táblázat Keverékek összetétele grammban



4.2. ábra Labtech hengerszék

4.2.2. Vulkanizálás

A keverék térhálósítása egy Collin Teach-Line Platen Press 200E típusú elektromos fűtésű hidraulikus présen történt (4.3. ábra). A vulkanizálás SBR és IIR esetén egyaránt 160°C-on 200 bar nyomáson teflon borítású lemezek között 2 mm vastag acélkeretben történt, így 150 x 150 x 2 mm³ névleges méretű gumilapokat kaptam. A vulkanizálási időt minden keveréknél a $t_{0,9}$ -re választottam meg (ld.: 5.1. fejezet).



4.3. ábra Collin hidraulikus prés

4.3. Vizsgálati módszerek

4.3.1. Térhálósodási jellemzők meghatározása

A térhálósodási jellemzők meghatározását egy MonTech Monsanto Rheometer 100S gumipari reométeren végeztem el (4.4. ábra). A mérés minden keverék esetén 160°C-on történt 45 percen keresztül. A szoftver az optimális vulkanizálási idő ($t_{0,9}$) mellett a vulkanizációs görbék meghatározására alkalmas.



4.4. ábra Monsanto rheométer és az adatgyűjtő berendezés

4.3.2. Mechanikai vizsgálatok, Mullins-hatás

A mechanikai vizsgálatokat egy Zwick Z250 típusú számítógép vezérlésű mechanikai szakítógépen végeztem el (4.5. ábra).



4.5. ábra Zwick Z250 szakító gép

A szakítóvizsgálatot $6 \times 2 \text{ mm}^2$ keresztmetszetű piskóta próbatesteken 60 mm befogási távolsággal, 500 mm/perc sebességgel hajtottam végre (MSZ ISO 37). A szakítás során felvett erő-elmozdulás görbékből húzószilárdságot (σ_m), szakadási nyúlást (ε_m) számítottam a (4.1-4.2) képletek felhasználásával.

Húzószilárdság:

$$\sigma_m = \frac{F_{\max}}{b \cdot h}, \quad (4.1)$$

ahol $F_{\max}$ a legnagyobb mért erő, b a próbatest szélessége, h a próbatest vastagsága.

Szakadási nyúlás:

$$\varepsilon_m = \frac{\Delta L_0}{L_0} \cdot 100\%, \quad (4.2)$$

ahol L_0 a próbatest kijelölt mérőhossza, ΔL_0 pedig a próbatest hosszváltozása.

Gumik esetén a húzófeszültség és deformáció közti összefüggés nem lineáris, ezért a Young-modulusszal nem jellemezhető. Ehelyett a gumiipar a különböző megnyúlásokhoz tartozó feszültségértékeket tünteti fel a merevség jellemzésére:

X%-os modulus:

$$M_x = \frac{F(\varepsilon = X)}{b \cdot h}, \quad (4.3)$$

ahol $X = 100, 200, 300$; $F(\epsilon=X)$ az $X\%$ -os nyúláshoz tartozó mért erő, b a próbatest szélessége, h a próbatest vastagsága.

Ezen kívül a 100%-os és 300%-os modulusból definiálható az erősítési tényező:

Erősítési tényező:

$$F_R = \frac{M_{300}}{M_{100}}, \quad (4.4)$$

A hasadási ellenállás mérésére a *továbbszakító vizsgálat* és a *nadrágszakítás* alkalmas. A próbatestek geometriai kialakítása az ISO 34-1:2004 szabvány szerint történt. A továbbszakítás 56 mm befogási távolság mellett 500 mm/min sebességgel történt.

Továbbszakító hasadási ellenállás:

$$\sigma_{TSZ} = \frac{F_{\max}}{h}, \quad (4.5)$$

ahol $F_{\max}$ a továbbszakítás során mért legnagyobb erő, h a próbatest vastagsága.

A nadrágszakítást 40 mm befogási távolsággal, 100 mm/min szakítósebességgel végeztem el.

Nadrágszakító hasadási ellenállás:

$$\sigma_{NSZ} = \frac{F_{\text{átl}}}{h}, \quad (4.6)$$

ahol $F_{\text{átl}}$ az átlagos szétszakítási erő, a szakítógörbe platójának átlagos mért erő értéke, h a próbatest vastagsága.

A keménységmérés egy Zwick H04.3150.000 típusú digitális keménységmérővel történt Shore-A módban 3 másodperces mérési idővel.

A Mullins-hatás vizsgálatára a piskóta próbatesteket ciklikusan terheltem a Zwick terhelőgépen. A terhelés programja 5-5 fel és leterhelésből állt 50, 100, 150 és 200%-os megnyúlás mellett. A terhelés sebessége 200 mm/min volt a befogás pedig 60 mm. Burkológörbe felvételéhez azonos sebességgel szakítóvizsgálatot végeztem azonos geometriájú próbatesten. A Mullins-hatás szemléltetése mellett számszerűsítésére az adott megnyúláshoz tartozó utolsó (minimális) és első (maximális) erőértékek hányadosát képeztem (4.7). A meghatározást 200%-os deformációra végeztem el.

Relatív lágyulás:

$$M_l = \frac{F_{\max}}{F_{\min}}, \quad (4.7)$$

ahol $F_{\max}$ az adott megnyúláshoz tartozó legnagyobb mért erő, $F_{\min}$ az azonos megnyúlás mellett mért legkisebb erő.

4.3.3. Dinamikus mechanikai analízis, Payne-hatás

A dinamikus mechanikai analízishez (DMA), és a Payne-hatás vizsgálatához egy TA Instruments által gyártott Q800-as berendezést használtam (4.6. ábra). A vizsgálatokat húzó módban végeztem 10 mm-es befogási távolsággal. A próbatestek mérete 25 x 2,5 x 2 mm volt. Az alkalmazott deformáció 1%, a frekvencia 10 Hz volt.

A DMA görbék felvétele előtt a próbatesteket 10 percig -100°C -on tartottam a keresztmetszet hőmérsékletelosztásának homogenizálása végett. A mérést -100°C és 50°C között végeztem $3^{\circ}\text{C}/\text{perc}$ fűtési sebességgel 10 Hz frekvenciájú terheléssel. A diagramokon a hőmérséklet függvényében a tárolási modulus (E') valamint a veszteségi tényezőt (d) ábrázoltam, amelyet a (4.6) képlettel számítható.

Veszteségi tényező:

$$d = \tan(\delta) = \frac{E''}{E'}, \quad (4.8)$$

ahol δ a tárolási modulus és a komplex rugalmassági modulus által bezárt szög, E'' a veszteségi modulus, E' a tárolási modulus.

Az üvegesedési hőmérséklet (T_g) a maximális veszteségi tényezőhöz tartozó hőmérséklet a DMA görbéről leolvasható, illetve a pontosabb eredmény az adatsorból kikereshető. A nagyrugalmas tárolási modulus a $T_g+30^{\circ}\text{C}$ -on mért E' , az üveges tárolási modulus pedig a $T_g-30^{\circ}\text{C}$ -on mért E' . Az erősítési tényező E'_r és E'_g hányadosaként számítható.

Különböző gumik Payne-hatásra való hajlamának objektív összehasonlítása érdekében szükséges a jelenség számszerűsítése. Ezért bevezetem a Payne-lágyulás mértékét, amely a 4.9. képlet segítségével számítható.

Payne-lágyulás:

$$E'_p = E'(\varepsilon = 0,01) - E'(\varepsilon = 10), \quad (4.9)$$

ahol $E'(\varepsilon = 0,01)$ a 0,01%-os, $E'(\varepsilon = 10)$ pedig a 10%-os relatív nyújtású gerjesztésnél mért tárolási modulus.



4.6. ábra DMA Q800

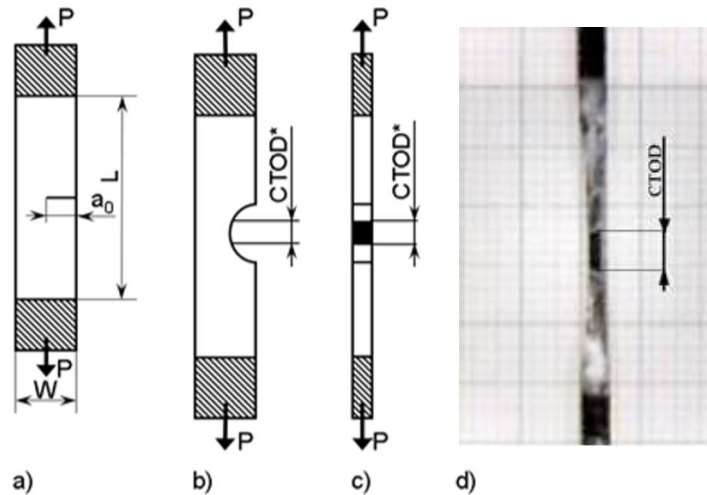
4.3.4. Törésvizsgálat

A kvázistatikus törésmechanikai vizsgálatot egyik oldalon hornyolt próbatesteken (SEN-T) végeztem el. A próbatestek szélessége 25 mm, vastagsága 2 mm, a kezdeti repedés szélességhez viszonyított relatív nagysága 0,4 volt. Ezeket az optimális méreteket szakirodalomban fellelhető korábbi kutatások alapján választottam [18,19]. A bemetszést egy szikével végeztem el. A szakítást a Zwick Z250 szakítógépet végeztem el 10 mm/min sebességgel. Mivel gumi szakadása rendkívül nagy rádiuszú repedéscsúccsal megy végbe, a repedésterjedés nem követhető hagyományos módszerrel. Ezért a bemetszéssel szemben egy Celestron 44302 típusú digitális kamerát szereltem fel a szakítógépre, amely a szakítóprogrammal szinkronban videofelvételt készített a repedés terjedéséről. A próbatesten előállított mesterséges kezdeti repedést határoló felületeket talkummal kentem be a megfelelő kontraszt érdekében, hogy a felvételeken könnyen elkülöníthetők legyenek a frissen keletkezett repedésfelületektől. Így már megállapítható a repedésterjedés kezdetének időpontja, amelyet a 0,5 mm nagyságú repedéscsúcs-nyílással (CTOD*=0,5 mm) definiáltam (4.7. ábra). Ebből már számítható a repedés kezdetéhez tartozó J-integrál (J_{Ic}) értéke a (4.10) képlet alapján.

Törési ellenállás (J-integrál):

$$J = \frac{\eta \cdot U}{B \cdot (W - a_0)}, \quad (4.10)$$

ahol η a geometria tényező, esetünkben egyenlő 0,9-cel, U az energia a görbe alatti területből számítva, B a próbatest vastagsága, W a próbatest szélessége, a_0 pedig a kezdeti bemetszés hossza.



