

DIFUSE V ELASTOMERECH

JOZEF CAKO

Diplomová práce
2007



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2006/2007

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Jozef CAKO**
Studijní program: **M 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Technologie kůže, plastů a pryže**

Téma práce: **Difuze v elastomerech**

Zásady pro vypracování:

Vypracování literární studie na dané téma.

Příprava vzorků (firma: MITAS).

Měření plynopropustnosti, mechanicko-dynamických vlastností elastomerů.

Analýza výsledků naměřených dat.

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury: **viz příloha**

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Petr Konečný

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce:

11. listopadu 2006

Termín odevzdání diplomové práce:

10. května 2007

Ve Zlíně dne 5. února 2007



prof. Ing. Ignác Hoza, CSc.
děkan



prof. Ing. Milan Mládek, CSc.
ředitel ústavu

ABSTRAKT

Vlastnost nepropouštět plyny je jednou z klíčových vlastností pro určité typy aplikací. Jmenujme například obalový či gumárenský průmysl. Znalost bariérových vlastností materiálu, z kterého je výrobek vyroben, je naprosto klíčová pro jeho správnou funkčnost nebo další optimalizaci.

Pro většinu polymerních materiálu je plynoproustnost závislá na jejich složení. Zde se projeví jak samotný typ polymeru, typ plniva, stupeň plnění, teplota a v neposledním řadě taky podíl krystalické a amorfni fáze polymeru. Kombinacemi výše uvedených parametrů lze navrhnout výrobek, který se bude nejlépe vyhovovat svým požadavkům v kombinaci s mechanickými vlastnostmi a v neposlední řadě s cenou.

Předpokládaná práce se zabývá studiu různých plniv, jejich využitím za účelem optimalizace jeho výsledných vlastností a to jak bariérových pro plyny tak jejich mechanickými vlastnostmi.

Klíčová slova: kaučuk, plyn, permeabilita, difuze, jílly

ABSTRACT

For some type of applications having excellent gas barrier properties is absolutely necessary for their use in a common life. This is very well apparent in a packaging and rubber industry. The knowledge of the mechanism of diffusion, the better understanding of the whole process play the key role for optimalization of the product.

The composition of the polymer product has the major influence on the gas barrier property. The substantial role plays the polymer material itself, the type of the used filler, temperature and last but not least the ratio between the crystal and amorphous phase of the polymer.

The combination of the discussed parameters can bring the product which is designed or tailored to the fulfilling of its tasks in the best way.

The goal of this work is the observation of the diffusion itself, particularly the influence of the fillers and their modification on the previous alluded phenomenon with combination of mechanical dynamic properties.

Key words: diffusion, permeability, filler, rubber, clays

Děkuji ing. Petru Konečnému, vedoucímu diplomové práce, za odborné vedení, poskytnuté zkušenosti, rady a nemalou pozornost, kterou mi věnoval při vypracování diplomové práce.

Děkuji zaměstnancům firmy MITAS a. s. za poskytnutí materiálů pro experimentální část mé diplomové práce, za pomoc a cenné rady při přípravě kaučukových směsí. Děkuji Ing Pavlu Priekalovi a Petru Vyoralovi spolu se zástupci firmy Alpha Technologies. Dále chci poděkovat Doc. Ing. Josefu Špačkovi, CSc. za poskytnutí měřícího zařízení a cenné rady v průběhu práce.

Souhlasím s tím, že s výsledky mé diplomové práce může být naloženo podle uvážení vedoucího diplomové práce a vedoucího katedry. V případě publikace budu uveden jako spoluautor.

Prohlašuji, že jsem na celé diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval.

Ve Zlíně dne 7.5.2007

.....
Podpis diplomanta

OBSAH

<u>ABSTRAKT</u>	4
<u>ABSTRACT</u>	5
<u>OBSAH</u>	7
<u>ÚVOD</u>	9
<u>1. Teoretická část</u>	11
<u>1.1. SLOŽENÍ KAUČUKOVÉ SMĚSI</u>	11
<u>1.1.1. Kaučuk</u>	11
<u>1.1.1.1 Styrenbutadienový kaučuk – SBR</u>	11
<u>1.1.1.2 Butadienový kaučuk - BR</u>	12
<u>1.1.2. Plniva</u>	12
<u>1.1.1.3 Saze</u>	15
<u>1.1.1.4 Silika</u>	17
<u>1.1.1.5 Vrstevnaté silikáty</u>	18
<u>1.1.1.6 Organosilany</u>	20
<u>1.1.1.7 Nanokompozit</u>	21
<u>1.1.2.1.1. Struktura nanokompozitu POLYMER-JÍL</u>	21
<u>1.1.3. Vulkanizační systém</u>	22
<u>1.1.1.8 Síra</u>	23
<u>1.1.4. Aktivátory vulkanizace</u>	23
<u>1.1.5. Urychlovače</u>	23
<u>1.2. TEORIE DIFUSE PLYNU V POLYMERNÍ MATRICI</u>	24
<u>1.2.1. Prostup plynu přes pryžovou membránu</u>	24
<u>1.2.2. Parametry ovlivňující plynopropustnost</u>	27
<u>1.2.3. Vliv matrice</u>	27
<u>1.2.4. Vliv typu plniva</u>	28
<u>1.2.5. Vliv množství plniva – stupeň plnění</u>	28
<u>1.2.6. Vliv teploty</u>	28
<u>1.3. MECHANICKO - DYNAMICKÉ VLASTNOSTI PRYŽE</u>	29
<u>1.3.1. Viskoelasticita vs. cyklická deformace</u>	29
<u>2. Cíle diplomové práce</u>	32
<u>3. Použité chemikálie a zvolené metody testování</u>	33
<u>3.1. PLNIVA</u>	33
<u>3.2. CHEMIKÁLIE</u>	33
<u>3.3. MĚŘENÍ PLYNOPROPUSTNOTI</u>	33
<u>3.3.1. Metodika měření</u>	35
<u>3.3.2. Postup měření</u>	37
<u>3.4. MĚŘENÍ DYNAMICKO MECHANICKÝCH A FYZIKÁLNÍCH VLASTNOSTÍ</u>	38
<u>3.5. MĚŘENÍ FYZIKÁLNÍCH VLASTNOSTÍ</u>	39
<u>3.6. OLEJOVÁ ADSORPCE</u>	41
<u>4. Praktická část</u>	42
<u>4.1. STANOVENÍ CITLIVOSTI A REPRODUKOVATELNOSTI PŘÍSTROJE MĚŘICÍHO PLYNOPROPUSTNOST</u>	42
<u>4.2. PŘÍPRAVA SMĚSI</u>	45
<u>4.2.1. Míchací zařízení</u>	45
<u>4.2.2. Volba elastomeru</u>	47
<u>4.2.3. Složení kaučukových směsí podmínky míchání</u>	47
<u>4.2.4. Označení kaučukových směsí</u>	48
<u>4.3. VLIV PLNIV NA VLASTNOSTI SMĚSÍ SBR</u>	49
<u>4.4. MODIFIKACE PLNIV</u>	85

<u>4.4.1.</u>	<u><i>Selekce vhodného reakčního činidla</i></u>	86
<u>4.4.2.</u>	<u><i>Stanovení stupně reaktivity povrchu jednotlivých plniv</i></u>	90
<u>Závěr</u>		93
<u>RESUME</u>		94
<u>SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ</u>		95
	<u>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK</u>	97
	<u>SEZNAM POUŽITÝCH OBRÁZKŮ</u>	99
	<u>SEZNAM POUŽITÝCH TABULEK</u>	102

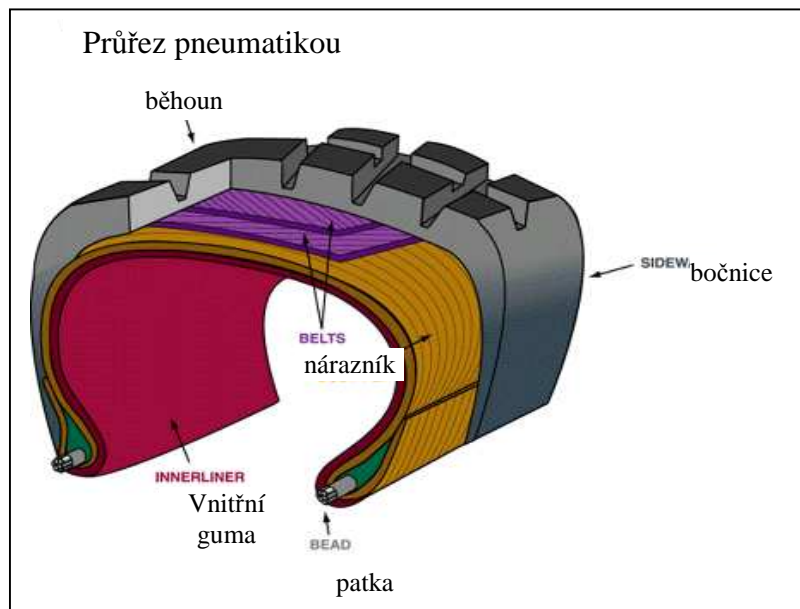
ÚVOD

Schopnost nepropouštět plyn je pro některé gumárenské výrobky úzce sledovanou veličinou. To, jak dobře jsou výrobky schopny tuto roli zastat je velmi důležitým parametrem pro jejich použití. Příkladem by mohly být pryžové membrány ve spínacích či regulačních prvcích, vnitřní guma pneumatik (viz. obr. 1), či některé speciální druhy těsnění.

Vlastnosti gumárenské směsi závisí zejména na volbě eleastomer, plniva a druhu (a množství) vulkanizačního systému. V některých aplikacích je však volba eleastomeru silně limitována požadavkem dostatečné konfekční lepivosti a míra zesíťování je volena hlavně za účelem splnění mechanicko-fyzikálních či dynamicko-mechanických vlastností. Poslední možností jak bojovat se snížením plynopropustnosti směsi tedy zůstává vhodná volba či úprava plniva.

Nedávno se na trhu objevila nová třída plniv, tzv. vrstevnatých silikátů. Jejich struktura připomíná balíček karet. Tento tvoří jeden velký aglomerát, avšak při rozvrstvení této struktury získáme v ideálním případě plochu pohybující se okolo 800-1000 m²/g.

S řekněme konvenčními plnivami, je běžně dosahováno stupně plnění okolo 50 dsk. Nevýhodou vysokého stupně plnění jsou vysoké hodnoty hustoty, snížená ohebnost, často i horší mechanické vlastnosti výsledných materiálů. V malé míře dochází také ke zvýšení tuhosti výrobku na úkor jeho rezuvzdornosti. Tato nová třída plniv by měla být schopna tento problém řešit velmi nízkým stupněm plnění 5-15 dsk.



Obr. 1: Pohled na základní konstrukční vrstvy pneumatiky

Obrovský nárůst konkurence ve zpracování polymerů klade důraz na úsporu materiálu i nákladů v téměř protikladné kombinaci se zlepšováním kvality výrobku. Tyto požadavky kladou zvýšené nároky na optimalizaci výrobku.

V současné době, každý z výrobců pneumatik disponuje řadou směsí používaných jako vnitřní gemy. Tyto se liší svým složením a samozřejmě cenou. Mají však jedno společné, zabránit ucházení pneumatiky a poskytovat svému majitel uživatelský komfort v podobě snadné údržby a snížené spotřeby pohonných hmot v důsledku podhuštění pneumatiky. Prostor pro zlepšování jejich vlastností se nabízí hlavně ve volbě eleastomeru, typu plniva, popřípadě modifikací plniva za účelem snížení plynopropustnosti.

Významné místo mezi eleastomery zaujímá IIR, BIIIR, CIIR, které vykazují jedny z nejlepších bariérových vlastností pro plyny. Jejich nevýhodou je cena a nepoměrně horší konfekční lepivost, ve srovnání s NR či SBR. S pohledu plniv se jako velice slibné jeví použití bílých plniv s destičkovou strukturou. Ty by mohly prodloužit dráhu penetrující molekuly a znesnadnit tak prostup plynu materiálem.

Nesmíme však zapomínat, že velikost bariérového efektu není často jediným požadovaným kritériem. Obvykle takový výrobek musí splňovat i další požadavky, jako je například u vnitřních gum pneumatik: odolnost proti lámání. To ještě více komplikuje situaci pro optimalizaci produktu.

1. TEORETICKÁ ČÁST

1.1. Složení kaučukové směsi

Základní složkou kaučukové směsi je ať už přírodní nebo syntetický elastomer. Pokud do tohoto elastomeru vmícháme různé typy přísad, za účelem modifikace jeho vlastností, vzniká tak kaučuková směs. Zmiňovanými přísadami mohou být plniva, lubrikanty, změkčovadla a v neposlední řadě vulkanizační systém.

V gumárenských směsích se koncentrace přísad označuje jako dsk (díly na 100 dílů kaučuku) popř. phr (z angličtiny parts per hundred rubber). Základ gumárenské směsi vždy tvoří 100 dílů kaučuku, ať už jeden nebo více typů.

1.1.1. Kaučuk

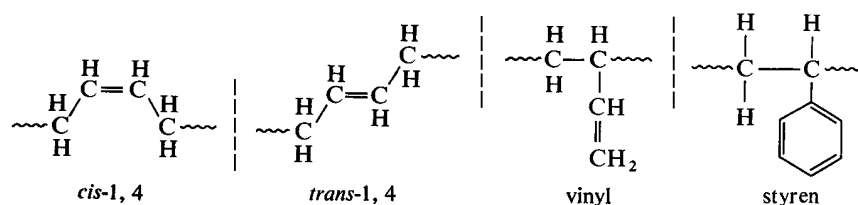
Kaučuk je nesíťovaný elastomer který síťováním přechází v pryž. Proto je možné kaučuky rozdělit na několik základních kategorií. Základní rozdělení je na přírodní a syntetické kaučuky. V dnešní době, kdy je na trhu mnoho různých druhů kaučuků vhodných pro nejrůznější aplikace se však používá rozdělení na kaučuky pro všeobecné použití (zastoupené např. SBR, BR a NR) a kaučuky pro speciální aplikace (CR, IIR, BIIR aj.).

Dalším kritériem by mohlo být rozdělení dle teploty skelného přechodu či chemické odolnosti. Z široké palety kaučuků je však nutné volit ty, které nejlépe vyhovují našim požadavkům v kombinaci s jejich cenou. [30]

1.1.1.1 Styrenbutadienový kaučuk – SBR

Styrenbutadienové kaučuky patří k nejdůležitějším a nejpoužívanějším druhům syntetického kaučuku. Tento kaučuk nachází své uplatnění především v běhounech osobních pneumatik. Mezi jeho výhody patří dobrá konfekční lepivost, přijatelná cena a dobrá oděruvzdornost.

SBR je kopolymer butadienu a styrenu a surovinou pro jeho výrobu je ropa. SBR se vyrábí jak v emulzi (E-SBR) za tepla (40 – 50 °C) nebo za studena (4 – 8 °C), tak i v roztoku (S-SBR). Standardní typy E-SBR obsahují 23,5% styrenu, jsou však nabízeny i speciální typy SBR kaučuků s obsahem 15-40% styrenu.

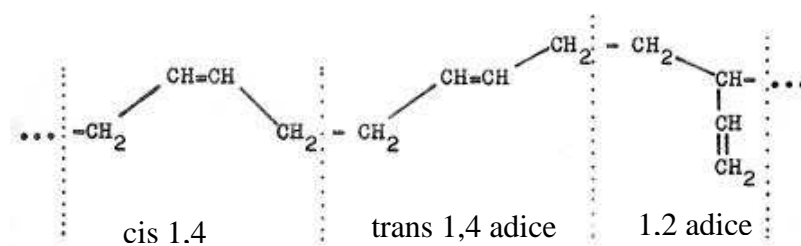


Obr.1. Chemická struktura SBR kaučuku

1.1.1.2 Butadienový kaučuk - BR

Butadienový kaučuk je, co se týče použití, velmi podobným kaučuku SBR. Nejširší uplatnění nachází opět v běhounech pneumatik.

Původně byl polybutadien vyráběn emulzní polymerací, avšak s ne příliš dobrými vlastnostmi. Monomer 1,3-butadien, může polymerizovat ve třech isomerických formách: cis-1-4-adici, trans-1,4-adici a 1,2-adici, jak ukazuje obrázek č.14.



Obr. 14. Polybutadien (3)

Významného pokroku bylo dosaženo užitím Ziegler-Nattových katalyzátorů. Díky nim se podařilo vytvořit polymer s obsahem vyšším než 90% cis-1,4-polybutadien konfigurace, jehož struktura má $T_g = -100^\circ\text{C}$ (1). To dává polymeru lepší ohebnost, odolnost vůči abrazi, nižší hřetí a pro nás nejvíce užitečný vyšší možnost nastavení plnivy. BR patří mezi elastomery s výborným poměrem vlastností vůči ceně.

1.1.2. Plniva

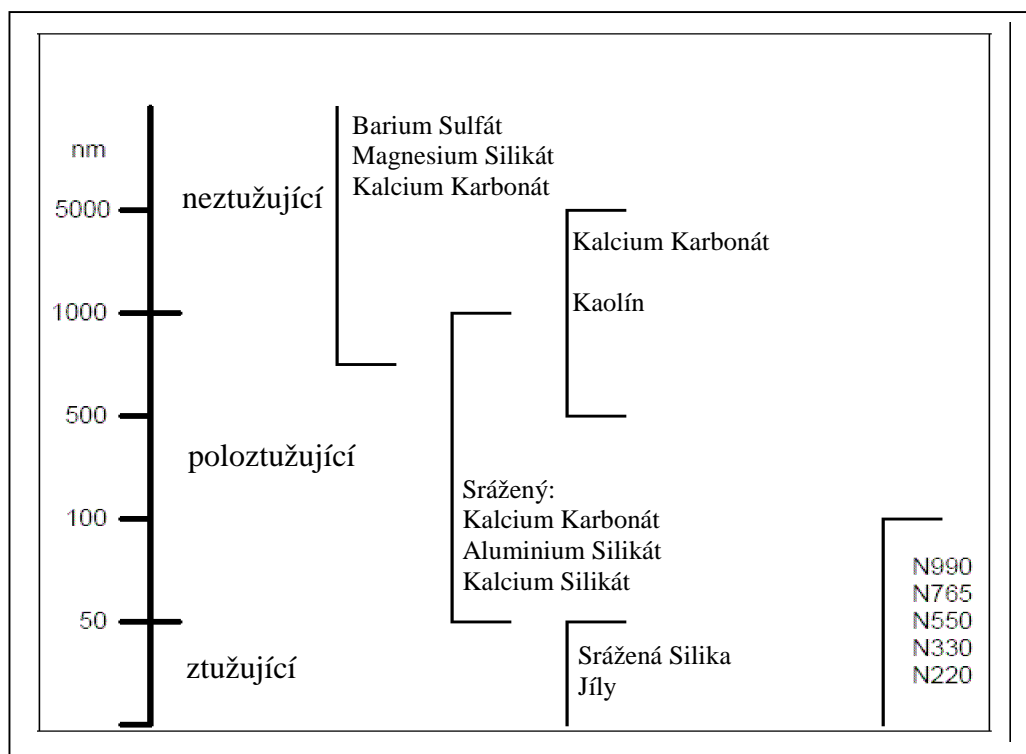
Pojem plnivo se v plastikářském průmyslu používá pro materiál který je rozptýlen v polymerní matici. Toto plnivo se používá k úpravě vlastností které by samotný polymer neměl výrazné a nebo neměl vůbec např. neplněný kaučuk SBR dnes nemá komerční využití. Další výhodou použití plniva je obvykle snížení ceny výsledného produktu. [28,33]

Charakteristika plniv

Účinek plniv je dán obecnými základními charakteristikami, které mají vliv na výsledné vlastnosti kaučukové směsi resp. vulkanizátu:

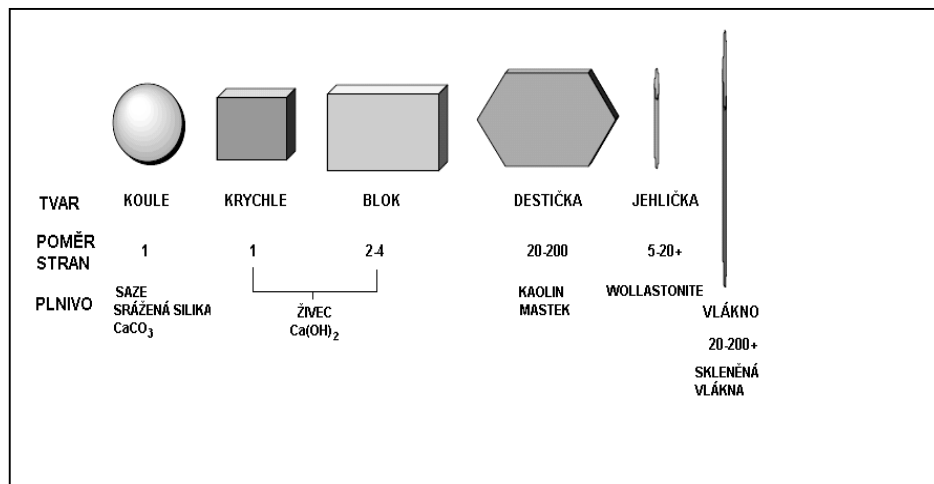
- velikosti primární částice - čím je primární částice menší, tím je ztužující účinek větší
- tvaru primární částice - částice s větším aspektálním poměrem jsou více ztužující než částice isometrické, menší narůstání za hubicí
- na povrchové aktivitě částice - částice s vyšší povrchovou aktivitou jsou ztužují více než s nízkou povrchovou aktivitou.

Představu o velikosti vlivu na částic na posouzení ztužujícího efektu ve směsi nám poskytne následující obrázek.



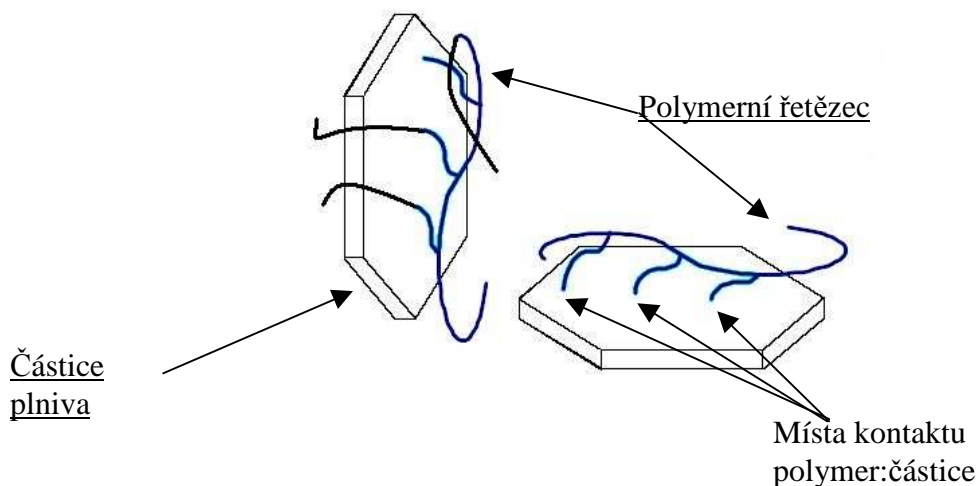
Obr. 2: Klasifikace ztužujícího účinku plniv na základě velikosti primární částic

Základní idealizované tvary primárních částic plniva jsou znázorněny na následujícím obrázku. Nejčastějším tvarem primární částice v gumárenských směsích je tvar kulový (saze, srážená silika, CaCO_3) a destičkový (Kaolin, Mastek).



Obr. 3: Základní idealizované tvary částic plniva

Příkladem povrchově aktivních částic by mohly být částice siliky, na jejichž povrchu se nacházejí silanolové skupiny Si-OH. Tyto vytváří příznivé předpoklady pro jejich chemickou reakci s vhodnými činidly (např. silany) a tím zvýšit jejich ztužující účinek.

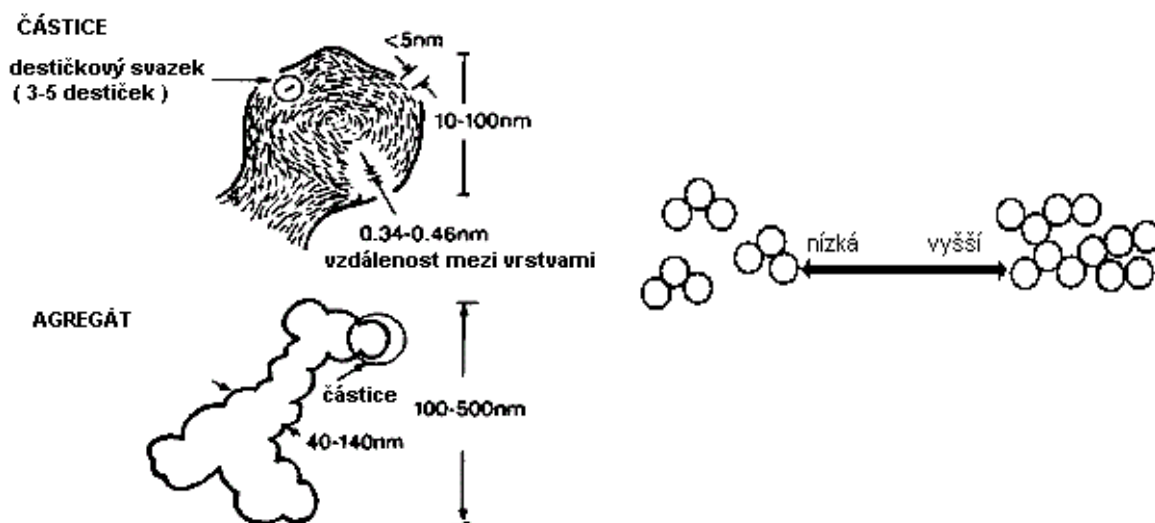


Obr. 4: Ukázka povrchové aktivity částice

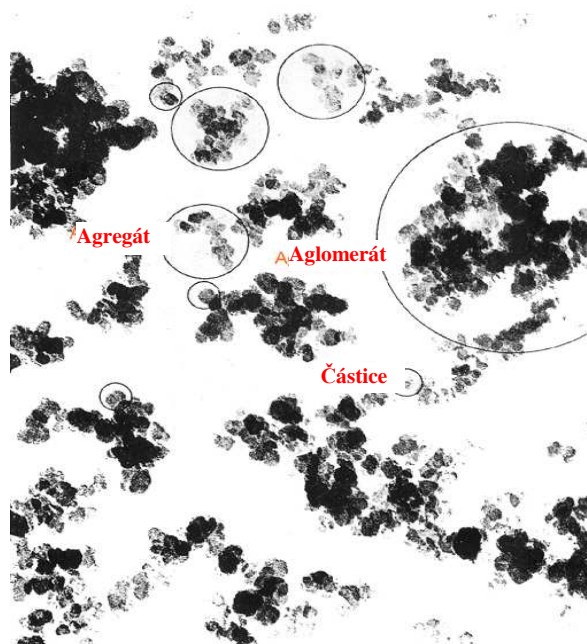
1.1.1.3 Saze

Mezi jedny z nejdůležitějších plniv kaučukových směsí patří saze. Důvodem proč jsou saze používány je, že saze zlepšují zpracovatelnost kaučukových směsí a upravují fyzikálně mechanické vlastnosti (zejména modul, strukturní pevnost, tvrdost, tažnost, odolnost proti oděru, valivý odpor, záběrové vlastnosti, dynamické vlastnosti, odolnost proti únavě a jiné) a také podstatně snižují cenu výrobku. [30,32]

Ztužující saze se skládají ze *základních částic* tvaru koule, přibližně sférického tvaru, které mohou být spojeny v různém rozsahu do *agregátů*. Základní sazové částice jsou tvořeny uhlíkovými krystality, což jsou z uhlíkových atomů uspořádané grafitické vrstvy. *Primární strukturní agregáty* mají tvar řetězců nebo trojrozměrně rozvětvených útvarů, které odolávají mechanickému rozrušení a zachovávají se bez podstatných změn během zpracovatelských procesů včetně míchání. Agregáty a částice mohou dále tvořit van der Waalsovými silami vázané *aglomeráty* velikosti nad 5 μm . Sekundární vazby vytvářející aglomeráty jsou slabší než vazby v primární struktuře agregátů a méně odolávají mechanickému narušení. [1,2]



Obr. 5: Pohled na primární částici a agregát sazí (vlevo), znázornění struktury sazí (pravo)



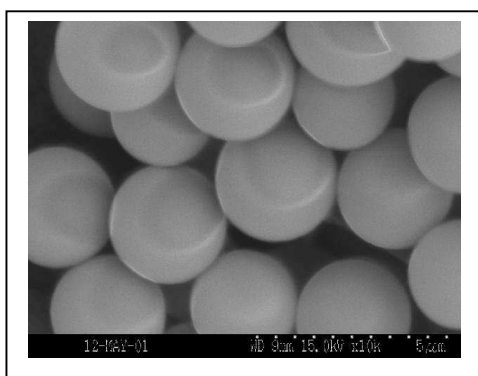
Obr. 6: Foto sazí

Tab 1.: Klasifikace sazí

Číslo dle ASTM	Velikost částic (nm)	Aktivní povrch (m ² /g)	Olejové číslo (cm ³ /100g)
N 110	20 – 25	143	113
N 220	24 – 33	119	114
N 330	28 – 36	79	102
N 326	28 – 36	81	72
N 347	28 – 36	83	124
N 550	39 – 55	42	121
N 762	70 – 96	28	57
N 990	250 – 350	9	43

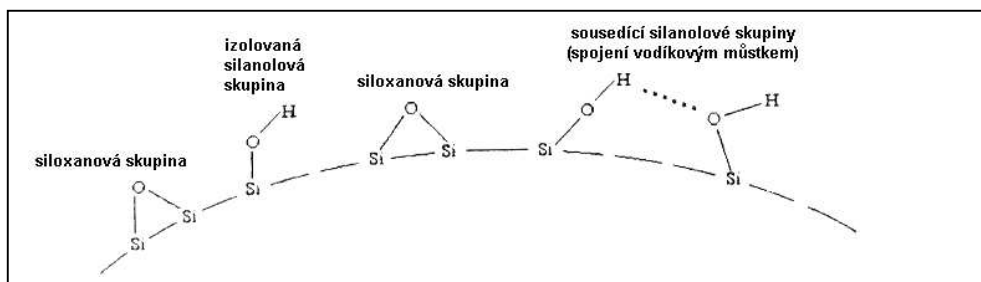
1.1.1.4 Silika

Srážená silika je amorfní formou SiO_2 a výroba je založena na okyselení roztoku křemičitanu sodného různými činidly (např. H_2SO_4). V procesu srážení siliky vznikají nejprve přibližně kulové primární částice (podobně jako u sazí) a následně se vytvářejí jejich agregáty a aglomeráty.



