

TERMOPLASTICKÉ VULKANIZÁTY

STANISLAV DUBININ
a VRATISLAV DUCHÁČEK

Ústav polymerů, Vysoká škola chemicko-technologická
v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
stasdu@gmail.com, Vratislav.Duchacek@vscht.cz

Došlo 28.5.07, přepracováno 16.10.07, přijato 26.10.07.

Klíčová slova: termoplastický elastomer, termoplastický vulkanizát

Obsah

1. Úvod
2. Dynamická vulkanizace
3. Morfologie TPV
4. Mechanické vlastnosti
5. Odolnost k agresivním prostředím a atmosféře
6. Místo TPV mezi elastomery a perspektivní typy TPV
7. Zpracování
8. Předpověď vlastností TPV podle charakteristik jejich složek
9. Závěr

1. Úvod

Termoplastické vulkanizáty (TPV) jsou díky svým vlastnostem nejdynamičtější se rozvíjející skupinou termoplastických elastomerů (TPE)^{1,2}. Prvním průmyslovým výrobkem byl Santopren od firmy Monsanto, uvedený na trh v roce 1981, který se vyrábí dosud^{3,4}. Je směsí polypropylenu a ethylen-propylen-dienového kaučuku (EPDM). Kaučuk je dispergován v termoplastu ve formě částic o velikosti 1 až 5 μm . Odlišně od široce používaných nevulkanizovaných směsí, tzv. termoplastických polyolefinů (TPO), je kaučuk v TPV zcela vulkanizován, což dává řadu výhod, jako větší odolnost proti rozpouštědlům, lepší mechanické vlastnosti a možnost použití přísad běžně zpracovávaných v průmyslu.

Požadované vlastnosti nemohou být dosaženy běžnými způsoby míchání složek (míchání tavenin, roztoků nebo emulzace). Speciální způsob míchání byl vyvinut Gesslerem a Fischerem v roce 1978 a prakticky použit firmou Monsanto^{3,4}. Získal název dynamická vulkanizace. V současné době TPV vyrábí přes 20 firem. Nejběžnější termoplastické komponenty jsou polyethylen (PE), polypropylen (PP), polyamidy (PA), polystyren (PS), kopolymery styrenu s akrylonitrilem (SAN), nebo jeho terpolymery s akrylonitrilem a butadienem (ABS), polyakryláty, polyestery,

polykarbonáty. Elastickými složkami jsou často kaučuky přírodní (NR), isoprenový (IR), butadienový (BR), butadien-styrenový (SBR) a butadien-akrylonitrilový (NBR), butylový (IIR), ethylen-propylenový (EPM) a ethylen-propylen-dienový (EPDM). Na první pohled se zdá, že výběr komponentů je omezen pouze jejich technologickou snášenlivostí, která, je-li špatná, nedovoluje získat požadované mechanické vlastnosti v důsledku slabé adheze mezi fázemi a dobré termodynamické snášenlivosti může být dosaženo jen při poměrně malé molární hmotnosti složek^{5,6}. Problematika je však složitější. Zejména je třeba počítat s významným vlivem zpracovatelských podmínek. Proto je účelem tohoto referátu posoudit vznik vhodné morfologie a vlastností TPV krok za krokem.

2. Dynamická vulkanizace

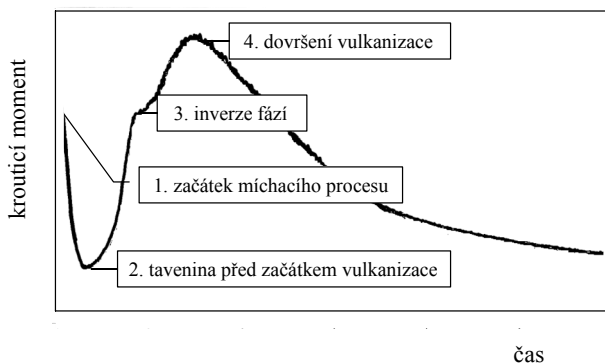
Přes své více než dvacetileté používání je proces dynamické vulkanizace ještě málo prozkoumán. Má několik stupňů. Prvním krokem je roztavení termoplastu, potom se postupně přidává v malých množstvích nevulkanizovaný kaučuk, nebo se kaučuk a termoplast míchají najednou. Způsob a parametry míchání jsou nejdůležitějšími faktory pro vytvoření správné morfologie směsi. Při míchání je nutno dosáhnout rovnoměrného rozložení složek v celém objemu materiálu. Během míchání se kontroluje teplota směsi, tlak, krouticí moment. Proces můžeme rozdělit na několik etap: příprava komponentů (sušení, ohřev apod.), předběžné míchání (suché míchání, homogenizace, rozbíjení aglomerátů), vlastní míchání a odplynění^{7,8}.

Kaučuk a termoplast jsou nesnášenlivé látky. Z tohoto důvodu jejich směsi mají dva druhy morfologií. Jsou to diskrétní a ko-kontinuální fázové struktury. Existují dva názory na problém fázové rovnováhy a změny fázové struktury směsi během míchání. Jeden z nich, který zastával Utracki, posuzuje dvoufázové taveniny polymerů jako emulze^{8–13}. Mechanismus změn fázové struktury závisí na poměru viskozity, objemového poměru složek a úrovni namáhání. Existují určité poměry viskozity a objemových podílů polymeru, při jejichž překročení je za stálého namáhání fázová inverze neodvratná. Jiný názor, prezentovaný De Boerem¹³ a Weberem¹⁴, definuje proces vzniku fázové struktury jako důsledek stálého slučování a rozbíjení kapek roztavených polymerů během míchání, a fázová inverze závisí na poměru rychlosti obou procesů. Při míchání se nejdříve formují dlouhá vlákna. Ta při malé úrovni smykového napětí koagulují v poměrně velké kapky (o rozměru až 100 μm). Je-li úroveň napětí vyšší než určitá kritická hodnota, vlákna se rozpadnou na poměrně malé částice (o rozměru 5 až 10 μm). Platí, že větší kapky taveniny se rozbíjí snadněji než menší. Při určité úrovni napětí existuje určitá nejmenší velikost kapek, kterou můžeme získat. Další míchání vyvolává jen deformace kapek. K dosažení

