



Univerzita Tomáše Bati

Fakulta technologická

Dizertační práce

Vliv složení kaučukových směsí na bariérové vlastnosti vulkanizátů

The Effect of Rubber Compound Composition on the Vulcanizate Barrier Properties

Autor: Ing. Marek Pöschl

Studijní program: P 2808 Chemie a technologie materiálů
Studijní obor: 2808V006 Technologie makromolekulárních látek

Školitel: doc. Ing. Dagmar Měřínská, Ph.D.

Konzultant: Ing. Petr Zádrapa, Ph.D.

Oponenti: Doc. Ing. Grazyna Martynková, Ph.D.
Doc. Ing. Antonín Kuta, CSc.
Doc. Ing. Radek Stoček, Ph.D.

Zlín, duben 2021

© Marek Pöschl

Publikace byla vydána v roce 2021

Klíčová slova: gumárenská směs, silika, silany, silanizace modifikátory plniv, vulkanizační činidla

Key words: rubber compound, silica, silane, silanization, filler modifier, curing agents

Práce je dostupná v Knihovně UTB ve Zlíně.

ABSTRAKT

Pryžové výrobky představují rozsáhlou skupinu polymerních výrobků. Každý pryžový výrobek musí vykazovat pro danou aplikaci dobré fyzikálně-mechanické, chemické a jiné vlastnosti. Dle aplikace výrobku jsou často požadovány i specifické vlastnosti, které musí výrobky splňovat. Jednou z těchto vlastností mohou být i bariérové vlastnosti, které často bývají důležitým požadavkem u gumárenských výrobků. Patří mezi ně např. plynopropustnost pro různé plyny, paropropustnost a také tlumení mechanických rázů či vibrací. Nízká plynopropustnost je požadována např. pro pláště pneumatik, hadice, různé membrány, masky atd. U některých pryžových výrobků bývají požadavky např. na tlumení mechanických vibrací. Jsou to např. tyto aplikace: silentbloky pro motory strojů, čerpadel nebo také podklady pro základy budov v místech častého zemětřesení. Kromě těchto požadavků musí také splňovat dobré mechanické vlastnosti, např. mez pevnosti v tahu pro dané aplikace. Toho lze docílit skladbou receptury kaučukových směsí a také typem plniva.

Pro přípravu kaučukových směsí se využívá mnoho typů plniv. Nejčastějšími jsou saze, které vykazují nejen vysoký ztužující účinek, ale slouží i jako antioxidanty. Vedle sazí existují také světlá plniva např. Silika, Kaolín, CaCO_3 , různé jíly atd. která však z důvodu obsahu polárních kyslíkových skupin na povrchu, jsou hůře kompatibilní s nepolárními typy kaučuků, přírodní (NR), styren butadienový (SBR), etylen-propylen-dienový (EPDM). Aby bylo dosaženo dobrého ztužujícího účinku plniv i u těchto kaučuků, musí se plniva povrchově upravovat. Jednou z nejpoužívanějších úprav v gumárenském průmyslu jsou úpravy pomocí silanů tzv. silanizace, což umožňuje vyrábět pryžové výrobky s vysokou pevností v tahu. Nevýhodou, však je vysoká cena silanů, což snižuje ekonomičnost. Proto je aktuální zabývat se jinými modifikátory světlých plniv, které mají napomoci dosáhnout podobných vlastností gumárenských výrobků jako při aplikaci silanů.

Hlavní část této práce se zaměřuje na různé modifikátory světlých plniv, jako jsou polyetylen glykol (PEG), dimetylsulfon (DMSO_2) a jiné. Práce dále pojednává o možných postupech modifikace a jejich vlivu na výsledné mechanické a bariérové vlastnosti. Modifikátor vykazující podobné mechanické vlastnosti, světlých plniv jako u silanů, byl DMSO_2 . Tento modifikátor obsahuje sulfonylovou funkční skupinu. Jeho zjevnou výhodou je velmi nízká toxicita v porovnání se silany, což znamená, že při jeho aplikaci dochází k nižší zátěži na životním prostředí oproti klasicky používaným silanům. Jako příznivý efekt se neprojevil jenom zlepšením běžně fyzikálně-mechanických vlastností (napětí v tahu), ale experimentálně stanovil se i jeho pozitivní efekt na plynopropustnost. U některých zkoumaných koncentrací byl vliv na nízkou plynopropustnost a na vzrůst pevnosti v tahu dokonce lepší, než u nejčastěji používaného silanu – tetraethylortosilanu (TEOS).

Pozitivní vliv na mechanické vlastnosti a nízkou plynopropustnost měl i další typ použitého činidla, anhydridu kyseliny maleinové - maleinanhydridu. Jeho naroubováním na SBR a následnou modifikací siliky pomocí DMSO₂ byly zaznamenány dokonce lepší vlastnosti (vyšší pevnost v tahu, nízká plynopropustnost a nízký ztrátový faktor tan δ) než v případě použití silanu TEOS. Nízký tan δ je např. požadován u pláštů pneumatik.

Přínosem práce byl výzkum modifikátoru DMSO₂ a jeho poskytnutí dobrých mechanických vlastností (pevnost v tahu), nízká plynopropustnost. V roubovaném SBR pomocí maleinanhydridu bylo při jeho použití dosaženo ještě vyšších pevností v tahu a nízké plynopropustnosti.

ABSTRACT

Rubber products are very important and can be found in many variable applications. Each rubber product have to fulfill physical-mechanical, chemical and other properties given by its application. Moreover, specific properties according the product application can be required. One of them are barrier properties. They plays significant role in the case of tyres, membranes, hoses, diaphragms, masks, moreover damping pads etc. In this case, the properties as gas or liquid permeability, but as well as mechanical vibration damping are relevant. Products with requirements on special properties, must also meet general mechanical properties, such as tensile strength, elongation, hardness etc. Required poperties can be achieved by choosing suitable type of the rubber, as well as filler.

The rubber compound can be modified by various type of fillers. The most used are carbon black, because of not only a good reinforcing but also antiaging effect. In addition, there are also light fillers such as silica, kaolin, CaCO₃, various clays, etc. However, due to their polar character (polar oxygen groups on its surface) these fillers are less compatible with non-polar types of rubber (natural, styrene-butadiene, butadiene and ethylene-propylene rubber).

In order to achieve a good reinforcing effect even with these fillers, they must be surface-treated. One of the most used modifications in the rubber industry are modifications using coupling agent – silanes. This process is called organo-silanization. Due to this process, the rubber products filled by light fillers can achieve excelent mechanical properties. The disadvantage, however, is their high price, which significantly increases the price of the product. Therefore, other light fillers modifiers are under intensive study to gain the similar rubber products properties as by silanes.

This thesis is focused on the effect of light fillers modifiers as polyethyleneglycol (PEG), dimethylsulfone (DMSO₂) and other on the physical-mechanical and barrier properties of the vulcanized rubber. Coupling agent with the DMSO₂ was a suitable modifier that exhibited good mechanical properties similar to silanes. The sulfonyl functional group is contained in this modifier. Another benefit of the modifier is a very low toxicity and thus significantly reduced burden on the enviroment.

The addition of the DMSO₂ into the rubber compound leads to the increase of the mechanical properties (stress at break and strain ...) as well as reduction in gas permeability similar or even better than in case of silane.

At a certain concentration per weight of filler, there was also a reduction in gas permeability, which in some cases was even lower than with the silane TEOS used.

The positive effect on the mechanical properties as well gas permeability has the addition of further modifier, maleic anhydride. The grafting of this material into the structure of styrene-butadiene rubber followed by subsequent silica modification by DMSO₂ improvement of mechanical properties and low gas permeability was achieved by grafting on to SBR rubber and subsequent modification of silica with DMSO₂. In this case, even better properties (higher tensile strength, low gas permeability and low loss factor $\tan \delta$) were measured than for silane alone.

OBSAH

I	1. ÚVOD	7
	1.1 ROZDĚLENÍ POLYMERŮ	7
	1.2 KAUKOVITÉ POLYMERY	8
	1.3 VULKANIZAČNÍ ČINIDLA	9
	1.4 PLNIVA	9
	1.4.1 ROZDĚLENÍ PLNIV	10
	1.5 MEZIFÁZOVÉ INTERAKCE	10
	1.6 POVRCHOVÉ ÚPRAVY PLNIV	11
	1.7 PLNIVA	15
	1.8 NANOPLNIVA	17
II	2. BARIÉROVÉ VLASTNOSTI VULKANIZÁTŮ	19
	2.1 DIFUZE V POLYMERNÍCH MATERIÁLECH	19
	2.1 VLIV RŮZNÝCH PARAMETRŮ NA DIFUZI	22
	2.2 PROPUSTNOST POLYMERNÍ MEMBRÁNY PRO VODNÍ PÁRU	23
	2.3 ZVUKOVÉ VLASTNOSTI	24
III	3. SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	27
IV	4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	31
V	5. POUŽITÉ MATERIÁLY	32
VI	6. POUŽITÉ METODY TESTOVÁNÍ	33
VII	7. PŘÍPRAVA ZKUŠEBNÍCH VZORKŮ	36
VIII	8. EXPERIMENTY	37
	8.1 VLIV VULKANIZAČNÍHO SYSTÉMU NA PLYNOPROPUSTNOST A MECHANICKÉ VLASTNOSTI	37
	8.2 VLIV SAZÍ NA BARIÉROVÉ A MECHANICKÉ VLASTNOSTI	44
	8.3 VLIV MODIFIKACE PLNIV NA MECHANICKÉ VLASTNOSTI A PLYNOPROPUSTNOST	53
IX	9. PŘÍNOS PRÁCE PRO VĚDU A PRAXI	94
X	10. ZÁVĚR	96

1. ÚVOD

Na světě je mnoho materiálů, bez kterých bychom si dnes již nedokázali představit náš život. Mezi tyto materiály patří látky tvořené dlouhými makromolekulárními řetězci přírodního nebo syntetického původu - polymery. Polymery jsou makromolekulární látky složené z opakujících se základních jednotek. Tyto jednotky označujeme jako mery. Jde o základní stavební nízkomolekulární sloučeninu, která je schopna se spojovat pomocí různých funkčních činitelů v dlouhé nekonečné řetězce – polymery. Počet merů v řetězci označujeme jako polymerační stupeň. [1]

1.1 Rozdělení polymerů

Polymery díky různému polymeračnímu stupni a tedy délce řetězců a struktuře poskytují různé vlastnosti. Rozděluje je podle různých hledisek: [2, 2]

a) Podle struktury

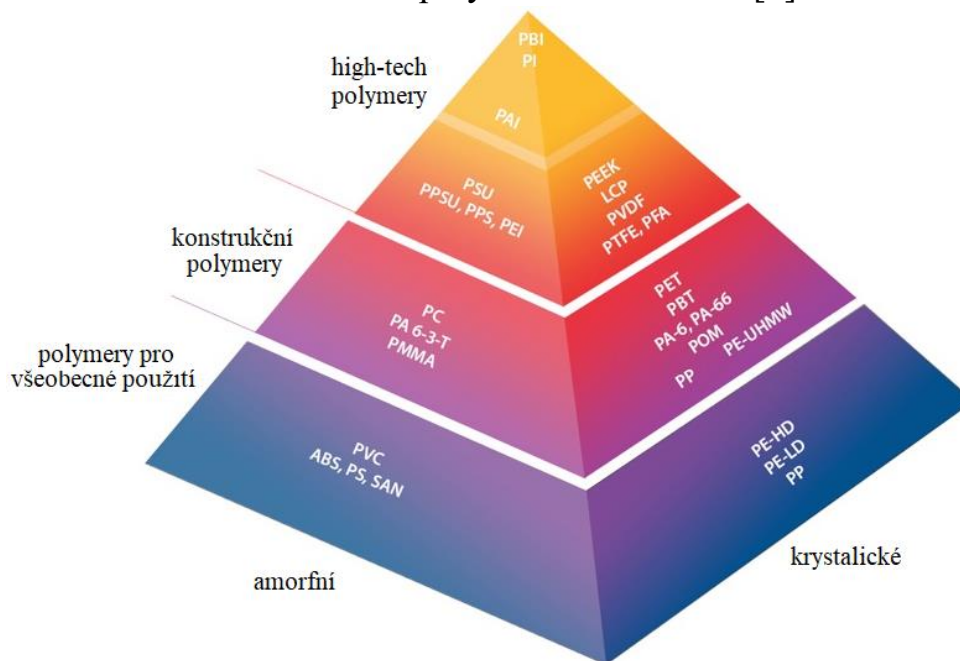
- Krystalické – Jejich struktura umožňuje vytváření oblastí s pravidelným uspořádáním jednotlivých řetězců, jde o skládání řetězců vedle sebe a vytváření útvarů (lamely, sférolity). Většinou jde o polymery bez postranních substituentů. Polymery jsou na první pohled mléčně zakalené, neboť lámou světlo. [2, 3]
- Amorfní – Struktura neumožní pravidelné uspořádání, řetězce zaujmají tvar tzv. statistického klubka. Jsou průhledné a lépe rozpustné. [2, 4]
- Kaučukovité – Polymery vyznačující se velmi vysokou elasticitou. Vlastnosti můžeme vylepšit nasíťováním (vulkanizací). O kaučukovitých polymerech bude pojednáno níže. [2, 5]

Ve skutečnosti není žádný polymer krystalický ze 100 %, neboť vždy obsahuje amorfni podíl. Jedná se především o různé ohyby řetězců a rozvětvení. [2, 6]

b) Podle zpracování

- Termoplasty – materiál lze opakovaně zpracovávat zahřátím na vysokou teplotu. Výhodou termoplastů je snadná recyklace. Příkladem může být polyetylen (PE), polypropylen (PP), polystyren (PS) a další. [2]
- Reaktoplasty – Můžeme pouze jednou zpracovávat zahřátím na vysokou teplotu, neboť tyto polymery obsahují organické nebo anorganické sloučeniny schopné reakce s řetězcem polymeru. Tím dochází k síťování. Příkladem jsou různé používané pryskyřice fenolformaldehydová (PF), nenasycené polyesterové (UP) a jiné. Patří sem také, elastomery, u nichž se síťovací proces nazývá vulkanizace a bývá zde jako vulkanizační činidlo nejčastěji síra. [2, 5]

Polymery můžeme také rozdělit např. podle způsobů přípravy, podle chemického složení. Další rozdělení polymerů je dáno zastoupením na trhu. Rozdělujeme na plasty pro *všeobecné použití*, které jsou vyráběny ve velkém množství a mají velkou spotřebu. *Konstrukční polymery* – pro inženýrské aplikace a speciální *high-tech polymery* – vyznačují se vynikajícími vlastnostmi, některé mohou sloužit i jako náhrada kovů a používají se náročné aplikace v letectví a kosmonautice. Toto rozdělení je často zobrazováno do schématu tvaru pyramidy na Obr. 1. ve kterém kvalita a cena polymeru roste zdola. [2]



Obr. 1. Rozdělení polymerů do pyramidy[2]

1.2 Kaučukovité polymery

Kaučukovité polymery – elastomery – se vyznačují vysokou elasticitou a jsou schopny se vratně deformovat již malým účinkem deformačních sil bez porušení celistvosti vzorku. Toto chování označujeme jako vysokoelastické. Do této skupiny patří polymery, jejichž teplota použití se nachází v tzv. kaučukové (přechodové) oblasti. Tato oblast je vymezena teplotou T_g (teplota skelného přechodu) a T_f (teplota tečení). Před teplotou T_g je polymer tvrdý a křehký a za teplotou T_f nastává tok. V kaučukovité oblasti vykazuje polymer vysokoelastické vlastnosti, kdy po uvolnění deformační síly se polymer vrací zpět. Jde však o polymery a každý polymer obsahuje viskózní a elastickou složku deformace. Pro kaučuky je viskózní složka velmi malá. Kaučukovité chování vykazují takové polymery, které mají teplotu použití v kaučukovité oblasti, velkou délku řetězců makromolekul aby docházelo k zaplétání a tím zabránění toku a zapleteniny slouží jako fyzikální uzly, velkou pohyblivost segmentů a možnost řídkého nasítování chemickou vazbou. [2, 3]

Jako síťovací činidla se používají nejčastěji síra nebo peroxidy. Síťováním/vulkanizací se získá materiál s řadou výhod - odolností proti

chemikáliím, mechanickou pevností, odolností povětrnostním podmínkám. Jako další vulkanizační přísady se používají např. pryskyřice, oxidy dvojmocných kovů, chinondioximy a jiné. Výběr vulkanizačního činidla a tedy i základního kaučuku je vždy prováděn s ohledem na budoucí požadovanou aplikaci. [3, 4]

Do kaučuku jsou přidávány další přísady jako plniva, změkčovadla, stabilizátory, pigmenty a jiné. Kaučuk se s těmito přísadami smíchává různými způsoby, vznikne tak nevulkanizovaná kaučuková směs, ze které jsou připravovány polotvary na výrobky. Zahřátím kaučukové směsi dochází k vulkanizaci - přeměně na pryž s lepšími vlastnostmi než původní kaučuk. [4]

1.3 Vulkanizační činidla

Síra – Nejběžnější a nejlevnější vulkanizační činidlo. Podmínkou reakce s kaučukem je přítomnost dvojných vazeb. Váže tak k sobě řetězce elastomeru (kaučuku) pomocí polysulfidických vazeb. Výrobky vulkanizované sírou mají vyšší tažnost, odolnost proti oděru, ale nižší pevnost a odolnost proti vysokým teplotám. [4, 5]

Peroxidy – Používá se pro kaučuky, které nemají v hlavním řetězci dvojnou vazbu např. EPM (etylenpropylenový kaučuk). Výrobky mají vyšší tepelnou odolnost než se sirným vulkanizačním činidlem, neboť zde vznikají vazby C – C, které jsou pevnější než polysulfidické. Z hlediska mechanických vlastností mají výrobky vyšší pevnost a nižší tažnost. [4, 5]

Oxidy dvojmocných kovů – Nejčastěji u CR (chloroprenového kaučuku) nebo CSM (chlorsulfonovaný polyetylen) se s výhodou využívá reakce oxidu kovů s chlorovým substituentem, vazby mezi řetězci kaučuku jsou kyslíkové. Nejběžněji se používá MgO a ZnO. MgO prodlužuje bezpečnost směsi a ZnO je vulkanizační činidlo. [5, 6]

Reaktivní pryskyřice – Používají se fenolické pryskyřice na bázi substituovaných dialkoxyfenolů a bromfenolů. Pryžové výrobky vulkanizované pryskyřicemi mají vynikající teplotní odolnost, a proto jsou používány jako těsnění do kotlů vulkanizačních lisů a jednou z aplikací jsou pryžové vulkanizační membrány (tvárník) při vulkanizaci pláštů pneumatik. [6]

Jsou známy další typy vulkanizačních činidel, které se používají pro speciální účely a kaučuky. Někdy se provádí úprava běžných typů kaučuků, aby bylo umožněno získání zlepšení stávajících vlastností. Příkladem může být ENR (epoxidovaný přírodní kaučuk), který se vyrábí epoxidací přírodního kaučuku v roztoku a následným vysušením. Pro výsledný produkt je možno jako vulkanizační činidlo použít kyseliny nebo alkoholy. [7]

1.4 Plniva

Vlastnosti kaučuku můžeme vylepšit přidáním dalších přísad. Jednou z těchto přísad jsou plniva, kdy přídavek již malého množství může výrazně vylepšit vlastnosti vulkanizátu. Plniva obecně zlepšují zpracovatelnost, zlepšují výsledné vlastnosti vulkanizátu a snižují cenu směsi (za předpokladu, že je plnivo levnější

než kaučuk). V současné době je známo mnoho různých plniv, která jsou ve velkém množství do směsí přidávána. [5, 8, 9]

Plniva obvykle ve směsi neplní pouze jednu funkci, ale několik zároveň. Příkladem mohou být saze, jejichž hlavní funkcí je zlepšení mechanických vlastností - plnivo, ale slouží i jako barvivo a UV absorbér. [8, 9]

1.4.1 Rozdělení plniv

Práškovité přísady se přidávají do kaučukových směsí za účelem dosažení lepších vlastností a snížení ceny vulkanizátu. Nejčastěji je snahou zvýšení tvrdosti, pevnosti a snížení oděru. Vlastnosti vulkanizátu se obecně různě mění s rostoucí koncentrací plniva. Některé mohou vlastnosti trvale zlepšovat, jiné naopak zhoršovat a některé mohou vykazovat zlepšování vlastností do určitého koncentračního optima a po dosažení této optimální koncentrace se naopak vlastnosti s dalším plněním zhoršují. [8, 9]

Plniva můžeme rozdělit podle různých hledisek

- Podle ztužujícího účinku
 - Ztužující plniva: částice o velikosti 0,01 - 0,1 μm
 - Poloztužující plniva: částice o velikosti 0,1 – 1 μm
 - Neztužující plniva: částice o velikosti 1 – 10 μm
- Podle barvy
 - Tmavá (Saze)
 - Světlá plniva (SiO_2 , TiO_2 , CaCO_3 , kaolín, atd.)
- Podle tvaru a geometrie

Různé tvary: destičkovitá, kulovitá, vločkovitá, dendrická, kubická, z krátkých nebo dlouhých vláken. [5, 8, 9]

1.5 Mezifázové interakce

Úroveň ztužení také závisí na kvalitě zamíchané směsi, v průběhu míchání by mělo dojít k rozpadu aglomerátů na agregáty. Důležitým faktorem jsou také interakce uplatňující se ve směsi, tedy interakce *plnivo – plnivo* a interakce *plnivo – kaučuk* (van der Waalovy síly). Povrch plniva musí být smáčen kaučukem pro dosažení dobrého ztužujícího účinku. [10, 11]

U pevných látek rozlišujeme povrchovou energii γ . Je definovaná, - jako energie, potřebná ke zvětšení povrchu kapaliny o 1 m^2 . Při míchání dochází k toku kaučukové směsi, kaučuk se chová jako viskózní kapalina. U kapalin rozlišujeme povrchové napětí σ . Je definováno jako síla na jednotku délky myšleného řezu povrchem kapalin. Povrchová energie a povrchové napětí popisují stejný jev a mají stejnou jednotku $\text{N}\cdot\text{kg}^{-1} = \text{J}\cdot\text{m}^{-2}$. [11, 12]

Povrchová energie souvisí s úhlem smáčení, je známo mnoho metod jejího stanovení. Příkladem může být dynamické měření pomocí kapilár, kde se

zaznamenává přírůstek hmotnosti M na čase t . Úhel smáčení je následně vypočten pomocí vzorce

$$K\gamma_{LV} \cos(\phi) = \left(\frac{\eta}{\rho^2}\right)\left(\frac{M^2}{t}\right) \quad (1)$$

Kde:

K - kapilární parametr

γ_{LV} - povrchové napětí soustavy *kapalina - plyn* [$J.m^{-2}$]

η - viskozita kapaliny [$Pa.s$]

ρ - hustota kapaliny [$kg.m^{-3}$]

M - hmotnost kapaliny tekoucí do kapiláry [kg]

Kritérium adheze mezi kaučukem a plnivem může být definováno jako rozdíl mezifázové energie (ΔG) mezi obtékající polymerní taveninou (kaučukem) γ_{SL} a povrchové energie plniva γ_S . [13]

$$\Delta G = \gamma_{SL} - \gamma_S \quad (2)$$

Pro praktické účely a využití metody ze stanovení úhlu smáčení se využívá vztah

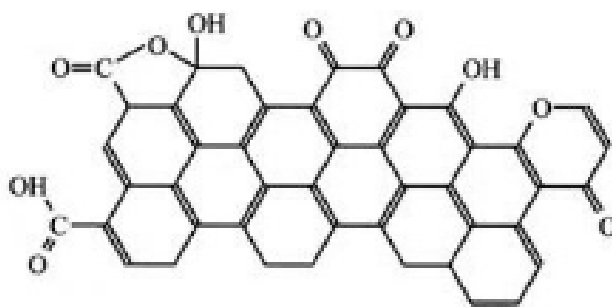
$$\Delta G = -\gamma_L \cos(\phi) \quad (3)$$

Je - li $\Delta G < 0$, pak bude vysoká adheze mezi plnivem a kaučukem. Je - li $\Delta G > 0$, jde sníženou schopnost adheze. [13, 14]

1.6 Povrchové úpravy plniv

Výsledné vlastnosti pryže nemusí být optimální, každé plnivo nezaručí dobré vlastnosti. To, jaké budou výsledné vlastnosti, je dáno vzájemnými interakcemi mezi plnivem a polymerem, které se odehrávají na rozhraní plniva a elastomeru. Tyto interakce mohou být více typů a to fyzikálního nebo chemického původu. Oba tyto typy interakcí označujeme jako adhezní síly, neboť mají za následek dobré spojení = adheze elastomeru a plniva. Je - li tato adheze mezi plnivem a elastomerem špatná, výsledná pryž nemá dobré vlastnosti. Proto je potřeba tuto adhezi (přilnavost) zvýšit a tím zajistit dobré spojení elastomeru a plniva. K tomu se používají tzv. apretační vazné prostředky. Těmito prostředky se opatří povrch plniva, nebo je možno jej přidávat při míchání do směsi. [14, 15]

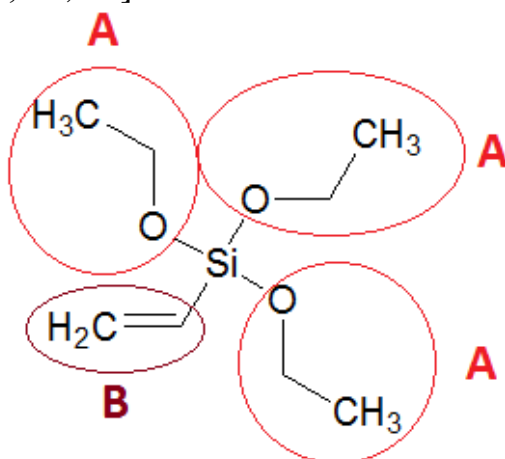
Za účelem zvýšení ztužujícího účinku je také nutno provádět různé druhy povrchových úprav plniva. Podstata úpravy plniv spočívá v zavedení polárních nebo funkčních skupin na povrch plniva, které následně interagují s řetězci elastomeru a tím poskytnou dobré vlastnosti. Takto je možno upravovat plniva na míru, kterou potřebujeme. Některé typy plniv např. saze, již nemusíme upravovat - důvodem je výskyt funkčních skupin různých typů, které zůstaly z výroby. Takovou ukázkou funkčních skupin na povrchu sazí můžeme vidět na Obr. 2. [15]



Obr. 2. Různé funkční skupiny na povrchu sazí [15]

Úprava povrchu plniva silany

Při úpravě povrchu plniva kyselinami není vzniklá vazba stálá v čase a tak dochází při dlouhodobém skladování ke zhoršení vlastností. Existují však látky organického původu, které jsou schopny poskytnout stabilnější vazbu. Těmito látkami jsou silany, organické látky, kde základ tvoří křemík. Silany jsou dnes nejpoužívanější cestou úpravy plniv. Vyrábí se ze silanolů RSi(OH)_3 , náhradou vodíku za alkan. R je hydrofobní část, která zvýší adhezi a pokud obsahuje funkční vazby, tak při vulkanizaci reagují s řetězcem elastomeru za vytvoření pevné vazby. Tím se posílí výsledné vlastnosti vulkanizátu. Patrné je to z Obr. 3., kde je zobrazen vinyltriethoxysilan. Červenou barvou písmeny A jsou označeny části alkoxylové skupiny, které reagují s hydrofilními skupinami na povrchu plniv. Hnědě písmenem B je označena hydrofobní část, která zvýší adhezi mezi elastomerem a plnivem. Je zde dvojfunkční vazba, tzn., že při vulkanizaci může reagovat s řetězcem elastomeru a vytvářít tak síť, což má za následek posílení vlastnosti vulkanizátu. [15, 16, 17]

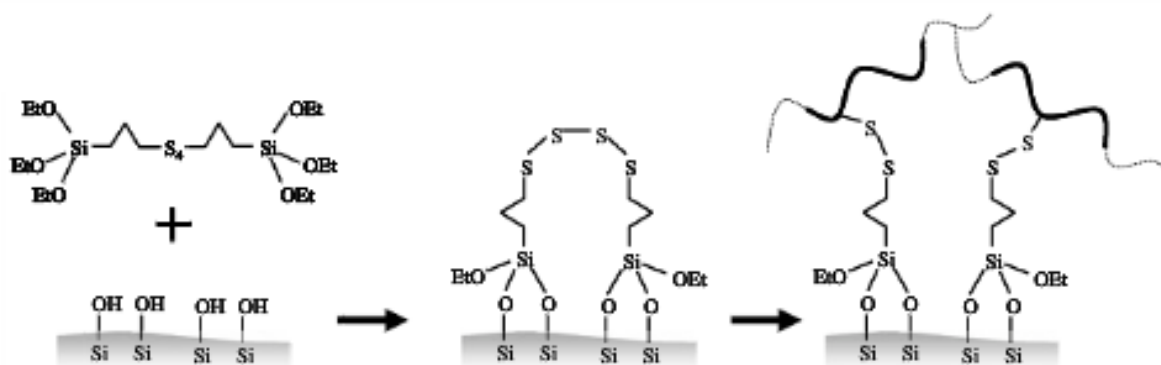


Obr. 3. Struktura vinyltriethoxysilanu [15]

Používají se různé druhy silanů, v gumárenství jsou nejvíce využívány vinyltrialkoxysilan (VTEO), γ – chlorpropyltriethoxysilan (CI – PTES), γ – merkaptopropyltrimethoxysilan (MTMO), bis(3 – triethoxysilylpropyl)tetrasulfan (TESPT) atd. [15]

Mechanismus zvýšení adheze je pro představu znázorněn na Obr. 4. Jako plnivo je použita silika se znázorněným povrchem a Si–O vazbami a adhezivní

prostředek sirný typ silanu TESPT. Plnivo má na svém povrchu hydrofilní skupiny, které mají za následek špatnou adhezi s polymerem. Následně tyto skupiny na povrchu reagují s TESTP. Při vulkanizaci pak dochází k rozštěpení sirné vazby vazebného prostředku a jeho spojení s řetězcem elastomeru. Vznikne tedy určitá síť, kde je plnivo zakotveno do elastomeru prostřednictvím chemické vazby. Pokud je proces proveden správně, plnivo vykazuje vysoký ztužující účinek. [17, 18]



Obr. 4. Mechanismus zvýšení adheze mezi plnivem a kaučukem [17]

Úprava povrchu plniva kyselinami

Tento postup se nejčastěji používá k úpravě povrchu minerálních plniv (talek, kaolín, uhličitán vápenatý), které mají hydrofilní povrch. Elastomery bývají zpravidla hydrofobní. Je tedy nutno učinit povrch plniva hydrofobnějším. Mezi časté úpravy povrchu plniva patří i použití vyšších mastných kyselin. Nejběžněji se používá kyselina stearová. Ta reaguje s povrchem plniva a vznikne sůl od příslušného plniva např. stearan vápenatý. Výsledkem je zvýšení adheze s pozitivním vlivem na vlastnosti vulkanizátu. [16, 19]

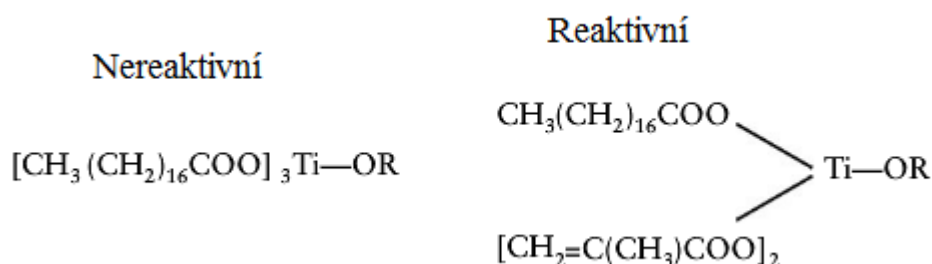
Novinkou podle studie z roku 2016 je modifikace plniva boehmitu – monohydrátu oxidu hlinitého ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) kyselinou taninovou. Boehmitové plnivo bývá hůře dispergované v kaučukových maticích. Kyselina taninová má zajistit dobrou dispergaci v matici. Tato modifikace probíhala 2 hod. ve vodném roztoku při 80 °C. Následně bylo upravené plnivo v různých koncentracích smícháno s SBR kaučukem a ostatními přísadami. U připravených pryžových vzorků byly následně testovány mechanické vlastnosti včetně plynopropustnosti pro dusík. Výsledky ukázaly výrazné zvýšení mechanických vlastností a plynopropustnosti modifikovaného plniva vůči nemodifikovanému. U mechanických zkoušek bylo nejlepších výsledků dosaženo při koncentraci 20 a 40 phr modifikovaného plniva ve směsi, kde vzrostla pevnost v tahu až o 8 MPa oproti vzorkům s neupraveným plnivem. Při obsahu kolem 60 phr upraveného plniva ve směsi výrazně klesla plynopropustnost pro dusík. [16, 19, 20]

Úprava povrchu plniva organotitanátovými prostředky

Organotitanátové vazebné prostředky, jsou látky, které vytváří molekulové můstky na rozhraní elastomeru a plniva. Jejich výhodou je, na rozdíl od silikátů, že vykazují slabé interakce mezi sousedními vrstvami. Díky tomu tedy vytváří na

povrchu plniva jednomolekulární vrstvu. Tato nepřítomnost polymolekulárních vrstev má za následek snížení viskozity. Další výhodou je, že takto upravená plniva mohou působit jako retardéry hoření. [16, 19, 21]

Základem je tedy titan a na něm jsou navázané dlouhé řetězce substituentů, především zbytky vyšších kyselin. Tyto kyseliny mají dlouhé řetězce a představují hydrofobní část. Interakce s řetězcem elastomeru je fyzikálního charakteru. Tento substituent označujeme jako chemicky nereaktivní. Kromě těchto nereaktivních substituentů mohou být na titanu navázané substituenty obsahující např. dvojnou vazbu. Ty mohou reagovat s řetězcem elastomeru za vzniku vazby, která je chemického charakteru. Tento substituent označujeme jako reaktivní. Struktura organotitanátů je zobrazena na Obr. 5. [16, 21, 22]



Obr. 5. Struktura organotitanátů [16]

Úprava povrchu plniva boritany a fosfáty

Úprava povrchu boritany se používá výhradně pro CaCO_3 (uhličitan vápenatý). Úpravou se dosáhne většího rozpuštění v elastomeru a lepších mechanických vlastností. Dochází však k negativnímu jevu – nastává výrazné snížení odolnosti proti hydrolyze. [16]

Úprava fosfáty je častější a opět používaná pro CaCO_3 . Jsou to látky obecného vzorce $\text{RO}-\text{PO}_3\text{H}_2$, - kde R je substituent, interagující s řetězcem elastomeru. Při použití nenasyceného substituentu při vulkanizaci sírou dávají dobré vlastnosti. [16]

Úprava UV zářením

Lze provádět i úpravy za použití vysokoenergetického záření. Zde nemusíme upravovat samotné plnivo, ale elastomer. Ozářením UV vzniknou na řetězcem elastomeru radikály, které jsou schopné reagovat se vzdušným kyslíkem na aldehydickou nebo ketonovou skupinu. Vzniknou tak místa s obsahem těchto skupin, která jsou hydrofilní. Povrch plniva je hydrofilní, takže mezi plnivem a řetězcem elastomeru pomocí této metody vzniknou fyzikální vazby. Úprava je vhodná při plnění minerálními plnivými. [23]

Úprava povrchu plniva plazmou

Jedná se o fyzikální způsob úpravy povrchu plniv, používaný s výhodou u sazí. Upravením povrchu sazí dosáhneme dobrých vlastností. Při použití klasických metod nedocílíme vždy dobrých vlastností, proto se provádí speciální úpravy

např. plazmou. Úprava povrchu sazí plazmou má dvě hlavní velké výhody. První výhoda je, že reakce probíhá pouze na povrchu částic sazí a úprava nemá vliv na sypné vlastnosti. Druhou výhodou je, že lze použít různé druhy atmosfér, čímž můžeme měnit vlastnosti adheze. Značné zvýšení adheze bylo prokázáno v inertní dusíkové atmosféře. [24]

Ostatní typy úprav povrchů plniv

Kromě výše popsaných způsobů úprav povrchů plniv se také používá mnoho dalších modifikátorů za účelem zlepšení vlastností světlých plniv. Používají se různé typy monofunkčních aminů, kde $C > 10$, aminokyseliny, izokyanáty, thioly, maleinanhydridy. Povrch plniva lze také částečně napolymerovat. Nejrozšířenější je úprava silany, ale vzhledem k jejich vysoké ceně je snazší zkoumat různé další modifikátory za účelem dosažení podobných vlastností jako u silanů. [16, 25]

1.7 Plniva

Prvotní snahou je naplnit materiál a zlepšit jeho vlastnosti. Čím více je jich přidáno do elastomeru, tím je větší jeho úspora. Při použití částicových plniv dosáhneme obvykle ztužujícího účinku (popsáno výše). Existují však také odpadní materiály, které nemají žádný ztužující účinek, ale je jich mnoho a tak je snazší je nějakým způsobem využít jinak, než pouhým skládkováním či spálením. Při výběru vhodného plniva je třeba vzít v úvahu, jaké hlavní změny vlastností má plnivo přinést a jaká bude cena a vztah k vulkanizaci. Níže jsou popsány jednotlivé typy plniv. [16]

Saze

Saze jsou nejpoužívanějším nanoplínivem v gumárenském průmyslu s velikostí primárních částic od 10 do 500 nm. Jedná se o druh uhlíku, který vzniká nedokonalým spalováním za omezeného přístupu vzduchu. Shlukováním primárních částic vznikají agregáty a shlukováním těchto agregátů vznikají aglomeráty, které připomínají svou strukturou hrozny. [26]

Saze mají dobrý ztužující účinek, ale zároveň plní i více funkcí, působí jako UV absorbér, pigment. [23, 26]

Hlavní faktory sazí ovlivňující vlastnosti vulkanizátu:

- Velikost primárních částic (měrný povrch)
- Struktura a chemická povaha povrchu

Na vlastnosti vulkanizátu má vliv měrný povrch a primární struktura. Chemická povaha povrchu plniv kromě výše popsaných jevů ovlivňuje také adhezi kaučukové směsi ke kordům a kovu při výrobě pláštěů pneumatik. Pro dobrou adhezi ke kordům a kovům je nutná přítomnost polárních skupin na povrchu sazí. Lze toho docílit povrchovou úpravou zavádějící tyto skupiny na povrch sazí tj. oxidací nebo úpravou plazmou. [24]

Silika SiO₂

Silika je používána jako světlé plnivo, vhodné pro výrobu bílých nebo barevných směsí. Z chemického hlediska jde o SiO₂ (oxid křemičitý). Tvar a velikost částic, tedy i ztužující účinek, je závislý na způsobu získávání. [26, 27]

Pro získání siliky se využívají dvě základní metody: za prvé přírodní těžbou minerálů na různých místech ve světě a následným mletím nebo drcením těchto surovin do určitého stupně. Tento typ siliky má velké částice, které se označují jako hrubé. Tento typ nemá dobrý ztužující účinek. Dále pak můžeme siliku získat chemickou úpravou natěžených hornin. Chemický způsob ovlivňuje velikost částic a lze dosáhnout částic velmi malých rozměrů. Tyto částice označujeme jako jemný typ siliky a ztužující účinek je srovnatelný se sazemi. [27]

Mezi tyto typy patří pozemní silika, diatomit, neuberg silika. [27]

Nejmenší částice (0,05 – 0,02 μm) získáme pyrolýzou. Tento typ siliky označujeme jako pyrogenní silika. Vyrábí se hydrolýzou SiCl_4 (chloridu křemičitého) za vysokých teplot. Tyto částice poskytují největší možné ztužení. [27]

Větší částice (0,04 μm) získáme srážením. Podstatou výroby srážené siliky je reakce Na_2SiO_3 (křemičitanu sodného) s kyselinami (sírovou, chlorovodíkovou). Takto získané částice siliky působí pozitivně při zpracování, např. při vytlačování poskytnou hladký povrch. Tento typ siliky nazýváme srážená silika. [27]

Největší částice siliky, získané chemickými způsoby (kolem 0,1 μm) nazýváme mikrosilika. Jsou vedlejším produktem při výrobě železokřemičité slitiny nebo křemíkových kovů. [27]