Obr. 7: Pohled na primární částice siliky

Povrch siliky mimo obvyklé množství 4 – 8 % adsorbované a vázané vody obsahuje siloxanové skupiny a silanolové skupiny, kterými je určen chemický charakter. Silanolové skupiny na povrchu siliky jsou reaktivní.

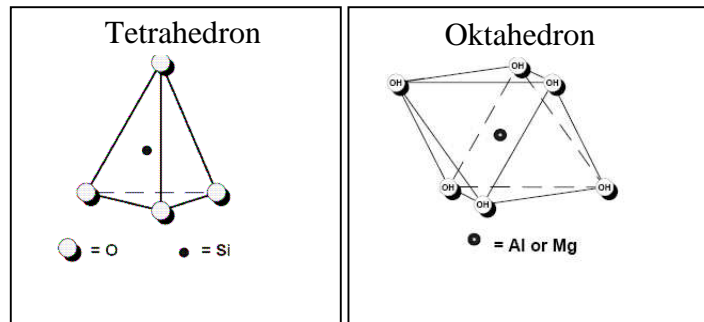


Obr. 8: Povrch siliky

Praktický význam mají zatím jen jejich modifikační reakce s organosilany. Částice siliky v kaučukové matrici vytvářejí pevnější částicovou síť než částice sazí. Pevnější částicová síť siliky se u nesíťované směsi projeví vyšší viskozitou, než mají sazové kaučukové směsi.

1.1.1.5 Vrstevnaté silikáty

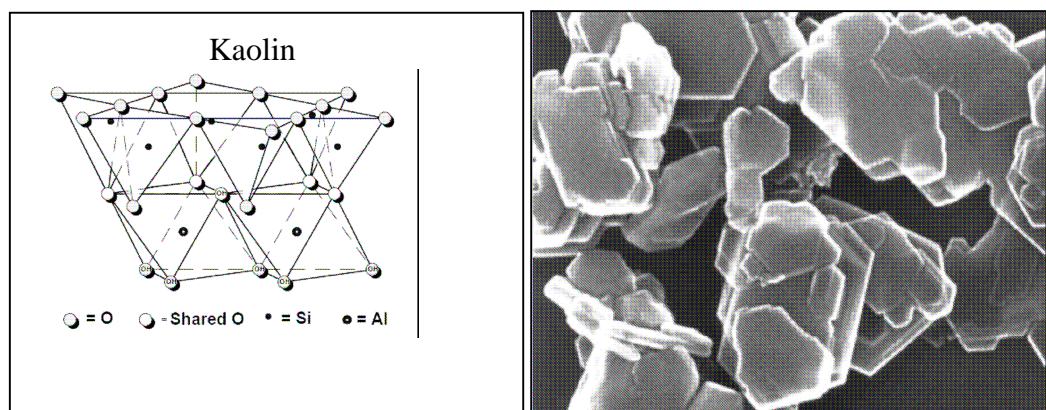
Vrstevnaté silikáty, někdy též nazývané organojíly jsou tvořeny dvěma základními stavebními strukturami.



Obr. 9: Základní stavební kameny vrstevnatých silikátů – Tetrahedron (vlevo), Oktahedron (vpravo)

Kaolin

Kaoliny jsou hydratované křemičitany hlinité ze skupiny přírodních jílů s vrstevnatou strukturou a obecným vzorcem $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Skutečné složení se mění podle naleziště, kromě oxidu křemičitého a oxidu hlinitého se mění i poměr ostatních oxidů, které nahrazují Al_2O_3 . Všechny kaoliny však mají 1:1 strukturu, tj jeden silika prstenec spojen přes sdílené atomy kyslíku s oktahedrál ní vrstvou. [31]



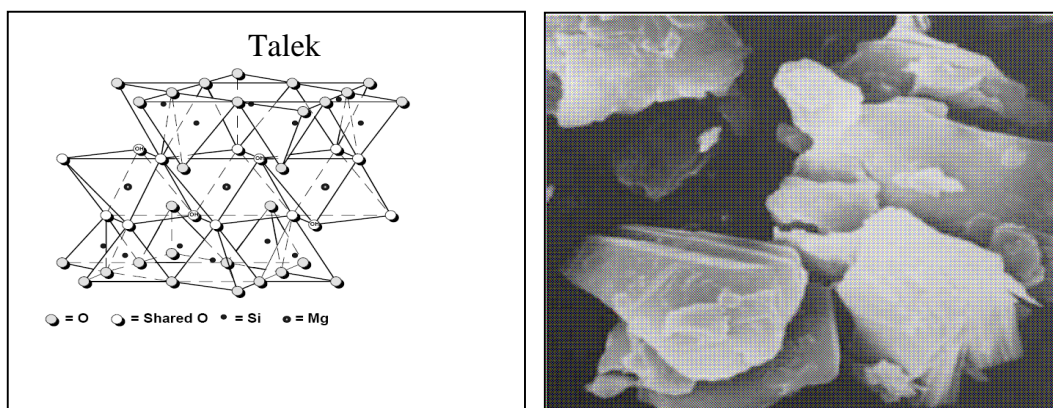
Obr. 10: Morfologická struktura kaolinu (vlevo), SEM destičkové struktury talku (vpravo)

Na trhu existuje velká nabídka různých kaolinů, které se odlišují od výrobce k výrobcu neboť každý výrobce kaolinu používá různá zařízení a metody. Úprava kaolinu pro gumárenské účely spočívá v třídění vytěžené suroviny plavením, frakcionovaným odstředěním v hydrocyklónech nebo suchou frakcionací proudem vzduchu.

Talek

Hydratovaný křemičitan hořečnatý s příměsemi křemičitanu hlinitého je minerál na omak mastný (odtud pochází jeden z jeho názvů mastek). Při pohledu na strukturu talku je patrné, že základní destička se sestává z centrální oktaedrické vrstvy a dvou tetraedrických silikátových vrstev. Pro tuto morfologickou vlastnost je označován jako 2:1 silikát.

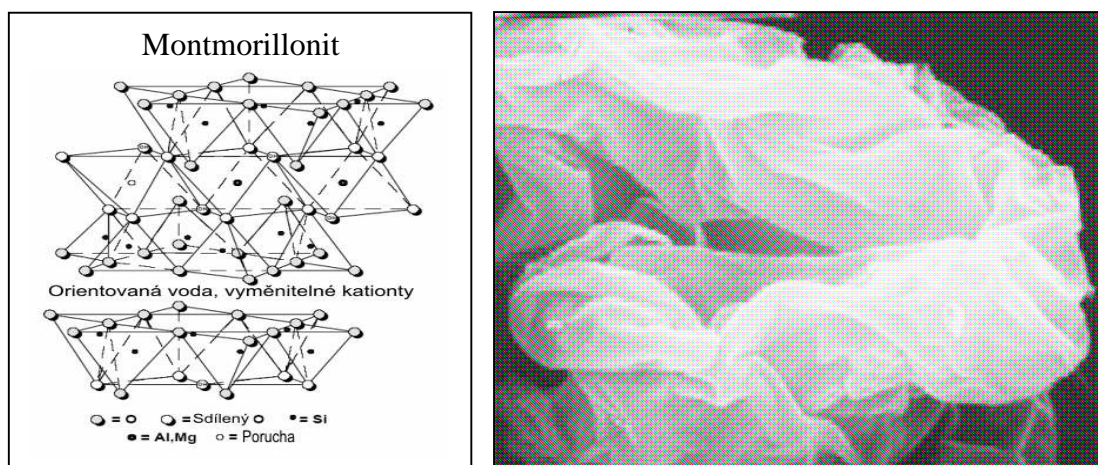
Mele se na částice velikosti pod 40 μm . Jako gumárenské plnivo ho lze s výhodou použít do směsí pro tepelně odolnou pryž a pro pryže s malou propustností pro plyny, kde se uplatňuje jeho destičkový tvar částic. Talek s velikostí částic pod 6 μm je mírně ztužujícím plnivem s měrným povrchem asi 20 m^2/g , který se dobře vmíchává do směsí a příznivě ovlivňuje jejich chování při vytlačování. [31]



Obr. 11: Morfologická struktura talku (vlevo), SEM destičkové struktury talku (vpravo)

1.1.2.1. Montmorillonit

Montmorillonit je složen z vrstev 2:1, mezi nimiž jsou vyměnitelné hydratovatelné kationty. Jde o spojení centrální oktaedrické vrstvy z oxidů/hydroxidů hliníku ($\text{Al}_2(\text{OH})_6$), která je vložena mezi tetraedrické silikátové vrstvy (SiO_2). Někdy jsou hliníkové kationty nahrazeny jinými kationty např. hořčíkovými. Rozložení vrstev je znázorněno na obrázku 15. Toto spojení se periodicky opakuje. Mezi opakujícími se trojvrstvy je mezivrstevní prostor vyplněný v normálním stavu vodou a hydratovanými ionty prvků první a druhé skupiny periodické tabulky prvků.

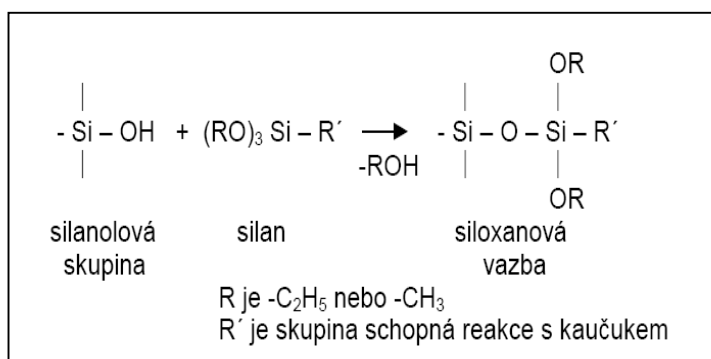


Obr. 12: Morfologická struktura talku (vlevo), SEM destičkové struktury montmorillonitu (vpravo)

1.1.1.6 Organosilany

Organosilany se již mnoho let užívají tam, kde je nutno navzájem chemicky spojit anorganické materiály (plniva) s organickými (kaučuk). Skupina trialkoxysilyl- je schopna vytvořit stabilní siloxanové vazby s minerálními povrchy a tím modifikovat minerální plnivo nebo skleněné vlákno. Druhá skupina silanu je obvykle vybrána tak, aby reagovala a použitým polymerem.

Disfunkční organosilany tedy v gumárenských směsích umožňují zajistit tzv. *chemické ztužování*, tj. zavedení kovalentních chemických vazeb mezi plnivo a kaučuk. Otevřely se tím zcela nové možnosti použití minerálních plniv (zvláště vysoce aktivní siliky) ve všech gumárenských aplikacích, včetně výroby pneumatik. Jednoduché schéma je znázorněno na následujícím obrázku.



Obr. 13: Základní schéma reakce mezi organosilanem, silikou a kaučukem

1.1.1.7 Nanokompozit

V současné době probíhá mnoho výzkumů, které se týkají využití nanokompozitů v praxi. Slovo nanokompozit vychází ze slova kompozit. Kompozit je materiál, který je složený ze dvou a více komponent, jejichž vlastnosti se navzájem doplňují a spoluvytvářejí fyzikální vlastnosti výsledného produktu. Příkladem takového kompozitu je železobeton, kde ocelové pruty a síť vytváří nosnou konstrukci a beton tvoří pojící prvek. Výsledkem je mnohem odolnější materiál proti namáhání.

Nanokompozit je tedy kompozitní materiál, kde jedna ze složek má alespoň jeden rozměr v nanometrech, což je 10^{-9} m.

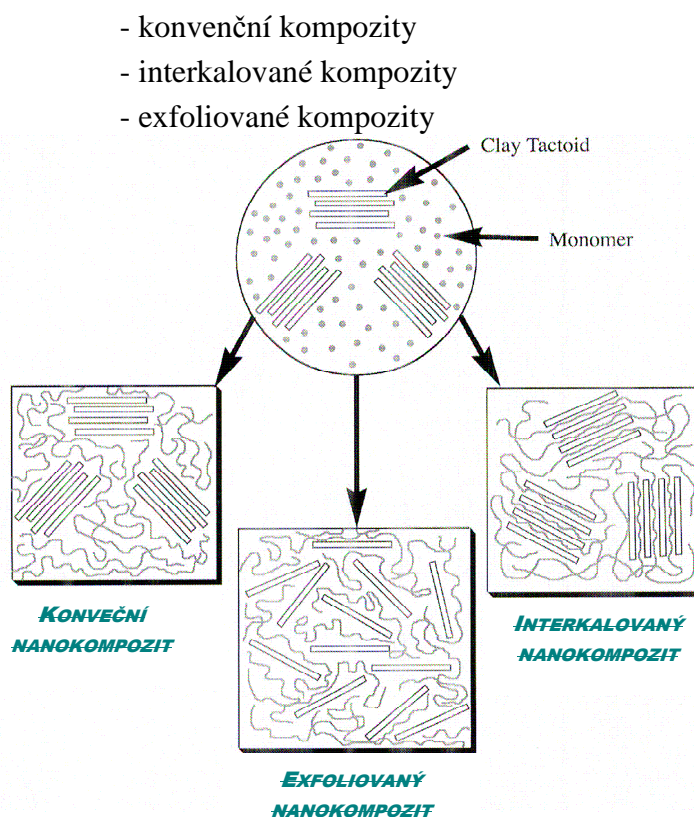
Zájem v oblasti nanokompozitů je především směřován k takzvaným nano jíílům. Jsou to jííly jejichž silikátové vrstvy jsou vědomě rozděleny na extrémně tenké krystalové lístky (plátky), s tloušťkou pod jeden nanometr a poměr stran je několik desítek až stovek nanometrů. Z těchto plniv vyrábíme kompozity s vysokou tuhostí. Bariérové vlastnosti proti pronikání plynů jsou zlepšené a je zjištěno, že tyto plniva působí jako retardéry hoření [13, 14].

1.1.2.1.1. Struktura nanokompozitu POLYMER-JÍL

Polymerní nanokompozit s jílovým minerálem je složen z částic jílového minerálu, které jsou interkalovány polymerními řetězci, obaleny a stmeleny polymerní maticí. Interkalací rozumíme zabudování molekul polymeru do vrstevnaté struktury jíílů. Interkalace může v těchto případech však dosahovat tak vysokého stupně, že dojde k exfoliaci jíílu, kdy jsou silikátové vrstvy od sebe natolik vzdálené, že se již nemůže mluvit o pravidelné vrstevnaté struktuře, ve které se střídají organické vrstvy se silikátovými vrstvami. Výsledný nanokompozit je pak složen z jednotlivých úplně rozorientovatelných silikátových vrstev plovoucích v polymerní maticí.

Během exfoliace se shluky jílových částic nejen zmenší, ale současně se jejich tvar změní z krychlových bloků na ploché destičky o rozměru povrchu kolem $700 \text{ m}^2/\text{g}$.

Polymer-jílové nanokompozity můžeme tedy rozdělit do tří skupin, které jsou zobrazeny na následujícím obrázku.



Obr. 14: Rozdělení nanokompozitů typu polymer/jíl

V konvenčních kompozitech existují jílové částice ve svém původním stavu bez proniknutí polymerní matrice do mezivrství jílu, takže částice jílu působí jako mikroplnivo.

V případě interkalovaných kompozitů pronikají polymerní molekuly mezi vrstvy jednotlivých destiček silikátů, které se tímto oddalují, ale celkově zůstávají pohromadě.

V exfoliovaném kompozitu jsou jednotlivé vrstvy silikátů zcela odděleny a volně rozptýleny v polymerní matrici s určitou průměrnou vzdáleností, která závisí na stupni plnění [14, 15, 16, 17, 18].

1.1.3. Vulkanizační systém

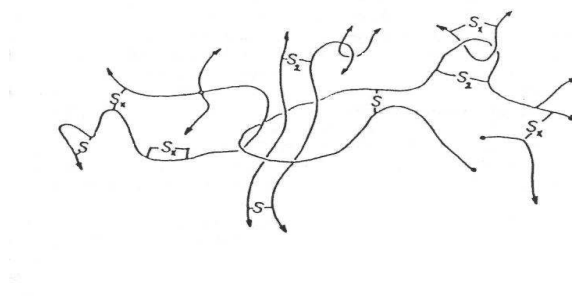
Vulkanizační činidla jsou látky schopné zajistit intermolekulární sesíťování kaučukových molekul. Vulkanizací se podstatně mění vlastnosti kaučuku, přechází z plastického do elastického stavu.

Zlepšují se vlastnosti jako pevnost, odrazová pružnost, odolnost vůči nízkým a vysokým teplotám, roste tvrdost a modul pružnosti v tahu. Naopak se snižuje tažnost a trvalá deformace.

Nejběžnějšími vulkanizačními činidly jsou: síra, donory síry (tetramethylthiuramdisulfidy), peroxidy, oxidy kovů, chinondioximy, reaktivní pryskyřice, diaminy, selen, telur, diizokyanáty, deriváty chinonů, bisfenoly. [3,4]

1.1.1.8 Síra

Síra je zdaleka nejvíce používané vulkanizační činidlo pro elastomery s nenasyceným polymerním řetězcem, např.: NR, BR, SBR, NBR. Síť vytvořená sírou je znázorněná na následujícím obrázku. Pokud je jako vulkanizační činidlo použita pouze síra, vzniklé sírové můstky jsou dlouhé a nemají stejnou délku. Další nevýhodou je délka vulkanizace.



Obr. 15: Reálná síť vulkanizátu

1.1.4. Aktivátory vulkanizace

Aktivátory vulkanizace zvyšují účinnost síťování, tj. za stejných podmínek vulkanizace zvyšují koncentraci příčných vazeb. Do sirných vulkanizačních systémů je nutno přidat ZnO a stearin ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$), které spolu reagují a vytvářejí v kaučuku rozpustný stearan zinečnatý. Ten spolu s urychlovači značně zvyšuje rychlost sirné vulkanizace.[4]

1.1.5. Urychlovače

Vulkanizace sírou bez urychlovačů je pomalá a dostává se vulkanizát s nevyhovujícím pevnostním chováním a s nízkou odolností proti stárnutí. Urychlovače nejen značně zvyšují rychlost síťování (z původně hodin na minuty), ale vhodným dávkováním a kombinací urychlovačů lze řídit s různou koncentrací síry umožňují nastavit podobu vzniklé sítě. [32]

Tab 2.: Vlastnosti základních typů urychlovačů

Typ urychlovače	Bezpečnost*	Rychlost vulkanizace	Délka sirných můstků
Žádný		velmi pomalá	velice dlouhá
Guanidiny	střední	střední	Střední-dlouhá
Thiazoly	střední	střední	střední
Sulfenamidy	dlouhá	rychlý	krátká-střední
Thiuramy	krátká	velmi rychlý	krátká
Dithiokarbanáty	nejmenší	velmi rychlý	krátká

* zpracovatelská bezpečnost přehřívání navulkanizování

1.2. Teorie difuze plynu v polymerní matici

Definice: *Difúze* je proces, který je vyvolán jevy spojenými s molekulárními přeskoky mezi molekulami pronikající látky a segmenty makromolekulárních řetězců [1].

Jednou z prvních a nejvíce slibných teorií vysvětlující prostup plynu polymerní maticí je *Teorie volného objemu*. Teorie předpokládá existenci volného objemu v polymeru, kterým difundující plyn prostupuje [2,3,4].

$$f = \frac{V_f}{V_{Tot}} = \frac{V_{Tot} - V_{occ}}{V_{Tot}} \quad (1)$$

Kde: V_{Tot} je celkový objem, V_{occ} obsazený objem a V_f reprezentuje volný objem.

Dále platí:

$$D_T = RTA_d \exp\left(\frac{-B_d}{f}\right) = RTm_d \quad (2)$$

Kde: m_d pohyblivost difundující molekuly vůči polymeru
 A_d parametr závislý na velikosti a tvaru difundující molekuly
 B_d charakteristický parametr dostupné části volného objemu

Na velikost podílu volného objemu v elastomerní matici má výrazný vliv samotná matrice, stupeň plnění, síťování a podíl krystalické fáze. Teorie volného objemu je jednou z několika teorií popisující mechanismus difuze v polymeru. V důsledku jejího širokého rozsahu, nemůže zde být prodiskutována podrobněji.

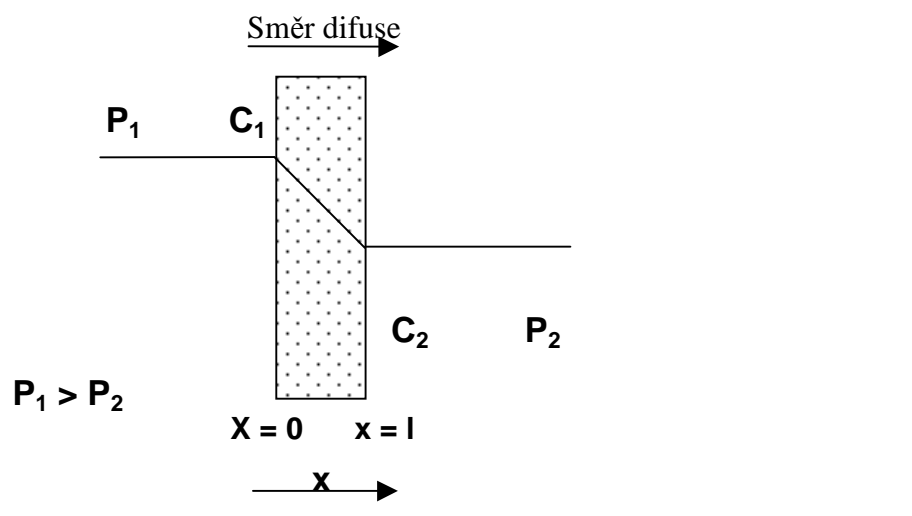
1.2.1. Prostup plynu přes pryžovou membránu

Obecně se průchod plynu pře (polymerní) materiál rozdělí do tří kroků:

1. absorpce plynu (dle chemické afinity nebo rozpustnosti) v materiálu
2. prostupem plynu (difusí skrz materiál)
3. desorpcí plynu (na straně s menším potenciálem)

Difuze v izotropních materiálech se za stálého 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 roven gradientu koncentrace ($\partial c / \partial x$). Potom platí vztah [27]:

:



Obr. 16: Schéma toku plynu přes pryžovou membránu

$$J = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (3)$$

kde: D je difusní koeficient

V praxi je však velmi obtížné zjistit koncentraci na obou nebo dokonce na jedné straně membrány (obr.1). Tento problém vyřešíme zavedením sorpčního koeficientu S . Pokud je závislost mezi koncentrací a tlakem lineární (tzv. Henryho model), lze psát:

$$(4) \quad C = S \cdot P \quad (4)$$

Kde S je rozpustnost plynu v matrici a P je parciální tlak. [27]

Spojením rovnic 1 a 2 dostaneme vztah definující průtok plynu přes membránu o jednotkové ploše s , šířce l a jednotkový čas v závislosti na tlakovém gradientu.

$$J_x = \frac{DS(p_1 - p_2)}{l} \quad (5)$$

Odtud součin $D.S$ je označován jako permeační koeficient, tedy:

$$Pe = D.S$$

(6)

pro konkrétní membránu o ploše A v čase t množství prošlého plynu J lze psát:

$$P_e = \frac{J \cdot l}{t \cdot A \cdot (p_2 - p_1)} \quad (7)$$

Musím mít na paměti, že předešlé vztahy platí pouze tehdy, když:

- Difuze probíhá v jednom směru
- Materiál mebrány musí být homogenní
- Difuze dosáhla ustáleného stavu
- Závislost mezi C a P je lineární (platí Henryho model) [2,5]

1.2.2. Parametry ovlivňující plynopropustnost

Polymerní materiály (pryže) mají plynopropustnost silně závislou na svém složení, tj: typu elastomeru, druhu a množství plniva, stupni krystalizace, teplotě při kterém děj probíhá [2,4,22]. Pojďme si představit nejdůležitější parametry ovlivňující tok plynu přes pryžovou membránu.

1.2.3. Vliv matrice

Vliv matrice (u pryží volba elastomeru) má naprosto zásadní vliv na bariérové vlastnosti výrobku. Nejlepší bariérové schopnosti vykazují kaučuky IIR, BIIR, CIIR a ECO. Naproti tomu mnohem cenově dostupnější kaučuky BR, SBR, NR vykazují mnohem horší vlastnosti [6,7,8].

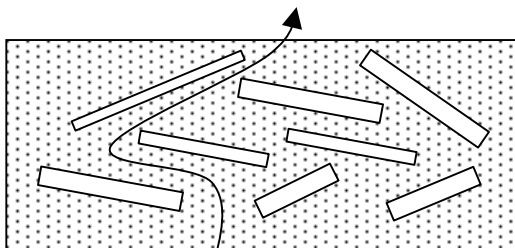
IIR (Butyl)	1
NBR	2
CR	4
SBR	5,6
EPDM	16,7
NR	30

Obr. 17: Relativní srovnání plynopropustnosti různých druhů elastomerů

1.2.4. Vliv typu plniva

Druh plniva má velmi významný vliv na plynopropustnost pryže [2,9]. Důvodem proč jednotlivá plniva mají rozdílný vliv na plynopropustnost je jak jejich rozdílný tvar primárních částic, tak jejich rozdílná ztužující schopnost (úzce spojeno s volným objemem)

Destičková struktura sama o sobě ještě neznamená dostatečné snížení plynopropustnosti. Za tímto účelem je nutná ještě dobrá distribuce a v lepším případě delaminace plniva tak, aby dráha difundující molekuly plynu byla co nejdelší [2]. Například jednotlivé destičky talku jsou k sobě vázány poměrně slabými Van der Waalsovými silami, což usnadňuje jejich zamíchání v elastomerní matici [10].



Obr. 18: Možná cesta průchodu plynu přes pryžovou matici plněnou plnivem s destičkovou strukturou

1.2.5. Vliv množství plniva – stupeň plnění

Připustíme-li, že plyn nedokáže procházet samotnou částicí plniva, klesá tedy se zvyšujícím se stupněm plnění plynopropustnost směsi.

Existuje řada matematických modelů jak odhadnou plynopropustnost plněné pryžové směsi. Jedním z nejpoužívanějších byl navržen Nelson [9]:

$$P_s = P_c \left(\frac{1 - \phi_f}{1 + \alpha \phi_f / 2} \right) \quad (8)$$

Kde P_s je permeabilita směsi, P_c reprezentuje permeabilitu čistého elastomeru, α a ϕ označuje aspektální poměr a objemový podíl plniva v matici.

1.2.6. Vliv teploty

Vliv teploty na plynopropustnost polymerních materiálů popisuje Arrheniova rovnice [1,2,4,5].

$$S = S_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_{rozp}}{RT}\right) \quad (9)$$

$$Pe = Pe_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_p}{RT}\right) \quad (10)$$

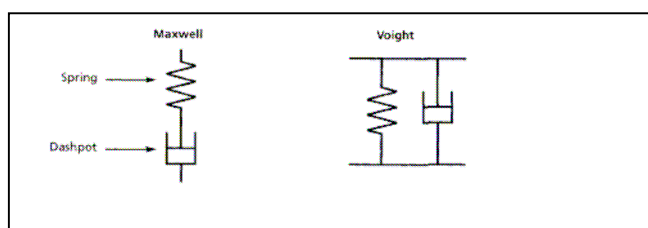
$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_D}{RT}\right) \quad (11)$$

Kde ΔH_{rozp} -rozpouštěcí teplo plynu v polymeru, R – plynová konstanta, T – termodynamická teplota, E_p – aktivační energie propustnosti, E_D – aktivační energie difuze.

1.3. Mechanicko - dynamické vlastnosti pryže

Pryžové produkty jsou v řadě aplikacích dynamicky namáhány (pneumatiky, pružiny, řemeny). Nejlepší cestou jak objasnit jejich vlastnosti je podrobit tyto vzorky definovanému sinusovému namáhání a měření jejich odezvy [21, 22].

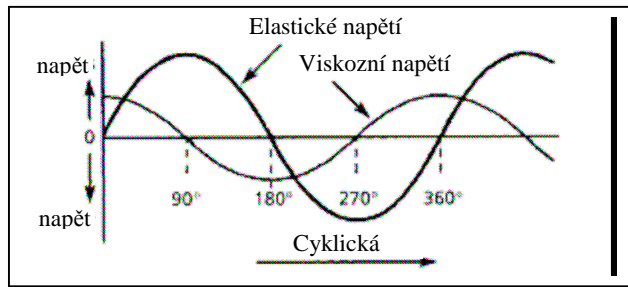
Ačkoliv by se zdálo, že pryž je plně elastický materiál, obsahuje i viskozní podíl, který nedokáže vracet do vzorku absorbovanou energii. Pryž je tedy viskoelastický materiál, pro jehož chování se používá systém pružiny (reprezentující elastický podíl směsi) a válce (reprezentující viskozní podíl).



Obr. 19: Reprezentace elastického a viskozitního členu pomocí Maxwell a Voight modelu

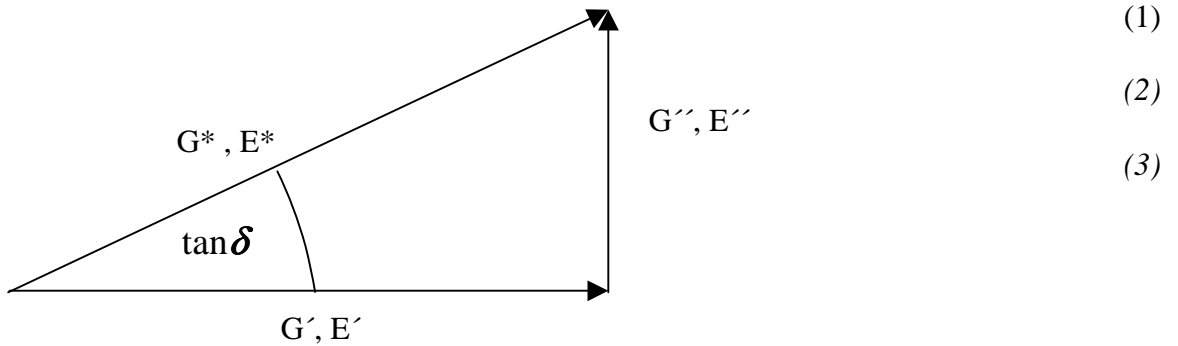
1.3.1. Viskoelasticita vs. cyklická deformace

Při dynamickém namáhání pryže dokáže elastický podíl reprezentovaný pružinou ihned plně vracet vloženou energii zpět. Naproti tomu, viskozní podíl (píst) je vůči budícímu napětí posunut o 90°C.



