

УДК 621.384.3:615.462-036

Таланюк В.В.¹, аспірант
Шадрін А.О., канд. техн. наук
Юрженко М.В., канд. фіз.-мат. наук

Основні характеристики та промислове застосування термопластичних еластомерів на основі стирольних кополімерів (огляд)

Термопластичні еластомери (ТПЕ) мають пружні властивості, які подібні до гуми, однак здатні до плавлення та усі властивості термопластів. Також широко застосовуються блок-кополімери, у яких наявні в структурі їх макромолекул ланки різних полімерів. Так стирол-етилен-бутилен-стирол (СЕБС) належить до другого покоління, вироби з яких мають високі фізико-механічні властивості, а біосумісність дозволяє використовувати його у медичній галузі. В роботі наведені основні характеристики та аналіз переваг ТПЕ на прикладі СЕБС у порівнянні з традиційними матеріалами.

Ключові слова: термопластичні еластомери, СЕБС, структура, властивості, застосування.

¹ Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона
НАН України

Статтю представив д.ф.-м.н., проф. Макарець М. В.

Огляд літератури

Термопластичні еластомери (ТПЕ, в англійському варіанті TPE) – це матеріали, що мають пружні властивості, подібні до гуми, однак здатні до плавлення та мають усі характерні властивості термопластів. ТПЕ можуть являти собою суміші

V.V. Talanyuk², PhD Student
A.O. Shadrin, Cand. Techn. Scien.
M.V. Yurzhenko, Doct. Techn. Scien.

Basic Characteristics and Industrial Application of Styrene Copolymer-Based Thermoplastic Elastomers (Overview)

Thermoplastic elastomers (TPEs) have elastic properties that are similar to rubber but capable of melting and all thermoplastic properties. Block copolymers are also widely used, in which there are links of different polymers in the structure of their macromolecules. So styrene-ethylene-butylene-styrene (SEBS) belongs to the second generation, the products of which have high physical and mechanical properties, and biocompatibility allows it to be used in the medical field. The main characteristics and analysis of advantages of TPE on the example of SBSS in comparison with traditional materials are presented in the paper.

Key Words: thermoplastic elastomers, SEBS, structure, properties, application.

² E.O. Paton Electric Welding Institute of the
National Academy of Sciences of Ukraine

термопластичного матеріалу та еластомеру, але частіше їх синтезують як блок-кополімери, макромолекулярні ланцюги яких складаються з почергово з'єднаних блоків мономерів різних полімерів (рис.1). Чергування жорстких та еластичних блоків в макромолекулі дозволяє поєднувати властивості еластомерів та термопластів [1, 2].



Рисунок 1 – Схема макромолекулярного ланцюга типового термопластичного блок-кополімеру.

За хімічним складом розрізняють декілька видів ТПЕ (абrevіатури в англійському варіанті): термопластичний еластомер поліамідовий (TPA), термопластичний еластомер поліетеровий (TPC або TEEE), термопластичний еластомер поліуретановий (TPU) та термопластичний еластомер стиреновий (TPS). Останній вид є найбільш розповсюдженим та складає до 50% від світового об'єму виробництва ТПЕ [3]. Основою полімерного ланцюга TPS є жорсткі блоки полістиролу, що можуть займати до 60%

його молекулярної маси. В залежності від характеру розташування стирольних та інших мономерних груп в макромолекулі формуються стирольні кополімери з різними фізичними властивостями.

Бутадієн-стирольний каучук (БСК) є кополімером нерегулярної будови зі статистичним розподілом мономерних ланок. Бутадієновий блок зазвичай містить декілька мономерних ланок (рис.2), а ланки стиролу розташовуються ізольовано або попарно.

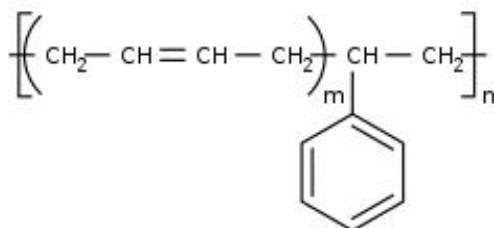


Рисунок 2 – Хімічна будова бутадієн-стирольного каучуку.

БСК є типовим еластомером та широко використовується для виробництва гуми за допомогою класичного процесу вулканізації із формуванням сітчастої макромолекулярної структури завдяки хімічним реакціям у присутності атомів сірки у вулканізуючому агенті.