Uhličitan vápenatý CaCO_3

Jde o přírodní minerál, vyskytující se ze 4 % v zemské kůře. Lze ho tam nalézt ve formě křídly, mramoru. Všechny tyto formy jsou vhodné pro výrobu plniva. Liší se však bělostí a distribucí částic. Částice plniva lze z něj vyrábět buď drcením či mletím, nebo chemickým přepracováním. [28]

Plniva vyrobená drcením či mletím usazeniny uhličitanu vápenatého mají částice nepravidelného tvaru a mají širší distribuci. Tyto částice jsou obecně větší než 1 μm a jsou mírně znečištěné zbytky železa a manganu, čímž se snižuje bělost. Tento typ nevykazuje ztužující účinek, používá se především s cílem naplnit elastomer a tím snížit cenu. [28]

Plniva vyrobená chemickým přepracováním mají menší částice (průměr kolem 100 nm) a jsou dosti čisté, což umožňuje výrobu bílých směsí. Tento typ plniva má mírně ztužující účinek, usnadňuje vytlačování a tažení pásů. [28]

Kaolín

Kaolín je hliníkový silikát, se strukturálním vzorcem $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Tvar částic je především destičkovitý. Kaolín se obecně vyznačuje vysokou bělostí a odolností proti chemikáliím, tepelnou a rozměrovou stálost. Rozlišujeme dva typy kaolínu: hydratovaný a kalcinovaný kaolín. [29]

Hydratovaný kaolín má průměrnou velikost částic 0,2 – 5 μm . Jednotlivé typy se liší kromě velikosti částic také hodnotou pH, které je kolem 4 (pro kyselé kaolíny) až po neutrální. [29, 30]

Kalcinovaný (bezvodný) kaolín se získává kalcinací za vysokých teplot (600 – 1000°C) podle požadovaného stupně kalcinace. Velikost částic se pohybuje

kolem 1 – 2,5 μm a jejich tvar je více nepravidelný. Kalcinované kaolíny zvyšují tvrdost pryže. [29, 30]

Částice kaolínu opět vyžadují zlepšení adheze k elastomeru, proto se provádí povrchové úpravy kyselinami. [29, 30]

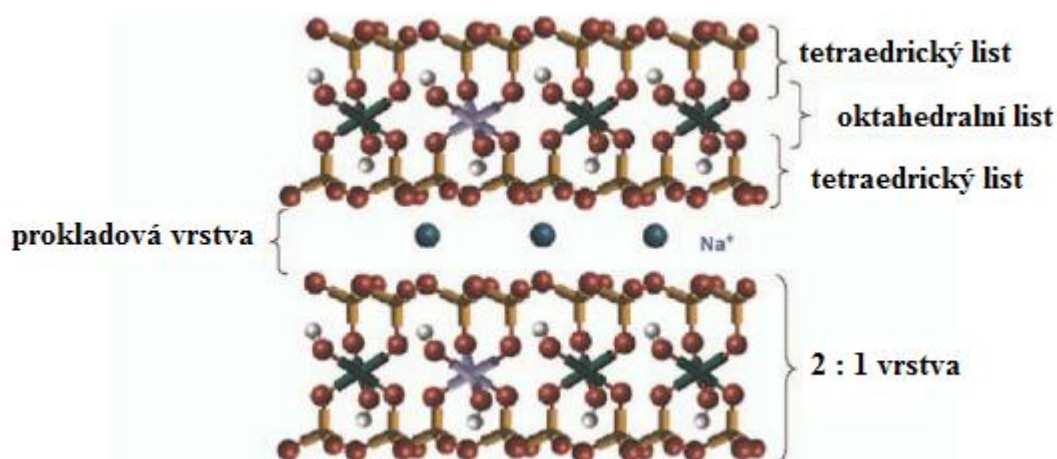
1.8 Nanoplňiva

Za nanoplňivo můžeme považovat každé plňivo, jehož částice mají rozměr 100 nm a méně. V poslední době se začínají nanoplňiva používat také v oblasti gumárenské. Mají určité výhody, jako např. velký měrný povrch. Další výhodou je, že výrazně zlepšují fyzikální a mechanické vlastnosti a je tedy je možno používat do elastomeru v menších množstvích. [31]

Jíly a organicky modifikované jíly

Patří mezi vrstevnaté materiály, nejznámější je montmorillonit (MMT). Jeho strukturu můžeme vidět na Obr. 6. MMT se skládá z 1 nm silné vrstvy s bočními rozměry 100 a 1000 nm. Základem je SiO_4 , který má tvar tetraedru s vrcholy kyslíku, kterými jsou spojeny ostatní atomy tetraedru SiO_4 . Vytváří tak tetraedrický list. Jeden atom kyslíku každého tetraedru je částí oktaedru, kde středem bývají alkalické kationty (Al, Fe, Mg, atd.). Problémem je, že MMT je hydrofilní, proto se provádí úprava, kdy je smíchán s organickým materiálem. Chemická podstata úpravy spočívá v tom, že se alkalické kationty vymění za kvarterní alkylové kationty s dlouhými řetězci (užívají se alkoholy $\text{C}_{16} - \text{C}_{22}$). Tím je zaručena dobrá interakce a rozmíchání v nepolárních typech kaučuků. [31]

Přidáním malého množství tohoto plňiva do elastomeru můžeme zlepšit výrazně fyzikální a mechanické vlastnosti, důležitou vlastností je výrazné snížení plynopropustnosti kolem 40 – 50 %. Obvykle se jíly míchají, např. se sazovými směsmi, kdy je do směsi přidáno malé množství jílu (asi 4 DSK). [31]



Obr. 6. Struktura jílu montmorillonitu [31]

Nanografit

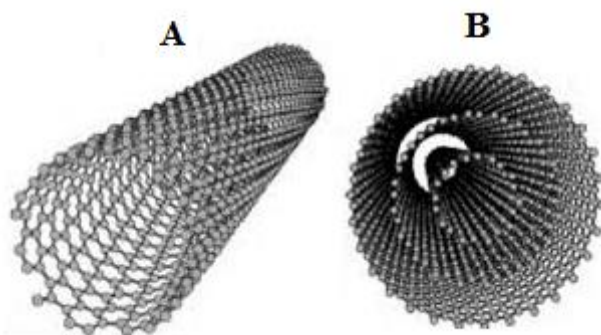
Grafit je forma uhlíku, s vrstevnatou strukturou. Samotná jedna vrstva se nazývá grafen. Grafit není čistý a rozděluje se podle tvaru částíček a obsahu nečistot. Nanografit se vyrábí syntézou grafitu. [31]

Vložením různých atomů prvků, molekul mezi jednotlivé vrstvy vznikají modifikované typy grafitu. Grafit, jehož vrstvy jsou spojeny s danou molekulou nebo atomem kovalentní vazbou, nazýváme kovalentní typy grafitu. Příkladem mohou být např. oxid grafitu, fluorit grafitu, atd. Atom je také možno vkládat do mřížky grafitu. [32]

Díky možnosti vkládání atomů prvků mezi vrstvy nebo mřížky tak vznikají různé typy, které mohou nalézat uplatnění v gumárenském a plastikářském odvětví, kde může být dosaženo dobrých mechanických vlastností a také odolnosti proti pronikání různých plynů. [31, 32]

Uhlíkové nanotrubičky

Mezi další typy nanoplňiv používané v elastomerech, patří uhlíkové nanotrubičky. V podstatě jde o grafit stočený do trubičky, jejichž průměr se pohybuje od 1 – 50 nm, délka bývá řádově v mikrometrech. Tyto trubičky mohou být jednostěnné, nebo mnohostěnné. Dále pak existuje mnoho typů, které se liší uspořádáním uhlíkových atomů, nebo některé vrstvy mohou mít tvar kužele nebo tvořit různé výstupky. Lze na ně zavádět i různé chemické skupiny. Struktura nanotrubiček je nakreslena na Obr. 7. kde A je jednostěnná a B je mnohostěnná nanotrubička. [32, 33]



Obr. 7. Struktura nanotrubiček [33]

Přidáním uhlíkových nanotrubiček do elastomeru se zlepší především pevnost v tahu, modul pružnosti, ale sníží se prodloužení při přetržení. Vulkanizát má rovněž nízkou plynopropustnost, což je předmětem výzkumu, tyto typy mohou nalézt uplatnění především ve vojenství. [34, 35]

Nanoceluloza

Nanoplňiva lze také získat z přírodních látek. Takovým příkladem může být celulóza a z ní získaná vlákna. Zdroje celulózy mohou být např. konopí, len, banánové slupky, kokosové skořápky, atd. Nanocelulózá vlákna o průměru 5 – 60 nm mohou být extrahována z různých přírodních vláken, jako konopí, kukuřičných klasů, palmového dřeva. Vlákna jsou pak chemicky ošetřena. Poměrně dobrých mechanických vlastností (vysoká pevnost v tahu) lze dosáhnout přípravou nanocelulózových vláken o délce 82 – 102 nm a průměru 4 – 10 nm z cukrové třtiny, nebo nanocelulózových vláken připravených z datlovníku.

Naopak pevnost v tahu zhoršují nepravidelná vlákna z bambusu o délce 180 – 270 µm díky špatné adhezi k elastomeru. Působí jako neztužující plnivo. [31]

Škrobové nanokrystaly

Škrob je bílý prášek a získává se extrakcí z rostlin. Nativní škroby obsahují 15 – 45 % krystalické složky. Tato krystalická složka se skládá z krystalického škrobu, škrobových nanokrystalů, mikrokystalického škrobu a hydrolyzovaného škrobu. [31]

Pro nás mají význam škrobové nanokrystaly, kdy při použití tohoto plniva se s rostoucí koncentrací snižuje poměrné prodloužení, ale dochází k velmi výraznému narůstání pevnosti v tahu. [31]

2. BARIÉROVÉ VLASTNOSTI VULKANIZÁTŮ

V plastikářském a gumárenském průmyslu bývají také důležitou součástí bariérové vlastnosti. Zpravidla jde o různé druhy obalů, které jsou používány především v potravinářství. Ty pak musí splňovat různé požadavky na bariérové vlastnosti, jako je zamezení přístupu vzduchu, vlhkosti a mikroorganismů k potravíně a naopak z druhé strany nesmí propustit inertní atmosféru např. dusík, která chrání potravinu před vnikem mikroorganismů. V gumárenském průmyslu jde především o pneumatiky, membrány a dále plynové masky nebo obuv, které mohou mít uplatnění ve vojenské technice, k ochraně osob před různými nebezpečnými plyny. Velkou skupinou výrobků, u kterých testujeme bariérové vlastnosti, jsou dále hadice a pláště pneumatik. Bariérové vlastnosti ovšem nejsou jenom vztaženy na průchod plynů přes materiál. Důležité bariérové vlastnosti jsou také odolnost průchodu hluku a vibracím. Výrobky musí dále splňovat zdravotní nezávadnost a vykazovat dobré mechanické vlastnosti. [36]

2.1 Difuze v polymerních materiálech

Difuze neboli transport nízkomolekulární látky přes polymerní membránu závisí na charakteru pronikající látky a polymerní membrány. Hnací silou procesu je vždy gradient; teploty, tlaku nebo koncentrace. Nejznámější jsou tři druhy modelů popisu transportu přes polymerní membránu a to molekulární, rozpustně-difuzní model (fenomenologická teorie) a Maxwell-Stefanova teorie. [36, 37]

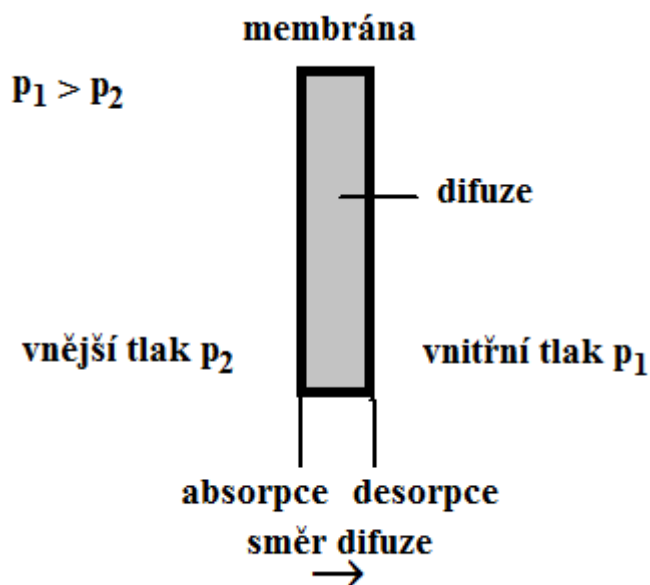
Molekulární teorie

Vychází z kinetické teorie plynu, kdy plyn považujeme za ideální. Molekuly permeantu konají neustálý neuspořádaný pohyb. Rychlost pohybu molekul roste se zvyšující se teplotou. Polymerní membrána je složena z dlouhých řetězců, kde mezi řetězci existují mezery. Molekuly permeantu naráží do polymerní membrány a náhodně vniknou do mezery mezi řetězci. Pokud je mezera větší než velikost molekuly, je molekula pohlcena a dále prostupuje mezi jednotlivými mezerami, až na konec membrány, kde ji pak opustí. Difuze tak závisí na velikosti molekuly permeantu, kdy objemné molekuly prostoupí mezerami hůře. [37]

Rozpustně-difuzní (fenomenologická teorie)

Platí za předpokladu, že polymer bude považován za rozpouštědlo, permeant za rozpuštěnou látku. Difuzní koeficient je v polymerních systémech konstantní. Transport permeantu můžeme rozdělit do těchto fází. [38]

1. Rozpouštění a absorpce na povrchu polymerní membrány
2. Rozpouštění permeantu v membráně a následná difuze membránou
3. Desorpce permeantu na druhé straně polymerní membrány



Obr. 8. Schéma membránové separace [38]

Uvažujme, že difuze probíhá pro zjednodušení pouze v jednom směru (x). Za konstantní teploty a tlaku lze difuzní proces popsat difuzním koeficientem difundující látky podle 1. Fickova zákona. [38]

$$J = -D\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right) \quad (4)$$

Kde:

C – Koncentrace plynu [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$]

J – Hustota difuzního toku [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$]

D – Difuzní koeficient [$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$]

V první fázi probíhá absorpce na povrchu polymerní membrány, vzniká velmi zředěný roztok. Systém je ideální. Koncentraci plynu můžeme vyjádřit podle Henryova zákona, který říká, že koncentrace se mění lineárně s tlakem. [38]

$$C = K \cdot p \quad (5)$$

Diferenciací dostaneme:

$$dC = p \cdot dK + K \cdot dp \quad (6)$$

K je konstantní, pak člen $p \cdot dK = 0$, dostaneme:

$$dC = K \cdot dp \quad (7)$$

Po dosazení do rovnice (4) dostaneme:

$$J = - \frac{D \cdot K \cdot dp}{dx} \quad (8)$$

Kde výraz:

$$D \cdot K = P_e \quad (9)$$

Označíme-li jako koeficient permeability P_e pak dostaneme:

$$J = \frac{-P_e \cdot dp}{dx} \quad (10)$$

Řešením diferenciální rovnice (7) s počátečními podmínkami při $x=0$, $p=p_1$ a $x=d$, $p=p_2$ dostaneme vztah pro permeační koeficient.

$$P_e = \frac{J \cdot d}{p_1 - p_2} \quad (11)$$

Kde:

d – tloušťka polymerní membrány [m]

$p_1 - p_2$ – rozdíl tlaků na vstupní a výstupní části membrány [Pa]

Maxwell-Stefanova teorie

Jde o víceparametrový model. Popisuje difuzi podrobněji než Fickův zákon a používá se tam, kde je platnost Fickova zákona omezena. Používá se tedy pro směsi plynů a pro vícevrstvé polymerní membrány. Pro praxi je tedy významná. Má složitější matematické řešení. [39]

$$d_i = RT \sum_{j \neq i}^n \frac{x_j J_i - x_i J_j}{c D_{ij}} \quad (12)$$

Kde:

d_i - Hnací síla částice i

$X_i; X_j$ - Molární koncentrace [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$]

$J_i; J_j$ - Hustota difuzního toku v $i; j$ prostředí [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-2}$]

\mathcal{D}_{ij} – Maxwell-Stefanův difuzní koeficient, definovaný jako $\mathcal{D}_{ij} = \frac{p}{f_{ij}}$

p – celkový tlak [Pa]

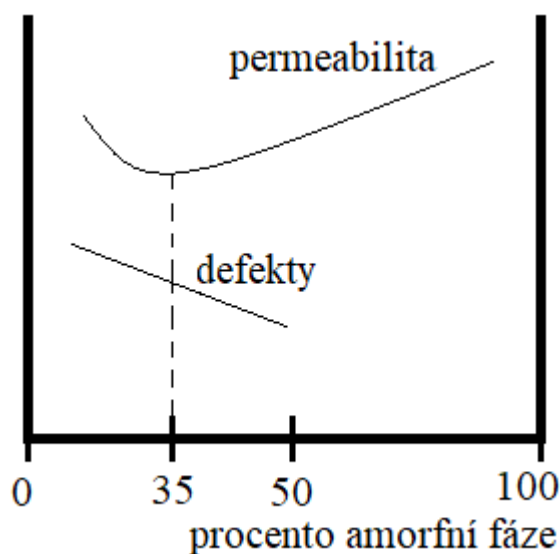
f_{ij} - součinitel odporu, který částice i pociťuje jako výsledek interakcí s částicemi j

Dalšími méně známými modely popisujícími difuzi směsi plynů přes několikvrstvé membrány jsou Teorell-Meyer-Siever model (TMSM), Donnan Steric Pore model (DSPM). [39]

2.1 Vliv různých parametrů na difuzi

Struktura polymeru

Polymery s objemnými skupinami nebo postranními řetězci mají nižší permeabilitu než stericky stíněné. V semi-krystalických polymerech je situace složitější, pro porozumění zobrazena na Obr. 9. Jak je obecně známo, permeabilitu v dokonalém krystalu můžeme zanedbat. Difuze potom probíhá kolem krystalů a mezi nimi tedy defekty krystalu. Nejnižší permeabilitu vykazují polymery s obsahem 35 % amorfní fáze (tedy 65 % krystalické). Dále s rostoucím podílem amorfní fáze permeabilita roste, neboť se objevuje větší množství defektů v krystalu. U polymerů s obsahem amorfní fáze nad 50 % je difuze funkcí molekulové hmotnosti. Polymery s nižší molekulovou hmotností tedy s kratšími řetězci mají vyšší permeabilitu než polymery s delšími řetězci. [40]



Obr. 9. Vliv struktury polymeru na difuzi přes polymerní membránu [40]

Vliv plniva

- **Tvar plniva** - Obecně platí, že plniva s destičkovitou strukturou budou vykazovat nejnižší permeabilitu. Je to způsobeno tím, že molekula permeantu je donucena procházet přes polymerní membránu delší dráhou. [41]
- **Koncentrace plniva** - S rostoucí koncentrací plniva permeabilita klesá. Závislost permeačního koeficientu na stupni plnění je možno popsat rovnicí [41]

$$P = P_M \left(\frac{1-\varphi}{1+a\cdot\varphi} \right) \quad (13)$$

Kde:

P – Permeační koeficient celého kompozitu [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$]

P_M – Permeační koeficient polymerní matrice [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$]

φ – Objemová koncentrace plniva [-]

a – tvarový faktor plniva [-]

Pro systém s nízkou koncentrací plniva $\varphi \rightarrow 0$ je $P = P_M$ a pro systém plněný 100 % $\varphi \rightarrow 1$ je $P = 0$.

Vliv změkčovadel

S rostoucí koncentrací změkčovadel v polymeru permeace roste. Vlivem změkčovadla dochází k oddalování jednotlivých řetězců polymeru. Tím vznikají mezi řetězci mezery, kudy pak snadněji difundují molekuly permeantu. [41]

Vliv teploty

V amorfních a kaučukových polymerech tvoří plyn v polymeru velmi zředěný roztok. Díky tomu nedochází k deformaci polymerní matrice plynem a koeficient difuze je nezávislý na množství absorbovaného plynu. Teplotní závislost permeačního koeficientu lze popsat Arrheniovou rovnicí. [39]

$$P = P_0 e^{\frac{-E}{RT}} \quad (14)$$

Kde

E – aktivační energie [$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$]

T – termodinamická teplota [K]

R – molární plynová konstanta $8,3143$ [$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$]

S rostoucí teplotou dochází k větším oscilacím řetězců elastomeru tzn. k většímu mikrobrownovému pohybu a tím následně vzniká větší volný objem mezi makromolekulami kaučuku, což má za následek snadnější difundaci molekuly permeantu a plynopropustnost tedy roste. Naopak při nižších teplotách vykazují řetězce elastomeru malý mikrobrownův pohyb a tím je menší volný prostor mezi řetězci elastomeru což má za následek horší difundaci molekuly permeantu a tedy nižší plynopropustnost. [42, 43]

Vliv polarity

Polární molekula permeantu snadněji proniká polárním materiálem a naopak. [39]

2.2 Propustnost polymerní membrány pro vodní páru

Jde o transport vodní páry porézním prostředím. V praxi je uplatňováno na různých čistících filtrech, sportovních oblečeních, obuv atd. Vodní pára obsažená

ve vzduchu difunduje do míst s nižším parciálním tlakem. Za předpokladu, že difuze probíhá pouze v ose x, můžeme hmotnostní tok vodní páry vyjádřit. [41]

$$\delta = \frac{\Delta m \cdot d}{A \cdot t \cdot \Delta p} \quad (15)$$

Kde:

d – tloušťka vzorku [m]

A – plocha vzorku [m²]

t – doba expozice [s]

Δp – rozdíl parciálních tlaků [Pa]

Δm – množství prodifundované vodní páry za dobu t. [Kg] Stanoví se vážením.

2.3 Zvukové vlastnosti

Zvukové vlastnosti také patří mezi bariérové vlastnosti. Jde o zabránění pronikání zvukových vln. Zde má význam zvuková pohltivost a přenosový útlum. [44]

Zvuková pohltivost

Schopnost materiálu pohlcovat zvukové vlny.

$$I = \frac{100 \cdot A_E}{A_I} \quad (16)$$

Kde:

A_E – Intenzita zvukové vlny pohlcené materiálem [W.m⁻²]

A_I – Intenzita zvukové vlny dopadající na materiál [W.m⁻²]

Přenosový útlum

Schopnost materiálu tlumit mechanické vibrace. Je to logaritmická funkce poměrů amplitud rychlosti na vstupu a výstupu materiálu. Tato funkce se nazývá funkcí přenosového útlumu [45, 47]

$$D = 20 \cdot \log\left(\frac{v_1}{v_2}\right) \quad (17)$$

Kde:

v₁ – Amplituda rychlosti na vstupu [m.s⁻¹]

v₂ – Amplituda rychlosti na výstupu [m.s⁻¹]

V případě harmonicky buzených vibrací je možno funkci přenosového útlumu D vyjádřit následujícím způsobem:

$$D = 20 \cdot \log\left(\frac{y_1}{y_2}\right) = 20 \cdot \log\left(\frac{a_1}{a_2}\right) \quad (18)$$

Kde:

y_1 (a_1) – Amplituda posunutí (zrychlení) na vstupní straně testovaného vzorku
 y_2 (a_2) – Amplituda posunutí (zrychlení) na výstupní straně testovaného vzorku

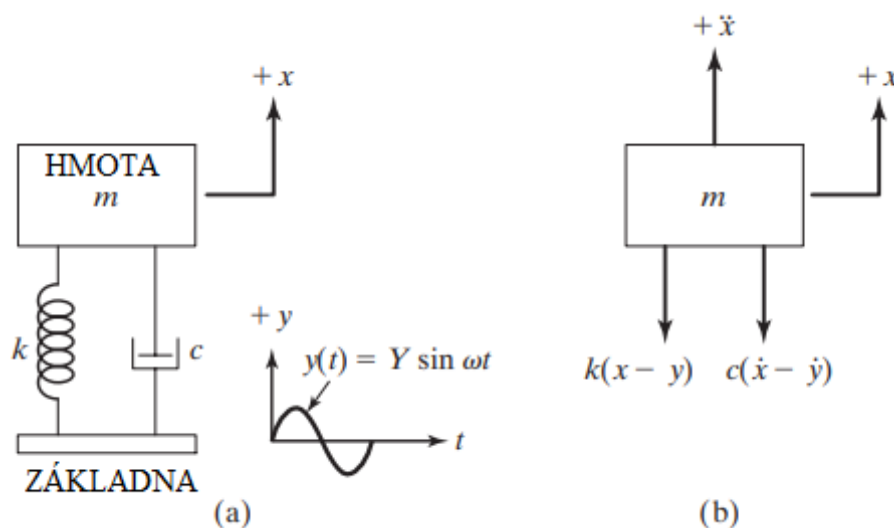
Mohou nastat tři případy:

$D > 0$ dochází k tlumení vibrací

$D < 0$ dochází k rezonanci

$D = 0$ dochází k přenosu vibrací

Harmonicky excitovaný systém pružiny a pístu (Kelvinův model) s jedním stupněm volnosti, který je vystaven nucenému kmitání, je znázorněn na Obr. 10. Zde je kmitavý pohyb základny uvažován ve tvaru $y(t) = Y \cdot \sin(\omega t)$, který se přenáší na hmotnost m ; pružinou (tuhosti k) a tlumičem s koeficientem tlumení c . Kmitavý pohyb hmoty je uvažován $x(t) = X \cdot \sin(\omega t - \varphi)$ a to s fázovým posunem φ .



Obr. 10. Systém vystavený nucenému kmitání [43]

Pak celkové posunutí lze popsat diferenciální rovnicí:

$$m \cdot x'' + c \cdot (x' - y') + k \cdot (x - y) = 0 \quad (19)$$

Po roznásobení a převedení y na pravou stranu dostáváme:

$$m \cdot x'' + c \cdot x' + k \cdot x = c \cdot y' + k \cdot y \quad (20)$$

Po dosazení z rovnic kmitavého pohybu pro hmotu a základnu dostáváme:

$$k \cdot X \sin(\omega t - \varphi) - m \cdot X \omega^2 \sin(\omega t - \varphi) + c \cdot X \omega \cos(\omega t - \varphi) = c \cdot Y \omega \cos(\omega t) + k \cdot Y \sin(\omega t) \quad (21)$$

Dále úpravou získáme:

$$X \cdot \{c \omega \cdot \cos(\omega t - \varphi) + [k \cdot \sin(\omega t - \varphi) - m \cdot \omega^2 \sin(\omega t - \varphi)]\} = Y [c \cdot \omega \cos(\omega t) + k \cdot \sin(\omega t)] \quad (22)$$

Určením umocněním velikosti amplitud dostaneme:

$$X \cdot \sqrt{(k - m\omega^2)^2 + c^2\omega^2} = Y \cdot (\sqrt{c^2\omega^2 + k^2}) \quad (23)$$

Poté je index posunutí (anglický výraz displacement transmissibility) nebo – li index přenosu mechanického kmitání T_d dán rovnicí:

$$T_d = \frac{X}{Y} = \sqrt{\frac{k^2 + (c \cdot \omega)^2}{(k - m \cdot \omega^2)^2 + (c \cdot \omega)^2}} = \sqrt{\frac{1 + 4 \cdot \zeta^2 \cdot r^2}{(1 - r^2)^2 + 4 \cdot \zeta^2 \cdot r^2}} \quad (24)$$

Kde $\zeta = 0.5 \cdot c / (m \cdot k)^{0.5}$ poměr tlumení, $r = \omega / \omega_n$ je poměr frekvencí a $\omega_n = (k/m)^{0.5}$ je vlastní netlumená frekvence oscilátoru. [45, 46, 47]

Užitím rovnic (17) a (24) je možno získat vztah mezi funkcí přenosového útlumu (D) a transmisibilitou (T_d):

$$D = 20 \cdot \log \frac{1}{T_d} \quad (25)$$

Za podmínky $dT_d/dr = 0$ z rovnice (24) můžeme získat frekvenční poměr r_0 kde má index transmisibility (přenosu mechanického kmitání) své maximum (nebo funkce přenosového útlumu minimum). [46, 47]

$$r_0 = \frac{\sqrt{\sqrt{1 + 8 \cdot \zeta^2} - 1}}{2 \cdot \zeta} \quad (26)$$

Je zřejmé, že lokální extrémů indexu transmissibility nebo přenosové funkce se s rostoucím poměrem tlumení ζ posouvají k nižším hodnotám frekvenčního poměru r_0 . [46, 47]

V gumárenském průmyslu představuje metoda měření funkce přenosového útlumu nedestruktivní testovací metodu oproti tahovým zkouškám. S rostoucí tuhostí pryže klesá hodnota poměru tlumení ζ a minimum funkce přenosového útlumu se posouvá k vyšším hodnotám frekvenčního poměru r_0 a u měkkých pryží je tomu naopak. [47]

Mohou nastat tři případy výsledků indexu přenosu mechanického kmitání T_D

$T_D > 1$ dochází k rezonanci

$T_D = 1$ dochází k přenosu vibrací

Je-li T_D v intervalu (0; 1) dochází k tlumení vibrací

3. SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

Uvedené informace pochází z aktuálních článků z časopisů ve vědeckých databázích. Tyto články se týkají studia vlivu plniv na mechanické a bariérové vlastnosti pryžových výrobků.

Hedaytollah Sadeghi Ghari, Azam Jalali-Arani. Nanocomposites based on natural rubber, organoclay and nano-calcium carbonate: Study on the structure, cure behavior, static and dynamic-mechanical properties

Článek z roku 2016, který se zabývá kaučukovými směsmi na bázi přírodního kaučuku. Hlavním plnivem byl nano uhličitán vápenatý v různých koncentracích 0; 5; 10 a 15 phr. U daných vzorků byly prováděny mechanické zkoušky a zkoušky chemické odolnosti. Výsledky ukázaly, že již v malých koncentracích dochází ke značným zlepšením vlastností a to především pevnosti v tahu a chemické odolnosti.

Yude Zhang, Qinfu Liu, Qian Zhang, Yiping Lu. Gas barrier properties of natural rubber/kaolin composites prepared by melt blending.

Studie z roku 2010, zaměřená na vliv množství kaolínu v gumárenské směsi na bariérové vlastnosti. Základem směsi byl přírodní kaučuk. Byla použita dvě plniva a to silanem modifikovaný kaolin a silika. Modifikovaný kaolin byl připraven pomocí reakce silanu ve vodě. U siliky nebyla provedena žádná povrchová úprava. Povrchově upravený kaolin byl zamíchán do směsi v množství 0; 10; 20; 30; 40; 50; 60 a 70 phr. Koncentrace siliky byla u všech směsí konstantní. Na vzorcích byly zkoumány základní zkoušky pryže včetně propustnosti a to pro dusík. Ukázalo se, že s rostoucím stupněm plnění výrazně klesá propustnost pro dusík.

M.Arroyo, M.A.López-Manchado, B.Herrero. Organo-montmorillonite as substitute of carbon black in natural rubber compounds.

Starší studie z roku 2003 zaměřená na výzkum modifikovaného montmorillonitu v NR (přírodním kaučuku). Montmorillonit byl modifikovaný oktadecylaminem. Následně byly vytvořeny tyto směsi: S obsahem 10 DSK nemodifikovaného montmorillonitu bez sazí, s obsahem 10 DSK modifikovaného montmorillonitu bez sazí, potom dále směsi s obsahem 10 a 40 DSK sazí bez montmorillonitu, směsi s obsahem 10 DSK nemodifikovaného montmorillonitu pro 10 a 40 DSK sazí a směsi s obsahem 10 DSK modifikovaného montmorillonitu pro 10 a 40 DSK sazí. Ukázalo se, že modifikovaný montmorillonit urychluje vulkanizaci a zvyšuje síťovou hustotu. Mechanické vlastnosti u směsi s 10 DSK modifikovaným montmorillonitem bez sazí jsou srovnatelné se směsí s obsahem 40 DSK sazí bez montmorillonitů.

A.Saritha, Kuruvilla Joseph, Sabu Thomas, R.Muraleekrishnan. Chlorobutyl rubber nanocomposites as effective gas and VOC barrier materials

Práce z roku 2011. V práci byl zkoumán vliv nanoplňiv na bariérové vlastnosti. Použitým plnivem byl vrstevnatý organicky modifikovaný nanojíl Cloisite 15 A, který byl zamíchán do CIIR v množství 2; 5; 10 a 20 DSK. Smíchání plniva a kaučuku bylo provedeno rozpuštěním v roztoku. Po odpaření rozpouštědla a vysušení byly na dvouválcí přidány další přísady. Vzorky pak byly testovány na mechanické vlastnosti a plynopropustnost. Výsledky ukázaly, že nejlepší pevnost v tahu byla dosažena při obsahu 10 phr plniva. Hodnoty plynopropustnosti klesaly s rostoucí koncentrací plniva.

A.Usuki, A.Tukigase, M.Kato. Preparation and properties of EPDM-clays hybrids.

Článek z roku 2001. Práce se zabývá EPDM směsmi za použití plniva montmorillonitu sodného (Na-MMT). Plnivo bylo chemicky upraveno oktadecylaminem. Modifikované plnivo bylo smícháno s EPDM elastomerem pomocí dvoušnekového vytlačovacího stroje. Následně byly zamíchány na dvouválcí ostatní přísady. Pryžové vzorky byly podrobené testování na mechanické vlastnosti a plynopropustnost. Směsi plněné modifikovaným Na-MMT vykazovaly dvakrát vyšší pevnost v tahu a o 30 % nižší plynopropustnost než neplněné EPDM.

Yanbin Cui, S.I.Kundalwal, S.Kumar. Gas barrier performance of graphene/polymer nanocomposites.

Práce z roku 2015, ve které byla studována plynopropustnost grafenových nanokompozitů. Grafenové vrstvy v polymerní matrici jsou schopny v polymerní matrici vytvářet zakřivenou dráhu, která působí jako bariéra pro plyny. Grafen takto působí díky svým vlastnostem (vysoká mechanická pevnost, tepelná a elektrická vodivost, vysoká adheze k polymerní matrici). V posledních letech bylo navrženo mnoho grafenů různých tvarů. Při jeho použití byla zjištěna velmi nízká propustnost pro helium a pro oxid uhličitý. Dle vývoje je možná aplikace v různých spalovnách pro separaci plynů, filtry, odlučovače páry.

Pooria Pasbakhsh, H.Ismail, M.N.Ahmad Fauzi, A.Abu Bakar. EPDM/modified halloysite nanocomposites.

Studie z roku 2010, zabývající se nanoplňivem – ve tvaru nanotrubiček. Základem byl EPDM kaučuk a plnivem halloysitové nanotrubičky (HMTs), které byly chemicky upraveny metakryloxypropyltrimetoxysilanem (MPS) za účelem dosažení lepší dispergace než nemodifikované (HMTs). Plnivo bylo zamícháno do EPDM elastomeru v různých koncentracích a dále byly připraveny vzorky pro testování. Výsledky z tahových zkoušek ukázaly, že pevnost v tahu a M_{100} s použitím modifikovaných (HMTs) vzrostla asi o 1 MPa oproti neupravenému plnivu.

Amit Das, Klaus Werner Stöckelhuber, René Jurk, Dieter Jehnichen a Gert Heinrich. A general approach to rubber-montmorillonite nanocomposites: Intercalation of stearic acid.

Studie z roku 2011 se zabývá modifikací montmorillonitu kyselinou stearovou. Montmorillonit je vrstevnatý silikát s destičkovitou strukturou, který se v kaučukových směsích hůře rozmíchává. Toto plnivo bylo modifikováno kys. stearovou ve vysoké koncentraci a následně bylo zamícháno do NR (přírodního kaučuku) a EPDM (etylenpropylenového kaučuku). Výsledné vulkanizáty byly testovány na mechanické vlastnosti a dispergaci. Získané výsledky z dispergátoru potvrdily u směsí se stearinem modifikovaného montmorillonitu vyšší interkalaci a exfoliaci montmorillonitových struktur než u směsí bez modifikací.

Anna Laskowska, Marian Zaborski, Gisele Boiteux, Olivier Gain, Anna Marzec a Waldemar Maniukiewicz. Effect of unmodified layer double hydroxides MgAl-LDHS with various structures on the properties of filled carboxylated acrylonitrile-butadiene rubber XNBR.

Studie z roku 2014 zabývající se vulkanizací karboxylovaného butadien-akrylonitrilového kaučuku za pomoci hydroxidů hořečnatohlinitých. Tyto hydroxidy měly prvky Mg a Al v různém zastoupení. Hydroxidy měly plnit funkci vulkanizačního činidla a zároveň i plniva. Do kaučuku byly zamíchány v hnětiči bez dalších přísad v množství 2,5; 5; 10; 20 a 30 DSK. U výsledných vulkanizátů byly zkoumány mechanické vlastnosti a bariérové vlastnosti. Výsledné vulkanizáty vykazovaly výborné mechanické a bariérové vlastnosti již při nízkých koncentracích ve směsi. Vulkanizáty s vyšším zastoupením hořčíku Mg/Al kolem 2/1 vykazovaly tepelně vratnou průhlednost vulkanizátů.

Zhenghai Tang, Chengfeng Zhang, Lixin Zhu, Baochun Guo. Low permeability styrene butadiene rubber/boehmite nanocomposites modified with tannic acid.

Studie z roku 2016 zabývající se modifikací plniva boehmitu. Boehmit je monohydrát oxidu hlinitého ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Toto plnivo bývá hůře dispergované v kaučukových maticích. V článku bylo použito modifikační činidlo kyselina taninová, která má zajistit dobrou dispergaci v matici. Modifikace probíhala po 2 hod. ve vodě při 80 °C. Následně bylo upravené plnivo v různých koncentracích smícháno na dvouválcích s SBR kaučukem a ostatními přísadami. U pryžových vzorků byly testovány mechanické vlastnosti včetně plynopropustnosti pro dusík. Výsledky ukázaly výrazné zlepšení mechanických vlastností a plynopropustnosti pro modifikované plnivo. U mechanických zkoušek bylo nejlepších výsledků dosaženo při koncentraci 20 a 40 phr modifikovaného plniva ve směsi, kde vzrostla pevnost v tahu až o 8 MPa oproti vzorkům s neupraveným plnivem. Při obsahu kolem 60 phr upraveného plniva ve směsi výrazně klesla plynopropustnost pro dusík.

Nabil Hayeemasae, Zareedan Senseem, Kannika Sahakaro and Hanafi Ismail. Maleated natural rubber/halloysite nanotubes composites.

Studie z roku 2020 zabývající se kaučuky plněnými halloysitovými trubičkami. Vzhledem k lamelární struktuře poskytují nízkou plynopropustnost. Na povrchu halloysitových trubiček jsou polární skupiny, což má za následek špatnou kompatibilitu s nepolárními kaučuky. Zde byl upraven přírodní kaučuk maleinanhydridem v množstvích 0; 1; 2; 4; 6 a 8 DSK. Modifikace probíhala v komůrce na Brabendru při 145 °C po dobu 10 min. Vznikl tak modifikovaný přírodní kaučuk maleinanhydridem. Následně byly do modifikovaného kaučuku zamíchány ostatní přísady, včetně halloysitových nanotrubiček a to v množství 10 DSK. Vulkanizáty byly následně testovány na dynamické a mechanické vlastnosti. Nejlepší mechanické vlastnosti (M_{100} ; M_{300} a pevnost v tahu) vykazovala směs modifikovaná maleinanhydridem v množství 4 DSK.

Long Zheng, Stephen Jerrams, Zongchao Xu, Liqun Zhang, Li Liu a Shipeng Wen. Enhanced gas barrier properties of graphene oxide/rubber composites with strong interfaces constructed by graphene oxide and sulfur.

