

Butadien-akrylonitrilové kaučuky

Pavel Řezníček

Bakalářská práce
2015

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2014/2015

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Pavel Řezníček**
Osobní číslo: **T12225**
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Chemie a technologie materiálů**
Forma studia: **kombinovaná**

Téma práce: **Butadien-akrylonitrilové kaučuky.**

Zásady pro vypracování:

Bakalářská práce bude rešerší na téma butadien-akrylonitrilových kaučuků, jejich výroby, typů a využití. Budou zde uvedeny nové vědecké objevy o použití tohoto typu kaučuku, jeho směsí a dalších aplikací. Vypracujte literární rešerši s ohledem na výše zmíněné požadavky

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: tištěná/elektronická

Seznam odborné literatury:

1. Elektronické databáze knihovny UTB
2. Rubber Technology – Compounding and Testing for Performance (2nd Edition) (2009). Autor: John S. Dick Vydavatelství: Hanser Publishers ISBN: 978-1-56990-465-7. Elektronický ISBN: 978-1-62870-315-3.
3. Handbook of Polymers (2012) Autor: George Wypych. Vydavatelství: Chemtec Publishing ISBN: 978-1-895198-47-8 Elektronický ISBN: 978-1-61344-988-2
4. Internet

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Petr Zádrapa, Ph.D.
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce:

16. ledna 2015

Termín odevzdání bakalářské práce:

25. května 2015

Ve Zlíně dne 2. března 2015


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




Ing. Lubomír Beníček, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: ŘEZNIČEK PAVEL


Obor: CHTM

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- 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 obhajoby¹⁾;
- 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;
- 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. 3²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ 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);
- 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;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považuji 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 11.5.2015


.....

¹⁾ 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.

[1] Výsledek školy nezávisle 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.

[2] Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být již nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlédnutí veřejnosti v místě určení mlčením předpsem vysoké školy nebo jinak tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce požičovat na své náklady výtisky, opisy nebo rozmnoženiny.

[3] Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ 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.

(3) Do práva autorského také nezasahují školy nebo školské či vzdělávací zařízení, ač je v nich za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k užití nebo k vlastní potřebě díla vytvořeni žákem nebo studentem ke společné školní nebo studijní potřebě vyplývající z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školské dílo).

²⁾ 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 Školské dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpověď-li autor takového díla udělil svámi bez věcného důvodu, nastou se tyto usady úpravou nahrazení chybného projevu jeho vůle u soudu. Ústanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

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

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

ABSTRAKT

Tato práce je zaměřena na shrnutí znalostí o butadien-akrylonitrilovém kaučuku (NBR), jeho přípravě, struktuře a vlastnostech. V práci je popsán postup výroby NBR kaučuků od monomerů k polymeru. Následuje popis jednotlivých typů těchto kaučuků a jejich složení. Práce také pojednává o některých nových postupech přípravy NBR směsí

Klíčová slova:

Kaučuk, vulkanizát, butadien – akrylonitrilový kaučuk, NBR

ABSTRACT

This bachelor thesis deals about the butadiene-acrylonitrile rubber (NBR), its preparation, structure and properties. Monomers and polymerization of NBR are described. Consequently, various types of NBR and their structure are specified. Finally, new proces of the NBR rubber compound are mentioned

Keywords:

Rubber, vulcanizate, butadiene – akrylonitrile rubber, NBR

Poděkování

Rád bych poděkoval vedoucímu mé bakalářské práce Ing. Petru Zádrapovi, Ph.D. za poskytnuté rady a připomínky.

Dále bych chtěl poděkovat mé nejbližší rodině, mé manželce a dětem za podporu a trpělivost během mého studia.

Motto

„Největší zklamání, jakého můžete okusit, je zklamání se v sobě samém“

Alexandr Nikolajevič Ostrovskij

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské/diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD	9
1 BUTADIEN-AKRYLONITRILOVÝ KOPOLYMER	10
1.1 HISTORIE NBR	10
1.2 PŘÍPRAVA MONOMERŮ	11
1.2.1 1,3 – butadien	11
1.2.2 Akrylonitril.....	14
2 POLYMER NBR	16
2.1 POLYMERACE NBR	17
2.2 MOONEY VISKOZITA	20
2.3 MOLEKULOVÁ HMOTNOST	21
2.4 STUDENÝ NBR.....	21
2.5 TEPLÝ NBR.....	23
2.6 SÍŤOVANÝ TEPLÝ NBR.....	24
2.7 KARBOXYLOVÝ NBR (XNBR)	25
2.8 HYDROGENOVANÝ NBR (HNBR).....	26
2.9 VÁZANÝ ANTIOXIDANT V NBR.....	29
2.9.1 Metoda regulované radikálové polymerace (RAFT)	29
3 VLIV PŘÍŠAD NA VLASTNOSTI VÝROBKŮ Z NBR SMĚSÍ	32
3.1 VLIV PLNIV	32
3.2 VLIV VULKANIZAČNÍCH ČINIDEL	35
3.3 VLIV KOMPATIBILIZÁTORŮ.....	38
ZÁVĚR	43
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	44
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	47
SEZNAM OBRÁZKŮ	49
SEZNAM TABULEK	50

ÚVOD

Výroba polymerních materiálů rok od roku stoupá a produkty na bázi polymerů, se nachází prakticky v každém odvětví průmyslu, ať je to průmysl automobilový, letecký, potravinářský, zdravotnický a mnoho jiných. Výrobky používané v těchto odvětvích slouží například k tlumení vibrací, izolaci vodičů, výrobě technických dílců nahrazujících jiné materiály, uchovávání zdravotnického materiálu, různým těsnicím aplikacím a podobně.

V oblasti kaučuků a gumárenských surovin jsme v poslední době zaznamenali významný rozmach, hlavně co do počtu přísad použitých pro výrobu kaučukových směsí, kterých se v současnosti používá více než tisíc.

Kaučuky, jako elastomery jsou polymery, které mají ale jinou strukturu než ostatní polymery jako například polyetylen, polypropylen, polykarbonát a další. Elastomery, kaučuky jsou polymery s mimořádně vysokou elastickou deformací a to zcela vratnou, jsou vysoko elastické, relativně měkké materiály, vysoce odolné vůči oděru. Kaučuky též vykazují entropickou elasticitu (řetězce se rozbalují a entropie klesá). Uvedené vlastnosti se ještě zesílí slabým nasíťováním kaučuku a vznikne pryž. Kaučuky se skládají z dlouhých řetězců, které umožňují dostatečné zapletení makromolekul a tím zabraňují viskóznímu toku. Kaučuk nám poskytuje možnost řídkého nasíťování, která zabraňuje plastické deformaci při zatížení a tím umožňuje přechod od částečné plastické k čistě vysoko elastické deformaci. Od kaučuků očekáváme, že budou odolné vůči povětrnostním podmínkám a vysokým teplotám, odolné proti rozpouštědlům a proti oděru.

Kaučuk na bázi butadien-akrylonitrilu je hojně využíván pro výrobu produktů, u nichž požadujeme vysokou pevnost, dobrou odolnost vůči povětrnostnímu stárnutí, nízkou trvalou deformaci a odolnost vůči nepolárním rozpouštědlům jako jsou benzín a minerální oleje, čehož se využívá v automobilovém průmyslu na výrobu benzínových hadic, těsnění a klínových řemenů, na dopravní pásy atd. Vulkanizace NBR probíhá podobně jako u přírodního kaučuku za pomoci síry, pro lepší zpracovatelnost se mohou přidávat i změkčovadla. Odolnost vůči olejům se může ještě zvýšit přidavkem polysulfidových kaučuků.

1 BUTADIEN-AKRYLONITRILOVÝ KOPOLYMER

Butadien-akrylonitrilové kaučuky se využívají především ve speciálních aplikacích, kde se uplatní jejich velmi významné vlastnosti, jako jsou odolnost vůči nepolárním rozpouštědům a dobrá tepelná odolnost. Všeobecně užívaný název pro tyto kopolymery je nitrilkaučuk, nebo se využívá zkratky NBR. Průmyslově vyráběné kopolymery na bázi butadienu s akrylonitrilem se liší obsahem akrylonitrilu v kopolymeru, který se obvykle pohybuje v rozmezí od 18% do 50%. S rostoucím obsahem akrylonitrilu roste odolnost proti kapalným uhlovodíkům, ale klesá ohebnost při nízkých teplotách. [1]

1.1 Historie NBR

V roce 1906 byla roční produkce přírodního kaučuku cca 60 000 tun, toto množství nebylo adekvátní stále rostoucí poptávce tvořené rychle se rozvíjejícím automobilovým průmyslem. Ten samý rok nabídli manažeři německé firmy Bayer tučnou odměnu tomu, kdo do tří let v rámci jejich firmy vynalezne syntetický kaučuk, který by mohl nahradit kaučuk přírodní. Jako prvním se to podařilo v roce 1909 Fritzovi Hofmannovi z farmaceutické divize Bayeru, který představil první vzorek synteticky vyrobeného polyizoprenu. Izoprenový kaučuk měl nicméně omezenou životnost, proto firma obrátila svou pozornost na výrobu levnějšího metyl kaučuku. V roce 1925 vznikl v Německu konglomerát firem zahrnující firmy BASF, Bayer, Agfa, Hoechst a další menší firmy, který známe pod názvem IG Farben, který už následující rok 1926 zaměřil svoji pozornost na vývoj syntetického kaučuku. V roce 1930 byl poprvé pracovníky firmy IG Farben připraven syntetický kaučuk s názvem Buna-S (butadien-styrenový kaučuk) a v roce 1931 syntetický kaučuk s názvem Buna-N (butadien-akrylonitrilový kaučuk). Výroba obou kaučuků začala hromadně v roce 1935 v Německu. V USA dojde k prvnímu připravení Butadien-akrylonitrilového kaučuku až v době druhé světové války v období prudkého rozvoje výroby syntetického kaučuku, který tehdejší vláda intenzivně podporovala. V Československu jsou začátky gumárenské výroby spojeny s firmou Baťa ve Zlíně. První výroba syntetického kaučuku v tehdejším Československu byla firmou Baťa zahájena asi již koncem třicátých let dvacátého století v Otrokovicích. [2 - 4]

1.2 Příprava monomerů

1.2.1 1,3 – butadien

1,3 – butadien ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) je za běžných podmínek plyn (při 0°C plyn, při -6°C už kapalina), který není nijak zbarvený a má charakteristický zápach. Má velmi dobrou rozpustnost v organických rozpouštědlech, ale jen velmi nerad se rozpouští ve vodě a v alkoholech. Společně se vzduchem je výbušný, může se snadno vznítit a jeho páry jsou pro člověka narkotické. [5]

Tab. 1. Vybrané vlastnosti 1,3-butadienu [6]

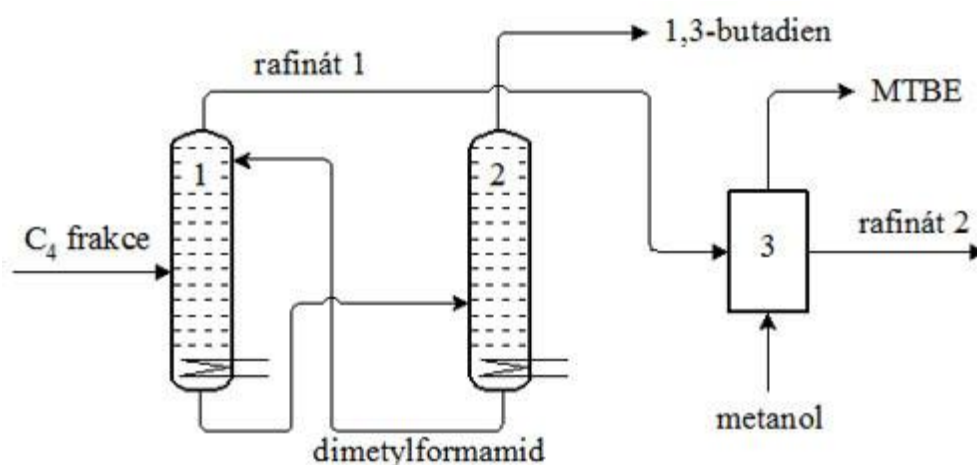
Vlastnost	Hodnota
Molární hmotnost [g/mol]	54,09
Hustota kapaliny při 20°C [g/cm^3]	0,62
Teplota varu [$^\circ\text{C}$]	-4,5
Teplota tání [$^\circ\text{C}$]	-109
Teplota skladování [$^\circ\text{C}$]	0 - 6

1,3 - butadien je nejvýznamnější a nejvíce vyráběný dienový monomer. Jeho roční celosvětová produkce byla již na začátku devadesátých let dvacátého století $9 \cdot 10^6$ tun. Na jeho výrobu se využívá více postupů, které jsou odvislé od použité výchozí suroviny. [6]

Izolace 1,3 – butadienu z C_4 frakce produktů pyrolýzy uhlovodíků

Množství 1,3 – butadienu v pyrolýzních produktech je závislé na reakčních podmínkách zpracovávaných surovin. Toto množství dosahuje přibližně 4,5 % hm. C_4 frakce (obsahuje 30 – 45 % 1,3 – butadienu). Je to směs dienů, alkenů, alkinů a alkanů. Z této směsi nejde izolovat 1,3 – butadien rektifikací, ale musí se použít extrakce, nebo extraktivní destilace.

