

POSLEDNÍ SMĚRY VE VÝVOJI TERMOPLASTICKÝCH ELASTOMERŮ

VRATISLAV DUCHÁČEK

Ústav polymerů, Vysoká škola chemicko-technologická,
Technická 5, 166 28 Praha 6

Došlo dne 22.IX. 1997

Obsah

1. Úvod
2. (Multi)blokové kopolymery
 - 2.1. TPE odvozené od triazindithiolů
 - 2.2. TPE s tereftalamidovými tvrdými segmenty jednotné délky
 - 2.3. TPE připravené technikou vzájemně se pronikajících sítí
3. Polymerní směsi
 - 3.1. TPE připravené společnou koagulací polychloroprenového latexu a polyvinylchloridové emulze
 - 3.2. Směsi kopolyesterových TPE s polyvinylchloridem
 - 3.3. Termoplastické vulkanizáty
4. Závěr

1. Úvod

Světová spotřeba termoplastických elastomerů (TPE) v posledním desetiletí stále vzrůstá (obr. 1)¹ spolu s rozšiřujícími se jejich průmyslovými aplikacemi². Kvantitativní rozvoj TPE je doprovázen jejich rozvojem kvalitativním³, zejména v oblasti blokových kopolymerů a polymerních

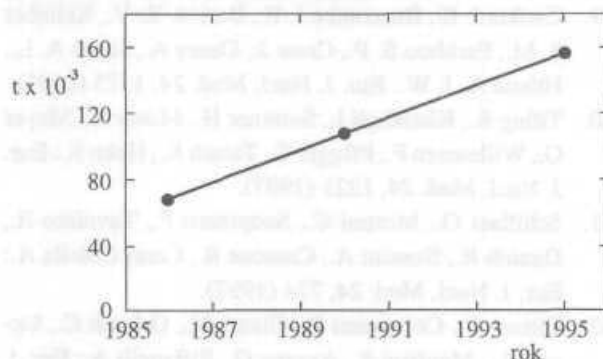
směsí včetně dynamicky vulkanizovaných TPE. Proto právě těmto oblastem je věnován náš přehledný referát.

2. (Multi)blokové kopolymery

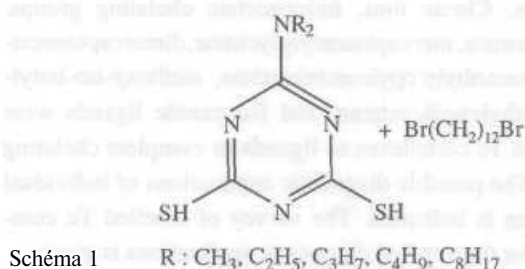
Některé TPE, jako např. triblokové styren-butadien-styrenové kopolymery, blokové polyurethany, polyesteru a polyamidy byly vyvinuty na základě vzniku makromolekulárních řetězců obsahujících tvrdé (termoplastické) a měkké (elastomerní) segmenty⁴. Na stejném základě byly připraveny multiblokové polyetheraramidové a polybutadienaramidové kopolymery^{5,7} a nedávno pak TPE odvozené od triazindithiolů, které byly shledány slibnými tvrdými segmenty vzhledem k silným intermolekulárním agregacím polárních s-triazinových kruhů⁸.

2.1. TPE odvozené od triazindithiolů

Tyto polysulfidy byly syntetizovány fázově-přenosovou polykondenzací 6-dialkylamino-1,3,5-triazin-2,4-dithiolů s 1,12-dibromdodekanem (schéma 1).



Obr. 1. Světová spotřeba termoplastických elastomerů



Polykondenzace probíhá do vysokých konverzí v alkalickém vodném roztoku nitrobenzenu a je katalyzována cetyltriemoniumbromidem. Teplota skelného přechodu získaných polymerů o vysoké molární hmotnosti klesá s rostoucí délkou alkylových substituentů. Vzhledem k poměrně vysoké teplotě skelného přechodu v případech substituce triazinu methylem jakož i nízké elasticitě v případech substituce methylem a oktylem, mají však naději na praktické využití pouze TPE odvozené od ethyl-, propyl- a butylsubstituovaných triazinů (tab. I). Představují novou skupinu termoplastických elastomerů majících pevnost v tahu 19 až 24 MPa, tažnost 400 až 600 % a elastické zotavení 88 až 99 %.

