

Vliv množství brom-butylkaučuku a modifikovaného plniva na mechanické vlastnosti a plynopropustnost pryže

Lukáš Svoboda

Bakalářská práce
2018



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2017/2018

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Lukáš Svoboda**
Osobní číslo: **T16771**
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Polymerní materiály a technologie**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Vliv množství brom-butylkaučuku a modifikovaného plniva na mechanické vlastnosti a plynopropustnost pryže**

Zásady pro vypracování:

1. vypracujte literární rešerši na
 - úvod do plynopropustnosti
 - vliv různých materiálů a zvláště pryží na plynopropustnost.
 - vliv přísad obsažených v kaučukové směsi na plynopropustnost
2. Vypracujte experiment
 - připravte kaučukové směsi
 - o různém obsahu butylkaučuku
 - s plnivý
 - změřte fyzikálně-mechanické vlastnosti
 - vyhodnoťte výsledky a vyvodte závěry

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

Elektronická databáze univerzitní knihovny

Internet

DUCHÁČEK, Vratislav. Urychlovače vulkanizace. Zlín: ČSVTS, 2013

WOLF, R.VIETH, Diffusion In and Through Polymers. Hanser 1991

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Petr Zádrapa, Ph.D.

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce:

2. ledna 2018

Termín odevzdání bakalářské práce:

18. května 2018

Ve Zlíně dne 1. března 2018



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



doc. Ing. Tomáš Sedláček, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: Svoboda Lukáš

Obor: Polymerní materiály a technologie

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 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, považují 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 21. 5. 2018


.....

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) Vysoká škola nevydělečně 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 též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním 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 výpisy, 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 nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užíje-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě 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).

³⁾ 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 díla:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užit 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 výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlídně k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

Ve Xlíně 21. 2. 2018

11) Pokud žák nebo student vytvořil školní dílo, škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3) autorského zákona. Pokud autor školního díla odmítne udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

12) Pokud žák nebo student vytvořil školní dílo, škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlídně k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Tato bakalářské práce se zabývá studiem vlivu množství brom-butylního kaučuku a dále modifikovaného plniva na mechanické vlastnosti a plynopropustnost pryže. Práce obsahuje teoretickou a praktickou část. Teoretická část pojednává o způsobu měření plynopropustnosti, o plnivech, které ji ovlivňují a v neposlední řadě jsou zde uvedeny reálné příklady ovlivňování plynopropustnosti.

V praktické části byl sledován vliv poměru dvou kaučuků – přírodního a brombutyl kaučuku, na zvláště mechanické vlastnosti a plynopropustnost. Vybraný poměr přírodního a brombutyl kaučuku byl dále plněn modifikovaným plnivem – montmorillonitem. Jeho modifikace proběhla pomocí stearinu v různých koncentracích. Byl sledován vliv modifikace na dispergaci částic v matrici a plynopropustnost. Po modifikaci plniva, se jeho dispergace zlepšila a pozitivně ovlivnila i plynopropustnost.

Klíčová slova: Plynopropustnost, modifikace plniva, brombutyl kaučuk - BIIR, přírodní kaučuk

ABSTRACT

The bachelor thesis deals with the influence of the amount of bromobutyl rubber and the modified filler inside the rubber compound on the mechanical properties and gas permeability. The thesis contains theoretical and practical part. In the theoretical part the methods of the gas permeability measurement and the fillers effect on the gas permeability are described.

In the practical part the effect of natural rubber and bromobutyl rubber ratio on the mechanical properties and gas permeability is studied. Consequently, the montmorillonite based filler was modified by stearic acid and its impact on the filler dispersion in the rubber matrix and gas permeability was evaluated.

Keywords: Gas permeability, filler modification, bromobutyl rubber - BIIR, natural rubber

Na začátek bych chtěl poděkovat mému vedoucímu bakalářské práce panu Ing. Petru Zádrapovi, PhD, za vedení, trpělivost, nespočet cenných rad a připomínek při měření a zhotovování této práce, dále bych chtěl také poděkovat panu Ing. Marku Pöschlovi za pomoc při měření a v neposlední řadě mé rodině za pevné nervy při mém studiu.

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

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 PLYNOPROPUSTNOST	12
1.1 HISTORIE.....	13
1.2 PLYNOPROPUSTNOST POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ.....	13
1.2.1 Propustnost plynu přes pryžovou membránu	14
1.3 MĚŘENÍ PLYNOPROPUSTNOSTI	16
1.3.1 Měření plynopropustnosti na přístroji Schopper.....	16
1.3.2 Měření plynopropustnosti na přístroji Zeppelin.....	17
1.3.3 Stanovení plynopropustnosti při vyšších tlacích.....	19
1.3.4 Metoda konstantního objemu	20
2 PLNIVA OVLIVŇUJÍCÍ PLYNOPROPUSTNOST	23
2.1 KAOLIN	23
2.2 UHLIČITAN VÁPENATÝ	26
2.3 MASTEK	27
2.4 SILIKA	28
3 REÁLNÉ PŘÍKLADY OVLIVŇOVÁNÍ PLYNOPROPUSTNOSTI	30
3.1 VLIV MODIFIKOVANÝCH GRAFITOVÝCH VLOČEK NA BARIÉROVÉ VLASTNOSTI BUTYLKAUČUKU	30
3.2 SNÍŽENÍ PLYNOPROPUSTNOSTI SBR ZA POMOCÍ BOEHMITU	31
3.3 ZLEPŠENÍ PLYNOPROPUSTNOSTI BIIR POMOCÍ VNĚJŠÍHO MAGNETICKÉHO POLE	33
II PRAKTICKÁ ČÁST	35
4 CÍLE PRÁCE	36
5 POUŽITÉ SUROVINY	37
6 VLIV POMĚRU NR A BIIR NA MECHANICKÉ VLASTNOSTI	38
6.1 PŘÍPRAVA SMĚSI.....	38
6.2 MÍCHÁNÍ KAUČUKOVÉ SMĚSI	38
6.3 VULKANIZAČNÍ CHARAKTERISTIKY.....	39
6.4 PŘÍPRAVA ZKOUŠEBNÍCH VZORKŮ	40
6.5 PROVEDENÉ ZKOUŠKY	40
6.5.1 Zkouška mechanických vlastností.....	40
6.5.2 Odrazová pružnost	43
6.5.3 Tvrdost	45
6.5.4 Propustnost pro plyny	46
6.6 DISKUSE	47

7	MODIFIKACE PLNIVA A JEHO VLIV NA VLASTNOSTI PRYŽE.....	49
7.1	PŘÍPRAVA PLNIVA	49
7.2	CHARAKTERIZACE MODIFIKÁTORU	49
7.3	PŘÍPRAVA KAUČUKOVÉ SMĚSI.....	50
7.4	MÍCHÁNÍ KAUČUKOVÉ SMĚSI	51
7.5	PŘÍPRAVA ZKUŠEBNÍCH VZORKŮ	52
7.6	OPTIMÁLNÍ DOBA VULKANIZACE.....	52
7.7	RENTGENOVÁ DIFRAKČNÍ ANALÝZA.....	53
7.7.1	Diskuse	53
7.8	DISPERGACE.....	54
7.9	SEM.....	57
7.10	ZKOUŠKA MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ	58
7.11	PLYNOPROPUSTNOST.....	59
7.12	DISKUSE	60
	ZÁVĚR	62
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	63
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	65
	SEZNAM OBRÁZKŮ	66
	SEZNAM TABULEK.....	68

ÚVOD

Ve srovnání s ostatním zpracovatelským průmyslem je gumárenský průmysl relativně mladý, i když první zmínky o stromu, který vylučuje šťávu jež tuhne v elastickou hmotu, pocházejí z roku 1600. Tento strom byl objeven v jižní Brazílii a domorodci byl pojmenován „cahuchu“ (slzící strom) z tohoto názvu později vzniká „kaučuk“. Opravdový rozmach gumárenského průmyslu nastává, až po necelých 250 letech kdy americký chemik Charles Goodyear v roce 1844 objevuje, že přidavkem síry a uhličitanu olovnatého ke kaučuku a následným ohřevem lze získat produkt nelepivý a elastický. Postup chemika Goodyeara je patentován pod názvem „vulkanizace“.

V roce 1845 se přiblížil využití kaučuku v automobilovém průmyslu Robert William Thomson svým patentem na gumovou hadici. Patent na vzduchem plněnou pneumatiku získal, až v roce 1888 skotský veterinář John Boyd Dunlop. Pneumatiku vynalezl již o rok dříve ze zahradní hadice, kterou za pomoci pumpičky na míč naplnil vzduchem a umístil ji na kola tříkolky svého syna, aby zlepšil jízdní vlastnosti. Pneumatika nebyla dokonalá, při vysokých teplotách byla lepivá a při nízkých křehla, navíc se vyznačovala vysokou plynopropustností. Později se zjistilo, že vlastnosti kaučuku lze ovlivnit různými přísadami.

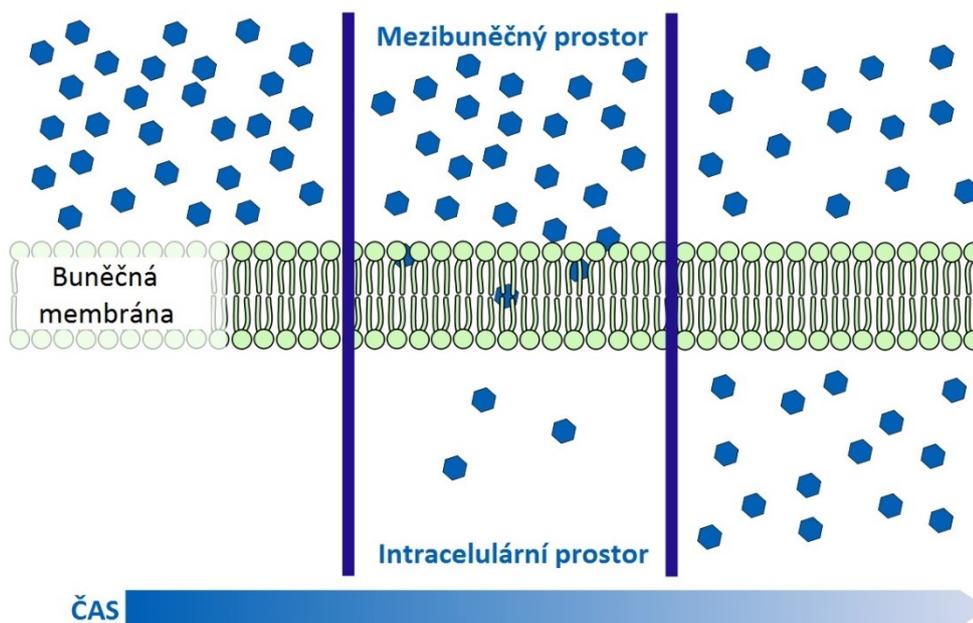
Přísady ovlivňují řadu vlastností současně. Např. kaolin se používá převážně ke snížení plynopropustnosti vulkanizátu, ale zároveň mu také dává vyšší ztužení a zlepšuje tokové vlastnosti při zpracování.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 PLYNOPROPUSTNOST

Plynopropustnost je jednou z klíčových vlastností pro určité typy aplikací polymerních materiálů, ať už se jedná o plasty nebo elastomery. Typickým příkladem je gumárenský či obalový průmysl. Pro většinu výrobků vyrobených z polymerních materiálů je jejich plynopropustnost závislá na prostředí, ve kterém jsou používány (gradient tlaku, druh prostupujícího plynu, teplota,...). Zde se projeví samotný typ polymeru, druh a množství plniva či podíl krystalické nebo amorfní fáze materiálu. Za předpokladu dokonalé znalosti jednotlivých přísad ve směsi můžeme kombinací různých typů polymerů, množství plniva atd. (jak bylo uvedeno výše), navrhnout výrobek s požadovanými vlastnostmi. [1]

Při pronikání látek vrstvou materiálu se uplatňují dva způsoby transportu. Prvním způsobem je tzv. pórovitý efekt, kdy transport látky přes materiál se uskutečňuje mikroskopickými póry, trhlinami atd. Druhým způsobem je difuzní efekt, který je principem tzv. aktivované difuze. Pórovitý efekt se vyskytuje převážně u tenkých folií a s přibývajícím tloušťkou zaniká. Samotná propustnost, probíhá na principu aktivované difuze, kdy se pronikající látka sorbuje na povrchu materiálu rozpouští se v něm a v důsledku koncentračního gradientu proniká difuzí polymerní maticí až k povrchu na druhé straně materiálu, kde se posléze resorbuje do okolí (viz obr. 1). Je možné se setkat i s celou řadou odlišného chování, zejména v případech kdy polymerní vrstva obsahuje větší množství kapaliny nebo nej-různějších par. [15]



Obr. 1 Difúze

Hnací síla procesu difuze, je vždy gradient chemického potenciálu (gradient teploty, tlaku nebo koncentrace). [15]

1.1 Historie

První vědecký experiment, který se zabýval propustností plynu a vodních par byl zaznamenán francouzským fyzikem Abbé Jean-Antoniem Nolletem v 18 století. Nolett se mimo jiné zabýval studií lahví s vínem, které byly opatřeny uzávěrem z močového měchýře prasat. Zjistil, že měchýře se vydouvají z vína ven. Poté celý experiment převrátil na ruby a to tak, že láhev s vodou opatřil znovu měchýřem a ponořil ji do vína. Tentokrát se měchýř vydouval směrem do lahve, což potvrdilo jeho myšlenku. Tímto pokusem se mu podařilo prokázat prostup látky z oblasti s vysokou koncentrací do oblasti s nízkou koncentrací.[2]

První studie průniku plynů přes polymer byla provedena Thomasem Grahamem v roce 1826. Graham pozoroval ztrátu objemu vlhkého prasečího močového měchýře, který byl naplněný oxidem uhličitým. V roce 1831 John Kearsley Mitchell, profesor medicíny a fyziologie na Lékařské fakultě ve Philadelphii, zjistil, že různé plyny unikají přes močový měchýř s různou intenzitou. Roku 1856 Henry Gaspard Philibert Darcy přišel s lineárním zákonem o propustnosti vodní páry přes porézní média.[2]

1.2 Plynopropustnost polymerních materiálů

Průchod plynu přes polymerní materiál lze rozdělit do několika základních kroků.

- Absorpce plynu (dle chemické afinity nebo rozpustností) v materiálu.
- Prostupem plynu (difusí skrz materiál)
- Desorpci plynu (na straně s menším potenciálem)

Každý z uvedených kroků hraje důležitou roli a může ovlivňovat konečnou propustnost plynu. Absorpci plynu můžeme snížit snížením volného objemu polymeru nebo omezením pohyblivosti jeho řetězců.[4]

1.2.1 Propustnost plynu přes pryžovou membránu

Představme si pryžovou membránu s tloušťkou l , plochou A , přes niž prochází tok plynu. Označíme-li celkové množství prošlé látky za čas t jako hodnotu Q , lze vyjádřit jednotkový prostup plynu (jednotkovou plochu za jednotku času) jako:[1]

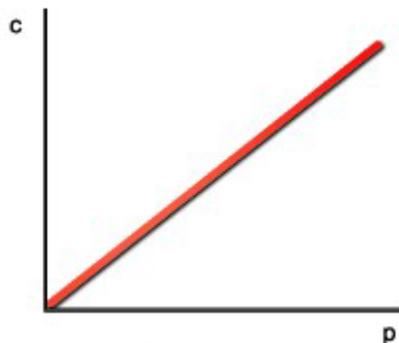
$$J = \frac{Q}{At} \text{ [mol/m}^2\text{s]} \quad (1)$$

V praxi může být obtížné měřit či jinak zjistit koncentraci plynu, jenž se nachází na obou stranách membrány (Obr. 1.). tento problém lze vyřešit zavedením sorpčního koeficientu S , který udává míru rozpustnosti daného plynu v materiálu v závislosti na tlaku. Pokud je závislost mezi koncentrací c a tlakem p lineární (tzv Henryho model), lze psát. [1]

$$c = S \cdot p \quad (2)$$

kde S je rozpustnost plynu v matici a p je parciální tlak.

