Gumiabroncsok futófelületéhez használt elasztomerek kopásának vizsgálata

Tárgyszavak: elasztomer; kopásállóság; gumiabroncs; futófelület; BIMS kaucsuk; töltőanyag; karcállóság; vizsgálat.

Bár az elasztomerek kopása az abroncsgyártás számára elég fontos, *a térhálós elasztomerek kopásának átfogó elmélete máig nem született meg. Az abroncsok kopására vonatkozó legtöbb információ empirikus jellegű,* és a közlekedési tapasztalatokból szűrődött le. Ez a megközelítés is hasznos lehet, de kevés segítséget nyújt a megfelelő polimerek, töltőanyagok, térhálósítók stb. kiválasztásához a továbbfejlesztés során.

Amikor a tűvel végzett karcolást először használták a kopás általános jelenségének modellezésére, arra a következtetésre jutottak, hogy a kopás kétlépcsős folyamat. Az első, ún. „belső” vagy „anyagra jellemző” kopási folyamatban 1–5 μm átmérőjű részecskék szakadnak le, és ennek következtében kis repedések vagy hibahelyek képződnek a gumifelületen. A második „csipkéző” kopási lépésben a kopási irányra merőleges mintázat jön létre a felszínen. Közelebbről nézve ez a mintázat rovátkákból, ráncokból áll az elasztomer felszínén. A mintázat mérete függ a gumi típusától, keménységétől és a koptatási viszonyok erősségétől. A mintázat egy-egy eleme olyan, mint a felületről kiálló „nyelv”, amelyeket a koptatóeszköz elmozdít, majd annak elhaladása után a „nyelv” visszacsapódik. A kopási veszteség a képződő repedés terjedési sebességétől és a repedésnek a felülettel bezárt szögétől függ. A kopás második szakaszában már nagyobb gumidarabok is leválhatnak a felületről.

Megfigyelések szerint éles, durva felületen a kopás növekszik a terhelés nagyságával, a gumi modulusával, a koromtartalommal és a hőmérséklettel, sima felületeken viszont nő a növekvő terheléssel és csökken a koromtartalommal. Ennek megfelelően kétféle kopási mechanizmust különböztetnek meg, amelyek egyike húzó igénybevételhez, a másik a fáradáshoz kötődik, és fellépésüket a koptatófelület durvasága határozza meg. A húzó igénybevétel durva felületeken lép fel, és viszonylag nagyobb darabok leszakadásával jár. A lekoptatott térfogat a disszipált kopási munkával és a szakadás energiasűrűségével arányos. A fáradási kopásnál viszont, amely sima felületekkel érintkezve alakul ki, fokozatosan jönnek létre azok a repedések, amelyek a részecskeleváláshoz vezetnek. Ezt a magas hőmérséklet, az oxidatív környezet

és a ciklikus terhelésből adódó fáradás segíti elő. A koptatott gumifelülettel merőlegesen érintkező éllel (pl. pengével) azonban inkább a fáradási kopás, mint a szakadási kopás jelensége szimulálható.

A gumi kopási mechanizmusai közé tartozik még a termikus és oxidatív hatásra bekövetkező vegyi lebomlás. A természetes és a sztirol/butadién kaucsuk koptatása során pl. megfigyelhető, hogy a felület csúszóssá válik, ami adódhat a gumiban levő kismolekulájú anyagok migrációjából, de abból is, hogy a térhálós szerkezet kémiai hatásra darabolódik. Azt is megfigyelték, hogy a koptatási kísérletekben használt fémtű a nagy moduluskülönbség ellenére is észrevehetően kopik. Ezt azzal magyarázzák, hogy az oxidatív hatásra létrejövő makrogyökök kémiailag is megtámadják (koptatják) a fémet.

Az abroncsok futófelületéhez használt gumikeverékek előállítása

Az **Exxon Mobil** kutatóintézetében tárcsás és tűs tribométerrel vizsgáltak meg több gumimintát, amelyeknél mind a polimermátrix, mind a töltőanyag (korom és kovasav) kopásra gyakorolt hatását tanulmányozták.