co nejmenší velikosti kapek je nutno na větší kapky působit vysokým smykovým napětím, aby došlo k jejich rozbití. Přitom čím větší je poměr viskozity kapky a kontinuální fáze, tím těžší je rozbit kapku na menší^{8,9}. Pro zformování diskretní fázové struktury musí být čas potřebný pro koagulaci delší než čas nutný pro rozpad kapek polymeru ve směsi. Proti míchání se staví na odpor i síly povrchového napětí, které limitují minimální velikost kapek. Ověření těchto názorů si vyžádá další experimentální práce.

Teplota směsi musí být dostatečná k roztavení termoplastu a normálnímu průběhu vulkanizace. Když je směs dobře rozmíchána, přidává se vulkanizační systém. Dále míchání pokračuje do kompletního ukončení procesu vulkanizace. Čím rychlejší je vulkanizace, tím intenzivnější musí být míchání^{3,4,7,14}. Jinak může být získána obyčejná kaučuková směs bez vlastností termoplastického elastomeru, v důsledku vývoje vláknitých struktur kaučuku místo diskretních částic, nebo vznikne materiál s ko-kontinuálními fázemi, který také obvykle nemá vlastnosti termoplastického elastomeru^{14,15}. Oproti tomuto názoru Parke a Karger-Kocsis¹⁶ neodmítají výrobu TPV s ko-kontinuálními fázemi, o jejichž existenci v klasických TPV existují data. V každém případě je žádoucí, aby se fázová struktura zformovala před začátkem vulkanizace¹⁷.

Průběh vulkanizace se kontroluje krouticím momentem na rotorech míchacího stroje nebo spotřebou energie. Časová závislost krouticího momentu (obr. 1) má zvláštní tvar, každá část křivky odpovídá určité fázi procesu a určité morfologii materiálu^{17–19}. V průběhu tavení a homogenizace komponentů krouticí moment klesá a dosáhne minima při dosažení rovnovážné struktury taveniny^{17,18}. K fázové inverzi dochází stoupaním viskozity kaučuku vlivem vulkanizace. Je tím výraznější, čím více kaučuku je ve směsi. V bodě fázové inverze, která se projeví jistým plató na křivce, jsou domény kaučuku už natolik tuhé, že míchací stroj již nerozrušuje kapky kapaliny, ale drtí částice pryže. Například, podle Choplina¹⁷, pro kompozice typu kopolymer ethylenu s vinylacetátem (EVAC)/PP dochází k fázové inverzi, když kaučuk obsahuje 60 % nerozpustného podílu (gelu). Dál křivka roste do maxima, které znamená dovršení vulkanizace^{17,19}. Výška maxima



Obr. 1. Schematické znázornění časové závislosti krouticího momentu při dynamické vulkanizaci

souvisí s množstvím energie nutné k drcení vulkanizovaného kaučuku, zmenšuje se s růstem koncentrace termoplastu. Vysvětlení této skutečnosti není složité. Vyšší podíl taveniny termoplastu o nízké viskozitě musí zákonitě vést ke snížení viskozity celého systému a tudíž i krouticího momentu při míchání směsi polymerů. Po dosažení maxima hodnota krouticího momentu postupně klesá a ustálí se na určité úrovni odpovídající viskozitě systému po inverzi fází. Podle jiných údajů^{19,20} může vulkanizace pokračovat i po dosažení maxima, ale viskozitu systému již neovlivní. V každém případě však časová závislost krouticího momentu poskytuje důležité údaje o procesech probíhajících při dynamické vulkanizaci a možnost zdokonalení technologie i receptury.

Během prvních pokusů získat TPV se výzkumníci potkali s nepříjemným účinkem organického peroxidu použitého jako vulkanizační činidlo pro EPDM, který současně degradoval polypropylenovou matici. Bylo vyvinuto několik antidegradačních systémů, ale ty zmenšovaly dosažitelný stupeň vulkanizace²¹, což je pochopitelné, neboť ta také probíhá radikálovým mechanismem. Z toho vyplývá, že přidávaná vulkanizační činidla, aktivátory, urychlovače, katalyzátory, změkčovadla a plniva musejí být vybírána opatrně. Změkčovadla a plniva se mohou přidávat před nebo po vulkanizaci.

Vyšší dávkování složek vulkanizačního systému vyvolává větší stupeň vulkanizace^{18,19}, podobně jako vyšší teplota a rychlost míchání^{17–19}. Je pochopitelné, že za vyšších teplot je rychlost vulkanizace větší. Napětí působící na směs v důsledku míchání však vyvolává růst teploty. Obvykle platí, že rychlost míchání musí odpovídat rychlosti vulkanizační reakce, tj. čím nižší je rychlost reakce, tím pomaleji se musí směs míchat^{15,17,19,20}. Jinými slovy, před ukončením vulkanizace se musí ustálit konečná fázová struktura, jinak je výsledkem směs drtí kaučuku a termoplastu, která má horší mechanické vlastnosti.

