

Termoplasztikus feketeszénfészeségek felhasználása nitrilkaucsuk töltőanyagként

A Központi Földtani Hivatal megbízásából végzett azon kutatások ismertetése, melyek során megvizsgálták nitrilkaucsuk-szén keverékek műanyagipari feldolgozásának, illetve a technológiának a Magyarországon rendelkezésre álló nyersanyagokra történő adaptálásának lehetőségét. A Pest megyei Műanyagipari Játékárú és Tömegcikkipari Vállalatnál végzett kísérletek alapján mód nyílik pécsi mosott feketeszénből 99 °Shore keménységű, 87% szakadási nyúlású, 67 kp/cm² szakító szilárdságú, valamint igen kedvező elektromos sajátságokkal rendelkező oly préselvények előállítására, melyek mind az építő- mind a villamosipar területén nagy tömegben felhasználásra találnának.

1. Bevezetés

A szén leparlása során melléktermékként nyert kátrány régebben egyedüli nyersanyagforrása volt a szerves vegyiparnak, műanyagiparnak. Az ily módon feldolgozható alapanyagok azonban csak tört részét tették ki a szén szervesanyagának és a szénhidrogén bázisú vegyipar fejlődésével jelentőségük erősen visszaszorult.

Az utóbbi években azonban külföldön megélenkülte a kutatás abban az irányban, hogy mind a termoplasztikus feketeszénfészeségeket, mind a huminsavdús barnaszénfészeségeket közvetlenül alkalmazhassák a műanyagfeldolgozó ipar nyersanyagaként. Ily módon a szénhidrogén-bázisú anyagokkal versenyképes, nagyértékű termékek, szerkezeti anyagok lennének nyerhetők közvetlenül a szénből, illetve olcsóbb műanyagtermékek előállítására nyílna lehetőség.

A Bányászati Kutató Intézet 1974—76-ban a Központi Földtani Hivatal megbízásából szeneink fokozottabb hasznosítására oly kutatásokat végzett [1—8], melyek során ezen új típusú szerkezeti anyagoknak hazai szénbázison történő előállítását kívánta megvizsgálni.

A főbb kutatási területek az alábbiak voltak:

- termoplasztikus feketeszénfészeségek felhasználása műanyagipari préselvények előállítása során,
- huminsavdús barnaszénből fenoplaszt típusú kondenzációs műanyagok nyerése,
- szén- és kokszklorozás tanulmányozása műszéntermékek tulajdonságainak halogénezéssel való javítására.

Jelen cikkben az első témakörrel kapcsolatos kísérleti tapasztalatokat összegezzük, mivel itt jutottunk leginkább olyan eredményekhez, melyek egy feldolgozási technológia kialakításához alapmereteket szolgáltattak.

2. A kísérleti munka kiindulásához szolgáló kutatások

A termoplasztikus szénfészeségek műanyagipari szemléletével kapcsolatos első közlések az 1950-es évekre tehetőek. A kiváló magyar szénkémikus, dr. Györki József a kokszolódás feltételeit kutatva [9] — van Krevelen hasonló felismerését megelőzve [10] — elsőnek mutatott rá a koksztól képződésnek a műanyag-képződéssel analóg jellegére.

A műanyagipar számára hasznosítható kutatásokról azonban csak sokkal később, az 1970-es években jelennek meg közlemények. Itt első sorban Kröger Aachen-i professzor úttörő munkássága [11, 12] említendő meg, aki a koksztól gyártás és nagy hőfokú brikettezésre alkalmas szőlőszénnek eredetileg is kedvező sajátságait szerves adalékok révén úgy tudta módosítani, hogy melegen történő préseléssel jó szilárdságú, kedvező félvezető és szigetelő sajátságokkal rendelkező formatesteket nyert.

