

Elżbieta Piesowicz^{1*}, Izabela Irska², Zbigniew Roślaniec*

Wpływ zawartości octanu winylu i oleju na właściwości wulkanizatów termoplastycznych EPDM/EVA

Przedmiotem badań opisanych w artykule są wulkanizaty termoplastyczne z udziałem kauczuku etylenowo-propylenowo-dienowego (EPDM) i kopolimeru polietylenu z octanem winylu (EVA), wytworzone w procesie jednoetapowym metodą ciągłego wytłaczania.

Zbadano wpływ składu mieszanki oraz stopnia zmiękczenia kauczuku olejem na właściwości wulkanizatów. Prowadzono równoległe badania dwóch serii mieszanek o zróżnicowanym udziale jednostek octanu winylu (VA) w EVA. Określono wpływ składu, stopnia zmiękczenia olejem i rodzaju EVA na podstawowe właściwości mechaniczne i zużycie ściernie badanych wulkanizatów. Metodą dynamicznej analizy mechaniczno-termicznej (DMTA) wyznaczono wartości przemian relaksacyjnych. Materiały wytworzono i badano pod kątem ich potencjalnego zastosowania jako nawierzchnie sportowe i wyroby techniczne.

Słowa kluczowe: terpolimer etylenowo-propylenowo-dienowy (EPDM), kopolimer etylenu z octanem winylu (EVA), octan winylu (VA), zmiękczenie kauczuku olejem.

EPDM/EVA thermoplastic vulcanizates (TPV) – effect of vinyl acetate content and oil extension on blend properties

Rubber compounds based on EPDM rubber and thermoplastic component – olefin copolymer-ethylene-vinyl acetate (EVA) were prepared. All blends were prepared in one-step by continuous extrusion process. Present study deals with the effect of component ratio and oil extension on the properties of mentioned systems. In addition, the effect of vinyl acetate (VA) content on EPDM/EVA blend properties was studied to investigate the change in the extent of the modification. The mechanical properties were evaluated by tensile and hardness tests. The influence of composition on tribological properties was examined. Dynamic mechanical analysis (DMA) measurements were conducted, for the purpose of structure evaluation. The materials were prepared and tested for their potential use as sport surfaces and technical products.

Keywords: ethylene-propylene-diene monomer (EPDM), ethylene-vinyl acetate (EVA), vinyl acetate (VA), oil extension.

1. Wprowadzenie

Od czasu wynalezienia i wprowadzenia na rynek materiałów elastomerowych trwają nieustanne prace badawcze nad doskonaleniem ich składu i właściwości oraz poznaniem i wyjaśnieniem zależności

między strukturą materiału a jego właściwościami. Łączenie ze sobą różnych rodzajów materiałów i ich modyfikacja poprzez dobór odpowiednich dodatków, kompatybilizatorów, plastyfikatorów, napelnaczy lub środków sieciujących stwarza nieograniczone możliwości kombinacji składu, a tym samym uzyskanie

¹Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Instytut Inżynierii Materiałowej, Zakład Tworzyw Polimerowych, al. Piastów 19, 70-310 Szczecin
²e-mail: izabela.irska@zut.edu.pl

Dr hab. inż. Elżbieta Piesowicz w 1997 roku ukończyła studia na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej. Tytuł doktora nauk technicznych otrzymała w 2007 r. na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej, specjalność – technologia polimerów. W 2016 roku uzyskała tytuł dr hab. w dziedzinie Inżynierii Materiałowa. Od 2016 roku pełni funkcję kierownika Zakładu Tworzyw Polimerowych na Wydziale Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki, Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie.



nowych produktów o starannie zaplanowanych właściwościach użytkowych. Szczególnym zainteresowaniem cieszą się elastomery termoplastyczne (TPE) wytwarzane z mieszanin polimerów, łączące w sobie zalety termoplastów i elastomerów. Prawie wszystkie handlowe TPE mają wspólną cechę – są układami o niejednorodnej strukturze mikrofazowej, w której obok siebie występują dwie fazy: plastomeru i elastomeru. Faza plastomeru odpowiada za wytrzymałość i pozwala na sposób przetwórstwa typowy dla termoplastów, natomiast faza elastomerowa zapewnia elastyczność materiału [1].

W obrębie mieszanin elastomer/termoplast można wyróżnić dwie grupy materiałów: termoplastyczne elastomery olefinowe (TPO) – proste mieszaniny krystalizującego plastomeru z nieusieciowanym kauczukiem i termoplastyczne wulkanizaty (TPV), w których faza elastomerowa jest dynamicznie wulkanizowana w obecności odpowiedniego zespołu sieciującego. Zgodnie z analizą rynku przeprowadzoną przez Technavio [2] oczekuje się, że w najbliższym okresie wzrost produkcji samych tylko TPV będzie utrzymywał się na poziomie 7% rocznie.

W TPV produkowanych na skalę przemysłową najczęściej fazę elastomerową stanowi terpolimer etylenowo-propylenowo-dienowy (EPDM). Jest on syntetycznym kauczukiem zawierającym w składzie mery: etylenu, propylenu oraz nienasyconego dienu (np. 1,4-heksadienu (1,4-HD), etylidenonorbornenu (ENB), dicyklopentadienu (DCPD)). Obecnie na rynku jest dostępna szeroka gama kauczuków EPDM różniących się masą cząsteczkową, stosunkiem zawartości etylenu do propylenu oraz ilością i rodzajem dienu w łańcuchu terpolimeru [3, 4]. Kauczuki EPDM mogą być wulkanizowane za pomocą nadtlenków (np. nadtlenku dikumylu); obecność wiązań podwójnych umożliwia zastosowanie jako środka sieciującego również siarki [3–5]. Odpowiednio przygotowane wulkanizaty EPDM, dzięki obecności nasyconego głównego łańcucha etylenowo-propylenowego, mogą wykazywać doskonałe właściwości, takie jak: odporność na działanie ozonu, podwyższonej temperatury, niektórych substancji chemicznych czy promieniowania UV [6]. Mają przy tym dobre właściwości wytrzymałościowe i izolacyjne, zachowują dużą elastyczność nawet w niskiej temperaturze [7]. Zastosowanie dodatku w postaci oleju wpływa na poprawę właściwości przetwórczych kauczuku, obniżenie stopnia krystaliczności, a tym samym wzrost wydłużenia przy zerwaniu. Hazelton D. i Puydak R. twierdzą, że kluczem do udanej modyfikacji EPDM jest nie tylko odpowiednia ilość, ale także rodzaj zastosowanego oleju – parafinowego, naftalenowego lub aromatycznego. Wybór nie jest w tym przypadku jednoznaczny, a różnice w budowie, masie cząsteczkowej i krystaliczności poszczególnych rodzajów EPDM przyczyniają się do zróżnicowanego oddziaływania EPDM z poszczególnymi rodzajami olejów [8, 9].