Стирол-бутадієновий блок-кополімер (СБС) складається з тих самих мономерних

ланок, що і БСК, але завдяки блочній будові є термопластичним еластомером. Макромолекулярний ланцюг СБС має триблочну хімічну будову із бутадієновим блоком довжиною l ланок всередині та полістирольними блоками довжиною m та n ланок з боків (рис. 3) [4].

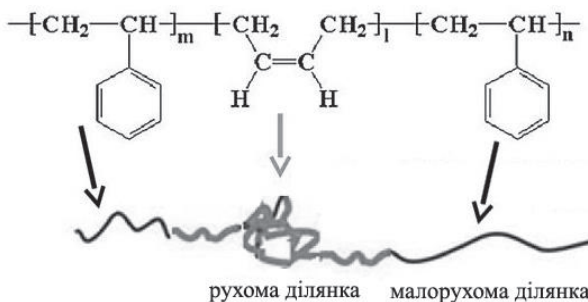


Рисунок 3 – Хімічна будова макромолекули СБС.

Відповідно, бутадієновий блок, що складається з гнучких мономерних ланок, формує рухома (еластичну) ділянку макромолекулярного ланцюга, а стирольні блоки утворюють лінійні малорухомі (жорсткі) ділянки. Якщо схематично зобразити надмолекулярну будову термопластичного

еластомеру на прикладі СБС, то отримаємо ізотропну аморфну структуру, в якій жорсткі домени розташовані серед переплетіння гнучких макромолекулярних ланцюгів (рис.4). Таким чином, формується регулярна структура СБС, в якій жорсткі домени виконують ту саму функцію, що і вулканізуюча сітка для

синтетичних або натуральних каучуків. Однак, ця доменна структура, на відміну від зшивки сіркою, не утворює міцних хімічних зв'язків між макромолекулами. Саме тому ТПЕ демонструють здатність до високоеластичної

деформації за робочих температур, але при цьому переробляються як звичайні термопласти і не потребують процесу необоротної зшивки вулканізацією.

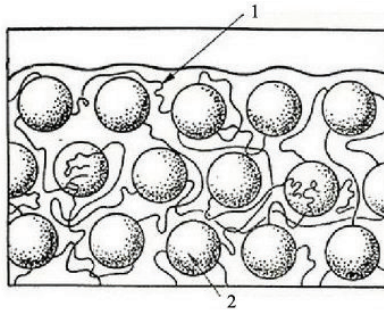


Рисунок 4 – Схема надмолекулярної структури стирол-бутадієнового блок-кополімеру: 1 – еластичні блоки; 2 – жорсткі блоки.

Компанія Kraton Polymers – провідний світовий виробник та постачальник стирольних блок-кополімерів проводила спеціальні дослідження надмолекулярної структури цих матеріалів, що виробляються під маркою Kraton D та Kraton G [4]. Методом трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) фотографували надтонку плівку з полімеру, виготовлену випаровуванням із розчину та

забарвлену тетроксидом осмію (рис. 5). Як і було передбачено теоретично, мікроструктура СБС складається із доменів полістиролу (білі круглі ділянки), регулярно розташованих у матриці полібутадієну темного кольору. З масштабу фото видно, що відстань між полістирольними блоками складає приблизно 0,02 мкм.

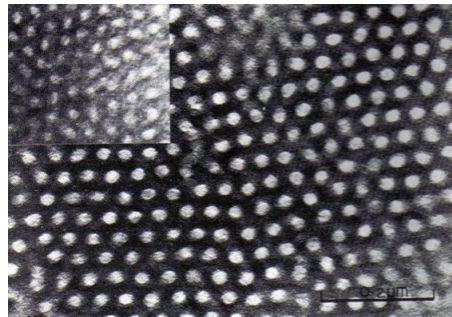


Рисунок 5 – ТЕМ фотографія надмолекулярної структури стирол-бутадієнового блок-кополімеру Kraton D та Kraton G.

Разом із СБС також широко застосовуються блок-кополімери з включенням до структури макромолекул інших мономерних ланок. Як приклад, це стирол-етилен-пропілен-стирол (СЕПС) та стирол-етилен-бутилен-стирол (СЕБС, або в англійському варіанті SEBS) [5].

Полімери СЕБС відносяться до стирольних блок-кополімерів другого покоління, виробі з

яких мають дуже тривалий термін експлуатації. Ця характеристика дає можливість використовувати такі полімери для виготовлення високоміцних з'єднань у виробі різноцільового призначення [5].