Elméleti megfontolásai szerint az alkalmazott adalékok — a szén viaszos, gyantás alkotóival együtt — lágyítószerként hatnak az inert töltőanyagok tekinthető maradék-szénre. A kiindulási szénfészeség előzetes oxidálása, klórozása esetében azonban szerephez jutnak a kialakuló funkciócsoportok is, amik megnövelik a szénanyag kötőerőit. A tiszta szénanyagból készült préselvényekkel szemben a módosított szénfészeségek feldolgozásakor mintegy 100—200 °C-kal csökkenteni tudták a préselés hőmérsékletét és jelentősen javultak a kész formatestek szilárd-sági jellemzői is.

1970 után az Essen-i Bergbau Forschungsinstitut vált a téma gazdájává. Ők olyan értelemben léptek tovább, hogy megkísérelték a technológiát folyamatosná tenni, illetve olyan receptúrát kialakítani, amellyel a termoplasztikus szénfészeségek a műanyagiparban szokványos folyamatos berendezésekkel dolgozhatók fel.

Ennek érdekében Kröger és Falkenheim [13] részletekbe menően tanulmányozta a termoplasztikus szénfészeségek és a módosított szénanyagok folyási sajátságait. Kísérleteik kiindulási anyaga egy nagy vitrint-tartalmú termoplasztikus szén volt, melynek módosítása során az alábbi anyagokat próbálták ki 10—10⁰%-os adalékként alkalmazva: akridin, 1,5-dihidroxinaftalin, bis-hidroximetil-ciklohexán, 1,8-oktándiol, Perbumán-N.

A legjobb folyási sajátságokat az 1,8-oktándiol és a Perbumán-N alkalmazásakor érték el, mely utóbbi esetben a fenolgyantákra jellemző, nagy folyási sebességeket tapasztaltak.

A felhasznált szénféseségek vizsgálati adatai

Megnevezés	DV flotátum	Komlómosott	Pécsi mosott	
Hamu	12,13	10,13	10,96	
Illó _z	32,87	33,14	25,32	
S	2,25	2,28	2,49	
Roga-szám	68,3	74,5	69,3	
Dilatométer				
a ^{0/0}	25,0	23,0	19,0	
b ^{0/0}	+18,0	+37,0	+30,0	
E ^{0/0}	43,0	60,0	49,0	
Szem nagyság:				
mm	S ^{0/0}	mm	S ^{0/0}	S ^{0/0}
+0,5	3,8	+0,63	6,60	9,91
0,2 —0,5	27,6	0,32—0,63	29,40	33,70
0,1 —0,2	26,9	0,20—0,32	21,80	19,20
0,056—0,1	9,8	0,10—0,20	26,20	22,00
0,040—0,056	5,87	—0,10	1,60	0,30
0,030—0,040	1,72			
0,020—0,030	6,69			
0,010—0,020	6,95			
—0,010	10,67			

Tájékoztató jellegű extrudálási kísérleteket is a Perbunan-N adalékkal módosított szénféseséggel végeztek, de itt az adalék mennyiségét 20^{0/0}-ra kellett növelni megfelelően megömlött termék elérése érdekében. A kipréselt szalag azonban még ebben az esetben sem volt folytonos, hanem szakadozott és töredezett.

Romey kutatásai szerint [14] a folyamatos megmunkálási eljárás kialakításához szükségesnek mutatkozott a sülőszen-rész további, mintegy 65—70^{0/0}-ra való csökkentése és a módosító adalékként bevitt kötő- és lágyítóanyagoknak növelése. Az így kialakított termoplasztikus szénkeverék fóliákká, csövekké volt feldolgozható mintegy 120—160 °C hőmérsékleten.

A kötésmechanizmusra vonatkozóan megállapították, hogy a nyomás és hő hatásának kitett, szerves adalékokkal módosított szénkeverék kiindulási komponenseire többé már szét nem bontható. Az elvégzett mikroszkópos vizsgálatok azonban kimutatták, hogy a szénszemcsék nem oldódnak fel a beadagolt kötőanyagokban. Itt a szén aktív töltőanyagként hat — hasonlóan a koromhoz a kaucsuk esetében — és a szén és kötőanyag közötti kémiai folyamatok csupán a határfelületeken játszódnak le.