Tabulka I
Vlastnosti TPE odvozených od triazindithiolů

Parametr	R				
	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	C ₈ H ₁₇
Teplota skelného přechodu [°C]	-8	-16	-23	-29	-37
Teplota tání [°C]	64	61	74	69	50
Počáteční modul v tahu [MPa]	260	-	210	150	-
Modul 100 [MPa]	4,6	0,1	4,8	6,3	0,2
Modul 300 [Mpa]	-	0,1	7,6	12,0	0,2
Pevnost v tahu [MPa]	42	24	19	19	7
Tažnost [%]	260	630	570	430	320
Elastické zotavení [%] po protažení na 100 %	40	99	98	88	34

2.2. TPE s tereftalamidovými tvrdými segmenty jednotné délky

Nový typ polyesteramidového elastomeru se zcela řízenou strukturou je výsledkem polykondenzace tereftalamidového monomeru s polytetramethylenoxidglykolem v tavenině⁹ (schéma 2).

Jejich tepelné vlastnosti významně závisí na koncentraci tvrdého segmentu. Délka řetězce měkkého (polytetramethylenetherového) segmentu je hlavním faktorem, který řídí tvrdost a teplotu měknutí, zatímco teplota skelného přechodu na ní prakticky nezávisí. Teplota křehnutí pod -70 °C umožňuje používat tyto TPE i pro nízkoteplotní aplikace. Kombinace odolnosti vůči zvýšeným teplotám s kaučukovitým chováním, dobrou odolností vůči olejům (tab. II) a vynikajícími zpracovatelskými charakteristikami těchto polyetheresteramidových termoplastických elastomerů (TPEA) je činí využitelnými v takových aplikacích, jako jsou součásti automobilů a jiné konstrukční prvky sloužící v náročných podmínkách.

2.3. TPE připravené technikou vzájemně se pronikajících sítí

Další nový typ TPE představují vzájemně se pronikající sítě polyurethanů a kopolymerů methylmethakrylátu se styrenem. Byly syntetizovány¹⁰ technikou současně vznikajících pronikajících se sítí¹¹. Vznik polyurethanové sítě je obvykle rychlejší než vznik sítě kopolymeru methakrylátu se styrenem. Proto v průběhu syntézy přechází systém ze