Obr. 20: Znáornění průběhu elastického a viskozního napětí

Přeneseno do řeči vektorové analýzy:

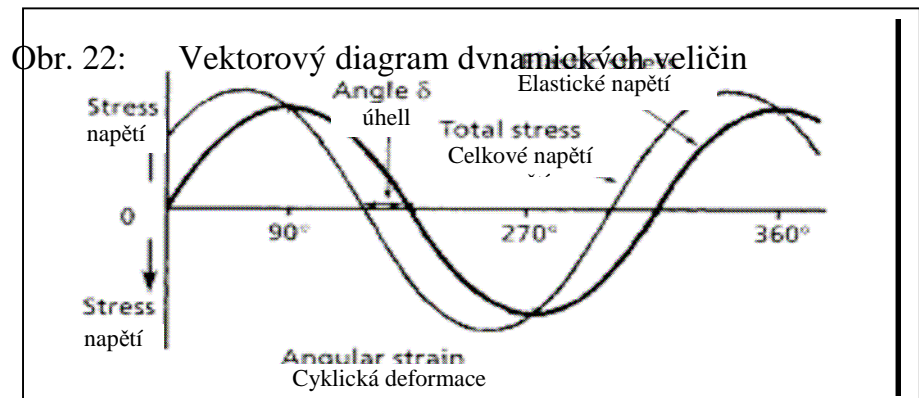


Obr. 21: Vektorový diagram dynamických veličin a jejich matematické vyjádření

$$E^* = \sqrt{(E')^2 + (E'')^2} \tag{12}$$

$$G^* = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2} \tag{13}$$

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} = \frac{G''}{G'} \tag{14}$$



Obr. 22: Vektorový diagram dynamických veličin

Za tímto účelem se v gumárenství nejčastěji používají zařízení DMA (dynamic mechanical analyser) a RPA (rubber processing analyser).

Přídavek plniva ovlivňuje nejen plnopropustnost elastomerní matrice ale i její fyzikální, mechanicko dynamické tak tokové vlastnosti. Existuje řada vztahů snažících se předpovědět toto chování [15-16]. Mezi nejznámější vztahy patří Gutha a Golda (vztah je vhodný pro kulový tvar částic plniva):

$$\eta_{Comp} = \eta_{Pol} (1 + 2,5\Phi + 14,1\Phi^2) \quad (15)$$

kde: Φ reprezentuje objemový podíl plniva v matrici

a pro smykový modul pod perkolačním prahem

$$G' = G_0 (1 + 2,5\Phi + 14,1\Phi^2) \quad (16)$$

a nad perkolačním prahem

$$G' = G_p \Phi^{3,5} \quad (17)$$

2. CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE

- Navržení a konstrukce funkčního zařízení pro měření plynopropustnosti pryží
- Vývoj nových gumárenských směsí vykazujících co nejvyšší bariérovost pro plyny.
- Zhodnocení mechanicko fyzikálních a mechanicko-dynamických vlastností těchto směsí
- Zhodnocení směsí pro jejich optimální využití (vnitřní gumy pneumatik)
- Posoudit vliv typu a objemového přídatku jak na permeační vlastnosti směsi tak na mechanicko-fyzikální, dynamicko-fyzikální vlastnosti a jejich srovnání s matematickými modely
- Využit výhodných vlastností organojílových plniv a jejich zavedení do průmyslově vyráběných gumárenských směsí
- Úzká spolupráce s průmyslem a využití získaných poznatků v praxi

3. POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A ZVOLENÉ METODY TESTOVÁNÍ

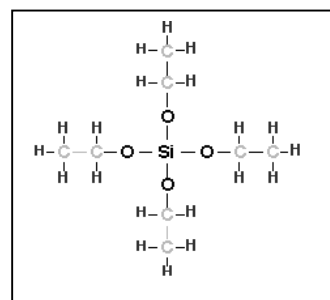
3.1. Plniva

Bylo vybráno několik typů dostupných typů bílých nanoplňiv: Cloisite Na⁺, 6A, 10A, 15A, 20A, 25A, 30B 93A a Clayton AF od firmy Rockwood. Dále pak nanofil 3000 a 3010 od firmy Sudchemie. Jako konvenční typy bílých plňiv byly testovány talek R10C a R20G od firmy LUZENAC. Dále kaolín MOT76 a kalcinované kaoliny P05 a W05 z Českých lupkových závodů.

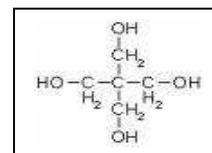
Vybrané typy nanoplňiv byly srovnávány se sazemi N200 a N660 od firmy Cabot a silikou KS408.

3.2. Chemikálie

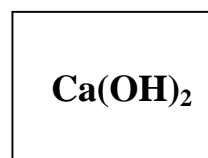
Za účelem modifikace struktury plňiv byla vybrána látka patřící do skupiny organosilanů: TEOS (tetra-ethyl-ortho-silikát). Tato látka obsahuje čtyři ethoxy skupiny schopné reagovat s aktivními skupinami na povrchu určitých plňiv.



Dále pak pentaerythritol, jenž také obsahuje koncové skupiny schopné reakce s určitými druhy plňiv.



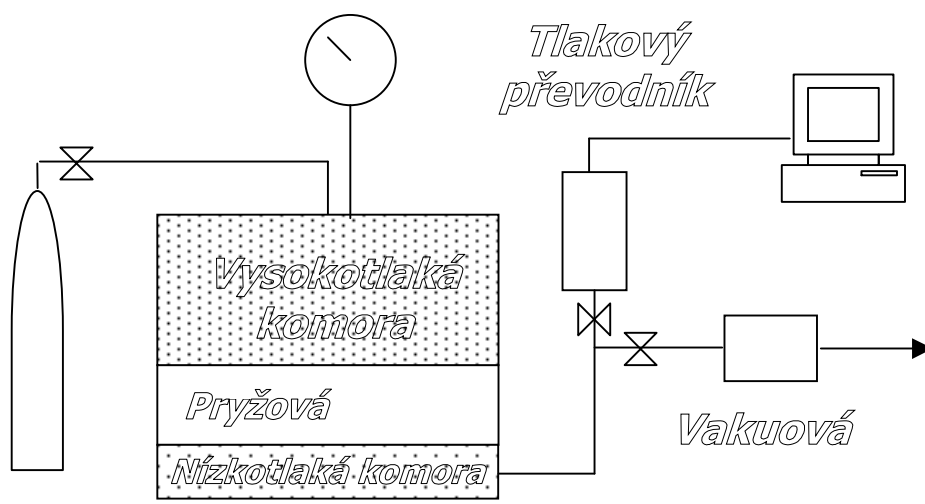
Jako třetí, a nejdostupnější hydroxid vápenatý, nebo-li hašené vápno.



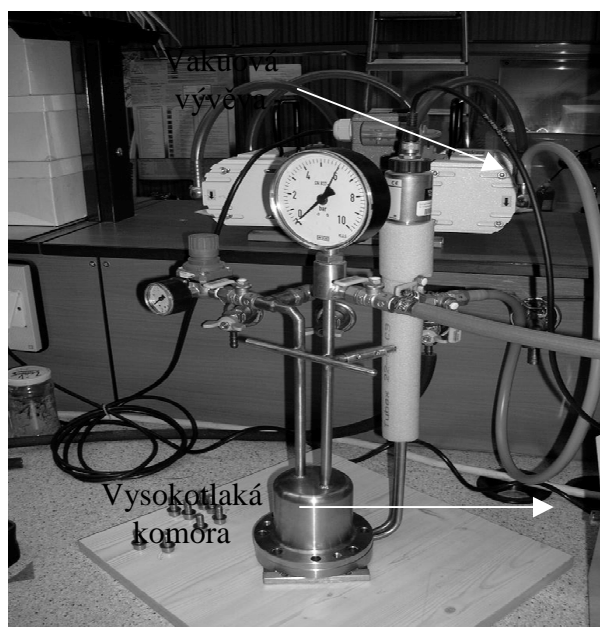
3.3. Měření plynopropustnosti

Pro měření plynopropustnosti byla vybrána metoda *konstantního objemu*. Toto zařízení bylo zkonstruováno na základě normy [17] doc. J. Maláčem a Ing. P. Konečným v rámci doktorského studia. Mechanickou část dodala firma Polymertest a software byl dodán na zakázku firmou Wersta.

Jak je vidět z obrázku, aparatura se sestává ze dvou komor oddělené membránou (měřeným vzorkem), převodníkem tlaku na stejnosměrný el. signál, vakuovou vývěvou a PC. Schéma zařízení je na obrázku 7.



Obr. 23: Schéma zařízení pro měření plynopropustnosti



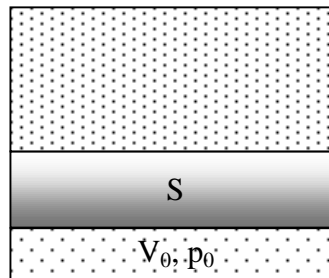
Tlakové čidlo

Nízkotlaková
komora

Obr. 24: Zařízení pro měření plynopropustnosti

3.3.1. Metodika měření

Nejprve je nutné matematicky objasnit vyrovnávání tlaku plynu v obou komorách. Objem vysokotlaké komory je mnohonásobně vyšší než u jejího nízkotlakého protějšku. Tedy tlak ve vysokotlaké části budeme považovat po celou dobu prostupu plynu za konstantní.



- V_1, p_1 objem a tlak ve vysokotlaké komoře
- V_0, P_0 objem a tlak nízkotlaké komory
- S plocha membrány

Obr. 25: Okrajové podmínky

Podívejme se na celý problém z hlediska hmotnostního průtoku plynu ze vysokotlaké komory (P_1, V_1) do nízkotlaké (P_0, V_0) přes membránu s plochou S a šířkou l .

Jestliže platí

(18)

$$V_{\text{Vstup}} + V_{\text{Transfer}} = V_{\text{Výstup}} + A_{\text{Akumulace}}$$

Pak z rovnic $J = P_e \left(\frac{\Delta p}{l} \right)$ a $pV = \frac{m}{M} . RT$ a po jejich dosazení do rovnice

$$S \cdot P_e \cdot \frac{p_1 - p}{l} + 0 = 0 + \frac{d}{dt} \left[\frac{pV_0M}{RT} \right]$$

platí: $p(0) = p_0$ a $p(\infty) = p_1$

$$\frac{V_0M}{RT} \frac{dp}{dt} + \frac{SP_e}{l} p = \frac{SP_e}{l} p_1$$

$$\frac{dp}{dt} + \frac{SPRT}{V_0Ml} p = \frac{SPRT}{V_0Ml} p_1$$

$$\text{subst. } \frac{SPRT}{V_0Ml} = a$$

$$p = I \exp(-at) + p_1$$

$$p_0 = I + p_1$$

odtud

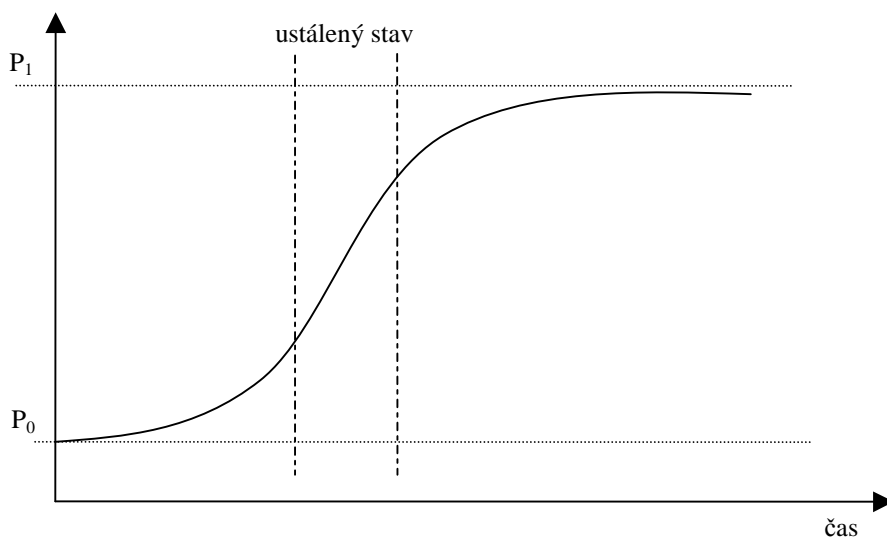
$$p = -(p_1 - p_0) \exp(-at) + p_1$$

$$p = p_1(1 - \exp(-at)) + p_0 \exp(-at)$$

$$\left[\frac{p_1 - p}{p_1 - p_0} \right] = \exp(-at)$$

(19)

Z předchozí rovnice vyplývá, že nárůst tlaku v nízkotlaké komoře bude probíhat po křivce znázorněné na obr.10.



Obr. 26: Nárůst tlaku v nízkotlaké komoře v závislosti na čase

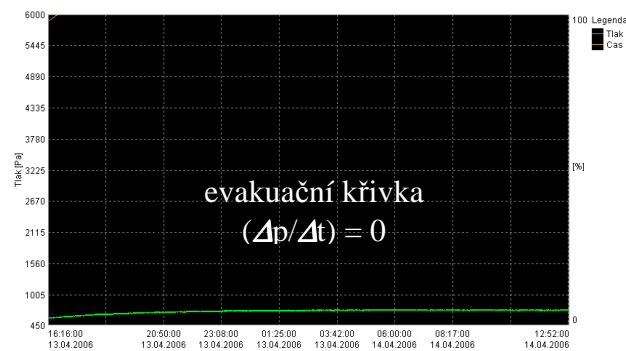
Protože v prostřední části se nachází oblast ustáleného toku plynu, můžeme s výhodou použít vztah sestávající se z rovnice (7) a $pV = nRT$:

$$P_e = \frac{\Delta p}{\Delta t} \frac{Vl}{R.T.s.(p_1 - p_0)} \quad (20)$$

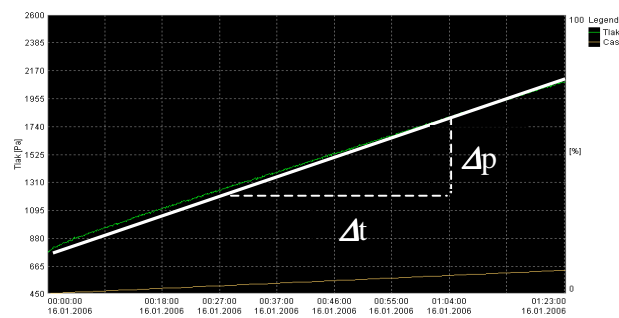
Kde:	Pe	permeační koeficient	(mol/m.s.Pa) [18]
	$\Delta p/\Delta t$	nárůst tlaku v nízkotlaké části	($\Delta Pa/\Delta s$)
	V	objem nízkotlaké části	(m^3)
	L	tloušťka membrány	(m)
	R	plynová konstanta	(J/K.mol)
	T	teplota	(K)
	s	plocha membrány	(m^2)
	($p_1 - p_0$)	tlakový gradient	(Pa)

3.3.2. Postup měření

Norma ČSN 64 0115 ukládá povinnost měřit plynopropustnost tak, že na počátku měření je na straně s nižším tlakem podtlak ($p_1 \rightarrow 0$). Proto musí být vzorek před samotným měření velmi dobře odevakuován jinak by vlhkost, která je uvnitř membrány za podtlaku desorbovala a vytvářela tak na tlakovém čidlu "falešný" nárůst tlaku. Důkladná evakuace pryžové membrány o tloušťce 1 mm trvá při teplotě 25°C asi 14 hodin (viz. následující obrázek) a je prováděna přímo v zařízení. Poté je při dané teplotě zaznamenáván nárůst tlaku v čase, obr. číslo 28.



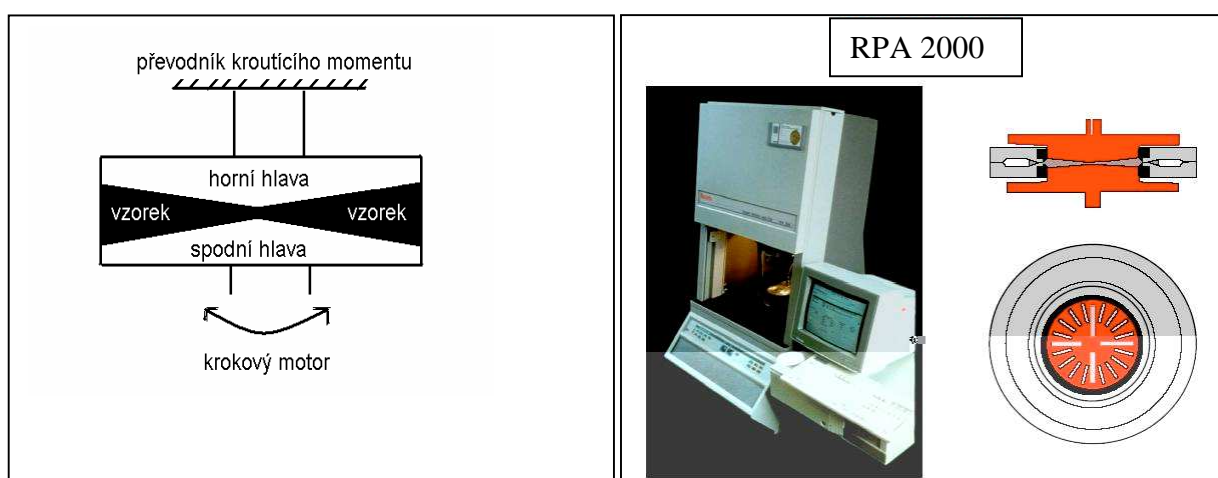
Obr. 27: Záznam evakuační křivky



Obr. 28: Měřený nárůst tlaku za membránou ($\Delta p / \Delta t$) při samotném měření

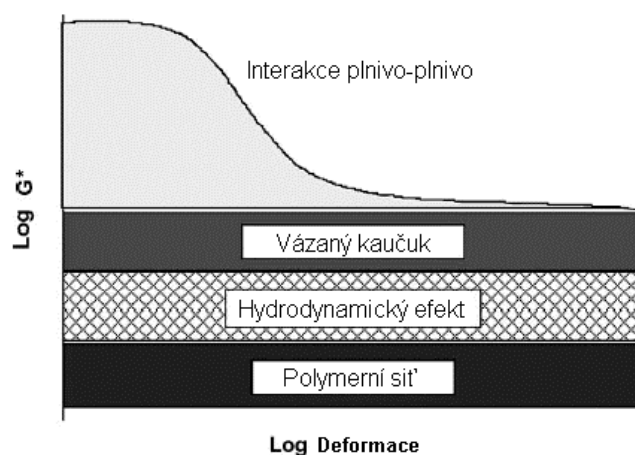
3.4. Měření dynamicko mechanických a fyzikálních vlastností

Pro měření dynamicko fyzikálních vlastnosti bylo použito RPA 2000 (rubber processing analyser) od firmy Alpha technologies. Jak je vidět z obr. 10, zařízení má dvě konické hlavy z nichž jedna je statická a je vybavena převodníkem kroučícího momentu. Druhá může oscilovat díky krokovému motoru (0,015–33Hz; 0,2-90°). Vzorek je umístěn mezi těmito dvěma hlavami a znalost kroučícího momentu (S) a úhlu pootočení spodní hlavy dovoluje měření nejen vulkanizační křivky ale také: η^* , η' , η'' ; G^* , G' , G'' a $\tan\delta$ v závislosti na frekvenci, teplotě či výchylce [15, 23].



Obr. 29: Schéma RPA (Rubber processing analyse 2000)

Přes velkou komplexnost a různorodost možných získaných závislostí patří mezi nejdůležitější a nejčastěji měřené závislosti patří $\log G^*$ na \log deformace: tzv. Payne effect [24, 25] (dává představu o velikosti interakce plnivo-plnivo popř. ztužujícím účinku plniva).



Obr. 30: Závislost $\log /G^*/$ na \log deformace – tzv. Payne effect

3.5. Měření fyzikálních vlastností

Tahová zkouška

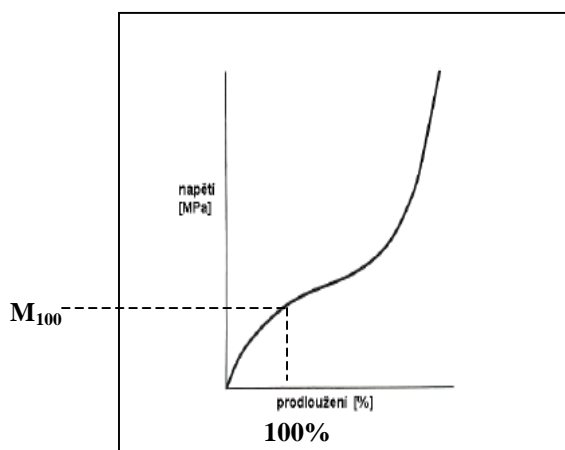


Obr. 31: Zkušební tělísko pro tahovou zkoušku

Tahová zkouška patří k nejvýznamnějším zkouškám vůbec. Tvar tahové křivky pryží je však poněkud odlišný od jiných materiálů, např. oceli. Při protahování dostáváme závislost ve tvaru S, proto použití standardního Youngova modulu zde ztrácí smysl.

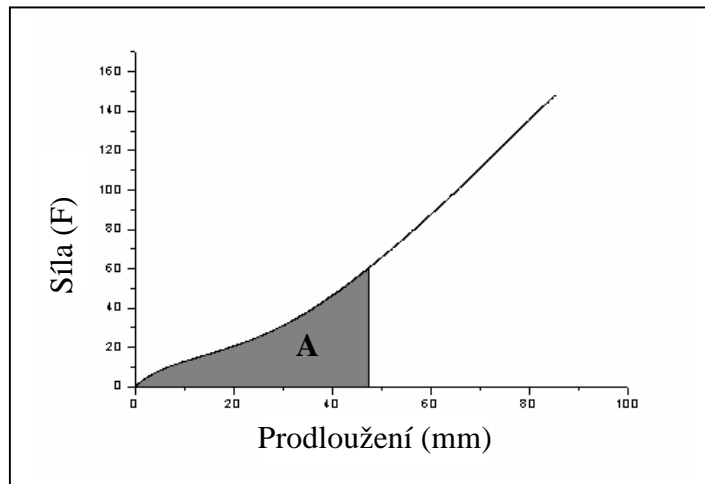
Proto je v gumárenství velmi často tento problém zavedení M_x , kde modul samotný představuje sílu vztaženou na původní průřez pracovní oblasti vzorky při daném prodloužení (malý index „x“). Nejpoužívanějšími moduly jsou M_{100} (při 100% prodloužení), M_{300} a M_{500} .

Výsledky tahové zkoušky bývají mimo jiné také doplněny o pevnost a o prodloužení v momentě přetržení.



Obr. 32: Typický průběh tahové křivky pryže

Jednou z možných metod pro charakterizaci tahových vlastností pryží je určení deformační energie [18, 19]. Metoda vyhodnocení vychází ze standardní tahové zkoušky, s tím rozdílem, že tahová křivka je integrována za účelem zjištění plochy pod křivkou.



Obr. 33: Integrovaná křivka tahové skoušky

$$A = \frac{\sum(f_i + f_{i-1})(d_i - d_{i-1})}{2} \quad (21)$$

Kde f_i a f_{i-1} jsou síly v čase t_i a t_{i-1} a d_i a d_{i-1} jsou prodloužení v čase t_i a t_{i-1} .

Plocha pod křivkou odpovídá práci nutné k deformaci vzorku. Při přepočtu na objem deformované části dostaneme specifickou deformační energii W při daném prodloužení.

$$W(\%x) = \frac{A}{V_0} \quad (\text{kJ.m}^{-3}) \quad (22)$$

Kde: V_0 je počáteční objem pracovní oblasti vzorku.

Výhoda této metody spočívá v zahrnutí všech naměřených dat. Lze tedy přesněji vyhodnotit ztužující účinek plniva zejména při malých deformacích.

Strukturní pevnost

Strukturní pevnost jako zkouška dává představu odolnosti směsi vůči vzniku a šíření trhlin. Tato vlastnost je důležitou zejména v cyklicky namáhaných materiálech, kde vznik trhliny může způsobit narušení funkčnosti celého výrobku (např. pryžové spínací membrány)



Obr. 34: Zkušební tělísko pro zkoušku strukturní pevnosti

3.6. Olejová adsorpce

Olejová adsorpce slouží k získání představy o míře struktury plniva. Čím je struktura rozvětvenější, tím vzniká kolem části prázdný prostor. Tedy, stanovení tohoto „prázdného“ prostoru je jednoduchý způsob, jak tuto vlastnost objasnit. Z předchozího tedy vyplývá, čím je olejové číslo vyšší, tím je struktura pravděpodobně rozvětvenější.

Prakticky byl namísto oleje použit DBF (dibutylftalát), a tento byl z birety přikapáván a vmícháván špachtlí do plniva, až do vzniku kompaktní kuličky. Spotřeba DBF a navážka plniva byla zaznamenána, a dosazena do následujícího vztahu:

$$\text{olejová}_{\text{ adsorbce}} = \frac{\text{spotřpot}_{\text{ DBF}} [\text{ml}]}{\text{navážka}_{\text{ plniva}} [\text{g}]} \quad (23)$$

4. PRAKTICKÁ ČÁST

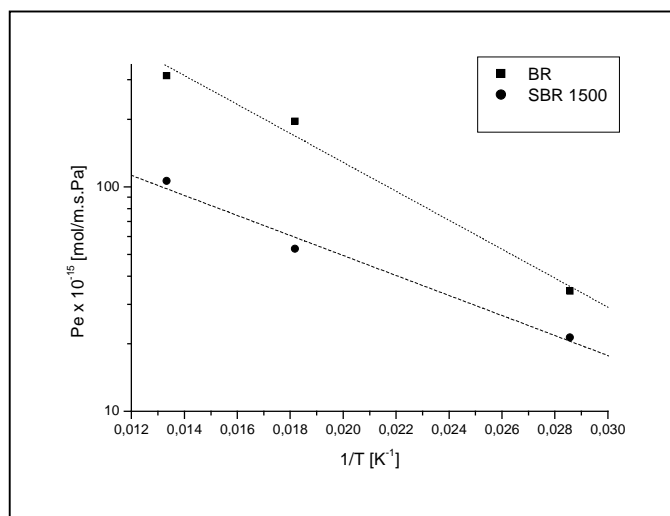
4.1. Stanovení citlivosti a reprodukovatelnosti přístroje měřícího plynopropustnost

Po konstrukci nového zařízení je důležité toto nejdříve otestovat a to ve smyslu jeho spolehlivosti, rozlišovací schopnosti a citlivosti. V teoretické části bylo jmenováno několik základních vlivů ovlivňující plynopropustnost směsi. Prvním z nich je volba samotného elastomeru:

Druh elastomeru

Jedním z nejdůležitějších parametrů pro difuzi plynu je volba samotné matrice, v našem případě elastomeru. Byly měřeny 2 základní druhy elastomeru Kralex SBR 1500 a BR europrene 40.

Směsi byly připraveny dle tabulky číslo 3. Stupeň plnění plnivem Odk.



Obr. 35: Vliv druhu elastomeru na permeability směsi.

Druh plniva

Pro posouzení schopnosti přístroje rozpoznat rozdílný druh plniva uvnitř matrice byly vybrány běžně dostupné gumárenské plniva. Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce:

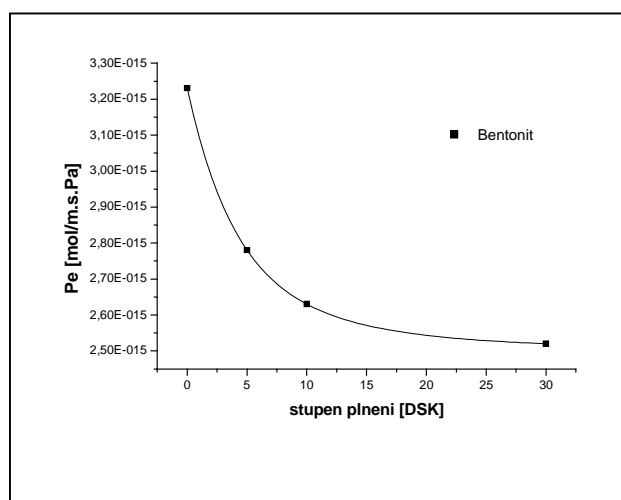
Tab 3.: Permeační koeficient ($\times 10^{-15}$) pro SBR 1500 a aktivační energie. (30 dsK plniva – plyn N_2)

Plnivo / Teplota [°C]	35	50	65	80	E_p [J/mol]
Neplněná směs	2.41	4.74	8.26	12.90	34445
N220	1.74	3.57	6.41	10.44	35967
N330	1.77	3.48	6.11	10.10	34960
N550	1.83	3.69	6.51	10.35	34779
bentonit	1.77	3.59	6.64	10.45	35849
del. kaolin	1.57	3.15	5.56	8.94	34981
talek	1.32	2.74	4.94	7.85	35918
silica	1.72	3.68	6.49	10.52	36625

Předchozí tabulka ukazuje schopnost přístroje zaznamenat různou hodnotu plynopropustnosti při použití různých typů plniv.

Stupeň plnění

Závislost permeability na stupni plnění byla odzkoušena v elastomeru SBR 1500, jako plnivo byl použit bentonit v dávkování (0, 5, 10, 30 dsK)

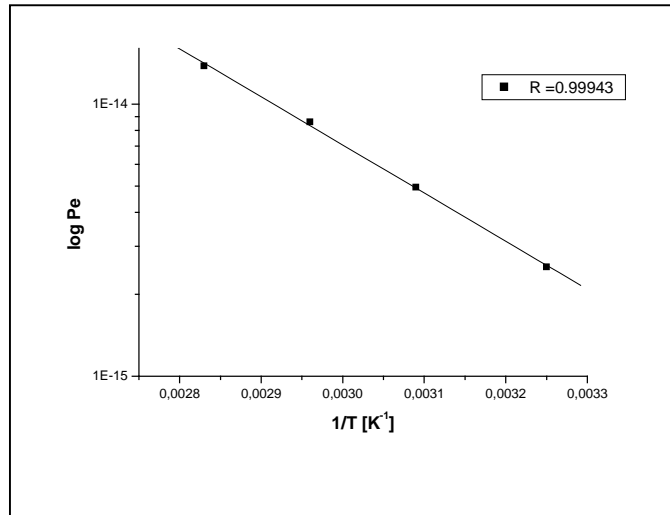


Obr. 36: Závislost permeability na stupni plnění (plnivo bentonit). Měřeným mediem je vzduch, matrice SBR 1500 – měřeno na UTB

Z předchozího grafu je patrné, že citlivost přístroje je dostatečná, na zachycení stupně plnění pryžové membrány.