4.7. ábra a) SEN-T próbatest geometriája,
b),c) terhelés alatti próbatest sematikus ábrája oldal- és előlnézetben [18],
d) fénykép a mérésről

4.3.5. Mikroszerkezeti vizsgálat

A töretfelületek mikroszerkezetének vizsgálata JEOL JSM 6380LA típusú pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) történt (4.8. ábra). A felvételek szekunderelektron detektorral (SEI) készültek 20kV gyorsítófeszültséggel.



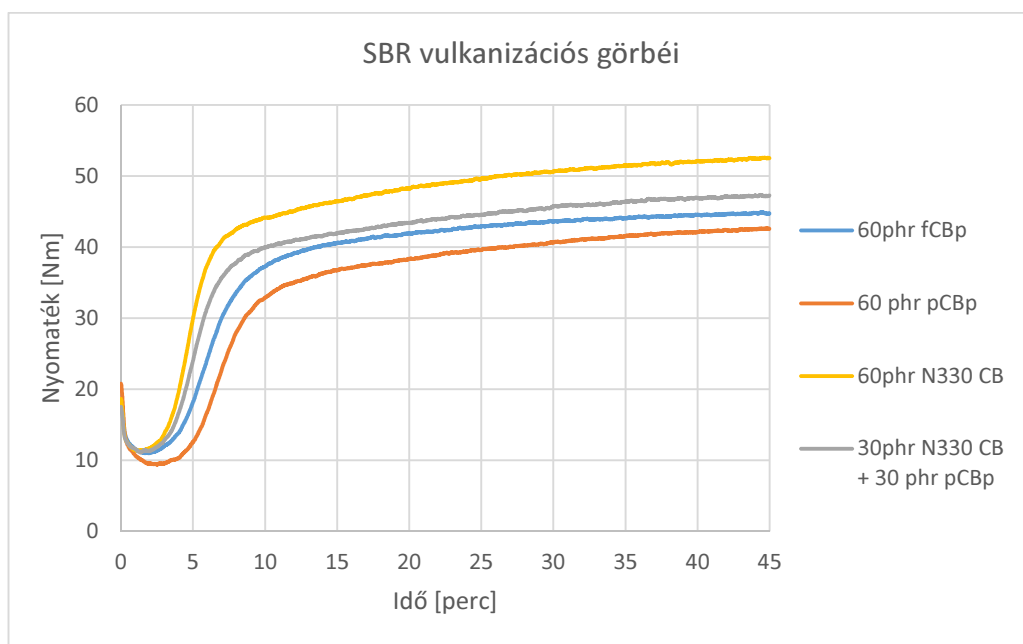
4.8. ábra SEM

5. EREDMÉNYEK

Ebben a fejezetben összehasonlítom a különböző kormokkal készített gumikeverékek vulkanizációs folyamatát, statikus és dinamikus mechanikai tulajdonságait, valamint a tönkremeneteli mechanizmusát a vizsgálatok során mért, és azokból számított értékek szerint. Az eredmények alapján megállapítom, hogy a CB_p alkalmas-e hagyományos kormok részleges vagy teljes helyettesítésére.

5.1. Térhálósodási jellemzők meghatározása

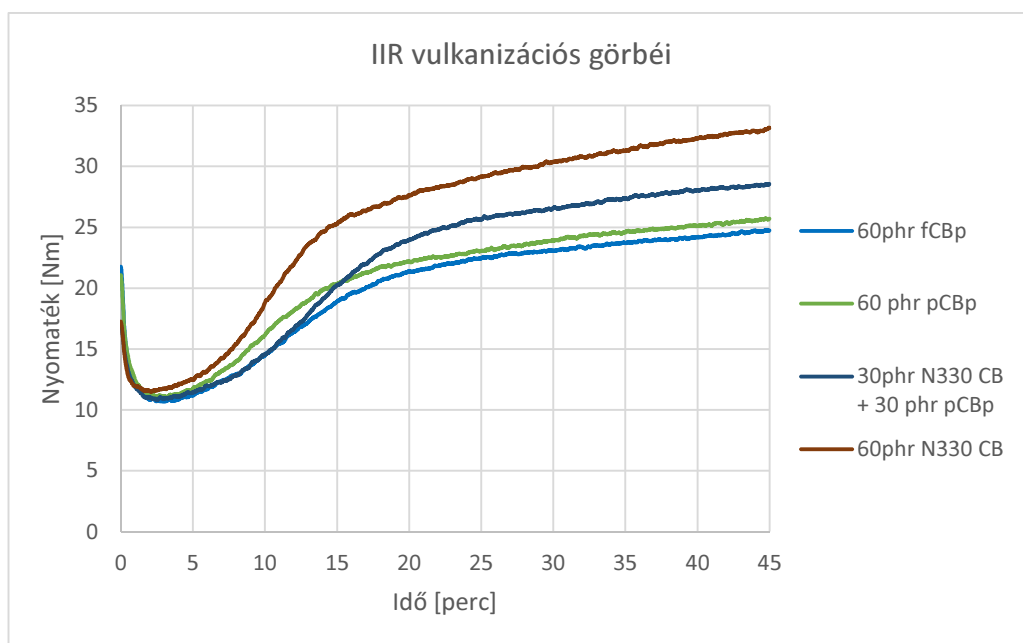
A különböző kormokkal készített SBR keverékek vulkanizációs folyamata az 5.1. ábrán láthatóak. A diagramon az N330 korommal töltött gumi görbéje helyezkedik el legfelül, vulkanizáló berendezés szerszámának oszcilláló mozgására ez gyakorolt a legnagyobb ellenállást, így már a mechanikai vizsgálatok elvégzése előtt sejthető, hogy ez a gumi rendelkezik a legjobb mechanikai tulajdonságokkal. Az eredmény nem meglepő, mivel az N330 korom kedvező primer szerkezettel rendelkezik, a részecskék átmérője kicsi (26-30 nm), fajlagos felületük nagy. Gazdasági szempontból fontos, hogy az N330 tartalmú gumi görbéje emelkedik a leghamarabb és legnagyobb meredekséggel, így rövidebb térhálósítás több keresztökös keletkezik, azaz rövidebb ciklusidő alatt jobb terméket kapunk.



5.1. ábra SBR vulkanizációs görbéi különböző kormok alkalmazása esetén

A várakozásoknak megfelelően a pCB_p és a fCB_p viszonylag gyengén teljesített, a pCB_p-t és N330 CB-t 50-50%-ban tartalmazó keverék görbéjének platója a pirolízis útján előállított kormok és N330 CB között helyezkedik el. A keverék görbéjének beégési pontja ($t_{0,1}$) alig marad el időben a legjobb, N330-as értéktől. A vulkanizációs szakasz ($t_{0,1}$ - $t_{0,9}$) meredeksége csak kis mértékben csökkent az újrahasznosított korom hatására.

IIR esetén is a CB_p-vel töltött gumik produkáltak a leggyengébb eredményeket (5.2. ábra). A pCB_p-t és N330 CB-t egyaránt tartalmazó keverék görbéjének platója továbbra is a CB_p-k és az N330 CB görbéje között helyezkedett el, azonban ebben az esetben a vulkanizációs szakasz ($t_{0,1}$ - $t_{0,9}$) kedvezőtlenül alakult, még a csak pCB_p-t tartalmazó keveréket is alulmúlta.



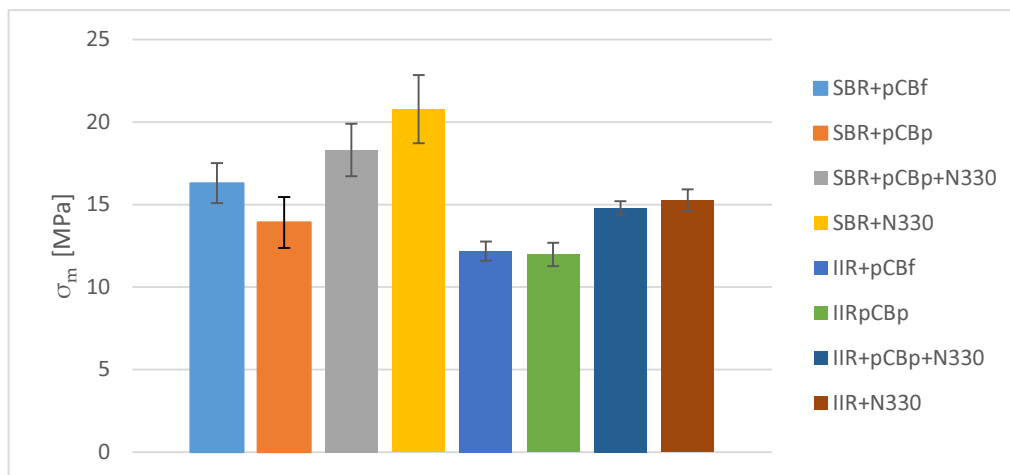
5.2. ábra IIR vulkanizációs görbéi különböző kormok alkalmazása esetén

A térhálósodási vizsgálatok eredményeit összefoglalva kijelenthető, hogy kizárólagosan pirolízis útján előállított kormot alkalmazva a gumi viszonylag gyenge tulajdonságokkal rendelkezik. SBR esetén jó minőségű koromhoz (N330) keverve azonban a vulkanizációs folyamatot csak kis mértékben gyengíti.

5.2. Mechanikai vizsgálatok, Mullins-hatás

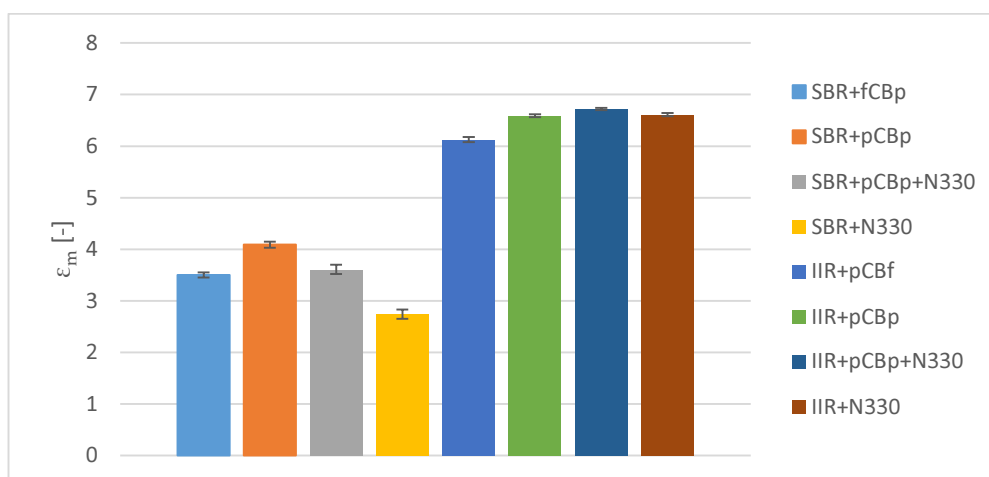
A szakítóvizsgálat során mért és számított eredményeket a 10.2. táblázat tartalmazza. A különböző kormokkal töltött SBR és IIR gumik szakítószilárdsága az 5.3. ábrán

láthatók. Ezek alapján megállapítható, hogy a szakítószilárdság SBR esetén jelentős mértékben, 2,47 MPa-lal, azaz 11,9 %-kal csökkent, amikor az N330 kormot 50%-ban CB_p-vel helyettesítettem. Ezzel szemben IIR esetén mindössze 0,47 MPa-lal, azaz 3,1 %-kal csökkent a gumi szakítószilárdsága, 50%-os CB_p tartalom esetén.