Gorlov, Zummerov és Pauskin szovjet kutatók 1977. évi, igen kiterjedő tanulmánya [15] szerint is a műanyagipari nyersanyagok bázisbővítése érdekében nagy hangsúlyt kap napjainkban az ásványi szenek finom őrlményeinek töltőanyagként való felhasználása termoplaszt, reaktoplaszt, kaucsuk kompozíciók esetében.

3. A kísérleti munka ismertetése

Az irodalmi közlések alapján a műanyagipari feldolgozás egyik legjárhatóbb útjának az a megoldás bizonyult, amikor a termoplasztikus szénféseségeket lágyított nitrilkaucsukkal dolgozzák össze és préselik. Így kísérleti munkákat is ebben az irányban indítottuk, de receptúránk kialakítása során új tényezőként figyelembe vettük a vulkanizálás lehetőségét.

Kísérleteink nyersanyagául két különböző szénültségi stádiumot képviselő, mecseki dúsírtott szénféseséget (komlói és pécsi mosott szenek), illetve a Dunai Vasmű szénelőkészítőjében nyert flotálási koncentrátumot választottuk, melyek szénvizsgálati adatai az 1. táblázatban láthatók.

A feldolgozandó keverékeket úgy alakítottuk ki, hogy a szénkomponens mennyisége 60—75^{0/0} között változott és 25—40^{0/0}-ot tett ki a nitrilkaucsuk és egyéb módosító anyagok aránya. Az adalékok az alábbiak voltak:

- az Essen-i Bergbau Forschungsinstitut-ban használt Perbunan-N készítménynek megfelelő nitrilkaucsuk komponensként a VEB Bunawerke Hycar 1041 termékét alkalmaztuk;
- a nitrilkaucsukot célszerűen lágyítottuk a Magyar Egyesült Vegyiművek Eviplast 80 (di-isooktilftalát) termékével. A nitrilkaucsuk és lágyító arányát minden kísérletnél azonosan 70:30-nak választottuk;

- a lágyítónak a hőmérséklet hatására történő degradálását antioxidáns alkalmazásával gátoltuk. Ez a hőstabilizátor az Ongrostab 2246 (2,2'-metilén-bis-4 metil-6 tercier-butilfenol) készítmény volt, amit a lágyítóra vonatkoztatva 0,1^{0/0}-os mennyiségben alkalmaztunk;
- a vulkanizálás célját szolgáló kénport, valamint a térhálósodást elősegítő gumiipari gyorsítót (Pneumax MBT 3) a lágyított nitrilkaucsukra számolva 2, ill. 3^{0/0}-os mennyiségben adtuk a kísérleti keverékekhez.

A három szénféseséggel ílymódon kialakított összesen 12 kísérleti keverék részletes receptúrája a 2—4. táblázatokban látható.

A kísérletek kivitelezése a Pest megyei Műanyagipari Játékárú és Tömeccikkipari Vállalat berendezésein történt.

Első lépésként a szárított és 0,5 mm alá aprított szén-mintákat (mintegy 5—5 kg) egy 800 mm-es műanyagipari hengerszéken, 150 °C-on történő mintegy 12—15 perces járatással összedolgoztuk a lágyított nitrilkaucsukkal, majd szobahőmérsékletre történő visszahűlés után adagoltuk be második lépésben a vulkanizálási adalékokat.

A hengerről lejevő, 2—3 mm-es lemezekből 200 mm átmérőjű, körlap formájú próbatesteket vágtunk ki, amelyeket azután egy 60 tonnás műanyagipari présen (hatónyomás 16 t, vagyis kb. 50 kp/cm²), 180 °C hőmérsékleten 3—5 perig préseltünk.

