

Vliv složení IIR kaučukové směsi na mechanické vlastnosti a permeabilitu

Bc. Pavel Koseček

Diplomová práce
2016



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2015/2016

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Pavel Koseček**
Osobní číslo: **T13976**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**
Forma studia: **kombinovaná**

Téma práce: **Vliv složení IIR kaučukové směsi na mechanické vlastnosti a permeabilitu**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracování literární rešerše na téma butyl kaučuk a jeho halogen deriváty
2. Příprava kaučukových směsí dle poznatků z rešerše
3. Naměření a vyhodnocení získaných dat
4. Interpretace získaných výsledků a formulace závěrů



Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

- EIRICH, F, Burak ERMAN a James E MARK. Science and technology of rubber. 3rd ed. Amsterdam: Elsevier Academic Press, 2005, xvii, 743 s. ISBN 0124647863.
- CIESIELSKI, Andrew. An Introduction to Rubber Technology. 1st ed. Shrewsbury: Rapra Technology, 2000, 173 s. ISBN 1859571506.
- BARLOW, Fred W. Rubber compounding: principles, materials, and techniques. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, c1993, viii, 294 s. ISBN 0-8247-8968-7.
- DICK, John S. Rubber technology: compounding and testing for performance. Munich: Hanser Publishers, 2001, xiii, 567 s. ISBN 3446191860.
- MLEZIVA, Josef. Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití. Vyd. 1. Praha: Sobotáles, 1993, 525 s. ISBN 8090157041.

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Petr Zádrapa, Ph.D.

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce:

15. ledna 2016

Termín odevzdání diplomové práce:

16. května 2016

Ve Zlíně dne 1. března 2016



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



Ing. Lubomír Beníček, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: KOJECEK PAVEL

Obor: IP

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- 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. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ 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 § 60 ³⁾ 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 13.5.2016



¹¹ 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) Vysoká škola nevyjádřeně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků zprávných a výsledků obhajoby prostřednictvím dostupné kvalifikační práce, kterou zpracuje. Způsob zveřejnění stanoví směrní předpis vysoké školy.

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

(3) Písem, je odváděním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

¹² 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.

(1) Do práva autorského také nezahrnuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, uděje-li nikoli ze účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu či výjiz nebo k jinému požití dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

¹³ Zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo.

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odprá-k autor takového díla uveřejní bez věšného odvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 dáležá nezástí.

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

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výděleku jin 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 mírnosti až do jejich skutečné výše; přitom se přičítá ke výši výděleku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 2.

ABSTRAKT

Tato diplomová práce pojednává o vlivu organicky modifikovaného montmorillonitu na fyzikální vlastnosti kaučukové směsi, obzvláště na mechanické vlastnosti a permeabilitu. Cílem této diplomové práce je připravit gumárenskou směs, která by vykazovala co nejnižší propustnost pro plyny. Teoretická část rozebírá proces prostupu plynu přes polymerní membránu, popisuje mechanické vlastnosti kaučuků a vliv přísad určených pro jejich modifikaci a rovněž se věnuje problematice butylkaučuku. Praktická část je zaměřena na přípravu směsí, u nichž se následně testují pevnostní charakteristiky a úroveň plynopropustnosti.

Lze konstatovat, že obsah jílového plniva vede ke snížení propustnosti pro plyny, avšak zároveň dochází ke zhoršení mechanických vlastností jimi plněných kompozitů.

Klíčová slova:

Kaučuk, vulkanizace, plnivo, struktura, mechanické vlastnosti, permeabilita

ABSTRACT

This diploma thesis discusses the influence of organically modified montmorillonite on the physical properties of the rubber composition, especially mechanical properties and permeability. The aim of this thesis is to prepare a rubber compound which showed as low gas permeability. The theoretical part deals with the process of gas transmission through a polymeric membrane, describes the mechanical properties of the rubber and the effect intended additives for their modification and also deals with the issue of butyl rubber. The practical part is focused on the preparation of mixtures, in which are subsequently tested strength characteristics and the level of permeability.

It can be stated that the content of the clay filler leads to a reduction in gas permeability but at the same time leads to deterioration of the mechanical properties of them filled composites.

Keywords:

Rubber, vulcanization, additive, structure, mechanical properties, permeability

Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat vedoucímu mé diplomové práce Ing. Petru Zádrapovi, Ph.D. za věcné rady a odborné vedení při zpracování této práce. Dále chci poděkovat všem, co se na jejím vytvoření jakkoliv podíleli.

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsou správně a úplně ocitovány. Tato diplomová práce je majetkem Fakulty technologické Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně a veškeré údaje v ní obsažené mohou být využity literárně, či technologicky pouze po společném souhlasu autora Bc. Pavla Kosečka a vedoucího diplomové práce Ing. Petra Zádrapy, Ph.D.

Dále prohlašuji, že odevzdaná a elektronická verze této práce nahrané do systému IS/STAG, jsou zcela totožné.

.....

Podpis autora

OBSAH

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČÁST	10
1 HISTORIE KAUČUKU	11
2 PLYNOPROPUSTNOST POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ	13
2.1 TRANSPORT PLYNŮ A PAR SKRZE POLYMERNÍ MEMBRÁNU	15
2.2 MĚŘENÍ PLYNOPROPUSTNOSTI METODOU KONSTANTNÍHO OBJEMU.....	17
2.2.1 Princip měření	18
3 MECHANICKÉ VLASTNOSTI KAUČUKŮ	20
3.1 MODUL PRUŽNOSTI A VISKOELASTICKÉ CHOVÁNÍ KAUČUKŮ.....	21
3.2 VLIV SLOŽENÍ KAUČUKOVÉ SMĚSI NA JEHO MECHANICKÉ VLASTNOSTI.....	22
4 BUTYLKAUČUK IIR A JEHO HALOGEN DERIVÁTY	25
4.1 BUTYLKAUČUK	25
4.1.1 Vlastnosti a aplikace IIR vulkanizátů	27
4.1.2 Vulkanizace IIR	28
4.2 HALOGEN DERIVÁTY IIR.....	29
4.2.1 Chlorovaný butylkaučuk	30
4.2.2 Bromovaný butylkaučuk	32
4.3 VLIV SLOŽENÍ IIR SMĚSI NA PERMEABILITU	34
4.3.1 Montmorillonit	35
4.3.2 Modifikace MMT	36
II PRAKTICKÁ ČÁST	38
CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE	39
5 EXPERIMENT	40
5.1 PŘÍPRAVA SMĚSÍ.....	40
5.1.1 Použité látky.....	40
5.1.2 Receptura směsí	43
5.1.3 Použité pracovní zařízení	46
5.2 ZKOUŠKY MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ	50
5.2.1 Tahová zkouška.....	50
5.2.2 Zkouška odrazové pružnosti	54
5.2.3 Zkouška tvrdosti.....	56
5.3 ZKOUŠKA PLYNOPROPUSTNOSTI.....	60
ZÁVĚR	63
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	65
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	70
SEZNAM OBRÁZKŮ	73
SEZNAM TABULEK	75
SEZNAM GRAFŮ	76
SEZNAM PŘÍLOH	77

ÚVOD

Plynopropustnost (permeabilita) materiálů je v jistých technických odvětvích, jako je automobilový, elektrotechnický či obalový průmysl, velmi důležitým faktorem, který rozhoduje o použití daného materiálu pro konkrétní aplikaci.

Z elastomerních materiálů touto vlastností vyniká právě butylkaučuk, jenž má obecně nejnižší propustnost pro plyny a nachází proto časté uplatnění jako materiál pro výrobu vnitřní gumy automobilových pneumatik, membrán a těsnících prvků.

Avšak schopnost propouštět plyn může být u polymerního materiálu ještě výrazně eliminována prostřednictvím plniva s destičkovou strukturou, jako mají vrstevnaté silikáty. Z těchto byl podrobně zkoumán montmorillonit a jeho organicky modifikovaná forma OMMT pro účinnější dispergaci v kaučukové matrici.

V teoretické části práce bude nejdříve představena historie kaučuku. Dále si obecně představíme transportní procesy skrze kaučukový materiál a vliv jeho složení na mechanické vlastnosti těchto látek. V další části bude věnován prostor butylkaučuku a jeho halogenovým derivátům, jakožto materiálům s výbornými bariérovými vlastnostmi. Zde si rovněž zmíníme jeho použití v technické praxi a uvedeme jeho typické receptury pro ty druhy butylkaučuku, které vykazují nízkou plynopropustnost.

Praktická část bude zaměřena na přípravu kaučukových vzorků, u kterých budou testovány mechanické vlastnosti pomocí destruktivních zkoušek, jmenovitě zkouška tahem, zkouška rázové houževnatosti a tvrdosti. Ve druhé části bude sledována propustnost plynů skrze membrány zhotovené z připravených materiálů. Výsledky jednotlivých zkoušek budou interpretovány prostřednictvím tabulek s naměřenými (případně vypočtenými) hodnotami a rovněž jejich grafickými závislostmi.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 HISTORIE KAUČUKU

Už během druhé objevné výpravy Kryštofa Kolumba mezi lety 1493 až 1496 si námořníci všimli, že si Indiáni zhotovovali pro své hry míče z vyschlé kapaliny, jež vytékala z poraněných stromů. Nazývali je Hheve (odkud latinský název kaučukovníku Hevea) nebo Cau Uchu (odtud český výraz kaučuk), což obojí znamená Plačící dřevo. Dále užívali přírodní kaučuk k výrobě plátna a obuvi. (Ducháček, 2006, s. 13-14)

Do Evropy se dostal přírodní kaučuk (*natural rubber - NR*) roku 1736, přičemž k jeho prvnímu komerčnímu využití došlo až v roce 1791, kdy se z něj začaly vyrábět nepromokavé lodní plachty a pytle na přepravu pošty, a to impregnačním roztokem kaučuku v terpentýnové silici. Ovšem kaučukové zboží v letních vedrech měklo a stávalo se lepivým a naopak tvrdlo a křehlo v chladu zimního období. (HESE s.r.o., ©2016)

Tyto jeho nedostatky se podařilo odstranit až dvěma nezávislým objevitelům *vulkanizace*, Američanu Charlesovi Goodyearovi a Angličanu Thomasu Hancockovi. Ti zjistili, že zahříváním směsi kaučuku se sírou vzniká produkt nepoznaných vlastností, kterému dnes říkáme *pryž*. (HESE s.r.o., ©2016)

Podle Ducháčka (2006, s. 13-14) dostal Goodyear za svůj objev v roce 1844 patent, ve kterém mimo jiné uvádí, že přeměna kaučuku v pryž proběhne rychleji, přimíchá-li se ke kaučuku a síře ještě oxid zinečnatý, přičemž kaučukovou směs lze vyrobit buď v roztoku terpentýnu, nebo na válcovacím stroji s vyhřívanými válci. Nezávisle na Goodyearovi objevil Hancock, že změny vlastností kaučuku lze dosáhnout jeho zahříváním v roztavené síře a tímto způsobem taky jako první připravil tvrdou pryž, tzv. *ebonit*.

Vlastní rozvoj gumárenského průmyslu však nastal až po vynálezu pneumatiky, kterou jako první patentoval v roce 1845 skotský inženýr Robert William Thomson ve Velké Británii. Avšak jeho vynález našel praktické uplatnění až v r. 1888, kdy shodou okolností obdobnou pneumatiku patentoval rovněž Skot, veterinární lékař John Boyd Dunlop. Byl to skutečně přelomový vynález, jež umožnil vývoj automobilu a další technické pokroky v dopravě. Následoval rychlý vzestup gumárenského průmyslu a s tím související nárůst spotřeby přírodního kaučuku. Toto mělo za následek, že na přelomu 19. a 20. století již bylo této komodity, získávané z divoce rostoucích stromů, nedostatek. (Ducháček, 2006, s. 13-14)

White a De (2001, s. 1) uvádějí, že v roce 1870 se Siru Henrymu Wickhamovi podařilo bez povolení Brazilské vlády vyvést ze země semena rostliny *Hevea brasiliensis* a v londýnské botanické zahradě Kew Gardens úspěšně vypěstovat sazenice, které byly následně vysázeny na ostrově Ceylonu (dnešní Srí Lanka). Odtud se kaučukovník rozšířil na plantáže do Malajsie a Vietnamu a do roku 1920 tyto země pokrývaly 90 % celosvětové produkce přírodního kaučuku. Během let se rostlina začala pěstovat také na Filipínách, v Indonésii, Thajsku a v Indii.

Již roku 1860 se Granvilu Williamsovi podařilo z produktů destilace přírodního kaučuku izolovat čistou látku, kterou následně pojmenoval *isopren*. Ten o 19 let později přeměnil francouzský chemik Bouchardat zpět na kaučuk a tímto dal základ pro výrobu *polyisoprenu*, který jako jediný ze syntetických kaučuků by se dal nazvat kaučukem umělým. V roce 1910 si Angličané Strong a Mathews současně s německou firmou Bayer nechali patentovat jeho výrobu. (Ducháček, 2006, s. 13-14)

Ducháček (2006, s. 13-14) ovšem dodává, že už o 10 let dříve ruský chemik I. L. Kondakov zjistil, že kaučukový produkt poskytuje nejen isopren, ale při zahřívání se sodíkem nebo hydroxidem draselným také dimethylbutadien. Roku 1909 S. B. Lebeděv prokázal, že schopnost přeměny na kaučuk mají všechny konjugované dieny.

Tato situace umožnila během první světové války v Německu, které mělo v důsledku blokády nedostatek přírodního kaučuku, zahájit výrobu polydimethylbutadienu - prvního syntetického kaučuku. Ve třicátých letech pak Němci zvládli průmyslově vyrobit butadienový, butadien-styrenový a butadien-akrylonitrilový kaučuk. O něco později došlo k masivnímu rozvoji výroby syntetických kaučuků v USA. (Ducháček, 2006, s. 13-14)

Během druhé světové války právě ve Spojených státech amerických, kvůli přerušení dodávek přírodního kaučuku, expandovala hromadná výroba kaučuků syntetických. Vulkanizace samotnou sírou však byla dosti zdlouhavá a vlastnosti vulkanizátů nesplňovaly očekávané požadavky. Chemik George Oenslager objevil, že přídavek derivátu anilinu do vulkanizační směsi nejenom že urychluje vlastní proces vulkanizace přírodního kaučuku sírou, ale také vylepšuje elastické vlastnosti takového vulkanizátu. Odolnost, vysoká pevnost, plynopropustnost (permeabilita) a jiné vlastnosti výrobků mohly tedy být modifikovány správnou volbou plniva, vulkanizačního činidla, urychlovačů a jiných vhodných příměsí. (White a De, 2001, s. 1-2)

2 PLYNOPROPUSTNOST POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ

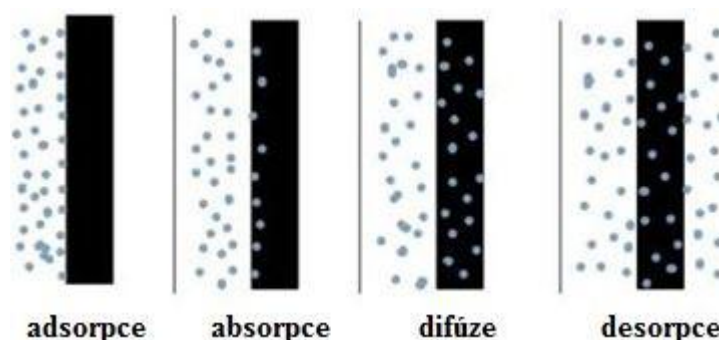
Plynopropustností, neboli *permeabilitou* se označuje pronikání plynů a vodních par přes tenké vrstvy či membrány z polymerních materiálů. Při tomto jevu dochází k průchodu malých molekul skrze pevné látky. Malá molekula plynu nebo vodní páry procházející pevnou látkou se označuje jako tzv. *permeant*. Daná vlastnost materiálů je klíčová především v gumárenství a obalové technice. (McKeen, 2012, s. 1)

Existuje mnoho případů, kde se využívá permeačních vlastností materiálů, jsou to např.:

- pneumatiky, u kterých je žádoucí, aby tlak po nahuštění klesal pokud možno co nejmaleji a tudíž pro jejich výrobu zvolit kaučuk s nízkou plynopropustností
- balené maso a jiné potraviny si udržují svou vlhkost a nedochází k jejich vysušení a zároveň obal nepropouští dovnitř kyslík, jenž by způsoboval zkažení takto balených výrobků
- bariérové materiály pro výrobu palivových nádrží, kanystrů nebo hadic
- zabránění pronikání vodní páry prostřednictvím různých vrstev a povlaků pro ochranu povrchů materiálů podléhajících korozi (McKeen, 2012, s. 1)

Během procesu permeace nízkomolekulární látky pozorujeme ve skutečnosti tyto vzájemně nezávislé děje:

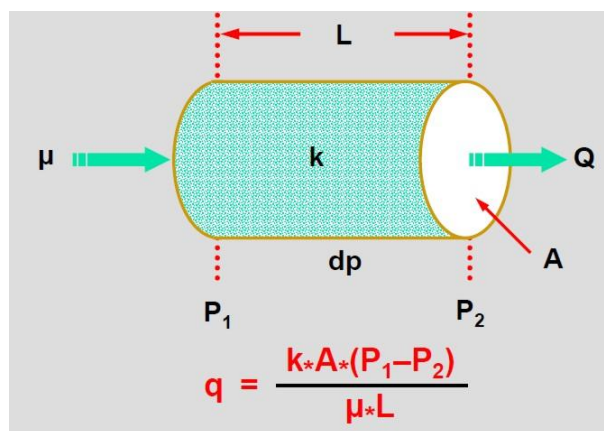
- adsorpci látky na povrchu polymerní membrány
- následné rozpuštění látky v membráně
- difúzi molekul ve směru koncentračního gradientu
- desorpci látky z povrchu polymeru na druhé straně (CZEMP – Česká membránová platforma, ©2010-2016)



Obrázek 1: Proces prostupu molekul plynu přes polymerní membránu (BOSY-ONLINE, ©2016)

McKeen (2012, s. 2) popisuje polymerní bariéru tak, že se od sebe oddělují dva prostory s rozdílným parciálním tlakem a povrchovou koncentrací, což je podmínkou procesu difúze. Na povrch membrány se dostávají molekuly permeantu, následně jsou jí adsorbovány a rozpouštějí se v ní. Důsledkem toho se vytváří vyšší koncentrace permeantu na povrchu polymeru, jenž způsobuje migraci jeho molekul polymerem ve směru koncentračního spádu. Molekuly nízkomolekulární látky, které projdou polymerem, následně difundují z výstupní strany membrány do prostoru o nižší koncentraci.

