

Termoplasztikus elasztomerek és habosításuk- áttekintés
Béky Cs., Tomin M., Kmetty Á.

Accepted for publication in Polimerek
Published in 2021

DOI:

TERMOPLASZTIKUS ELASZTOMEREK ÉS HABOSÍTÁSUK – ÁTTEKINTÉS

THERMOPLASTIC ELASTOMERS AND THEIR FOAMING– SHORT REVIEW

BÉKY CSENGE¹
TOMIN MÁRTON¹
KMETTY ÁKOS^{1,2}

Ebben a cikkben áttekintést kívánunk adni a polimerek egyik szerteágazó családjáról, a termoplasztikus elasztomerekről (TPE). A TPE-k hidat teremtenek a vulkanizált gumitermékek és a hőre lágyuló polimerek egyszerű és gazdaságos feldolgozástechnikái között, köszönhetően üzemi hőmérséklettartományukon fennálló fizikai térhálórendszerüknek, amely az alakadás hőmérsékletén oldható. Párosítva rugalmas tulajdonságaikat a selejtmentes gyártási lehetőségekkel, ígéretes alternatívái a hagyományos gumiknak. A tömegcsökkenést, illetve anyagmegtakarítást elősegítve habosított formában fokozható a TPE-k gazdaságossága: a polimer habok kiváló tömeghez viszonyított mechanikai tulajdonságaik, zaj- és hangszigetelő, valamint energiaelnyelő képességük, deformálhatóságuk okán ígéretes és kutatott terület. Az áttekintés során bemutatjuk a TPE-k gyakori altípusait (így például a blokk kopolimer rendszereket, az egyszerű blendeket, termoplasztikus dinamikus vulkanizátumokat), kitérve azok szerkezetének hatásmechanizmusaira, felhasználásukra, ezek mellett a habosítási lehetőségeikre.

In this paper, we give a short-review on a diversified family of polymers, thermoplastic elastomers (TPE). TPEs bridge the gap between conventional vulcanized rubber products and the easy and economical processability of thermoplastics. This is thanks to their physical cross-linked structure on processing temperature, allowing the material to be melted and reshaped. TPEs offer a promising alternative to rubber products as they show excellent elastic properties and provide a scrap-free production. Foaming of TPEs also receives more attention due to the attainable weight reduction and material saving. Polymer foams have outstanding mechanical properties compared to their weight. They also have great damping, insulating, and energy-absorbing characteristics, as well as high deformability, which makes them desirable for development for various applications. In this overview, we present the main types of thermoplastic elastomers (block copolymers, blends, thermoplastic vulcanizates), detail their structures and applications, and introduce their foamability.

1. TERMOPLASZTIKUS ELASZTOMEREK FEJLŐDÉSE

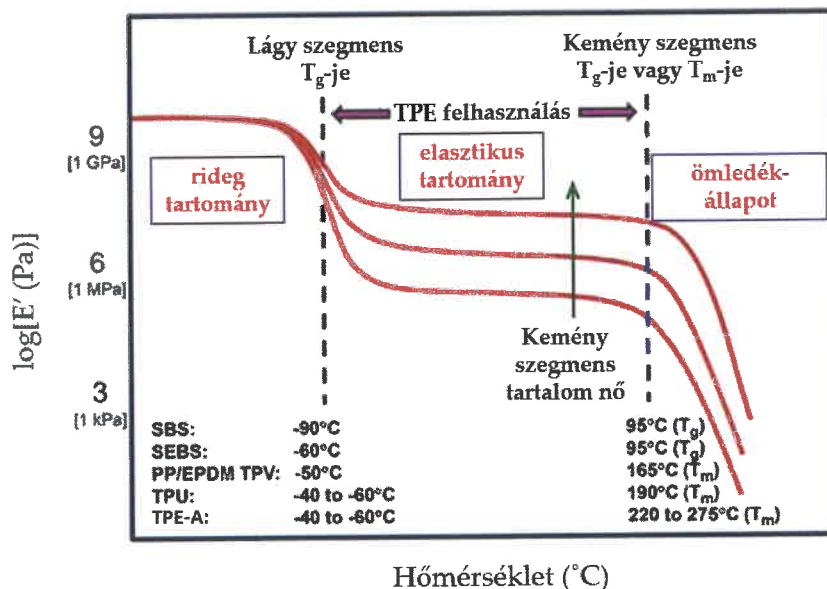
A polimerek egyik anyagcsaládját alkotják a termoplasztikus elasztomérnek (TPE) nevezett polimer-polimer társítások, amelyek ötvözik a vulkanizált elasztomerek előnyös gumiszerű tulajdonságait és a hőre lágyuló anyagok gyors és egyszerű feldolgozhatóságát, ismételt alakíthatóságát. A hőre nem lágyuló társaiknál alkalmazott préselési technikákkal szemben a TPE-k alakadása hagyományos ömledékes eljárásokkal (pl. extrúzió, fröccsöntés) történhet, amely jelentős költségmegtakarítást jelenthet, ezen felül maga a gyártás gyorsabb és kisebb energiaigényű, valamint a selejtes termékek egyszerűen újrafeldolgozhatóak. Az 1930-as években kezdődött el a poli(vinil-klorid) (PVC) lágyítása, és ez indította el a hőre lágyuló polimerek útját a rugalmasabb viselkedés felé. A lágyított PVC térhódítása vezetett az akrilnitril-butadién kaucsukkal való társításhoz (PVC-NBR blend), amely így a TPE-k előfutárának tekinthető. Ezt követően a Shell Development Company sztirol-dién alapú, blokk kopolimer (SBC) cipőtalp fejlesztése (Kraton®) ívelte át az '50-'60-as éveket. Az 1960-as években az autóipar igénye megnövekedett a gumiszerű termékek iránt, és az olcsó előállítás reményében fellendült a különböző anyagtársítások kutatása, úgymint termoplasztikus poliuretánok (TPU), termoplasztikus poliolefin blendek (TPO), termoplasztikus kopoliméteresztetek (COPE). Ezen kísérleti évtized hozományaként számos TPE került tömeggyártásra, miközben a '70-'80-as években folytatódott az új rendszerek fejlesztése, pl. termoplasztikus dinamikus vulkanizátumok (TDV), poliamid alapú TPE-k (TPE-A). A következő 30 év fejlesztéseit is az autóipar tömegcsökkentési vágya határozta meg [1–3]. A világ TPE gyártása 2019-ben becslések szerint meghaladta a 6 millió tonnát, és az előrejelzések szerint globális piacának éves növekedési rátája 2019-től 2024-ig 6,3%-kal nő majd, elsősorban a gépjárműipar hatására, az elektromos autók eladásának intenzív növekedésének, másodsorban az egészségügynek köszönhetően [3–9].