Doba míchání a posloupnost přidávání komponentů jsou také důležité. Například je možno přidávat vulkanizační činidlo postupně, čímž zabráníme prudkému růstu viskozity kaučuku a dosáhneme lepší disperze jeho částic²².

V současné době se používají jako vulkanizační činidla síra s urychlovači (např. bis(benzothiazoly) disulfidem) a aktivátory (např. oxidem zinečnatým a kyselinou stearovou), organické peroxidy (např. dikumylperoxid) s aktivátory (např. triallylkyanurátem), různé druhy fenolických pryskyřic (např. resoly) s katalyzátory (např. chlorid zinečnatý, cínatý, dibutylcín) atd. Obecně platí, že komplexní vulkanizační systémy jsou účinnější než jednotlivá vulkanizační činidla²³.

Obvykle i nízký stupeň vulkanizace je dostatečný k výraznému zlepšení vlastností takových směsí. Pevnost a tažnost rostou a výrazně klesá trvalá deformace v porovnání s běžnými směsami elastomerů a termoplastů^{4,24}. Na druhou stranu u směsi kopolymeru ethylenu s methylakrylátem (EMA) a PP nebylo dosaženo snížení trvalé deformace v porovnání se směsí analogického složení bez dynamické vulkanizace¹⁹, ale došlo k výraznému

vzrůstu pevnosti a tažnosti²². Mezi tzv. plně vulkanizované TPV se počítají jen ty, které mají koncentraci elasticky účinných řetězců sítě (síťovou hustotu) kaučukové fáze větší než $7 \cdot 10^{-5}$ mol cm^{-3} . Ta se běžně kontroluje objemovým botnáním v rozpouštědlech příslušného kaučuku.

Kromě dynamické vulkanizace se občas používá míchání jemné drti vulkanizovaného kaučuku s taveninou termoplastu. Takovým způsobem se vyrábí např. materiál s polyethylentereftalátovou (PETP) maticí¹⁶. Z hlediska mechanických vlastností je však dynamická vulkanizace nejvhodnější³. Existuje také možnost výroby TPV z TPO, např. typu EPM/PP, přidáním vulkanizačního činidla a následující dynamickou vulkanizací²⁵. Výhodou je přítomnost Zeiglerova-Nattova katalyzátoru, který slouží jako aktivátor vulkanizace, přímo v materiálu a předem vytvořená struktura směsi. Zkoumán byl také poměrně exotický způsob získání TPV z roztoku směsi ethylen-butylenový kaučuk/PP v propanu²⁶. Směs se míchala v kapalném propanu za vysoké teploty a tlaku kolem 65 MPa. Dále se přidávalo vulkanizační činidlo. Potom se směs vstříkovala za stálé teploty do speciální komory s normálním tlakem, nebo se chladila izobaricky. V prvním případě byl získán TPV s vláknitou strukturou a vysokou rázovou houževnatostí. Ve druhém byly domény kaučuku pórovité a materiál měl nízkou hustotu. Při opakovaném roztavení materiál neztratil svou morfologii. Nicméně, k průmyslové realizaci tento způsob rozhodně vhodný není.

3. Morfologie TPV

Z výše uvedeného vyplývá, že TPV jsou mikroheterogenní směsi a liší se od TPO a jiných TPE. Výzkumy dokázaly, že TPV jsou jemnou disperzí vulkanizovaného kaučuku v termoplastické matici, čímž se liší od kopolymerních TPE, které mají naopak termoplastické domény rozptýleny v kaučukové matici, a TPO, jejichž struktura je tvořena ko-kontinuálními fázemi^{3–5}. Jemné disperze může být dosaženo za podmínky poměrně blízkých hodnot povrchového napětí (smáčivosti) kaučuku a termoplastu⁴. Nejsou-li tyto hodnoty blízké, dochází v důsledku nesnášenlivosti polymerů ke změně rozložení molekulárních hmotností v hraničních vrstvách a velkému vnitřnímu napětí. Potom je nutno použít spojovacích činidel (kompatibilizátorů), které jako povrchově aktivní látky snižují povrchové napětí, brání sloučení kapek kaučuku a tvoří stabilnější hraniční vrstvy. Používají se v koncentraci 0,5 až 1 %. Běžně to jsou blokové nebo roubované kopolymery obsahující polární a nepolární části. Ty zajišťují interakce mezi fázemi. Chemické složení kompatibilizátorů často odpovídá složkám TPV.

Nejoblíbenějším činidlem k modifikacím směsí polymerů je maleinanhydrid^{26–29} a dále chlorovaný polyethylen, nebo fenolové a epoxidové pryskyřice, kterými se ze základního termoplastu nebo kaučuku roubováním získávají kompatibilizátory. Modifikace výrazně zlepšuje vlastnosti směsi i poměrně snášenlivých polymerů, jako je EPDM/PP (cit.¹⁵) a zejména nesnášenlivých, např. EPDM/polyamid 6 (PA-6, cit.^{22,27}). Je nutno uvést, že kompatibili-

zace zužuje pásmo ko-kontinuálních fází a občas může posunout fázovou inverzi²⁸. Jedním ze způsobů stanovení snášenlivosti polymerů je diferenciální řádkovací kalorimetrie (DSC). Jsou-li komponenty směsi zcela nesnášenlivé, rozdíl mezi teplotami jejich skelného přechodu se po zamíchání zvětší, s rostoucí snášenlivostí polymerů se tento rozdíl naopak zmenšuje. Při přípravě směsi polymerů je nutno nejenom správně vybrat komponenty o vhodné struktury a vhodných molekulárních hmotnostech, ale i podmínky míchání zajišťující potřebnou strukturu směsi^{22,29}.

