

Vlastnosti a použití TPE

Roman Válek

Bakalářská práce
2009



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav výrobního inženýrství
akademický rok: 2008/2009

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Roman VÁLEK

Studijní program: B 3909 Procesní inženýrství

Studijní obor: Technologická zařízení

Téma práce: Vlastnosti a použití TPE

Zásady pro vypracování:

- 1) Proved'te literární rešerši
- 2) Proved'te přípravu vzorků
- 3) Otestujte dané vzorky na RPA 2000
- 4) Učiňte patřičné závěry

Rozsah práce:
Rozsah příloh:
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

Dle zadání vedoucího BP

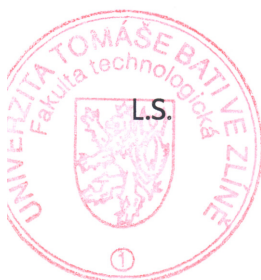
Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Ondřej Wilczynský,
Ph.D.**

Datum zadání bakalářské
práce:

Termín odevzdání bakalářské práce: **3. června 2009**

Ve Zlíně dne 16. února 2009

doc. Ing. Petr Hlaváček,
CSc.
děkan



doc. Ing. Miroslav Maňas,
CSc.,
vedoucí katedry

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se věnuje poměrně mladé, ale už široce využívané skupině polymerních materiálů, zvané termoplastické elastomery. Z velké části bude věnovaná pozornost jejich popisu struktury, různým oblastem využití, výhodám či nevýhodám použití a charakteristice nejdynamičtěji se rozvíjející skupině termoplastických vulkanizátů.

Cílem práce je pomocí zařízení RPA 2000 zmapovat možnosti měření výsledných vlastností termoplastických elastomerů a to za účelem přípravy vzorků, porovnání měření pomocí fólie či bez fólie. Po dokončení měření učiníme patřičné závěry.

Klíčová slova: Termoplastické vulkanizáty, Aplikace, RPA 2000

ABSTRACT

In this bachelor work we discuss relatively young but already widely used group of polymer materials called thermoplastic elastomers. Major part of work focused on description of their structure, different areas of usage, advantages or disadvantages of using and characterization of most dynamically evolving group of thermoplastic vulcanizates.

The objective for a work is to chart possibilities for measuring final properties of thermoplastic vulcanizates using a RPA 2000 machine in order to prepare specimens, compare measuring with or without sheet. After the measuring we will make conclusions.

Keywords: Thermoplastic vulcanizates, Application, Rubber Process Analyzer 2000

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji svému vedoucímu bakalářské práce Ing. Ondřejovi Wilczynskému PhD za jeho odborné vedení při mé práci a taky za rady a připomínky, které mi poskytl.

Čestné prohlášení

Čestně prohlašuji, že jsem na bakalářské práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků, jak je to uvolněno na základě licenční smlouvy, budu uvedený jako spoluautor.

Ve Zlíně

.....

Podpis diplomanta

OBSAH

ÚVOD	8
I TEORETICKÁ ČÁST	9
1 DEFINICE	10
2 STRUKTURA TERMOPLASTICKÝCH ELASTOMERŮ	11
3 KLASIFIKACE TPE	13
3.1 PODLE CHEMICKÉ VÝSTAVBY	13
3.1.1 Blokové styrenové kopolymery.....	13
3.1.2 Polyurethany.....	13
3.1.3 Polyetherestery	13
3.1.4 Kopolyamidy	13
3.1.5 Směsi elastomerů s termoplasty	15
3.2 PODLE FYZIKÁLNÍCH VLASTNOSTÍ	15
4 APLIKACE	17
4.1 BLOKOVÉ STYRENOVÉ KOPOLYMERY	17
4.1.1 Náhrada klasické pryže (vulkanizovaného kaučuku).....	17
4.1.2 Adheziva, těsnící materiály a povlaky.....	18
4.1.3 Polymerní směsi	20
4.2 POLYURETHANY	20
4.2.1 Náhrada vulkanizovaného kaučuku	21
4.3 POLYETHERESTERY	22
4.4 POLYETHERAMIDY	23
4.5 SMĚSI ELASTOMERŮ S TERMOPLASTY	24
5 VÝHODY A NEVÝHODY TPE	25
6 TERMOPLASTICKÉ VULKANIZÁTY	26
6.1 DYNAMICKÁ VULKANIZACE	26
6.2 MORFOLOGIE	29
6.3 MECHANICKÉ VLASTNOSTI	31
6.4 ODOLNOST K AGRESIVNÍM PROSTŘEDÍM A ATMOSFÉŘE	33
6.5 MÍSTO TPV MEZI ELASTOMERY A PERSPEKTIVNÍ TYPY TPV	33
6.6 ZPRACOVÁNÍ	34
6.7 PŘEDPOVĚĎ VLASTNOSTÍ TPV PODLE CHARAKTERISTIK JEJICH SLOŽEK	36
7 POSLEDNÍ SMĚRY VE VÝVOJI TERMOPLASTICKÝCH ELASTOMERŮ	37
7.1 (MULTI) BLOKOVÉ KOPOLYMERY	37
7.1.1 TPE odvozené od triazindithiolů.....	37
7.1.2 TPE s tereftalamidovými tvrdými segmenty jednotlivé délky	38
7.1.3 TPE připravené technikou vzájemně se pronikajících sítí	39

7.2	POLYMERNÍ SMĚSI	40
7.2.1	TPE připravené společnou koagulací polychloroprenového latexu a polyvinylchloridového latexu	41
7.2.2	Směsi kopolyesterových TPE s polyvinylchloridem	42
8	RPA 2000	44
8.1	STRUČNÁ CHARAKTERISTIKA PŘÍSTROJE RPA 2000	47
II	PRAKTICKÁ ČÁST	50
9	CÍL PRÁCE	51
9.1	MATERIÁL PRO MĚŘENÍ	51
9.2	MĚŘÍCÍ TECHNIKA	51
9.2.1	Podmínky měření a měřené veličiny	51
10	MĚŘENÍ.....	52
10.1	MĚŘENÍ TOKOVÝCH VLASTNOSTÍ	52
10.2	POROVNÁNÍ PŘÍPRAVY ZKUŠEBNÍCH VZORKŮ.....	55
10.3	MĚŘENÍ POMOCÍ FÓLIE ČI BEZ NÍ.....	60
11	ZÁVĚR.....	66
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	67
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	68
	SEZNAM OBRÁZKŮ	70
	SEZNAM TABULEK.....	71

ÚVOD

Bakalářská práce s názvem vlastnosti a použití termoplastických elastomerů se zabývá charakteristikou nové skupiny polymerních materiálů. Jejich světová spotřeba v posledních letech stále vzrůstá i s rozšiřujícími se průmyslovými aplikacemi, které lze využít v různých oblastech průmyslu.

Teoretická část popisuje termoplastické elastomery jakožto od prvního výrobku až po poslední směry ve vývoji TPE. Díky své jednoduché a poměrně levné technologii zpracování stoupá jejich využití, proto je hlavní část věnovaná aplikacemi TPE. Součástí teoretické oblasti je i rozvíjející se skupina TPE nesoucí název termoplastické vulkanizáty.

V následujících kapitolách si popíšeme přístroj RPA 2000, který bude provázet všechny testy, pomocí kterých posoudíme výsledné vlastnosti termoplastických elastomerů. Toto zařízení umožňuje testovat celou řadu materiálů, se kterými gumárenský průmysl přichází do styku.

V praktické části se seznámíme s testy tokových vlastností TPE, které provedeme na již zmíněném zařízení RPA 2000. Testovanými materiály jsou dva termoplastické elastomery typu N 1024 a S 121-58 a bude sledována jejich dynamická viskozita v závislosti na teplotě. Po dokončení měření učiníme patřičné závěry.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 DEFINICE

Elastomer je makromolekulární látka, která se po podstatné deformaci malým napětím a uvolnění tohoto napětí při pokojové teplotě rychle vrací přibližně k původním rozměrům a tvaru.

Pryž (vulkanizovaný elastomer) je charakterizována chemickými, tzv. příčnými vazbami mezi polymerními řetězci, které tvoří uzly prostorové sítě.

Termoplast je za běžných podmínek většinou tvrdá, často i křehká makromolekulární látka. Při zvýšené teplotě se stává plastickou, tvarovatelnou. Změna z plastického do tuhého stavu je vratná.

Termoplastický elastomer je polymerní materiál, který při pokojové teplotě má vlastnosti elastomeru (pryže), ale dá se zpracovávat jako termoplast. Ve srovnání s pryží pak odpadá vulkanizace při zachování analogických užitečných vlastností. V podstatě jde o polymerní materiál, který obsahuje tvrdé a měkké domény, charakterizované různými teplotami zesklňené T_g nebo tání T_m . [1]

2 STRUKTURA TERMOPLASTICKÝCH ELASTOMERŮ

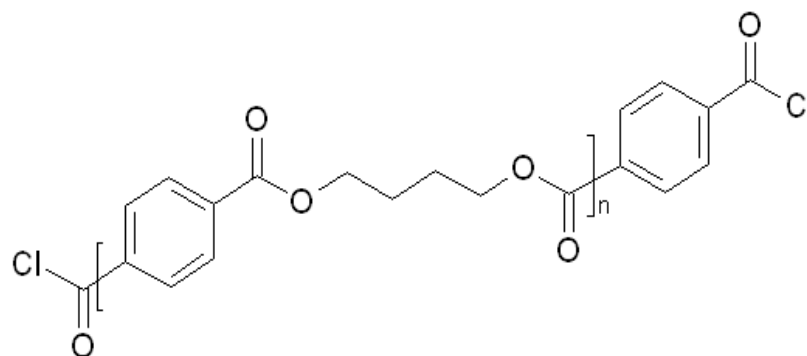
Hlavní rozdíl mezi TPE a pryžemi je dán rozdílem ve vlastnostech uzlů sítě, které jsou u TPE nikoli chemické, z hlediska zpracování jsou vlastnosti TPE výhodné, protože přechod ze zpracovatelské taveniny k pevnému, elastickému tělesu je rychlý, vratný a nastává pouhým ochlazením taveniny. Při výrobě pryží musí kaučukové směsi k dosažení potřebných užitečných vlastností projít složitým vulkanizačním procesem.

Uzly sítě TPE tvoří obvykle určité množství nesmísitelných termoplastických domén, dispergovaných v kontinuální elastomerní fázi. Zatímco u konvenčních směsí polymerů působí na rozhraní fází poměrně malé síly, u TPE se vytvářejí fyzikální vazby, jejichž energie je srovnatelná s energií kovalentních vazeb. Domény v TPE jsou samozřejmě daleko větší než chemické vazby tvořící uzly sítě v klasických pryžích. Domény tvrdé fáze působí v TPE i jako plnivo a mohou mít příznivý ztužující vliv na mechanické vlastnosti, zejména při větších deformacích. Domény tvořící uzly jsou při pokojové teplotě tuhé a spojují elastomerní řetězce do trojrozměrné sítě. Při zahřátí tvrdé bloky měknou a TPE je schopen toku. Vícefázová doménová struktura TPE někdy přetrvává i za zvýšených teplot v taveninách a komplikuje jejich reologické chování.

Vlastnosti TPE závisí jak na vlastnostech elastomeru, tak i na poměru mezi obsahem tvrdé a měkké fáze. Zpracovatelnost TPE ovlivňuje také molární hmotnost a stupeň mísitelnosti mezi měkkou a tvrdou fází. Odolnost proti olejům a rozpouštědlům je obvykle lepší, je-li tvrdá fáze krystalická, nebo lze-li do TPE přimíchat polymer schopný krystalizace. Rychlost stárnutí závisí u TPE na termooxidační a světelné odolnosti obou jeho základních složek.

Protože měkké i tvrdé domény TPE mohou být vytvořeny polymery různého složení, struktury, vlastností a různého stupně vzájemné mísitelnosti, existuje mnoho materiálů, které lze na základě jejich vlastností TPE zařadit. Je však zřejmé, že žádná ostrá hranice TPE z ostatních polymerních systémů nevyděljuje. Proto jejich klasifikace není jednoduchá.

[1]



Obr. 1. *Struktura pevného bloku TPE*

[5]

3 KLASIFIKACE TPE

3.1 Podle chemické výstavby

3.1.1 Blokové styrenové kopolymery

Patří sem především blokové butadien-styrenové kopolymery. Jejich výroba je umožněna moderní technologií živé aniontové polymerizace. Typickým příkladem jsou triblokové styren-butadien-styrenové (SBS) kopolymery a jejich styren-isopren-styrenové (SIS) analogy.

Dále sem můžeme zařadit i blokové olefin-styrenové kopolymery. TPE tohoto typu mají centrální měkký kaučukovitý blok vytvořen ze statického kopolymeru ethylen s propylenem, nebo s butylenem. Proto jsou výsledné TPE typu SEPS nebo SEBS v porovnání s předcházejícími odolnější vůči termooxidačnímu a povětrnostnímu stárnutí. Mají však na druhé straně menší pevnost a tažnost.