Koeficient rozpustnosti (sorpce) S se obvykle vyjadřuje jako množství plynu (par) v m^3 (měřeno za standardních podmínek) rozpuštěné v 1 m^3 rozpouštědla (polymeru) za parciálního tlaku 1 Pa a při dané teplotě, proto má rozměr Pa^{-1} . Lze jej také vyjádřit jako hmotnost plynu (par) v gramech rozpuštěné v 1 gramu polymeru za parciálního tlaku 1 Pa , případně jako látkové množství rozpuštěné v 1 m^3 polymeru za tlaku 1 Pa s rozměrem $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$. [14]



Obr. 2 Henryho model

Difuse v izotropních materiálech se za stálého gradientu tlaku a teploty řídí Fickovými zákony. Podle prvního Fickova zákona je tok difusní látky J , přes jednotkovou šířku l , a jednotkovou plochu s , za jednotkový čas t roven gradientu koncentrace (dc/dx). Potom platí vztah:

$$J_x = -D \left(\frac{dc}{dx} \right) \quad (3)$$

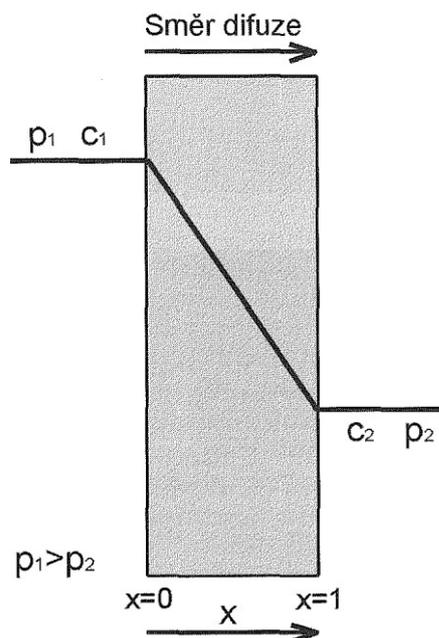
kde D je difusní koeficient.

Spojením rovnic (2) a (3) dostaneme vztah definující průtok plynu přes membránu o jednotkové ploše A , šířce l , za jednotkový čas t , v závislosti na tlakovém gradientu.[1]

$$J_x = \frac{DS(p_1 - p_2)}{l} \quad (4)$$

zde je součin DS označován jako permeační koeficient, tedy:

$$P_e = DS \quad (5)$$



Obr. 3 Schéma toku plynu přes pryžovou membránu [1]

Pro konkrétní membránu lze permeační koeficient vyjádřit spojením rovnic (1) a (4), dostaneme pak:

$$P_e = \frac{Ql}{tA(p_2 - p_1)} \quad [\text{mol}/\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}] \quad (6)$$

Platnost předešlých vztahů je však podmíněna následujícími podmínkami:

- Difuze probíhá v jednom směru
- Materiál membrány musí být homogenní
- Difuze dosáhla ustáleného stavu
- Závislost mezi c a p je lineární (platí Henryho model)[1]

1.3 Měření plynopropustnosti

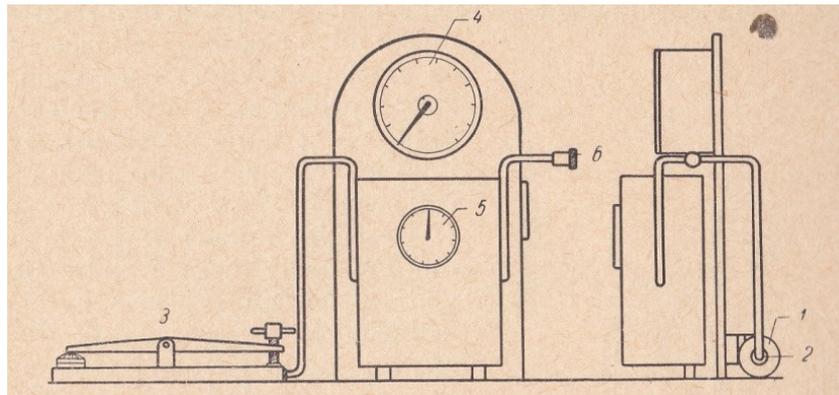
Polymer potažmo elastomer můžeme považovat za velmi těžko propustný pro plyny a kapaliny. Po delším čase a při vyšších tlacích přece jenom dochází k difúzy plynů, par i kapalin jakoukoliv pryžovou membránou. Tato skutečnost je v praxi velmi důležitá a je potřeba ji řešit.[5]

Jednotlivé zkoušky plynopropustnosti, kterých je celá řada, jsou v podstatě založeny na stejném principu a to na stanovení objemu plynu, který projde za danou dobu při daném tlaku membránou zkoušeného materiálu o určitých rozměrech (tloušťka, styčná plocha). Je možno také stanovovat čas, za který projde určité množství plynu pryžovou membránou o známých rozměrech za daných podmínek.[5]

1.3.1 Měření plynopropustnosti na přístroji Schopper

Schopper je jedním z mnoha přístrojů, který se používá na měření propustnosti vzduchu. Měří se jím množství plynu, které při konstantním podtlaku projde za časovou jednotku zkoušeným vzorkem. [5]

Přístroj Scopper se skládá ze vzduchového dmyhadla, které pohání motor. Dmyhadlo je patřeno regulační objímkou, pomocí ní je možno připouštět „falešný“ vzduch z okolí a tím regulovat podtlak v přístroji. Zkušební vzorek je upevněn pomocí upínacího zařízení, které je tvořeno dvouramennou pákou, šroubem a upínacím kotoučem. Šroub a upínací kotouč jsou na protilehlých ramenech páky, takže přitahováním šroubu se dosahuje tlaku potřebného k utěsnění zkušebního tělesa mezi základní podložkou a upínacím kotoučem. Prostor pod zkušebním tělesem je propojen s průtokoměrem a manometrem, jimž se stanoví hledané hodnoty. Regulační ventil slouží k úpravě tlaku v přístroji (viz Obr. 4). [5]



Obr. 4 Přístroj na stanovení propustnosti vzduchu Schopper [5]

1 – dmyhadlo, 2 – regulační objímka, 3 – upínací zařízení, 4 – průtokoměr,
5 – manometr, 6 – regulační ventil

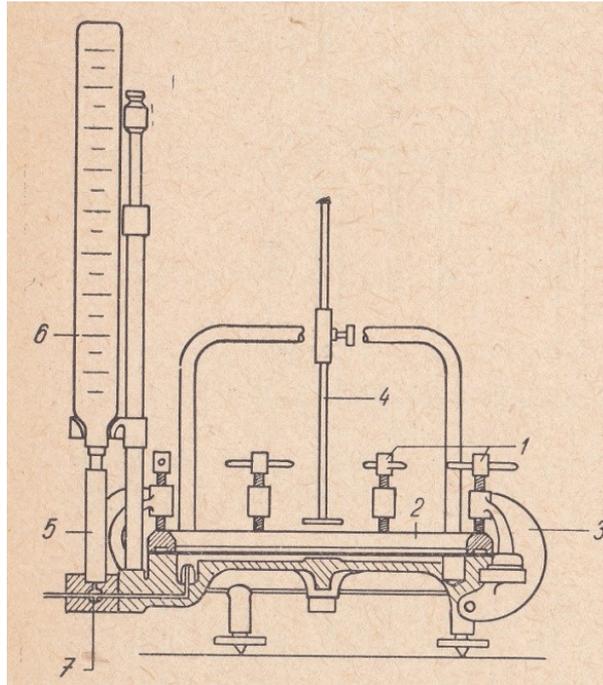
Zkušební těleso má tvar kruhu o průměru 100 mm. Těleso se vloží na základní podložku, přiloží se upínací kotouč a pomocí šroubu se pevně utáhne. Poté se spustí motor dmyhadla, regulační objímkou se nastaví námi zvolený podtlak a měří se čas potřebný k průniku vzduchu o známém objemu (obvykle 100 ml). [5]

Díky skutečnosti, že tato metoda používá jen nízkých tlaků je poměrně zdoluhavá. Obzvlášť silnějších folií je při tomto podtlaku propustnost vzduchu velmi malá. [5]

1.3.2 Měření plynopropustnosti na přístroji Zeppelin

Tato metoda se svou podstatou od předchozí zkoušky až tak neliší i zde se měří objem vzduchu, který projde membránou o určité velikosti za jednotku času a konstantního tlaku. Na rozdíl od měření na přístroji Schopper umožňuje přístroj Zeppelin měřit při vyšších tlacích a také plocha zkušebního tělesa je podstatně větší, tudíž vzorkem projde, za určitý časový horizont, více vzduchu. [5]

Přístroj Zeppelin se skládá z upínacích třmenů a zařízení vytvářejícího požadovaný tlak. Zkušební těleso se upíná stavěcími šrouby a těsnícím kruhem na frému přístroje. Její vyduť v průběhu měření je sledována měřičem vyduť. Tlak vzduchu pod zkušebním tělesem je vyvozován sloupcem vody v měřicím válci, který je doplňován z dělené byrety. K vypuštění vody, po skončení měření, se používá trojcestný ventil. [5]



Obr. 5 Příklad přístroje na stanovení propustnosti vzduchu Zeppelin [5]

1 – stavěcí šrouby, 2 – těsnící kruh, 3 – fréma přístroje, 4 – měřič vydatí, 5 – měřicí válec, 6 – dělená byreta, 7 – trojcestný kohout.

Zkušební těleso má tvar kruhu o průměru 400 mm. Těleso se vloží na podložku upínacího zařízení, přiloží se těsnící kruh a stejnoměrně se upne svorkami. Byreta i měřicí válec se naplní vodou a nařídí se potřebný tlak, který se vpustí trojcestným kohoutem pod membránu. Při příliš nízkém tlaku proudí voda z měřicího válce a byrety do vzduchového prostoru tak dlouho, až se dosáhne nařízeného tlaku. Je-li naopak tlak velký, unikne přebytečný plyn měřicím válcem. Klesá-li tlak vzduchu následkem jeho difúze přes zkušební membránu, dotéká voda z byrety do vzduchového prostoru a tím automaticky udržuje konstantní tlak. Na dělení byrety se v určitých časových intervalech odečítá hodnota hladiny vody a vypočte se propustnost za časovou jednotku podle vzorce:[5]

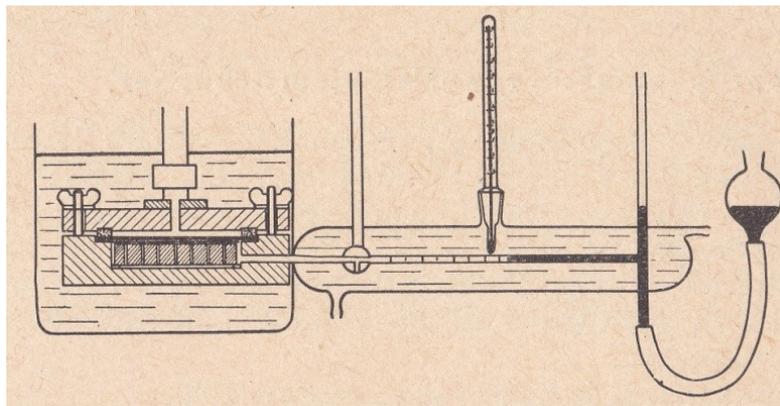
$$Q = \frac{B - A}{t} \quad (7)$$

kde Q je množství plynu prošlého při daném tlaku kruhovou folií o průměru 400 mm za časovou jednotku v l/h; B – hodnota na byretě po zkoušce v l; A – hodnota na byretě před zkouškou v l; t – čas zkoušky v h[5]

1.3.3 Stanovení plynopropustnosti při vyšších tlacích

Tlak při měření plynopropustnosti zkušebního tělesa hraje důležitou roli. Proto se při zkouškách za použití vyšších tlaků dosahuje mnohem rychleji požadovaných výsledků. Vyšších tlaků se také používá z důvodu co nejlépe se přiblížit reálným podmínkám, ve kterých bude zkoušený materiál vystaven (např. tlaku v nahuštěné pneumatice). [5]

Podstatou zkušebního zařízení je komora a cejchovaná kapilára. Zkušební komora se skládá ze dvou desek, z nichž spodní má válcovitou dutinu, do které je vložen dírkovaný hliníkový kotouč. Horní deska je opatřena přívodem plynu od tlakové nádoby. Obě desky se k sobě přitahují šrouby. Vývod z komory je spojen se zařízením na měření objemu. Toto zařízení je uloženo v temperovací lázni stejné teploty jako zkušební komora. Měřicí kapilára je uzavřena sloupcem rtuti, jehož výšku lze nastavit pomocí vertikálně pohyblivého rezervoáru.[5]



Obr. 6 Stanovení propustnosti při vyšších tlacích

Zkušební těleso je kruhovitěho tvaru o průměru 94 mm o tloušťce $1 \pm 0,2$ mm. Při uzavírání komory se mezi dírkovaný kotouč a zkušební folii vkládají 3 kotoučky filtračního papíru. Temperuje se ultratermostatem s přesností $\pm 0,1$ °C. Tlak v komoře se nastavuje redukčním ventilem na tlakové nádobě. Je možno provádět zkoušky při tlaku až 5 atm. Při měření se pomocí trojcestného kohoutu spojí prostor dutiny pod membránou s měřicí kapilárou a zjišťuje se objem plynu, prošlý za určitý čas. Propustnost se poté vypočte podle vztahu:[5]

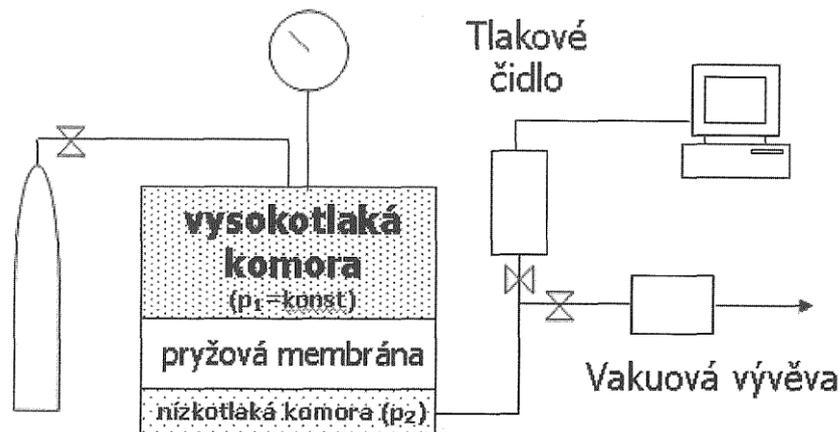
$$Q = \frac{Vs_0}{tA} \quad (8)$$

kde Q je propustnost plynu v ml prošlých za 1 vteřinu 1cm^3 materiálu při daném tlaku; V – naměřený objem v ml; s_0 – tloušťka vzorku v cm; t – čas v s; A – plocha zkušební vzorku v cm^2 . [5]

1.3.4 Metoda konstantního objemu

Díky technické a metodické nenáročnosti je tato metoda měření plynopropustnosti, za pomoci konstantního objemu, výhodná. Toto zařízení bylo zkonstruováno na Ústavu inženýrství polymeru Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně na základě normy ČSN 640115. Zařízení umožňuje měřit jak pryžové tak i termoplastické membrány. [1]

Aparatura se skládá z bomby (zdroje plynu), vakuové vývěvy, dvou komor oddělených membránou (zkušebním tělesem), tlakovým čidlem (A/D převodníkem) a zapisovačem měřených dat (PC). Přístroj snímá tlakovým čidlem změnu (nárůstu) tlaku plynu nízkotlaké komory v čase a hodnoty jsou zapisovány pomocí PC. Objem vysokotlaké komory je mnohonásobně větší než v nízkotlaké komoře. Tlak lze tedy ve vysokotlaké části považovat po celou dobu měření za konstantní. Velikost tlaku ve vysokotlaké komoře lze upravit dle potřeb měření v rozmezí 1 – 7 bar. [1]