Studie z roku 2020, která pojednává o plynopropustnostech SBR směsí plněné grafenem a modifikovaným grafenem. Grafen vzhledem k lamelární struktuře poskytuje vulkanizátům nízkou plynopropustnost. Na povrchu jsou ale obsaženy polární kyslíkové skupiny, což vede k nekompatibilitě s nepolárními kaučuky jako NR (přírodní) a SBR (butadienstyrenový). Zde byl grafen modifikován sírou, aby tak vznikla kovalentní vazba kaučuk-síra-grafen. Sírou modifikovaný grafen byl připraven tak, že byl nejprve grafen exfoliován v deionizované vodě, následně byl přidán roztok $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (thiosíran sodný) a po určité době byl přidán roztok HCL (kyseliny chlorovodíkové). Následovala centrifugace a vysušení vzniklého sírou modifikovaného grafenu. Zde byla využita reakce thiosíranu sodného s kyselinou chlorovodíkovou za vzniku síry. Tato vzniklá síra se navázala na grafen za vzniku sírou modifikovaného grafenu. Vzniklý modifikovaný grafen byl zamíchán do SBR kaučuku. Vytvořené vzorky byly testovány na plynopropustnost pro dusík a ukázalo se, že vzorky se sírou modifikovaným grafenem vykazovaly až o 50,7 % nižší plynopropustnost pro dusík než čistý SBR. Samotný nemodifikovaný grafen v SBR poskytuje plynopropustnost jen 23,3 % nižší než čistý SBR.

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Cílem dizertační práce je:

1. Vypracování literární rešerše zaměřené na složení kaučukových směsí a vlivů různých parametrů na bariérové vlastnosti vulkanizátů.
2. Připravit kaučukové směsi s různými typy plniv - neupravenými a modifikovanými a vulkanizačními systémy
3. Připravit vzorky pro testování
 - Základních mechanických zkoušek (tahové zkoušky, tvrdost a odrazová pružnost)
 - Plynopropustnosti
 - Akustických vlastností
4. Vyhodnocení a interpretace závěrů.

5. POUŽITÉ MATERIÁLY

SBR – 1500 - butadien styrenový kaučuk s obsahem 23,5 % styrenu. Výrobce Synthos Kralupy a.s., Kralupy nad Vltavou, Česká republika.

Silica Perkasil KS – 408 – srážený typ od výrobce Grace (Columbia, USA) olejová absorbce dibutyl phtalat (DBPA) 244 ml/100g, měrný povrch 175 m².g⁻¹, hustota 0,17g.cm⁻³.

Cloisite 15 A – Nanojíl, hustota 1,66 g.cm⁻³, výrobce Songhan Plastic Technology, Šanghaj, Čína.

Kaolin – od výrobce KKA KA Kaznějov, ČR hustota 2,65 g.cm⁻³

ZnO - aktivátor vulkanizace výrobce SlovZink a.s. (Košeca, Slovakia).

Stearin - výrobce Setuza a.s. (Ústí nad Labem, Czech Republic).

Vulkanox 4020 - antiozonant chemický název N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine výrobce Lanxess (Brusel, Belgie).

Nytex 810 – Změkčovač, naftenický olej od výrobce Nynas Stockholm Sweden.

Síra - typ Crystex OT33, výrobce Eastman Chemical company (Kingsport, Tennessee, USA). Vulkanizační činidlo

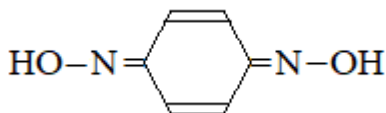
TBBS - N-terc-butyl-benzothiazol sulfonamid (TBBS) od Duslo a.s. (Šaľa, Slovensko)

CBS – Urychlovač vulkanizace, chem. název N-Cyclohexyl-2-benzothiazol sulfenamid

DPG – Urychlovače vulkanizace, chem. název Difenyl guanidin

MBTS-80 – aktivátor chinondioximové vulkanizace, chemický název bis(2-benzothiazolyl)disulfid od výrobce RheinChemie.

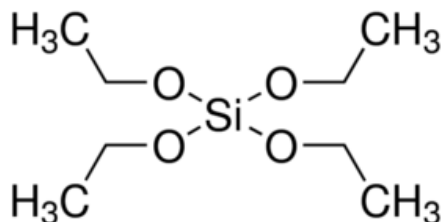
p - Chinondioxim – Vulkanizační činidlo, strukturní vzorec můžeme vidět na Obr. 11.



Obr. 11. strukturní vzorec p-chinondioxim

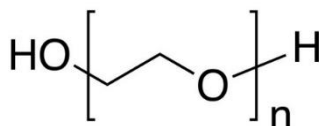
Peroxid – Obchodní název Perkadox 1440 Bpd. Vulkanizační činidlo, chemický název Di(tert – butylperoxyisopropyl)benzen. Inertní nosič je 40% uhličitán vápenatý se silikou. Výrobce AkzoNobel v USA.

Modifikátory plniva – Použitými modifikátory plniva byly: TEOS – Tetraethylortosilan, jehož strukturní vzorec můžeme vidět na Obr. 12. (Dále v textu uváděn jako TEOS) a TESPT – Bis(trietoxysilylpropyl)tetrasulfan. (Dále v textu uváděn jako TESPT). Tento silan byl použitý za účelem porovnání silanů.

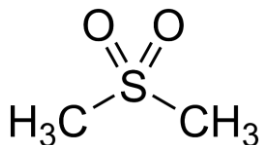


Obr. 12. Strukturní vzorec použitého TEOS

Polyetylen glykol (PEG) s molekulovou hmotností 12000 a Dimetylsulfon ($(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ dále v textu uváděn jako (DMSO_2)). Jejich strukturní vzorce jsou uvedeny na Obr. 13 – 14.



Obr. 13. Strukturní vzorec PEG



Obr. 14. Strukturní vzorec DMSO_2

6. POUŽITÉ METODY TESTOVÁNÍ

Stanovení tahových vlastností – zkoušení podle normy ČSN ISO 37, typ zkušebního tělíska S2. Měření bylo provedeno při následujících podmínkách: pokojová teplota ($23\text{ }^\circ\text{C}$), rychlost posuvu $500\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. Jako zkušební zařízení byl použit přístroj Tensometr T10D od firmy Alpha Technologies. Počet testovaných tělísek byl 8 na typ pryže.

Stanovení strukturní pevnosti - ČSN ISO 34 – 1, typ zkušebního tělíska trausers, rychlost posuvu $100\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. Jako zkušební zařízení byl použit přístroj Tensometr T10D od firmy Alpha Technologies. Počet testovaných tělísek byl 5 na typ pryže. Měřeno při pokojové teplotě ($23\text{ }^\circ\text{C}$).

Stanovení tvrdosti – Dle Shore A podle normy ISO 7619 při pokojové teplotě $23\text{ }^\circ\text{C}$. Tloušťka vzorků je 6 mm a tvrdost se odečítá po 1 s. Stanovení se provádí pro dvě zkušební tělesa, výsledkem je medián.

Stanovení odrazové pružnosti – Podle normy ISO 4662 standard. Použitá metoda podle Schoba. Tloušťka vzorků byla 6 mm, dvě zkušební tělíska. Měří se

tři hodnoty na každém zkušebním tělese. Je pak vypočten medián a výsledkem je průměr z těchto dvou mediánů. Testovací teplota 23 °C.

Stanovení vulkanizačních charakteristik - Měření vulkanizačních charakteristik probíhalo na vulkametru Premier MDR od společnosti Alpha Technologies (Dayton, Ohio, USA). Směsi se sirným vulkanizačním systémem byly měřeny pro konstantní teplotu 165 °C a směsi s peroxidickým, chinonondioximovým systémem pro konstantní teplotu 180 °C. Reálné vyobrazení zařízení můžeme vidět na Obr. 15. Z vulkanizačních charakteristik byly určeny parametry vulkanizace a to, bezpečnost směsi (scorch t_{s1}), minimum (M_L) a maximum (M_H) krouticího momentu a optimum vulkanizace (t_{90}).



Obr. 15. Přístroj pro stanovení vulkanizačních charakteristik

Stanovení plynopropustnosti - Provedeno podle normy ČSN 64 0115. Použitá metoda konstantního objemu, pro testovací teploty 40 °C a 70 °C. Použitý přístroj je vyrobený univerzitou UTB a je sestaven z tlakové komory a čidla. Komora je oddělena polymerní membránou (vzorkem) na dvě části. První část je natlakovaná příslušným médiem a na druhé straně je vakuum. Molekuly permeantu difundují přes vzorek do vevakuované části, kde je zapojeno čidlo, které zaznamenává přírůstek tlaku. Zkušební vzorek se vloží do zkušební komory a nechá se 16 hod. před samotným měřením odevakuovat. Následně probíhá vlastní měření. V tomto případě byl zkušební plyn zvolen dusík N_2 , o čistotě 99,99 %. Měření se provádí 4x pro jeden vzorek do ustáleného průchodu plynu. Výsledkem je průměr permeačního koeficientu ze čtyř měření. Výpočet permeačního koeficientu se počítá podle vzorce:

$$P_e = \frac{dp \cdot V \cdot X}{dt \cdot R \cdot T \cdot A} \quad (27)$$

Kde:

dp/dt – směrnice zjištěná ze závislosti přírůstku tlaku na čase

V – objem nízkotlaké komory [m^3]

X – tloušťka vzorku [m]

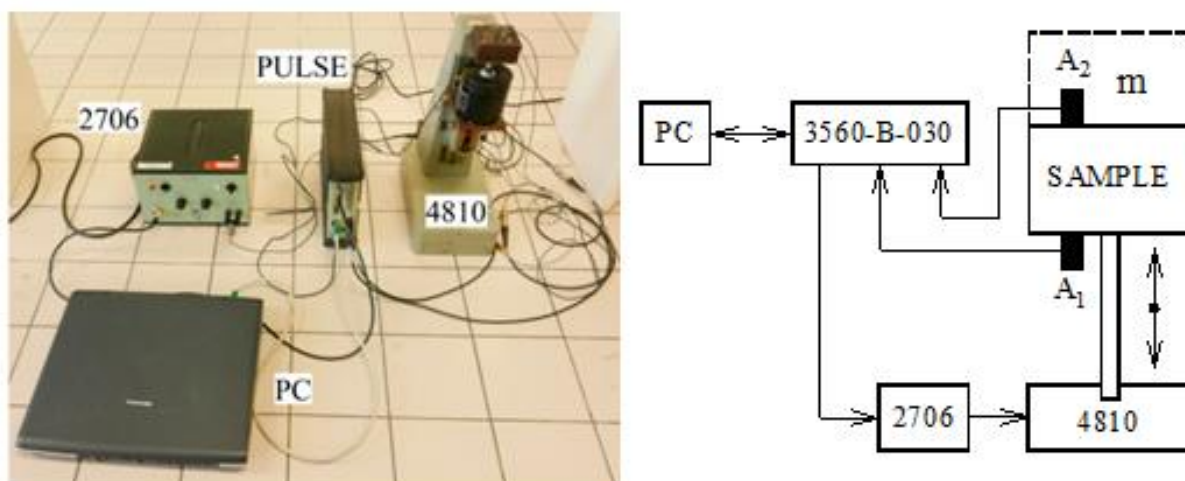
R – molární plynová konstanta [$8,31 J.K^{-1}.mol^{-1}$]

T – termodinamická teplota experimentu [K]

A – plocha vzorku [m^2]

p – rozdíl tlaků mezi tlakovou částí a vakuem [Pa]

Testování tlumení mechanických vibrací – Stanovení přenosového útlumu jako indexu transmisibility (T_D) nebo – li indexu přenosu mechanického kmitání. Probíhá metodou nucených kmitů. Index přenosu mechanického kmitání (T_D) je experimentálně změřen pomocí budícího vibrátoru BK 4810 v kombinaci s analyzátozem signálních pulzů BK 3560-B-030 a zesilovačem BK 2706 s frekvenčním rozsahem 0,5 – 16500 Hz. Generátor generuje sinusové vlny. Amplitudy zrychlení na vstupní a výstupní straně zkoumaných vzorků jsou zaznamenávány akcelerometry BK 4393 A1 a A2 (Brüel & Kjaer, Nærum, Dánsko). Měření funkce indexu transmisibility (T_D) je provedena pro různé hmotnosti m (tj. Pro 0, 90 a 500 g). Měření se stanovuje pro tři různé tloušťky (tj. Pro 10, 15 a 20 mm) a u těchto materiálů se měří vlastnosti tlumení vibrací zkoumaných vzorků pryže s rozměry základní roviny 60×60 mm. Každé měření je opakováno 10x při teplotě okolí $23^\circ C$. Schéma přístroje je vidět na Obr. 16.



Obr. 16. Schéma měřícího zařízení

Podle rovnice (25) byl vypočten index přenosu mechanického kmitání T_D (anglický název displacement transmisibility).

Stanovení síťové hustoty vulkanizátu – Použitá metoda rovnovážného bobtnání. Byly použity vzorky o rozměrech $30 \times 20 \times 2$ mm. Testovala se tři zkušební tělíska, při teplotě $23^\circ C$. Výsledkem je průměr ze tří stanovení. Vzorek

o počáteční hmotnosti m_o se nechá v toluenu nabobtnat do rovnovážného stavu v příslušném rozpouštědle. Pro polární kaučuky se používají polární rozpouštědla a pro nepolární se používají nepolární rozpouštědla. V našem případě – pro SBR kaučuk byl zvolen toluen. Po nabobtnání do rovnovážného stavu se získá hmotnost m_q . Z hodnot m_o a m_q se vypočítá z Flory-Rehnerovy rovnice pro plněné systémy síťová hustota vulkanizátu.

$$v(\text{mol. cm}^{-3}) = \frac{-V[\ln(1-V_r)+V_r+\chi V_r^2]}{\sqrt[3]{V_{r0}^2 V_r - 0,5 \cdot V_r}} \quad (28)$$

Kde:

V_r – objemový zlomek nabobtnalého kaučuku v rovnovážném stavu [-]

V_{r0} – objemový zlomek přísad v nabobtnalém kaučuku v rovnovážném stavu [-]

V – počet molů přísad v molárním objemu rozpouštědla [mol.cm^{-3}] vypočtený jako $V = \rho_s V_{r0} / M_s$, kde ρ_s je hustota rozpouštědla a M_s je molární hmotnost toluenu (g.mol^{-1}).

χ - Flory-Hugginsův interakční parameter rozpouštědlo – kaučuk. Tabulkova hodnota v našem případě pro toluene – SBR je $\chi = 0,391$.

RPA analýza – Přístroj Premier RPA rubber process analyzer od Alpha Technology (Dayton, Ohio, USA) metoda kužel - kužel. Pro sledování chování vulkanizátů při dynamickém namáhání při malých sinusových deformacích. Měřeny závislosti smykových modulů G' , G'' a $\tan \delta$ v závislosti na deformaci od 0 do 80 % (tj. v přepočtu $0 - 5,74^\circ$) při frekvenci 1 Hz. Vzorek kaučukové směsi byl nejprve v přístroji z vulkanizován po dobu t_{90} při 165°C , následně ochlazen na testovací teplotu 50°C . Po ochlazení následovalo vlastní měření.

DMA analýza – Použitý přístroj Mettler Toledo DMA1. Měřeny moduly E' , E'' a $\tan \delta$ v závislosti na teplotě od -80°C do 25°C pro deformaci $1 \mu\text{m}$ a frekvenci 1 Hz. Vzorky byly vyseknuty z 1 mm destičky, tvar vzorků byl tedy pásek o rozměrech $10 \times 5 \times 1 \text{mm}$.

7. PŘÍPRAVA ZKUŠEBNÍCH VZORKŮ

Příprava zkušebních vzorků probíhala lisováním na hydraulickém dolnotlakém vulkanizačním lise při 20 MPa. Byly zde připraveny vzorky na testování fyzikálně mechanických vlastností a plynopropustnosti. Lisování směsí se sirným vulkanizačním systémem probíhalo při teplotě 165°C . Směsi s peroxidickým, chinondioximovým vulkanizačním systémem byly lisovány při teplotě 180°C po dobu t_{90} optimum vulkanizace zjištěnou z vulkanizačních parametrů.

Vzorky pro lisování mechanických vlastností měly tvar destičky s rozměry $150 \times 150 \times 2 \text{mm}$ a pro vzorky na stanovení plynopropustnosti byla použita destička s rozměry $150 \times 150 \times 1 \text{mm}$. Z vylišovaných destiček byly vysekány na

hydraulickém vysekávacím stroji zkušební tělíska (pro mechanické vlastnosti lopatky S2 a pro plynopropustnost destička kruhového tvaru o tloušťce 1 mm).

Vzorky pro tlumení vibrací – měření indexu přenosu mechanického kmitání T_D měli tvar destičky o různých tloušťkách o průměrech 20 a 100 mm. Lisování proběhlo při dané teplotě po dobu optima t_{90} . Příklad na dobu lisování byl kvůli prohřátí $t_{90} + 0,5$ min/1mm tloušťky.

8. EXPERIMENTY

Práce se zaměřuje na bariérové vlastnosti vulkanizátu. V práci bylo zaměřeno na tyto části:

- Vliv vulkanizačního systému na mechanické vlastnosti a plynopropustnost
- Vliv typů sazí na mechanické a bariérové vlastnosti
- Vliv modifikace siliky na mechanické a bariérové vlastnosti
- Vliv modifikace Cloisitu 15 A na mechanické a bariérové vlastnosti

8.1 Vliv vulkanizačního systému na plynopropustnost a mechanické vlastnosti

Byly zkoumány vlivy vulkanizačního systému na plynopropustnost a mechanické vlastnosti vulkanizátu v SBR kaučuku. Byl zvolen peroxidický, sirný (s konstantní koncentrací síry a různými koncentracemi urychlovače) a chinondioximový vulkanizační systém.

Dle poměru urychlovače a síry rozeznáváme: Konvenční (běžné) – CV ($U/S = 0,1 - 0,6$), Semi - účinné – Semi - EV ($U/S = 0,7 - 2,5$) a účinné vulkanizační systémy – EV ($U/S > 2,5$). Jako peroxid byl použitý Perkadox 1440 Bpd chemický název Di(tert – butylperoxyisopropyl)benzen.

Jako plnivo byly použity saze N 110 z důvodu nízké plynopropustnosti a dobrého ztužujícího účinku. Bylo tedy připraveno pět směsí lišící se poměrem (U/S), dvě směsi s chinondioximovým systémem a směs s peroxidickou vulkanizací. Složení směsí se sirným systémem je vidět v Tab. 1. a složení směsí s chinondioximovým a peroxidickým vulkanizačním systémem v Tab. 2.

Tab. 1. Receptury směsí se sirným systémem

Směs	U/S = 0,29	U/S = 0,57	U/S = 1	U/S = 3,43	U/S = 5,71
Název suroviny	DSK	DSK	DSK	DSK	DSK
SBR-1500	100	100	100	100	100
N 110	50	50	50	50	50
ZnO	3	3	3	3	3
Stearin	1	1	1	1	1
TBBS	0,5	1	1,75	6	10
Sira	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75

Tab. 2. Receptury směsí s chinondioximovým a peroxidickým systémem

Směs	Chinondioxim	Chinondioxim + MBTS	Peroxid
Název suroviny	DSK	DSK	DSK
SBR-1500	100	100	100
N 110	50	50	50
Chinondioxim	5	5	0
MBTS-80	0	4	0
Peroxid	0	0	5

Míchání směsí probíhalo dvoustupňově s homogenizací na dvouválci. Časový záznam míchání směsí v Tab. 3.

Tab. 3. Časový záznam míchání směsí se sirným vulkanizačním systémem

Míchací zařízení	Pořadí přidávání přísad	čas míchání (min.)	Podmínky
Hnětič Pommini (V = 0,41 l, faktor zaplnění 0,72)	SBR-1500	0:00	70 °C, 99ot/min.
	ZnO+Stearin	1:00	
	1/2 sazí	2:00	
	zbytek sazí	4:00	
	Vypuštění předsměsi	8:00	
Dvouválec Farrel (150 x 330 mm)	Homogenizace	0:00	70 °C, 12/15 ot/min.
	Stažení z dvouválce	3:00	
Hnětič Pommini (V = 0,41 l, faktor zaplnění 0,72)	Vulkanizační systém	0:00	70 °C, 60ot/min.
	Vypuštění směsi	3:00	
Dvouválec Farrel (150 x 330 mm)	Homogenizace	0:00	70 °C, 12/15ot/min.
	Konec homogenizace	3:00	

Míchání směsí s chinondioximovým a peroxidickým vulkanizačním systémem probíhalo podobně jako u sirného s rozdílem, že saze byly přidány hned po SBR kaučuku, neboť v recepturách těchto směsí nebyl obsažen žádný ZnO a Stearin.

Následně po zamíchání byly jednotlivé směsi odloženy po dobu 24 hodin. Další procesy zpracování probíhaly po této době odležení.

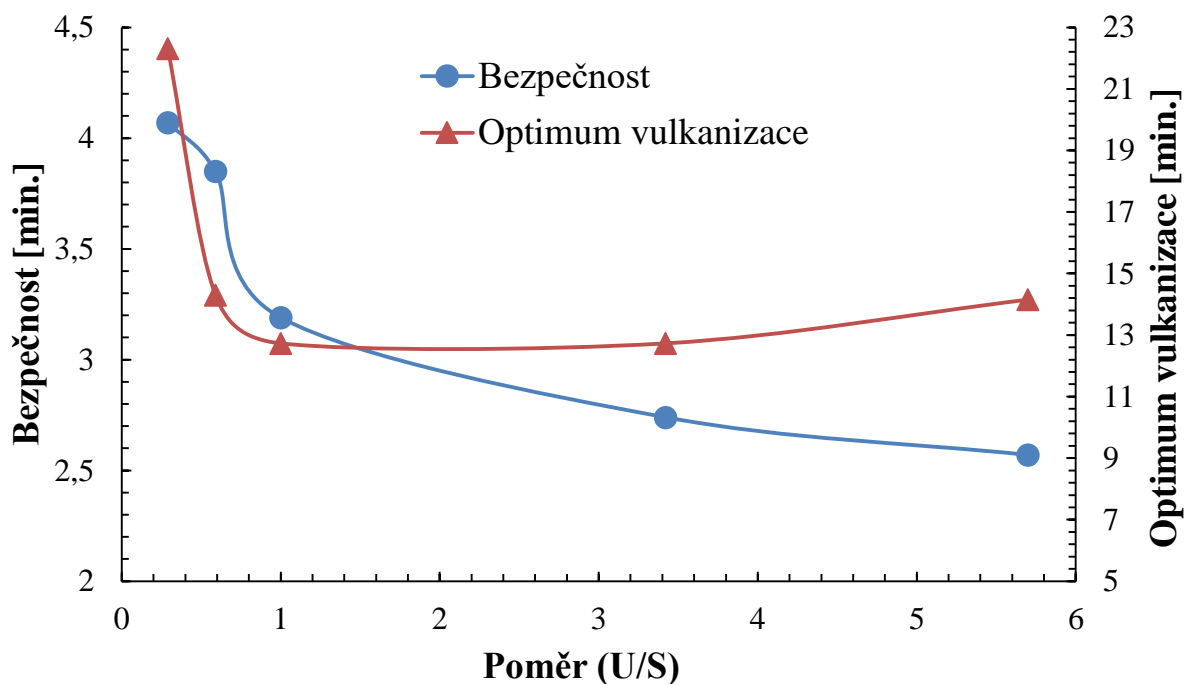
Vulkanizační parametry

Parametry vulkanizace pro sirný systém jsou uvedeny v Tab. 4. a pro peroxidický a chinondioximový systém v Tab. 5. U sirných systémů dochází se zvyšující účinností vulkanizačního systému k výraznému růstu maximálních krouticích momentů M_H , kdy nejvyšší je pro systém $(U/S) = 5,7$ kde hodnota M_H je 40,3 dN.m. Nejnižší hodnota M_H byla dosažena (12,9 dN.m) pro $(U/S) = 12,9$. Můžeme si také všimnout, že s rostoucí koncentrací urychlovače dochází ke zkrácení doby bezpečnosti a optima vulkanizace. Dlouhá doba bezpečnosti (kolem 4 min.) byla zaznamenána pro $(U/S) = 0,29$. Pro tuto směs byla také zaznamenána dlouhá doba optima vulkanizace (22,3) min. Výrazně kratší doby vulkanizace můžeme zaznamenat pro směsi $(U/S) = 1$ a $(U/S) = 3,42$, kde se pohybuje kolem (12,7 min.). V porovnání se směsí $(U/S) = 0,29$ je to asi (o 9 min.) kratší doba. Vliv poměru (U/S) na bezpečnost směsi a optimum vulkanizace ukazuje také Graf. 1.

Pro peroxidický systém je hodnota krouticího momentu nejvyšší (57,9 dN.m). U chinondioximových vulkanizačních systémů je dosaženo nižších hodnot maximálních krouticích momentů (15,1 dN.m) pro samotný chinondioxim. Přídavek MBTS – 80 vedl k nárustu o 3 dN.m maximálního krouticího momentu a také k výraznějšímu zkrácení t_{90} asi o 7 min. Přídavkem MBTS – 80 se také zkrátila doba bezpečnosti asi o 0,5 min.

Tab. 4. Vulkanizační parametry kaučukových směsí se sirným systémem

Směs	U/S	U/S	U/S	U/S	U/S
	0,29	0,57	1	3,42	5,7
M_H [dN.m]	12,9	16,3	22,1	32,7	40,3
M_L [dN.m]	2,8	2,1	2,9	2,6	2,3
t_{s1} [min]	4,1	3,9	3,2	2,7	2,6
t_{90} [min]	22,3	14,3	12,7	12,7	14,2



Graf. 1. Vliv poměru (U/S) na parametry vulkanizace

Tab. 5. Vulkanizační parametry směsí s peroxidickým a chinondioximovým systémem

Směs	Peroxid	Chinondioxim	Chinondioxim+MBTS-80
M_H [dN.m]	57,9	15,1	18,2
M_L [dN.m]	3,2	3,3	2,9
t_{s1} [min]	0,3	1,0	0,5
t_{90} [min]	5,3	17,3	10,8

Výsledky

Mechanické vlastnosti, modul při 50% prodloužení (M_{50}), pevnost v tahu (σ_B), tažnost (ϵ_B), tvrdost, odrazovou pružnost (R) a síťovou hustotu v [10^{-4} mol.cm⁻³] směsí můžeme vidět v Tab. 6. Můžeme zde pozorovat, že s rostoucí síťovou hustotou vulkanizátů dochází k růstu M_{50} pro všechny vulkanizační systémy. Totéž však nelze říci o pevnosti v tahu, kdy pevnost v tahu roste do určité hodnoty a následně klesá s rostoucí síťovou hustotou.

Je zde patrné, že u sirného vulkanizačního systému dochází se zvyšující se koncentrací urychlovače k růstu síťové hustoty, nejvyšší hodnota síťové hustoty ($6,07 \cdot 10^{-4}$ mol.cm⁻³) byla stanovena pro systém (U/S = 5,7) tedy pro koncentraci 10 DSK urychlovače. Nejvíce z vulkanizovaná směs byla s peroxidickým systémem, kde se pohybuje hodnota síťové hustoty (kolem $7,78 \cdot 10^{-4}$ mol.cm⁻³) pro 5 DSK peroxidu. Při stejné koncentraci 5 DSK chinondioximu byla dosažena síťová hustota (kolem $3,35 \cdot 10^{-4}$ mol.cm⁻³), přídavek urychlovače MBTS – 80 způsobil zvýšení síťové hustoty (asi o $0,32 \cdot 10^{-4}$ mol.cm⁻³).

U směsí se sirným systémem (U/S) dochází s rostoucí poměrem urychlovače a tedy i se zvyšující se síťovou hustotou k růstu M_{50} . Nejvyšší hodnota 3,5 MPa byla dosažena pro U/S = 5,7 (síťová hustota je zde kolem $6,07 \cdot 10^{-4}$ mol.cm⁻³). Naopak nejnižší hodnota M_{50} byla zaznamenána pro U/S = 0,29, zde se síťová hustota pohybuje (kolem $1,30 \cdot 10^{-4}$ mol.cm⁻³). U pevnosti v tahu můžeme říci, že nejprve s rostoucím poměrem U/S a tedy i s rostoucí síťovou hustotou dochází k růstu a pro U/S = 1 je dosaženo maximální hodnoty pevnosti v tahu (22,3 MPa), kde se síťová hustota pohybuje (kolem $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol.cm⁻³).

S dalším rostoucím poměrem U/S dochází k poklesu pevnosti v tahu, kdy pro U/S = 5,7 je hodnota pevnosti v tahu kolem 16 MPa (tj. pro síťovou hustotu kolem $6,07 \cdot 10^{-4}$ mol.cm⁻³).

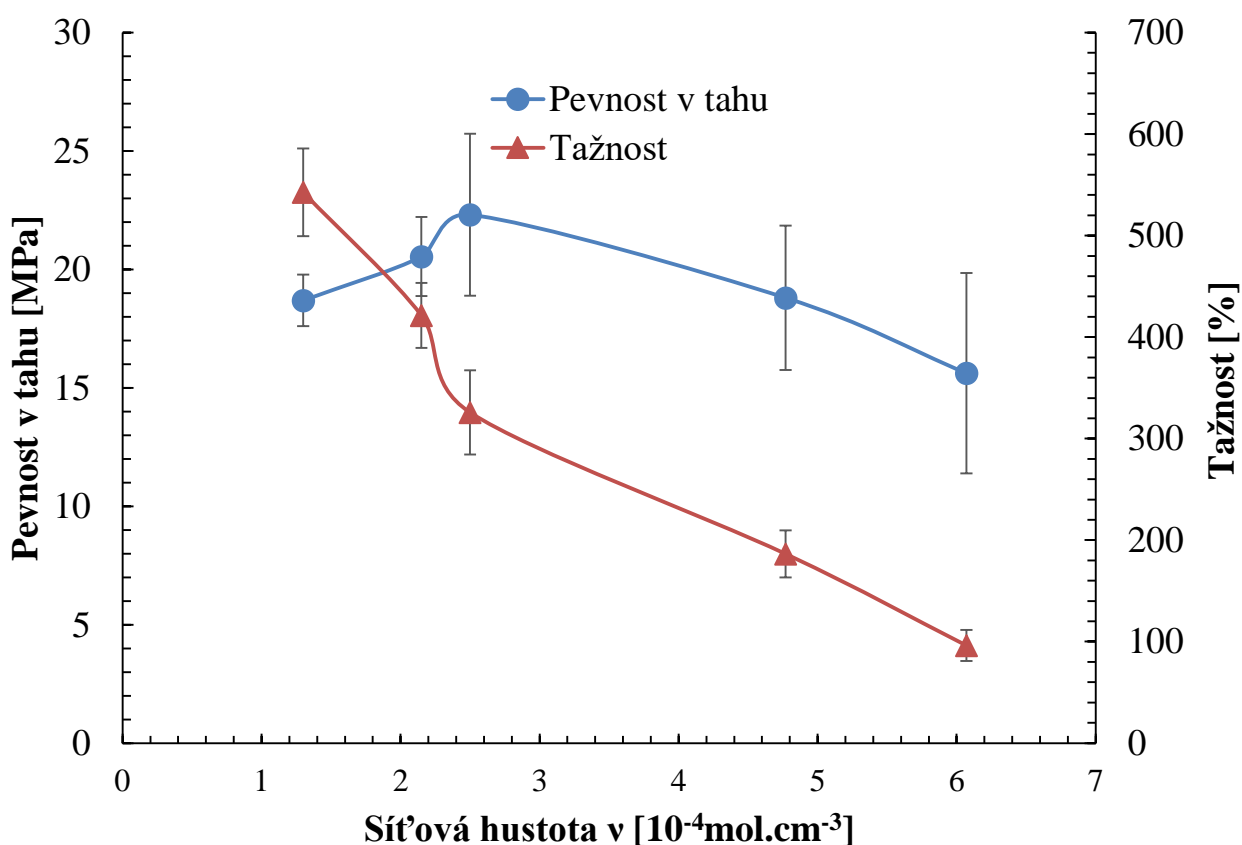
Tažnost s rostoucím poměrem U/S a tedy s vyšší síťovou hustotou klesá, nejvyšší hodnota 542,63 % byla dosažena pro systém U/S = 0,29 (síťová hustota kolem $1,3 \cdot 10^{-4}$ mol.cm⁻³) a nejnižší 96 % pro U/S 5,7 (pro síťovou hustotu $6,07 \cdot 10^{-4}$ mol.cm⁻³), což je až o 446 % menší tažnost než u systému U/S = 0,29. Obecně nejnižší tažnosti a pevnosti v tahu bylo dosaženo pro nejvíce zesíťovaný vzorek s peroxidickým systémem (síťová hustota $7,78$ mol.cm⁻³). Hodnoty tvrdosti s rostoucí účinností vulkanizačního systému a rostoucí hustotou sítě vzrůstají, nejvyšší hodnota 77 ShA byla zaznamenána pro U/S = 5,7.

Odrzivost je vyšším poměrem urychlovače ovlivněna nejméně, zde se hodnoty odrazové pružnosti pohybují v rozmezí kolem 32 % pro nejnižší poměr a 37 % pro nejvyšší poměr (U/S = 5,7). Systém s peroxidickým vulkanizačním systémem vykazuje nejnižší hodnotu pevnosti v tahu (7,9 MPa), tažnosti (70 %) a naopak nejvyšší hodnotou odrazové pružnosti (40 %) ze všech směsí. Směs s chinondioximovým systémem vykazuje pevnost v tahu 15,5 MPa a tažnost kolem 250 % (zde se síťová hustota pohybuje kolem $3,35 \cdot 10^{-4}$ mol.cm⁻³). Přídavkem 5 DSK urychlovače MBTS – 80 se pevnost v tahu zvýšila asi o 2 MPa a tažnost poklesla asi o 50 % a síťová hustota se zvýšila na $3,67 \cdot 10^{-4}$ mol.cm⁻³).

Hodnoty tvrdosti se pro chinondioximový systém pohybují kolem 76 ShA a odrazová pružnost kolem 36 %. Přídavek MBTS – 80 tvrdost a odrazovou pružnost téměř neovlivňují.

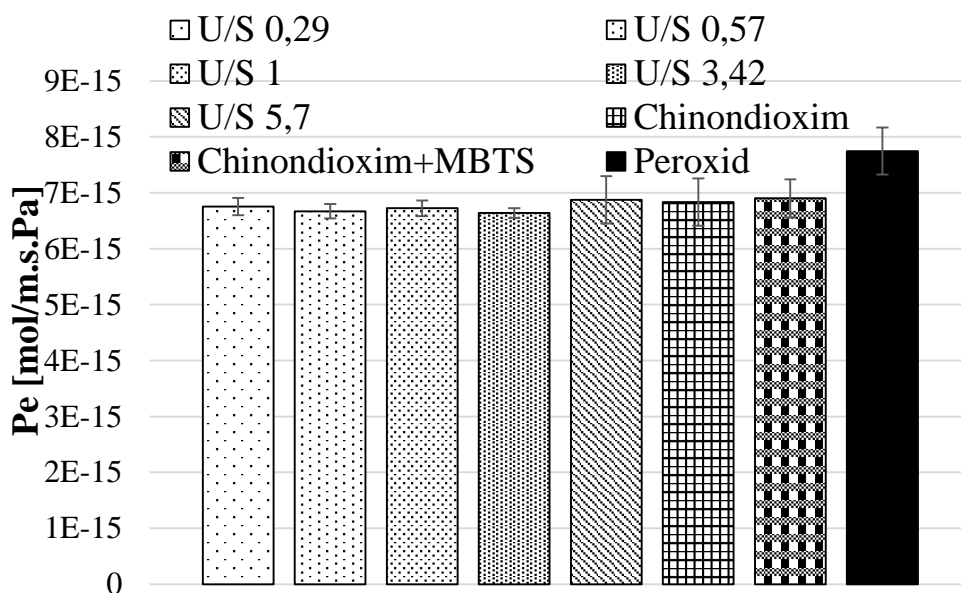
Tab. 6. Mechanické vlastnosti pryže s různými vulkanizačními systémy

Směs	M ₅₀ [MPa]	σ _B [MPa]	ε _B [%]	Tvrdost [ShA]	R [%]	v 10 ⁻⁴ [mol.cm ⁻³]
U/S 0,29	1,3±0,03	18,7±1,1	543±43	65±1	32,5±1	1,30±0,02
U/S 0,57	1,57±0,08	20,5±1,7	421±32	67±1	33±1	2,15±0,02
U/S 1	1,95±0,05	22,3±3,4	326 ±41	69±1	33,5±1	2,50±0,04
U/S 3,42	2,76±0,18	18,8±3,1	186±23	73±1	37±1	4,77±0,01
U/S 5,7	3,45±0,11	15,6±4,2	96 ±15	77±1	35±1	6,07±0,07
Peroxid	4,1±0,43	7,9±1,5	70±8	76±1	40±1	7,78±0,1
Chinondioxim	2,32±0,05	15,5±1,3	250±18	76±1	36±1	3,35±0,04
Chinondioxim +MBTS	2,79±0,12	17,0±0,5	206 ±8	76±1	35±1	3,67±0,04



Graf. 2. Vliv síťové hustoty na pevnost v tahu a tažnost pro sirné systémy

Plynopropustnost pro jednotlivé vulkanizační systémy ukazuje Graf. 3. Použitým permeantem byl dusík a měření probíhalo při 70 °C. Z tohoto grafu vyplývá, že plynopropustnost je účinností vulkanizačního systému a vulkanizačním systémem (chinondioximovým, peroxidickým) ovlivněna méně. Stejně tedy síťová hustota plynopropustnost výrazně neovlivňuje. Pro sirný vulkanizační systém s různým poměrem urychlovače se hodnoty permeačního koeficientu pohybují kolem $6,7 \text{ fmol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ pro síťové hustoty od $1,3.10^{-4}$ do $4,7.10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$. Od síťové hustoty $4,7.10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$ dochází k růstu permeačního koeficientu. Můžeme si všimnout, že pro vulkanizační systém (U/S) = 5,7 se síťovou hustotou (kolem $6,7.10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$) byla již zaznamenána zvýšená hodnota permeace (kolem $6,87 \text{ fmol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$). Tato hodnota permeace je nejvyšší ze směsí se sirným systémem. Nejvyšší hodnota permeačního koeficientu ($7,7 \text{ fmol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$) byla zaznamenána pro peroxidickou vulkanizaci, kde je hustota zesíťení nejvyšší ($7,78.10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$) ze všech vulkanizačních systémů. Zde však, ale nejsou obsaženy polysulfidické vazby, ale vazby C-C.



Graf. 3. Plynopropustnost pro různé vulkanizační systémy

Shrnutí

Vulkanizační systém a účinnost vulkanizačního systému nejvíce ovlivňuje síťovou hustotu a tím následně mechanické vlastnosti a to M_{50} , pevnost v tahu, tažnost a tvrdost. Odrazová pružnost je ovlivněna méně. M_{50} a tvrdost s vyšší síťovou hustotou roste, nejvyšší hodnota M_{50} (4,1 MPa) byla zaznamenána pro peroxidický vulkanizační systém, kde je hodnota síťové hustoty nejvyšší (kolem $7,78.10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$). Pro sirný vulkanizační systém byla nejvyšší hodnota M_{50} (3,5 MPa) pro U/S = 5,7

Pevnost v tahu vykazuje maximum (22,3 MPa) pro U/S = 1 při síťové hustotě (kolem $2,5.10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$). S rostoucí koncentrací urychlovače sirné vulkanizace

a následně vyšším zesítním dochází dále k poklesu pevnosti v tahu. Hodnoty tažnosti s rostoucí koncentrací urychlovače klesají. Nejvyšší hodnota (543 %) byla zaznamenána pro systém U/S = 0,29 a nejnižší (96 %) pak pro U/S = 5,7. Pro peroxidický vulkanizační systém (s nejvyšší síťovou hustotou $7,78 \text{ mol.cm}^{-3}$) byla zaznamenána nejvyšší hodnota (4,1 MPa) M_{50} , nízká pevnost v tahu (7,9 MPa), což je asi trojnásobně nižší hodnota než pro sirný systém U/S = 1 (se síťovou hustotou $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$). U peroxidického systému můžeme také zaznamenat nízkou tažnost kolem (70 %) a nejvyšší odrazovou pružnost (40 %), je to asi o 7 % více než pro sirný systém U/S = 0,29.

Hodnoty tvrdosti pro chinondioximový vulkanizační systém se pohybují kolem 76 ShA a odrazová pružnost kolem 36 %. Přídavek MBTS – 80 způsobil zvýšení pevnosti v tahu asi o 2 MPa a pokles tažnosti o 50 %, kde síťová hustota pro chinondioximový systém je (kolem $3,35 \cdot 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$) a s přídavkem MBTS se zvýšila na $3,67 \cdot 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$)

S rostoucí síťovou hustotou dochází k růstu M_{50} , tvrdosti a poklesu tažnosti nezávisle na vulkanizačním systému. Pevnost v tahu roste do síťové hustoty kolem $4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$. Od této hodnoty síťové hustoty, dochází již k poklesu pevnosti v tahu, což můžeme vidět i v Tab. 6.