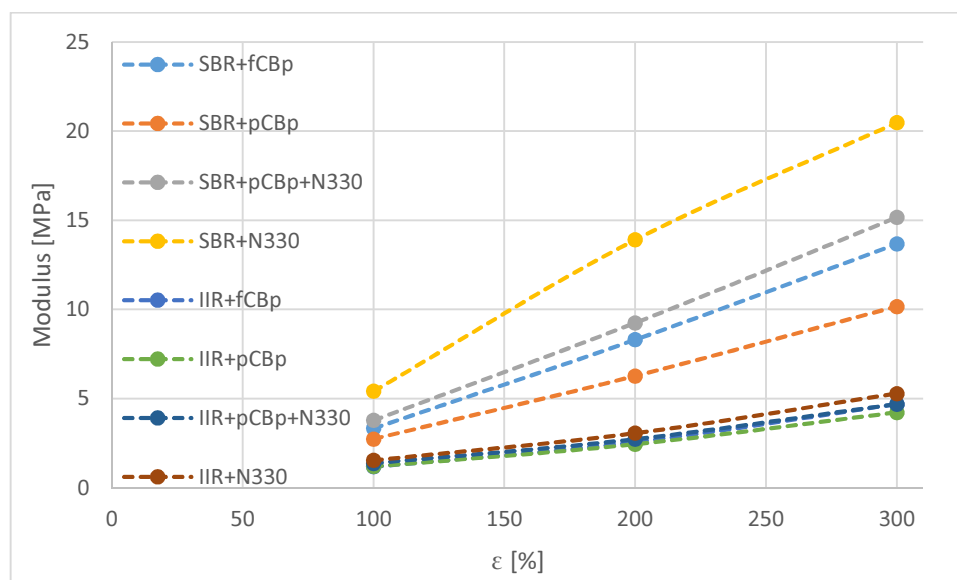
5.3. ábra SBR és IIR szakítószilárdsága különböző kormok alkalmazása esetén

Általánosan elmondható, hogy ha egy anyag szilárdságát és merevségét növeljük, a szakadási nyúlása csökken. Ennek megfelelően SBR esetén az N330 korommal töltött gumi szakadási nyúlása volt a legkisebb (5.4. ábra). Ezzel ellentétben a rendkívül nagy, több, mint 600%-os nyúlásokat is elviselni képes IIR szakadási nyúlása nem függ számottevően a korom fajtájától.



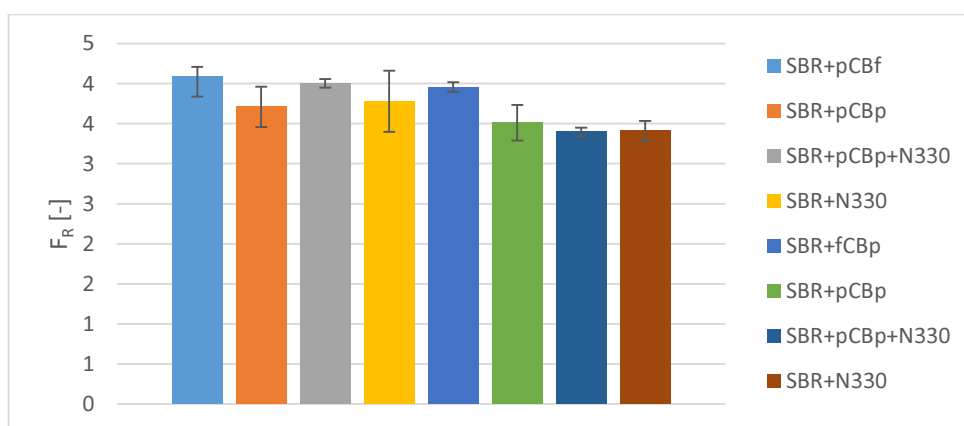
5.4. ábra SBR és IIR szakadási nyúlása különböző kormok alkalmazása esetén

Az M100, M200 és M300 értékek az 5.5. ábrán láthatóak, pontos értékük és szórásuk megtalálhatók a mellékletben (10.3. táblázat). A modulusok aránya a szakítószilárdságoknak megfelelően alakult, az N330-cal töltött gumik rendelkeztek a legnagyobb modulussal, a CB_p-vel készültek a legalacsonyabbal, a kétfajta kormot tartalmazó gumik a kettő között helyezkedtek el.



5.5. ábra SBR és IIR 100%-os modulusa különböző kormok alkalmazása esetén

Az erősítési tényezők alakulásában (5.6. ábra) nem lelhető fel trend, a hibásávokat figyelembe véve feltételezhető, hogy az erősítési tényező nem függ a felhasznált korm típusától.

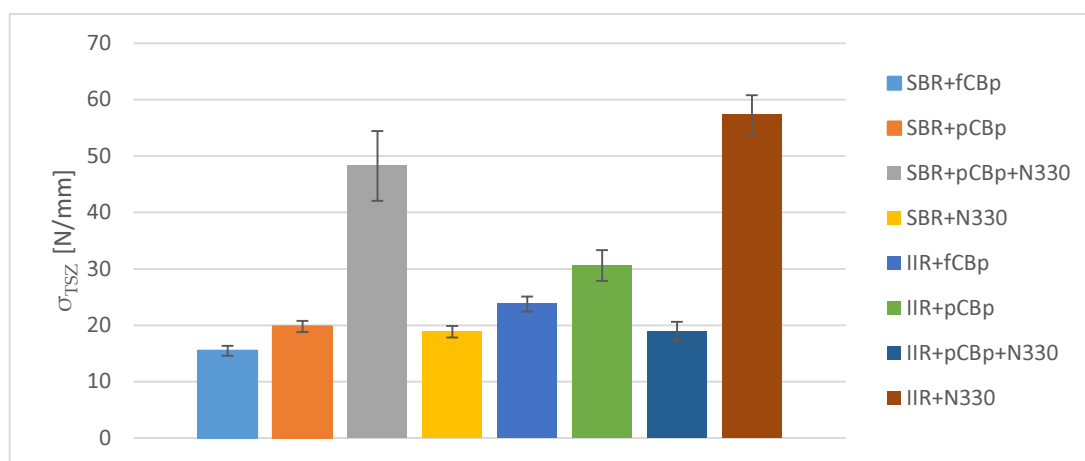


5.6. ábra SBR és IIR erősítési tényezői különböző kormok esetén

A továbbszakító vizsgálat eredményei az 5.7. ábrán láthatók, az adatokat a 10.4. táblázat tartalmazza. SBR mátrixnál a kétfajta kormot tartalmazó minta esetén kiugróan

magas értékű volt a hasadási ellenállás. A jelenség hátterében a kis részecske-átmérőjű kemencekorom és a nagy aggregátumokat képző pirolitikus korom szinergikus hatása állhat. Az N330 részecskék tipikus átmérője 30 nm körüli, felületi adhéziója kitűnő, így ideális erősítőanyag. Emellett a CB_p-k által képzett aggregátumokat a terjedő repedésnek meg kell kerülnie, ami sok energiát nyel el.

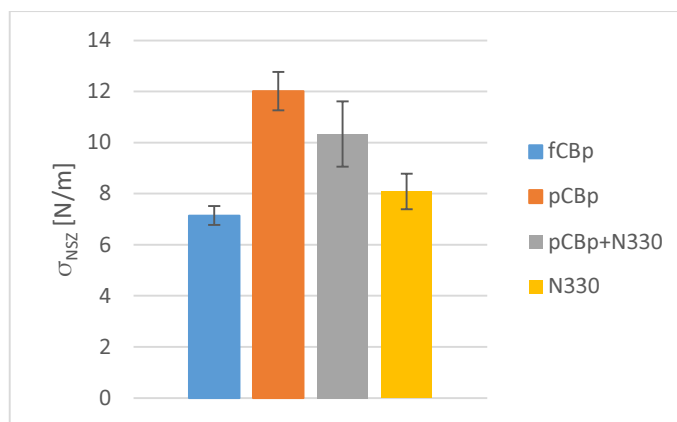
IIR esetén a várakozásoknak megfelelően a nagy fajlagos felületű kedvező kémiai jelleggel rendelkező N330 produkálta a legnagyobb ellenállást a repedésterjedéssel szemben. A CB_p-t és N330-at egyaránt tartalmazó gumi hasadási ellenállása az összes többi gumiét alulmúlta. Ennek magyarázatához további kutatások szükségesek.



5.7. ábra Továbbszakító hasadási ellenállás

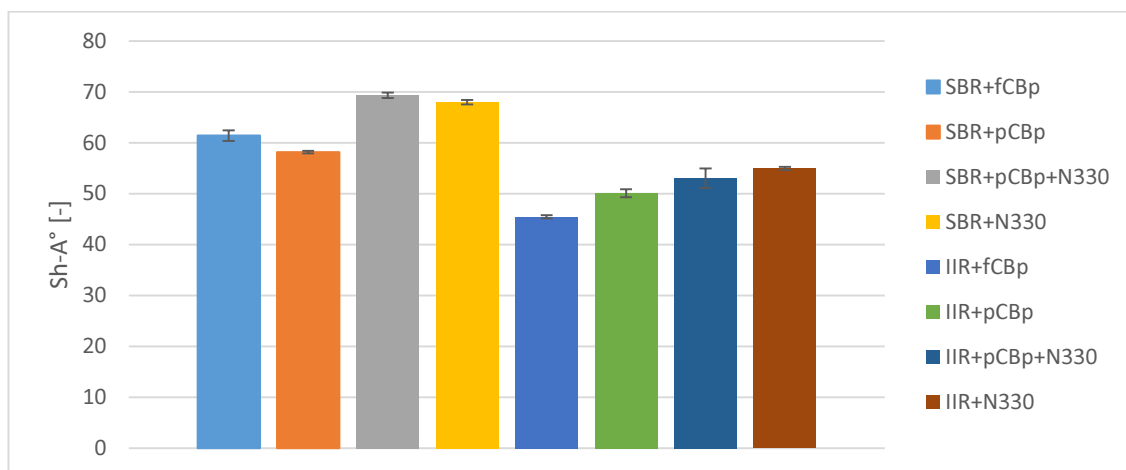
A nadrágszakítási vizsgálatokat csak SBR próbatesteken lehetett elvégezni. Az IIR próbatestek a repedés megindulása előtt nagymértékű megnyúlást produkáltak, majd ennek hatására a próbatestben ébredő átalakult erőrendszer hatására instabil repedésterjedések alakultak ki. A nadrágszakító vizsgálat során a fentebb említett szinergikus hatás kevésbé érvényesült, a különböző kormokkal töltött gumik közti relatív hasadásiellenállás-különbség jóval alacsonyabb volt (5.8. ábra). Fontos azonban megjegyezni, hogy az eredmények jóval nagyobb szórást mutattak a nadrágszakító vizsgálat kevésbé pontos, és nehezen reprodukálható. A probléma a vizsgálat során a lábokban tárolt rugalmas energia. Az alakváltozás nagy része a próbatest nyúlására fordítódik, és nem a repedés terjedésére. Megbízhatóbb eredményekhez a repedésterjedés útvonalában elvékonyított próbatestekre lenne szükség. Egy másik lehetséges módja a jelenség kiküszöbölésének a lábak szövettel történő megerősítése. Ezen geometriájú

próbatestek elkészítéséhez külön prészerszámra van szükség, hiszen térhálós anyagokról lévén szó, nem alakíthatók ki az általam készített lapokból.