Za ustáleného stavu je proces permeace popsán rovnicí dle Darcyho zákona (viz Obrázek 2)



Obrázek 2: Vztah pro výpočet množství proudícího média (CRAIN'S PETROPHYSICAL HANDBOOK, ©2015)

kde:

q ... množství proudícího média

k ... permeabilita média

A ... plocha kterou proudící medium protéká

$(P_1 - P_2)$... tlakový spád

μ ... dynamická viskozita

L ... tloušťka membrány (CRAIN'S PETROPHYSICAL HANDBOOK, ©2015)

2.1 Transport plynů a par skrze polymerní membránu

Mechanismus transportu plynů a par skrze polymerní membrány závisí především na charakteru membrány a pronikající látky. Hnací silou transportního procesu, jenž zahrnuje sorpci, difúzi a permeaci je koncentrační gradient penetrující látky pronikající polymerním materiálem. (Fink, 2004, s. 5)

Proces prostupu malých molekul permeantu skrz polymerní bariéry je obecně charakterizován dvěma základními, na sobě nezávislými veličinami, které určují hodnotu koeficientu permeability. (McKeen, 2012, s. 4-7)

První z nich je difúze, kterou si můžeme představit jako pohyb molekul permeantu mezi dvěma prostory o různé koncentraci (o různém parciálním tlaku u plynů), oddělenými polymerní membránou. Tento jev je definován *prvním Fickovým zákonem*, jenž popisuje rychlost difúze nízkomolekulární látky skrze polymerní bariéru. (McKeen, 2012, s. 4-7)

Pro ustálený stav (kdy se koncentrace s časem nemění) platí, že látkové množství rozpuštěné látky, která projde za časovou jednotku jednotkovou plochou kolmou na gradient koncentrace, neboli hustota difúzního toku permeantu materiálem, označovanou rovněž J , je v daném místě a okamžiku přímo úměrná gradientu koncentrace látkového množství rozpuštěné látky. (Šípek, Teorie transportu plynů a par polymerními membránami)

$$\frac{1}{S} \frac{dn}{dt} = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_t \quad [1]$$

Konstantou úměrnosti je difúzní koeficient D , který je obecně funkcí teploty, tlaku, složení směsi a především velikosti a pohyblivosti částic. (Šípek, Teorie transportu plynů a par polymerními membránami)

V ustáleném stavu je difúzní tok konstantní a difúzní koeficient nezávisí na teplotě. Potom můžeme zapsat rovnici pro první Fickův zákon jako:

$$J = D \left(\frac{c_1 - c_2}{h} \right) \quad [2]$$

kde:

$c_1, c_2 \dots$ koncentrace penetrantu ve fázích oddělených polymerní membránou

$h \dots$ tloušťka membrány (Šípek, Teorie transportu plynů a par polymerními membránami)

Jestliže se plyny nebo páry v polymerní membráně sorbují za vzniku velmi zředěného roztoku, lze daný systém považovat za ideální a dle *Henryho zákona* můžeme vyjádřit koncentraci plynů (par) v polymeru c jako lineární funkci vnějšího rovnovážného tlaku p . Tento vztah vyjadřuje rovnice:

$$c = Sp \quad [3]$$

Kde konstantou úměrnosti S je tak zvaný koeficient rozpustnosti. (Šípek, Teorie transportu plynů a par polymerními membránami)

Diferenciací této rovnice při konstantním S a jejím dosazením do 1. Fickova zákona získáme pro hustotu difúzního toku rovnici:

$$J = -P \frac{\partial p}{\partial x} \quad [4]$$

Konstanta úměrnosti v uvedeném vztahu je koeficient propustnosti (permeability) P , který můžeme vyjádřit jako součin difúzního koeficientu D a koeficientu rozpustnosti (sorpce) S :

$$P = DS \quad [5]$$

Tato veličina udává relativní permeační chování a slouží k porovnávání permeabilit jednotlivých polymerních materiálů. (McKeen, 2012, s. 2)

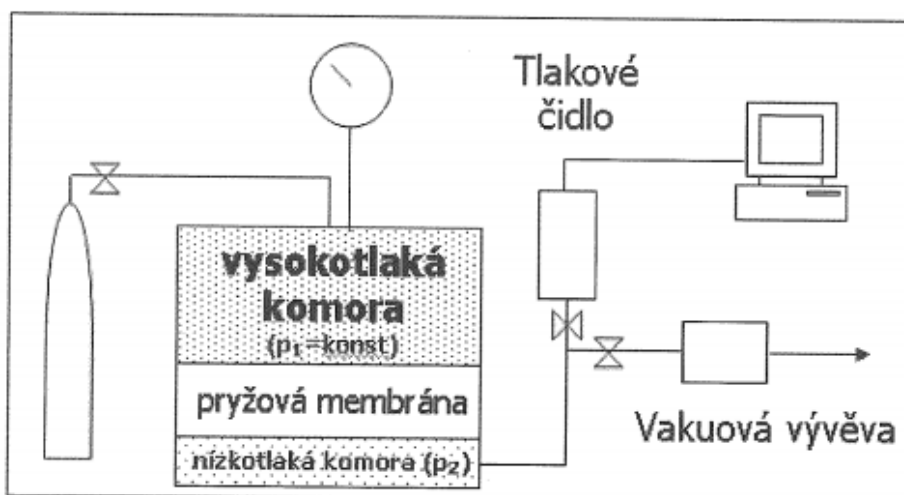
Podle McKeena (2012, s. 2) je však platnost uvedených vztahů podmíněna následujícími podmínkami:

- difúze probíhá v jednom směru
- membrána musí být s homogenního materiálu
- difúze dosáhla ustáleného stavu (tok plynu přes membránu je konstantou)
- závislost mezi koncentrací c a tlakem p je lineární (platí tzv. Henryho model)

2.2 Měření plynopropustnosti metodou konstantního objemu

Tato metoda je výhodná především pro svou technickou a metodickou nenáročnost. Měřicí zařízení bylo zkonstruováno na Ústavu inženýrství polymerů (UTB ve Zlíně) a je univerzálním přístrojem umožňující měření pryžových, i termoplastických membrán. (Centrum polymerních systémů, ©2016)

Aparatura je tvořena (viz. Obrázek 3) zdrojem plynu (tlakové bomby), vakuovou vývěvou, dvěma komorami oddělenými membránou (tedy měřeným vzorkem), tlakovým čidlem (A/D převodník) a počítačem. Zařízení snímá tlakovým čidlem v čase změnu (nárůst) tlaku plynu v nízkotlaké komoře a naměřené hodnoty jsou zaznamenávány prostřednictvím PC. (Konečný, 2009, s. 325)

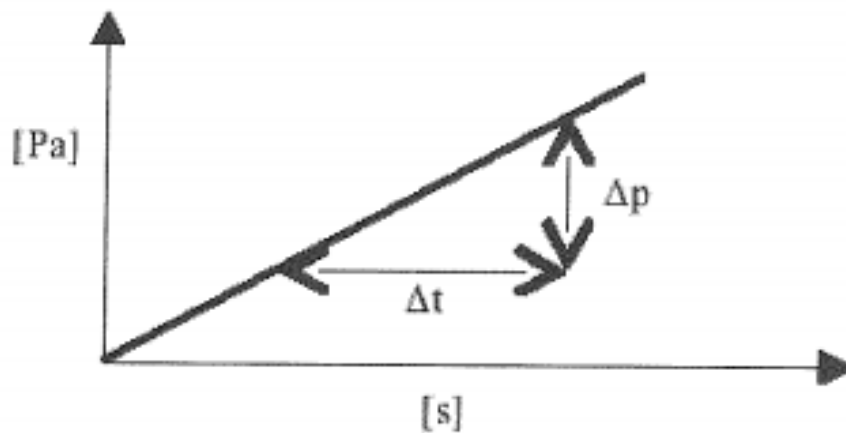


Obrázek 3: Schéma aparatury pro měření plynopropustnosti
(Konečný, 2009, s. 325)

Jak je patrné z obrázku, objem vysokotlaké komory je mnohonásobně větší než má komora nízkotlaká. Tlak ve vysokotlaké části lze tedy po celou dobu měření považovat za konstantní. Daným konstrukčním opatřením je splněna podmínka pro ustálený tok plynu. Rozsah tlaků ve vysokotlaké komoře lze upravit dle potřeb měření od 1–7 bar. Konstrukce zařízení umožňuje změnu zdroje plynu (výměny tlakové bomby) stanovení permeačního koeficientu pro různé plyny. (Konečný, 2009, s. 325)

2.2.1 Princip měření

Principem měření je získávání elektronického záznamu nárůstu tlaku plynu (při ustáleném stavu) v nízkotlaké komoře v závislosti na čase. Jinak řečeno, záznam směrnice přímky časové závislosti změny tlaku uvnitř nízkotlaké komory. (Konečný, 2009, s. 325)



Obrázek 4: Závislost tlaku plynu na čase v nízkotlaké komoře (Konečný, 2009, s. 325)

Z této směrnice je následně vypočten permeační koeficient následujícím vztahem:

$$P_e = \frac{\Delta p}{\Delta t} \frac{V_0 l}{RTA(p_1 - p_0)} \quad [6]$$

ve kterém:

P_e ... je permeační koeficient [mol/m.s.Pa]

$\Delta p/\Delta t$... nárůst tlaku v nízkotlaké komoře [Pa/s]

V_0 ... objem nízkotlaké komory [m³]

l ... tloušťka membrány [m]

R ... univerzální plynová konstanta [J/K.mol]

T ... teplota [K]

A ... plocha membrány [m²]

$(p_1 - p_0)$... tlakový gradient [Pa] (Konečný, 2009, s. 325)

Konečný (2009, s. 325) ve svém článku uvádí, že při nulovém nárůstu tlaku v nízkotlaké komoře v daném čase, přičemž platí $\Delta p/\Delta t = 0$, se polymerní membrána chová jako

dokonale nepropustný materiál a výsledný permeační koeficient bude roven nule ($P_E = 0$). To znamená, že v jakémkoliv jiném případě (kdy $\Delta p/\Delta t \neq 0$) je zaznamenán nárůst tlaku, když $p_1 > p_0$, kterému bude odpovídat příslušná hodnota permeačního koeficientu v závislosti na teplotě měření a druhu použitého plynu.

3 MECHANICKÉ VLASTNOSTI KAUČUKŮ

Materiály jsou vystaveny při výrobě i během plnění své funkce ve výrobku různým druhům elementárních namáhání jako je tah, tlak, ohyb, krut a stříh. Tato elementární namáhání však většinou nepůsobí samostatně, ale v různých kombinacích, tudíž je materiál vystavován tzv. složenému namáhání. Výrobek musí mít určité vlastnosti, aby mohl tomuto namáhání odolávat. Tyto vlastnosti jsou pevnost, tvrdost, houževnatost, pružnost a tvárnost. (Maláč, Kaučuky)

Volba vhodného materiálu pro požadovanou aplikaci je otázkou rovnováhy mezi jeho tuhostí, houževnatostí, dobrou zpracovatelností a nízké ceny daného produktu. Pevnostní charakteristiky polymeru však podléhají následujícím vlivům:

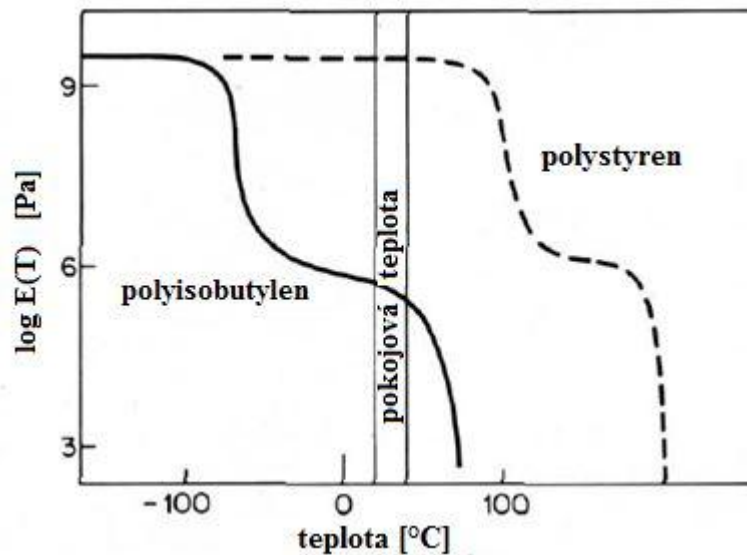
- tuhost materiálu se může lišit v závislosti na čase, teplotě a na působícím zatížení
- houževnatost konkrétního výrobku závisí na jeho velikosti a provedení, na zpracovatelských podmínkách a designu formy při jeho zhotovování a také na teplotě, při které je používán
- obojí uvedené vlastnosti jsou podmíněny působení povětrnostních vlivů, tedy náchylnost k oxidaci, UV záření, vlivu chemikálií či korozi za napětí (Cromton, 2006, s. 517)

Ciesielski (2000, s. 13) uvádí, že některé mechanické vlastnosti se významně liší v závislosti na teplotě. Vystavíme-li vulkanizát po určitou dobu vyšší teplotě, následně jej ochladíme na pokojovou teplotu a testujeme, jsou výsledky měření zásadně ovlivněny tepelným stárnutím. Avšak teplotní závislost vlastností vulkanizátu se může výrazně lišit i bez vlivu jistého stárnutí. Butylkaučuk je při pokojové teplotě relativně málo pružný materiál, kdežto při teplotě kolem 80 °C jeho pružnost významně roste.

3.1 Modul pružnosti a viskoelastické chování kaučuků

Mechanické vlastnosti polymerních systémů jsou nejčastěji charakterizovány závislostí působícího zatížení na deformaci těchto látek. V oblasti malých deformací existuje přímá úměrnost mezi působící silou a vznikající deformací. Tak zvaná *elastická* deformace u polymerů je závislá na čase a teplotě a je možno ji určit z Hookeova zákona. Daná elasticita se nazývá *lineární* nebo *hookeovská*. (Aklonis, 1981, s. 892)

Hookeův zákon je formulován jako přímá úměrnost mezi napětím a poměrnou deformací. Konstanta úměrnosti v daném případě nezávisí na rozměrech tělesa a nazývá se modul pružnosti E , nebo také Youngův modul. Ten je při určité teplotě vlastností materiálu, ze kterého je těleso zhotoveno. (Aklonis, 1981, s. 892)



Obrázek 5: Srovnání křivek teplotních závislostí modulu pružnosti pro polyisobutylem a polystyren (Aklonis, 1981, s. 892)

Pro jednosměrné protažení se vyjadřuje Hookeův zákon jako:

$$\sigma_n = E \cdot \varepsilon \quad [7]$$

kde σ_n je normálové napětí, ε poměrné prodloužení a E již zmíněný modul pružnosti, který je směrnicí tečny křivky závislosti napětí – deformace. (Meissner a Zilvar, 1987, s. 306)

Meissner a Zilvar (1987, s. 306) uvádějí, že jednoduché kapaliny při působení konstantního smykového napětí tečou a jejich smyková deformace s časem lineárně roste.