Teplota

Mezi jeden z nejdůležitějších faktorů ovlivňující difuzi plynu patří teplota. Jak je vidět z nadcházejícího grafu, se zvyšující se teplotou, permeabilita exponenciálně vzrůstá (dle Arrheniova zákona)

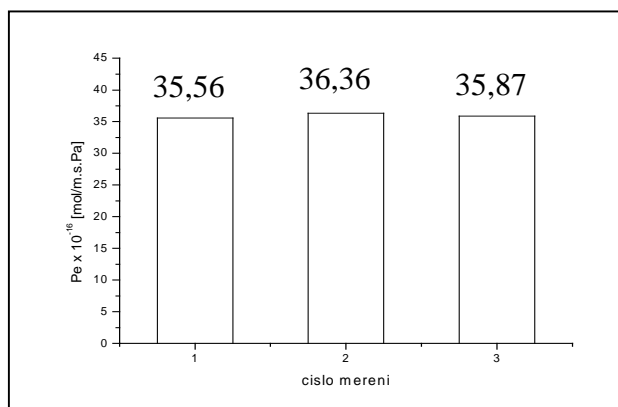


Obr. 37: Závislost permeability na teplotě pro směs SBR 1500 a plněnou 30 disk bentonitem (prostupujícím plynem je vzduch) – měřeno při teplotách 35, 50, 65, 80°C

Reprodukovatelnost

Velmi důležitou vlastností každého přístroje je schopnost reprodukovat výsledky s dostatečnou přesností. Toto bylo vyzkoušeno na řadě pryžových tělísek a vyhodnocením permeability při jednotlivých separátních měření. Naprostá většina měření se mezi sebou nelišila o více než 2,5%.

Následující graf ilustruje přesnost mezi jednotlivými měřeními pryžové membrány (tloušťka 0,6mm, teplota 50°C, gradient tlaku 3bary) se stupněm plnění 30disk bentonitu, jako elastomer je použit SBR 1500.



Obr. 38: Příklad 3 nezávislých měření pryžové membrány

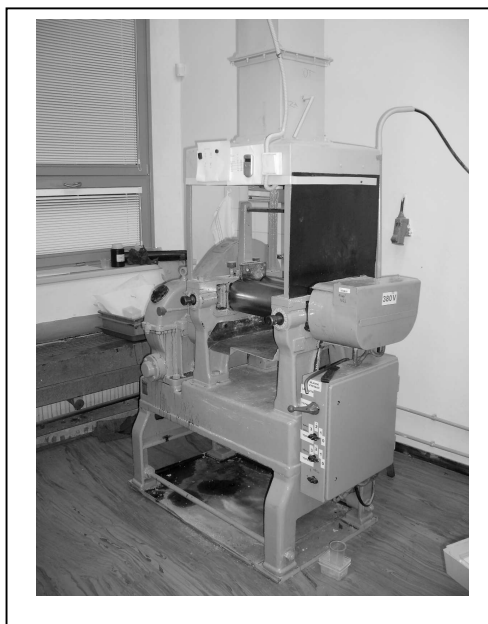
4.2. Příprava směsi

4.2.1. Míchací zařízení

Sazové směsi byly míchány v prvním kroku (eleastomer, plnivo, stearin, ZnO) na laboratorním hnětači firmy Mitas typ BUZULUK v množství 2500 g. Vulkanizační systém byl do směsí zpracován posléze na dvouválci 100x40cm.

Naproti tomu, směsi s bílými plnivými byly míchány na laboratorním dvouválci 400 x 150mm s konstantní navázkou 250g. Režim míchání je uveden v tabulce číslo 3. Při míchání bylo dbáno na dostatečnou homogenizaci směsi. Byla tedy po celou dobu míchání intenzivně prořezávána.

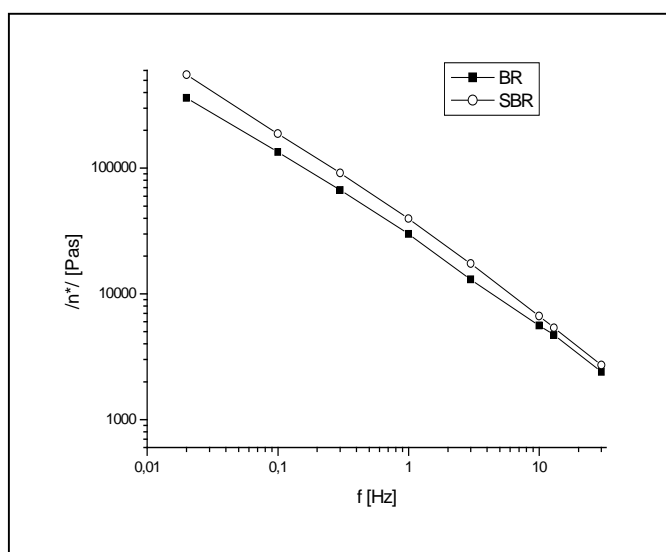
Teplota směsi se pohybovala mezi 25°C – 40°C, a to mezi začátkem a koncem míchání. Zařízení není vybaveno chlazením.



Obr. 39: Laboratorní dvouválec
400 x 150mm

4.2.2. Volba elastomeru

Pro hodnocení vlastnosti nanoplňiv byla jako kaučuková matrice vybráno mezi SBR 1500 a BR Eurorprene 40. Byla zvolena první varianta a to z důvodu vyšší viskozity styren-butadienového kaučuku, a tím i většího smykového namáhání uvnitř míchací šterbiny. Mělo by se tak u vrstevnatých jíílů dosáhnout jejich lepšího rozpracování v kaučukové matrici. Měřená viskozitní závislost byla měřena na přístroji RPA 2000 Alpha technologies.



Obr. 40: Porovnání viskozit SBR 1500 a BR eurorprene kaučuku při 50°C. Měřeno na RPA 2000

4.2.3. Složení kaučukových směsí podmínky míchání

Složení kaučukových směsí je uvedeno v následující tabulce. Vedle samotného složení směsí je v této uveden i režim míchání. Tento byl důsledně dodržován pro všechna takto zamíchaná plniva z důvodu vyloučení vlivu doby míchání na vlastnosti výsledné směsi, potažmo vulkanizátu.

Tab 4.: Složení kaučukových směsí

	[dsk]	[dsk]	Režim míchání dvouválec [min]
SBR 1500	100	100	30
Plnivo	0	10	28
Sterarin	1	1	20
ZnO	5	5	18
MBTS	1,2	1,2	13
MBT	0,7	0,7	12
DPG	0,5	0,5	11
Síra	2	2	5
Celkem	110,4	120,4	0

4.2.4. Označení kaučukových směsí

Protože je v práci použito pouze jednoho druhu elastomeru, bude označení elastomerní směsi vždy vycházet z názvu v něm použitého plniva. Množství plniva ve stupních dsk je značeno malým indexem. Tedy: směs ve složení dle předcházející tabulky s použitým plnivem saze N220 v dávkování 30dsk bude označena: **N220₃₀**. U plniv s delším názvem bude použito vždy zkratk:

Tab 5.: Příklad zkratk směsí použitých v obrázcích a grafech

Úplný název plniva	Použitá zkratka
Cloisite Na+	Na+
Clayton AF	AF
Nanofil 3000	3000
Nanofil 3010	3010
MOT76	76
Polyfil DL	DL

4.3. Vliv plniv na vlastnosti směsí SBR

Bylo testováno 19 různých typů plniv. Předmětem zájmu se staly jak bělá nanoplniva různých typů, tak i konvenční druhy gumárenských plniv. Cílem bylo zjistit nejslibněji se jevící typy a to nejen z pohledu mechanicko-fyzikálních, dynamicko-mechanických vlastností, ale i méně obvyklých zkoušek jako například plynopropustnost.

Vulkanizační charakteristiky

Aby hodnocení výsledných vulkanizátů bylo objektivní je důležité zjistit dobu nutnou k jejich zesíťování. Za tímto účelem bylo využito přístroje RPA 2000. Jako vhodná doba se volí čas, kdy hodnota kroutícího momentu dosáhne 90% z maxima.

Metodika: 8cm³ směsi je vyseknuto speciální k tomuto účelu určenou vysekávačkou. Vzorek je poté vložen mezi dvě konické hlavy vyhřáté na 150°C. Oscilačním pohybem (frekvence 1,67Hz a výchylkou 0,5°) dolní hlavy je na horní hlavu přenášen kroutící moment. Ten je snímám a vyhodnocován.

Tab 6.: Vulkanizační parametry sazových směsí

Typ plniva	t_{90} [min]	t_{10} [min]	t_1 [min]	t_2 [min]	M_{MIN} [dNm]	M_H [dNm]	$\tan \delta_{90}$
Bez plniva	5,63	1,54	1,56	1,84	0,76	10,53	0,013
N220₁₀	5,79	1,45	1,40	1,62	1,06	13,11	0,032
N220₂₀	9,98	2,87	2,54	3,20	1,37	15,80	0,040
N220₃₀	10,84	2,74	2,24	2,90	1,87	19,18	0,052
N660₁₀	5,25	1,41	1,36	1,57	1,06	13,01	0,025
N660₂₀	5,95	1,57	1,47	1,71	1,21	15,05	0,029
N660₃₀	9,92	3,31	2,84	3,51	1,42	17,93	0,034

Z předchozí tabulky je patrné jak saze N220, tak i N660 (obojí do firmy Cabot) s rostoucím dávkováním prodlužují dobu vulkanizace. Tato skutečnost by mohla být vysvětlena jejich mírnou kyselostí, a tím i ovlivnění pH směsi směrem k nižším hodnotám (čím vyšší pH, tím rychlejší je průběh vulkanizace).

Dále je patrné, že se vzrůstajícím stupněm plnění, stoupá hodnota $\tan \delta_{90}$. Rozdíl je patrný i při srovnání obou typu sazů navzájem, tedy N220 a N660. Lze tedy říci, že $\tan \delta_{90}$

výsledného vulkanizátu vzrůstá se stupněm plnění a mírou ztužujícího účinku daného plniva. Podobný trend lze sledovat i u minimálního a maximálního dosaženého kroučícího momentu M_{MIN} a M_{MAX} .

Tab 7.: Vulkanizační parametry směsí s bílými plnivy

Typ plniva	t_{90} [min]	t_{10} [min]	t_1 [min]	t_2 [min]	M_{MIN} [dNm]	M_H [dNm]	$\tan \delta_{90}$
Bez plniva	5,63	1,54	1,56	1,84	0,76	10,53	0,013
Na₊10	22,15	4,24	4,31	5,56	0,92	10,54	0,031
6A₁₀	16,61	1,93	1,39	1,55	0,83	11,63	0,040
10A₁₀	8,90	1,59	1,58	1,78	0,89	11,82	0,039
15A₁₀	15,43	1,53	1,53	1,71	0,95	11,65	0,039
20A₁₀	16,85	1,75	1,76	2,00	0,95	10,87	0,045
25A₁₀	12,80	1,76	1,75	1,98	0,91	11,41	0,039
30B₁₀	6,60	1,61	1,60	1,84	1,03	11,55	0,035
93A₁₀	15,40	5,71	5,87	6,89	0,74	9,71	0,039
3000₁₀	12,57	1,54	1,57	1,77	0,90	10,13	0,046
3010₁₀	11,00	1,41	1,42	1,59	0,85	10,64	0,034
KS408₁₀	8,68	2,44	2,36	2,80	1,10	12,67	0,033
Clayton AF₁₀	16,96	1,39	1,39	1,59	0,88	11,48	0,052
DL₁₀	5,68	1,56	1,56	1,76	0,80	11,39	0,027
RG10₁₀	5,94	1,49	1,49	1,70	0,87	11,36	0,022
R20₁₀	5,72	1,50	1,48	1,74	0,73	11,61	0,028
M076	7,50	1,58	1,58	1,84	0,85	11,09	0,026
P05₁₀	6,07	1,61	1,60	1,96	0,74	11,23	0,027
W05₁₀	6,37	1,41	1,40	1,68	0,99	11,32	0,025

Velmi zajímavé se jedná srovnání vulkanizačních časů vybraných typů nanoplňiv (např. Cloisite 15A, 20A, 3000, 3010) a konvenčních bílých plňiv jako je kaolín M076, talky R10 a R20 u nichž je doba dosažení t_{90} přibližně o polovinu menší. Mohlo by se opět jednat o různý počet OH skupin na povrchu těchto plňiv.

Za zmínku také stojí velikost $\tan \delta$ u směsí Cloisite 6A, 10A, 20A, 25A. Tyto lehce převyšují dokonce ztrátový činitel u sazových směsí.

Tahová zkouška

Tahová zkouška je patrně nejdůležitější zkouškou v gumárenském průmyslu. Z průběhu závislosti napětí-deformace získaných touto zkouškou se k charakterizaci elastomerů používá technické napětí, nejčastěji označované jako modul M_{100} , M_{300} , popř. M_{500} , pevnost v tahu, a prodloužení při přetržení.

Metodika: Z připravených směsí byly při 150°C vylisovány plotničky tloušťky 2mm, ze kterých byla vyseknuta zkušební tělesa tvaru oboustranné lopatky. Tahové zkoušky byly provedeny na trhacím stroji Tensometer 2000 (Alpha Technologies) podle normy ISO 37. Uvedené výsledky jsou počítány ze 4 vzorků.

Z následující tabulky je patrné, že moduly M_{100} , M_{300} a pevnost při přetržení rostou se stupněm plnění plniva, a rozdíl je patrný i ve srovnání obou typu sazí (N220 a méně ztužujících N660). Největší diference mezi oběma typy je z pohledu modulů u M_{300} a pevnosti při přetržení, zatímco modul M_{100} vykazuje nejednoznačné výsledky. Lze tedy konstatovat, že pro hodnocení ztužujícího účinku plniva v dané směsi lépe vyhovují moduly při vyšších protaženích a pevnosti při přetržení.

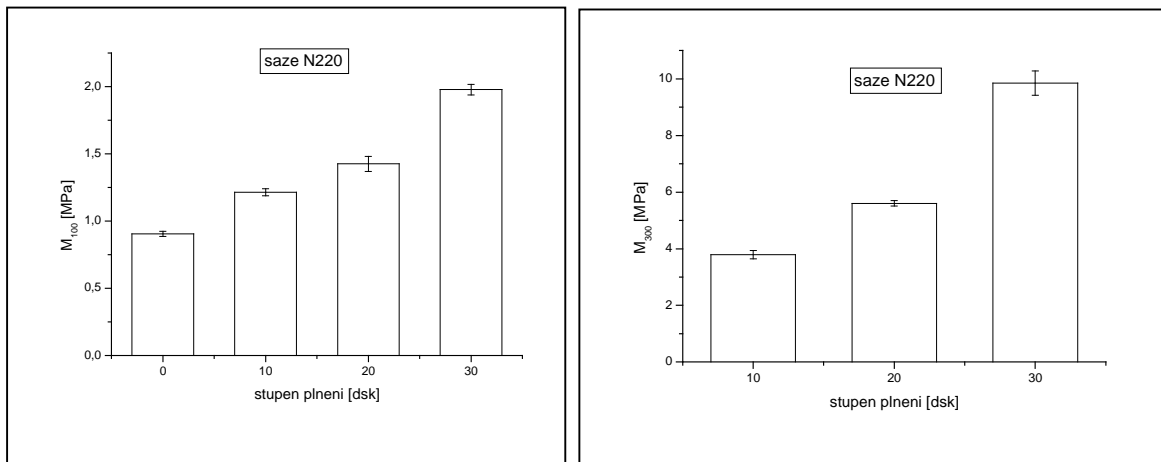
Tab 8.: Porovnání tahových vlastností sazových směsí

<i>Typ plniva</i>	<i>M_{100} [MPa]</i>	<i>M_{300} [MPa]</i>	<i>M_{500} [MPa]</i>	<i>pevnost [MPa]</i>	<i>Prodloužení při přetržení [%]</i>
<i>Neplněná</i>	<i>0,904</i>	<i>*</i>	<i>*</i>	<i>1,747</i>	<i>276,8</i>
<i>N220₁₀</i>	<i>1,214</i>	<i>3,790</i>	<i>*</i>	<i>4,048</i>	<i>311,5</i>
<i>N220₂₀</i>	<i>1,444</i>	<i>5,999</i>	<i>*</i>	<i>7,830</i>	<i>357,8</i>
<i>N220₃₀</i>	<i>1,997</i>	<i>9,850</i>	<i>*</i>	<i>13,47</i>	<i>361,0</i>
<i>N660₁₀</i>	<i>1,223</i>	<i>*</i>	<i>*</i>	<i>3,790</i>	<i>293,4</i>
<i>N660₂₀</i>	<i>1,464</i>	<i>5,602</i>	<i>*</i>	<i>6,322</i>	<i>307,5</i>
<i>N660₃₀</i>	<i>2,006</i>	<i>9,610</i>	<i>*</i>	<i>9,493</i>	<i>299,5</i>

Kde:

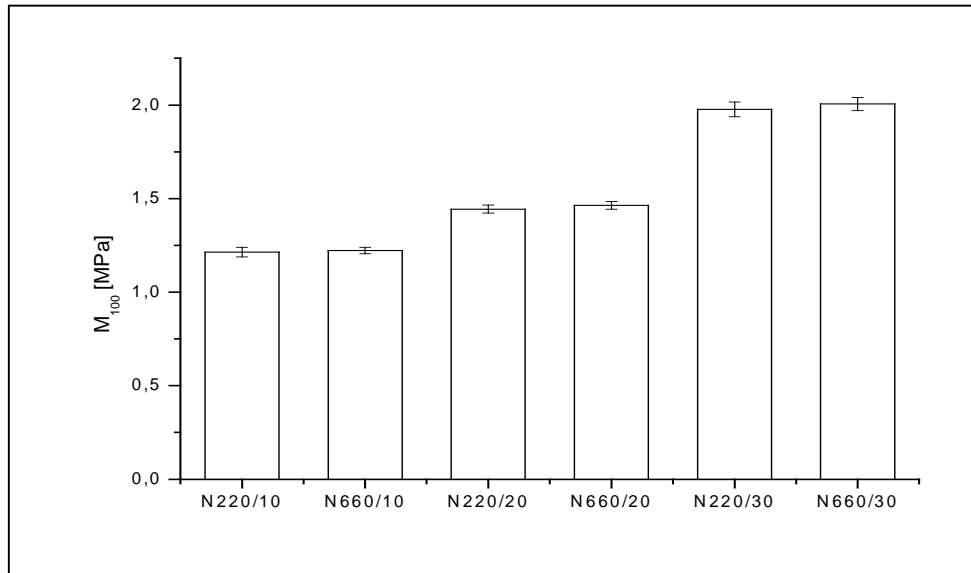
- M_{100}* *napětí při 100% prodloužení [MPa]*
- M_{300}* *napětí při 300% prodloužení [MPa]*
- M_{500}* *napětí při 500% prodloužení [MPa]*
- pevnost* *napětí při přetržení [MPa]*

Znázorníme některé výsledky sazových směsí z předchozí tabulky graficky:



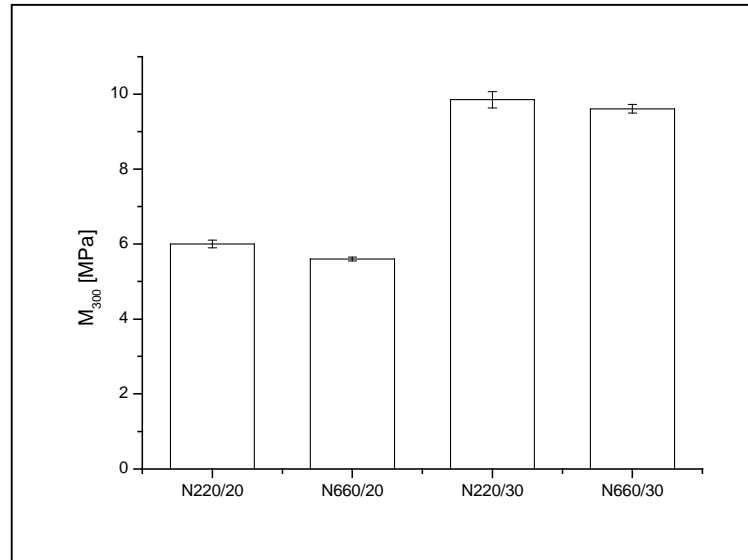
Obr. 41: Vliv stupně plnění na M_{100} a M_{300} u směsi plněné sazemi N220

Pokud srovnáme moduly M_{100} jednotlivých sazových směsí s různým stupněm plnění dostaneme poměrně nevypovídající výsledek o ztužujícím účinku jednotlivých typů, resp. rozdílu mezi nimi (viz následující obrázek).



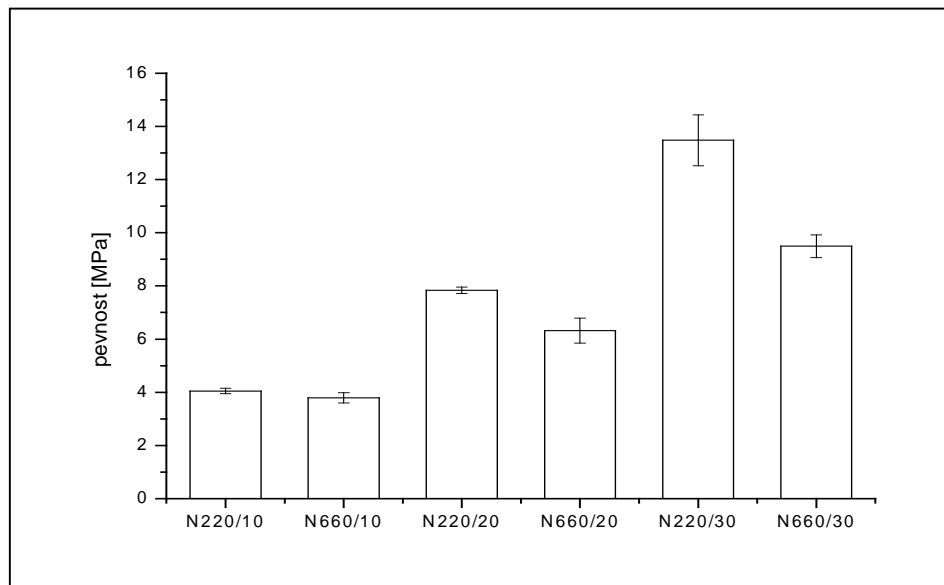
Obr. 42: Závislost modulu M_{100} jednotlivých sazových směsí

Větší rozdíly se projeví vzájemným srovnáním M_{300} . Zde už je větší ztužující účinek sazí N220 patrnější.



Obr. 43: Závislost modulu M_{300} jednotlivých sazových směsí

Ovšem nejpřesvědčivěji vypadá porovnání samotných pevností při přetržení. Rozdíly jsou zde mezi oběma typy plniv nejvýraznější.



Obr. 44: Závislost pevnosti v tahu sazových směsí

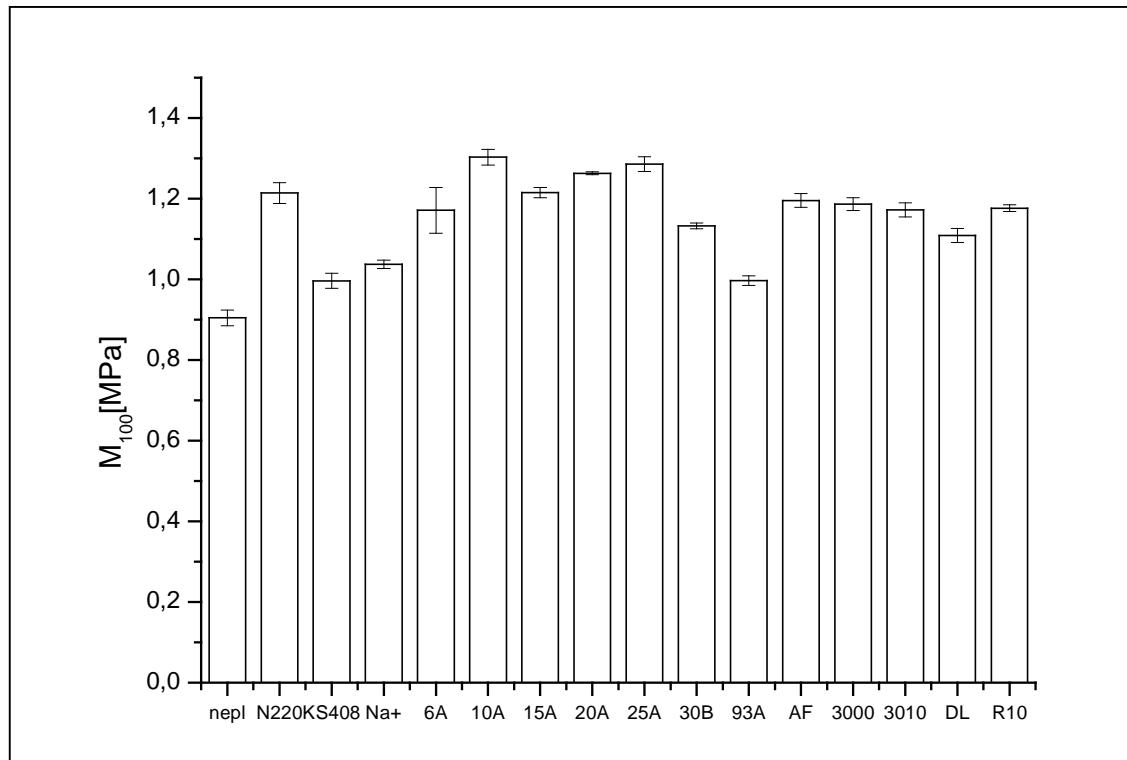
Za zmínku rovněž stojí i údaj o prodloužení v momentu přetržení vzorku. Saze N220 propůjčují směsi vyšší hodnoty než méně ztužující saze N660.

Obdobně byly testovány i „bílá“ plniva. Z následující tabulky vykazujíc nejzajímavější výsledky plniva Cloisite 15A a 20A. Dosáhla největší pevnosti při přetržení, největších tažností a jedny z nejvyšších hodnot M_{100} a M_{300} .

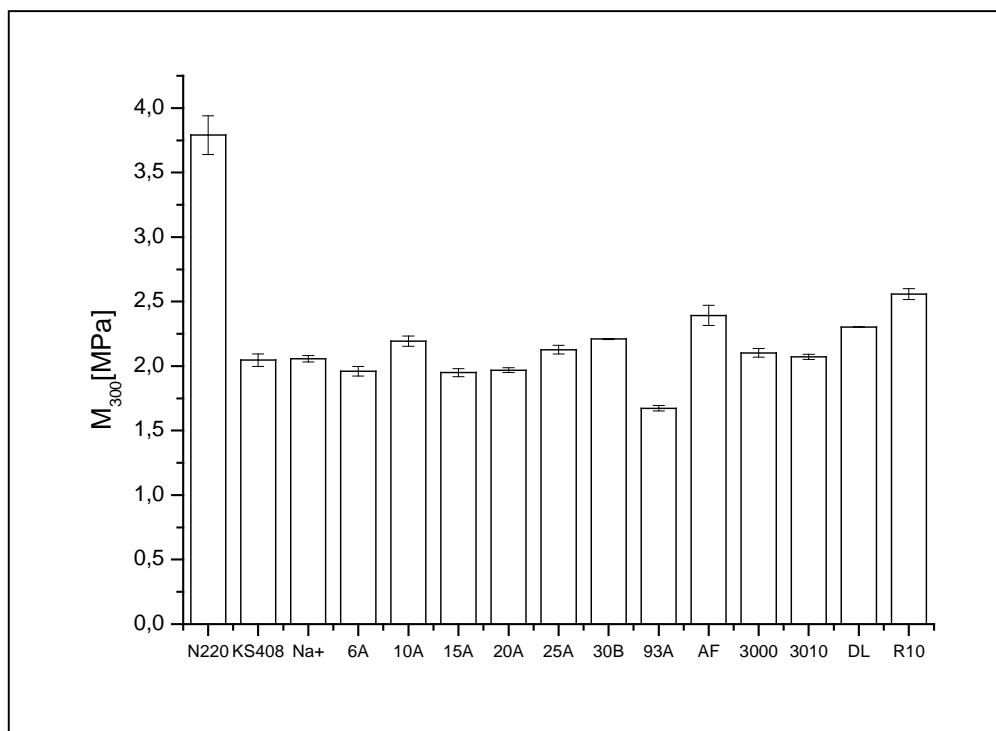
Tab 9.: Porovnání tahových vlastností světlých plniv

	M_{100} [MPa]	M_{300} [MPa]	M_{500} [MPa]	Pevnost [MPa]	Prodloužení při přetržení [%]
<i>Neplněná</i>	0,904	*	*	1,747	276,8
<i>Silika KS 408</i>	0,996	2,046		2,881	397,8
<i>Na+</i>	1,037	2,057	*	2,166	320,2
<i>6A</i>	1,171	1,960	*	3,717	450,5
<i>10A</i>	1,303	2,193	*	3,949	469,1
<i>15A</i>	1,215	1,949	4,838	4,826	503,2
<i>20A</i>	1,263	1,969	4,288	5,074	524,5
<i>25A</i>	1,286	2,126	*	3,432	444,0
<i>30B</i>	1,132	2,210	*	2,863	393,5
<i>93A</i>	0,997	1,673	*	2,103	376,0
<i>3000</i>	1,186	2,101	*	3,929	452,9
<i>3010</i>	1,172	2,072	*	4,738	472,4
<i>Clayton</i>	1,195	2,393	*	4,863	418,5
<i>DL</i>	1,109	1,535	*	2,740	321,7
<i>M76</i>	1,145	2,524	*	2,650	296,4
<i>P05</i>	1,077	2,249	*	2,773	363,4
<i>W05</i>	1,075	2,265	*	2,471	324,1
<i>R10</i>	1,176	2,559	*	3,029	353,3
<i>R20</i>	1,209	2,562	*	2,776	319,6

Znázorníme výsledky tahové zkoušky graficky. Jak je z následujícího grafu patrné, výsledky jsou oproti sazovým směsím na první pohled různorodější. Ovšem při bližším pohledu a zahrnutí směrodatných odchylek nám srovnání modulu M_{100} spíše vypovídá označilo plniva, která při koncentraci 10 dsk směsi udělují nedostatečné ztužení. Ostatní plniva se jeví dosti srovnatelně.

Obr. 45: Porovnání M_{100} bílých plniv

Opět lepší a výraznější srovnání nám poskytuje M_{300} . Graficky je znázorněn na následujícím obrázku. Za povšimnutí stojí modul M_{300} sazové směsi N220 jenž výrazně převyšuje hodnoty všech ostatních srovnávaných plniv.

Obr. 46: Porovnání M_{300} bílých plniv

Z předchozího je patrné, že při hodnocení tahové zkoušky standardním způsobem mají saze N220 srovnatelný M_{100} s vybranými nejlépe se jevícími typy vrstevnatých silikátů Cloisite 15A a 20A. Ovšem M_{300} sazových směsí vykazuje daleko větší hodnoty (viz. předchozí obrázek). Z tohoto pohledu by se mohlo zdát, že saze jsou daleko více ztužujícím plnivem, než tyto nanojílly.