A vizsgálatokoz alkalmazott **BIMS** *kaucsuk* olyan *poliizobutilén, amely kis mennyiségben p-metil-sztirolt (PMS) és p-bróm-metil-sztirolt tartalmaz*. Ebből két különböző összetételű változatot használtak *(1. táblázat).* Az összetételt NMR spektroszkópiával, a molekulatömeg-eloszlást GPC-vel határozták meg. Összehasonlításképpen *butadiénkaucsukot* (**BR**, *Budene 1207*, 98% cisz 1,4-butadiéntartalommal) és *természetes kaucsukot* (**NR**, *SMR20*) használtak.

1. táblázat

A vizsgálatban alkalmazott BIMS-polimerek jellemzői

	Br-PMS, mol%	**PMS, mol%**	**M_n**	**M_w**
BIMS-1	1,20	2,5	161 000	400 000
BIMS-2	0,75	2,4	161 000	400 000

A fenti elasztomerek felhasználásával elkészítették a *2. táblázat* szerinti gumikeverékeket, amelyekbe – más adalékok mellett – 100 rész elasztomerre számítva 75 rész (75 phr) 150–190 m^2/g fajlagos felületű kovasav aerogélt kevertek. A 2–1 jelű keverék BR-ből, oldatban polimerizált sztirol/butadién kaucsukokból (s-SBR) áll (az egyik 15, a másik 20% sztirolt tartalmaz). A 2–3 és 2-D jelű keverékek 25 phr BIMS-1 polimert is tartalmaznak, egyenlő mennyiségben, de eltérő körülmények között keverték őket (150, ill. 120 °C-on). A 2-5 keverék már 50 phr BIMS-1 elasztomert tartalmaz.

A keverés után egy reométerrel meghatározott t_{90} idő után még 5 percig 160 °C-on hőkezelték a rendszereket. 2 mm vastagságú préselt lemezekből kiszúrással állították elő a próbatesteket.

2. táblázat

A tárcsás koptatási vizsgálatnak alávetett gumikeverékek összetétele és jellemzői

Komponens/tulajdonságok	**A minta jele**			
	2–1	**2–3**	**2-D**	**2–5**
BIMS-1	0	25	25	50
BR (butadiénkaucsuk)	25	25	25	25
s-SBR-1, JSR SL 574	25	25	25	0
s-SBR-2, Nippon Zeon NS 116	25	0	0	0
NR (természetes kaucsuk)	25	25	25	25
Kovasav, Rhodia ZEOSIL 1165 MP	75	75	75	75
Szilán X505	12	9,6	9,6	6
Sundex 8125	30	30	30	30
DPG (difenil-guanidin)	2	2	2	2
ZnO	2	2	2	2
Sztearinsav	1	1	1	1
Santoflex 13	1,5	1,5	1,5	1,5
Agerite Harz D	1	1	1	1
Kén	1,25	1,5	1,5	1
Thiate U	0	0	0	0,25
DHT 4A2	0	0	0	1
Forgalmi kopás, tönkremenetel (1000 km)	76	62	61	50
Shore A keménység	68	55	61	53

A vulkanizált gumiminták vizsgálata

A *duzzadást* toluolban vizsgálták, és ebből a *térhálópontok közötti átlagos molekulatömeget* (M_c) határozták meg. Ez persze csak látszólagos molekulatömeg, amelyet a töltőanyag jelenléte is befolyásol (töltőanyag jelenlétében kisebb molekulatömeget és sűrűbb térhálót észleltek).

