

P O L I M E R Y

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

Od Redakcji

Część merytoryczną niniejszego zeszytu „Polimerów” w całości poświęcamy tematyce przedstawionej na konferencji „Materiały Polimerowe, Pomerania—Plast 2004”, która odbyła się w Międzyzdrojach w dniach 2—4 czerwca 2004 r. Cenną pomoc w przygotowaniu opublikowanych tu tekstów okazał nam Przewodniczący Konferencji prof. dr hab. Tadeusz Szychaj, któremu serdecznie dziękujemy za współpracę.

WŁADYSŁAW M. RZYMSKI^{1*)}, HANS-JOACHIM RADUSCH²⁾

Nowe elastomery termoplastyczne

NEW THERMOPLASTIC ELASTOMERS

Summary — A review (81 references mainly from the period 2000—2003) concerning new thermoplastic elastomers (TPE) combining, in the defined temperature range, the properties of chemically cured rubbers with facility of processing and recycling of thermoplastic polymers. Four groups of such products were singled out, namely: block copolymers of styrene (mainly with butadiene, isoprene or isobutene; in a last case also graft copolymers), elastomeric polyolefins (based on propylene), thermoplastic elastomers made of polymer blends (physical blends of crystallizing plastomer with not crosslinked elastomer) and thermoplastic elastoionomers (elastomers containing side ionogenic acid groups, most often carboxylic or sulfonic ones). The principles of syntheses of TPE were discussed and directions of their applications as well as the present state and perspectives of their industrial manufacturing were presented.

Key words: thermoplastic elastomers, styrene copolymers, elastomeric polyolefins, polymer blends, thermoplastic elastoionomers, manufacturers, applications.

Polimery łączące w pewnym przedziale temperatury cechy usieciowanych chemicznie kauczuków z łatwością przetwarzania i recyklingu termoplastów nazywa się elastomerami termoplastycznymi (TPE). Istota syntezy i procesów wytwarzania TPE sprowadza się do opracowania metod generowania termoodwracalnych (zwykle fizycznych) węzłów sieci przestrzennej, trwałych podczas użytkowania wyrobu, lecz rozpadających się w temperaturze na tyle niskiej, że możliwe jest przetwa-

rzanie TPE bez ubocznych procesów destrukcji lub degradacji. Zjawisko rozpadu fizycznych węzłów sieci w podwyższonej temperaturze i ich odtwarzania się podczas obniżania temperatury wykorzystuje się do przetwarzania TPE. Termoodwracalna sieć przestrzenna TPE jest trwała do temperatury wynikającej z charakteru i wartości sił oddziaływań międzycząsteczkowych [1—4].

Cechę charakterystyczną znanych obecnie i stosowanych w technice TPE stanowi ich mikroniejednorodność fazowa i specyficzna morfologia domenowa. Jedna lub więcej z faz o temperaturze zeszklenia $T_{gs} > 300$ K lub krystalizacji T_{ks} (w przypadku polimerów krystalicznych) jest sztywna (s) w temperaturze $T < T_{gs}$ lub $T < T_{ks}$;

¹⁾ Politechnika Łódzka, Instytut Polimerów, ul. Stefanowskiego 12/16.

²⁾ Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Fachbereich Ingenieurwissenschaften, D-06099 Halle (Saale), Niemcy.

³⁾ Autor, do którego należy kierować korespondencję; e-mail: rzymski@p.lodz.pl

w wyniku asocjacji segmentów makrocząsteczek, połączonej z ewentualną krystalizacją, tworzy ona sztywne domeny, nadające TPE trwały kształt i wytrzymałość mechaniczną. Powstałe domeny fazy sztywnej pełnią jednocześnie rolę termoodwracalnych, fizycznych węzłów sieci i cząstek napelnacza wzmacniającego. Druga faza o $T_{ge} < 280$ K jest miękka i elastyczna (*e*), nadając polimerowi w $T > T_{ge}$ giętkość oraz odporność na działanie niepodobnych pod względem termodynamicznym rozpuszczalników, a także decyduje o odporności chemicznej materiału, w tym jego podatności na destrukcję i degradację oraz o odporności na starzenie. Przedział temperatury (*T*) stosowania TPE jest zatem ograniczony do przedziału $T_{ge} < T < T_{gs}$ (lub T_{ks}).

Mikroniejednorodna struktura TPE powoduje, że ich właściwości muszą być pośrednie i zawierać się pomiędzy tymi, jakie charakteryzują polimery tworzące fazy sztywną i elastyczną. Właściwości TPE, niezależnie od ich typu i budowy, są zatem funkcją rodzaju, struktury i udziału obu faz, charakteru i wartości oddziaływań międzyfazowych oraz sposobu połączenia faz w układzie, a także obecności innych składników, modyfikujących właściwości jednej lub obu jego faz albo oddziaływań międzyfazowych.

Postęp w dziedzinie TPE wiąże się z badaniami ukierunkowanymi na polepszenie stabilności cieplnej fazy sztywnej (wyższa T_{gs} lub T_{ks}) oraz na zwiększenie odporności chemicznej, termicznej, stabilności cieplnej i termooksydacyjnej fazy elastycznej. W niniejszym opracowaniu, na podstawie analizy dostępnej literatury, przedstawiamy wyniki badań z ostatnich kilku lat, poświęconych poszukiwaniom TPE z czterech grup, mianowicie: kopolimerów blokowych styrenu, elastomerycznych poliolefin, TPE wytwarzanych z mieszanin plastomerów z elastomerami oraz termoplastycznych elastojonomerów.