Полімерний матеріал СЕБС є одними з найміцніших у своєму класі, вони придатні до поєднання з різними домішками, наприклад, з мінеральними маслами та поліолефінами. Такі

полімери є незамінними у багатьох галузях промисловості, оскільки вони здатні, в залежності від хімічної будови, надавати виробам підвищену жорсткість або еластичність [5].

Схема хімічної будови блок-кополімеру СЕБС наведена на рис.6. Структурна ланка макромолекулярного ланцюга складається з

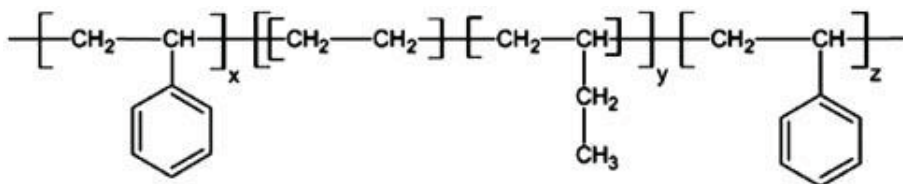


Рисунок 6 – Хімічна будова блок-кополімеру СЕБС

СЕБС – це конструкційний термопластичний полімерний матеріал, який за властивостями подібний до синтетичних каучуків, еластичний або жорсткий в залежності від хімічної будови, достатньо термостійкий, стійкий до впливу різноманітного середовища, в тому числі озону, ультрафіолетового випромінювання та інших атмосферних явищ. Він не має вираженого смаку та запаху, може контактувати із різноманітними харчовими продуктами та біологічними тканинами. Вважається, що СЕБС відносно важко піддається переробці при розплавленні, тому його іноді змішують з СБС та іншими полімерами, які підвищують здатність до переробки до формування виробів з нього. В залежності від умов полімеризації, СЕБС, подібно до поліетилену, може мати розгалужену або лінійну структуру, що впливає на густину матеріалу, фізико-хімічні і експлуатаційні властивості:

Густина для розгалужених марок 0,9 – 1,0 г/см³, для лінійних марок 0,9 – 1,0 г/см³.

Міцність при розтягу 9,0 – 12,1 МПа.

Відносне подовження при розриві 700 – 1100%.

Твердість за Шором А 90 – 95.

Температура плавлення 175 – 200°C.

Діапазон робочих температур від –50 / –40°C. до +90 / +140°C.

Температура переробки в межах 205 – 245°C.

Максимальна температура робочого інструмента – 260°C.

чотирьох блоків та умовно її можна вважати триблочною, за аналогією із СБС. Всередині ланки розташовується сумісний блок із мономерів етилену та бутілену кількістю у ділянок, а збоків знаходяться полістирольні блоки довжиною x та z . Загальний вміст стиrolу у складі полімеру становить 30-35%.

Питомий поверхневий електричний опір – 10¹⁴ Ом.

Водопоглинання за 24 години – не більше 0,07%.

ТПЕ СЕБС часто використовують у комбінації з іншими полімерами для підвищення їх ефективності, наприклад, у будівництві. Зокрема, вони можуть використовуватись в якості модифікаторів для підвищення величини ударної в'язкості інженерних термопластів, а також як флексібілізатори (тонери) для поліпропілену [6]. Часто оливи і різноманітні наповнювачі додаються для зменшення вартості готових виробів або для подальшої модифікації їх властивостей.

СЕБС часто використовується для підвищення міцності з'єднань у виробництві в затискачах і рукоятках, як модифікатори для підвищення величини ударостійкості термопластів та гелів, що застосовуються в медицині чи телекомунікаційних технологіях, пластифікатори для отримання прозорого поліпропілену [7].

Сучасні технології синтезу полімерів дозволяють досить точно контролювати та формувати макромолекулярну структуру блок-кополімерів, досягаючи необхідних властивостей кінцевого продукту. Контрольований розподіл стиrolьних блоків з серединним етилен-бутиленовим блоком дозволяє отримувати високі термопластичні характеристики без критичної шкоди для еластомерних властивостей. Нові марки ТПЕ на основі СЕБС можуть мати підвищену жорсткість або еластичність та здатність до

переробки. Вони дають більш ізотропну усадку (повздожній напрямом проти поперечного) та кращу адгезію до класичних конструкційних термопластів. Стійкі до зовнішніх фізичних та хімічних впливів полімери на основі СЕБС можуть бути гарною альтернативою полівінілхлориду (ПВХ), термопластичному поліуретану та силосановим еластомерам [8, 9].