Principem dělení je zde různá polarita jednotlivých uhlovodíkových typů a klesá v řadě alkiny - alkadieny - alkeny - alkany. Po styku polární kapalné látky s uvedenými C₄ látkami se rozpouští přednostně polární látky – butadieny. Jako selekční rozpouštědla se většinou využívají dimethylformamid, N-methylpyrolidon a acetonitril. 1,3 – butadien izolovaný tímto způsobem vykazuje čistotu vyšší než 99,6%. V devadesátých letech minulého století se tento postup pro výrobu 1,3 – butadienu nejvíce využíval v západní Evropě, ale i u nás, kdežto v USA to bylo přibližně jen 40 % výroby. [5, 7]



Obr. 1. Schéma dělení C₄ frakce z pyrolýzy [7]

Dehydrogenace n-butanů a n-butenů

Postup technologického provedení přípravy 1,3 – butadienu může být buď jednostupňový (proces Houdry), nebo dvoustupňový (proces Phillips).

V případě jednostupňového procesu probíhá za teplot okolo 600°C v reaktoru trubkového profilu adiabatická dehydrogenace n-butanu za sníženého tlaku (10 kPa) za přítomnosti katalyzátoru Al₂O₃ + Cr₂O₃ + alundum. V krátkém časovém úseku (7 – 15 min.) probíhá cyklicky dehydrogenace butanu a zároveň regenerace katalyzátoru. Výtěžek butadienu při využití této metody se pohybuje kolem 74%.

V případě dvoustupňového procesu probíhá v trubkovém, nebo fluidním reaktoru jako první stupeň dehydrogenace n-butanu na n-buten za účasti katalyzátoru Al₂O₃ + Cr₂O₃. Potom následuje druhý stupeň, ve kterém získaný n-buten dehydrogenuje katalyticky, nebo oxida-

tivní dehydrogenací. Katalytická dehydrogenace probíhá při teplotě od 620°C do 670°C za přítomnosti vodních par v poměru butenu a vodní páry 1 : 20. Pro tuto techniku se využívá katalyzátorů $\text{MgO} + \text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O}$ nebo také $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$. Pro rentabilitu procesu je zásadní, aby výchozí surovina obsahovala minimálně 70 % n-butenů. V devadesátých letech dvacátého století se v USA tento postup využíval pro produkci butadienu přibližně 15 %. [5]

Příprava 1,3-butadienu z ethylalkoholu

Výroba 1,3-butadienu z ethylalkoholu byla využívána v Sovětském Svazu a USA ve čtyřicátých letech minulého století, ale asi o deset let později byla z důvodu drahého ethylalkoholu vytlačena metodou dehydrogenace C_4 uhlovodíků. Tento postup je vhodný zejména v oblastech s dostatkem levného ethylalkoholu získávaného z různých rostlinných zdrojů, díky čemuž má tato metoda v porovnání s dehydrogenací C_4 uhlovodíků nižší náklady na investice. Výroba 1,3-butadienu z ethylalkoholu se provádí dvěma způsoby, a to jednostupňově (Lebeděvův postup), nebo dvoustupňově (Ostromyšlenského postup). [5]

Během jednostupňového Lebeděvového postupu se ethylalkohol souběžně dehydrogenuje a dehydratuje v plynném skupenství v přítomnosti katalyzátoru obsahujícím oxidy $\text{ZnO} + \text{MgO}$ (dehydrogenační část) a $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ (dehydratační část). Tyto reakce probíhají za vysokých teplot okolo 400 °C v retortových pecích za účasti vodní páry. Konverze etylalkoholu dosahuje cca 50 % a nezreagovaný etylalkohol se vrací zpět do procesu. Výtěžnost 1,3-butadienu z etylalkoholu dosahovala přibližně 70 - 74 %. [5]

Tento postup se u nás využíval k výrobě 1,3-butadienu v podniku Kaučuk Kralupy nad Vltavou. V současné době se od tohoto postupu upustilo a používá se metoda izolace z C_4 frakce produktů pyrolýzy uhlovodíků. [5]

Během dvoustupňového Ostromyšlenského postupu se ethylalkohol dehydrogenuje na acetaldehyd a ve druhém stupni je jeho směs s ethylalkoholem konvertována na 1,3-butadien, tato reakce proběhne za normálního tlaku a v rozmezí teplot 325 – 350°C za přítomnosti katalyzátorů $\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2$, nebo $\text{ZnO}_2 + \text{SiO}_2$. [5]

Příprava 1,3-butadienu z acetylenu

Tento způsob výroby 1,3-butadienu je již minulostí a v současnosti už se od něj upustilo a to z důvodu vysoké ceny acetylenu a velmi vysokých provozních nákladů. 1,3-butadien se z acetylenu získával pomocí dvou metod a to postupem zvaným Kučerov – Ostromyšlen-ský, nebo Reppeho syntézou. [5]

Polymery a kopolymery 1,3-butadienu se průmyslově vyrábí radikálovou polymerací, ani-ontovou a za účasti koordinačních katalyzátorů. 1,3-butadien používaný pro polymeraci by měl vykazovat minimálně 99 % čistotu. Toho můžeme dosáhnout při použití extrakční metody se selektivními rozpouštědly. [5]

Velké množství vyrobeného 1,3-butadienu se využije pro výrobu butadien-styrenového kaučuku, který se nejčastěji vyrábí emulzní radikálovou polymerací, dále pak na přípravu kopolymeru butadienu s akrylonitrilem a kopolymerů akrylonitrilu, butadienu a styrenu. [5]

1.2.2 Akrylonitril

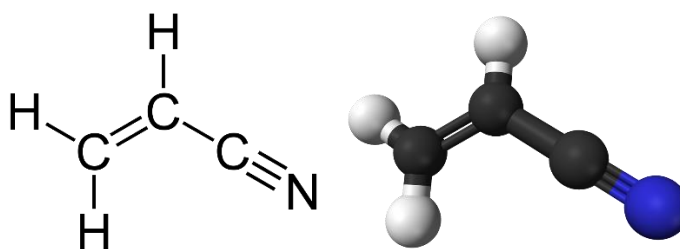
Akrylonitril (2-propennitril) je nejdůležitější zástupce nitrilů, je to bezbarvá jedovatá kapalina, je vysoce toxická a může způsobit vážné zdravotní komplikace jak při požití, při inhalaci, nebo při potřísnění kůže. Je to také velmi hořlavá kapalina a se vzduchem vytváří výbušnou směs. [5, 8]

Akrylonitril ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} \equiv \text{N}$) byl poprvé připraven již v roce 1893, ale až do třicátých let dvacátého století neměl Akrylonitril žádné velmi významné využití. Toto se změnilo až s příchodem II. světové války a s odhalením výborných vlastností jeho kaučuku, jako je vysoká odolnost vůči rozpínavosti v benzínu, naftě a dalších nepolárních rozpouštědlech. [5, 8]

Příprava Akrylonitrilu

Mezi první způsoby výroby akrylonitrilu patřily adice kyanovodíku na acetylen, nebo reakce kyanovodíku s ethylenoxidem s následující dehydrogenací. Tyto způsoby se využívaly pro výrobu akrylonitrilu až do sedmdesátých let dvacátého století. [5,8]

Vzrůstající tlak na spotřebu akrylonitrilu vyžadoval nalezení nových technologií pro efektivnější výrobu. Velkou zásluhu na zvýšení produkce akrylonitrilu má americká ropná společnost Standart Oil. Tato firma přišla se způsobem výroby akrylonitrilu založeném na oxidaci propenu a amoniaku (NH₃). V současné době se tímto způsobem zvaným „amoxidace propylenu“ vyrábí až 90 % produkce akrylonitrilu.



Obr. 2. *Struktura Akrylonitrilu* [8]

Amoxidace propylenu probíhá v plynné fázi s katalyzátory. Jako katalyzátory se nejčastěji používají směsné oxidy kovů ve formě pevné látky. Jako vedlejší produkty vznikají acetonitril a kyanovodík. V případě amoxidace proběhne interakce amoniaku s redukovatelným organickým prvkem. Jako organický prvek se nejčastěji používá alkan, alken, nebo aromatický uhlovodík. [5]

Tab. 2. *Vybrané vlastnosti akrylonitrilu* [5, 8]

Vlastnost	Hodnota
Molární hmotnost [g/mol]	53,06
Hustota kapaliny při 20° C [g/cm ³]	0,81
Viskozita při 25° C [m.Pa.s]	0,4
Teplota varu za normálního tlaku [° C]	77,3
Teplota tání [° C]	-84
Teplota skladování [° C]	2 - 8

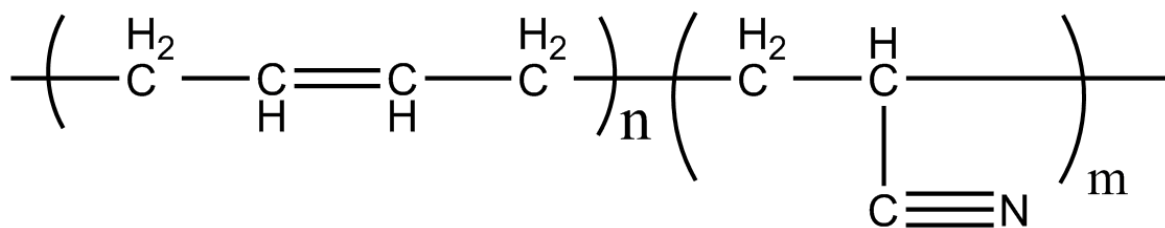
2 POLYMER NBR

Na polymer NBR se můžeme dívat z hlediska mikroskopického, nebo makroskopického. Mikroskopický pohled nám ukáže, jak jsou monomery fyzicky sestaveny v polymerních řetězcích, jaké jsou přítomny typy monomerů, podíl každého z nich a jak jsou rozptýleny v polymerním řetězci. Od těchto skutečností se odvíjí vlastnosti výsledného produktu a záleží pak, na jakou aplikaci bude polymer použit a jaké jsou na něho kladeny požadavky.

Makrostruktura nám obvykle říká, jak je polymer konstrukčně sestaven. V průběhu polymerace NBR se molekulární řetězce nezačínají vytvářet všechny současně, a rychlost tvoření těchto řetězců není také stejná. Makrostruktura nám také říká, do jaké míry jsou polymerní řetězce lineární, rozvětvené, nebo ve formě gelu.[11]

Nitrilový kaučuk, známý také jako Buna-N, Perbunan, akrylonitril-butadienový kaučuk a NBR je syntetický kaučuk, kopolymer akrylonitrilu a butadienu, který se prodává pod obchodními značkami Nipol, Krynac, Europrene a další.

Akrylonitril-butadien kaučuky (NBR) jsou skupina nenasycených kopolymerů 2-propennitrilu a různých monomerů butadienu (1,2-butadienu a 1,3-butadienu). Jejich fyzikální a chemické vlastnosti se liší v závislosti na složení nitrilového polymeru. Tento typ syntetického kaučuku je neobvyklý v tom, že je velmi odolný vůči olejům, benzínu, naftě a dalším chemickým látkám. Tato odolnost se zvyšuje se vzrůstajícím podílem nitrilu v kopolymeru, ale zároveň se snižuje pružnost vyrobeného materiálu. [11 - 12]



Obr. 3. *Struktura NBR* [9]

NBR se používá především v automobilovém a leteckém průmyslu pro výrobu palivových a olejových hadic, na výrobu těsnění. Teplotní odolnost NBR se pohybuje v rozmezí teplot -40 až +108 °C. NBR se také využívá pro výrobu lisovaných výrobků, na výrobu obuvi, lepidel a tmelů. Jakožto odolný materiál vůči olejům a kyselinám se také používá pro vý-

robu ochranných gumových rukavic, které se využívají především při práci s nebezpečnými látkami například v laboratořích. [12]

Většina výrobců NBR nabízí minimálně 20 druhů tohoto elastomeru. Liší se poměrem akrylonitrilu a butadienu, ale také podle přidaných systémů, jako jsou emulgátory, stabilizátory a koagulační systém. Další složky kaučuku, které je nutné dávkovat v dalších krocích, jsou plniva, antioxidanty, antidegradanty, vulkanizační činidla a změkčovadla, která nám zajistí snadnější zpracování při míchání směsi. Složení a dávkování těchto systémů je odvislé od požadavků, které má výsledný polymer splňovat. [11]

Koncentrace akrylonitrilu v NBR je obvykle mezi 18 – 45 %. Se zvyšujícím se obsahem akrylonitrilu vzrůstá polarita kaučukových řetězců a tím odolnost NBR vůči kapalným uhlovodíkům, zlepšuje se stárnutí za tepla, ale klesá ohebnost za nižších teplot. NBR s obsahem 33 % akrylonitrilu má výbornou odolnost proti olejům a ohebnost do -40°C. Při 18% obsahu akrylonitrilu je NBR ohebný až do -50 °C. [10]

Tab. 3. Srovnání vlastnosti NBR podle podílu akrylonitrilu [11]