Kolejny interesujący elastomer termoplastyczny z udziałem etylenu uzyskuje się w wyniku jego kopolimeryzacji z octanem winylu (VA), otrzymując kopolimer etylen-octan winylu (EVA). Właściwości EVA zależą od masy cząsteczkowej i zawartości octanu winylu [10]. Kopolimery EVA o niskiej zawartości VA wykazują właściwości charakterystyczne dla polietylenu o niskiej gęstości (PE-LD). Przy udziale 40–50% mas. VA w kopolimerze mamy do czynienia z materiałem amorficznym, o właściwościach typowych dla elastomerów. Wraz ze wzrostem zawartości octanu winylu wzrasta również polarność EVA [10, 11].

Spśród dostępnych kopolimerów etylenu to właśnie te z udziałem propylenu (EPDM) i octanu winylu (EVA) cieszą się największym zainteresowaniem. Na uwagę z punktu widzenia właściwości i możliwych zastosowań zasługują również ich mieszanek. Ray I. i Khastgir D. w swoich badaniach skupili się na właściwościach mieszanek EPDM-EVA (28% VA) do zastosowania jako izolatory przewodów przeznaczonych do niskiego i średniego napięcia [12]. Badano właściwości mechaniczne, elektryczne i stabilność termiczną wulkanizatów o różnym stosunku EPDM-EVA. Na podstawie badań DSC i DMA autorzy dowodzą, że faza amorficzna EVA wykazuje częściową mieszalność z EPDM. Ghosh M. i inni przeprowadzili kompleksowe badania dotyczące wpływu procentowej zawartości heksadienu (HD) w EPDM i octanu winylu (VA) w EVA na właściwości mieszanek EPDM-EVA [13]. Badania stabilności termicznej serii mieszanek EPDM-EVA, przeprowadzone przez zespół Mishra S., wykazały, że wraz ze wzrostem udziału EVA liniowo obniża się temperatura degradacji wulkanizatów [14]. W literaturze pojawiają się również doniesienia dotyczące wpływu napełniaczy: montmorylonitu (MMT) [15], sadzy [16] i warstwowych podwójnych wodorotlenków (LDH) [17] na właściwości mieszanek EPDM-EVA. Obecnie większość handlowych kauczuków EPDM jest zmiękczana olejem w zakresie od 50 do 100 phr w celu obniżenia lepkości materiału, co jest korzystne w procesie ich wytwarzania i dalszego przetwórstwa. Dodatkowo, zmiękczenie kauczuku z zastosowaniem olejów parafinowych może zwiększać odporność produktu na promieniowanie UV, a tym samym opóźniać procesy starzeniowe zachodzące w materiale. Nie bez znaczenia pozostaje też fakt, że olej poprawia walory estetyczne kauczuków, szczególnie produktów barwionych [18].

Autorom niniejszego opracowania nie udało się jednak dotrzeć do badań dotyczących wpływu zastosowania zmiękczonego olejem kauczuku na końcowe właściwości wulkanizatów mieszanin kauczuku EPDM z kopolimerem EVA. Niniejsza praca ma charakter zarówno poznawczy, jak i aplikacyjny. Opracowano receptury nowych olefinowych układów polimerowych o właściwościach elastotermoplastycznych na podstawie kauczuku EPDM i EVA. Wytworzono wulkanizaty różniące się stopniem zmiękczenia kauczuku olejem i stosunkiem

masowym kauczuk/termoplast, do potencjalnego zastosowania na wykładziny boisk sportowych i wyroby techniczne. Materiały do zastosowań tego typu są podczas eksploatacji szczególnie narażone na oddziaływanie środowiska, między innymi na wysoką i niską temperaturę, promieniowanie UV. Elastomery do zastosowań na nawierzchnie sportowe powinny wykazywać odpowiednie właściwości wytrzymałościowe, wysoką odporność na ścieranie; aby zapewnić komfort użytkowania, muszą też mieć właściwości antypoślizgowe i elastyczne.

Uwzględniając te założenia podjęto badania zmierzające do optymalizacji zawartości oleju oraz stosunku EPDM/EVA w wulkanizatach termoplastycznych. Badania prowadzono równolegle w dwóch seriach, używając krystalicznego EVA o niskiej zawartości jednostek octanu winylu (17% mas. VA) oraz amorficznego EVA o wysokiej zawartości VA (40% mas. VA).

2. Część doświadczalna

2.1. Materiały

Przedmiotem badań były mieszanki kauczuku etylenowo-propylenowo-dienowego (EPDM) z kopolimerem etylen-octan winylu (EVA). Badania prowadzono równolegle dla EVA o niskiej (17% mas.) i wysokiej (40% mas.) zawartości jednostek octanu winylu. Kauczuk zmniejszono przez dodatek technicznego oleju Risella X 430 (Shell) o wysokim udziale izoparafiny i gęstości 828 kg/m³ (15 °C). Przygotowano 24 mieszanki o zróżnicowanym udziale EPDM i EVA. Zmienne były: typ EVA (EVA 17% mas. i EVA 40% mas.) oraz zawartość oleju w EPDM użytym do wytworzenia mieszanek (skład badanych mieszanek zestawiono w Tabeli 1). Ponadto wszystkie mieszanki zawierały stałą ilość stabilizatora, środka wulkanizującego (żywica fenolowa) i aktywatorów wulkanizacji. Dla uproszczenia w dalszej części artykułu próbki nazywano, stosując notację, w której pierwszy człon odnosi się do składu (% mas.

