

Gumi, elasztomerek, hőre lágyuló műanyagok – versenytársak és egymás kiegészítői

A mai technika lehetővé teszi, hogy egyrészt az alapanyagok összetételét, szerkezetét úgy építsék fel, hogy azok lehetőség szerint maradéktalanul megfeleljenek az adott alkalmazás céljának; másrészt arra törekszenek, hogy a korábban sok kézi munkával összeszerelt egységeket különféle anyagok felhasználásával lehetőség szerint már a feldolgozási műveletek során egyesítsék. Néha egészen különböző anyagokat dolgoznak össze: hőre lágyuló műanyagot gumival, gumit fémmel stb. Ezek az eljárások egyre megbízhatóbb termékeket eredményeznek.

Tárgyszavak: gumi; termoplasztikus elasztomer; kompaundálás; szerkezet; ragasztás; radírgumi; HNBC; EPDM; PP.

A radírgumi diadalútja

Az amerikai kontinens felfedezői, a spanyol hódítók számára az egyik újdonság egy furcsa anyag volt, amellyel légmentes edényeket, vízhatlan lábbeliket és pattogó labdákat készítettek, és amelyet egy fa „könnyeiből” nyertek. Ez az anyag Európában hosszú idei meglehetősen ismeretlen maradt. Az 1700-as évek második felében véletlenül fedezték fel, hogy papírlapról vagy vászonzól jobban el lehet vele távolítani a grafitruddal készített rajzokat vagy írást, mint az addig erre a célra használt kenyérbéllel. 1839-ben vulkanizáltak először kaucsukot, és 1880-ban állapították meg, hogy a kaucsuk a cisz-izoprén polimerje. A XIX. század végén meginduló gépkocsigyártás hirtelen megnövelte a gumi iránti keresletet, ezért megpróbálták a kaucsukot szintetizálni. A Bayer cégnél 1909-ben készítettek először poliizoprént gyökös polimerizációval, amely azonban meglehetősen ragacsos, gyenge minőségű termék volt, mert nem tudták a cisz- és a transz-izoprént különválasztani és a polimer szerkezetét szabályozni. 100%-os cisz-poliizoprént csak sokkal később, Ziegler-Natta katalizátorral lehetett gyártani.

Bár a természetes gumi legnagyobb részéből gépkocsiabroncsokat készítenek, a radírgumi mindig is fontos terméke volt a gumiiparnak. Az 1960-as évektől egyre inkább szintetikus gumiból készítették, és az 1990-es években már lágy PVC-ből is.

A radírgumi nem olyan egyszerű termék, mint amilyennek látszik. Puhának kell lennie, hogy a papírra nyomva behatoljon a papír mélyedéseibe, és lehetővé tegye az ott megtapadt 10–20 µm vastagságú grafit szemcsék adhézióját a gumifelületen. Ugyanakkor enyhe koptató hatást is ki kell fejtenie a ceruzanyom tökéletes eltávolítá-

sához. A feldolgozás során különböző adalékokat (ásványi és növényi olajat, lágyítót, ként, vulkanizálást segítő anyagot, koptató hatású töltőanyagot) kevernek a kaucsukhoz. A természetes kaucsukból készített radír színe általában vörös vagy kék, a szintetikus kaucsukból vagy PVC-ből gyártotté fehér vagy átlátszó. Akármilyen alapanyagot választanak hozzá, a minden szempontból tökéletes termék előállítására még várat magára.

A természetes gumi nagyon rugalmas, jól tűri a csavaró vagy húzó deformációt, nem törik, de gyenge a koptató hatása, és nem kellemes a fogása. A vulkanizálás nem irányítható pontosan, ezért a gumi néha tapadós, máskor túl kemény, és nem „radíroz” megfelelően. Fény vagy hő hatására utóvulkanizáció léphet fel, a radír elsárgul, megkeményedik.

A szintetikus radírgumi fogása kellemes, állagát hosszú időn át megőrzi, koptató hatása új korában megfelelő. A bekevert lágyító gélesítő hatása miatt viszont törékeny, a lekoptatott részecskék rátapadnak a koptató felületre, és rövid időn belül erősen csökkentik a tisztító hatást.