Plynopropustnost je síťovou hustotou, typem vulkanizačního systému ovlivněna méně. Pro nízké síťové hustoty až do hodnot kolem $6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$ se významně nemění. Od této hodnoty, jak je patrné z grafu 3 byl již zaznamenán vzrůst permeačního koeficientu se síťovou hustotou. Nejvyšší hodnota permeace ($7,7 \text{ fmol.m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$) byla zaznamenána pro peroxidický vulkanizační systém kde byla také stanovena nejvyšší hodnota síťové hustoty (kolem $7,78 \cdot 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$), zde však ale nejsou obsaženy polysulfidické vazby ale vazby C-C.

Plynopropustnost je také ovlivněna druhem vulkanizačního činidla, kde např. chinondioximový vulkanizační systém (s přídavkem MBTS – 80) se síťovou hustotou kolem $3,67 \cdot 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$ vykazoval vyšší plynopropustnost (asi o $0,26 \text{ fmol.m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$) než směs se sirným systémem U/S = 3,42 s vyšší síťovou hustotou (kolem $4,77 \cdot 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$). Vyšší hodnotu permeace vykazoval také peroxidický systém, kde se nevyskytují polysulfidické vazby, ale vazby C-C, které jsou kratší než polysulfidické vazby a molekula permeantu tak může snadněji difundovat než u delších vazeb.

8.2 Vliv sazí na bariérové a mechanické vlastnosti

Byl zkoumán vliv sazí N 110; N 330; N 550 a N 990 na bariérové vlastnosti (přenosový útlum, plynopropustnost) a mechanické vlastnosti (tahové zkoušky, tvrdost a odrazovou pružnost). Základním kaučukem byl zvolen SBR – 1500. Koncentrace sazí pro různé typy byla zvolena 50 DSK, aby bylo možné vyhodnotit jejich účinky na studované vlastnosti. Při této koncentraci vykazuje většina kaučukových směsí optimální fyzikálně-mechanické vlastnosti. V Tab. 7. jsou uvedeny základní charakteristiky sazí, IA (Iodová absorpce), DBPA (absorpce dibutylftalátu) a průměrná velikost primárních částic sazí. Primární

velikosti částic sazí byly měřeny pomocí transmisního elektronového mikroskopu JEM-2100.

Tab. 7. Základní charakteristiky použitých typů sazí

Typ sazí	IA [g.kg ⁻¹]	DBPA [mL.100g ⁻¹]	Průměrná velikost primárních částic [nm]
N 110	145	113	15
N 330	82	102	27
N 550	43	121	55
N 990	10	35	280

Receptura kaučukové směsi pro zkoumání sazí je podobná jako v předcházejícím případě a je uvedena v Tab. 8.

Tab. 8. Receptura kaučukových směsí – vliv sazí na bariérové vlastnosti

Název suroviny	DSK
SBR-1500	100
Saze	50
ZnO	3
Stearin	1
TBBS	1
Síra	1,75

Míchání kaučukových směsí probíhalo v hnětiči Pommini Farrel (objem komory 0,41 l, faktor zaplnění 0,72). Vulkanizační systém TBBS + síra byly domíchány na dvouválci Farrel (150 mm x 330 mm). Časový záznam a pořadí přidávání přísad je stejné jako v předcházející části se záznamem míchání směsí se sirným vulkanizačním systémem.

Po zamíchání byly směsi pro další zpracování odloženy do druhého dne. Po 24 hod. byly stanoveny vulkanizační a následovala příprava vzorků lisováním. Byly připraveny zkušební vzorky pro testování fyzikálně mechanických vlastností, plynopropustnosti a indexu transmisibility. Vzorky pro index přenosu mechanického kmitání měly tvar válce o tloušťkách 10, 15, 20 a 80 mm o průměrech 20 a 100 mm. Lisování proběhlo při 165 °C po dobu t_{90} uvedenou ve vulkanizačních parametrech v Tab. 9. Příklad pro vzorky na testování indexu přenosu mechanického kmitání byl kvůli prohřátí $t_{90} + 0,5$ min/1mm tloušťky.

Tab. 9. Vulkanizační charakteristiky sazových směsí

Směs	M_L [dN·m]	M_H [dN·m]	t_{s1} [min]	t_{90} [min]
N 110	2,7	17,1	2,6	10,5
N 330	2,4	14,5	2,6	11,5
N 550	2,3	15,1	3	12,8
N 990	1,2	10,7	3,3	12,6

Fyzikálně mechanické vlastnosti

Výsledky fyzikálně mechanických vlastností směsí jsou uvedeny v Tab. 10. Je zde uveden M_{300} (modul při 300% prodloužení), pevnost v tahu (σ_B), tažnost (ϵ_B), tvrdost a odrazová pružnost (R). Pro saze N 110 a N 330 byly zaznamenány nejvyšší hodnoty M_{300} (kolem 13 MPa) a pevnosti v tahu (kolem 23 MPa). Tyto typy sazí vykazují také nejvyšší hodnoty tvrdostí (69 a 66 ShA). Je to díky dobrému ztužení, neboť tyto typy sazí mají malé průměry primárních částic sazí a tedy vysoký měrný povrch což vede k dobrému ztužujícímu účinku. Saze N 990 vykazují nejnižší hodnoty M_{300} (4,1 MPa), pevnosti v tahu (11,9 MPa) a tvrdosti (55 ShA). S rostoucím průměrem primárních částic roste odrazová pružnost. Nejnižší hodnota pro N 110 odrazové pružnosti je 38 % a nejvyšší 51 % pro saze N 990. Saze N 110 poskytují nejlepší ztužující účinek oproti ostatním. Vykazují nízkou hodnotu odrazové pružnosti, protože větší část mechanické energie přemění na tepelnou.

Tab. 10. Výsledky fyzikálně mechanických vlastností sazových směsí

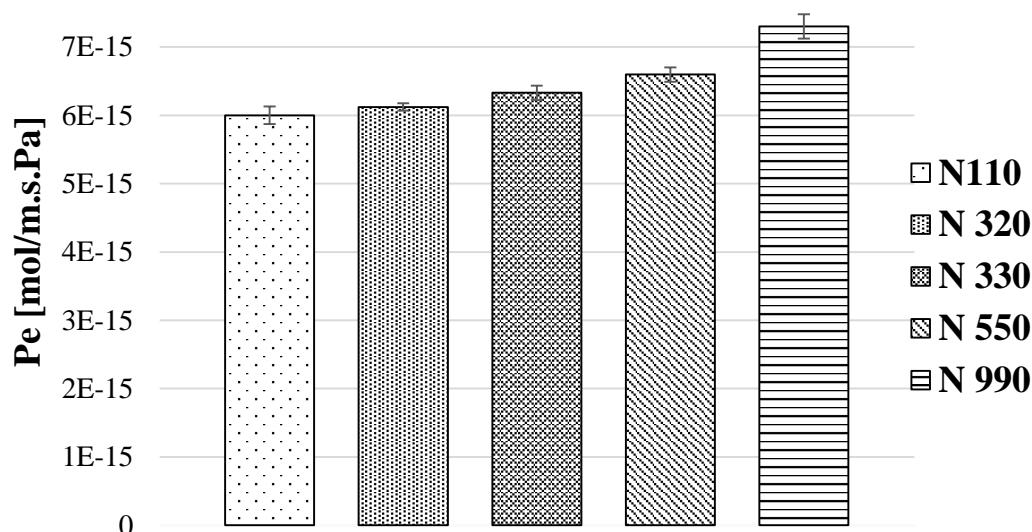
Směs	M_{300} [MPa]	σ_B [MPa]	ϵ_B [%]	Tvrdost [ShA]	R [%]
N 110	13,0±1,3	23,0±1,4	480±36	69±1	38±1
N 330	12,7±1,0	23,9±0,9	520±23	66±1	39±1
N 550	11,9±0,5	19,8±0,5	510±25	64±1	44±1
N 990	4,1±0,4	11,9±2,7	640±75	55±1	51±1

Bariérové vlastnosti

Výsledky plynopropustnosti pro jednotlivé sazové směsi ukazuje Graf. 4. Použitým permeantem byl dusík a měření probíhalo při 70 °C.

Je znatelné, že s rostoucí velikostí primárních částic roste plynopropustnost. Nejnižší hodnota (kolem 6 $\text{fmol}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$) permeačního koeficientu byla zaznamenána pro saze N 110. Podobná hodnota (6,12 $\text{fmol}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$) byla zaznamenána také u sazí N 320. Nejvyšší hodnota (7,3 $\text{fmol}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$) permeačního koeficientu vykazují saze N 990 s největším průměrem primárních částic a tedy s nejmenším měrným povrchem. Tato hodnota je asi 1,22 x vyšší než

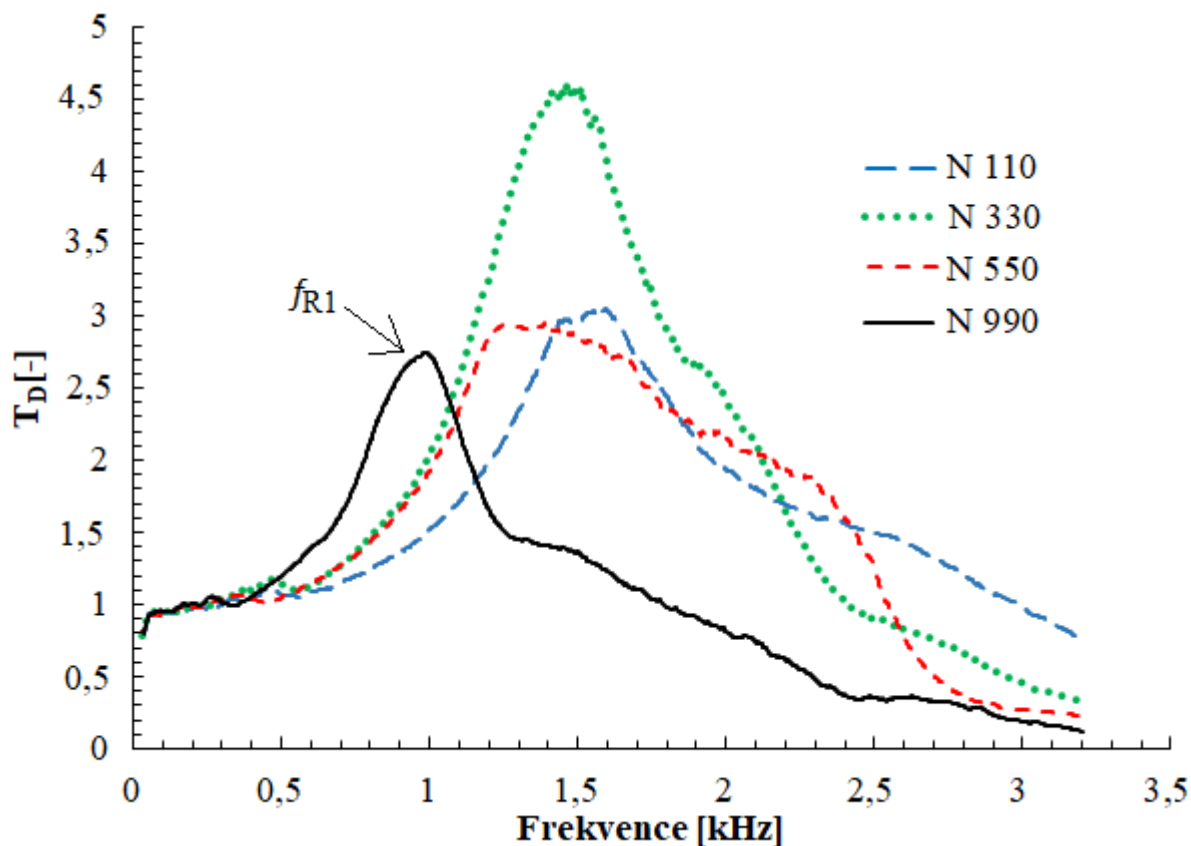
u sazí N 110 s nízkým průměrem primárních částic a tedy s největším měrným povrchem. Nízkou plynopropustnost sazí N 110 lze vysvětlit tím, že u menších částic jsou menší volný prostor mezi makromolekulami kaučuku a navíc je snižena jejich pohyblivost. Tím následně polymerní membránou difunduje pouze malé množství molekul permeantu. Podobně saze N 990 s velkými průměry primárních částic a tedy s malým měrným povrchem poskytuje větší volný objem mezi makromolekulami a pohyblivost makromolekul kaučuku je tím pádem větší, což způsobuje, že polymerní membránou difunduje velké množství molekul permeantu dle [43].



Graf. 4. Vliv sazí na plynopropustnost

Příklady frekvenčních závislostí indexu přenosu mechanického kmitání testovaných pryží pro vzorek o tloušťce $t = 10$ mm bez setrvačné zátěže s různými velikostmi primárních částic sazí ukazuje Graf. 5. Z tohoto srovnání je zřejmé, že velikost částic sazí a tedy typu sazí má významný vliv na vlastnosti tlumení vibrací.

Můžeme říci, že schopnost materiálu tlumit mechanické vibrace se obecně zvyšovala s rostoucí velikostí primárních částic sazí. To je způsobeno nižší tuhostí a tedy vyšším poměrem tlumení pryže dle [47], s obsahem větších velikostí primárních částic sazí. Tyto skutečnosti vedou k vyšší transformaci vstupní mechanické energie na teplo během nucených kmitů a pokles hodnot tlumených a netlumených vlastních frekvencí. Proto první rezonanční frekvence (f_{R1}) byla posunuta k nižším hodnotám. (viz Graf. 5.), s rostoucí velikostí primárních částic sazí, z hodnoty 1520 Hz (pro N 110) na 968 Hz (pro N 990) jak ukazuje Tab. 12. Saze N 110 poskytují tuhou pryž, mají tedy nízkou schopnost tlumit mechanické vibrace. Saze N 990 poskytují měkkou pryž a vyznačují se vysokým tlumením mechanických vibrací. Toto zjištění je i ve shodě s předchozími výsledky, které byly experimentálně stanoveny výše uvedenými metodami, konkrétně měřením tvrdosti a tahových vlastností.



Graf. 5. Vliv sazí na tlumení vibrací

Tlumicí vibrační vlastnosti zkoumaných materiálů jsou také ovlivněny jejich tloušťkou t , budicí frekvencí f a setrvačnou zátěží m . Vliv setrvačné zátěže na vlastnosti tlumení vibrací pro vzorek se sazemi N 330 o tloušťce $t = 10$ mm ukazuje Graf. 6.

Je zde vidět, že s vyšší setrvačnou zátěží m bylo dosaženo lepších tlumicích vlastností, což vedlo ke snížení netlumené vlastní frekvence a tedy i tlumené frekvence. To je způsobeno skutečností, že vlastní frekvence netlumeného systému je úměrná druhé odmocnině tuhosti materiálu pro aplikovanou setrvačnou hmotnost. Z tohoto důvodu má setrvačná zátěž pozitivní vliv na tlumení vibrací, což se odráží posunutím polohy minima první rezonanční frekvence na nižší frekvence, tj. poklesem f_{R1} (viz. Tab. 11.) z hodnoty 1441 Hz (pro $m = 0$ g) až 412 Hz (pro $m = 500$ g).

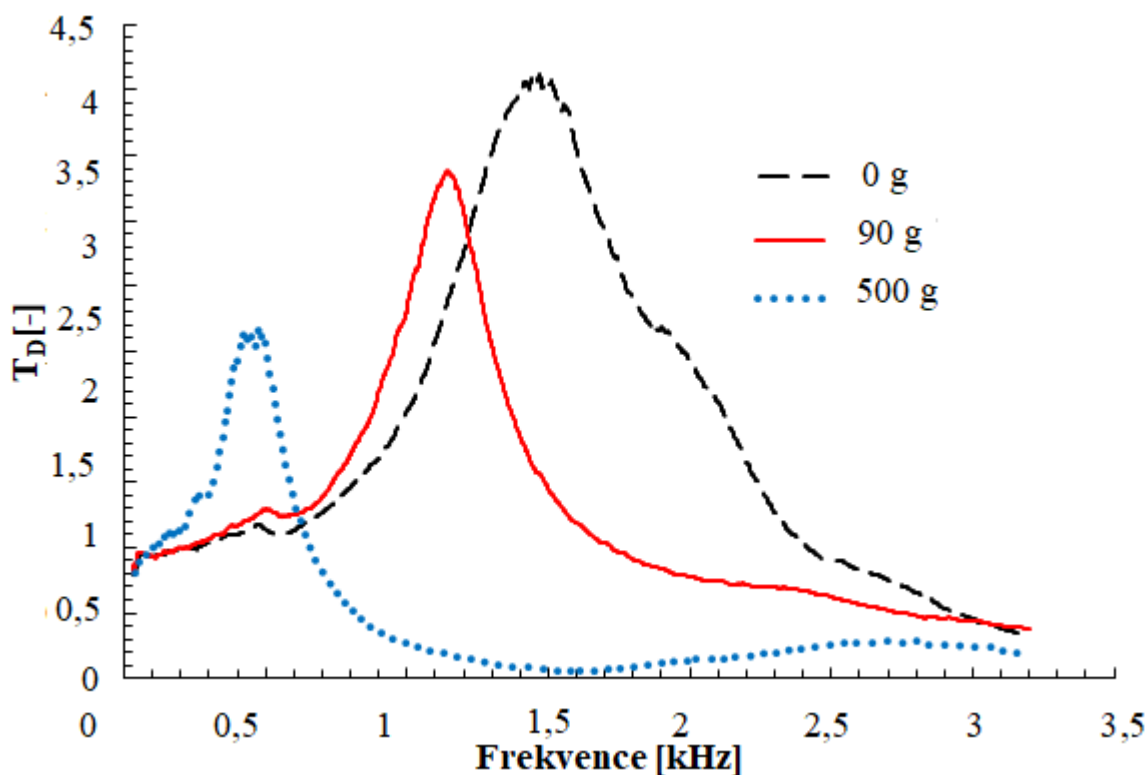
Tlumicí vlastnosti vibrací zkoumaných pryžových vzorků jsou také významně ovlivněny jejich tloušťkou t , jak ukazuje Graf. 7. pro vzorek se sazemi typu N 330 se setrvačnou zátěží ($m = 90$ g). Je zřejmé, že vyšší tloušťka materiálu vedla k nižším hodnotám f_{R1} , tj. Z hodnoty 1138 Hz (pro $t = 10$ mm) až 520 Hz (pro $t = 20$ mm), jak je uvedeno v Tab. 11. Z tohoto důvodu má tloušťka obecně pozitivní vliv na vlastnosti tlumení vibrací. Z grafů 5, 6 a 7. je také vidět, že schopnost materiálu tlumit mechanické vibrace je významně ovlivněna budicí frekvencí f .

Je zřejmé, že rezonanční mechanické vibrace ($T_D > 1$) byly dosaženy při nízkých frekvencích buzení v závislosti na typu vzorku kaučuku, tloušťce t a setrvačné zátěži m . Například pro vzorek N 110 o tloušťce $t = 10$ mm a bez

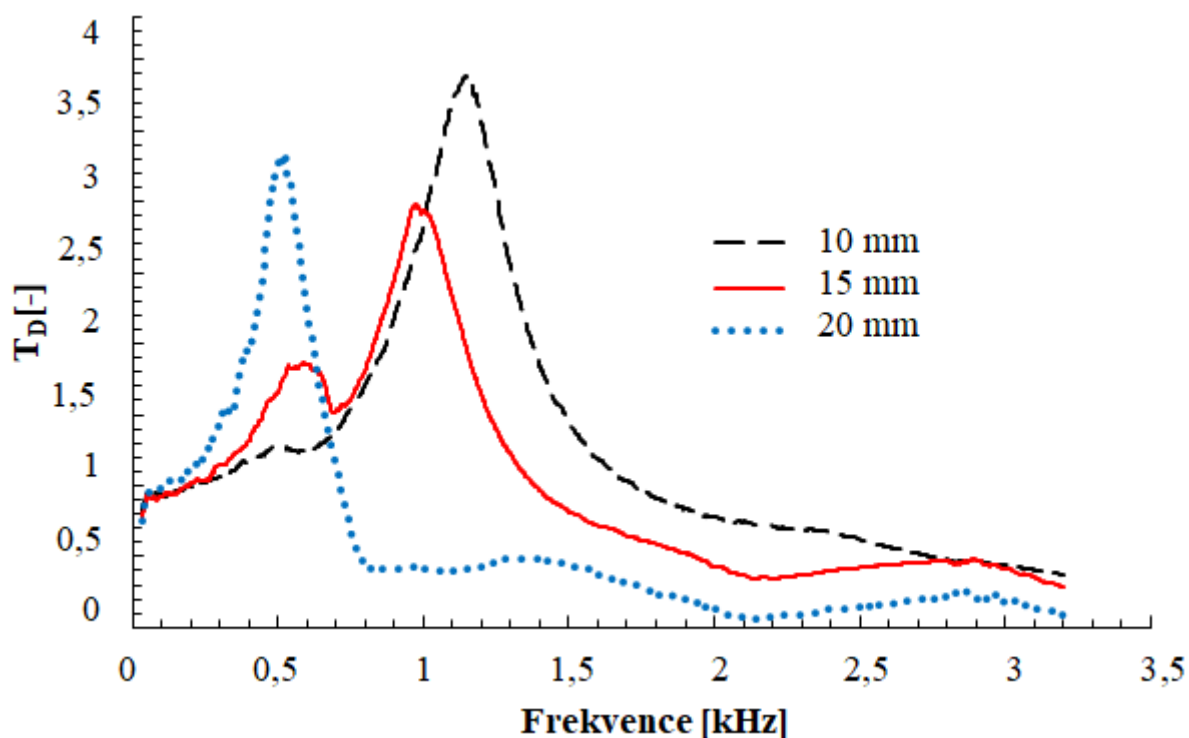
setrvačné zátěže ($m = 0$ g) byly rezonanční mechanické vibrace pozorovány při frekvencích $f < 2950$ Hz (Graf. 5.). U vzorku typu N 990 o tloušťce $t = 20$ mm a se setrvačnou hmotností $m = 500$ g bylo dosaženo rezonanční frekvence při podstatně nižších nucených frekvencích (při $f < 330$ Hz). Naproti tomu tlumení mechanických vibrací ($0 < T_D < 1$) bylo obecně dosaženo při vyšších budících frekvencích.

Tab. 11. První rezonanční frekvence (f_{R1}) zkoumaných vzorků

Vzorek	Tloušťka vzorku [mm]	Setrvačná hmotnost (zátěž) [g]		
		0	90	500
N 110	10	1520±41	1146±18	430±15
	15	1293±29	1043±18	419±14
	20	1080±15	928±17	354±12
N 330	10	1441±32	1138±19	412±14
	15	1242±22	957±16	402±13
	20	881±16	520±15	320±9
N 550	10	1404±27	900±18	379±13
	15	977±18	737±16	288±10
	20	718±16	456±12	233±8
N 990	10	968±20	848±16	298±10
	15	802±19	635±15	258±9
	20	693±15	310±11	231±7



Graf. 6. Vliv setrvačné zátěže na tlumení vibrací

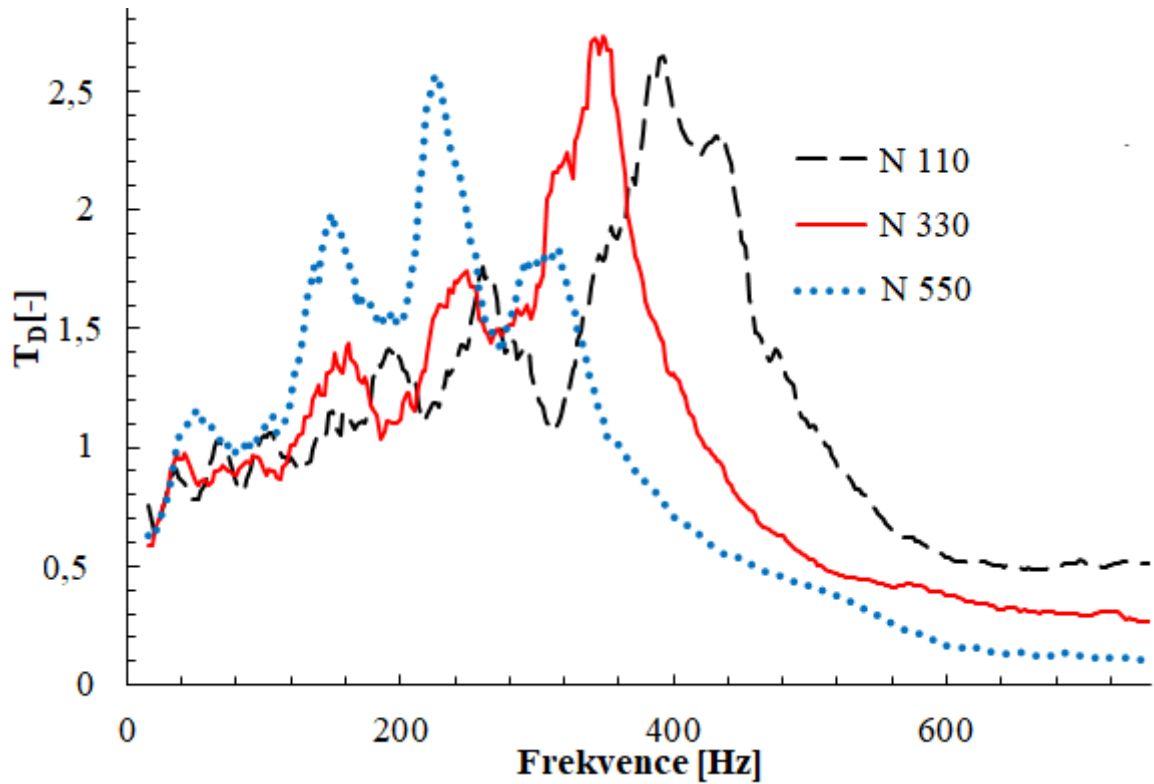


Graf. 7. Vliv tloušťky na tlumení vibrací

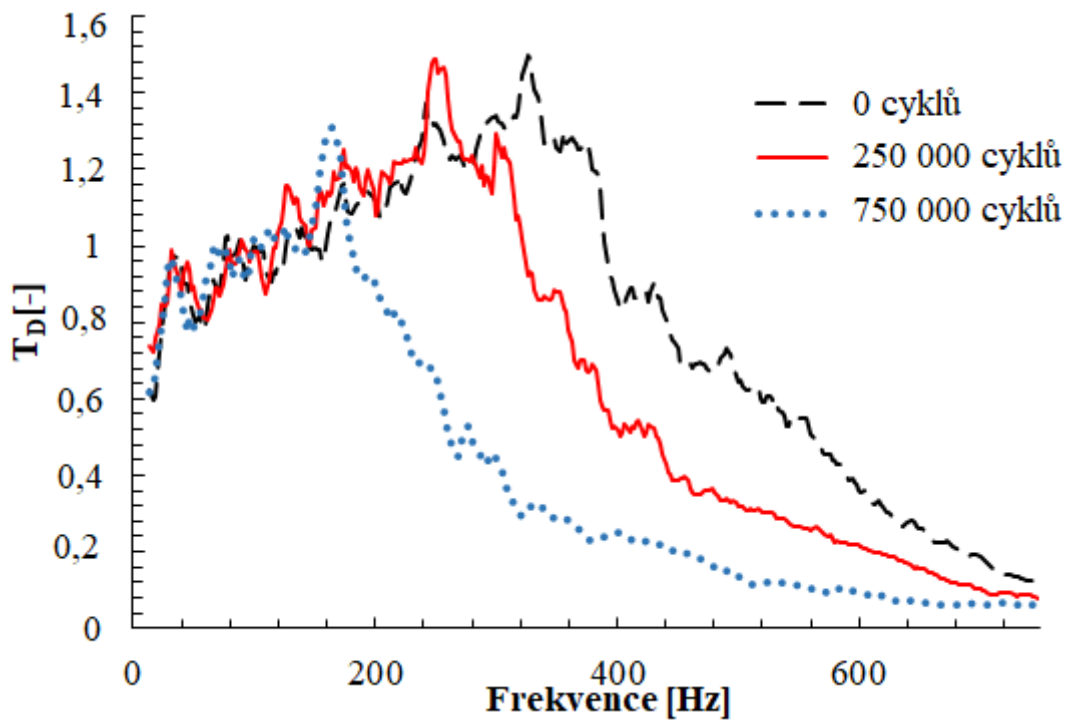
Schopnost materiálu tlumit mechanické vibrace byla také zkoumána pro vzorky materiálu, které byly harmonicky zatěžovány tlakovou silou s amplitudou 10 kN při budicí frekvenci 20 Hz. V případě typu vzorku N 990 nebylo možné provést toto hodnocení z důvodu nízké tuhosti tohoto vzorku ve srovnání s ostatními testovanými typy vzorků.

Frekvenční závislosti indexu přenosu mechanického kmitání (T_D) zkoumaných vzorků pryže (tloušťka $t = 20$ mm, setrvačná hmotnost $m = 90$ g) po 750 000 zatěžovacích cyklech ukazuje Graf. 8. Opět, jako v případě cyklicky nezatěžovaných pryžových vzorků (viz. Graf. 5.) se zvýšila schopnost materiálu tlumit mechanické vibrace s rostoucí velikostí primárních částic sazí. Z tohoto důvodu vykazovaly vzorky s většími velikostmi primárních částic sazí, nižší tuhost, což mělo za následek snížení polohy minima první rezonanční frekvence na nižší excitační frekvence. Jak ukazuje Tab. 12. podobné výsledky byly získány i u dalších vzorků nezávisle na počtu zatěžovacích cyklů.

Vliv počtu zatěžovacích cyklů na tlumení vibrací pro vzorek se sazemi N 330 o tloušťce 20 mm se setrvačnou hmotností $m = 500$ g ukazuje Graf. 9. Můžeme pozorovat, že schopnost tlumit vibrace vzorku se obecně zvyšovala se zvyšujícím se počtem cyklů zatěžování, což vedlo k posunu polohy minim první rezonanční frekvence na nižší hodnoty frekvence (Tab. 12.) se zvyšujícím se počtem cyklů zatěžování. Vyšší počet zatěžovacích cyklů proto vedl ke snížení tuhosti vzorku pryže, což bylo doprovázeno lepšími tlumicími vlastnostmi u tohoto vzorku. Jak ukazuje Tab. 12. podobné vlastnosti byly pozorovány u ostatních testovaných vzorků s různými typy sazí.



Graf. 8. Funkce indexu transmisibility pro jednotlivé vzorky po 750 000 cyklech



Graf. 9. Vliv počtu cyklů zatěžování na tlumení

Tab. 12. Vliv počtu cyklů a setrvačné zátěže na první rezonanční frekvenci (f_{R1})

Počet cyklů	Vzorek	Setrvačná zátěž (hmotnost) [g]		
		0	90	500
0	N 110	1080±15	928±17	354±12
	N 330	881±16	520±15	320±9
	N 550	718±16	456±12	233±8
100 000	N 110	1029±17	563±14	328±11
	N 330	534±15	507±13	301±10
	N 550	430±13	378±11	227±9
250 000	N 110	482±15	430±12	245±10
	N 330	457±12	405±11	241±9
	N 550	381±10	356±10	192±8
500 000	N 110	434±11	388±10	237±8
	N 330	399±11	371±11	231±8
	N 550	372±10	237±9	140±6
750 000	N 110	404±12	380±11	208±8
	N 330	374±11	338±10	158±7
	N 550	360±11	214±8	126±5

Shrnutí

Cílem bylo zaměřit se na studium mechanických a tlumících vlastností pryžových směsí obsahujících různé velikosti primárních částic sazí. Jejich objemová koncentrace byla nicméně stejná. Na základě vyhodnocených měření lze konstatovat, že velikost primárních částic sazí v kaučukových kompozitech měla významný vliv na tuhost kaučuku, a tedy na jeho mechanické a tlumící vlastnosti.

Mechanické vlastnosti zkoušených kaučukových směsí byly zkoumány na odrazovou pružnost, tahové a tlumící vlastnosti. Bylo zjištěno, že tuhost pryžových vzorků obecně klesala s rostoucí velikostí primárních částic, což mělo za následek vyšší odrazovou pružnost a nižší mechanické vlastnosti, včetně nižší tvrdosti (pokles z 69 na 55 ShA) a napětí při přetržení.

Výše uvedené skutečnosti byly v dobré shodě se zkouškami tlumících vlastností pozorovaných pryžových materiálů, které byly zkoumány metodou nucené oscilace založené na funkci indexu přenosu mechanického kmitání. Zároveň je schopnost materiálu tlumit mechanické vibrace při dynamickém namáhání spojena s první rezonanční frekvencí, která je obecně nižší u materiálů, které lépe tlumí mechanické kmity (tedy u materiálů s nižší tuhostí). Na základě této metody bylo ověřeno, že první rezonanční frekvence obecně poklesla s rostoucí velikostí primárních částic sazí. Proto větší částice sazí se stejnou objemovou koncentrací v pryžových vzorcích přispěly k lepšímu

tlumení mechanických vibrací, což má za následek vyšší transformaci vstupní mechanické energie na teplo při dynamickém zatížení těchto pryžových kompozitních vzorků.

Rovněž byly hodnoceny vlastnosti tlumení vibrací pro zkoušené vzorky pryže, které byly harmonicky zatěžovány tlakovou silou. Lze dojít k závěru, že vyšší počet zatěžovacích cyklů vedl ke snížení tuhosti zkoumaných vzorků, což bylo doprovázeno posunem polohy vrcholu první rezonanční frekvence (f_{R1}) na nižší excitační frekvence. V závislosti na typu použitých sazí a setrvačné hmotnosti byl pokles první rezonanční frekvence po 750 000 zatěžovacích cyklech mezi 37% a 65%. Dále bylo zjištěno, že schopnost materiálu tlumit mechanické vibrace se obecně vzrostla se zvyšující se excitační frekvencí mechanických vibrací.

8.3 Vliv modifikace plniv na mechanické vlastnosti a plynopropustnost

Je všeobecně známo, že světlá plniva poskytují malý ztužující účinek, neboť obsahují polární skupiny na svém povrchu. Vhodným navázáním určitého modifikátoru (silany, polyalkoholy, kyseliny atd.) na povrch plniva můžeme i u těchto plniv dosáhnout dobrého ztužení jako u sazí viz. teoretická část. Vzhledem k vysoké ceně silanů je aktuální zabývat se výzkumem modifikací světlých plniv různými modifikátory.

a) Vliv modifikované siliky a kaolinu na vlastnosti SBR vulkanizátů

Cílem bylo vyzkoumat vliv modifikace světlých plniv siliky – KS 408 a kaolinu prostřednictvím silanu (TEOS) a dalšími modifikátory na plynopropustnost a mechanické vlastnosti v SBR – 1500 kaučuku a dále se zaměřit na jiné typy modifikátorů (polyalkoholy, DMSO_2) a porovnat tyto modifikátory se silanem.

Způsoby modifikace plniv a příprava směsí

Modifikace plniv silany – Použitá plniva pro modifikaci byla Silika – KS 408, kaolin KKA a použitými silany byly TEOS a TESPT. Silan TEOS byl použitý v koncentracích 0; 3; 8 a 15 % na hmotnost plniva (tj. 0,00; 0,93; 2,30 a 2,29 DSK) a u silanu TESPT byla použita pouze doporučená jedna koncentrace a to 2 % na hmotnost siliky. Pro kaolin se koncentrace TEOS pohybovaly 0; 3; 8; 10 a 25 % na hmotnost plniva (tj. 0,00; 0,93; 2,3; 3,34 a 10,00 DSK). Receptura kaučukové směsi je uvedena v Tab. 13. Míchání probíhalo v hnětiči Pommini při 150 °C za účelem dosažení správné silanizace siliky. Po odležení následovalo přimíchání vulkanizačního systému na dvouválci. Poměr otáček 12:15. Časové schéma silanizace a přidávání jednotlivých položek v průběhu míchání je uvedeno v Tab. 14.

Modifikace PEG a DMSO_2 – Modifikace těmito látkami byla provedena pro siliku a prováděla opět v hnětiči dle časového záznamu uvedeného v Tab. 14. Koncentrace obou modifikátorů byly 0; 7; 10 a 25 % na hmotnost použitého plniva (tj. po přepočtu 0,00; 2,26; 3,34 a 10,00 DSK). Vulkanizační systém byl

přimíchán na dvouválci. Rámcovou receptura kaučukových směsí ukazuje Tab. 13.

Tab. 13. Receptura kaučukové směsi

Složka	DSK
SBR - 1500	100
Světlé plnivo	30
Modifikátor	X
Olej – Nytex 810	5
ZnO	2,5
Stearin	2
Vulkanox - 4020	1,5
CBS	1
DPG	1
Síra	2,5

Tab. 14. Časový záznam míchání kaučukových směsí

Míchací zařízení	Pořadí přidávání přísad	Čas míchání (min.)	Podmínky
Hnětič Pommini (V = 0,41 l, faktor zaplnění 0,72)	SBR - 1500	0:00	150 °C, 110 ot/min.
	Silika + Modifikátor + Olej Nytex 810	1:00	
	ZnO + Stearin + Vulkanox 4020	10:00	
	Vypuštění předsměsi	13:00	
Dvouválec Farrel (150 x 330 mm)	Homogenizace	16:00	80 °C 15/20 ot/min.
Odležení 30 min.			
Dvouválec Farrel (150 x 330 mm)	Ohřev	0:00	70 °C 15/20 ot/min
	CBS + DPG + Síra	3:00	
	Stažení směsi	9:00	

Další zpracovávání kaučukových směsí proběhlo až po 24 hodinovém odležení.

Ze zamíchaných kaučukových směsí byly stanoveny parametry vulkanizace (M_H , M_L a optimální doba vulkanizace t_{90}) při teplotě 150 °C. Byly připraveny zkušební vzorky na tahové vlastnosti S2, strukturní pevnost a plynopropustnost. Parametry vulkanizace pro směsi s modifikovanou silikou můžeme vidět v tabulkách 15 – 17 a pro směsi s modifikovaným kaolinem v Tab. 18.

Tab. 15. Parametry vulkanizace pro směsi silika + silan - TEOS

Množství modifikátoru TEOS	0%	3%	8%	15%
Doba bezpečnosti t_{s2} [min]	10,37	7,6	5,3	3,1
t_{90} [min]	27,9	24,5	19,1	10,4
M_L [dN.m]	5	4,2	5,1	4,6
M_H [dN.m]	11,6	15,3	15,2	14,4

Tab. 16. Parametry vulkanizace pro směsi silika + PEG

Množství modifikátoru PEG	0%	7%	10%	25%
Doba bezpečnosti t_{s2} [min]	10,37	8,31	5,84	4,6
t_{90} [min]	27,9	20,7	16,9	14,8
M_L [dN.m]	4	5,19	4,8	4,1
M_H [dN.m]	11,6	12,1	12,73	12,3

Tab. 17. Parametry vulkanizace pro směsi silika + DMSO₂

Množství modifikátoru DMSO₂	0%	7%	10%	25%
Doba bezpečnosti t_{s2} [min]	10,37	9,3	6,2	5,4
t_{90} [min]	27,9	18,6	13,4	10,7
M_L [dN.m]	4	4,4	5,3	4,6
M_H [dN.m]	11,6	11,8	12,42	13,1

Tab. 18. Parametry vulkanizace pro směsi kaolin + TEOS

Množství modifikátoru TEOS	0%	3%	8%	10%	25%
Doba bezpečnosti t_{s2} [min]	10,37	10,01	8,45	5,11	2,64
t_{90} [min]	20,52	19,32	15,48	13,03	11,27
M_L [dN.m]	1,25	1,20	1,14	1,09	1,32
M_H [dN.m]	10,25	11,85	12,15	10,45	12,36

Výsledky

Výsledky z mechanických zkoušek můžeme vidět v Tab. 19. Jsou zde uvedeny hodnoty modulu při 300% prodloužení (M_{300}), pevnost v tahu (σ_B), tažnost (ε_B), tvrdost a odrazová pružnost (R). Závislost pevnosti v tahu a tažnosti na koncentraci použitých modifikátorů ukazuje také Graf. 10. Můžeme zde pozorovat, že u modifikovaného plniva bylo dosaženo vyšších pevnosti v tahu oproti nemodifikovanému plnivu.