EVA); kolejny człon nazwy odnosi się do rodzaju EVA użytego do przygotowania danej mieszanki (17V lub 40V oznacza odpowiednio 17% VA lub 40% VA); ostatni człon – litera O poprzedzona dwoma cyframi określa ilość oleju Risella X430 użytego do zmniejszania kauczuku. Na przykład: 25EVA.40V.13O odpowiada mieszance 75/25 EPDM/EVA, przy czym do jej przygotowania użyto EVA o zawartości 40% mas. octanu winylu, a do zmniejszania EPDM 13 % mas. oleju Risella.

Mieszanki kauczukowe wytwarzano w procesie jednoetapowym, metodą ciągłego wytłaczania. Proces prowadzono w wytłaczarce dwuślimakowej współbieżnej typu TM-70-HT firmy Maris (średnica ślimaka 70 mm, L/D 48), przy prędkości ślimaka 200 obr./min. Składniki mieszanki dozowano, używając dozowników grawimetrycznych, w następującej kolejności: zmniejszony olejem EPDM, granulata EVA; stabilizator, SnCl₂ · 2H₂O; napelniacze i zespół sieciujący. Temperaturę wytłaczania w pierwszej strefie głowicy wytłaczającej ustalono jako wyższą od T_m termoplastu i stopniowo obniżano ją do 180 °C w strefie wulkanizacji. Wydajność wytłaczania mieściła się w granicach 80–90%.

Uzyskane materiały prasowano w prasie laboratoryjnej (prasa płytowa, P 200 E, Dr. Collin GmbH) w temperaturze 170 °C, pod naciskiem 5 MPa. Z otrzymanych płytek wykrawano kształtki do badań wytrzymałościowych. Przed przystąpieniem do badań próbki kondycjonowano przez 24 h w temperaturze pokojowej.

2.2. Metodyka badań

Metodą różnicowej kalymetrii skaningowej (DSC) wyznaczono charakterystyczne temperatury przejścia i zmiany entalpii w wybranych układach. Pomiar DSC przeprowadzono z wykorzystaniem aparatu TA Q 100 (TA Instruments); zastosowano procedurę grzanie-chłodzenie-grzanie w zakresie temperatury od -100 °C do 250 °C z szybkością 10 °C/min.

Wulkanizaty poddano standardowym testom wytrzymałościowym, zgodnie z normą PN-ISO 37:2007.

Tabela 1. Skład badanych mieszanek

Table 1. Composition of the samples

Udział oleju w EPDM [% mas.]	EPDM/EVA [% mas./% mas.]		
	75/25	50/50	75/25
0	25EVA.40V.00	50EVA.40V.00	75EVA.40V.00
	25EVA.17V.00	50EVA.17V.00	75EVA.17V.00
13	25EVA.40V.13O	50EVA.40V.13O	75EVA.40V.13O
	25EVA.17V.13O	50EVA.17V.13O	75EVA.17V.13O
33	25EVA.40V.33O	50EVA.40V.33O	75EVA.40V.33O
	25EVA.17V.33O	50EVA.17V.33O	75EVA.17V.33O
50	25EVA.40V.50O	50EVA.40V.50O	75EVA.40V.50O
	25EVA.17V.50O	50EVA.17V.50O	75EVA.17V.50O

Wytrzymałość na rozciąganie (TS_b) i wydłużenie względne przy zerwaniu (E_b) zmierzono przy użyciu maszyny wytrzymałościowej Instron (model 4206-006). Każda przedstawiona wartość była średnią z siedmiu pomiarów.

Twardość wulkanizatów zbadano według normy ISO 7619-1:2010 z wykorzystaniem twardościomierza Shore'a typu A (Zwick GmbH).

Badania zużycia ściernego przeprowadzono na aparacie Schoppera-Schlobacha (VEB Thüringer Industriewerk), zgodnie z zaleceniami normy PN-ISO4649:2007. Ścieranie prowadzono na drodze 40 m, przy docisku próbki do bębna ściernego z siłą równą $10 N \pm 0,2 N$.

Wyniki przedstawiono jako względny ubytek objętości (ΔV_{rel}) wyrażony w mm^3 , obliczony wg wzoru:

$$\Delta V_{rel} = \frac{\Delta m_t \cdot \Delta m_{const.}}{\rho_t \cdot \Delta m_r}$$

gdzie:

- Δm_t – ubytek masy próbki badanej gumy, w mg;
- $\Delta m_{const.}$ – wartość ubytku masy próbki gumy wykonanej z mieszanki odniesienia, w mg;
- ρ_t – gęstość gumy badanej, w mg/mm^2 ;
- Δm_r – ubytek masy próbki gumy wykonanej z mieszanki odniesienia, w mg (208,5 mg).

Gęstość niezbędną do obliczenia objętościowego ubytku masy wyznaczono metodą hydrostatyczną (wg normy ISO 2781). Jako cieczy immersyjnej użyto wody destylowanej. Dla każdej próbki wykonano 5 pomiarów.

Badania metoda dynamicznej analizy mechaniczno-termicznej (DMTA) przeprowadzono za pomocą urządzenia DMTA MkII firmy Polymer Laboratories, pomiary prowadzono przy częstotliwości 1 Hz, w zakresie temperatury od $-100\text{ }^\circ\text{C}$ do $100\text{ }^\circ\text{C}$.