Унікальне поєднання теплофізичних, хімічних, діелектричних властивостей, здатність до повторної переробки зумовили широке використання СЕБС як конструкційного матеріалу та компонента різних компаундів у багатьох галузях промисловості:

- автомобілебудування – еластичні деталі салону, килимки, бризговики, пильники, покриття для педалей, ущільнювачі;

- побутова та оргтехніка – гнучкі та теплостійкі деталі, сидіння для велосипедів, еластичні деталі мобільних телефонів, корпуси пультів дистанційного керування, елементи комп'ютерних клавіатур та мишок, гнучкі деталі авторучок, корпуси дитячих іграшок, зубних щіток, елементи аксесуарів для купання – підводних костюмів, ласт, масок;

- виробництво інструментів – рукоятки для ручних та електроінструментів, рукоятки ножів, елементи будівельних інструментів – пензлів, кельм тощо;

- виробництво взуття – підошви та інші еластичні деталі побутового, спортивного та спеціального взуття;

- електротехніка – гнучкі роз'єми, ізоляція дротів тощо;

- сантехніка – ущільнення, гофровані гнучкі шланги і т.і.;

- медична промисловість – гнучкі та жорсткі ємності, медичні трубки, інфузійні та трансфузійні системи, елементи лабораторного обладнання. Саме в першу чергу у медичній галузі СЕБС активно застосовується як заміник традиційних полімерних матеріалів, які багато років використовуються та мають багато недоліків.

До матеріалів, що застосовуються у медичній галузі зазвичай висуваються

підвищені вимоги за такими показниками, як еластичність, міцність, стійкість до хімічних середовищ, сумісність із кров'ю та біологічними тканинами. Традиційні матеріали, що використовуються у медицині – латекс, ПВХ, силікон мають суттєві недоліки та потребують заміни. Наприклад, основними пластифікаторами, які застосовують у виробництві ПВХ є складні етери, що отримують із фталевого ангідриду (фталати). Пластифікований ПВХ містить у своєму складі 20-40 %, а в деяких виробках і більше, фталатів. Використовують декілька видів фталатів, що позначаються, як DBP, DIDP, DINP, DOP та DENP. На долю останнього – ди-2-етилгексилфталату припадає більше 50% усього світового споживання пластифікаторів, оскільки він є найдешевшим. У 1970-х роках з'явилися перші відомості про шкідливу дію DENP на здоров'я людини. Багато наступних клінічних досліджень довели його та інших фталатів токсичну дію на печінку, нирки, нервову та репродуктивну системи людини. Після тривалих дискусій у США та країнах Європейського союзу використання медичних виробів з ПВХ, що містить DENP було заборонено. Альтернативою стало використання біосумісних термопластичних еластомерів, зокрема СЕБС. В останні роки провідні світові виробники полімерної сировини такі, як Forplast, Kraton, AlphaGary, Kraiburg та інші почали виробництво різних марок СЕБС, спеціально адаптованих до потреб медичної та фармацевтичної галузей. В залежності від особливостей застосування ці полімери можуть суттєво відрізнятися своїми фізико-механічними властивостями. Зазвичай ця сировина проходить спеціальні випробування та отримує відповідні дозволи наглядових органів у санітарній та харчовій галузях. Вироби із СЕБС також повинні без втрати основних властивостей проходити стерилізацію звичайними методами, наприклад обробкою оксидом етилену, перегрітою паром або гамма-променями тощо. Також, окремі вимоги висуваються до стандартних домішок у полімерну сировину – олів, наповнювачів, поліолефінових складових [12].

використанням звичайних полімерів, доцільно замінити їх на біосумісні. Адже їх властивості, як було зазначено раніше, не мають значних відмінностей. Відповідно до наведених в

Висновки

Отже, враховуючи значну кількість екологічних проблем, що супроводжуються

роботі основних характеристик та проведених аналізів переваг ТПЕ на прикладі СЕБС у порівнянні з традиційними для окремих галузей промисловості полімерними матеріалами отримуємо, що біосумісні

матеріали мають менше негативного впливу на людину і природу в цілому. Тому виробництво різноманітних виробів з цих матеріалів має більше переваг.

