

# Termoplastické elastomery: Nové trendy

Jan Daněk

---

Bakalářská práce  
2016



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická  
Ústav inženýrství polymerů  
akademický rok: 2015/2016

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

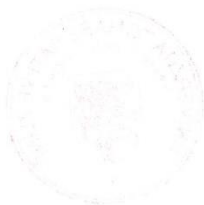
(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Jan Daněk**  
Osobní číslo: **T13292**  
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Polymerní materiály a technologie**  
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Termoplastické elastomery: nové trendy**

Zásady pro vypracování:

Cílem bakalářské práce je vytvořit ucelenou rešerši pojednávající o termoplastických elastomerech (TPE) s hlavním zaměřením na nové typy těchto materiálů. Tyto materiály se chovají jako elastomery, avšak je možné je zpracovávat jako běžné termoplasty. TPE se dělí na různé typy, jmenovitě styrenové blokové kopolymery (SBC), termoplastické olefiny (TPO), termoplastické vulkanizáty (TPV), termoplastické polyuretany (TPU), kopolyestery (COPE) a blokové kopolymery amid/éter (PEBA). Mezi nové typy se dále řadí reaktorové TPO (R-TPO), polyolefinové plastomery (POP) a polyolefinové elastomery (POE). A na nové trendy v termoplastických elastomerech by měla být pozornost zaměřena především. Práce by měla shrnovat poznatky o výrobě, vlastnostech a použití těchto materiálů. Pozn. Lze v angličtině nebo v češtině.



Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. Drobny, Jiri George, Handbook of Thermoplastic Elastomers. William Andrew Publishing/Plastics Design Library, 2007, ISBN: 978-0-8155-1549-4.
2. Holden, Geoffrey, Thermoplastic Elastomers. 3 rd ed., Munich: Hanser Publishers, 2004, ISBN: 1-56990-364-6
3. Holden, Geoffrey, Understanding thermoplastic elastomers. Munich: Hanser Publishers, 2000, ISBN: 1-56990-289-5 and scientific articles

Vedoucí bakalářské práce:

**Ing. Jana Navrátilová, Ph.D.**

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce:

**15. ledna 2016**

Termín odevzdání bakalářské práce:

**20. května 2016**

Ve Zlíně dne 1. března 2016



doc. Ing. František Buňka, Ph.D.  
*děkan*



Ing. Lubomír Beníček, Ph.D.  
*ředitel ústavu*

**PROHLÁŠENÍ**

Prohlašuji, že

- 1 beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby <sup>1)</sup>;
- 3 beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- 5 byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 <sup>2)</sup>;
- 7 beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- 9 beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- 14 beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- 17 beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 17. 5. 2016Daněk Jan

<sup>1)</sup> zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací;

(5) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(10) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(11) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na

výsledek obhajoby.

<sup>2)</sup> zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(6) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

<sup>3)</sup> zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(4) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(7) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(12) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělků jim dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlíí k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

## **ABSTRAKT**

Bakalářská práce shrnuje základní poznatky o v průmyslu velmi rozšířené skupině materiálů termoplastických elastomerů. Tyto materiály kombinují vlastnosti elastomerů a snadnou zpracovatelnost termoplastů. V práci jsou popsány jednotlivé typy termoplastických elastomerů, jejich struktura, vlastnosti a použití. Nastíněny jsou také současné trendy ve výzkumu a vývoji těchto všestranně aplikovatelných materiálů.

Klíčová slova: Termoplastické elastomery, polyuretany, polyolefinové plastomery, polyolefinové elastomery

## **ABSTRACT**

This bachelor work summarizes basic informations about a widely used group of materials called thermoplastic elastomers. These materials combines properities of elastomers and easy processing of thermoplasts. Properties, structure and applications of each type of thermoplastic elastomers are discussed in this work. Recent trends and researches of these very versatile materials are also mentioned.

Keywords: Thermoplastic elastomers, polyurethanes, polyolefinic plastomer, polyolefinic elastomer

Chtěl bych poděkovat paní Ing. Janě Navrátilové, Ph.D. za odbornou pomoc a připomínky k mojí práci. Také bych chtěl poděkovat své rodině, která mi poskytla klidné a pohodlné zázemí po celou dobu mého studia.

## **OBSAH**

<b>ÚVOD .....</b>	<b>10</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST .....</b>	<b>11</b>
<b>1 ROZDĚLENÍ POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ .....</b>	<b>12</b>
<b>2 STRUKTURA A VLASTNOSTI TPE.....</b>	<b>13</b>
<b>3 KLASIFIKACE TPE .....</b>	<b>14</b>
<b>3.1 BLOKOVÉ STYRENOVÉ KOPOLYMOLYERY .....</b>	<b>14</b>
3.1.1 Struktura a vlastnosti .....	14
3.1.2 Aplikace .....	14
<b>3.2 POLYURETANY.....</b>	<b>16</b>
3.2.1 Struktura a vlastnosti .....	16
3.2.2 Aplikace .....	16
<b>3.3 POLYÉTERESTERY .....</b>	<b>19</b>
3.3.1 Struktura a vlastnosti .....	19
3.3.2 Aplikace .....	19
<b>3.4 KOPOLYAMIDY .....</b>	<b>19</b>
3.4.1 Struktura a vlastnosti .....	19
3.4.2 Aplikace .....	20
<b>3.5 SMĚSI ELASTOMERŮ S TERMOPLASTY.....</b>	<b>20</b>
3.5.1 Struktura a vlastnosti .....	20
3.5.2 Aplikace .....	21
<b>3.6 Polyolefinové vulkanizáty.....</b>	<b>22</b>
3.6.1 Struktura a vlastnosti .....	22
3.6.2 Aplikace .....	22
<b>3.7 REAKTOROVÉ TPO .....</b>	<b>22</b>
3.7.1 Struktura a vlastnosti .....	22
3.7.2 Aplikace .....	23
<b>3.8 POLYOLEFINOVÉ ELASTOMERY .....</b>	<b>23</b>
3.8.1 Struktura a vlastnosti .....	23
3.8.2 Aplikace .....	23
<b>3.9 POLYOLEFINOVÉ PLASTOMERY .....</b>	<b>24</b>
3.9.1 Struktura a vlastnosti .....	24
3.9.2 Aplikace .....	24
<b>4 NOVÉ SMĚRY POUŽITÍ TPE .....</b>	<b>25</b>