Do této kategorie spadají i kopolymery styrenu s karboxylovými sloučeninami. [1]

3.1.2 Polyurethany

U polyurethanových elastomerů vznikají polyadící diolu a diisokyanátu blokové kopolymery, v jejichž struktuře se střídají tvrdé a elastomerní segmenty. Tvrdé segmenty jsou polyurethany nebo polymočoviny a jsou obvykle krystalické. Amorfnní elastomerní segmenty jsou buď polyethery nebo polyester. [1]

3.1.3 Polyetherestery

Strukturně jsou to střídající se tvrdé krystalické segmenty polyesteru s měkkými amorfnními segmenty polyetheru. Jejich morfologie je podobná styrenovým blokovým kopolymerům. [1]

3.1.4 Kopolyamidy

Jde o materiály, které mají v tuhém stavu vícefázovou polymerní strukturu. To znamená, že kromě krystalické a amorfnní fáze, které jsou součástí semikrystalických polyamidů, tyto

látky obsahují další polymerní fázi, obvykle amorfni, tvořenou modifikující polymerní složkou. Z chemické stránky rozlišujeme:

Kopolymery vyrobené polykondenzací prepolymerů. Blokované nebo roubované kopolymery, skládající se z polyamidových krystalických segmentů a měkkých nebo elastomerních segmentů, tvořící v pevném stavu vícefázové systémy. Výhodou ve srovnání se směsmi polymerů je, že oba typy polymerních řetězců jsou dispergovány a spojeny na molekulární úrovni. Proto se těmto materiálům říká molekulární kompozity. Patří mezi ně především polyetheramidy. Tvrdé krystalické segmenty jsou polyamidové, zatímco měkké amorfni segmenty jsou polyethery (dávají materiálu lepší odolnost vůči hydrolýze a větší ohebnost za nízkých teplot).

Blokované a roubované kopolymery získané polymerizací laktamů. Z energetického hlediska jsou výhodnější takové kopolymery, které jsou založeny na polymerizaci laktamů iniciované koncovými skupinami předpolymeru (blokované kopolymery). Iniciující polymer může být rozpustný v tavenině laktamu. Je-li tomu tak, dispergování v monomeru je mnohem snazší.

Mechanismus kopolymerizace laktamů závisí na charakteru iniciující skupiny – hydrolytická nebo acidolytická polymerizace s karboxy nebo amino skupinami, aniontová polymerizace s polymerními aktivátory nesoucími acylující nebo karbamoylující skupiny (esterové, isokyanátové), nebo přímo acyllaktamové skupiny.

Modifikované polyamidy připravené reaktivním vstřikováním. Metoda reaktivního vstřikování byla vypracována především pro výrobu polyurethanových výrobků z kapalných předpolymerů ve speciálních vstřikovacích strojích, opatřených zařízením pro mísení složek mezi vstřikovacím strojem, linkou pro vytvrzování výstřiků a vyjímáním zařízením. Pro tuto metodu se hodí pouze vysoce reaktivní systémy, aby výrobní cyklus byl co nejkratší. Tento požadavek splňuje aniontová polymerizace kaprolaktamu při použití rychlých katalytických soustav, které v současné době umožňují ukončit polymerizaci za 30 až 90 sekund při teplotě formy 135 až 145 °C. [1]

3.1.5 Směsi elastomerů s termoplasty

Tyto polymerní směsi jsou vyráběny intenzivním mícháním elastomeru a termoplastu. V některých případech je elastomerní fáze vulkanizována při intenzivním smykovém namáhání a dává dobrou disperzi síťovaného elastomeru ve tvrdém termoplastu. Tento proces je znám jako dynamická vulkanizace.

Daleko největší význam uvnitř této třídy mají směsi síťovaného EPDM a PP často označované jako TPO, jejichž prototypem je Santoprene (Monsanto) a Levaflex EP (Bayer). Jejich cena je asi dvakrát vyšší než styrenových TPE. Nově jsou vyvíjeny TPE na základě chlorovaných chemicky síťovaných polyolefinů, např. Alcryn (Du Pont) nebo směsi polypropylenu s polyethylenem s dlouhými větvemi (přibližně polovina délky základního makromolekulárního řetězce), prodávány např. pod označením Flexomer.

Polymer s reaktivními funkčními skupinami může také vytvořit jen část modifikačního systému, jako je tomu např. v tříložkové směsi polyamid-6 (PA-6)- rozvětvený polyethylen (PE)- kopolymer ethylenu s kyselinou methakrylovou, kde poslední složka plní úlohu tzv. kompatibilizátoru.

Dalšími příklady polymerních směsí jsou ternární směsi polyamid-termoplastická pryskyřice-polyakrilonitril, ABS terpolymer – PA-6 – hydrogenovaný butadienstyrenový kaučuk (SBR) nebo binární směs hydrogenovaný maleátový SBR – polyamid –6,6.

V poslední době je veden výzkum i ve směru jednodušších binárních směsí, např. PA-6 s SBR. [1]

3.2 Podle fyzikálních vlastností

Ukázalo se, že ačkoli je rozdělení TPE podle chemické výstavby důležité, je samo o sobě problematické. Proto se nabízejí jako rozlišovací kritérium fyzikální vlastnosti TPE, zejména změna vlastností s teplotou, tvrdost při pokojové teplotě, nebo modul elasticity. Pokud by se přihlíželo k tomu, že hlavní aplikační oblast elastomerů se pohybuje v rozsahu tvrdostí okolo 85 Shore A, ev. 35 Shore D, potom by zde mohla být jedna praxi odpovídající hranice pro rozdělení TPE. Na takové, které jsou blíže elastomerům a které jsou blíže termoplastům. Dále je třeba pamatovat na to, že u tvrdších polymerů se při daném zatížení vyskytují jenom odpovídající malé deformace. Potom získá na výzkumu nový návrh, který rozděluje TPE do tří tříd:

- Směsi kaučuků a termoplastů- směsné TPE (např. EPDM/PP),
- Měkké blokové kopolymery- víceúčelové TPE (např. SBS, SIS),
- Tvrdé blokové kopolymery- technické TPE (např. termoplastické polyurethany, kopolyestery a polyetheramidy).

Zatímco první třída ve středním a vyšším rozsahu tvrdosti je blíž elastickým termoplastům než termoplastickým elastomerům, obsahuje druhá třída víceúčelové TPE, které v teplotním rozsahu použití stojí blízko elastomerům a analogicky jako elastomery mohou být definovány. Název třídy technické TPE (také se označují jako konstrukční TPE) pochází z již mezi plasty zavedeného termínu technické plasty, ev. konstrukční plasty. Zavedení tohoto nového pojmu se bere jako ohraničení těchto ztužených produktů oproti měkkým elastomerům s tím, že mohou být užity pro četné konstrukční účely, a to i pro takové, kde nemohou být užity víceúčelové TPE. Díky tomu se dá snížit počet skupin TPE vlastně na dvě:

- Měkké víceúčelové TPE,
- Tvrdší technické TPE. [1]

4 APLIKACE

Díky své vysoké houževnatosti byly některé typy TPE použity k náhradě termoplastů. Avšak první oblast, ve které se TPE staly komerčně důležité, je náhrada vulkanizovaných kaučuků. V této aplikaci jsou i značné ekonomické výhody, jako je vyloučení přípravy směsí kaučuků s dalšími (vulkanizačními) přísadami, také vyhnutí se drahému procesu vulkanizace, která je poměrně pomalá, ireverzibilní a probíhá prakticky vždy za vyšších teplot. Naproti tomu, přeměna TPE z kapaliny ke kaučukovitému výrobku je rychlá, reverzibilní a probíhá za chlazení. Tato schopnost TPE dává výrobě možnost produkovat výrobky podobné pryži užitím rychlých postupů výroby vyvinutých pro plastikářský průmysl, např. vstřikování apod. Odpad může být většinou recyklován. Bohužel měkké TPE mají malou odolnost k rozpouštědlům a olejům, proto mohou být použity jen v oblastech, kde nejsou tyto vlastnosti tak důležité (např. obuvnictví nebo izolace vodičů) a dále jako adheziva a polymerní modifikátory. Tvrdší produkty, založené např. na polyurethanech, polyesterech a polyamidech, mají větší odolnost k olejům a rozpouštědlům. Proto jsou používány i v takových aplikacích, jako jsou brzdové hadice nebo těsnění a další součásti hnacích a řídicích systémů automobilů či lokomotiv. [1]

4.1 Blokové styrenové kopolymery

4.1.1 Náhrada klasické pryže (vulkanizovaného kaučuku)

Do této oblasti spadají hlavně kopolymery typu SBS a SEBS. Jsou vyráběny ve velkém rozsahu tvrdostí (35 Shore A až 55 Shore D).

Pro SBS bývá jako přísada často užit i samotný polystyren. Působí jako pomocný zpracovatelský prostředek v polymerní směsi a jako ztužovadlo ve výrobku. Dalšími přísadami mohou být i oleje, které produkty naopak změkčují, nebo krystalické polymery (např. PE) nebo kopolymery (např. ethylen-vinylacetát), které zlepšují odolnost vůči olejům a rozpouštědlům. Pro snížení ceny bez většího vlivu na fyzikální vlastnosti se používají inertní vláknitá a prášková plniva (např. mastek nebo křída).

Pro SEBS platí podobné zákonitosti pouze s tím rozdílem, že preferovaným aditivem je zde polypropylen, a to ze dvou důvodů. Zlepšuje zpracovatelnost a zvyšuje horní teplotu použitelnosti a odolnost vůči rozpouštědlům.

Materiály založené na SBS i SEBS vyžadují ochranu proti oxidační degradaci a v některých případech také proti ultrafialovému záření, v závislosti na jejich konečném použití. Účinnými antidegradanty jsou např. stíněné fenoly a deriváty benzotriazolu. Pokud produkt může obsahovat pigmenty, jsou velmi účinnými ochrannými prostředky proti slunečnímu záření titanová běloba (oxid titaničitý) a saze. [1]

4.1.2 Adheziva, těsnící materiály a povlaky

Jedná se o jednu s nejdůležitějších aplikací blokových styrenových kopolymerů. Vliv různých přísad záleží na tom, jaké materiály se spolu spojují. Jsou zde čtyři možnosti. Přísady mohou přecházet buď jen do polystyrenové fáze, nebo do elastomerní fáze, do obou fází, nebo do žádné z nich. Do první skupiny patří styrenové pryskyřice s vysokou teplotou měknutí. Zvyšují horní teplotu použitelnosti produktu. Protože zvyšují objem polystyrenové fáze, ztužují materiál. Podobně, přísady v elastomerní fázi materiál změkčují. Přísady, které pronikají do obou fází, jsou obvykle nežádoucí. Polymery, které nejsou mísitelné s žádnou fází (např. polypropylen), ovlivňují teplotu použitelnosti a ztužení produktů. Pro snížení ceny mohou být přidávána plniva. Produkty jsou aplikovány buď ve formě roztoku nebo taveniny. Preferovány jsou taveniny, které umožňují vyhnout se problémům spojeným s rozpouštědly (hořlavost, toxicita a znečištění ovzduší).