Při ustáleném toku je podle Newtonova zákona smyková rychlost γ úměrná smykovému napětí σ , kde konstantou úměrnosti je viskozita η :

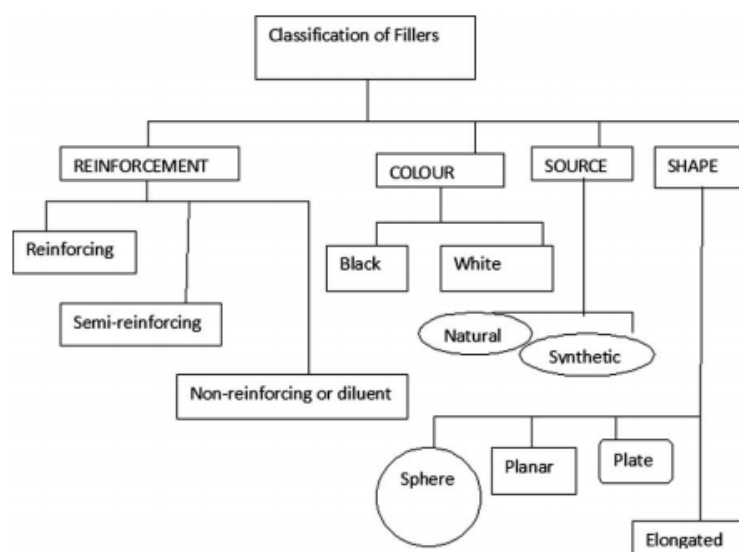
$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad [8]$$

Newtonský tok a Hookeovská elasticita jsou dva mezní případy reologického chování. Polymery se mohou k jednomu či druhému extrému podle vnějších podmínek více nebo méně přibližovat. Obecně je však jejich odezva na působení vnějších sil kombinací elastických a viskózních projevů a takovéto chování nazýváme *viskoelastické*. (Meissner a Zilvar, 1987, s. 306)

3.2 Vliv složení kaučukové směsi na jeho mechanické vlastnosti

Kaučuky se obecně nepoužívají ve své čisté podobě z důvodu horších mechanických vlastností. Tyto materiály se kombinují s nejrůznějšími plnivými, které zaručují vylepšení výsledných aplikačních vlastností kaučukových směsí. Přítomnost vyztužujících plniv propůjčuje vulkanizátům kombinaci pevnosti, kterou udává druh použitého plniva a charakteristické kaučukové elasticity. (White a De, 2001, s. 319-320)

Na rozdíl od termoplastů či termosetů se přítomnost vyztužujících plniv v elastomerní směsi projevuje současným zvýšením Youngova modulu (až 10x) i pevnosti při přetržení. Nahrazení části deformovatelné kaučukové matrice částicovým plnivem však nemá vliv na tendenci ke snadné deformaci daného kompozitu. (Eirich, Erman a Mark, 2005, s. 385)



Obrázek 6: Schéma rozdělení kaučukových plniv (Thomas, Chan a Pothan, 2013, s. 74)

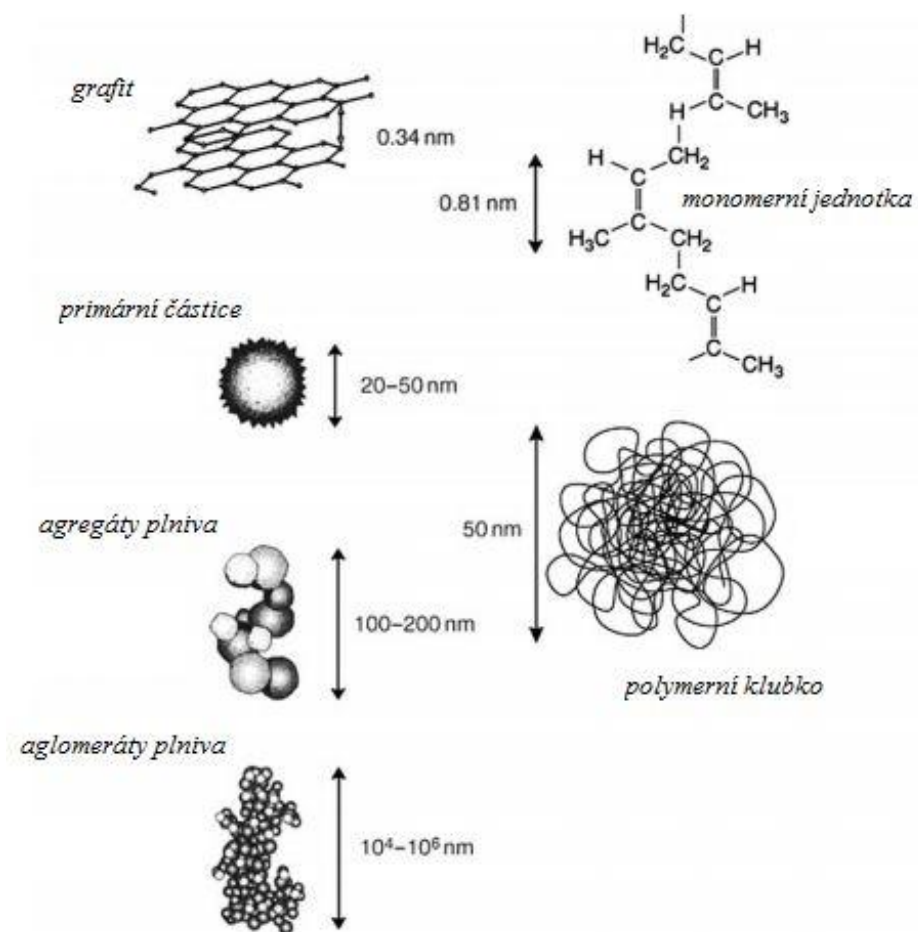
Dle účinku na pevnostní vlastnosti vulkanizátů mohou být plniva:

- **ztužující**, která zvyšují pevnost v tahu, strukturní pevnost a odolnost vůči oděru vulkanizátů (jsou to např. jemné saze nebo silika, velikost částic 0,01 až 0,1 μm)
- **poloztužující**, jenž zvyšují pevnost v tahu a strukturní pevnost, ale nezvyšují odolnost proti oděru (mohou to být hrubější saze, tvrdý kaolin, nebo srážený CaCO_3 , částice o velikosti 0,1 – 1 μm)
- **neztužující**, která nezlepšují vlastnosti vulkanizátů (např. měkký kaolin nebo mastek o velikosti částic 1 až 10 μm) (Maláč, Kaučuky)

Velikost částic je tedy jedním z klíčových faktorů, které ovlivňují pevnostní charakteristiky vulkanizátů. Použitím plniva s velkými částicemi (>10 μm) dochází k výraznému snížení pevnosti daného vulkanizátu. Velké částice působí jako koncentrátoři napětí a indikují místa vzniku trhlin na rozhraní fází polymer-plnivo. (Eirich, Erman a Mark, 2005, s. 385)

Dalším významným faktorem, který určuje rozsah *ztužení* je struktura daného plniva. Agregáty tzv. *primární částice* plniv jsou tvořeny fyzikálně-chemickými interakcemi a obvykle mají rozměry kolem 100 až 500 nm. Velikost agregátů lze kvantifikovat počtem primárních částic a jejich geometrickým uspořádáním. (Thomas, Chan a Pothan, 2013, s. 76)

Tyto agregáty částic se působením Van der Waalsových sil shlukují v aglomeráty o typických rozměrech kolem 1 až 40 μm . Během míchání kaučukové směsi však dochází k opětovnému rozpadu těchto aglomerátů na částice o velikosti agregátů, které následně interagují s monomerními jednotkami po délce řetězce daného kaučuku. (Thomas, Chan a Pothan, 2013, s. 76)



Obrázek 7: Ukázka přibližných velikostí vyztužujících částic (Thomas, Chan a Pothan, 2013, s. 76)

Rozsah ztužení nezávisí však jen na velikosti částic plniva a jejich struktuře, ale také na aktivitě jeho povrchu. (Thomas, Chan a Pothan, 2013, s. 76)

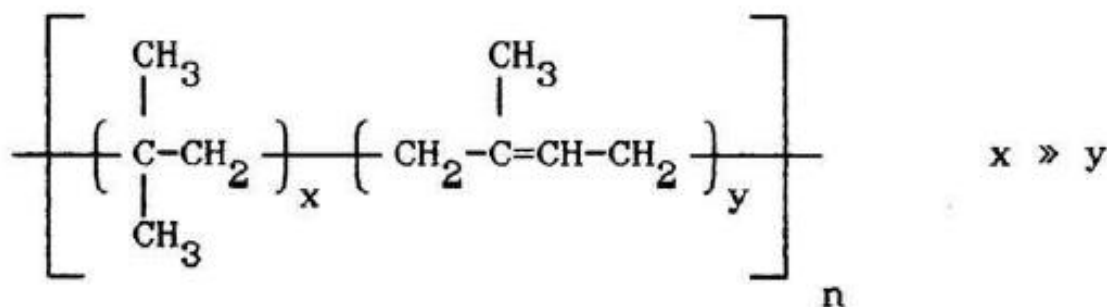
Aktivita plniva závisí na typu kaučuku a daném složení kaučukové směsi. Předpokládá se, že podstatou ztužujícího efektu je vzájemná interakce na fázovém rozhraní kaučuku a plniva, při které se mezi nimi vytvářejí fyzikální a chemické vazby. Aktivní plniva zvyšují viskozitu kaučukové směsi a podstatně zlepšují pevnostní charakteristiky jako je modul pružnosti, pevnost v tahu, strukturní pevnost nebo odolnost vůči oděru. Plniva, používaná v gumárenském průmyslu, můžeme rozdělit na sazové a nesazové (světlé). (Thomas, Chan a Pothan, 2013, s. 76)

4 BUTYLKAUČUK IIR A JEHO HALOGEN DERIVÁTY

4.1 Butylkaučuk

Tento speciální elastomer byl poprvé připraven v roce 1937 pracovníky výzkumného oddělení z „*Exxon Research and Engineering Company*“. Jednalo se o první elastomer na bázi isobutylenu, jež mohl být vulkanizován, prostřednictvím začlenění olefinické jednotky, tj. izoprenové, do molekuly polymeru. (Eirich, Erman a Mark, 2005, s. 64-65)

Butylkaučuk (dále pouze IIR) je kopolymer isobutylenu a isoprenu, přičemž jednotlivé šarže se vyznačují vlastnostmi, které jsou charakterizovány molekulovou hmotností (tzv. viskozita Mooney) a stupněm nenasycenosti, resp. počtem izoprenových jednotek. (Eirich, Erman a Mark, 2005, s. 64-65)



Obrázek 8: Monomerní jednotka IIR (Ducháček, 2006, s. 114)

Koncentrace dvojných vazeb je u IIR o jeden až dva řády nižší než u běžných nenasycených kaučuků jako je přírodní nebo butadienstyrenový kaučuk, proto probíhá jeho síťování běžnými vulkanizačními činidly příliš pomalu. Požadované rychlosti vulkanizace se dosahuje použitím tzv. urychlovačů. (Eirich, Erman a Mark, 2005, s. 64-65)

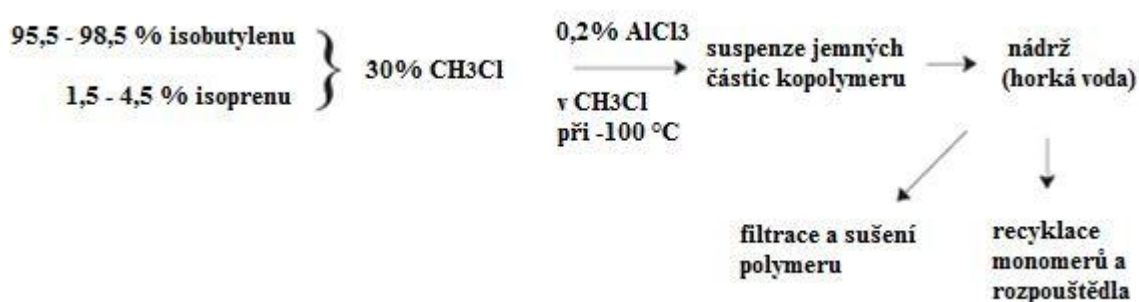
Daný kopolymer obsahuje 97 – 98 hm. % *isobutylenu* a 2 – 3 hm. % *isoprenu*, který do řetězce zavádí konjugovaný systém nenasycených dvojných vazeb, jenž umožňuje následné síťování jednotlivých řetězců pomocí sírných můstků. Isoprenová jednotka se může navázat do rostoucího řetězce teoreticky ve třech různých konfiguracích, a to prostřednictvím 1,2; 3,4 nebo 1,4 adice. Nicméně díky nukleární magnetické rezonanci bylo prokázáno, že jednotka isoprenu vstupuje do řetězce pouze v konfiguraci *cis* – 1,4. (Barlow, 1993, s. 56)

Americký chemik Flory odvodil vztah pro výpočet molekulové hmotnosti IIR z dynamické viskozity diisobutylenu při 20 °C dle následující rovnice: (Barlow, 1993, s. 56)

$$\log M = 5,378 + 1,56 \log \eta \quad [9]$$

Molekulová hmotnost IIR se pohybuje v rozmezí 300 – 500 000 a je velmi citlivá na teploty polymerizace nad -100 °C. Jen pro představu, v důsledku zvýšení teploty o 25 °C dochází k 5 – 10 násobnému poklesu molekulové hmotnosti IIR. Distribuce molekulových hmotností, neboli polydisperzita (M_w / M_n), je kvůli heterogenní povaze dané reakce kolem 3 až 5. (Eirich, Erman a Mark, 2005, s. 64-65)

IIR se připravuje kationovou polymerací isobutylenu a isoprenu, přičemž daná reakce je velice exotermní a probíhá za intenzivního chlazení při asi -90 až -98 °C s přibližně 0,2 % katalyzátoru $AlCl_3$ v metylchloridu o koncentraci 25 %. Samotná polymerizace je téměř okamžitá a je řízena vydatným chlazením prostřednictvím kapalného etylenu. (Eirich, Erman a Mark, 2005, s. 64-65)



Obrázek 9: Zjednodušené schéma přípravy IIR (Eirich, Erman a Mark, 2005, s. 64-65)

Pro udržení požadované nízké teploty, jsou jednotlivé monomerní jednotky a katalyzátor před přidáním do reaktoru ochlazovány na reakční teplotu. Efektivní disperze katalyzátoru je dosaženo velmi intenzivním mícháním směsi. Samotná reakce je poměrně exotermická, tudíž je žádoucí chlazení prostřednictvím kapalného etylenu, poněvadž molekulová hmotnost polymeru roste v závislosti na snižující se teplotě polymerizace. (Barlow, 1993, s. 58)

Při vlastní výrobě vzniká v reaktoru suspenze jemných částic butylkaučuku dispergovaná v metylchloridu. Nezareagované monomery a metylchlorid jsou vypláchnuty a odpařeny z reaktoru prostřednictvím horké vody a páry, aby mohly být následně po vysušení opět recyklovány do reaktoru. Horká voda obsahuje stearat zinečnatý (vápenatý) a antioxidant, jež zaručují prevenci vůči aglomeraci. Následně je polymer vytlačován a sušen v několika sušících kolonách. Přes systém dopravníků, opatřených chladicím zařízením, se výsledný produkt dopravuje na požadované místo. (IISRP, ©2016)

4.1.1 Vlastnosti a aplikace IIR vulkanizátů

Mezi významné vlastnosti IIR patří:

- Malá propustnost pro plyny (duše, vnitřní guma plášťů),
- Tepelná stabilita (vulkanizační membrány),
- Odolnost proti ozónu a vlivům počasí (střešní krytiny),
- Odolnost proti vlhkosti a chemikáliím,
- Tlumení vibrací a vysoký koeficient tření,
- Dobré dielektrické vlastnosti,
- Vysoká lepivost (i k PE a PP)
- Neplněný má dobrou pevnost, plniva ji snižují. (Jonšta, 2012, s. 46)

Vzhledem k chemicky inertní povaze IIR nedochází při procesu výroby ke snížení molekulové hmotnosti. Tato vlastnost umožňuje zpracování a míchání vulkanizátu při vysokých teplotách, kdy je zaručeno dosažení požadovaných vlastností směsi. IIR vulkanizáty se při vysoké teplotě míchají s nejrůznějšími plnivými, která modifikují výsledné vlastnosti výrobku. Sazemi plněné vulkanizáty vykazují pružnost, která je odrazem použitého množství, typu a velikosti částic sazí. Stejný efekt poskytují i minerální plniva jako jsou jíly, mastky nebo silika. Díky polyisobutylenu má IIR velmi malou propustnost pro plyny. *Fusco* zmiňuje, že propustnost butylkaučuku pro vzduch je při 65 °C asi 10x nižší než u NR. IIR membrána vykazuje rovněž nízkou propustnost pro plyny jako je helium, vodík, dusík nebo oxid uhličitý, a proto se IIR s výhodou používá k výrobě vzdušnic, membrán lisů a nejrůznějších typů těsnících prvků. (Ciesielski, 2000, s. 20-25; Dick, 2001, s. 175-176)

Tabulka 1: Receptura IIR typická pro vzdušnice pneumatik (v disk) (Rodgers, 2004, s. 150)

<i>Exxon Butyl 268</i>	100
<i>saze N660</i>	70
<i>parafinický procesní olej</i>	25
<i>ZnO</i>	5
<i>kyselina stearová</i>	1
<i>síra</i>	2
<i>TMTDS</i>	1
<i>MBT</i>	0,5

Vulkanizáty IIR mají díky nízkému obsahu dvojných vazeb (podobně jako vulkanizáty EPDM) velmi dobrou odolnost vůči povětrnosti, zvýšeným teplotám a ozonu. Díky nepolární povaze mají dobrou odolnost proti polárním rozpouštědlům, jako jsou např. ketony, ale naopak jsou málo odolné vůči kapalným uhlovodíkům. Malá pružnost IIR je předurčuje k dobrým tlumícím vlastnostem. Horní teplota použití (počátek tepelného stárnutí) je 121 °C, která však může být výrazně zvýšena pro IIR vulkanizované pryskyřicí. Při nízkých teplotách kolem -18 °C začínají vulkanizáty tuhnut, ovšem křehnou až při -70 °C. (Ciesielski, 2000, s. 20-25)

4.1.2 Vulkanizace IIR

U komerčně dostupných butylkaučuků se při jejich výrobě zpravidla používají tři základní druhy vulkanizace, tj.