Největší změny pevnosti v tahu můžeme pozorovat u směsi se silikou modifikovanou TEOS. Zde dochází s rostoucí koncentrací TEOS k výraznému

růstu pevnosti v tahu. Nejvyšší hodnota pevnosti v tahu (17,5 MPa) byla dosažena pro koncentraci 8 % TEOS, což je asi o 6 MPa více než pevnost v tahu pro nemodifikovanou siliku. U nemodifikované siliky byla tato hodnota pouze 4,8 MPa. Koncentrační množství silanu 8 % je doporučováno výrobcem tohoto silanu. Při koncentraci 15 % TEOS byla již hodnota pevnosti v tahu nižší (kolem 10,7 MPa). S rostoucí koncentrací TEOS můžeme také pozorovat růst tažnosti, nejvyšší hodnota (726 %) byla dosažena opět pro koncentraci 8 % TEOS na hmotnost siliky. Hodnoty pevnosti v tahu, M_{300} a tažnosti jsou pro koncentraci 15 % TEOS srovnatelné s koncentrací 3 % TEOS. Tyto hodnoty se pohybují pro tyto vlastnosti (10,6 MPa) pro pevnost v tahu, modul kolem 6,8 MPa a tažnost kolem 580 %) pro obě koncentrace.

Hodnoty tvrdosti se pohybují v rozmezí 58 – 63 ShA. Nejvyšší hodnota tvrdosti pro směs se silikou byla dosažena pro 8 % TEOS. U siliky modifikované DMSO_2 můžeme také pozorovat růst pevnosti v tahu a to už pro koncentraci 7 % DMSO_2 kde se tato hodnota pohybuje kolem 5,6 MPa, což je asi o 1 MPa vyšší hodnota než u nemodifikované siliky. Nejvyšší hodnota pevnosti v tahu (9 MPa) pro směs se silikou modifikovanou DMSO_2 byla dosažena pro koncentraci 25 % DMSO_2 je to asi dvojnásobně vyšší hodnota než u nemodifikované siliky. Pro tuto koncentraci byla také zaznamenána vyšší hodnota M_{300} (kolem 4,1 MPa). S rostoucím množstvím DMSO_2 je znatelný vzrůst tažnosti podobně jako u silanu. Nejvyšší hodnota tažnosti (kolem 637 %) byla zaznamenána pro koncentraci 10 % DMSO_2 . U směsi se silikou modifikovanou PEG můžeme také pozorovat vyšší hodnoty pevnosti v tahu oproti nemodifikované silice. Zde však s rostoucí koncentrací modifikátoru PEG není růst pevnosti v tahu příliš výrazný. Tyto pevnosti v tahu se pohybují pro všechny koncentrace PEG kolem 6,3 MPa. Oproti nemodifikované silice je to asi o 1,5 MPa vyšší hodnota.

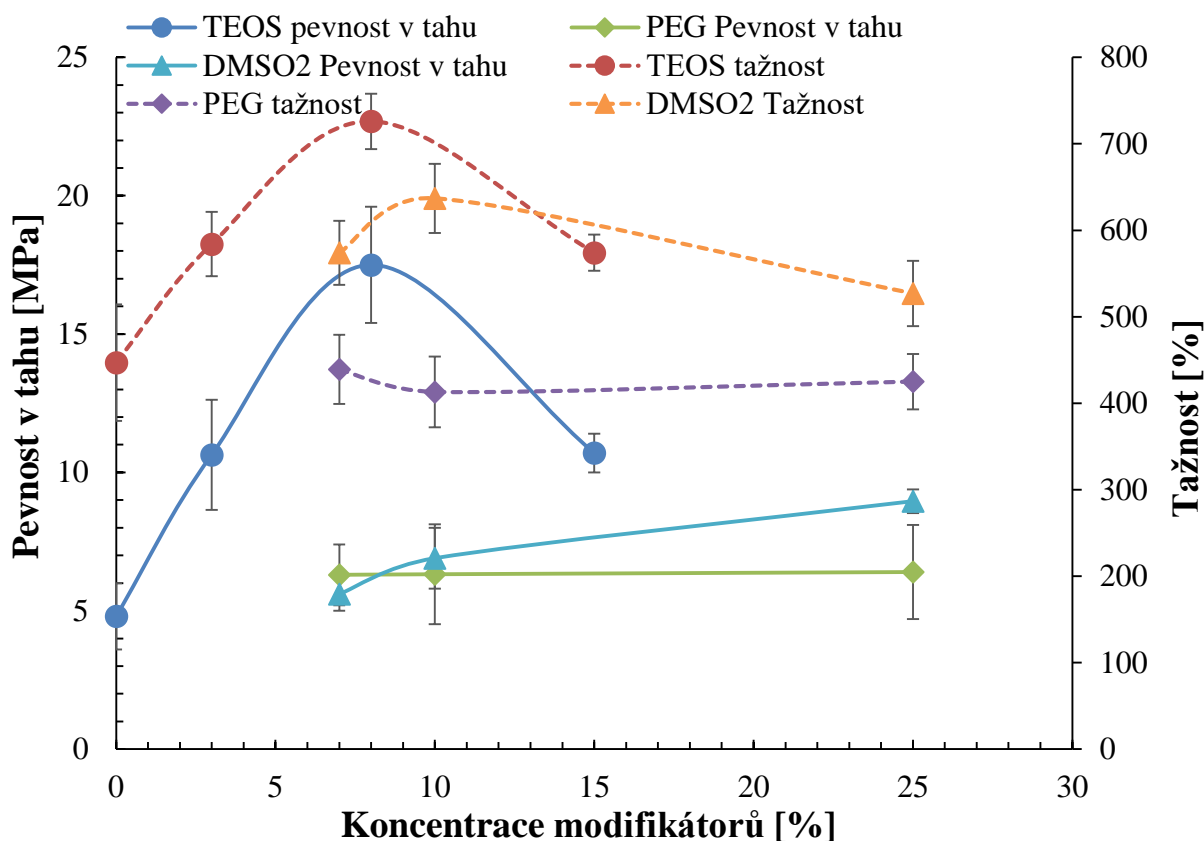
Hodnoty tvrdosti a odrazových pružností se pro jednotlivé směsi příliš nemění. Tvrdosti se pohybují v rozmezí 58 – 63 ShA. Nejvyšší hodnota 63 ShA byla zaznamenána pro siliku modifikovanou TEOS v 8% koncentraci modifikátoru. Hodnoty odrazové pružnosti se pohybují pro všechny směsi včetně modifikací kolem 43 %.

Výsledky mechanických vlastností směsí s modifikovaným kaolinem můžeme vidět v Tab. 20. Je zde také patrný růst hodnoty pevnosti v tahu s rostoucí koncentrací modifikátoru TEOS. Nejnižší hodnota pevnosti v tahu (3,9 MPa) byla zaznamenána pro kaolinovou směs bez modifikátoru. S rostoucí koncentrací TEOS se hodnota pevnosti v tahu zvyšuje, nejvyšší hodnota pevnosti v tahu (8,1 MPa) pro koncentraci 8 % TEOS. Tato hodnota koncentrace je doporučována od výrobce silanu. Zde bylo pro tuto koncentraci také dosaženo vyšší hodnoty (M_{300}) kde se pro tuto koncentraci pohybuje kolem 4,5 MPa. Pro koncentraci 10 a 25 % modifikátoru již hodnoty pevnosti v tahu byly nižší (4,4 a 4,1 MPa). S rostoucí koncentrací TEOS lze také pozorovat růst tažnosti. Nejvyšší hodnota (398 %) byla zaznamenána pro 8% koncentraci TEOS. S dalším zvyšování množství modifikátoru dochází již k poklesu tažnosti.

Hodnoty tvrdosti a odrazové pružnosti se s množstvím TEOS příliš nemění. Nejvyšší hodnota tvrdosti (56 ShA) byla zaznamenána pro 8 % TEOS a nejnižší hodnoty (51,5 ShA) pro vysokou 25% koncentraci a (52,5 ShA) pro nemodifikovaný kaolin. Odrazová pružnost se pohybuje kolem 55 % nezávisle na množství modifikátoru.

Tab. 19. Mechanické vlastnosti směsí s modifikovanou silikou

Směs	M₃₀₀ [MPa]	σ_B [MPa]	ε_B [%]	Tvrđost [ShA]	R [%]
Perkasil 0% TEOS	3,1±0,2	4,8±1,2	447 ±67	58±1	44±1
Perkasil 3 % TEOS	3,6±0,4	10,6±1,9	584±109	60±1	43±1
Perkasil 8 % TEOS	4,2±0,4	17,5±4,1	726 ±127	63±1	42,5±1
Perkasil 15 % TEOS	3,9±0,2	10,7±2,3	574 ±118	61,5±1	43±1
Perkasil 25 % TESPT	0,0	10,6±0,7	196 ±18	63±1	44±1
Perkasil 7 % DMSO₂	2,7±0,11	5,6±0,6	574±37	57,5±1	43±1
Perkasil 10 % DMSO₂	2,5±0,19	6,9±1,1	637±67	58±1	44,5±1
Perkasil 25 % DMSO₂	4,14±0,5	8,9±0,4	527±40	58,5±1	44±1
Perkasil 7 % PEG	4,1±0,2	6,3±0,7	439±50	58±1	44,5±1
Perkasil 10 % PEG	4,2±0,1	6,3±1,3	413±43	59±1	43±1
Perkasil 25 % PEG	4,3±0,1	6,3±1,7	425±56	58±1	44±1



Graf. 10. Závislost pevnost v tahu a tažnosti na koncentracích modifikátorů

Tab. 20. Mechanické vlastnosti směsí s modifikovaným kaolinem

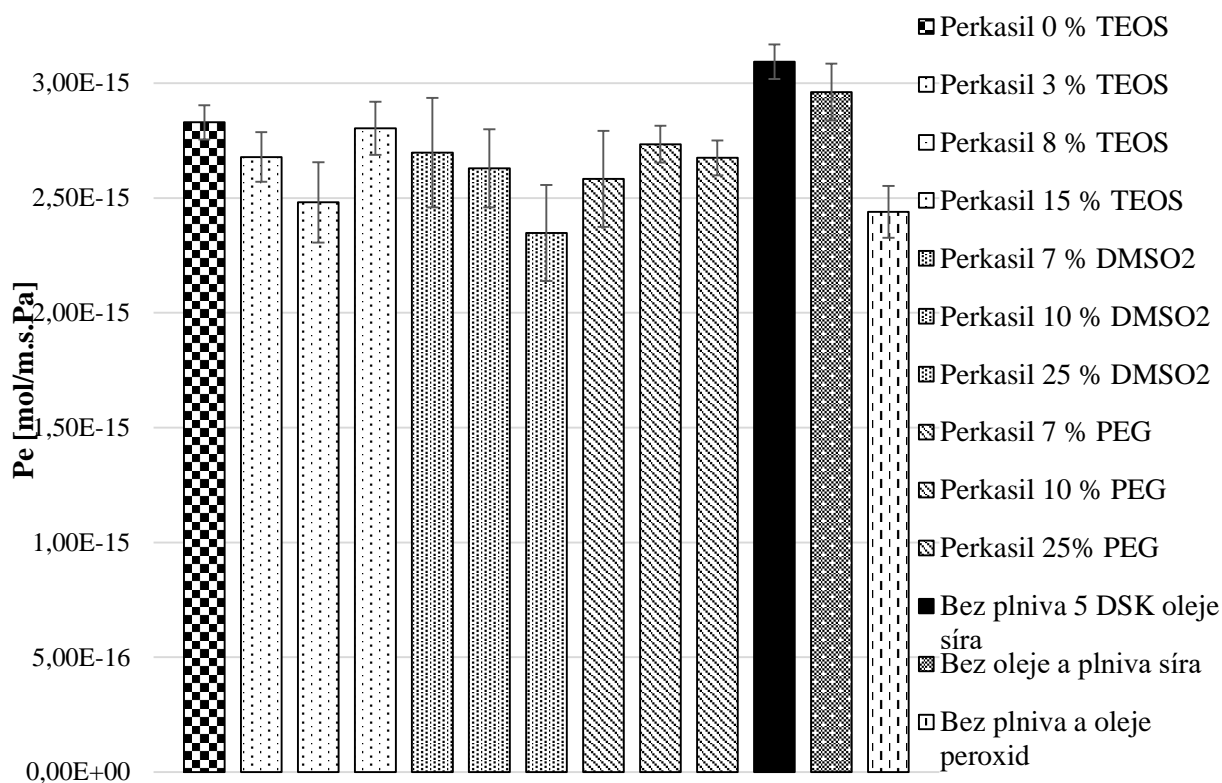
Směs	M_{300} [MPa]	σ_B [MPa]	ϵ_B [%]	Tvrдость [ShA]	R [%]
Kaolin 0% TEOS	3,2±0,4	3,9±2,2	370±87	52,5±1	55,45±1
Kaolin 3% TEOS	4±0,2	5,2±1,9	384±65	54,1±1	55±1
Kaolin 8% TEOS	4,5±0,2	8,1±2,2	398±72	56±1	53,5±1
Kaolin 10 % TEOS	3,3±0,1	4,4±1,4	302±45	55,2±1	54,4±1
Kaolin 25 % TEOS	3,3±0,6	4,1±1,7	341±48	51,5±1	55,25±1

Výsledky plynopropustnosti pro jednotlivé směsi ukazuje Graf. 11. Kromě vlivu plniv a modifikátorů byl zde také zahrnut vliv oleje na plynopropustnost. Jak můžeme v grafu vidět, nejvyšší hodnota permeačního koeficientu ($3,09 \text{ fmol}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$) byla zaznamenána pro směs neobsahující žádné plnivo s

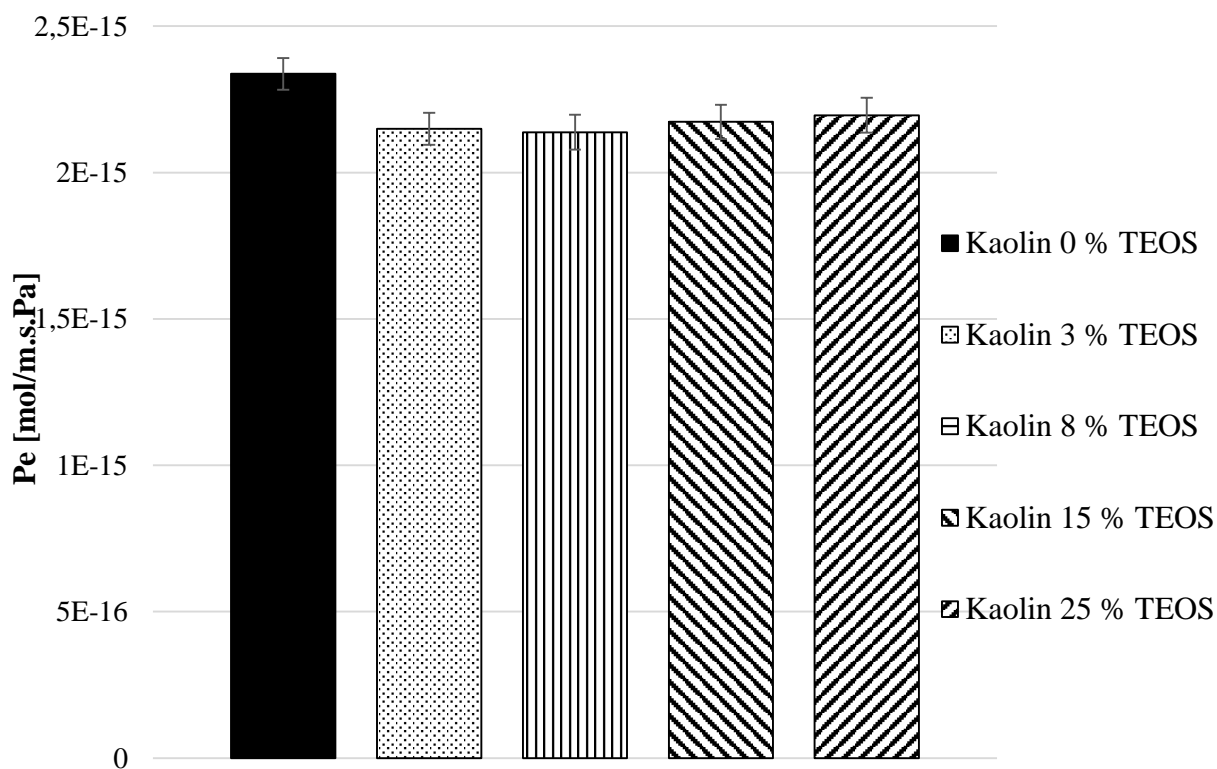
obsahem 5 DSK oleje (původní množství jako v receptuře). Nižší hodnota permeace ($2,96 \text{ fmol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$) můžeme pozorovat pro tutéž směs bez oleje. Pro směsi se silikou byla pozorována hodnota permeačního koeficientu pro nemodifikovanou siliku ($2,83 \text{ fmol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$). Nízká hodnota permeace ($2,48 \text{ fmol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$) pro směsi se silikou byla zaznamenána pro směs s obsahem 8 % modifikátoru TEOS. Tato koncentrace TEOS je doporučena výrobcem silanu. Při obsahu 15 % TEOS již dále hodnota permeace vzrostla (na $2,8 \text{ fmol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$).

Přídavek modifikátoru DMSO_2 způsobil také snížení plynopropustnosti. Zde je znatelné že s rostoucí koncentrací dochází k poklesu permeace a pro koncentraci 25 % DMSO_2 byla dosažena nejnižší hodnota ($2,35 \text{ fmol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$) pro směsi se silikou. U modifikátoru PEG bylo také dosaženo snížení plynopropustnosti, nejvíce pro koncentraci 7 % PEG, kde se hodnota permeačního koeficientu pohybuje kolem ($2,58 \text{ fmol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$). Pro koncentraci 10 a 25 % PEG se hodnoty permeace pohybují kolem ($2,7 \text{ fmol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$).

Plynopropustnost pro kaolinové směsi modifikované silanem TEOS ukazuje Graf. 12. Nízké hodnoty permeačního koeficientu můžeme zaznamenat pro směsi s kaolinem vzhledem k jeho destičkovité struktuře a to již u nemodifikovaného kaolinu, kde byla stanovena hodnota permeace ($2,33 \text{ fmol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$). Tato hodnota je oproti nemodifikované silice asi o $0,5 \text{ fmol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ nižší. Přidáním modifikátoru TEOS se hodnoty permeace pro kaolinové směsi ještě snížily. Nejnižší hodnota ($2,14 \text{ fmol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$) byla zaznamenána pro 8% koncentraci silanu TEOS. S dalším zvýšením koncentrace TEOS již nedochází ke snižování permeačního koeficientu, ale naopak byl pozorován nepatrný vzrůst permeačního koeficientu na ($2,17 \text{ fmol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$) pro koncentrace 15 a 25 % TEOS.



Graf. 11. Plynpropustnost směsí s modifikovanou silikou pro N_2 , $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta p = 4\text{ bary}$



Graf. 12. Plynpropustnost směsí s modifikovaným kaolinem pomocí TEOS pro N_2 , $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta p = 4\text{ bary}$

Shrnutí

Použité typy modifikátorů (TEOS, DMSO₂ a PEG) plniv ovlivnily mechanické vlastnosti vulkanizátů a také plynopropustnost. Změny těchto vlastností jsou závislé na typu a koncentraci modifikátorů. U mechanických vlastností měla modifikace použitých plniv obecně nejvýraznější vliv na pevnost v tahu při přetržení. Méně pak na M₃₀₀ a tvrdost. Odrazová pružnost je naopak ovlivněna modifikacemi plniv nejméně, u všech směsí se pohybuje kolem 55 %. U směsí se silikou pro modifikátor TEOS byla nejvyšší hodnota (17,5 MPa) pevnosti v tahu při přetržení dosažena pro 8% koncentraci TEOS což je asi o 12,7 MPa více než u směsi bez nemodifikované siliky. Tato koncentrační hodnota je doporučována výrobcem silanu. Pro tuto koncentraci bylo také dosaženo nejvyšší tažnosti (kolem 726 %) a nízké hodnoty permeačního koeficientu (2,48 fmol.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹). Pevnost v tahu a tažnost u modifikátoru TEOS nejvíce roste do koncentračního množství 8 %. S rostoucí koncentrací následně pevnost v tahu i tažnost klesá a roste hodnota permeace.

Podobný trend můžeme pozorovat i u kaolinu též modifikovaným TEOS. Při koncentraci 8 % poskytuje také výraznou pevnost v tahu (8,1 MPa) což je asi o (4,2 MPa) více než u nemodifikovaného kaolinu podobně při této koncentraci se snížila hodnota permeace.

Jako další modifikátor, který příznivě ovlivňuje jak mechanické vlastnosti, tak i nízkou hodnotu permeačního koeficientu u směsí se silikou, je DMSO₂. S jeho rostoucí koncentrací ve směsích se silikou dochází opět k nárůstu pevnosti v tahu, nejvíce pro koncentrace 10 a 25 % hodnoty (6,9 a 9 MPa). Pro 25% koncentraci se silikou DMSO₂ je tato hodnota pevnosti v tahu a také tažnosti přibližně srovnatelná jako u modifikátoru TEOS pro koncentraci 3 %, kde se pevnost v tahu pohybuje kolem (10,6 MPa) a pro modifikátor TESPT (10,6 MPa) pro koncentraci 25 %. S rostoucí koncentrací DMSO₂ dochází také k výraznějšímu snížení permeačního koeficientu, nejnižší hodnota (2,35 fmol.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹) byla opět zaznamenána pro 25% koncentraci, což je ze všech modifikátorů u směsí se silikou nejnižší hodnota. Po silanu poskytuje DMSO₂ tedy ze všech modifikátorů při 25% koncentraci nejlepší vlastnosti z hlediska tahových vlastností a nízké plynopropustnosti.

Modifikátor PEG ve směsi se silikou sice neposkytuje takové zlepšení mechanických vlastností a snížení plynopropustnosti jako modifikátor DMSO₂, ale přesto bylo dosaženo zvýšení pevnosti v tahu (asi o 1,5 MPa) oproti nemodifikované silice. Hodnota permeačního koeficientu se také snížila, nejvíce při koncentraci 7 %, kde se tato hodnota pohybuje kolem 2,58 fmol.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹ což je podobná hodnota jako u modifikátoru TEOS pro koncentraci 3 %, kde se tato hodnota pohybuje kolem 2,68 fmol.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹.

Modifikátor DMSO₂ vykazuje dobré mechanické vlastnosti a nízkou plynopropustnost, čímž tedy může nápomoci k dosažení blízkých vlastností jako u silanů.

b) Modifikace siliky – KS - 408 pomocí DMSO₂ v sazových směsích

Modifikátor DMSO₂ ve směsích se silikou (Perkasil – KS – 408) poskytl jako druhý po TEOS silanu dobré mechanické vlastnosti a nízkou plynopropustnost vulkanizátu, proto byl následně vybrán pro další výzkum zaměřený na chování modifikované siliky pomocí DMSO₂ v sazových směsích.

Dalším úkolem bylo zaměřit se na roubovaný SBR kaučuk pomocí maleinanhydridu a porovnat vlastnosti směsí s modifikovanou a nemodifikovanou silikou. (Roubovaný SBR kaučuk pomocí maleinanhydridu bude dále v textu označován jako M-SBR). Cílem bylo na SBR kaučuk částečně naroubovat maleinanhydrid. Maleinanhydrid je látka, která je náchylná k Diels-Alderovým reakcím (reakce dienů s alkeny). Vzniklý M-SBR má tak poskytnout zlepšení interakcí mezi silikou a kaučukem díky kyslíkům v maleinanhydridu.

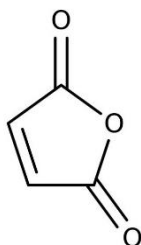
Hlavním cílem této sekce bylo

- Příprava směsí s modifikovanou silikou se saze N 110 pomocí DMSO₂ kde modifikace byla provedena dvěma způsoby
- Modifikace SBR kaučuku maleinanhydridem
- Porovnání mechanických vlastností jednotlivých směsí
- Sledování chování vulkanizátů při nízkých deformacích na RPA a DMA
- Sledování vlivu modifikace siliky DMSO₂ a MSBR na plynopropustnost a tlumení mechanických vibrací
- Na základě dosažených výsledků porovnání způsobu modifikace siliky DMSO₂
- Porovnání dosažených výsledků s M-SBR a srovnání z TEOS silanem v sazových směsích

Základem byl opět stejný typ kaučuku (SBR – 1500). Saze byly použity N 110 z důvodu silného ztužujícího účinku a poskytnutí nízké plynopropustnosti vulkanizátů.

Použitým modifikátorem byl již zmíněný DMSO₂ a to v koncentracích 0; 15; 25 a 35 % na hmotnost siliky (tj. v přepočtu 0,00; 5,29; 10,00 a 16,15 DSK ve směsi).

Modifikátor pro SBR kaučuk byl maleinanhydrid v koncentraci 5 DSK. Strukturální vzorec maleinanhydridu můžeme vidět na Obr. 17.



Obr. 17. Maleinanhydrid

Způsoby modifikace plniva siliky KS - 408 a příprava směsí

Obecnou recepturu kaučukových směsí můžeme vidět v Tab. 21. Modifikátor byl použit DMSO₂ a to v různých koncentracích dle postupu modifikace A a B. Postupy modifikace jsou popsány níže. Receptura kaučukových směsí s maleinanhydridem je podobná jakov Tab. 21. s rozdílem přidaného maleinanhydridu v množství 5 DSK. Zde proběhla modifikace siliky postupem A.

Tab. 21. Obecná receptury kaučukových směsí

Název suroviny	DSK
SBR-1500	100
Maleinanhydrid	0
N 110	20
ZnO	2,5
Stearin	2
Silica KS-408	30
Vulkanox 4020	1,5
DMSO ₂	0-16,15
Olej Nytex - 810	5
CBS	1
DPG	1
Síra	2,5

Způsob modifikace siliky – metoda A

Pro tuto metodu byl modifikátor DMSO₂ použit v koncentracích 0; 15; 25 a 35 % na hmotnost siliky (tj. v přepočtu 0,00; 5,29; 10,00 a 16,15 DSK ve směsi). Modifikace siliky pomocí DMSO₂ probíhala přímo v hnětiči v průběhu míchání, při otáčkách (110 ot/min.), uvnitř míchací komory hnětiče bylo dosaženo kolem 160 °C, což je výhodou (u tohoto modifikátoru se doporučuje provádět modifikaci nad 100 °C). Časový záznam a podmínky míchání můžeme vidět v Tab. 22. (Směsi modifikované touto metodou budou dále v textu označovány písmenem A za modifikátorem, např. 15 % DMSO₂ – A).

Tab. 22. Způsob modifikace plniva metodou A + záznam míchání

Míchací zařízení	Pořadí přidávání přísad	Čas míchání (min.)	Podmínky
Hnětič Pommini (V = 0,41 l, faktor zaplnění 0,72)	SBR - 1500	0:00	160 °C, 110 ot/min.
	Saze N 110+ Olej Nytex 810	1:00	
	Silika + DMSO ₂	2:00	
	ZnO + Stearin + Vulkanox 4020	10:00	
	Vypuštění předsměsi	13:00	
Dvouválec Farrel (150 x 330 mm)	Homogenizace	16:00	80 °C 15/20 ot/min.
Odležení 30 min.			
Dvouválec Farrel (150 x 330 mm)	Ohřev	0:00	70 °C 15/20 ot/min
	CBS + DPG + Síra	3:00	
	Stažení směsi	9:00	

Způsob modifikace siliky – metoda B

Tento způsob modifikace byl použitý pro koncentrace 15 % a 25 % DMSO₂ pro sledování vlivu způsobu modifikace siliky na výsledné vlastnosti vulkanizátů. Zde probíhala modifikace tak, že bylo nejprve smíchán modifikátor DMSO₂ + silika v nádobě při pokojové teplotě a následně vloženo do vytemperované sušárny na 155 °C po dobu 1,5 hod. Po uplynutí této doby se takto upravené plnivo nechalo ochladnout na pokojovou teplotu a následně bylo zamícháno spolu s dalšími přísadami v hnětiči do směsi dle Tab. 22. (Tyto směsi budou v dalším textu označovány písmenem B za modifikátorem, např. 15 % DMSO₂ – B).

DMSO₂ ve směsích s roubovaným SBR pomocí maleinanhydridu

Příprava roubovaného SBR pomocí maleinanhydridu probíhala v hnětiči podle časového záznamu v Tab. 23. při míchání směsí o teplotě 160 °C. Zde se na použitý SBR v průběhu míchání částečně naroubuje maleinanhydrid. Další přísadou byl zde modifikátor siliky DMSO₂ v koncentracích 0; 15 a 25 % na hmotnost siliky. Ten byl přidán do hnětiče společně se silikou v průběhu míchání tedy jako v metodě A. Časový záznam je uveden v Tab. 23. (Směsi s maleinanhydridovým SBR budou dále v textu označovány písmenem M za modifikátorem, např. 15 % DMSO₂ – M).

Tab. 23. Časový záznam míchání směsí s maleinanhydridem

Míchací zařízení	Pořadí přidávání přísad	Čas míchání (min.)	Podmínky
Hnětič Pommini (V = 0,41 l, faktor zaplnění 0,72)	SBR - 1500	0:00	160 °C, 110 ot/min.
	Maleinanhydrid	1:00	
	Saze N 110+ Olej Nytex 810	2:00	
	Silika + DMSO ₂	3:00	
	ZnO + Stearin + Vulkanox 4020	13:00	
	Vypuštění předsměsi	16:00	
Dvouválec Farrel (150 x 330 mm)	Homogenizace	19:00	80 °C 15/20 ot/min.
Odležení 30 min.			
Dvouválec Farrel (150 x 330 mm)	Ohřev	0:00	70 °C 15/20 ot/min
	CBS + DPG + Síra	3:00	
	Stažení směsi	9:00	

Dále byla pro srovnání připravená směs s TEOS pro 8% koncentraci na hmotnost siliky. Míchání probíhalo podobně jako v metodě A viz. Tab. 24. pouze s rozdílem teploty v hnětiči, která byla 150 °C. Ostatní příprava probíhala stejným způsobem. (Tato směs bude v textu značena jako TEOS saze srovnání).

Po zamíchání, následovalo odležení směsí po dobu 24 hod. Následně byly stanoveny parametry vulkanizace pro lisování zkušebních vzorků při 165 °C.

Parametry vulkanizace jednotlivých směsí ukazuje Tab. 24.

Tab. 24. Parametry vulkanizace směsí s modifikovanou silikou a sazemi

Směs	t _{s2} [min]	t ₉₀ [min]	M _L [dN.m]	M _H [dN.m]
0% DMSO₂-A	1,97	17,46	2,69	12,57
15% DMSO₂-A	1,91	6,13	2,36	13,29
25% DMSO₂-A	1,25	5,12	2,39	14,83
35% DMSO₂-A	1,13	8	2,2	14,18
15% DMSO₂-B	1,77	14,07	2,76	14,54
25% DMSO₂-B	1,52	9,82	2,96	14,78
0% DMSO₂-M	1,85	66,99	3,89	17,78
15% DMSO₂-M	1,55	28,74	3,11	17,24
25% DMSO₂-M	2,34	29,94	2,54	15,32

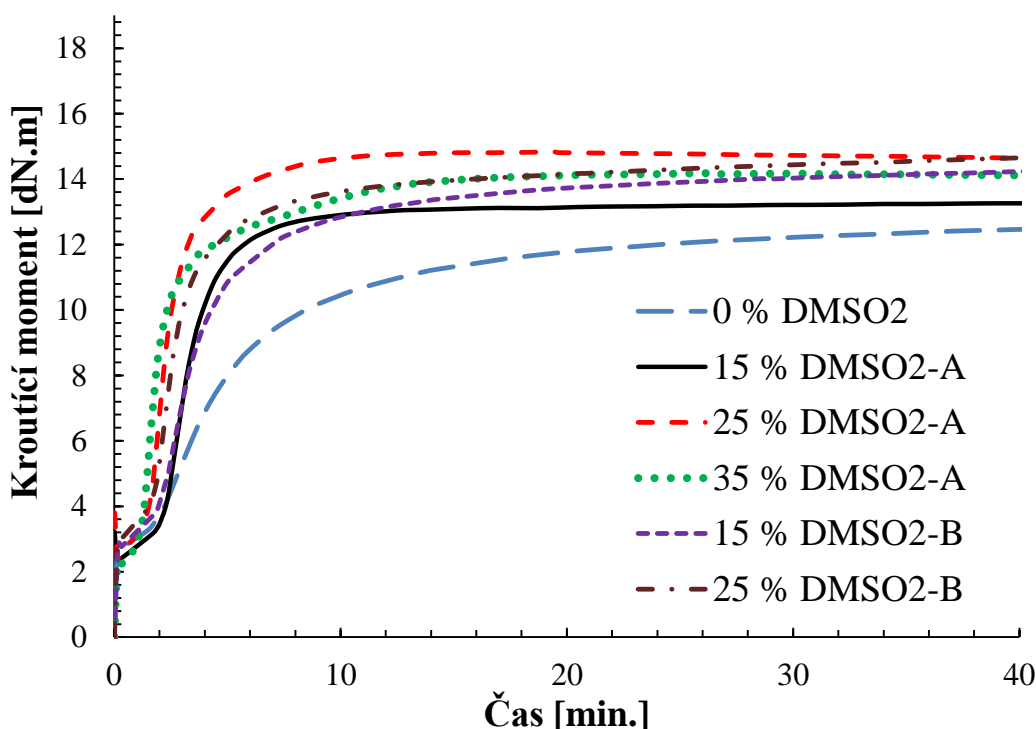
Lisování probíhalo na hydraulickém lise při 165 °C a tlaku 20 MPa po dobu $t_{90} + 1$ min na milimetr tloušťky. Po vylysování byly opět připraveny zkušební vzorky na testování požadovaných vlastností popsané v kapitole 7- příprava zkušebních vzorků. Pro testování zvukových vlastností – indexu transmisibility (T_D) měli tloušťku 10 mm a průměr 100 mm.

Výsledky

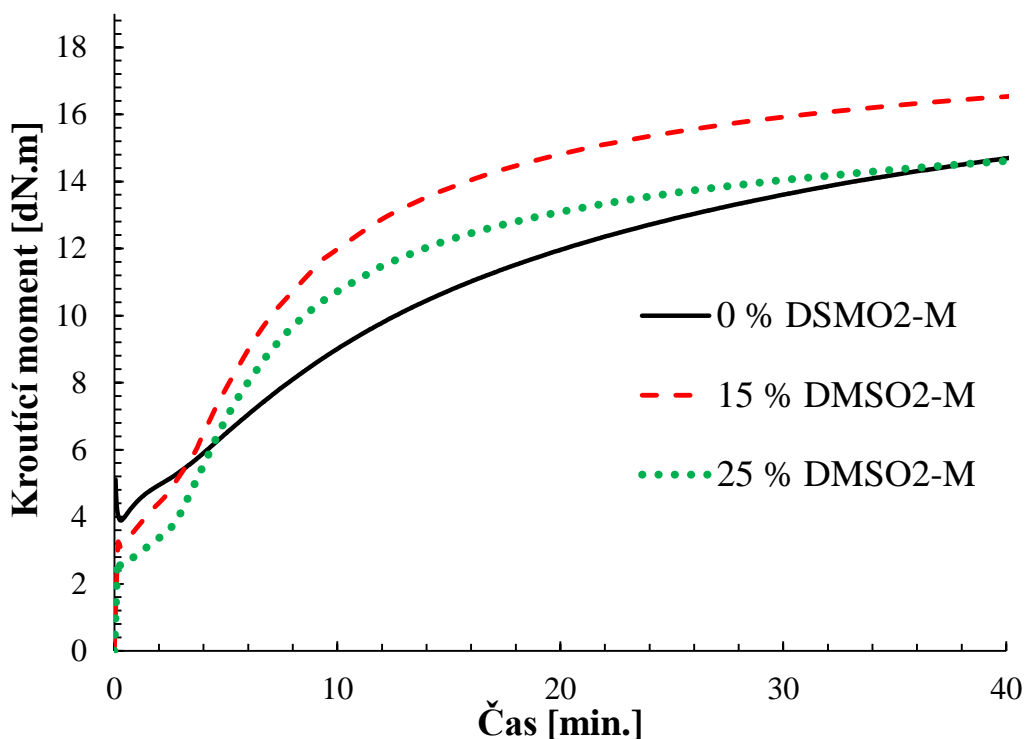
Vulkanizační charakteristiky pro směsi s modifikátorem DMSO₂ ukazuje Graf. 13. a vulkanizační charakteristiky pro směsi s roubovaným SBR pomocí maleinanhydridu a modifikátorem DMSO₂ ukazuje Graf. 14. Je zde vidět, že směs 0 % DMSO₂ se vyznačuje nízkým M_H . Modifikace siliky DMSO₂ metodou A výrazně zkrátila t_{90} a zvýšila H_H , což je znatelné i z Tab. 24. (viz. výše). Můžeme si také všimnout, s rostoucí koncentrací modifikátoru do 35 % se t_{90} zkracuje. Nejkratší ($t_{90} = 5,12$ min.) byla zaznamenána pro směs 25 % DMSO₂ -B. Od 35% koncentrace je doba t_{90} delší než pro 15 a 25 % modifikátoru.

U směsi s modifikovanou silikou postupem B můžeme zaznamenat delší doby vulkanizace než u postupu A (a to až o 8 min. pro 15 % a o 5 min pro 25 %).

Směsi 0; 15 a 25 % DMSO₂-M se vyznačují krácejícím modulem a delší dobou vulkanizace, což je způsobeno kyselou povahou maleinanhydridu. Je zde však patrné, že modifikací plniva došlo k urychlení vulkanizace, nejvíce pro 15 % modifikátoru, kdy se doba vulkanizace zkrátila z 67 min. na 29 min.



Graf. 13. Vulkanizační charakteristiky směsi s modifikátorem DMSO₂



Graf. 14. Vulkanizační charakteristiky směsí s roubovaným SBR a modifikátorem DMSO₂

Výsledky – mechanické vlastnosti

Výsledky mechanických vlastností můžeme vidět v Tab. 25. a grafické znázornění závislosti pevnosti v tahu a tažnosti na koncentraci modifikátorů ukazuje Graf. 15. Nejvyšší hodnota M_{300} pro směsi připravené metodou A byla zaznamenána pro 25 % DMSO₂ (kolem 7,6 MPa). Naopak nejnižší hodnota (6,7 MPa) M_{300} byla dosažena pro 15 % DMSO₂ pro metodu A, kde také můžeme zaznamenat nižší hodnotu pevnosti v tahu (kolem 13,9 MPa). Pro směs 35 % DMSO₂ – A můžeme již zaznamenat nižší hodnoty M_{300} (asi o 0,5 MPa) a pevnosti v tahu (asi o 0,3 MPa) než u směsi pro 25 % DMSO₂ – A. Jak si můžeme povšimnout, tak pro 35% koncentraci byla zaznamenána nižší síťová hustota (kolem $9,84 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$). Hodnoty tažnosti pro metodu A se pohybují u všech koncentrací (kolem 500 %).

U směsi připravené metodou B se hodnoty M_{300} a pevnosti v tahu mění následovně. Pro 15 % DMSO₂ jsou přibližně srovnatelné jako u metody A. Hodnota M_{300} Pro 15 % DMSO₂ je (asi o 0,8 MPa) vyšší než pro stejnou koncentraci u metody A. Pevnost v tahu je zde (asi o 0,3 MPa) nižší než u metody A. Pro 25 % DMSO₂ - B můžeme zaznamenat nižší M_{300} i pevnosti v tahu než u metody A. M_{300} je zde (asi o 1 MPa) nižší a pevnost v tahu (asi o 3,2 MPa) nižší než u metody A. Pro metodu B můžeme také zaznamenat nižší tažnosti kolem 470 % oproti metodě A.