2. TERMOPLASZTIKUS ELASZTOMEREK TULAJDONSÁGAI, CSOPORTOSÍTÁSUK ÉS HABOSÍTÁSUK

Általánosságban elmondható, hogy a TPE-k rugalmassági tulajdonságai elmaradnak a gumikétól, így nem kínálnak alternatívát az olyan termékekre, ahol ez a fő követelmény. Hátrányuk továbbá a

¹ Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar, Polimertechnika Tanszék

² MTA—BME Kompozittechnológiai Kutatócsoport



1. ábra: Tárolási modulusz a hőmérséklet függvényében, húzó elrendezésből kapott dinamikus mechanikai analizisből. SBS: sztírol-butadién-sztírol; SEBS: sztírol-etilén-butilén-sztírol; PP/EPDM: polipropilén/etilén-propilén-dién monomer; TPU: termoplasztikus poliuretán; TPE-A: amid alapú termoplasztikus elasztomer. Jelleghelyes ábra TPE-k esetében [11]

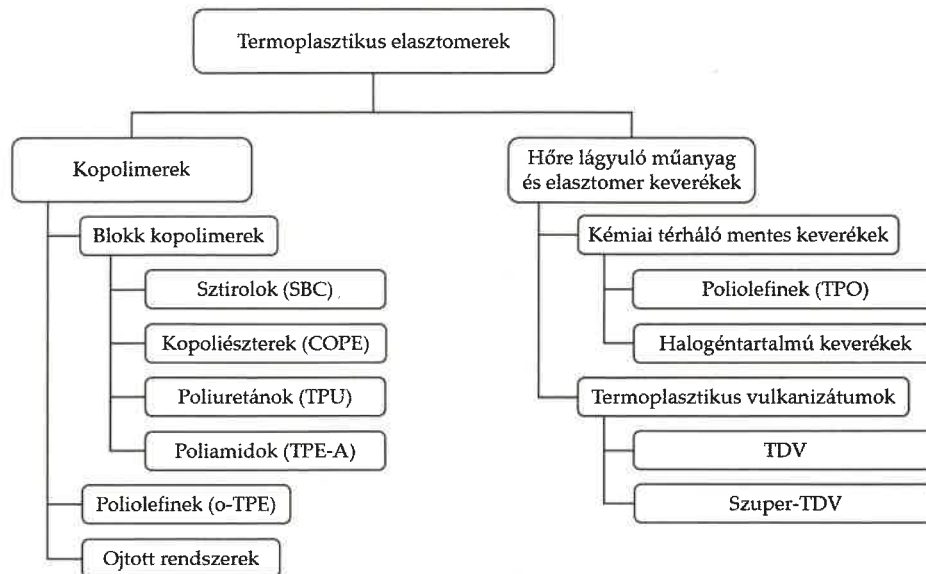
nyersanyagok magas költsége, rossz hőállóságuk. Ezzel szemben mechanikai és egyéb tulajdonságaik (pl. vegyszerállóság, vezetőképesség) igen széles körben változtathatók, így alkalmazási területük rendkívül sokszínű: autóipar, építőipar, olaj- és gázipar, épületgépészet, bányászat, tengeri hadiipar, egészségügy, háztartási termékek. Felhasználásukat tekintve találkozunk lágy tapintású bevonatokkal (kemény műanyagokra kiválóan fröccsönthetők), tömítőgyűrűkkel (pl. kupakokban), kábel- és vezetékzigetelésekkel (extrúziós bevonatolással), tokokkal (pl. termoplasztikus uretán telefontokok), orvosi katéterekkel, hűtőfűtő rendszerekben mechanikai elemekkel, rezgés csillapítókkal. A felhasználás során kihasználható a TPE-k rugalmassága, tapadása, ózon- és időjárásállósága, ütéselnyelő képessége [7, 10, 11]. A TPE-k kevés kivétellel fáziszeparáltak, az egyes fázisok minőségével és arányával széles tartományokon belül szabályozhatók a termék tulajdonságai. A fázisok között lehet kémiai kapcsolat blokk-polimerizáció vagy ojtott szerkezet formájában, de nem ritka a kizárólag fizikai diszperzió sem. Üzemi hőmérsékleten az anyag az egyik (lágy) fázis üvegesedési átmeneti hőmérséklettartománya felett van, nagyrugalmas állapotú polimerláncokat eredményezve, míg a másik (kemény) fázis üvegesedési vagy kristályolvadási tartománya alatt van, tehát e fázis polimerláncjai rögzítettek. A tárolási modulusz hőmérsékletbeli változásával jól tetten érhetőek az említett morfológiai átalakulások, ezt szemlélteti az 1. ábra.