Je známo, že menší rozdíl hodnot viskozity kaučuku a termoplastu usnadňuje míchání směsi a podporuje vznik jemnějších částic. Příliš malý rozdíl však může vyvolat problémy s fázovou inverzí^{3–5,17,19,22,30}. Při správném poměru viskozit a objemových dílů složek jsou polymery před začátkem vulkanizace ko-kontinuálními fázemi, nebo už je kaučuk dispergován v termoplastu, což usnadňuje míchání a tvoří jemnější směs. Proces dynamické vulkanizace podporuje vytvoření disperze kaučuku v termoplastu tím, že zvyšuje viskozitu kaučuku. Vhodný poměr viskozit může být dosažen mastikací kaučuku²⁰ před dynamickou vulkanizací, nebo přidáním oleje ke směsi²², který navíc dovoluje získat měkčí a více elastické druhy TPV. Některé publikace^{3,4,31} obsahují údaje, že většina přidaného oleje po vulkanizaci opouští termoplastickou fázi a koncentruje se v kaučuku a jeho menší část je obsažena v mezifázové oblasti. Ale podle jiných zdrojů³² olej chybí jen v krystalických oblastech termoplastu, amorfni oblasti jej obsahují poměrně velké množství. S tím lze souhlasit za předpokladu podobnosti polarit složek polymerní směsi, neboť pak amorfni fáze termoplastů musí mít k olejům (změkčovadlům) podobnou afinitu jako amorfni fáze kaučuků. Pochopitelně, čím více je termoplastu ve směsi, tím menší je objemový podíl oleje v něm. V každém případě proto bude větší objemový podíl oleje obsahovat kaučuk. Obsahuje-li směs plniva, např. talek, vytvoří v oleji suspenzi, což usnadní zpracování. Olej nesmí být prchavý a náchylný k migraci uvnitř směsi. Její morfologii výrazně ovlivňuje hodnota napětí způsobovaného střížnými silami během míchání směsi.

Stupeň vulkanizace kaučuku výrazně ovlivňuje vlastnosti a morfologii TPV. S obsahem kaučuku stoupá teplota tání TPV, což lze vysvětlit skutečností, že s obsahem kaučuku vzrůstá také rychlost jeho síťování³³. Zřejmě stoupá i stupeň sesíťování, neboť při větším podílu kaučuku ve směsi bude relativně menší část vulkanizačního systému přítomna v termoplastické fázi. Čím větší bude stupeň vulkanizace, tím výraznější (díky snižující se plasticitě a zvyšující se elasticitě kaučuku) bude hranice mezi fázemi, menší rozměr kaučukových domén a lepší mechanické vlastnosti TPV, díky lepší interakci mezi fázemi. Je známo, že i poměrně malý nárůst koncentrace příčných vazeb způsobuje znatelný růst pevnosti v tahu, snížení trvalé deformace, botnání v rozpouštědlech atd. S růstem stupně vulkanizace stoupá viskozita taveniny a zmenšují se velikosti domén i rozdíly mezi nimi³⁴.

Vlastnosti TPV výrazně ovlivňuje i krystalizace mat-

rice. Zpravidla mají TPV menší stupeň krystalizace termoplastické fáze než původní termoplast, a to pro větší množství poruch struktury, které brání růstu krystalických oblastí. Bylo zjištěno, že vulkanizované směsi kaučuků a termoplastů mají větší stupeň krystalizace než nevulkanizované, neboť v nich brání rozšíření krystalických oblastí rozsáhlá kaučuková fáze. Množství přidaného vulkanizačního činidla neovlivňuje stupeň krystalizace^{22,35}, ale čím větší je množství kaučukové fáze, tím větší je stupeň krystalizace termoplastické matrice. V TPV jsou totiž centry krystalizace domény kaučuku, navíc mezifázová oblast pevně spojená s kaučukem má větší náchylnost ke krystalizaci. Použití kompatibilizátorů vyvolává výrazný růst stupně a teploty krystalizace^{22,24,36,37}. Obsahuje-li směs olej, vysoký stupeň krystalizace brání jeho migraci v materiálu¹⁴.

4. Mechanické vlastnosti

Rozmezí hodnot mechanických a některých dalších vlastností TPV, důležitých z hlediska jejich aplikací, uvádí tab. I. Podle své povahy, jako jiné TPE, projevují TPV vlastnosti kaučuků i termoplastů. Možnost snadného získání materiálu s nízkou tvrdostí je velkou výhodou TPV, jelikož ostatní druhy TPE jen zřídka mají tvrdost nižší než 90 ShA (cit.^{3,4}). Je známo, že materiály s nižší tvrdostí mají větší rázovou houževnatost. Podobá-li se závislost napětí na deformaci tvrdých druhů TPV analogické závislosti termoplastů, pak měkké druhy se chovají spíše jako pryže stejné tvrdosti, ale potřebují delší dobu k uvolnění napětí. Například během zkoušky tahem nevzniká u většiny TPV krček, což je chování typické pro pryže. Je zajímavé, že čím nižší je teplota, tím více se vlastnosti vulkanizovaných kaučuků projevují. U směsi EPDM/PP bylo zjištěno, že při obsahu EPDM kolem 20 % projevuje materiál jen termoplastické vlastnosti, při 50 % EPDM již vysokou elasticitu, ale s evidentním vlivem termoplastu. Dokonce i při 87 % EPDM má termoplastická složka výrazný vliv na mechanické vlastnosti směsi³⁸. Se zvyšová-

ním obsahu EPDM ztužení materiálu výrazně klesá, klesá však také trvalá deformace.