<b>4.1</b>	<b>NANOKOMPOZITY PRO ANTIMIKROBIÁLNÍ POVLAKY.....</b>	<b>25</b>
<b>4.2</b>	<b>SAMOPRAVUJÍCÍ TERMOPLASTICKÉ ELASTOMERY .....</b>	<b>25</b>
<b>4.3</b>	<b>ASFALT MODIFIKOVANÝ TPE Z RECYKLOVANÉHO KAUČUKU.....</b>	<b>26</b>
	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>27</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....</b>	<b>28</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....</b>	<b>30</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>32</b>

## ÚVOD

Termoplastické elastomery představují rychle rostoucí oblast průmyslu polymerů. Kombinují fyzikální vlastnosti kaučuků a jednoduchou zpracovatelnost termoplastů. Jejich zpracování je tedy výrazně rychlejší než zpracování kaučuků a kromě toho jsou také recyklovatelné. Navíc se tyto materiály dají použít k úpravě vlastností jiných termoplastů, jako adheziva či kompatibilizátory, či k modifikaci asfaltu.

Existuje šest základních typů termoplastických elastomerů (TPE) a tyto mohou být rozděleny do dvou skupin, blokové kopolymery (styrenové, kopolyestery, polyuretany a polyamidy) a termoplastické/elastomerní směsi (termoplastické polyolefiny a termoplastické vulkanizáty). Kromě těchto typů TPE se nedávno objevily ještě další dvě technologie. Jsou to metaloceny katalyzované polyolefinové plastomery a elastomery, a reaktorové termoplastické polyolefinové elastomery.

Tradiční typy TPE představují dvoufázový systém. Tvrdá termoplastická fáze je mechanicky nebo chemicky spojena s měkkou elastomerní fází, což vede ke vzniku materiálu, který kombinuje vlastnosti obou. Vlastnosti konkrétních TPE závisí na vlastnostech a množství jednotlivých fází a jejich morfologii.

Řada TPE našla uplatnění v mnoha odvětvích průmyslu moderní doby. Ve stavebnictví mohou TPE sloužit jako konstrukční nebo izolační materiál, potravinářský průmysl využívá vynikajících bariérových vlastností pro balící účely, v mnoha aplikacích nahrazují vulkanizovaný kaučuk, široce jsou používány také v automobilovém průmyslu a dále také v textilním průmyslu či farmacii.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

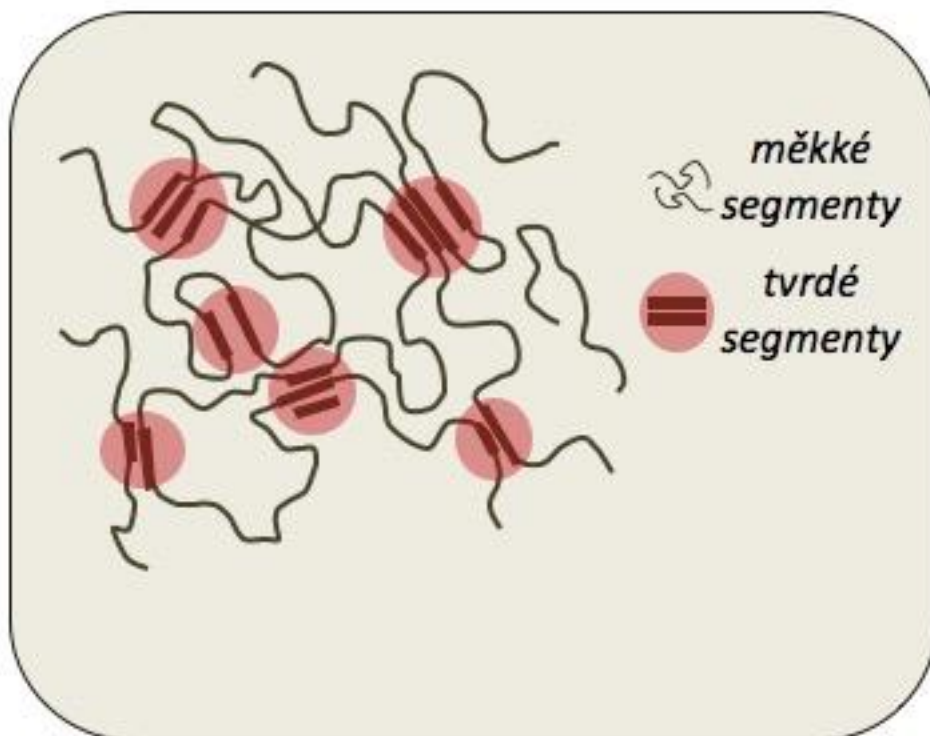
## 1 ROZDĚLENÍ POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ

Termoplast je polymerní materiál, který se při zvyšování teploty stává plastickým až tekutým. Po ochlazení ztuhne a je pevný, často křehký. Tato změna je vratná.

Elastomer je polymerní materiál, schopný vrátit se přibližně do původního tvaru po deformaci způsobené účinkem vnější síly.