TPE Z GRUPY KOPOLIMERÓW BLOKOWYCH STYRENU Z INNYMI MONOMERAMI

Chronologicznie najstarszymi TPE w tej grupie są kopolimery triblokowe styrenu z butadienem (SBS) lub izoprenem (SIS) odkryte w 1961 r. [1] i oznaczane w literaturze ogólnym symbolem TPE-S. Gdy długość końcowych bloków styrenowych wynosi 10–20 nm, ich ciężar cząsteczkowy $M_n = 7000$ –10 000, a zawartość związanego w TPE-S styrenu jest mniejsza niż 60 % mas. (zwykle 20–40 % mas.), dochodzi w nich do asocjacji bloków polistyrenowych (PS) prowadzącej do utworzenia sztywnych domen o wymiarach nanoskopowych (<30 nm), zdyspergowanych kropelkowo w elastycznej macierzy utworzonej przez bloki polidienowe (PB lub PI) [1]. Sztywne domeny PS pełnią rolę termoodwracalnych multifunkcyjnych węzłów sieci (miejsc zakotwiczenia łańcuchów fazy elastycznej) oraz cząstek napelnacza wzmacniającego, nadając TPE-S m.in. dobrą wytrzymałość mechaniczną, dostateczną sztywność oraz inne cen-

ne cechy użytkowe. Zasadnicze wady SBS i SIS wynikają z względnie niskiej temperatury zeszklenia polistyrenu ($T_{gs} \sim 368$ K) oraz umiarkowanej jedynie odporności na starzenie termooksydacyjne, ozonowe i świetlne nienasyconej fazy elastycznej. Niska temperatura zeszklenia bloków PS umożliwia wprawdzie przetwarzanie SBS i SIS w umiarkowanej temperaturze ($T \sim T_{gs} + 20$), ale wynikająca stąd ograniczona odporność cieplna i trwałość domenowych węzłów sieci powodują, że długotrwałe stosowanie TPE-S jest możliwe do $T < T_{gs} - 20$, tj. jedynie do ~ 350 K (ok. 80 °C) [1, 2].

Rozważana i weryfikowana doświadczalnie w [5] możliwość podwyższenia temperatury długotrwałego stosowania TPE-S na drodze zastąpienia domen PS blokami utworzonymi np. przez poli(α -metylostyren) o $T_g = 446$ K, poli(*t*-butylostyren) o $T_g = 415$ K, poli(*p*-chlorostyren) o $T_g = 403$ K, poliinden o $T_g = 473$ K lub kopolimery indenu z pochodnymi styrenu o możliwej do regulowania T_{gs} jest wprawdzie bardzo obiecująca, jednakże — zapewne ze względu na trudności anionowej kopolimeryzacji żyjącej w dużej skali tych monomerów z monomerami dienowymi lub kationowej kopolimeryzacji żyjącej pochodnych styrenu z indenem — nie opublikowano dotychczas wiarygodnych informacji, które świadczyłyby o realnym postępie w tej dziedzinie.

Poprawę odporności TPE-S na starzenie osiągnięto natomiast poddając selektywnemu uwodornieniu nienasycone bloki polidienowe fazy elastycznej. Wytwarzane w wyniku takiej modyfikacji nasycone kopolimery triblokowe (od 1975 r. SEBS z SBS, od lat 80. XX wieku SEPS z SIS, np. produkty o nazwie handlowej „Kraton C” firmy Shell (por. [6]) lub „Thermolast K” firmy Gummiwerk Kraiburg GmbH (por. [7, 8])) charakteryzują się znacznie lepszą niż ich niuwodornione analogi stabilnością cieplną i odpornością termiczną oraz odpornością na starzenie, w tym pod wpływem promieniowania UV, a także większą wytrzymałością i trwałością mechaniczną, lepszymi właściwościami barierowymi oraz łatwiejszym przetwórstwem.

Podobny efekt osiągnięto zastępując elastyczne bloki polibutadienowe lub poliizoprenowe w TPE-S blokami statystycznego kopolimeru butadien/styren [9]. Produkty z tej grupy, wprowadzone na rynek po 1995 r. pod nazwą handlową „Styroflex” (BASF), są przezroczyste oraz charakteryzują się lepszymi właściwościami przetwórczymi niż SBS, zwłaszcza w procesie wytłaczania folii.