NBR s vyšším obsahem akrylonitrilu	NBR s nižším obsahem akrylonitrilu
Lepší zpracovatelnost	Horší zpracovatelnost
Vulkanizace sírou	Vulkanizace peroxid
Lepší odolnost vůči olejům	Horší odolnost vůči olejům
Horší pružnost	Lepší pružnost
Lepší plynopropustnost	Horší plynopropustnost
Větší pevnost a odolnost vůči oděru	Nižší pevnost a odolnost vůči oděru

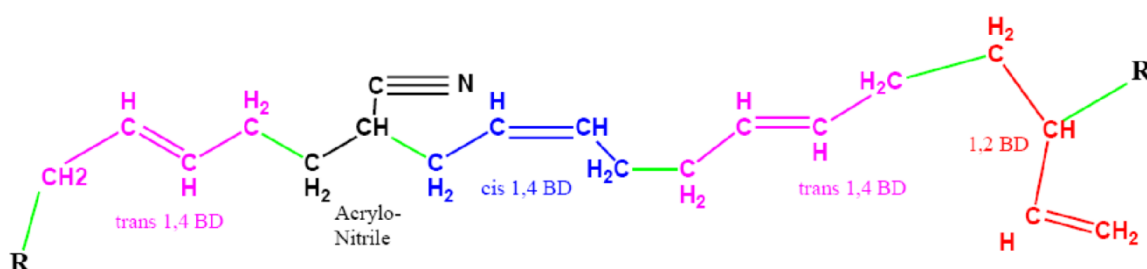
2.1 Polymerace NBR

NBR je emulzní kopolymer butadienu a akrylonitrilu polymerovaný buď za tepla (hot NBR), nebo a studena (cold NBR) vyráběný v mnoha typech. Za tepla polymerovaný NBR má vyšší stupeň větvení než NBR polymerovaný za studena, a díky tomu hůře teče a vyka-

zúje vyšší adhezi a pevnost nevulkanizovaných směsí. Za studena polymerovaný NBR má méně rozvětvené molekuly, nižší viskozitu a proto se lépe zpracovává než „teplý“ NBR.

Za studena polymerovaný NBR má také větší podíl 1,4-trans struktur, než je obsaženo v „teplém“ NBR a to je jeden z faktorů, který ovlivňuje zpracování a činí tak studenou polymeraci výhodnější. Existuje relativně standardní podíl 1,4-cis, 1,4-trans a 1,2-butadienu v hlavním řetězci polymeru. [11]

Na Obr. 4 máme ukázkou chemické struktury NBR s vyobrazením tří možných izomerních struktur (1,4-cis, 1,4-trans a 1,2), ve kterých vstupuje butadien do řetězce. [12]



Obr. 4. Relativně standardní struktura NBR kopolymeru [12]

Samotná polymerace, jak už bylo naznačeno, je emulzní a mechanismus polymerace je radikálový. Monomery se emulgují ve vodném prostředí a získáme latex, který se vysráží za přispění například chloridu vápenatého (CaCl₂), nebo síranu hlinitého [Al₂(SO₄)₃], tak jako při výrobě přírodního kaučuku. Takto získáme kaučukovou drť, která se vysouší a lisuje do bloků. Výhodou emulzní polymerace je velmi rychlý odvod tepla, které je průvodním jevem polymerace. Teplo je odváděno vodným prostředím a tím se docílí snadného ustálení požadované teploty.

Emulzní polymerace má charakteristické vlastnosti. Emulgátor je ve vodě rozpuštěn, ale také se v roztoku tvoří shluky, které známe pod pojmem micely.

Micely se skládají z cca 20 až 100 molekul a dovedou adsorbovat molekuly organických látek a tím zvětšují jejich rozpustnost ve vodném prostředí. Přítomnost micel dělá z emulzní polymerace speciální reakci, protože v micelách probíhá iniciace a dojde k začátku růstové reakce. Volný radikál, který se vytvoří rozkladem iniciátoru, se dostane do micely, spojí se s monomerem a tím spustí růst polymerního řetězce. V průběhu růstové reakce se micela mění v část polymeru, který je neustále doplňován, a během polymerace

se tyto části polymeru zvětšují a jsou stabilizovány povrchovou vrstvou emulgátoru. Podíl micel v roztoku klesá, tak jako se zmenšuje i podíl monomeru.

Velikost částecek vysráženého latexu je přibližně 10^{-4} mm. Při vyšších koncentracích emulgátoru se tvoří menší částičky polymeru a zvyšuje se polymerační rychlost. V porovnání s polymerací v bloku, nebo roztoku dosáhneme při využití radikálové polymerace výrazně větších relativních molekulárních hmotností.

Pokud bychom chtěli polymer připravit polymerací v bloku, či v roztoku, museli bychom použít větší množství iniciátoru. Větší podíl vytvořených radikálů by nám zajistil dostatečnou rychlost polymerace, ale také by se nám zrychlila reakce končení a získaný polymer by byl nízkomolekulární, jeho relativní molekulární hmotnost by byla nižší než 10^4 . V případě emulzní polymerace jsou od sebe rostoucí radikály separovány a v myšlené části polymer-monomer je v jednom časovém úseku vždy jen jeden rostoucí radikál. Toto nám dostatečně zaručí nižší pravděpodobnost končení a také dosáhneme dostatečně velké molekulové hmotnosti.

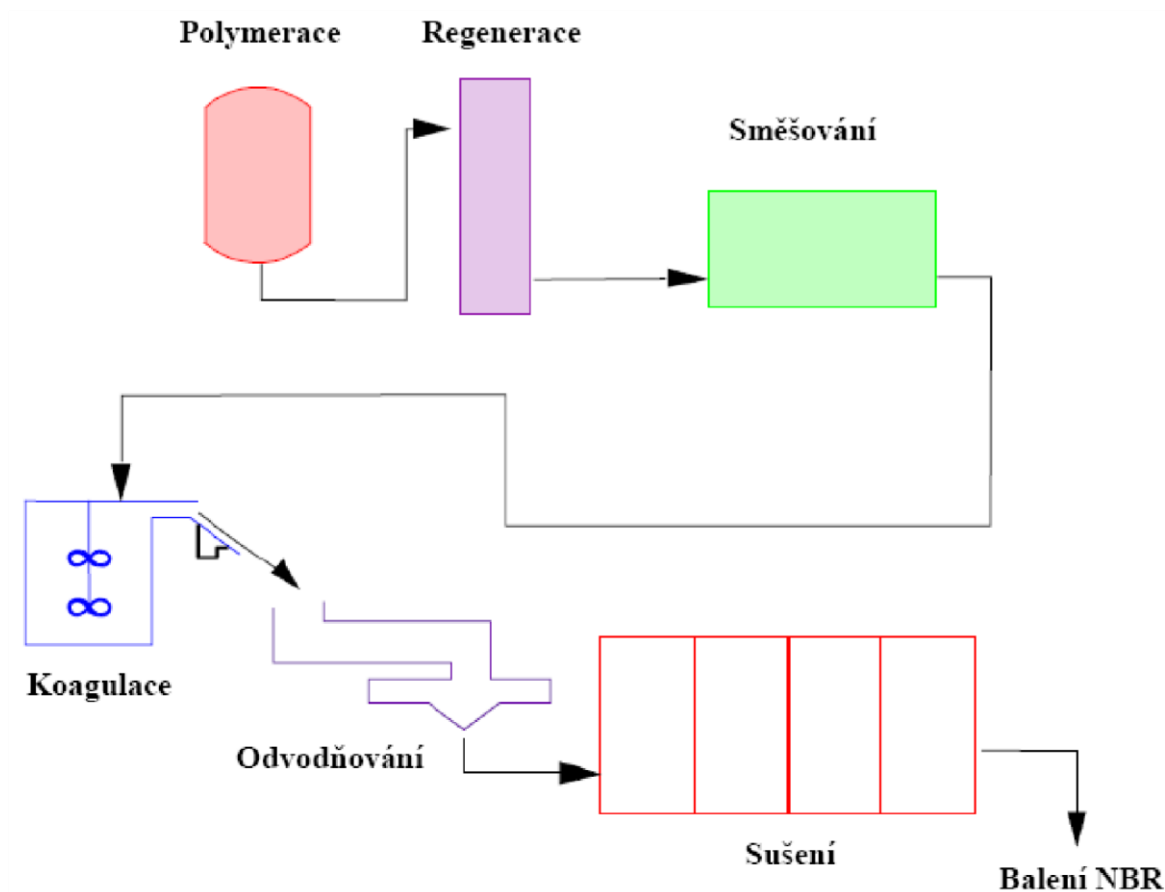
Emulgační systém je jedním z nejdůležitějších atributů polymeru, jeho význam následuje hned po významu obsahu ACN v NBR. Jako emulgátory se používají mastné kyseliny, syntetické emulgátory. Zbytky těchto emulgátorů se musí z polymeru vymýt, abychom docílili lepší elektrické vlastnosti polymeru a zmenšení nasákavosti vodou. Dříve se využívalo teploty polymerace cca 50 °C s využitím alkalických peroxidisíranů, nebo organickými peroxidy. V současné době se teplota polymerace pohybuje kolem 5 °C a převažují tak studené typy NBR, tato studená polymerace se iniciuje redoxním systémem.

Další složkou polymerace je stabilizační systém, který se skládá z chemických přísad a přidává se před koagulací. Tyto přísady poskytují elastomeru stabilitu při skladování a míchání a mohou být barvicí, nebo nebarvicí na bázi aminu, fenolu a dalších. Správná volba typu a množství přidaného stabilizátoru vychází z požadavků na vlastnosti výsledného kaučuku. [1, 11]

Přidaný koagulační systém ovlivňuje proces míchání, skladování a vulkanizace. Koagulace se podílí i na dalších vlastnostech výsledného produktu jako například botnání kaučuku, nebo jeho koroze. Nejčastěji se používá jako koagulační činidlo chlorid vápenatý (CaCl_2), ale také například síran hořečnatý (MgSO_4), který poskytne polymeru lepší tepelnou odolnost. Samotná koagulace se provádí ve dvou krocích, abychom docílili co nejlepšího vyprání polymeru. Výsledkem je vytěžený koagulát, který má houbovitě vlastnosti a dá se

velmi dobře propírat. Propraný kaučuk je zbaven vody ve šnekovém lisu, nebo se k zbavení vody využije vakuového filtru. Po té se kaučuk rozemele na drť, kterou musíme ještě vysušit. Po sušení se drť zalisuje do bloku a ten se zabalí do fólie. [1, 11]

Na Obr. 5. máme zobrazen běžný postup výroby NBR.



Obr. 5. Schéma výrobního procesu NBR [12]

2.2 Mooney Viskozita

Mooney viskozita patří mezi nejvíce sledované kritéria vlastností NBR. Výsledek testu Mooney může být hlášen v libovolných jednotkách, ale obvykle se využívá viskozita Mooney ML (1+4), kde 1 je minuta, po kterou je komora viskozimetru přehřívána při zastaveném rotoru a 4 znamená dobu měření viskozity v minutách při otáčení rotoru v materiálu rychlostí 2 ot./min. Viskozita nám charakterizuje polymer na základě jeho smykových vlastností a také nám přiblíží průměrnou molekulovou hmotnost kaučuku. [11]

NBR kaučuky vykazují menší plasticitu než kaučuky přírodní a díky tomu dochází při jejich míchání za stejných podmínek k jejich většímu zahřívání. Při míchání na nevyhřátých

válcích dojde po určité době k odstranění vysokomolekulární skupiny, a díky tomu se zlepší další zpracování. U kaučuků, které mají velmi vysokou původní viskozitu, dojde při míchání k většímu poklesu Mooney viskozity, než u kaučuků s menší původní viskozitou, u kterých je pokles Mooney viskozity při míchání menší. NBR s viskozitou Mooney pohybující se v rozmezí 45 – 60 ML se používá do směsí s menším obsahem změkčovadel a plniv. NBR s viskozitou Mooney kolem 70 – 80 ML jsou vyhovující pro přípravu směsí s vyšším podílem změkčovadel a plniv. [1]

2.3 Molekulová hmotnost

Molekulová hmotnost a její distribuce (MWD) výrazně ovlivní, jak se polymerní směs bude chovat při zpracování například na vytlačovacích strojích, nebo na kalandru při míchání. Molekulová hmotnost je přímo úměrná viskozitě, nebo houževnatosti. Široká distribuce nám zajistí snazší zpracování na různých strojních zařízeních. S omezenou distribucí (MWD) souvisí horší zpracovatelnost daného materiálu, ale má vyšší pevnost a menší studený tok díky relativní jednotnosti délky polymerního řetězce. Toto nám poskytuje výhodu u určitých zpracovatelských a míchacích procesů. MWD také ovlivňuje fyzikálně mechanické vlastnosti hotového výrobku. Polymer s omezenou MWD obvykle vykazuje vyšší pevnost a modul roztažnosti. [11]