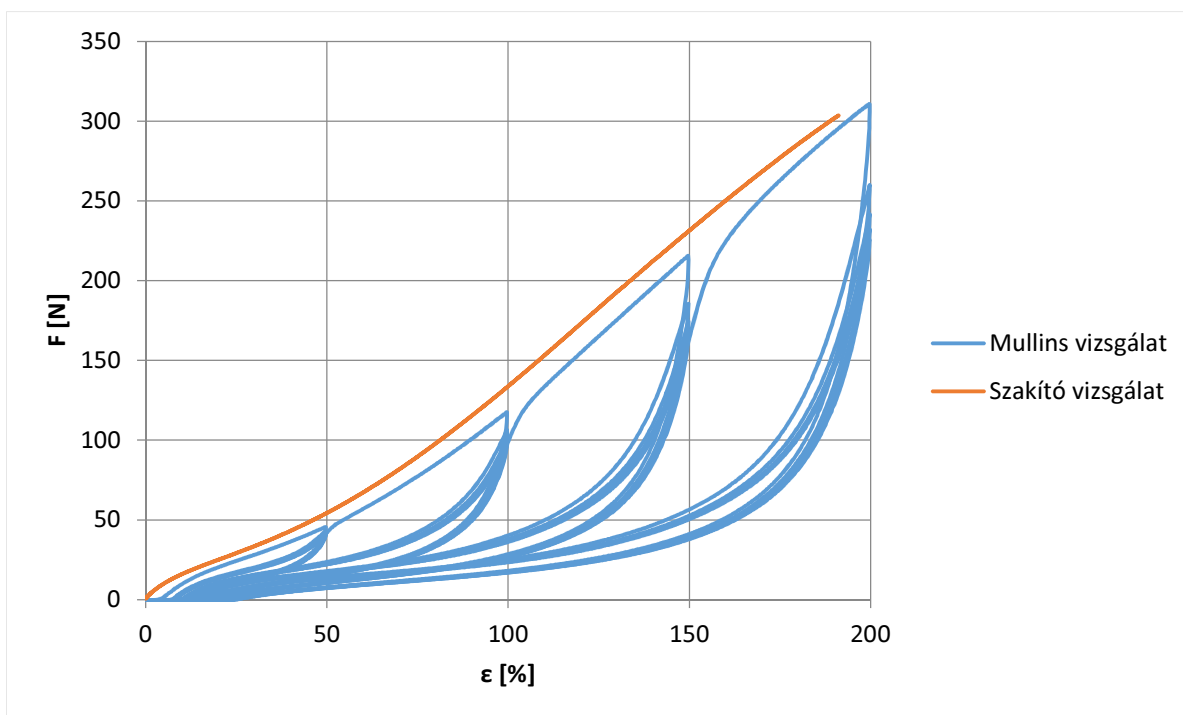
5.8. ábra Nadrágszakító hasadási ellenállás

A keménységmérés eredményei az 5.9. ábrán láthatóak, a mért és számított adatokat a 10.6. táblázat tartalmazza. A várakozásoknak megfelelően az N330 viszonylag nagy keménységgel rendelkezik. Amennyiben az N330-as kormot 50%-ban CB_p-vel helyettesítjük, a keménység nem csökken. Általánosságban elmondható, hogy az IIR minták keménysége 15-20 Sh-A°-kal kisebb, mint az SBR mátrixú gumiké.



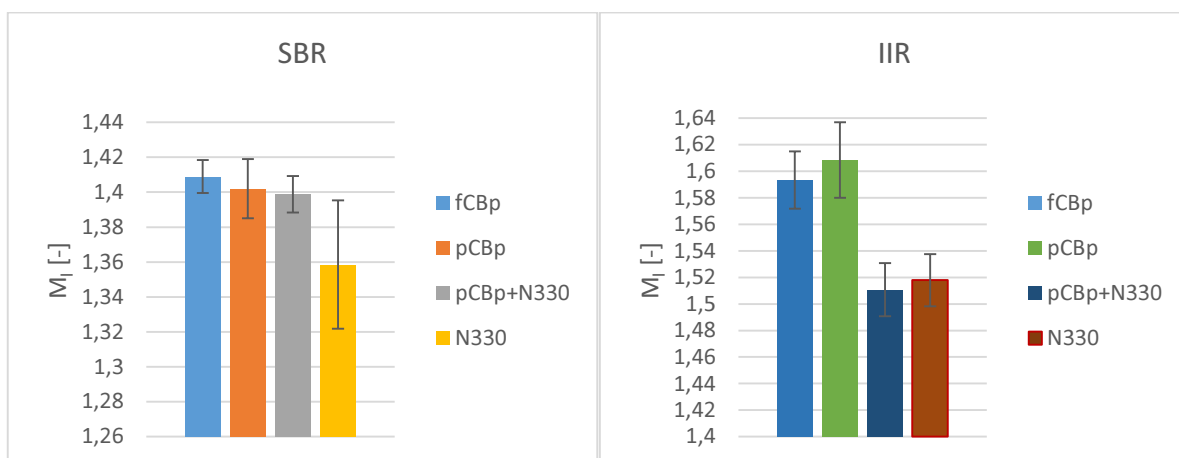
5.9. ábra Shore-A keménység

A Mullins-hatás szemléltetésére egy 60 phr CB N330-cal töltött SBR erő-relatív megnyúlás diagramja látható az 5.10. ábrán.



5.10. ábra Mullins hatás

Összehasonlítás alapjául a 200%-os deformációhoz tartozó ciklusokat elemeztem. A számításhoz az 1. és az 5. ciklusban mért maximum erőket használtam fel. A 4.3.2. fejezetben definiált relatív lágyulás értéke minél nagyobb, a Mullins-hatás annál erősebben érvényesül. A jelenség mögött álló okok alapján (ld.: 2.2.2. fejezet) feltételezhető, hogy egy anyagban minél nagyobbak az agglomerátumok, annál nagyobb mértékben jelentkezik a lágyulás. Az eredmények is ezt tükrözik (5.11. ábra), a nagyobb szemcsékből álló újrahasznosított kormok esetén az érték nagyobb, erősebb a Mullins-hatás.

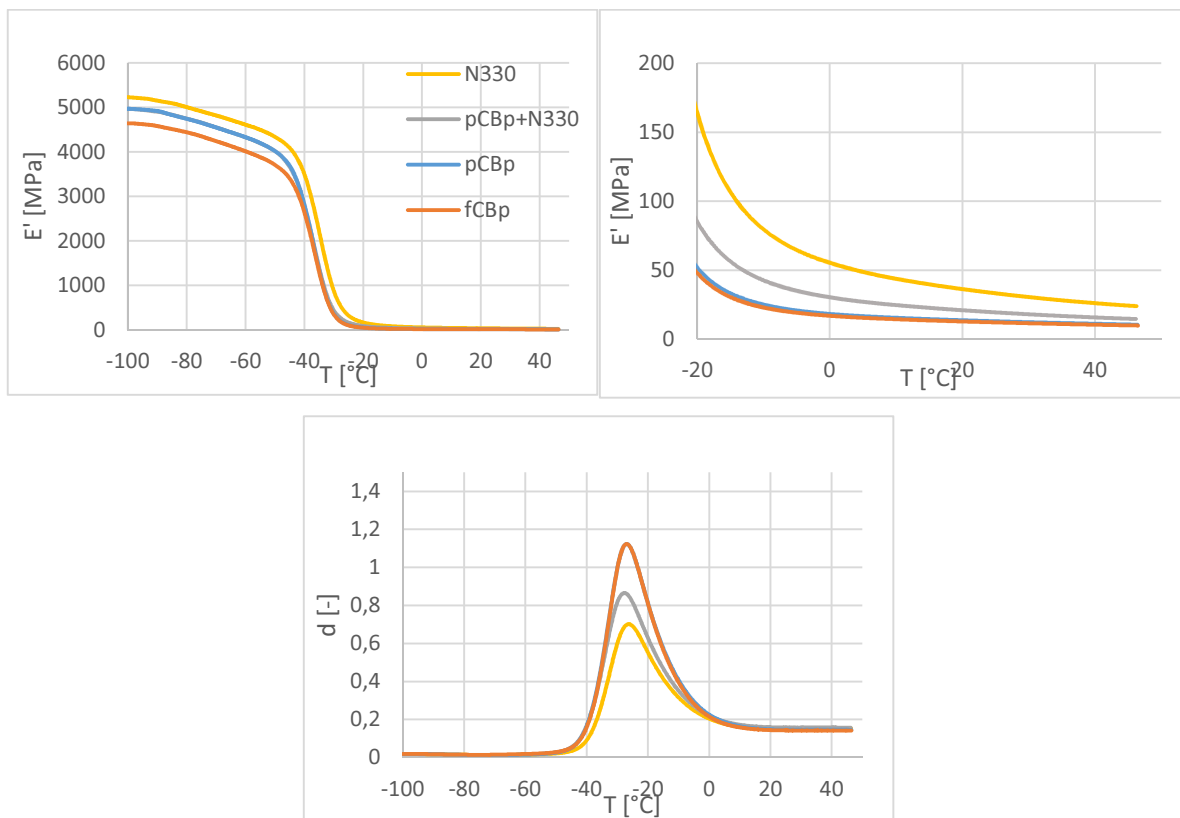


5.11. ábra Relatív lágyulás SBR és IIR esetén különböző kormok alkalmazása mellett