Tahová zkouška – vyhodnocení dle měrné deformační energie

Charakterizace tahového chování elastomerů je komplikována tím, nezávislost napětí-deformace je značně nelineární a typickým průběhem je křivka ve tvaru S. Výsledkem tahové zkoušky elastomerů je nejčastěji technické napětí při 100% a 300% deformaci (tzv. modul M_{100} a M_{300}), pevnost v tahu a tažnost, což jsou hodnoty důležité především pro gumárenskou výrobu. Tyto hodnoty však necharakterizují chování materiálů v aplikačních podmínkách, protože jen málo gumárenských výrobků je při použití deformováno o více než 30%.

Hlavní výhodou měrné deformační je skutečnost, že tato charakteristika není získána pouze z jednoho bodu závislosti napětí-deformace, ale využívá hodnot všech bodů mezi počátkem a danou hodnotou deformace.

Tab 10.: Porovnání specifické deformační energie sazových směsí

	<i>E- 5 %</i> [KJ/m ³]	<i>E-10 %</i> [KJ/m ³]	<i>E-20 %</i> [KJ/m ³]	<i>E-100 %</i> [KJ/m ³]	<i>E-300 %</i> [KJ/m ³]
<i>Neplněná</i>	5,93	17,28	50,12	621,30	*
<i>N220₁₀</i>	9,21	24,54	67,88	792,70	5312,06
<i>N220₂₀</i>	11,18	29,22	81,71	934,22	7111,49
<i>N220₃₀</i>	13,91	38,29	106,31	1214,04	11837,24
<i>N660₁₀</i>	8,36	23,49	66,25	791,07	*
<i>N660₂₀</i>	10,14	28,66	80,99	931,58	7591,778
<i>N660₃₀</i>	13,50	35,61	100,05	1197,40	11878,50

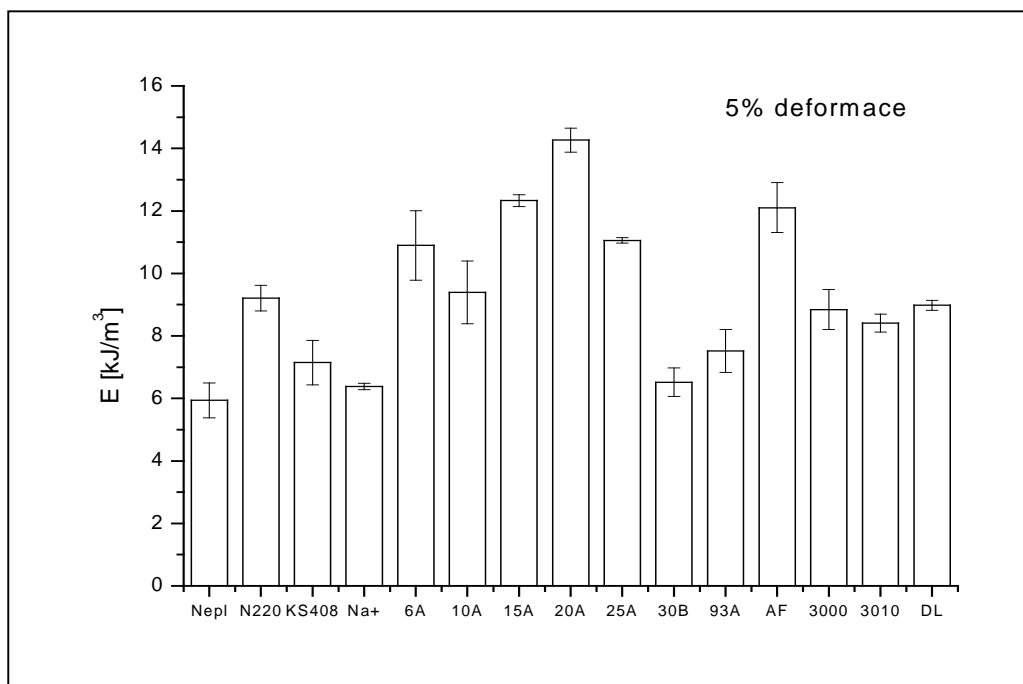
Jak je vidět z předchozí tabulky, specifická deformační energie dokáže zachytit jak rostoucí stupeň plnění, tak rozeznat míru ztužujícího účinku obou druhů použitých sazí. Ta je patrná zejména při malých deformacích.

Velmi zajímavá je i hodnota neplněné směsi. Již při plnění 10 dsk sazemí N220 je hodnota specifické deformační energie při 5% deformaci téměř dvojnásobná.

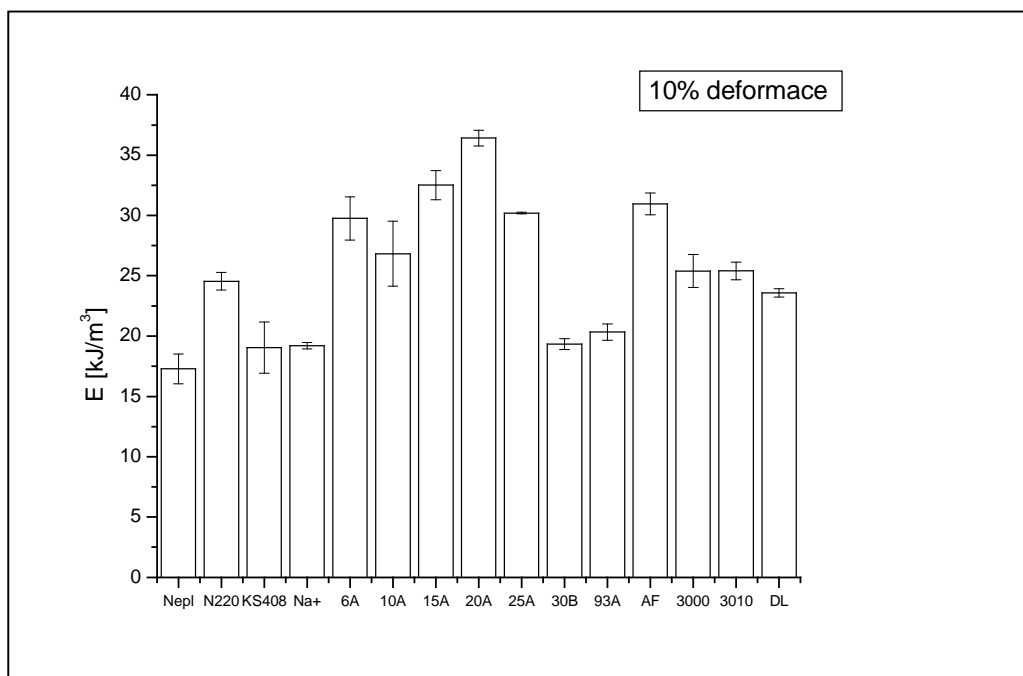
Tab 11.: Porovnání deformační energie světlých plniv

	<i>E- 5 %</i> [KJ/m ³]	<i>E-10 %</i> [KJ/m ³]	<i>E-20 %</i> [KJ/m ³]	<i>E-100 %</i> [KJ/m ³]	<i>E-300 %</i> [KJ/m ³]
<i>Neplněná</i>	5,93	17,28	50,12	621,30	*
<i>Silika KS 408</i>	7,15	19,03	56,19	662,97	3639,92
<i>Na+</i>	6,38	19,20	56,96	689,85	3793,12
<i>6A</i>	10,89	29,76	82,49	854,13	3949,38
<i>10A</i>	9,395	26,83	75,60	889,0	4383,92
<i>15A</i>	12,33	32,51	87,72	888,58	4002,32
<i>20A</i>	14,27	36,41	96,05	929,21	4120,71
<i>25A</i>	11,06	30,20	80,46	891,95	4288,39
<i>30B</i>	6,52	19,33	59,80	751,98	4081,69
<i>93A</i>	7,52	20,33	59,73	688,02	*
<i>3000</i>	8,84	25,39	73,54	825,67	4045,84
<i>3010</i>	8,41	25,39	73,33	825,18	3616,32
<i>Clayton AF</i>	12,10	30,96	83,89	851,90	4253,93
<i>DL</i>	8,98	23,59	65,96	740,93	4078,20
<i>M76</i>	7,16	20,88	60,35	751,26	*
<i>P05</i>	8,95	22,95	63,80	719,78	3979,54
<i>W05</i>	8,08	21,47	60,91	715,65	3975,53
<i>R10</i>	8,23	22,78	65,00	771,94	4451,22
<i>R20</i>	9,19	24,73	69,85	813,76	4549,59

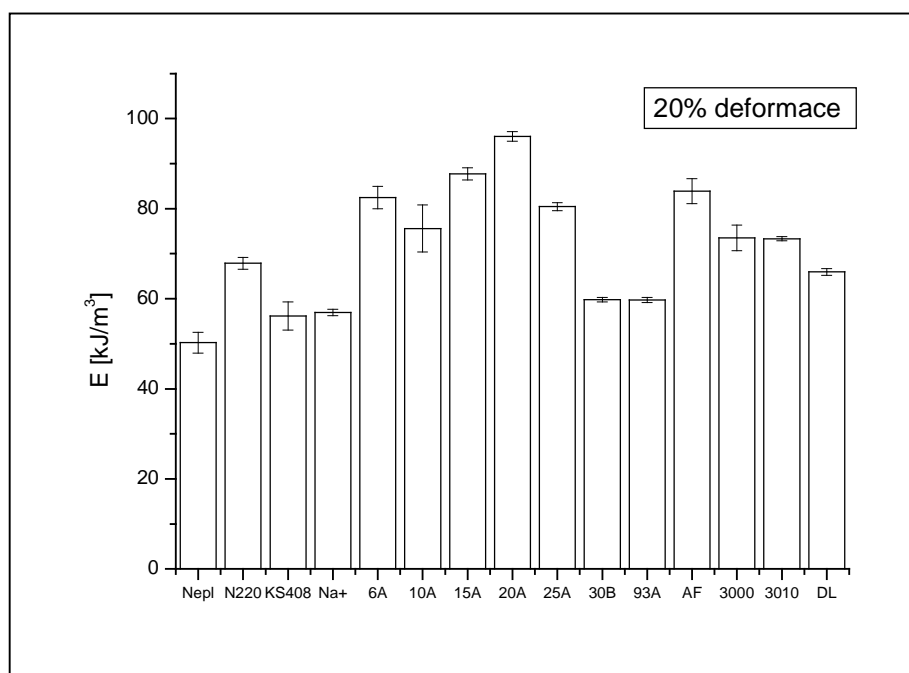
Znázorněme údaje uvedené v tabulce graficky:



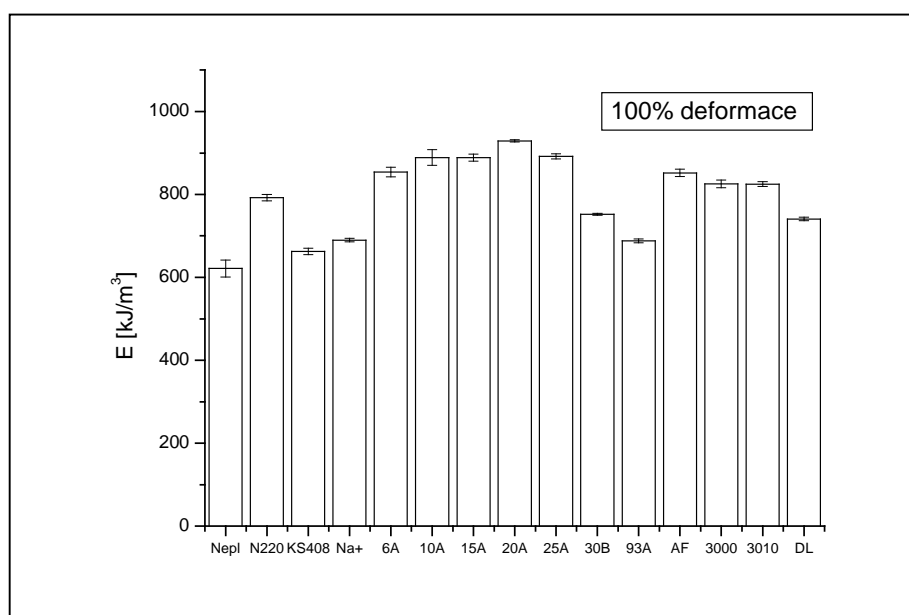
Obr. 47: Specifická deformační energie světých plniv při 5% deformaci



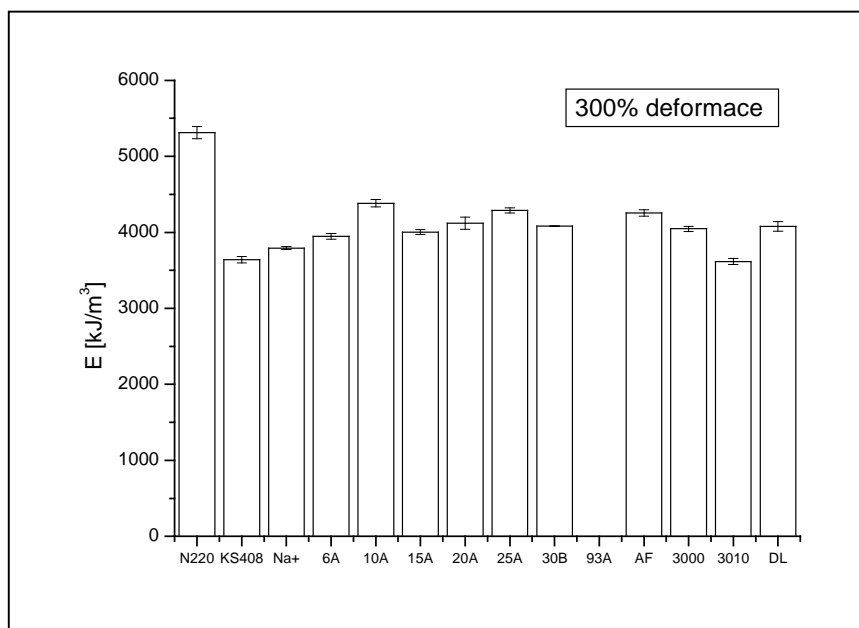
Obr. 48: Specifická deformační energie světých plniv při 10% deformaci



Obr. 49: Specifická deformační energie světých plniv při 20% deformaci



Obr. 50: Specifická deformační energie světých plniv při 100% deformaci



Obr. 51: Specifická deformační energie světlých plniv při 300% deformaci

Z předchozích sloupcových grafů specifické deformační energie je patrné, že tato je velmi citlivá na chování směsi především při malých deformacích.

Z pohledu specifické deformační energie dosahují některé druhy vrstevnatých silikátů vyšších hodnot, jako například Cloisite 15A, 20A a Clayton AF.

Strukturní pevnost

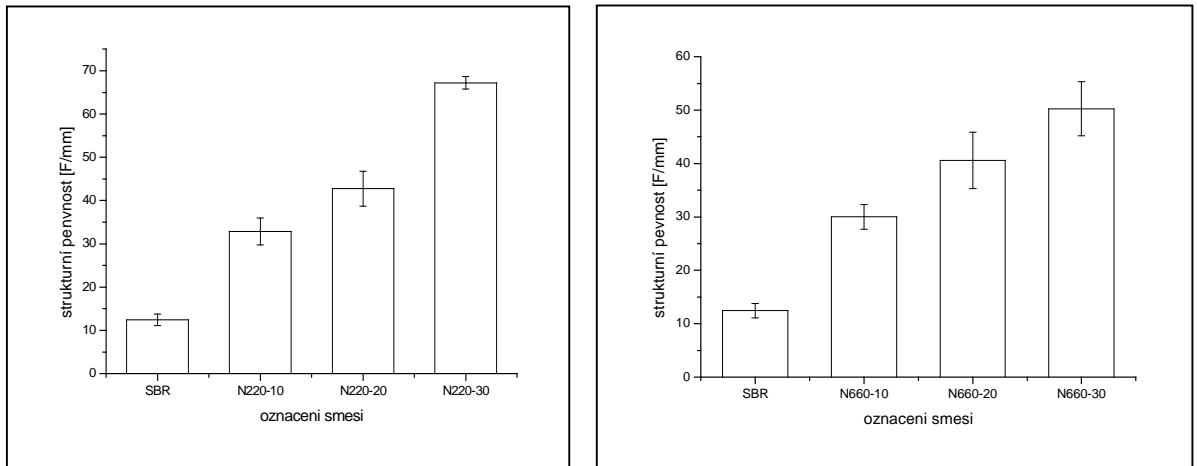
Strukturní pevnost je zkouškou vypovídající o odolnosti materiálu vůči šíření trhlin.

Metodika: Tahová zkouška byla prováděna na trhačce firmy Alpha technologies při rychlosti posuvu 500/min. Pro vyhodnocení byly vždy použity 4 vzorky.

Tab 12.: Strukturní pevnost sazových směsí

	Průměr [F/mm]	Směrodatná odchylka
neplněná	12,43	1,34
<i>N220₁₀</i>	32,89	3,10
<i>N220₂₀</i>	42,74	4,01
<i>N220₃₀</i>	67,21	1,54
<i>N660₁₀</i>	30,00	2,32
<i>N660₂₀</i>	40,61	5,27
<i>N660₃₀</i>	50,27	5,07

Z předchozí tabulky vyplývá, že strukturní pevnost roste jak se stupněm plnění, tak i s mírou ztužujícího účinku plniva. Jinými slovy, saze N220 vykazovaly při stejném stupni dávkování vyšší průměrné hodnoty než saze N660. Nejlépe je toto patrné při stupni plnění 30 dsk plniva.



Obr. 52: Závislost strukturní pevnosti na dávkování

V následující tabulce jsou uvedeny strukturální pevnost světlých plniv společně s dosaženou směrodatnou odchylkou.

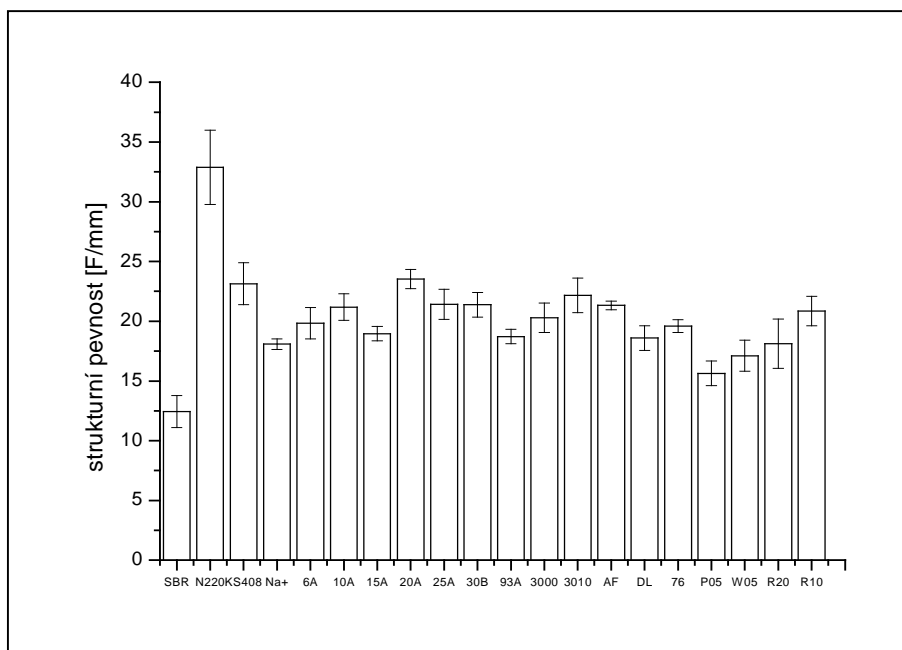
Tab 13.: Strukturální pevnost bílých plniv (plnění 10dsk)

	Průměr [F/mm]	Směrodatná odchylka
neplněná	12,43	1,34
KS408	23,14	1,75
<i>Na+</i>	18,08	0,54
<i>6A</i>	19,84	1,32
<i>10A</i>	21,18	1,10
<i>15A</i>	18,95	0,606
<i>20A</i>	23,53	0,80
<i>25A</i>	21,42	1,26
<i>30B</i>	21,38	1,02
<i>93A</i>	18,73	0,60
<i>3000</i>	20,29	1,23
<i>3010</i>	22,15	1,44
<i>Clayton AF</i>	21,32	0,35
<i>Polyfil DL</i>	18,59	1,03
<i>MO76</i>	19,59	1,06
<i>P05</i>	15,63	2,06
<i>W05</i>	17,11	2,58
<i>R10</i>	20,85	2,45
<i>R20</i>	18,12	4,15

Z uvedených výsledků je patrné, že všechna světlá plniva dosahují daleko menších strukturálních pevností než saze. Toto by mohlo být způsobeno koncentrací napětí na hranách destiček, následnému oslabení matrice a růstu trhliny.

Z hlediska vrstevnatých silikátů se nejlépe jeví Cloisite 20A, nanofil 3010 a silika KS408 s kulovým tvarem primárních částic.

Graficky je strukturální pevnost vybraných světlých plniv společně se sazovou směsí porovnávána na následujícím obrázku.



Obr. 53: Strukturní pevnost „bílých“ plniv ve srovnání se sazemí N220 (plnění 10dsk)

Tvrđost Shore A

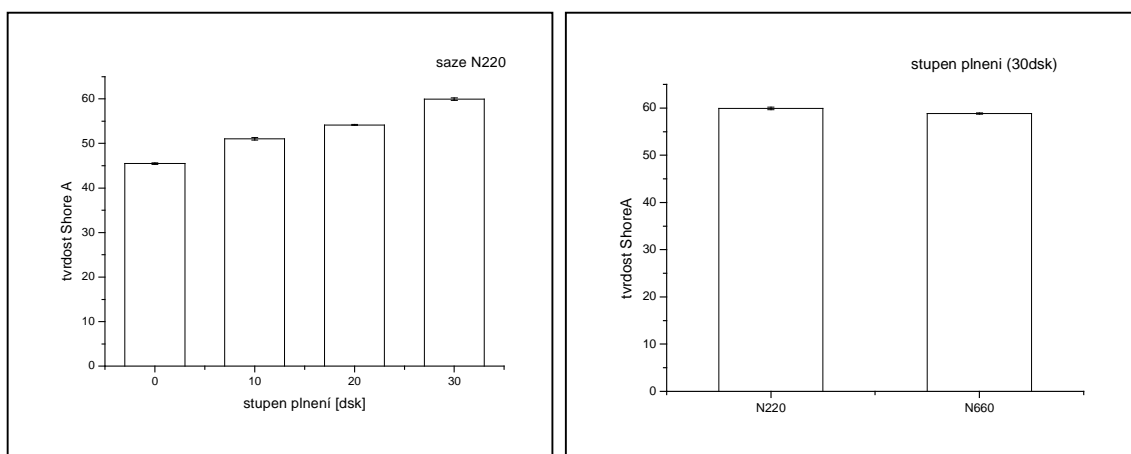
Jako jedna z doplňujících zkoušek byla provedena tvrdost Shore A s cílem porovnat chování vrstevnatých nanosilikátů se standardními gumárenskými plnivý.

Metodika: Vzorek o výšce 6mm byl změřen na 10 různých místech. Hodnota se odečítala vždy po 5 sekundách po kontaktu tvrdoměru se vzorkem.

Tab 14.: Tvrđost Shore A sazových směsí

	průměr	Směrodatná odchylka
neplněná	45,5	0,2
<i>N220₁₀</i>	51,1	0,2
<i>N220₂₀</i>	54,2	0,1
<i>N220₃₀</i>	59,9	0,3
<i>N660₁₀</i>	50,7	0,2
<i>N660₂₀</i>	54,1	0,3
<i>N660₃₀</i>	58,9	0,1

Z předchozí tabulky je patrné, že tvrdost vulkanizátu roste jak se zvyšujícím se dávkování, tak i míro ztužujícího účinku plniva (viz následující grafy).



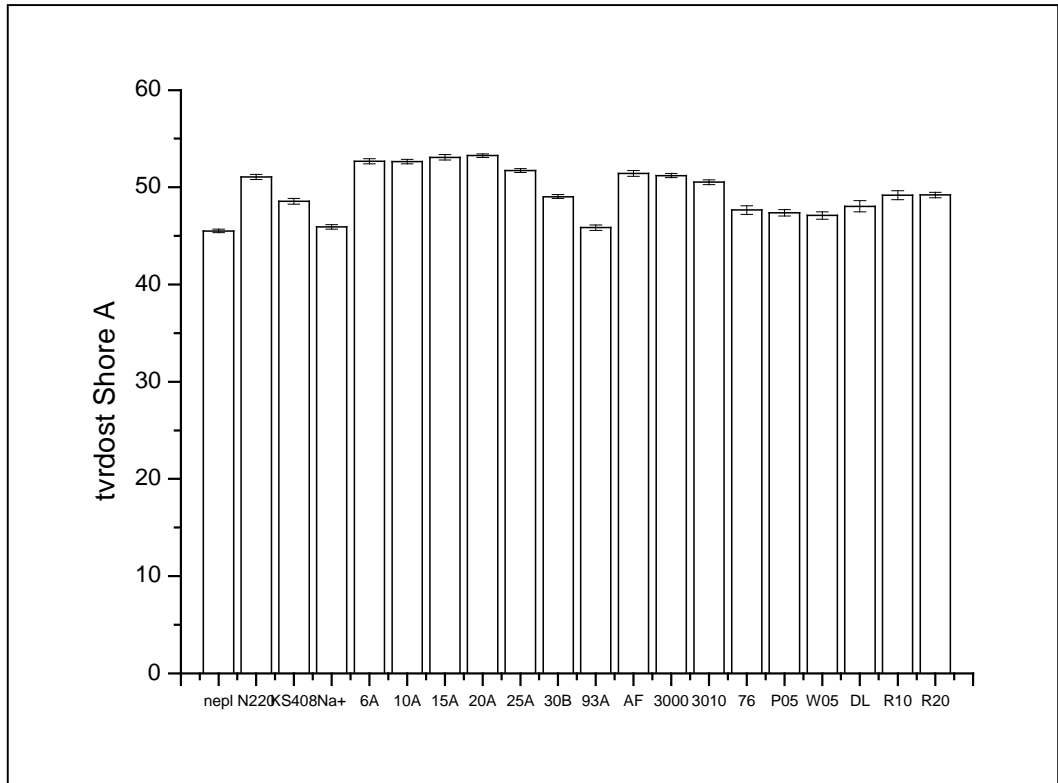
Obr. 54: Vliv stupně dávkování a velikost ztužujícího účinku plniva na tvrdost Shore A výsledného vulkanizátu

Tab 15.: Tvrdost Shore A bílých plniv (plnění 10dsk)

	průměr	Směrodatná odchylka
neplněná	45,5	0,17
KS408	48,6	0,27
<i>Na+</i>	45,9	0,19
<i>6A</i>	52,7	0,24
<i>10A</i>	52,6	0,22
<i>15A</i>	53,1	0,26
<i>20A</i>	53,3	0,16
<i>25A</i>	51,7	0,17
<i>30B</i>	49,0	0,19
<i>93A</i>	45,8	0,26
<i>3000</i>	51,2	0,19
<i>3010</i>	50,5	0,22
<i>Clayton AF</i>	51,4	0,26
<i>Polyfil DL</i>	48,0	0,52
<i>MO76</i>	47,7	0,40
<i>P05</i>	47,4	0,30
<i>W05</i>	47,1	0,34
<i>R10</i>	49,2	0,42
<i>R20</i>	49,2	0,25

Ve srovnání vrstevnatých silikátů a sazí zkouškou ShoreA dosahují vybrané typy vyšších tvrdostí (Cloisite 15A a 20A) než již zmiňované N220 a N660. Toto může být

zapříčiněno právě jejich destičkovou strukturou, jenž se během lisování destiček (při toku směsi ve formě) patrně naorientovala kolmo na směr pronikání hrotu tvrdoměru.



Obr. 55: Tvrdost ShoreA bílých plniv

Odrazová pružnost Shobe

Jako jedna z doplňujících zkoušek byla provedena „ODRAZOVÁ PRUŽNOST SHOBE“. Její velikost je jakým si nepřímým ukazatelem ztužujícího účinku plniva. Tedy: čím je hodnota odrazové pružnosti menší, tím je směs více ztužena.

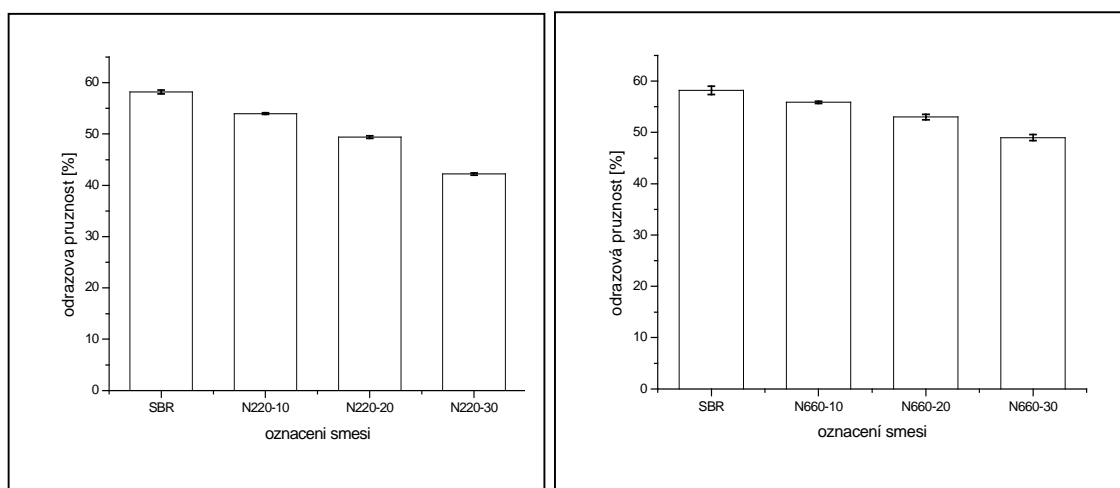
Metodika: Zkouška samotná byla prováděna na tělísku o síle 6mm, a pro výpočet samotný bylo uvažováno 10 naměřených hodnot.

Porovnejme nejprve chování směsí plněných sazemi:

Tab 16.: Odrazová pružnost Shobe sazových směsí

	průměr	Směrodatná odchylka
neplněná	58,0	0,37
<i>N220</i> ₁₀	54,0	0,16
<i>N220</i> ₂₀	49,4	0,24
<i>N220</i> ₃₀	42,2	0,20
<i>N660</i> ₁₀	55,9	0,20
<i>N660</i> ₂₀	53,0	0,22
<i>N660</i> ₃₀	49,0	0,27

Z předchozí tabulky je patrně, že hodnota odrazové pružnosti klesá se stupněm plnění a rozdílnosti jsou patrné i mezi sazemi samotnými. Saze N220 vykazují, dle očekávání, větší ztužující účinek než N660.