Pryž se vyznačuje příčnými vazbami mezi molekulami. Vyrábí se z přírodních nebo syntetických elastomerů vulkanizací.

Termoplastický elastomer (TPE) je polymerní materiál, který má za pokojových teplot vlastnosti podobné pryži. Výhodou oproti pryži je snadné zpracování. Termoplastické elastomery se mohou zpracovávat jednoduchými metodami pro termoplasty. Vulkanizace těchto materiálů není nutná, protože příčné vazby jsou zastoupeny fyzikální sítí. Ve své struktuře totiž obsahuje tvrdé a měkké domény, jak je zobrazeno na Obr.1, s různými teplotami tání nebo zesklennění. [1-3]



Obr. 1 Struktura řetězce TPE [21]

## 2 VLASTNOSTI A STRUKTURA TPE

Ve struktuře termoplastických elastomerů, na rozdíl od pryže, se nenacházejí chemické příčné vazby. Zpracování je proto velmi jednoduché, jelikož přechod ze zpracovatelské taveniny k pevnému, elastickému tělesu je rychlý, vratný a nastává pouhým ochlazením taveniny.

Uzly sítě TPE jsou vytvořeny chemickým nebo mechanickým spojením tuhé termoplastické fáze s měkkou elastomerní fází. Výsledkem jsou kombinované vlastnosti obou fází.

Tuhá fáze slouží také jako plnivo a může mít příznivý vliv na mechanické vlastnosti, zejména při velkých deformacích. Domény, které tvoří uzly, jsou při pokojové teplotě tuhé a spojují elastomerní řetězce do trojrozměrné sítě. Za zvýšené teploty tvrdé bloky měknou a TPE je schopen toku. Kvůli vícefázové, doménové struktuře v tavenině lze těžko popisovat reologické chování.

Vlastnosti elastomeru a poměr mezi obsahem měkké a tvrdé fáze určují vlastnosti výsledného TPE. Také rychlost stárnutí a světelná a termooxidační odolnost závisí na charakteru jeho základních složek. Zpracovatelnost TPE ovlivňuje také molární hmotnost a stupeň mísitelnosti mezi měkkou a tvrdou fází. Krystalická tvrdá fáze zpravidla zvyšuje odolnost proti olejům a rozpouštědlům.

Měkké i tvrdé domény TPE mohou být vytvořeny polymery různých vlastností, složení, struktury a různého stupně vzájemné mísitelnosti. Proto je těchto materiálů velké množství a není snadné je klasifikovat.

Díky vlastnostem obdobným kaučuku a zároveň ekonomičtější výrobě se TPE staly kvalitní náhradou vulkanizovaných kaučuků v mnoha aplikacích. Vulkanizace kaučuku probíhá za vysokých teplot, poměrně malou rychlostí a je ireverzibilní. Naopak přeměna TPE z kapaliny ke kaučukovitému výrobku je rychlá, reverzibilní a probíhá za chlazení. Díky této schopnosti je při výrobě možné využít jednoduchých procesů vyvinutých pro plastikářský průmysl např. vstřikování, vytlačování apod. Měkké TPE mají zpravidla nízkou odolnost proti rozpouštědlům a olejům, což limituje jejich použitelnost (především obuvnictví a izolace). Tvrdší TPE založené na polyuretanech, polyesterech a polyamidech, mají vyšší odolnost k olejům a rozpouštědlům, díky tomu mohou být využity např. pro těsnění, hadice či v řídicích systémech automobilů. [1-4]

### 3 KLASIFIKACE TPE

#### 3.1 Blokové styrenové kopolymery (S-TPE)

##### 3.1.1 Struktura a vlastnosti

Vyrábí se moderní technologií živé aniontové polymerizace. Příkladem jsou styren-butadien-styren (SBS) kopolymery a také obdobné styren-isopren-styrenové (SIS) kopolymery.

Dalším příkladem blokových kopolymerů jsou blokové olefin-styrenové kopolymery. Centrální měkký kaučukovitý blok je vytvořen ze statického kopolymeru etylen s propylenem (SEPS) nebo butylenem (SEBS). Díky tomu mají TPE typu SEPS nebo SEBS vyšší odolnost proti povětrnostnímu stárnutí a termooxidaci oproti SBS. Jejich pevnost a tažnost je naopak menší.

Dále do této kategorie patří kopolymery styrenu s karboxylovými sloučeninami. [1-4]

##### 3.1.2 Aplikace

###### Adheziva, těsnící materiály a povlaky

Adheze vyráběných materiálů lze modifikovat různými přísadami v závislosti na druhu materiálů, které se spojují. Přísady mohou přecházet buď jen do polystyrenové fáze (zvyšují teplotu použitelnosti, ztužují materiál) nebo do elastomerní fáze (změkčují materiál), do obou fází (většinou nežádoucí) nebo do žádné z nich (ovlivňují teplotu použitelnosti). Další přísady mohou být plniva, hlavně pro snížení ceny. Produkty se aplikují v podobě taveniny nebo roztoku. Využití je tedy jako montážní adheziva, těsnící vložky, opláštění kabelů a také jako přísadka do asfaltových směsí pro zlepšení mechanických vlastností a teploty měknutí. Na Obr.2 je ukázka opláštění kabelů (Riteflex®). [1-4]



Obr. 2 Opláštění kabelů [22]

### Náhrada klasické pryže (vulkanizovaného kaučuku)

Hlavními zástupci v náhradě vulkanizovaného kaučuku se stali SBS a SEBS, které se vyrábí ve velkém rozsahu tvrdostí.