A PVC alapú radír is hajlamos az öregedésre, a papírra vagy a festővászonra feltapadó PVC részecskékből felszabaduló sósav pedig károsíthatja ezek szövetét. Az sem egészséges, ha az iskolás gyerekek ilyen radírt szopogatnak, nem is beszélve arról, hogy egy időben gyümölcs, virág vagy sütemény alakú radírokat hoztak forgalomba, és nem kevés gyerekből kórházban kellett ezeket kivenni.

A radírnak egy különleges fajtája az a gyúrható, alakítható massa, amely az ember kezéről képes a grafitot, a kormot, a krétát, a festékpasztát, az olajat leszedni. Ezt különösen jól használhatják a művészek, akik általa megelőzhetik készülő művük elpiszkolódását, de művük retusálására is alkalmazhatják. A masszát természetes gumból vagy poliizobutilénből készítik vulkanizált növényi olajjal, antioxidáns és töltőanyagok hozzáadásával. Mikroszkópos vizsgálattal azonban megállapították, hogy ebből a masszából nehezen eltávolítható, láthatatlan réteg marad vissza a papíron és a vásznon, ami rontja a nedvesíthetőséget, és egyelőre nem lehet tudni, hogy nem okozza-e a szövet későbbi romlását.

A radírgumit az 1960-as évek közepén két amerikai képzőművész művészeti témává tette. Számos rajz, nyomat, szobor készült ebben az időben erről az eszközről. Egy washingtoni múzeumban pedig egy négyméteres radírgumi segítségével mutatják be a szabadesést és az ezt követő dinamikus mozgást.

Új szintetikus gumifajták mint a hőre lágyuló műanyagok versenytársai és kiegészítői

Míg az első szintetikus gumikat a természetes gumi pótlására szánták, az utóbbi időben ezekkel speciális igényeket kívánnak kielégíteni. A **Lanxess Corp.** *hőre lágyuló műanyagokkal kofróccsönthető vagy ilyenekkel keverhető típusokat fejlesztett ki.*

Az előbbi típushoz tartozik egy *új hidrogénezett akrilnitril-butadién gumi* (HNBR), amelyet a cég 2005-ben kezdett forgalmazni, és amelyet a hőre lágyuló műanyagok feldolgozói mostanában kezdenek felfedezni. A *Therban AT* márkanévű ter-

mék molekulatömege kisebb, molekulatömeg-eloszlása szűkebb a szokásos HNBR-ekénél, ezért jobb a mechanikai tulajdonságai, és könnyebb feldolgozni. A hőre lágyuló műanyagokhoz alkalmazott módszerekkel formázható: fröccsönthető, sajtolható, transzferönthető, extrudálható. Kisebb viszkozitása következtében kevesebb lágyítót igényel és több töltőanyagot lehet belekeverni, ezért alkalmazása gazdaságos. Kitűnő a hő-, ózon-, vegyszer- és olajállósága; jól bevált az autó- és a kábelgyártásban, és különböző mechanikai terhelésnek kitett gumitárgyakat is készítenek belőle. Mooney viszkozitása a szokásos HNBR-ek 55–105 közötti értékével szemben csak 36, ezért egészen nagy és bonyolult formájú darabok is fröccsönthetők belőle viszonylag kis nyomással. Egy ebből készített olajipari kitörésgátló elem tömege pl. több mint 200 kg.

Hőre lágyuló műanyagokat feldolgozó üzemek kétkomponenses fröccsöntéssel gyártanak elemeket gumitömítéssel ellátott poliamidból. A tömitést eddig főként szilikongumiból alakították ki. Az eddigi HNBR-ek ugyan jobban tapadnak a poliamidhoz, de nagy viszkozitásuk miatt a ráfröccsöntés nehezen volt megvalósítható. Most áttértek a Therban AT alkalmazására, amely minden szempontból optimális megoldás.