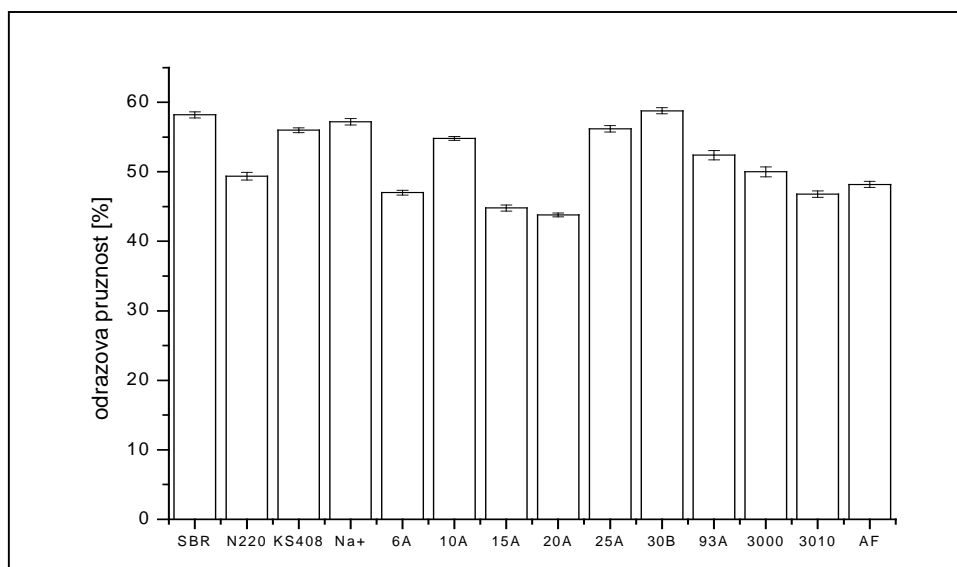


Obr. 56: Odrazové pružnosti sazových směsí (stupeň plnění 0, 10, 20, 30 dsk)

Tab 17.: Odrazová pružnost světlých plniv

	průměr	Směrodatná odchylka
neplněná	58,0	0,37
KS408	56,0	0,10
<i>Na+</i>	57,2	0,40
<i>6A</i>	47,0	0,20
<i>10A</i>	54,8	0,24
<i>15A</i>	44,8	0,35
<i>20A</i>	43,5	0,24
<i>25A</i>	56,2	0,27
<i>30B</i>	58,8	0,25
<i>93A</i>	52,0	0,32
<i>3000</i>	50,0	0,22
<i>3010</i>	46,8	0,26
<i>Clayton AF</i>	48,2	0,20
<i>Polyfil DL</i>	56,0	0,15
<i>MO76</i>	56,5	0,18
<i>P05</i>	56,0	0,25
<i>W05</i>	57,1	0,11
<i>R10</i>	57,1	0,20
<i>R20</i>	56,1	0,20

Z předchozích výsledků vyplývá, že většina světlých plniv dosahuje větších hodnot odrazové pružnosti než referenčně zvolené saze N220. Pouze některé druhy vrstevnatých silikátu dosahují jim hodnot blízkých, a to především Clayton AF, nanofil 3010. Ještě lépe sejevily Cloisite 6A a téměř ve všech ohledech vynikající Cloisite 15A a 20A, které dosáhly hodnot ještě nižších.



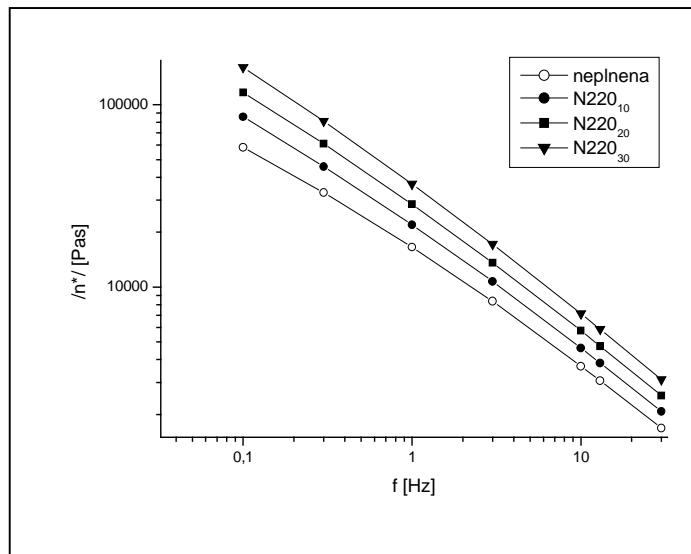
Obr. 57: Odrazová pružnost světlých plniv (stupeň plnění 10 disk)

Viskozitní chování směsí

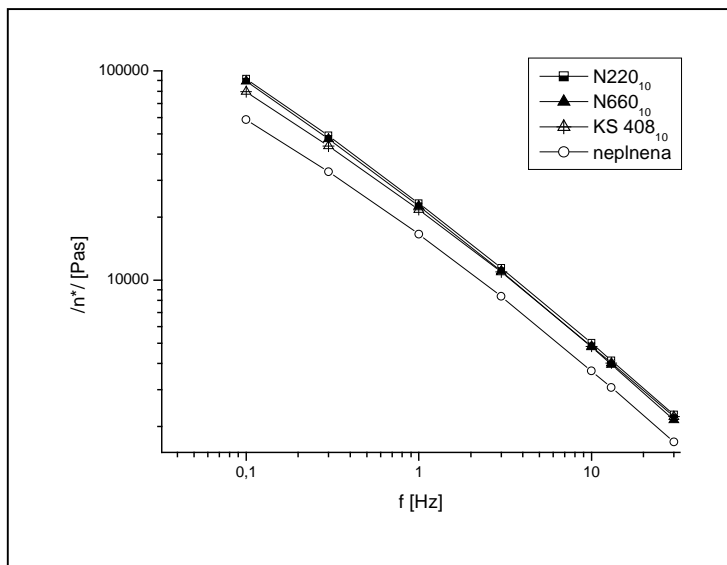
Velmi zajímavou zpracovatelskou vlastností je viskozita samotné elastomerní směsi . Závislost byla měřena na přístroji RPA 2000.

Metodika: Pro měření viskozitního chování bylo zvolena frekvence oscilace hlavy v rozmezí 0,1; 0,3; 1; 3; 5; 10; 13; 30 Hz při teplotě 100°C konstantní výchylce 10%.

Z následujícího dvou grafů je patrné, že viskozita směsi závisí na stupni dávkování plniva a na jeho samotném typu.

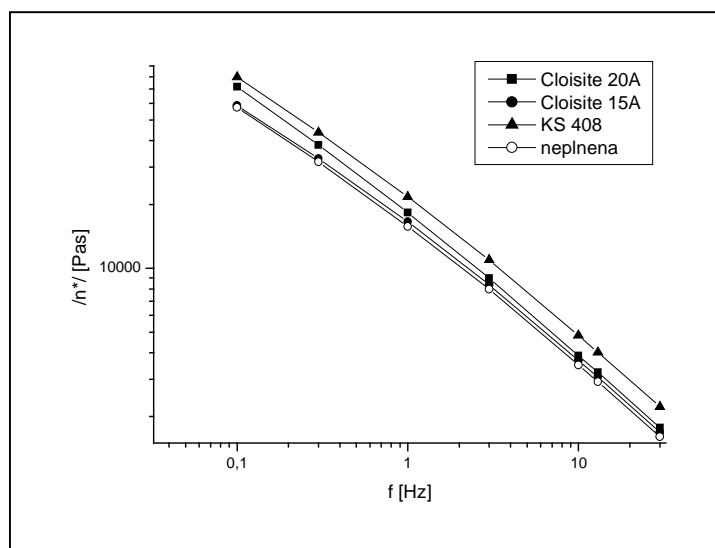


Obr. 58: Vliv dávkování plniva na viskozitu elastomerní směsi



Obr. 59: Vliv typu plniva na viskozitu elastomerní směsi (konstantní plnění 10dsk)

Z předešlého a následujícího obrázku je patrné, že i nejvíce ztužující vrstevnaté silikáty (Cloisite 15A a 20A) propůjčují směsím menší viskozitu ve srovnání s běžnými gumárenskými plnivými jako jsou saze N220, N660 a silikou, v našem případě KS408



Obr. 60: Porovnání viskozit Cloisite 15A a 20A se standardními plnivými (konstantní plnění 10dsk)

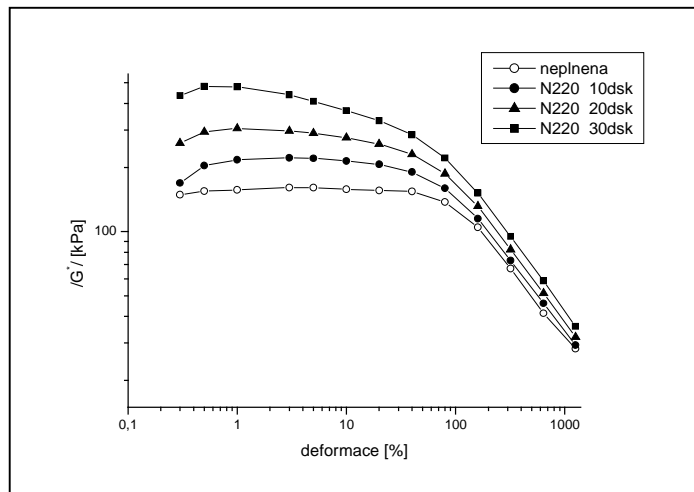
Payne effect

Velmi zajímavou charakteristikou je závislost smykového modulu G^* na deformaci, tzv. Payne efekt. Tato závislost dává představu o interakci plnivo-plnivo, která je důležitým faktorem pro chování směsi.

Metodika: Závislost byla měřena na přístroji RPA 2000 při teplotě 35°C při deformacích 0,3; 0,5; 1,0; 3; 5; 10; 20; 40; 80; 160; 320; 640; 1255%. Rychlost oscilace 0,1Hz.

Nejprve si ukažme, vliv čím je průběh payne efektu u **ne**zvulkanizovaných směsí ovlivňován.

- Stupeň plnění – se vzrůstajícím stupněm plnění se zvyšuje G^*_0 (tj. smykový modul nejnižších deformací). Je to zapříčiněno přítomností většího objemu ztužujícího plniva. Též rozdíl mezi G^*_0 a G^*_∞ (smykový modu při nejvyšší deformaci) je větší. Toto je následek nutnosti překonat větší počet Vander Walsových sil mezi aglomeráty plniva a jejich následným rozbíjením (vyššími úhly deformace) na agregáty.

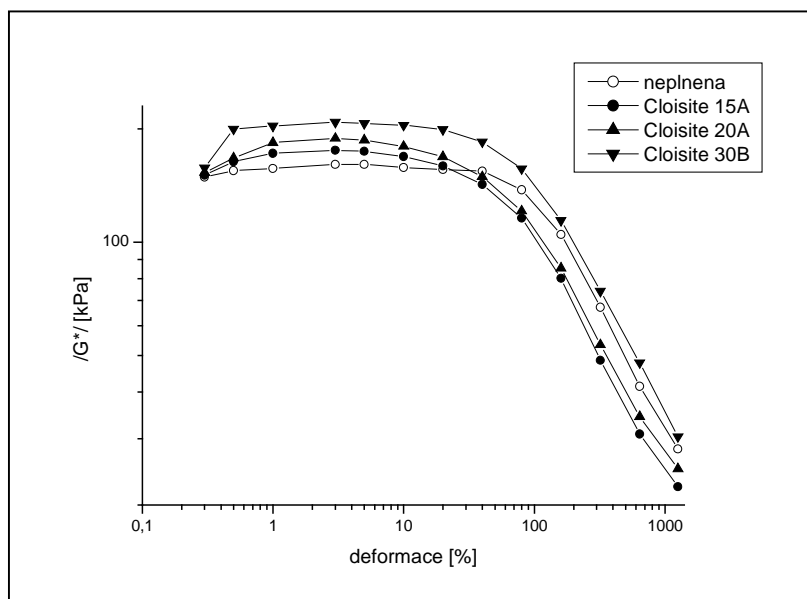


Obr. 61: Závislost G^* na deformaci pro směsi s různým stupněm plnění sazí N220

- Mícháním – jestliže je při míchání vložena větší energie, velmi pravděpodobně bude větší procento aglomerátů plniva rozpadnuto na agregáty. To se Payne efektem projeví menším rozdílem $G_0^* - G_\infty^*$. (pozn. Toto je podmíněno použitím stejného plniva při stejném stupni dávkování)

Při otázce, co stojí za účinností plniva Cloisite 15 a 20A oproti jiným bílým nanoplňivům jsme provedli měření této závislosti, viz následující graf.

Ze závislosti je patrné, že Cloisite 15A a 20A dosahují při nižších deformacích nižší G^* . Toto by mohlo naznačovat menší interakci plnivo-plnivo a tím i lepší zamíchání v polymerní matici. (pozn. Je uvažováno, že řada Cloisite se od sebe liší pouze druhem mezivrstevnatého modifikátoru)



Obr. 62: Závislost Payne efekt pro vybraná bílá nanoplňiva

Narůstání za hubicí

Většina výrobků v gumárenské praxi je vyráběna vytlačováním. Gumárenská směs však při výstupu z vytlačovací hlavy nekopíruje věrně její profil, ale dochází k jejímu narůstání. Tento jev je označován jako: *narůstání za hubicí*. Existuje několik způsobů jak tento jev omezit: samotnou konstrukcí vytlačovací hlavy, snížením rychlosti vytlačování a v neposlední řadě volbou vhodného typu plniva.

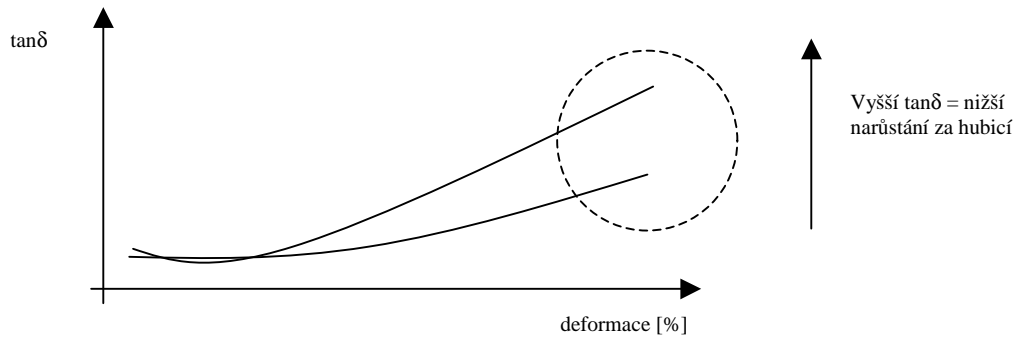
Zařízení RPA 2000 dovoluje, jako jednu ze svých možností, měřit schopnost směsi narůstat. Toto posouzení je pouze relativní, tzn., že nelze s jistotou říci jak velké narůstání bude, ale lze je posoudit s referenční, nám už známou směsí.

Na následujícím obrázku je znázorněna závislost $\tan\delta$ na deformaci (v našem případě výchylce hlavy). Dle velikosti $\tan\delta$ při maximální deformaci lze stanovit, schopnost směsi narůstat.

Tato závislost vychází z předpokladu, že narůstání směsi je způsobeno řetězcí, tedy elastomerním podílem směsi. Pokud tedy platí:

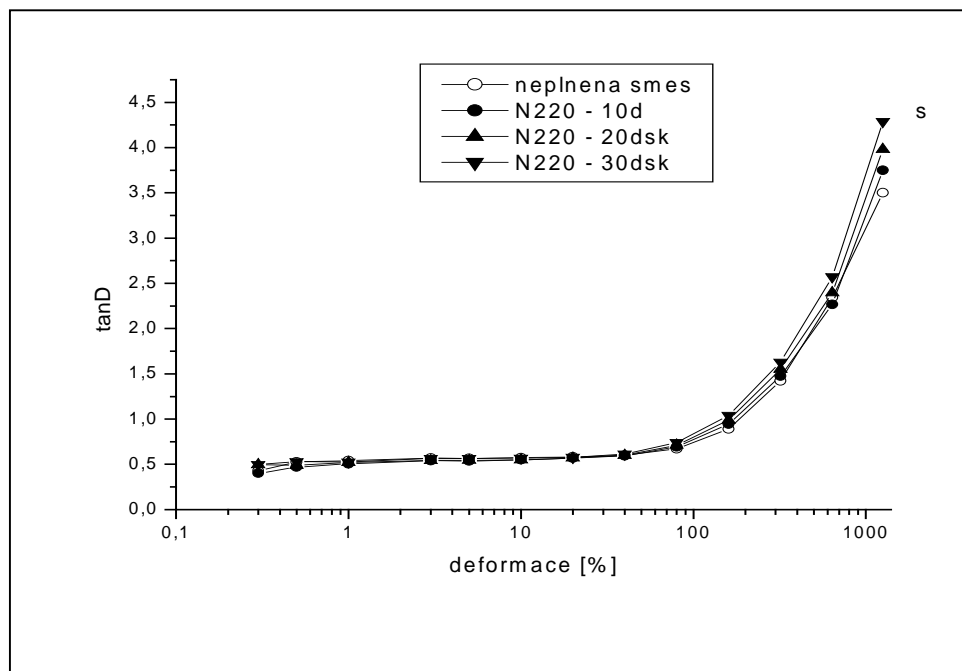
$$\tan\delta = G''/G' \quad (24)$$

je při vyšším $\tan\delta$ vliv elastomerního podílu menší a směs tedy méně narůstá.



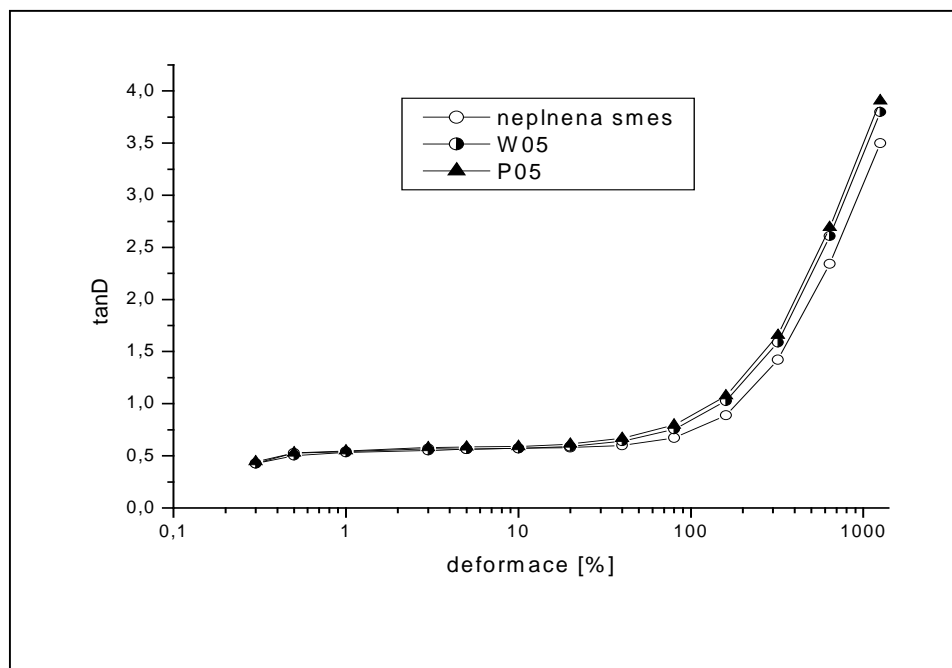
Obr. 63: Grafické znázornění posouzení narůstání směsi za hubicí

Z následujícího grafu je patrné, že narůstání za hubicí se snižuje s obsahem plniva ve směsi.



Obr. 64: Vliv stupně plnění směsi na její narůstání za hubicí

Citlivost přístroje je na tak vysoké úrovni, že dokáže rozeznat i rozdíly ve struktuře jinak velice si podobných plniv. Rozdíl mezi kaoliny P05 a W05 je jen v teplotě jejich kalcinace (P05-800°C, W05-1100°C). Kaolin W05 má podle všech předpokladů nižší aspektální poměr.



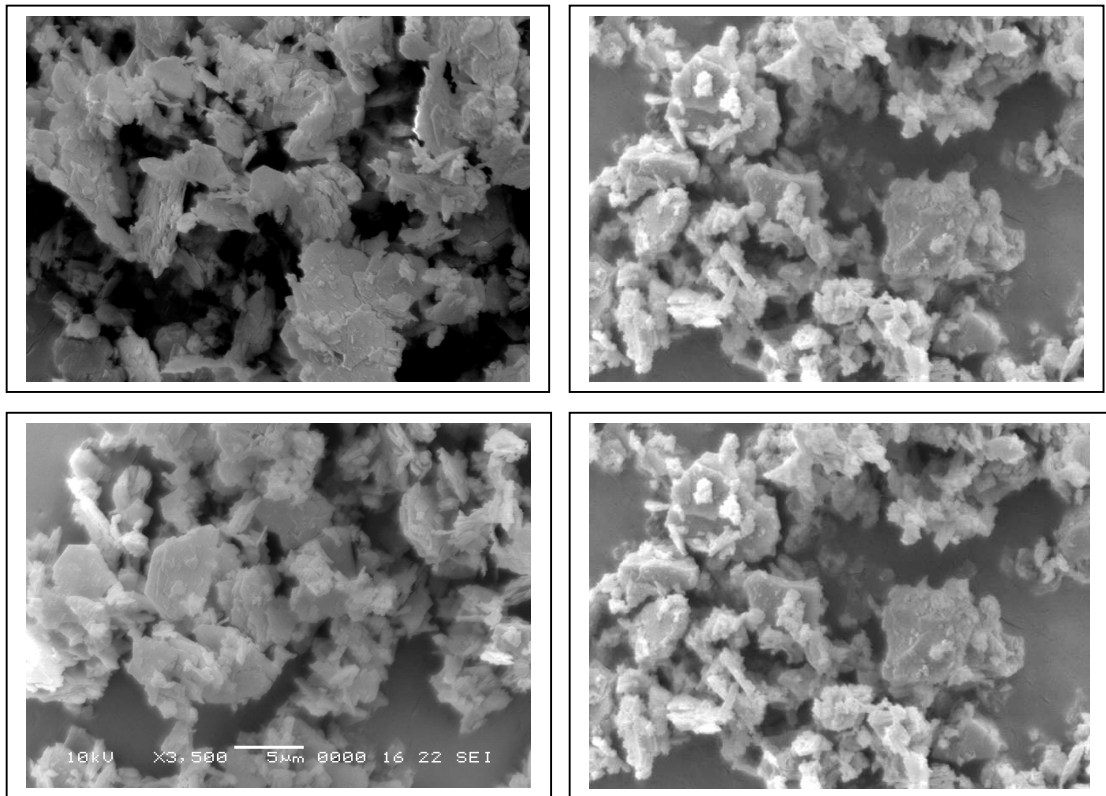
Obr. 65: Vliv struktury plniva na narůstání směsi za hubic

Rozdílnost ve strukturách obou typů plniv byla potvrzena olejovou absorpcí, kdy kaolin P05 vykazuje daleko vyšší hodnotu než zmiňovaný W05 (viz následující tabulka).

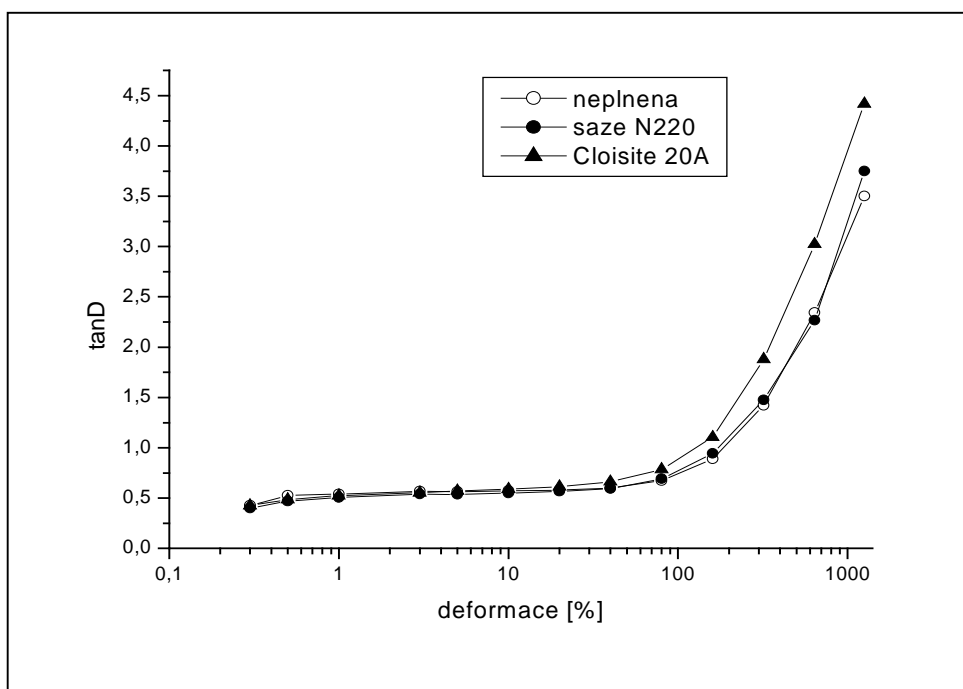
Tab 18.: Olejové číslo kalcinovaných kaolinů

Plnivo	DBF číslo [ml/g]
P05	70
W05	46

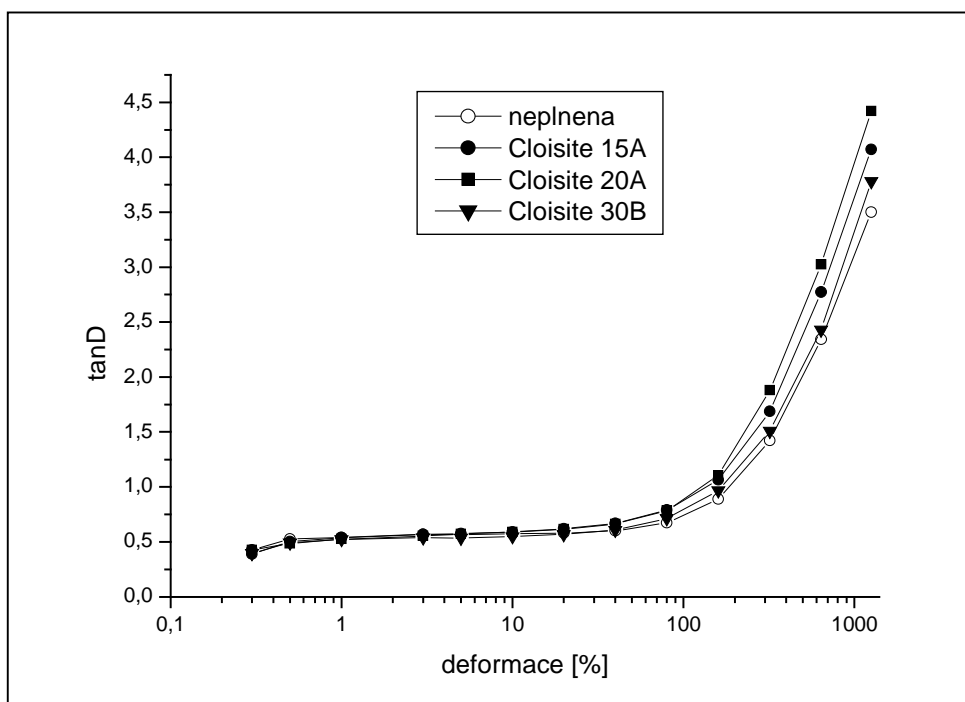
Rozdílnost v obou plniv byla potvrzena i fotografiemi SEM.



Obr. 66: Fotografie kalcinovaného kaolinu Philemon P05 (2 fotografie vlevo) a W05 (2 fotografie vpravo)



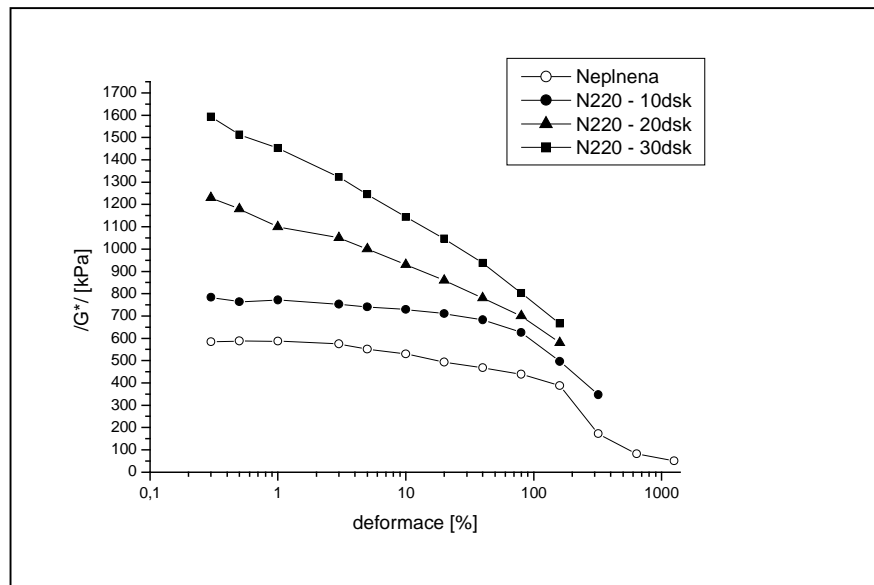
Obr. 67: Vliv tvaru plniva (kulový a destičkový) na narůstání směsi



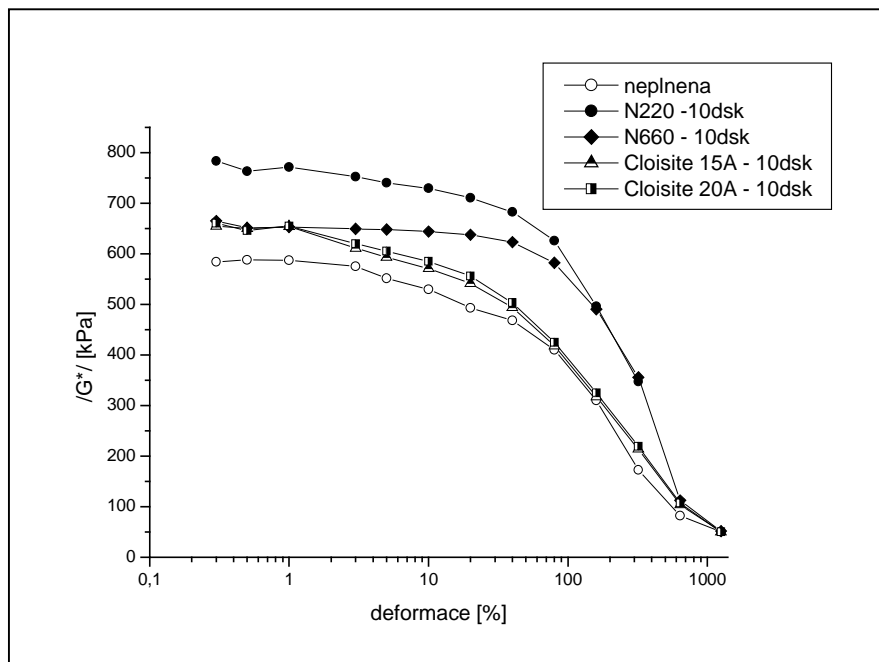
Obr. 68: Vliv typu bílých pliv na narůstání směsi

Mechanicko-dynamické vlastnosti

Metodika: Mechanicko dynamické vlastnosti byly měřeny na přístroji RPA 2000 při zvolených deformacích: 0,3; 0,5; 1; 3; 5; 10; 20; 40; 80; 160; 320; 640; 1255%. Frekvence hlavy 0,1 Hz. Teplota 75°C.