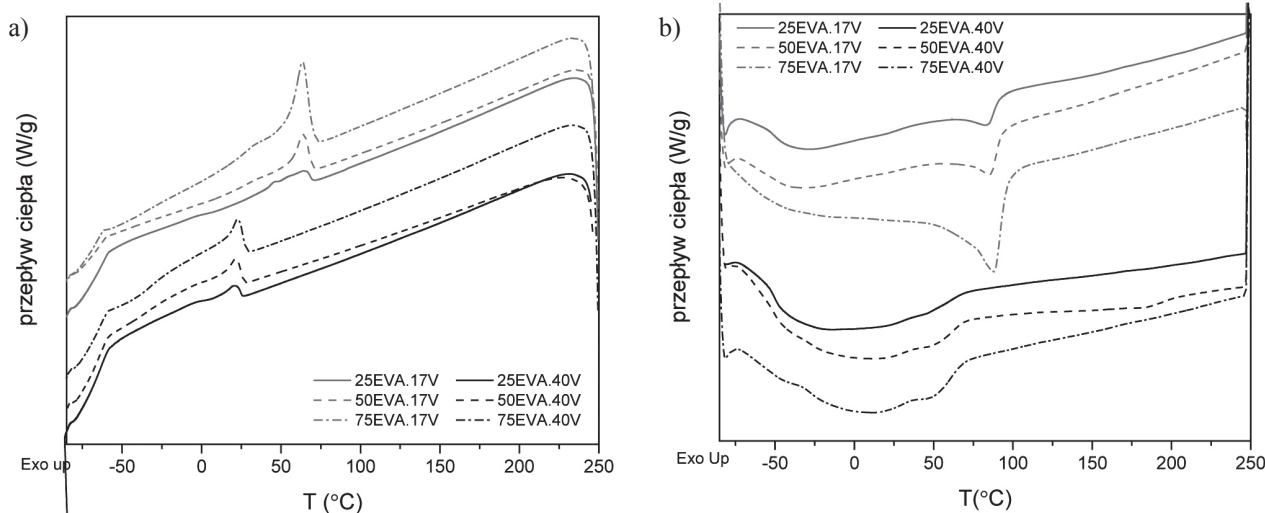
3. Wyniki badań i dyskusja

Ocenę właściwości wulkanizatów EPDM-EVA rozpoczęto od analizy właściwości termicznych. Wyniki badań metodą DSC przedstawiono na Rys. 1 oraz w Tabeli 2. Dla układów o zróżnicowanym rodzaju i wzrastającej zawartości EVA wyznaczono wartości temperatury zeszklenia (T_g), temperaturę krystalizacji (T_c), zmianę entalpii krystalizacji (ΔH_c), a także temperaturę mięknienia (T_m) i zmianę entalpii topnienia (ΔH_m). Obliczono stopień krystaliczności (x_c) zgodnie z zależnością

$$x_c = \frac{\Delta H_m^0}{\Delta H_m} \cdot 100\%$$

gdzie:

- ΔH_m – zmiana entalpii topnienia wyznaczona z drugiego cyklu grzania;
- ΔH_m^0 – wartość entalpii dla 100 proc. krystalicznego polietylenu (293 J/g) [19].



Rys. 1. Termogramy DSC wybranych próbek ze wzrastającym udziałem EVA w mieszance, dla różnych EVA (17% mas. i 40% mas. VA), a) krzywa chłodzenia, b) krzywa drugiego grzania

Fig. 1. DSC thermograms for selected samples with EVA increasing content, for two different EVA types (17 wt% and 40 wt%), a) cooling curve, b) second heating curve

Tabela 2. Właściwości termiczne przygotowanych wulkanizatów
Table 2. Thermal properties of obtained vulcanizates

Oznaczenie próbeki	T_{g1} [°C]	T_{g2} [°C]	T_c [°C]	ΔH_c [J/g]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]	x_c [%]
25EVA.40V.00	-50,54	-	-	-	-	-	-
50EVA.40V.00	-53,22	-27,34	21,85	0,96	52,20	0,92	0,31
75EVA.40V.00	-55,90	-27,89	23,08	1,24	50,29	1,26	0,43
25EVA.17V.00	-51,59	-	69,61	3,71	83,77	3,79	1,29
50EVA.17V.00	-55,71	-	63,41	9,40	85,88	9,45	3,23
75EVA.17V.00	-56,61	-	63,39	14,84	88,30	14,53	4,96

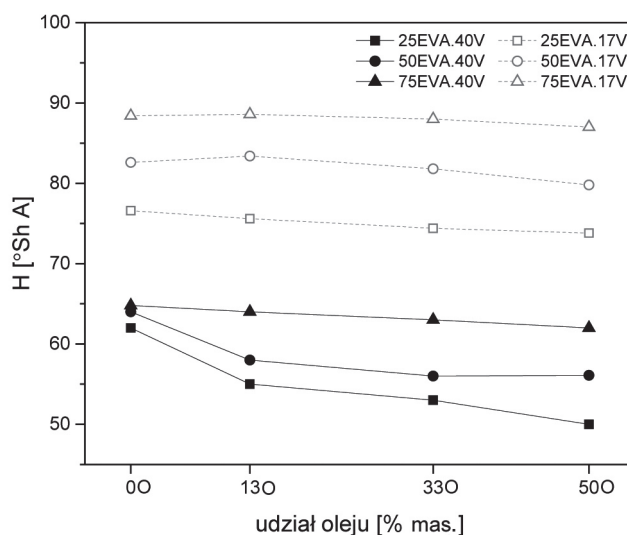
W obszarach niskotemperaturowych krzywych ogrzewania, niezależnie od składu, są widoczne charakterystyczne dla EPDM wartości temperatury zeszklenia (T_g) w przedziale od -50 °C do -56 °C. W przypadku próbek o dużej zawartości – 40% mas. EVA (50EVA.40V.00 i 75EVA.40V.00) – w temperaturze około -27 °C zaobserwowano drugie przebiegnięcie charakterystyczne dla temperatury zeszklenia; autorzy przypisują je zeszkleniu EVA (T_{g2}).

W wysokotemperaturowym obszarze krzywej DSC dla materiałów z 17 proc. zawartością VA obserwujemy efekt endotermiczny związany z topnieniem fazy krystalicznej. Występuje on na wszystkich termogramach serii oznaczonej jako 17V, a związane z nim maksimum (T_m) ulega przesunięciu w stronę wyższej temperatury wraz z zwiększaniem udziału krystalizującego EVA w mieszance. Zwiększanie udziału EVA w mieszankach ma również wpływ na wzrost wartości ciepła topnienia (ΔH_m), a tym samym stopnia krystaliczności materiału. Efekty te mają odzwierciedlenie na krzywej chłodzenia.