Obr. 7 Schéma měřícího zařízení metodou konstantního objemu [1]

Díky konstrukci zařízení dovoluje přístroj měření plynopropustnosti pro různé typy plynů (vzduch, N_2 , He, CO_2) pouhou změnou zdroje plynu. Zde je patrná universálnost vyjádření plynopropustnosti hodnotou Permeačního koeficientu. Tento využívá k popisu děje hodnot tlaků, nikoliv koncentrací plynu. [1]

Vodní lázeň, ve které jsou ponořeny komory měřicího zařízení, udržuje konstantní teplotu. Temperance na zvolenou teplotu probíhá 1 hodinu, rozsah měření je možno volit od 35 až po 80 °C. Vakuová vývěva slouží pro obnovení okrajových podmínek mezi jednotlivým měřením. Před započítáním záznamu tlaku je plyn z nízkotlaké části odsán, tak aby všechna měření byly vystaveny stejným počátečním podmínkám.[1]



Obr. 8 Reálný pohled na měřící zařízení metodou konstantního objemu

Jak už bylo zmíněno, v konečné fázi měření získáváme elektronický záznam nárůstu tlaků plynu v nízkotlaké komoře v závislosti na čase. Následně je ze směrnice nárůstu tlaku v nízkotlaké komoře vypočten Permeační koeficient. Je využito následujícího vztahu, jenž vznikne kombinací rovnice (6) a stavové rovnice plynu (9). [1]

$$pV = nRT \quad (9)$$

$$P_e = \frac{\Delta p \cdot V_0 \cdot l}{\Delta t \cdot R \cdot T \cdot A(p_1 - p_0)} \quad (10)$$

P_e – permeační koeficient [$\text{mol}/\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$]

$\Delta p/\Delta t$ – nárůst tlaku v nízkotlaké části [$\Delta \text{Pa}/\Delta \text{s}$]

l^{**} – tloušťka membrány [m]

$(p_1 - p_0)^{**}$ – tlakový gradient [Pa]

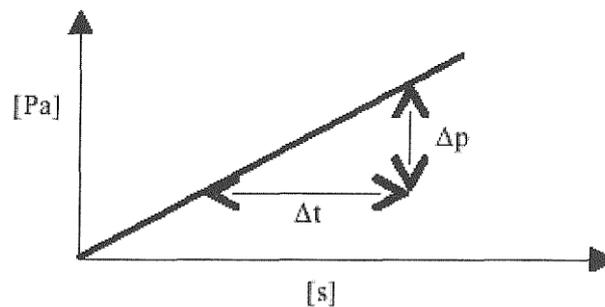
T^* – teplota [K]

V_0^{***} – objem nízkotlaké komory [m^3]

S^{***} – plocha membrány [m^2]

R – plynová konstanta [$\text{J}/\text{K} \cdot \text{mol}$]

(*elektronicky snímaná hodnota; **volitelné parametry měření, v průběhu záznamu jsou konstantní; ***veličiny jsou považovány za konstanty, vycházející z konstrukce přístroje)[1]

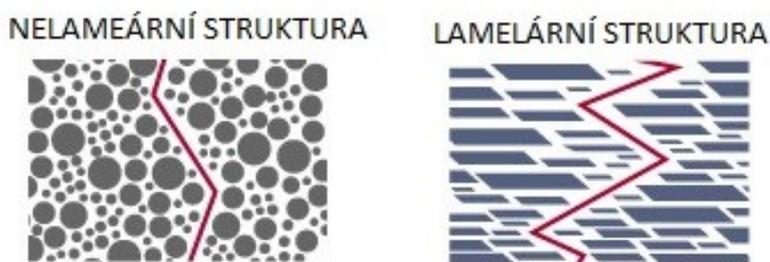


Obr. 9 Nárůst tlaku plynu v nízkotlaké komoře [1]

Jestliže je tedy nárůst tlaku v nízkotlaké komoře v čase nulový, membrána se chová jako dokonale nepropustný materiál. Výsledný permeační koeficient tedy bude roven nule. [1]

2 PLNIVA OVLIVŇUJÍCÍ PLYNOPROPUSTNOST

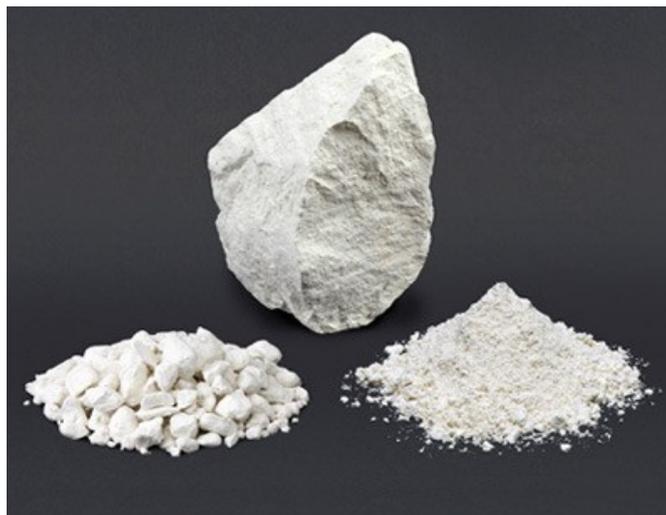
Množství plniva v kaučukové směsi zásadně ovlivňuje plynopropustnost kaučukové směsi. Čím více plniva je ve směsi obsaženo tím klesá jeho plynopropustnost. Nezaleží jen na množství plniva ve směsi, ale i na tvaru částic různých druhů plniv. Plniva jako slída, masstek, grafit, které jsou tvořeny lamelárními částicemi, snižují propustnost plynu daleko více než ekvivalentní množství plniva obsahující částice pravidelných tvarů (viz Obr. 10). Pro různé typy kaučuku se propustnost plynu zvyšuje s rostoucí molární hmotností daného plynu a také roste se vzrůstající polaritou. [16]



Obr. 10 Znáznornění složitosti průchodu plynu nelamelární a lamelární strukturou

2.1 Kaolin

Kaolin je nejvíce používaným plnivem současnosti. V kaučukových směsích se používá již od poloviny 19. století. Z větší části je v něm obsažen kaolit, což je minerál s idealizovaným chemickým složením. Kaolin tvoří destičkovité částice pseudohehexagonálního tvaru a jsou vázány v blocích vodíkovými můstky. To vše neusnadňuje rozptýlení v kaučukové směsi. [6]

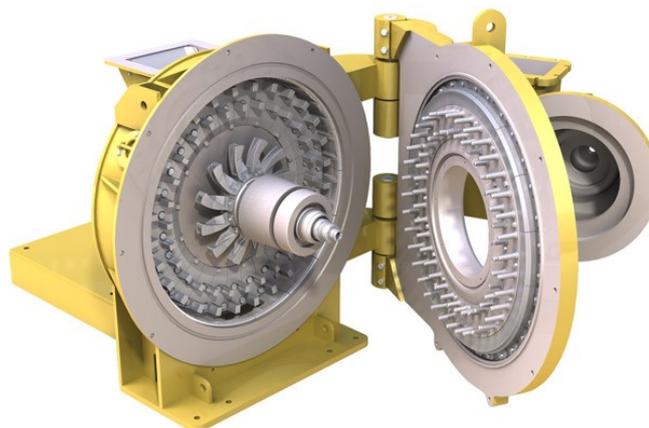


Obr. 11 Kaolín

Složitosť chemii povrchu, která je využívána při fyzikálních nebo chemických modifikacích vede ke zlepšení vlastností kaučukových směsí. [6]

Výsledné vlastnosti kaolinu jsou ovlivněny postupem při zpracování. Kaolin určený pro gumárenský průmysl se vyrábí podle těchto postupů. [6]

- Třídění kaolinu vzduchem – surovina je jen pomleta a vzduchem tříděna tak, aby se odstranili nečistoty (jako je křemen, slída a bentonit). Přibližně 80 % kaolinu používaného v gumárenském průmyslu je vzduchem tříděný [6]
- Praní kaolínu vodou – zahrnuje mletí a gravitační oddělení nečistot, získání frakcí požadovanou velikostí částic (odstředěním), často i chemické bělení a magnetickou separaci pro zlepšení barvy.[6]
- Delaminace kaolinu – kaolin se mele v atritoru. K rozrušení blokové struktury se někdy používá i chemických prostředků. Získají se jednotlivé destičky kaolinu, čímž se zvětší specifický povrch a dále zvýšení ztužení kaučukových směsí.[6]



Obr. 12 Attritor

- Kalcinace kaolinu – kaolin je kalcinován (žhán při 700 až 1000°C) za účelem částečného odstranění vody a povrchových OH skupin, což se projeví poklesem hydrofilnosti plniva.[6]
- Povrchová úprava kaolinu – kaoliny povrchově upravené se snadněji vmíchávají do kaučuku než kaoliny neupravené, dávají nižší viskozitu kaučukové směsi a vyšší ztužující efekt, stejně jako lepší odolnost vulkanizátu proti stárnutí za tepla. [6]

Kaolin pro gumárenské směsi se dělí na:

1. Tvrdý kaolin
2. Měkký kaolin
3. Silanem upravené
4. Kalcinovaný kaolin

Tvrdý kaolin – z částice o velikosti 0,25 a 0,5 μm a povrchem 22 až 26 m^2/g uděluje vulkanizátu vyšší ztužení a pevnost než měkký kaolin. Tvrdý kaolin se v gumárenském průmyslu používá daleko častěji než měkký kaolin, protože je levný a má poloztužující účinek. Tvrdý kaolin může v kaučukové směsi nahrazovat i dražší plniva jako jsou saze nebo srážená silika. Oproti měkkému kaolinu se tvrdý kaolín ve směsi hůře zamíchává má horší zpracovatelské vlastnosti i delší dobu vulkanizace. Důvodem těchto zhoršených vlastností oproti měkkému kaolinu je, že tvrdý kaolín více absorbuje přítomné urychlovače ve směsi, proto se musí dávkování urychlovačů za přítomnosti tvrdého kaolinu zvýšit o 25 %. [6]

Ale vzato vulkanizáty s tvrdými kaolínami mají oproti měkkým kaolínům lepší tokové vlastnosti, vyšší odolnost proti oděru a nižší trvalou deformaci.

Měkký kaolín – obsahuje částice velikosti 1 až 2 μm a povrch 11 až 15 m^2/g . Převážně se používá tam, kde je cena upřednostněna před konečnými fyzikálně mechanickými vlastnostmi výrobku. [6]

Silanem upravené – silanem se upravuje převážně tvrdý kaolín, který díky tomu má vyšší ztužující účinek. Povrchově upravený tvrdý kaolín dosahuje lepší dispergace a tím i lepších zpracovatelných vlastností. Úprava silanem také zajišťuje vznik chemické vazby mezi povrchem plniva a samotným řetězcem kaučuku. [6]

Delaminovaný kaolín – tento typ kaolínu snižuje propustnost pro plyny ze všech druhů kaolínu nejvíce. Má také oproti ostatním typům kaolínu nejvyšší tvarový efekt, tudíž kaučukové směsi obsahující delaminovaný kaolín mají při vytlačování nízký nárůst za hubicí. [6]

Kalcinovaný kaolín – přidává se do směsí kde je potřeba zlepšit elektroizolační vlastnosti. Kalcinovaný kaolín pro gumárenské aplikace má obvykle i po kalcinaci dostatečný počet povrchových OK skupin schopných reagovat s komerčními organosilany, titanity a dalšími vazebními činidly. Nový druh kalcinace vede ke vzniku dutin a poklesu hustoty z cca 2,65 g/cm^3 na 2,05 g/cm^3 . Výhodou nového typu kalcinace je zvýšení struktury kaolínu, zlepšení jeho ztužujících vlastností a zlepšení barvy. [6]

Mezi významné vlastnosti vulkanizátu s obsahem kaolínu patří již zmíněná nízká propustnost pro plyny a kapaliny, proto se často používají pro zátky, hadice, trubky, membrány a izolace proti chemikáliím. [6]

2.2 Uhličitan vápenatý

Používá se jako mletý a sražený. Mletý uhličitan vápenatý, při mletí za sucha, obsahuje částice o velikosti 2 až 80 μm a při mletí za mokra mají částice velikost 0,5 až 11 μm . Sražený uhličitan vápenatý vzniká rozpuštěním vápence v kyselině a vysrážením uhličitanu z roztoku oxidem uhličitým nebo sodou. Sražený CaCO_3 působí v kaučukové směsi jako semiaktivní plnivo. Mletý i sražený CaCO_3 se povrchově upravuje (nejčastěji kyselinou stearovou). [6]



Obr. 13 Uhličitan vápenatý

Nejdůležitější použití uhličitanu vápenatého v gumárenském průmyslu je v těsněních, izolacích elektrických vodičů, obuvnických výrobcích a hadicích. [6]

2.3 Mastek

Mastek neboli klouzek, talek je měkký hydratovaný křemičitan hořečnatý, který má destičkovou strukturu. Destičky se za toku orientují a umožňují tak vytlačovat profily s hladkým povrchem i při vysokých teplotách. [6]

Používá se v aplikacích, pro které je rozhodující vzhled povrchu nebo nízká propustnost pro plyny (hadice, bariérové folie a vnitřní guma pneumatik).

Mastek se také může upravovat za pomoci silanu. Takto modifikovaný mastek se vyznačuje zlepšenou zpracovatelností a v konečné fázi lepší mechanickou pevností vulkanizátu a vyšší odolností proti stárnutí za tepla jak v horkém vzduchu, tak i v oleji. [6]



Obr. 14 Mastek

2.4 Silika

Silika neboli sražený oxid křemičitý SiO_2 se začal v kaučukových směsích používat nejdříve jako plnivo pro výrobu podrážek bot a až později se začal používat do směsí, ze kterých se vyrábí pneumatiky ke zlepšení odolnosti proti vniku a růstu trhlin a později i ve směsích pro nánosování syntetických textilů a ocelových kordů. [13]

Sražený oxid křemičitý (silika) se obvykle vyrábí srážením vodného roztoku vodního skla (křemičitanu sodný) kyselinou solnou. V procesu srážení vznikají nejprve přibližně kulové primární částice, které následně vytvářejí agregáty a aglomeráty. Stejně jako u sazí se i aglomeráty částic siliky během míchání v kaučukových směsích částečně rozpadnou.[5,8]

Pro gumárenské účely se používá silika s měrným povrchem 25 až 220 m^2/g . Primární částice mají průměr od 5 do 50 μm , agregáty až 500 nm. Agregáty mohou aglomerovat v důsledku interakce silanových skupin na poměrně pevné aglomeráty s průměrem až 100 μm . [6]

Povrch siliky mimo obvyklých 4 až 8% adsorbované a vázané vody obsahuje siloxanové a silanové skupiny (Si-O-Si ; Si-OH). Silanové skupiny jsou reaktivní. Faktory způsobující ztužení jsou u sazí a u siliky podobné a liší se jen z kvantitativního hlediska. [6]



Obr. 15 Silika

3 REÁLNÉ PŘÍKLADY OVLIVŇOVÁNÍ PLYNOPROPUSTNOSTI

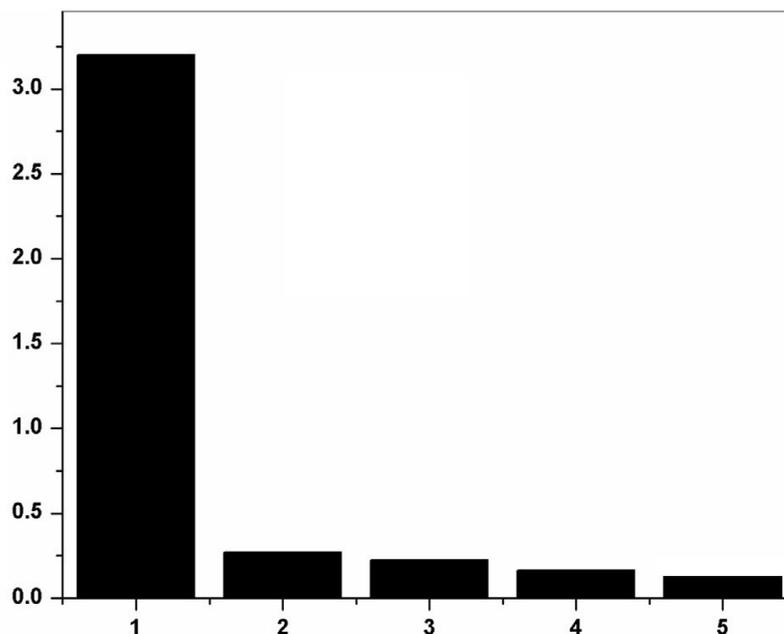
Nutno podotknout, že různými úpravami jednotlivých přísad nebo přidáváním nových do stávající kaučukové směsi, za účelem snížení plynopropustnosti, neovlivňujeme jenom plynopropustnost samotnou, ale měníme také jiné vlastnosti kaučuku a to především fyzikální a termomechanické. V drtivém případě se tyto vlastnosti, které nejsou účelem pozorování, zlepšují.