- Vulkanizace sírou v přítomnosti urychlovače
- Síťování pomocí dioximů a jiných nitrososloučenin
- Působením polymethylol-fenolové pryskyřice (Dick, 2001, s. 175-178)

Podobně jako jiné vysoce nenasycené kaučuky lze i IIR síťovat prostřednictvím síry, přičemž samotná vulkanizace je aktivována pomocí oxidu zinečnatého a velmi aktivních organických urychlovačů jako je thiuram a dithiocarbamate, které zaručí dostatečný stav nasíťování. Mohou být použity méně aktivní akcelerátory typu derivátů tiazolu jako činidla, pro zlepšení zpracovatelnosti. (Dick, 2001, s. 175-178)

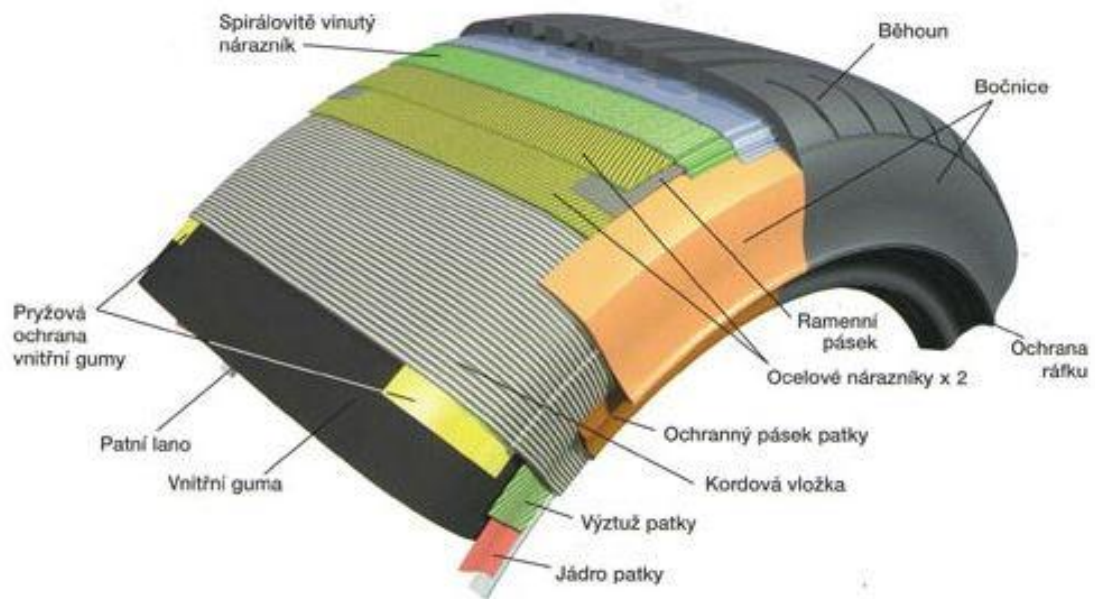
Síťování butylkaučuku účinkem p-chinon dioximu nebo p-chinon dioxim dibenzoátu probíhá přes oxidační reakci, kdy vzniká aktivní síťovací činidlo, p-dinitrosobenzene. Použitím oxidačního činidla PbO_2 dochází k velmi rychlé vulkanizaci. (Dick, 2001, s. 175-178)

Vulkanizování IIR a jiných elastomerů, obsahujících nenasycené olefinické jednotky pomocí polymethylol-fenolové pryskyřice, závisí na reaktivitě fenol-methylolových skupin. Butylkaučuky s nízkým obsahem nenasycených vazeb vyžadují aktivaci vulkanizace účinkem látek, obsahujících halogeny jako je $SnCl_2$, případně elastomerů na bázi halogenů, tj. chloroprenu. Tohoto typu vulkanizace se používá při výrobě IIR pro pneumatiky. (Dick, 2001, s. 175-178)

4.2 Halogen deriváty IIR

Halogenovaný typ butylkaučuku, jenž byl vyvinut v padesátých letech minulého století, za několik posledních dekad nahradil významné množství spotřeby běžného IIR. Jedná se totiž o jedinou formu, která může být použita pro výrobu bezdušových pneumatik, kde dodnes tvoří tzv. vnitřní gumu (viz. Obr. 21), což nyní představuje přes 60 % produkce ze všech typů IIR. (Dick a Rader, 2014, s. 69)

Toto je dáno možností *kovulkanizace* halogen derivátů butylkaučuku s běžnými elastomery jako je NR nebo butadienstyrenový kaučuk. U těchto se na rozdíl od IIR pro kovulkanizaci s jiným elastomerem dá použít oxid zinečnatý jako vulkanizační činidlo, a také vykazují vyšší adhezi ve směsích s jinými kaučuky. (Dick a Rader, 2014, s. 69)



Obrázek 10: Řez pneumatikou (ČESKÉ PNEU.CZ, ©2016)

Existují dva typy halogen derivátů butylkaučuku, které se připravují jeho halogenací. Jedná se o chlorovaný (*CIIR*) a bromovaný butylkaučuk (*BIIR*). (Erman, Mark a Roland, 2013, s. 431)

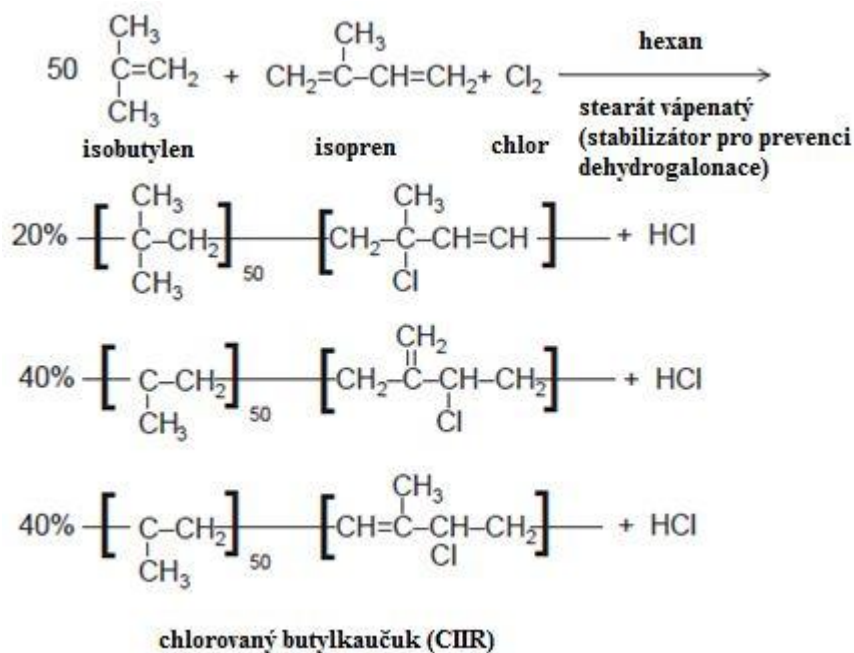
Tyto látky se vyznačují především velice nízkou propustností pro plyny a vlhkost, odolností vůči kyslíku či ozonu, a také tepelnou stabilitou. Jejich vlastnosti je předurčují k výrobě bezdušových pneumatik, nejrůznějších krytů a izolačních prvků pro dráty vysokého napětí nebo hadic chladičů pro spalovací motory automobilů. (Erman, Mark a Roland, 2013, s. 431)

Z uvedených halogen derivátů je bromobutyl dražší, ovšem na druhou stranu vykazuje lepší adhezi k jiným elastomerům. Také samotná reakce probíhá rychleji. Nicméně jeho nevýhodou oproti *CIIR* je tendence k degradaci během zpracování směsi. (Dick a Rader, 2014, s. 71)

4.2.1 Chlorovaný butylkaučuk

Tento speciální elastomer se vyrábí chlorací butylkaučuku, kde obsah chloru činí zpravidla 1,1 až 1,3 %. Oproti *IIR* má jisté výhody, jako je vyšší rychlost vulkanizace, menší sklony k trvalé deformaci a kompatibilita ve směsích s jinými kaučuky. (Dick a Rader, 2014, s. 70-71)

Proces výroby CIIR je následující:



Obrázek 11: Zjednodušené schéma přípravy CIIR (Dick a Rader, 2014, s. 71)

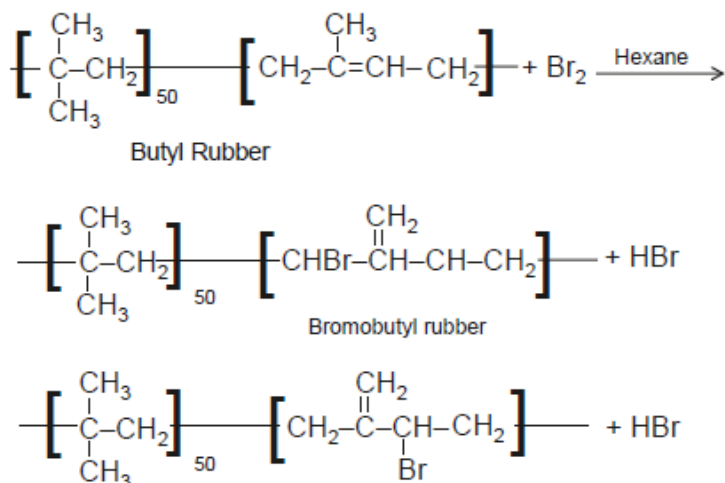
Obecná směs k přípravě CIIR obsahuje následující aditiva:

- akcelerátor
- antioxidant
- vulkanizační činidlo (ZnO, Zn stearát)
- peroxid
- síra
- retardér (MgO)
- fenolická pryskyřice
- UV absorbér (saze) (Dick a Rader, 2014, s. 70-72)

Daný elastomer se nejčastěji používá jako materiál pro výrobu pásových dopravníků, hadic, membrán, nejrůznějších těsnících prvků a především již zmíněný prvek tvořící vnitřní gumu a bočnice pneumatik. (Dick a Rader, 2014, s. 70-72)

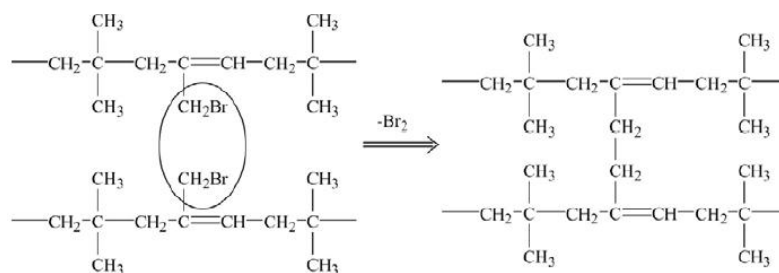
4.2.2 Bromovaný butylkaučuk

Stejně jako chlorovaný butylkaučuk je i BIIR kopolymer isobutylenu a isoprenu, obsahující reaktivní atom bromu namísto jednoho vodíkového atomu na izoprenové jednotce. (Dick a Rader, 2014, s. 70-72)



Obrázek 12: Zjednodušené schéma přípravy BIIR (Dick a Rader, 2014, s. 70-72)

Bromové atomy zde poskytují místa k vytvoření sítě v rámci daného polymerního řetězce, či sesíťování s vedlejšími řetězci. (Dick a Rader, 2014, s. 70-72)



Obrázek 13: Sesíťování sousedních řetězců BIIR (McKeen, 2012, s. 264)

Bromem modifikovaný IIR disponuje lepšími vlastnostmi jako je vyšší vytvrzovací schopnost, či lepší adheze oproti běžnému butylkaučuku bez halogenové modifikace, a to jej předurčuje k širšímu využití v průmyslu. (Dick a Rader, 2014, s. 70-72)

Důraz byl ve výrobě vždy kladen na stabilitu BIIR, jeho vyztužení a zlepšení mechanických a bariérových vlastností pomocí různých aditiv. To je způsobeno vznikem dvojných vazby při eliminaci HBr z řetězce, což vede k jeho teplotní nestabilitě.

Pro mnoho současných aplikací BIIR se vyžaduje rovněž jeho vyšší pevnost a co nejnižší propustnost pro plyny, zejména u výroby pneumatik. (Dick a Rader, 2014, s. 70-72)

4.3 Vliv složení IIR směsi na permeabilitu

Pro implementaci požadovaných vlastností, které jsou od dané směsi vyžadovány, se používají různé druhy nanoplňiv. Jako výztuž jsou značně využívány saze, avšak tyto mají vzhledem k jejich původu (ropa), jisté nevýhody při jejich získávání v podobě nadměrného množství odpadů a emisí skleníkových plynů. (Kotal, Banerjee a Bhowmick, 2016, s. 121-122)

Saze jsou tvořeny kulovitými částicemi, které se skládají do struktury agregátů s malým poměrem stran těchto útvarů, což nijak výrazně nezlepšuje bariérové, mechanické nebo elektrické vlastnosti daného kompozitu. (Kotal, Banerjee a Bhowmick, 2016, s. 121-122)

Uvedené vlastnosti mohou být vylepšeny použitím anorganických plňiv, jako jsou vrstevnaté silikáty, které poskytují kompozitům dobré bariérové vlastnosti při nízké ceně těchto plňiv. Anorganická plňiva ovšem vykazují obecně malou interakci s organickými polymery a tudíž je nutné tato nejprve modifikovat, za účelem jejich efektivnějšího začlenění do polymerní matrice. (Haiyan, 2004, s. 225–231)

Modifikace plňiv slouží ke zvýšení adheze plňiva ke kaučukové matici a tím k dosažení lepších výsledných vlastností plněného kompozitu. Většina vrstevnatých silikátů (jílů) však disponuje hydrofilním charakterem, oproti polymerům, které jsou naopak hydrofobní. Modifikací povrchu křemičitanů na organofilní (hydrofobní) charakter se dosahuje lepší interakce polymer-jíl. Tímto způsobem upraveným jílům se říká *organojíly*. (Haiyan, 2004, s. 225–231)

Pomocí transmisní elektronové mikroskopie (TEM) bylo prokázáno, že v takto plněných nanokompozitech vedle sebe koexistují jak exfoliované částice plňiva, tak i interkalační sloučeniny ve struktuře polymerní matrice. (Liang et kol., 2008, s. 270)

Řada výzkumů již prokázala výrazné zlepšení bariérových vlastností prostřednictvím silikátových nanočástic u běžně používaných kaučuků jako jsou butadienstyrenový kaučuk (SBR), butadien-akrylonitrilový (NBR) či NR. Ovšem podstatně méně prací se zabývalo snížením plynopropustnosti IIR, jakožto materiálu s nejnižší propustností pro plyny ze všech kaučuků. (Liang et kol., 2008, s. 271)

4.3.1 Montmorillonit

Montmorillonit (MMT), je minerál spadající do skupiny smektitu, představující jednu z nejdůležitějších skupin fylosilikátů. Vyskytuje se běžně jako součást jílových sedimentů a půd. Vzniká při zvětrávání vulkanických skel a tufitických hornin, objevuje se při zvětrávání serpentinitů nebo vzácně na hydrotermálních žilách. (ATLAS MINERÁLŮ, ©2016)