A *kopásállóságot* kétféle módszerrel vizsgálták: az ún. golyós/tárcsás koptatógéppel és karcállósággal. Az első esetben egy forgó tárcsára nyomnak rá excentrikusan (a forgástengelytől megadott távolságra) adott erővel egy tartóba befogott golyót, a másik esetben egy lineárisan mozgó mintára nyomnak rá adott erővel egy tűt. A forgó asztal felett a golyótartó karja úgy van kialakít-

va, hogy lehetőleg minél kevesebb „parazita” súrlódást mérjen. A kopást 23 °C-on, 1 N nyomóerő, 6 mm átmérőjű golyó, 5 cm/s sebesség mellett a tengelytől számított 3, ill. 5 mm távolságban, 0,1; 0,3 és 0,6 km kopási út megtétele után mérték. A tűs karcolásmérőn 10 µm görbületi sugarú fémtűt használtak 4 vagy 10 mm/min sebesség mellett, kriogén körülmények között lecsiszolt polimerfelszínen, 0,01 N és 1 N között növekvő nyomóerő mellett, 23 °C-on. Mérték a tű elakadását, a tangenciális erőt, a súrlódási együtthatót és a benyomódás mélységét.

A gumik morfológiáját atomerő-mikroszkóppal (AFM) vizsgálták. A felületeket –150 °C-ra hűtötték, mikrotommal felvágták, száraz nitrogén alatt szobahőmérsékletre visszamelegítették, majd a relaxáció elkerülése érdekében viszonylag gyorsan elvégezték a mérést. Az AFM vizsgálatok mellett pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvételek is készültek.

A különböző elasztomerek kopási adatai

A 2. táblázatban bemutatott gumikeverékekről forgalomban mért kopási adatok is rendelkezésre álltak, ezért lehetőség nyílt arra, hogy összehasonlítsák a mesterséges és valódi kopás mértékét, és tanulmányozzák az igénybevétel mértékét. Mivel a 2–3 és a 2-D keverék összetétele azonos, csak a feldolgozás körülményei különbözőek, a mikroszkópos vizsgálatok alapján meg tudták állapítani, hogy ez is elég a morfológiai különbségek kialakulásához. A 2–3 keverékben valamivel nagyobb BIMS-domének jöttek létre, és a kovasav agglomerátumok mérete is valamivel nagyobb. A forgalomban mért kopási adatokat ugyancsak a 2. táblázat tartalmazza.

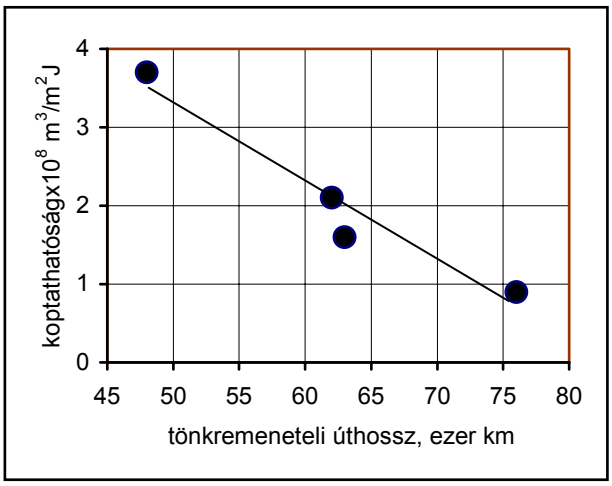
A golyós/tárcsás kopási vizsgálatban a kopás mértékét legegyszerűbben profilometriás méréssel lehetett megállapítani. A kopásállóságot (pontosabban a koptathatóságot, $\underline{A}$) a következő összefüggéssel jellemezték:

