

In situ előállított, poliuretán alapú termoplasztikus elasztomerek fejlesztése  
Kohári A., Halász I. Z., Bárány T.

Accepted for publication in Polimerek  
Published in 2019

DOI:

# IN SITU ELŐÁLLÍTOTT, POLIURETÁN ALAPÚ TERMOPLASZTIKUS ELASZTOMEREK FEJLESZTÉSE

Kutatásunk során dinamikus vulkanizációval állítottunk elő termoplasztikus poliuretán (TPU) alapú termoplasztikus elasztomereket (TPE). Három különböző kaucsukkeveréket használtunk: akrilnitril-butadién kaucsuk (NBR), karboxilezett akrilnitril-butadién kaucsuk (XNBR) és epoxidált természetes kaucsuk (ENR) alapút. A keverék-készítés során lehetőség nyílik a mátrix in situ – diizocianáttól, lánchosszabbítóból és polioltól történő – polimerizációjára, valamint a kaucsuk diszpergálása mellett annak szintén in situ vulkanizálására is termoplasztikus dinamikus vulkanizátumot (TDV) létrehozva.

We produced thermoplastic polyurethane (TPU) based thermoplastic elastomers (TPE) in our recent study by dynamically vulcanizing acrylonitrile butadiene rubber (NBR), carboxylated acrylonitrile butadiene rubber (XNBR) and epoxidized natural rubber (ENR) based rubbers in in situ synthesized TPU matrix. In situ synthesis refers to the simultaneous production of the TPU matrix from isocyanate, chain extender and polyol during compounding process resulting in thermoplastic dynamic vulcanizates.

## 1. BEVEZETÉS

A termoplasztikus elasztomerek (TPE) köztes helyet foglalnak el a hőre lágyuló műanyagok és a térhálós elasztomerek (gumik) között. Nagy előnyük, hogy feldolgozhatók a hagyományos termoplasztikus feldolgozási eljárásokkal, újrahaznosíthatók, ugyanakkor rendelkeznek a gumikra jellemző elasztikus tulajdonságokkal is. A termoplasztikus elasztomerek két fő típusa a blokk kopolimerek és a termoplasztikus polimer/gumi blendek. Az utóbbi csoportba sorolhatók a termoplasztikus dinamikus vulkanizátumok (TDV), amelyek egy folytonos hőre lágyuló polimer és egy diszpergált, dinamikus vulkanizált gumi fázisból állnak. A „dinamikus” kifejezés arra utal, hogy a gumi térhálósítására a polimer mátrix ömledékében történő diszpergálással párhuzamosan kerül sor intenzív keverés mellett. Nem csak a nyírásnak kell kellően nagyra lennie, hanem ügyelni kell arra is, hogy a komponendák keverése során a hőmérséklet elég magas legyen a hőre lágyuló polimer megömléséhez és a gumi fázis vulkanizációjához, ugyanakkor a komponensek még ne degradálódjanak. Ezzel a módszerrel finoman eloszlott, szubmikron-mikron méretű gumi „szigetek” alakíthatók ki a mátrixban. A TDV-k – és minden más polimer keverék – esetében nagyon fontos tényező a komponensek összeférhetősége, a közöttük kialakuló kapcsolat. Ez nagymértékben meghatározza a létrejövő anyag

KOHÁRI ANDREA<sup>1</sup>  
HALÁSZ ISTVÁN ZOLTÁN<sup>1</sup>  
BÁRÁNY TAMÁS<sup>1</sup>

tulajdonságait, felhasználhatóságát, ezért ezt a kérdést mindig szem előtt kell tartani a keverékek tervezésekor. A komponensek közötti kapcsolat kompatibilizáló szerek alkalmazásával javítható. Azonban ez a módszer sem hoz mindig áttörő sikert, illetve plusz költséggel jár. Újszerű megoldást jelenthet, ha nem csak a gumi fázis vulkanizációjára kerül sor a feldolgozás során, hanem a hőre lágyuló mátrix polimerizációjára is, így a két fázis között kémiai kötések is kialakíthatók [1-3].