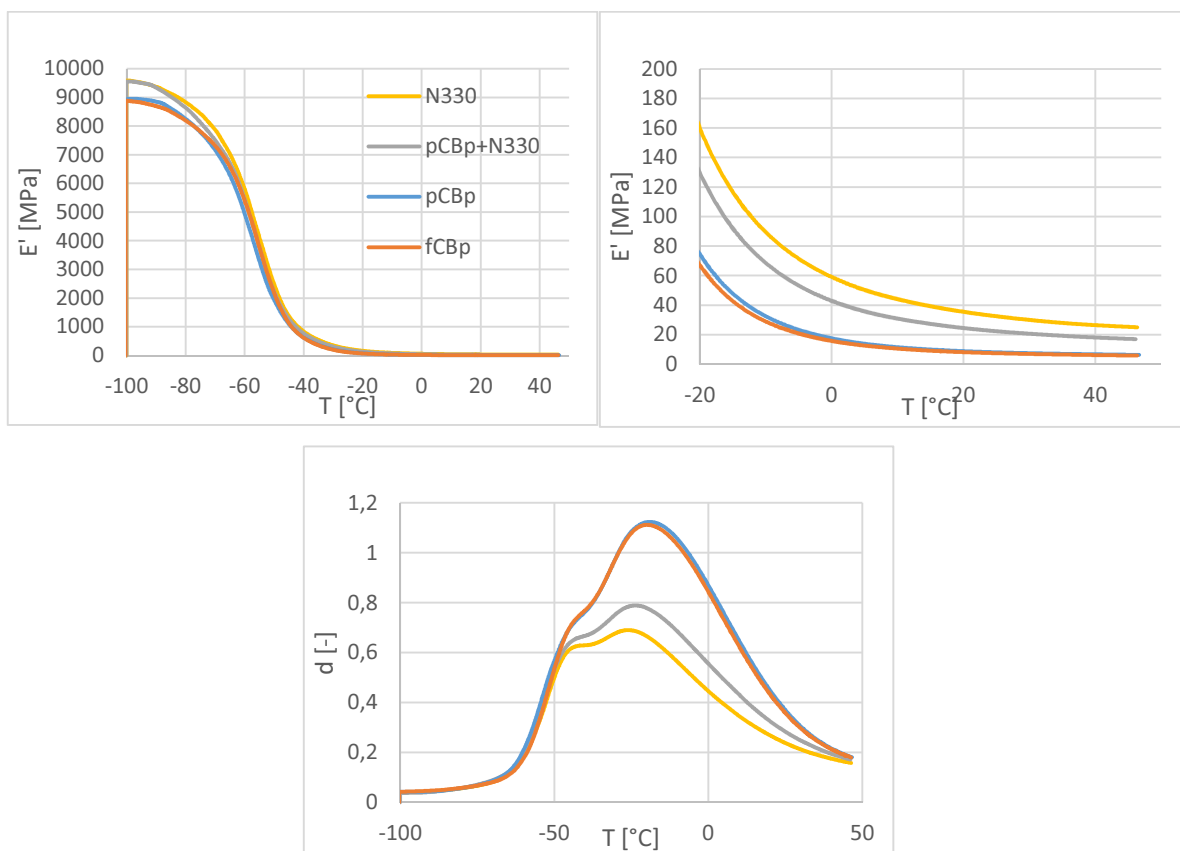
5.3. Dinamikus mechanikai analízis, Payne-hatás

A különböző kormokkal töltött gumik DMA görbéinek (5.12-13. ábrák) összehasonlításakor az alapelv, hogy minél több kapcsolat van a töltőanyag és az elasztomer között, a szegmensmozgások annál nagyobb mértékben korlátozottak, ezért a csillapítás görbéjének csúcsa kisebb lesz, az üvegesedési hőmérséklet pedig pozitív irányba tolódik el. A kötések száma a töltőanyag felületének kémiai jellegétől és a szemcsék számától függ. Ezek alapján a hasonló pCB_p és fCB_p-vel töltött gumik görbéinek nagyjából egybe kell esni, az N330 korommal töltött gumi görbéi pedig ehhez képest jobbra eltolódva található. A DMA eredményei a várakozásnak megfelelően alakultak, az N330-CB_p keveréket tartalmazó gumi görbéi a kettő között helyezkednek el, többnyire az N330 tartalmúhoz közelebb.

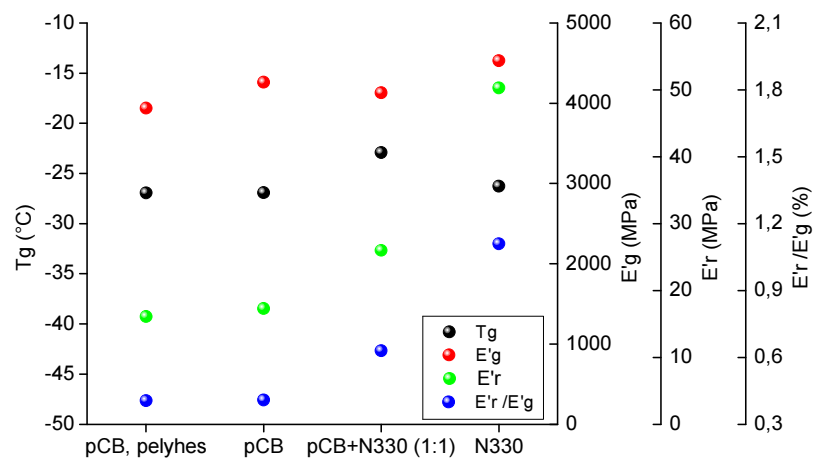
Az 5.14-15. ábrákon, illetve az 5.1. táblázatban láthatók az üvegesedési hőmérséklet mellett a leolvasott üveges és nagyrugalmas tárolási modulusok, illetve az ezekből meghatározott erősítési tényező, ami a nagyrugalmas és az üveges viselkedés között teremt kapcsolatot. Ennek értéke annál nagyobb, minél nagyobb a nagyrugalmas állapotban mért modulus az üvegeshez képest. Az ábrákon megfigyelhető, hogy a korom aktivitásának növekedésével a nagyrugalmas modulus nagyobb mértékben nő, mint az üveges, vagyis a korom aktivitása a nagyrugalmas tartományban jobban érvényesül. Az üvegesedési hőmérséklet alakulásában nem figyelhető meg egyértelmű tendencia. A T_g az SBR esetében nő az aktivitással, míg az IIR-nél csökken.



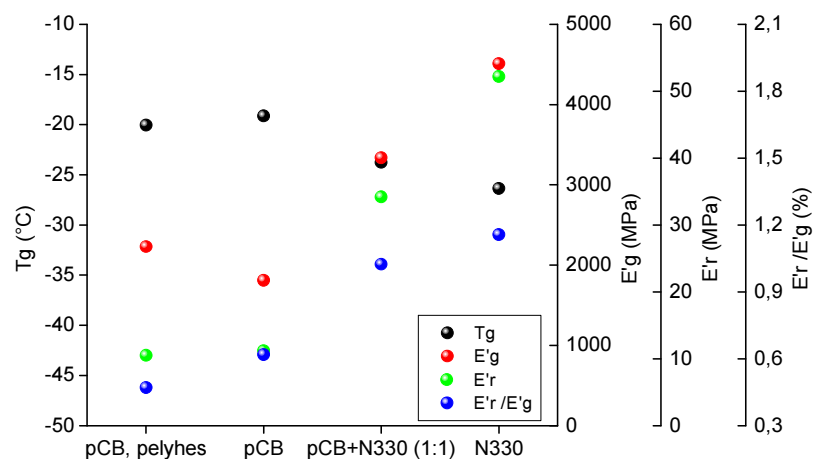
5.12. ábra SBR gumik DMA görbéi



5.13. ábra IIR gumik DMA görbéi



5.14. ábra Különböző kormokkal töltött SBR-ek dinamikus mechanikus analízisének eredményei

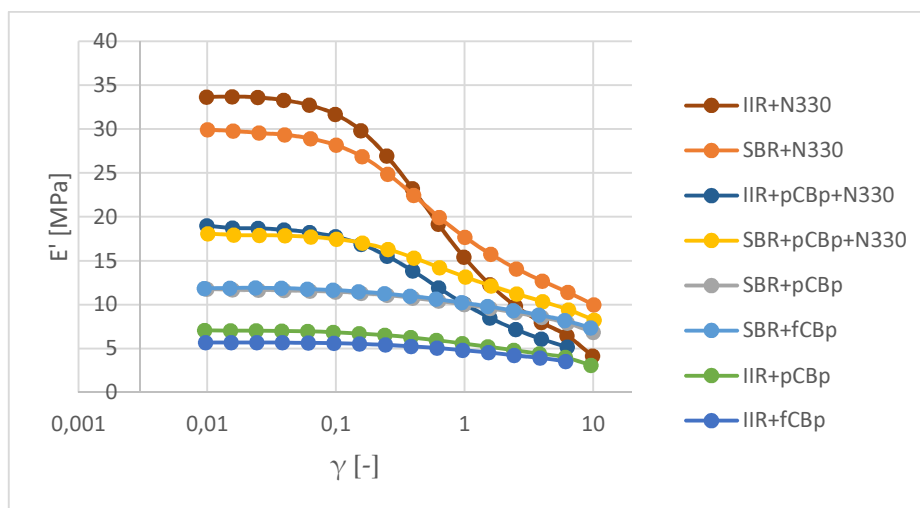


5.15. ábra Különböző kormokkal töltött IIR-ek dinamikus mechanikus analízisének eredményei

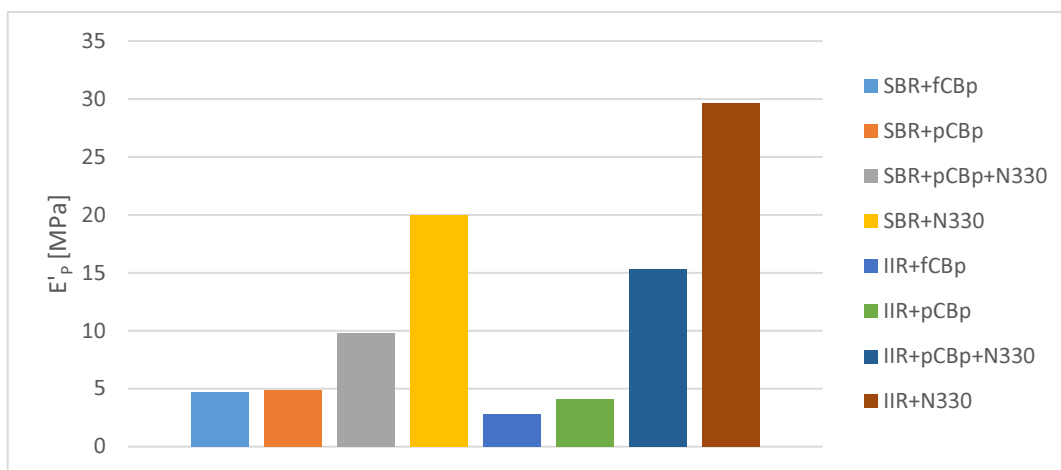
	IIR				SBR			
	pCBp	fCBp	pCBp+N330	N330	pCBp	fCBp	pCBp+N330	N330
T_g [°C]	-19,14	-20,05	-23,75	-26,36	-26,92	-26,93	-22,90	-26,27
E'_r [MPa]	11,2	10,5	34,2	52,2	17,3	16,1	26,0	50,3
E'_g [MPa]	1810	2230	3340	2230	4260	3940	4130	4530
erősítési tényező [%]	0,619	0,471	1,024	1,157	0,406	0,409	0,630	1,110