U směsi s naroubovaným maleinanhydridem můžeme pozorovat dosažení vyšších M_{300} , pevnosti v tahu a nižší tažnosti. Zde dochází s rostoucí koncentrací DMSO₂ k poklesu M_{300} , růstu pevnosti v tahu a tažnosti. Nejvyšší hodnota M_{300}

(15,3 MPa) byla dosažena pro 0 % DMSO₂. Tato hodnota je zároveň velmi blízko dosažené pevnosti v tahu (15,6 MPa). Oproti 0 % DMSO₂ tedy neroubovanému SBR je hodnota M₃₀₀ asi o 8 MPa vyšší a pevnost v tahu je jen o 0,4 MPa nižší. Modifikací 15 % DMSO₂ byla zaznamenána M₃₀₀ (asi o 1 MPa) nižší a pevnost v tahu (asi o 0,5 MPa) vyšší než pro 0 % DMSO₂. Největší rozdíly můžeme pozorovat pro 25 % DMSO₂, kde dosažená hodnota M₃₀₀ se pohybuje (kolem 10,4 MPa) a hodnota pevnosti v tahu je zde nejvyšší (kolem 17 MPa) ze všech směsí. V porovnání ze směsí 25 % DMSO₂ – A je to (asi o 2 MPa) vyšší hodnota a (asi o 5,3 MPa) vyšší hodnota než u směsi 25 % DMSO₂ – B. Přidáním 25 % DMSO₂ k roubovanému kaučuku se tažnost zvýšila (asi o 129 %) než u nemodifikované siliky v roubovaném maleinanhydridovém SBR kaučuku.

Můžeme si také všimnout, že pro 0 % DMSO₂ – M bylo dosaženo vyššího M₃₀₀ (asi 7,6 MPa) a podobné pevnosti v tahu (15,6 MPa) jako pro silanizovanou siliku silanem TEOS v sazových směsí pro doporučenou koncentraci 8 % na siliku. Modifikací siliky pomocí DMSO₂ v roubovaném SBR kaučuku dochází k růstu pevnosti v tahu a tažnosti. Pro 25 % DMSO₂ je dosažená pevnost v tahu (asi o 1,6 MPa) vyšší a M₃₀₀ (asi o 2,8 MPa) vyšší než u TEOS. Tažnosti jsou srovnatelné, kde tažnost pro 25 % DMSO₂ – M je jen (asi o 17 %) nižší než u TEOS.

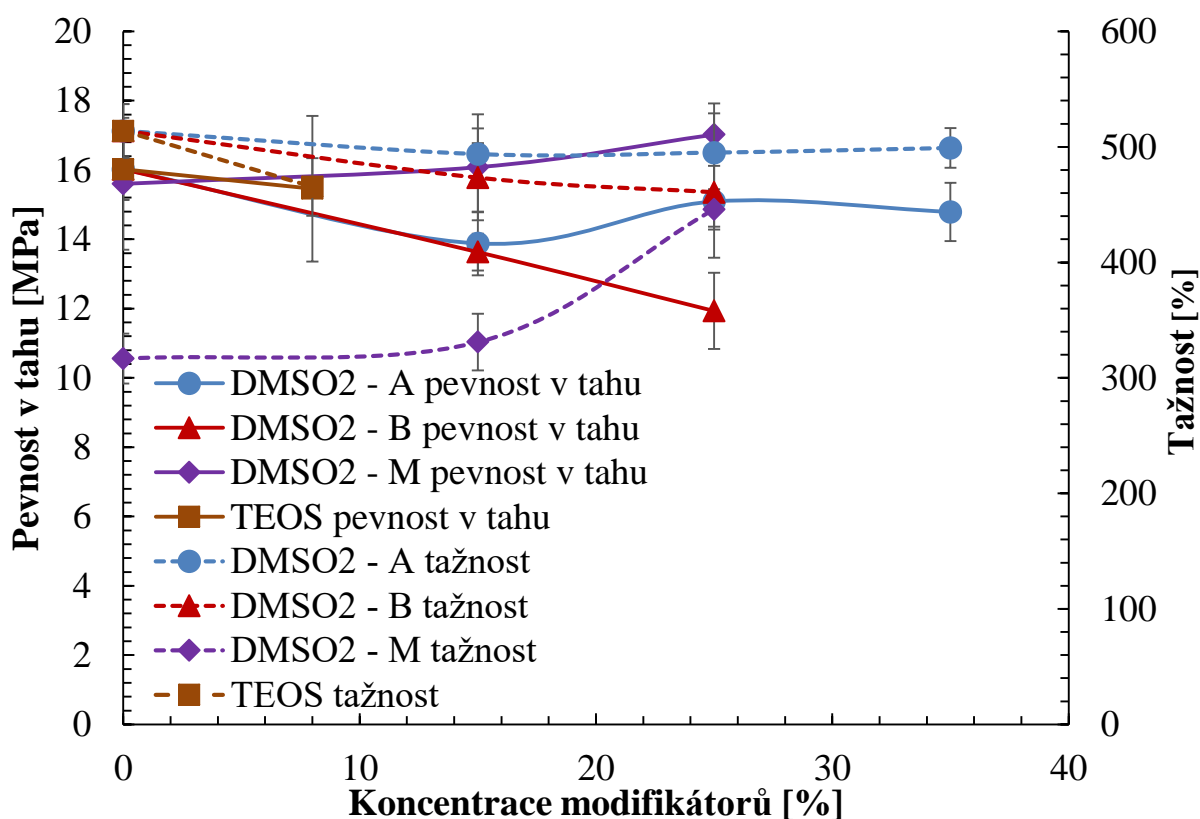
Podobně Graf. 16. ukazuje závislost odrazové pružnosti a tvrdosti na koncentracích modifikátorů. Nejnížší hodnotu tvrdosti (45 ShA) můžeme zaznamenat pro 0 % DMSO₂. Modifikací siliky DMSO₂ se hodnoty tvrdosti obecně zvýšily, pohybují se v rozmezí (55-59 ShA) nezávislé na způsobu modifikace. Nejvyšší hodnota tvrdosti (60 ShA) byla zaznamenána pro 15 % DMSO₂ – M. Dosažená hodnota tvrdosti (57 ShA) pro 25 % DMSO₂ - M je srovnatelná z tvrdostí pro TEOS kde se pohybuje (kolem 56 ShA).

Hodnoty odrazové pružnosti se u metody A pohybují kolem 31 %. Vyšší odrazivost můžeme zaznamenat pro metodu B, kde se pro obě koncentrace DMSO₂ pohybuje (kolem 35,5 %).

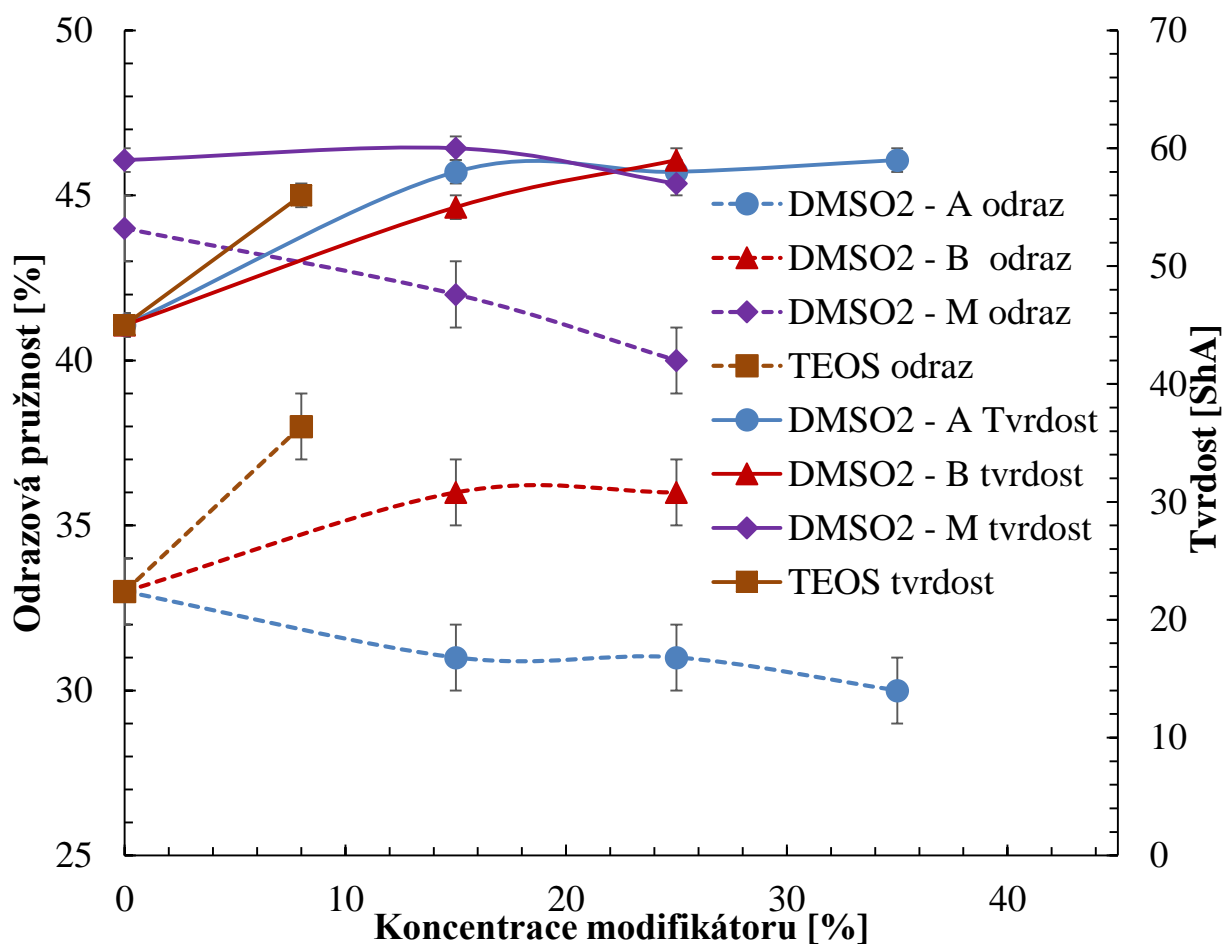
Nejvyšší hodnoty odrazových pružností můžeme zaznamenat pro roubovaný SBR maleinanhydridem. Nejvyšší hodnota (44 %) byla zaznamenána pro 0 % DMSO₂ – M. S rostoucí koncentrací DMSO₂ dochází k poklesu odrazové pružnosti. Pro 15 % DMSO₂ se pohybuje (kolem 42 %) a pro 25 % (kolem 40 %). Zde si opět můžeme povšimnout, že tato hodnota tvrdosti pro 25 % DMSO₂ - M je blízká k hodnotě odrazivosti pro TEOS, kde je dosažená odrazová pružnost (kolem 38 %).

Tab. 25. Mechanické vlastnosti směsí s modifikovanou silikou pomocí DMSO₂

Směs	M ₃₀₀ [MPa]	σ _B [MPa]	ε _B [%]	Tvrđost [ShA]	R [%]	v 10 ⁻⁵ [mol.cm ⁻³]
0 % DMSO ₂	7,3±0,6	16,0±0,9	514±23	45±1	32,75±1	12,1±0,5
15 % DMSO ₂ -A	6,7±0,3	13,9±0,9	494±22	58±1	31±1	10,06±0,4
25 % DMSO ₂ -A	7,6±0,3	15,1±1,6	495±34	58±1	31±1	10,65±0,6
35 % DMSO ₂ -A	7,1±0,1	14,8±0,8	499±17	59±1	30±1	9,84±0,4
15 % DMSO ₂ -B	7,0±0,4	13,6±0,5	473±57	55±1	35,5±1	10,41 ±0,1
25 % DMSO ₂ -B	6,7±0,3	11,9±1,1	461±29	59±1	35,5±1	9,49 ±0,3
0 % DMSO ₂ -M	15,3±0,3	15,6±2,8	319±22	59±1	44±1	21,11±0,1
15 % DMSO ₂ -M	14,2±0,1	16,1±1,5	331 ±24	60±1	42±1	16,94±0,2
25 % DMSO ₂ -M	10,4±0,3	17,0±0,9	446±17	57±1	40±1	13,10±0,1
TEOS saze srovnání	7,7±0,3	15,5±2,1	465±39	56±1	38±1	



Graf. 15. Závislost pevnosti v tahu a tažnosti na koncentraci modifikátorů



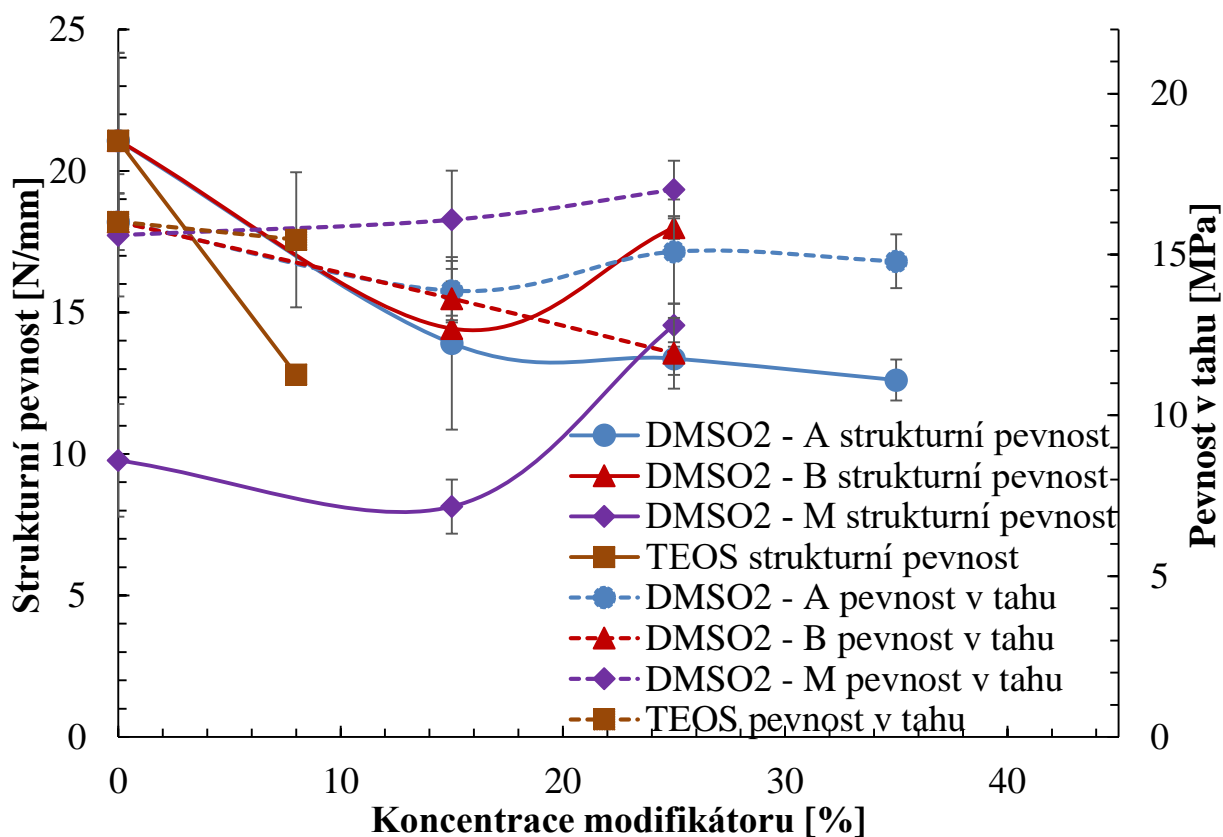
Graf. 16. Závislost odrazové pružnosti a tvrdosti na koncentracích modifikátorů

Výsledky strukturní pevnosti (T_s) a porovnání pevnosti v tahu (σ_B) jednotlivých vzorků jsou uvedeny v Tab. 26. a vzájemné porovnání ukazuje Graf. 17. Je zde patrné, že modifikací dochází nejprve k poklesu a následně pak s rostoucí koncentrací modifikátoru DMSO_2 k vzrůstu strukturní pevnosti. Modifikační způsob A vedl k dosažení nižších hodnot strukturních pevností než u metody B, kde můžeme zaznamenat její vyšší hodnoty. Nejvyšší hodnota strukturní pevnosti ze všech směsí ($18 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-1}$) byla zaznamenána pro směs 25 % $\text{DMSO}_2 - \text{B}$. Tato hodnota je asi o $5 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-1}$ vyšší než pro směs 25 % $\text{DMSO}_2 - \text{A}$. Totéž se však nedá říci o pevnosti v tahu, kde naopak pro směs 25 % $\text{DMSO}_2 - \text{B}$ byla zaznamenána nejnižší hodnota pevnosti v tahu ($11,9 \text{ MPa}$).

Nízké hodnoty strukturní pevnosti byly zaznamenány pro směsi s roubovaným SBR kaučukem pomocí maleinanhydridu a to pro 0 a 15 % $\text{DMSO}_2 - \text{M}$, kde se pohybují (kolem $9 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-1}$). Pro směs 25 % $\text{DMSO}_2 - \text{M}$ již byla hodnota strukturní pevnosti ($14,6 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-1}$) což je (asi o $6 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-1}$) vyšší hodnota než pro koncentraci 15 %. Pro tuto směs je hodnota strukturní pevnosti zároveň (asi o $2 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-1}$) vyšší než pro směs s TEOS silanem.

Tab. 26. Vzájemné porovnání pevnosti v tahu a strukturální pevnosti

Směs	σ_B [MPa]	T_s [$N \cdot mm^{-1}$]
0 % DMSO ₂	16,0±0,9	21,1±3,1
15 % DMSO ₂ -A	13,9±0,9	13,9±3,0
25 % DMSO ₂ -A	15,1±1,6	13,4±0,6
35 % DMSO ₂ -A	14,8±0,8	12,6±0,7
15 % DMSO ₂ -B	13,6±0,5	14,4±0,2
25 % DMSO ₂ -B	11,9±1,1	18±0,4
0 % DMSO ₂ -M	15,6±2,8	9,8±2,0
15 % DMSO ₂ -M	16,1±1,5	8,1±1,0
25 % DMSO ₂ -M	17,0±0,9	14,6±0,8
TEOS saze srovnání	15,5±2,1	12,8±0,3



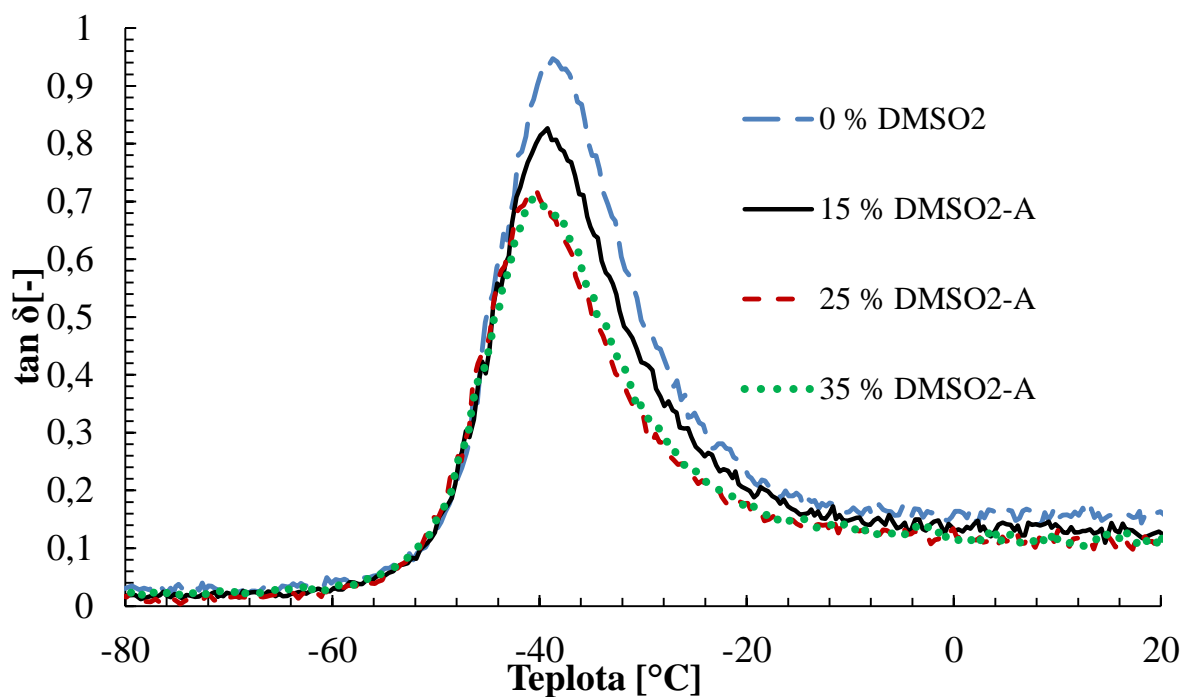
Graf. 17. Závislost strukturální pevnosti a pevnosti v tahu na koncentraci modifikátorů

Graf. 18. ukazuje teplotní závislost ztrátového úhlu $\tan \delta$ z měření DMA pro směsi připravené metodou A a pro směsi s roubovaným maleinanhydridovým SBR kaučukem Graf. 19. Měřeno pro konstantní deformaci $1 \mu\text{m}$ a frekvenci 1 Hz . Můžeme zde pozorovat, že s rostoucí koncentrací DMSO_2 dochází k posunu T_g k nižším hodnotám pro všechny směsi, výraznější pokles můžeme zaznamenat pro směsi připravené metodou A. Teploty skelného přechodu jsou také uvedeny v Tab. 27. Pro směs 0 \% DMSO_2 byla zaznamenána T_g kolem $(-38,7 \text{ }^\circ\text{C})$. Nejnižší hodnota T_g $(-40,6 \text{ }^\circ\text{C})$ byla zaznamenána pro směs 35 \% DMSO_2 - A což je (asi o $1,9 \text{ }^\circ\text{C}$) nižší hodnota než pro 0 \% DMSO_2 .

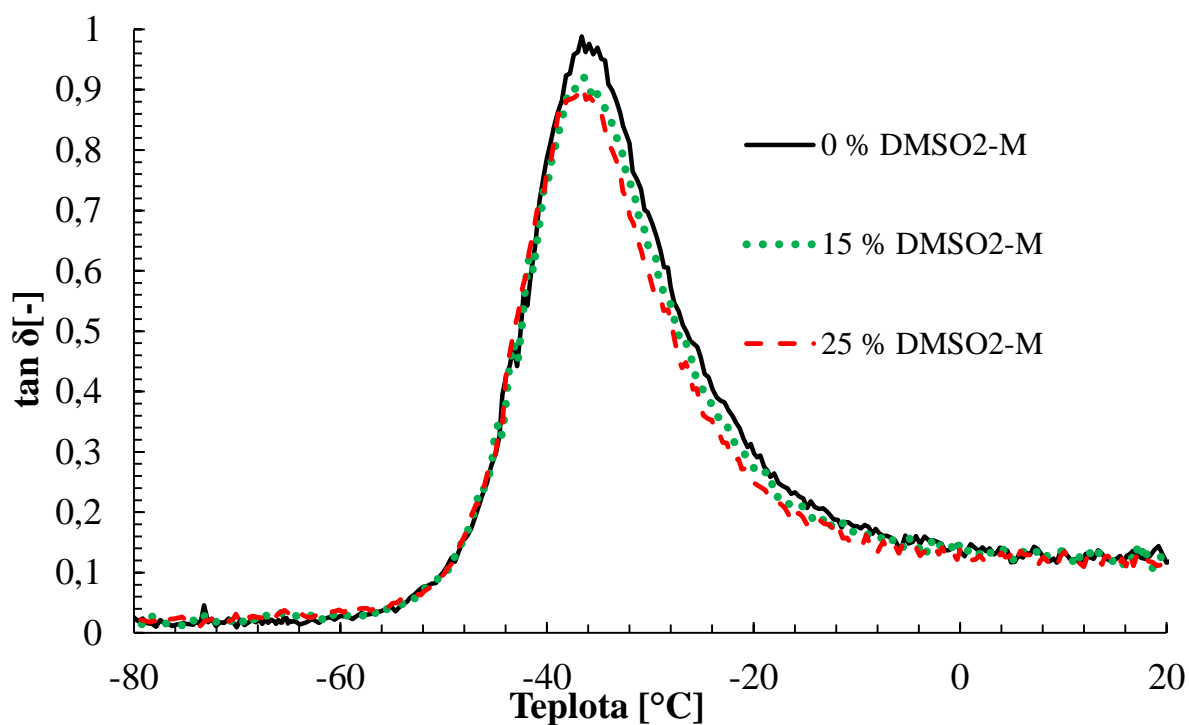
Naopak naroubováním maleinanhydridu na SBR kaučuk způsobilo posun T_g k vyšším hodnotám. Pro směs 0 \% DMSO_2 – M byla zaznamenána nejvyšší T_g $(-35,9 \text{ }^\circ\text{C})$ což je (asi o $2,8 \text{ }^\circ\text{C}$) vyšší hodnota než pro směs 0 \% DMSO_2 . Modifikací siliky DMSO_2 dochází také k poklesům T_g , ale zde nejsou poklesy tak výrazné jako pro nenaroubovaný SBR kaučuk. Pro 15 \% DMSO_2 – M je dosažena T_g $(-36,5 \text{ }^\circ\text{C})$ což je jen o $0,6 \text{ }^\circ\text{C}$ nižší hodnota než u 0 \% DMSO_2 – M a pro 25 \% DMSO_2 – M je T_g $(-36,6 \text{ }^\circ\text{C})$, což je také jen o $0,7 \text{ }^\circ\text{C}$ nižší hodnota než u směsi 0 \% DMSO_2 – M. Vyšší T_g znamenají vyšší vzájemné interakce plnivo-kaučuk, případně kaučuk-kaučuk tedy vyšší ztužení. V grafu si můžeme také povšimnout , že od teploty $-2 \text{ }^\circ\text{C}$ se vyznačuje nemodifikovaná silika (směs 0 \% DMSO_2) vyššími hodnotami $\tan \delta$.

Tab. 27. Teploty skelného přechodu jednotlivých pryžových vzorků

Směs	T_g [$^\circ\text{C}$]
0 % DMSO₂	-38,7
15 % DMSO₂-A	-39,2
25 % DMSO₂-A	-40,4
35 % DMSO₂-A	-40,6
0 % DMSO₂-M	-35,9
15 % DMSO₂-M	-36,5
25 % DMSO₂-M	-36,6



Graf. 18. Teplotní závislost ztrátového úhlu pro modifikační způsob A



Graf. 19. Teplotní závislosti ztrátového úhlu pro roubovaný SBR kaučuk maleinanhydridem

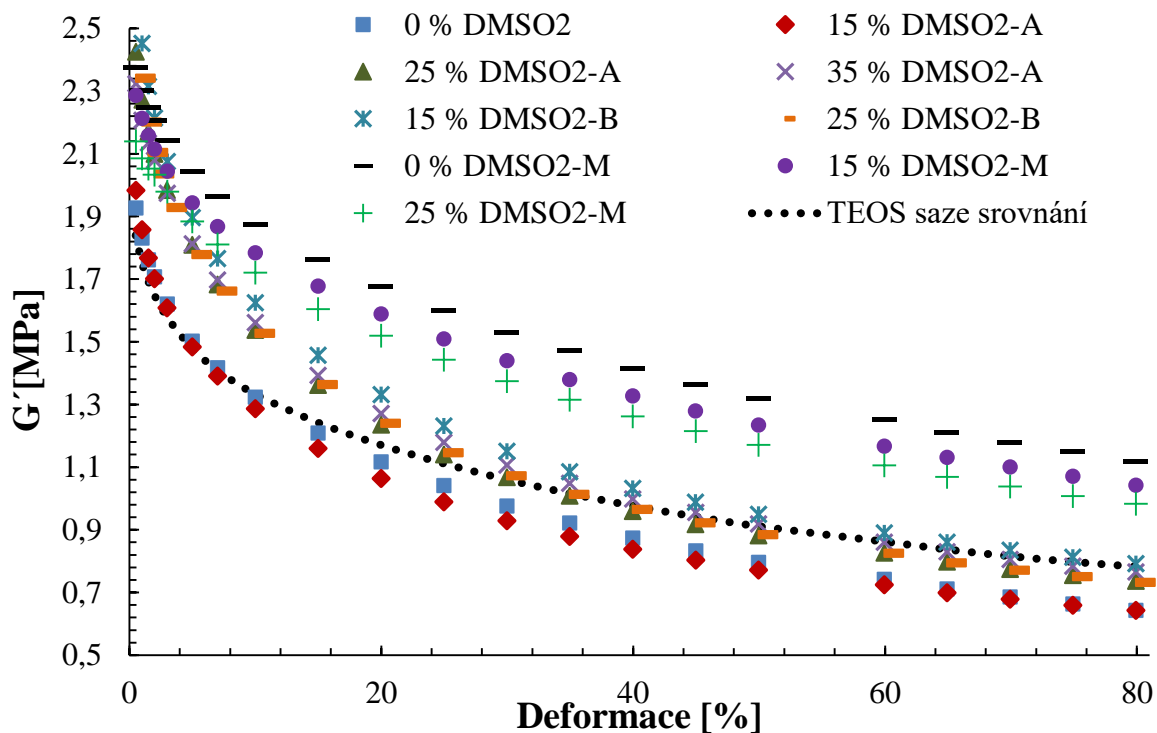
Graf. 20. ukazuje závislost smykového modulu G' na úhlu deformace od 0,5 – 80 % (tj. po přepočtu 0 – 5,74 °) pro konstantní teplotu 50 °C a frekvenci 1 Hz z měření na RPA pro jednotlivé směsi s modifikovanou silikou metodou A i B a pro směsi s roubovaným maleinanhydridovým SBR a porovnání se silanizovanou

silikou pomocí TEOS. Směs byla v přístroji RPA nejprve po dobu t_{90} při 165 °C zvuulkanizována a následně zchlazena na teplotu měření.

Je zde patrné, že směs 0 % DMSO₂ se při nízkých počátečních (0,5%) deformacích vyznačuje nízkým G' . S rostoucí koncentrací DMSO₂ pro oba způsoby modifikace dochází k růstu G' také pro počáteční deformace. Nejvyšší hodnota počátečního G' pro způsob A (2,4 MPa) byla dosažena pro směs 25 % DMSO₂ – A. Tato hodnota je (asi o 0,5 MPa) vyšší než pro směs 0 % DMSO₂. U směsi 35 % DMSO₂ – A byla hodnota G' v počátečních deformacích nižší asi o 0,2 MPa než pro 25 % DMSO₂ – A. Tyto vyšší hodnoty G' jsou způsobeny vyšším ztužením při nízkých deformacích, tedy vyššími interakcemi plnivo – plnivo.

S rostoucí deformací můžeme z průběhu G' pozorovat vyšší hodnoty G' pro modifikovanou siliku a to pro obě metody, největší hodnota G' (0,8 MPa) pro neroubovaný SBR kaučuk při vysoké 80% deformaci byla zaznamenána směs 15 % DMSO₂ – B. Tato hodnota G' je zároveň srovnatelná s hodnotou dosaženou u TEOS pro stejnou 80% deformaci.

Jak je z grafu patrné, že naroubováním maleinanhydridu na SBR kaučuk došlo k nárůstu G' a to i pro vyšší deformace, kdy pro 0 % DMSO₂ – M je dosaženo nejvyšších hodnot. Pro nízké (0,5%) deformace je dosažená hodnota G' (asi o 0,4 MPa) vyšší a pro 80% deformaci je tato hodnota G' (asi o 0,5 MPa) vyšší než pro 0 % DMSO₂. Můžeme pozorovat, že zde modifikací DMSO₂ došlo k menšímu snížení G' pro obě koncentrace. Např. při vysoké deformaci se v porovnání s 0 % DMSO₂ – M pro 15 % DMSO₂ - M snížila hodnota G' (asi o 0,2 MPa) a pro 25 % DMSO₂ – M (asi o 0,3 MPa).



Graf. 20. Závislost smykového modulu na deformaci, pro $f = 1$ Hz, $T = 50$ °C

Graf. 21. ukazuje závislost ztrátového úhlu $\tan \delta$ na úhlu deformace, měřeno opět na RPA na z vulkanizovaných vzorcích pro 50 °C a frekvenci 1 Hz. Je zde patrné, že modifikací siliky DMSO₂ dochází k poklesům $\tan \delta$. Výraznější snížení $\tan \delta$ můžeme pozorovat pro modifikaci metodou A, nejvíce pro 15 % DMSO₂ – A. O něco vyšší ztráty můžeme zaznamenat pro směsi 25 % DMSO₂ – A a 35 % DMSO₂ – A. Můžeme si všimnout, že zhruba od 40% deformace jsou tyto hodnoty $\tan \delta$ nižší než pro modifikovanou siliku pomocí TEOS.

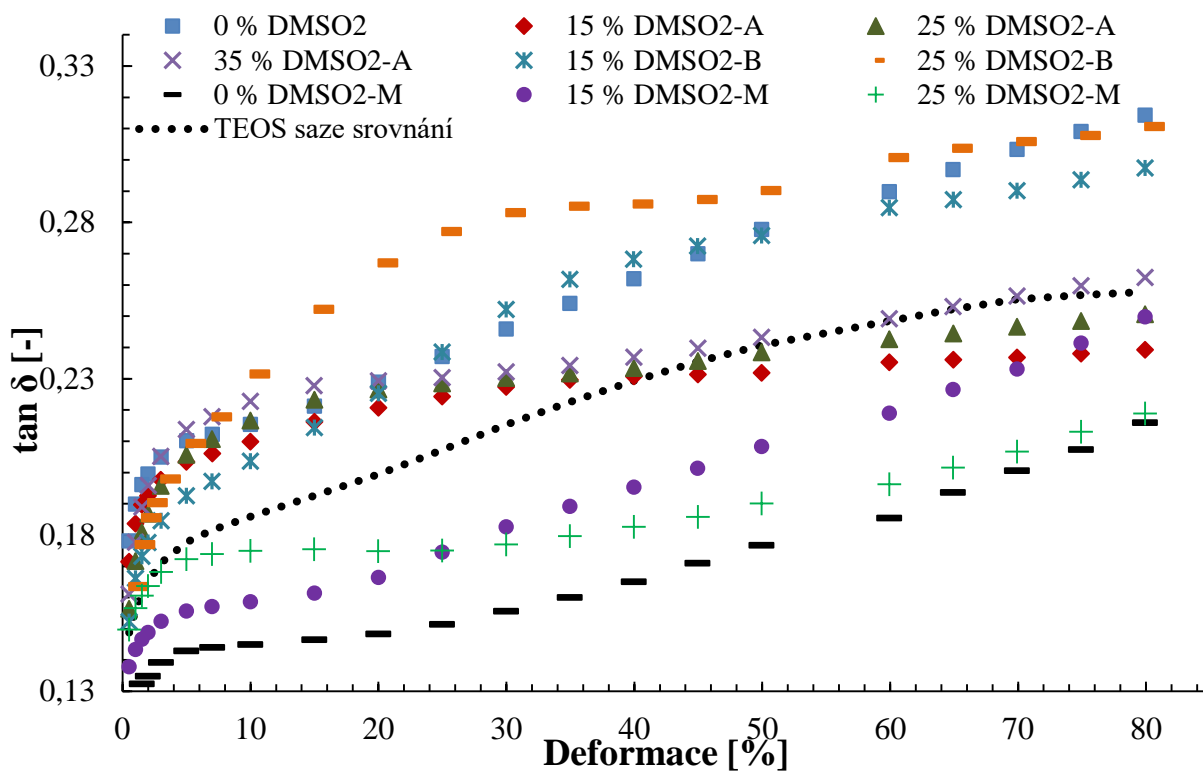
Naopak nejvyšší ztrátový faktor můžeme pozorovat pro směsi s modifikovanou silikou metodou B a to nejvíce pro směs 25 % DMSO₂ – B. O něco nižší ztráty než u této směsi vykazuje směs 15 % DMSO₂ – B. Nižší ztrátový faktor můžeme u této směsi pozorovat zhruba od deformací nad 60 %.

Jak můžeme pozorovat, nejnižší hodnoty $\tan \delta$ vykazují obecně směsi s roubovaným SBR kaučukem pomocí maleinanhydridu a to následovně. Nejnižší hodnoty ztrátového faktoru můžeme zaznamenat pro 0 % DMSO₂ – M. Následně pro směs 15 % DMSO₂ – M a to zhruba 25% deformací. Od 25% deformace vykazuje nízké hodnoty ztrátového faktoru směs 25 % DMSO₂ – M. Jak můžeme z grafu pozorovat, hodnoty ztrátových faktorů pro roubovaný SBR kaučuk maleinanhydridem jsou dokonce nižší než pro směs s modifikovanou silikou pomocí TEOS silanu.

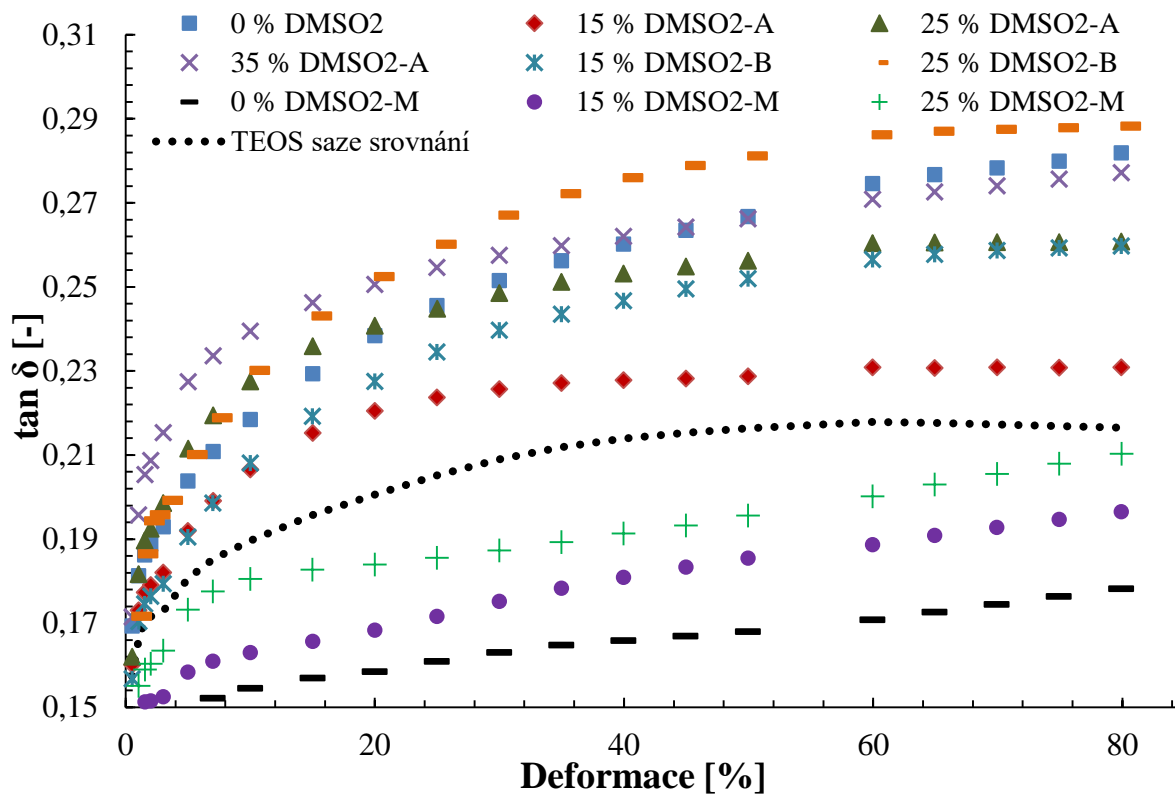
Podobné trendy závislosti můžeme pozorovat i v Grafu. 22. z měření RPA, pro 50 °C, ale vyšší frekvenci 5 Hz. Zde je rovněž patrné, že nejnižší hodnoty $\tan \delta$ můžeme zaznamenat pro směsi s roubovaným SBR kaučukem pomocí maleinanhydridu. Nejnižší průběh $\tan \delta$ vykazuje směs 0 % DMSO₂ – M. Pro směsi 15 a 25 % DMSO₂ – M můžeme zaznamenat zvýšené hodnoty $\tan \delta$, nejvíce pro 25 % DMSO₂ – M. Tyto směsi vykazují průběhy hodnot $\tan \delta$ dokonce nižší než modifikovaná silika pomocí TEOS silanu.