A Lanxess cég második típusú terméke egy *neodimalapú katalizátorral szintetizált polibutadiéngumi* (NdBR), amelyet ütésálló polisztirol (PS-HI) gyártásához használnak fel. *Ebből az új adalékból 20%-kal kevesebbet kell hozzákeverni a PS-hez, mint a szokásos adalékokból,* ezért Észak- és Dél-Amerikában, továbbá Európában máris nagy az érdeklődés iránta. Az új NdBR nem csak gazdaságosabb a standard butadiéngumiknál, de géltartalma is kisebb, ezáltal pedig szebb a PS-HI-ből készített termékek felülete.

A cég harmadik újdonsága egy *magas* – a kommersz termékeknél négyszer nagyobb – *izopréntartalmú butilgumi*, amelyet kifejezetten gumiabroncsok futófelületének kialakításához fejlesztettek ki. Nagyon nagy a kopásállósága, és nedves környezetben is kitűnő tulajdonságai vannak. A cég úgy véli, hogy ez a termék hőre lágyuló műanyagokkal vagy nanokompozitokkal társítva is javíthatja azok tulajdonságait.

A hőre lágyuló elasztomerek

A hőre lágyuló elasztomereket („termoplasztikus elasztomerek”; gyűjtőjelük TPE) az elmúlt két-három évtizedben fejlesztették ki, és egy teljesen új anyagcsaládot képeznek. Tulajdonságaik alapján köztes helyet foglalnak el a gumik és a hőre lágyuló műanyagok között. Úgy dolgozhatók fel, mint a műanyagok, de rugalmasságuk miatt a gumit is helyettesíthetik, és számos új alkalmazási területen is beváltak. Összetételük igen változatos, sokféle monomerből készíthetik őket, amire a gyűjtőjelet követő betű utal (pl. TPE-S = sztirolalapú termoplasztikus elasztomer).

A feldolgozók és a felhasználók is kedvelik ezeket az anyagokat, növekedésük a világon átlagosan 6,2% évente, de egyre nagyobb igényekkel lépnek fel velük szemben. Egyik fajtájukat, a furcsa nevű „termoplasztikus vulkanizátumokat” (TPE-V) különösen kedvelik az autógyártásban. Ezek olyan polimerkeverékek, amelyekben a hőre lágyuló mátrixban vulkanizált kaucsukrészeket oszlattak el. Hő- és olajállóságuk

révén alkalmasak CR (polikloroprén), HNBR (hidrogénezett akrilnitril-butadién) vagy ACM (akrilkaucsuk) helyettesítésére is. *A felhasználók ösztönzésére kifejlesztették az ún. szuper TPE-V-eket, amelyek 175 °C-ig hőállóak, és a motortérbe is beépíthetők. Egy kompaundáló cég, a Kraiburg TPE új technológiával a sztirol blokk-kopolimerek egy új típusát fejlesztette ki, amelyek különösen tartósan magas hőállóságuk révén emelkednek ki az eddigi típusok közül.*

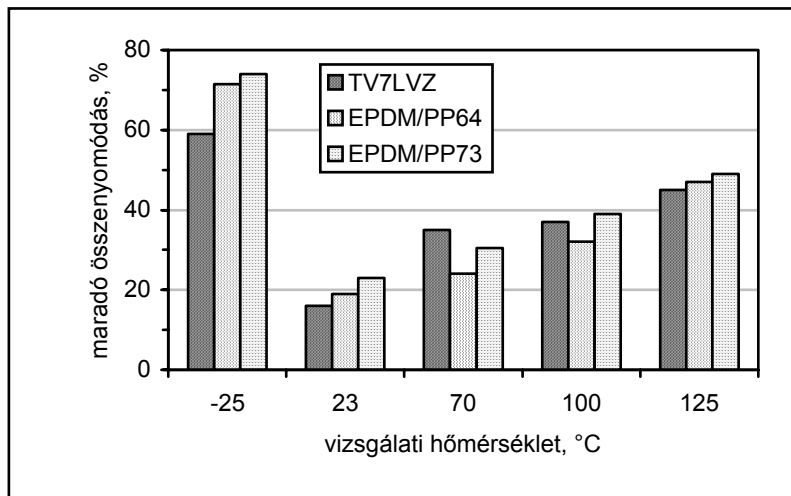
A hidrogénezett sztirol blokk-kopolimerek (HSBC) hőállósága a bennük található sztirol-domének lágyuláspontjától függ, amelyet a molekulatömeg további növelésével nem lehet emelni. Ebben az elasztomerben a sztirolblokkok a láncvégeken helyezkednek el, és egymással összegabalyodva képeznek doméneket. Valamennyi ismert térhálósító szer a lánc középső részének elasztomerszegmensében hoz létre kereszt-kötéseket, ezáltal rontja a polimer rugalmasságát, de nem növeli a lágyuláspontját. Az új technológiának az a lényege, hogy a HSBC szintézise során anionos polimerizációval egy olyan monomert építenek be a sztirolblokkba, amely lehetővé teszi a blokk szelektív térhálósítását, ezáltal megnöveli a sztirolblokkok lágyuláspontját és szilárdságát. Az eljárás előnye, hogy a végcsoportok szelektív térhálósítása révén megmarad az elasztikus fázis visszarugózó képessége a sztirolblokk üvegesedési hőmérséklete felett is, továbbá hogy az alkalmazhatóság hőmérsékletarára jelentősen kitolódik, azt a polimerkeverék mátrixát adó polipropilén olvadáspontja határozza meg. Az új, kémiai-lag térhálósított HSBC-t (TPE-V-t) kétcsigás extruderben, dinamikus vulkanizációval állítják elő.