2.4 Studený NBR

V současné době se obsah vázaného akrylonitrilu v NBR vyráběného studenou polymerací pohybuje v rozmezí od 15 – 50 %. Hodnoty Mooney se pohybují od velmi tvrdých kaučuků s hodnotou 110 ML po tekuté s Mooney viskozitou v rozmezí 20 – 25 ML, což je nejnižší hranice pro daný materiál. Při výrobě NBR kaučuků studenou emulzí je použita celá řada emulzních systémů, koagulantů a stabilizátorů. Třetí monomery jsou přidány do hlavního polymerního řetězce pro vylepšení výkonu. Každá jiná variace poskytuje specifickou funkci. [11]

Studené polymery jsou polymerovány při teplotě v rozmezí od 5 do 15 °C v závislosti na zůstatku lineárně – rozvětvené konfigurace. Studený typ polymeru vykazuje vyšší pravidelnost makromolekulárního řetězce a tím menší stupeň větvení. Nižší teplotou polymera-

ce získáme polymer s vyšším zastoupením lineárních řetězců. Reakce se provádí při procesech kontinuálních, nebo polo-kontinuálních. Při těchto procesech se také utvářejí různé MWD. [11,13]

Studená polymerace NBR je poměrně snadnější postup za využití nižších teplot než polymerace s vyšší teplotou. Lineární polymerní řetězce jsou méně viskózní a jsou schopny se vymanit ze zapletení snadněji, než je tomu u vysoce rozvětvených řetězců polymerů za tepla připravených. Díky této zvýšené mobilitě nám stačí při procesu mnohem menší využití síly. Výsledkem je nižší teplota při procesu polymerace a nižší spotřeba energie. Lineární charakter přispívá k snadnějšímu začlenění plniv a změkčovadel. [11]

Nicméně nemůžeme kategoricky říct, že NBR vyrobený za studena je lepší než NBR vyrobený za tepla. Jestli je lepší ten, či onen, záleží na tom, pro jakou aplikaci bude polymer využit. Stejná linearita, která nám umožňuje snadné tečení při míchání, kalandrování, vytlačování, nebo lití, může být nežádoucí při jiných aplikacích. Obvyklý prostředek k potlačení takových nežádoucích vlastností může být použití elastomeru s nižší molekulovou hmotností, nebo směsi, ve kterých je síťovaný NBR připravený za tepla. [11]

Výrobou a produkcí studených typů nitrilkaučuků se na světě zabývá cca 30 firem. Některé jejich obchodní názvy a názvy jejich výrobků jsou uvedeny v Tab. 4.

Tab. 4. Vybraní výrobci studených typů NBR a názvy jejich výrobků [13]

Výrobce	Obchodní název
Bayer Elastomers	Krynac, Perbunan NT
CK Witco Corporation	Paracril
Enichem S.p.A.	Europrene N
Firma Chemiczna "Dvory" S.A.	KER
JSR Corporation	JSR
Nizh USA	Europrene N
Krasnoyarsk SR Plant Co.	BNK, SNK

Výrobce	Obchodní název
Uniroyal Chemical Co.	Paracril
Zeon Chemicals L:P:	Breon Nipol, Nitriclean, KNB
Nitriflex Industria e Comércio S.A.	Nitriclean, Nitriflex N
PASA Petroquímica Argentina	Arnipol
ParaTecElastomers LLC	Paraclean, Paracril

2.5 Teplý NBR

Z tepla polymerované NBR polymery mají mnoho společného a stejně tak jsou mezi nimi rozdíly. Všechny se polymerují při teplotě v rozmezí 30 – 40°C. Jsou velmi rozvětvené a mají sklon k tvorbě gelu. Prevence proti tvorbě gelu při výrobě těchto typů elastomerů vyžaduje použití bezpečnostních opatření, není nutné využití studených polymerů. Například lepidla na bázi rozpouštědel vyžadují vysoký stupeň rozvětvení s nízkým obsahem gelu. Kombinace vlastností podporuje lepivost a velmi dobrou soudržnost. Zapletená struktura tohoto typu polymeru nám poskytuje velmi významné zlepšení v odolnosti proti roztržení a lepší pevnost za tepla oproti za studena polymerovanému NBR. Přirozená odolnost proti tečení z těchto polymerů dělá výborné adepty pro lisování a hnětení. Při využití vytlačování může být zpracování pomalejší a za daleko větší spotřeby energie. V Tab. 5. máme přehled vybraných producentů za tepla vyrobených NBR kaučuků. [11]

Tab. 5. Vybraní výrobci teplých typů NBR a názvy jejich výrobků [13]

Výrobce	Obchodní název
Bayer Elastomers,	Krynac, Perbunan NT
CK Witco Corporation	Paracril
ParaTecElastomers LLC	Paraclean, Paracril

Výrobce	Obchodní název
Krasnojarsk SR Plant Co.	BNK, SNK
Uniroyal Chemical Co.	Paracril
Zeon Chemicals L.P.	Breon, Nipol, Nitriclean, Nitriflex, Nysyn, Zealoy, Zetpol, KNB
Zeon Corporation	Nipol, Zetpol

2.6 Síťovaný teplý NBR

Zesíťovaný teplý NBR je rozvětvený polymer, který se dále síťuje přidáním difunkčního monomeru. Takto připravený polotovar se obvykle používá k lisování, díky svému složení se velmi dobře tvaruje. Další velkou výhodou tohoto typu je velmi dobrá rozměrová stálost u vytlačovaných a válcovaných výrobků. Všechny tyto vlastnosti vedou k efektivnímu vytlačování a vulkanizaci složitých tvarových součástí a usnadňují práci na kalandrech. Tento typ NBR se také využívá v kombinaci s PVC, kterému dodá lepší mechanické vlastnosti, jako jsou rozměrová stálost a odolnost proti nárazům. Na Obr. 6. jsou vidět některé typické vytlačované a lisované pryžové výrobky. [11]

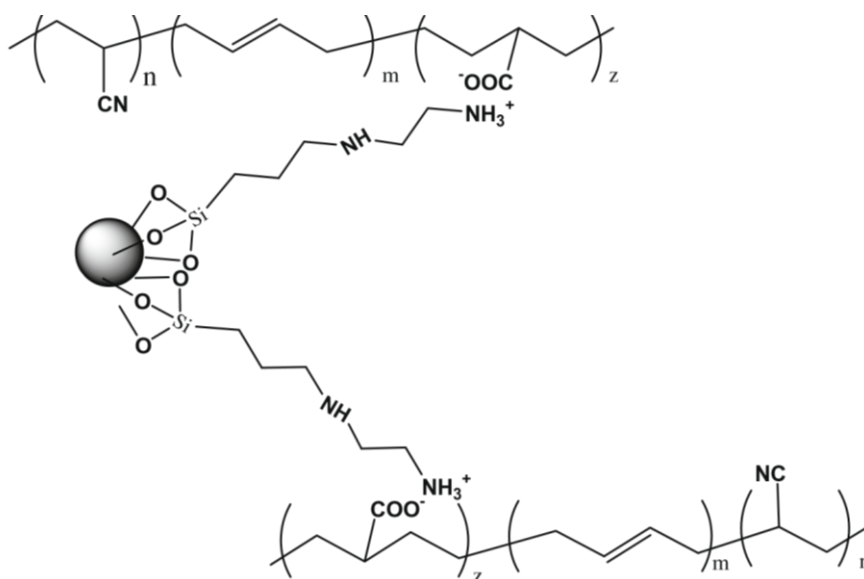


Obr. 6. Typické NBR výrobky [24]

2.7 Karboxylový NBR (XNBR)

Přidáním karboxylových skupin do páteře NBR se výrazně mění zpracování a vlastnosti po vulkanizaci. Hlavním důvodem přidání karboxylové skupiny je vytvoření iontové vazby pro vulkanizaci za přispění síry, nebo sazí. Přidání karboxylové skupiny také docílíme lepších mechanických vlastností, jako je pevnost v tahu, odolnost proti tvorbě trhlin a odolnost proti oděru. Přidání karboxylových skupin má taky negativní účinky, a to menší odolnost vůči vodě, horší pružnost a zhoršení některých vlastností při nízkých teplotách. [11 - 12]

Dalším efektem karboxylace je obvykle zvýšení bodu pevnosti o 12 – 16 bodů u většiny receptur, pokud použijeme XNBR místo NBR. Práce s XNBR znamená pracovat s vícero vulkanizačními systémy. Používají se vulkanizační systémy s obsahem peroxidu a také se k vulkanizaci používá síra, tak jako u konvenčně vyráběného NBR. Nicméně se při výrobě XNBR vyskytují acidobazické reakce. Reakce karboxylů s oxidy kovů soli kovů, aminy a další široká škála reagujících kyselin, což přináší určité komplikace. Problém je, že mnoho složek obsahuje vodu, včetně samotného polymeru. Odpaření vody dosáhneme díky teplu, které vzniká při míchání, toto je nejlepší způsob vedoucí k odstranění vody. Vysoušení s použitím například oxidu vápenatého (CaO) nefunguje, protože reaguje s karboxylovými kyselinami. Na Obr. 7. je zobrazeno schéma síťování XNBR s využitím N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilanu. [11]

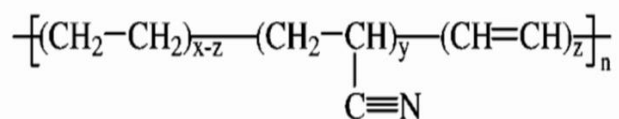


Obr. 7. Síťování XNBR [14]

Polymerní přísady se používají především proto, aby zlepšily fyzikální vlastnosti kaučuku, jako jsou zpracovatelnost, pevnost v tahu a odolnost proti opotřebení. Jako plniva se v mnoha aplikacích používají oxid křemičitý (SiO_2), oxid zinečnatý (ZnO) a saze. Jako přísady se používají vulkanizační činidla, antidegradanty a antioxidanty. Vlastnosti výsledného produktu jsou odvislé od toho, jaké a v jakém množství se použijí tyto materiály. Při výrobě XNBR se jako plnivo může použít oxid křemičitý v kombinaci s N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan jako síťovacím činidlem. [14]

2.8 Hydrogenovaný NBR (HNBR)

Hydrogenovaný NBR kaučuk byl poprvé komerčně vyroben v roce 1984 firmou Zeon Corporation pod obchodním názvem Zetpol. O něco později téhož roku ohlásila fa Bayer také komerční výrobu nového HNBR pod názvem Therban. Tato skupina elastomerů vychází z hydrogenace polymeru obsahujícího dieny, nám dobře známého procesu, který začíná s emulzní polymerací akrylo-nitrilového kopolymeru (NBR). NBR se jako základní polymer rozpustí ve vybraném rozpouštědle, poté je přidán katalyzátor a v kombinaci s vhodně zvolenou teplotou a tlakem polymer prochází selektivní hydrogenací, tímto procesem dostaneme vysoce nasycený nitrilový elastomer.



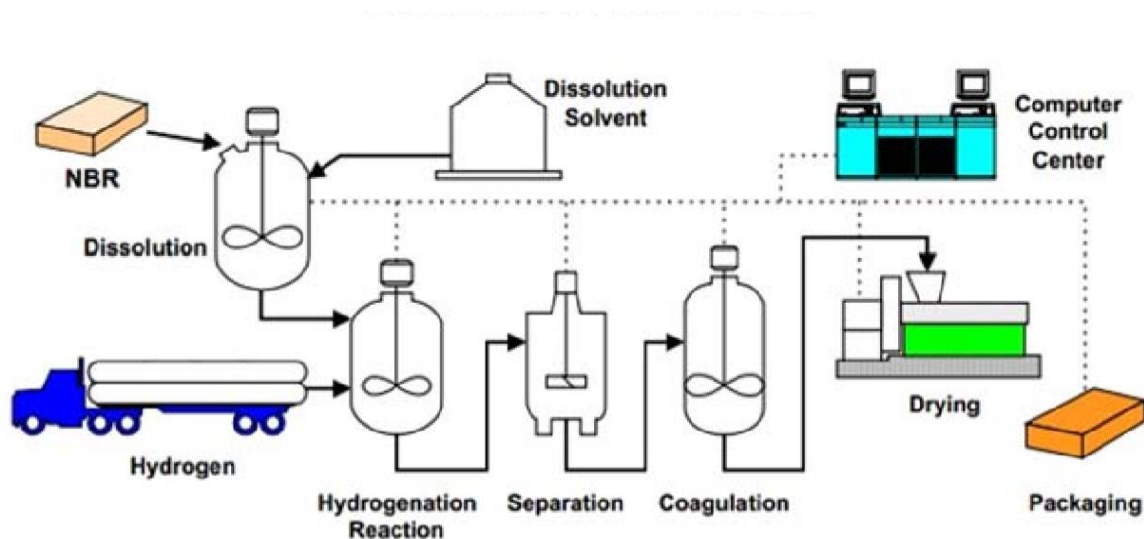
Obr. 8. *Struktura HNBR* [11]

Na Obr. 8. je zobrazená struktura HNBR, kde jsou vidět indexované $x-z$ jednotky, vyšší koncentrace těchto jednotek značí vyšší stupeň hydrogenace butadienových jednotek. Prostřednictvím řízení tohoto procesu se dnes vyrábějí HNBR s různým stupněm hydrogenace. Vyráběné HNBR se potom liší různým stupněm hydrogenace, obsahem akrylonitrilu a Mooney viskozitou, jak je uvedeno v Tab. 6. [11]

Tab. 6. Rozsah vlastností HNBR [11]

Rozsah vlastností HNBR		
Hydrogenace v %	Obsah Akrylonitrilu v %	Mooney viskozita ML (1+4) při 100°C
85 – 99	17 - 50	50 – 150

Největší využití má HNBR při výrobě synchronních řemenů pro automobilový průmysl. Součástky vyrobené z HNBR nalezneme také v posilovač řízení, klimatizaci a palivovém systému, ale také v se hojně využívá v leteckém průmyslu. HNBR elastomery jsou velmi tuhé, poskytují vynikající vlastnosti v poměru napětí – deformace a vysokou odolnost vůči oděru. S vyšším obsahem akrylonitrilu roste tak jako u klasického NBR odolnost vůči olejům. Tepelná odolnost HNBR elastomerů závisí na stupni nasycení daného polymeru, jak se stupeň nasycení zvyšuje, zlepšuje se i tepelná odolnost. Jaká úroveň nasycení daného polymeru je optimální, závisí na dalším zpracování materiálu, jestli jej budeme vstříkovat, vytlačovat, nebo válcovat. Na Obr. 9. je typické schéma výroby HNBR. [11]



Obr. 9. Výrobní proces HNBR [15]

Míchání HNBR je docela podobné jako v případě NBR. Používá se široká škála sazí, bílých plniv, antioxidantů a dalších pomocných látek. Nejčastěji používané změkčovadlo při

míchání HNBR je TOTM (trioctyl-trimellitát), který poskytuje dobrou rovnováhu vlastností za vyšších i nízkých teplot. Můžou být použity i jiné změkčovadla pro zlepšení vlastností za nízkých teplot, ale ty poté zhoršují vlastnosti při vystavení materiálu vyšším teplotám a naopak.