Najnowszymi TPE z omawianej grupy są kopolimery triblokowe styrenu z izobutylenem (SIBS) [10, 11], zawierające do 50 % mas. związanego styrenu, wytwarzane od niedawna w skali przemysłowej przez firmę Kuraray Co., Ltd. [12] metodą kationowej polimeryzacji żyjącej. Wykazują one znacznie lepszą niż SBS odporność na starzenie (nasycony charakter fazy elastycznej utworzonej przez bloki poliizobutyleny — PIB), dobre właściwości mechaniczne i przetwórcze, a także znakomite właściwości barierowe oraz tłumiące. Cechą charakte-

rystyczną jest także wyjątkowa miękkość SIBS zawierających <20 % mas. związanego styrenu, o czym świadczy m.in. bardzo mała wartość naprężenia przy wydłużeniu 100 % wynosząca $S_{100} < 0,6$ MPa, podczas gdy w przypadku SBS lub SEBS o podobnej zawartości związanego styrenu jest ona kilkakrotnie większa [1, 13, 14]. Jedną z przyczyn takiego zachowania upatruje się w bardzo małej gęstości splątań łańcuchów PIB tworzących fazę elastyczną SIBS [14].

Do TPE z omawianej grupy zalicza się także wieloramiennie kopolimery blokowe izobutylen/styren, wytwarzane metodą żyjącej polimeryzacji kationowej inicjowanej przez heksaepoksykwalen (inicjator sześćofunkcyjny) w połączeniu z $TiCl_4$ [15]. Opisane dotychczas kopolimery tego typu zawierają do 20 % mas. związanego styrenu, a średni ciężar cząsteczkowy końcowych bloków PS jest równy tylko 2900 g/mol, co powoduje, że właściwości mechaniczne tych TPE nie są zadowalające.

Znacznie lepszymi właściwościami mechanicznymi odznaczają się tetrafunkcyjne kopolimery szczepione styrenu na poliizobutylenie (PIB-g-PS), o specyficznej architekturze makrocząsteczek [16]. Do syntezy tych kopolimerów zastosowano opracowaną wcześniej nową metodę anionowej polimeryzacji z wykorzystaniem chlorosilanów jako czynników sprzęgających [17], umożliwiającą bardzo precyzyjne sterowanie ciężarem cząsteczkowym łańcucha głównego i łańcuchów bocznych oraz liczbą punktów szczepienia PS na PIB. Cechą charakterystyczną wytworzonych w ten sposób kopolimerów jest to, że — gdy liczba punktów szczepienia PS na PIB wynosi od 4 do 10 — w każdym punkcie rozgałęzienia łańcucha głównego zaszczipione są dwa łańcuchy boczne PS, a nie tylko jeden jak w konwencjonalnych, trifunkcyjnych kopolimerach szczepionych. Wytwarzane w ten sposób kopolimery, zawierające 22 lub 37 % mas. związanego PS i o 4–10 punktach tetrafunkcyjnych rozgałęzień w każdej cząsteczce, wykazują znaczną wytrzymałość na rozciąganie (15–20 MPa), małą sztywność oraz niespotykane w innych TPE wydłużenie przy zerwaniu, przekraczające 2000 %. Autorzy pracy [16] wiążą takie właściwości nowych kopolimerów szczepionych z ich specyficzną morfologią, mianowicie z występowaniem prętowych, robakopodobnych domen PS (*worm-like cylindrical PS domains*) zdyspergowanych w fazie elastycznej PIB. Jest bardzo prawdopodobne, że kopolimery szczepione o takiej architekturze makrocząsteczek, dobrych właściwościach mechanicznych oraz znakomitej charakterystyce barierowej staną się konkurencyjne wobec konwencjonalnych TPE z grupy TPE-S.

Duże nadzieje można także wiązać z nowymi TPE z grupy PIB-g-PS, wytwarzanymi metodą szczepienia styrenu na łańcuchach elastomeru halogenobutyloвого nowej generacji, tj. bromowanego kopolimeru izobutylen/*p*-metylostyren (por. [18, 19]), z wykorzystaniem tego elastomeru jako makroinicjatora prowadzonej w roztworze lub w masie *quasi*-żyjącej polimeryzacji rodniko-

wej z przeniesieniem atomu (ATRP), katalizowanej przez kompleks 2,2'-bipirydyny z CuBr [20]. Tak wytworzone kopolimery, zawierające <10 % mas. styrenu, charakteryzują się wytrzymałością na rozciąganie >10 MPa i wydłużeniem względnym przy zerwaniu >1000 %. Warto nadmienić, że prowadzonej w ten sposób reakcji nie towarzyszy żelowanie elastomeru halogenobutyloвого nowej generacji, obserwowane w [21] podczas inicjowanego kationowo szczepienia styrenu na konwencjonalnym kauczuku chlorobutylowym.

Nowe TPE o budowie polistyren-*blok*-polibutadien-*blok*-poli(metakrylan metylu) [22] odznaczają się mniejszą sztywnością, ale większą elastycznością i wytrzymałością mechaniczną oraz lepszymi właściwościami przetwórczymi niż konwencjonalne SBS. Właściwości te autorzy pracy wiążą ze znacznie mniejszym niż w SBS stężeniem węzłów splątań łańcuchów fazy elastycznej, wynikającym po części z ograniczonej wzajemnie mieszalności końcowych bloków PS i poli(metakrylanu metylu). Pod warunkiem odpowiednio dużego ciężaru cząsteczkowego tych bloków wykluczona jest ich mieszalność, co powinno sprzyjać ograniczeniu powstawania węzłów splątań łańcuchów fazy elastycznej.

