

## LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

### STANOVENÍ SÍŤOVÉ HUSTOTY KAUČUKOVÉ SLOŽKY TERMOPLASTICKÝCH VULKANIZÁTŮ

STANISLAV DUBININ a VRATISLAV DUCHÁČEK

Ústav polymerů, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6  
vratislav.duchacek@vscht.cz

Došlo 25.4.14, přijato 17.7.14.

**Klíčová slova:** termoplastický vulkanizát, koncentrace uzlů sítě, nerovnovážné botnění

#### Úvod

Termoplastické vulkanizáty (TPV)<sup>1</sup> představují dvoufázové systémy skládající se ze z vulkanizovaných částic kaučuku rozptýlených v matrici termoplastu. Jejich vlastnosti mohou záviset mj. na tzv. síťové hustotě, tj. koncentraci uzlových bodů sítě kaučukové složky. K jejímu stanovení je dosud k dispozici pouze několik metod. Pro konvenční vulkanizáty (pryže) lze použít rovnovážné botnění, event. v kombinaci s tahovými testy v souladu s Mooney-Rivlinovou teorií<sup>2</sup> a nukleární magnetickou rezonancí<sup>3</sup>. Vzhledem ke složitější morfologické struktuře dynamických vulkanizátů však tyto metody nejsou ke stanovení síťové hustoty jejich kaučukových složek příliš vhodné. Nedávno byla vyvinuta metoda založená na snímání relaxace napětí v závislosti na teplotě (temperature scanning stress relaxation – TSSR)<sup>4</sup>. Vyžaduje však speciální přístroj a vyhodnocení měření je poměrně složité<sup>5,6</sup>. Proto jsme se rozhodli použít metodu nerovnovážného botnění.

#### Teorie

K výpočtu koncentrace uzlů sítě byla použita Floryho-Rehnerova rovnice<sup>7</sup> modifikovaná pro nerovnovážné botnění (I)<sup>8</sup>,

$$\Delta G_r = R \cdot T \cdot [\ln(1 - \varphi_{sbr}) + \varphi_{sbr} + \chi \cdot \varphi_{sbr}^2 + \rho_{sbr} \cdot V_r / M_c \cdot (\varphi_{sbr}^{1/2} - 2 \varphi_{sbr} / f)] \quad (1)$$

kde  $\Delta G_r$  je rozdíl volné Gibsovy energie rozpouštědla mezi rovnovážným a nerovnovážným stavem systému polymer-rozpouštědlo,  $R$  je univerzální plynová konstanta,  $T$  termodynamická teplota,  $\varphi_{sbr}$  objemový zlomek polymeru

v nabotnalém vzorku,  $\chi$  interakční parametr systému kaučuk-rozpouštědlo,  $\rho_{sbr}$  hustota kaučuku,  $M_c$  molární hmotnost řetězců sítě,  $V_r$  molární objem rozpouštědla,  $f$  funkčnost uzlu sítě.

Objemový zlomek kaučuku v nabotnalém vzorku se vypočítává ze vztahu (2),

$$\varphi_{sbr} = (m_{sbr}' / \rho_{sbr}) / (m_{sbr}' / \rho_{sbr} + m_r / \rho_r) \quad (2)$$

kde  $m_{sbr}'$  je hmotnost kaučuku ve vzorku po zbotnění,  $\rho_{sbr}$  je hustota kaučuku,  $m_r$  hmotnost rozpouštědla ve zbotnalém vzorku,  $\rho_r$  hustota rozpouštědla.

Botnací tlak, který vzniká omezením zvětšení objemu botnající pryže, má stejný původ jako osmotický tlak, což dovoluje vyjádřit volnou Gibsovu energii následujícím vztahem (3)<sup>8</sup>,

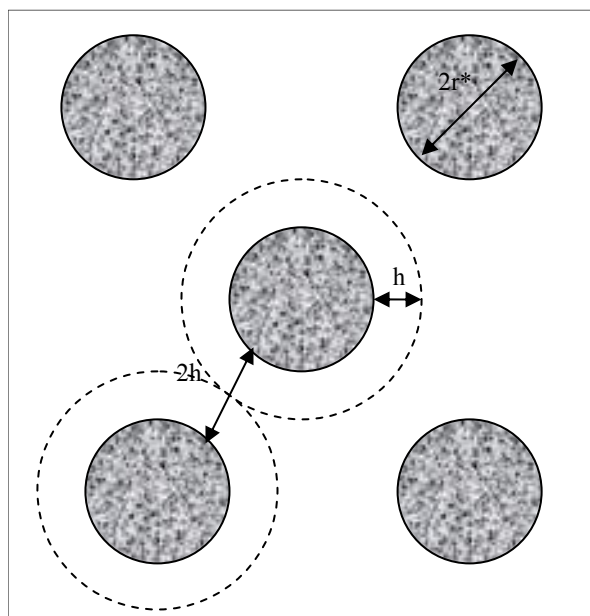
$$\Delta G_r = -\Pi \cdot V_r \quad (3)$$

kde  $\Pi$  je botnací tlak. K jeho výpočtu uijeme model struktury TPV uvedený na obr. 1.