Je tvořen jemně zrnitými, celistvými nebo zemitými agregáty, které jsou složené z mikroskopických destiček. Symetrie je monoklinická s poměrně variabilní strukturou. Velká část přírodních MMT má turbostratickou strukturu. Barva je bílá, šedá či narůžovělá. (ATLAS MINERÁLŮ, ©2016)

Z chemického hlediska se jedná o hydratovaný, zásaditý křemičitan sodíku, vápníku, hliníku a hořčíku s chemickým vzorcem $(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. (ATLAS MINERÁLŮ, ©2016)

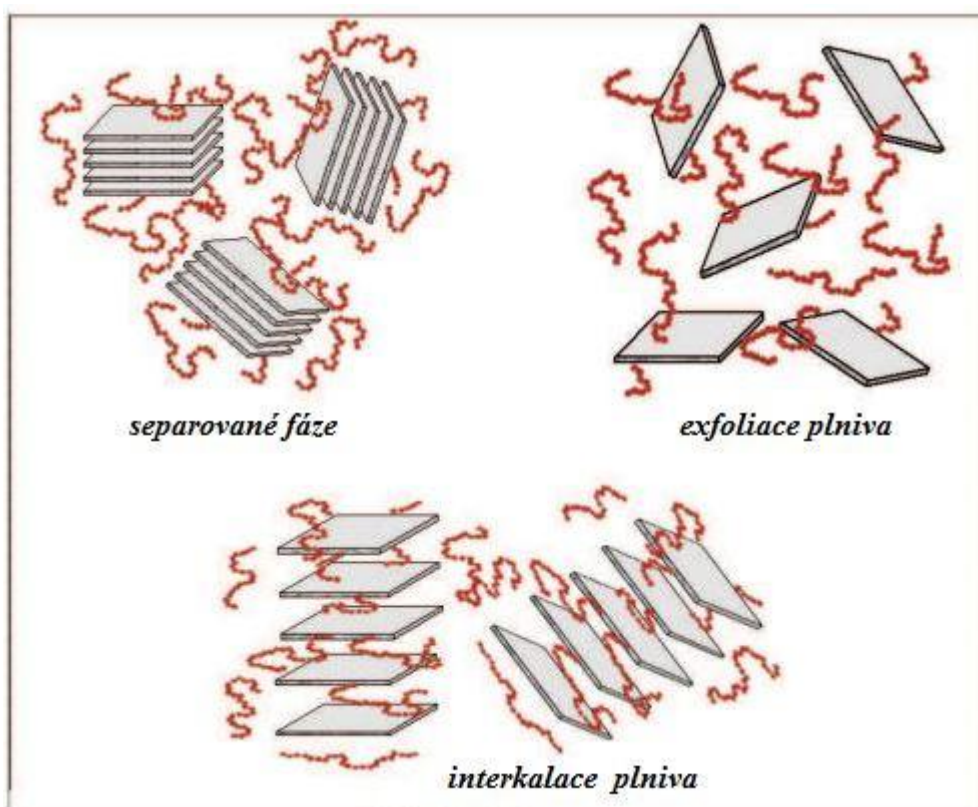


Obrázek 14: Snímek MMT pořízený skenovacím elektronovým mikroskopem (SEM) (MINERALOGY DATABASE, ©2014)

4.3.2 Modifikace MMT

Modifikací je myšlena interkalace do struktury MMT, způsobená pronikáním molekul organických látek do mezivrstevních prostor jílového minerálu. Samotný proces je spojen se zvětšováním mezivrstevní vzdálenosti, resp. expanzí struktury, protože interkalované organické molekuly mají větší rozměry než stávající hmota v mezivrstvích, tvořená anorganickými kationty kovů. (Martinec, 2013, s. 23-24)

Daná úprava se provádí za účelem zajištění kompatibility systému polymer-jíl, neboť MMT a jiné vrstevnaté silikáty vykazují hydrofilní povahu, tudíž nejsou vhodné pro interakci s polymerní maticí, disponující hydrofobní povahou. Základním principem je výměna kovových kationtů, vyskytujících se v mezivrstevních prostorech minerálu za kationty organické. Tímto se zvětšují prostory mezi vrstvami destiček silikátu, případně může docházet k exfoliaci plniva, a je tak dosaženo zvětšení měrného povrchu. Tímto způsobem upravený jíl se nazývá organicky modifikovaný montmorillonit (OMMT). (Martinec, 2013, s. 23-24)



Obrázek 15: Možnosti rozložení MMT plniva v polymerní maticí (Olad, 2011, s. 122)

Pro danou úpravu se minerál nejprve delaminuje ve vodě a následně se vmísí roztok, obsahující organické kationty. Nejčastěji se používají uhlovodíky, kde vazbu zprostředkovává amoniový a fosfoniový iont. Polymerní řetězce jsou k destičkovitým částicím MMT poutány prostřednictvím elektrostatických sil (Van der Waalsovy síly), které jsou tím větší, čím větší jsou organické kationty, nicméně záleží také na orientaci těchto organických kationtů (orientace řetězců) vůči povrchu destičky smektitu. (Martinec, 2013, s. 23-24)

Daným pokrýváním povrchu destiček MMT se postupně snižuje schopnost smektitu adsorbovat vodu. Tudíž ve výsledku vzniká suspenze vody a organicky modifikovaného montmorillonitu, které nejsou vzájemně mísitelné a tímto se stává OMMT hydrofobním. Podle druhu navázaného organického iontu je možno OMMT delaminovat v organických rozpouštědlech jak polárních (např. tetrahydrofuran), tak nepochárních (např. toluen). (Martinec, 2013, s. 23-24)

II. PRAKTICKÁ ČÁST

CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem této diplomové práce bylo:

1. Vypracování literární rešerše na téma butyl kaučuk a jeho halogen deriváty.
2. Příprava kaučukových směsí dle poznatků z rešerše.
3. Naměření a vyhodnocení získaných dat.
4. Interpretace získaných výsledků a formulace závěrů.

5 EXPERIMENT

Úkolem praktické části této práce bylo připravit kaučukovou směs, která by vykazovala co nejnižší propustnost pro plyny. Dle poznatků z rešerše byl zvolen právě zmiňovaný IIR, který ve směsi s přírodním kaučukem a vhodně zvolenými plnivými měl zaručit požadované, výše zmíněné vlastnosti.

5.1 Příprava směsí

Bylo připraveno celkem 5 směsí ke stanovení vybraných charakteristik. Předmětem sledování a následného vyhodnocení byl přírodní kaučuk SMR 20 a butylkaučuk šarže BK-1675N s deklarovanými 1,4 – 1,8 % izoprenových jednotek.

Tyto kaučuky byly dále samostatně vyztuženy prostřednictvím jílu montmorillonit, šarže *Cloisite*[®] 15A a jiných gumárenských aditiv a následně se připravila ke srovnání jílem plněná směs obou zmíněných kaučuků.

5.1.1 Použité látky

K experimentální části práce byly použity veškeré materiály z laboratoří UTB. Jak již bylo zmíněno, jednalo se především o dva typy kaučuku, syntetického IIR a přírodního NR.

Pro požadované vlastnosti, o kterých mimo jiné pojednává tato práce, byl zvolen butylkaučuk šarže BK-1675N.

Tento typ kaučuku je přímo určen pro výrobu vzdušnic pneumatik, membrán, těsnících prvků, tlumičů vibrací, pásových dopravníků a jiných technických součástí v průmyslu.

Tabulka 2: Některé vybrané vlastnosti materiálu BK-1675N (UNITED CHEMICAL PRODUCTS, ©1995)

butylkaučuk BK-1675N	
Viskozita Mooney (ML 1+8 při 125 °C)	51 +/- 5
Obsah těkavých látek [hm. %]	max. 0,30
Obsah popela [hm. %]	max. 0,30
Obsah antioxidantu [hm. %]	0,02 až 0,20
Modul při 300% prodloužení [MPa]	7
Pevnost v tahu [MPa]	17
Maximální prodloužení [%]	630
Obsah isoprenových jednotek [mol %]	1,7 +/- 0,2

Dále to byl přírodní kaučuk SMR 20, tedy „*Standard Malaysian Rubber*“ s 20 % obsahem nečistot, který měl ve směsi s IIR zlepšit sledované vlastnosti.

V následující tabulce jsou zmíněny specifikace kaučuku typu SMR 20, platné od 1. 10. 1991, které uvádí na svých stránkách společnost *Resinex Czech Republic s.r.o.* (RESINEX Group, ©2016)

Tabulka 3: Některé vybrané vlastnosti materiálu SMR 20 (RESINEX Group, ©2016)

přírodní kaučuk SMR 20	
Nečistoty zbývající na 44 μ apertuře (max., hm.%)	0,16
Obsah popela (max., hm.%)	1
Dusík (max., hm.%)	0,6
Těkavé látky (max., hm.%)	0,8
Rychlá plasticita Wallace (Po) (min)	30
Index retence plasticity (PRI) (min., %)b	40
Barva Lovibond – individuální hodnota (max) / rozmezí (max)	-
Viskozita Mooney ML(1'+ 4') 100 °Cb	-
Barevné označení	červené
Barva plastového obalu	transparentní
Barva plastového proužku	bílá neprůhledná

Další použité chemikálie:

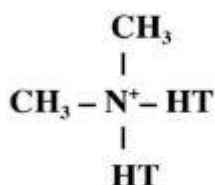
ZnO ... aktivátor vulkanizace, zinková běloba

výrobce: *SlovZink a.s.*, Továrenská 545, 018 64 Košeca

saze ... plnivo, šarže STERLING[®] V, označení N660,

výrobce: *CS CABOT, spol. s.r.o.*, Masarykova 753, 757 27 Valašské Meziříčí

Cloisite[®] 15A ... plnivo ke zlepšení bariérových vlastností, přírodní montmorillonit modifikovaný kvarterní amoniou solí,



Obrázek 16: Organický
modifikovaný montmorillonit
(NEUTRINO, ©2011)

kde skupiny HT jsou nenasycené tuky (~ 65 % C18, ~ 30 % C16, ~ 5 % C14)

Tabulka 4: Typická velikost suchých částic (NEUTRINO, ©2011)

< 10%	< 50 %	< 90 %
2 μm	6 μm	13 μm

síra ... vulkanizační činidlo, s obsahem oleje

výrobce: *Bochemie a.s.*, Lidická 326, 735 81 Bohumín

parafinový olej ... procesní olej šarže NYFLEX 228

výrobce: *Brenntag Polska Sp. z o.o.*, Józefa Bema 21, 47-224 Kędzierzyn-Koźle, Polsko

MBT-80 ... urychlovač sírné vulkanizace značky Rhenogran[®], 80 % mercaptobenzothiazole, 20 % elastomerní pojiva a dispergátory

výrobce: *Rhein Chemie Additives GmbH*, Düesseldorfer Strasse 23-27, 68219 Mannheim, Německo

TMTD-80 ... urychlovač sírné vulkanizace značky Rhenogran[®], 80 % tetramethylthiuram disulfide, 20 % elastomerní pojiva a dispergátory

výrobce: *Rhein Chemie Additives GmbH*, Düesseldorfer Strasse 23-27, 68219 Mannheim, Německo

5.1.2 Receptura směsí

Pro vlastní měření byly zhotoveny nejprve referenční vzorky z jednotlivých kaučuků, a to GK-1 z přírodního kaučuku SMR 20 a GK-2 z butylkaučuku BK-1675N. Následně se do systému zavedlo plnivo Cloisite 15A a připravila se butylkaučuková směs s tímto plnivem GK-3 a jílem plněná směs z přírodního kaučuku GK-4. Posledním vzorkem (GK-5) byla směs SMR 20 a BK-1675N, rovněž plněná montmorillonitem, která se kvůli špatnému mísení těchto kaučuků musela připravit ve dvou fázích. V první fázi se zamíchala sazová předsměs z přírodního kaučuku, sazí a oleje. Druhou fází bylo míchání této předsměsi s butylkaučukem a ostatními surovinami, uvedenými v následujících tabulkách.

Tabulka 5: Složení jednotlivých kaučukových směsí v dsk

surovina	Složení směsí [dsk]				
	GK-1	GK-2	GK-3	GK-4	GK-5
SMR - 20	100	0	0	100	0
IIR	0	100	100	0	50
saze N660	70	70	70	70	0
sazová předsměs	0	0	0	0	145
Cloisite 15 A	0	0	20	20	10
olej Nyflex 228	25	25	25	25	0
ZnO	5	5	5	5	5
síra	2	2	2	2	2
TMTD - 80C	1	1	1	1	1
MBT - 80	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
celkem	203,5	203,5	223,5	223,5	213,5

Tabulka 6: Receptura sazové předsměsi pro GK-5

surovina	DSK
SMR - 20	50
saze N660	70
olej Nyflex 228	25
celkem	145

Po navážení uvedených surovin se mohlo začít s vlastní přípravou jednotlivých směsí. K tomu posloužil v prvním kroku hnětič, kde se nejprve míchaly kaučuky se sazemi, procesním olejem, ZnO, případně s plnivem Cloisite 15 A. Druhým krokem bylo míchání těchto „předsměsí“ na dvouválci s urychlovači vulkanizace a sírou. Po přidání všech gumárenských přísad se každá směs několikrát protáhla štěrbinou dvouválce pro rovnoměrnější dispergaci plniva.

Tabulka 7: Časové rozvržení míchání směsí GK-1 a GK-2

surovina	čas [min]
SMR - 20 nebo IIR	0:00
ZnO	2:00
½ sazí	3:00
¼ sazí + ½ oleje	5:00
¼ sazí + ½ oleje	7:30
vypuštění směsi z hnětiče	10:30
dvouválec Farrel	
urychlovače	10:30
síra	12:30

Tabulka 8: Časové rozvržení míchání směsí GK-3 a GK-4

surovina	čas [min]
SMR – 20 nebo IIR	0:00
ZnO	2:00
Cloisite 15 A	3:00
½ sazí	5:00
¼ sazí + ½ oleje	7:30
¼ sazí + ½ oleje	10:30
vypuštění směsi z hnětiče	12:30
dvouválec Farrel	
urychlovače	12:30
síra	14:30

V případě směsi GK-5, se kvůli špatnému mísení obou kaučuků musela připravit nejdříve sazová předsměs z NR, sazí a procesního oleje. Poté se mohla připravit směs GK-5

z předem připravené sazové předsměsi, IIR, ZnO a organicky modifikovaného montmorillonitu Cloisite 15 A v pořadí, uvedeném níže (viz. Tabulka 9 a 10).

Tabulka 9: Časové rozvržení míchání sazové předsměsi

surovina	čas [min]
SMR - 20	0:00
½ sazí	2:00
¼ sazí + ½ oleje	4:30
¼ sazí + ½ oleje	7:30
vypuštění směsi z hnětiče	10:00

Tabulka 10: Časové rozvržení míchání směsi GK-5

surovina	čas [min]
IIR	0:00
sazová předsměs	2:00
ZnO	4:00
Cloisite 15 A	5:00
vypuštění směsi z hnětiče	8:30
dvouválec <i>Farrel</i>	
urychlovače	8:30
síra	10:30

5.1.3 Použité pracovní zařízení

Jednotlivé zkušební směsi byly připraveny v laboratoři UTB. V prvním kroku prostřednictvím hnětiče *Pomini Farrel* při teplotě 55 °C a otáčkách $n = 71 \text{ min}^{-1}$, kde se kaučuky mísily v určitém pořadí a čase s aktivátory, plnivý a procesním olejem.



Obrázek 17: Hnětič pro míchání kaučukových směsí s externím ohřevem a chlazením (Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně: Fakulta technologická, ©2016)

Přírodní kaučuk (v našem případě SMR 20) má obecně vysokou molekulovou hmotnost, tudíž bylo nutné tento před mícháním v hnětiči nejprve plastikovat několika protaženími přes štěrbinu dvouválce *Farrel*.

Druhým krokem bylo míchání těchto předsměsí prostřednictvím dvouválce *Farrel*, který pracoval za teploty 75 °C ($n_1 = 12 \text{ min}^{-1}$ a $n_2 = 15 \text{ min}^{-1}$), s urychlovači a sírou. Po zamíchání těchto látek se každá směs několikrát z dvouválce odřízla a vrátila zpět do jeho štěrbinu k dosažení vyšší homogenity.



Obrázek 18: Dvouválec Farrel G-2603 150x330 mm
(Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně: Fakulta technologická, ©2016)

U takto připravených směsí zbývalo určit čas, potřebný k jejich optimální vulkanizaci při dané teplotě. K tomuto posloužil reometr MONSANTO100, jehož výstupem je grafická závislost kroučícího momentu, ze které se následně určily časy, potřebné k navulkanizování konkrétních směsí.