Analizując doniesienia literaturowe na temat nowych TPE z przedstawionej grupy kopolimerów styrenu i ich właściwości można sądzić, że duże znaczenie w niedalekiej przyszłości mogą uzyskać kopolimery triblokowe styrenu z izobutylenem (SIBS), tetrafunkcyjne kopolimery szczepione styrenu na poliizobutylenie o regulowanej architekturze makrocząsteczek lub wytwarzane metodą szczepienia styrenu na kauczuku halogenobutyloвого nowej generacji, a prawdopodobnie także kopolimery triblokowe styren/butadien/metakrylan metylu.

ELASTOMERYCZNE POLIOLEFINY

Nowy rozdział w dziedzinie syntezy TPE zapoczątkowało odkrycie zmodyfikowanych katalizatorów metalocenowych (por. [23–25]) i ich zastosowanie do stereoblokowej polimeryzacji etylenu i propylenu oraz kopolimeryzacji tych olefin z innymi monomerami, prowadzącej do makrocząsteczek o budowie „na miarę” — o z góry założonej mikrostrukturze, stereoregularności, zawartości i rozmieszczeniu elementów makrocząsteczki, a więc czynnikach decydujących o podatności do krystalizacji, stopniu elastyczności, odkształcalności i wytrzymałości polimeru.

Właściwości TPE wykazuje polipropylen o dostatecznie dużym ciężarze cząsteczkowym i łańcuchach zawierających końcowe bloki izotaktyczne połączone blokiem ataktycznym o określonej długości. Termoodwracalne węzły sieci przestrzennej tworzą się w tym przypadku w wyniku asocjacji i krystalizacji końcowych bloków izotaktycznych [25]. Inna możliwość to wbudowanie w makrocząsteczki co najmniej dwóch stereoregularnych, zdolnych do kokrystalizacji bloków izo- lub syn-

diotaktycznych, połączonych blokami ataktycznymi określonej długości [26, 27], bądź też synteza PP o regulowanej długości łańcucha i ściśle regulowanej zawartości oraz rozmieszczeniu bloków izotaktycznych. Możliwości takie daje zastosowanie katalizatorów cyrkonocenowych [28] lub bis(arylidenylohafnowych) [29].

Podstawową wadą elastomerycznego polipropylenu (ePP) jest dość wysoka temperatura zeszklenia ($T_{gPP} \sim 270$ K), co ogranicza stosowanie takiego elastomeru albo zmusza do użycia odpowiednio dobranych plastyfikatorów. Wytwarzanie elastomerycznych poliolefin o znacznie niższej temperaturze zeszklenia jest możliwe w wyniku polimeryzacji, także „na miarę”, wyższych 1-olefin, z wykorzystaniem mechanizmu tzw. polimeryzacji z wędrującym łańcuchem (*chain-walking polymerization*), inicjowanej przez katalizatory niklowe [15, 30], albo przez bisiminowe kompleksy niklu lub palladu [25, 31] prowadzącej do polietylenu, zawierającego regulowaną liczbę rozgałęzionych grup bocznych o określonej budowie i długości.

Elastomeryczne poliolefiny można także wytwarzać na drodze sterowanej kopolimeryzacji „na miarę” propylenu z 1-olefinami (C_2-C_8) [32] lub niższych 1-olefin z olefinami zawierającymi 16–50 atomów węgla w cząsteczce [33]. W ostatnim przypadku funkcję termoodwracalnych węzłów sieci przestrzennej pełnią domeny utworzone w wyniku asocjacji i krystalizacji długich, bocznych grup alkilowych.

Można zakładać, że wytwarzane w ten sposób elastomeryczne poliolefiny będą sukcesywnie wchodzić na rynek, stając się konkurencyjne dla konwencjonalnych SBS. Według [25], niektóre z przedstawionych wyżej elastomerycznych poliolefin są wytwarzane przez firmę Dow Chemicals oraz DuPont Dow Elastomers i stosowane m.in. jako modyfikatory zwiększające udarność typowych poliolefin.

TERMOPLASTYCZNE ELASTOMERY Z MIESZANIN POLIMERÓW

Przedmiotem zainteresowania oraz intensywnie prowadzonych badań są nadal TPE wytwarzane od początku lat 70. XX wieku z mieszanin polimerów, w tym termoplastyczne elastomery olefinowe (TPE-O) oraz termoplastyczne wulkanizaty (TPE-V). TPE-O to fizyczne mieszaniny krystalizującego plastomeru z nieusieciowanym elastomerem, w których każdy ze składników tworzy własną fazę ciągłą, natomiast TPE-V, zwane niekiedy mieszaninami chemicznymi, stanowią produkty dynamicznego sieciowania elastomeru, przebiegającego podczas reaktywnego mieszania krystalizującego plastomeru z elastomerem, połączonego z dyspergowaniem usieciowanych cząstek elastomeru w fazie ciągłej plastomeru. Istotę, zasady wytwarzania, strukturalno-materiałowe uwarunkowania właściwości i stosowania oraz rodzaje takich TPE przedstawiliśmy obszernie we wcześniejszych publikacjach [4, 34].