Az első TDV-t az 1970-es évek végén, az 1980-as évek elején Santoprene® márkanéven hozta forgalomba a Monsanto vállalat. A polimer mátrixát izotaktikus polipropilén alkotta, míg az elasztomer fázist etilén-propilén-dién kaucsuk alapú gumi adta. Az első TDV megszületését követően számos kutatás irányult arra, hogy feltérképezzék a kiváló mechanikai tulajdonságokkal rendelkező keverékek előállíthatóságának feltételeit. Ezek a következőképpen foglalhatók össze:

- hasonló felületi energiájú gumi és termoplasztikus polimer,
- hasonló ömledékviszkózitású komponensek,
- gumi fázisban nagy térhálósűrűség,
- részben kristályos polimer fázis [4-6].

Termoplasztikus komponensként jellemzően poliolefineket (polietilén, polipropilén) alkalmaznak, de vannak próbálkozások poliamidok, akrilnitril-butadién-sztirol, polikarbonát és még polisztirol felhasználására is. Gumi fázisként általában etilén-propilén-dién kaucsukot, akrilnitril-butadién kaucsukot, butadién-sztirol kaucsukot, butilkaucsukot és még természetes kaucsukot is használnak [2].

A poliuretánok (PUR) a polimerek fontos osztályát képviselik, nevüket a polimer láncban található uretán kötésekről kapták. Az anyagcsaládban megtalálhatók lineáris és térhálós polimerek is. Tulajdonságaik (mechanikai, termikus, optikai) széles határok között változtathatók az azokat felépítő komponensek megfelelő megválasztásával. A TPE blokk kopolimerek közé sorolhatók a termoplasztikus, lineáris láncú poliuretánok. Ezek három fő építőközből állnak: diizocianáttól, dioltól és lánchosszabbítóból. A termoplasztikus poliuretánok előállítása – a többi poliuretán típustól eltérően – térben és időben különválasztható a feldolgozástól, az alakadástól. Az alapanyaggyártók rendszerint granulátum formában hozzák forgalomba a kész TPU elasztomereket. Bizonyos esetekben azonban előnyös lehet a TPU-k in

<sup>1</sup> Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar, Polimertechnika Tanszék, 1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3.

situ – komponensekből történő – előállítás a feldolgozás során. Ilyen ok lehet többek között, ha valamilyen speciális – az ipari gyakorlatban nem bevett – komponensből szeretnénk felépíteni a polimerláncot, vagy ha javítani szeretnénk a TPU és valamilyen társító- vagy erősítőanyag között kialakuló kapcsolatot.

In situ előállításuk történhet egy- vagy kétlépcsős eljárással. Az első esetben mindhárom komponens – az izocianátot, a poliolt és a lánchosszabbítót – összekeverik, majd végbemegy a reakció. A második esetben először a poliolt izocianát felesleggel reagáltatják, majd az így kapott izocianát-végű prepolymer lép reakcióba a lánchosszabbítóval. Az utóbbi módszerrel szabályosabb szerkezetű elasztomerek állíthatók elő.

A poliuretán láncot kemény (diizocianát+lánchosszabbító) és lágy (poliol) szegmensek váltakozva építik fel. A két szegmens – a polaritásbeli különbségükből adódóan – jellemzően nem elegyíthető, így fázisszeparáció játszódik le. A fázisszeparáció mértéke és a fázisok összetétele nagymértékben befolyásolja az anyag végső tulajdonságait. A lágy szegmensek külön fázist alkotva elasztomer jellegű mátrixként viselkednek, amelyek a TPU rugalmas tulajdonságaiért, hidegállóságáért felelősek. A kemény szegmensek között erős másodlagos kötések (hidrogén-hidak) alakulhatnak ki, ami nagyfokú lokális rendezettséghez vezet ebben a fázisban. A rendezettség hatására kristályos, pszeudo-kristályos területek alakulnak ki a rugalmas mátrixban. A hagyományos gumikkal ellentétben a polimerláncok között nem található elsődleges kötések. A TPU elasztomerekre jellemző fizikai térháló szerkezetéért a kemény szegmensek között kialakuló másodlagos kötések (hidrogén-hidak) a felelősek. A kenés vagy peroxidos térhálószítással szemben az így kialakuló fizikai térháló hőmérsékletnövelés hatására felbomlik, a TPU reverzibilisen ömledék állapotba vihető, így feldolgozható a hőre lágyuló polimereknél megszokott módszerekkel [7-10].