Některé konečné aplikace jsou:

- Adheziva citlivá na tlak jsou pravděpodobně nejstarším použitím polymerních směsí typu PS/SEBS. Produkty jsou obvykle aplikovány jako tavenina, ačkoli i forma roztoku je možná a má výhodu nízké viskozity. Konečné použití zahrnuje různé druhy pásků a štítků,
- Montážní adheziva (preferovány jsou SBS a SEBS ve formě taveniny),
- Těsnící materiály jsou dominantní aplikací pro SEBS. Obě formy, tavenina i roztok, jsou důležité. Taveniny jsou používány nejčastěji v automatizovaných procesech. Mohou být také zpevněny, např. při výrobě těsnících vložek, vytvářených až na

místě použití. Roztoky se používají ve stavebním průmyslu, jednak během počátečních konstrukčních prací a taktéž v průběhu údržby a oprav. [1]



Obr. 2. Těsnící vložka

[6]

Opláštění drátů a kabelů

Asfaltové směsi – Tato aplikace se poněkud liší od výše uváděných v tom, že styrenové TPE v tomto případě slouží k modifikaci vlastností asfaltů a bitumenů. V jiných aplikacích totiž adheziva naopak modifikují blokové kopolymery. Styrenové TPE zvyšuje teplotu měknutí asfaltů a bitumenů a také jejich pružnost (elasticitu). Dále zvyšuje tuhost, pevnost v tahu a elastické zotavení konečného produktu. Aplikace zahrnují především silniční, chodníkové a střešní krytiny včetně opravárenských tmelů. Styrenové TPE se uplatňuje jinde, kde vyžadujeme pružnost a vodovzdornost materiálu, např. v oblasti izolací. [1]



Obr. 3. Opláštění kabelů z Riteflexu

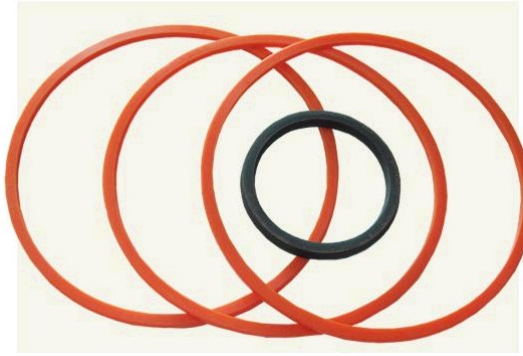
[7]

4.1.3 Polymerní směsi

Blokové styrenové kopolymery jsou technologicky mísitelné s překvapivě širokou škálou polymerů. Řada jak termoplastických, tak reaktoplastických polymerů může být touto cestou modifikována. [1]

4.2 Polyurethany

Oproti blokovým styrenovým kopolymerům jsou tvrdší, pevnější, dražší a odolnější vůči rozpouštědlům. Rozsah jejich tvrdosti je široký – od 65 Shore A do 75 Shore D. V nižším stupni tvrdosti do 85 Shore A konkurují vulkanizovaným kaučukům, ve stupni tvrdosti nad 55 Shore D termoplastům, reaktoplastům a kovům, mezi 40 a 55 Shore D konkurují elastomerním směsím, termoplastickým kopolyesterům a polyetheramidům. Používají se buď samostatně, nebo v polymerních směsích. [1]



Obr. 4. Těsnící kroužek

[8]

4.2.1 Náhrada vulkanizovaného kaučuku

Toto je nejdůležitější konečné využití polyurethanových blokových kopolymerů. Mohou se zde využít pracovní techniky typické pro konvenční termoplasty, tj. vstřikování, vytlačování atd. Důležitým krokem před vlastním zpracováním je sušení. Pokud by se materiál nevysušil, výsledný produkt by obsahoval póry (vznikající reakcí urethanové vazby, štěpitelné při zpracovatelských teplotách, se vzdušnou vlhkostí obsaženou v surovém TPE) a snáze by degradoval. Doporučená doba sušení je o 1 do 2 hodin při 100 °C. Suchý vzduch by měl cirkulovat zásobníkem i během zpracování. Po dokončení procesu mohou být produkty vystaveny přes noc teplotě asi 115 °C. Další významné aplikace využívají vysoké odolnosti vůči oděru a houževnatosti těchto polymerů. Zahrnují válce, ozubená kola, podrážky, kolečka, řemenové pohony a průmyslové hadice. Polymery s polyetherovými elastomerními segmenty našly uplatnění i v medicíně (implantáty). [1]



Obr. 5. Špuntová podrážka

[9]

4.3 Polyetherestery

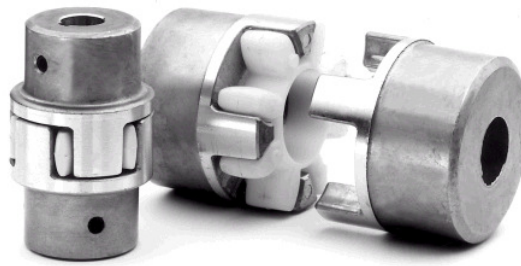
Podle délky tvrdých a měkkých segmentů a podle poměru jejich zastoupení představují buď měkčí (např. 35 Shore D) a pružnější nebo tvrdší (např. 72 Shore D) materiály. Díky svým vysokým mechanickým pevnostem, tepelné odolnosti odolnost vůči botnání v olejích, alifatických a aromatických uhlovodících, alkoholech, ketonech, esterech a hydraulických kapalinách a současně dobré elasticitě a vysokému modulu v ohybu, jsou velmi zajímavé pro mnoho upotřebení.

Ve srovnání s polyurethany mají vyšší moduly (tj. jsou tužší), jsou odolnější vůči studenému toku (krípu) a vykazují menší změny modulů s teplotou.

Částečně se jimi nahrazují pryže z kaučuků odolných vůči olejům pro jejich lepší fyzikální vlastnosti (např. pevnost v tahu) při teplotách nad 150 °C. Mohou být zpracovány vstřikováním a vytlačováním, ale také vyfukováním na fólie. Zpracování je snadnější než u polyurethanů, protože tepelná degradace je zde menším problémem. Aplikace zahrnují pružné spojky, těsnící kroužky, zavazadlové prostory aut, hydraulické a jiné hadice, lyžařské boty.

Z komerčně vyráběných jmenujme alespoň typy ELA 4100 a ELA 4300. ELA 4100 obsahuje tvrdé segmenty polybutylentereftalátu a měkké segmenty alifatického polyesteru. Jeho teplota tání je 210 °C, měknutí 90 °C a tvrdost 90 Shore D. Hodnoty pevností v tahu se pohybují mezi 4 až 11 Mpa a tažnosti od 800 do 1200 %.

ELA 4300 obsahuje tvrdé segmenty polybutylennaftalátu a měkké segmenty polytetramethylenglykolu. Má vyšší odolnost k hydrolýze než elastomer typu ELA 4100. Teplota tání se pohybuje v rozmezí 190-225 °C, měknutí 55-225 °C a tvrdost 22-55 Shore D. Tažnosti dosahují hodnot 600-1000 %, pevnosti v tahu 4-15 Mpa. [1]



Obr. 6. Pružné spojky

[10]

4.4 Polyetheramidy

Tvrdosti obchodních produktů jsou od 60 Shore A do 65 Shore D, tzn. měkké typy dosahují dále v klasickém elastomerním chování než termoplastické kopolyestery.

Používají se především jako náhrada vulkanizovaného kaučuku. Hlavní aplikací jsou podrážky a někdy i celá obuv, např. sportovní a lyžařské boty. [1]



Obr. 7. Lyžařské boty

[11]

4.5 Směsi elastomerů s termoplasty

Tato třída TPE má široký rozsah tvrdostí. V oblasti od 55 do 85 Shore A vykazují dobré elastické vlastnosti. Ve vyšších stupních tvrdosti vyplňují mezeru mezi elastomerem a termoplastem. V nejvyšších stupních tvrdosti konkurují houževnatým termoplastům. Vysoké teploty tání T_m vyžadují zpracování na strojích pro plasty.

Z této třídy TPE mají největší význam směsi PP s EPDM. Mají mnoho aplikací v automobilovém průmyslu a v oblasti izolací vodičů. Podmínky zpracování jsou podobné jako u PP a produkty jsou relativně stabilní, degradace během zpracování nebývá problémem. Odpad může být snadno znovu zpracován. V poslední době se stále více prosazují TPO a jejich modifikáty, zejména s Flexomery. [1]

5 VÝHODY A NEVÝHODY TPE

Na rozdíl od kaučukových směsí, ve kterých se vzhledem k možnosti navulkanizování sleduje maximální teplota během zpracování, u TPE musí technologický postup zajistit určitou minimální teplotu taveniny, aby v budoucím výrobku nevznikaly studené spoje. TPE jsou proto citlivější na rozdíly teplot během zpracování.

Další rozdíl mezi TPE a kaučukovými materiály je v tom, že kaučukové směsi mohou prostupovat i otvory menšími než 0,03 nm a vyžadují proto vysoce těsné formy, kdežto formy pro zpracování TPE takovou těsnost nevyžadují. Při zpracování TPE není nutno věnovat přílišnou péči přetokům a jinému technologickému odpadu, protože jej lze drtit a znovu použít. Mimo jednodušší zpracování a možnost recyklace odpadu se jako hlavní výhody TPE ve srovnání s klasickou pryží uvádějí nižší cena hotových výrobků, širší možnost volby barvy materiálu podle požadavků aplikace a rovnoměrnější kvalita výrobků.

TPE mají samozřejmě i své problémy a nedostatky. Největším problémem již před začátkem zpracování je obsah vlhkosti. Voda může při zpracování TPE vyvolat defekty na povrchu nebo uvnitř materiálů již v množstvích pouhých 0,2 až 0,3 %, které v kaučukových směsích nevadí. Pokud se TPE nezpracuje bezprostředně po otevření originálního obalu, zajištěného výrobcem proti vlhkosti, je nutno materiál obvykle sušit 2 až 4 hodiny.

Hlavní námitky proti TPE v některých aplikacích se týkají především horších vlastností za zvýšených teplot a větší trvalé deformace ve srovnání s pryží. [1]

6 TERMOPLASTICKÉ VULKANIZÁTY

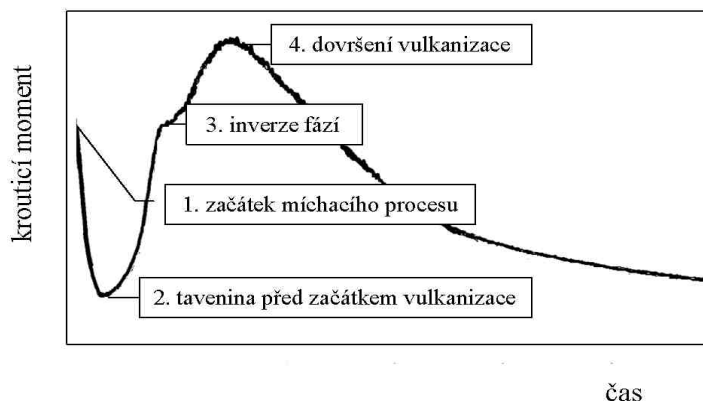
6.1 Dynamická vulkanizace

Přes své více než dvacetileté používání je proces dynamické vulkanizace ještě málo prozkoumán. Má několikero 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, kroutící moment. Proces můžeme rozdělit na několik etap: příprava komponentů (sušení, ohřev apod.) předběžné míchání (suché míchání, homogenizace, rozbíjení aglomerátů), vlastní míchání a odplynění.

Kaučuk a termoplast jsou nesnášenlivé látky. Z tohoto důvodu jejich směsi mají dva druhy morfologie. Jsou to diskrétní a kontinuální fázové struktury. Existují dva názory na problém fázové rovnováhy a změny fázové struktury během míchání. Jeden z nich posuzuje dvoufázové taveniny polymerů jako emulze. Mechanismus změn fázové struktury záleží 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 Boerem a Weberem, definuje proces vzniku fázové struktury jako důsledek stálého slučování a rozbíjení kapek roztavených polymerů během míchání a fázová inverze záleží na poměru rychlosti obou procesů. Při míchání se nejdříve formují dlouhá vlákna. Ta při malé úrovni smykového napětí koagulují v poměrně velké kapky. Jsou-li úroveň napětí vyšší než určitá kritická hodnota, vlákna se rozpadnou na poměrně malé částice. Platí, že větší kapky taveniny se rozbijí 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 rozbití kapku na menší. Pro zformování diskrétní 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 velikosti 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. Jinak může být získána obyčejná kaučuková směs bez vlastností termoplastického elastomeru, v důsledku vývoje vláknitých struktur kaučuku místo diskretních částic, nebo vznikne materiál s kontinuálními fázemi, která také obvykle nemá vlastnosti termoplastického elastomeru. Oproti tomuto názoru Parke a Karger-Kocsis neodmítají výrobu TPV s kontinuálními fázemi, o jejichž existenci v klasických TPV existují data. V každém případě je žádoucí, aby se fázová struktura zformovala před začátkem vulkanizace.

Průběh vulkanizace se kontroluje kroučícím momentem (obr.8) na rotorech míchacího stroje nebo spotřebou energie. Časová závislost kroučícího momentu má zvláštní tvar, každá část křivky odpovídá určité fázi procesu a určité morfologii materiálu. V průběhu tavení a homogenizace komponentů kroučící moment klesá a dosáhne minima při dosažení rovnovážné struktury taveniny. 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 plato na křivce, jsou domény kaučuku už natolik tuhé, že míchací stroj již nerozrušuje kapky kapaliny, ale drtí částice pryže.



Obr. 8. Časová závislost kroučícího momentu při dynamické vulkanizaci

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 dosažitelné stupně vulkanizace, 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 stupně vulkanizace, podobně jako vyšší teplota a rychlost míchání. Je pochopitelné, že za vyšších teplot je rychlost vulkanizace větší. Napětí působící na směs v důsledku míchání však vyvolává růst teploty. Obyčejně platí, že rychlost míchání musí odpovídat rychlosti vulkanizační reakce, tj. čím nižší je rychlost reakce, tím pomaleji se musí směs míchat. Jinými slovy, před ukončením vulkanizace se musí ustálit konečná fázová struktura, jinak je výsledkem směs drti 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 částic.

V současné době se používají jako vulkanizační činidla síra s urychlovači. Obecně platí, že komplexní vulkanizační systémy jsou účinnější než jednotlivá vulkanizační činidla.