Na krzywych DSC serii materiałów z EVA zawierających 40% mas. VA są widoczne słabe efekty pochodzące od ciepła topnienia i krystalizacji, szczególnie przy niewielkim, 25 proc. udziale EVA. W serii wulkanizatów z udziałem 40% EVA mamy do czynienia z materiałami o nieznacznym stopniu krystaliczności, poniżej 0,5%.

Podsumowując wyniki uzyskane metodą DSC, stwierdzono, że wraz ze wzrostem udziału EVA w przygotowanych mieszankach rośnie temperatura topnienia i stopień krystaliczności układów. Ponadto wyższy stopień krystaliczności wykazują wulkanizaty z udziałem EVA o niższej zawartości jednostek VA, co pozostaje w zgodzie z doniesieniami literaturowymi [10, 11].

W zależności od stosunku masowego EPDM do EVA, udziału oleju w EPDM oraz zastosowanego rodzaju EVA (40% i 17% mas. jednostek VA) otrzymano wulkanizaty o zróżnicowanych właściwościach mechanicznych. Zaobserwowano, że na twardość otrzymanych materiałów w dużym stopniu wpływa udział octanu winylu w EVA (Rys. 2).



Rys. 2. Twardość wulkanizatów EPDM-EVA
Fig. 2. Hardness of different EPDM-EVA vulcanizates

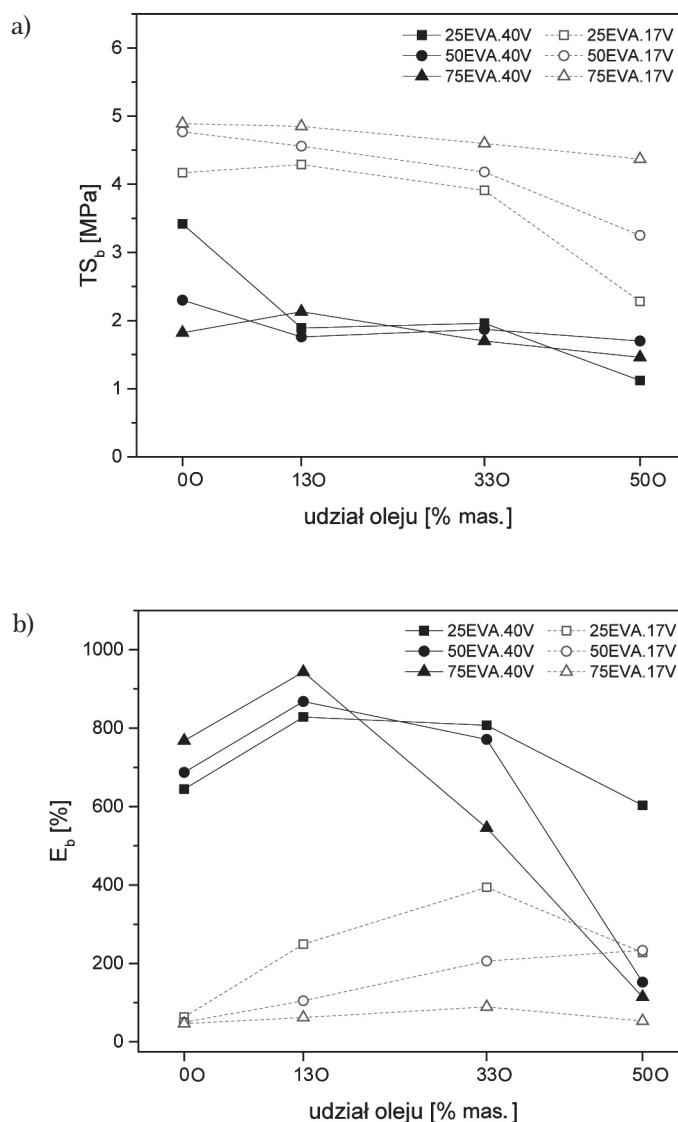
Twardość materiałów o zawartości 17% mas. VA przyjmuje wartości w przedziale 75–90 °Sh A. Wulkanizaty z 40% mas. VA odznaczają się znacznie niższą twardością, maksymalnie do 65 °Sh A. Takie różnice najprawdopodobniej są spowodowane stopniem krystaliczności, który zmniejsza się wraz ze wzrostem udziału jednostek VA w kopolimerze EVA [10].

Twardość wulkanizatów zależy również od składu procentowego mieszanki i rośnie wraz z udziałem EVA w mieszance. Liniowy wzrost twardości mieszanek ze wzrastającym udziałem EVA zaobserwowano w przy-

padku wszystkich mieszanek z 17% VA oraz zmięczonych mieszanek z 40% VA. W badanym zakresie dodatek oleju tylko w nieznacznym stopniu wpływa na twardość otrzymanych materiałów.

Zmiany wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia przy zerwaniu w funkcji składu wulkanizatów zestawiono na Rys. 3.

Wulkanizaty z EVA (17% VA) charakteryzują się wyższą wytrzymałością mechaniczną przy statycznym rozciąganiu niż ich odpowiedniki wytworzone na podstawie EVA z 40% VA. Zastosowanie w miejsce EVA 17%



Rys. 3. Właściwości mechaniczne wulkanizatów EPDM-EVA:

a) wytrzymałość na rozciąganie, TS_b ; b) wydłużenie przy zerwaniu, E_b
Fig. 3. Properties of EPDM-EVA vulcanizates: a) tensile strength, TS_b ;
 b) elongation at break, E_b

kopolimeru z 40% udziałem VA (o wyjściowych właściwościach elastomerowych) pozwala na otrzymanie materiałów elastycznych o wysokim wydłużeniu względnym przy zerwaniu, w granicach 650–850%, zależnie od stosunku EPDM-EVA w mieszance. Przyczyną takich rozbieżności najprawdopodobniej i w tym przypadku jest stopień krystaliczności EVA.