Kutatási projektünk fő célja, hogy in situ előállított poliuretán mátrixszal rendelkező TDV-eket fejlesszünk. Ennek első lépésében meg kell választanunk a feldolgozáshoz optimális hőmérsékletet, amelyen a TPU polimerizációja, valamint a gumi fázis vulkanizációja is megfelelő sebességgel lejárthat, ugyanakkor még nem vezet az anyag degradációjához. Továbbá azt is meg kell határozni, hogy a keverékkészítés során mikor kell beadagolni a különböző összetevőket ahhoz, hogy mind a polimerizáció, mind a vulkanizáció teljes mértékben végbemenjen. A termoplasztikus poliuretánok poláris jellege miatt a TPU előállításához poláris kaucsukokat választottunk: akrilnitril-butadién kaucsukot (NBR), karboxilezett akrilnitril-butadién kaucsukot (XNBR) és epoxidált természetes kaucsukot (ENR). Jelen publikációban az előkísérletek során elért eredményeinket mutatjuk be, amelyek elősegítik a továbblépést.

## 2. FELHASZNÁLT ANYAGOK

A kutatás során a termoplasztikus poliuretán mátrixot 4,4'-metilén-bisz(fenil-izocianát) (MDI), 1000 g/mol átlagos molekulatömegű politetrahidrofurán (PTHF) poliéter-poliol és 1,4-butándiol (1,4-BD) lánchosszabbító reakciójával állítottuk elő. Az alapanyagokat a Sigma-Aldrich-től vásároltuk. A TDV-kben három különböző kaucsukot alkalmaztunk: a Lanxess által előállított PERBUNAN 3445 F típusú NBR-t (Mooney viszkozitás 45 MU, akrilnitril tartalom

34 tömeg%), szintén a Lanxess által gyártott KRYNAC X 146 típusú XNBR-t (Mooney viszkozitás 45 MU, akrilnitril tartalom 32,5 tömeg%), valamint a Muang Mai Guthrie Company Ltd. által gyártott DYNATAI EPOXYRENE 50 típusú ENR-t (Mooney viszkozitás 70-90 MU, epoxid tartalom 50 tömeg%). A kaucsukokban vulkanizálószerként a NORAC által gyártott NOROX DCP-40BKC típusú peroxidot alkalmaztuk (dikumil-peroxid tartalom 40 tömeg%).

## 3. TPU FEJLESZTÉS

Az alkalmazott receptúrát korábbi kutatások alapján választottuk [11]. Az NCO/OH arányt, azaz a reakcióelegyben található izocianát- és hidroxilcsoportok arányát 1,05-nak, a poliOH/OH arányt, a poliolt hidroxilcsoportjainak, valamint a reakcióelegyben lévő összes hidroxilcsoportnak az arányát 0,5-nek választottuk. Mivel az alkalmazott poliolt és lánchosszabbító hidrophil jellegű, felhasználás előtt szárításra volt szükség, ezért 90 °C-os vákuum szárítószekrényben, 100 mbar-os vákuumban 4 órán át szárítottuk az 1,4-butándiolt és a PTHF-et. A mintákat Brabender Plasti-Corder típusú belső keverő 50 cm<sup>3</sup>-es térfogatú kamrájában állítottuk elő a következő paraméterekkel: 50 1/perc fordulatszám, 30 perc gyúrási idő. A kísérlet során a belső keverő kezdeti hőmérsékletét 100 és 150 °C között változtattuk. A kamrába először a szilárd (MDI), majd a folyadék (1,4-BD, PTHF) halmazállapotú összetevőket adagoltuk be. Keverés során a berendezés rögzítette az anyag hőmérsékletének és a fellépő nyomatékknak az alakulását az idő függvényében. Az így előállított anyagból Tech-Line Plate Press 200E típusú hidraulikus présrel 190 °C-on 0,5 mm vastag lapokat préseltünk.