Obyčejně i nízké stupně vulkanizace jsou dostatečné k výraznému zlepšení vlastností takových směsí. Pevnost a tažnost rostou a výrazně klesá trvalá deformace v porovnání s běžnými směsemi elastomerů a termoplastů. Na druhou stranu u směsi kopolymeru ethyleny s methylakrylátem a PP nebylo dosaženo snížení trvalé deformace v porovnání se směsí analogického složení bez dynamické vulkanizace, ale došlo k výraznému vzrůstu pevnosti a tažnosti. Mezi plně vulkanizované TPV se počítají jen ty, které mají koncentraci elasticky účinných řetězců sítě kaučukové fáze více než $7 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$. 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 materiál s polyethylentereftalátovou (PETP) maticí. Z hlediska mechanických vlastností je však

dynamická vulkanizace nejvhodnější. Existuje také možnost výroby TPV z TPO, např. typu EPM/PP, přidáním vulkanizačního činidla a následující dynamickou vulkanizací. 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 propanu. 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 morfologii. Nicméně, k průmyslové realizaci tento způsob rozhodně vhodný není. [2]

6.2 Morfologie

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 matrici, čímž se liší od kopolymerních TPE, které mají naopak termoplastické domény rozptýleny v kaučukové matrici a TPO, jejichž struktura je tvořena kontinuálními fázemi. Jemné disperze může být dosaženo za podmínky poměrně blízkých hodnot povrchového napětí (smáčivosti) kaučuku a termoplastu. 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 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 a dále chlorovaný polyethylen nebo fenolové a epoxidové pryskyřice, kterými si ze základního termoplastu nebo kaučuku roubováním získávají kompatibilizátory. Modifikace výrazně zlepšuje vlastnosti i poměrně snášenlivých polymerů, jako je EPDM/PP a zejména nesnášenlivých, např. EPDM/polyamid 6. Je nutno uvést, že kompatibilizace zužuje pásmo kontinuálních fází a občas může posunout fázovou inverzi. Jedním ze způsobů stanovení

snášlivosti polymerů je diferenciální řádkovací kalorimetrie. Jsou-li komponenty směsi zcela nesnášlivé, rozdíl mezi teplotami jejich skelného přechodu se po zamíchání zvětší, s rostoucí snášlivostí polymerů se tento rozdíl naopak zmenšuje. Při přípravě směsi polymerů je nutno nejenom správně vybrat komponenty o vhodné struktuře a vhodných molekulárních hmotnostech, ale i podmínky míchání zajišťující potřebnou strukturu směsi.

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. Při správném poměru viskozit a objemových dílů složek jsou polymery před začátkem vulkanizace 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 kaučuku před dynamickou vulkanizací nebo přidáním oleje ke směsi, který navíc dovoluje získat měkčí a více elastické druhy TPV. Některé publikace 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 zdrojů olej chybí jen v krystalických oblastech termoplastu, amorfní oblasti jej obsahují poměrně velké množství. S tím lze souhlasit za předpokladu podobnosti polarit složek polymerní směsi, neboť pak amorfní fáze termoplastů musí mít k olejům podobnou afinitu jako amorfní fáze kaučuků. Pochopitelně, čím více je v 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, vytvoří v oleji suspenzi, což usnadní zpracování. Olej nesmí být prchavý a náchylný k migraci uvnitř směsi. Její morfologie výrazně ovlivňuje hodnota napětí způsobovaného 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 síťování. 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 i rozdíly domén mezi nimi.

Vlastnosti TPV výrazně ovlivňuje i krystalizace matrice. 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 vulkanizace než nevulkanizované, neboť v nich brání rozšíření krystalických oblastí rozsáhlá kaučuková fáze. Množství přidaného vulkanizačního činidla neovlivňuje stupeň krystalizace, 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. Obsahuje-li směs olej, vysoký stupeň krystalizace brání jeho migraci v materiálu. [2]

6.3 Mechanické vlastnosti

Rozmezí hodnot mechanických a některých dalších vlastností TPV, důležitých z hlediska jejich aplikací, uvádí tab.1. Podle své povahy, jako jiné TPE, projevují TPV vlastnosti kaučuků i termoplastů. Možnost snadného získání materiálu s nízkou tvrdostí je velkou výhodou TPV. 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 směsí EPDM/PP bylo zjištěno, že při obsahu EPDM kolem 20 % projevuje materiál 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 směsi. Se zvyšováním 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, které však výrazně 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 obsahovat 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 nevracejí k původnímu tvaru, můstky částice 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 napětí. 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 teplovzdorné 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 TPV srovnatelnou s pryžemi na základě EPDM nebo chloroprenového kaučuku (CR). Také dynamické vlastnosti mají podobné jako běžné vulkanizované kaučuky. Lepší vlastnosti vykazují jen pryže na základě přírodního kaučuku. 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 jemností směsi a stupněm vulkanizace částic kaučuku. [2]

Tab. 1. Přehled mechanických a některých dalších vlastností TPV

Vlastnosti	Rozpětí hodnot
Hustota, g cm ⁻³	0,94 - 0,97
Modul pružnosti v tahu, MP	400 - 900
Pevnost v tahu, Mpa	2 až 30
Tažnost, %	200 - 600
Trvalá deformace, %	6 až 60
Rázová houževnatost Charpy, kJ m ⁻²	> 20
Tvrdost, Shore	28 A – 65 D
Tvarová stálost Vicat 5 kg, °C	40 - 80
Teplota použití, °C	- 60 až 130
Měrný povrchový odpor Ω m	10 ¹² - 10 ¹⁵
Nasákavost (za 24 h při 23 °C a relativní vlhkosti 50%), %	0,1

6.4 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 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. [2]

6.5 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 nejhodnější typy. 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 zpracování, 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.

Perspektivní jsou TPV na základě NR a polyolefinů z důvodu dobré snášenlivosti a dobrých mechanických vlastností. 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 polybutylentereftalátu. 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. Takový stav je pravděpodobně důsledkem širokého použití jmenovaných složek a jejich poměrně nízké ceny. [2]

6.6 Zpracování

Zpracování TPV má výhodu a nedostatky zpracování termoplastů. K výhodám patří, že se snadno zpracovávají jako termoplasty, což je levněji 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 v materiálu matrice. Samozřejmě, je zde možnost recyklovat technologický odpad a nekvalitní výrobky. Vážným nedostatkem valné 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 polykondenzáty. 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 zvulkanizována, což spotřebuje hodně času a energie.

Často se přidávají plniva za účelem zlepšení vlastností nebo snížení ceny. Zatím je málo zkoumán vliv nanočástic na vlastnosti TPV. Wu a Chu uvedli údaje o možnosti výroby nanokompozitu na základě TPV a nanočástic oxidu křemíku. PP byl modifikován maleinanhydridem 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 maleinanhydridu, zatímco nanočástice stupeň krystalizace neovlivnily. Bez modifikace složek nemá kompozice dobré mechanické vlastnosti. Zvýšení množství maleinanhydridu vedlo k usnadnění dispergace nanočástic a zlepšení mechanických vlastností. Proti tomu však svědčí některé údaje Mirzazadeha a Katbaba. Ti našli na analogické kompozici, že přidávkem 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 vyvinut zajímavý způsob recyklace pneumatik. Drcená a termicky degradovaná pryž se přidávala do směsi EPDM/polyethylen o nízké hustotě (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 závisí na smykovém napětí. Růst smykového napětí vyvolává značné snížení viskozity, zatímco stoupaní 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. 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 lepidel. 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. [2]

6.7 Předpověď vlastností TPV podle charakteristik jejich složek

Na základě diskutovaných údajů můžeme vyvodit vztahy mezi vlastnostmi základních složek směsí a získaného výsledného materiálu. 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 u pryže.

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

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 interakce makromolekul složek a vyjadřují hodnotu napětí mezi fázemi 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).

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 materiálu. [2]

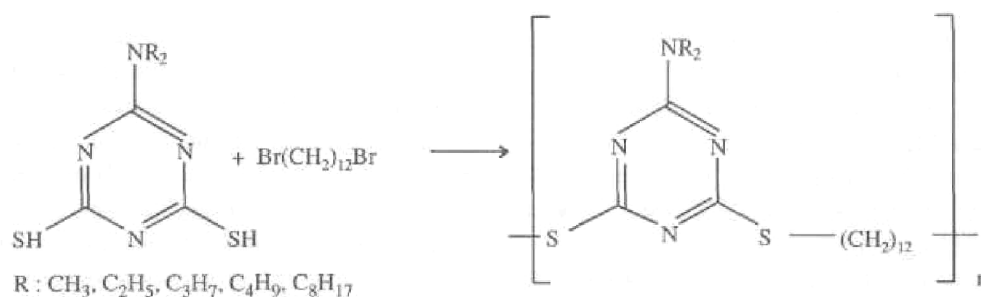
7 POSLEDNÍ SMĚRY VE VÝVOJI TERMOPLASTICKÝCH ELASTOMERŮ

7.1 (Multi) blokové kopolymery

Některé TPE, jako např. triblokové styren-butadien-styrenové kopolymery, blokové polyurethany, polyestery a polyamidy byly vyvinuty na základě vzniku makromolekulárních řetězců obsahujících tvrdé (termoplastické) a měkké (elastomerní) segmenty. Na stejném základě byly připraveny multiblokové polyetheraramidové a polybutadienaramidové kopolymery a nedávno pak TPE odvozené od triazindithiolů, které byly shledány slibnými tvrdými segmenty vzhledem k silným intermolekulárním agregacím polárních s-triazinových kruhů. [3]

7.1.1 TPE odvozené od triazindithiolů

Tyto polysulfidy byly syntetizovány fázově-přenosovou polykondenzací 6-dialkylamino-1,3,5-triazin-2,4-dithiolů s 1,12-dibromdodekanem (obr.9) .



Obr. 9. Schéma polysulfidu

Polykondenzace probíhá do vysokých konverzí v alkalickém vodném roztoku nitrobenzenu a je katalyzována cetyltriambromidem. Teplota skelného přechodu získaných polymerů o vysoké molární hmotnosti klesá s rostoucí délkou alkylových substituentů. Vzhledem k poměrně vysoké teplotě skelného přechodu v případě 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. 2). Představují novou skupinu termoplastických elastomerů majících pevnost v tahu 19 až 24 MPa, tažnost 400 až 600 % elastické zotavení 88 až 99 %. [3]

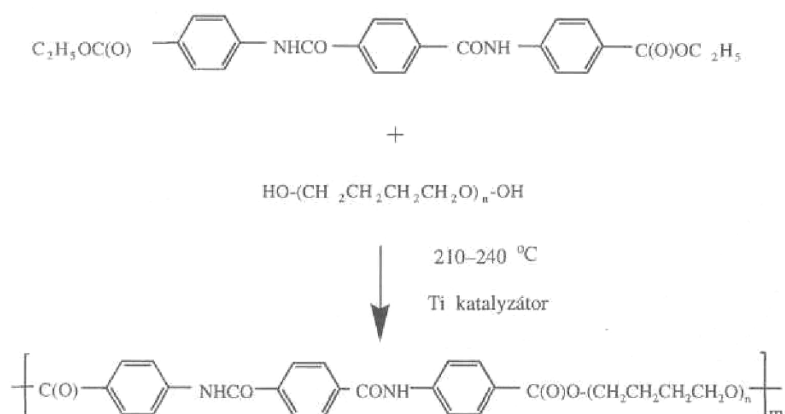
Tab. 2. Vlastnosti TPE odvozených od triazindithiolů

Parametr	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	0,2
Pevnost v tahu (MPa)	42	24	19	19	7
Tažnost (%)	260	630	570	430	320
Elastické zotavení (%) pro protažení na 100 %	40	99	98	88	34

7.1.2 TPE s tereftalamidovými tvrdými segmenty jednotlivé délky

Nový typ polyesteramidového elastomeru se zcela řízenou strukturou je výsledkem polykondenzace tereftalamidového monomeru s polytetramethylenoxidglykolem v tavenině (obr.10).

Jejich tepelné vlastnosti významně závisí na koncentraci tvrdého segmentu. Délka řetězce měkkého segmentu je hlavním faktorem, který řídí tvrdost a teplotu měknutí, zatímco teplota skelného přechodu na ní prakticky nezávisí. Teplota křehnutí pod $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ umožňuje používat tyto TPE i pro nízkoteplotní aplikace. Kombinace odolnosti vůči zvýšeným teplotám s kaučukovitým chováním, dobrou odolností vůči olejům a vynikajícími zpracovatelskými charakteristikami těchto polyetheresteramidových termoplastických elastomerů je činí využitelnými v takových aplikacích, jako jsou součásti automobilů a jiné konstrukční prvky sloužící v náročných podmínkách. [3]



Obr. 10. Schéma vzniku polyesteramidového elastomeru

7.1.3 TPE připravené technikou vzájemně se pronikajících sítí

Další nový typ TPE představují vzájemně se pronikající sítě polyurethanů a kopolymerů methakrylátu se styrenem. Byly syntetizovány technikou současně vznikajících pronikajících se sítí. Vznik polyurethanové sítě je obvykle rychlejší než vznik sítě kopolymeru methakrylátu se styrenem. Proto v průběhu syntézy přechází systém ze snášlivého (kompatibilního) do nesnášlivého (nekompatibilního) stavu. Poměr reagujících komponent má významný vliv na separaci fází. I když však obsah polyurethanu dosahuje 60 až 80 %, stále představuje dispergovanou nebo další kontinuální fázi a zapletením na mezifázovém rozhraní dochází k vzájemnému prostupování sítí. Jejich morfologie je obdobná morfologii dynamicky vulkanizovaných TPE. Mechanické vlastnosti ukazuje tab.3. Dobrá termoplastičita těchto nových TPE umožňuje jejich míchání, hnětení a tváření v teplotním intervalu od 120 do 150 °C.