Přísadou do SBS je často polystyren (PS), jenž působí jako pomocný zpracovatelský prostředek a jako ztužovadlo výrobku. Pro změkčení mohou sloužit oleje. Odolnost proti olejům a rozpouštědlům ovlivňuje přidavek krystalických polymerů (např. polyetylen). Jako plniva pro snížení ceny bez většího vlivu na mechanické vlastnosti bývají přidávány mastek nebo křída.

Rozdílem pro SEBS je přidavek polypropylenu (PP) místo polyethylenu (PE), kvůli zvýšení teploty použitelnosti, odolnosti vůči rozpouštědlům a zlepšení zpracovatelnosti.

Oba tyto materiály jsou náchylné k oxidační degradaci a ultrafialovému záření. Jako anti-degradanty se využívají např. stíněné fenoly a deriváty benzotriazolu. Účinné ochranné prostředky proti slunečnímu záření jsou saze a oxid titaničitý. [1-4]

### Polymerní směsi

Celá řada termoplastických i reaktoplastických polymerů je technologicky mísitelná s blokovými styrenovými kopolymery. Díky tomu je možné vyrobit širokou škálu různě modifikovaných materiálů pro specifické aplikace. [1-4]

## 3.2 Polyuretany (TPU)

### 3.2.1 Struktura a vlastnosti

Polyadice diolu a diisokyanátu vytváří kopolymery, v jejichž struktuře se střídají tvrdé a elastomerní segmenty. Tvrdé segmenty jsou polyuretany nebo polymočoviny (obvykle krystalické) a elastomerní segmenty jsou tvořeny polyestery nebo polyétery. [1-4]

### 3.2.2 Aplikace

Vyznačují se lepší odolností vůči rozpouštědlům oproti blokovým styrenovým kopolymerům, jsou také tvrdší, pevnější a dražší. Aplikace našly jako samotné i v polymerních směsích.

#### Náhrada vulkanizovaného kaučuku

Nejvýznamnější využití polyuretanových blokových kopolymerů je jako náhrada vulkanizovaného kaučuku. Díky vysoké odolnosti proti oděru a houževnatosti se dají použít na řemenové pohony (viz Obr.3), průmyslové hadice, ozubená kola podrážky apod. Při zpracování je třeba dbát na odstranění vlhkosti. Produkt z nevysušeného materiálu by obsahoval póry a byl by náchylný k degradaci. Proto se před zpracováním suší při 100°C asi 1 až 2 hodiny. [1-4]



Obr. 3 Polyuretanové řemeny [23]



### Pěnový polyuretan

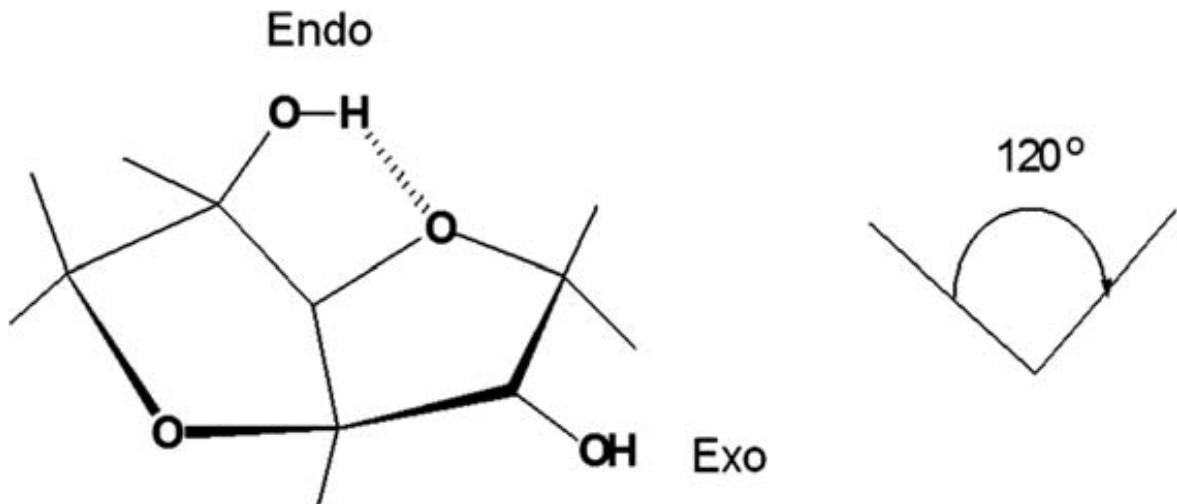
Polyuretanová pěna nebo taky molitan, je materiál používaný v mnoha odvětvích průmyslu, zejména ve stavebnictví na tepelné i akustické izolace, v nábytkářském průmyslu jako flexibilní vycpávky nebo v automobilovém průmyslu. Na Obr.4 je ukázka molitanové drtě používané pro izolační účely.



Obr. 4 Molitanová drť pro izolaci [24]

### Polyuretany s isosorbdiem jako prodlužovačem řetězců

Aktuální vývoj obnovitelných materiálů ukazuje stále nové možnosti v přípravě nových, přírodě šetrných materiálů, a tímto směrem se ubírá také vývoj termoplastických elastomerů. Např. z isosorbidu, což je diol získaný ze škrobu, se mohou vyrábět polyuretanové termoplastické elastomery. Isosorbid zde plní funkci prodlužovače řetězců. Tuhé molekuly isosorbidu jsou rozpustné ve vodě, biodegradabilní a mají vysokou tepelnou stabilitu. Jak je vidět na Obr.5, molekula isosorbidu obsahuje dva sekundární hydroxyly. Jeden z nich je vysoce reaktivní (exo) a druhý méně reaktivní (endo) z důvodu sterického stínění.