5.1. táblázat DMA eredményei

A Payne-hatás vizsgálatának eredményei az 5.16. ábra tartalmazza. Megfigyelhető, hogy az N330-at is tartalmazó gumik esetén a hatás sokkal markánsabban jelentkezik. Ebből arra lehet következtetni, hogy N330 esetén nem csak a töltőanyag-elasztomer, hanem a töltőanyag-részecskék közti kölcsönhatás is sokkal erősebb, mint CB_p-k esetén. A Payne-hatás számszerűsítésére bevezetett E'_P értékek az 5.17. ábrán kerültek összehasonlításra, pontos értéküket a 10.8. táblázat tartalmazza. Érdekes megjegyezni, hogy a pirolízis kormokat tartalmazó minták esetében az IIR minták kisebb Payne-hatást mutatnak, mint az SBR minták, és a csökkenés mellett a kezdeti érték is kisebb. Az N330 típusú kormot tartalmazó mintáknál az IIR mátrixú gumik az előzőekkel ellentétben magasabb modulussal rendelkeznek, és a csökkenés mértéke, a Payne-hatás is nagyobb. Az 5.16. ábráról az is megfigyelhető, hogy az IIR mátrixú minták nagy deformációknál kisebb modulussal rendelkeznek, ami arra utal, hogy a tiszta IIR gumi tárolási modulusa kisebb, mint az SBR gumié.



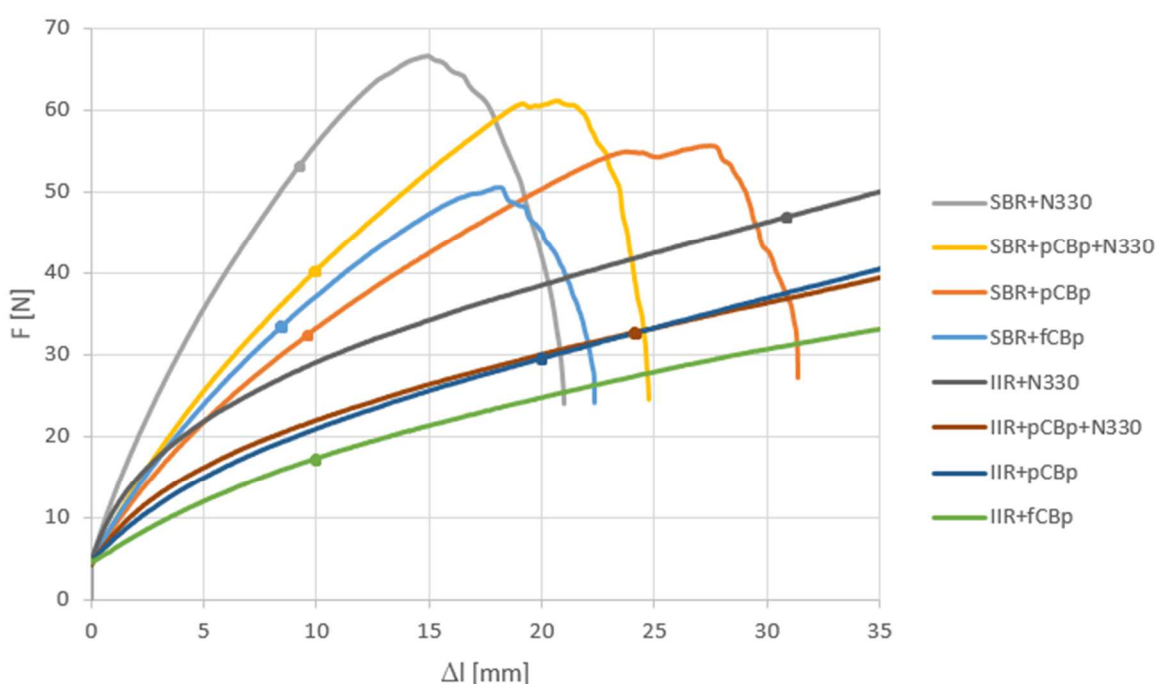
5.16. ábra Payne-hatás



5.17. ábra Payne-hatás okozta tárolási modulus-csökkenés

5.4. Törésvizsgálat

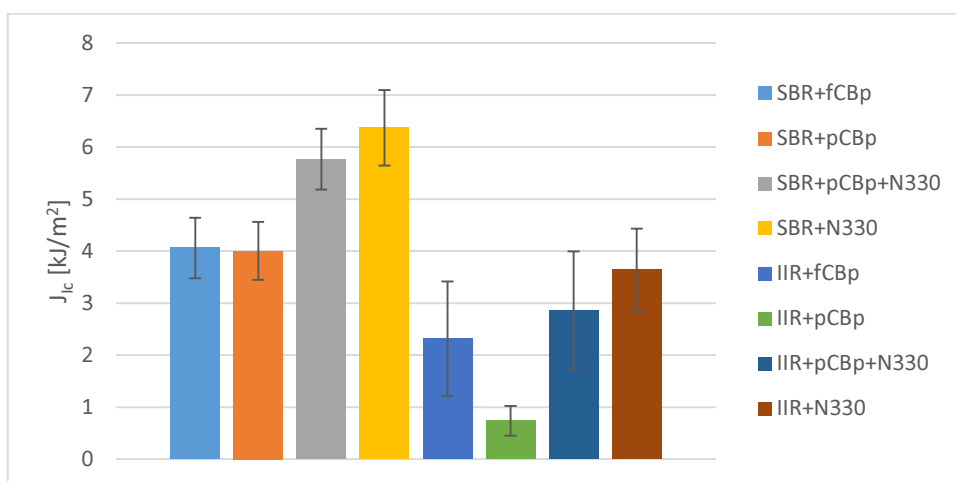
A SEN-T próbatestek kvázistatikus szakítása során felvett görbéket, és a hozzájuk tartozó repedés-megindulás időpontját az 5.18. ábra mutatja. A kritikus értéknek az egyértelműen meghatározható 0,5 mm-es CTOD választottam. A próbatestek befogása a szakítóvizsgálatokkal megegyező módon gumipofákkal történt, hogy elkerüljük a próbatest kontrakciója okozta kicsúszást a befogásból. A befogáskor a gumi összenyomódik, ami a próbatest kihajlását eredményezi. Ezt korrigálva előterhelést alkalmaztam, amiből kifolyólag a görbék nem az origóból indultak. A numerikus integrálás eredményét ennek megfelelően korrigáltam.



5.18. ábra SEN-T repedésvizsgálat erő-elmozdulás görbéi.
A görbéken bejelölt pontok a CTOD*=0,5mm-t jelölik

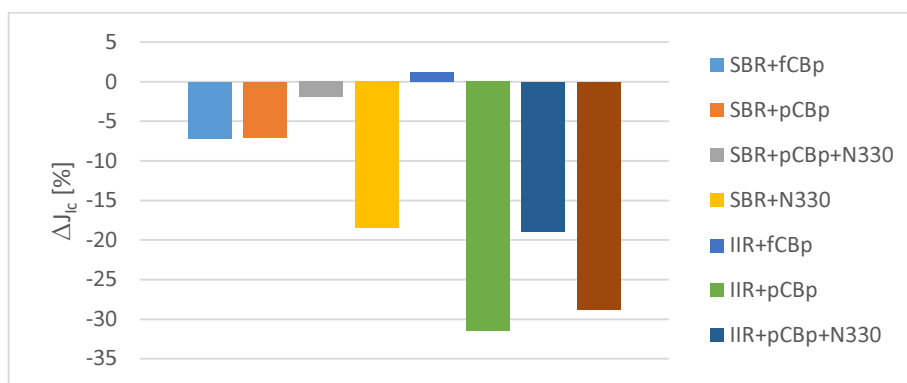
A kritikus J értékeket az 5.20. ábrán tüntettem fel. SBR esetén a várakozásoknak megfelelően az N330-cal töltött gumi igényelt a legtöbb energiát a repedés elindításához. A bimodális eloszlás repedésakadályozó hatása kis mértékben itt is megjelenik, az 50%-ban CB_p töltőanyag tartalmú gumi J_{Ic} értéke megközelítette az N330-asét. IIR esetén a pCB_p-vel töltött gumi jelentősen elmaradt a többitől. Ennek oka ismeretlen, érdemes lenne diszperziós vizsgálatokat végezni a felderítésére. Fontos megjegyezni, hogy a méréseket, különösen IIR esetén nagy hiba terheli. Sok minta esetében a szórásmezők

átfednek. Az egyértelmű különbség statisztikai próba alkalmazásával lehetne megállapítható.



5.19. ábra SBR és IIR J_{Ic} értéke különböző kormok alkalmazása esetén

A vizsgálatot azonos körülmények között Mullins-vizsgálaton átesett próbatesteken is elvégeztem, az eredmények a 10.10. táblázatban szerepelnek. Ez azt jelenti, hogy a vizsgálat nyúlástartományait meghaladó mértékű, 100%-os nyúlásig terhelte próbatesteket 5 ciklusnak vettem alá. Ebből kifolyólag a vizsgálat nyúlásviszonyai mellett maximalizáltam a lágyulás mértékét. A Mullins-hatás jelentőségét tükrözi, hogy a kritikus J értéke átlagosan 14%-kal csökkent a ciklikus terhelés hatására (5.20. ábra), vagyis a repedés megindulásához szükséges energia nagymértékben lecsökkent.