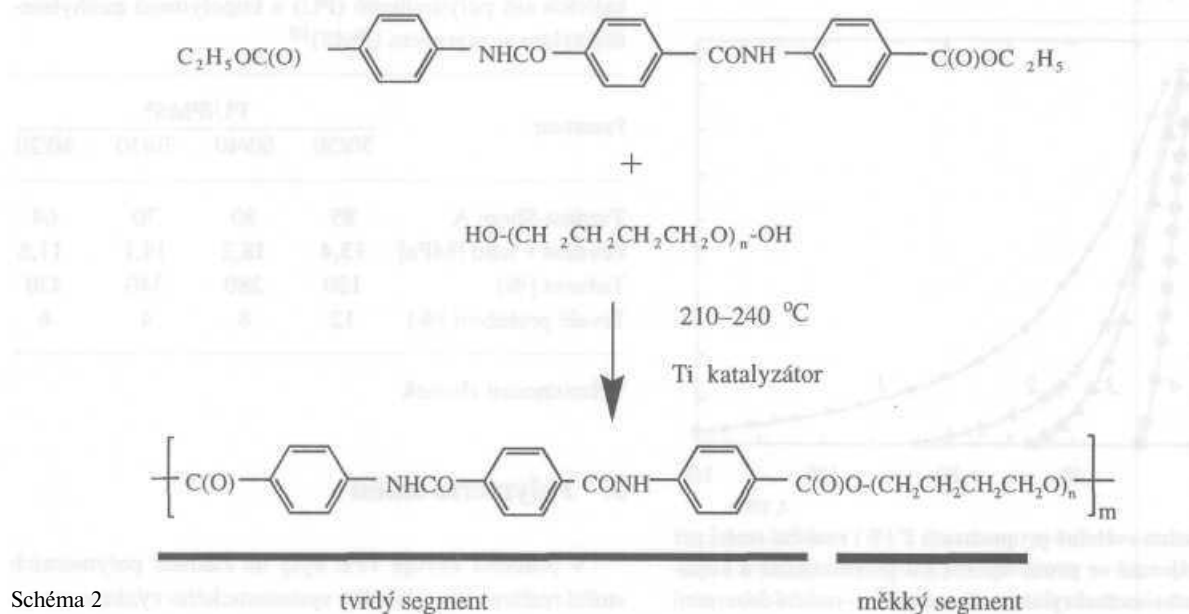


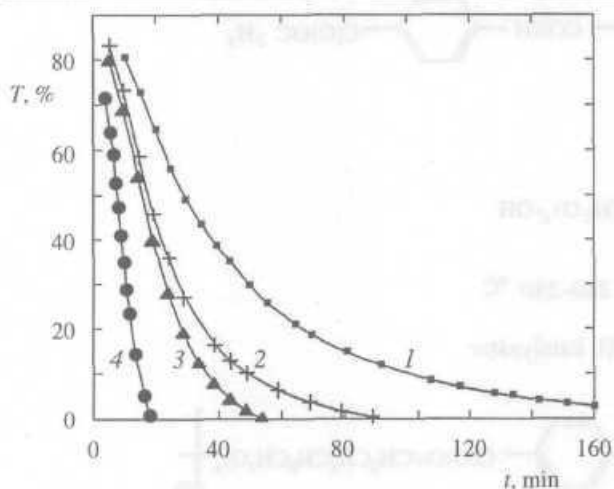
Schéma 2

snášenlivého (kompatibilního) do nesnášenlivého (nekompatibilního) stavu. Tuto skutečnost charakterizovanou časovými závislostmi propustnosti systému vůči světlu názorně ilustruje obr. 2. Jak je z něj zřejmé, poměr reagujících komponent má významný vliv na separaci fází. I když však

Tabulka II

Složení a vlastnosti TPEA elastomerů

Parametr	TPEA 1	TPEA 2	TPEA 3	TPEA 4
Obsah tvrdého tereftalamidového segmentu [hm. %]	28,2	20,7	15,6	8,6
Číselně střední molární hmotnost polytetramethylenetherového segmentu [g.mol ⁻¹]	996	1488	2097	4077
Teplota skelného přechodu [°C]	-80	-77	-80	-81
Teplota tání [°C]	225	210	196	173
Teplota měknutí dle Vicata [°C]	200	187	171	-
Tvrdost Shore A	93	88	83	66
Modul 100 [MPa]	12	9	8	-
Pevnost v tahu [MPa]	18	25	23	31
Tažnost [%]	810	900	850	850
Objemová změna v oleji JIS 3 po 70 h při 100 °C [%]	20	34	57	-
Objemová změna v mazi-vu Morrillex 2 po 168 h při 120 °C [%]	12	17	25	-



Obr. 2. Změna světelné propustnosti $T(\%)$ reakční směsi při tvorbě vzájemně se pronikajících sítí polyurethanu a kopolymeru methylnmethakrylátu se styrenem¹⁰; t - reakční doba (min)

obsah polyurethanu dosahuje 60 až 80 %, stále představuje dispergovanou nebo další kontinuální fázi a zapleteninami na mezifázovém rozhraní dochází k vzájemnému prostupování sítí. Jejich morfologie je obdobná morfologii dynamicky vulkanizovaných TPE. Mechanické vlastnosti ukazuje tab. III. Dobrá termoplastičita těchto nových TPE umožňuje jejich míchání, hnětení a tváření v teplotním intervalu od 120 do 150 °C.