Obr. 5 Molekulaisosorbidu [9]

Řada současných výzkumů se zabývá využitím isosorbidu a jeho izomerů pro syntézu nových biopolymerů, včetně polyuretanů, pro různé aplikace. [Fenouillot, F.; Rousseau, A.; Colomines, G.; Saint-Loup, R.; Pascault, J. P. *Prog. Polym. Sci.* (2010), 35, 578]. Takovými aplikacemi mohou být např. biodegradabilní kosterní náhrady a tkáňové inženýrství nebo biokompatibilní polyuretany. [Kim, H.-J.; Kang, M.-S.; Knowles, J. C.; Gong, M.-S. *J. Biomater. Appl.* 2014, 29, 454], [Park, H.-S.; Gong, M.-S.; Knowles, J. C. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* 2013, 24, 281]. Příkladem mohou být polyuretany vyrobené z isosorbidu a polyisokyanátu, které vykazují fyzikální vlastnosti vhodné pro filmy, povlaky, lisované výrobky a pěny a jsou již patentovány [Dirlikov, S. K.; Schneider, C. J. The Dow Chemical Co., U.S. Pat. 4,443,563: 1984.]. [9-13]

### Transparentní polyuretany

Syntézou z etylenových a propylenových polyolů s kombinací alespoň dvou různých prodlužovačů řetězců ve struktuře polyuretanů bylo dosaženo vlastností, které s jediným prodlužovačem nebylo možné dosáhnout. Obzvláště příprava opticky průhledného polyuretanu je důležitým výsledkem tohoto experimentu. [18]

### 3.3 Polyésterestery (COPE)

#### 3.3.1 Struktura a vlastnosti

Ve struktuře polyésteresterů se střídají tvrdé krystalické segmenty polyesteru s měkkými amorfními segmenty polyétheru. [1-4]

#### 3.3.2 Aplikace

Poměr měkkých a tvrdých segmentů modifikuje tvrdost a pružnost výsledného materiálu. Vysoká mechanická pevnost, dobrá elasticita, vysoký modul v ohybu, tepelná odolnost a výborná odolnost vůči olejům a rozpouštědlům předurčují široké využití. Mohou nahrazovat pryžové výrobky z kaučuků odolným vůči olejům pro jejich lepší fyzikální vlastnosti. Jsou méně náchylné k tepelné degradaci oproti polyuretanům. Konečné použití je např. na pružné spojky (viz Obr.6), průmyslové hadice, těsnící kroužky nebo lyžařské boty. [1-4]



Obr. 6 Pružná spojka [25]

### 3.4 Kopolyamidy (PEBA)

#### 3.4.1 Struktura a vlastnosti

Kopolyamidy v tuhém stavu vykazují vícefázovou polymerní strukturu. Oproti výše zmíněným materiálům, obsahujícím pouze krystalickou a amorfní fázi, kopolyamidy obsahují další polymerní fázi, obvykle amorfní, tvořenou modifikující polymerní složkou.

Zástupce kopolyamidů rozlišujeme z chemické stránky na kopolymery vyrobené polykondenzací prepolymérů, blokové a roubované kopolymery získané polymerizací laktamu a modifikované polyamidy připravené reaktivním vstřikováním.

V kopolymerech vyrobených polykondenzací prepolymérů jsou polymerní řetězce dispergovány a spojeny na molekulární úrovni. Proto se těmto materiálům říká molekulární kompozity. Patří mezi ně především polyéteramidy. Tvrdé krystalické segmenty jsou polyamidové, zatímco měkké amorfní segmenty jsou polyétery (dávají materiálu lepší odolnost vůči hydrolyze a větší ohebnost za nízkých teplot).

U blokových roubovaných kopolymerů získaných polymerizací laktamu jsou výhodnější takové kopolymery, které jsou založeny na polymerizaci laktamu iniciované koncovými skupinami prepolyméru (blokové kopolymery). Iniciující polymer může být rozpustný v tavenině laktamu. Je-li tomu tak, dispergování v monomeru je mnohem snazší.

Reaktivní vstřikování se využívá především pro výrobu polyuretanových výrobků z kapalných prepolymérů ve speciálních vstřikovacích strojích. [1-4]

### 3.4.2 Aplikace

Kopolyamidy se staly důležitým materiálem ve výrobě sportovních potřeb a doplňků. Dále kopolyamidy mohou sloužit jako náhrada vulkanizovaných kaučuků. [1-4]

## 3.5 Směsi elastomerů s termoplasty (TPO)

### 3.5.1 Struktura a vlastnosti

Směsi elastomerů s termoplasty se vyrábí mícháním elastomeru a termoplastu. Někdy se využívá dynamické vulkanizace – elastomerní fáze je vulkanizována při intenzivním smykovém namáhání a dává dobrou disperzi síťovaného elastomeru ve tvrdém termoplastu.

Největší využití této třídy mají směsi síťovaného EPDM (etylen-propylen-dien terpolymer) a PP. Dále sem patří ternární směsi polyamid (PA)-termoplast-polyakrilonitril, hydrogenovaný maleátový SBR (styren-butadien kaučuk) - polyamid-66 nebo ABS (akrilonitril-butadien-styren) terpolymer-PA6-hydrogenovaný SBR. [1-5]

### 3.5.2 Aplikace

V této třídě jsou TPE různých tvrdostí a dobrých elastických vlastností. Nejvýznamnější směsí je PP s EPDM, která našla řadu využití v automobilovém průmyslu a v opláštění kabelů. [1-5]

#### **TPO na bázi polyisobutylenu pro tkáňové inženýrství**

Nahrazování a upravování lidských tkání a orgánů je v dnešní době široce rozvinutá oblast farmacie. Mezi často používané materiály patří polyethylentereftalát (PET), polytetrafluoreten (PTFE), PP, polyuretany (PU) a silikáty. Všechny tyto materiály jsou relativně inertní a biokompatibilní pro náhradu měkkých tkání, především krevního řečiště a prsních implantátů.