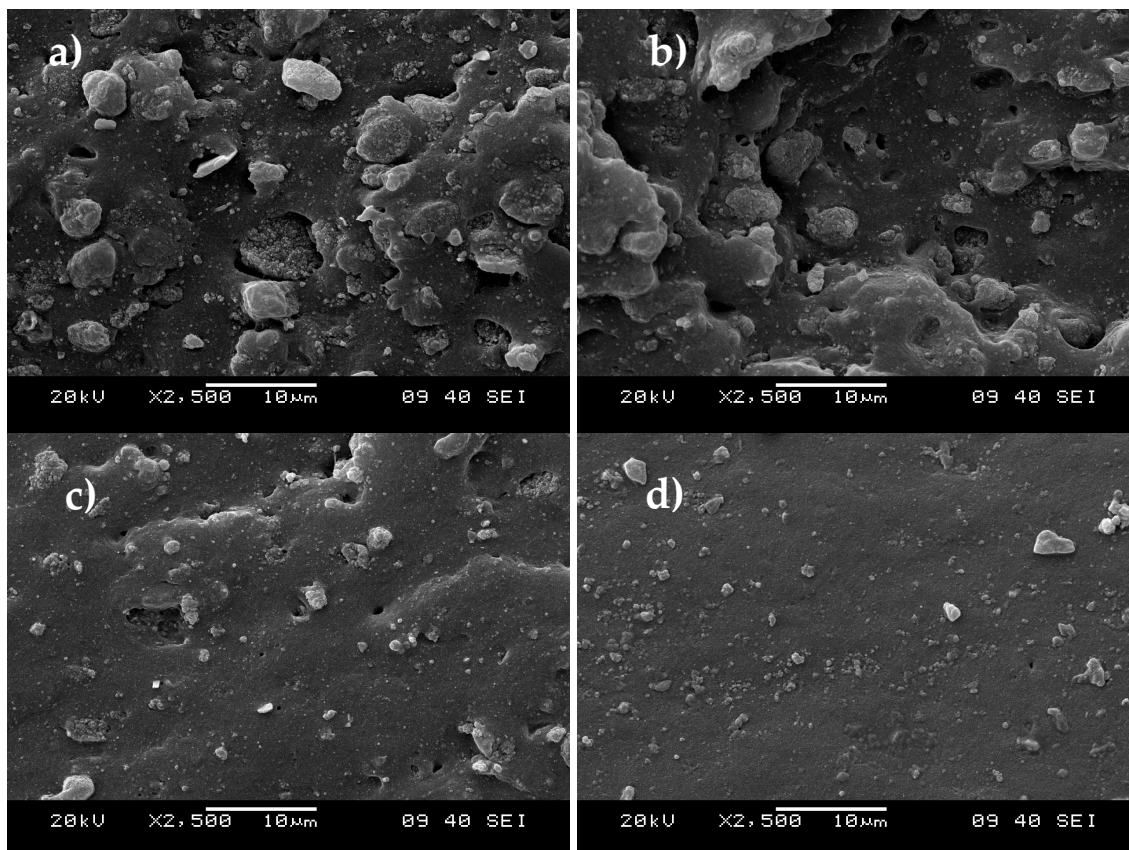


5.20. ábra J_{Ic} változása Mullins-lágyulás hatására

5.5. Mikroszerkezet

Az elektronmikroszkóppal készített felvételekből 2500x nagyítású képek láthatók az 5.21-22. ábrákon. Megfigyelhető, hogy CB_p használata esetén nagyméretű

agglomerátumok képződtek, többek között ezzel magyarázhatók a gyengébb mechanikai tulajdonságok. Az agglomerátumok felületénél több helyen is látható (5.21. ábra a) felvétel) mátrixtól való elválás, tehát a határfelületi adhézió gyengébb volt, mint a jó minőségű N330 kormo esetén (d) felvétel). Érdekes megfigyelni, hogy a CB_p-t és N330-at is tartalmazó gumi (c) képek) képződő legnagyobb agglomerátumok is jóval kisebbek (~2 μm), mint a csak újrahasznosított kormot tartalmazó gumiban (~5 μm). Feltételezésem szerint ezzel magyarázható, hogy az így készült próbatestek több vizsgálat esetén is alig maradtak el az N330-al készültek eredményeitől. A felvételekről általánosságban elmondható, hogy a töretfelületek viszonylag sima felületekkel rendelkeznek, azaz minden esetben ridegtörés történt az anyag tönkremenetelekor.

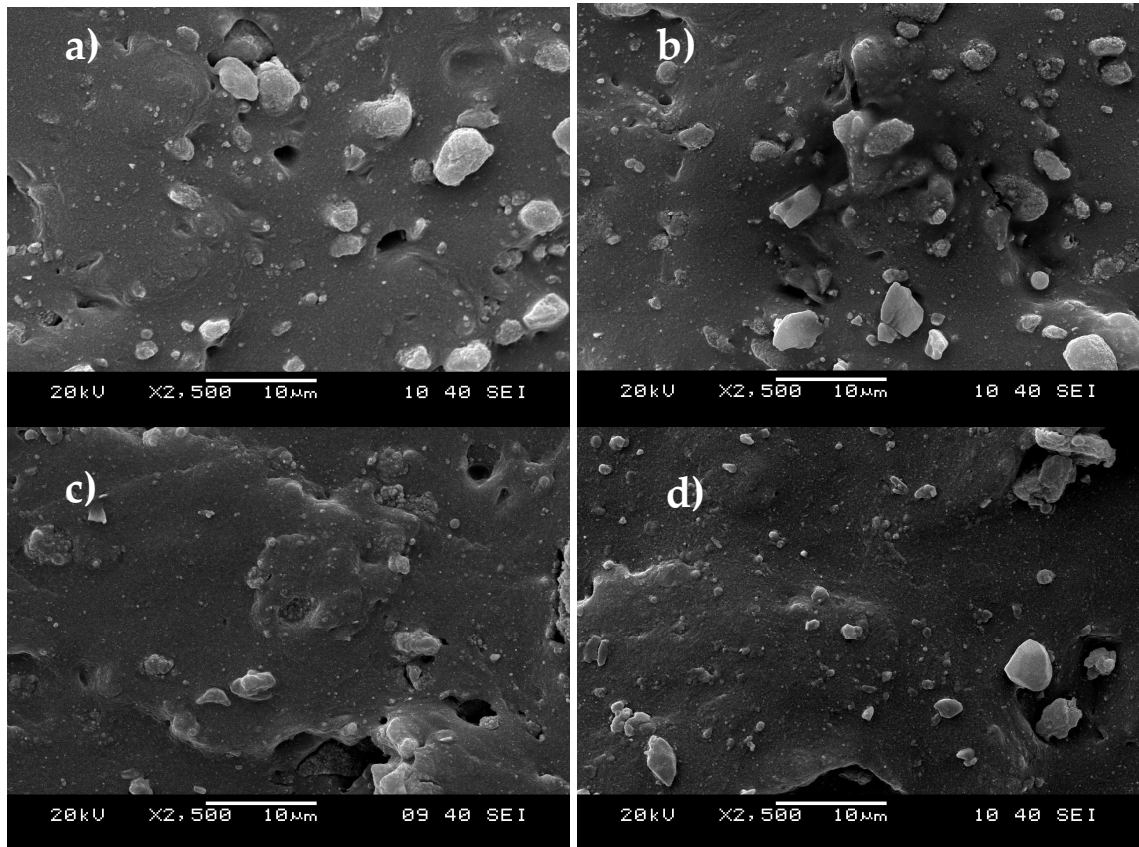


5.21. ábra SBR keverékek töretfelülete a) 60 phr fCB_p b) 60 phr pCB_p c) 30 phr pCB_p + 30 phr N330 d) 60 phr N330

A 2.2. fejezetben leírt elméletek alapján párhuzam vonható az kormok által képzett agglomerátumok mérete és a Mullins-hatás mértéke között. A SEM felvételek és az 5.2. fejezetben ismertett eredmények alapján látható, hogy a Mullins-hatás mértéke arányos a gumiban képződő agglomerátumok méretével.

A CB_p-vel töltött gumik töretfelülete több síkból áll, ebből arra lehet következtetni, hogy a nagy agglomerátumokat tartalmazó gumikban a repedés útja sokkal bonyolultabb

(a-b)) ábrák. Ezzel szemben a kis szemcséjű N330 alkalmazása mellett (d)) sokkal homogénebb anyagot kapunk, a töretfelület síknak tekinthető. A c) képeken látható, hogy homogénebb eloszlás mellett több töretfelület látható, így jelentkezik az 5.2. fejezetben ismertetett binormális eloszlásból adódó szinergikus hatás.



5.22. ábra IIR keverékek töretfelülete a) 60 phr fCB_p b) 60 phr pCB_p c) 30 phr pCB_p + 30 phr N330 d) 60 phr N330

6. ÖSSZEFOGLALÁS

A műszaki gyakorlatban a gumit, mint szerkezeti anyagot, gyakran rendkívüli csillapítóképessége miatt alkalmazzák, ezért a gumitermékek tipikusan dinamikus, ciklikus mechanikai igénybevételnek vannak kitéve. Ilyen termék a gumibroncs is, ami a világ gumitermelésének több mint feléért felelős. A gumik előállításához töltőanyagokat használunk a termékek mechanikai tulajdonságainak és a feldolgozhatóság javítására valamint árcsökkentés céljából. A korom (CB) mindhárom feladatot képes betölteni, ezért a gumiiipar elsősorú töltőanyaga.

1999 óta az EU-ban az elhasznált gumibroncsok 100%-át újra kell hasznosítani, amelyre többféle módszer létezik. A fenntartható fejlődés szempontjából a legjobb megoldásnak a pirolitikus bontás tűnik, amely során az abroncs gumi fázisa értékes olajokká és gázokká alakul át, valamint a gumiban töltőanyagként jelen lévő CB is visszanyerhető. Dolgozatom keretein belül azt vizsgáltam, hogyan változnak a gumi mechanikai tulajdonságai, amennyiben a standard kormot részben vagy teljesen pirolízis útján előállított kormokkal helyettesítem.

A mért és számított eredmények alapján a gumibroncs termikus bontásával előállított kormossal (CB_p) töltött gumi mechanikai tulajdonságai jelentősen alulmúlják a jó minőségű N330-as kemencekormossal készült gumiéit. Amennyiben az N330-as kormot 50%-ban CB_p-vel helyettesítjük, bizonyos tulajdonságaiban az arálynak megfelelően romlik a gumi minősége, más képességei azonban nem romlanak jelentősen, vagy akár javulhatnak is. SBR és IIR esetén a szakító szilárdság rendre 12 illetve 3%-kal csökkent, a szakadási nyúlás 32 illetve 2%-kal nőtt, azaz a kormok keverési arányával egyenesen arányosan változott, akárcsak a Payne- és a Mullins-hatás mértékére bevezetett értékek.

Az N330 kormot 50%-ban CB_p-vel helyettesítve az SBR gumi hasadási ellenállása 150%-os javulást mutatott, ami a kis részecskeátmérőjű (26-30 nm) N330 és a nagy aggregátumokat (2-3 μm) képző újrahasznosított korom szinergikus hatásából ered. A kis szemcsék nagy fajlagos felülettel kapcsolódnak az elasztomer mátrixhoz, ezért kiváló erősítőanyagok, a nagyobb aggregátumok pedig a repedésterjedést kényszerítik irányváltoztatásokra, ami további energiaelnyeléssel jár. A nadrágszakítási vizsgálatok során ez a szinergikus hatás kisebb mértékben jelentkezett, a hasadási ellenállás 28%-kal nőtt.

A vizsgálatok fényében kijelenthető, hogy az N330 kormot 50%-ban CBp-vel helyettesítve a mechanikai tulajdonságok számottevően romlanak, azonban a repedéssel szembeni ellenállás növekszik.