Také v dnes již klasických termoplastických polyurethanových elastomerech podléhají tvrdé a měkké segmenty mikrofázové separaci. Jejím výsledkem jsou domény bohaté na tvrdé segmenty, matrice tvořená měkkými segmenty a těžce charakterizovatelné fázové rozhraní v polymerní síti. Při nadkritické deformaci takové sítě dochází ke krystalizaci měkkých segmentů. Ta potom obsahuje v mezifázové oblasti kromě výše zmíněných domén a zapletenin také krystality. Na těchto základech, s využitím podobných představ z teorie ztužení kaučuku sazemi¹², byla vypracována nová molekulární teorie nelineární viskoelastivity termoplastických polyurethanových elastomerů¹³. Odvozené konstituční rovnice berou v úvahu kombinaci účinků mikrodomén, krystalitů, zapletenin, řetězců chemicky a fyzikálně vázaných na primární agregáty makromolekul a prvky statistické termodynamiky a kinetiky. Popisují mechanické chování termoplastických polyurethanových elastomerů za malých i velkých deformací v pseudorovnovážném stavu i při jejich dynamickém namáhání.

Tabulka III

Mechanické vlastnosti TPE na základě vzájemně se pronikajících sítí polyurethanů (PU) a kopolymerů methylnmethakrylátu se styrenem (PMS)¹⁰

Parametr	PU/PMS ^a			
	50/50	60/40	70/30	80/20
Tvrdost Shore A	85	80	70	64
Pevnost v tahu [MPa]	13,4	18,2	14,1	11,8
Tažnost [%]	120	280	340	420
Trvalé protažení [%]	12	8	4	6

^a Hmotnostní zlomek

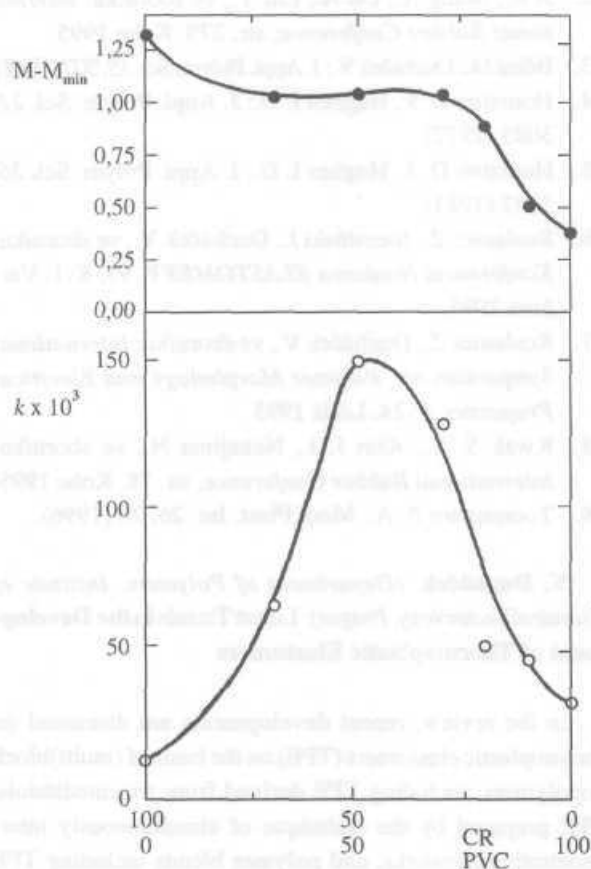
3. Polymerní směsi

V průběhu vývoje TPE byly na základě polymerních směsí realizovány výsledky systematického výzkumu mor-

fologie, struktury a vlastností dynamicky vulkanizovaných směsí krystalických termoplastů a kaučuků¹⁴⁻¹⁷. Později byly zkoumány směsi amorfních termoplastů s kaučuky, zejména polyvinylchloridu s butadienakrylonitrilovým¹⁸⁻¹⁹, butadienstyrenovým²⁰ a chloroprenovým²¹ kaučukem.

3.1. TPE připravené společnou koagulací polychloroprenového latexu a polyvinylchloridové emulze

Nedávno byly TPE, jejichž termoplastickou fází reprezentuje polyvinylchlorid (PVC), uvedeny na trh v Japonsku a dalších zemích. V současné době jsou studovány vlastnosti dynamicky vulkanizovaných směsí PVC s chloroprenovým kaučukem (CR), jejichž obě složky se vyznačují odolností vůči hoření, olejům a povětrnostnímu stárnutí²². Tyto směsi CR a PVC jsou připravovány společnou koagulací vodných disperzí (latexů) obou složek. Zkoumán byl vliv složení směsí a teploty při dynamické vulkanizaci na