Všechny komerčně vyráběné HNBR kaučuky jsou míchaný na dvouválcích, nebo v hnětiči. Nejvíce se však využívá vnitřních uzavřených hnětičů, a to z důvodu lepší kvality takto zamíchané směsi a kratší doby míchání. Pro míchání HNBR kaučuků se využívá tandemový hnětič. V prvním stupni míchání bez přidaného vulkanizačního systému se směs zamíchá při teplotě kolem 140 °C. Následuje druhý krok míchání, ve kterém je přidán vulkanizační systém a směs se míchá za teploty v rozmezí 100 – 110 °C.

Pro určitou skupinu HNBR se využívá jako vulkanizační systém síra, ale většinou je využíváno vulkanizace za pomoci peroxidu, který zajistí větší odolnost vůči teplu a ozonu. Nejběžněji používané peroxidy jsou α, α' - bis (t-butylperoxy), diisopropyl-benzen, dicumyl peroxid a 2,5-dimethyl-2,5-di-(t-butylperoxy) hexan.

Hlavní rozdíl mezi mícháním NBR a HNBR je v množství použitého peroxidu, které je v případě HNBR daleko větší. Při míchání HNBR se používá 7 – 12 dsk peroxidu, zatímco pro míchání NBR se používá 2,5 – 3,5 dsk peroxidu. V Tab. 7. je uveden typický předpis míchání HNBR. [11 - 15]

Tab. 7. Míchací předpis HNBR [11]

Míchací předpis HNBR	
Složka	dsk
Polymer	100
Saze	60
Změkčovalo (TOTM)	5
Oxid kovu (ZnO, nebo MgO)	3
Antioxidant	2
Pomocné složky	2
Vulkanizační systém	8

Ve srovnání s NBR je rychlost vulkanizace u HNBR pomalejší, a proto by se měl použít sekundární urychlovač v kombinaci s primárním. Delší vulkanizační čas je nezbytný, pokud použijeme urychlovač na thiazolové bázi (MBTS), nebo na sulfenamidové bázi (CBS) jako primární urychlovač. Pokud chceme tuto vulkanizaci urychlit, použijeme malé množství urychlovače na guanidinové bázi, nebo na thiuramové bázi (TMTM) jako sekundárního. [11 - 15]

2.9 Vázaný antioxidant v NBR

Nitrily jsou dostupné s antioxidanty roubovanými přímo do polymerního řetězce NBR. Účelem tohoto postupu je dosáhnout neextrahovatelnou ochranu pro NBR během procesu. Tyto polymery pracují nejlépe s minerálními plnivy a semi – vulkanizačními systémy. Ve srovnání s konvenčně vyráběným NBR má mnohem lepší odolnost proti oděru, zejména za zvýšených teplot a vykazuje také mnohem lepší dynamické vlastnosti.

Ačkoli již tyto elastomery našly pevné místo na trhu, nelze je považovat za levnější náhradu HNBR, tyto elastomery vykazují stále lepší vlastnosti, jako jsou odolnost za vyšších teplot, chemická odolnost, odolnost proti oděru a lepší dynamické vlastnosti. Míchání tohoto typu elastomeru s XNBR nepřináší výrazné zlepšení vlastností. V této směsi jsou v polymerním řetězci velmi blízko u sebe reaktivní amidová a karboxylová skupina, čímž se tvoří neobvykle krátké prodloužení. [11 - 14]

2.9.1 Metoda regulované radikálové polymerace (RAFT)

Při vývoji elastomerů pro speciální aplikace hrají NBR kaučuky významnou roli už více než 100 let. Prakticky do dnešních dnů se využívá pouze emulzní polymerace akrylonitrilu s 1,3 – butadienem, tento proces vede k výtěžnosti cca 70 % po reakční době trvající 8 hodin. [19]

Poslední vývoj, zejména v automobilovém průmyslu, stejně jako v oblasti výzkumu a zpracování ropných produktů vyžadují u NBR vysokou teplotní stabilitu v širokém rozmezí od 40 – 125 °C a vysokou odolnost vůči agresivnímu prostředí. [19]

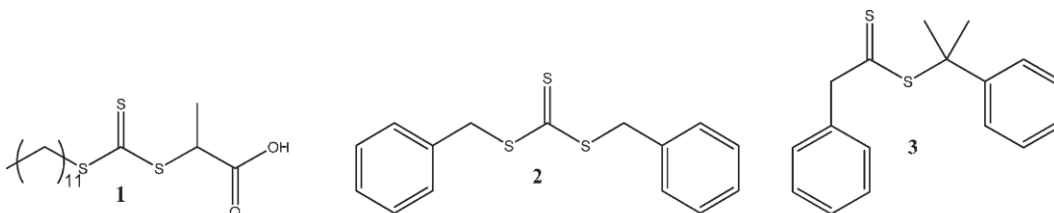
Pro zmíněné požadavky bylo nutné najít nové metody k zajištění lepších vlastností hotového výrobku, tak jako zajistit dobrou zpracovatelnost elastomeru. Přídavek podporující re-

verzibilní fragmentaci řetězu pro polymeraci (RAFT) je jednou z nejvíce všestranných metod v oblasti řízené polymerace. RAFT polymerace vykazuje dobré výsledky v oblasti dobré kontroly požadované molekulové hmotnosti a její dobrou distribuci. [16]

RAFT polymerace byla použita pro oba homopolymery NBR, jak pro akrylonitril, tak i pro 1,3 – butadien. V současné době se daří takto provedenou polymerací dosáhnout u akrylonitrilu molekulové hmotnosti až 200 000 g/mol a polydisperzita se pohybuje v rozmezí 1,7 – 2. [19]

Nicméně u polymerace 1,3 – butadienu už tak dobré výsledky nejsou. Výsledná molekulová hmotnost polymeru je 1400 g/mol se špatnou distribucí, nebo se dá připravit polymer s vyšší molekulovou hmotností, ale s polydisperzitou přesahující hodnotu 3. [19]

Vlastnosti akrylonitrilu a 1,3 – butadienu připravených metodou RAFT se samozřejmě projeví i u výsledného kopolymeru NBR. Monomery jsou používány v azeotropickém poměru 38 % akrylonitrilu a 62 % 1,3 – butadienu. Jako RAFT činidla se používají DoPAT, DiBenT a CPDA, které zajistí, že se tvoří slabě stabilizované radikální meziprodukty. Na Obr. 10. je vidět schéma polymerace RAFT pomocí DoPAT (č. 1), DiBenT (č. 2) a CPDA (č. 3). [19]



Obr. 10. Schéma polymerace metodou RAFT [19]

Metodou RAFT se dá připravit NBR elastomer s dobrou molekulovou hmotností a s polydisperzitou v rozmezí 1,2 – 2, což je výsledek mnohem lepší než v případě klasické emulzní polymerace, kde se hodnota polydisperzity pohybuje mezi 3 – 4. [19]

Důležité vlastnosti, kterými se jednotlivé nitrilové kaučuky od sebe rozlišují, můžeme popsat takto:

- Podíl vázaného akrylonitrilu v kopolymeru
 - Nízký podíl akrylonitrilu 16 – 25 %
 - Střední podíl akrylonitrilu 30 – 35 %
 - Vysoký podíl akrylonitrilu 40 – 50 %
- Teplota polymerace
 - Studená polymerace
 - Teplá polymerace
- Mooney viskozita ML
- Hustota
- Typ antidegradantu

Hotový nitril kaučuk je dodáván v různých formách. Může být ve formě fólie navinuté na roli, jako bloky, drť, v prášku, nebo v tekutém stavu. Nejběžnější způsob dodání je ve formě bloků a pásů. [1]

3 VLIV PŘÍRAD NA VLASTNOSTI VÝROBKŮ Z NBR SMĚSÍ

3.1 Vliv plniv

Plniva můžeme rozdělit na:

- **Ztužující**
Zlepšují fyzikálně mechanické vlastnosti, pevnost, tvrdost, pružnost, odolnost proti opotřebení. Mezi nejpoužívanější patří saze (C_4) a silika (SiO_2).
- **Neztužující**
Zvyšují objem a zlevňují výrobek. Používají se hlavně křída, kaolín a vápenec.

Rozdílné působení plniv není ani tak dáno jejich chemickým složením, jako velikostí jejich částic, jaký mají tvar a jaká je jejich povrchová aktivita. Zmenšením částic získáme zvětšení specifického povrchu a tím dosáhneme vyššího stupně viskozity Mooney, pevnosti, odolnosti proti oděru a hysterezi. [1, 10]

Plniva můžeme také rozdělit na světlá a na saze. Světlá plniva jsou anorganického původu a uplatnění najdou hlavně tam, kde je vyžadováno bílé, nebo světlé zbarvení vulkanizátu. Oproti sazím nemají tak ztužující efekt, vyjma speciálních typů oxidu křemičitého. Tyto minerální plniva nám oproti sazím zajistí zvýšenou rozměrovou stálost a dobré elektroizolační vlastnosti

Plniva můžeme rozdělit podle ztužovacího efektu následovně:

- Plniva, která obsahují velmi hrubé částice s průměrnou velikostí více než $5 \mu m$. Tyto plniva mají špatný vliv na mechanické vlastnosti vulkanizátu, a proto se využívají spíše ojediněle.
- Plniva obsahující částice s velikostí mezi $1 - 5 \mu m$. Tyto plniva mechanické vlastnosti nijak nezhoršují, ale ani nezlepšují. (křída, vápenec a měkký kaolín).
- Plniva s podílem částic menších než $1 \mu m$ zlepšují mechanické vlastnosti a můžeme je zařadit mezi poloztužující. (tvrdý kaolín, uhličitan vápenatý).

- Plniva s částicemi o velikosti menší než 0,1 μm velmi výrazně zlepšují mechanické vlastnosti vulkanizátu, především pevnost a můžeme je tedy řadit mezi plniva ztužující. (jemný uhličitan vápenatý, křemičitany hlinitý a vápenatý, oxid křemičitý). [1, 17]

V nedávné době proběhl výzkum na vliv keratinu na tepelné a mechanické vlastnosti pryže vyrobené z NBR. Přidáním tohoto biopolymeru do směsi NBR se zlepší odolnost vulkanizátu při vysokých teplotách a zlepší se vlastnosti, jako jsou pevnost v tahu a tvrdost.