Zasadniczym celem prowadzonych w ostatnich latach badań w tej dziedzinie jest wytworzenie nowych polimerowych materiałów o przeznaczeniu ogólnym, specjalnym i specjalistycznym, przeznaczonych m.in. do stosowania w przemyśle motoryzacyjnym, maszynowym i wydobywczym ropy i gazu oraz do artykułów gospodarstwa domowego i narzędzi charakteryzujących się zwiększoną odpornością cieplną i na działanie różnorodnych mediów technicznych, w tym smarów, olejów, paliw i detergentów, a także bardziej estetycznym wyglądem, tzw. miękkim chwytem powierzchni i np. odpornością na zadrapanie.

Wymienić tutaj należy TPE z następujących mieszanin: polarnego kauczuku nitylowego (NBR) z poliamidami sieciowanych żywicami fenolowo-formaldehydowymi [35], NBR z termoplastycznym poliestrem [36], NBR z kopolimerem styren/akrylonitryl [37], uwodornionego karboksylowanego NBR z poliamidami [38], poli(chlorkiem winylu) lub polietylenem [39]; poli(akrylanu butylu) lub poli(akrylanu etylu) z termoplastycznymi poliakrylanami [40]; polarnych elastomerów specjalnych i specjalistycznych z izotaktycznym polipropylem [41], specjalistycznych elastomerów fluorowych i akrylowych z termoplastycznymi poliakrylanami [42], elastomerycznych kopolimerów etylenu z 1-oktenem lub octanem winylu z polietylenem małej gęstości, modyfikowanych za pomocą promieniowania elektronowego [43]; terpolimerów etylen/propylen/dien z poliamidami kompatybilizowanych chlorowanym polietylenem [44, 45]; krystalizującego chlorowanego polietylenu, podatnej do krystalizacji poliolefiny i metalocenowego, elastomerycznego kopolimeru etylenu z 1-olefinami [46] oraz sieciowanych dynamicznie mieszanin polipropylenu z metalocenowym, elastomerycznym kopolimerem etylenu z wyższymi 1-olefinami (C_6-C_{12}) [47].

Siłą napędową prac badawczych w tej dziedzinie są wzrastające wymagania m.in. przemysłu motoryzacyjnego oraz wytwórców formowych artykułów technicznych dotyczące jakości, estetyki i trwałości elastycznych wyrobów — elementów wyposażenia samochodów i ich przedziałów silnikowych, a ponadto możliwość recyklingu materiałowego w miejscu powstawania odpadów i planowana w najbliższej przyszłości konieczność kompleksowego recyklingu wyeksploatowanych pojazdów mechanicznych.

Warto tu podkreślić, że TPE-V o ogólnym przeznaczeniu oraz dobrych właściwościach mechanicznych i użytkowych można także wytwarzać z sieciowanych dynamicznie mieszanin rozdrobnionych odpadów gumowych z poliolefinami lub z produktami recyklingu poliolefin [48–51].

TERMOPLASTYCZNE ELASTOJONOMERY

Elastomery zawierające do 10 % mol. bocznych, jonogenicznych grup kwasowych (zwykle karboksylowych lub sulfonowych) wykazują właściwości jonomerów i w

literaturze anglojęzycznej nazywane są elastomerycznymi jonomerami lub jonowymi elastomerami (por. [52—55]). Połączenie cech jonomerów z elastycznością było podstawą do nadania tej grupie elastomerów polskiej nazwy elastojonometry (EI) [4, 54].

Znanymi obecnie i stosowanymi w praktyce oraz w pracach badawczych prekursorami EI są karboksylowane kauczuki butadienowo-styrenowe (XSBR) i butadienowo-akrylonitrylowe (XNBR) oraz ich uwodornione analogi (XHSBR [56] i XHNBR [57]), maleinowany [58] lub sulfonowany [59, 60] elastomer etylenowo-propylenowo-dienowy (mEPDM, sEPDM), sulfonowany i maleinowany EPDM (smEPDM) [61], sulfonowany i maleinowany SEBS (smSEBS) [62, 63], maleinowany elastomeryczny PP (mePP) [64, 65], a ostatnio także sulfonowany kauczuk naturalny (sNR) [66] oraz sulfonowany TPE z grupy kopolimerów blokowych SIBS [13]. Sulfonowanie prowadzi się w roztworze, rzadziej w masie, za pomocą generowanego *in situ* siarczanu acetylu. Ze względu na niezadowalającą odporność termiczną, sulfonowane elastomery — bezpośrednio po funkcjonalizacji i przed wydzieleniem z roztworu — są z reguły przekształcane w sole Na, K lub Zn o znacznie lepszej odporności termicznej [52, 66].

Zobojętnienie grup kwasowych EI tlenkami albo wodorotlenkami metali dwu- lub trójwartościowych prowadzi do utworzenia rozpadających się w temp. >350 K termoodwracalnych multipletów, agregatów i klastrów jonowych o wymiarach 5—100 nm, na ogół <10 nm. Podlegają one segregacji oraz mikroheterogenicznemu rozproszeniu w niepolarniej matrycy i pełnią funkcje wielofunkcyjnych węzłów sieci przestrzennej, a także cząstek nanoskopowego napełniacza wzmacniającego.