Obr. 3. Koncentrační závislosti rychlostní konstanty 1. řádu k (min^{-1}) a vulkametrického stupně sesíťování $M-M$ (N.m) při termovulkanizaci²¹ směsí CR s PVC za teploty 180 °C

jejich vlastnosti. Směs CR/PVC o hmotnostním poměru složek 30/70, tvořená dispergovanou polychloroprenovou a kontinuální polyvinylchloridovou fází a připravená při 165 °C vykazovala dostatečnou pevnost v tahu (10 MPa) a tažnost (300 %), ale příliš vysokou hodnotu trvalé deformace (40 %). Další nevýhoda je²³, že směsi CR a PVC mají sklon ke kovulkanizaci, která může být zdrojem obtíží při recyklování odpadů. Rychlost kovulkanizace směsí CR s PVC za zpracovatelských teplot je vyšší než rychlost síťování jejich jednotlivých složek. Dosahuje svého maxima v koncentračním rozpětí CR/PVC = 50/50 až 30/70, tedy v oblasti složení směsí, které vykazují vlastnosti termoplastických elastomerů. Názorně je to vidět na obr. 3, který však také ukazuje, že stupeň sesíťování zůstává prakticky konstantní až do hmotnostního poměru CR/PVC = 30/70. Za touto kritickou koncentrací PVC v polymerní směsi dochází k inverzi fází doprovázené rychlým poklesem jak rychlosti, tak stupně síťování.

3.2. Směsi kopolyesterových TPE s polyvinylchloridem

Termoplasty a kaučuky se kombinují nejen vzájemně, ale připravují se i jejich směsi s jinými TPE²³⁻²⁴, jakož i směsi různých typů TPE²⁷. Ve všech případech je účelem zlepšení vlastností výsledného materiálu (polymerní směsi).

Tak např. kombinování kopolyesterových TPE a PVC je již běžnou praxí vedoucí ke zlepšení fyzikálních a zpracovatelských vlastností a optimálnímu poměru mezi cenou a užitnou hodnotou modifikovaného materiálu, používaného v početných konstrukčních aplikacích²⁴⁻²⁵. Fyzikální vlastnosti takové polymerní směsi závisí především na její struktuře v tuhém stavu, která je zase závislá na morfologii vytvářející se během míchacího procesu²⁸. Spektra získaná nukleární magnetickou rezonancí prokázala existenci tří fází: dvou mikrokystalických, vytvořených separovaným kopolyesterem a PVC, a jedné amorfní představující směs obou složek.

Podobně složitou morfologii, jež je výsledkem intermolekulárních a intersegmentárních interakcí, vykazují směsi multiblokového polyetheresteru s multiblokovým polyetherurethanem a polyetherkarbonáturethanem²⁷.

3.3. Termoplastické vulkanizáty

K modifikaci vlastností TPE na základě směsí polypropylenu s ethylen-propylen-dienovým kaučukem (EPDM) byla použita technologie plné vulkanizace. Jejím výsledkem jsou tzv. termoplastické vulkanizáty (TPV). Jsou

schopny konkurovat jak klasickým kaučukům typu EPDM, polychloroprenu a chlorsulfonovaného polyethylenu, tak stávajícím TPE²⁹. TPV se vyrábějí v rozsahu tvrdostí od 35 do 90 Shore A, nejsou hygroskopické (na rozdíl od většiny TPE), jsou snadno vybarvitelné do pastelových odstínů, vynikají svou čistotou (některé druhy jsou vhodné i pro medicínální použití) a snadnou zpracovatelností. Typy o tvrdosti nad 60 Shore A je možno zpracovávat i vyfukováním. Jsou aplikovatelné v oblasti technické pryže, spotřebního zboží, zdravotnických a lékařských potřeb i konstrukčních prvků (např. okenních rámců nebo strojních součástí a krytů strojů a přístrojů).

Při vulkanizaci směsí nenasycených polyetheresterych multiblokových kopolymerů s butadienakrylonitrilovým kaučukem dochází ke snížení aktivační energie síťování a zvětšení elasticity výsledného materiálu²⁶.