Nově vyvinutý materiál blokový kopolymer polyisobutylen-polystyren (PIB-PS) vykazuje řádově nižší propustnost než ostatní elastomerní materiály, což je kritická vlastnost pro vnější obal prsních implantátů.

Butyl kaučuk je také používán na krevní vaky, právě kvůli vynikajícím bariérovým vlastnostem, což by ve spojení s PIB, který je vysoce chemicky a oxidačně stálý, mohlo předejít nebo zpomalit enzymatickou degradaci.

Byly vyvinuty také hydrogely smícháním PIB a hydrofobních polymerních segmentů, které ukázaly biokompatibilitu po nanesení povlaku v krevním řečišti.

Tyto materiály založené na PIB byly představeny teprve nedávno na Akronské univerzitě a jsou stále ve vývoji. [7,9-13]

#### **Eko-termoplastické elastomery**

Byly připraveny eko-termoplastické elastomery, založené na PP plněném průmyslovým odpadem a akrilonitrilovém kaučuku (NBR), s kompatibilizátorem chlorovaným propylenem (pro lepší mísení). Výsledné materiály měly vlastnosti srovnatelné s klasickými TPO, s výhodou velmi nízké výrobní ceny. [17]

## 3.6 Polyolefinové vulkanizáty (TPV)

### 3.6.1 Struktura a vlastnosti

V polyolefinových vulkanizátech (TPV) je kaučuk dispergován v termoplastu ve formě částic o velikosti 1 až 5  $\mu\text{m}$ . Kaučuk je v TPV zcela vulkanizován. Díky tomu je materiál odolnější proti rozpouštědlům a má lepší mechanické vlastnosti. Další výhodou je možnost použití přísad běžně zpracovávaných v průmyslu. Při míchání je nutno použít dynamickou vulkanizaci, jelikož běžnými způsoby míchání složek nelze dosáhnout požadovaných vlastností.

Nejběžnější termoplastické komponenty jsou PE, PP, polyamidy (PA), PS, kopolymery styrenu s akrylonitrilem (SAN), nebo jeho terpolymery s akrylonitrilem a butadienem (ABS), polyakryláty, polyestery, polykarbonáty. Elastickými složkami jsou často kaučuky přírodní (NR), isoprenový (IR), butadienový (BR), butadien-styrenový (SBR) a butadien-akrylonitrilový (NBR), butylový (IIR), etylen-propylenový (EPM) a etylenpropylen-dienový (EPDM). [5]

### 3.6.2 Aplikace

Polyolefinové vulkanizáty vykazují dobrou adhezi k podobným materiálům, kvůli tomu jsou využívány pro výrobu dvou a vícevrstevných výrobků. Pro spojování s jinými materiály (např. s kovy) se používají různá lepidla. [5]

## 3.7 Reaktorové TPO (R-TPO)

### 3.7.1 Struktura a vlastnosti

r-TPO je zkratka pro TPO připravené v reaktoru. Od běžných kopolymerů PP se liší tím, ve své struktuře obsahují asi 25% etylen-propylenového kaučuku pro zlepšení odolnosti proti oděru. Výroba je velice náročná na vybavení a pokročilou techniku vhodnou pro r-TPO. [8]

### 3.7.2 Aplikace

Jejich odolnost proti oděru je vyšší než u běžných kopolymerů PE a PP. Díky tomu jsou velice často používány v automobilovém průmyslu. Na Obr.7 je zobrazen nárazník a palubová deska z r-TPO. Mezi další produkty z r-TPO patří např. kufry, kontejnery, krabice na nářadí a hadice. Mezi hlavní výrobce r-TPO v dnešní době patří společnosti The Dow chemical company a PolyMirae. [8]



Obr. 7 Nárazník a palubová deska z r-TPO [8]

## 3.8 Polyolefinové plastomery (POP)

### 3.8.1 Struktura a vlastnosti

POP jsou vyráběny z etylenových a propylenových bloků. Jejich hustota není vyšší než  $910 \text{ kg / m}^3$ . Při polymeraci jsou využívány ziegler–nattovi katalyzátory. Vyznačují se vysokou houževnatostí, pružností a ohebností. Většinou jde o kopolymery etylen-okten, etylen-hexen, etylen-buten nebo etylen-propylen. [6,14]

### 3.8.2 Aplikace

Díky vysoké pevnosti, průhlednosti a velmi dobrým těsnícím vlastnostem se POP stali jedním z nejpoužívanějších obalových materiálů pro balení potravin. Pro obalové účely jsou vytlačovány POP folie, které jsou především používány na balení čerstvých sýrů a masa. Dále mohou být také použity na tenkou vrstvu v kartonech na mléko. Rozmanitost vlastností umožňuje POP uplatnění také v automobilových interiérech, hadičkách ve farmacii nebo sportovním vybavení a hračkách. [14]

## 3.9 Polyolefinové elastomery (POE)

### 3.9.1 Struktura a vlastnosti

Jedná se o směs kopolymerů etylenu s vyšším olefinem např. buten, hexen, okten. Při polymeraci se využívá metalloceních katalyzátorů. Napříč tomu, že oba polymery mají velmi podobnou chemickou strukturu, dochází při jejich mísení v tavenině ke vzniku dvoufázového systému. To je důsledkem jejich termodynamické nemísitelnosti. Jednou z možností jak zlepšit mezifázovou adhezi v polymerních směsích dvou nemísitelných polymerů je použití funkcionalizovaného polymeru, který obsahuje polární skupiny jako kompatibilizátory. Díky nim dojde ke zlepšení promísení fází prostřednictvím specifických interakcí na hranicích fází a tím ke vzniku stabilnější morfologie. [6,15]