3.1 Vliv modifikovaných grafitových vloček na bariérové vlastnosti butylkaučuku

Grafitové modifikované vločky v kombinaci se sazemi byly uplatněny ke zlepšení bariérových a fyzikálně mechanických vlastností butyl kaučuku. Butyl kaučuk byl vybrán, jakož to nejpoužívanější syntetický kaučuk, který se i ve velké míře přidává do plášťů pneumatik. [17]

Vločky expandovaného grafitu a následného modifikovaného expandovaného grafitu, byly syntetizovány z přírodního grafitu za pomoci kyseliny sírové a peroxidu vodíku v objemovém poměru 20:1 a tepelnou exfolikací. Vytvoření funkčních skupin na povrchu modifikovaného expandovaného grafitu bylo dosaženo oxidací při 12 hodinovém míchání, za teploty 90°C pomocí kyseliny sírové a dusičné v poměru 3:1. [17]

Navýšením počtu polárních skupin na povrchu modifikovaného expandovaného grafitu se zvyšuje mezifázová adheze mezi expandovaným grafitem a pryžovou maticí, zároveň také usnadňuje vulkanizaci. [17]



Obr. 16 Velikost koeficientu propustnosti plynu pro danou směs [17]

1 – Butylkaučuk, 2 – Butylkaučuk s expandovaným grafitem, 3 – Butylkaučuk s modifikovaným expandovaným grafitem, 4 – Butylkaučuk s expandovaným grafitem + saze, 5 – Butylkaučuk s modifikovaným expandovaným grafitem + saze [17]

Směsi obsahující vločky expandovaného grafitu a modifikovaného expandovaného grafitu v přítomnosti i nepřítomnosti sazí vykazují výrazné snížení propustnosti plynů ve srovnání se směsí bez přítomnosti zmíněného grafitu ať už jenom expandovaného nebo jeho modifikací. Příčinou razantního snížení plynopropustnosti je dobrá disperze expandovaných grafitových vrstev v kaučukové matici.[17]

3.2 Snížení plynopropustnosti SBR za pomoci Boehmitu

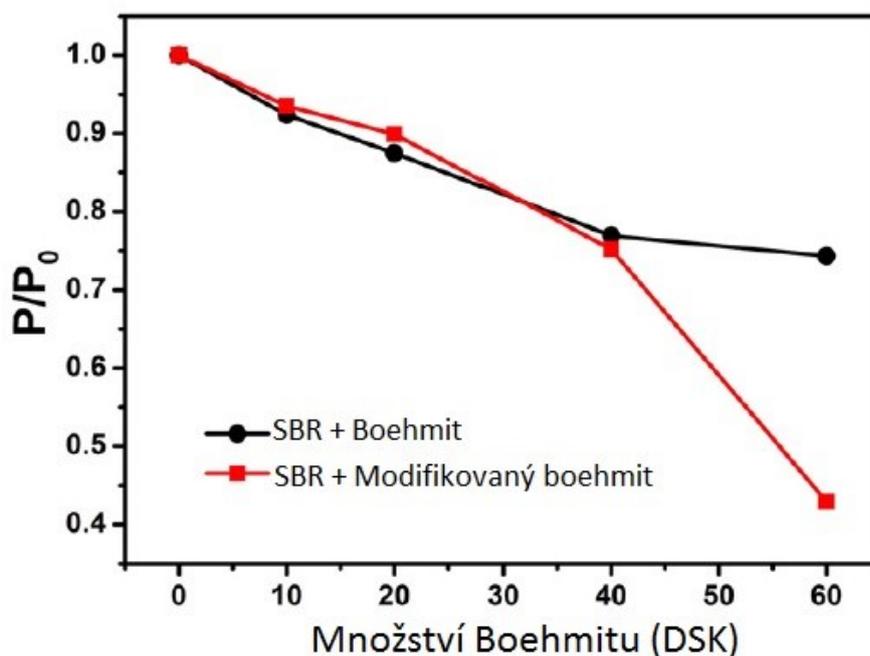
Boehmit je minerální hydroxid hlinitý, který se vyznačuje svou speciální 2D geometrií. Vyskytuje se v bauxitu hliníkové rudy. Je bílé barvy a však kvůli nečistotám může nabývat odstínů zelené, žluté, anebo červené. Byl objeven již roku 1925 a jméno získal po svém objeviteli, chemikovi českého původu, Johannem Böhmem. [18]

Kvůli silným interakcím mezi částicemi na povrchu boehmitu má boehmit tendenci silně aglomerovat. Použitím boehmitu samotného nevede ke zlepšení výsledků plynopropustnosti z důvodu špatné dispergace a nedostatečné mezifázové interakce. Proto je nutné jej mo-

difikovat. Pro modifikaci boehmitu se dosud používaly silanové vazebné činidla a různé kyseliny jako jsou kyselina metakrylová, fosforečná anebo akrylová. [18]

Dnes se spekuluje o kyselině taninové, která by mohla být vhodným modifikátorem boehmitu. Taniny jsou polyfenolové sekundární metabolity vyšších rostlin. Díky mnoha sousedním fenolickým hydroxylovým skupinám jsou taniny schopné se vázat na kovové ionty přítomné v boehmitu. [18]

Pro zkoušku plynopropustnosti byla nejdříve vytvořena předsměs za pomoci mixéru při teplotě 80°C po dobu 2 hodin. Předsměs obsahovala SBR, boehmit a kyselinu taninovou v poměru 10:10:1. Poté byla předsměs zředěna určitým množstvím SBR. Směs se nechala přes noc vysušit a následně byly ke směsi přidány ostatní složky kaučukové směsi jako ZnO, vulkanizační systém atd. [18]



Obr. 17 Závislost plynopropustnosti na množství boehmitu v kaučukové směsi.

[18]

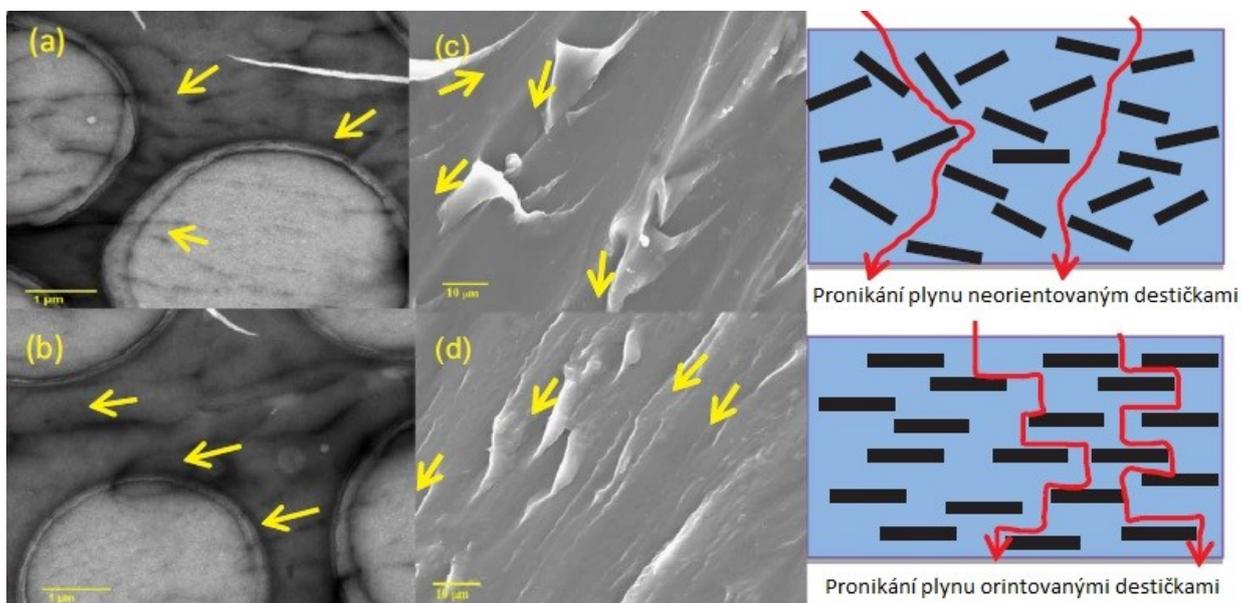
Výsledky plynopropustnosti v závislosti na množství boehmitu a jeho modifikované podoby lze vidět na obrázku 17. Obecně při zvyšování množství boehmitu a jeho modifikované podoby do určitého množství klesá propustnost plynů stejně, ovšem při zvýšení obsahu modifikovaného boehmitu na 60 DSK dojde k výraznému poklesu plynopropustnosti. [18]

Kyselinu taninovou lze považovat za ekologický a levný modifikátor boehmitu pro přípravu pryží s požadavkem na nízkou propustnost plynů. V podstatě zlepšení barierových vlastností bylo způsobeno jemnou disperzí boehmitu.[8]

3.3 Zlepšení plynoprobustnosti BIIR pomocí vnějšího magnetického pole

Snížení propustnosti plynů nezávisí jenom na velikosti částic nanokompozitů nebo na jejich disperzi ve směsi, ale závisí také na jejich orientaci v daném polymeru. Podle Nielsenova modelu se destičky orientují kolmo na směr difuze. Z tohoto důvodu se k dosažení orientace destiček používá mechanické namáhání anebo magnetické pole. Díky své jednoduchosti, snadné kontrole a nízké ceně se magnetické pole pro orientaci destiček používá častěji než mechanické namáhání. [19]

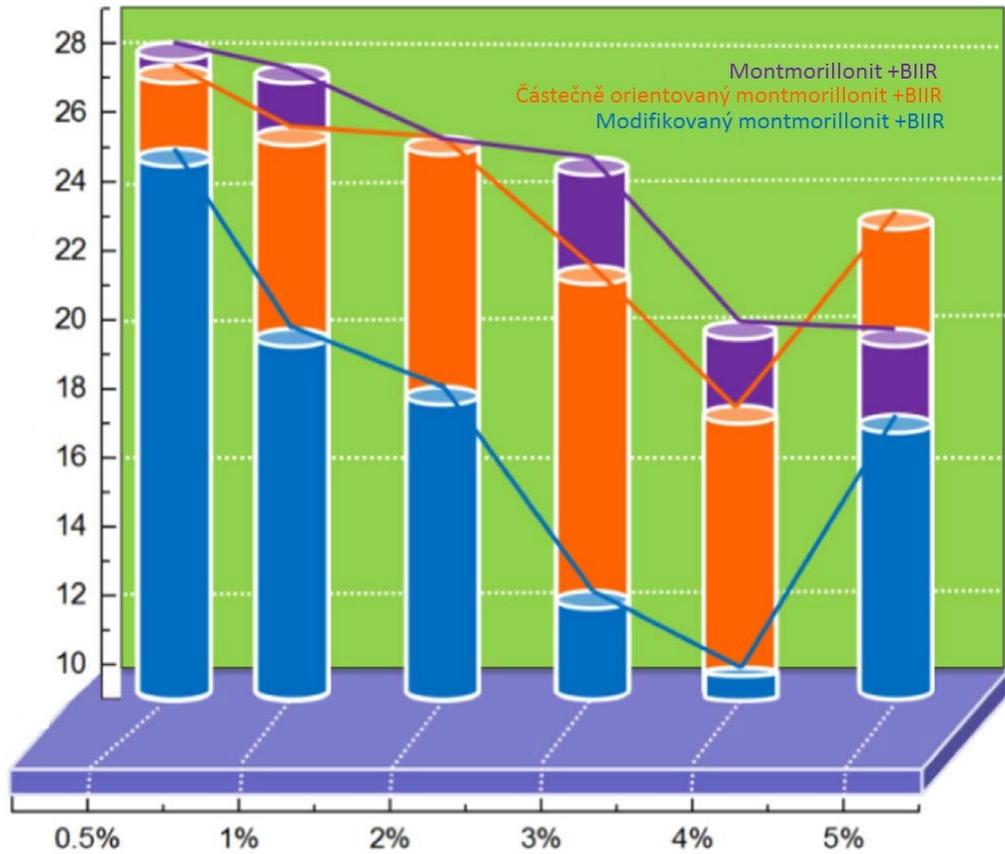
Jako plnivo kaučukové směsi byl použit montmorillonit modifikovaný oxidem železa za pomoci γ -aminopropyltriethoxysilanu a oktadecyltrimethylamoniumbromidu. Montmorillonit je minerál, který se řadí do skupiny jílových minerálů a je zároveň součástí skupiny smekitů, která představuje jednu z nejdůležitějších skupin fylosilikátů. Takto připravené plnivo bylo následně přimícháváno k SBR za přítomnosti magnetického pole. [19]



Obr. 18 Obrázky a, c ukazují neuspořádané destičky montmorillonitu, obrázky b, d ukazují uspořádané vrstvy [19]

Na obrázku 19 lze vidět závislost orientovaných a neorientovaných destiček montmorillonitu na plynopropustnost kaučukové směsi. Z obrázku vyplývá, že se zvyšováním obsahu

modifikátoru v montmorillonitu do 4 hmotnostních procent se plynopropustnost snižuje. Přidáme-li ovšem modifikovaného montmorillonitu do kaučukových směsí více její barierové vlastnosti se začnou zhoršovat. [19]



Obr. 19 Závislost obsahu plniva na koeficientu plynopropustnosti [19]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 CÍLE PRÁCE

Praktická část této práce je rozdělena do dvou částí, nejdříve byl sledován vliv poměru brombutyl kaučuku a přírodního kaučuku v kaučukové směsi na fyzikálně-mechanických vlastnosti konečného vulkanizátu. Jmenovitě na tahovou zkoušku odrazovou pružnost, tvrdost a plynopropustnost.

V druhé části práce bylo plnivo Cloisite 15A modifikováno pomocí různých koncentrací stearinu. Takto připravená plniva se následně zamíchala do vybrané kaučukové směsi a sledovalo se, zda úprava plniva má vliv na výsledné vlastnosti pryže.

5 POUŽITÉ SUROVINY

K přípravě kaučukových směsí byl použit přírodní kaučuk (NR) a brom-butyl kaučuk (BIIR). Jednotlivé směsi se liší různým poměrem obou složek. Dále se do směsí přidávala síra, jako síťovací činidlo, urychlovače, aktivátory a další složky, jejichž popis následuje dále.