4. Závěr

Obecně můžeme na termoplastické elastomery pohlížet jako na modifikované, resp. primárně modifikované polymery. Vývoj v posledním desetiletí však ukazuje, že vzrůstá význam jejich modifikace sekundární.

LITERATURA

1. Rader C. P., Walker B. M.: *Handbook of Thermoplastic Elastomers*. Hanser, New York 1994.
2. Roslaniec Z.: *Prace Nauk. Polit. Szczec.* 513, 71 (1994).
3. Ducháček V.: *Chem. Listy* 91, 23 (1997).
4. Legge N. R., Holden G., Schroeder H. E.: *Thermoplastic Elastomers*. Hanser, New York 1987.
5. Imai Y., Kajiyama M., Ogata S., Kakimoto M.: *Polym. J.* 16, 267 (1984).
6. Ogata S., Madela H., Kakimoto K., Imai Y.: *Polym. J.* 77, 935 (1985).
7. Imai Y., Kajiyama M., Ogata S., Kakimoto M.: *Polym. J.* 17, 1173 (1985).
8. Oishi Y., Kim J. J., Hirahara H., Mori K., ve sborníku: *International Rubber Conference*, str. 515. Kobe 1995.
9. Yamakawa H., Kirikihira L., Kubo Y., Simosato S., ve sborníku: *International Rubber Conference*, str. 523. Kobe 1995.
10. Jia D., Wang X., Pang, Wang X., Pang Y., Luo Y., ve sborníku: *International Rubber Conference*, str. 617. Kobe 1995.
11. Jia D., Xu J., Pang Y., Hong X., ve sborníku: *International Rubber Conference*, sv. 3, str. 211. Moskva 1994.
12. Song M.: *J. Chem. Ind. Eng. China* 4, 162. (1989).
13. Song M., Chen H., Jin J., ve sborníku: *International Rubber Conference*, str. 625. Kobe 1995.
14. Coran A. Y., Patel R. P.: *Rubber Chem. Technol.* 53, 141 (1980).
15. Coran A. Y., Patel R. P.: *Rubber Chem. Technol.* 54, 892 (1981).
16. Coran A. Y., Patel R. P.: *Rubber Chem. Technol.* 55, 116 (1982).
17. Coran A. Y., Patel R. P.: *Rubber Chem. Technol.* 56, 210 (1983).
18. Zhang X.: *China Rubber Ind.* 11, 686, (1985).
19. Kobayashi, T.: *Japan Plastics* 38, 64 (1987).
20. Sha S., Xie Z.: *China Synth. Rubber Ind.* 16 (3), 134 (1993).
21. Ducháček V., Běhal M.: *Polym. Networks Blends* 2, 233 (1992).
22. Ji K., Meng X., Du A., Liu Y., ve sborníku: *International Rubber Conference*, str. 279. Kobe 1995.
23. Běhal M., Ducháček V.: *J. Appl. Polym. Sci.* 35, 507 (1988).
24. Hourston D. I., Hughes I. D.: *J. Appl. Polym. Sci.* 21, 3093 (1977).
25. Hourston D. J., Hughes I. D.: *J. Appl. Polym. Sci.* 26, 3847 (1981).
26. Roslaniec Z., Siemiński J., Ducháček V., ve sborníku: *Konferencja Naukowa ELASTOMERY '95, K-1*. Warszawa 1995.
27. Roslaniec Z., Ducháček V., ve sborníku: *International Symposium on Polymer Morphology and Electrical Properties*, P-24. Łódź 1995.
28. Kwak S. Y., Kim J. J., Nakajima N., ve sborníku: *International Rubber Conference*, str. 78. Kobe 1995.
29. Toensmeier P. A.: *Mod. Plast. Int.* 26, 26 (1996).

V. Ducháček (*Department of Polymers, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Latest Trends in the Development of Thermoplastic Elastomers**

In the review, recent developments are discussed on thermoplastic elastomers (TPE) on the basis of (multi)block copolymers, including TPE derived from triazinedithiols, TPE prepared by the technique of simultaneously interpenetrating networks, and polymer blends including TPE prepared by the co-coagulation of polychloroprene latex and poly(vinyl chloride) emulsion, blends of copolyester TPE with poly(vinyl chloride), and thermoplastic vulcanizates.