Vysokou elasticitu TPV je možno vysvětlit následovně. Částice kaučuku různé velikosti ve formě blízké elipsoidu jsou rozptýleny v termoplastické matici a spojeny poměrně tenkými můstky termoplastu (tloušťka můstků je výrazně menší než poloměr částic kaučuku)³⁹, které však významně ovlivňují mechanické vlastnosti TPV. Mezi částicemi kaučuku jsou také celkem velké a tvrdé domény termoplastu. Při prvním namáhání rozlišujeme několik etap. Zpočátku se můstky pružně deformují. Potom se za zvýšeného napětí začínají plasticky deformovat a dosahovat meze ztužení. Během namáhání se ovšem částice kaučuku také deformují. Jejich deformace je omezena tvrdými termoplastickými doménami, které fungují jako tvrdé plnivo, nedeformují se, jen se pohybují ve směru deformační síly a přenášejí napětí dál. Protážení můstků dovoluje částicím kaučuku deformovat se ještě více. Po zrušení deformační síly se kaučukové částice navracejí k původnímu tvaru, můstky částečně relaxují, částečně se ohýbají. Tento ohyb můstků přispívá k menší trvalé deformaci tělesa v důsledku pevných vazeb mezi kaučukem a termoplastem v materiálu. Různé velikosti částic kaučuku jsou následovány různými velikostmi trvalé deformace můstků; proto čím menší budou rozdíly ve velikostech částic kaučuku, tím lepší budou mechanické vlastnosti směsi. Při prvním namáhání odporuje napětí většinou kaučuková fáze. S tím je spojen jev změkčení TPV po prvním namáhání za poměrně malých napětí⁴⁰. Pokles tuhosti při opakovaném namáhání byl pozorován i u pryže a nazván Mullinsovým efektem, ale v případě TPV má jinou podstatu.

TPV mají poměrně dobrou odolnost proti zvýšeným teplotám, zejména ve srovnání s TPO, ale horší, než mají teplotvzdorné pryže. Hodnota modulu pružnosti v ohybu a modulu pružnosti v tahu se podle tvrdosti TPV mění od hodnoty typické pro tvrdé pryže do hodnoty typické pro měkké plasty. Strukturální pevnost a odolnost vůči oděru mají TPV srovnatelnou s pryžemi na základě EPDM nebo chloroprenového kaučuku (CR). Také dynamické vlastnos-

Tabulka I
Přehled mechanických a některých dalších vlastností TPV

Vlastnosti	Rozpětí hodnot
Hustota, g cm ⁻³	0,94 až 0,97
Modul pružnosti v tahu, MPa	40 až 900
Pevnost v tahu, MPa	2 až 30
Tažnost, %	200 až 600
Trvalá deformace, %	6 až 60
Rázová houževnatost Charpy, kJ m ⁻²	>20
Tvrdost, Shore	28 A až 65 D
Tvarová stálost Vicat 5 kg, °C	40 až 80
Teplota použití, °C	-60 až 130
Měrný povrchový odpor, Ω m	10 ¹² až 10 ¹⁵
Nasákavost (za 24 h při 23°C a relativní vlhkosti 50 %), %	0,1

ti mají podobné jako běžné vulkanizované kaučuky. Lepší vlastnosti vykazují jen pryže na základě NR (cit.⁴). Teplotu křehnutí však mají mnohé TPV nižší. Podobně jako pryže mají TPV vysokou rázovou houževnatost a vynikající odolnost vůči trvalému namáhání, která je vyšší než u vulkanizátů některých běžných kaučuků. Údaje o trvalé deformaci materiálu jsou důležité např. pro výrobu různých těsnění, vložek apod. Trvalá deformace TPV je kolem 25 až 50 %, což je více, než mají pryže podobné tvrdosti. Je zřejmé, že čím větší je tvrdost TPV, tím větší je jeho trvalá deformace, což je spojeno s obsahem termoplastu a také s jemností směsi a stupněm vulkanizace částic kaučuku^{3,4}.

5. Odolnost k agresivním prostředím a atmosféře

Různé druhy TPV projevují v závislosti na jejich složení různou odolnost proti agresivním látkám a rozpouštědlům. Nicméně je zřejmé, že i nejběžnější kompozice EPDM/PP má odolnost vůči rozpouštědlům lepší než IR nebo NR. Teplotní odolnost takové kompozice je až 135 °C, což odpovídá teplotní odolnosti běžně používaných pryží. Směsi NBR/polyamid mají vynikající teplotní odolnost a odolnost proti horkým olejům. Jejich vlastnosti úplně odpovídají požadavkům, které jsou kladeny na pryže z NBR a epichlorhydrinových kaučuků. Většina TPV projevuje lepší odolnost proti mrazu, ozonu, UV záření a jiným vlivům atmosféry než běžně používané pryže^{4,41}.

6. Místo TPV mezi elastomery a perspektivní typy TPV

Na základě výše uvedených informací můžeme dospět k závěru, že TPV z hlediska ceny i fyzikálních a chemických vlastností mohou být ekvivalentní pryžím na základě BR, EPDM a CR nebo dokonce lepší. Některé druhy TPV mohou dlouhodobě pracovat v horkých olejích i při jiných nepříznivých podmínkách za stejnou nebo nižší cenu než analogické pryže. Výhodou je, že můžeme snadno regulovat jejich vlastnosti a vybírat nevhodnější typy^{3,4}.