Właściwościami termoplastycznych elastojonomerów (TPE-I) charakteryzuje się m.in. XSBR i XNBR usieciowany za pomocą MgO, ZnO, ZnO/ZnO₂ lub CaO [58, 67—69], smSEBS zobojętniony solami Mg lub Ba [62, 63], częściowo krystaliczny mEPDM lub msEPDM zobojętniony ZnO [58, 61], sEPDM zobojętniony ZnO [59, 60], sNR zobojętniony ZnO [66], a także mePP z grupami karboksylowymi zobojętnionymi solami Al, Ca, K, Na, Zn [64, 65]. Właściwości takich TPE-I zależą od budowy chemicznej łańcucha elastomeru, ilości i rodzaju bocznych grup kwasowych w elastomerze oraz stopnia i sposobu ich zobojętnienia [62, 67—69].

Na szczególną uwagę zasługują TPE-I z mieszanin EI z plastomerycznym jonomerem, wytwarzane zwykle metodą dynamicznego sieciowania podczas mieszania tych polimerów w obecności wybranych soli metali wyższych kwasów tłuszczowych lub tlenków metali dwuwartościowych [70—72]. Powstające w takich mieszaninach interpolimerowe klastry jonowe pełnią funkcje nie tylko termoodwracalnych węzłów sieci przestrzennej i cząstek napełniacza wzmacniającego, ale także chemicznego, międzyfazowego kompatybilizatora. W wielu przypadkach prowadzi to do synergistycznego oddziaływania wielkocząsteczkowych składników mie-

szaniny i poprawy właściwości tak wytworzonego TPE-I. Plastomerycznymi jonomerami stosowanymi do wytwarzania TPE-I są zwykle: kopolimer etylenu z kwasem akrylowym (PEA) lub metakrylowym (EMA), kopolimer propylen/kwas akrylowy (PPA), sulfonowany polistyren (SPS), maleinowany polipropylen (mPP) lub maleinowany polietylen dużej gęstości (mPE-HD) [72].

Synergistyczny wpływ jednego z polimerowych składników na właściwości wytwarzanych TPE-I stwierdzono w usieciowanych pod wpływem ZnO lub cynkowych soli kwasów tłuszczowych mieszaninach XNBR z EMA, mEPDM z EMA, mPE-HD, PEA lub mPP; sEPDM z mPP, bądź EMA, a także XNBR z mPE-HD, PEA lub PPA [70—72].

W [73] opisano wytwarzanie TPE-I z mieszanin soli cynkowej EMA i kopolimeru styren/kwas metakrylowy, z przeznaczeniem tego tworzywa do wytwarzania zewnętrznych elementów pojazdów mechanicznych. Zaproponowano też wykorzystanie TPE-I syntetyzowanych z mieszanin maleinowanych, elastomerycznych poliolefin (mePP, mSEBS) z jonomeryczną poliolefiną do wytwarzania trudnopalnych osłon kabli elektrycznych [74]. Według [75], TPE-I o bardzo dobrej zdolności do formowania i odporności na ścieranie wytwarza się z dynamicznie sieciowanych żywicą alkilofenolowo-formaldehydową mieszanin EPDM, polipropylenu i poliolefinowego jonomeru.

Bardzo specyficznym przykładem jest wykorzystanie grup karboksylowych segmentowego termoplastycznego poliuretanu (TPE-U) do zaszczepienia na nim sulfonowanej i aminowanej polianiliny i wytworzenia w ten sposób elektroprzewodzących TPE o znacznie lepszych właściwościach mechanicznych niż polianilina [76, 77].

PODSUMOWANIE

Część z przedstawionych wyżej TPE już od dawna znalazła szerokie zastosowanie praktyczne; zalicza się do nich np. SBS, SIS, SEBS, SEPS, TPE-O, TPE-V (por. [1—4]). TPE z grupy elastomerycznych poliolefin są używane m.in. jako modyfikatory udarności typowych plastomerów, natomiast TPE-I wytwarzane z mieszanin jonomerycznych poliolefin i elastomerów wciąż są jeszcze nie tyle obiektem zastosowań praktycznych, co nader wdzięcznym przedmiotem badań. Bardzo specyficznym przykładem wykorzystania TPE jest natomiast użycie TPE-U lub SBS jako lepiszcza materiałów miotających i w stałych paliwach raketowych, co nadaje im lepszą charakterystykę użytkową niż w przypadku stosowania dotychczasowego lepiszcza konwencjonalnego [78].

O rosnącym znaczeniu TPE w praktyce przemysłowej świadczy m.in. zamiar budowy w USA przez firmę Sumitomo Chemical America Inc. zakładu wytwarzania TPE-O i TPE-V o rocznej zdolności produkcyjnej 4,5 tys. ton. [79] oraz uruchomienie (przez firmę DuPont Elastomers) w I kwartale 2003 r. syntezy nowych typów elasto-

merycznych poliolefin — kopolimerów etylen/1-buten [80, 81] w ilości 135 tys. t/rok, przeznaczonych dla przemysłu kablowego i na towary konsumpcyjne. Według szacunków podawanych w różnych źródłach, roczne zapotrzebowanie na TPE z rozmaitych grup przekracza już 1,5 mln t i nadal rośnie.

Praca wykonana w ramach projektu badawczego nr 7T08E 053 20, finansowanego w latach 2001—03 przez Komitet Badań Naukowych.