- SVR 3L –nejčistší přírodní kaučuk vypěstovaný na vietnamských plantážích (Standard Vietnamese Rubber)
- BIIR – brom-butylkaučuk, syntetický kaučuk, který se připravuje halogenací isobutyletn-isoprenového kaučuku (IIR). Obsahuje 2 % vázaného bromu, výrobcem je společnost VESPER AG
- ZnO – oxid zinečnatý, ve formě bílého prášku nerozpustného ve vodě. ZnO vyrábí firma Zinkweis
- Stearin – je směsí kyseliny palmitové a stearové
- Vulkanox 4010 – antioxidant, chemickým názvem 1-N-cyklohexyl-4-N-fenylbenzen-1,4diamin, výrobce Lanxess
- Vulkanox 4020 – N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-fenyl-p-fenylendiamin, výrobce Lanxess
- Olej Nytex 810 – olej obsahující zvýšený podíl aromatických složek, výrobce Ny-nas
- Parafinový vosk – ve formě bílých granulí
- Cloisite 15A – modifikované plnivo, výrobce BYK Additives
- CBS – urychlovač, N-cyklohexyl-2-benzothiazolsulfenamid
- TBzTD – tetrabenzylthiuran disulfid
- Síry OT 33 – krystalická mletá síra, kterou tvoří molekuly tvořené osmičelými kruhy

6 VLIV POMĚRU NR A BIIR NA MECHANICKÉ VLASTNOSTI

V první části bakalářské práce, jak již bylo zmíněno, byly sledovány změny fyzikálně-mechanických vlastností a velikost propustnosti plynu na vliv poměru brom-butyl kaučuku a přírodního kaučuku.

6.1 Příprava směsi

Kaučukové směsi byly míchány s různou koncentrací jednotlivých kaučuků. Směsi se připravovaly s koncentracemi NR:BIIR v následujících poměrech DSK a to 100:0, 90:10, 70:30, 50:50 a 0:100. Další složky a jejich množství jsou uvedeny v následující tabulce.

Tab. 1 Receptura kaučukové směsi

SUROVINA	DSK
SVR 3L	x
BIIR	y
ZnO	30
Stearin	2
Vulkacit 4010	6
Vulkacit 4020	3
Parafínový vosk	6
Nytex 810	45
CBS	6
TBzTD	1
Síra OT 33	8

Za „x“ a „y“ bylo dosazeno poměrné zastoupení NR:BIIR viz výše.

6.2 Míchání kaučukové směsi

K dokonalému promíchání jednotlivých složek kaučukové směsi o celkové navážce 300 g byl použit laboratorní dvouválec dodaný od firmy Farrel typu G-2603 150×330 mm. Směs byla míchána při skluzu válců 1:1,2 za teploty 60 °C a velikosti štěrby 1 mm po dobu cca 30 min. během této doby byly postupně přidávány všechny přísady v pořadí, tak jak je uvedeno v Tab. 2.

Tab. 2 Pořadí jednotlivých složek při míchání

ČAS MÍCHÁNÍ [min]	PŘÍSADA
0	NR (SVR 3L)
2	BIIR
7	ZnO + Stearin
10	Vulkacit 4010, 4020
14	Parafínový vosk
16	Nytex 810
21	CBS + TBzTD
27	Síra OT 33

6.3 Vulkanizační charakteristiky

Optimální doba vulkanizace se stanovuje z grafické závislosti vulkanizační křivky podle vztahu.

$$M_{90} = M_L + 0,9(M_H - M_L) \quad (11)$$

kde M_L , M_H jsou minimální a maximální hodnoty, které křivka dosahuje, M_{90} je hodnota, při které je kaučuk zvulkanizován z 90 %, M_{90} je poté hodnota určující t_{90} , optimální dobu vulkanizace

Vulkanizační křivky byly měřeny na přístroji Monsanto 100, při teplotě 160 °C. V tabulce 3 jsou uvedeny hodnoty M_L , M_H , M_{90} a bezpečnost směsi t_{90} .

Tab. 3 Hodnoty pro optimální dobu vulkanizace

NR:BIIR	M _L	M _H	M ₉₀	t ₉₀
100:0	10	35	33	12
90:10	11	41	38	11
70:30	10	46	42	14
50:50	12	50	46	13
0:100	14	52	48	10

6.4 Příprava zkušebních vzorků

Pro každou z vytvořených směsí byly vylisovány na hydraulickém etážovém lisu destičky o rozměrech 150×150×2 mm proměření mechanických vlastností, 115×115×0,5 mm pro měření plynopropustnosti. Lisování probíhalo za teploty 160 °C a za doby zjištěné, pro každou směs zvlášť, pomocí vulkanizační křivky získané z vulkametru Monsanto 100 dle normy ČSN 62 1416.

6.5 Provedené zkoušky

6.5.1 Zkouška mechanických vlastností

Zkouška mechanických vlastností konkrétně tahová zkouška dává základní obraz o vlastnosti materiálu. Tahovými zkouškami lze zjistit konečné zatížení (pevnost), konečné prodloužení a lze i zjistit potřebné zatížení k určitému prodloužení. [5]

Pevnost v tahu

Pevnost v tahu udává potřebné zatížení k přetržení zkušebního tělesa. Stanovuje se ze zatížení při přetržení, vztaženého na původní průřez. [5]

$$\sigma_p = \frac{P_p}{b_0 s_0} \quad (12)$$

σ_p ...pevnost v tahu [kg/cm²], P_p ...zatížení při přetržení [kg], b_0 ...původní šířka pracovní části [cm], s_0 ...počáteční tloušťka pracovní části [cm]

Prodloužení

Prodloužení je rozdíl měřené délky pracovní části zkušebního tělesa v daném okamžiku zkoušky a původní délky pracovní části. Prodloužení v libovolném okamžiku napínání zkušebního tělesa se stanoví podle vzorce: [5]

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \cdot 100 \quad (13)$$

ε ... prodloužení [%], l ... vzdálenost rysek pracovní části [cm], l_0 ...původní vzdálenost rysek [cm][5]

Modul

Modul je poměrné napětí, při kterém se dosáhne určitého předem zvoleného prodloužení pracovní části zkušebního tělesa. Modul se stanoví podle jakosti zkoušeného materiálu při různých prodloužení. Modul zkoušeného tělesa se stanoví podle rovnice: [5]

$$\sigma_x = \frac{P_x}{b_0 s_0} \quad (14)$$

Tažnost

Tažnost je součin při přetržení a je dána rozdílem délky pracovní části zkušebního tělesa při přetržení k původní alce pracovní části: [5]

$$\varepsilon_p = \frac{l_p - l_0}{l_0} \cdot 100 \quad (15)$$

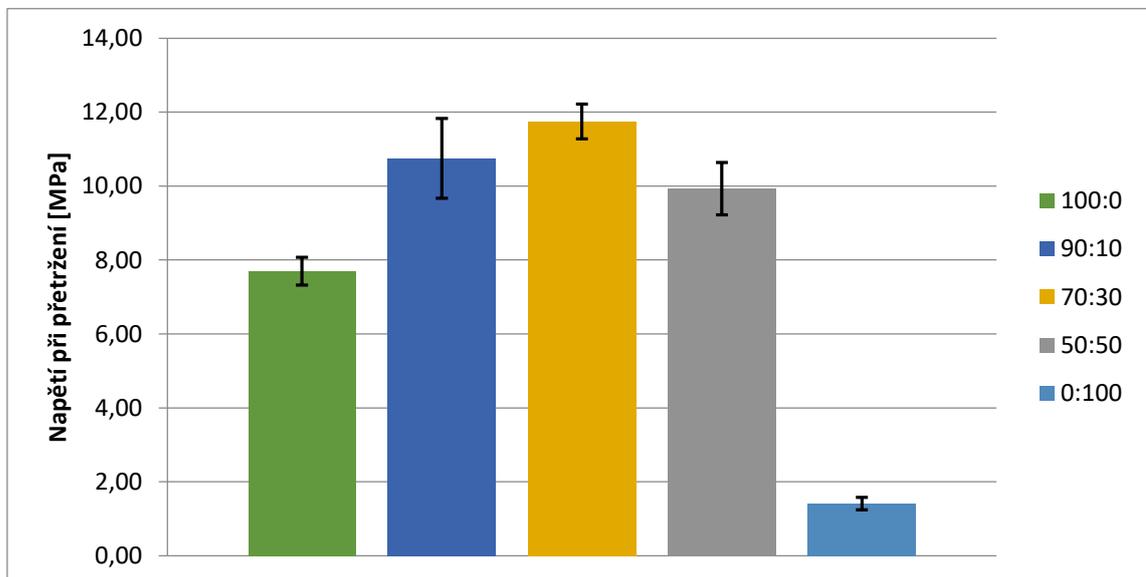
ε_p ...tažnost [%], l_p ...vzdálenost rysek pracovní části [cm], l_0 ... původní vzdálenost pracovní části [cm] [5]

Výsledky měření

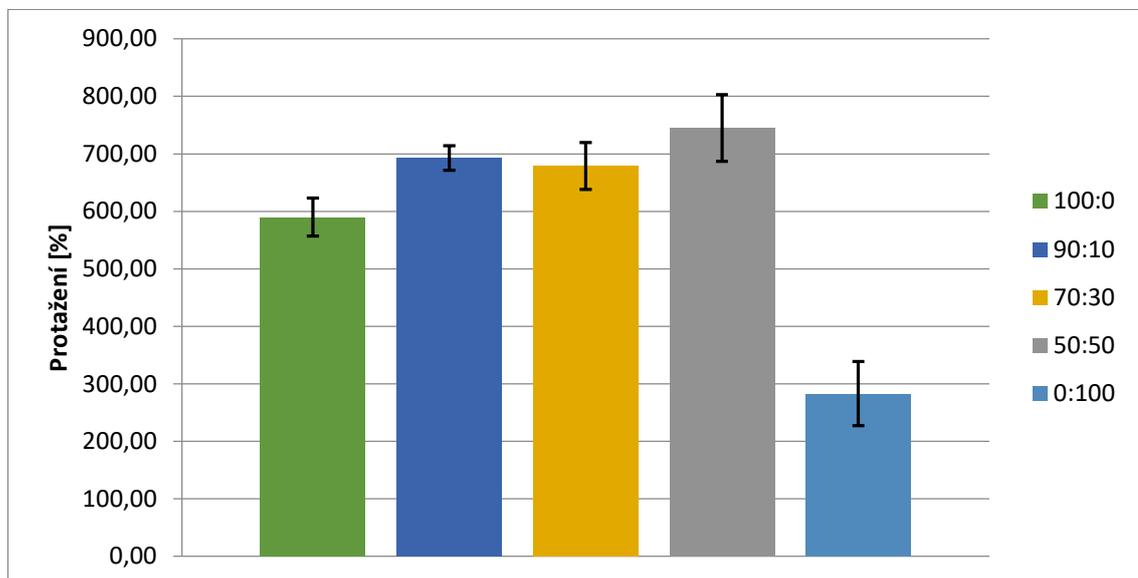
Tahové zkoušky byly provedeny dle normy ČSN ISO 37 (62 1436). Rychlost posuvu čelistí byla nastavena na hodnotu 500 mm/min, zkušební tělísko bylo typu S2, měřeno bylo 10 zkušebních tělísek z každé směsi.

Tab. 4 Výsledky tahové zkoušky

NR:BIIR	Napětí při přetržení [MPa]	Δs [MPa]	Protažení [%]	Δs [%]	M50 [MPa]	Δs [MPa]	M100 [MPa]	Δs [MPa]
100:0	7,89	0,37	592,49	33,14	0,42	0,02	0,60	0,02
90:10	10,85	1,08	700,08	21,36	0,42	0,02	0,59	0,01
70:30	11,86	0,47	659,18	40,77	0,46	0,04	0,72	0,03
50:50	9,87	0,71	754,90	58,05	0,34	0,34	0,47	0,05
0:100	1,41	0,17	272,40	55,59	0,40	0,04	0,61	0,07



Graf 1 Závislost množství NR v BIIR na napětí při přetržení

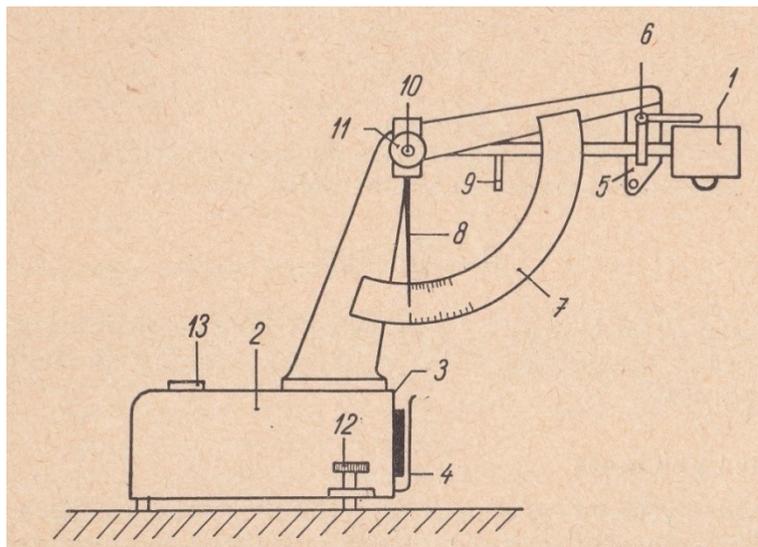


Graf 2 Závislost množství NR v BIIR na protažení

6.5.2 Odrazová pružnost

Zkouška odrazové pružnosti slouží k určování schopnosti pryže absorbovat mechanickou energii při nárazu. Metoda je založena na měření výšky odrazu ocelového kyvadla s kuličkou, které dopadlo s určité výšky na vzorek. Poměr výšky odrazu a pádu, vyjádřený v procentech, udává hodnotu odrazové pružnosti. [5]

Odrazová pružnost byla měřena podle Schoba za pomoci Schobova přístroje znázorněného na obrázku 20. Maximální úderová energie tohoto kyvadla je 5 kg/cm^2 . [5]



Obr. 20 Schobův přístroj pro zkoušení odrazové pružnosti [5]

1 – kyvadlo s kuličkou, 2 – podstavec, 3 – kovová podložka, 4 – příchytka, 5 – nosník, 6 – spouštěcí zařízení, 7 – stupnice, 8 – ukazatel, 9 – háček, 10 – čep, 11 – ovládací knoflík ukazatele, 12 – stavěcí šrouby, 13 – libela [5]

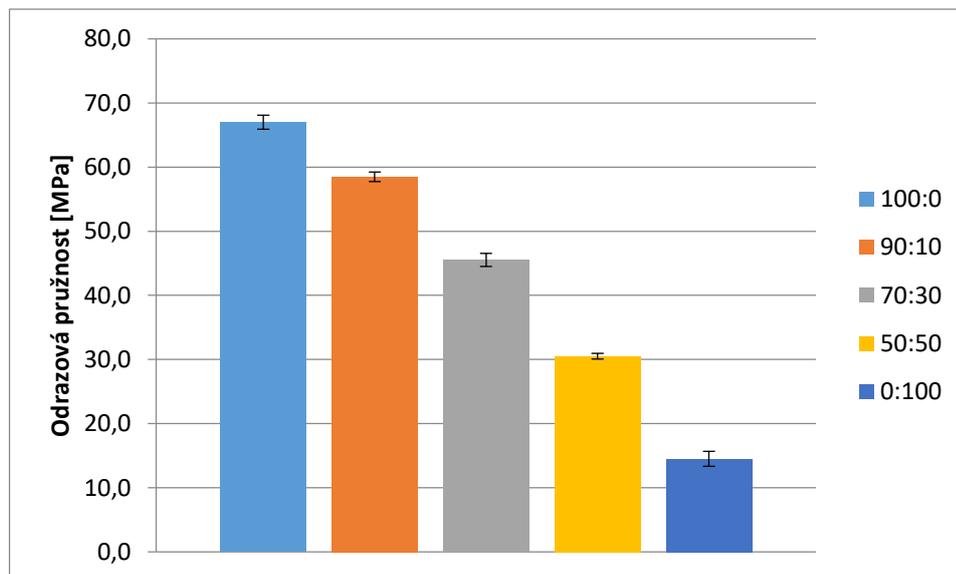
Kyvadlo s nerezovou kuličkou (1) je otočně uloženo v kuličkovém ložisku stojanu, který je upevněn na masivním litinovém postavci (2). Na straně přístroje je upínací zařízení pro zkušební tělesa, které tvoří hladká kovová podložka (3) a dvě pérové příchytky (4). Na konci ramene je nosník (5) Naněk je upevněno spouštěcí zařízení (6). [5]