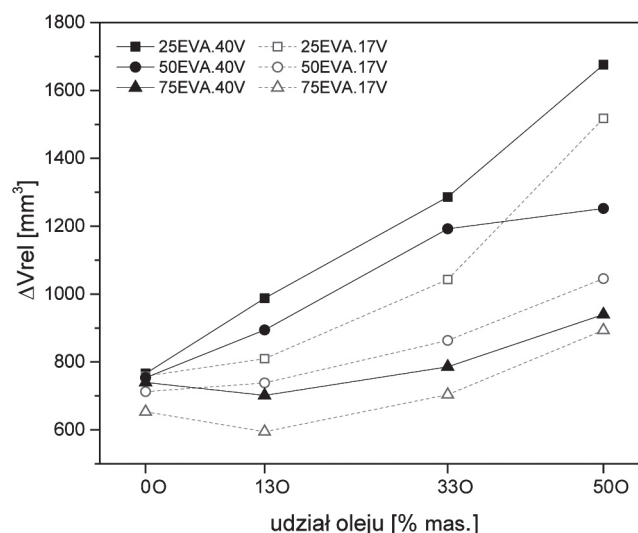
Porównując wartości wytrzymałości na rozciąganie wulkanizatów niezawierających oleju, o tym samym stosunku EPDM/EVA, wyznaczone dla dwóch różnych serii (z udziałem VA w EVA równym 17% i 40% mas.), można zauważyć, że wykazują one odmienne prawidłowości. W serii z 17% mas. VA wraz ze wzrostem udziału EVA wzrasta wytrzymałość mechaniczna, a zmiana składu nie wpływa na wydłużenie względne przy zerwaniu. Podobną tendencję w przypadku mieszanek EPDM-EVA zaobserwowali Ray I. i Khastgir D., przy czym badania prowadzone przez ich zespół dotyczyły mieszanek z kopolimerem EVA o zawartości 28% jednostek VA [12]. Odwrotną zależność wykazuje wytrzymałość na rozciąganie wyznaczona dla wulkanizatów z 40% udziałem VA, TS_b maleje wraz ze wzrostem udziału EVA. W tym przypadku skład ma również wpływ na wartości wydłużenia przy zerwaniu, które rosną w miarę zwiększania się udziału EVA w mieszance.

Stwierdzono wyraźny wpływ udziału oleju na właściwości wytworzonych materiałów. Wytrzymałość na rozciąganie serii z EVA 40% mas. VA nieznacznie zmniejsza się na skutek zmiękczenia EPDM olejem już przy udziale oleju równym 13% mas., dalsze zwiększanie udziału oleju nie powoduje już znaczących zmian. W serii z EVA 17% mas. TS_b zmniejsza się w przybliżeniu liniowo w całym badanym zakresie.

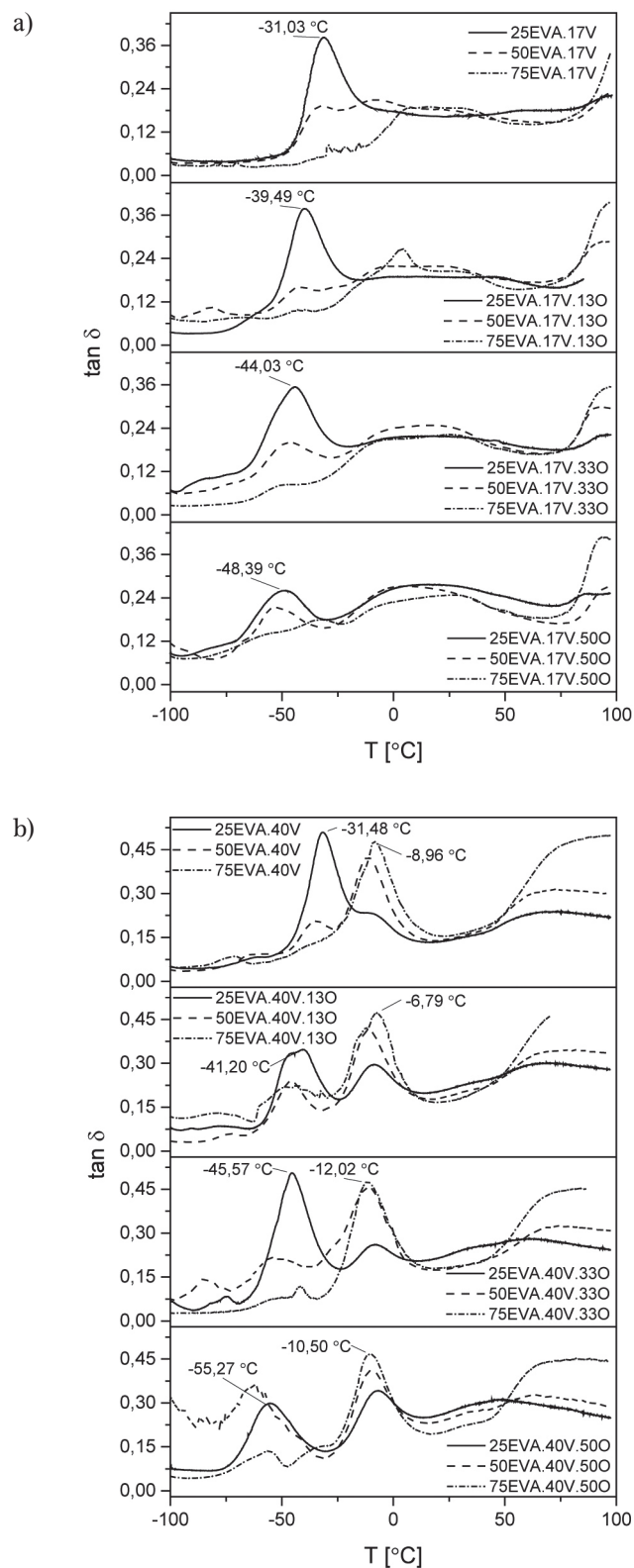
Zmiękczenie kauczuku niewielką ilością oleju Rissela pozytywnie wpływa na wydłużenie przy zerwaniu wulkanizatów EPDM-EVA. Efekt ten jest najbardziej widoczny w przypadku materiałów bogatszych w fazę EPDM – próbki 25EVA.17V.13O i 25EVA.17V.33O wykazują wydłużenie przy zerwaniu odpowiednio większe o 100% i 300% w porównaniu z E_b wulkanizatu niezmiękczonego (25EVA.17V0O). Najwyższe wydłużenia przy zerwaniu odnotowano dla wulkanizatów z udziałem 13% mas. (dla 40% VA) i 33% mas. (dla 17% VA) oleju. Po przekroczeniu tych wartości dalsze zwiększanie ilości oleju wywołało spadek wartości wydłużenia względnego we wszystkich układach. Największy spadek wydłużeń przy zerwaniu zauważono w serii wulkanizatów z EVA o charakterze elastomerowym (40% VA), szczególnie w przypadku materiału o wysokiej zawartości EVA (wulkanizaty 50EVA.40V i 75EVA.40V).