Zbotnalou částici vulkanizátu obalenou termoplastickou matricí si můžeme představit jako míček o průměru  $2r^*$  namáhaný vnitřním tlakem. Vliv materiálu kolem „míčku“ zanedbáme<sup>9</sup> a budeme předpokládat, že vnitřnímu tlaku odporuje jenom vrstva termoplastu o tloušťce  $h$ , která se rovná polovině vzdálenosti mezi kaučukovými částicemi. Použitím klasických vztahů teorie pevnosti a pružnosti získáme rovnici (4),

$$\Pi = 2 \cdot \sigma \cdot h / r^* \quad (4)$$

kde  $\sigma$  je obvodové napětí ve stěně „míčku“ a  $r^*$  poloměr



Obr. 1. Zjednodušený model struktury TPV. Šedě jsou zakresleny částice SBR v matrici HDPE

zbotnalého „míčku“, který je roven:

$$r^* = r \cdot (1 + \varepsilon) \quad (5)$$

kde  $\varepsilon$  je poměrné prodloužení vzorku při botnání a  $r$  jeho původní poloměr. Geometrické parametry  $r$  a  $h$  je možno získat studiem SEM mikrofotografií vzorku.

Obvodové napětí se získá z výpočtu objemové deformace a napětí při odpovídající lineární deformaci. Objem vzorku  $V_{vz}$  se přibližně vypočítá ze vztahu (6),

$$V_{vz} = \Sigma(m_i/\rho_i) \quad (6)$$

kde  $m_i$  je hmotnost  $i$ -té složky a  $\rho_i$  je hustota  $i$ -té složky vzorku. Následně, poměrná objemová deformace  $\beta$  je podle vztahu (7) rovna

$$\beta = (V_{vzb} - V_{vz0}) / V_{vz0} \quad (7)$$

kde  $V_{vzb}$  je objem zbotnalého vzorku a  $V_{vz0}$  je původní objem vzorku.

Použitím vztahu (8) se vypočítá poměrné prodloužení vzorku při botnání, které potřebujeme jednak k výpočtu  $r^*$ , jednak ke stanovení napětí ve stěně „míčku“.

$$\varepsilon = (V_{vzb} / V_{vz0})^{1/3} - 1 \quad (8)$$

Napětí za určité deformace je možno vypočítat z dat získaných při tahových zkouškách, avšak při botnání vzorku se termoplastická matrice deformuje velmi pomalu, takže se současně projevuje relaxace napětí. Ke stanovení účinku relaxace napětí lze provést jednoduchou zkoušku spočívající v deformování vzorků termoplastu na hodnotu vypočtenou ze vztahu (8) a následujícím pozorování změny napětí ve vzorku po dobu ekvivalentní době rovnovážného nabotnání vzorku TPV (v této práci 15 dnů) při teplotě botnání.

Takto, po stanovení všech parametrů a použitím vztahu pro stanovení koncentrace uzlů sítě, můžeme zapsat modifikovanou Floryho-Rehnerovu rovnici následovně:

$$-\Pi V_r / R \cdot T = \ln(1 - \varphi_{sbr}) + \varphi_{sbr} + \chi \cdot \varphi_{sbr}^2 + 2c \cdot V_r \cdot (\varphi_{sbr}^{1/2} - 2 \varphi_{sbr} / f) \quad (9)$$

kde  $c$  je koncentrace uzlů sítě.

Vzhledem k použitým zjednodušením nemůže uvedený výpočet koncentrace uzlů sítě poskytovat zcela přesné hodnoty, ale přesto je víc než dostatečně užitečný.

## Experimentální část

Byl použit polyethylen vysoké hustoty (HDPE) Exxon Mobile HMA014, obsahující tepelný a UV stabilizátor, index toku taveniny 4 g/10 min dle ASTM D 1238, teplota tání 135 °C, hustota 0,96 g cm<sup>-3</sup> a butadienstyrenový kaučuk (SBR) Kralex 1500 (obsah vázaného styrenu 23,5 %) stabilizovaný barvicím antioxidantem, hustota 0,97 g cm<sup>-3</sup>, výrobek Synthos Kralupy, a.s., Kralupy nad Vltavou. Vulkanizační systém obsahoval 2 dsk (2 hmotnostní díly na 100 hmotnostních dílů kaučuku) elementární síry (mleté, olejované), 1 dsk *terc*-butylbenzothiazolsulfenamidu (TBBS), 1 dsk kyseliny stearové a 3 dsk oxidu zinečnatého, vše standardní gumárenské kvality. Toluén technické kvality měl hustotu 0,87 g cm<sup>-3</sup>.