## 4. TDV ELŐÁLLÍTÁS

A kaucsukkeverékeket a Labtech Engineering Co. által gyártott LRM-SC-110/T3E típusú hengerekkel készítettük el. A frikció 1,3 volt, a hengerek hőmérséklete pedig 50 és 70 °C. Mindhárom kaucsukhoz 3,75 phr vulkanizálószer adagoltunk, ami 1,5 phr tiszta dikumil-peroxidnak felel meg.

A TDV előállítása a fentebb ismertetett belső keverőben valósult meg, ugyanazon előkészítő lépéseket (szárítás) és paramétereket alkalmazva. A belső keverő kezdeti hőmérsékletét 125 °C-nak választottuk. Először a TPU komponenseit adagoltuk be, majd 13 perc elteltével a kaucsukkeveréket is. A hőmérséklet- és nyomaték görbéket ismételtelen rögzítettük. A TPU és a kaucsukkeverékek aránya mindhárom esetben 50-50 tömeg% volt. A 30 perc letelte után a kapott anyagból a korábban leírtak szerint lapokat préseltünk.

## 5. MÉRÉSI MÓDSZEREK

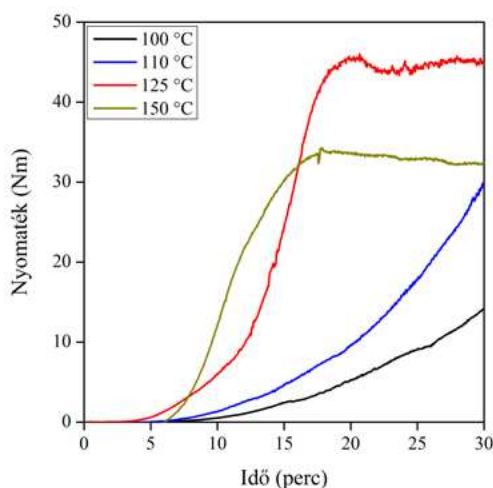
Az előállított kaucsukkeverékek vulkanizálási idejét ( $t_{90}$ ) a MonTech által gyártott D-RPA 3000 típusú vulkaméterrel határoztuk meg izoterm körülmények között, 170 °C-on. Annak igazolására, hogy a TDV gyártása során kialakuló hőmérsékletprofil mellett lejátszódik a kaucsuk fázis vulkanizációja, a vulkanizációs görbéket anizoterm – a TDV gyártás során rögzített hőmérséklet lefutásokat közelítő – hőmérséklet program mellett is megvizsgáltuk.

A préseléssel előállított lapokból mintánként 5-5 darab szabványos próbatestet vágunk ki, majd a mechanikai jellemzőiket Zwick Z005 típusú szakítógéppel határoztuk meg szobahőmérsékleten, 500 mm/perces keresztfejsébséggel, DIN 53504 szabvány szerinti 1-es típusú próbatesten. A préselt TDV lapok Shore A keménységét Zwick H04.3150.000 típusú keménységmérővel mértük meg, mintánként 10-10 pontban.

## 6. EREDMÉNYEK

Első lépésben a termoplasztikus poliuretánok előállítása során rögzített nyomaték- és hőmérsékletgörbéket vizsgáltuk. A hőmérsékletprofilok lefutása fontos paraméter a továbblépés szempontjából, hiszen olyan kezdeti hőmérsékletet kell választanunk, amelyen a TPU polimerizációja, valamint a gumi fázis vulkanizációja is megfelelő sebességgel végbe tud menni, ugyanakkor még nem vezet az anyag degradációjához.