Další nízké hodnoty ztrátového faktoru můžeme zaznamenat pro směs 15 % DMSO₂ – A. Pro směsi 25 % DMSO₂ – A a 15 % DMSO₂ – B můžeme zaznamenat podobný průběh $\tan \delta$. Vyšší hodnoty $\tan \delta$ můžeme pozorovat pro vyšší koncentraci DMSO₂ a to pro směs 35 % DMSO₂ – A. Podobně jako pro frekvenci 1 Hz můžeme i zde pro 5 Hz pozorovat nejvyšší průběh ztrátového faktoru pro směs 25 % DMSO₂ – B, kde tyto hodnoty jsou v obou případech dokonce vyšší než u nemodifikované siliky.

Jak je z obou grafů patrné, tak pro modifikátor DMSO₂ dochází zhruba od určité hodnoty deformace k ustálení průběhu $\tan \delta$, tak že již nedochází k jeho růstu, což je výhodné. Nejvíce je to patrné pro směs 15 % DMSO₂ – A kde dochází k ustálení asi již od 20% deformace. U směsi 15 % DMSO₂ – B se toto ustálení $\tan \delta$ objevuje až od vyšších deformací kolem 50 % a pro směs 25 % DMSO₂ – B až od 60% deformace.



Graf. 21. Závislost ztrátového faktoru na deformaci, pro $f = 1 \text{ Hz}$, $T = 50^\circ\text{C}$

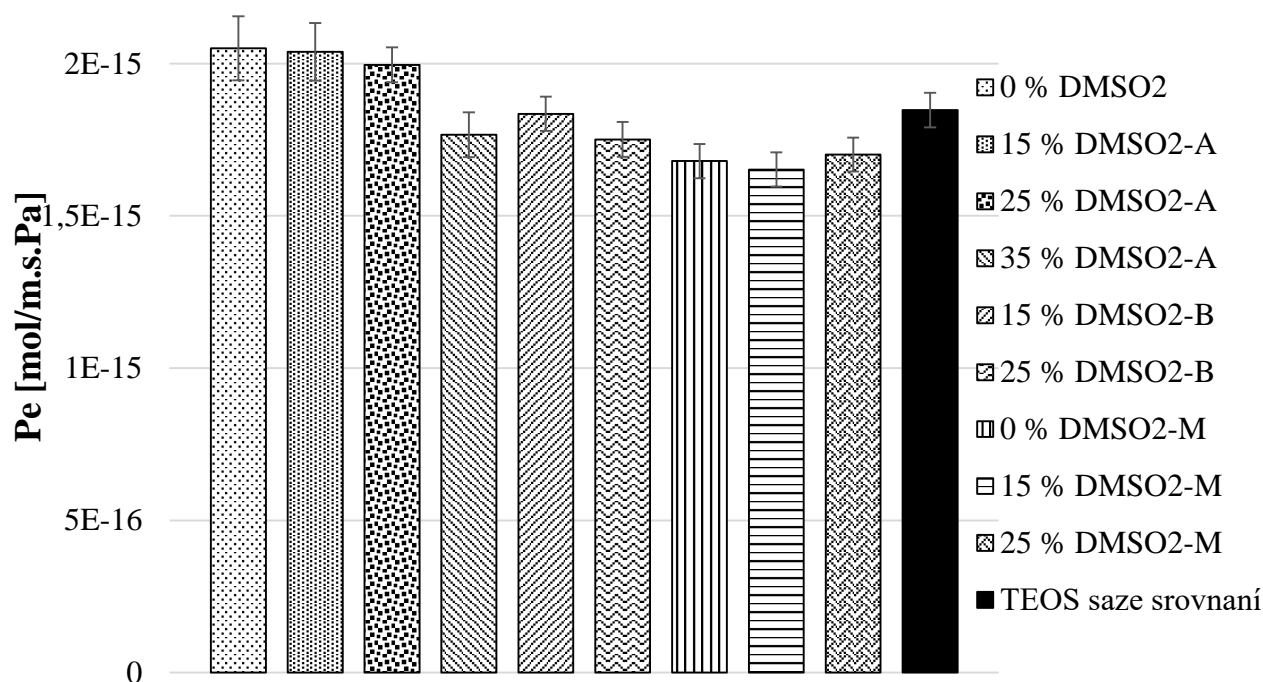


Graf. 22. Závislost ztrátového faktoru na deformaci, pro $f = 5 \text{ Hz}$, $T = 50^\circ\text{C}$

Graf. 23. ukazuje výsledky plynopropustnosti pro směsi se silikou modifikované DMSO₂ způsobem A i B, dále výsledky pro roubovaný SBR kaučuk maleinanhydridem. Měřeno pro dusík, pro 40 °C při rozdílu tlaků 4 bary. Jak je patrné, nejvyšší permeační koeficient (2,05 mol.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹) byl zaznamenán pro směs s nemodifikovanou silikou. O něco nižší hodnota permeace (2,03 mol.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹) pro směs 15 % DMSO₂ – A, následně pro směs 25 % DMSO₂ – A. Pro směs 35 % DMSO₂ – A již došlo k výraznějšímu poklesu permeace, její hodnota pro tuto směs se pohybuje (kolem 1,77 mol.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹), což je asi o 0,3 mol.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹ nižší hodnota než pro 0 % DMSO₂. Můžeme si všimnout, že tato hodnota je zároveň o něco nižší než pro siliku upravenou silanem TEOS (asi o 0,1 mol.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹).

Pro směsi připravené metodou B můžeme pozorovat pro 15 % DMSO₂ – B nižší hodnotu permeace (1,83 mol.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹) již pro tuto nižší 15% koncentraci. Je to (asi o 0,21 mol.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹) nižší hodnota než pro stejnou směs s modifikovanou silikou postupem A. Podobně se i u směsi 25 % DMSO₂ – B projevila (asi o 0,25 mol.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹) nižší hodnota permeace než u stejné směsi s postupem A, kde dosažená hodnota permeace pro směs 25 % DMSO₂ – B je (kolem 1,75 mol.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹). Tato hodnota je opět (asi o 0,1 mol.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹) nižší než pro siliku modifikovanou pomocí TEOS.

Jedny z nejnižších permeačních koeficientů, jak si můžeme v grafu povšimnout, byly zaznamenány pro směs s roubovaným SBR kaučukem pomocí maleinanhydridu. Směs 0 % DMSO₂ – M vykazovala hodnotu permeace (kolem 1,68 mol.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹) což je (asi o 0,4 mol.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹) nižší hodnota než pro směs 0 % DMSO₂. Modifikací došlo ještě více k poklesu permeace a to pro směs 15 % DMSO₂ – M, u které byla zaznamenána nejnižší hodnota (1,65 mol.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹) permeačního koeficientu. V porovnání se směsí 0 % DMSO₂ je tato hodnota (asi o 0,4 mol.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹) nižší a také (asi o 0,2 mol.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹) nižší než pro směs s modifikovanou silikou pomocí TEOS. Pro směs 25 % DMSO₂ – M již pro tuto 25% koncentraci došlo ke zvýšení permeačního koeficientu (asi o 0,1 mol.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹) než vykazovala směs s nejnižší permeací tedy 15 % DMSO₂ – M. Proto se zde v tomto SBR roubovaném kaučuku pomocí maleinanhydridu jeví jako optimální koncentrace 15 % modifikátoru DMSO₂.



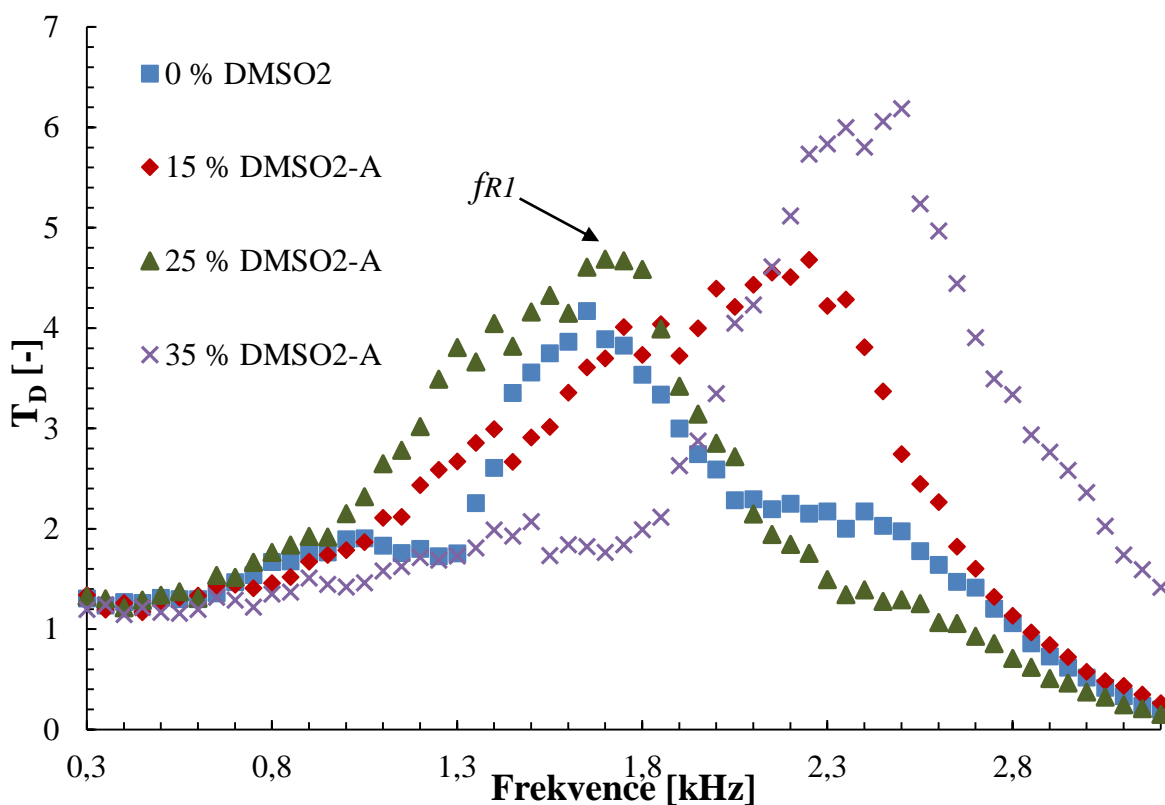
Graf. 23. Plynopropustnost směsí s modifikovanou silikou, $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, N_2 , $\Delta p = 4\text{ bary}$

Graf. 24. ukazuje výsledky funkce přenosu mechanického kmitání (T_D) na budící frekvenci. Měřeno bez setrvačné zátěže (0 g) pro vzorky s modifikačním postupem A. Podobně Graf. 25. pro vzorky s modifikačním postupem B. Můžeme pozorovat, že s rostoucí tuhostí pryžových vzorků dochází k posunu maxima první rezonanční frekvence (f_{R1}) – maxima funkce T_D , maximum se posouvá k vyšším frekvencím doprava a klesá schopnost tlumit vibrace. Nejnižší rezonanční frekvence (v okolí 1,25 kHz) byla zaznamenána pro směs 15 % DMSO₂ – B. Z toho plyne, že tato směs nejlépe tlumí mechanické vibrace. Druhá nejnižší rezonanční frekvence (asi 1,55 kHz) byla zaznamenána pro směs 25 % DMSO₂ – B. Vyšší rezonanční frekvence byly zaznamenány pro směs 0 % DMSO₂ a následně směs 25 % DMSO₂ - A, u kterých se pohybuje rezonanční frekvence (kolem 1,75 kHz). Naopak pro směs 15 % DMSO₂ – A byla zaznamenána rezonanční frekvence až kolem 2,15 kHz. Z výsledků vyplývá, že modifikace plniva způsobem B vede k dosažení nižších tuhostí vulkanizátů a tím roste schopnost tlumit mechanické vibrace.

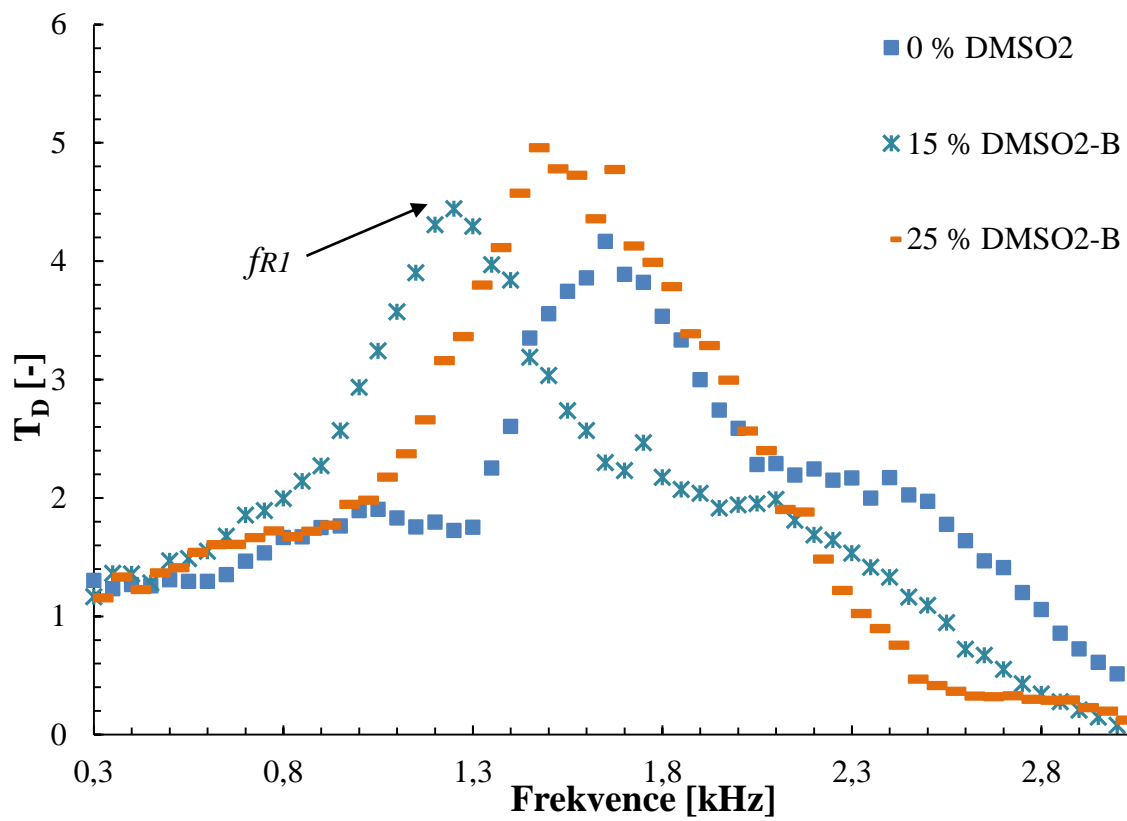
Graf. 26. ukazuje výsledky funkce přenosu mechanického kmitání (T_D) pro vzorky s roubovaným SBR pomocí maleinanhydridu, měřeno také bez setrvačné zátěže. Je zde patrné, že s rostoucí koncentrací DMSO₂ posouvá rezonanční frekvence k vyšším hodnotám. Největší rezonanční frekvence byla zaznamenána pro 25 % DMSO₂ – M (kolem 2,2 kHz) jak můžeme vidět i v Tab. 28. Tento vzorek se tedy vyznačuje vysokou tuhostí což je v souladu i s tahovou zkouškou, kde byla dosažena vysoká pevnost v tahu (17 MPa).

Tab. 28. První rezonanční frekvence (f_{R1}) vzorků s modifikovanou silikou bez zátěže $m = 0$ g

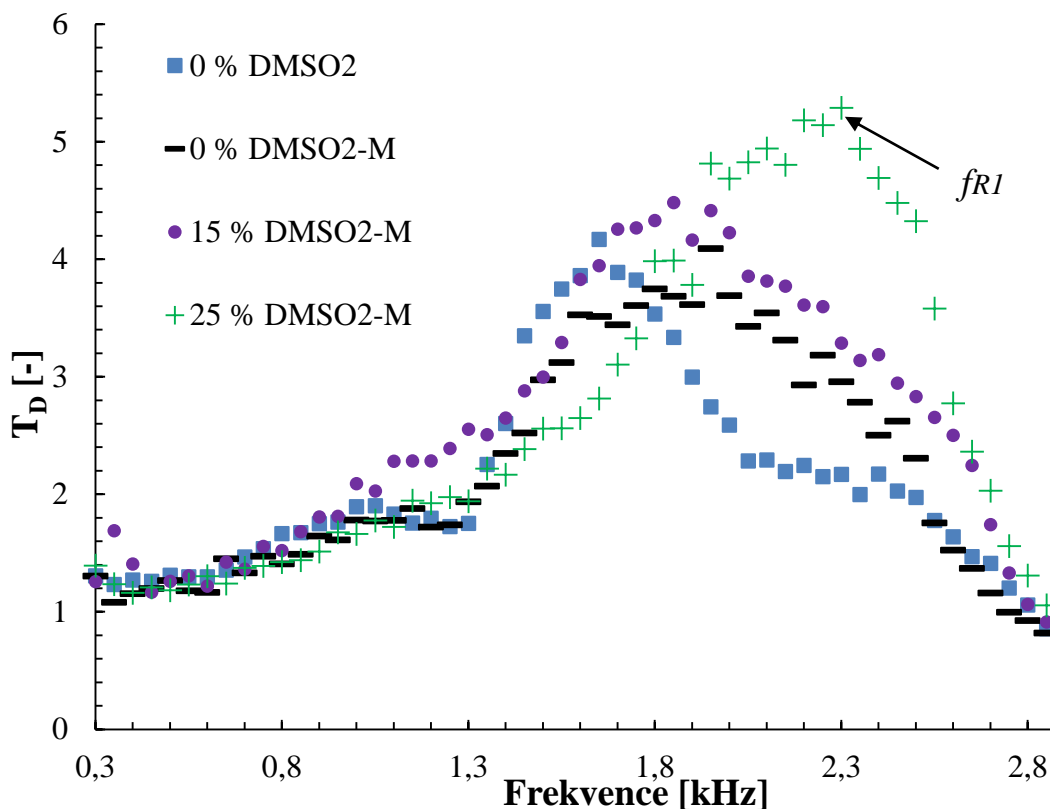
Vzorek	f_{R1} [Hz]
0 % DMSO ₂	1770±15
15 % DMSO ₂ -A	2150±19
25 % DMSO ₂ -A	1750±17
35 % DMSO ₂ -A	2400±19
15 % DMSO ₂ -B	1250±11
25 % DMSO ₂ -B	1550±18
0 % DMSO ₂ -M	1950±15
15 % DMSO ₂ -M	1850±14
25 % DMSO ₂ -M	2200±18



Graf. 24. Frekvenční závislost indexu přenosu mechanického kmitání pro $m = 0$ g pro směsi připravené dle postupu A



Graf. 25. Frekvenční závislost indexu přenosu mechanického kmitání pro $m = 0g$ směsí připravené dle postupu B

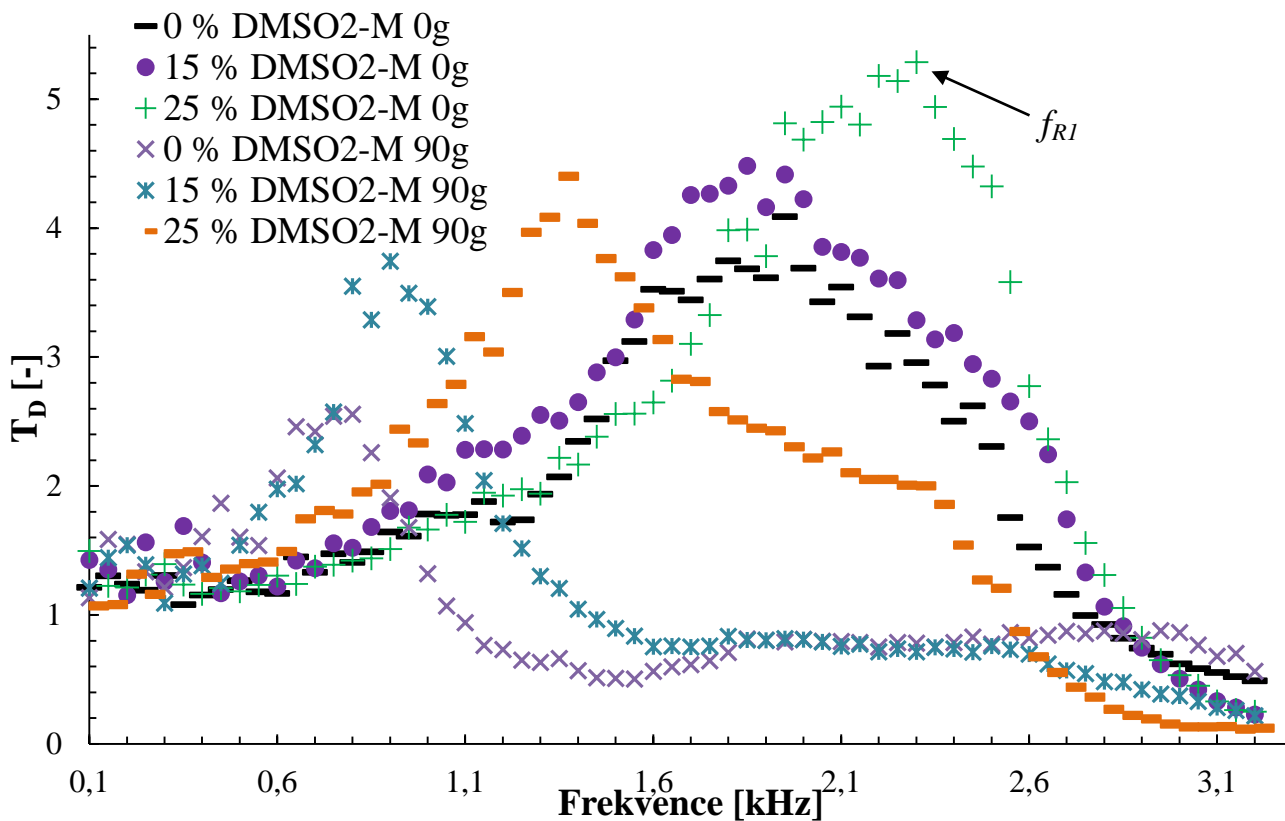


Graf. 26. Frekvenční závislost indexu přenosu mechanického kmitání pro $m = 0g$ směsí s roubovaným SBR pomocí maleinanhydridu

Graf. 27. ukazuje vliv setrvačné zátěže (hmotnosti) pro $m = 0; 90 g$ na první rezonanční frekvenci (f_{RI}) pro směsí s roubovaným SBR kaučukem pomocí maleinanhydridu. Je zde patrné, že s rostoucí zátěží dochází k posunu první rezonanční frekvence k nižším hodnotám což má za následek dosažení vyššího tlumení mechanických vibrací, než u vzorků bez setrvačné zátěže. Přidáním zátěže 90 g na vzorek 25 % DMSO₂ – M se první rezonanční frekvence snížila z 2,2 kHz jen na 1,35 kHz. Pro 15 % DMSO₂ – M z 1,85 kHz jen na 0,9 kHz a podobné snížení f_{RI} můžeme zaznamenat i pro 0 % DMSO₂ – M z 1,95 kHz na 0,7 kHz. První rezonanční frekvence pro vzorky se setrvačnou zátěží jsou také uvedeny v Tab. 29.

Tab. 29. Vliv setrvačné zátěže na f_{RI}

Setrvačná zátěž	0 g	90 g
Vzorek	f_{RI} [Hz]	f_{RI} [Hz]
0 % DMSO₂-M	1950±15	700±10
15 % DMSO₂-M	1850±14	900±12
25 % DMSO₂-M	2200±18	1350±10



Graf. 27. Vliv setrvačné zátěže na f_{R1} pro vzorky s modifikovaným SBR kaučukem pomocí maleinanhydridu

Shrnutí

Modifikace siliky pomocí DMSO_2 vede k dosažení lepších vlastností než u nemodifikované siliky. Postup modifikace siliky ovlivnili výsledné mechanické a bariérové vlastnosti vulkanizátů. Modifikace plniva způsobem A vedla k nižším vulkanizačním dobám, vzorky vykazovaly vyšší pevnosti v tahu, nižší strukturní pevnosti, nižší průběhy ztrátových faktorů $\tan \delta$, ale o něco vyšší plynopropustnost a nižší tlumení mechanických vibrací (z důvodu vyšší tuhosti) než u modifikačního postupu B, kde vzorky s modifikací postupem B se vyznačovaly dobrým tlumením mechanických vibrací. Nejlepší mechanické vlastnosti (vysoká pevnost v tahu) vykazovaly směsi s roubovaným SBR kaučukem pomocí maleinanhydridu. U těchto směsí byly výsledné vlastnosti dokonce lepší než pro směs s TEOS silanem, nízká plynopropustnost a nejnižší $\tan \delta$, dokonce nižší než pro směs se silanem TEOS. Z hlediska výsledných vlastností je optimální použití modifikátoru DMSO_2 do 25% koncentrace na hmotnost siliky.

U pryžových vzorků s modifikačním způsobem siliky podle postupu B byly zaznamenány nižší hodnoty pevnosti v tahu např. pro směs 25 % DMSO_2 – B byla (asi o 3 MPa) nižší než pro 25 % DMSO_2 – A. U těchto směsí s modifikačním postupem B byly zaznamenány vysoké hodnoty strukturní pevnosti, nejvyšší hodnota ($18 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-1}$) byla zaznamenána pro směs 15 % DMSO_2 – B. Směsi s postupem B dále vykazovaly nižší hustotu zesílení a vysoké průběhy ztrátových

faktorů $\tan \delta$. Toto zjištění je také v dobrém souladu s měřením funkce indexu přenosu mechanického kmitání, neboť dosažené polohy rezonančních frekvencí f_{RI} byly nízké z důvodu nízké tuhosti vzorků a vedly tedy dosažení dobrých tlumících vibračních vlastností. Nejnižší pro 15 % DMSO₂ – B (kolem 1,25 kHz).

Vzorky s modifikací siliky dle postupu B vykazovaly ve srovnání s postupem A nižší hodnoty permeace. Např. pro vzorek 15 % DMSO₂ – B je hodnota permeace (asi o 0,21 fmol.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹) nižší než pro stejný vzorek s postupem A. Pro vzorek 25 % DMSO₂ – B (asi o 0,24 fmol.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹) byla nižší permeace zaznamenána pro stejný vzorek s postupem A. Také vzorek 35 % DMSO₂ – A vykazoval podobnou (kolem 1,75 fmol.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹) hodnotu jako vzorek s nižší koncentrací modifikátoru - tedy vzorek 25 % DMSO₂ – B. Pro srovnání s modifikátorem TEOS byly dokonce hodnoty permeace pro 35 % DMSO₂ – A, a 25 % DMSO₂ – B asi o 0,1 fmol.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹ nižší pro obě směsi než pro TEOS. Nejnižší hodnoty permeace vykazovaly vzorky s roubovaným SBR kaučukem pomocí maleinanhydridu, pro vzorek 15 % DMSO₂ – M byla permeace (jen 1,65 fmol.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹) ve srovnání s dosaženou hodnotou permeace pro siliku modifikovanou pomocí TEOS je to asi o 0,2 fmol.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹ nižší hodnota.

Vzorky s roubovaným SBR kaučukem vykazovaly dobré mechanické vlastnosti a to již bez modifikátoru, kdy s rostoucí koncentrací DMSO₂ byl zaznamenán vzrůst pevnosti v tahu a strukturní pevnosti. Např. pro 25 % DMSO₂ – M byla dosažená pevnost v tahu (kolem 17 MPa). Pro tento vzorek byla také zaznamenána vyšší hodnota strukturní pevnosti kolem 14,6 N.mm⁻¹ což je zároveň vyšší hodnota než u TEOS silanu, kde byla hodnota strukturní pevnosti (kolem 12,8 N.mm⁻¹). Tyto vzorky také vykazovaly nejvyšší hodnoty průběhu smykového modulu G' na deformaci i při vysokých smykových deformacích. Průběh ztrátového faktoru $\tan \delta$ je pro tyto směsi nejnižší, ještě nižší než pro siliku modifikovanou TEOS. Nejnižší $\tan \delta$ vykazovala směs 0 % DMSO₂ – M a také nejvyšší T_g (-35,9 °C) oproti samotnému SBR tedy směsi 0 % DMSO₂ je to (o 2,8 °C) vyšší hodnota. Hodnoty T_g modifikací siliky pomocí DMSO₂ mírně poklesly pro směsi 15 a 25 % DMSO₂ – M byly (-35,5 a -35,6 °C). Tyto vzorky také vykazovaly nejvyšší hodnoty odrazové pružnosti (kolem 40 %) což svědčí o tom, že je pohlcováno malé množství energie, vykazují tedy nízké ztráty, což je také v souladu s měřením ztrátového faktoru $\tan \delta$ z RPA. Vysoké hodnoty pevností v tahu, vyšší hustoty zesílení, nízké $\tan \delta$, vysoké hodnoty T_g a vysoké odrazové pružnosti jsou také v souladu s měřením indexu přenosu mechanického kmitání u tlumení vibračních vlastností, neboť zde byly dosaženy vysoké hodnoty prvních rezonančních frekvencí (f_{RI}) čehož je příčinou vysoká tuhost těchto vzorků a následně je tedy dosaženo horšího tlumení mechanických vibrací.

c) Vliv modifikovaného Cloisitu 15A na vlastnosti SBR vulkanizátů

Cloisite 15A je vrstevnatý nanojíl s destičkovitou strukturou, které se v kaučukové matici hůře rozmíchávají. Dosahuje se tak nízké interkalace a

exfoliace. Vhodnou úpravou jeho povrchu je možno dosáhnout lepší interkalace a exfoliace v těchto nepolárních kaučucích. Jako modifikátor zde byla použit stearin při větších koncentracích na hmotnost Cloisitu 15A čímž se plánovalo dosáhnout lepší interkalace a exfoliace v SBR kaučuku.

Cílem této sekce bylo:

- Provedení modifikace Cloisitu 15A stearinem
- Vliv modifikace na základní mechanické vlastnosti
- Vliv modifikace na dynamicko-mechanické vlastnosti (RPA a DMA)
- Vliv modifikace na plynopropustnost a tlumení mechanických vibrací

Hlavním kaučukem byl opět stejný typ (SBR – 1500). Saze byly použity N 110 z důvodu silného ztužujícího účinku a poskytnutí nízké plynopropustnosti vulkanizátů. Jako světlé plnivo byl použit Cloisite 15A.

Modifikační činidlo byl zde použit stearin což je směs kyseliny stearové a palmitové. Teplota tání je v rozmezí 60 – 80 °C.

Způsoby modifikace plniva Cloisitu 15A a příprava směsí

Použitým modifikátorem byl stearin a to v koncentracích 0; 35; 45 a 55 % na hmotnost Cloisitu 15A což je v přepočtu (0,00; 5,38; 8,18 a 12,22 DSK ve směsi). Rámcová receptura SBR kaučukových směsí s Cloisitem je uvedena v Tab. 30.

Tab. 30. Rámcová receptura SBR směsí s Cloisitem 15A

Název suroviny	DSK
SBR-1500	100
N 110	30
ZnO	2,5
Stearin	2
Cloisite 15A	10
Vulkanox 4020	1,5
Modifikátor - Stearin	0 -12,22
Olej Nytex - 810	5
CBS	1
DPG	1
Sira	2,5

Modifikace probíhala způsobem, že nejprve byl smíchán v daném poměru stearin s Cloisitem 15A v třecí misce. Následně byl systém vložen do vytemperované sušárny na 80 °C po dobu 30 min. Po uplynutí této doby byla třecí miska s obsahem vyjmuta ze sušárny. Obsah tvořila viskózní pasta, která byla promíchávána do doby, než začala při pokojové teplotě (23 °C) tuhnout. Následně byl celý postup opětovného vložení do sušárny na 30 min. vyjmutí a rozetření opakován ještě dvakrát. Vzniklý modifikovaný Cloisite 15A byl následně připraven na zamíchání do kaučukové směsi.

Míchání probíhalo v hnětiči stejným způsobem při stejné teplotě a časového záznamu jako u způsobu modifikace plniva metodou A pouze s rozdílem, že přísady ZnO + Stearin + Vulkanox 4020 byly do hnětiče přidány o 3 minuty dříve, tedy v 7 minutě míchání.

Po zamíchání následovalo odležení směsi po dobu 24 hod. Následující den byly stanoveny parametry vulkanizace pro lisování zkušebních vzorků při 165 °C. Stanovené vulkanizační parametry můžeme vidět v Tab. 31.

Tab. 31. Parametry vulkanizace směsi s modifikovaným Cloisitem 15A

Množství modifikátoru stearin	0%	35%	45%	55%
Doba bezpečnosti t_{s2} [min]	1,0	1,2	1,3	1,2
t_{90} [min]	10,9	13,4	12,1	22,7
M_L [dN.m]	1,1	0,9	0,9	0,7
M_H [dN.m]	9,9	8,4	7,9	6,1

Vzorky byly připraveny lisováním na hydraulickém lise při 165 °C a tlaku 20 MPa po dobu $t_{90} + 1$ min na milimetr tloušťky. Byly připraveny opět vzorky na tahové vlastnosti, DMA analýzu, plynopropustnost a zvukové tlumící vlastnosti – index přenosu mechanického kmitání.

Výsledky

Výsledky mechanických vlastností můžeme vidět v Tab. 32. Je zde uvedený M_{50} , pevnost v tahu (σ_B), tažnost (ϵ_B), tvrdost a odrazová pružnost (R). Je vidět, že nejvyšší hodnota (1,2 MPa) M_{50} a také pevnosti v tahu (16,2 MPa) byla zaznamenána pro směs s obsahem 35 % modifikátoru stearinu na hmotnost Cloisitu 15A. Pro tuto koncentraci byla také zaznamenána nejvyšší tažnost (kolem 598 %). S další rostoucí koncentrací modifikátoru můžeme zaznamenat mírnější pokles M_{50} a výraznější pokles pevnosti v tahu. Nejnižší hodnota (10,5 MPa) pevnosti v tahu byla zaznamenána při 55% koncentraci modifikátoru. Tato hodnota je asi (o 6 MPa) nižší než maximální hodnota pevnosti v tahu pro 35% koncentraci modifikátoru. Zároveň pro tuto vysokou koncentraci (55 % modifikátoru) bylo dosaženo nejnižší tažnosti (kolem 448 %).

Hodnoty tvrdosti jsou koncentrací modifikátoru ovlivněny méně. Nejnižší tvrdost (52 ShA) můžeme zaznamenat pro nemodifikovaný Cloisite 15A. S rostoucí koncentrací modifikátoru dochází k mírnému růstu tvrdosti. Pro 35 % stearinu je hodnota tvrdosti (kolem 53 ShA). Pro koncentrace 45 a 55 % můžeme zaznamenat shodné hodnoty tvrdosti (55 ShA).

Koncentrace modifikátoru stearinu ovlivňuje také hodnoty odrazových pružností. Největší hodnoty odrazové pružnosti (32 %) bylo dosaženo pro nemodifikovaný Cloisite 15A. S rostoucí koncentrací modifikátoru dochází k poklesu odrazové pružnosti. Pro 35% koncentraci stearinu byla zaznamenána

odrazová pružnost (kolem 30 %). Nejnižší hodnotu odrazové pružnosti (kolem 26 %) můžeme zaznamenat pro vysokou 55% koncentraci modifikátoru stearinu.

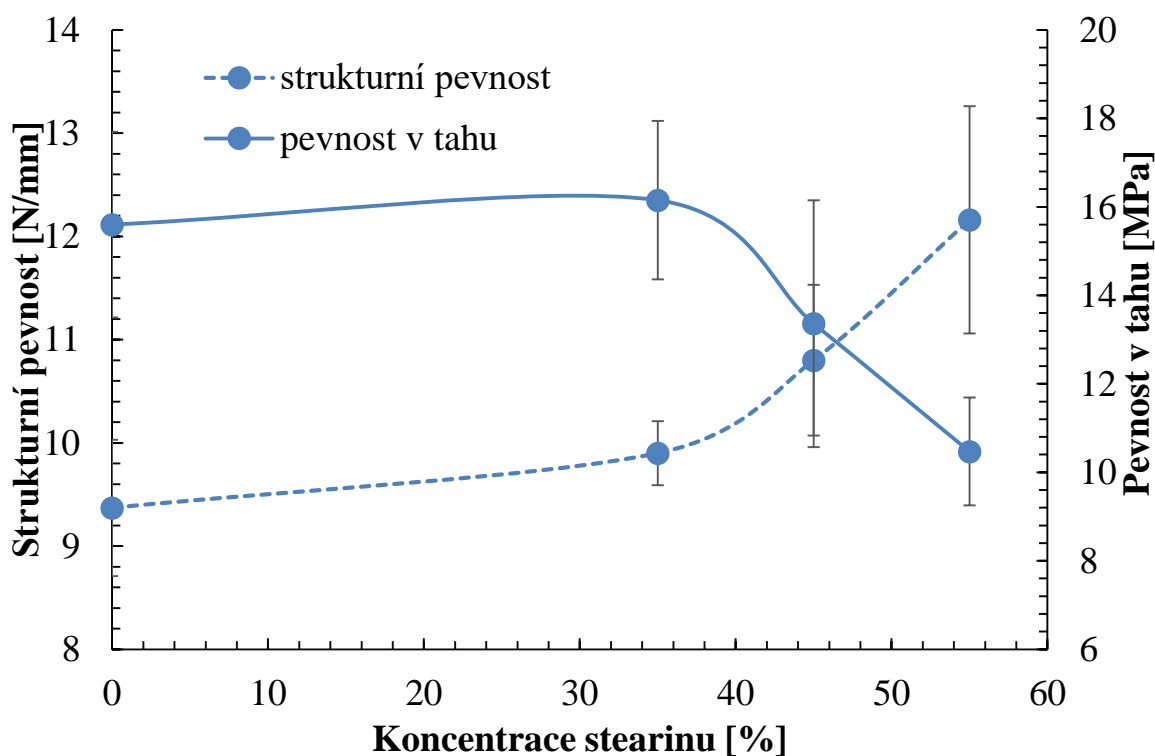
Tab. 32. Mechanické vlastnosti směsí s modifikovaným Cloisitem 15A

Směs	M_{50} [MPa]	σ_B [MPa]	ϵ_B [%]	Tvrđost [ShA]	R [%]
0 % Stearin	1,1±0,1	15,6±3,1	547±63	52±1	32±1
35 % Stearin	1,2±0,1	16,2±1,8	598 ±38	53±1	30±1
45 % Stearin	1,1±0,1	13,4±2,8	546±56	55±1	31±1
55 % Stearin	1,0±0,05	10,5±3,2	448±34	55±1	26±1

Vzájemné porovnání výsledků pevnosti v tahu a strukturální pevnosti (T_s) ukazuje Tab. 33. Je zde patrné, že s rostoucí koncentrací stearinu dochází k růstu strukturální pevnosti. Totéž však nelze říci o pevnosti v tahu, kdy největší hodnota (16,2 MPa) byla zaznamenána pro 35% koncentraci stearinu a následně dochází pro další koncentrace k poklesu pevností v tahu. Nejnižší hodnota strukturální pevnosti (9,4 N.mm⁻¹) byla zaznamenána u nemedifikovaného Cloisitu 15A. Naopak nejvyšší hodnota strukturální pevnosti (12,2 N.mm⁻¹) byla dosažena pro 55% koncentraci stearinu. Grafické znázornění závislosti strukturální pevnosti a pevnosti v tahu pro porovnání ukazuje Graf. 28.