Současný výzkum o využití odpadního keratinu z hovězí usně řeší jak co nejlépe využít tento biopolymer jako plnivo do směsi NBR. Touto otázkou se již delší dobu zabývalo několik výzkumných center s cílem splnit dva body:

- Snížit znečištění životního prostředí vlivem kožedělného průmyslu.
- Využití biopolymerů pro přípravu biodegradabilních materiálů. [18]

Saze

Saze se řadí mezi nejdůležitější suroviny využívané v gumárenském průmyslu a vyskytují se prakticky u všech pryžových výrobků. Saze snižují tepelnou kapacitu směsi. Tepelnou kapacitou je ovlivněn především vývoj teploty směsi při tváření a vulkanizaci. Sazemi plněné vulkanizáty mají daleko větší produkci tepla při dynamickém namáhání (vykazují vyšší hysterezi), než neplněné vulkanizáty. Hystereze vzrůstá s koncentrací sazí. [1, 10]

Všechny typy sazí používané v gumárenském průmyslu jsou převážně složeny z čistého uhlíku s malým podílem kyslíku a vodíku. S rostoucí koncentrací kyslíku roste kyselost sazí a tyto saze zpomalují sirnou vulkanizaci. [1]

Hlavní základní vlastnosti sazí, které ovlivňují vlastnosti kaučukové směsi, můžeme řadit:

- Velikost částic (měrný povrch)
- Struktura
- Chemický charakter

Vlastnosti vulkanizátu ovlivňují hlavně měrný povrch a struktura sazí. Pro gumárenský průmysl se nejčastěji využívají saze s velikostí základních částic od přibližně 20 – 400 nm

s jejich měrným povrchem přibližně 6 – 190 m²/g. Chemický charakter ovlivňuje zejména interakci sazí s kaučukem během míchání a taktéž ovlivňuje průběh vulkanizace. [1, 17]

V poslední době se zkoumají nové možnosti ve složení NBR směsí zavedením nových prvků, jako jsou kombinace plniva grafitu a sazí ve formě mikro a nano kompozitů pro vylepšení vlastností takto připravené směsi. [20]

Použitím grafitu, který se ve směsi společně se sazemi lépe disperguje, než samotné saze, nebo samotný grafit, docílíme lepších vlastností v tahu, lepších dynamických a mechanických vlastností, snížení koeficientu tření (COF) a větší odolnosti proti opotřebení. [20]

NBR směsi připravené mícháním latexů, kde bylo jako plnivo použito nanokompozitu obsahující grafit v dávkování 10 dsk, vykazovaly dobré mechanické vlastnosti a odolnost proti opotřebení, ale dispergace grafitu v matrici nebyla uspokojivá. Proto se vyzkoušela kombinace malého množství grafitu (EG) se sazemi (CB) a bylo dosaženo velmi dobrých výsledků s určitými rozdíly podle podílu EG nanočástic ve směsi, tak jak je vidět v Tab. 8. [20]

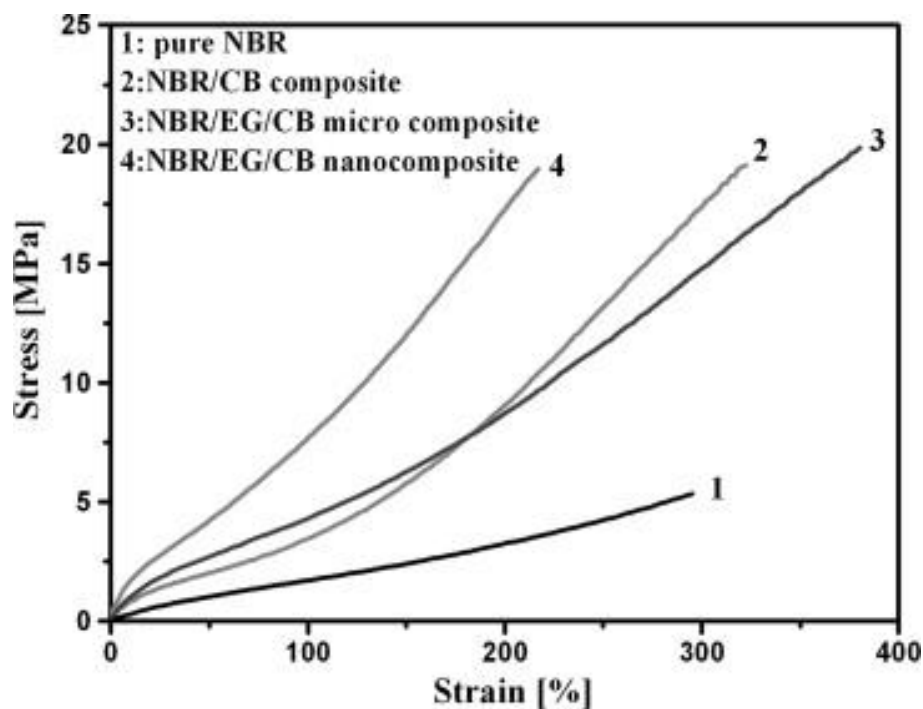
Tab. 8. *Mechanické vlastnosti směsi NBR/EG/CB nanočástice* [20]

Mechanické vlastnosti NBR/EG/CB nanočástice s různým obsahem grafitu (EG)			
podíl	1 dsk	3 dsk	5 dsk
Tvrдость	81	82	84
Modul prodloužení [MPa]	11,3	7,9	7,5
Pevnost v tahu [MPa]	16,3	16,4	16,8
Prodloužení při přetržení [%]	118	163	213
Odolnost proti roztržení [kN/m]	32,8	34,3	39,6

Podrobné mechanické vlastnosti směsí NBR čisté, NBR/CB, NBR/EG/CB mikro částice a NBR/EG/CB nano částice jsou vidět na Obr. 11. Je vidět, že při 100 % zatížení je modul pružnosti v tahu výrazně vyšší u směsi NBR/EG/CB s použitím nanočástic. [20]

Z grafu na Obr. 11. je také zřetelně vidět, že směsi v kombinaci EG/CB vykazují daleko lepší vlastnosti. Zvláště je vidět obrovský rozdíl mezi směsí s přídavkem EG/CB a směsí NBR bez použití EG i CB, dále je pak zřetelný rozdíl mezi použitím EG/CB mikro a EG/CB nano, to si lze vysvětlit lepší dispergací nanočástic grafitu v matrici směsi. [20]

Podle nových poznatků bylo doporučené dávkování grafitu do směsi NBR/EG/CB stanoveno na 3 – 5 disk. Takto připravená směs je vhodná k použití pro výrobky, od kterých očekáváme velmi vysokou pevnost a pro materiály vystavené vysoké kluzné rychlosti. [20]



Obr. 11. Závislost napětí v tahu na deformační křivce [20]

3.2 Vliv vulkanizačních činidel

Zesíťování kaučuku a jeho vulkanizaci při vhodně zvolené teplotě způsobí chemická reakce mezi kaučukem a vulkanizačním systémem. Dříve se jako vulkanizační systém používala samotná síra, později se začaly přidávat další složky, které vulkanizaci urychlují, nebo

zvyšují její účinnost a zlepšují vlastnosti vulkanizátu. V současnosti se při vulkanizaci pomocí síry jako další přísady používají urychlovače, aktivátory a retardéry vulkanizace. [17]

Síra

Elementární síra patří stále k nejběžnějším a nejdůležitějším vulkanizačním činidlům. Pro gumárenské potřeby se využívá krystalická mletá síra, nebo polymerní forma, tzv. nerozpustná síra, ta však v menším měřítku. Sírou můžeme vulkanizovat jen ty kaučuky, které mají dvojnou vazbu, tzn. nenasycené kaučuky. [18]

Při míchání kaučukových směsí typu NBR je docela těžké síru ve směsi rovnoměrně rozptýlit. Toto se dá eliminovat dávkování síry ve formě past, nebo sírových předsměsí. Při míchání je vhodné síru přidávat na začátku míchání společně s první složkou plniv. Tímto docílíme za vyšších míchacích teplot, při kterých síra taje, jejího lepšího rozptýlení ve směsi. [17]

Směsi NBR s vyšším obsahem síry (25 – 60 dsk) můžeme vulkanizovat na ebonit. NBR ebonity mají velmi dobrou odolnost vůči olejům a proti deformaci za tepla a v tomto ohledu vykazují daleko lepší vlastnosti, než ebonity na bázi přírodního, nebo dalších kaučuků. [17]

Peroxidy

Peroxidy se začaly využívat pro vulkanizaci kaučuků, u kterých nejde použít jako vulkanizační činidlo síra. [17]

Vulkanizační účinek peroxidů spočívá v rozpadu peroxidické vazby na volné radikály při zvýšené teplotě. Tyto volné radikály potom odštěpí atom vodíku z polymerního řetězce a vznikne makroradikál. Vzájemnou rekombinací těchto makroradikálů se vytvářejí příčné vazby uhlík – uhlík. [17]

Vulkanizace peroxidy se pro NBR kaučuky používá výhradně tam, kde je vyžadována vysoká odolnost vůči stárnutí a malá trvalá deformace. Díky tomu, že ve směsi není přítomna síra, nenastává koroze kovových dílů a ve styku s olovem nedochází k zabarvování a povrch peroxidů vulkanizovaných výrobků je lesklý a bez výkvětů. [1]

V současné době se provádí studie na vliv různých vulkanizačních systému na mechanické, fyzikální a chemické vlastnosti NBR pryže, včetně síry, dikumylperoxidu a dikumylperoxid s pomocným a radiačním činidlem. Kromě konvenčních metod způsobu vulkanizace, se v poslední době zkouší alternativní metody, jako jsou gama záření, nebo využití elektronového paprsku. [21]

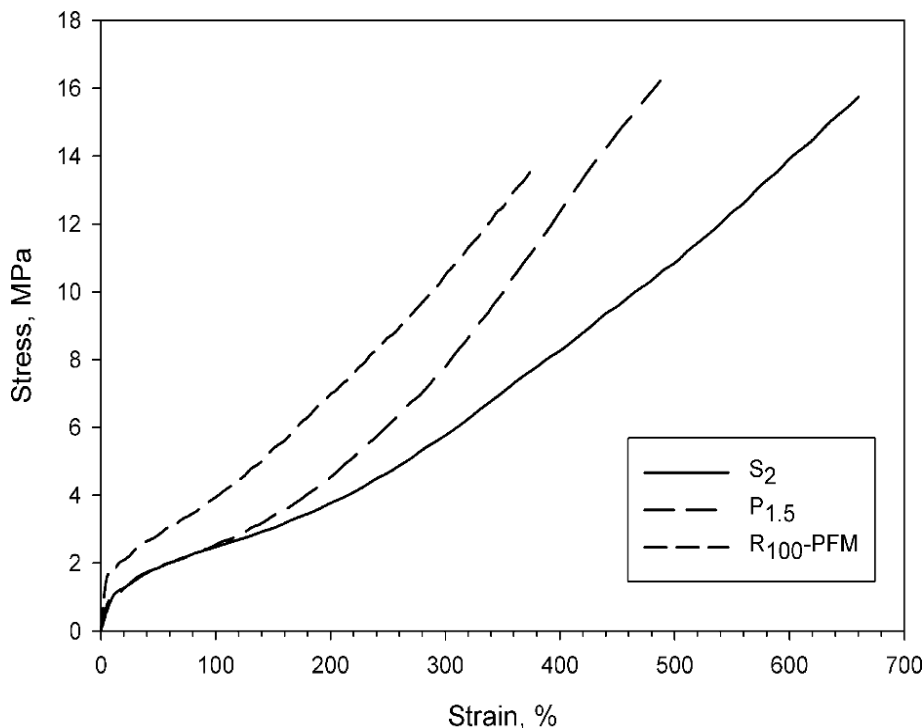
Využití pomocných činidel ve spojení s peroxidy při vulkanizaci kaučuků bylo v gumárenském průmyslu běžnou praxí už několik let. Jako pomocné činidla se používají multifunkční vinylové monomery, které jsou vysoce reaktivní s volnými radikály a snadno se naroubují na kaučukový řetězec. [21]

Během posledního desetiletí se prosadila nová metoda vulkanizace kaučuků, kdy je kaučuk vystaven elektronovému záření. NBR se řadí mezi kaučuky, který dobře vulkanizuje, pokud je vystaven záření s velmi vysokou energií. Tato radiační vulkanizace je rychlejší, je více univerzální a vede k jednotnějšímu zesíťování. [21]

Velkou výhodou radiační vulkanizace je také nižší spotřeba energie, je šetrnější k životnímu prostředí než konvenční prostředky vulkanizace. Nevýhodou jsou zhoršené fyzikální vlastnosti ovlivněné vysokou dávkou radiace nezbytnou pro zesíťování. [21]

Elektronový paprsek se využívá ke generování volných radikálů na atomech uhlíku a pomocného činidla. Tyto radikály mohou reagovat navzájem, nebo roubováním na pomocné činidlo tvoří vazby. Jako pomocné činidlo se využívá polyfunkční monomer PFM (pentaerythritol triakrylát). [21]

Hustota zesíťování NBR kompozitů se zvyšuje se zvyšujícím se podílem síry a peroxidu, nebo s vyšší radiační dávkou. Hustota zesíťování potom významně ovlivňuje mechanické vlastnosti vulkanizátu. Na Obr. 12. jsou vidět deformační křivky v závislosti na použitém vulkanizačním systému. S₂ – síra (2 dsk), P_{1,5} – peroxid (1,5 dsk), R₁₀₀.PFM – elektronové záření o hodnotě 100 kGy s pomocným činidlem PFM. Jednotka gray (Gy) udává množství absorbované dávky záření. Jeden gray odpovídá energii záření jednoho joulu absorbované jedním kilogramem látky. [21]



Obr. 12. Deformační křivka v závislosti na použitém vulkanizačním systému [21]

3.3 Vliv kompatibilizátorů

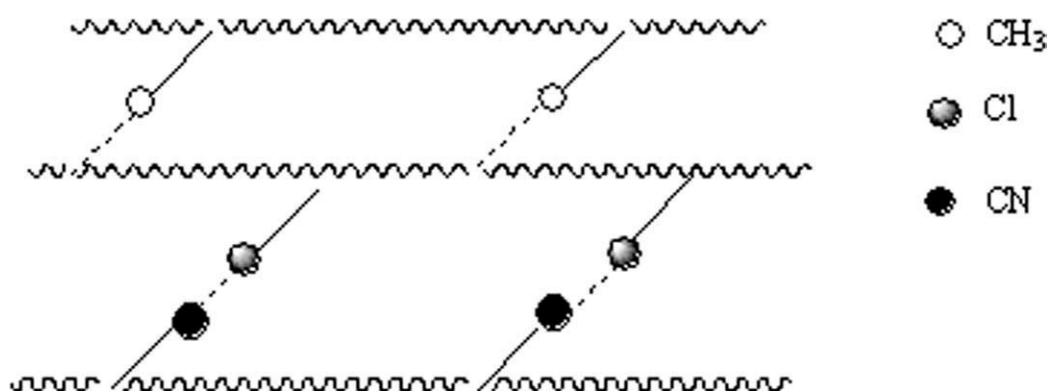
Některé druhy kaučuků spolu nelze míchat, nebo jen velmi špatně, tak jako v případě NR a NBR. Při jejich míchání se jako další složka používá kompatibilizátor, například CR (Chloroprenový kaučuk), který má polární chlórovou část a nepolární uhlovodíkovou. Toto poskytuje mnoho výhodných vlastností, jako jsou zvýšená odolnost vůči oleji, houževnatost a lepší adhezi. Tento CR kaučuk použitý jako kompatibilizátor má ve směsi významnou roli. Má vliv na snížení mezifázové energie, umožňuje jemnější disperzi během míchání, poskytuje stabilitu proti hrubé segregaci, což vede ke zlepšení mezifázové adheze.