V současné době se rozšiřuje vývoj nových perspektivních typů TPV. Rozvoj probíhá ve směrech použití nově vyvinutých komponentů, modernizace technologie, získání nových vlastností, vývoje nových směsí. V poslední době byly provedeny experimenty s kopolymery EVAC, EMA a silikonovými kaučuky. Šíří se použití modifikátorů. Zkoumají se nová vulkanizační činidla, např. směsi silanů a diolů.

V roce 1999 byl vyvinut TPV na základě ethylenoktenového kaučuku modifikovaného organosilanem a PP, který nepotřebuje sušení komponentů během výroby ani produktu během zpracování¹⁴, což dovoluje odstranit značnou nevýhodu TPV.

Zajímavý materiál byl získán na základě směsi SBR/PA. Má poměrně dobré mechanické vlastnosti a vysokou

rázovou houževnatost, podle své elasticity se nachází na hranici mezi termoplastickými elastomery a vysoce houževnatými termoplasty. Je zajímavé, že sesítování kaučuku proběhlo bez vulkanizačního činidla a směs neobsahuje kompatibilizátory^{20,42}.

Perspektivní jsou TPV na základě NR a polyolefinů z důvodu dobré snášenlivosti a dobrých mechanických vlastností^{43,44}. Velmi zajímavé vlastnosti má Zeotherm od firmy Zeon Chemicals, vyrobený na základě směsi akrylátový kaučuk (ACM)/PA. Má vynikající odolnost proti olejům a zvýšeným teplotám. Vysokopevnostní materiály byly získány na základě polyethylenmethakrylátu a polybutylentereftalátu²⁸. Nicméně je nutno říci, že v současné době se většinou používají TPV na základě EPDM, EPM a NBR a termoplastickou maticí je obvykle PP nebo PA. Takovýto stav je pravděpodobně důsledkem širokého použití jmenovaných složek a jejich poměrně nízké ceny.

7. Zpracování

Zpracování TPV má výhody a nedostatky zpracování termoplastů. K výhodám patří, že se snadno zpracovávají jako termoplasty, což je levnější a rychlejší než vulkanizace. Navíc je možné použít zařízení, která se používají při zpracování termoplastů. TPV může být také snadno barven přidáním speciální barvy pro termoplasty. Je to obvykle koncentrát pigmentu v termoplastu snášenlivém s materiálem matrice. Samozřejmě, je zde možnost recyklovat technologický odpad a nekvalitní výrobky. Vážným nedostatkem valně většiny TPV je nutnost opatrného sušení surovin před zpracováním, opět podobně jako u termoplastů. Stupeň sušení většinou záleží na materiálu matrice, například polypropylen může být zpracován při větším obsahu vody než polyamid. Běžně platí, že matrice vyrobené polymerací jsou méně náchylné k degradaci než polykondzáty; maximální opatrnosti je zapotřebí při zpracování polyesterů. Různé způsoby zpracování také potřebují různý stupeň sušení, např. vytlačování je k obsahu vlhkosti tolerantnější než vstřikování. Nejdůležitější výhodou je, že TPV se dodává ve formě granulátu, který po sušení může být snadno použit, zatímco při výrobě vulkanizátů musejí být složky kaučukové směsi napřed smíchány a směs potom vulkanizována, což spotřebuje hodně času a energie^{3,4}.

Často se přidávají plniva za účelem zlepšení vlastností nebo snížení ceny. Zatím je málo zkoumán vliv nanočástic na vlastnosti TPV. Wu a Chu⁴⁵ uvedli údaje o možnosti výroby nanokompozitu na základě TPV (EPDM/PP) a nanočástic oxidu křemíku. PP byl modifikován malein-anhydridem a oxid křemíku hexadecyltrimethylamoniumbromidem. Došlo ke zvětšení hodnot pevnosti a modulu pružnosti v tahu a snížení hodnoty tažnosti. Zjištěný vzrůst stupně krystalizace byl přičten vlivu malein-anhydridu, zatímco nanočástice stupeň krystalizace neovlivnily^{45,46}. Nagatani a spol.⁴⁷ přidávali modifikovanou celulosu, což výrazně zvýšilo rázovou houževnatost. Bez modifikace složek nemá kompozice dobré mechanické vlastnosti. Zvýšení množství malein-anhydridu vedlo k usnadnění disper-

gace nanočástic a zlepšení mechanických vlastností. Proti tomu však svědčí některé údaje Mírzazadeha a Katbaba⁴³. Ti našli na analogické kompozici (EPDM/PP), že přidávkou celulosového plniva stupeň krystalizace a také stupeň vulkanizace kaučuku klesly, možná v důsledku adsorpce síry nanočásticemi. Toto plnivo vyvolalo mírný růst tvrdosti a modulu pružnosti, výrazný růst rázové houževnatosti a mírně snížilo pevnost. Byl vyvinout zajímavý způsob recyklace pneumatik⁴⁸. Drčená a termicky degradovaná pryž se přidávala do směsi EPDM/polyethylen o nízké hustotě (PE-LD) nebo NR/PE-LD a vulkanizovala se sírou nebo dikumylperoxidem. Přídavek surového kaučuku dovolil získat dobrou adhezi mezi matricí a pryží.

Zajímavou vlastností TPV je, že viskozita taveniny výrazně závisí na smykovém napětí. Růst smykového napětí vyvolává značné snížení viskozity, zatímco stoupání teploty způsobí jen její mírné klesání. Tento jev se projevuje výrazněji u TPV než u běžných termoplastů, zřejmě kvůli aglomerátům částic vulkanizovaného kaučuku, které jsou spojeny společnou termoplastickou matricí. Proto při malých namáháních projevují TPV výrazně vyšší viskozitu. Při větších se aglomeráty rozrušují a viskozita poměrně prudce klesá, což dovoluje zpracování při nižších teplotách a široce se proto tohoto jevu využívá^{3,4,49}. Ve směsi obsahující do 40 % kaučuku je vliv termoplastické matrice na reologické vlastnosti dominantní. S narůstáním obsahu kaučuku stoupá viskozita směsi a její závislost na smykovém napětí.