A Kraiburg cég vulkanizált sztirol végcsoportos hőre lágyuló elasztomer kompaundjait (jelölésük TPES-V) PP mátrixba viszi be. A termék tulajdonságai alapvetően függnnek a mátrix és az elasztomer eloszlásától. A cél a hőre lágyuló mátrix folytonossága és a hozzáadott elasztomer minél finomabb részecskékre osztódó statisztikusan homogén eloszlása. A cég technológiája révén a TPES-V kompaundokban kialakul a kívánatos szerkezet; elektronmikroszkópos felvételek tanúsítják a PP fázis folytonosságát és a nanométer (<1 µm) nagyságrendű elasztomerrészecskék egyenletes eloszlását, de bizonyítható a részecskéken belüli másodlagos szerkezet is: a térhálós sztirolblokk és a rugalmas köztes HSCB blokkok elkülönülése.

Az új technológiával egy 3 tonnás kísérleti mennyiséget gyártottak le, amely a *Thermolast V TV7LVZ* elnevezést kapta. Shore A keménysége 70, sűrűsége 1,05 g/cm³, húzószilárdsága 8,0 MPa, szakadási nyúlása 470%, továbbszakítási ellenállása 15,4 N/mm. Maradó összenyomódását két korábbi TPE-V típuséval hasonlították össze; ezek mátrixa ugyancsak polipropilén, a bennük eloszlalt rugalmasító adalék etilén/propilén/dién elasztomer (EPDM); Shore A keménységük 64, ill. 73. A kompaundok rövid időtartamú terhelés utáni maradó deformációját az *1. ábra* mutatja a hőmérséklet függvényében, a tartós terhelés utáni maradó deformációt pedig a *2. ábra* az idő függvényében.

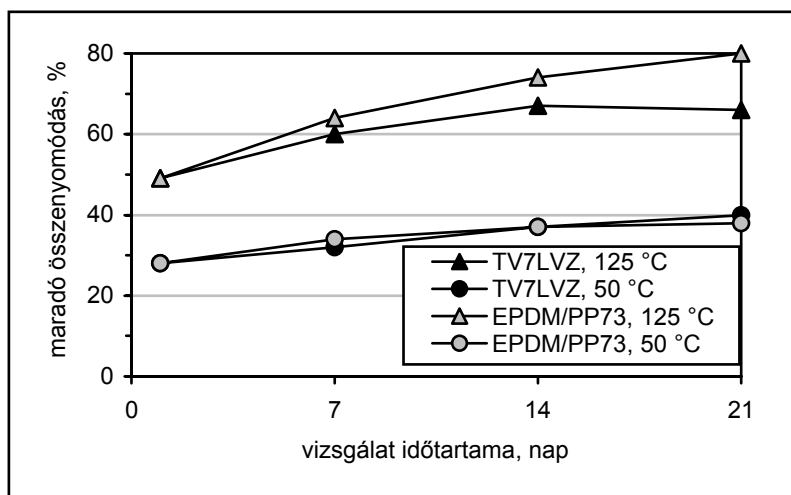
A rövid ideig tartó összenyomás után -25 °C-on és 23 °C-on a TV7LVZ rugalmas visszaalakulása meghaladta a hagyományos keverékekét; magasabb hőmérsékleten az anyagok egyenértékűek voltak, néhány esetben az EPDM-mel készített keverékek valamivel jobbnak bizonyultak. Ebben a kissé eltérő keménység is szerepet ját-