Az előállított próbatestek minőségét a Shore-féle keménységgel, valamint a szakadási-nyúlás és szakítószilárdság értékekkel jellemeztük, és meghatároztuk a préselvények vízfellevő képességét is, mely adatokat szintén a 2—4. táblázatok tartalmazzák.

Mivel az irodalmi hivatkozások és saját mikroszkópos vizsgálataink is azt bizonyították, hogy a szénszemcsék a lágyított nitrilkaucsukban nem oldódnak fel homogén fázist alkotva, célszerűnek mutatkozott a szenek őrlési fokának hatására vonatkozó adatokat is kapni. Így a pécsi szén esetében összevetettük az 500, il-

A DV flotátummal készült szénpor-kaucsuk keverékek összetétele és az előállított lemezek fizikai jellemzői

A minta jele	I 1	I 2	I/3	I 4	
A keverékek összetétele:					
DV flotátum	g 8	600	650	700	750
Hycar 1041	g	280	245	210	175
Eviplast 80	g	120	105	90	75
Ongrostab	g	1	1	1	1
Kénpor	g	8	7	6	5
Pneumax	g	12	10,5	9	7,5
Shore keménys. Sh ^o A		70—72	71—74	93—94	94
Szakadási nyúlás %		85	30	20	10
		90	35	20	10
		100	35	20	10
		110		20	20
		110		20	20
		150		30	25
Szakitószilárds. kp/cm ²		28,2	25,6	50,1	30,2
(Szakitási sebesség		24,6	25,3	42,4	29,8
100 mm perc)		23,4	24,6	41,8	28,9
		23,4		40,6	28,6
		16,0		40,6	28,6
		16,0		39,2	26,8
		13,7		26,6	22,2
Vízfelvevő-képesség %					
(72 órás)		+1,4	+2,8	+1,1	+1,7
(96 órás)		+1,6	+1,7	+1,5	+2,0

3. táblázat

A komlói mosott szénnel készült szénpor-kaucsuk keverékek összetétele és az előállított lemezek fizikai jellemzői

A minta jele	II 1	II 2	II 3	II 4	
A keverékek összetétele:					
Komlói mosott	g	600	650	700	750
Hycar 1041	g	280	245	210	175
Eviplast 80	g	120	105	90	75
Ongrostab 2246	g	1	1	1	1
Kénpor	g	8	7	6	5
Pneumax	g	12	10,5	9	7,5
Shore keménység	SH ^o A	75	83	91	92
Szakadási nyúlás	%	100	73	43	33
		100	100	50	50
		130	100	50	50
Szakitószilárdság	kp/cm ²	23,2	23,7	35,8	29,0
(Szakitási sebesség		22,6	23,0	34,8	28,0
100 mm perc)		22,3	20,4	34,0	27,0
Vízfelvevő-képesség	%				
(72 órás)		+1,2	+1,3	+1,2	+1,2

letve 50 mikron szemnagyságra való aprítást négyféle keveréknél (5—6. táblázat).

A pécsi szén esetében meghatároztuk a III/4 jelű keverékből előállított lemez elektrofizikai jellemzőit is, ahol az alábbi értékeket találtuk: fajlagos ellenállás $R = 3—6 \cdot 10^{13}$ Ohm cm dielektromos állandó $E = 3,9—4,2$ (800 Hz) veszteségi tényező $tg\delta = 0,07—0,08$ (800 Hz)

4. A kísérletek értékelése és javaslatok

Az ismertett kutatási munkában eljárást dolgoztunk ki termoplasztikus feketeszén műanyagipari felhasználására. A vizsgálati eredmények áttekintésénél megállapítható, hogy

A pécsi mosott szénrel készült szénpor-kaucsuk keverékek összetétele és az előállított lemezek fizikai jellemzői