Список використаних джерел

1. Plastic & Thermoplastic Elastomer Materials. Minnesota Rubber and QMR Plastics. https://mnrubber.com/Design_Guide/3-6.html
2. Что такое ТПЕ? 2017 С. 112-117. http://www.altinelpvc.com/altinelpvc/media/pdf/c_ontat_teknik_bilgiler_ru.pdf
3. Kraton (SEBS and SEBS OE) 2016 p. http://kraton.com/products/KRATON_G.php
4. Литье пластмасс под давлением / Под ред. Т. Освальда, Л.Ш. Тунга, П.Дж. Грэмманна. Пер. с англ. под ред. Э.Л. Калинчева. - СПб: Профессия, 2006. 712 с.
5. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. - М.: Химия, 1979. С.119-136.
6. Costa F.R., Dutta N.K., Choudhury N.R., Bhowmick A.K. Thermoplastic elastomers // Current topics in elastomers research / Ed. by A.K. Bhowmick. CRC Press (Taylor & Francis Group), 2008. P. 101-164.
7. Fang L., Wei M., Shang Y., Jimenez L., Kazmer D., Barry C., Mead J. Surface morphology alignment of block copolymers induced by injection molding // Polymer. 2016. V. 50. P. 5837-5845.
8. Holden G. Elastomers, thermoplastic // Encyclopedia of polymer science and technology. 12 volumes. / 3rd edition. Ed. by. H.F. Mark. V. 6. John Wiley & Sons. 2014. P. 63-88.
9. Masuko N. New Styrenic Block Copolymers and Applications <http://www.petrochemconclave.com/presentation/2016/Mr.N.Masuko.pdf>.
10. Manamide A., Moriguchi N., Gruendcen V., Kuvahara S. New bondable styrenic block copolymer elastomers / TPE magazine, 2013,
11. Kelch R. A New Family of HF-Weldable Polyolefin Films <https://www.mddionline.com/new-family-hf-weldable-polyolefin-films>.
12. Amanat N. Welding methods for joining thermoplastic polymers for the hermetic enclosure of medical devices [Text]/ N. Amanat, N.L. James, D.R. McKenzie// Medical Engineering and physics, 2010. - Vol 32, p.p. 600 – 699.

Reference

1. Plastic & Thermoplastic Elastomer Materials. Minnesota Rubber and QMR Plastics. https://mnrubber.com/Design_Guide/3-6.html
2. What is TPE? (2017) С. 112-117. http://www.altinelpvc.com/altinelpvc/media/pdf/c_ontat_teknik_bilgiler_ru.pdf
3. Kraton (SEBS and SEBS OE) (2016). http://kraton.com/products/KRATON_G.php
4. Injection Molding Handbook T. Osswald, L.S. Turng, P. Gramann. Hanser ISBN-10: 3-446-40781-2. 2010.
5. MANSON J.A., SPERLING L.H. Polymer blends and composites. Plenum Press, New York 1976. P.119-136.
6. COSTA F.R., DUTTA N.K., CHOUDHURY N.R., BHOWMICK A.K. (2008) Thermoplastic elastomers *Current topics in elastomers research* Ed. by A.K. Bhowmick. CRC Press (Taylor & Francis Group), P. 101-164.
7. FANG L., WEI M., SHANG Y., JIMENEZ L., KAZMER D., BARRY C., MEAD J. (2016) Surface morphology alignment of block copolymers induced by injection molding *Polymer*. V. 50. P. 5837-5845.
8. HOLDEN G. (2014) Elastomers, thermoplastic. *Encyclopedia of polymer science and technology*. 12 volumes. 3rd edition. Ed. by. H.F. Mark. V. 6. John Wiley & Sons. P. 63-88.
9. MASUKO N. (2016) New Styrenic Block Copolymers and Applications <http://www.petrochemconclave.com/presentation/2016/Mr.N.Masuko.pdf>.
10. MANAMIDE A., MORIGUCHI N., GRUENDCEN V., KUVAHARA S. (2013) New bondable styrenic block copolymer elastomers / *TPE magazine*.
11. KELCH R. A New Family of HF-Weldable Polyolefin Films <https://www.mddionline.com/new-family-hf-weldable-polyolefin-films>.
12. AMANAT N., JAMES N.L., MCKENZIE D.R. (2010) Welding methods for joining thermoplastic polymers for the hermetic enclosure of medical devices. *Medical Engineering and physics*. Vol 32, p.p. 600 – 699.

Надійшла до редколегії 15.01.2019