$$\underline{A} = \Delta V / (\mu F_N L A)$$

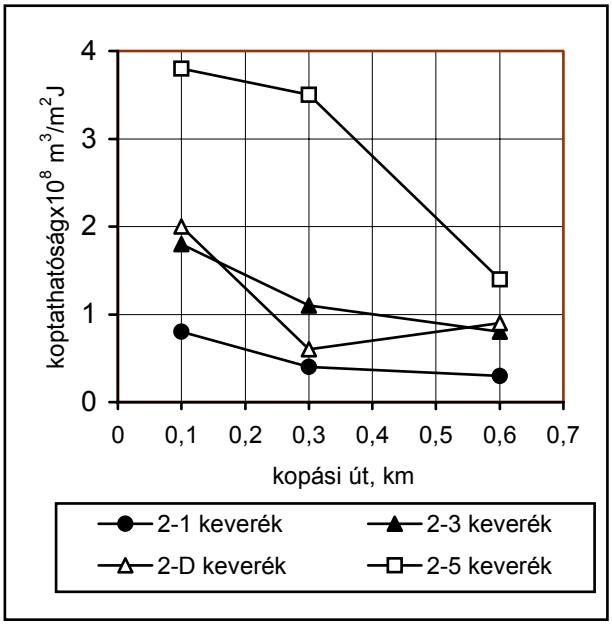
ahol ΔV = a kikoptatott gumi térfogata, µ = a súrlódási együttható, L = a koptatási út, A = a golyó és a gumi közti érintkezési felület nagysága. A nagyobb koptathatóság, azaz a nagyobb „$\underline{A}$” érték kisebb kopási ellenállást jelent. Ez a definíció különbözik a szokásos kopásállósági szemlélettől, amelyben a koptatott térfogatot általában egységnyi kopási munkára vonatkoztatják. Az *1. ábrán* látható a forgalmi adatokból számított várható tönkremeneteli idő és a 0,1 km-es kopási úton mért koptathatóság összefüggése. A koptathatóság és a várható tönkremeneteli úthossz között R^2 = 0,9761 korrelációs együtthatóval a következő összefüggés áll fenn:

$$\underline{A}x10^{8} = 0{,}227 - 5{,}64x10^{-4}L + 3{,}66x10^{-9}L^{2}$$

Összefüggés található tehát a laboratóriumi és tapasztalati adatok között, ami lehetővé teszi a rövid távú laboratóriumi mérések alkalmazását az anyagfejlesztésben vagy a legmegfelelőbb típusok kiválasztásában. A kapott koptathatósági értékek változnak az alkalmazott kopási út növelésével *(2. ábra)*. A nagyobb kopási úthoz tartozó kisebb koptathatóság (ami ellentmondásnak tűnik) azzal állhat kapcsolatban, hogy a mérés során nem próbálták meg eltávolítani a kikoptatott gumit, így a törmelék később visszaépülhetett a már kikopott anyag helyébe (ezt SEM mérésekkel is igazolták). Ennél rövidebb kopási utat viszont nem volt értelme választani, mert a gumik stabil súrlódási együtthatójának kialakulásához minimum 50 m út kell. Ezért a további méréseknél a 0,1 km-es koptatási utat használták.



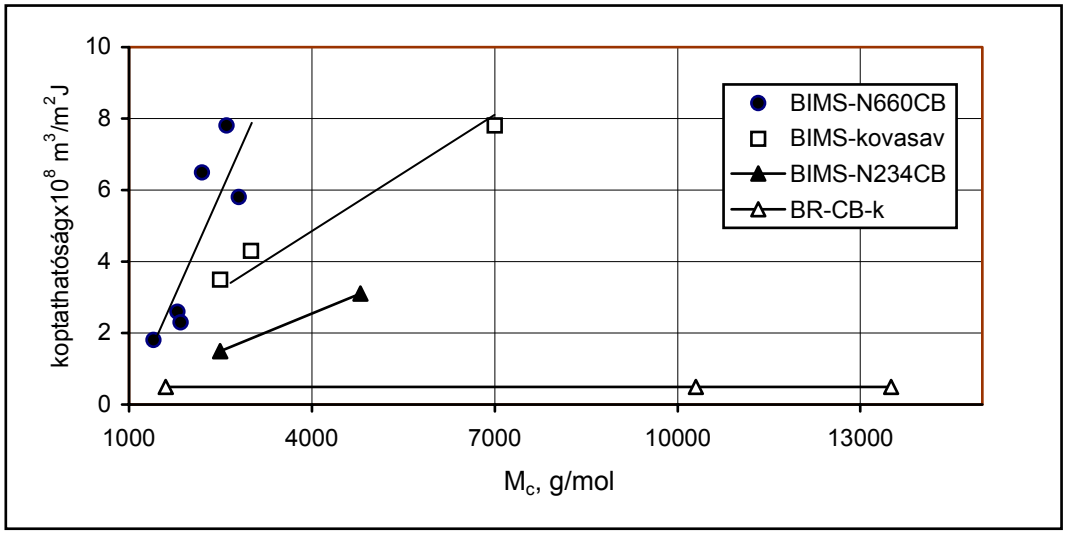
1. ábra
A 0,1 km-es kopási úton mért koptathatóság (*A*) a közlekedési adatokból megállapított várható tönkremeneteli úthossz függvényében