A mita jele	III 1	III 2	III/3	III 4	
A keverékek összetétele:					
Pécsi mosott	g	600	650	700	750
Hycar 1041	g	280	245	210	175
Eviplast 80	g	120	105	96	75
Ongrostab 2246	g	1	1	1	1
Kénpor	g	8	7	6	5
Pneumax	g	12	10,5	9	7,5
Shore keménység	SH ^o A	74	82	89	94
Szakadási nyúlás	%	123	100	66	33
		123	100	66	33
		130	130	66	33
Szakitó szilárdság	kp/cm ²	21,2	28,2	32,4	47,0
(Szakitási sebesség		19,5	28,0	31,2	46,0
100 mm perc)		19,4	26,0	30,4	44,0
Vízfelvevő-képesség	%				
(72 órás)		+1,2	+1,0	+0,9	+0,9

5. táblázat

Pécsi mosott szénminták szemcseeloszlása

Hengerszéken aprított

mm	S ^o %
+0,63	9,90
0,32—0,63	33,70
0,20—0,32	19,20
0,10—0,20	22,00
—0,10	0,30

Golyósmalomban örölt

mm	S ^o %
0,040—0,056	4,35
0,040—0,030	4,89
0,030—0,020	3,80
0,020—0,010	10,33
—0,010	76,63

- a keverékek széntartalmának 60-ról 75^o/₀-ra való növelésével — mindhárom vizsgált szénfésülés esetében — a préselvény keménysége nő, szakadási nyúlása csökken;
- a szakitószilárdság a DV flotátum és a komlói mosott szén esetében a 70^o/₀, a pécsi szén esetében pedig 75^o/₀ széntartalmú keveréknél mutat optimumot;
- a vízfelvevő-képesség több napos áztatás után is minden préselvénynél mindössze 1—2^o/₀-os és ez a vízfelvétel is inkább csak az adszorbción kötött felületi nedvességtől származik.

A 3 különböző hazai szénfésülésű végzett összehasonlító vizsgálatok alapján úgy véljük, hogy az alkalmazott nitrilkaucsuk vulkanizációs technológia szénbázisaként a 25—26^o/₀ illójú kokszzszenek (jelen esetben a pécsi szén) előnyösebben alkalmazhatók, mint a nagyobb illójú gázkokszzszenek.

A szemcsenagyság hatására vonatkozóan a pécsi szénrel végzett kísérleteink egyértelműen rámutattak arra, hogy az 500 helyett 50 mikronra történő aprítás a próbatetek minden fizikai jellemzőjét jelentősen javította és ilymódon pl. a 75^o/₀ pécsi szénport tartalmazó kompozícióból

A kétféle szemmagyságú pécsi mosott szénnel készült szénpor-kaucsek keverékek összetétele és az előállított lemezek fizikai jellemzői

A minta jele		III/1	III/2	III/3	III/4				
A keverékek összetétele									
pécsi mosott	g	750	600	650	700				
Hycar 1041	g	175	280	245	210				
Eviplast 80	g	75	120	105	96				
Ongrostab 2245	g	1	1	1	1				
Kénpor	g	5	8	7	6				
Pneumax	g	7,5	12	10,5	9				
Szén szemmagyság									
	mikron	—500	—50	—500	—50	—500	—50	—500	—50
Shore keménység	Sh ^o A	74	72	82	88	89	95	94	99
Szakadási nyúlás	%	125	266	110	120	66	108	33	87
Szakítószilárdság	kp/cm ²	20,0	31,3	27,4	38,8	31,3	54,6	45,6	67,3
(Szakítási sebesség 100 mm/sec)									

99 Shore keménységű, 87%-os szakadási-nyúlással és 67,3 kp/cm² szakítószilárdsággal jellemzett olyan műanyag nyerhető, amelynek elektrofizikai állandói is kedvezőek.

A szénpor alapanyagok műanyagipari felhasználásának kulcsfontos kérdése a reakcióképes, nagy fajlagos felületet biztosító nagymértékű aprítottság kialakítása, ami ismert berendezésekben megvalósítható. A technológia fejlesztése érdekében azonban érdemes lenne megvizsgálni a Bányászati Kutató Intézetben kialakított, szobahőmérsékleten történő klórozás hatását a termoplasztikus alapanyagok aktivitásának fokozása érdekében, aminek következtében döntően előnyösebb tulajdonsággal rendelkező szénalapú műanyagtermékek előállítására nyílna lehetőség.