Az üzemi hőmérséklet alatt (általában -90 – -40 °C alatt) az anyag teljesen üveges állapotában van, míg az üzemi hőmérséklet felett (általában 100 – 200 °C felett) ömlédékké válik. Az 1. ábrán az is megfigyelhető, hogy a kemény szegmens tartalom növelésével a tárolási modulusz is növelhető. Bár a termék tulajdonságait a kemény és a lágy szegmens együttes határozzák meg, mégis egyes tulajdonságok jobban az egyikhez vagy másikhoz köthetőek, úgymint a lágy szegmens befolyásolja az üzemi hőmérséklettartomány alsó határát, a termék keménységét, rugalmasságát, maradék alakváltozását nyomásra és húzásra, míg a

kemény szegmenshez köthető a feldolgozási hőmérséklet, az üzemi hőmérséklettartomány felső határa, a szakítószilárdság és tépőszilárdság, valamint általában a vegyszerállóság és az adhézióképesség [1, 11–14]. A termoplasztikus elasztomerek csoportosítására eltérő változatok jelentek meg a szakirodalomban, amelyeket összefoglalóan a 2. ábra szemlélteti. A csoportosítás alapját az anyagok szerkezeti felépítése szolgálta.

2.1. SZTIROL ALAPÚ BLOKK KOPOLIMEREK

A sztírol alapú blokk kopolimer elasztomerek (SBC) kemény szegmensét a láncok polisztirol végei alkotják, míg a rugalmas blokkok diének vagy hidrogénezett diének, úgymint polibutadién (S-B-S), poliizoprén (S-I-S) vagy poli(etilén-butilén) (S-EB-S). Az SBC-k alkotói két jelentősen elkülönülő fázisba rendeződnek, és e fázisok nagyban megtartják a blokkot felépítő polimer tulajdonságait, így például az anyag viselkedése két üvegesedési átmeneti hőmérséklettartományra utal, szemben a random kopolimerek egyedüli, köztes üvegesedési átmeneti hőmérséklettartományával. Az SBC-k mindkét blokkja amorf fázisú, ezért a legtöbb hagyományos oldószerben (pl. toluolban) oldható. Előállításuk anionos polimerizációval történik [1, 14–16]. Az SBC-k sztírol tartalma igen alacsony, ennek köszönhetően átlátszóak. Sztírol tartalmuk növelésével az anyag keményebbé és merevebbé válik, és fokozatosan halad a lágy, rugalmas, gumyszerű tulajdonságoktól a polisztirol termoplaszt tulajdonságai felé. A középső blokkok minőségétől és hosszúságától függően az SBC-k igen változatos szakítógörbét eredményezhetnek, de általánosságban elmondható, hogy az S-I-S lágyabb, mint az S-B-S, és az S-EB-S a legerősebb [1, 16]. Más TPE-vel szemben az SBC-ket ritkán használják tiszta formájukban. Általában nagy mennyiségű töltőanyaggal és olajjal kompaundálják, a végtermék kevesebb mint 50%-a SBC. Az S-B-S és az S-I-S is tartalmaz kettős kötést, így ezek ózon- és oldószerállóságát gyakran polipropilén, valamint etilén-vinil-acetát kopolimer (EVA) adagolásával kell növelni. Használatuk elterjedt



2. ábra: Termoplasztikus elasztomerek csoportosítása

a gumipántok (livestrong karkötők), játékok, cipőtalpak, kábelbevonatok körében, valamint bitumen termékekben útburkolat és tetőszigetelések esetén, de ragasztóként, tömítőanyagként is megállják a helyüket. Rendkívül sok fajta polimerrel jól keverhetők (beleértve a hagyományos elasztomereket), így kompatibilizálószerként is alkalmazzák. A gyártók a kiválasztott minőségű SBC-t általában pre-kompaund formában kapják [1, 13–16]. Az elérhető szakirodalmakból megállapítható, hogy az SBC fizikai habosítása egyelőre nem kivitelezhető magas gázáteresztő képessége és rossz méretstabilitása miatt. Polisztirol mellett blendként ezek az akadályok leküzdhetők akár extrúziós folyamatban, akár szakaszos habosításban, szén-dioxid alkalmazásával [17, 18].

2.2. TERMOPLASZTIKUS POLIÉSZTER ELASZTOMEREK

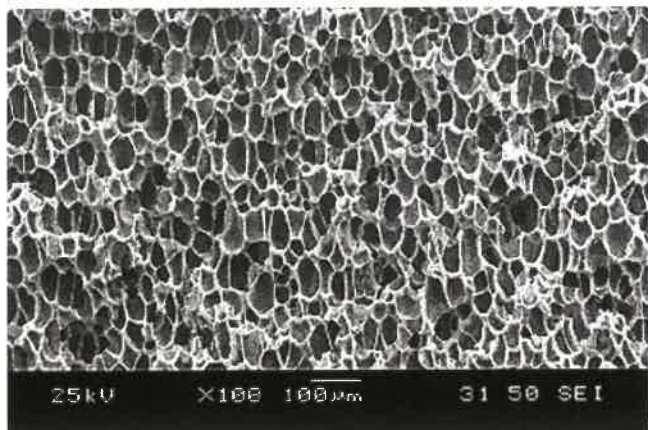
A termoplasztikus poliészter elasztomerek (kopoliészterek, COPE) $(A-B)_n$ alakú multiblokk kopolimerek. Polimerláncai random hosszúságú éter/észter sorozatok, amelyeket észterkötés kapcsol össze. Struktúrájukat tekintve hasonlítanak a poliamid és poliuretán alapú TPE-khez, mivel üzemi hőmérsékleten a kemény szegmens itt is kristályosodni képes fázis, míg a lágy szegmens amorf állapotú, mikroszerkezetük így kettős folytonos. A kemény szegmenst rövid láncú észter egységek alkotják, a lágyat pedig alifás poliéter vagy poliészter glikolok. Előállításuk polikondenzációval történik. A szegmensek arányával széles körben változtathatók a termékek tulajdonságai, keménységük 30-70 Shore D között változik. Előnyük, hogy nagy szakítószilárdságukhoz nagy modulusz is társul az első 7-25% megnyúlásnál, ezért a legjobb mérnöki TPE-nek nevezik ezeket az anyagokat. Poláris elasztomer blokkjaik miatt olajállóságuk kiváló, dinamikus igénybevétellel szemben ellenállóak, jó az ütésállóságuk. COPE-ből készülhetnek fröccsfúvott elemek autók kormányrendszerébe, hajtószíjak, hidraulikus tömlők, zsírtömítések [1, 13, 14]. A COPE-k fizikai habosítása egyelőre kihívást jelent a technológia oldaláról: alacsony ömledékviszkózitásuk és egyéb