LITERATURA

[1] Holden G.: „Understanding Thermoplastic Elastomers”, Hanser Publ. Monachium, Hanser Gardner Publ., Inc., Cincinnati 2000. [2] Rader Ch. P.: „Thermoplastic Elastomers”, rozdz. 10., wg: „Rubber Technology. Compounding and Testing for Performance” (red. Dick J. S.), Hanser Publ., Monachium, Hanser Gardner Publ., Inc., Cincinnati 2001. [3] De S. K., Antony P.: „Thermoplastic Elastomers”, rodz. 4. w: „Rubber Technologist’s Handbook” (red. White J. R., De S. K.), Rapra Technol. Ltd., Shawbury 2001. [4] Rzymiski W. M., Radusch H.-J.: *Polimery* 2002, **47**, 229. [5] Kennedy J. P.: rozdz. 5. w: „Thermoplastic Elastomers (red. Holden G., Legge N. R., Quirk R. P., Schroeder H. E.), Hanser Publ., Monachium 1996, 2., wyd. [6] Singha N. K., Bhattacharjee S., Sivaram S.: *Rubber Chem. Technol.* 1997, **700**, 309. [7] Habermann R.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1990, **43**, 150. [8] Rzymiski W. M.: *Polimery* 1999, **44**, 505. [9] Nießer N., Knoll K.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1998, **51**, 439. [10] Kaszas G., Puskas J. E., Hager W., Kennedy J. P.: *J. Pol. Sci., Pol. Chem. Ed.* 1991, **A29**, 427; *ibid.* 1992, **A30**, 41. [11] Puskas E., Kaszas G.: *Rubber Chem. Technol.* 1996, **69**, 462. [12] Antony P., Puskas J. E.: *Pol. Eng. Sci.* 2003, **43**, nr 1, 243. [13] Storey R. F., Baugh D. W., Choate K. R.: *Polymer* 1999, **40**, 3083, *ibid.* 2000, **41**, 3205. [14] Lawrence S. St., Shinozaki D. M., Gerchovich M., Myler U.: *Rubber Chem. Technol.* 2001, **74**, 601. [15] Puskas J. E., Pattern W., Wetmore P. M., Krukoniš V.: *Rubber Chem. Technol.* 1999, **72**, 559. [16] Weidisch R., Gido S. P., Uhrig D., Iatrou H., Mays J., Hadjichristidis N.: *Macromolecules* 2001, **34**, 6333. [17] Iatrou H., Mays I. W., Hadjichristidis N.: *Macromolecules* 1998, **31**, 6697. [18] Wang W. K.: *Rubber Chem. Technol.* 1999, **44**, 430. [19] Rzymiski W. M.: Fachbeiträge der 17. Wiss. Fachtagung „Technomer 2001”, Chemnitz, listopad 2001; Vortrag CO (plyta CD). [20] Fonagy T., Ivan B., Szesztay M.: *J. Reinf. Plast. Comp.* 2002, **21**, 1411. [21] Kennedy J. P., Charles J. J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1977, **30**, 119. [22] Brinkmann-Rengel S., Abetz V., Stadler R., Thomas E. L.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1999, **52**, 806. [23] Hamielec A. E.: *Prog. Polym. Sci.* 1996, **21**, 651. [24] Kaminsky W.: *Macromol. Chem. Phys.* 1997, **197**, 3907. [25] Mühlaupt R., Sernetz F. G., Suhm J., Heinemann J.: *Kautschuk Gummi Kunstst.* 1998, **51**, 286. [26] Resconi L., Jones R. L., Rheingold A. L., Yap G. P. A.: *Organometallics* 1996, **15**, 998. [27] Chien J. C. W., Inamoto Y., Rausch M. O., Wedler W., Winter H. H.: *Macromolecules* 1997, **30**, 3447. [28] Dietrich U., Hackmann M., Rieger B.: *Rubber Chem. Technol.* 2000, **73**, 839. [29] Schönherr H., Wiyatno W., Pople J. i in.: *Macromolecules* 2002, **35**, 2654. [30] Schubbe R., Angermund K., Fink G., Goddard R.: *Macromol. Chem. Phys.* 1995, **196**, 467. [31] Kilian C. M., Johnson L. K., Brookhart M.: *Organometallics* 1997, **16**, 2005. [32] *Pat. jap.* 2000119459 (2000); CA 2000, **132**, 294 964. [33] *Pat. brytyjski* 434 102 (2000); CA 2001, **134**, 87 393. [34] Radusch H.-J., Rzymiski W. M.: *Elastomery* 2001, **5**, nr 2, 19; *ibid.* 2001, **5**, nr 3, 3. [35] Mehrabzadeh M., Delfan N.: *J. Appl.*

Polym. Sci 2000, **77**, 2057. [36] Tonson A., Sabet A.-S., Norman B.: Proc. 57th Ann. Techn. Conf. Soc. Plast Eng. 1999, **2**, 1694; wg CA 2000, **132**, 138 654. [37] Anandhan S., De P. P., De S. K., Bhowmick A. K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, **88**, 1976. [38] Ferrari L., Gamlin J. N.: WO-2003 020820; wg CA 2003, **138**, 206 341. [39] Pan Yong-Jun, Xie Hong-quan, Liu Chang-sheng: *Tanxing-ti* 2002, **12**, nr 1, 12; wg CA 2002, **137**, 186 825. [40] Bergstroem Ch., Lapinen J.: TPE Conference 2001, Bruksela 2001, paper 4; wg CA 2003, **138**, 189 166.