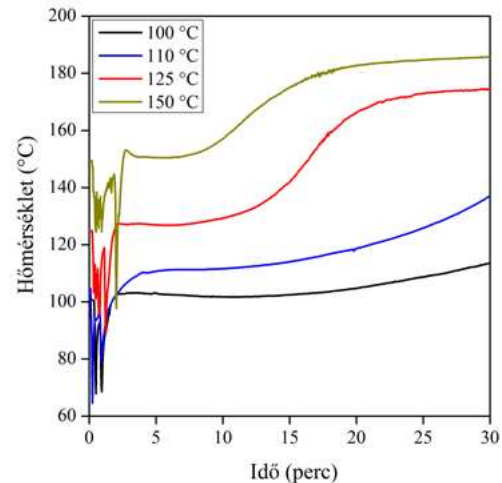
A belső keverőben lejátszódó nyomatékváltozás jó indikátora a molekulatömeg változásának [11]. Az 1. ábrán látható, hogy a 100 és 110 °C-os kezdeti hőmérséklet esetén a nyomaték a keverési idő végéig növekedett, nem ért el állandósult állapotot. Ebből arra következtethetünk, hogy ezen kezdeti hőmérsékletek mellett a polimerizáció túl lassú volt, a rendelkezésre álló idő alatt nem játszódott le teljes mértékben. Ezzel szemben 125 és 150 °C-os kezdeti hőmérsékletnél a nyomaték állandósult, lejátszódott a TPU polimerizációja. A lépcsős polimerizáció jellegéből adódóan, az első két esetben (100 és 110 °C) a keverési idő végére különböző molekulatömegű oligomerek, esetleg rövid polimerláncok, a második két esetben (125 és 150 °C) feltételezhetően már nagy molekulatömegű polimerláncok keletkeztek.



1. ábra. A TPU előállításánál rögzített nyomatékgörbék különböző kezdeti hőmérsékleteknél

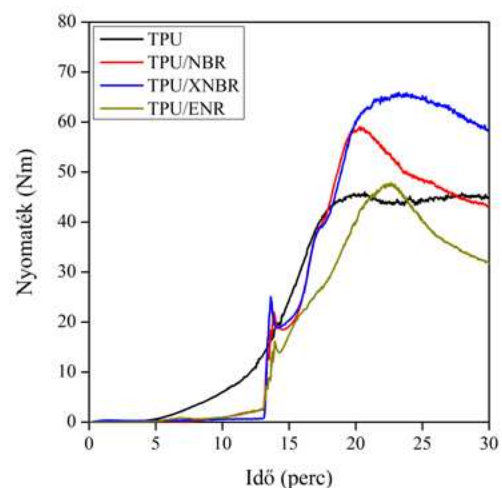
A 2. ábrán a hőmérsékletgörbéket tüntettük fel. Az előbb elmondottakkal összhangban a 100 és 110 °C-os minták esetén túl alacsonynak adódott a hőmérséklet maximuma (114 és 137 °C) ahhoz, hogy a polimerizáció megfelelő sebességgel le tudjon játszódni, továbbá ez a kaucsukkeverékek vulkanizációja szempontjából is alacsony. Ezzel szemben a 150 °C-os mintánál elért 186 °C már a kaucsukfázis degradációjához vezethet. A 125 °C-os minta véghőmérséklete 175 °C volt, ami mind a polimerizáció, mind a vulkanizáció szempontjából megfelelő, így a TDV előállításához ezt választottuk kezdeti hőmérsékletnek.

Következő lépésként megvizsgáltuk a kaucsukkeverékek vulkanizációs idejét ( $t_{90}$ ), amely az NBR és az XNBR esetén 7 percnél, míg az ENR esetén 8 percnél adódott. A TPU előállítása során rögzített nyomatékgörbék (1. ábra) és a vulkanizációs idők alapján úgy határoztunk, hogy a kaucsukkeverékeket a keverési idő 13. percében adagoljuk be, hogy párhuzamosan tudjon lejátszódni az in situ polimerizáció és vulkanizáció. Az anizoterm vulkanizációs vizsgálat alapján elmondható, hogy az XNBR és az NBR esetén végbement a vulkanizáció, míg az ENR-t tartalmazó TDV esetén az elért maximális hőmérséklet nem volt elegendő a kaucsuk teljes kivulkanizálásához. Ezt az is alátámasztja, hogy a belső keverőből kivett anyag ebben az esetben kissé ragacos tapintású volt.