Výsledky

Odrazová pružnost byla měřena podle normy ČSN 62 1480. Byly měřeny vždy 3 úderu na dvou zkušebních tělesech, ze kterých se vypočítal mediána, ze dvou mediánů průměr a zapsal se do tabulky 5

Tab. 5 Hodnoty odrazové pružnosti

NR:BIIR	ODRAZOVÁ PRUŽNOST [%]	Δs [%]
100:0	67,0	1,1
90:10	58,5	0,7
70:30	45,5	1,0
50:50	30,5	0,4
0:100	14,5	1,2

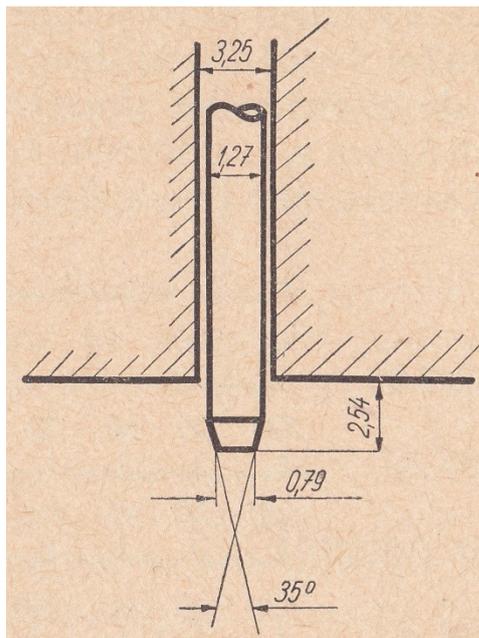


Graf 3 Závislost množství NR v BIIR na odrazové pružnosti

6.5.3 Tvrdost

Z důvodu vratné deformace pryže je nutné měřit její tvrdost. Tvrdost měříme vtlačováním cizího předmětu o známých rozměrech do pryže. Odolnost pryže proti vtlačování závisí při malých deformacích na modulu pružnosti, rozměru zkušebního tělesa a na rozměrech vtlačovaného tělesa. [5]

Tvrdost pryže byla měřena metodou Shore A. měrnou jednotkou je dílek Shoerovy stupnice (vyšší číslo znamená tvrdší pryž). Měření metodou Shore A spočívá na vtlačování ocelového hrotu (komolý kužel viz Obr. 21) do zkoušeného materiálu. Rozměry a tvar hrotu lze vidět na obrázku 21. [5]



Obr. 21 Rozměry a tvar hrotu pro měří tvrdosti metodou Shore A [5]

Výsledky

Tvrdot jedntlivých vzorků byla měřena podle normy ČSN 62 1432.

Tab. 6 Naměřené hodnoty tvrdosti

NR:BIIR	Shore A	Δ Shore A
100:0	31	2
90:10	30	1
70:30	30	3
50:50	29	1
0:100	30	2

6.5.4 Propustnost pro plyny

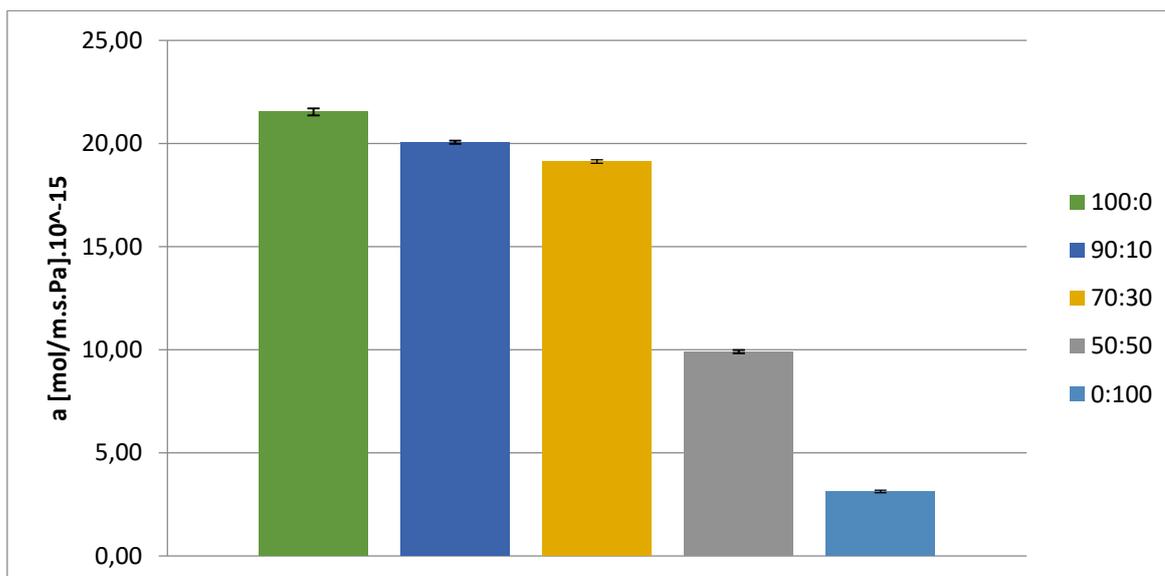
Velikost propustnosti plynu zkoušených směsí byla měřena metodou konstantního objemu, která je popsána v kapitole 1.3 Měření plynopropustnosti, respektive v podkapitole 1.3.4 Metoda konstantního objemu. Měření probíhalo za teploty 70 °C. Vzorek se odeva-kuaoval, nechal se vytemperovat na požadovanou teplotu a samotné měření probíhalo v délce přibližně 60 min.. Zkušební tělíska kruhového tvaru o průměru 85 mm byla vysek-nuta z destičky o rozměrech 115×115×0,5 mm.

Výsledky

Plynopropustnost byla měřena podle normy ČSN 64 0114.

Tab. 7 Tabulka naměřených hodnot plynopropustnosti

NR:BIIR	Permeační koeficient (a) [mol/m.s.Pa].10 ⁻¹⁵	Δs [mol/(m.s.Pa)].10 ⁻¹⁵
100:0	21,52	0,17
90:10	20,06	0,08
70:30	19,12	0,09
50:50	9,90	0,08
0:100	3,12	0,06



Graf 4 Závislost obsahu NR v BIIR na plynopropustnosti

6.6 Diskuse

Na připravených vzorcích byly provedeny zkoušky mechanických vlastností a plynopropustnost. Výsledky tahových zkoušek ukazují, že směs tvořená pouze NR vykazuje napětí při přetržení 7,89 MPa zatím co směs tvořená pouze BIIR jenom 1,41 MPa. Následně připravené vzorky kombinací těchto dvou kaučuků vykazovaly postupný nárůst napětí při

přetržení, až do poměru 70:30 (NR:BIIR), kdy tato směs vykazovala hodnotu 11,86 MPa. U koncentrace 50:50 však nastává pokles hodnoty na 9,87 MPa.

Výsledky prodloužení při přetržení nám ukázaly, že nejnižšího protažení 272 % dosahuje směs tvořená pouze BIIR. Naopak nejvyšší hodnoty dosáhla směs s poměrem 50:50 NR:BIIR, a to 750 %. I směsi s menší koncentrací 10 a 30 DSK BIIR mají vyšší tažnost a to 700 a 660 % než samotný NR s tažností 600 %.

Dle očekávání, nejvyšší dosažené hodnoty při zkoušce odrazové pružnosti měla směs obsahující pouze NRa to 67 % a nejnižší hodnotu směs obsahující pouze BIIR 14 %. Se zvyšujícím se množstvím BIIR se odrazová pružnost výrazně snižuje. Tvrdost kaučukových směsí se v jednotlivých poměrech NR:BIIR nemění a zůstává 30 ShA.

Nejlepší bariérové vlastnosti vůči plynu N₂ vykazovala směs obsahující samotný BIIR a to 3,12 mol/m·s·Pa·10⁻¹⁵. Postupným přidáváním NR se odolnost proti průchodu plynu razantně zhoršuje.

Z pohledu plynopropustnosti je nejvíce odolná směs zamíchaná ze samotného BIIR. Avšak při srovnání mechanických vlastností, jsou tyto u 100% BIIR směsi nejhorší. Z tohoto důvodu byla jako nejvhodnější směs pro další část práce vybrána směs s poměrem NR:BIIR 50:50 DSK z důvodu relativně nízké plynopropustnosti a dostatečných mechanických vlastností.

7 MODIFIKACE PLNIVA A JEHO VLIV NA VLASTNOSTI PRYŽE

Dle článku A general approach to rubber-montmorillonite nanocomposites: Intercalation of stearic acid, je plnivo montmorillonit (MMT) možné upravit pomocí stearinu, k dosažení jeho větší dispergace v kaučukové směsi samotného plniva i jeho destičkové struktury. Tento postup se uplatňuje u již modifikovaného MMT pomocí amoniových iontů. Tato část práce je inspirována zmíněným článkem a bylo zde postupováno následovně. Z mnoha dostupných typů MMT byl pro tuto část vybrán typ Cloisite15A, jehož hustota je $1,73 \text{ g/cm}^3$ a velikost částic kolem $20 \text{ }\mu\text{m}$, mezivrstevná vzdálenost kolem $32 \text{ }\theta$. Tento typ MMT byl modifikován pomocí stearinu. Vznikl tzv. modifikovaný montmorillonit (SMMT). Takto připravená plniva se následně zamíchala do vybrané kaučukové směsi a sledovalo se, zda úprava plniva má vliv na výsledné vlastnosti pryže, zejména pak plyno-propustnost.

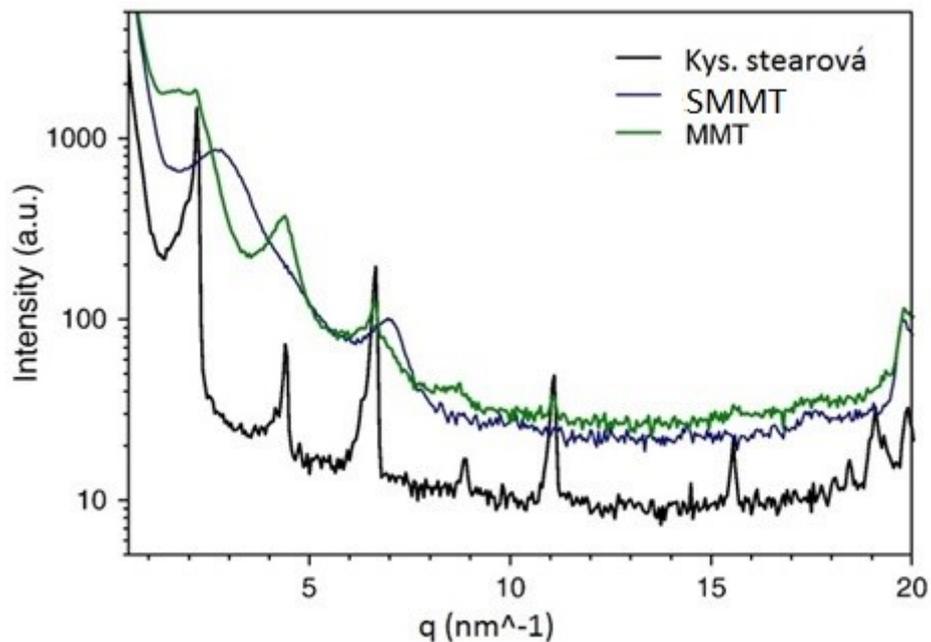
7.1 Příprava plniva

Kyselina stearová a Cloisite 15A byly promíchány v námi zvoleném poměru v keramické třecí misce a vloženy do sušárny předehřáté na $80 \text{ }^\circ\text{C}$, po 30 minut. Po této době se vytvořená pasta důkladně rozetřela, nechala se ochladnout. Ochlazením se z pasty stane pevný produkt, který lze tloučkem rozemlít na prášek. Postup s ohřátím a opětovným třením se opakoval celkem 3×. Výsledkem byl prášek Cloisitu 15A modifikovaný stearinem. [20]

Koncentrace MMT Cloisite 15A a stearinu byly následující – 1:0,2; 1:0,35; 1:0,5 a 1:0,75. V uvedeném článku byl poměr MMT a stearinu zvolen 1:1, a však tím se do směsi dává vysoké množství stearinu, proto jsme se jeho množství snažili snížit.

7.2 Charakterizace modifikátoru

Kyselina stearová tvoří celkem 4 formy polymorfů A, B, C a E. Formy A, B, a E vznikají pouze krystalizací v roztoku, zatímco formy typu C krystalizují jak v roztoku, tak i v tavenině. Na obrázku můžeme vidět záznam rentgenové difrakce, která ukazuje, že vzdálenost dvou molekul kyseliny stearové je téměř stejná jako u dimeru. [20]



Obr. 22 Rentgenová difrakční analýza [20]

7.3 Příprava kaučukové směsi

Kaučukové směsi byly připravovány podle receptury v tab. 7. Směsi byly připraveny s neupraveným Cloisitem 15A v množství 5 DSK. Stearin byl do této směsi přidán samostatně a to v množství 3,75 DSK. Tohle množství bylo zvoleno z důvodu, aby v každé další směsi s modifikovaným montmorillonitem byl vždy stejný poměr plniva a stearinu. Kaučuková směs, do které se plniva přidávaly, byla zvolena v dřívější části této práce a je to poměr NR:BIIR 50:50.

Tab. 8 Receptura kaučukové směsi

SUROVINA	DSK
SVR 3L	50
BIIR	50
ZnO	5
Stearin	0 - 3,75
Vulkacit 4010	6
Vulkacit 4020	3
Parafínový vosk	6
Cloisite 15A	5
Cloisite 15A + stearin	6 – 8,75
Nytex 810	45
CBS	6
TBzTD	1
Síra OT 33	8

7.4 Míchání kaučukové směsi

K dokonalému promíchání jednotlivých složek kaučukové směsi o celkové navážce 300 g byl, stejně jako v předchozí části, použit laboratorní dvouválec dodaný od firmy Farrel typu G-2603 150×330 mm. Směs byla míchána při skluzu válců 1:1,2 za teploty 60 °C a velikosti štěrbin 1 mm po dobu cca 30 min. během této doby byly postupně přidávány všechny přísady v pořadí, tak jak je uvedeno v Tab. 8.

Tab. 9 Pořadí jednotlivých složek při míchání

ČAS MÍCHÁNÍ [min]	PŘÍSADA
0	NR (SVR 3L)
2	BIIR
7	ZnO
10	Vulkacit 4010, 4020
13	Parafínový vosk
15	Nytex 810
18	Plnivo
24	CBS + TBzTD
27	Síra OT 33

7.5 Příprava zkušebních vzorků

Pro každou z vytvořených směsí byly vylisovány na hydraulickém etážovém lisu destičky o rozměrech 150×150×1 mm pro měření mechanických vlastností, 115×115×0,5 mm pro měření plynopropustnosti a 2 kolečka o tloušťce 6 mm pro určení dispergace plniva ve směsi a skenovací elektromagnetické mikroskopie (SEM). Lisování probíhalo za teploty 160 °C a za doby zjištěné, pro každou směs zvlášť, pomocí vulkanizační křivky získané z vulkametru Monsanto 100 dle normy ČSN 62 1416.

7.6 Optimální doba vulkanizace

Jak vypočítat optimální dobu vulkanizace najdeme v kapitole 6.4 Optimální doba vulkanizace.