Obr. 69: Srovnání závislosti G^* na výchylce sazových směsí



Obr. 70: Srovnání závislosti G^* na výchylce bílých a sazových směsí

Závislost $\tan \delta$ na deformaci

Jednou z velmi zajímavých závislostí je závislost ztrátového úhlu $\tan \delta$ na deformaci při které dochází sinusovém dynamicko-mechanickém namáhání vulkanizátu při různých teplotách. Výsledkem je pak křivka, popisující chování vulkanizátu v závislosti na změně okolní teploty.

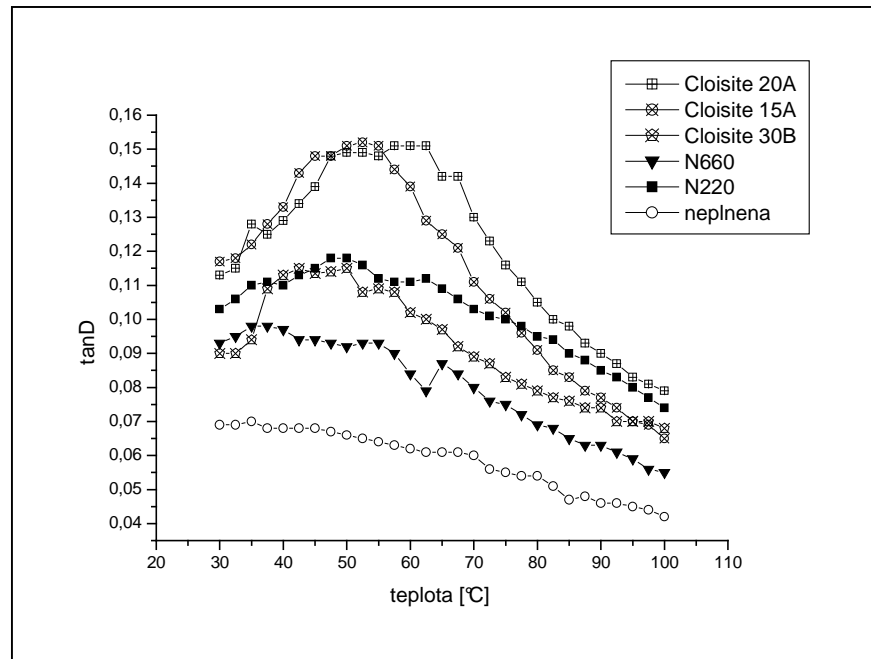
Závislost $\tan \delta$ je teplotou silně ovlivňována a prochází několika maximy. První je okolo T_g samotného eleastomeru a nachází se v záporných hodnotách (-110°C pro BR). Druhé maximum lze pozorovat kolem cca $30-50^\circ\text{C}$ a je způsobeno interakcí plnivo polymer.

Předmětem zájmu se stala oblast druhého maxima $\tan \delta$. Pro tento účel bylo použito jak zařízení RPA 2000, tak DMA DX04T.

RPA 2000

Metodika: Uvedená závislost byla měřena při 15% deformaci a frekvenci 10Hz v teplotním rozmezí $30-100^\circ\text{C}$. Hodnota kroku byla $2,5^\circ\text{C}$.

Jak je z následujícího obrázku patrné, neplněná směs v oblasti $30-100^\circ\text{C}$, dle očekávání, nevykazuje žádný pík. U sazové směsi N660 je jeho přítomnost velmi nejednoznačná, a to kolem teploty 35°C . Daleko patrnější je vzestup ztrátového modulu u sazí N220. Maximum závislost dosahuje okolo 50°C . Pík je vyšší a posunut do vyšších teplot. Tzn., že pohyb řetězců je více ztužujícími sazemi N220 více omezován (vyšší $\tan \delta$) a je posunut k vyšším teplotám.

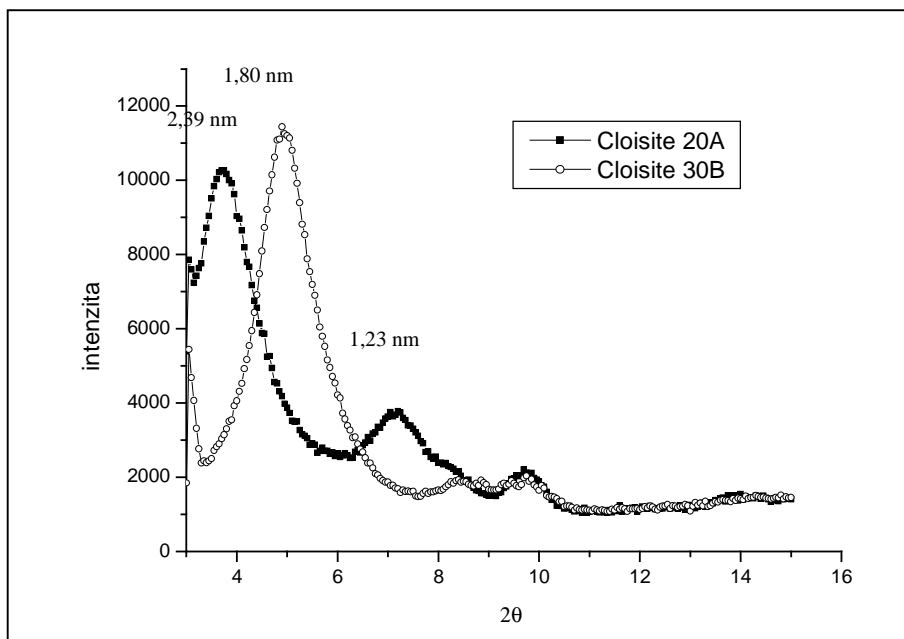


Obr. 71: Závislost $\tan\delta$ na teplotě pro vybrané typy směsí. (konstantní deformace 15%, $f=10\text{Hz}$). Měřeno na RPA 2000

Velmi zajímavé je též srovnání chování vrstevnatých silikátů (Cloisite 15A, 20A) se sazovými plnivými. Tyto dosahují vyššího ztrátového úhlu a pík je posunut směrem k vyšším teplotám. Toto by mohlo být vysvětleno interkalací elastomerních řetězců do struktury plniva. Následný pokles $\tan\delta$ je patrně zapříčiněn uvolněním (vysmeknutím) řetězců z mezivrstevné struktury.

Při srovnání Cloisite 15A,20A a Cloisite 30B je rozdílnost průběhů patrna na první pohled. Méně ztužující Cloisite 30B dosahuje nejen nižší hodnoty $\tan\delta$ v oblasti píku, a tento je posunut směrem do nižších teplot. Toto by mohlo být důkazem o menší míře interkalace tohoto vrstevnatého silikátu.

Lze tedy tvrdit, že velikost a umístění píku, je pro vrstevnaté silikáty určitým ukazatelem jejich interkalace v elastomerní matici. Tomuto tvrzení by mohl napomoci i průběh rentgenu.



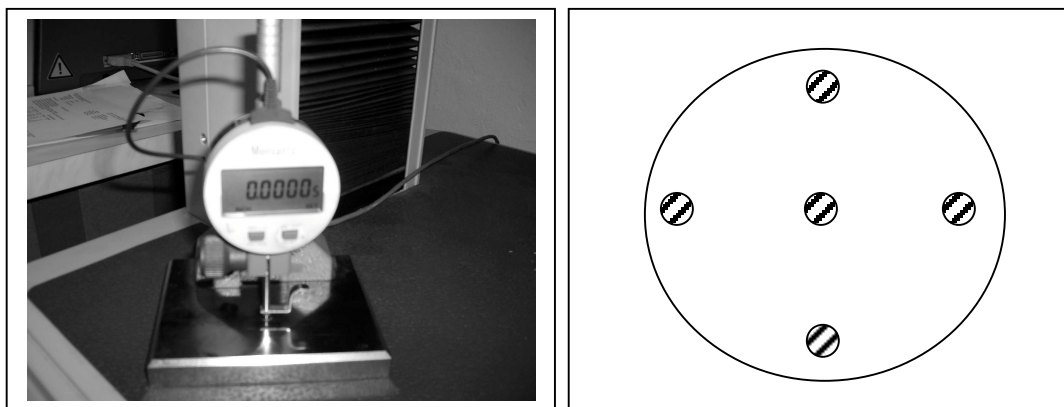
Obr. 72: Rentgenová difrakce vybraných druhů vrstevnatých silikátů

Měření plynopropustnosti

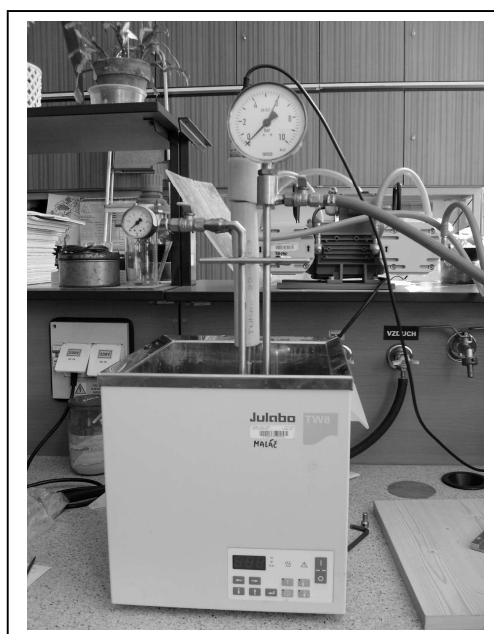
Všechny výše uvedené směsi se stupněm plnění 10 dsd byly změřeny na schopnost odolávat prostupu plynu. Za tímto účelem bylo použito speciálně navržené zařízení využívající metody *Konstantního objemu*.

Metodika: pro měření byly vylisovány pryžové destičky o rozměru 125 x 125 x 1mm. Z těchto byly následně vysekávacím nožem vyseknuty membrány o průměru 90mm. Samotné měření plynopropustnosti bylo prováděno při třech teplotách 35, 55 a 75 °C při tlakovém gradientu 6 bar. Efektivní plocha membrány (přes níž prostupuje plyn) je 30,533 cm² a objem nízkotlaké komory 19,515 cm³. Použitým plynem pro měření byl N₂.

Tloušťka každé membrány byla pro větší přesnost změřena na tisícinu milimetru ve 4 bodech dané membrány, aritmeticky zprůměrnována a dále použita pro finální výpočet.

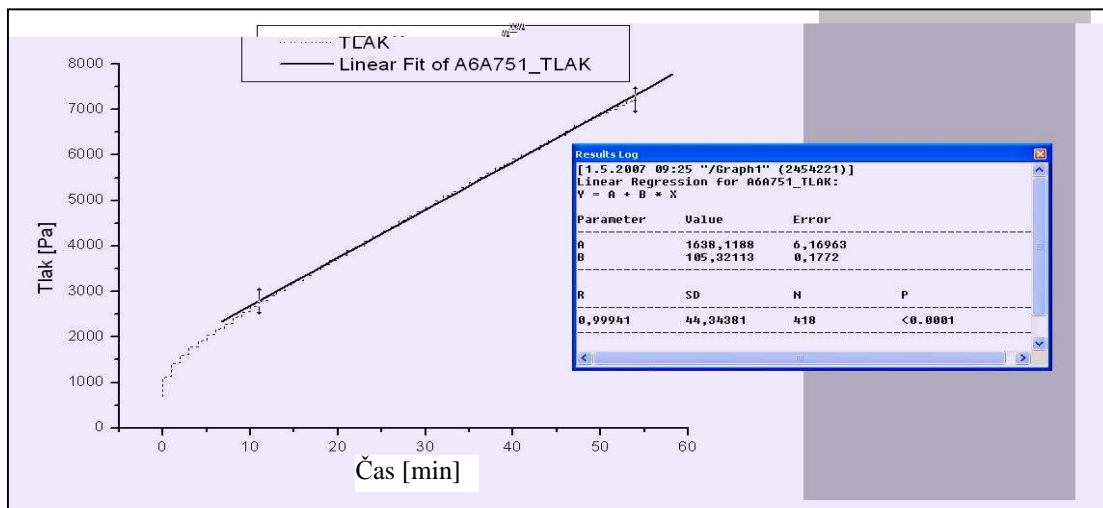


Obr. 73: Tloušťkoměr je součástí trhačky Alpha Technologies (vlevo) a znázornění polohy 4 měřených bodů tloušťky membrány.

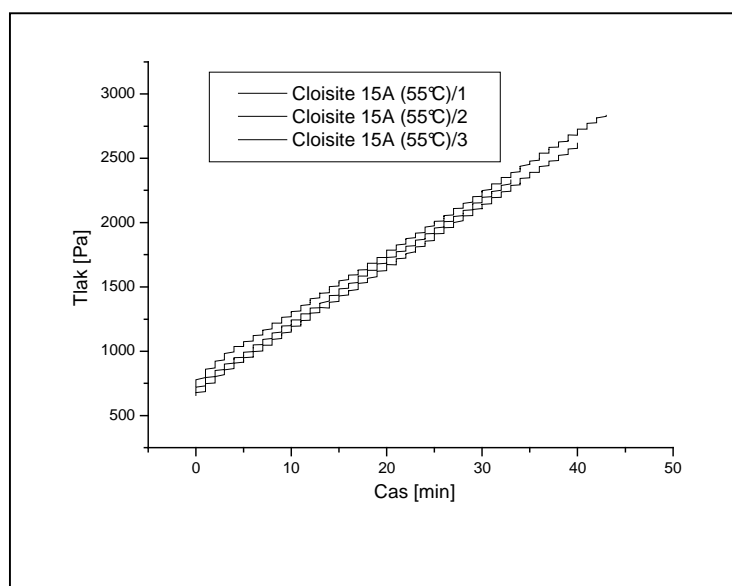


Obr. 74: Temperance plynopropustnosti probíhá pomocí vodní lázně

Pro každé vyhodnocení výsledné permeability bylo použito 3 měření směrnice nárůstu tlaku (tedy $\Delta p/\Delta t$) v nízkotlaké komoře. Pro jejich výpočet bylo použito programu Microcal Origin. Jejich výsledek byl aritmeticky zprůměrnován a použit pro výpočet permeability při dané teplotě.



Obr. 75: Příklad výpočtu směrnice k z naměřených dat v programu Microcal Origin

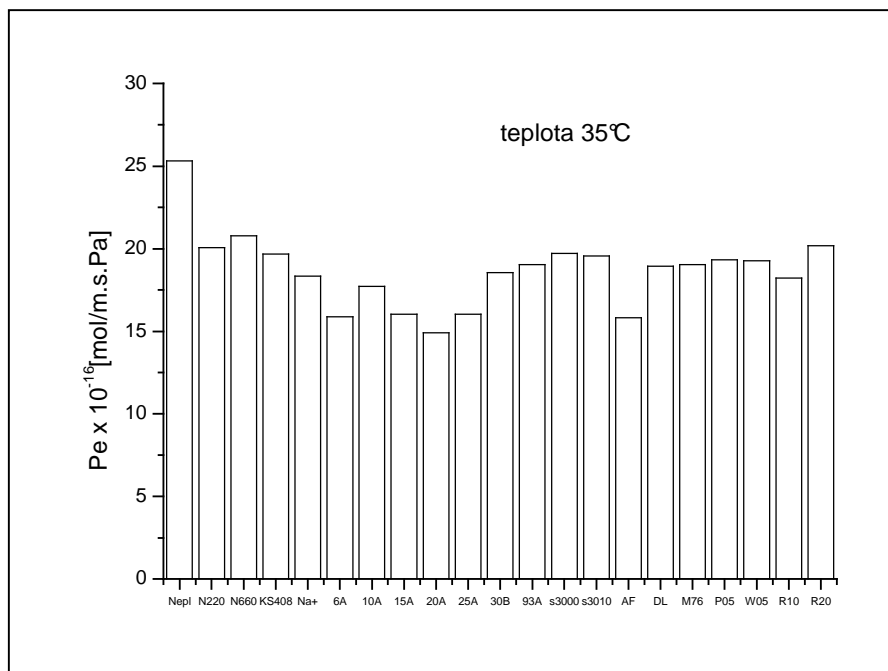


Obr. 76: Záznam 3 křivek nárůstu tlaku ($\Delta p/\Delta t$) v čase v nízkotlaké části aparatury.

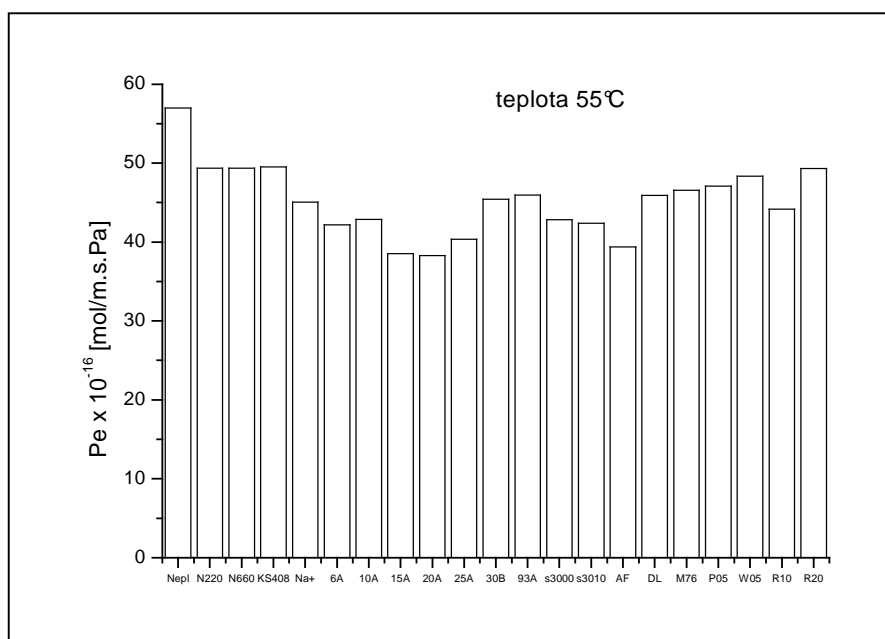
V následující tabulce jsou uvedeny hodnoty permeability (P_e) všech testovaných směsí

Tab 19.: Permeabilita $P_e \times 10^{-16}$ (mol/m.s.Pa) směsí (jednotné plnění 10dsk)

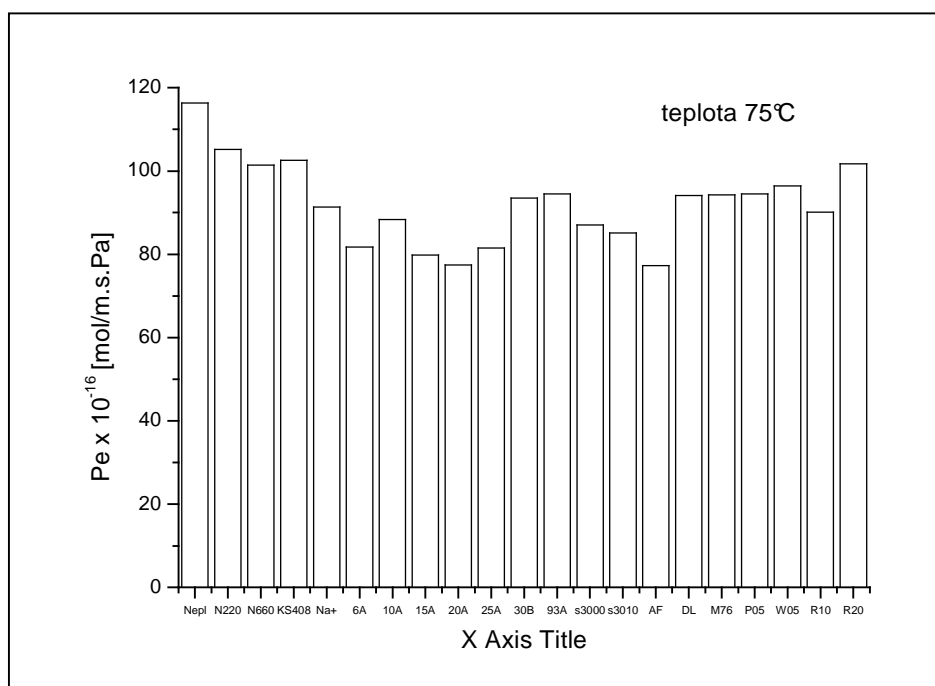
<i>Teplota / Typ plniva</i>	<i>35°C</i>	<i>55°C</i>	<i>75°C</i>	<i>Aktivační energie difuze [J/mol]</i>
<i>Neplněná</i>	25,31	56,97	116,33	33673
<i>N220</i>	20,08	49,35	105,19	36571
<i>N660</i>	20,78	49,37	101,38	35005
<i>Silika KS 408</i>	19,67	49,53	102,59	36494
<i>Na+</i>	18,33	45,05	91,37	35494
<i>6A</i>	15,87	42,17	81,69	36243
<i>10A</i>	17,72	42,88	88,32	35479
<i>15A</i>	16,03	38,53	79,84	35462
<i>20A</i>	14,92	38,29	77,43	36548
<i>25A</i>	16,03	40,36	81,52	35945
<i>30B</i>	18,55	45,42	93,46	35724
<i>93A</i>	19,03	45,93	94,50	35400
<i>3000</i>	19,71	42,82	87,06	32786
<i>3010</i>	19,56	42,40	85,11	32458
<i>Clayton AF</i>	15,83	39,38	77,27	35046
<i>DL</i>	18,95	45,91	94,11	35404
<i>M76</i>	19,03	46,55	94,30	35362
<i>P05</i>	19,32	47,07	94,52	35082
<i>W05</i>	19,28	48,35	96,37	35556
<i>R10</i>	18,22	44,16	90,16	35326
<i>R20</i>	20,19	49,34	101,74	33028



Obr. 77: Permeabilita testovaných směsí při 35°C



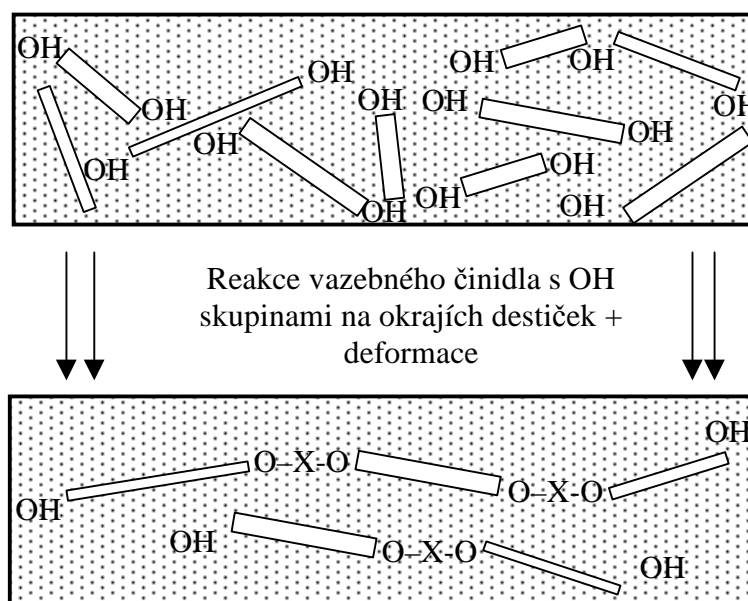
Obr. 78: Permeability testovaných směsí při 55°C



Obr. 79: Permeabilita testovaných směsí při 75°C

4.4. Modifikace plniv

Jednou z možných variant zvýšení plynopropustnosti je orientace destičkových plniv kolmo na směr gradientu plynu. Za tímto účelem byla snaha využít reaktivních „-OH“ skupin na hranách destiček s vhodným vazebným činidlem, za vzniku jakého-si geopolymeru.



Obr. 80: Ilustrace vzniku orientované struktury díky vazebnému činidlu a vhodnému protažení směsi v požadovaném směru.

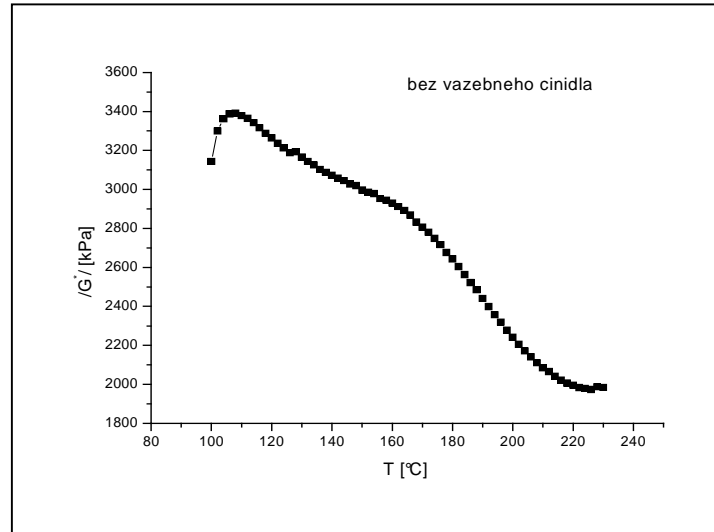
4.4.1. Selekce vhodného reakčního činidla

V kapitole 3.2 byla zmíněna schopnost TEOS reagovat se silanolovými skupinami na povrchu plniv. Schopnost této reakce byla stanovena na přístroji RPA 2000, kdy byla sledována velikost kroutícího momentu v závislosti na vrůstající teplotě (v rozmezí 100-230°C) u vzorku se složením uvedeném v následující tabulce:

Tab 20.: Složení směsi

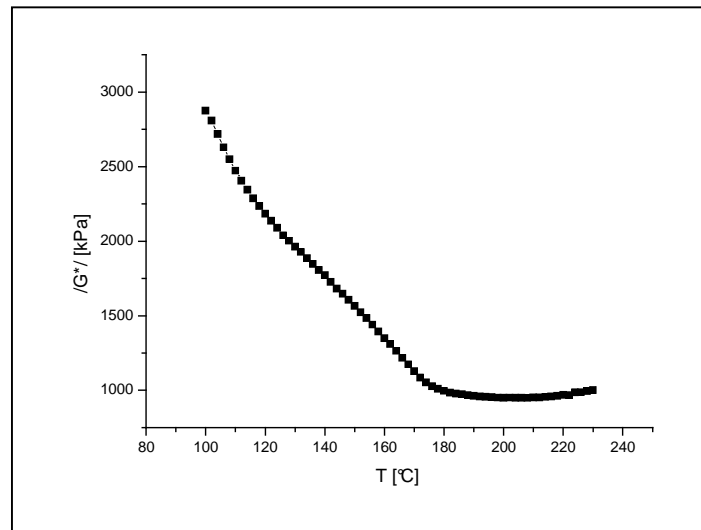
	[dsk]
SBR 1500	100
Silika KS 408	60
Modifikační činidlo	15
celkem	175

Nejprve je důležité zjistit chování směsi bez přídavku modifikačního činidla. Průběh G^* v závislosti na čase je vyobrazen na následujícím obrázku. Téměř po celou dobu, kromě začátku, kdy probíhá ještě zatékání směsi do drážek měřící dutiny, je pozorován pokles G^* v důsledku zvyšování teploty.



Obr. 81: Závislost smykého modulu G^* směsi bez modifikačního činidla (SBR 1500 [100dsk], silika KS408 [60dsk], modifikační činidlo [0dsk])

Jako první vazebné činidlo byl testován pentaeritritol a testován jeho vliv na chování směsi. Průběh je vyobrazen v následujícím grafu.

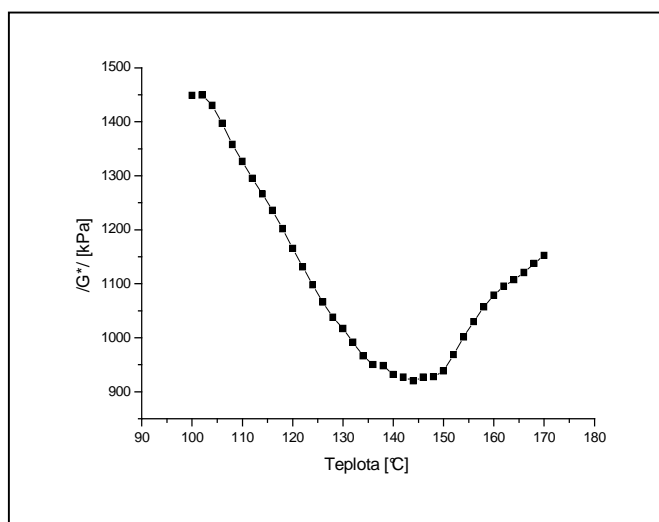


Obr. 82: Závislost smykového modulu G^* na teplotě (směs: SBR 1500 [100dsk], silika KS 408[60dsk] a pentatritolu [15dsk])

Jak je vidět z předešlého obrázku, směs nejprve měkne v důsledku nárůstu teploty. Teprve kolem 180°C se objevuje konec poklesu G^* a vzniká jakési plato do cca 215°C. Zde síťovací reakce má pouze malou rychlost a pouze kompenzuje vliv teploty. Teprve poté dochází ke vzniku dostatečného množství vazeb mezi pentaeritritolem a silikou.

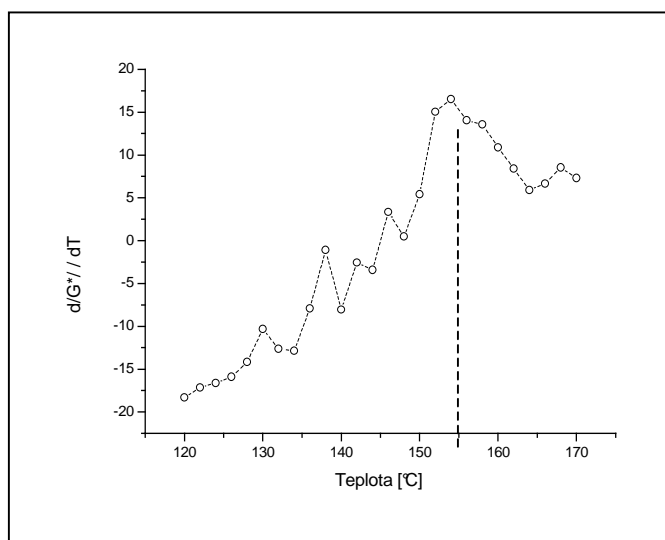
Z praktického hlediska leží reakční oblast příliš vysoko a není tedy vhodná k běžnému použití.