kedvezőtlen reológiai tulajdonságaik miatt instabil a kialakított cellaszerkezet. Különböző oldalláncok ojtásával és lánchoszszabító módosításokkal Jiang és társai jelentős eredményeket értek el a szabályos cellaszerkezet létrehozásával, szuperkritikus szén-dioxiddal segített szilárd habosítással (*batch foamig*). Kémiai habképzőszerezrel (pl. azodikarbonamid) azonban kiválóan extrudálhatóak 0,6–0,8 g/cm³ sűrűségű termékekké [1, 19].

2.3. TERMOPLASZTIKUS AMIDOK

A termoplasztikus amid alapú elasztomerek (TPE-A) is olyan blokk kopolimerek, ahol megjelenik a szegmentáció: kemény tartományokat alkotnak a részben kristályos poliamid láncvégződés (legtöbbször poliamid (PA-6, PA-12), vagy valamilyen kopolimer), a fizikai térhálót pedig hidrogén-híd kötések is erősítik e szakaszok között. A rugalmas láncszakaszokat leggyakrabban alacsony üvegesedési átmeneti hőmérséklettartománnyal rendelkező éterek alkotják, az anyag tulajdonságait túlnyomóan ezek minősége határozza meg. A két szegmens kapcsolatát észter csoportok biztosítják. Az éterrel kapcsolt, amid alapú TPE-re gyakran PEBA-ként (mint poliéter-blokk-amid) hivatkoznak, előállításuk polikondenzációval történik [1, 3, 20, 21]. A poliamid és poliéter tömegre vetített aránya az anyagban alapvetően meghatározza morfológiai tulajdonságait, ami kihatással van a mechanikai tulajdonságokra [20]:

- PA/PE<1 esetén a poliéter mátrixként folytonos fázist alkot. Ezek az anyagok jó rugalmas tulajdonságokkal és kis moduluszszal (10-30 MPa) rendelkeznek széles deformáció tartományban (100-300% megnyúlás). A termékek leggyakrabban átlátszóak.
- PA/PE>1 esetén a poliamid mátrixként folytonos fázist alkot. Ezek az anyagok nagyobb moduluszt adnak (150-700 MPa), de csak az alacsonyabb deformációk tartományában (20%-ig).
- A közel azonos komponensarányú anyagok valahol a két tartomány között teljesítenek, fázisszerkezetük kettős folytonos.



3. ábra: Éterrel kapcsolt, amid alapú TPE (PEBA) hab elektronmikroszkópi képe [22]

Keménységük a COPE-nél szélesebb tartományban 20-70 Shore D között változtatható. Előnyük közé tartozik kis sűrűségük ($1,02 \text{ g/cm}^3$). Dinamikus terhelésre adott válaszuk kitűnő, ciklikus terhelésnél sem figyelhető meg repedés, amelyet főként a sport-szeripar használ ki. Nagy előnye a PEBA-knak, hogy hidegben is megtartják ütésállóságukat, tépéssel és kopással szembeni ellenállásukat, így nem meglepő, hogy ez az anyag a fő alkotója a sícipőknek, hegymászócipőknek, valamint a stoplis és különleges bokarögzítő cipőknek. Légáteresztő képessége, antiallergén összetétele és vízzáró képessége miatt gyakran bevonatok készülnek belőle. Remek dekorálhatósága miatt előszeretettel alkalmazzák sílécék és snowboardok felső rétegéhez. Egyéb felhasználási területe az egészségügyi katéterek (angioplasztika) és a járműipar különböző tömítő elemei, de az elektronikai eszközöknél is gyakran találkozhatunk ezzel az anyaggal antisztatikus burkolatként számítógépekben, fogók bevonataként kameráknál, okosórák pántjaként [1, 11, 20, 21]. A PEBA habtermékek gázinjektálás (szén-dioxid, nitrogén) segítségével, többnyire fröccsöntéssel készülnek (3. ábra). Remek visszaalakuló képességük (5% maradó alakváltozás) mellett rendkívül kis sűrűségük (akár $0,17 \text{ g/cm}^3$) is jellemzi őket. A habtermékek felhasználása a cipőiparban, sport- és szabadidős eszközök, orvosi alkalmazások körében terjedt el [22–24].