Tab. 10 Hodnoty pro optimální dobu vulkanizace

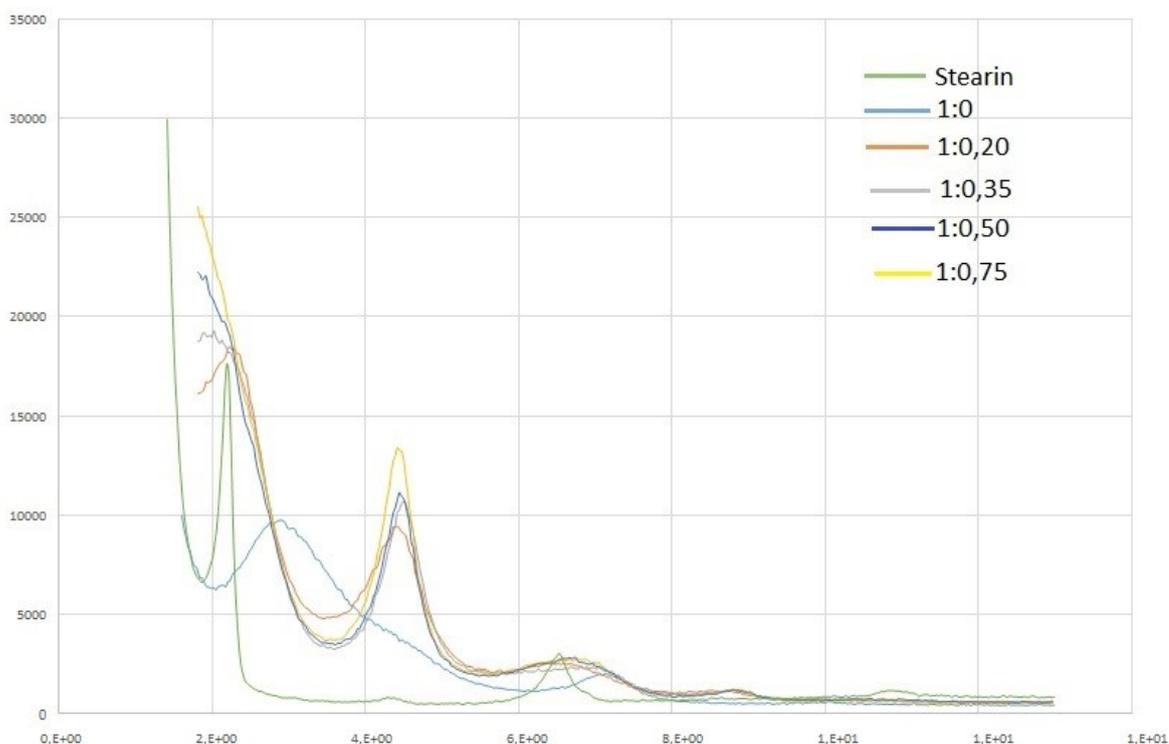
Closite 15A:Stearin	M _L	M _H	M ₉₀	t ₉₀
1:0,20	9	36	33	7
1:0,35	8	41	38	6
1:0,50	10	46	42	8
1:0,75	9	47	43	7
1:0	10	45	42	8

7.7 Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza využívá krátkovlnné elektromagnetické spektrum z oblasti $0,1 \cdot 10^{-10}$ až $100 \cdot 10^{-10}$ m ke studiu uspořádání stavebních částic v pevných látkách. Vlnová délka rentgenova záření odpovídá meziatomovým vzdálenostem ve většině struktur pevných látek, a tak při dopadu dochází k difrakci na elektronech jednotlivých atomů.[22]

Záření vzniká při dopadu energetického svazku elektronů na vhodný materiál. Při brzdění dopadajících fotonů elektrony cílového atomu vzniká spektrum, které představuje široký pás různých vlnových délek o různé intenzitě. [22]

Měření probíhalo na rentgenovém difraktometru Philips XPertPRO od firmy PANalytical, Holandsko.



Obr. 23 Spektra modifikovaného plniva v daném poměru

7.7.1 Diskuse

Jka můžeme vidět na obrázku 23, mezivrstevná vzdálenost u nemodifikovaného Cloisite 15A je 2,8 2theta. Stearin má píky v oblasti 2,1; malý 4,3 a 6,5 2theta. Jsou to typické hodnoty pro kyselinu stearovou, v tomto případě v C-formě polymorfologické struktury, která odpovídá délce dvou molekul kyseliny stearové. Mezivrstevná vzdálenost MMT upraveného stearinem odpovídá píkům kyseliny stearové. Vypadá to tedy, že zde proběhla

interkalace pomocí stearinu, zvýšení mezivrstevné vzdálenosti. Pravděpodobně je to díky tomu, že vanderWaalsovy síly mezi stearinem a alkylammoniovými ionty pomohly k interkalaci stearinu do struktury MMT. Díky přítomnosti stearinu ve struktuře může docházet k lepší dispergaci plniva v kaučukové matrici. [22]

7.8 Dispergace

Rozmístění plniv a velikost jejich aglomerátů v kaučukové směsi má zásadní vliv na konečné vlastnosti výrobku. Během procesu míchání jsou částice plniv postupně zapracovávány do kaučukové směsi. Čím lépe jsou částice plniva v kaučukové směsi zapracovány tím se zlepšují konečné vlastnosti výrobku. [21]

Norma ASTM D7723-11 udává, že odražené světlo, u použitého mikroskopu, musí mít takový výkon, aby bylo schopno zobrazit rozlišení 1 μm , 3 μm nebo 10 λm . [21]

Dispergace (D) se počítá dvěma způsoby a to jako hodnota D nebo Z. Hodnota D se vypočítá podle následujícího vztahu: [18]

$$D = \frac{100 - 100 \cdot U_{RF\%}}{L} \quad (16)$$

$U_{RF\%}$...je procento celkového snímání z nedispergovaného plniva naměřené v odrazu, L ...objemová frakce plniva ve směsi [21]

Pokud není hodnota L známá nebo zadaná, je nutno vypočítat hodnotu Z podle následujícího vztahu. [21]

$$Z = \frac{100 - 100 \cdot U_{RF\%}}{0,35} \quad (17)$$

Číslo 0,35 je zde proto, že předpokládáme maximálně 35 % bílé plochy.



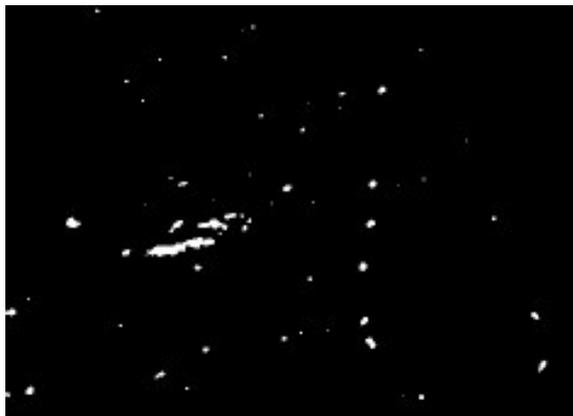
Obr. 24 Přístroj na měření dispergace

Výsledky

Tab. 11 Naměřené hodnoty dispergace

Closite 15A:Stearin	D [%]
1:0,20	84,2
1:0,35	93,6
1:0,50	95,4
1:0,75	97,7
1:0	77,8

Realný pohled dispergace ve směsi můžeme vidět na následujících obrázcích. Obrázky dokládají správnost měření a potvrzují tak graf 8, který nám říká, že čím více stearinu směs, respektive plnivo, obsahuje, tím lépe se plnivo disperguje.



Obr. 25 Dispergace 1:0



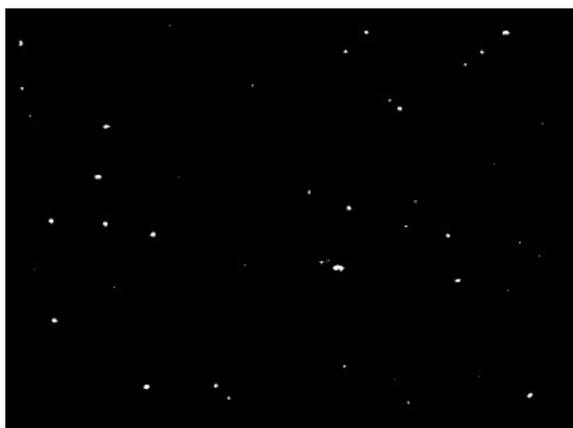
Obr. 28 Dispergace 1:0,50



Obr. 26 Dispergace 1:0,20



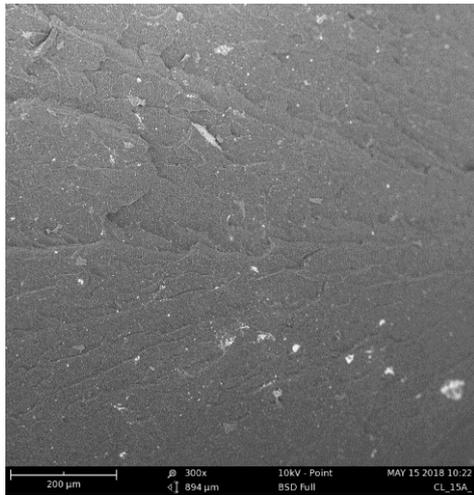
Obr. 29 Dispergace 1:0,75



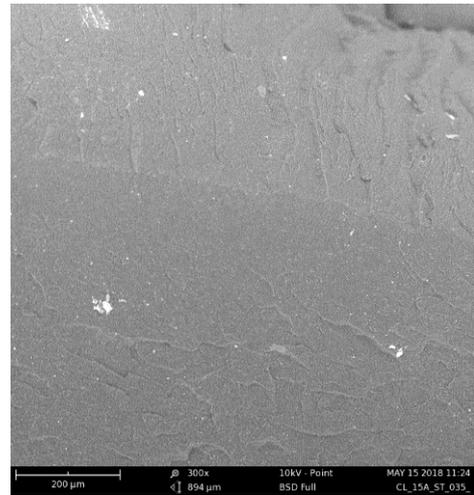
Obr. 27 Dispergace 1:0,35

7.9 SEM

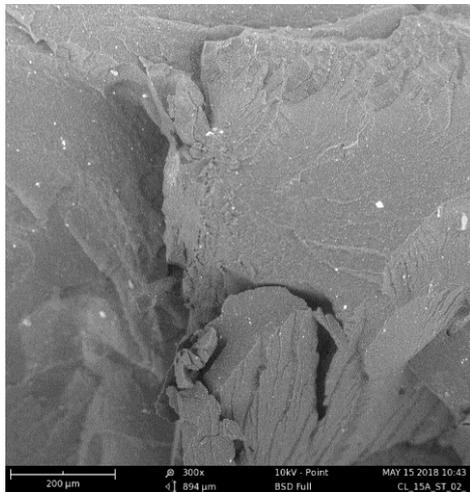
Pro měření byl použit stolní skenovací elektronový mikroskop Phenom Pro se zvětšením 20 – 100 000 \times , urychlovací napětí 5 a 10 kV. Při měření bylo použito urychlovací napětí 10 kV a vzorek byl zvětšen 300 \times .



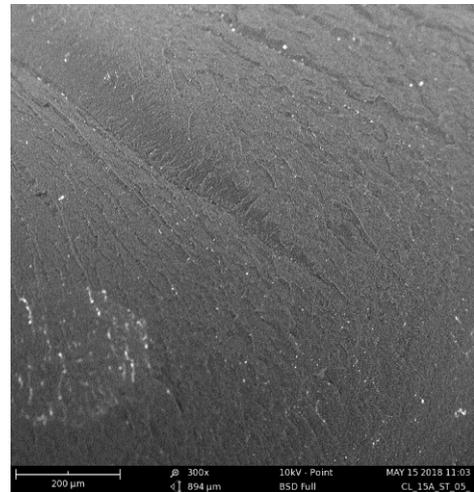
Obr. 30 SEM 1:0



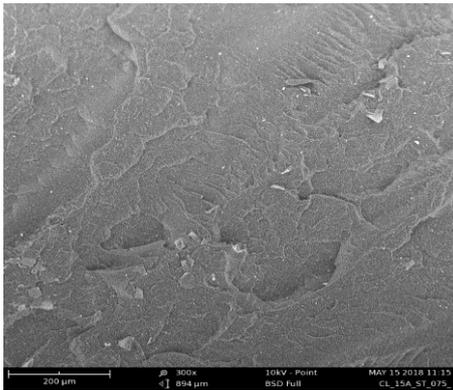
Obr. 32 SEM 1:0,35



Obr. 31 SEM 1:0,20



Obr. 33 SEM 1:0,50

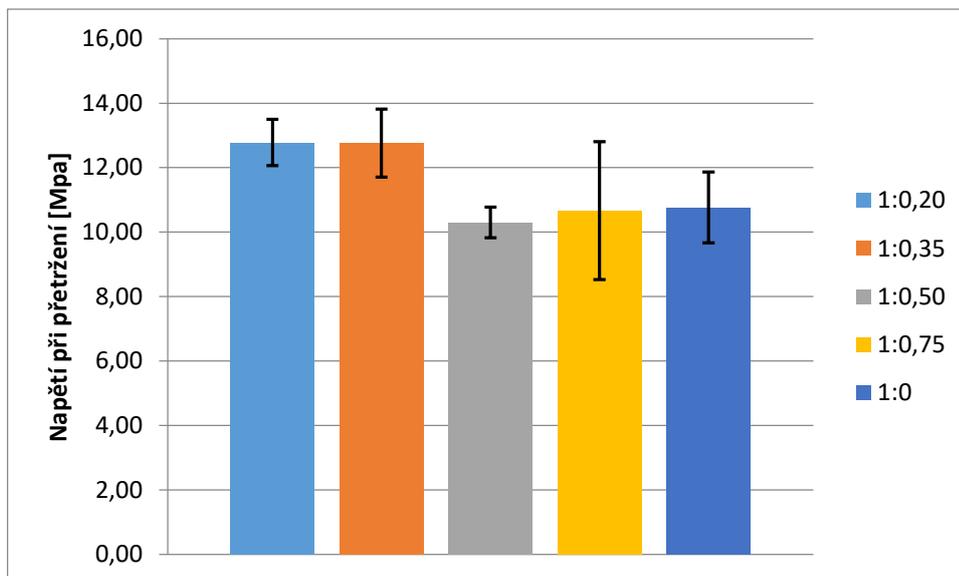
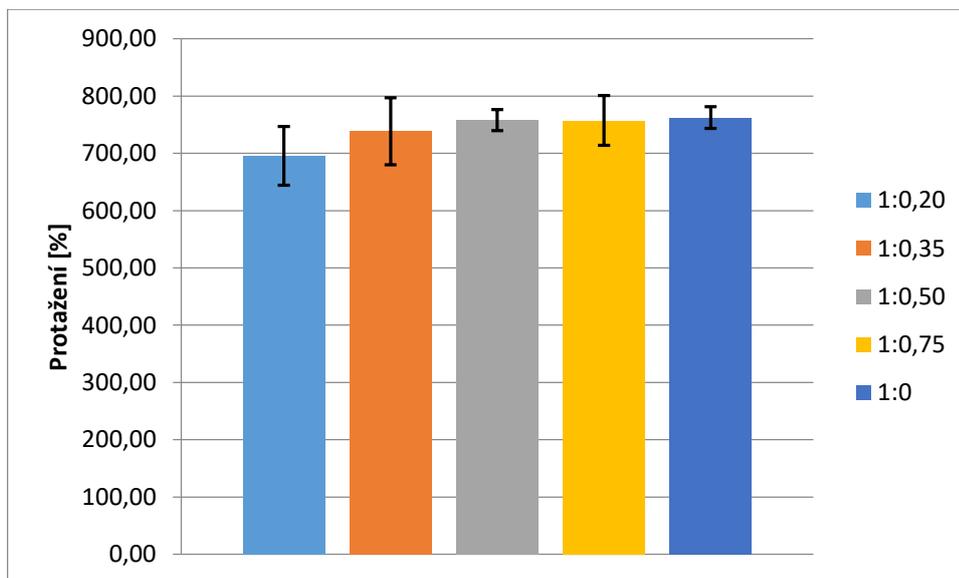