Dalším testovaným činidlem byl TEOS. Ze závislosti smykového modulu G^* na teplotě je patrné (viz následující obrázek), že testovaná směs v důsledku teploty opět zprvu měkne. Tento trend je patrný přibližně do teploty 150°C . Od této teploty je vidět nárůst smykového modulu v důsledku vzniku kovalentních vazeb mezi částicemi plniva prostřednictvím vazebného činidla TEOS.

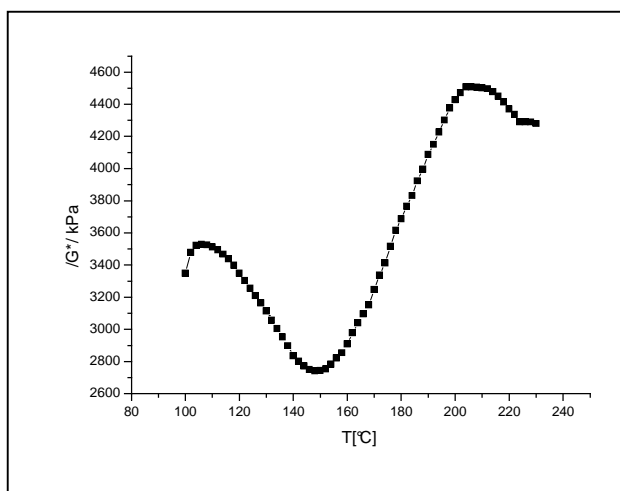


Obr. 83: Závislost smykového modulu G^* na teplotě (směs: SBR 1500 [100dsk], silika KS 408[60dsk] a TEOS[25dsk])

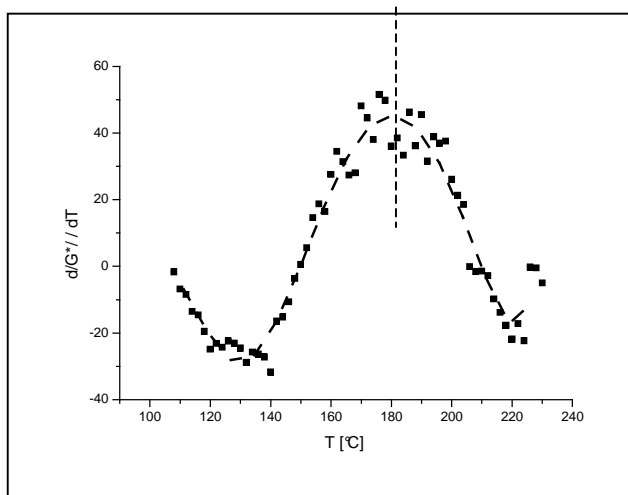
Pokud se pokusíme křivku z předcházejícího obrázku derivovat, dostaneme průběh, jehož maximum leží přibližně u 154°C . Při této teplotě došlo tedy k nejvýraznějšímu navýšení počtu kovalentních vazeb mezi částicemi plniva.



Obr. 84: Derivace smykového modulu G^* v závislosti na teplotě



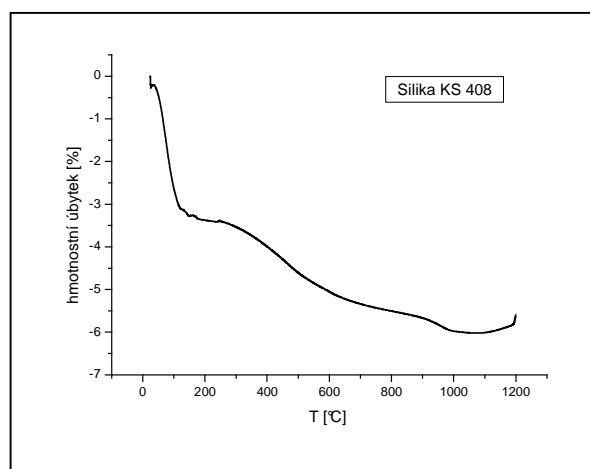
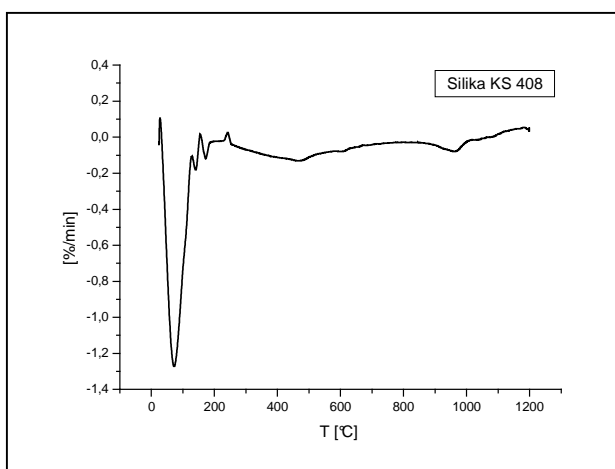
Obr. 85: Závislost smykového modulu G^* na teplotě (směs: SBR 1500 [100dsk], silika KS 408[60dsk] a $\text{Ca}(\text{OH})_2$)

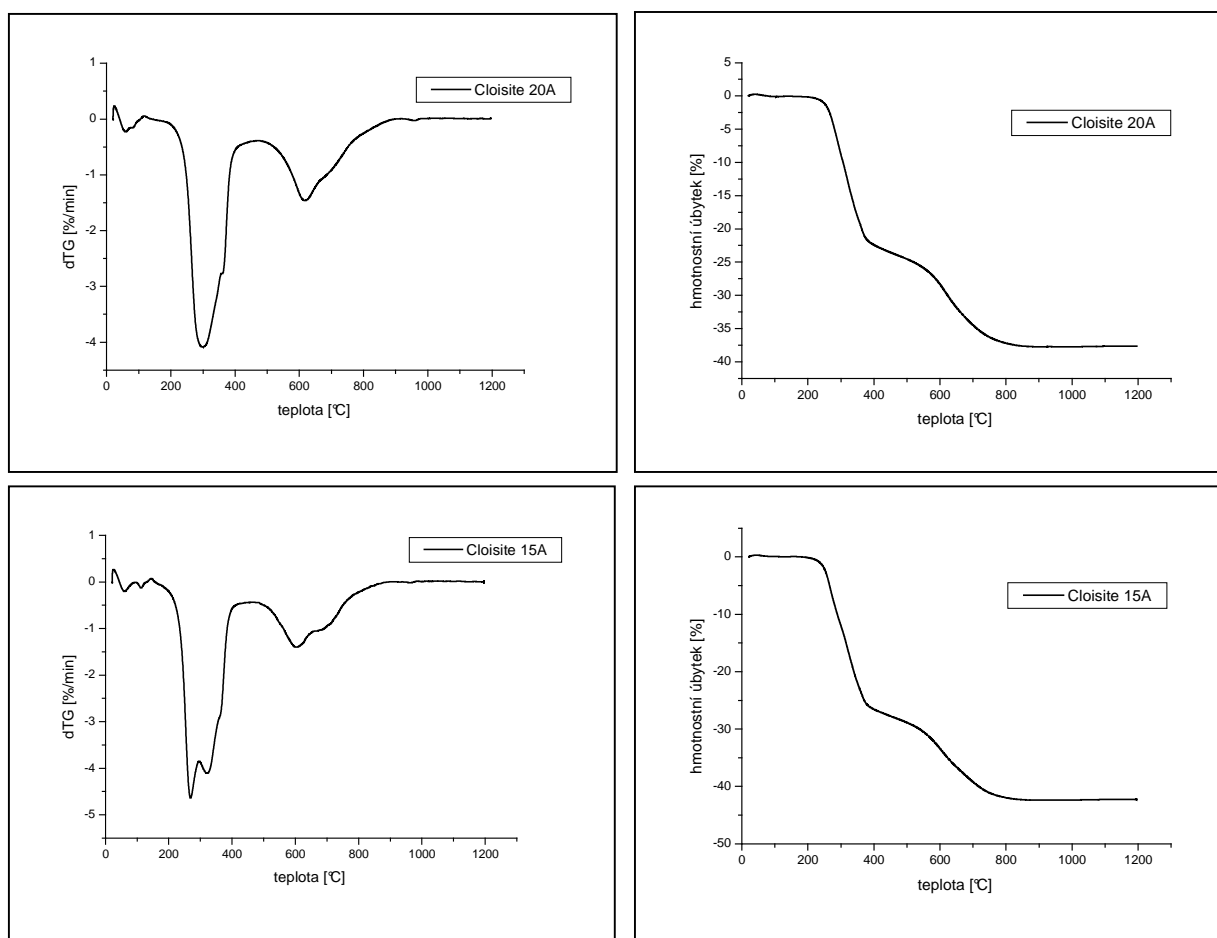


Obr. 86: Derivace smykového modulu G^* v závislosti na teplotě

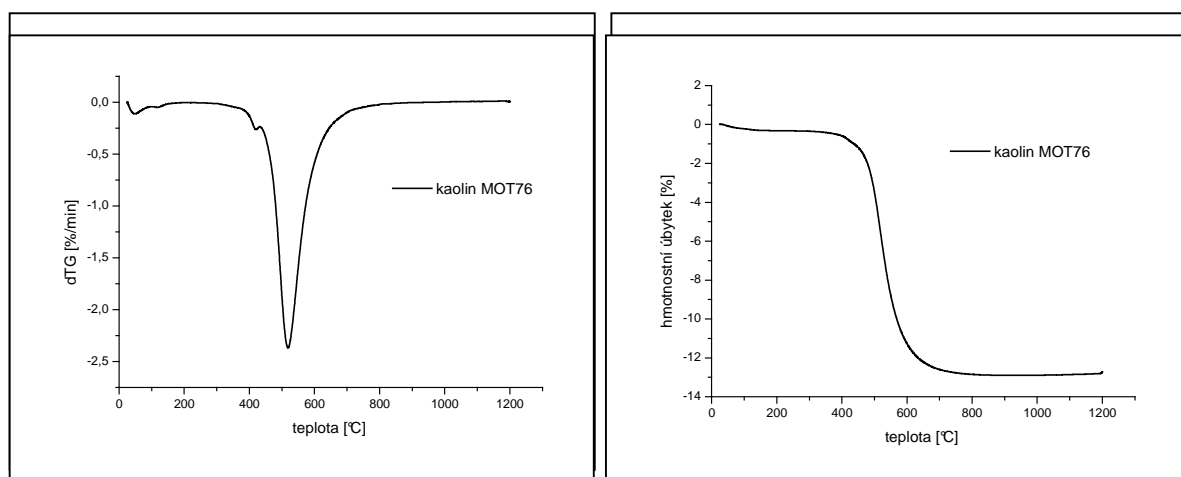
4.4.2. Stanovení stupně reaktivity povrchu jednotlivých plniv

Stanovení počtu silanolových skupin na povrchu plniva byla nejprve provedena TGA (termogravimetrická analýza) jednotlivých plniv ve snaze určit přítomnost $-OH$ skupin na jejich povrchu.





Obr. 87: Grafy TGA i (termogravimetrická analýza)



Obr. 88: Grafy TGA (termogravimetrická analýza)

Rozdíly ve vlastnostech by mohly být zapříčiněny různou strukturou plniva.

ZÁVĚR

V uvedené diplomové práci bylo testované celkem 35 kaučukových směsí. Předmětem zájmu se staly především vlastnosti směsí plněných vrstevnatými silikáty, tzv. nanoplnivy. Tyto byly porovnávány se standardními gumárenskými plnivými jako například saze N220, N660, silikou a vybranými typy kaolínů a talků.

Mezi sledované vlastnosti gumárenských plniv nejčastěji patří: tahová zkouška (vyjádřená obvykle moduly M_{100} , M_{300} , pevností v tahu při přetržení a tažností), strukturní pevnost, tvrdost Shore A, odrazová pružnost Shore. Tyto zkoušky byly v této diplomové práci doplněny o testování vlivu plniva na plynopropustnost pryže, dynamicko-mechanické vlastnosti a tahová zkouška byla zhodnocena pomocí specifické deformační energie.

V uvedené práci se povedlo dokázat, že vybrané druhy upravovaných vrstevnatých silikátů propůjčují směsím některé specifické vlastnosti. Obecně lze říci, že tato plniva zvyšují tvrdost Shore A, výrazně snižují narůstání za hubicí a snižují viskozitu směsi.

Vliv nanoplniv na tahové chování směsí není tak jednoznačný. Hodnocením klasickým způsobem (M_{100} , M_{300} atd.) neprokázalo jejich skutečný ztužující charakter. Avšak srovnání pomocí specifické deformační energie odhalilo, pro menší míru deformací (přibližně do 20%), u některých typu (Cloisite 15A, 20A a Clayton AF) dokonce vyšší ztužující efekt než u sazí N220.

Naproti tomu, ve srovnání se standardními typy gumárenských plniv (saze, silika), dosahovaly směsi plněné vrstevnatými silikáty mnohem menších hodnot strukturních pevností a tak značně snižuje rozsah a možnosti jejich použití. Toto je patrně zapříčiněno tvarem primárních částic těchto plniv, kde s největší pravděpodobností dochází ke kumulaci napětí na hranách destiček, a tak snadnému růstu trhliny.

Při hodnoceních dynamicko-mechanických vlastností bylo použito zařízení RPA 2000 od firmy Alpha Technologies. Zde vybrané typy nanoplniv propůjčují směsím vlastnosti srovnatelné s těmi, jež jsou plněny sazemí N660.

Použití vrstevnatých silikátů prokázalo své nejlepší výsledky ve zkoušce plynopropustnosti. Zde opět nejlépe se jevící typy (Cloisite 15A, Cloisite 20A a Clayton AF) dokázaly snížit plynopropustnost až o 25% ve srovnání s běžně, pro tuto aplikaci, používanými sazemí N660. Tyto schopnosti si podržely při všech třech testovaných teplota 35, 55, 75°C, což předurčuje tyto plniva zejména ke speciálním, tenkovrstvým aplikacím.

RESUME

Properties of thirty-five different rubber compounds were tested in this diploma thesis. The work was focused on compounds filled with layered silicates, i.e. nano-fillers, and their comparison with commonly used fillers, e.g. carbon black N220, N660, silica or selected types of kaolin.

Standard tests such as tensile strength (expressed usually as modules M100, M300, tensile strength at break, ductility), structural strength, hardness ShoreA and resilience.

Shore were performed together with measurement of dynamic mechanical properties, water vapour permeability and tensile strength was evaluated in terms of specific deformation energy.

It was proven, that usage of selected types of treated layered silicates results in specific properties. In general, these fillers increase ShoreA hardness, and decrease die swell and viscosity of the compound.

Influence of nano-fillers on the tensile behaviour is not so clear. Traditional way of evaluation (M100, M300) did not show any hardening effect. However, data of specific deformation energy indicated lower deformations (up to 20 %) at some types (Cloisite 15A, 20A, Clayton AF) even higher extend than for carbon black N220.

On the other hand, the compounds containing layered silicates had lower structural strength in comparison with standard rubber fillers (carbon black, silica), which limits extend of their application. This is probably caused by the shape of their primary particles, which highly likely results in accumulation of stress at edges of the lamellas and, thus, in easy growth of cracks.

Dynamic mechanical properties were studied on RPA 2000 device from Alpha Technologies. Selected types of nano-fillers exhibited properties comparable to carbon black N660 filler.

Best enhancement of the properties was observed in water-vapour-permeability tests. For example, Cloisite 15A, Cloisite 20A and Clayton AF showed 25% decrease of permeability compared to carbon black N660. This ability remained the same at all three testing temperatures 35, 55 and 75°C, which might be favourable for thin-layer application.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] ŠTĚPEK, J., ZELINGER, J., KUTA A., Technologie zpracování a vlastnosti plastů. Praha: Alfa, 1989
- [2] KLOPFER, M.H., FLACONNECHE, B., Transport Properties of Gases in Polymer: Bibliographic review. Oil & Gas Science and Technology, (56), 2001, 223-244.
- [3] FLACONNECHE, B., MARTIN, J., KLOPFER, M.H., Transport properties of gases in polymers: Experimental Methods, Oil & Gas Science and Technology, vol. (56), 2001, 245-259.
- [4] CRANK, J., PARK, G.S., Diffusion in polymers, Academic Press, 1968.
- [5] WOLF, R. VIETH, Diffusion In and Through Polymers. Hanser 1991
- [6] BRANDRUP, J.; IMMERGUT, EDMUND H.; GRULKE, ERIC A.; ABE, AKIHIRO; BLOCH, DANIEL R.; Polymer Handbook (4th Edition,) 1999, 2005 John Wiley a Sons.
- [7] DUCHÁČEK, V., Gumárenské suroviny a jejich zpracování, VŠCHT 1999
- [8] MASSEY, K.L., Permeability properties of plastics and elastomers. Plastic Design Library William Andrew Publishing, 2003
- [9] WANG, Z.F., WANG, B., Qi, N., ZHANG, H.F., ZHANG, L.Q., Influence of fillers on free volume and gas barrier properties in styrene-butadiene rubber studied by positrons, Polymer (46) 2005, 719-724.
- [10] <http://www.geoclassroom.com/mineralogy/phyllsilicates.html>
- [11] CIULLO, P.A, Industrial minerals and their uses, Noyes Publications, 1996
- [12] WYPYCH, G., Handbook of fillers 2nd edition, Plastics Design Library, 2000
- [13] www.rtvanderbilt.com
- [14] FERRY, D.J., Viscoelastic properties of polymers, third ed., John Willey and Sons, INC., 1980.
- [15] <http://www.volny.cz/malczyk/reo6.pdf>
- [16] SHUSTER, R.H., New Insights on Rubber-Filler Interaction, IRS Zlin 2005
- [17] ČSN 64 0115
- [18] <http://polymer.nims.go.jp/guide/guide-eng/P5140.html> (2.6.2005)
- [19] MALÁČ, J., Elastomers: Characterization of tensile behavior at lower deformations, Polymer Testing, (24), 2005, 790-792.
- [20] PRESS, W.H., TEUKOLSKY, S.A, VETTERLING, W.T, FLANNERY, B.P., Numerical Recipes in C. The art of Scientific

- Computing, second ed., Cambridge University Press, Cambridge, 1999
- [21] DICK, S.J, Rubber Technology, Hanser 2001
 - [22] CIESIELSKI, A., An Introduction to rubber technology, Rapra Technology limited, 2000
 - [23] BURHIN, H.G, Improved techniques for characterization of polymer and compounds, before, during and after cure, Monsanto technical centre, Louvain-La-Neuve Belgium
 - [24] LEBLANC, L.J, Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds, Polymer science (27) 2002, 627-687
 - [25] FROHLICH, J., NIEDERMEIER, W., LUGINSLAND, H.D., The effect of 1 filler-filler and filler-elastomer interaction on rubber reinforcement, Composites (36), 2005; 449-460.
 - [26] LÉOPOLDES, J., BARRÉS, C., LEBLANS, L.J., GEORGET, P., Influence of filler-rubber interactions on the viscoelastic properties of carbon black filled compounds,
 - [27] MLEZIVA, J.: Polymerní struktura, vlastnosti a použití. 1. vydání, Sobotáles 1993
 - [28] FRANTA, I a kol.: Zpracování kaučukových směsí a vlastnosti pryže, 2.vydání, SNTL Praha 1969
 - [29] PREKOP, Š. a kol.: Gumárenská technológia I., 1. vydanie ŽU v Žiline 1998
 - [30] ŠPAČEK, J.: Technologie gumárenská a plastikářská. II., ediční středisko VUT Brno 1979
 - [31] MALÁČ, J.: Přednášky z gumárenské technologie I., Zlín: UTB Zlín, 2004
 - [32] FRANTA, I a kol.: Gumárenská technologie, 2. vydání, SNTL Praha 1969
 - [33] DUCHÁČEK, V.: Polymery výroba, vlastnosti, zpracování, použití. 2. vyd. Vysoká škola chemicko technologická v Praze, Praha 2006. ISBN 80-7080-617-6

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

SBR	styrenbutadienový kaučuk
BR	Butadienový kaučuk
V_{Tot}	celkový objem,
V_{occ}	obsazený objem
V_f	volný objem.
f	frakční volný objem
m_d	pohyblivost difundující molekuly vůči polymeru
A_d	parametr závisující na velikosti a tvaru difundující molekuly
B_d	charakteristický parametr dostupné části volného objemu
R	univerzální plynová konstanta
P_1	tlak na vstupu při přechodu membránou
P_2	tlak na výstupu při přechodu membránou
J	difúzní tok
D	difuzní koeficient
$\Delta c / \Delta x$	koncentrační gradient
x	vzdálenost v směru normály na plochu
C	koncentrace
S	rozpustnost plynu v matrici
P	parciální tlak.
P_e	permeační koeficient
P_s	permeabilita směsi
P_c	permeabilita čistého elastoméru
α	aspektální poměr
ϕ	objemový podíl plniva v matrici.
ΔH_{rozp}	rozpouštěcí teplo plynu v polymeru
R	plynová konstanta
T	termodynamická teplota
E_p	aktivační energie propustnosti
E_D	aktivační energie difuze
V_1	objem ve vysokotlaké komoře
p_1	tlak ve vysokotlaké komoře
V_0	objem v nízkotlaké komoře, počáteční objem pracovní oblasti vzorku
P_0	tlak v nízkotlaké komoře
S	plocha membrány
dp	diferencialny přírůstek tlaku
dt	diferenciální přírůstek času,
I	<i>počet zárodků vzniklých v objemové jednotce za jednotku času</i>
P_e	permeační koeficient
$\partial p / \partial t$	nárůst tlaku v nízkotlaké části

V	objem nízkotlaké části
L	tloušťka membrány
R	plynová konstanta
T	teplota
S	plocha membrány
(p_1-p_0)	tlakový gradient
M_{100}	modul(při 100% prodloužení)
M_{300}	modul(při 300% prodloužení)
M_{500}	modul(při 500% prodloužení)
W	deformační energie
G^*	komplexní dynamický modul
$\tan\delta$	mechanický strátový úhel
E^*	komplexní Youngův modul pružnosti v tahu (tlaku)
E',E''	reálný a imaginární složka Youngův modul pružnosti v tahu (tlaku)
G',G''	reálný a imaginární složka dynamického modul
f_i a f_{i-1}	jsou síly v čase t_i a t_{i-1} .
d_i a d_{i-1}	jsou prodloužení v čase t_i a t_{i-1} .

SEZNAM POUŽITÝCH OBRÁZKŮ

<u>Obr. 1: Pohled na základní konstrukční vrstvy pneumatiky</u>	9
<u>Obr. 2: Klasifikace ztužujícího účinku plniv na základě velikosti primární částic</u>	13
<u>Obr. 5: Pohled na primární částici a agregát sazí (vlevo), znázornění struktury sazí (pravo)</u>	15
<u>Obr. 7: Pohled na primární částice siliky</u>	17
<u>Obr. 9: Základní stavební kameny vrstevnatých silikátů – Tetrahedron (vlevo), Oktahedron (vpravo)</u>	18
<u>Obr. 10: Morfologická struktura kaolinu (vlevo), SEM destičkové struktury talku (vpravo)</u>	18
<u>Obr. 11: Morfologická struktura talku (vlevo), SEM destičkové struktury talku (vpravo)</u>	19
<u>Obr. 12: Morfologická struktura talku (vlevo), SEM destičkové struktury montmorilonitu (vpravo)</u>	20
<u>Obr. 13: Základní schéma reakce mezi organosilanem, silikou a kaučukem</u>	21
<u>Obr. 17: Relativní srovnání plynopropustnosti různých druhů elastomerů</u>	27
<u>Obr. 18: Možná cesta průchodu plynu přes pryžovou matici plněnou plnivem s destičkovou strukturou</u>	28
<u>Obr. 19: Reprezentace elastického a viskozitního členu pomocí Maxwell a Voight modelu</u>	29
<u>Obr. 20: Znázornění průběhu elastického a viskozního napětí</u>	30
<u>Obr. 21: Vektorový diagram dynamických veličin a jejich matematické vyjádření</u>	30
<u>Obr. 22: Vektorový diagram dynamických veličin</u>	30
<u>Obr. 25: Okrajové podmínky</u>	35
<u>Obr. 26: Nárůst tlaku v nízkotlaké komoře v závislosti na čase</u>	36
<u>Obr. 27: Záznam evakuační křivky</u>	37
<u>Obr. 28: Měřený nárůst tlaku za membránou ($\Delta p/\Delta t$) při samotném měření</u>	37
<u>Obr. 30: Závislost $\log /G^*/$ na log deformace – tzv. Payne effect</u>	38
<u>Obr. 31: Zkušební tělísko pro tahovou zkoušku</u>	39
<u>Obr. 32: Typický průběh tahové křivky pryže</u>	39
<u>Obr. 33: Integrovaná křivka tahové zkoušky</u>	40
<u>Obr. 34: Zkušební tělísko pro zkoušku strukturální pevnosti</u>	41
<u>Obr. 36: Závislost permeability na stupni plnění (plnivo bentonit). Měřeným médiem je vzduch, matrice SBR 1500 – měřeno na UTB</u>	43
<u>Obr. 37: Závislost permeability na teplotě pro směs SBR 1500 a plněnou 30 dsk bentonitem (prostupujícím plynem je vzduch) – měřeno při teplotách 35, 50, 65, 80°C</u>	44

<u>Obr. 38: Příklad 3 nezávislých měření pryžové membrány</u>	45
<u>Obr. 39: Laboratorní dvouválec 400 x 150mm</u>	46
<u>Obr. 40: Porovnání viskozit SBR 1500 a BR europrene kaučuku při 50°C. Měřeno na RPA 2000</u>	47
<u>Obr. 41: Vliv stupně plnění na M_{100} a M_{300} u směsi plněné sazemi N220</u>	52
<u>Obr. 43: Závislost modulu M_{300} jednotlivých sazových směsí</u>	53
<u>Obr. 44: Závislost pevnosti v tahu sazových směsí</u>	53
<u>Obr. 54: Vliv stupně dávkování a velikost ztužujícího účinku plniva na tvrdost Shore A výsledného vulkanizátu</u>	64
<u>Obr. 55: Tvrdost ShoreA bílých plniv</u>	65
<u>Obr. 56: Odrazové pružnosti sazových směsí (stupeň plnění 0, 10, 20, 30 dsk)</u>	66
<u>Obr. 57: Odrazová pružnost světlých plniv (stupeň plnění 10 dsk)</u>	68
<u>Obr. 58: Vliv dávkování plniva na viskozitu elastomerní směsi</u>	69
<u>Obr. 59: Vliv typu plniva na viskozitu elastomerní směsi (konstantní plnění 10dsk)</u>	69
<u>Obr. 60: Porovnání viskozit Cloisite 15A a 20A se standardními plnivý (konstantní plnění 10dsk)</u>	70
<u>Obr. 61: Závislost $/G^*$/ na deformaci pro směsi s různým stupněm plnění sazí N220</u>	71
<u>Obr. 62: Závislost Payne efekt pro vybraná bílá nanoplňiva</u>	72
<u>Obr. 66: Fotografie kalcinovaného kaolinu Philemon P05 (2 fotografie vlevo) a W05 (2 fotografie vpravo)</u>	75
<u>Obr. 67: Vliv tvaru plniva (kulový a destičkový) na narůstání směsi</u>	76
<u>Obr. 69: Srovnání závislosti $/G^*$/ na výchylce sazových směsí</u>	77
<u>Obr. 70: Srovnání závislosti $/G^*$/ na výchylce bílých a sazových směsí</u>	77
<u>Obr. 71: Závislost $\tan\delta$ na teplotě pro vybrané typy směsí. (konstantní deformace 15%, $f=10\text{Hz}$). Měřeno na RPA 2000</u>	79
<u>Obr. 72: Rentgenová difrakce vybraných druhů vrstevnatých silikátů</u>	80
<u>Obr. 73: Tloušťkoměr je součástí trhačky Alpha Technologies (vlevo) a znázornění polohy 4 měřených bodů tloušťky membrány.</u>	81
<u>Obr. 74: Temperance plynopropustnosti probíhá pomocí vodní lázně</u>	81
<u>Obr. 75: Příklad výpočtu směrnice k z naměřených dat v programu Microcal Origin</u>	82
<u>Obr. 76: Záznam 3 křivek nárůstu tlaku ($\Delta p/\Delta t$) v čase v nízkotlaké části aparatury.</u>	82
<u>Obr. 79: Permeabilita testovaných směsí při 75°C</u>	85
<u>Obr. 87: Grafy TGA i (termogravimetrická analýza)</u>	91
<u>Obr. 88: Grafy TGA (termogravimetrická analýza)</u>	91

SEZNAM POUŽITÝCH TABULEK

Tab 1.: <u>Klasifikace sazí</u>	16
Tab 2.: <u>Vlastnosti základních typů urychlovačů</u>	24
Tab 3.: <u>Permeační koeficient ($\times 10^{-15}$) pro SBR 1500 a aktivační energie. (30 dsk plniva – plvn N_2)</u>	43
Tab 4.: <u>Složení kaučukových směsí</u>	48
Tab 5.: <u>Příklad zkratk směsí použitých v obrázcích a grafech</u>	48
Tab 6.: <u>Vulkanizační parametry sazových směsí</u>	49
Tab 7.: <u>Vulkanizační parametry směsí s bílými plniv</u>	50
Tab 8.: <u>Porovnání tahových vlastností sazových směsí</u>	51
Tab 9.: <u>Porovnání tahových vlastností světlých plniv</u>	54
Tab 10.: <u>Porovnání specifické deformační energie sazových směsí</u>	57
Tab 11.: <u>Porovnání deformační energie světlých plniv</u>	57
Tab 12.: <u>Strukturní pevnost sazových směsí</u>	60
Tab 13.: <u>Strukturní pevnost bílých plniv (plnění 10dsk)</u>	62
Tab 14.: <u>Tvrдость Shore A sazových směsí</u>	63
Tab 15.: <u>Tvrдость Shore A bílých plniv (plnění 10dsk)</u>	64
Tab 16.: <u>Odrázová pružnost Shobe sazových směsí</u>	66
Tab 17.: <u>Odrázová pružnost světlých plniv</u>	67
Tab 18.: <u>Olejové číslo kalcinovaných kaolinů</u>	74
Tab 19.: <u>Permeabilita $Pe \times 10^{-16}$ (mol/m.s.Pa) směsí (jednotné plnění 10dsk)</u>	83