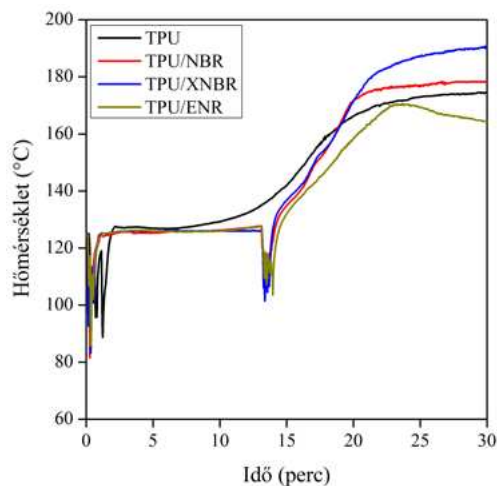


2. ábra. A TPU előállításánál rögzített hőmérsékletgörbék különböző kezdeti hőmérsékleteknél

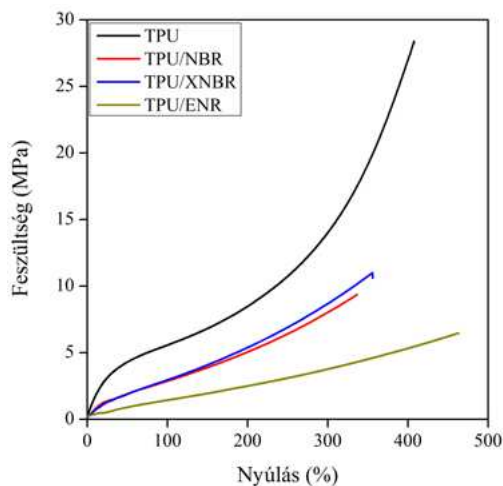
A belső keverőben lejátszódó folyamatok nyomon követésére a legjobb módszer, ha megvizsgáljuk a nyomaték- és hőmérsékletgörbéket. A TDV-k előállításánál rögzített nyomatékgörbékben (3. ábra) a kaucsukkeverékek beadagolásának hatására ugrásszerű növekedés, majd hirtelen csökkenés figyelhető meg. A csökkenés a kaucsuk masztikálásának, a gyúrás és a magas hőmérséklet hatására bekövetkező puhulásának köszönhető. Ezt követően a görbékben ismét intenzív növekedés figyelhető meg, ami a TPU polimerizációjának és a kaucsukkeverékek vulkanizációjának köszönhető. Végül az utolsó szakaszban ismét csökkenés figyelhető meg, amit a vulkanizált gumi „szigetek” aprózódása okoz.



3. ábra. A TDV-k előállításánál rögzített nyomatékgörbék



4. ábra. A TDV-k előállításán rögzített hőmérsékletgörbék



5. ábra. A TPU mátrix és a TDV-k tipikus szakítógörbéi

Ha megnézzük a 3. és 4. ábrákat, jól látható, hogy az ENR-t tartalmazó TDV minta nyomaték- és hőmérsékletgörbéi jóval elmaradnak a másik két mintától. Az ENR keverék sokkal lágyabb volt, mint a többi, ebből adódóan a beadagolás után sem nőtt olyan intenzíven a belső keverőben a nyomaték. Ezzel párhuzamosan a súrlódásból adódó hőmérsékletnövekedés is kisebb lett, így nem értük el a kaucsuk vulkanizációjához szükséges körülményeket. Ezt a további kutatások során szem előtt kell tartanunk, ennek megfelelően a körülményeket és/vagy a receptúrát módosítanunk szükséges.

A mechanikai vizsgálatok alapján elmondható, hogy mindhárom TDV lágyabb lett, kisebb húzószilárdsággal rendelkezik, valamint az ENR-t tartalmazó mintákat leszámítva csökkent a szakadási nyúlás is a mátrixhoz képest (1. táblázat).