Az eddigi kutatások eredményeként megállapítható, hogy a nyert termékek keménygumiként a kábeliparban, illetve párazáró lemezként az építőiparban felhasználásra találhatnának.

IRODALOM

- Korbuly J.—Szűcs Z.: Új típusú szerkezeti anyagok előállítása szénbázison. I. Irodalmi tanulmányok és az alapanyagok kiválasztása. Bányászati Kutató Intézet 22—3/74. sz. kutatási részjelentés, 1974. szeptember.
- Korbuly J.—Dr. Takács P.—Bognár T.—Gyurasics J.: Új típusú szerkezeti anyagok előállítása szénbázison. II. Kísérletek műanyagipari présporok és klórozott koksok előállítására. Bányászati Kutató Intézet 22—3/74. sz. kutatási zárójelentés, 1975. január.
- Korbuly J.—Bognár T.: Új típusú szerkezeti anyagok előállítása szénbázison. Bányászati Kutató Intézet 22—11/75. sz. beszámoló jelentés, 1975. június.
- Korbuly J.: Új típusú szerkezeti anyagok előállítása szénbázison. Kísérletek termoplasztikus fekete-szén műanyagipari feldolgozására. Bányászati Kutató Intézet 22—11/75. sz. kutatási részjelentés, 1975. szeptember.
- Korbuly J.—Dr. Takács P.—Bognár T.: Új típusú szerkezeti anyagok előállítása szénbázison. A műanyagipari feldolgozás lehetőségeinek kísérleti vizsgálata; koks klórozási kísérletek. Bányászati Kutató Intézet 22—11/75. sz. kutatási zárójelentés, 1976. január.
- Korbuly J.: Új típusú szerkezeti anyagok előállítása szénbázison. 1. rész. Bányászati Kutató Intézet 22—6/76. sz. beszámoló jelentés, 1976. június.
- Korbuly J.: Új típusú szerkezeti anyagok előállítása szénbázison. 2. rész. Bányászati Kutató Intézet 22—6/76. sz. beszámoló jelentés, 1976. szeptember.
- Korbuly J.—Dr. Takács P.—Bognár T.: Új típusú szerkezeti anyagok előállítása szénbázison. 3. rész. Bányászati Kutató Intézet 22—6/76. sz. kutatási zárójelentés, 1976. december.
- Györki J.: A szén koksolásának feltételeiről és a koksolás folyamatáról. Akadémiai doktori értekezés (1956).
- Van Krevelen, D. E.—Huntjens, F. J.—Dormans, H. N. M.: Chemical Structure and Properties of Coal. XVI. Plastic Behaviour on Heating. Fuel 35, 1955. p. 462—475.
- Kröger C.: Matière à mouler provenant de la houille pour la fabrication de produits manufacturés. Recherche Charbonnière. Application à la Technique Minière. Base pour Nouveaux Produits. Journées d'Information, Luxembourg, 8—9 décembre 1970. p. 133—36.
- Kröger, C.—Romey, J.—Falkenheim, G.: Das Pressverhalten modifizierter Steinkohlen. III. Der Einfluss einiger weiterer Modifizierungsarten auf das Festigkeitsverhalten der Presslinge. Erdöl und Kohle 25., März. 2. 1972. Nr. 3. p. 143—45.
- Romey, J.: Werkstoffe aus Kohle. Erdöl und Kohle 26., August 1973. Nr. 8. p. 449—450.
- E. G. Gorlov, S.—Sz. R. Zummerov—J. M. Pavskin: Razrabotka i primenenie kompozicionnüh materialov uglja sz vizokomolekuljarnüh szoedienjami (szosztav, szvojsztva i oblaszti primenija). Himija Tverdogo Topliva, Nr. 1, 1977. p. 3—16.