7. JAVASLATOK

IIR gumi esetén a nadrágszakítás nem volt alkalmazható, a repedésterjedés instabil módon történt. A vizsgálat végrehajtásához olyan próbatestet kellene készíteni, amelyen hosszában egy vékonyabb keresztmetszetű sáv kerül kialakításra, ezzel „megvezetve” a repedést. Gumik esetén a forgácsolás nem jöhet szóba, ezért a megfelelő geometriát a vulkanizálás során kell kialakítani.

A felhasznált, pirolitikus úton előállított korom vizsgált mechanikai tulajdonságmódosító hatásai mellett érdemes lenne egyéb tulajdonságait is megvizsgálni, többek között a fajlagos felületét abszorpciós módszerrel, valamint a felület kémiai jellegét infravörös spektroszkópiával.

A dolgozatomban a gumiabroncsok pirolízisével előállított kormot (CB_p) N330 korommal hasonlítottam össze, ami kiváló primer és szekunder szerkezettel rendelkezik. Habár a CB_p-vel töltött gumik mechanikai tulajdonságai jelentősen elmaradtak az N330-cal töltött gumikétól, gyengébb minőségű kemencekormokkal összevethetőek. Ezért javaslom az összehasonlító vizsgálatok elvégzését N660 és N550 kormokkal.

A továbbszakító és a SEN-T vizsgálatokból kapott eredmények alakulását a különböző kormok által alkotott aggregátumok méretkülönbségével magyaráztam. Ennek alátámasztására érdemes lenne átfogó diszperziós vizsgálatot végezni.

8. FELHASZNÁLT FORRÁSOK

1. Statistics EDITION 2011 N°3, European Tyre & Rubber Manufacturers' Association (2011)
2. Czvikovszky T., Nagy P., Gaál J.: A Polimertechnika alapjai, Kempelen Farkas Hallgatói Információs Központ, Budapest (2007)
3. Bartha Z.: Gumiipari kézikönyv I-II. kötet, Taurus-OMIKK, Budapest (1988)
4. Sinka G.: Elhasznált gumiabroncsok hasznosítása I., Műanyag és Gumi, vol. 6, 237-239, (2013)
5. The Council of the European Union: Council Directive 1999/31/EC, Official Journal of the European Communities, vol. 42, L182/1-19, (1999)
6. Martínez, J. D. et al.: Waste tyre pyrolysis – A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 23, 179-213, (2013)
7. Strzemiescka, B. et al.: Assessment of the surface chemistry of carbon blacks by TGA-MS, XPS and inverse gas chromatography using statistical chemometric analysis, Applied Surface Science, vol. 316, 315-323 (2014)
8. Norris, J. et al.: Pyrolytic carbon: factors controlling in-rubber performance, Plastics, Rubber and Composites, vol. 43, no. 8, 245-256 (2014)
9. Omnés, B. et al.: Effective properties of carbon black filled natural rubber: Experiments and modelling, Composites: Part A 39, 1141-1149 (2008)
10. Diani, J. et al.: A review on the Mullins effect, European Polymer Journal, vol. 45, 601-612 (2009)
11. Diaz, R. et al.: Physical interpretation of the Mullins softening in a carbon-black filled SBR, Polymer, vol. 55, 19, 4942–4947 (2014)
12. Merckel, Y. et al.: Characterization of the Mullins effect of carbon-black filled rubbers, Rubber Chemistry and Technology, vol. 84, No. 3, 402-414 (2011)
13. Furukawa J.: Physical Chemistry of Polymer Rheology, Kodansha Ltd., Tokyo (2003)
14. Drozdov AD, Dorfmann AL.: The Payne Effect for Particle-Reinforced Elastomers, Polymer Engineering and Science, vol. 42, 3, 591-604 (2002)

15. Roy, C. et al.: The vacuum pyrolysis of used tires - End-uses for oil and carbon black products, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 51, 201–221 (1999)
16. Chaala et al.: Acid-base method for the demineralization of pyrolytic carbon black, *Fuel Processing Technology*, vol. 46, 1-15 (1996)
17. Pantea, D. et al.: Heat-treatment of carbon blacks obtained by pyrolysis of used tires. Effect on the surface chemistry, porosity and electrical conductivity, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 67, 55–76 (2003)
18. Agnelli, S. et al.: Fracture resistance of rubbers with MWCNT, organoclay, silica and carbon black fillers as assessed by the J-integral: Effects of rubber type and filler concentration, *eXPRESS Polymer Letters*, vol. 6, no. 7, 581-587 (2012)
19. Ramorino, G. et al.: Investigation of fracture resistance of natural rubber/clay nanocomposites by J-testing, *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 77, Issue 10, 1527–1536 (2010)

9. SUMMARY

Nowadays at about 1.5 milliard tyres become discarded per year worldwide. Their disposal became a “neuralgic” issue of waste disposal. A recent directive of the European Union prohibits the disposal of worn tyres via landfill – they have to be reused or recycled in 100 %. Pyrolytic decomposition of worn tyres under suitable conditions results in pyrolytic oils and carbon black. These products can be marketed as oils can replace fuels and pyrolytic carbon black standard black. Note that the latter is the traditional reinforcement of rubbers. It is, however, an open question whether or not pyrolytic carbon black (CB_p) can replace fully or only partly virgin carbon blacks, and what types of them if any.

The goal of this thesis was to compare the mechanical performance of rubbers filled with various carbon blacks, including pyrolytic carbon blacks, high activity virgin carbon blacks and also the combination of them.

As I expected, the results of the tests showed that the mechanical properties of SBR and IIR rubbers filled with CB_p were much worse than those filled with virgin CBs, N330 in my case. Most of the mechanical properties of rubbers filled with 50% of N330 and 50% of CB_p were halfway in between, including tensile strength, elongation at break point and the values of Payne and Mullins effect. However results of fracture tests showed that fracture resistance of the rubber significantly increased by replacing half of the N330 with CB_p. The reason behind this improvement might be the fact that the particle size of the carbon blacks differ. The N330 CB has a particle size of approximately 30 nm and can be a good reinforcement. SEM studies showed that the CB_p tend to create larger (5 µm) aggroates, that prevent cracks from traveling in straight lines. The synergy of these two different effects cause the large (28-150%) improvement in fracture resistance.

All in all it can be stated that by replacing half of the N330 with CB_p in rubbers all the mechanical properties decreased, except for the fracture resistance, which was significantly improved.

10. MELLÉKLETEK

Idő [perc]	Történés/ etetés
0	kaucsuk behelyezése
5	ZnO
7	sztearin
8	korom
18	6 átfordítás
20	MBTS
21	kén
22	12 átfordítás
27	keverék levétele

10.1. táblázat Keverési metódus

korom	SBR				IIR			
	Szakító szilárdság [MPa]	szórás [MPa]	Szakadási nyúlás [-]	szórás [-]	Szakító szilárdság [MPa]	szórás [MPa]	Szakadási nyúlás [-]	szórás [-]
pCB _p	13,92	1,54	4,09	0,06	11,98	0,71	6,59	0,03
fCB _p	16,30	1,21	3,5	0,05	12,18	0,58	6,13	0,05
pCB _p +N330	18,31	1,59	3,61	0,09	14,80	0,40	6,72	0,02
N330	20,78	2,06	2,74	0,09	15,27	0,66	6,61	0,03

10.2. táblázat Szakító vizsgálat eredményei 1.: Szakító szilárdságok és szakadási nyúlások

korom	SBR					
	M100 [MPa]	szórás [MPa]	M200 [MPa]	szórás [MPa]	M300 [MPa]	szórás [MPa]
pCB _p	2,742	0,184	6,272	0,424	10,172	0,691
fCB _p	3,346	0,217	8,317	0,480	13,686	0,401
pCB _p +N330	3,790	0,093	9,260	0,150	15,170	0,207
N330	5,422	0,158	13,916	0,295	20,490	2,074
	IIR					
	M100 [MPa]	szórás [MPa]	M200 [MPa]	szórás [MPa]	M300 [MPa]	szórás [MPa]
pCB _p	1,205	0,055	2,449	0,150	4,231	0,267
fCB _p	1,188	0,065	2,574	0,179	4,699	0,071
pCB _p +N330	1,383	0,020	2,734	0,033	4,699	0,071
N330	1,551	0,045	3,071	0,107	5,288	0,194

10.3. táblázat Szakító vizsgálat eredményei 2.: Százalékos modulusok

korom	SBR		IIR	
	Hasadási ellenállás [N/mm]	Szórás [N/mm]	Hasadási ellenállás [N/mm]	szórás [N/mm]
pCB _p	19,800	0,990	30,590	2,710
fCB _p	15,500	0,880	23,780	1,340
pCB _p +N330	48,260	6,180	18,990	1,650
N330	18,870	1,030	57,390	3,390

10.4. táblázat Továbbszakító vizsgálat eredményei

korom	SBR	
	átlag [N/mm]	szórás [N/mm]
pCB _p	12,01	0,76
fCB _p	7,14	0,36
pCB _p +N330	10,33	1,28
N330	8,09	0,70

10.5. táblázat Nadrágszakító vizsgálat eredményei

korom	SBR		IIR	
	átlag	szórás	átlag	szórás
pCB _p	58,14	0,26	50,08	0,77
fCB _p	61,42	1,04	45,46	0,30
pCB _p +N330	69,32	0,51	53,04	1,92
N330	67,96	0,44	54,96	0,33

10.6. táblázat Shore-A keménységmérés eredményei

korom	SBR		IIR	
	átlag [-]	szórás [-]	átlag [-]	szórás [-]
fCB _p	0,7098	0,0048	0,6277	0,0085
pCB _p	0,7133	0,0087	0,6219	0,0110
pCB _p +N330	0,7150	0,0054	0,6621	0,0137
N330	0,7364	0,0202	0,6589	0,0084

10.7. táblázat Mullins lágyulás

korom	P ₁ [Mpa]	
	SBR	IIR
fCB _p	4,666	2,809
pCB _p	4,921	4,117
pCB _p +N330	9,826	15,281
N330	19,934	29,615

10.8. táblázat Payne lágyulás

	SBR		IIR	
	átlag [kJ/m ²]	szórás [kJ/m ²]	átlag [kJ/m ²]	szórás [kJ/m ²]
fCB _p	5,189	0,620	3,247	0,428
pCB _p	5,272	0,649	3,551	0,427
pCB _p +N330	7,181	0,719	6,168	1,461
N330	7,154	0,116	7,802	1,000

10.9. táblázat Szakadási ellenállás (J_{Ic})

	SBR		IIR	
	átlag [kJ/m ²]	szórás [kJ/m ²]	átlag [kJ/m ²]	szórás [kJ/m ²]
fCB _p	3,767	0,517	2,341	0,577
pCB _p	3,719	0,258	0,504	0,348
pCB _p +N330	5,654	0,923	2,314	1,049
N330	5,191	0,657	2,598	1,014

10.10. táblázat Ciklikus terhelésen átesett gumik repedési ellenállása (J_{Ic})