szott. A 50 °C-os tartós terhelés után az új termék és az EPDM/PP 73 hasonló görbét adott; 125 °C-on egyértelmű volt a TV7LVZ előnye. Ez arra utal, hogy a belőle készített tömítések magas hőmérsékleten hosszabb ideig tartják meg záróképességüket.



1. ábra

Az új TV7LVZ kompaund maradó összenyomódása a hőmérséklet függvényében rövid (24 h) időtartamú összenyomás után két hagyományos TPE hasonló tulajdonságaival összehasonlítva



2. ábra

Az új TV7LVZ kompaund maradó összenyomódása 125, ill. 50 °C-on tartós összenyomás után az idő függvényében két hagyományos TPE hasonló tulajdonságaival összehasonlítva

Hiszterézisvizsgálatban (ciklikus húzóvizsgálat, 5 ciklus után) az EPDM/PP 73 maradó nyúlása 27%, a nyújtáshoz szükséges energiaveszteség $76 \text{ J} \cdot 10^{-3}$ volt, a TV7LVZ-é 16%, ill. $58 \text{ J} \cdot 10^{-3}$, ami ugyancsak az utóbbi tartós rugalmasságát igazolta.

Az új kompaundot a gyártó olyan alkalmazásokhoz ajánlja, ahol fontos a hosszú ideig tartó terhelés alatti rugalmasság megőrzése, ahol el kell viselni az időjárási hatásokat és ahol bonyolult formájú rugalmas elemekre van szükség. Mindenekelőtt az autógyártást célozták meg alkalmazási területként, de tömlőkhöz, kábelátvezetésekhez, tömítésekhez, rezgéscsillapító elemekhez, fogantyúbevonatokhoz is nagyon hasznosnak vélik. A cég az első termék nyomán további változatokat is ki fog fejleszteni; terveik szerint az új technológiára alapozva hamarosan egy egész új termékcsaládot tud majd megjelentetni a kínálatában.

Gumifélék ragasztása más anyagokkal

A gumikat és elasztomereket nem csak keveréssel vagy feldolgozástechnikai módszerrel egyesítik, hanem gyakran ragasztják más anyagokkal. *2006 februárjában Düsseldorfban egy kétnapos konferenciát szenteltek a gumik ragasztásának.*

Az analitikai eljárások fejlesztése révén egyre jobban megismerik a ragasztók és a ragasztások tulajdonságait. A **Cincinnati Egyetemen** pl. felfedezték, hogy a gumiabroncsok erősítéséhez használt rézbevonatú kord felületén a magas feldolgozási hőmérsékleten vékony, kristályos szulfidbevonat képződik, amely törékennyé válik és rontja a tapadást. Egy kobalttartalmú gyantaréteggel próbálják a szulfidréteg kristályosodását késleltetni, és arra is törekszenek, hogy a rézbevonatot szilikonbevonattal helyettesítsék.

Egy nagy-britanniai egyetemen olyan felületkezelő eljárást próbálnak kidolgozni, amellyel növelhető a gumik és az apoláris műanyagok közötti adhézió.

A PA 11-ből és PVDF-ből készített tömlők gyakran idő előtt hibásodnak meg, mert ragasztott fémszerelvényeik elválnak. A ragasztó klorid- vagy bromidtartalma kioldódva korrodeálja a fémeket, a rozsva a tömlő anyagába migrálva meggyorsítja annak öregedését.