Také dnes již klasických termoplastických polyurethanových elastomerech podléhají tvrdé a měkké segmenty mikrofázové separaci. Jejich 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 sazemi, byla vypracována nová makromolekulární teorie nelineární viskoelastivity termoplastických polyurethanových elastomerů. 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. [3]

Tab. 3. *Mechanické vlastnosti TPE na základě vzájemně se pronikajících sítí*

polyurethanů (PU) a kopolymerů methylnmethakrylátu se styrenem (PMS)

Parametr	PU/PMS ^A			
	50/50	60/40	70/30	80/20
Tvrdość Shore A	85	80	70	64
Pevnosť v tahu (Mpa)	13,4	18,2	14,1	11,8
Tažnosť (%)	120	280	340	420
Trvalé protažení (%)	12	8	4	6

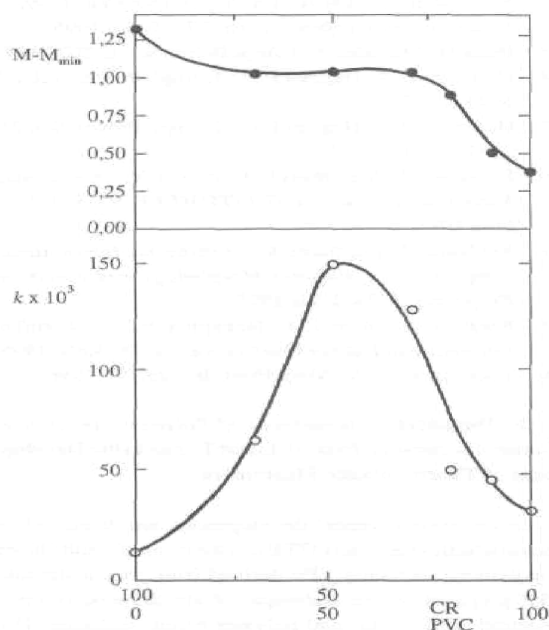
A.Hmotnostní zlomek

7.2 Polymerní směsi

V průběhu vývoje TPE byly na základě polymerních směsí realizovány výsledky systematického výzkumu morfologie, struktury a vlastností dynamicky vulkanizovaných směsí krystalických termoplastů a kaučuků. Později byly zkoumány směsi amorfních termoplastů s kaučuky, zejména polyvinylchloridu s butadienakrylonitrilovým, butadienstyrenovým a chloroprenovým kaučukem. [3]

7.2.1 TPE připravené společnou koagulací polychloroprenového latexu a polyvinylchloridového latexu

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 stárnutí. 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 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 nevýhodou je, 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.11, 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]



Obr. 11. *Koncentrační závislosti rychlostní konstanty
a vulkametrického stupně*

7.2.2 Směsi kopolyesterových TPE s polyvinylchloridem

Termoplasty a kaučuky se kombinují nejen vzájemně, ale připravují se i jejich směsi s jinými TPE, jakož i směsi různých typů TPE. 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 užitečnou hodnotou modifikovaného materiálu, používaného v početných konstrukčních aplikacích. Fyzikální vlastnosti takové polymerní směsi závisí především na její struktuře v tuhém stavu, která je zase závislá na morfologii vytvářející se během míchacího procesu. Spektra získaná nukleární magnetickou rezonancí prokázala existenci tří fází: dvou mikrokrytalických, vytvořených separovaným kopolyesterem a PVC, a jedné amorfnní představují směs obou složek.

Podobně složitou morfologii, jež je výsledkem intermolekulárních a intersegmentárních interakcí, vykazují směsi multiblokového polyetheresteru s multiblokovým polyesterurethanem a polyetherkarbonáturrethanem. [3]

8 RPA 2000

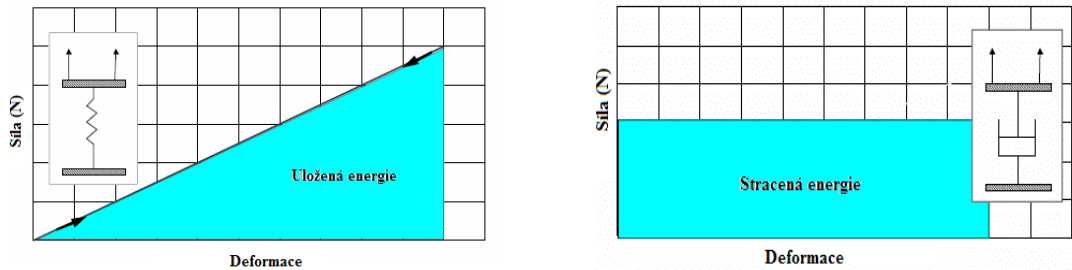
Rubber Process Analyzer (RPA) je univerzální přístroj pro měření dynamických a viskoelastických vlastností vstupních polymerů, surových směsí, ale i výsledných vulkanizátů. Jedná se o bezrotorový typ rheometru v uspořádání „kužel – kužel“, kde je zkušební vzorek namáhán smykovou deformací a měřenou veličinou je komplexní krouticí moment S^* . Jde o produkt firmy Alpha Technologies, která je dlouhodobým dodavatelem měřicí techniky pro gumárenský průmysl po celém světě. Mezi nejvýznamnější zákazníky patří bezpochyby pneumatikářské giganty jako jsou Michelin, Bridgestone, Goodyear, Pirelli, Continental a další. Dlouholeté zkušenosti a pečlivé naslouchání zákazníkům vedlo k vyvinutí ve své podstatě unikátního přístroje, nekorunované královně - RPA 2000.



Obr. 12. RPA 2000

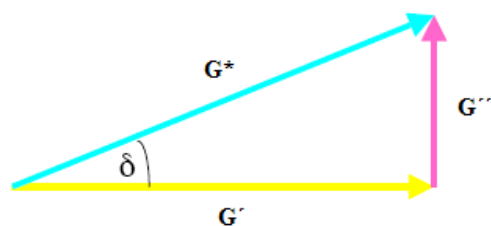
Mezi základní veličiny, které jsou v gumárenském průmyslu nejvíce sledovány patří hodnoty vulkanizačních charakteristik, viskozity Mooney a fyzikálně mechanických vlastností. Je si však potřeba uvědomit, že ne vždy jsou tyto hodnoty postačující. Nedokážou nám odpovědět na řadu otázek, které by často velmi usnadnily další rozhodování při řešení problémů. Například měření viskozity Mooney je již zastaralý způsob určování tokových vlastností kaučukové směsi. Výsledkem tohoto měření je jediný bod na křivce, který je měřen při velmi nízkých hodnotách rychlosti smykové deformace. Při těchto podmínkách navíc žádný zpracovatelský proces neprobíhá, proto nejsme schopni předpovídat, jak se materiál bude chovat například při vytlačování nebo při vstřikovávání. Mezi další velmi významné vlastnosti, které by měly být podrobeny bližšímu zkoumání, patří hodnoty komplexního modulu G^* (a jeho složek G' , G''), ztrátového faktoru $\tan \delta$ a

komplexní dynamické viskozity η^* (a jejích složek η' , η''). Právě tyto veličiny vypovídají o skutečném chování materiálu. [4]



Obr. 13. *Elastický modul G , Viskózní modul G''*

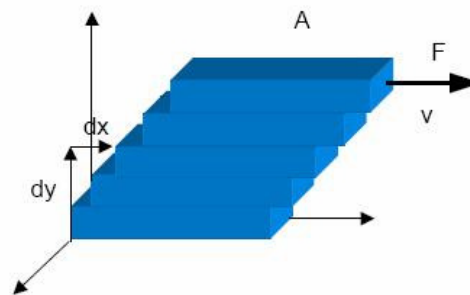
Komplexní modul G^* je složen ze dvou základních složek, které charakterizují viskoelastické chování materiálu. První je složka elastická (reálná) G' a druhá složka viskózní (imaginární) G'' . Elastickou složku G' si je možno představit jako chování ocelové pružiny, kde veškerá energie, kterou na pružinu působíme, se v ní ukládá a po uvolnění napětí se vyzáří zpět do okolí. Naproti tomu lze chování složky viskózní G'' demonstrovat na chování pístu. Zde je veškerá energie pohlcena viskózní kapalinou a přeměněna na teplo. Viskoelastické látky se chovají podobně jako soustavy, v nichž jsou různým způsobem, ať už paralelně, nebo v sérii, spojeny elastické a viskózní prvky, tedy pružiny a písty. Velmi důležitou veličinou při posuzování, zejména výsledných vulkanizátů, je hodnota ztrátového faktoru $\tan \delta$, který je dán poměrem elastické a viskózní složky. Podle definovaných podmínek testu se pomocí této veličiny hodnotí velikost valivého odporu případně hřetí, u běhounových částí pneumatiky. [4]



Obr. 14. *Ztrátový faktor $\tan \delta$*

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad [4]$$

Komplexní dynamická viskozita η^* je také složena ze dvou základních složek, jako komplexní modul. Mluvíme zde také o reálné η' a imaginární η'' složce dynamické viskozity. Hodnota dynamické viskozity ukazuje, jak materiál teče při různých hodnotách rychlosti smykové deformace. Tento fakt umožňuje pozorovat chování dané gumárenské směsi při celé řadě zpracovatelských procesů. Ale také je možno jej využít ke sledování molekulové hmotnosti vstupních surovin, případně ke stanovení stupně degradace polymeru při přípravě kaučukových směsí či dalších zpracovatelských operacích . [4]



Obr. 15. Složky dynamické viskozity

$$\text{Dynamická viskozita} \quad \eta = \frac{\tau}{\gamma} \quad [Pa \cdot s]$$

$$\text{Smykové napětí} \quad \tau = \frac{F}{A} \quad [Pa]$$

$$\text{Smyková deformace} \quad \gamma = \frac{dx}{dy} \quad [s^{-1}]$$

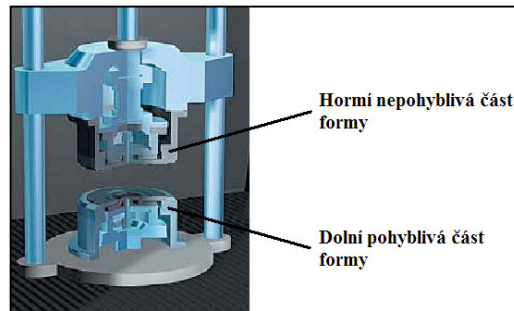
8.1 Stručná charakteristika přístroje RPA 2000

Zařízení bylo vyvinuto za účelem provádět na něm velmi rozmanité testy na celé řadě materiálů, se kterými gumárenský průmysl přichází do styku. Jak již bylo napsáno, lze testovat surové polymery přicházející do výrobního řetězce, připravené směsi, ale také výsledné vulkanizáty. Mezi další významnou skupinu materiálů, kterou lze testovat, jsou stále populárnější termoplastické elastomery (TPE), termoplastické vulkanizáty (TPV) a termoplastické polyuretany (TPU). Se speciální výbavou lze studovat i chování takových materiálů, jako jsou polypropylen (PP), polyetylén (PE), polyvinylchlorid (PVC), akrylonitril-butadien-styrenové kopolymery (ABS), polystyren (PS) a polyamidy (PA).

Na základě možnosti měnit celou řadu parametrů testů, lze měřit velmi rozmanité vlastnosti. Všechny zmíněné veličiny je možno vzájemně kombinovat a získávat tím unikátní výsledky, na základě kterých je možno odhalit příčiny vzniku problémů v procesu výroby. Mezi parametry, které lze i v průběhu testů měnit patří:

- Teplota 30 – 230 °C
- Frekvence oscilace 0,03 – 33 Hz
- Úhel oscilace 0,05 – 90° (0,3% – 1255%)
- Čas 0 – 9999 min

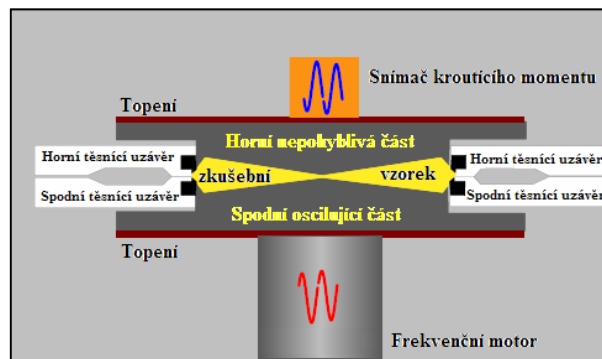
Připravený vzorek elastomeru, případně směsi, o hmotnosti okolo 5g je umístěn do měřicího zařízení, kde je uzavřen silou 15kN. Horní a spodní části formy jsou vyhřívány s přesností $\pm 0,3^{\circ}\text{C}$ na, což dohlíží velmi přesná platinová teplotní čidla umístěná těsně u povrchu formy. Výhodou celého zařízení je i možnost formu chladit pomocí proudícího vzduchu. Zde je teplotní skok přibližně $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$.