1. táblázat. Meghatározott mechanikai jellemzők

Minta	Szakadási nyúlás [%]	Húzószilárdság [MPa]	Shore A keménység [-]
TPU	377 ± 52	24,4 ± 7,8	81,3 ± 0,9
TPU/NBR	316 ± 35	8,9 ± 0,9	66,4 ± 0,5
TPU/XNBR	328 ± 38	10,8 ± 1,7	64,5 ± 0,7
TPU/ENR	447 ± 21	6,6 ± 0,9	55,9 ± 0,9

A feltüntetett szakítógörbék (5. ábra) alapján – a Shore A keménységgel összhangban – elmondható, hogy a TDV-k modulusza is csökkent a mátrix TPU-hoz képest.

A fizikai tulajdonságok romlása nem meglepő, hiszen a TDV előállításához használt kaucsukkeverékek csak vulkanizáló rendszert tartalmaztak, töltőanyagot és egyéb adalékanyagokat nem. Ebben a formában a gumikat nem használják műszaki célokra. A kutatás következő lépésében a kaucsukkeverékek fejlesztésére is hangsúlyt kell fektetnünk.

Összességében elmondható, hogy mind a TPU in situ polimerizációja, mind a TDV előállításának sikeres volt, hiszen a kompaundálás során lejátszódott a gumifázis vulkanizációja. Az elért eredmények jó kiindulási alapot biztosítanak a továbblépéshez. A jövőben érdemes vizsgálni más vulkanizáló rendszereket, a TPU, valamint a TDV összetételének hatását is.

#### KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A cikk megjelenését a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal – NKFIH, OTKA K 128268 pályázata támogatta.

#### IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Kear, K. E.: Developments in thermoplastic elastomers, Rapra Technology Limited, Shawbury, United Kingdom (2003).
- [2] Drobny, J. G.: Handbook of thermoplastic elastomers, Elsevier, Oxford (2014).
- [3] Simon, D.; Halász, I. Z.; Karger-Kocsis, J.; Bányai, T.: Microwave devulcanized crumb rubbers in polypropylene based thermoplastic dynamic vulcanizates, *Polymers*, 10, 767-781 (2018).
- [4] Coran, A. Y.; Patel, R. P.: Rubber-thermoplastic compositions. Part IV. Thermoplastic vulcanizates from various rubber-plastic combinations, *Rubber Chemistry and Technology*, 54, 892-903 (1981).
- [5] Coran, A. Y.; Patel, R. P.; Williams, D.: Rubber-thermoplastic compositions. Part V. Selecting polymers for thermoplastic vulcanizates, *Rubber Chemistry and Technology*, 55, 116-136 (1982).
- [6] Pál, K.: A termoplasztikus elasztomerek múltja, jelene, jövője 1. rész, *Műanyagipari Szemle*, 6 (2015).
- [7] Farkas, F.: Poliuretánok, KémSzám Bt., Budapest (2004).
- [8] Akindoyo, J. O.; Beg, M. D. H.; Ghazali, S.; Islam, M. R.; Jeyaratnam, N.; Yuvaraj, A. R.: Polyurethane types, synthesis and applications – a review, *RSC Advances*, 6, 114453-114482 (2016).
- [9] Szycher, M.: Szycher's handbook of polyurethanes, CRC Press, Taylor & Francis Group, London (2013).
- [10] Tahir, M.; Stöckelhuber, K. W.; Mahmood, N.; Komber, H.; Formanek, P.; Wießner, S.; Heinrich, G.: Highly reinforced blends of nitrile butadiene rubber and in-situ synthesized polyurethane-urea, *European Polymer Journal*, 73, 75-87 (2015).
- [11] Pukánszky Jr., B.; Bagdi, K.; Tóvölgyi, Z.; Varga, J.; Botz, L.; Hudak, S.; Dóczy, T.; Pukánszky, B.: Effect of interactions, molecular and phase structure on the properties of polyurethane elastomers, *Progress in Colloid and Polymer Science*, 135, 218-224 (2008).