Nejběžnějšími způsoby zpracování TPV jsou vytlačování, lisování, válcování, vstřikování a vyfukování. TPV projevují dobrou adhezi k podobným materiálům, což dovoluje vyrábět dvou a vícevrstvé výrobky. Pro spojování s jinými materiály (např. kovy) se používají různé druhy lepidel¹⁴. Zpracování TPV musí probíhat za stejné nebo poněkud vyšší teploty, než za které probíhala jejich výroba. Morfologie materiálu se nemění, jen částice kaučuku mění svůj tvar (např. na elipsoidní). Po zpracování občas narůstá stupeň krystalizace termoplastické matrice^{22,50}.

8. Předpověď vlastností TPV podle charakteristik jejich složek

Na základě diskutovaných údajů můžeme vyvodit vztahy mezi vlastnostmi základních složek směsi a získaného výsledného materiálu^{4,30}. Je zřejmé, že hodnoty takových veličin, jako jsou pevnost v tahu, modul pružnosti a tažnost, ukazují alespoň hranice, uvnitř kterých se mohou nacházet mechanické vlastnosti předpokládaného TPV. Samozřejmě, že pevnost nebude vyšší než pevnost termoplastu a elasticita bude nižší než pryže.

Poměrně silně na mechanické vlastnosti působí stupeň krystalizace termoplastické složky. Jeho vzrůst zlepšuje jak mechanickou integritu materiálu, tak jeho elastické zotavení⁴.

Při výběru páru elastomer-termoplast je nutno věnovat pozornost rozdílu hodnot kritického povrchového napětí, resp. smáčivosti (některé zdroje používají hodnotu měrné energie koheze). Obě dvě odpovídají energii in-

terakce makromolekul složek a vyjadřují hodnotu napětí mezi fázemi materiálu při míchání. Pochopitelně, že čím nižší je napětí mezi fázemi při míchání, tím větší homogenitu materiál získá. Při rozdílu hodnot kritického povrchového napětí 10 mN m^{-1} už nemohou být žádané mechanické vlastnosti dosaženy a je nutno použít spojovacích činidel (kompatibilizátorů)^{3,4}.

Délky segmentů makromolekul uvažovaných materiálů jsou také důležité. Pochopitelně, čím kratší je segment, tím pohyblivější je makromolekula. Vysoká pohyblivost makromolekuly dovoluje vznik vláknitých struktur, které pronikají do druhé fáze a tím zlepšují mechanické vlastnosti výsledného materiálu⁴.

9. Závěr

Termoplastické elastomery jsou poměrně mladou, ale už široce využívanou skupinou polymerních materiálů^{1,2}. Jejich různé druhy mají velmi různé chemické složení a morfologii. Jejich používání stále stoupá díky jednoduché a poměrně levné technologii zpracování. Nejvíce je to zřejmé u velmi dynamicky se rozvíjející podskupiny termoplastických vulkanizátů, které nepotřebují drahá zařízení k výrobě a mají široký rozsah svých vlastností, vhodných pro nejrůznější aplikace. Právě z tohoto důvodu však lze v oblasti TPV očekávat další významné výzkumné aktivity, zejména na poli zpracování polymerů.

Tato práce vznikla v souvislosti s řešením výzkumného záměru MŠMT ČR č. MSM 6046137302.

Použité zkratky

ABS	kopolymer akrylonitrilu s butadienem a styrenem
ACM	akrylátový kaučuk
BR	butadienový kaučuk
CR	chloroprenový kaučuk
EMA	kopolymer ethylenu s methylmethakrylátem
EPDM	ethylen-propylen-dienový kaučuk
EPM	ethylen-propylenový kaučuk
EVAC	kopolymer ethylenu s vinylacetátem
IIR	isobutylem-isoprenový kaučuk (butylkaučuk)
IR	isoprenový kaučuk
NBR	butadien-akrylonitrilový kaučuk (nitrilkaučuk)
NR	přírodní kaučuk
PA	polyamid
PA-6	polyamid 6
PE	polyethylen
PE-LD	polyethylen o nízké hustotě (rozvětvený)
PETP	polyethylentereftalát
PP	polypropylen
PS	polystyren
SAN	kopolymer styrenu s akrylonitrilem
SBR	butadien-styrenový kaučuk
TPE	termoplastický elastomer
TPO	termoplastický polyolefin
TPV	termoplastický vulkanizát