Molární objem toluenu činí 106,2 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>.

Vulkanizační systém byl vmíchán do SBR za běžné teploty na laboratorním dvouválcí 400 mm × 150 mm. Ke smíchání s HDPE při 150 °C byl použit přístroj Brabender PLE 330. Po vyjmutí z míchací komůrky byly kousky směsi předehřány na teplotu 160 °C v průběhu 5 min, poté se lisovaly ve formě o rozměrech 150 mm × 150 mm × 1 mm při teplotě 160 °C a tlaku cca 20 MPa po dobu rovněž 5 min. Dále se vylisované vzorky chladily v chladicím lisu. Z vylisovaných desek byla pro tahové zkoušky vysekována zkušební tělesa ve tvaru oboustranných lopatek. Tahové zkoušky byly provedeny za laboratorní teploty dle normy ČSN ISO 37 (62 1436) při rychlosti posuvu čelisti 50 mm min<sup>-1</sup> na přístroji Instron 3365, jehož programovým vybavením byla veškerá naměřená data zpracována.

K měření tvrdosti Shore přístrojem Mitutoyo Akashi, model HH-317, byly jako zkušební tělesa použity široké části lopatek navrstvené do tloušťky větší než 6 mm.

Trvalá deformace v tlaku se stanovovala dle normy ČSN ISO 815-1.

Vzorek ke stanovení obsahu gelu v kaučukové složce se připravoval ihned po vyjmutí směsi z hnětací komůrky Plastografu Brabender. Její část o hmotnosti přibližně 5 až 7 g se ještě horká umístila do chladicího lisu při tlaku 22 MPa na dobu 5 min; ze získané fólie o tloušťce cca 0,2 mm se vyřezávaly pásy o velikosti přibližně 3 mm × 15 mm a hmotnosti přibližně 0,5 g, čímž se eliminoval vliv ohřevu při lisování ve formě. Pro každou zkoušenou směs se připravovalo minimálně 5 vzorků.

Dále se vzorky vážily na analytických váhách s přesností 0,0001 g. Zvážený vzorek se vkládal do zkumavky a zaléval přibližně 15 ml toluenu. Vzorky se držely v toluenu do dosažení konstantní hmotnosti po dobu 15 dnů při pokojové teplotě. Toluén se měnil jednou za 2 dny. Po vyjmutí z toluenu se vzorky sušily na hodinovém skle při pokojové teplotě do dosažení konstantní hmotnosti. Poté se vzorky zvažily a obsah gelu v kaučukové složce byl vypočten dle následujícího vztahu (10),

$$w = ((m_k - m_0) \cdot (1 - p)) / w_0 \cdot m_0 \quad (10)$$

kde  $w$  je hmotnostní zlomek gelu,  $m_0$  je původní hmotnost vzorku,  $m_k$  je hmotnost vzorku po vysušení,  $w_0$  je původní hmotnostní zlomek kaučukové složky.

Objemový zlomek kaučuku v nabotnalém vzorku  $\varphi_{sbr}$  se vypočítal ze vztahu (11),

$$\varphi_{sbr} = (m_{sbr}' / \rho_{sbr}) / (m_{sbr}' / \rho_{sbr} + m_r / \rho_r) \quad (11)$$

kde  $m_{sbr}'$  je hmotnost kaučuku ve vzorku po zbotnání,  $\rho_{sbr}$  je hustota kaučuku,  $m_r$  hmotnost rozpouštědla ve zbotnalém vzorku,  $\rho_r$  hustota rozpouštědla.

Ke snímání elektronové mikroskopie byla použita zkušební tělíska přeražená v přístroji na stanovení vrubové houževnatosti za teploty -100 °C. Snímány byly lomové plochy, které byly nejdříve pokoveny (Pd/Au) na přístroji JOEL JEE-4X Vacuum Evaporator. Samotná měření byla provedena na přístroji HITACHI S4700 Scanning Microscope.