2. ábra
A koptathatóság a kopási út függvényében

A polimertípus és a töltőanyag hatása a koptathatóságra

A továbbiakban kétféle korommal töltött gumikeverékeket is készítettek. A *3. ábrán* látható az N660 és N234 korommal és a kovasavval töltött BIMS-elasztomerek és BR vulkanizátumok koptathatósága a térhálópontok közötti molekulatömeg (M_c) függvényében. Általánosságban minél nagyobb az M_c érték, annál nagyobb a koptathatóság. A kopásállóság (kopással szembeni ellenállás) adott M_c értéknél általában a következő sorrendben változik: BIMS-N660 < BIMS-kovasav < BIMS-N234. Úgy tűnik, hogy a jobban erősítő töltőanyag javítja a kopásállóságot is. A BR vulkanizátumok egészen eltérően viselkedtek, itt a koptathatóság széles tartományban független az M_c értékétől. Három, körülbelül azonos keménységű BR, NR és BIMS-1 alapú rendszert összehasonlítva kiderült, hogy a legkisebb koptathatósága (legnagyobb kopásállósága) a BR alapú rendszernek van: kopása még messze az első fázison belül van, amikor a többiek már a második mechanizmus szerint kopnak. Az NBR és a BIMS-1 alapú minták közül a második mutat nagyobb kopásállóságot, ami azzal lehet kapcsolatban, hogy az NBR szilárdságnövelő mechanizmusa (a nyújtás közbeni kristályosodás) a viszonylag sűrű térháló és a koptatási kísérleti kinetikai viszonyai miatt nem elég hatékony, vagy egyáltalán nem lép fel.



3. ábra A koptathatóság az M_c érték függvényében, különböző mátrix-polimerek és töltőanyagok esetében

A BIMS/N660 rendszer karcállósága

A BIMS/N660 rendszer erősen térhálós típusai elég jó kopásállóságot mutattak, és ezt támasztották alá a mikrokarcállósági mérések is – a nagyobb

szórás ellenére. Azt figyelték meg, hogy minél sűrűbb a térháló, annál nagyobb normál erő mellett lép fel az első felületi meghibásodás, vagy a komolyabb felületi meghibásodást jelző második kritikus határérték. A lágyabb gumikon ritkábban, de nagyobb felületi hibák alakulnak ki, ami összhangban van a (más sebességekkel kapott) nyújtási diagramokkal is. A lágyabb térhálók látszólagos modulusa csak nagyobb nyúlásoknál kezd nőni, míg a sűrű térháló mellett jóval hamarabb megindul a gumi „keményedése”.

Dr. Bánhegyi György

Tse, M. F.; Kuhr, J. H.; Galuska A. A.: Abrieb und Kratzfestigkeitsverhalten von Elastomeren. = GAK Gummi Fasern Kunststoffe, 57. k. 4. sz. 2004. p. 238–247.

Grundlagen Fahrradtechnik. Alles über Laufräder. = www. smolik-velotech.de/laufrad/-07reifen.htm, 2004. júl. 23.