Według doniesień literaturowych czyste kauczuki EPDM można zmiękczać olejem nawet do 100 phr, przy czym wraz ze wzrostem udziału oleju spada ich wytrzymałość na statyczne rozciąganie, a wartości wydłużenia przy zerwaniu rosną [9]. W przypadku badanych wulkanizatów EPDM z EVA zależność ta była prawidłowa jedynie w wąskim zakresie, odpowiednio do 33% oleju w mieszankach z EVA 17% i 13% w mieszankach z 40% EVA. W celu otrzymania wulkanizatów EPDM/EVA, które charakteryzują się zadowalającymi wartościami TS_b i E_b należy ograniczyć do pewnego stopnia zmiękczenie olejem fazy kauczukowej.

Graficzną interpretację wyników oznaczenia zużycia ściernego badanych wulkanizatów przedstawiono na Rys. 4.



Rys. 4. Zużycie ściernego wulkanizatów EPDM-EVA
Fig. 4. Tribological properties of EPDM-EVA vulcanizates



Rys. 5. Zależność kąta stratności ($\tan \delta$) od składu wulkanizatu, dla serii z EVA o zawartości: a) 17% mas. jednostek VA, b) 40% mas. jednostek VA

Fig. 5. The loss tangent ($\tan \delta$) of different TPV compositions, for: a) 17 wt% of VA EVA, b) 40 wt% of VA EVA

Niezależnie od rodzaju zastosowanego EVA, wzrost udziału EVA każdorazowo wpływa na poprawę odporności na ścieranie. Podobnie jak na inne właściwości, na zużycie ściernego duży wpływ ma procentowy udział jednostek octanu winylu w EVA. Intensywność zużycia ściernego jest wyższa w przypadku wulkanizatów z 40% zawartością VA. Zmiękczenie kauczuku przyspiesza proces zużywania ściernego wszystkich badanych materiałów. Wytworzone wulkanizaty scharakteryzowano również pod względem właściwości dynamiczno-mechanicznych. Analiza zależności kąta stratności w obszarze temperatury zeszklenia może dostarczyć dodatkowych informacji na temat morfologii mieszanek. Zależność kąta stratności mechanicznej ($\tan \delta$) od składu mieszanki w funkcji temperatury przedstawiono na Rys 5.

W każdym z analizowanych układów serii z udziałem VA równym 17% mas. (Rys. 5a) obserwujemy maksimum $\tan \delta$ około $-31\text{ }^{\circ}\text{C}$ dla niezmiękczonego olejem mieszanek, które przesuwają się w stronę niższej temperatury wraz ze wzrostem udziału oleju w EPDM, aż do wartości $-48\text{ }^{\circ}\text{C}$ dla próbek z 50% udziałem oleju. Występowanie maksimum w tym zakresie odpowiada procesom zeszklenia EPDM. Analizując tę zależność dla układów z EVA z 40-proc. udziałem jednostek VA (Rys. 5b), łatwo zauważyć dwa maksima. Pierwsze, odpowiadające zeszkleniu EPDM, pojawia się w podobnym zakresie jak w serii z 17% EVA, następnie związane z T_g kopolimeru EVA pojawia się około $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Obecność dwóch, dobrze rozdzielonych maksimów może sugerować niemieszalność układów EPDM-EVA (40%VA). Największe zmiany na skutek zwiększania udziału oleju odnotowano w przypadku pierwszego maksimum, przypisanego temperaturze zeszklenia EPDM, natomiast maksimum $\tan \delta$ przypisane fazie EVA (ok. $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$) nie wykazuje takiej tendencji. Fakt, że zmiękczenie olejem ma wpływ głównie na fazę kauczukową, może dodatkowo wskazywać na niemieszalność składników w układzie EPDM-EVA.

Analizując wyniki oceny właściwości termicznych metodami DSC i DMTA, można stwierdzić dużą zgodność wniosków wynikających z obu technik. Analiza DSC wykazała obecność jednej wartości temperatury zeszklenia dla układów z EVA z udziałem 17% VA i dwóch charakterystycznych wartości temperatury zeszklenia dla układów o dużej zawartości EVA z udziałem 40% VA, co potwierdziła również metoda DMTA.

Porównanie przebiegu zmian $\tan \delta$ zachodzących w seriach o różnym udziale VA w EVA potwierdza informacje uzyskane na podstawie analizy właściwości termicznych i mechanicznych. Intensywność $\tan \delta$ wulkanizatów z udziałem 17% VA jest znacznie niższa od wartości charakterystycznych dla serii z udziałem 40% VA. Na takie różnice wpływa obecność krystalizujących segmentów pochodzących od EVA z udziałem VA równym 17% mas., a w konsekwencji zwiększających sztywność układu.

4. Podsumowanie

W zależności od składu wyjściowej mieszanki i wprowadzonych w procesie przetwórczym dodatków otrzymuje się materiały o zróżnicowanych, odpowiednich dla danego zastosowania właściwościach. W ramach przedstawionej pracy metodą ciągłego wytlaczania przygotowano serie wulkanizatów termoplastycznych na podstawie EPDM i EVA. Badaniom poddano materiały o zmiennym składzie mieszanek, do których przygotowania zastosowano dwa rodzaje EVA oraz kauczuk EPDM o zróżnicowanym stopniu zmiękczenia olejem. Wyznaczono podstawowe właściwości mechaniczne i przeprowadzono analizę metodą DMA. Potwierdzono, że największy wpływ na właściwości końcowego produktu ma rodzaj zastosowanego EVA. W zależności od wymagań stawianych produktowi końcowemu można wybierać między EVA o wysokim stopniu krystaliczności (17% mas. VA) a amorficznym EVA o właściwościach elastomerowych (40% mas. VA). Porównanie właściwości wulkanizatów o wysokiej i niskiej zawartości VA w EVA prowadzi do wniosku, że obecność fazy krystalizującego termoplastu (EVA o niskiej zawartości VA) zwiększa twardość i wytrzymałość mechaniczną przy statycznym rozciąganiu, ale powoduje zmniejszenie wydłużenia względnego przy zerwaniu.