## Výsledky a diskuse

Praktické použití teoretických úvah a odvození ukážeme na příkladu směsi HDPE/SBR = 50/50. Všechny výpočty byly provedeny pro teplotu 293 K. Průměrná hmotnost SBR ve vzorcích po sušení byla 0,0806 g, průměrná hmotnost toluenu ve zbotnalých vzorcích 0,1734 g. Použitím vztahu (2) dostáváme objemový zlomek SBR v nabotnalém vzorku 0,2691.

Použitím vztahů (5) až (8) vypočteme hodnotu deformace termoplastické matrice. V našem případě činí přibližně 22 %. Analýzou tahových křivek vzorků HDPE zjistíme, že za deformace 22 % je napětí ve vzorku rovno 17,5 MPa. Po 15 dnech klesne na 6,5 MPa. Na základě SEM mikrofotografie (obr. 2) přijmeme  $r = 0,45 \cdot 10^{-6}$  m a  $h = 0,05 \cdot 10^{-6}$  m. Pomocí vztahu (4) vypočteme botnací tlak  $\Pi = 0,7$  MPa. Je nutno poznamenat, že s narůstáním obsahu SBR ve směsi bude hodnota  $h$  klesat. Vzhledem k jejímu obtížnému stanovení pomocí SEM u směsi s obsahem SBR 60 % a vyšším, můžeme ke stanovení  $h$  použít následující metodu. Ze vztahu (2) vypočteme objemový zlomek SBR ve směsi HDPE/SBR = 50/50 a budeme jej považovat za opěrný bod. Vypočteme objemové zlomky SBR v ostatních směsích. Modifikujeme vztah (8) a vypočteme tloušťku stěny termoplastické matrice podle vztahu (12),

$$h^* = h(2 - (\varphi_i/\varphi_0)^{1/3}) \quad (12)$$

kde  $h^*$  je tloušťka stěny „míčku“ ve směsi s obsahem SBR větším než 50 %,  $\varphi_0$  je objemový zlomek SBR ve směsi HDPE/SBR = 50/50,  $\varphi_i$  je objemový zlomek SBR ve směsi s jiným obsahem SBR. Vezmeme v úvahu snížení tloušťky stěny v důsledku plastické deformace. Z geometrických

Tabulka I

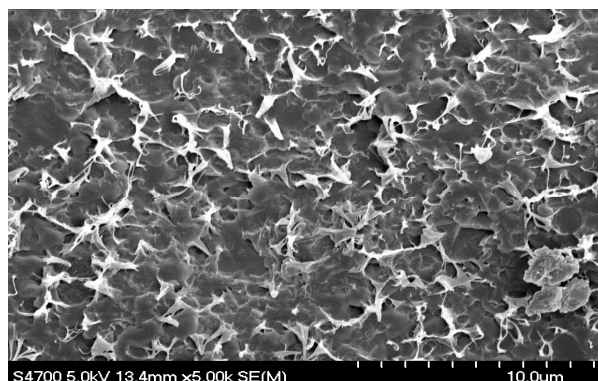
Mechanické vlastnosti termoplastických vulkanizátů na základě směsi HDPE/SBR

HDPE/SBR	50/50	40/60	30/70
Pevnost v tahu, MPa	14 ± 0,6	12 ± 0,5	9,0 ± 0,3
Tažnost, %	400 ± 24	355 ± 19	330 ± 11
Tvrdość, Shore D	37	30	23
Trvalá deformace v tlaku, %	66	60	45

Tabulka II

Zdrojová data a výsledky výpočtu koncentrace uzlů sítě kaučukové složky směsi HDPE/SBR získaných za podmínek maximální pevnosti

HDPE/SBR	$h \times 10^8$ [m]	$r \times 10^7$ [m]	$w$ [%]	$\varphi$ [%]	$\Pi$ [MPa]	$c \times 10^4$ [mol cm <sup>-3</sup> ]
50/50	5,0	4,5	88,3	0,27	0,7	1,50
40/60	4,7	4,5	85,6	0,27	0,6	1,46
30/70	4,4	4,5	87,6	0,26	0,5	1,51



Obr. 2. SEM snímek lomové plochy termoplastického vulkanizátu o složení HDPE/SBR=50/50

vlastností modelu a předpokladu o neměnnosti objemu termoplastické matrice při deformaci získáme rovnici (13), která se řeší např. metodou sériových aproximací,

$$3 \cdot r^2 \cdot h^* + 3 \cdot r \cdot h^{*2} + h^{*3} = 3 \cdot r^{*2} \cdot h^{**} + 3 \cdot h^{**2} \cdot r^* + h^{**3} \quad (13)$$

kde  $h^{**}$  je tloušťka stěny deformovaného „míčku“.