Obr. 16. Detailní pohled na měřicí část

Při měření termoplastů a termoplastických elastomerů je hmotnost vzorku ve srovnání s elastomery o 5 – 10 % vyšší. Také, jak již bylo napsáno, je zapotřebí speciální zařízení, které kontroluje proces uzavírání měřicích částí. To proto, aby nedošlo k poškození nenataveným materiálem, který může mít tvrdost i okolo 90 ShA a měřicí části by tak při náhlém uzavření poškodil. Proto je přístroj opatřen plynulou regulací uzavírání, aby měl materiál čas se roztavit a následně plně vyplnit prostor mezi měřicími částmi.

Krouticí moment je přenášen přes vzorek ze spodní oscilující části do horní, která je opatřena senzorem, který změnu krouticího momentu zaznamenává, a softwarem, jenž je součástí zařízení RPA 2000 a vyhodnocuje měřené veličiny. O oscilaci spodní části formy se stará speciální motor, který je schopen pracovat ve velmi širokém rozsahu frekvencí a úhlů oscilace. Konstrukce komory, v níž je vzorek umístěn, je velmi zajímavá, jak je vidět na obrázku. Konstrukce typu „kužel – kužel“ je zvolena záměrně, aby po celém povrchu zkoušeného vzorku bylo zaručeno stejné smykové namáhání. Komora, do níž je vzorek uzavírán, je utěsněna pryžovým těsněním, které udržuje konstantní objem vzorku. Přebytečné množství materiálu je pak pomocí drážek odvedeno do přetokové oblasti.



Obr. 17. Měřicí ústrojí RPA 2000

Unikátní vlastností toho přístroje je možnost měřit při velmi vysokých hodnotách úhlu deformace společně s vysokými hodnotami frekvence oscilace. Žádný jiný přístroj tohoto typu tuto schopnost nemá. Navíc při vysokých úhlech deformace, řádově okolo 100 %, je zaručena excelentní přesnost měření. Ta se u všech prováděných testů pohybuje pod hodnotou 1,5% chyby měření! To je násobně vyšší přesnost v porovnání s rheometry rotorového typu. Také citlivost daného zařízení je velmi vysoká. Přístroj dokáže rozpoznat ve vzorku přítomnost 0,3 dsk (hmotnostních dílů na 100 dílů kaučuku) sazí, 0,3 dsk oleje a dokonce 0,01 dsk urychlovačů vulkanizace (látek, které podstatně urychlují rychlost vulkanizace). [4]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

9 CÍL PRÁCE

V praktické části bylo mojí úlohou stanovit:

- Možnosti využití RPA 2000 pro měření tokových vlastností TPE.
- Porovnání přípravy zkušebních vzorků. (ve formě granulí a lis.desek)
- Měření pomocí ochranné fólie či bez ní.

9.1 Materiál pro měření

Byly použity dva typy termoplastických elastomerů na bázi SBS (styren – butadien - styren) z produkce firmy ExxonMobilChemical pod obchodním názvem Santropen. A to elastomer typu N 1024 o tvrdosti 24 °ShA a S 121-58 o tvrdosti 58 °ShA.

9.2 Měřicí technika

RPA 2000 - je oscilační rheometer, který pracuje na principu „kužel – kužel“, kde můžeme měnit frekvenci a úhel deformace zkušebního vzorku. Také teplotu, která se nám pohybuje v rozmezí 30° - 230°C. Tento přístroj je dodávaný na trh firmou Alpha Technologies.

9.2.1 Podmínky měření a měřené veličiny

- Teplota: 180°C, 190°C, 200°C
- Frekvence oscilace: 0,1 – 33 Hz
- Úhel deformace: 10 %
- Měřená veličina: η^* komplexní dynamická viskozita [Pa.s]

10 MĚŘENÍ

10.1 Měření tokových vlastností

Úlohou této části bylo ověřit možnosti využití RPA 2000 pro měření dynamické viskozity výsledných TPE. Měření bylo prováděno na vzorcích granulátu typu N 1024 s fólií (tab.4) a typu S 121-58 s fólií (tab.5), které byly odebrány ze sáčku a následně nasypány do měřicího ústrojí.

Tab. 4. Hodnoty dynamické viskozity v závislosti na frekvenci (granulát

N 1024 s fólií)

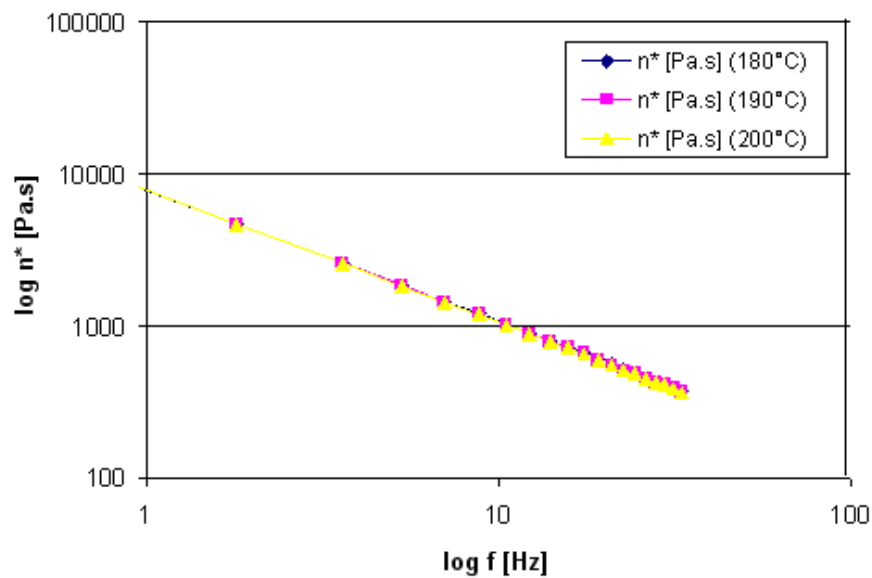
f [Hz]	n* [Pa.s] (180°C)	n* [Pa.s] (190°C)	n* [Pa.s] (200°C)
0.1	59786	61063	61205
1.8	4675	4711	4692
3.6	2608	2613	2589
5.3	1867	1865	1832
7	1455	1451	1443
8.8	1216	1207	1201
10.5	1020	1024	1019
12.2	889	892	891
14	796	794	790
15.7	728	724	721
17.4	671	669	662
19.1	601	601	599
20.9	561	555	558
22.6	523	515	514
24.3	497	492	489
26.1	459	454	454
27.8	433	429	424
29.5	421	416	415
31.3	396	390	388
33	377	374	368

Tab. 5. Hodnoty dynamické viskozity v závislosti na frekvenci (granulát

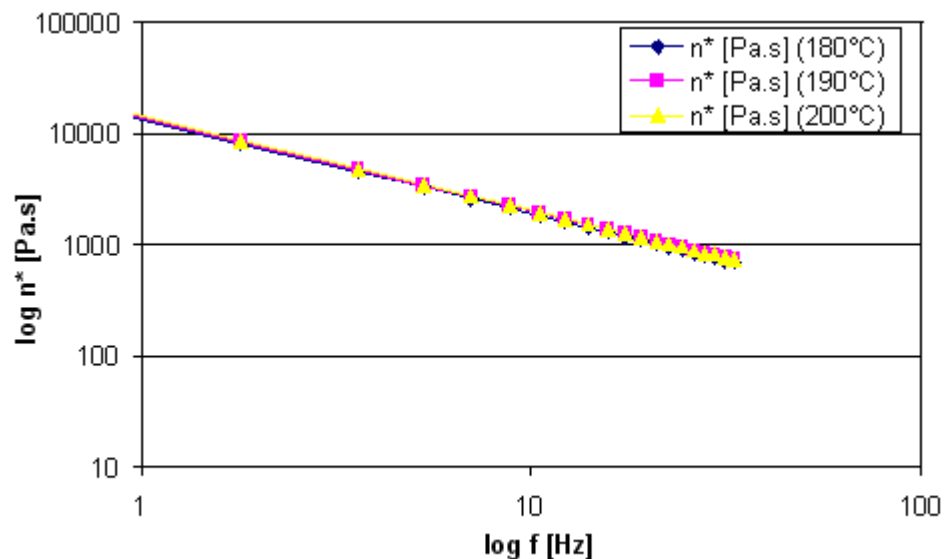
S 121-58 s fólií)

f [Hz]	n* [Pa.s] (180 °C)	n* [Pa.s] (190 °C)	n* [Pa.s] (200 °C)
0.1	98179	101370	105912
1.8	8108	8451	8570
3.6	4600	4779	4856
5.3	3314	3436	3464
7	2593	2714	2739
8.8	2159	2262	2278
10.5	1844	1937	1944
12.2	1620	1703	1717
14	1442	1517	1530
15.7	1308	1391	1395
17.4	1188	1264	1270
19.1	1102	1167	1178
20.9	1025	1080	1083
22.6	949	1009	1016
24.3	904	965	971
26.1	841	894	899
27.8	793	846	851
29.5	771	824	828
31.3	723	779	781
33	702	753	754

Z naměřených dat byly sestrojeny patřičné grafy pomocí softwaru Microsoft Excel, ve kterých se výsledné křivky upravily na přímky pomocí logaritmických os.



Graf č.1: Závislost dynamické viskozity na frekvenci (granulát N1024 s fólií)



Graf č.2: Závislost dynamické viskozity na frekvenci (granulát S151 -58 s fólií)

Z výsledných grafů jsem došel k závěru, že rozdíl mezi tokovými vlastnostmi při teplotách 180 °C, 190 °C a 200 °C je minimální. Z tohoto závěru lze říci, že dané materiály je možno zpracovávat při teplotách okolo 180°C, kdy mají stejné tokové vlastnosti jako při teplotě 200°C. Základní provedená měření ukazují, že je velmi jednoduché provádět měření

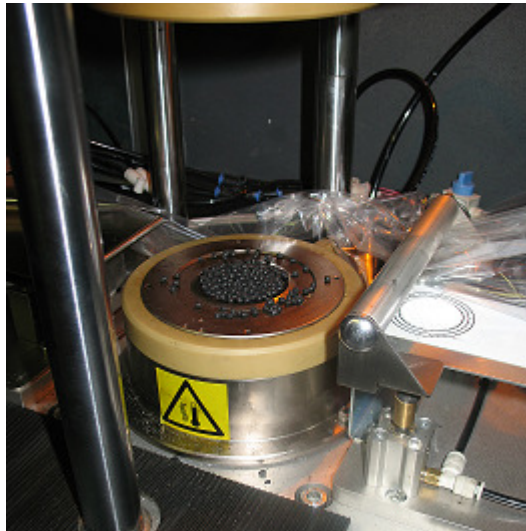
tokových vlastností TPE za pomoci krátkých a efektivních testů pomocí zařízení RPA 2000. V další části práce se proto můžeme zaměřit na možnosti přípravy vzorků a měřících postupů.

10.2 Porovnání přípravy zkušebních vzorků

Většina materiálů na bázi TPE je ve formě granulí, se kterými se velmi špatně pracuje. Při vkládání testovaného materiálu mezi měřící části přístroje dochází k jejich rozptýlení i mimo místa k tomu určená. Z tohoto důvodu byly připraveny zkušební desky lisováním a následně z nich vysekány zkušební vzorečky.

Měření s granulátem

Měření bylo provedeno na vzorcích granulátu, který byl nasypán do měřícího hnízda. Jak je z obrázku patrné (obr. 18), při sypaní dochází k rozptýlení po celém měřícím ústrojí a k znečištění celého přístroje.



Obr. 18. Rozptýlení granulátu

Lisování zkušebních desek

Byl použit hydraulický lis (obr. 19) s přítlačnou silou 16 MPa, který byl před vložením předem připraveného granulátu vyhřátý na teplotu 190 °C. Po zalisování, které trvalo přibližně 10 minut, se vylisovaná destička o rozměru 120x120x5 mm vyjmula a ochladila při teplotě 100 °C po dobu 10 minut.



Obr. 19. Hydraulický lis

Poté již nic nebránilo k tomu, aby se vzoreček vyseknul z destičky pomocí vysekávacího zařízení (obr.20) R2000 (Alpha Technologies), který je běžnou součástí RPA 2000 a byl použit k měření. Výhodou daného vysekávacího zařízení je příprava přesně definovaného zkušebního tělesa.



Obr. 20. Vysekávání vzorečku z destičky

Toto porovnání bylo provedeno z toho důvodu, abychom si ověřili možnosti přípravy zkušebních vzorků. Následující tabulky obsahují data získaná měřením vzorečku z vylisované desky typu N 1024 s fólií (tab.6) a typu S 121-58 s fólií (tab.7).