Obrázek 19: Reometr Monsanto 100 (Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně: Fakulta technologická, ©2016)

Po vyhodnocení grafických závislostí pro jednotlivé směsi (viz. Příloha 1) byly určeny časy, potřebné k optimální vulkanizaci t_{90} a dle vztahu vypočítány hodnoty odpovídajících kroutících momentů $M_{(90)}$.

$$M_{(90)} = M_L + 0,9(M_H - M_L) \quad [10]$$

Tabulka 11: Vyhodnocení vulkanizačních charakteristik připravených směsí

Směs	M_L [dNm]	M_H [dNm]	$M_{(90)}$ [dNm]	t_{90} [min]
GK-1	15	70,5	65	3,3
GK-2	12,7	60	55,3	52,5
GK-3	14	56	51,8	102,5
GK-4	13,5	76,2	69,9	5,3
GK-5	13	64,5	59,4	3,8

Při tomto poznatku se mohly vylisovat vzorky jednotlivých směsí pro příslušné zkoušky. Pro toto byly k dispozici dva hydraulické lisy, temperované na teplotu 150 °C, kde se tyto

vzorky lisovaly přes rámečky o tloušťkách, potřebných ke zhotovení definovaných zkušebních těles. Ty byly zhotoveny jednak pro zkoušky mechanických vlastností, jako je tahová zkouška, dále zkoušku odrazové pružnosti a tvrdosti, a na druhé straně se testovaly bariérové vlastnosti vzorků zkouškou plynopropustnosti.



Obrázek 20: Hydraulický vulkanizační lis IGTT (Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně: Fakulta technologická, ©2016)

5.2 Zkoušky mechanických vlastností

5.2.1 Tahová zkouška

Dle ČSN ISO 37 (2012) *Pryž, vulkanizovaný nebo termoplastický elastomer - Stanovení tahových vlastností*

K tahové zkoušce byla přes formu 150 x 150 x 2 mm z jednotlivých směsí vylisována destička, ze které se na hydraulickém vysekávacím stroji *ZPS 06102 P1* zhotovila normalizovaná zkušební tělesa.

Destičky se pokládaly na podložku z tvrdé pryže a pomocí lisu, fólie a ostrého vysekávacího nože se připravilo 6 zkušebních těles z každé směsi.

Pro samotné měření posloužilo trhací zařízení *Tensometer T10D* s pneumatickými čelistmi, jehož součástí je PC se softwarem, pro záznam tahových charakteristik.

Po nastavení požadovaných závislostí v programu, se před měřením každé zkušební těleso změřilo pomocí digitálního měřidla na třech místech v deformační zóně a následně upnulo do čelistí a extenziometru trhacího zařízení.



Obrázek 21: Hydraulický vysekávací stroj *ZPS 06102 P1* a trhací zařízení *Tensometer T10D* pro vyhodnocování tahových vlastností vzorků (Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně: Fakulta technologická, ©2016)

Diskuze výsledků

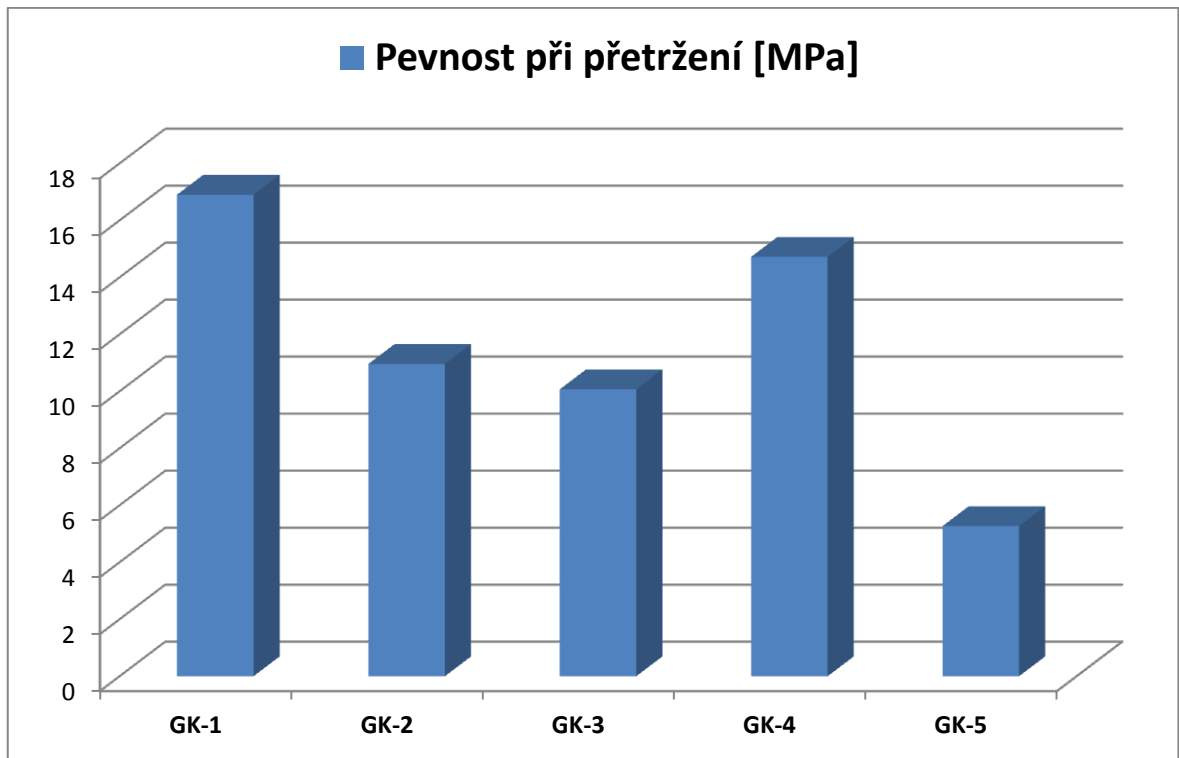
Výstupem trhacího zařízení jsou tahové charakteristiky jako pevnost při přetržení, poměrné prodloužení, tažnost, modul při jmenovitém prodloužení atd. Z těchto jednotlivých vlastností byly vypočítány průměrné hodnoty, mediány a směrodatné odchylky, ze kterých byla sestavena tabulka.

Z naměřených údajů a grafických závislostí jsou zřejmé tyto závěry. U přírodního kaučuku, plněného organicky modifikovaným montmorillonitem, mělo dané plnivo vliv na snížení pevnosti v tahu o více než 2 MPa, zatímco například modul pružnosti při 100% prodloužení se zvýšil o více jak 1 MPa oproti přírodnímu kaučuku bez jílového plniva.

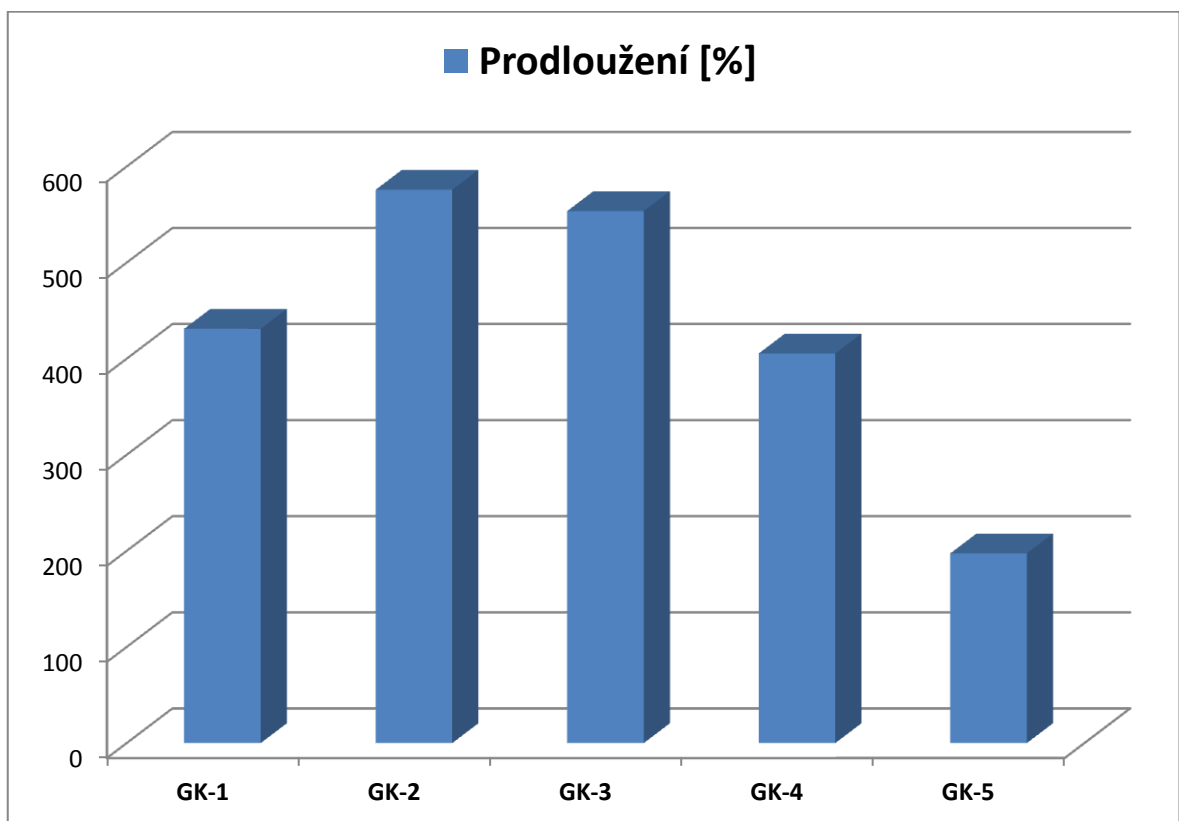
V případě IIR došlo vlivem plnění směsi prostřednictvím MMT k méně výraznému poklesu pevnosti o necelý 1 MPa. Nicméně modul při jmenovitém prodloužení se u montmorillonitem plněného butylkaučuku snížil taktéž.

U plněné směsi přírodního kaučuku s IIR (GK-5) vycházela nejnižší pevnost v tahu a tažnost ze všech testovaných směsí. Ovšem na druhou stranu vycházel relativně vyšší modul při 100% protažení.

Po vyhodnocení tahové zkoušky je zřejmé, že MMT mělo vliv na zhoršení tahových vlastností u všech měřených směsí.



Graf 1: Průměrné hodnoty pevnosti při přetržení pro všechny měřené směsi



Graf 2: Průměrné hodnoty maximálního prodloužení pro všechny měřené směsi

Tabulka 12: Výsledky tahové zkoušky pro všechny směsi

	Pevnost při přetržení [MPa]	Prodloužení [%]	Modul 50%[MPa]	Modul 100%[MPa]	Modul 200%[MPa]	Modul 300%[MPa]	Modul 500%[MPa]
GK-1							
průměr	16,90	431,13	1,38	2,70	6,54	11,26	0,00
medián	16,85	431,73	1,37	2,70	6,49	11,24	0,00
směrodatná odchylka	0,16	3,86	0,02	0,04	0,13	0,28	0,00
GK-2							
průměr	10,96	575,86	1,36	1,88	3,74	5,44	9,44
medián	11,10	577,15	1,07	1,93	3,78	5,40	9,42
směrodatná odchylka	0,39	16,78	0,40	0,08	0,10	0,09	0,20
GK-3							
průměr	10,07	553,68	1,19	1,60	2,59	3,80	6,09
medián	10,05	636,95	1,18	1,59	2,56	3,78	6,95
směrodatná odchylka	0,35	152,94	0,04	0,06	0,12	0,18	2,80
GK-4							
průměr	14,72	405,45	2,43	3,87	7,23	10,86	0,00
medián	14,65	407,83	2,44	3,88	7,29	10,95	0,00
směrodatná odchylka	0,31	8,88	0,08	0,10	0,15	0,26	0,00
GK-5							
průměr	5,27	197,38	2,06	3,24	2,74	0,00	0,00
medián	5,25	196,55	2,09	3,26	2,81	0,00	0,00
směrodatná odchylka	0,15	9,23	0,09	0,12	2,53	0,00	0,00

5.2.2 Zkouška odrazové pružnosti

Úkolem zkoušky bylo stanovení odrazové pružnosti dle normy ČSN 62 1480 (1992) „Stanovení odrazové pružnosti pryže“.

Podstatou dané zkušební metody je měření výšky, do které se vlivem pružnosti zkoušeného materiálu odrazí kyvadlo a následně se na stupnici přístroje odečte hodnota odrazové pružnosti R , která vyjádřena poměrem této výšky k původní výšce kyvadla ve výchozí poloze. Jelikož se jedná o poměrnou hodnotu, vyjadřuje se v procentech dle vztahu,

$$R = \frac{h}{H} \cdot 100[\%] \quad [11]$$

kde h je výška nárazníku kyvadla po odražení a H je původní výškou kyvadla nárazníku ve výchozím postavení.

Jako zkušební tělesa byly použity zbytky z vylisovaných a vysekaných destiček pro tahovou zkoušku o tloušťce 2 mm, přičemž se navrstvily 3 tyto výlisky na sebe na požadovanou tloušťku 6 mm.

Pracovní část zkušebního zařízení se skládá z kladiva s nárazníkem ve tvaru ocelové kuličky o průměru 7,5 cm, která má potenciální energii 0,5 J a rychlost pádu 2 m/s. Součástí kyvadla je ručička, která při jeho zpětném chodu určí na stupnici přímo hodnotu odrazové pružnosti, vyjádřenou v %.



Obrázek 22: Zařízení pro měření odrazové pružnosti podle Schoba

Po upnutí vzorků do zkušebního zařízení byla vždy před jednotlivými měřeními provedena mechanická kondicionace. Samotné měření se provádělo třikrát na dvou vzorcích od každé směsi a z naměřených hodnot byly statisticky vyhodnoceny mediány a jejich průměr.

Tabulka 13: Výsledky zkoušky odrazové pružnosti pro jednotlivé směsi

Směs	Zkušební vzorek	Odrazová pružnost R [%]			medián	průměr
		Číslo měření				
		1	2	3		
GK-1	1	50	49	50	50,0	49,0
	2	48	48	49	48,0	
GK-2	1	11	10,5	11	11,0	10,8
	2	10,5	10	10,5	10,5	
GK-3	1	9	9,5	9	9,0	8,8
	2	8,5	9	8,5	8,5	
GK-4	1	36	35	36	36,0	35,0
	2	34	33,5	34	34,0	
GK-5	1	26	26	25	26,0	25,5
	2	25	24,5	25	25,0	

Diskuze výsledků

Pro každou směs se testovaly vždy dvě zkušební tělesa po třech měřeních. U každého zkušebního tělesa byl vypočten medián a následně se z těchto mediánů vypočítala průměrná hodnota odrazové pružnosti R [%].

Po vyhodnocení zkoušky bylo patrné, že nejvyšší odrazovou pružností disponuje směs GK-1, tedy přírodní kaučuk bez jílového plniva, jehož hodnota byla $R \sim 49$ %. S obsahujícím plnivem odrazová pružnost přírodního kaučuku významně klesla, a to na hodnotu $R \sim 35$ %, což znamená přibližně 30% pokles odrazové pružnosti. Butylkaučuk vykazoval podstatně nižší odrazovou pružnost než NR. V případě IIR však plnivo Cloisite 15A snížilo podstatně méně výrazně odrazovou pružnost daného materiálu. V případě jílem plněné směsi kaučuků GK-5 byla odrazová pružnost $R \sim 30$ %.

Obecně lze tedy konstatovat, že použití plniva montmorillonit, mělo negativní vliv na výsledné hodnoty odrazové pružnosti jak u přírodního kaučuku, kde byl pokles podstatně výraznější, tak i v případě butylkaučuku. U směsi GK-5 zřejmě odrazová pružnost odpovídala poměru množství jednotlivých kaučuků ve směsi a nižšímu obsahu

organicky modifikovaného montmorillonitu, než v případě ostatních směsí, které obsahovaly dané plnivo.

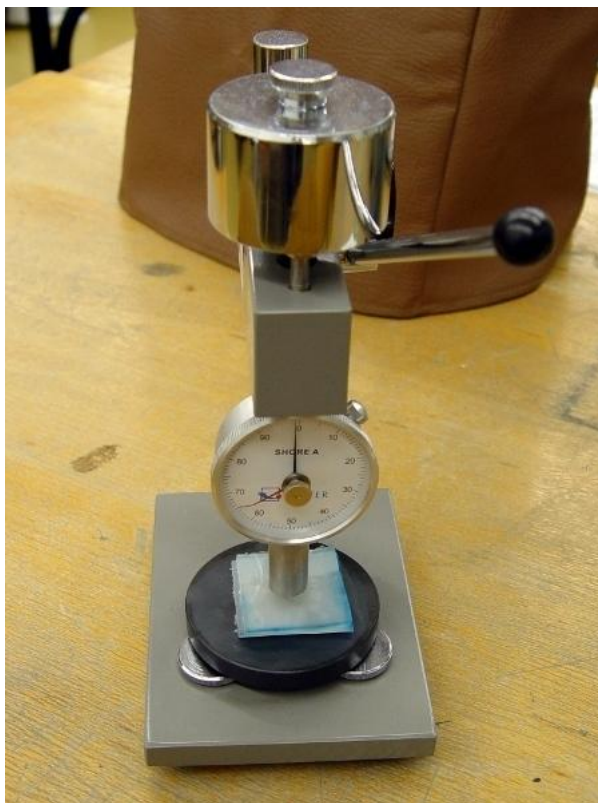
5.2.3 Zkouška tvrdosti

Další zkouškou mechanických vlastností bylo měření tvrdosti vzorků kapesním tvrdoměrem typu *Shore A*, dle ČSN ISO 7619 (1993) „*Stanovení tvrdosti vtlačováním hrotu kapesních tvrdoměrů*“.