### 3.9.2 Aplikace

Jejich vynikající rázová houževnatost, mechanická odolnost a současně flexibilita předurčuje široké spektrum použití. V automobilech se POE používají na radiátorové hadice a jako modifikátor interiérů pro příjemný dotykový pocit. Dají se také použít na opláštění kabelů o vyšších fyzikálních parametrech. Obuvnické pěny z POE jsou velmi lehké a dodávají obuvi měkkost a pružnost. Vysoká rázová houževnatost a funkčnost za nízkých teplot se využívá např. u střešních krytin nebo na čelech nárazníků. Díky velmi nízké propustnosti a dobré uzavíratelnosti se také používají pro balení potravin, a tekutin jak je zobrazeno na Obr.8. [15]



Obr. 8 Sáčky na šťávu z POE [15]



## 4 NOVÉ SMĚRY POUŽITÍ TPE

### 4.1 Nanokompozity pro antimikrobiální povlaky

Polymer – kovové nanokompozity obsahují alespoň dvě fáze s rozdílnou strukturou, přičemž kovové částice jsou zastoupeny v podobě nanočástic. Přimícháním nanočástic k termoplastickému elastomeru i ve velmi malém měřítku změni řadu vlastností původního polymeru.

Hlavní význam nanočástic v kompozitu TPE/Ag je bránění růstu bakterií a plísní a tím brání také šíření infekcí. Důležitý vliv mají nanočástice Ag také na biokompatibilitu a prevenci degradaci povrchu kompozitu. Biologická aktivita Ag umožňuje použitelnost ve farmacii jako antimikrobiální činidlo pro přečišťování vody a antibakteriální povlaky. [16]

### 4.2 Samoopravitelné termoplastické elastomery

Vývoj materiálu, který by měl schopnost se samovolně opravovat a po mechanickém poškození by zvýšil bezpečnost, prodloužil použitelnost a zvýšil efektivitu syntetických materiálů. V dnešní době je oprava materiálu většinou závislá na dodání externí energie, opravujících činidel, roztoků nebo plasticizátorů.

Návrh multi-fázového supramolekulárního termoplastického elastomeru, který kombinuje vysoký modul pružnosti a houževnatost se samovolným opravováním, byl prezentován v článku:

[SAIKRASUN, Sunan, AMORNSAKCHAI, Taweechai. Self-reinforcing elastomer composites based on polyolefinic thermoplastic elastomer and thermotropic liquid crystalline polymer, Journal of applied polymer science, vol. 107 (2008) s. 2375-2384]

### 4.3 Asfalt modifikovaný TPE z recyklovaném kaučuku

Recyklace kaučukového odpadu jako přídavek k asfaltu je potenciálně velmi ekonomické a ekologické. Složitým problémem jsou příčné vazby, které brání možné recyklaci pneumatik.

Dynamickou devulkanizací opotřebovaných pneumatik byly získány TPE, které byly společně s PE použity pro modifikaci asfaltu. Výsledné vlastnosti se značně lišily od vlastností běžného asfaltu. Elasticita a mechanická odolnost pneumatik byla zachována po částečné devulkanizaci. S přidavkem desulfurizéru se zvyšoval stupeň devulkanizace a tím klesaly mechanické vlastnosti. Zlepšila se také tepelná odolnost při skladování asfaltu. [20]

## ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce bylo shrnout dosavadní poznatky o skupině materiálů zvaných termoplastické elastomery a nastínit současné trendy ve vývoji a použití. Při pohledu na rozsah možných vlastností TPE, není divu, že jejich využití ve světě stále stoupá, a to v celé řadě průmyslových oblastí.

TPE představují materiály, které kombinují vlastnosti kaučuků s termoplasty. Výhoda oproti kaučukovým směsím je ve zpracovatelnosti. Mohou se zpracovávat běžnými technologiemi pro termoplasty a přitom vykazují vlastnosti typické pro elastomery.

Obecně lze TPE rozdělit do dvou skupin: víceblokové kopolymery a směsi. Materiály řadící se do první skupiny sestávají z měkké elastomerní a tvrdé termoplastické části, konkrétně se jedná o styrenové blokové kopolymery, kopolymery polyamid/elastomer, poléster/elastomer blokové kopolymery a polyuretan/elastomer blokové kopolymery. TPE směsi se rozdělují na polyolefinové směsi a vulkanizované směsi.