Dva elastomery jsou kompatibilní, pokud splňují jednu z následujících vlastností:

- Mají segmentální strukturální identitu
- Jsou mísitelné, nebo částečně mísitelné
- Funkční skupiny jsou schopné vytvářet kovalentní, nebo jiné vazby mezi polymery

CR kaučuk má podobnou strukturu jako NR, ale je více polární díky chlóróvému substituentu, parametr rozpustnosti je střední. Přítomnost dipólu v opakující se jednotce dovolí umožnit interakci s akrylonitrilem. Na rozdíl od NR má NBR velmi dobrou odolnost vůči

olejům. Mícháním NR s NBR docílíme nižších nákladů a získáme směs s vlastnostmi podobných parametrů jako NBR. Obvyklé dávkování této směsi je 20 dsk NR na 80 dsk NBR s použitím 5 dsk CR, jako plnivo se může použít křemičitan vápenatý 5 dsk. Na Obr. 13. je znázorněna interakce mezi složkami NR/NBR směsi s využitím CR kaučuku. [16]



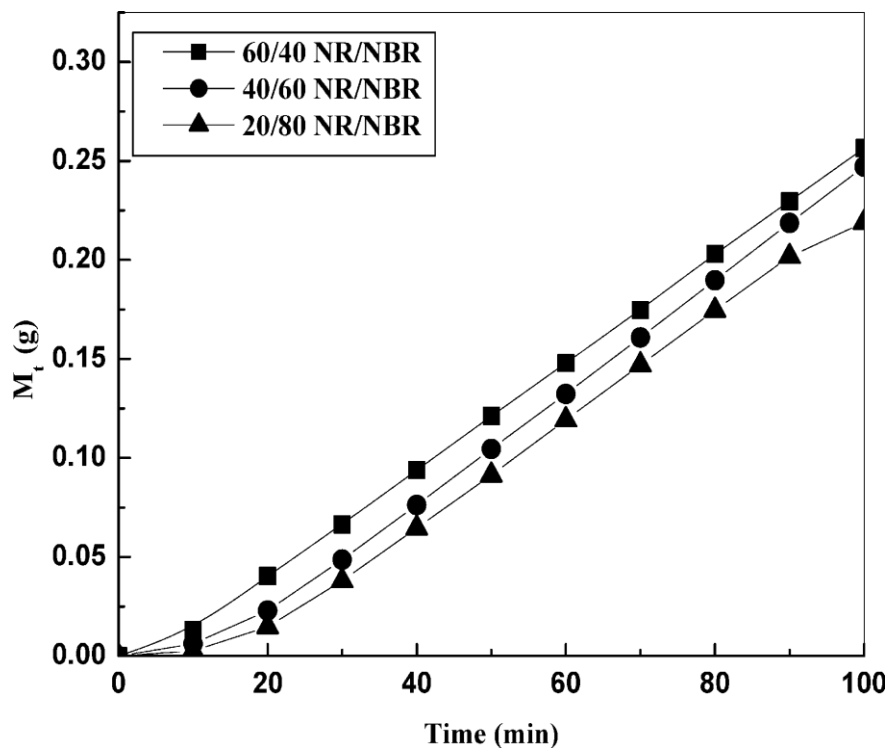
Obr. 13. Schématické znázornění působení CR v NR/NBR směsi [16]

CR kaučuk je vhodný kompatibilizátor pro použití v kombinaci s NR/NBR směsí. Při dávkování NR/NBR v poměru 20:80 s přidavkem 5 dsk CR vykazuje tato směs lepší pevnost v tahu, vyšší odolnost proti roztržení a tvrdost. Bylo také zjištěno, že použití křemičitanu vápenatého má pozitivní vliv na pevnost v tahu, přispívá k vyšší odolnosti proti roztržení a posiluje tvrdost a odolnost proti oděru. [16]

V současné době se pro výrobu membrán používá například směs NR/NBR kaučuků s využitím dikumylperoxidu jako vulkanizačního činidla a zkoumaly se paropropustné charakteristiky takto připravené směsi. [22]

Provedla se studie s použitím tří chlóvaných uhlovodíků, dichlormethanu, chloroformu a chloridu uhličitého. Byly zkoumány účinky míchacího poměru složek směsi, kompatibility a teploty na propustnost vodních par membrán. Bylo zjištěno, že propustnost směsi se snižuje se zvyšujícím se podílem NBR ve směsi. [22]

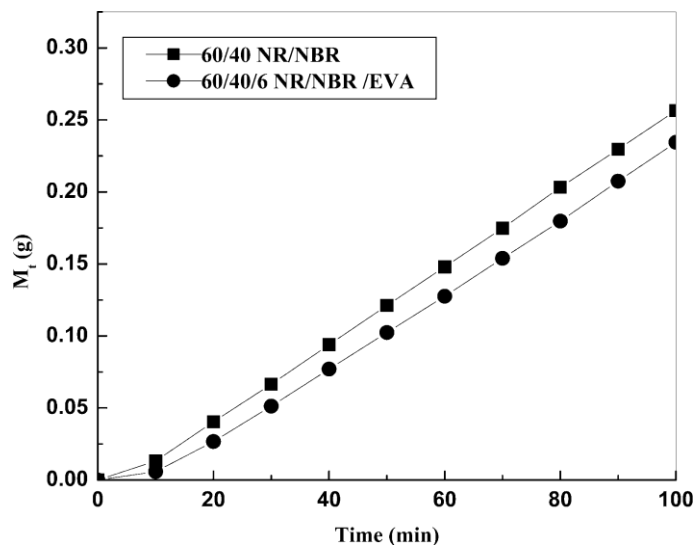
Směs byla složena z přírodního kaučuku, NBR kaučuku s obsahem akrylonitrilu 34 %, jako kompatibilizátor byl použit kopolymer etylenu s vinylacetátem (EVA) s obsahem vinylacetátu 18 % a jako vulkanizační činidlo dikumylperoxid. Míchání směsi s rozdílným poměrem NR/NBR kaučuků probíhalo na dvouválcí za stejných podmínek. Vliv poměru NR/NBR směsi na propustnost CHCl₃ při teplotě 30 °C je vidět na Obr. 14. [22]



Obr. 14. Vliv poměru NR/NBR směsi na propustnost CHCl_3 [22]

Na Obr. 14. jsou uvedeny směsi bez použitého kompatibilizátoru EVA. V dalším kroku je přidán tento kopolymer v optimalizované dávce 6 dsk a budeme zkoumat význam tohoto kompatibilizátoru na propustnost směsi. [22]

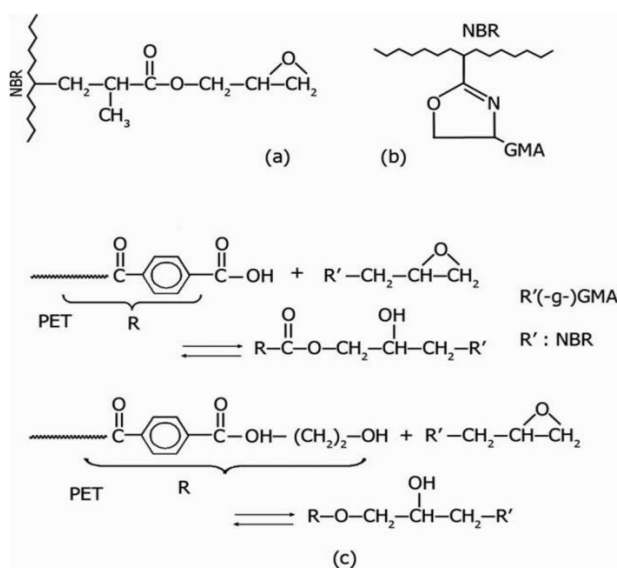
Bylo zjištěno, že propustnost kompatibilizované směsi je nižší než u směsi nekompatibilizované. To může být dáno zvýšením mezifázové adheze mezi komponenty směsi začleněním kompatibilizátoru EVA do matrice. Polární konec interaguje s polární fází NBR a nepolární organická část interaguje s nepolární NR fází. Tato dipólová interakce snižuje mezifázové napětí NR/NBR a to vede k nižší propustnosti CHCl_3 u kompatibilizované směsi, tak jak je vidět na Obr. 15. [22]



Obr. 15. Vliv kompatibilizátoru EVA na propustnost CHCl_3 [22]

Ze tří použitých chlоровaných uhlovodíků se jako nejrychleji prostupující membránou projevilo CH_2Cl_2 . To může být dáno nízkomolekulárním charakterem CH_2Cl_2 a tím snadnějším průchodem jeho molekul skrze membránu než větší molekuly CHCl_3 a CCl_4 . [22]

V nedávné době proběhly pokusy s mícháním NBR směsi s recyklovaným polyethylterftalátem (PET) s využitím glycidylmethakrylátu (GMA) naroubovaného na kopolymer NBR, jak je vidět na Obr. 16., ten měl funkci kompatibilizátoru a měl zajistit lepší mechanické vlastnosti NBR/PET směsi. [23]



Obr. 16. Roubování GMA na NBR a) epoxidovou koncovou skupinou, b) oxazolinovou strukturou, c) reakcí epoxidových skupin s koncovými skupinami PET [23]

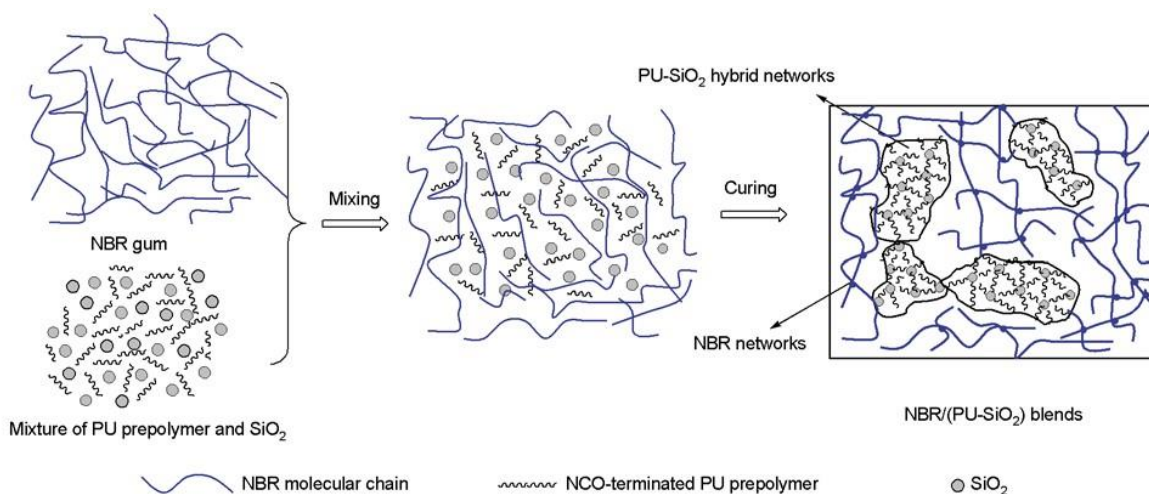
Tato účinná metoda reaktivní kompatibilizace se využívá k zlepšení mezifázové adheze a ke kontrole morfologie různých nekompatibilních směsí, jako je NBR/PET směs. [23]

Bylo dosaženo velmi významného zlepšení rázové houževnatosti PET/NBR - GMA směsi (2 - 3,5 krát) přidáním 20 dsk NBR s obsahem 34 % akrylonitrilu oproti čistému recyklovanému PET. Také se zvýšila pevnost a modul prodloužení u kompatibilizované směsi PET/NBR – GMA. Tato směs vykazovala lepší mechanické vlastnosti než čistý recyklovaný PET a směs NBR/PET bez použití kompatibilizátoru. Toto dává nové možnosti využití recyklovaného odpadu z PET láhví pro nové aplikace s využitím modifikovaného butadien – akrylonitrilového kaučuku pro zlepšení vlastností, což bylo cílem této studie. [23]

V poslední době se také experimentuje s mícháním NBR kaučuku s polyuretanem – silika (PU – SiO₂). Při hmotnostním podílu 50 % PU – SiO₂ ve směsi s NBR byla kompatibilita těchto polymerů velmi dobrá. Schematické znázornění výrobního procesu je na Obr. 17. [25]

Výrazně se zlepšily mechanické vlastnosti, odolnost proti oděru a únavová životnost směsi. PU přinese do směsi vysokou chemickou odolnost, nízkoteplotní pružnost a také lepší zpracovatelnost a pevnost. [25]

PU – SiO₂ se připraví odděleně jako předpolymer. Silika (SiO₂) má v této směsi nejen funkci ztužujícího plniva, ale působí i jako síťující činidlo, což je z ekonomického a environmentálního hlediska příznivá zpráva, oproti využití standardních vulkanizačních činidel. [25]



Obr. 17. Schéma výrobního procesu NBR/(PU – SiO₂) směsi [25]

ZÁVĚR

Příprava kopolymeru NBR vyžaduje docela velké úsilí. Obě jeho složky, jak akrylonitril, tak hlavně 1,3 – butadien mají několik způsobů přípravy, které se liší postupem a použitými chemikáliemi. Kopolymerace akrylonitrilu s 1,3 – butadienem se obvykle provádí emulzní polymerací, ale poslední dobou se objevují i další postupy polymerace, jako je například metoda regulované radikálové polymerace RAFT.