2.4. TERMOPLASZTIKUS POLIURETÁNOK

A poliuretánok két komponens, di- vagy poliizocianát és di- vagy polioliolok poliaddíciójával létrejövő polimerek. A váltakozó egységeket uretán (karbamát) csoportok kötik össze. A reagensek kombinálásával rendkívül széleskörű tulajdonságokkal rendelkező anyagok hozhatók létre a lineáris (kétfunkciós diolból és diizocianátból kapott), fröccsönthető, hőre lágyuló elasztomertől (termoplasztikus poliuretán, TPU) kezdve a testre szabott (*tailor-made*), térhálóított, hőre nem lágyuló elasztomerekig. Utóbbiaknál a rugalmassági moduluszt megfelelő mennyiségű trifunkciós monomerrel állítják be. A poliuretánok négy fő csoportja: habok, elasztomerek, szálak, bevonatok és ragasztók [25–27]. A poliuretánok lineáris formájukban lehetnek termoplasztikus elasztomerek. A polimerlánc mentén haladva a kemény, merev részeket úgynevezett lánchozszabbítók (diolok, pl. bután-diol) kapcsolt diizocianátok (általában MDI) alkotják, míg a lágy szegmenseket a

rugalmas, hosszú láncú polioliolok (általában poliéterek vagy poliészterek) adják [1, 25, 27, 28]. A kemény és lágy szegmensek kémiai összetétele és azok aránya határozza meg a termékek tulajdonságait, így például a keménységet is, amit az elasztomerek világában gyakran használnak anyagok minősítésére. Általánosan elmondható, hogy a TPU termékek nagy rugalmassággal rendelkeznek a keménységskála széles tartományában, kiváló a kopásállóságuk, időjárásálló, olaj- és oldószerálló [1, 25, 27–31]. Termoplasztikus elasztomer tulajdonságú poliuretánból szálak is képezhetők, ezek a szálak, illetve a belőlük készült kelmék a köztudatba *spandex* néven terjedtek el [16, 18, 19]. A termoplasztikus uretán szén-dioxid vagy nitrogén gázzal történő habosítása esetén $0,27\text{--}0,4 \text{ g/cm}^3$ sűrűség érhető el. Nitrogén alkalmazásával jobban kontrollálható a cellaszerkezet, és a zsugorodás is kisebb a két gáz diffúziós különbsége miatt. A TPU habok kiváló energiaelnyelő képességet főleg a sport-szeriparban használják ki, de hőszigetelő hatásuk miatt az építőipar is alkalmazza ezeket az anyagokat, egyéb mechanikai kiválóságuk miatt pedig különféle járműalkatrészek és orvosi eszközök is készülnek belőlük [18, 24, 32].

2.5. TERMOPLASZTIKUS OLEFINEK

Az olefinek a TPE-k három csoportjában is nagy szerepet játszanak. Az első csoportban található a különböző fajta poliolefin kopolimerjei (o-TPE), leggyakrabban etilén, propilén és hosszabb α -olefinek kopolimerjei. Szerkezetüket tekintve találunk közöttük triblokk és multiblokk kopolimereket, de szabálytalan elrendezésűeket, ojtott kopolimereket is. A polietilén (PE) és a magasabb rendű α -olefinek kopolimerjeiben a PE, mint kemény szegmens jelenléte a domináns. A PE fázis kristályos, míg az α -olefin alapú részek általában ataktikusak, kristályosodni nem képesek. Az ilyen multiblokk kopolimerek esetében mind a szegmensek száma, mind azok molekulatömege széles eloszlást mutat, szemben az egyszerű A-B-A triblokk kopolimerekkel. Jelentős különbség a polietilén és polipropilén (PP) alapú α -olefinek kopolimerjei között, hogy a PE-dominált anyagok rugalmasabbak, ugyanakkor kb. $50 \text{ }^\circ\text{C}$ -kal alacsonyabb hőmérsékleten lágyulnak, mint a PP alapú társaik [1, 11, 14, 33]. A második csoportba azon blendék (fizikai keverékek) tartoznak, amelyeket valamilyen hőre lágyuló poliolefin és elasztomer tulajdonságú poliolefin tartományok alkotnak, ezen blendék rövidítése a TPE-O vagy a TPO (termoplasztikus elasztomer-olefinek). Fontos kiemelni tehát, hogy a TPO-k esetében az elasztomer tartományok nem térhálóznak. Legfontosabb képviselői a csoportnak a hőre lágyuló, részben kristályos polipropilén társításai a szintetikus gumik alapanyagaival, etilén-propilén kopolimerrel (PP-EPR) vagy etilén-propilén-dién-monomer terpolimerrel (PP-EPDM). Főként fröccsöntött járműalkatrészek készülnek belőlük, előnyük közé tartozik hidegálló hajlékonyságuk, szívósságuk és olcsó áruk. Mára az EPR-t, EPDM-et kezdik felváltani olyan különféle poliolefin alapú elasztomerek (POE), amelyek molekuláris szerkezete pontosabban beállított, gyártásuk metallocén katalizátorral történik (pl. a Dow Chemical Company Engage® sorozata) [1, 11, 14, 15, 33]. Az optimális tulajdonságok elérése érdekében fontos az anyag homogén szerkezete. Az alkotók viszkozitásának és oldhatóságának hasonlósága elősegíti a finom diszperziót. A különbözően viselkedő anyagok fizikai keverékei gyenge adhéziót eredményezhetnek a fázisok között, ezt gyakran kompatibilizálószerként alkalmazott blokk vagy ojtott kopolimerek adagolásával ellensúlyozzák [1, 11, 14, 33]. A TPO-k elérhető

keménysége 60 Shore A-tól 70 Shore D-ig terjed. Felhasználásuk legmeghatározóbb példája a ráfröccsöntéssel készülő fogófeületek [1, 11, 15, 33–35]. A harmadik csoportba azok a blendék kerülnek, ahol a termoplasztikus tartományok poliolefinok, és az elasztomer fázis vulkanizált, tehát térhálós állapotban van. Ezek az úgynevezett termoplasztikus vulkanizátumok (TPV) [1, 11, 33]. A TPO-k habosítása kedvező viszkozitási tulajdonságaik miatt mind kémiai, mind fizikai habképző szerekekkel (szén-dioxid, nitrogén, víz) megvalósítható. A TPO habok fő alkalmazója évtizedek óta a járműipar, extrúziós habosítással már az 1990-es évek elején $0,1 \text{ g/cm}^3$ ultra kis sűrűséget értek el [36–39].