Obr. 34 SEM 1:0,75

7.10 Zkouška mechanických vlastností

Tab. 12 Výsledky tahové zkoušky

Closite 15A:Stearin	Napětí při pře- tržení [MPa]	Δs [MPa]	Protažení [%]	Δs [%]	M50 [MPa]	Δs [MPa]	M100 [MPa]	Δs [MPa]
1:0,20	12,78	0,72	695,64	51,37	0,68	0,03	0,87	0,03
1:0,35	12,76	1,06	738,35	58,47	1,03	1,17	1,22	1,17
1:0,50	10,30	0,47	758,06	18,35	0,58	0,02	0,79	0,02
1:0,75	10,67	2,14	757,46	43,32	0,59	0,03	0,80	0,02
1:0	10,77	1,10	762,51	18,90	0,60	0,02	0,80	0,02

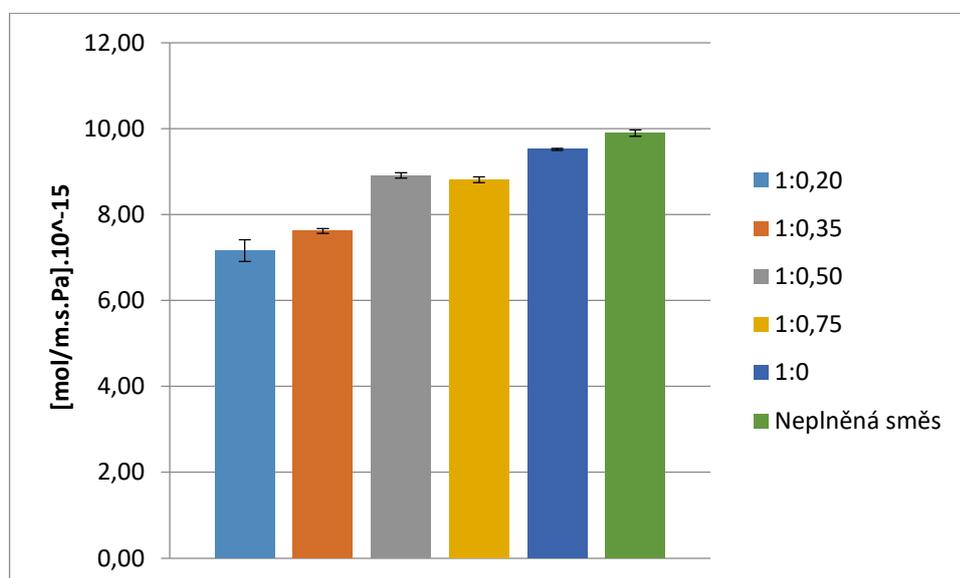
*Gra 5 Napětí při přetržení**Graf 6 Protažení*

7.11 Plynopropustnost

Měření probíhalo za teploty 70 °C. Vzorek se odevakuaoval, nechal se vytemperovat na požadovanou teplotu a samotné měření probíhalo v délce přibližně 60 min.. Zkušební tělíska kruhového tvaru o průměru 85 mm byla vyseknuta z destičky o rozměrech 115×115×0,5 mm.

Tab. 13 Naměřené hodnoty plynopropustnosti

Cloisite 15A : Stearin	Permeační koeficient [mol/m.s.Pa].10 ⁻¹⁵	Δs [mol/(m.s.Pa)].10 ⁻¹⁵
1:0,20	7,16	0,25
1:0,35	7,62	0,06
1:0,50	8,91	0,06
1:0,75	8,81	0,07
1:0	9,52	0,02



Graf 7 Závislost množství steáru v plnivu na plynopropustnost

7.12 Diskuse

Na připravených vzorcích s různým poměrem zastoupení modifikátoru v plnivu, Cloisitu 15A a steáru v kaučukové směsi byly provedeny následující zkoušky. Dispergace, SEM, zkouška mechanických vlastností a plynopropustnost. Nejlepší dispergace plniva ve směsi dle vizuálního zhodnocení i dispergraderu vykazuje směs poměru 1:0,75 (Cloisite 15A:Stearin) tedy směs s nejvyšším obsahem steáru. Dosahovala hodnoty 97,7 % dispergace. Tato hodnota se ovšem nedá brát jako neměnná, jelikož plnění bylo pouhé 3 %. Postupným snižováním množství steáru ve směsi se velikost dispergace snižuje, až na hodnotu 77,8 %, která nám udává směs bez steáru. Na získaných obrázcích zkoušky SEM

můžeme pozorovat rozmístění plniva ve směsi. Obrázky nám potvrzují zvyšující se dispergaci plniva v závislosti na vzrůstajícím množství stearinu.

Nejlepších hodnot napětí při přetržení dosahují směsi 1:0,2 a 1:0,35 ostatní směsi zaostávají za těmito přibližně o 2 MPa. Nejvyššího protažení dosahuje směs bez obsahu stearinu a to 762 %, druhých nejvyšších hodnot nabývá směs s poměrným zastoupením 1:0,75, následně s ubývajícím obsahem stearinu v plnivu se protažení snižuje.

Nejnižších hodnot při měření plynopropustnosti nečekaně dosahuje směs 1:0,20, poté se vzrůstajícím obsahem stearinu roste i velikost plynopropustnosti, až k poměru 1:0,50 pak následuje mírný pokles se směsí v poměru 1:0,75.

Z výsledků vyplývá, že přidavek stearinu k organicky modifikovanému MMT zvyšuje jeho mezivrstevnou vzdálenost, což je potvrzeno i zde (citace článku) a zlepšuje jeho dispergaci v polymerní matici což je potvrzeno optickými metodami v této práci.

ZÁVĚR

Tato bakalářská práce se zabývá studiem vlivu množství brom-butyl kaučuku a modifikovaného plniva na mechanické vlastnosti a plynopropustnost pryže. Teoretická část popisuje způsoby měření propustnosti plynu a pojednává o přísadách, které ji mohou ovlivňovat, dále také uvádí reálné příklady ovlivňování propustnosti plynu.

V první části praktické části se sleduje vliv poměrového zastoupení NR:BIIR v poměrech 100:0, 90:10, 70:30, 50:50 a 0:100, na výslednou plynopropustnost a mechanické vlastnosti těchto směsí. Zkoušky plynopropustnosti ukázaly, že se zvyšováním obsahu NR v BIIR se plynopropustnost zvyšuje. Za pomoci tahových zkoušek bylo zjištěno, že směs tvořená pouze NR vykazuje napětí při přetržení 7,89 MPa zatím co směs tvořená pouze BIIR jenom 1,41 MPa. Následně připravené vzorky kombinací těchto dvou kaučuků vykazovaly postupný nárůst napětí při přetržení, až do poměru 70:30 (NR:BIIR), kdy tato směs vykazovala hodnotu 11,86 MPa. U koncentrace 50:50 však nastává pokles hodnoty na 9,87 MPa. Výsledky protažení nám ukázaly, že nejnižšího protažení 272 % dosahuje směs tvořená pouze BIIR. Nejvyššího protažení dosahuje směs 50:50, která dosahuje hodnoty 700 %. Postupným ubíráním podílu BIIR ve směsi, dosahující 700 % protažení, se protažení snižuje, až po směs neobsahující BIIR, která má hodnotu 592 %.

V druhé části praktické části bylo pojednáváno o vlivu stearinu, coby modifikátoru, na plnivo Cloisite 15A vůči plynopropustnosti a mechanických vlastností. Bylo zjištěno, že při postupném přidávání modifikátoru k plnivu se zlepšuje jeho dispergace ve směsi což dokládají obrázky dispergace. Překvapením je, že nejnižší plynopropustnost dosahovala směs s poměrovým zastoupením 1:0,20 (Cloisite 15A:Stearin), zatímco nejlépe dispergované plnivo ve směsi 1:0,75 skončilo, až na téměř předposledním místě hned za směsí neobsahující modifikátor.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] KONEČNÝ, P.: *Měření plynopropustnosti polymer metodou konstatního objemu*. Plasty a kaučuk, 2009
- [2] McKEEN, L.W. *Permeability Properties of Plastics and Elastomers*, 3 rd ed., Elsevier Inc., 2012. ISBN 978-1-4377-3469-0.
- [3] DUCHÁČEK, V. *Přírodní a syntetické kaučuky, termoplastické elastomery*. Zlín: ČSVTS, 2006. ISBN 80-02-01784-6.
- [4] CRANK, J., PARK, G.S.: *Diffusion in polymers*, Academic Press, 1968. ISBN 0121970507
- [5] KUBÍK J., ZYTKA A., *Zkušební metody v gumárenství*. Praha 1962. ISBN 0-8031-3358-8
- [6] MALÁČ, J. *Gumárenská technologie* [online]. 2005- [cit. 2018-04-20]. Dostupné z: <http://www.home.karneval.cz/0323339201/>
- [7] DUCHÁČEK, Vratislav. *Urychlovače vulkanizace*. Zlín: ČSVTS, 2013. ISBN 978-80-02-02429-3.
- [8] PREKOP, Štefan, Ladislav VÁRKOLY a Anton KUČMA. *Gumárska technológia I*. Žilina: EDIS, 1998. ISBN 80-7100-483-9.
- [9] ŠTĚPÁN, M. *Gumárenská technologie VI*. Zlín, 1965. ISBN 04-632-65
- [10] DUCHÁČEK, V. *Vulkanizační činidla*. Zlín, 2003. ISBN 80-02-01525-8.
- [11] BILLMEYER, F. *Textbook of polymer chemistry*. New York, 1957. ISBN 81-2651-110-9
- [12] DUCHÁČEK, V. *Změkčovadla*. Zlín, 2010. ISBN 978-80-02-02287-9.
- [13] DUCHÁČEK, V. *Gumárenské zpracovatelské přísady*. Zlín: ČSVTS, 2008. ISBN 978-80-02-01993-0.
- [14] ŠÁPEK M., *Teorie transportu plynů a par polymerní membránou*
- [15] *Stanovení propustnosti obalových materiálů* [online] [cit 2018 – 4 – 10] Dostupné z: https://ukp.vscht.cz/files/uzel/0007691/0009~~Cy5JzMsvS807vFahoCi_oLS4JC-_uCRTIT8pMSe_7PDe5AyF3MSS1KLMwwtzjq4HqVHIrizOObw2GwA.pdf?redirected
- [16] CHANDRASEKARAN, *Anticorrosive Rubber Lining – A Partical Guide for Plastics Engineers*. Elsevier, 2017. ISBN 978-0-32-344371-5

- [17] MALAS A., CHAPAL K., *Influence of modified graphite flakes on the physical, thermomechanical and barrier properties of butyl rubber*. Materials Science Centre, IIT Kharagpur, Kharagpur 721302, West Bengal, India
- [18] ZHEGHAI T., CHENGFENG Z., LIXIN Z., BAOUCHUN G., *Low permeability styrene butadiene rubber/boehmite nanocomposites modified with tannic acid*. Department of Polymer Materials and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China
- [19] HUA C., YINGJUN L., SHANQIANG W., YINTAO L., YUALIN Z., *Highly ordered structured montmorillonite/brominated butyl rubber nanocomposites: Dramatic enhancement of the gas barrier properties by an external magnetic field*. State Key Laboratory Cultivation Base for Nonmetal Composites and Functional Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China
- [20] AMIT D., KLAUS W., *A general approach to rubber–montmorillonite nanocomposites: Intercalation of stearic acid*. Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e. V, Dresden, Germany
- [21] *Mechanické vlastnosti a odolnost proti degradaci u pryže* [online]. Zlín: UTB [cit. 2018-05-15]. Dostupné z: http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:sq9uqf14iU8J:www.utb.cz/file/36227_1_1/+&cd=1&hl=cs&ct=clnk&gl=cz

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

A	plocha
S	rozpustnost plynu
p	tlak
c	koncentrace
D	difusní koeficient
l	šířka
Pe	permeační koeficient
NR	přírodní kaučuk
BIIR	brom-butyl kaučuk
V	objem
n	látkové množství
R	plynová konstanta
T	teplota
ML	minimální hodnota vulkanizační křivky
MH	maximální hodnota vulkanizační křivky
t ₉₀	optimální doba vulkanizace
σ_p	pevnost v tahu
PP	zatížení při přetržení
b ₀	původní šířka pracovní části
s ₀	počáteční tloušťka pracovní části
ε	prodloužení
ε_p	tažnost
SEM	skenovací elektronová mikroskopie

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Difúze	12
Obr. 2 Henryho model	14
Obr. 3 Schéma toku plynu přes pryžovou membránu [1]	15
Obr. 4 Přístroj na stanovení propustnosti vzduchu Schopper [5]	17
Obr. 5 Přístroj na stanovení propustnosti vzduchu Zeppelin [5]	18
Obr. 6 Stanovení propustnosti při vyšších tlacích	19
Obr. 7 Schéma měřicího zařízení metodou konstantního objemu	20
Obr. 8 Reálný pohled na měřící zařízení metodou konstantního objemu	21
Obr. 9 Nárůst tlaku plynu v nízkotlaké komoře [1].....	22
Obr. 10 Znárodnění složitosti průchodu plynu nelamelární a lamelární strukturou	23
Obr. 11 Kaolín	24
Obr. 12 Atritor	25
Obr. 13 Uhlíčan vápenatý	27
Obr. 14 Mastek	28
Obr. 15 Silika	29
Obr. 16 Velikost koeficientu propustnosti plynu pro danou směs [17].....	31
Obr. 17 Závislost plynopropustnosti na množství boehmitu v kaučukové směsi. [18].....	32
Obr. 18 Obrázky a, c ukazují neuspořádané destičky montmorillonitu, obrátky b,d ukazují uspořádané vrstvy [19]	33
Obr. 19 Závislost obsahu plniva na koeficientu plynopropustnosti [19].....	34
Obr. 20 Schobův přístroj pro zkoušení odrazové pružnosti [5].....	44
Obr. 21 Rozměry a tvar hrotu pro měří tvrdosti metodou Shore A [5].....	46
Obr. 22 Rentgenová difrakční analýza [20].....	50
Obr. 23 Spektra modifikovaného plniva v daném poměru.....	53
Obr. 24 Přístroj na měření dispergace	55
Obr. 25 Dispergace 1:0	56
Obr. 26 Dispergace 1:0,20	56
Obr. 27 Dispergace 1:0,35	56
Obr. 28 Dispergace 1:0,50	56
Obr. 29 Dispergace 1:0,75	56
Obr. 30 SEM 1:0.....	57
Obr. 31 SEM 1:0,20	57

<i>Obr. 32 SEM 1:0,35</i>	57
<i>Obr. 33 SEM 1:0,50</i>	57
<i>Obr. 34 SEM 1:0,75</i>	58

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1 Receptura kaučukové směsi</i>	38
<i>Tab. 2 Pořadí jednotlivých složek při míchání</i>	39
<i>Tab. 3 Hodnoty pro optimální dobu vulkanizace.....</i>	40
<i>Tab. 4 Výsledky tahové zkoušky</i>	42
<i>Tab. 5 Hodnoty odrazové pružnosti</i>	44
<i>Tab. 6 Naměřené hodnoty tvrdosti.....</i>	46
<i>Tab. 7 Tabulka naměřených hodnot plynopropustnosti.....</i>	47
<i>Tab. 8 Receptura kaučukové směsi</i>	51
<i>Tab. 9 Pořadí jednotlivých složek při míchání</i>	52
<i>Tab. 10 Hodnoty pro optimální dobu vulkanizace.....</i>	52
<i>Tab. 11 Naměřené hodnoty dispergace</i>	55
<i>Tab. 12 Výsledky tahové zkoušky</i>	58
<i>Tab. 13 Naměřené hodnoty plynopropustnosti</i>	60