Tab. 6. Hodnoty dynamické viskozity v závislosti na frekvenci (vylis.deska

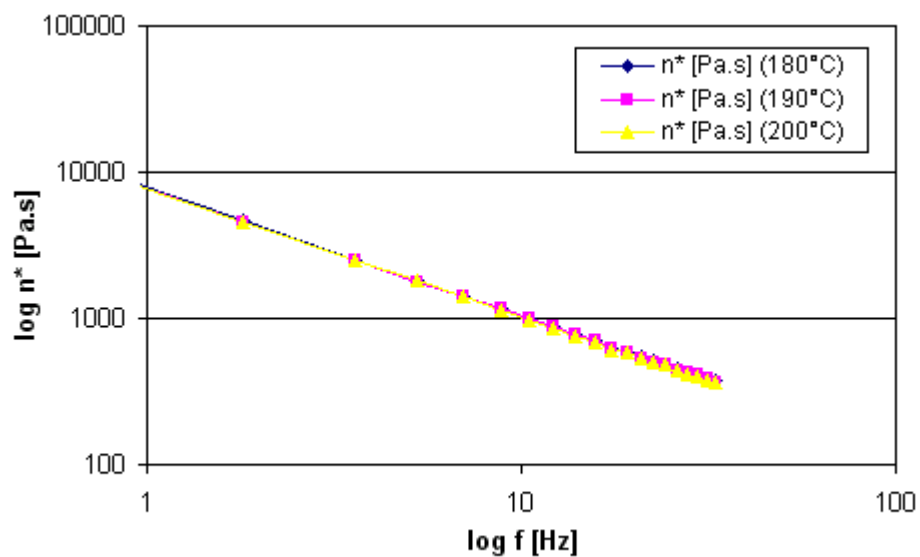
N 1024 s fólií)

f [Hz]	n* [Pa.s] (180 °C)	n* [Pa.s] (190 °C)	n* [Pa.s] (200 °C)
0.1	59762	60150	59152
1.8	4650	4555	4506
3.6	2531	2530	2520
5.3	1814	1791	1797
7	1429	1398	1413
8.8	1157	1188	1133
10.5	998	994	981
12.2	878	877	857
14	772	766	754
15.7	707	705	692
17.4	628	625	608
19.1	590	582	577
20.9	542	536	529
22.6	508	507	500
24.3	482	481	477
26.1	449	445	440
27.8	422	421	415
29.5	411	415	406
31.3	383	385	380
33	372	367	363

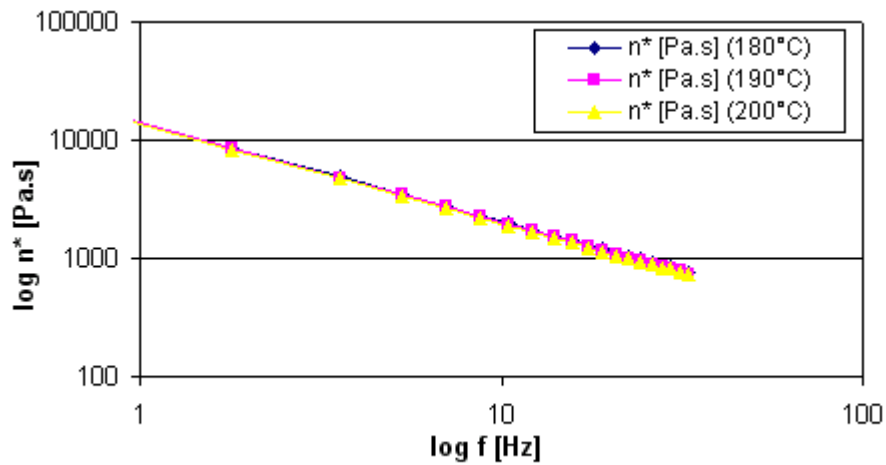
Tab. 7. Hodnoty dynamické viskozity v závislosti na frekvenci (vylis.deska S 121-58 s fólií)

f [Hz]	n* [Pa.s] (180°C)	n* [Pa.s] (190°C)	n* [Pa.s] (200°C)
0.1	100032	99527	99127
1.8	8570	8485	8282
3.6	4892	4797	4703
5.3	3512	3442	3397
7	2777	2721	2676
8.8	2299	2258	2209
10.5	1980	1947	1903
12.2	1747	1719	1676
14	1552	1527	1489
15.7	1422	1398	1360
17.4	1280	1259	1215
19.1	1196	1176	1144
20.9	1100	1081	1052
22.6	1036	1017	991
24.3	986	970	943
26.1	913	899	875
27.8	864	851	823
29.5	842	829	807
31.3	794	780	757
33	758	746	727

Z naměřených dat byly opět sestrojeny grafy pomocí softwaru Microsoft Excel jako v předešlém případě.

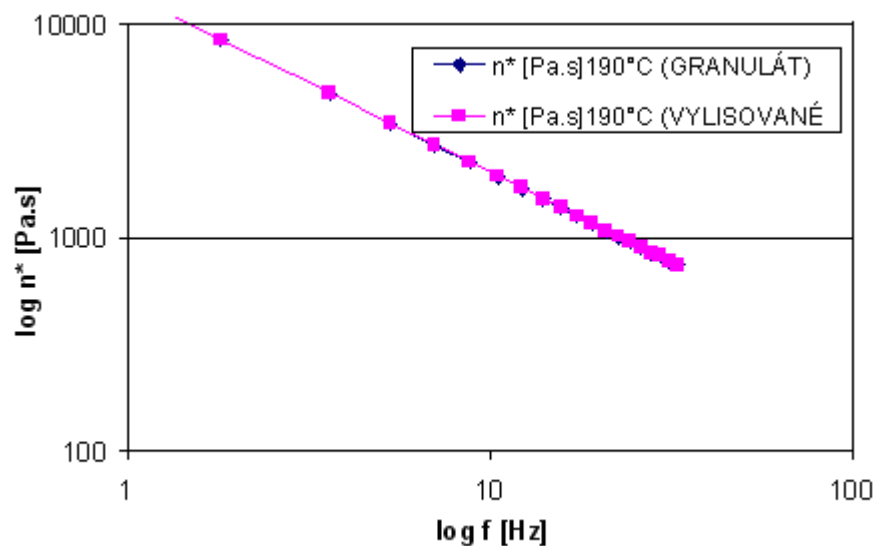


Graf č.3: Závislost dynamické viskozity na frekvenci (vylis.deska N1024 s fólií)



Graf č.4: Závislost dynamické viskozity na frekvenci (vylis.deska S151-58 s fólií)

Následně bylo zjištěno, že tokové vlastnosti při daných teplotách u obou typů elastomerů jsou stejné. Z toho důvodu byly porovnány tokové vlastnosti při střední teplotě 190 °C granulátu a vylisované desky vzorku S 121-58.



Graf č.5: Srovnávání závislosti dynamické viskozity na teplotě 190 °C granulátu

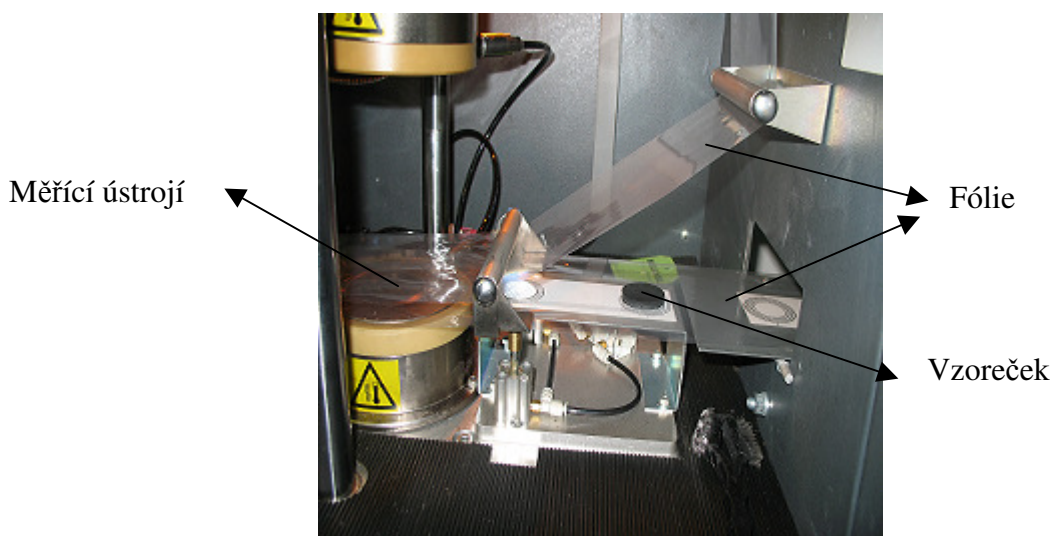
a vylisované desky vzorku S 121-58

Z výše uvedeného grafu je patrné, že tokové vlastnosti granulátu a vylisované desky jsou opět téměř stejné. Lze také říci, že vkládání granulí do formy vyžaduje větší přesnost, aby nedocházelo k rozptýlení granulátu mimo určené místo, ale časově je tato příprava rychlejší. Jedinou nevýhodou tohoto postupu je zanesení měřicího ústrojí měřeným materiálem, který s ním přichází do bezprostředního kontaktu. Z tohoto důvodu je po každém měření měřicí místo čistit, což přináší větší časové prodlevy. Zatímco vylisované desky mají delší dobu přípravy, ale umožní pohodlnější a snadnější práci při vkládání vzorečků na označené místa fólie, kdy zároveň tato fólie slouží jako podavač a posune vzorek do měřicího ústrojí.

10.3 Měření pomocí fólie či bez ní

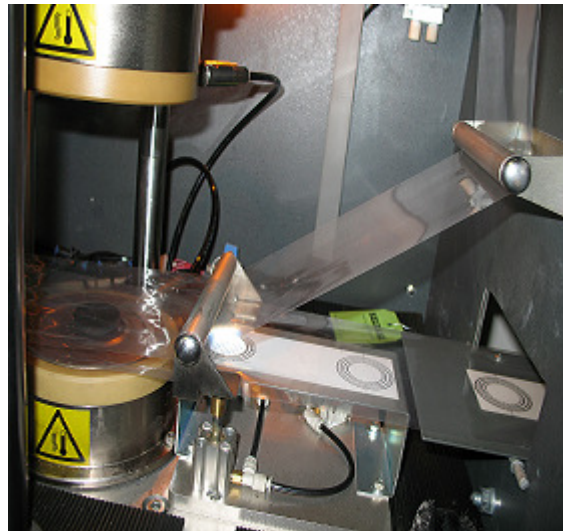
Měření pomocí fólie z PET výrobce DUPOINT se využívá k tomu, aby se ochránila horní a dolní část formy a taky umožní jak již bylo zmíněno naskládání vzorků za sebou, které se budou při procesu posunovat automaticky. Bylo provedeno měření, zda má fólie vliv na tokové vlastnosti.

Na obrázku lze vidět možnost uložení vzorku do jednotlivých míst, kdy pomocí podavače budou tyto vzorky automaticky podávány do měřicího ústrojí (obr.21).



Obr. 21. Vkládání vzorečku na fólii

Na následujícím obrázku došlo k najetí vzorečku do měřícího stroje, tudíž může začít celý proces.



Obr. 22. Posunutí vzorečku do měřícího ústrojí

Po ukončení měření je vzorek zkušebního materiálu zalisován mezi fólie (obr.23) a pomocí automatiky je vyjmut z měřícího místa, které je připraveno pro další měření.



Obr. 23. Vylisované vzorečky

Protože se z předešlých měření zjistilo, že je lepší použít vylisované desky, než-li granulát a to z důvodu stejných tokových vlastností či snadnější manipulace, byl pro posouzení vlivu ochranné fólie použit materiál s označením N 1024 a to jak ve formě granulí tak i ve vylisovaném stavu. Měření probíhalo s fólií i bez ní. Data jsou umístěna v tab. 8 a tab. 9.