2.6. HALOGÉNTARTALMÚ, FIZIKAI BLEND ALAPÚ TPE-K

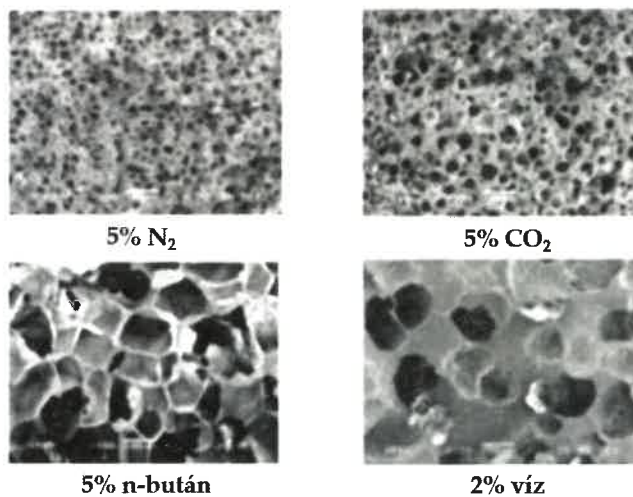
A halogén atomok jelenléte számos előnyös tulajdonsággal ruházhatja fel anyagainkat, úgymint megnövelt égésgátoltság, csökkent duzzadás olajban és szénhidrogén alapú oldószerekben. A halogéntartalmú gumik (pl. klorobutil és bromobutil) használata a termoplasztikus elasztomerek területén kiemelten fontos fejlesztés mind a mai napig. Habár a lágyított PVC már mutatott elasztikus tulajdonságokat, az első igazi TPE-k mégis a PVC-NBR blendék voltak. A PVC ezenkívül számos egyéb TPE-vel kompatibilis, pl. különböző COPE-kal és TPU-kal. A lágyított PVC-hez kevert COPE javítja annak hajlékonyságát és ütésállóságát alacsonyabb hőmérsékleten, kopásállóbbá és tépőszilárdabbá teszi azt, valamint növeli olaj- és üzemanyagállóságát. Egy 50-50%-os keverék jelentős különbségeket mutat a lágyított PVC-hez képest: kiváló hajlékonyság alacsonyabb hőmérsékleten, öregedésállóság hő hatására és nagyobb szakadási nyúlás jellemzi. Ezenfelül jó elektromos szigetelő, víz- és vegyszerálló, repedésterjedés szempontjából is kedvező, ezért legelterjedtebb alkalmazása kábelek és drótok bevonata. Jó fizikai keveréket alkot a PVC bizonyos termoplasztikus poliuretánokkal, a keverékek egy közös üvegesedési átmeneti hőmérséklettartománnyal jellemezhetők, amely a PVC arányával nő. A PVC-TPU tömegarány beállításával széles körben változtathatók az anyag tulajdonságai, egy 70:30-as arány mechanikai jellemzői szempontjából megfeleltethető egy szokásos lágyított PVC-nek azzal a különbséggel, hogy előbbi kopásállóbb és alacsony hőmérsékleten is jó hajlékonysággal rendelkezik, valamint jobb olajállóságú. A TPU tartalom növelésével csökken a repedésterjedésre való hajlam, továbbjavul az olajállóság és a hajlékonyság, amelyek rendre 40%-os és 50 %-os TPU tartalom mellett tetőznek. Felhasználásuk a kábelbevonatokon túl az orvosi szektorban terjedt el: arcmaszk tömítések, szelepek, katéterek és azok adapterei, Y-elágazások, tubusok ballonjai. Jelenleg nagy az érdeklődés a PVC-TPU alapú, alakemlékező polimer ötvözetekre is [1, 20, 40, 41]. Az 1980-as években a DuPont Company bemutatta halogéntartalmú, egyfázisú rendszerét, az Alcryn®-t, amely feldolgozás szempontjából teljesen egyenértékű egyéb hőre lágyuló műanyagokkal, tulajdonságai pedig az azonos keménységű, hagyományos gumikhoz hasonlatosak, ezért ezt megömleszthető guminak, MPR-nek (*melt-processable rubber*) nevezték el. Az eredeti formula szabadalmaztatott etilén interpolimereket és klórtartalmú polimereket ötvözött, ahol az anyag előállítása során az etilén komponens *in situ* (helyben, a folyamat közben) részben térhálósodik [1, 14, 15, 20, 35]. A halogéntartalmú, termoplasztikus elasztomer tulajdonságú fizikai keverékek habosítása kiaknázatlan terület. A hőre lágyuló műanyagok és elasztomerek kiváló együttműködése a vulkanizált gumihabok esetében alkalmazható, ekkor a keverékbe

térhálósító rendszer és habképzőszer is kerül, hő hatására – akár párhuzamosan is – megtörténik a habosítás és a térhálós szerkezet kialakítása [42–44].