Pro zlepšení už tak dobrých fyzikálně – mechanických vlastností se používají modifikované NBR kaučuky, jako karboxylový (XNBR), nebo hydrogenovaný NBR kaučuk (HNBR).

V současné době se zkouší nové postupy přípravy NBR kaučuků a to z důvodu zlepšení vlastností, jak při zpracování, tak i po vulkanizaci. Dalšími důvody jsou cena a snížení environmentálního zatížení.

Pro snížení environmentálního zatížení se přistupuje k využití odpadního keratinu jako plnivo do NBR směsí. Pro vulkanizaci se využívá nová metoda pomocí elektronového záření, která je také šetrnější k životnímu prostředí, než konvenční metody s využitím síry a peroxidů. Zavádějí se nové metody míchání NBR s termoplasty i reaktoplasty pro zlepšení jejich vlastností i vlastností NBR kaučuku, jako například použití ve směsi s PU. Pro míchání se využívají kompatibilizátory, jako v případě NBR/PET směsi. Tato směs dává mnohem lepší využití recyklovaných PET láhví.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] FRANTA, Ivan. Edited by I. *Elastomers and rubber compounding materials*. [Third ed.]. Amsterdam: Elsevier, 1989. ISBN 0444989064.
- [2] ICIS chemical business. In: *ICIS.COM* [online]. New York, 07 May 2008 [cit. 2015-03-01]. Dostupné z: <http://www.icis.com/Articles/2008/05/12/9122056/history-of-the-synthetic-rubber-industry.html>
- [3] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006, 278 s. ISBN 80-708-0617-6.
- [4] MIROSLAV, Raab. *Polymery a lidé: Klasifikace polymerních materiálů*. In: [online]. 2006 [cit. 2015-03-02]. Dostupné z: <http://archiv.otevrenaveda.cz/users/Image/default/C1Kurzy/Chemie/33raab.pdf>
- [5] MAROUŠEK, Vladimír. *Chemie a technologie monomerů*. 2. přepr.vyd. Praha: VŠCHT, 1991, 160 s. ISBN 80-708-0134-4.
- [6] *1,3-Butadiene* [online]. 2008 [cit. 2015-03-17]. Dostupné z: http://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB2733269_EN.htm
- [7] *Výroba butadienu a dalších C4 derivátů* [online]. [cit. 2015-03-18]. Dostupné z: <http://www.petroileum.cz/zpracovani/zpracovani-ropy-54.aspx>
- [8] Akrylonitril. *Wikipedie* [online]. 26. 2. 2015 [cit. 2015-03-22]. Dostupné z: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Akrylonitril>
- [9] Nitrile rubber. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-, 2015-02-16 [cit. 2015-03-23]. Dostupné z: http://en.wikipedia.org/wiki/Nitrile_rubber
- [10] MALÁČ, J. *Gumárenská Technologie* [online]. Zlín, 2005
- [11] DICK, John S a R ANNICELLI. *Rubber technology: compounding and testing for performance*. 2nd ed. Cincinnati, Ohio, USA: Hanser Gardner Publications, c2009, s. 193-200. ISBN 1569904650.
- [12] Acrylonitrile-butadiene rubber. In: [online]. 2002 [cit. 2015-03-26]. Dostupné z: <http://iisrp.com/WebPolymers/07NBR-18Feb2002.pdf>
- [13] DUCHÁČEK, Vratislav. *Přírodní a syntetické kaučuky termoplastické elastome-ry*. Zlín: Česká společnost průmyslové chemie, 2006. ISBN 80-02-01784-6.

- [14] PIETRASIK, Joanna, Magdalena GACA, Marian ZABORSKI, Lidia OKRASA, Gisèle BOITEUX a Olivier GAIN. Studies of molecular dynamics of carboxylated acrylonitrile-butadiene rubber composites containing in situ synthesized silica particles. *European Polymer Journal* [online]. 2009, vol. 45, issue 12, s. 3317-3325 [cit. 2015-04-08]. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2009.10.002. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0014305709004121>
- [15] HNBR. In: [online]. [cit. 2015-04-09]. Dostupné z: <http://iisrp.com/WebPolymers/AboutRubber/03HNBR16Aug2012.pdf>
- [16] THOMAS, Shaji P., E. J. MATHEW a C. V. MARYKUTTY. Nanomodified fillers in chloroprene-rubber-compatible natural rubber/acrylonitrile-butadiene rubber blends. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2012-06-05, vol. 124, issue 5, s. 4259-4267 [cit. 2015-04-12]. DOI: 10.1002/app.35406. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.35406>
- [17] DUCHÁČEK, Vratislav. *Gumárenské suroviny a jejich zpracování*. 3. přeprac. vyd. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 1999, 203 s. ISBN 80-708-0352-5.
- [18] PROCHOŇ, Mirosława a Anita PRZEPIÓRKOWSKA. Innovative Application of Biopolymer Keratin as a Filler of Synthetic Acrylonitrile-Butadiene Rubber NBR. *Journal of Chemistry* [online]. 2013, vol. 2013, s. 1-8 [cit. 2015-04-12]. DOI: 10.1155/2013/787269. Dostupné z: <http://www.hindawi.com/journals/jchem/2013/787269/>
- [19] KAISER, Andreas, Sven BRANDAU, Michael KLIMPEL a Christopher BARNER-KOWOLLIK. 2010. Acrylonitrile-Butadiene Rubber (NBR) Prepared via Living/Controlled Radical Polymerization (RAFT). *Macromolecular Rapid Communications* [online]. **31**(18): 1616-1621 [cit. 2015-05-06]. DOI: 10.1002/marc.201000162. ISSN 10221336. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/marc.201000162>
- [20] WANG, Lei Lei, Li Qun ZHANG a Ming TIAN. 2012. Mechanical and tribological properties of acrylonitrile-butadiene rubber filled with graphite and carbon black. *Materials* [online]. **39**: 450-457 [cit. 2015-05-09]. DOI: 10.1016/j.matdes.2012.02.051. ISSN 02613069. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0261306912001306>

- [21] EL-NEMR, Khaled F. 2011. Effect of different curing systems on the mechanical and physico-chemical properties of acrylonitrile butadiene rubber vulcanizates. *Materials* [online]. **32**(6): 3361-3369 [cit. 2015-05-09]. DOI: 10.1016/j.matdes.2011.02.010. ISSN 02613069. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0261306911000884>
- [22] KUMARI, P., C. K. RADHAKRISHNAN, G. UNNIKRISHNAN, S. VARGHESE a A. SUJITH. 2010. Natural Rubber/Acrylonitrile Butadiene Rubber Blend Membranes: Vapor Permeation Properties. *Chemical Engineering* [online]. **33**(1): 97-102 [cit. 2015-05-15]. DOI: 10.1002/ceat.200900268. ISSN 09307516. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/ceat.200900268>
- [23] RAIISI-NIA, Mohammad Reza, Ahmad AREF-AZAR a Mohammad FASIHI. 2014. Acrylonitrile-butadiene rubber functionalization for the toughening modification of recycled poly(ethylene terephthalate). *Journal of Applied Polymer Science* [online]. **131**(13): n/a-n/a [cit. 2015-05-15]. DOI: 10.1002/app.40483. ISSN 00218995. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.40483>
- [24] ANVER CORP. Dostupné také z: http://www.anver.com/document/vacuum%20components/vacuum%20cups/B1-5%20Cups/b1_5-78-nbr!.htm
- [25] TAN, J. H. Novel blends of acrylonitrile butadiene rubber and polyurethane-silica hybrid networks. *Express Polymer Letters* [online]. 2012, **6**(7): 588-600 [cit. 2015-05-18]. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2012.62. ISSN 1788618x. Dostupné z: <http://www.expresspolymlett.com/letolt.php?file=EPL-0003234>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

ACN	Akrylonitril
EVA	Kopolymer ethylenu s vinylacetátem
CBS	N-cyklohexyl-2-benzothiazolsulfenamid
CB	Saze
COF	Koeficient tření
CPDA	Kumyl fenyl dithioacetát
CR	Chlorprénový kaučuk
DiBenT	Dibenzil trithiocarbonát
DoPAT	2 - [(dodecylsulfanyl) carbon thioyl] sulfanyl propanové kyseliny
dsk	Počet hmotnostních dílů přísady přidané na sto hmotnostních dílů polymeru
EG	Grafit
GMA	Glycidylmethakrylát
HNBR	Hydrogenovaný butadien-akrylonitrilový kaučuk
MBTS	Dibenzothiazylsulfid
MWD	Distribuce molekulové hmotnosti
NBR	Butadien-akrylonitrilový kaučuk
NR	Přírodní kaučuk
PET	Polyetylentereftalát
PFM	Penta erythritol triakrylát
PVC	Polyvinylchlorid
P	Peroxid
PU	Polyuretan
R	Elektronové záření
RAFT	Regulovaná radikálová polymerace

S	Síra
TMTM	Tetramethylthiurammonosulfid
TOTM	Trioctyl-trimellitát
XNBR	Karboxylový butadien-akrylonitrilový kaučuk

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1. Schéma dělení C4 frakce z pyrolýzy [7]</i>	12
<i>Obr. 2. Struktura Akrylonitrilu [8]</i>	15
<i>Obr. 3. Struktura NBR [9]</i>	16
<i>Obr. 4. Relativně standardní struktura NBR kopolymeru [12]</i>	18
<i>Obr. 5. Schéma výrobního procesu NBR [12]</i>	20
<i>Obr. 6. Typické NBR výrobky [24]</i>	24
<i>Obr. 7. Síťování XNBR [14]</i>	25
<i>Obr. 8. Struktura HNBR [11]</i>	26
<i>Obr. 9. Výrobní proces HNBR [15]</i>	27
<i>Obr. 10. Schéma polymerace metodou RAFT [19]</i>	30
<i>Obr. 11. Závislost napětí v tahu na deformační křivce [20]</i>	35
<i>Obr. 12. Deformační křivka v závislosti na použitém vulkanizačním systému [21]</i>	38
<i>Obr. 13. Schématické znázornění působení CR v NR/NBR směsi [16]</i>	39
<i>Obr. 14. Vliv poměru NR/NBR směsi na propustnost CHCl₃ [22]</i>	40
<i>Obr. 15. Vliv kompatibilizátoru EVA na propustnost CHCl₃ [22]</i>	41
<i>Obr. 16. Roubování GMA na NBR a) epoxidovou koncovou skupinou, b) oxazolínovou strukturou, c) reakcí epoxidových skupin s koncovými skupinami PET [23]</i>	41
<i>Obr. 17. Schéma výrobního procesu NBR/(PU – SiO₂) směsi [25]</i>	42

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1. Vybrané vlastnosti 1,3-butadienu [6].....</i>	<i>11</i>
<i>Tab. 2. Vybrané vlastnosti akrylonitrilu [5, 8].....</i>	<i>15</i>
<i>Tab. 3. Srovnání vlastnosti NBR podle podílu akrylonitrilu [11]</i>	<i>17</i>
<i>Tab. 4. Vybraní výrobci studených typů NBR a názvy jejich výrobků [13].....</i>	<i>22</i>
<i>Tab. 5. Vybraní výrobci teplých typů NBR a názvy jejich výrobků [13]</i>	<i>23</i>
<i>Tab. 6. Rozsah vlastností HNBR [11].....</i>	<i>27</i>
<i>Tab. 7. Míchací předpis HNBR [11].....</i>	<i>28</i>
<i>Tab. 8. Mechanické vlastnosti směsi NBR/EG/CB nanočástice [20]</i>	<i>34</i>