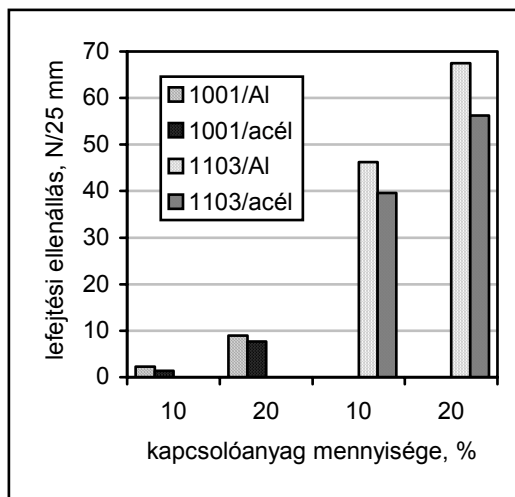
A **Chemtura Corp.** (a korábbi **Great Lakes Chemical** és a **Crompton Corp.** egyesüléséből 2005-ben keletkezett vállalat) *Polybond* márkanévű poliolefinalapú kapcsolóanyagainak választékát növelte a *Polybond 1103* jelzésű termékkel, amely akrilsavval ojtott PP homopolimer. 6% akrilsavat tartalmaz, akárcsak *Polybond 1001* jelű elődje. *Ez a nagy folyóképességű kapcsolóanyag nagymértékben növeli a lágy poliolefin elasztomerek (TPO) és a termoplasztikus vulkanizátumok tapadását fémhez, üveghez, műszaki műanyagokhoz, pl. poliamidhoz.* Ezt mutatja a 3. ábra, amelyen egy lágy, 87 Shore A keménységű TPV lefejtési ellenállása látható 10 és 20% korábbi és új kapcsolóanyag alkalmazása mellett.

A **Lord Corporation** gumi és fém kötéséhez mutatott be egy új ragasztót, amely ellenáll a forró víznek, a sópermetnek, a glikolnak, és még a tömlő lengését is jól tűri. A **Henkel** cég gépkocsik motorterében alkalmazható gumiragasztót kínált, és beszámolt egy új vizsgálati módszer kifejlesztéséről, amely megbízhatóbb eredményt ad a ragasztók gyakorlatban várható tartósságáról.

Bemutattak egy új, UV-fényt és ózont alkalmazó felületkezelő eljárást is, amelyet hatásosabbnak találtak, mint a szokásos plazmás vagy koronakisüléses kezelést, és a legtöbb gumiféleséghez bevált. Először cipőtalpak ragasztásához fogják használni. A ragasztó vizes közegű PUR, és nagyon kevés illékony komponenst bocsát ki.

Az **Exxon Mobil** és a **Polyon** cég egy új poliolefinalapú TPV-t kínált, amely ráfröccsöntéssel vihető fel poláris műanyagokra, de nem minden műszaki műanyaghoz alkalmazható. Bemutattak egy új TPE-S típusú elasztomert is (*Onflex S*), amely ugyancsak jól kötődik poláris felületekre, és olcsóbb, mint a poláris elasztomerek, pl. a TPU.

Egy hőre aktivizálódó ragasztószalagot gépkocsik ajtajának vagy ablakának szigetelésére, egy mindkét oldalán tapadó ragasztószalagot különféle burkolatok, bélések felerősítésére fejlesztettek ki.



3. ábra 10% vagy 20% Polybond 1001 vagy 1103 kapcsolóanyagot tartalmazó TPV lefejtési ellenállása alumínium- és acéllemezen

Összeállította: Pál Károlyné

Polo, E.: Erasing with rubber. = Macplas International, 2006. 2. sz. jún. p. 72–73.

New rubber types play well with plastics. = Plastics Technology, 53. k. 1. sz. 2007. p. 39.

Vielsack, F.; Sängler, J.; Beitzel, M.: Auch für hohe Temperaturen. = Kunststoffe, 97. k. 1. sz. 2007. p. 79–81.

Rubber bonding. = Macplas International, 2006. 3. sz szept. p. 71.

Manolis Sherman, L.: New customizable additives for polyolefins and PVC. = Plastics Technology, 53. k. 1. sz. 2007. p. 40–41.