2.7. TERMOPLASZTIKUS VULKANIZÁTUMOK

Egyes TPE-kben az elasztomer fázisban vulkanizációval kialakíthatók kémiai keresztkötések. Azokat a termoplasztikus elasztomereket, ahol a komponensek keverése közben megvalósul az izolált elasztomer fázisok *in situ* vulkanizálása és finom elosztása, termoplasztikus vulkanizátumoknak (TPV) vagy termoplasztikus dinamikus vulkanizátumoknak (TDV) nevezzük. A TDV-k első megjelenése 1980-ra datálható, amikor a Monsanto elkezdte forgalmazni Santoprene® márkanevű termékeit (PP-EPDM alapú TDV-k), amelyek elterjedését erőteljes reklámtevékenységgel támogatta. Ma a Santoprene® termékeket az ExxonMobil leányvállalata kínálja [1, 15, 31, 45]. A feldolgozás során az elasztomer fázis megfelelő diszpergálásához intenzív nyírásra van szükség, ezenkívül kulcsfontosságú a jól beállított hőmérséklet, hogy a hőre lágyuló polimer mátrix ömledék állapotba kerüljön, és megvalósulhasson a vulkanizáció. Ezzel szemben el kell kerülni a magas hőmérsékleteket, ahol a komponensek degradálódhatnak. A gumi fázis kémiai keresztkötéseit vulkanizálószerrel hozzáadásával érhetjük el [1, 11, 14, 20, 31]. A termoplasztikus feldolgozási eljárások közül megfelelő beállítások mellett lehetséges a TDV-k extrúziója, fröccsöntése, préselése, fröccsfúvása, melegalakítása, kalanderezése és extrúziós habosítása is. Utóbbi esetén kémiai habosítással (azodikarbonamid, ADCA) $0,7\text{--}0,9 \text{ g/cm}^3$ sűrűségű hab állítható elő általában egycsigás extruderen, fizikai habosítással (pentán bevezetésével) pedig $0,2\text{--}0,7 \text{ g/cm}^3$ sűrűségű hab tandem extruderen, illetve növelt L/D arányú egycsigás extruder segítségével. A termék szélein tömör anyagú fal képződik, közöttük egyenletes a habstruktúra. Kim és társai [46] 1, 3 és 5 tömegszázalékban adagoltak különböző fizikai habképzőszereket 68 Shore A keménységű PP-EPDM TDV-hez, és vizsgálták a kapott, zárt cellaszerkezetű termékeket, amelyeket a 4. ábra mutat be.

A TDV-k fejlődését egyértelműen a járműipar motiválta, felhasználásuk több mint 50%-a autókalkatrészekként realizálódik: elsősorban a nagy tömegű részek, mint az elülső ütközőrendszer.



4. ábra: Cellaszerkezet nitrogén, szén-dioxid, n-bután és víz fizikai habosításával $160 \text{ }^\circ\text{C}$ -on [46]

majd a belső tér elemei. Használatuk terjed a háztartási gépek, orvosi eszközök és szerszámok fogantyúi körében, valamint huzal- és kábelbevonatokban [3, 15, 35].

2.8. EGYÉB TERMOPLASZTIKUS ELASZTOMEREK

Fontos megjegyezni, hogy az elmúlt évtizedekben sokféle polimer társításnál érték el termoplasztikus elasztomer viselkedést, így például léteznek különféle egyszerű blendék (COPE – nem térhálósított NBR [20]), vagy a legújabb poliolefin plasztomereken alapuló blendék. Az európai piacon különösen divatosak lettek a megújuló forrásból előállított TPE-kre irányuló fejlesztések [15, 35]. A cégek gyakran állnak elő speciális anyagcsaládokkal is, amelyek konkrét problémára nyújtanak megoldást, például a Teknor Apex csúszásgátolt, fröccsönthető TPE típusai, amelyek esős időben vagy szappanos fürdővízben is megállják helyüket, valamint ellenállnak az izzadtságnak is [47].