[41] Blume M., Schuster R. H.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 2003, **56**, 114. [42] Kader M. A., Bhowmick A. K.: *Rubber Chem. Technol.* 2001, **74**, 662. [43] Chattopadhyay S., Chaki T. K., Bhowmick A. K.: *Rubber Chem. Technol.* 2001, **74**, 815. [44] Liu Xin, Huang Hua, Xie Zhiyun, Zhang Zyinxi i in.: *Polym. Test.* 2002, **22**, nr 1, 9. [45] Liu Xin, Huang Hua, Xie Zhiyun, Zhang Zyinxi: *Hecheng Xiangjiao Gongye* 2002, **25**, nr 2, 117; wg CA 2002, **137**, 326 411. [46] *Pat. jap.* 2000273254 (2000); wg CA 2000, **133**, 268 103. [47] *Pat. jap.* 2000044692 (2000); wg CA 2000, **132**, 138 668. [48] Rzymiski W. M., Bieliński D., Mennig G., Michael H.: Proc. Xth Intern. Conf. on Machinery Recycling, Bydgoszcz 2000, materiały str. 233. [49] Liu H., Mead J. L., Stager R. G.: *Rubber Chem. Technol.* 2003, **137**, 49. [50] Wiessner S., Michael H., Mennig G.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 2003, **56**, 514.

[51] Nevatia P., Banerjee T. S., Dutta B., Jha A., Naskar A. K., Dhowmick A. K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, **83**, 2035. [52] MacKnight W. J., Lundberg R. D.: *Rubber Chem. Technol.* 1984, **57**, 652. [53] Dunn J. R.: „Carboxylated Rubber”, rozdz. 15., w: „Handbook of Elastomers. New Development and Technology” (red. Bhowmick A. K., Stephens H. L.), Marcel Dekker, Inc., Nowy Jork 1988. [54] Rzymiski W. M.: Prace Nauk. Inst. Technol. Org. Tw. Sztucz. Polit. Wrocl. 2001 (50), seria: Konferencje nr 23, 39. [55] Smejda-Krzewicka A., Parasiewicz W., Rzymiski W. M., Tarniowy A.: *Elastomery* 2003, **7**, nr 6, 3. [56] Pan Y., Li X., Xie H.: *Hecheng Xiangjiao Gongye* 2003, **26**, nr 3, 148; wg CA 2003, **139**, 181 321. [57] Jones M. S., Smith C. T.: *Gummi Asbest Kunstst.* 1995, **48**, 405. [58] Datta S., De S. K.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1997, **50**, 634. [59] Kurian T., Khastgir D., De P. P., Tripathy D. K., De S. K.: *Rubber World* 1995, **213**, nr 1, 41. [60] Kurian T., Khastgir D., De P. P., Tripathy D. K., De S. K.: *Polymer* 1996, **37**, 413.

[61] Ghosh S. K., De P. P., Khastgir D., De S. K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, **78**, 743. [62] Ghosh S. K., Bhattacharya A. K., De P. P., Khastgir D., De S. K., Peiffer D. G.: *Rubber Chem. Technol.* 2001, **74**, 883. [63] Ghosh S. K., De P. P., Khastgir D., De S. K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, **77**, 816. [64] Fujiyama M., Yamane K., Ayama K., Inata H.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, **86**, 2887. [65] Fujiyama M., Kondou M., Ayama K., Inata H.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, **85**, 762. [66] Xavier T.: *Gummi Fasern Kunstst.* 2004, **57**, 315. [67] Ibarra L.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, **73**, 927. [68] Ibarra L., Alzoriz M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, **87**, 805. [69] Hamed G. R., Han K. T.: *Rubber Chem. Technol.* 1990, **63**, 806. [70] Datta S., De P. P., De S. K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1996, **61**, 1839.

[71] Antony P., De S. K., Peiffer D. G.: *Rubber Chem. Technol.* 1999, **72**, 449. [72] Antony P., De S. K.: *J. Macromol. Sci. Polym. Rev.* 2001, **C41**, nr 1—2, 41. [73] *Pat. jap.* 2000302929 (2000); wg CA 2000, **133**, 335 998. [74] *Pat. jap.* 2002201318 (2002); wg CA 2003, **137**, 95 0255. [75] *Pat. jap.* 2003138068 (2003); wg CA 2003, **138**, 370 140. [76] Carone E., D’Ilario L., Martinelli A.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, **83**, 857. [77] Carone E., D’Ilario L., Martinelli A.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, **86**, 1259. [78] Sanghavi R. R., Asthana S. N., Karir J. S., Singh H.: *J. Energetic Mat.* 2001, **19**, 79. [79] Anonim: *Elastomery* 2004, **8**, nr 1, 38. [80] Anonim: *Elastomery* 2003, **7**, nr 5, 44.

[81] Anonim: *Polimery* 2003, **48**, 229.