Z przeprowadzonych badań jednoznacznie wynika, że zmiękczenie kauczuku olejem może być stosowane do modyfikacji EPDM i przekłada się na właściwości użytkowe wulkanizatów z EVA. Wprowadzenie niewielkiej ilości oleju poprawia właściwości przetwórcze i mechaniczne wulkanizatów termoplastycznych. Otrzymane materiały mają potencjalnie zwiększoną elastyczność i trwałość, zachowując przy tym bardzo dobre walory wizualne. Ze względów ekonomicznych i ekologicznych atutem zastosowania TPV w produkcji nawierzchni sportowych i innych wyrobów technicznych jest możliwość ponownego przetwarzania wulkanizatów.

Dalsze prace nad zastosowaniem tego typu układów będą obejmowały analizę zmian właściwości materiałów po starzeniu oraz przystosowanie procesu wytwarzania wulkanizatów do produkcji w warunkach przemysłowych.

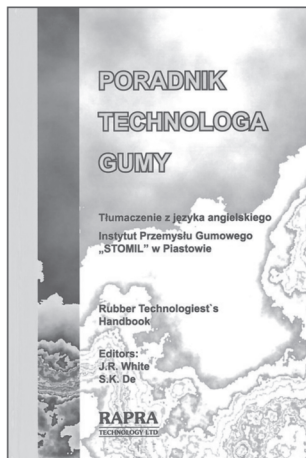
Praca finansowana przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, grant: INNOTECH-K3/IN3/53/228403/NCBR/14 pt. „Opracowanie i przygotowanie do produkcji nowego poliolefinowego tworzywa elastomerowego na wykładziny boisk sportowych i wyroby techniczne”.

Literatura

- Rodgers B., *Rubber Compounding: Chemistry and Applications*, 350–365, Taylor & Francis, New York 2004, 645.
- <http://www.technavio.com/report/thermoplastic-vulcanizates-market>, (data dostępu 29.12.2016).
- Ciullo P.A., Hewitt N., *The rubber formula-ry*, 13–14, Noyes Publications, Norwich, N.Y. 1999, 764.
- Morton M., *Rubber technology*, 260–280, VanNostrand Reinhold, New York 1987, 603.
- Gabrielle B., Lorthioir C., Laupretre F., *J. Phys. Chem. B*, 2011, **115**, 43, 12392–12400.
- Nachman M., Kwiatkowski K., Rosłaniec Z., *Elasto-mer-y*, 2013, **17**, 1, 6–10.
- Wang D.-Y., Das A., Leuteritz A., Mahaling R.N., Jehnichen D., Wagenknecht U., Heinrich G., *RSC Adv.*, 2012, **2**, 9, 3927.
- Hazelton D.R., Puydak R.C., *Rubber Chem. Technol.*, 1971, **44**, 4, 1043–1056.
- Byrne L.F., Hourston D.J., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1979, **23**, 10, 2899–2908.
- Henderson A.M., *IEEE Elect.r Insul. M.*, 1993, **9**, 1, 30–38.
- Park S., Yim C., Lee B.H., Choe S., *Macromol. Res.*, 2005, **13**, 3, 243–252.
- Ray I., Khastgir D., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1994, **53**, 3, 297–307.
- Ghosh M.K., Tripathy A.R., Das C.K., *J. Reinf. Plast. Comp.*, 1992, **11**, 1376–1394.
- Mishra S., Balakrishnan S., Chandra R., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1998, **70**, 9, 1829–1835.
- Acharya H., Kuila T., Srivastava S.K., Bhowmick A.K., *Polym. Composite*, 2008, **29**, 4, 443–450.
- Das N.C., Chaki T.K., Khastgir D., *Plast. Rubber Compos.*, 2001, **30**, 4, 162–169.
- Kuila T., Srivastava S.K., Bhowmick A.K., *Polym. Eng. Sci.*, 2009, **49**, 3, 585–591.
- Bhowmick A.K., Stephens H., *Handbook of Elastomers, Second Edition*, 848, Taylor & Francis 2000, 929.
- Kodjie S.L., Li L., Li B., Cai W., Li C.Y., Keating M., *J. Macromol. Sci. B*, 2006, **45**, 2, 231–245.

Instytut IMPiB, Oddział Elastomerów i Technologii Gumy w Piastowie oferuje:

PORADNIK TECHNOLOGA GUMY



„Poradnik Technologa Gumy” stanowi polski przekład książki „Rubber Technologist's Handbook”. Jest to pierwsza tego rodzaju pozycja w języku polskim od czasu wydania w 1981 r. książki „Guma – Poradnik Inżyniera i Technika”.

Poradnik ten jest przeznaczony dla szerokiego kręgu odbiorców, zarówno praktyków zatrudnionych w zakładach przemysłu gumowego, projektantów maszyn i urządzeń oraz obiektów budowlanych, jak i osób, które chcą dopiero poznać zagadnienia technologii i stosowania gumy. Będzie on również przydatny dla studentów kierunków chemicznych, mechanicznych, budowy maszyn itp.

Cena jednego egzemplarza 157,50 zł (w tym 5% VAT). Do ceny zostaną doliczone koszty wysyłki.

Zamówienie prosimy kierować na adres:

Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników
 Oddział Elastomerów i Technologii Gumy
 05-820 Piastów, ul. Harcerska 30
 e-mail: u.pawlowska@impib.pl
 fax: (22) 723 71 96, tel. (22) 723 60 25 do 29 wew. 289