3. ÖSSZEFOGLALÁS

Összefoglalva elmondható, hogy a TPE-k alkalmazása széleskörű, amely hőre lágyuló technológiákkal való feldolgozhatóságuknak és speciális mechanikai tulajdonságaiknak köszönhető, így hidat képeznek a vulkanizált gumik és a hagyományos termoplasztikus polimerek között. A széles alapanyagválaszték magában hordozza annak lehetőségét, hogy a célfelhasználás igényeit fejlesztéssel teljesen kielégíthessük. A TPE-k habosítása esetén megállapítható, hogy főként fizikai úton történő habképzéssel habosítják, és ezáltal 0,2-0,7 g/cm³ sűrűségű hab alapanyagként funkcionálnak. A szakirodalom egyértelműen arra mutat, hogy a TPE habok előállítása és vizsgálata egyre több figyelmet kap mind kutatói, mind ipari oldalról nézve.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A kutatás a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal (NKFIH) K-132462 és 2019-1.1.1-PIACI-KFI-2019-0028 számú pályázatának, a Bolyai János Kutatási Ösztöndíj és az Innovációs és Technológiai Minisztérium ÚNKP-20-5 kódszámú Új Nemzeti Kiválóság Programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott szakmai támogatásával készült.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Drobny, J.: Handbook of Thermoplastic Elastomers, William Andrew Publisher, Norwich (2007).
- [2] <https://www.resinex.hu/> (2020.03.23.)
- [3] Pál, K.: A termoplasztikus elasztomerek múltja, jelene, jövője, Műanyagipari Szemle, 6 (2015).
- [4] <https://www.marketwatch.com/> (2020.05.13.)
- [5] <https://www.statista.com/> (2020.05.13.)
- [6] <https://www.plasticseurope.org/> (2020.05.13.)
- [7] <https://www.grandviewresearch.com/> (2020.05.13.)
- [8] <https://www.smithers.com/> (2020.05.13.)
- [9] <https://www.transparencymarketresearch.com/> (2020.05.13.)
- [10] <https://www.timcorubber.com/> (2020.05.13.)
- [11] Grady, B. P.; Cooper, S. L.; Robertson, C. G.: Thermoplastic Elastomers, The Science and Technology of Rubber, Elsevier, Amszterdam (2013).
- [12] Banerjee, S. S.; Bhowmick, A. K.: High-temperature thermoplastic elastomers from rubber-plastic blends: a state-of-the-art review, Rubber Chemistry and Technology, 90 (2017).
- [13] <https://www.rtpcompany.com/> (2020.08.02.)
- [14] Holden, G.: Thermoplastic elastomers and their applications, Applied Polymer Science: 21st Century, Elsevier, Amszterdam (2000).
- [15] Pál, K.: Hőre lágyuló elasztomerek minden mennyiségben és (majdnem) minden minőségben, Műanyagipari Szemle, 1 (2010).
- [16] <https://polymerdatabase.com/> (2020.03.24.)
- [17] Sharudin, R. W. B.; Ohshima, M.: Preparation of microcellular thermoplastic elastomer foams from polystyrene-*b*-ethylene-butylene-*b*-polystyrene (SEBS) and their blends with polystyrene, Journal of Applied Polymer Science, 128 (2013).
- [18] Kropp, D.; Herrmann, T.; Schröder, O.: Foam Extrusion of Thermoplastic Elastomers Using CO₂ as Blowing Agent, Journal of Cellular Plastics, 34 (1998).
- [19] Jiang, R.; Yao, S.; Che, Y.; Liu, T.; Xu, Z.; Park, C. B.; Zhao, L.: Effect of chain topological structure on the crystallization, rheological behavior and foamability of TPEE using supercritical CO₂ as a blowing agent, The Journal of Supercritical Fluids, 147 (2019).
- [20] Meyer, T.: Handbook of condensation thermoplastic elastomers, Wiley-VCH, Weinheim (2005).
- [21] <https://www.extremematerials-arkema.com/> (2020.05.25.)
- [22] Wang, G.; Zhao, G.; Dong, G.; Mu, Y.; Park, C. B.; Wang, G.: Lightweight, super-elastic, and thermal-sound insulation bio-based PEBA foams fabricated by high-pressure foam injection molding with mold-opening, European Polymer Journal, 103 (2018).
- [23] Barzegari, M. R.; Hossieny, N.; Jahani, D.; Park, C. B.: Characterization of hard-segment crystalline phase of poly(ether-block-amide) thermoplastic elastomers in the presence of supercritical CO₂ and its impact on foams, Polymer, 114 (2017).
- [24] Yu, C.-T.; Lai, C.-C.; Wang, F.-M.; Liu, L.-C.; Liang, W.-C.; Wu, C.-L.; Chiu, J.-C.; Liu, H.-C.; Hsiao, H.-T.; Chen, C.-M.: Fabrication of thermoplastic polyurethane (TPU)/thermoplastic amide elastomer (TPAE) composite foams with supercritical carbon dioxide and their mechanical properties, Journal of Manufacturing Processes, 48 (2019).
- [25] <https://www.britannica.com/> (2020.03.25.)
- [26] Czvikovszky, T.; Nagy, P.; Gaál, J.: A polimertechnika alapjai, Műegyetemi Kiadó, Budapest (2000).
- [27] Rahman, M. M.; Rabbani, M. M.; Saha, J. K.: Polyurethane and Its Derivatives, Springer International Publishing, Cham (2018).
- [28] <https://aerospace.basf.com/> (2020.03.24.)
- [29] Cooper, S. L.: Properties of linear elastomeric polyurethanes, Journal of Applied Polymer Science, 10 (1966).
- [30] <https://omnexus.specialchem.com/> (2020.03.24.)
- [31] Kohári, A.; Halász, I. Z.; Bárány, T.: In situ előállított, poliuretán alapú termoplasztikus elasztomerek fejlesztése, Polimerek, 5 (2019).
- [32] Li, R.; Lee, J. H.; Wang, C.; Howe, M. L.; Park, C. B.: Solubility and diffusivity of CO₂ and N₂ in TPU and their effects on cell nucleation in batch foaming, The Journal of Supercritical Fluids, 154 (2019).
- [33] <https://www.m-chemical.co.jp/> (2020.03.25.)
- [34] <http://msdssearch.dow.com/> (2020.03.26.)
- [35] Markarian, J.: Thermoplastic elastomer compounds continue upward trend, Plastics, Additives and Compounding, 10 (2008).
- [36] Kim, S. G.; Leung, S. N.; Park, C. B.; Sain, M.: The effect of dispersed elastomer particle size on heterogeneous nucleation of TPO with N₂ foaming, Chemical Engineering Science, 66 (2011).
- [37] Extrusion of ultra-low density TPO foams using water as blowing agent, Additives for Polymers, 9 (1992).
- [38] Pradeep, S.; Zheng, T.; Yerra, V.; Pilla, S.: Automotive Lightweighting via Supercritical Foam Injection Molding of Thermoplastic Olefin, in 'SPE ANTEC 2019, Detroit, USA (2019).
- [39] Volpe, V.; D'Auria, M.; Sorrentino, L.; Davino, D.; Pantani, R.: Magneto-mechanical behavior of elastomeric carbonyl iron particles composite foams produced by foam injection molding, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 466 (2018).
- [40] <https://www.teknorapex.com/> (2020.03.27.)
- [41] <http://www.replantmed.hu/> (2020.03.27.)
- [42] Shakarami, K.; Doniavi, A.; Azdast, T.; Aghdam, K. M.: Microcellular Foaming of PVC/NBR Thermoplastic Elastomer, Materials and Manufacturing Processes, 28 (2013).
- [43] Stockdale, M. K.: Thermoplastic elastomers from NBR and polyvinyl chloride, Journal of Vinyl and Additive Technology, 12 (1990).
- [44] Landrock, A. H.: Elastomeric Foams, Elsevier, Amszterdam (1995).
- [45] Kocsis, D.: Polipropilén alapú termoplasztikus elasztomerek fejlesztése dinamikus vulkanizáció segítségével, TDK dolgozat, BME, GPK, PT (2016).
- [46] Kim, S. G.; Park, C. B.; Sain, M.: Foamability of Thermoplastic Vulcanizates (TPVs) with Various Physical Blowing Agents (PBAs), in 'SAE 2006 World Congress & Exhibition, Detroit, USA (2006).
- [47] <https://www.teknorapex.com/> (2020.03.30.)