LITERATURA

1. Ducháček V.: Chem. Listy 91, 23 (1997).
2. Ducháček V.: Chem. Listy 92, 656 (1998).
3. Rader C., v knize: *Handbook of Thermoplastic Elastomers* (Walker B., Rader C., ed.), str. 85. Reinhold, New York 1988.
4. Coran A. Y., v knize: *Thermoplastic elastomers* (Legge N. R., Holden G., Schroeder H. E., ed.), str. 146. Hanser, Munich 1987.
5. Švarc A., Dinzberg B.: *Sovmesčenie kaučukov s plastikami i sintetičeskimi smolami*, kap. 1. Chimija, Moskva 1989.
6. Solodovnik V.: *Mikrokapsulirovanie*, kap. 2. Chimija, Moskva 1980.
7. Bussink J., Hendrik T., van de Gram P. E. L. (ed.): *Polymer Blends*. Wiley, Weinheim 2005.
8. Utracki L. A., v knize: *Two-Phase Polymer Systems* (Utracki L. A., ed.), kap. 1. Hanser, Munich 1991.
9. Khayat R. E., Luciani A., Utracki L. A.: Eng. Anal. Bound. Elem. 19, 279 (1997).
10. Khayat R. E., Huneault M. A., Utracki L. A., Duquette R.: Eng. Anal. Bound. Elem. 21, 155 (1998).
11. Grmela, M., Ait-Kadi A., Utracki L. A.: J. Non-Newtonian Fluid Mech. 77, 253 (1998).
12. Khayat R. E., Luciani A., Utracki L. A., Godbilled F., Picot J.: Int. J. Multiphase Flow 26, 17 (2000).
13. Lyngaae-Jørgensen J., Utracki L. A.: Polymer 44, 1661 (2003).
14. Fritz H. G., Bolz U., Cai Q.: Polym. Eng. Sci. 39, 1087 (1999).
15. Murillo E. A., López B. L.: Macromol. Symp. 242, 131 (2006).
16. Papke N., Karger-Kocsis J.: Polymer 42, 1109 (2001).
17. Choplin L.: Polym. Eng. Sci. 11, 2222 (2002).
18. Verbois A., Cassagnau P., Michel A., Guillet J., Raveyre C.: Polym. International 53, 523 (2004).
19. Pesneau I., Champagne, M. F.: Polym. Eng. Sci. 42, 2016 (2002).
20. Ducháček V., Součková M.: J. Polym. Eng. 13, 305 (1994).
21. Naskar K., Kokot D., Noordermeer J. W. M.: Polym. Degrad. Stab. 85, 831 (2004).
22. Oderkerk J., Groeninckx G.: Polymer 43, 2219 (2002).
23. Nakason C., Wannavilai P., Kaesaman A.: Polym. Test. 25, 34 (2006).
24. Dolinskaja R., Migal S.: Kauch. Rezina 1998 (2), 10.
25. Bacci D., Marchini R., Scrivani M.: Polym. Eng. Sci. 44, 131 (2004).
26. Han S. J., Lohse D. J., Radosz M., Sperling L. H.: J. Appl. Polym. Sci. 77, 1478 (2000).
27. Liu X., Huang H., Xie Z., Zhang Yong, Zhang Yin Xi, Sun K., Min L.: Polym. Test. 22, 9 (2003).
28. Martin P., Maquet C., Legras R., Bailly C., Leemans L., van Gurp M., van Duin M.: Polymer 45, 5111 (2004).
29. van Duin M., Machado A.: Polym. Degrad. Stab. 90, 340 (2005).
30. Volfson S., Potapova G.: Kauch. Rezina 1996 (2), 34.
31. Winters R., Lugtenburg J.: Polymer 42, 9745 (2001).
32. Sengers W. G. F., Wübbenhorst M., Picken S. J., Gottsis A.D.: Polymer 46, 6391 (2005).
33. Machado A. V., van Duin M.: Polymer 46, 6575 (2005).
34. Ellul M. D., Tsubo A. H., Hu W.: Polymer 45, 3351 (2004).
35. Lai S. M., Chiu F. C., Chiu T. Y.: Eur. Polym. J. 41, 3031 (2005).
36. Huang H., Liu X., Ikehara T., Nishi T.: J. Appl. Polym. Sci. 90, 824 (2003).
37. Migal S.: Kauch. Rezina 1999 (1), 9.
38. Boyce M. C., Kear K., Socrate S., Shaw K.: J. Mech. Phys. Solids 49, 1073 (2001).
39. Boyce M. C., Socrate S., Kear K., Yeh O., Shaw K.: J. Mech. Phys. Solids 49, 1323 (2001).
40. Boyce M. C., Yeh O., Socrate S., Kear K., Shaw K.: J. Mech. Phys. Solids 49, 1343 (2001).
41. Migal S.: Kauch. Rezina 1999 (2), 7.
42. Součková M.: *Disertační práce*. VŠCHT, Praha 1995.
43. Mirzazadeh H., Katbab A.: 8th International Symposium on Polymers for Advanced Technologies, Budapest, 13 – 16 Sept. 2005, Book of Abstracts (Marosi G., ed.), Poster no. 2.
44. Nakason C., Nuansomsri K., Kaesaman A., Kiatkamjornwong S.: Polym. Test. 25, 782 (2006).
45. Wu T., Chu M.: J. Appl. Polym. Sci. 98, 2058 (2005).
46. Chow W. S., Bakar A. A., Ishak M., Karger-Kocsis J., Ishiaku U. S.: Eur. Polym. J. 45, 687 (2005).
47. Nagatani A., Endo T., Hirotsu T., Furukawa M.: J. Appl. Polym. Sci. 95, 144 (2005).
48. Kumar C., Fuhrmann I., Karger-Kocsis, J.: Polym. Degrad. Stab. 76, 137 (2002).
49. Goharpey F., Nazockdast H., Katbab, A. A.: Polym. Eng. Sci. 45, 84 (2005).
50. He H., Zou H., Zhao S.: J. Appl. Polym. Sci. 102, 1374 (2006).

S. Dubinin and V. Ducháček (Department of Polymers, Institute of Chemical Technology, Prague, Czech Republic): **Thermoplastic Vulcanizates**

Thermoplastic vulcanizates, dispersions of fully vulcanized rubber in a thermoplastic matrix, are a young but already widely used group of thermoplastic elastomers. Although a special mixing process is needed for their production, their processing is easy. Thermoplastic vulcanizates show properties suitable for various applications.