Principem zkoušky je měření hloubky vniknutí stanoveného zkušební tělesa, hrotu, do vtlačovaného materiálu. Tvrdost je pak nepřímá úměrná hloubce vniknutí hrotu do materiálu a je závislá na modulu pružnosti materiálu a viskoelastických vlastnostech materiálu.

Měření bylo provedeno u pěti vzorků od každé směsi. Každý zkušební vzorek byl tvořen ze tří vrstev vylisovaných destiček, aby byla splněna podmínka na minimální tloušťku zkušební tělesa 6 mm. Další podmínkou zkoušky je dostatečná velikost vzorků, aby se mohlo měřit nejméně 12 mm od kteréhokoliv okraje zkušební tělesa.

Nástrojem pro vlastní měření byl tvrdoměr *HBA 100-0* (typ *Shore A*). Daný přístroj se skládá ze zkušební hrotu, který je tvořen kalenou ocelovou tyčinkou o průměru $1,25 \pm 0,15$ mm, opěrné patky, stupnice pro měření stupně vysunutí hrotu z opěrné patky a kalibrované pružiny, působící na zkušební hrot tvrdoměru.



Obrázek 23: Tvrdoměr HBA 100-0 (Shore A) (Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně: Fakulta technologická, ©2016)

Z naměřených hodnot byl statisticky vyhodnocen medián.

Tabulka 14: Výsledky zkoušky tvrdosti pro jednotlivé směsi

Směs	Číslo měření	Tvrdość Shore A	medián
GK-1	1	51	51,5
	2	51,5	
	3	51,5	
	4	52	
	5	52,5	
GK-2	1	48,5	47,5
	2	47,5	
	3	47	
	4	47,5	
	5	46,5	
GK-3	1	49,5	48,5
	2	48,5	
	3	49	
	4	47,5	
	5	47	
GK-4	1	62,5	63
	2	61,5	
	3	63	
	4	63,5	
	5	63,5	
GK-5	1	58,5	58,5
	2	58	
	3	59	
	4	58,5	
	5	58	

Diskuze výsledků

Od každé směsi bylo zkoušeno celkem pět vzorků a z naměřených hodnot byl statisticky vyhodnocen medián.

Nejnižší tvrdost byla naměřena u butylkaučuku bez jílového plniva, jehož hodnota byla 47,5 jednotek Shore A. V případě IIR plněného prostřednictvím organicky modifikovaného montmorillonitu, byla tvrdost jen nepatrně vyšší, a to 48,5 Shore A. U přírodního kaučuku byl vliv plniva MMT na tvrdost směsi o mnoho výraznější, přičemž daný vzorek, jehož tvrdost činila 63 jednotek Shore A, vykazoval nejvyšší tvrdost ze všech měřených

směsí a oproti přírodnímu kaučuku bez plniva Cloisite 15A, jehož hodnota tvrdosti byla 51,5 jednotek Shore A, disponoval o dost vyšší tvrdostí.

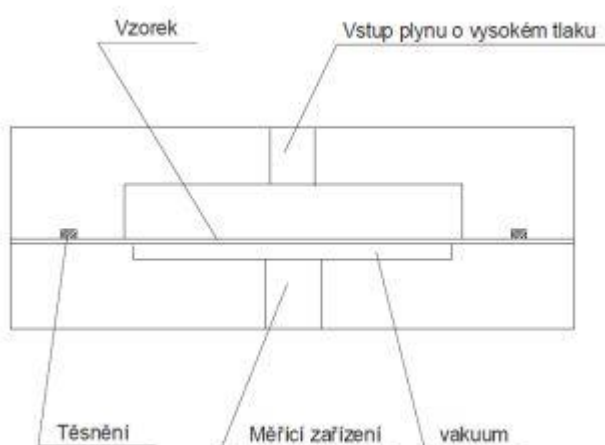
Ve směsi butylkaučuku s přírodním kaučukem a MMT plnivem bylo dosaženo 58,5 jednotek stupnice tvrdosti Shore A.

Lze tedy konstatovat, že organicky modifikovaný montmorillonit měl u obou kaučuků vliv na nárůst tvrdosti, který byl ovšem patrnější u kaučuku přírodního.

5.3 Zkouška plynopropustnosti

Měření plynopropustnosti bylo prováděno dle normy ČSN 64 0115 (1992) „*Stanovení propustnosti plastů a pryží pro plyny. Metoda konstantního objemu*“ na přístroji zkonstruovaném v laboratořích UTB.

Princip dané metody spočívá v tom, že vzorek vložený do měřicí komory vytváří dva oddělené prostory, přičemž na jedné straně je přetlak, kam se přivádí konkrétní plyn, pro který se daná zkouška provádí. Druhý prostor oddělený polymerní membránou tvoří komora s podtlakem, jenž je vytvářen vývěvou.



Obrázek 24: Schéma aparatury (Venený, 2013, s. 86)

Ve vysokotlaké komoře byl tlak $3 \cdot 10^5$ Pa, kdežto na druhé straně membrány byl podtlak $1 \cdot 10^5$ Pa, tudíž rozdíl tlaků činil teoreticky 4 bary. Měření bylo prováděno při teplotách 30 a 70 °C. Permeačním plynem pro vlastní měření byl dusík. Objem nízkotlaké komory činil $19,515 \text{ cm}^3$ a plocha kaučukové membrány $30,533 \text{ cm}^2$.

Zkušební vzorky se připravily lisováním destiček o tloušťce 1 mm, ze kterých byl následně vystřižen požadovaný tvar (průměr 85 mm). Před samotným měřením byla u každého vzorku změřena tloušťka na pěti místech a vypočtena průměrná hodnota tloušťky zkušebních těles.

Zkušební metodou byla metoda konstantního objemu. Z naměřených hodnot byly sestaveny grafy závislosti změny tlaku na čase, ze kterých se následně určila směrnice lineární části těchto křivek. Daná směrnice byla posléze doplněna do vztahu pro výpočet permeability, uvedeném v teoretické části práce.

U každé směsi byla provedena dvě měření pro každou teplotu (30 a 70 °C). Dle zjištěné směrnice grafu závislosti tlak – čas, jenž odpovídá nárůstu tlaku v nízkotlaké komoře, byla vypočtena hodnota permeačního koeficientu P_e pro jednotlivé vzorky. Z vypočtených výsledků byla statisticky vyhodnocena průměrná hodnota koeficientu P_e a směrodatná odchylka.

Tabulka 15: Permeační koeficient P_e a jeho směrodatná odchylka pro dusík při 30 a 70 °C

Směs	P_e pro dusík při 30 °C [mol/m·s·Pa] x 10 ⁻¹⁵	P_e pro dusík při 70 °C [mol/m·s·Pa] x 10 ⁻¹⁵
GK-1	2,77 ± 0,06	12,08 ± 0,13
GK-2	0,23 ± 0,03	2,51 ± 0,11
GK-3	0,10 ± 0,002	2,17 ± 0,10
GK4	1,44 ± 0,18	8,05 ± 0,24
GK-5	0,49 ± 0,03	5,45 ± 0,22

Diskuze výsledků

Tabulka 11 ukazuje výsledky měření plynopropustnosti připravených směsí, které bylo prováděno při dvou teplotách, a to při 30 a 70 °C. Každý vzorek byl měřen dvakrát pro každou teplotu.

Z tabulky je patrné, že nejvyšší permeační koeficient má směs GK-1, tedy přírodní kaučuk bez plniva Cloisite 15 A, jehož hodnota při 30 °C činí $P_e = 2,77 \cdot 10^{-15}$ mol/m·s·Pa. U butylkaučukové směsi bez jílového plniva GK-2 je při stejné teplotě permeační koeficient roven $0,23 \cdot 10^{-15}$ mol/m·s·Pa, tudíž výsledek jen potvrzuje zmínku rešerše o deseti násobně nižší propustnosti IIR než je tomu u NR.

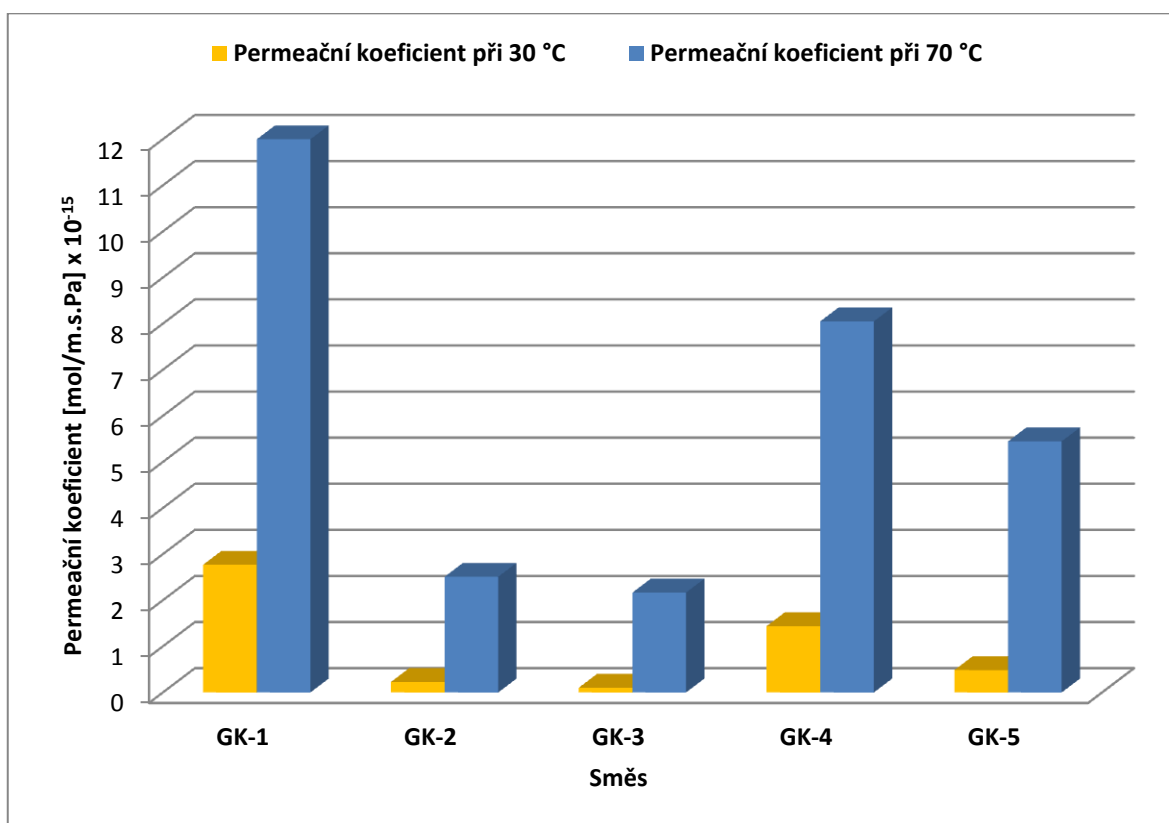
Nicméně v IIR směsi s plnivem Cloisite 15 A (GK-3), bylo dosaženo markantního snížení plynopropustnosti na hodnotu $0,10 \cdot 10^{-15}$ mol/m·s·Pa, tedy o přibližně 55 % nižší propustnosti pro plyny než vykazoval butylkaučuk bez jílového plniva.

U jílem plněného přírodního kaučuku (GK-4) se jeho plynopropustnost rovněž snížila téměř na poloviční hodnotu, a to na $P_e = 1,44 \cdot 10^{-15}$ mol/m·s·Pa, což odpovídá snížení o zhruba 48 %.

Ve směsi GK-5, tedy směsi butylkaučuku s přírodním kaučukem a plnivem Cloisite 15A bylo vzhledem k poměru kaučuků (menší navážka IIR) ve směsi a o polovinu nižšímu

obsahu jílového plniva než u samostatně plněných kaučuků, dosaženo také poměrně nízkého permeačního koeficientu $P_e = 0,49 \cdot 10^{-15} \text{ mol/m}\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}$.

Při teplotě 70 °C měla největší míru propustnosti pro plyn rovněž směs GK-1, kde se oproti 30 °C zvýšil koeficient permeability téměř pětinasobně na hodnotu $12,08 \cdot 10^{-15} \text{ mol/m}\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}$. Naopak nejnižší plynopropustnost při 70 °C vykazovala opět směs GK-3, tedy butylkaučuk, plněný organicky modifikovaným montmorillonitem, kde hodnota permeačního koeficientu činila $2,17 \cdot 10^{-15} \text{ mol/m}\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}$.



Graf 3: Hodnoty permeačního koeficientu P_e pro dusík u jednotlivých směsí při 30 a 70 °C

ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo připravit kaučukové směsi z butylkaučuku a přírodního kaučuku, na kterých se sledoval vliv organicky modifikovaného montmorillonitu (OMMT) na plynopropustnost a mechanické vlastnosti. Butylkaučuk se obecně vyznačuje nízkou propustností pro plyny, avšak příměsí OMMT se daná vlastnost, jak bylo prokázáno v praktické části této práce, může ještě umocnit.

Bylo připraveno celkem 5 směsí. První dvě směsi neobsahovaly OMMT a sloužili jako referenční vzorky pro porovnání sledovaných vlastností. Jednalo se o směs přírodního kaučuku (SMR 20) označenou GK-1 a butylkaučukovou směs (BK-1675N) s označením GK-2. Do dalších dvou vzorků se vedle ostatních gumárenských přísad aplikovalo ještě 20 dsk plniva Cloisite 15A a tím byly vytvořeny vzorky GK-3 (IIR směs) a GK-4 z kaučuku přírodního. Pátou směs tvořily oba uvedené kaučuky spolu s 10 dsk plniva Cloisite 15A.

U připravených vzorků se nejprve naměřily vulkanizační charakteristiky, ze kterých se stanovila optimální doba vulkanizace pro jednotlivé směsi. Po vyhodnocení vulkanizačních charakteristik se z připravených směsí vylisovaly destičky na dvou lisech, temperovaných na 150 °C. Z navulkanizovaných směsí se zhotovila zkušební tělesa pro zkoušky mechanických vlastností, jako byla zkouška tahem a zkoušky tvrdosti a odrazové pružnosti a vedle uvedených také vzorky pro zkoušku plynopropustnosti.

Nejprve byla provedena tahová zkouška pro šest vzorků od každé směsi. Přídavek OMMT snížil hodnoty pevnosti při přetržení, poměrného prodloužení a modulů při jmenovitém prodloužení, oproti vzorkům bez daného plniva. Poté následovala zkouška odrazové pružnosti. Nejvyšší odrazovou pružností disponoval přírodní kaučuk bez OMMT, který měl zhruba o 30 % vyšší odrazovou pružnost, než vykazoval NR s daným plnivem. U butylkaučuku došlo vlivem přídavku OMMT rovněž ke zhoršení odrazové pružnosti, ovšem ne tak výrazně jako u kaučuku přírodního. Co se týče výsledků zkoušky tvrdosti, tak lze konstatovat, že přídavek OMMT měl naopak pozitivní vliv. Nejvýraznější zlepšení však bylo zaznamenáno u přírodního kaučuku, kde došlo ke zvýšení tvrdosti o přibližně 18 %. U butylkaučuku tvrdost vzrostla jen nepatrně.