Pro náš případ jsme interakční parametr  $\chi$  vypočítali pomocí vztahu (14)<sup>8</sup>,

$$\chi = (\delta_{\text{sbr}} - \delta_r)^2 \cdot V_r / RT \quad (14)$$

kde  $\delta_{\text{sbr}}$  je měrná energie koheze SBR, v této práci je rovna 17,3 MJ<sup>1/2</sup>m<sup>-3/2</sup>, a  $\delta_r$  je měrná energie koheze toluenu, v této práci je rovna 18,2 MJ<sup>1/2</sup>m<sup>-3/2</sup> (cit.<sup>10</sup>):

$$\chi = (17,3 \cdot 10^3 - 18,2 \cdot 10^3)^2 \cdot 106,2 \cdot 10^{-6} / 8,31 \cdot 293 = 0,035$$

Využitím formule (9) dostaneme koncentrace uzlů sítě  $c = 1,50 \cdot 10^{-4}$  mol cm<sup>-3</sup>, což je v souladu s výsledky získanými metodou TSSR<sup>4</sup>.

Zdrojová data a výsledky výpočtu koncentrace uzlů sítě kaučukové složky směsi vykazujících vlastnosti termoplastických vulkanizátů (tab. I) jsou v tab. II.

## Závěr

Metoda nerovnovážného botnání se ukázala vhodnou ke stanovení síťové hustoty kaučukové složky termoplastických vulkanizátů. V případě směsi HDPE/SBR jsou však jejich mechanické vlastnosti ovlivněny více jejich

složením a zpracováním než koncentrací uzlů prostorové sítě kaučukové složky.

#### Seznam zkratk a symbolů

$c$	koncentrace uzlů sítě
$f$	funkčnost
$G$	Gibbsova energie
$h$	tloušťka vrstvy
HDPE	polyethylen o vysoké hustotě (lineární)
$m$	hmotnost
$M_c$	molární hmotnost elasticky účinných řetězců sítě
$r$	poloměr
$R$	univerzální plynová konstanta
SBR	butadien-styrenový kaučuk
$T$	termodynamická teplota
TSSR	teplotní závislost relaxace napětí (temperature scanning stress relaxation)
$V_r$	molární objem rozpouštědla
$V_{vz}$	objem vzorku
$\beta$	poměrná objemová deformace
$\varepsilon$	poměrné prodloužení
$\Pi$	botnací (osmotický) tlak
$\chi$	Hugginsův interakční parametr systému kaučuk – rozpouštědlo
$\rho$	hustota
$\sigma$	napětí
$\varphi$	objemový zlomek

#### LITERATURA

1. Dubinin S., Ducháček V.: Chem. Listy 102, 166 (2008).
2. Eisele U.: Prog. Colloid Polym. Sci. 66, 59 (1979).
3. Garbaratzky M., Grinberg F., Nestle N., Kuhn W.: J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 39, 2207 (2001).

4. Vennemann N., Bökamp K., Bröker D.: Macromol. Symp. 245, 641 (2006).
5. Barbe A., Bökamp K., Kummerlöwe C., Sollmann H., Vennemann N., Vinzelberg S.: Polym. Eng. Sci. 45, 1498 (2005).
6. Reid Ch. G., Cai K. G., Tran H., Vennemann N.: Kautsch. Gummi Kunstst. 57, 227 (2004).
7. Flory P., Rehner J., Jr.: J. Chem. Phys. 11, 521 (1943).
8. Tager A., v knize: *Fizikochimija polimerov*, str. 300. Mir, Moskva 1978.
9. Boyce M. C., Yeh O. C., Socrate S., Kear K., Shaw K.: J. Mech. Phys. Solids 49, 1343 (2001).
10. Švarc A., Dinzberg B., v knize: *Sovmesčenie kaučukov s plastikami i sintetičeskimi smolami*, str. 7. Chimija, Moskva 1989.

**S. Dubinin and V. Ducháček** (*Department of Polymers, University of Chemistry and Technology Prague*): **Determination of Crosslink Density of a Rubber Component of Thermoplastic Vulcanisates**

Crosslink density is one of the most important parameters of elastomers including thermoplastic vulcanisates (TPV). So far, only few methods have been available for its determination. For conventional elastomers, equilibrium swelling measurements, mechanical tensile tests in combination with the Mooney-Rivlin-plots and NMR have been used for this purpose. Due to the more complex morphological structure of TPV, tensile tests as well as NMR have not been suitable in terms of crosslink density of TPV or have a limited use. Recently, the temperature scanning stress relaxation (TSSR) was used to determine the crosslink density of the TPV rubber phase. However, this is a rather complicated method. For these reasons, the limited swelling method has been examined. The obtained results are in a good accordance with those of the TSSR method.