Tab. 8. *Hodnoty dynamické viskozity v závislosti na frekvenci (granulát*

N 1024 bez fólie)

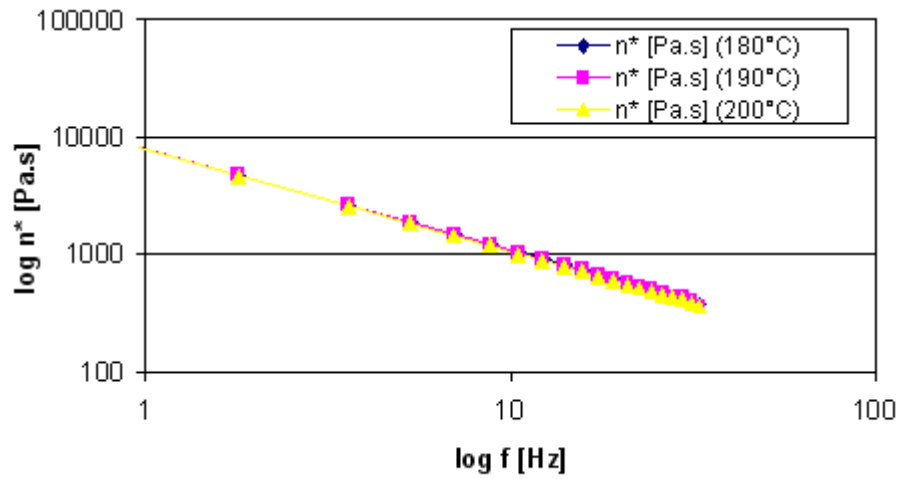
f [Hz]	n* [Pa.s] (180 °C)	n* [Pa.s] (190 °C)	n* [Pa.s] (200 °C)
0.1	59026	59518	58775
1.8	4716	4747	4613
3.6	2633	2633	2550
5.3	1856	1881	1829
7	1467	1477	1435
8.8	1221	1232	1182
10.5	1036	1039	999
12.2	914	911	881
14	811	801	784
15.7	741	737	714
17.4	661	666	644
19.1	614	619	597
20.9	573	569	554
22.6	529	531	512
24.3	506	503	489
26.1	467	467	453
27.8	441	441	428
29.5	425	427	411
31.3	404	395	387
33	373	358	359

Tab. 9. Hodnoty dynamické viskozity v závislosti na frekvenci (vylis.desky

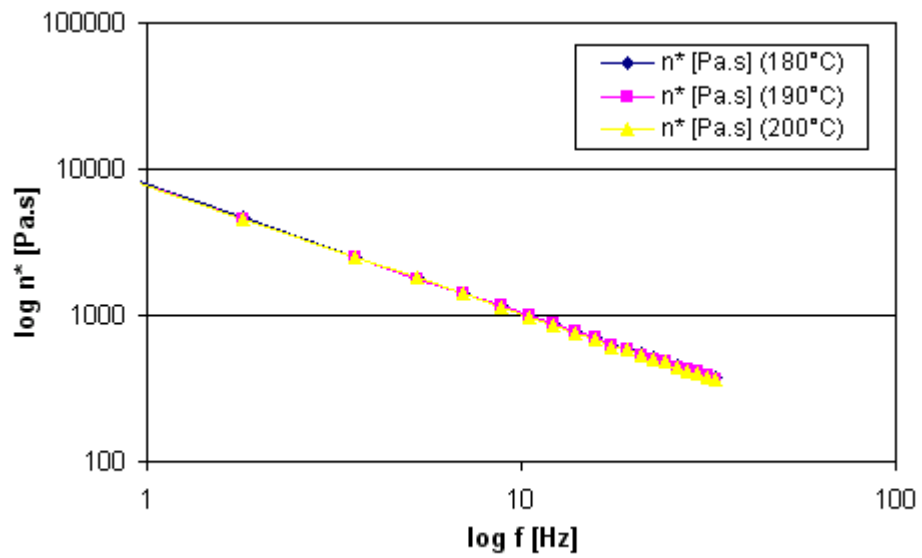
N 1024 s fólií)

f [Hz]	n* [Pa.s] (180 °C)	n* [Pa.s] (190 °C)	n* [Pa.s] (200 °C)
0.1	59762	60150	59152
1.8	4650	4555	4506
3.6	2531	2530	2520
5.3	1814	1791	1797
7	1429	1398	1413
8.8	1157	1188	1133
10.5	998	994	981
12.2	878	877	857
14	772	766	754
15.7	707	705	692
17.4	628	625	608
19.1	590	582	577
20.9	542	536	529
22.6	508	507	500
24.3	482	481	477
26.1	449	445	440
27.8	422	421	415
29.5	851	797	809
31.3	799	756	767
33	774	713	731

Stejně jako v předešlých dvou případech byly z naměřených dat sestrojeny grafy pomocí softwaru Microsoft Excel.



Graf č.6: Závislost dynamické viskozity na frekvenci
(granulát N 1024 bez fólie)



Graf č.7: Závislost dynamické viskozity na frekvenci
(vylis.deska N1024 s fólií)

Z výsledných dvou grafů je opět patrné, že pokud porovnáme měření s fólií a měření bez fólie, tokové vlastnosti jsou opět téměř stejné. Proto se neprokázal žádný vliv na tokové vlastnosti měření bez fólie, tudíž je výhodnější používat fólii a to z důvodu ochrany formy před znečištěním či automatického podávání vzorečků.

11 ZÁVĚR

Úlohou této bakalářské práce bylo seznámit se s novou skupinou polymerních materiálů zvané termoplastické elastomery, jejichž vývoj v posledních letech stále stoupá spolu s rozšiřujícími se průmyslovými aplikacemi, které lze využít v různých oblastech průmyslu.

V teoretické části jsem se zaměřil na jejich strukturu či klasifikaci a velká pozornost je také věnována již zmíněným aplikacím. Zaměřil jsem se i na rozvíjející skupinu termoplastických elastomerů zvané termoplastické vulkanizáty, které nepotřebují drahá zařízení k výrobě a mají široký rozsah svých vlastností, vhodných pro nejrůznější aplikace.

Pravě z tohoto důvodu lze v oblasti termoplastických vulkanizátů očekávat další významné aktivity, zejména na poli zpracování polymerů. V poslední části jsou popsány poslední směry ve vývoji termoplastických elastomerů.

V praktické části bylo mojí úlohou stanovit možnosti využití RPA 2000 pro měření tokových vlastností TPE. Bylo zjištěno, že toto zařízení je bez problémů vhodné pro měření tokových vlastností TPE při různých teplotách. Dalším úkolem bylo zjistit způsob přípravy zkušebních vzorků. Následně se zjistilo, že jak ve formě granulí či vylisovaných desek jsou tokové vlastnosti téměř stejné, tudíž je výhodnější vzoreček ve formě vylisovaných desek, protože dané zařízení umí podávat automaticky vzorečky do měřicího ústrojí a zároveň nedochází k zašpinění měřicího ústrojí. Posledním úkolem bylo zjistit porovnání měření s ochrannou fólií či bez ní. Opět se ukázalo, že ochranná fólie nemá vliv na výsledné tokové vlastnosti TPE, z toho důvodu je výhodnější použít ochrannou fólii, která jak již bylo zmíněno v předešlém případě umožní automatické podávání vzorečků a chrání formu před znečištěním.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] DUCHÁČEK, Vratislav. *Termoplastické elastomery – moderní polymerní materiály*, Chem.listy 91 (1997), s. 23-29.
- [2] DUBININ, Stanislav, DUCHÁČEK, Vratislav. *Termoplastické vulkanizáty*, Chem.listy 102 (2008), s. 166-172.
- [3] DUCHÁČEK, Vratislav. *Poslední směry ve vývoji termoplastických elastomerů*, Chem.listy 92 (1998), s. 656-660.
- [4] WILZCYNYSKI, Ondřej, POSPÍŠIL, Richard. *RPA 2000 - universální nástroj pro gumárenský průmysl. Kaučuky a plasty. 2008, roč.45, č.11-12, 1, s. 326-334. ISSN 0322 – 73 40.*
- [5] *Struktura pevného bloku TPE [online]. [cit. 2009-05-17]. Dostupný z WWW: <http://otech7.tuwien.ac.at/tpe_e.html>.*
- [6] *Těsnící vložka [online]. [cit. 2009-05-10]. Dostupný z WWW: <<http://www.rexcom.cz/?cap=15290>>.*
- [7] *Opláštění kabelů z Riteflexu [online]. [cit. 2009-05-12]. Dostupný z WWW: <http://www.ticona.cz/cs/produktkurzuebersicht_cz-2.pdf>.*
- [8] *Těsnící kroužek [online]. [cit. 2009-05-13]. Dostupný z WWW: <<http://www.plastor.cz/elastomery.htm>>.*
- [9] *Špuntová podrážka [online]. [cit. 2009-05-11]. Dostupný z WWW: <[http://www.maxiobchodak.cz/detail/kopacky-adidas-kaiser-5-cup-\(spuntova-podrazka\)/>](http://www.maxiobchodak.cz/detail/kopacky-adidas-kaiser-5-cup-(spuntova-podrazka)/>).*
- [10] *Pružné spojky [online]. [cit. 2009-05-11]. Dostupný z WWW: <<http://www.teatechnik.cz/katalog/hridelove-spojky/pruzne/pruzne-spojky/>>.*
- [11] *Lyžařské boty [online]. [cit. 2009-05-15]. Dostupný z WWW: <http://www.lyze-shop.cz/foto/produkt/ALPINA%20R1.0_0013_v.jpg>.*

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

ABS	[]	kopolymer akrylonitrilu s butadienem a styrenem
ACM	[]	akrylátový kaučuk
BR	[]	butadienový kaučuk
CR	[]	chloroprenový kaučuk
δ	[°]	ztrátový faktor úhlu
EMA	[]	kopolymer ethylenu s methylnmethakrylátem
EPDM	[]	ethylen-propylen-dienový kaučuk
EPM	[]	ethylen-propylenový kaučuk
EVAC	[]	kopolymer ethylenu s vinylacetátem
G^*	[]	komplexní modul
G'	[]	elastická (reálná) složka
G''	[]	viskózní (imaginární) složka
IIR	[]	isobutylen-isoprenový kaučuk (butylkaučuk)
IR	[]	isoprenový kaučuk
η^*	[Pa.s]	dynamická viskozita
η'	[Pa.s]	reálná složka
η''	[Pa.s]	imaginární složka
NBR	[]	butadien-akrylonitrilový kaučuk (nitrilkaučuk)
NR	[]	přírodní kaučuk
PA	[]	polyamid
PA-6	[]	polyamid 6
PE	[]	polyethylen
PE-LD	[]	polyethylen o nízké hustotě (rozvětvený)
PET	[]	polyethylentereftalát

PP	[]	polypropylen
PS	[]	polystyren
PVC	[]	polyvinylchlorid
RPA	[]	Rubber Process Analyzer
SAN	[]	kopolymer styrenu s akrylonitrilem
SBR	[]	butadien-styrenový kaučuk
SEBS	[]	styren-ethylen-butylen-styren
SEPS	[]	styren-ethylen-propylen-styren
SIS	[]	styren-isopren-styren
Tg	[°C]	teplota skelného přechodu
Tm	[°C]	teplota tání
TPE	[]	termoplastický elastomer
TPO	[]	termoplastický polyolefin
TPV	[]	termoplastický vulkanizát

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. <i>Struktura pevného bloku TPE</i>	12
Obr. 2. <i>Těsnící vložka</i>	19
Obr. 3. <i>Opláštění kabelů z Riteflexu</i>	20
Obr. 4. <i>Těsnící kroužek</i>	21
Obr. 5. <i>Špuntová podrážka</i>	21
Obr. 6. <i>Pružné spojky</i>	23
Obr. 7. <i>Lyžařské boty</i>	23
Obr. 8. <i>Časová závislost kroutícího momentu při dynamické vulkanizaci</i>	27
Obr. 9. <i>Schéma polysulfidu</i>	37
Obr. 10. <i>Schéma vzniku polyesteramidového elastomeru</i>	39
Obr. 11. <i>Koncentrační závislosti rychlostní konstanty</i>	42
Obr. 12. <i>RPA 2000</i>	44
Obr. 13. <i>Elastický modul G, Viskózní modul G''</i>	45
Obr. 14. <i>Ztrátový faktor $\tan \delta$</i>	45
Obr. 15. <i>Složky dynamické viskozity</i>	46
Obr. 16. <i>Detailní pohled na měřící část</i>	48
Obr. 17. <i>Měřící ústrojí RPA 2000</i>	49
Obr. 18. <i>Rozptýlení granulátu</i>	55
Obr. 19. <i>Hydraulický lis</i>	56
Obr. 20. <i>Vysekávání vzorečku z destičky</i>	56
Obr. 21. <i>Vkládání vzorečku na fólii</i>	60
Obr. 22. <i>Posunutí vzorečku do měřícího ústrojí</i>	61
Obr. 23. <i>Vylisované vzorečky</i>	61

SEZNAM TABULEK

Tab. 1. <i>Přehled mechanických a některých dalších vlastností TPV</i>	33
Tab. 2. <i>Vlastnosti TPE odvozených od triazindithiolů</i>	38
Tab. 3. <i>Mechanické vlastnosti TPE na základě vzájemně se pronikajících sítí</i>	40
Tab. 4. <i>Hodnoty dynamické viskozity v závislosti na frekvenci (granulát</i>	52
Tab. 5. <i>Hodnoty dynamické viskozity v závislosti na frekvenci (granulát</i>	53
Tab. 6. <i>Hodnoty dynamické viskozity v závislosti na frekvenci (vylis.deska</i>	57
Tab. 7. <i>Hodnoty dynamické viskozity v závislosti na frekvenci (vylis.deska</i>	58
Tab. 8. <i>Hodnoty dynamické viskozity v závislosti na frekvenci (granulát</i>	62
Tab. 9. <i>Hodnoty dynamické viskozity v závislosti na frekvenci (vylis.desky</i>	63