Jako poslední se prováděla zkouška plynopropustnosti, a to metodou konstantního objemu. U obou kaučuků došlo vlivem přídavku OMMT k markantnímu snížení propustnosti dusíku přes kaučukovou membránu. V případě IIR se vlivem OMMT snížila hodnota permeačního koeficientu při 30 °C o zhruba 55 %. U přírodního kaučuku došlo při stejné

teplotě ke snížení plynopropustnosti o 48 %. V případě směsi obou kaučuků s přídavkem OMMT činila hodnota permeačního koeficientu $P_e = 0,49 \cdot 10^{-15} \text{ mol/m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] AKLONIS, J.J. (1981). *Mechanical Properties of Polymers*. Journal of Chemical Education, 58, 11. Doi: <http://dx.doi.org/10.1021/ed058p892>
- [2] ATLAS MINERÁLŮ, ©2016. Montmorillonit. *Mineraly.sci.muni.cz*. [online]. [cit. 2016-05-11]. Dostupné z: <http://mineraly.sci.muni.cz/fylosilikaty/montmorillonit.html>
- [3] BARLOW, Fred W. *Rubber compounding: principles, materials, and techniques*. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, c1993. ISBN 0-8247-8968-7. Dostupné také z: <http://www.loc.gov/catdir/enhancements/fy0647/93024756-d.html>
- [4] BOSY-ONLINE, ©2016. Permeace. *Bosy-online.de* [online]. [cit. 2016-04-26]. Dostupné z: http://bosy-online.de/Korrosion_in_Wassersystemen.htm
- [5] CENTRUM POLYMERNÍCH SYSTÉMŮ, ©2016. Přístrojové vybavení. *Cps.utb.cz* [online]. [cit. 2016-04-26]. Dostupné z: <http://cps.utb.cz/index.php/pistrojove-vybaveni>
- [6] CIESIELSKI, Andrew. *An Introduction to Rubber Technology*. 1st ed. Shrewsbury: Rapra Technology, 2000. ISBN 1859571506. Dostupné také z: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpAIRT0003/an-introduction-rubber>
- [7] CRAIN'S PETROPHYSICAL HANDBOOK, ©2015. Základy propustnosti. *Spec2000.net* [cit. 2016-04-26]. Dostupné z: <https://spec2000.net/09-coreperm.htm>
- [8] CROMPTON, T. R. *Polymer reference book*. Shawbury: Rapra Technology Limited, 2006. ISBN 1-85957-526-9. Dostupné také z: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpPRB00004/polymer-reference-book>
- [9] CZEMP – Česká membránová platforma, ©2010-2016. Membránové procesy. *Czemp.cz* [online]. [cit. 2016-04-26]. Dostupné z: <http://czemp.cz/cs/membranove-procesy>
- [10] ČESKÉ PNEU.CZ, ©2016. Technické informace. *Ceskepneu.cz*. [online]. [cit. 2016-05-11]. Dostupné z: <http://www.ceskepneu.cz/index.php?page=technicke-informace>
- [11] ČSN 62 1480. *Pryž. Stanovení odrazové pružnosti pryže*. Československá norma, 1992.

- [12] ČSN 64 0115. *Stanovení propustnosti plastů a pryží pro plyny*. Metoda konstantního objemu. Československá norma, 1992.
- [13] ČSN ISO 7619. *Pryž. Stanovení tvrdosti vtlačováním hrotu kapesních tvrdoměrů*. Česká technická norma, 1993.
- [14] ČSN ISO 37. *Pryž, vulkanizovaný nebo termoplastický elastomer – Stanovení tahových vlastností*. Česká technická norma, 2012.
- [15] DICK, John S. *Rubber technology: compounding and testing for performance*. Munich: Hanser Publishers, 2001. ISBN 3446191860.
- [16] DICK, John S. a Charles P. RADER. *Raw materials supply chain for rubber products: overview of the global use of raw materials, polymers, compounding ingredients, and chemical intermediates*. Munich: Hanser Publishers, c2014. ISBN 978-1-56990-537-1.
- [17] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006. ISBN 80-7080-617-6.
- [18] EIRICH, F. R., Burak ERMAN a James E. MARK. *Science and technology of rubber*. 3rd ed. Amsterdam: Elsevier Academic Press, 2005. ISBN 0124647863.
- [19] ERMAN, Burak, James E. MARK a C. M. ROLAND. *The science and technology of rubber*. Fourth edition. Amsterdam: Elsevier/AP, 2013. ISBN 978-0-12-394584-6.
- [20] FINK, Dietmar. *Transport Process in Ion-Irradiated Polymers*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004. ISBN 978-3-642-05894-3.
- [21] FORREST, M.J. *Rubber Analysis: Polymers, Compounds and Products*. Rapra Technology Ltd., Volume 12, Number 7, 2001. ISSN: 0889-3144.
- [22] HAIYAN H., et al.: *Preparation and characterization of poly(vinylchloride)/organoclay nanocomposites by in situ intercalation*. Polymer International. 2004, Vol. 53.
- [23] HESE s.r.o., ©2016. Historie kaučuku. *Hese.eu* [online]. [cit. 2016-04-26]. Dostupné z: <http://hese.eu/technicke-informace-clanky/historie-kaucuku>
- [24] IISRP, ©2016. Butyl ruber. *Iisrp.com* [online]. [cit. 2016-04-26]. Dostupné z: <http://www.iisrp.com/WebPolymers/02ButylRubberIIR.pdf>
- [25] JONŠTA, Zdeněk. *Technické materiály II*. Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava. 2012. ISBN 978-80-248-2574-8.

- [26] KONEČNÝ, Petr (2009). *Měření plynopropustnosti polymerů metodou konstantního objemu*. Plasty a kaučuk, 11-12, Zlín. ISSN: 0322-7340.
- [27] KOTAL, M., BANERJEE, S.S. a BHOWMICK, A.K. (2016). *Functionalized graphene with polymer as unique strategy in tailoring the properties of bromobutyl rubber nanocomposites*. Polymer. 82. 121-122. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2015.11.044>
- [28] LIANG, Y., CAO, W., LI, Z., WANG, Y., WU, Y. a ZHANG, L. (2008). *A new strategy to improve the gas barrier property of isobutylene–isoprene rubber/clay nanocomposites*. Polymer testing. 27. 3. 270-276.
- [29] MALÁČ, Jiří. *Procesy zpracování polymerů II. - Gumárenská technologie*. Kaučuky. [online]. [cit. 2016-04-26]. Dostupné z: <http://utb.cz/ft/struktura/procesy-zpracovani-polymeru-ii-gumarenska-technologie>
- [30] MARTINEC, Lukáš. *Aplikace vybraných minerálních plniv v biorozložitelných kompozitních materiálech*. Plzeň, 2003. Diplomová práce. Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta strojní, Katedra materiálu a strojírenské metalurgie.
- [31] McKeen, Laurence W. (2012). *Permeability properties of plastics and elastomers*. Elsevier Inc., 1. Doi: 10.1016/B978-1-4377-3469-0.10001-3.
- [32] MEISSNER, Bohumil a Václav ZILVAR. *Fyzika polymerů: struktura a vlastnosti polymerních materiálů*. 1. vyd. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1987. Dostupné také z: <http://www.vscht.cz/pol/Fyzika%20polymeru/Fyzika%20polymeru.htm>.
- [33] MINERALOGY DATABASE, ©2014. Montmorillonite Mineral Data. *Webmineral.com* [online]. [cit. 2016-05-11]. Dostupné z: <http://www.webmineral.com/data/Montmorillonite.shtml#.VzNZroSLTIX>.
- [34] MUNI, ©2007. Přehled minerálů a hornin. *Is.muni.cz* [online]. [cit. 2016-04-26]. Dostupné z: <http://is.muni.cz/elportal/estud/pedf/js07/mineraly/materialy/mineraly/silikaty.html>.
- [35] NEUTRINO, ©2011. Cloisite® 15A. *Neunano.com* [online]. [cit. 2016-05-11]. Dostupné z: http://www.neunano.com/index.php?option=com_content&view=article&id=70&Itemid=81.

- [36] OLAD, Ali. (2011). *Polymer/Clay Nanocomposites. Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites*. 7. 121-122. Doi: <http://dx.doi.org/10.5772/14464>.
- [37] RESINEX Group, ©2016. Přírodní kaučuk a přírodní kaučukový latex. *Resinex.cz* [online]. [cit. 2016-05-11]. Dostupné z: <http://www.resinex.cz/produkty/natural-rubber.html>.
- [38] RODGERS, Brendan. *Rubber compounding: chemistry and applications*. New York: Marcel Dekker, 2004. ISBN 0-8247-4871-9. Dostupné také z: <http://www.loc.gov/catdir/enhancements/fy0647/2006271943-d.html>.
- [39] RUBBER SILANES, ©2016. Reinforcement. *Rubber-silanes.com* [online]. [cit. 2016-04-26]. Dostupné z: <http://www.rubber-silanes.com/product/rubber-silanes/en/effects/reinforcement/pages/default.aspx>.
- [40] ŠÍPEK, Milan. *Teorie transportu plynů a par polymerními membránami*. 2014. VŠCHT Praha, Ústav fyzikální chemie. [online]. [cit. 2016-05-11]. Dostupné z: <http://www.czemp.cz/sites/default/files/clanek/146/prilohy/microsoftpowerpoint-prezentaceczemptransportplynuparrezimkompatibility.pdf>.
- [41] THOMAS, Sabu, Chin CHAN, Laly A. POTHAN, Jithin JOY a Hanna MARIA. *Natural rubber materials*. Cambridge: Royal Society of Chemistry. 2013. RSC Polymer Chemistry Ser. ISBN 9781849737654. Dostupné také z: http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpNRMVCN01/natural_rubber_materials_volume_2_composites_and_nanocomposites.
- [42] UNITED CHEMICAL PRODUCTS, ©1995. PRODUCT SPECIFICATION BUTYL RUBBER BK-1675N. *Petro-chemicals.com* [online]. [cit. 2016-05-11]. Dostupné z: <http://www.petro-chemicals.com/specs/IIR.BK-1675N.spec.latest.pdf>.
- [43] Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně: Fakulta technologická, ©2016. Přístrojové vybavení. *Utb.cz* [online]. [cit. 2016-05-11]. Dostupné z: <http://www.utb.cz/ft/struktura/pristrojove-vybaveni?highlightWords=p%C5%99%C3%ADstroje>.
- [44] VENENÝ, Petr. *Plynopropustnost kaučukových směsí – vliv přídavku kopolymeru Surlyn*. Zlín, 2013. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Ústav Inženýrství polymerů Dostupné z: <http://www.petro-chemicals.com/specs/IIR.BK-1675N.spec.latest.pdf>.

- [45] WHITE, J. R., Sadhan, K. DE. *Rubber technologist's handbook*. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, U.K.: ISmithers Rapra, 2001. ISBN 1-85957-262-6.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

NR	přírodní kaučuk
UTB	univerzita Tomáše Bati
PC	počítač
UV	ultrafialové
μm	mikrometr
nm	nanometr
IIR	isobutylene-isoprenový kaučuk (butyl kaučuk)
hm. %	hmotnostní procenta
PE	polyethylen
PP	polypropylen
TMTD	tetramethylthiuramdisulfid
MBT	merkaptobenzothiazol
EPDM	ethylen-propylen-dienový kaučuk
CIIR	chlor butyl kaučuk
BIIR	brom butyl kaučuk
ZnO	oxid zinečnatý
SBR	butadien-styrenový kaučuk
NBR	butadien-akrylonitrilový kaučuk
MMT	montmorillonit
OMMT	organicky modifikovaný montmorillonit
SMR	standard malaysian rubber
BK-1675N	šarže butylkaučuku
ML	minimální kroutící moment
MPa	mega Pascal

mol. %	molární procenta
max	maximum
PRI	index retence plasticity
°C	stupeň Celsia
min	minimum
%	procento
dsk	díly na sto dílů kaučuku
½	polovina
¼	čtvrtina
min	minuta
min ⁻¹	minuta na mínus prvou
mm	milimetr
M _L	minimální kroutící moment
M _H	maximální kroutící moment
M ₍₉₀₎	90 % změna kroutícího momentu
t ₉₀	doba odpovídající 90 % změny kroutícího momentu
dNm	změna kroutícího momentu
ČSN	česká technická norma
ISO	mezinárodní norma
h	výška nárazníku kyvadla
H	původní výška nárazníku kyvadla
cm	centimetr
J	hustota difúzního toku permeantu materiálem
m/s	metr za sekundu
R	odrazová pružnost
cm ³	krychlový centimetr

cm^2	čtvereční centimetr
P_e	permeační koeficient
D	difúzní koeficient
S	koeficient rozpustnosti
P	koeficient propustnosti
c	koncentrace
p	tlak

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Proces prostupu molekul plynu přes polymerní membránu (BOSY- ONLINE, ©2016).....	13
Obrázek 2: Vztah pro výpočet množství proudícího média (CRAIN'S PETROPHYSICAL HANDBOOK, ©2015).....	14
Obrázek 3: Schéma aparatury pro měření plynopropustnosti (Konečný, 2009, s. 325).....	17
Obrázek 4: Závislost tlaku plynu na čase v nízkotlaké komoře (Konečný, 2009, s. 325)...	18
Obrázek 5: Srovnání křivek teplotních závislostí modulu pro polyisobutylem a polystyren (Aklonis, 1981, s. 892)	21
Obrázek 6: Schéma rozdělení kaučukových plniv (Thomas, Chan a Pothan, 2013, s. 74).....	22
Obrázek 7: Ukázka přibližných velikostí vyztužujících částic (Thomas, Chan a Pothan, 2013, s. 76)	24
Obrázek 8: Monomerní jednotka IIR (Ducháček, 2006, s. 114).....	25
Obrázek 9: Zjednodušené schéma přípravy IIR (Eirich, Erman a Mark, 2005, s. 64-65)...	26
Obrázek 10: Řez pneumatikou (ČESKÉ PNEU.CZ, ©2016).....	30
Obrázek 11: Zjednodušené schéma přípravy CIIR (Dick a Rader, 2014, s. 71)	31
Obrázek 12: Zjednodušené schéma přípravy BIIR (Dick a Rader, 2014, s. 70-72)	32
Obrázek 13: Sesíťování sousedních řetězců BIIR (McKeen, 2012, s. 264)	32
Obrázek 14: Snímek MMT pořízený skenovacím elektronovým mikroskopem (SEM) (MINERALOGY DATABASE, ©2014)	35
Obrázek 15: Možnosti rozložení MMT plniva v polymerní matici (Olad, 2011, s. 122) ..	36
Obrázek 16: Organicky modifikovaný montmorillonit (NEUTRINO, ©2011).....	42
Obrázek 17: Hnětič pro míchání kaučukových směsí s externím ohřevem a chlazením (Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně: Fakulta technologická, ©2016)	46
Obrázek 18: Dvouválec Farrel G-2603 150x330 mm (Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně: Fakulta technologická, ©2016).....	47
Obrázek 19: Reometr Monsanto 100 (Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně: Fakulta technologická, ©2016)	48
Obrázek 20: Hydraulický vulkanizační lis IGTT (Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně: Fakulta technologická, ©2016)	49

Obrázek 21: Hydraulický vysekávací stroj <i>ZPS 06102 P1</i> a trhací zařízení <i>Tensometer T10D</i> pro vyhodnocování tahových vlastností vzorků (Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně: Fakulta technologická, ©2016).....	50
Obrázek 22: Zařízení pro měření odrazové pružnosti podle Schoba.....	54
Obrázek 23: Tvrdoměr HBA 100-0 (Shore A) (Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně: Fakulta technologická, ©2016)	57
Obrázek 24: Schéma aparatury (Venený, 2013, s. 86)	60

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Receptura IIR typická pro vzdušnice pneumatik (v disk) (Rodgers, 2004, s. 150).....	28
Tabulka 2: Některé vybrané vlastnosti materiálu BK-1675N (UNITED CHEMICAL PRODUCTS, ©1995).....	40
Tabulka 3: Některé vybrané vlastnosti materiálu SMR 20 (RESINEX Group, ©2016)....	41
Tabulka 4: Typická velikost suchých částic (NEUTRINO, ©2011).....	42
Tabulka 5: Složení jednotlivých kaučukových směsí v disk.....	43
Tabulka 6: Receptura sazové předsměsi pro GK-5.....	43
Tabulka 7: Časové rozvržení míchání směsí GK-1 a GK-2.....	44
Tabulka 8: Časové rozvržení míchání směsí GK-3 a GK-4.....	44
Tabulka 9: Časové rozvržení míchání sazové předsměsi.....	45
Tabulka 10: Časové rozvržení míchání směsí GK-5.....	45
Tabulka 11: Vyhodnocení vulkanizačních charakteristik připravených směsí.....	48
Tabulka 12: Výsledky tahové zkoušky pro všechny směsi.....	53
Tabulka 13: Výsledky zkoušky odrazové pružnosti pro jednotlivé směsi.....	55
Tabulka 14: Výsledky zkoušky tvrdosti pro jednotlivé směsi.....	58
Tabulka 15: Permeační koeficient P_e a jeho směrodatná odchylka pro dusík při 30 a 70 °C.....	61

SEZNAM GRAFŮ

Graf 1: Průměrné hodnoty pevnosti při přetržení pro všechny měřené směsi.....	52
Graf 2: Průměrné hodnoty maximálního prodloužení pro všechny měřené směsi.....	52
Graf 3: Hodnoty permeačního koeficientu P_e pro dusík u jednotlivých směsí při 30 a 70 °C.....	62

SEZNAM PŘÍLOH

PŘÍLOHA PI: Vulkanizační charakteristiky

PŘÍLOHA P I: VULKANIZAČNÍ CHARAKTERISTIKY