Nové směry ve vývoji se ubírají cestou zlepšování vlastností TPE úpravou chemické struktury, ale také využitím obnovitelných zdrojů pro jejich výrobu. Dalším horkým tématem je recyklace a příprava chytrých materiálů, např. samoopravitelných.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] DUCHACEK, V. Termoplastické elastomery - moderní polymerní materiály, Chem.listy, vol. 91 (1997), pp. 23–29
- [2] MLAC, J., REKTORIKOVA, L., SUMBEROVA, J. Plasty Kauc. vol. 27 (1989)
- [3] SEYMUR, R., Plasty Kauc. vol. 27 (1990)
- [4] DUCHACEK, V., Gumárenské suroviny a jejich zpracování VŠCHT Praha (1990)
- [5] DUBININ, S., DUCHACEK, V. Termoplastické vulkanizáty, Chem.listy, vol. 102 (2008), pp. 166–172
- [6] Polymer science dictionary, 2nd edition M. Alger. Chapman&Hall, London, 1997, ISBN 0-412-60870-7
- [7] PUSKAS, E. J., CHEN, Y. Biomedical application of commercial polymers and novel polyisobutylene based thermoplastic elastomers for soft tissue replacement. Biomacromolecules, vol. 5 (2004) pp. 1141–1154
- [8] PolyMirae, ON-LINE [10-05-2016],  
<http://www.polymirae.com/en/product/speproduct.php>
- [9] JAVNI, I., BILIC, O., BILIC, N., PETROVIC, Z., EASTWOOD, E. Thermoplastic polyurethanes with isosorbide chain extenders, Journal of applied polymer science, vol. 132 (2015)
- [10] OH, So-Yeon, KANG, Min-Sil, KNOWLES, J. C., GONG, Myoung-Seon. Synthesis of bio based thermoplastic polyurethane elastomers containing isosorbide and polycarbonate diol and their biocompatible properties, Journal of Biomaterials Applications, vol. 30 (2015), pp 327–337
- [11] JAVNI, I., BILIC, O. Thermoplastic polyurethanes with controlled morphology based on methylenediphenyldiisocyanate/isosorbide/butanediol hard segments, Polymer International, vol. 64 (2015), pp. 1607–1616
- [12] PUSKAS, E. J. et al. A nanostructured carbon-reinforced polyisobutylene-based thermoplastic elastomer, Biomaterials, vol. 31 (2010) pp. 2477–2488
- [13] PUSKAS, E. J., GERGELY, A. L. Synthesis and characterization of thermoplastic elastomers with polyisobutylene and polyalloocimene blocks, Polymer chemistry, vol. 53 (2015) pp. 1567–1574

- [14] Frost& Sullivan Market Insight, Putting POPs into Food Packaging, 15 Noveber, 2000, ON-LINE [10-05-2016], <http://www.frost.com/prod/servlet/market-insight-print.pag?docid=CEHR-4R9RVW>
- [15] The Dow Chemical Company, ON-LINE [10-05-2016], <http://www.dow.com/elastomers/products/affinity.htm>
- [16] MUPPALLA, R., et al. Poly (dimethylsiloxane)-containing thermoplastic elastomer/gold-silver alloy nanocomposites for thermally/oxidatively stable and antimicrobial coating, *Polymer Composites*, vol. 36 (2015), pp. 2103–2112.
- [17] AHMED, K. Eco-thermoplastic elastomer blends developed by compatibilizing chlorinated polyethylene into industrial-waste-filled poly propylene/acrylonitrile butadiene rubbers system, *Arabian journal for science and engineering*, vol. 40 (2015), pp. 2929–2936
- [18] SONNENSCHNEIN, M., RONDAN, N., WENDT, B., COX, M. Synthesis of transparent thermoplastic polyurethane elastomers, *Journal of polymer science*, vol. 42 (2004) pp. 271–278
- [19] SAIKRASUN, S., AMORNSAKCHAI, T. Self-reinforcing elastomer composites based on polyolefinic thermoplastic elastomer and thermotropic liquid crystalline polymer, *Journal of applied polymer science*, vol. 107 (2008) pp. 2375–2384
- [20] WANG, S., WANG, Q. Asphalt modified by thermoplastic elastomer on recycled rubber, *Construction and building materials*, vol. 93 (2015), pp. 678–684
- [21] Struktura TPE, ON-LINE [17-05-2016], <https://publi.cz/books/180/images/pics/128.jpg>
- [22] Opláštění kabelů Riteflex®, ONLINE [17-05-2016] <https://www.celanese.com/engineered-materials/products/Riteflex-TPC-ET.aspx>
- [23] Polyuretanové řemeny, ONLINE, [17-05-2016] <http://www.ozubene-remeny.com/data/web/remeny/10.jpg>
- [24] Molitanová drť, ONLINE, [17-05-2016] <http://moliten.cz/170-pojena-drt-repas.html>
- [25] Pružná spojka, ONLINE, [17-05-2016] <http://www.fisatech.cz/pruzne-spojky/>

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

TPE - Termoplastický elastomer

S-TPE - Blokový styrenový kopolymer

SBS - Styren-butadie-styren kopolymer

SIS - Syren-isopren-styren kopolymer

SEPS -Blokový kopolymer etylen-propylen

SEBS - Bokový kopolymer etylen-butylen

PE - Polyetylen

PP - Polypropylen

TPU (PU) - Polyuretan

COPE - Polyéterester

PEBA - Kopolyamid

TPO - Směs elastomeru a termoplastu

EPDM - Etylenpropylen-dienový kaučuk

SBR - Styren-butadien kaučuk

ABS - Akrylonitril-butadien-styren kaučuk

PA - Polyamid

PET - Polyetylentereftalát

PTFE - Polytetrafluoretylen

PIB - Polyisobutylen

PS - Polystyren

NBR - Akrylonitrilový kaučuk

TPV - Polyolefinový vulkanizát

SAN - Styren-akrylonitril kopolymer

NR - Přírodní kaučuk

IR - Isoprenový kaučuk

BR - Butadienový kaučuk

NBR - Butadien-akrylonitrilový kaučuk

IIR - Butylový kaučuk

EPM - Etylen-propylenový

R-TPO - reaktorové termoplastické polyolefiny

POP - Polyolefinové plastomery

POE - Polyolefinové elastomery

Ag - Stříbro

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

Obr. 1 - Struktura řetězce TPE .....	12
Obr. 2 - Opláštění kabelů .....	15
Obr. 3 - Polyuretanové řemeny.....	16
Obr. 4 - Molitanová drť .....	17
Obr. 5 - Molekula isosorbidu.....	18
Obr. 6 - Pružná spojka .....	19
Obr. 7 - Nárazník a palubová deska.....	23
Obr. 8 - Sáčky na šňávy .....	24