Tab. 33. Vzájemné porovnání pevnosti v tahu a strukturální pevnosti

Směs	σ_B [MPa]	T_s [N.mm ⁻¹]
0 % Stearin	15,6±3,1	9,4±0,7
35 % Stearin	16,2±1,8	9,9±0,3
45 % Stearin	13,4±2,8	10,8±0,7
55 % Stearin	10,5±3,2	12,2±1,1

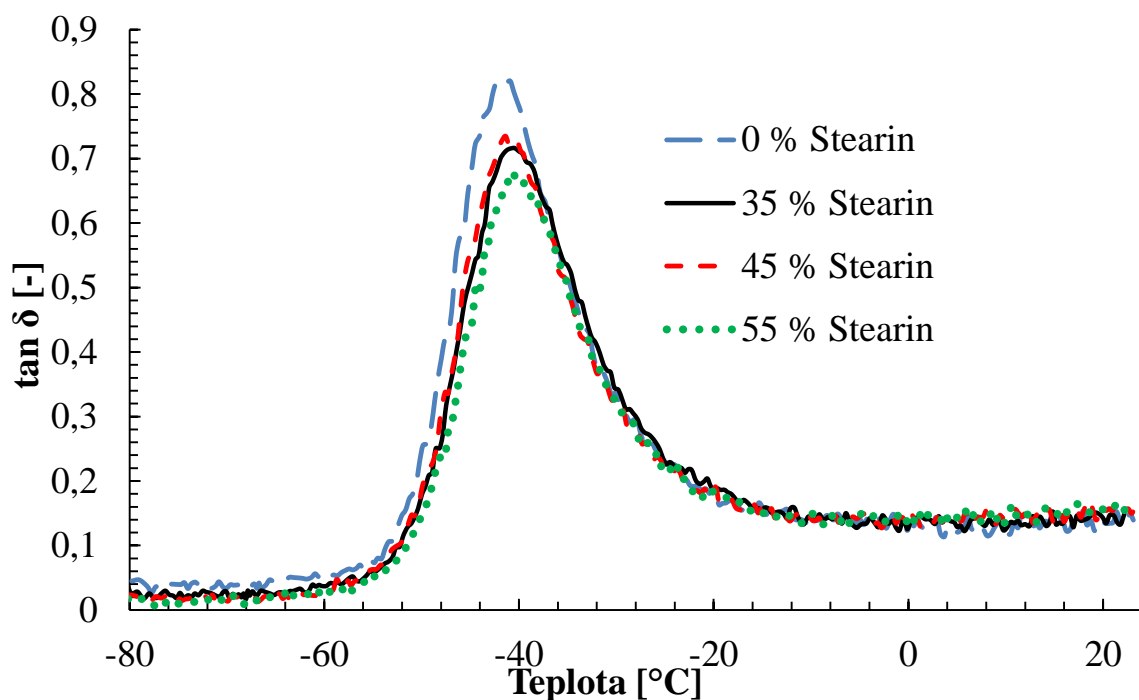


Graf. 28. Závislost strukturní pevnosti a pevnosti v tahu na koncentraci stearinu

Výsledky DMA analýzy ukazuje Graf. 29. Je zde zobrazena závislost ztrátového úhlu ($\tan \delta$) na teplotě od -80 do 25 °C. Měřeno za konstantní nízké deformace $1 \mu\text{m}$ a frekvenci 1 Hz . Z maxim ztrátových úhlu byla určena teplota skelného přechodu (T_g) jednotlivých pryžových vzorků. Posuny maxim $\tan \delta$ jsou znatelné i z grafů. Nejnižší teplota T_g (-42 °C) byla zaznamenána pro vzorek s nemodifikovaným Cloisitem 15A. Modifikací 35 % stearinem hodnota T_g vzrostla na ($-40,4$ °C), což je (asi o $1,6$ °C) více než pro 0 % stearinu. Tato hodnota T_g je zároveň ze všech směsí nejvyšší, což svědčí o větším ztužení pro tuto koncentraci, tedy větší interkalaci a exfoliaci Cloisitu 15A a následně větší interakce plnivo-kaučuk čímž dochází k omezení pohyblivosti kaučukového řetězce a výsledkem je vyšší T_g a vyšší ztužení. S dalšími koncentracemi již naopak dochází oproti vzorku 35 % stearinu k posunu T_g k nižším hodnotám. Pro 45% koncentraci byla zaznamenána T_g (kolem $-41,36$ °C) a pro 55 % o něco vyšší T_g (kolem $-40,72$ °C). T_g jednotlivých vzorků jsou také uvedeny v Tab. 34.

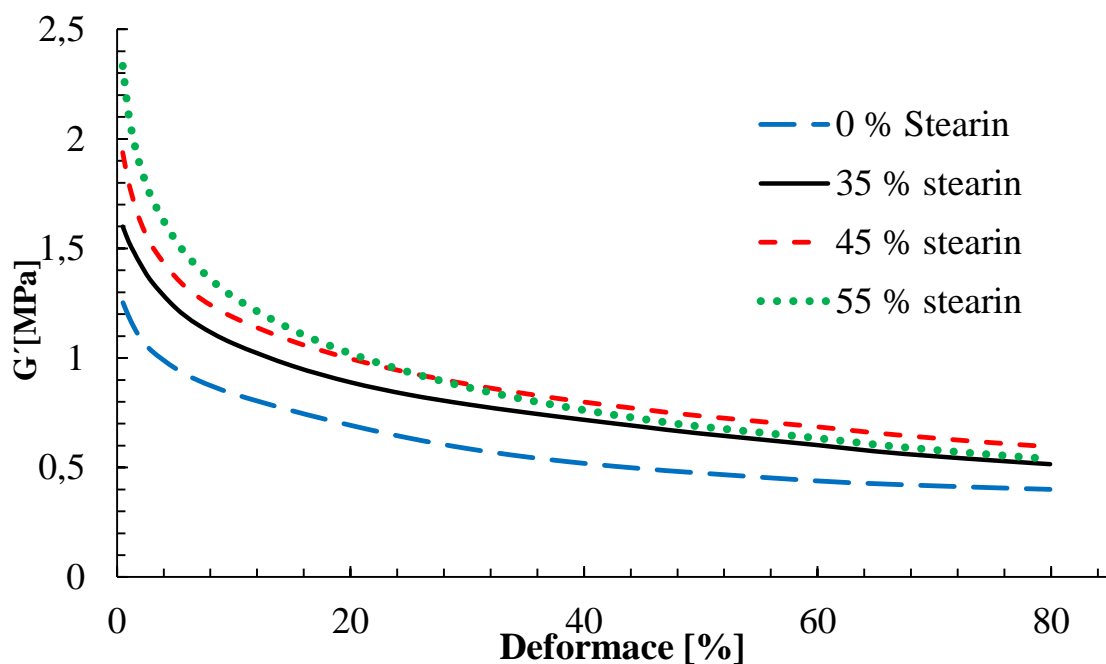
Tab. 34. T_g vzorků s modifikovaným Cloisitem 15A

Směs	T_g [°C]
0 % Stearin	-42,0
35 % Stearin	-40,4
45 % Stearin	-41,36
55 % Stearin	-40,7



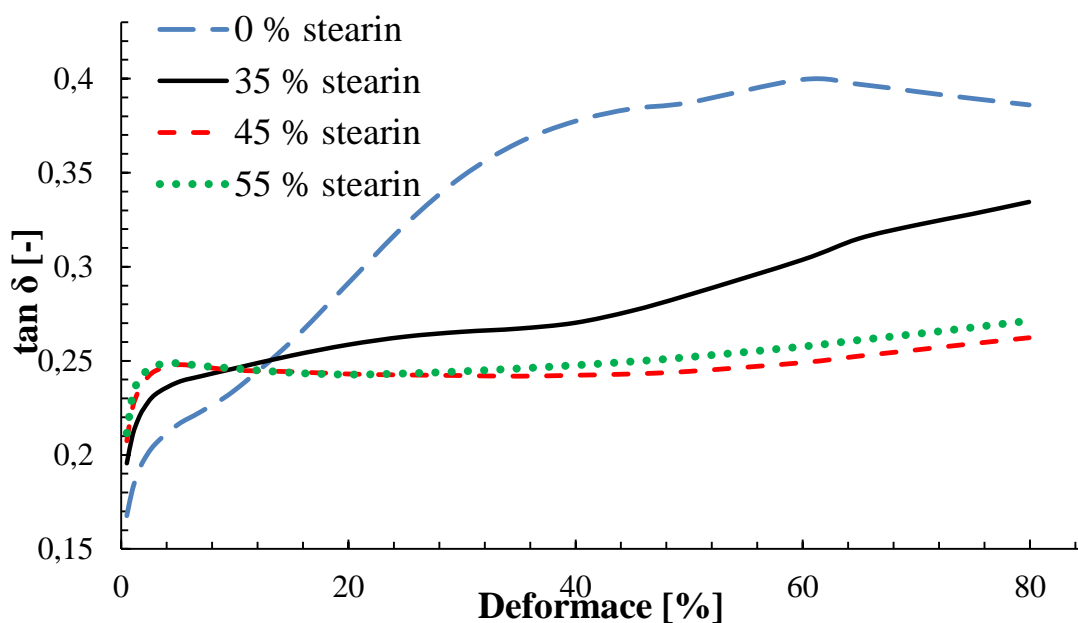
Graf. 29. Teplotní závislosti směsí s modifikovaným Cloisitem 15A

Graf. 30. ukazuje deformační závislost smykového modulu G' od 0 – 80 % (tj. 0-5,74 °) pro konstantní teplotu 50 °C a frekvenci 1 Hz. Při počátečních deformacích je vidět růst G' s rostoucí koncentrací modifikátoru což svědčí o vytváření větších částicových sítí, větších interakcí plnivo-plnivo s rostoucí koncentrací modifikátoru. Nejnižší hodnotu G' při počátečních deformací (1,2 MPa) můžeme zaznamenat pro směs bez modifikátoru. Naopak nejvyšší hodnotu (2,3 MPa) pro směs s obsahem modifikátoru pro 55 %. S rostoucí deformací dochází k poklesům modulu G' pro všechny koncentrace modifikátoru. Je to způsobeno zanikáním interakcí plnivo-plnivo, kdy se potom uplatňují pouze interakce kaučuk-plnivo a kaučuk-kaučuk. Z průběhu G' je patrné, že při vyšších deformacích vykazují směsi s modifikátorem vyšší hodnoty G' nejvíce směs s obsahem 45 % stearinu, kde se tato hodnota pohybuje (kolem 594 MPa) pro deformaci 80 %. Z toho plyne, že u směsí s modifikovaným Cloisitem 15A je při vysokých deformacích dosaženo větších interakcí plnivo-kaučuk, než u směsi bez modifikátoru.



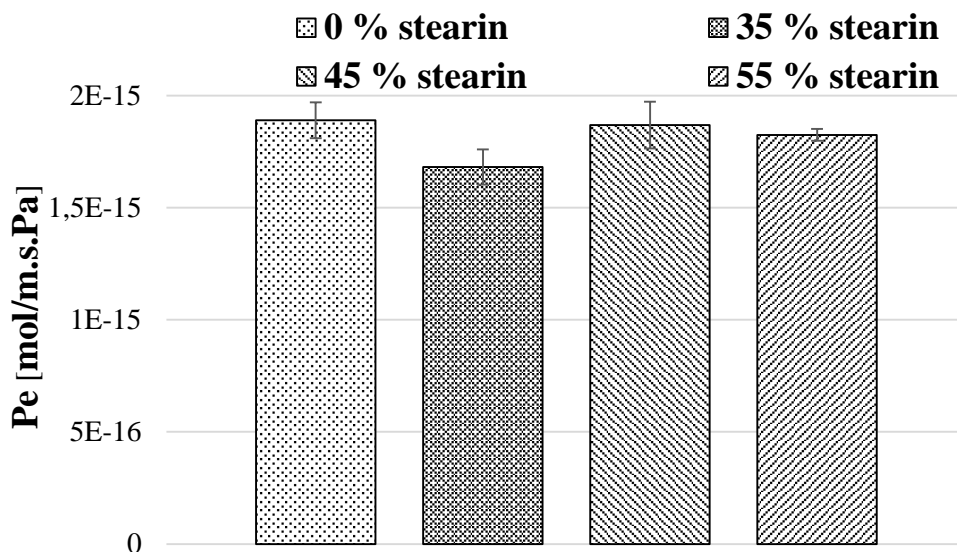
Graf. 30. Závislost smykového modulu na úhlu deformace

Podobně Graf. 31. ukazuje deformační závislost ztrátového faktoru - úhlu ($\tan \delta$). Z grafu je patrné, že s rostoucí deformací vykazuje největší ztráty směs s nemodifikovaným Cloisitem 15A. S rostoucí koncentrací modifikátoru stearinu dochází k poklesu $\tan \delta$. Nejnižší ztráty můžeme zaznamenat pro směsi s 45% a 55% obsahem stearinu. Je zde patrné, že k největšímu snižování ztrát dochází do koncentrace 45 % stearinu. Jak ukazuje průběh grafů, směs s obsahem 55 % modifikátoru již vykazuje o něco vyšší ztrátový faktor než směs se 45% obsahem stearinu, která se vyznačuje nejnižším ztrátovým faktorem v oblasti vyšších deformací.



Graf. 31. Závislost ztrátového úhlu na deformaci

Výsledky plynopropustnosti Cloisitových směsí ukazuje Graf. 32. Nejvyšší hodnota ($1,89 \text{ fmol.m}^{-1}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$) permeačního koeficientu byla zaznamenána pro směs s nemodifikovaným Cloisitem 15A. Nejnižší hodnota permeace ($1,68 \text{ fmol.m}^{-1}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$) byla naopak zaznamenána pro směs s koncentrací modifikátoru 35 %. Pro směs s obsahem 55 % stearinu byla zaznamenána hodnota permeace (kolem $1,82 \text{ fmol.m}^{-1}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$), což je druhá nejnižší hodnota. Pro 45% koncentraci stearinu byla dosažená hodnota permeace o něco vyšší (kolem $1,87 \text{ fmol.m}^{-1}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$). Přesto je ale tato hodnota permeace nižší (asi o $0,2 \text{ fmol.m}^{-1}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$) než u nemodifikovaného nanojílu. Nízká hodnota pro 35% koncentraci stearinu svědčí o dobré interkalaci a exfoliaci Cloisitu 15A.

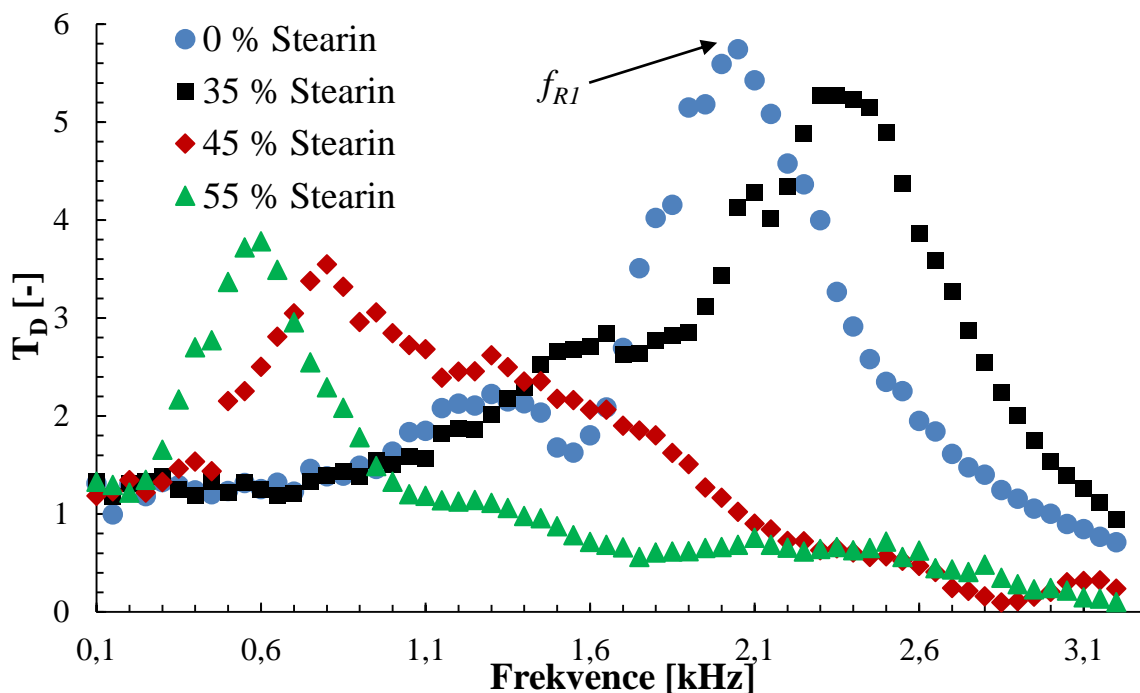


Graf. 32. Plynopropustnosti směsí s modifikovaným Cloisitem 15 A; $\Delta p = 4 \text{ bary}$, $T = 40^\circ\text{C}$

Graf. 33. ukazuje vliv modifikace Cloisitu 15A na schopnost tlumit mechanické vibrace, měřeno bez setrvačné zátěže. Jak je z grafu patrné nejvyšší první rezonanční frekvence (2,4 kHz) byla zaznamenána pro 35 % stearinu. Tento vzorek má tedy nejvyšší tuhost, což je také v souladu s tahovou zkouškou, u které byla dosažená nejvyšší pevnost v tahu (16,2 MPa). Z důvodu vysoké tuhosti má nízkou schopnost tlumení mechanických vibrací. Při dalším zvyšování koncentrace stearinu (pro 45 a 55 %) dochází k výraznějším posunům maxima první rezonanční frekvence k nižším hodnotám. Tyto vzorky se tedy vyznačují nízkou tuhostí, což je v souladu i s tahovou zkouškou, kde byly pro koncentrace 45 a 55 % stearinu zaznamenány nízké hodnoty pevnosti v tahu. Jak je z grafu patrné nejnižší rezonanční frekvence (600 Hz) byla zaznamenána pro 55% koncentraci stearinu. Tento vzorek se tedy vyznačuje nejnižší tuhostí a bude mít tedy velkou schopnost tlumit mechanické vibrace. Nejnižší tuhost pro tento vzorek potvrzuje i nejnižší pevnost v tahu (10,5 MPa) a také nejnižší odrazovou pružnost (25,8 %).

Tab. 35. První rezonanční frekvence (f_{RI}) směsí s modifikátorem stearinem

Vzorek	f_{RI} [Hz]
0 % Stearin	2050±10
35 % Stearin	2400±12
45 % Stearin	800±14
55 % Stearin	600±12



Graf. 33. Vliv koncentrace modifikátoru stearinu na první rezonanční frekvenci

Shrnutí

Modifikace Cloisitu 15A ovlivnila mechanické, dynamické vlastnosti, plynopropustnost a tlumící vlastnosti. Směsi s modifikovaným plnivem vykazovaly na základě RPA analýzy také vyšší ztužení při malých deformacích a při vyšších deformacích došlo také ke zlepšení interakcí plnivo-kaučuk, tedy vyšší interkalace a exfoliace Cloisitu 15A. Nejlepších mechanických vlastností a nízká plynopropustnost byla zaznamenána pro koncentraci 35 % stearinu, dále všechny směsi s modifikovaným Cloisitem 15A vykazovaly nižší plynopropustnost než u nemodifikovaného plniva. Jak vyplynulo i z měření indexu přenosu mechanického kmitání u tlumení vibrací, tak vzorek s koncentrací 35 % stearinu vykazoval nejvyšší tuhost.

Pro 35% koncentraci stearinu byla zaznamenána nejvyšší hodnota M_{50} kolem 1,2 MPa, pevnosti v tahu (16,2 MPa) a nejvyšší tažnost kolem 598 %. Tato dosažená hodnota pevnosti v tahu se oproti nemodifikovanému plnivu zvýšila asi o 0,6 MPa. Zároveň pro 35% koncentraci stearinu byla zaznamenána nejnižší hodnota permeace kolem $1,68 \text{ fmol}\cdot\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$, což je oproti nemodifikovanému

nanojálu asi o $0,21 \text{ fmol.m}^{-1}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ nižší hodnota. Dále s rostoucí koncentrací modifikátoru dochází k poklesu pevnosti v tahu a růstu plynopropustnosti. Je to způsobeno tím, že vyšší koncentrace stearinu může již působit jako změkčovadlo což má za následek oddálení řetězců kaučuku a následně tak vytvoření většího prostoru pro difundování molekul permeantu.

Modifikace Cloisitu 15 A stearinem také příznivě ovlivnila strukturní pevnost, kdy s rostoucí koncentrací stearinu byl zaznamenán vzrůst strukturní pevnosti. Nejnižší hodnota strukturní pevnosti ($9,4 \text{ N.mm}^{-1}$) byla pro nemodifikovaný Cloisit 15A a naopak nejvyšší hodnota ($12,2 \text{ N.mm}^{-1}$) pro 55% koncentraci stearinu.

Hodnoty tvrdostí jsou modifikací ovlivněny méně, obecně lze ale pozorovat slabý vzrůst tvrdosti. Nejnižší hodnota (52 ShA) byla zaznamenána pro 0 % stearinu. Pro 45% a 55% koncentraci se hodnoty tvrdosti pohybují (kolem 55 ShA). Odrazová pružnost je koncentrací modifikátoru ovlivněna více, obecně s rostoucí koncentrací stearinu klesá. Nejvyšší hodnota (32 %) byla zaznamenána pro nemodifikované plnivo a naopak nejnižší hodnota (26 %) pro 55% koncentraci stearinu. Toto zjištění je také v souladu s měřením indexu přenosu mechanického kmitání u vibračních vlastnostech, kdy je dosaženo nízkých prvních rezonančních frekvencí (f_{RI}) pro 45 a 55 % stearinu (0,8 a 0,6 kHz), což svědčí o nízké tuhosti vzorků a následně tedy dobrých tlumících vibračních vlastnostech.

Modifikované směsi vykazují také posun T_g k vyšším hodnotám, největší posun byl zaznamenán právě pro směs s 35% koncentrací stearinu, u které byla zaznamenána T_g (kolem $-40,4 \text{ }^\circ\text{C}$), což je o $1,6 \text{ }^\circ\text{C}$ vyšší hodnota než u směsi pro 0 % stearinu, kde byla dosažena $T_g -42 \text{ }^\circ\text{C}$. Zvýšení T_g svědčí o větší dosažené interkalaci a exfoliaci Cloisitu 15 A a tím následně většího ztužujícího účinku. Toto zjištění je také v dobré shodě s měření indexu přenosu mechanického kmitání, kde byla zaznamenána pro 35% koncentraci stearinu největší hodnota (2,4 kHz) první rezonanční frekvence (f_{RI}). Tato vysoká hodnota (f_{RI}) svědčí o vysoké tuhosti tohoto vzorku a následně o nízké schopnosti tlumit mechanické vibrace.

Také výsledky z RPA analýzy ukazují dosažení většího ztužení pro modifikované plnivo. Nejvíce v oblastech při nízkých deformacích, ve kterých převažují interakce plnivo-plnivo, kdy hodnota smykového modulu G' roste s koncentrací stearinu. Největší částicové sítě je dosaženo při 55% koncentraci stearinu, kde hodnota G' se pohybuje (kolem 2,3 MPa), což je asi o 1,1 MPa vyšší hodnota než u nemodifikovaného plniva. S rostoucí deformací interakce plnivo-plnivo rychle zanikají a při vysokých deformacích převažují interakce kaučuk-plnivo. Při vysokých deformacích (kolem 80 %) vykazují všechny směsi s modifikovaným plnivem vyšší G' než směs s nemodifikovaným plnivem, jejichž hodnota G' pro deformaci 80 % se pohybuje kolem 0,4 MPa. Pro 35% a 55% koncentraci stearinu se hodnoty G' se stejnou deformací (80 %) pohybují (kolem 0,5 MPa) a pro 45 % stearinu (kolem 0,6 MPa).

Výsledky z RPA analýzy ukázaly, že s modifikací Cloisitu 15A klesá hodnota ztrátového faktoru ($\tan \delta$). Nejvyšší ($\tan \delta$) s rostoucí deformací vykazovala směs bez modifikátoru. Přídavek 35 % a 45 % modifikátoru (stearinu) již způsobil výrazný pokles ($\tan \delta$). Pro 55% koncentraci stearinu se již ($\tan \delta$) výrazně nezměnil, naopak mírně vzorstl.

Na základě dobrých výsledků z mechanických zkoušek, plynopropustnosti, vibračních vlastností a dynamických analýz pro 35% koncentraci stearinu lze říci, že při této koncentraci stearinu došlo k největší interkalaci a exfoliaci plniva Cloisitu 15A. Optimální použitelná koncentrace modifikátoru stearinu je tedy kolem 35 % na hmotnost Cloisitu 15A.

9. PŘÍNOS PRÁCE PRO VĚDU A PRAXI

Práce se zabývá vlivem složení kaučukových směsí na bariérové vlastnosti (především plynopropustnost a tlumení mechanických vibrací) a také mechanické vlastnosti vulkanizátu. Obecně snahou v průmyslu je dosažení co nejlepších mechanických (dostatečná pevnost v tahu) a jiných požadovaných vlastností podle aplikace, kde bývají dosti rozšířené i bariérové vlastnosti a to především dosažení nízké plynopropustnosti u různých pryžových výrobků. Požadavek na nízkou plynopropustnosti bývá především pro pláště pneumatiky, hadice, pryžové čluny, různé membrány atd. U některých pryžových výrobků bývají požadavky např. na tlumení vibrací. Jsou to např. tyto aplikace: silentbloky pro motory strojů, čerpadel nebo také podklady pro základy budov v místech častého zemětřesení. Určitých vlastností je možno dosáhnout různou volbou kaučuků, plniv, vulkanizačním systémem atd.

Je známo, že hlavní přísada do kaučukových směsí se využívají plniva, neboť snižují cenu (nahrazují část kaučuku) a v řadě případů zlepšují fyzikálně mechanické vlastnosti výsledných vulkanizátů. V současné době je známo mnoho typů plniv, jejichž pomocí můžeme dosáhnout nejlepších možných výsledných vlastností v gumárenském výrobku. Vedle ztužujících plniv (např. saze) existují však i plniva, u kterých můžeme ztužující účinek zlepšit. Jsou to především světlá plniva (siliky, kaoliny a jiné). Tato světlá plniva, jsou však málo kompatibilní s nepolárními typy kaučuků jako např. přírodní kaučuk, SBR, BR, EPDM a jiné, díky obsahu polárních kyslíkových skupin na povrchu plniv. Snaha u těchto světlých plniv je vhodným způsobem zajistit lepších interakcí mezi plnivem a elastomerem a tedy následně dosáhnout lepšího ztužujícího účinku. V praxi se používají různé způsoby modifikací těchto plniv nebo i kaučuků. Nejrozšířenější úprava hodně využívaná v gumárenském průmyslu je modifikace plniv pomocí silanů, čímž se dosahuje dobrých mechanických vlastností.

Nevýhodou silanů je jejich vysoká cena, což potom znatelně zvyšuje i cenu výsledného výrobku a tak je snahou se zabývat jinými modifikátory za účelem dosažení podobných vlastností jako u silanů.

Hlavní část práce byla zaměřena na různé modifikátory (PEG – 12 000, DMSO₂ stearin) v SBR – 1500 kaučuku, kterými bylo světlé plnivo upraveno a následně byly výsledné vlastnosti srovnány s některými typy používaných silanů.

V prvním případě byly zkoumány modifikátory (PEG – 12 000, DMSO₂ porovnání se silany TEOS a TESPT) v bezsazových směsích v SBR kaučuku

v různých koncentracích. Hlavním plnivem byla silika Perkasil KS – 408. Nejlepší mechanické vlastnosti (srovnatelná pevnost v tahu jako u silanů) a nízká plynopropustnost byla zaznamenána pro modifikátor DMSO₂ při 25% koncentraci. Na základě těchto dobrých vlastností byl vybrán pro výzkum v sazových směsích. Modifikátor DMSO₂ je modifikátor se sulfonylovou funkční skupinou. Výhodou tohoto modifikátoru je velmi nízká toxicita a nepředstavuje tedy zátěž pro životní prostředí.

V sazových směsích byl navíc zkoumán způsob modifikace siliky dle postupu A i B. Výsledky ukázaly, že způsob modifikace ovlivnil výsledné vlastnosti vulkanizátů a to následovně: Modifikační postup A vykazoval u vulkanizátů vyšší pevnost v tahu, kratší dobu vulkanizace, nízký ztrátový faktor než u postupu B. Vulkanizáty připravené metodou B vykazovaly naopak lepší bariérové vlastnosti, byla zde zaznamenána nízká plynopropustnost a lepší tlumení mechanických vibrací avšak dosažené hodnoty pevnosti v tahu byly nižší a také doba vulkanizace byla delší než u postupu A. Na základě těchto vlastností je pro praxi výhodnější postup A. Z tohoto důvodu byl tento postup zvolen pro další přípravu vzorků u roubovaného SBR kaučuku pomocí maleinanhydridu.

Částečným naroubováním maleinanhydridu na SBR kaučuk v průběhu míchání kaučukové směsi má být dosaženo lepších interakcí mezi plnivem a kaučukem. U výsledných vulkanizátů byla zaznamenána vysoká pevnost v tahu, kdy s rostoucí koncentrací modifikátoru DMSO₂ došlo k jejímu vzrůstu. Pro 25 % DMSO₂ byla zaznamenána nejvyšší hodnota pevnosti v tahu (17 MPa) což je asi o 2 MPa výše než u silanu TEOS. S rostoucí koncentrací DMSO₂ dochází také k růstu tažnosti. Pro roubovaný SBR kaučuk pomocí maleianhydridu byla také pro koncentraci 15 % DMSO₂ dosažena nejnižší hodnota plynopropustnosti, která byla ještě nižší než u silanu TEOS. U těchto vzorků byl rovněž zaznamenán nízký ztrátový faktor, který byl rovněž nižší než u silanu TEOS, což je výhodné např. u pláštů pneumatik, kde je žádoucí nízké hřetí. Tyto pryže díky vyšší tvrdosti vykazovaly horší tlumení mechanických vibrací, což ale není nevýhodou, neboť jak bylo v experimentu zjištěno tak vložním setrvačnou zátěží (hmotnosti) tlumící účinek vzroste.

Modifikátor DMSO₂ vykazuje při 25% koncentraci na hmotnost siliky v SBR kaučuku zvýšenou pevnost v tahu a nízkou plynopropustnost. Ještě lepších mechanických vlastností (vysoká pevnost v tahu) může být dosaženo při jeho použití v roubovaném SBR kaučuku pomocí maleinanhydridu, kde byla nejnižší plynopropustnost zaznamenána při 15% koncentraci DMSO₂.

10. ZÁVĚR

Dizertační práce je zaměřená na vliv složení kaučukových směsí na mechanické a bariérové vlastnosti vulkanizátů a to především na plynopropustnost a tlumení mechanických vibrací. Obecně v gumárenském průmyslu je snahou dosáhnout dobrých mechanických vlastností a v mnoha oblastech bývají také požadavky na bariérové vlastnosti jako např. plynopropustnost a také tlumící vlastnosti.

První část byla zaměřená na vliv vulkanizačního systému na mechanické vlastnosti a plynopropustnost v SBR – 1500 kaučuku. Byl zde zkoumán vulkanizační systém s konstantní koncentrací síry a různým poměrem urychlovače, chinondioximový a peroxidický vulkanizační systém. Bylo zjištěno, že vulkanizační systém a účinnost vulkanizačního systému nejvíce ovlivňuje síťovou hustotu a tím následně mechanické vlastnosti, pevnost v tahu, tažnost a tvrdost. Odrazová pružnost je ovlivněna méně.

Plynopropustnost je závislá na stupni zesíťení a typu vulkanizačního systému méně. Nejvyšší hodnota permeace ($7,7 \text{ fmol}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$) byla zaznamenána pro peroxidický vulkanizační systém.

Plynopropustnost je také ovlivněna druhem vulkanizačního činidla, kde např. chinondioximový vulkanizační systém (s přídavkem MBTS – 80) se síťovou hustotou (kolem $3,67\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$) vykazoval vyšší plynopropustnost asi o $0,26 \text{ fmol}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ než směs se sirným systémem $U/S = 3,42$. Vyšší hodnotu permeace vykazoval také peroxidický systém, kde se nevyskytují polysulfidické vazby ale vazby C-C, které jsou kratší než polysulfidické vazby a molekula permeantu tak může snadněji difundovat než u delších polysulfidických vazeb.

Další sekce je zaměřena na studium vlivu typů sazí (N 110; N 330; N 550 a N 990) na mechanické a bariérové vlastnosti v SBR kaučuku. Bylo zjištěno, že saze N 110 s nejmenším průměrem primárních částic poskytují silné ztužení, byly zde zaznamenány vyšší hodnoty pevnosti v tahu a tvrdosti. Vulkanizáty s těmito typy sazí vykazovaly horší tlumení mechanických vibrací, neboť poskytují tužší vulkanizáty. Pro tento typ sazí byla také zaznamenána nejnižší permeace. Nejlepší tlumení vibrací a nízké hodnoty pevností v tahu byly zaznamenány u vulkanizátu se saze N 990, neboť jsou málo ztužující, díky velkému průměru primárních částic. Pro tyto saze byla také zaznamenána nejvyšší permeace asi o $1,4 \text{ fmol}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ vyšší než u N 110.

Hlavní část práce je zaměřena na modifikaci světlých plniv (siliky a Cloisitu 15A). Cílem bylo výzkum jiných modifikátorů PEG a DMSO_2 pro plnivo siliku KS – 408 v SBR – 1500 kaučuku a stearin pro Cloisitu 15A v SBR kaučuku, který má zajistit pro určitou koncentraci dostatečnou interkalaci a exfoliaci v kaučukové matici a tím dosažení dobrých vlastností u výsledných vulkanizátů. Cílem bylo porovnání výsledných vlastností s nejpoužívanějšími silany. Výsledky ukázaly, že modifikátor DMSO_2 poskytl hned po silanech dobré mechanické vlastnosti a nízkou plynopropustnost pro určité koncentrace na hmotnost siliky. Ukázalo se,

že výsledné vlastnosti navíc závisí na způsobu modifikace siliky. Modifikací postupem A byly získány vulkanizáty s vyšší pevností v tahu, nižším ztrátovým faktorem $\tan \delta$, než u postupu B. U vzorků s postupem modifikace B byly zaznamenány nižší pevnosti v tahu, nižší plynopropustnost, vyšší ztrátový faktor $\tan \delta$ a nižší tuhost což se projevilo dobrým tlumením mechanických vibrací než u postupu A, kde vzorky vykazovaly z důvodu vyšší tuhosti nižší tlumení mechanických vibrací. Další výhodou modifikátoru DMSO₂ je, že má jen velmi nízkou toxicitu a nepředstavuje tedy zátěž pro životní prostředí.

Ještě lepších mechanických vlastností a nízké plynopropustnosti bylo dosaženo naroubováním maleinanhydridu na SBR kaučuk. Vzorek 0 % DMSO₂ - M vykazoval velmi nízký ztrátový faktor $\tan \delta$, dokonce nižší než silika modifikovaná silanem TEOS. S rostoucí koncentrací DMSO₂ docházelo k růstu pevnosti v tahu a prodloužení. Vzorek 15 % DMSO₂ - M vykazoval nejnižší plynopropustnost ze všech kolem 1,65 fmol.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹, což je asi o 0,2 fmol.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹ nižší hodnota než pro siliku modifikovanou TEOS v sazových směsích. Vzorek 25 % DMSO₂ - M vykazoval nejvyšší pevnost v tahu (17 MPa), což je asi o 1,5 MPa vyšší hodnota než pro siliku modifikovanou silanem TEOS. U tohoto vzorku byla zaznamenána také vyšší hodnota strukturní pevnosti 14,6 N.mm⁻¹ což je také větší hodnota než u TEOS silanu, kde byla stanovena strukturní pevnost 12,8 N.mm⁻¹. U všech těchto vzorků s roubovaným SBR kaučukem pomocí maleinanhydridu byly zaznamenány nízké průběhy ztrátového faktoru $\tan \delta$ dokonce nižší než pro modifikátor TEOS. Tyto vzorky se také vyznačovaly vysokou tuhostí, což má za následek horší tlumení mechanických vibrací. Toto zjištění je v souladu s ostatními měřeními, mechanické zkoušky, nízký $\tan \delta$, vysoký průběh smykového modulu G', nejvyšší odrazová pružnost kolem 40 % a vysoké T_g svědčí o vysoké tuhosti.

Další sekce byly zaměřené na modifikci Cloisitu 15 A stearinem, který má zajistit jeho dostatečnou interkalaci a exfoliaci. Nejlepších vlastností v SBR kaučuku bylo dosaženo při 35% koncentraci, kdy vzorky při této koncentraci vykazovaly největší pevnost v tahu (16,2 MPa) a také nízkou plynopropustnost a vysokou T_g (-40,4 °C) z daných koncentrací, kde v porovnání T_g pro 0 % stearinu byla (- 42°C), což potvrzuje vyšší ztužení pro 35 % stearinu. Toto zjištění je také v souladu s měřením indexu přenosu mechanického kmitání, kdy vzorek vykazoval nejvyšší první rezonanční frekvenci (f_{R1}), což znamená vyšší tuhost a horší tlumení mechanických vibrací. Tyto výsledky potvrzují dobré interakce Cloisitu 15A s kaučukem při této koncentraci. Při vyšších 45 a 55% koncentracích stearinu již docházelo k zhoršování výsledných vlastností s rostoucí koncentrací. Jednalo se především o pokles pevnosti v tahu (jen na 10 MPa) pro 55 % stearinu a také k poklesu první rezonanční frekvence na nejnižší hodnotu (600 Hz) pro tyto koncentrace stearinu, což svědčí o nejnižší tuhosti vzorku. Proto tedy jako optimální koncentrace stearinu je 35 % na hmotnost Cloisitu 15A. Strukturní pevnost naopak s rostoucí koncentrací stearinu vzrostla z 9,4 N.mm⁻¹ pro 0 % stearinu a na 12,2 N.mm⁻¹ pro 55 % stearinu.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Kratochvíl B. *Úvod do studia materiálů* [online]. 1.vyd. Praha: VŠCHT Praha. ISBN 80-7080-568-4.
- [2] *Úvod do polymerů* [online]. Dostupné z: publi.cz/books/180/04.html
- [3] *Multimediální učebnice chemie* [online]. Dostupné z: e-chembook.eu
- [4] Ducháček Vratislav, Hrdlička Zdeněk: *Gumárenské suroviny a jejich zpracování* [online]. Version . Praha : VŠCHT Praha, 2009 P. 121. Dostupné z [www: <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-978-80-7080-713-2/pages-img/121.html>](http://www.vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-978-80-7080-713-2/pages-img/121.html). ISBN 978-80-7080-713-2
- [5] Maláč J. *Gumárenská Technologie* [online]. Zlín, 2005
- [6] Flick, E.W. *Epoxy Resins, Curing Agents, Compounds, and Modifiers* [online]. 2. William Andrew Publishing, 1993
- [7] Pire M., Norvez S., Iliopoulos, I., Leibler, L. Imidazole-promoted acceleration of crosslinking in epoxidized natural rubber/dicarboxylic acid blends. *Polymer*, 52(23), 5243–5249. doi:10.1016/j.polymer.2011.09.032. (2011).
- [8] Špryc Eduard, Vlastimil Měřinský a Josef Jetel. *Nauka o materiálu*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury. (1965).
- [9] Schuster, R.H. *Dispersion and Distribution of Fillers*. (2010).
- [10] Schuster, R.H. *Mixing of Rubbers Compound: Dispersion and Distribution of Fillers* [online]. (2012).
- [11] Malijejský Anatol. *Breviář fyzikální chemie* [online]. Dostupné z:<http://old.vscht.cz/fch/cz/pomucky/BREVALL.pdf>
- [12] Tang Qingguo, Fei Wang, Hao Guo a Yang Yang. Effect of coupling agent on surface free energy of organic modified attapulgite (OAT) powders and tensile strength of OAT/ethylene-propylene-diene monomer rubber nanocomposites.
- [13] Krüss: [www stránky firmy](http://www.kruss.de/services/education-theory/glossary/owens-wendt-rabel-and-kaelble-owrk-method/). Dostupný z WWW: <http://www.kruss.de/services/education-theory/glossary/owens-wendt-rabel-and-kaelble-owrk-method/>
- [14] Mark, James E. Erman, Burak Eirich, Frederick R.. (2005). *Science and Technology of Rubber* (3rd Edition). Elsevier.

- [15] Rotheron, Roger N. *Particulate-Filled Polymer Composites* (2nd Edition). Smithers Rapra Technology. (2003).
- [16] Ducháček, V. *Polymery: Výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2005. ISBN 80-7080-241-3.
- [17] Mark James E. Erman, Burak Eirich, Frederick R.. *Science and Technology of Rubber* (3rd Edition). Elsevier. (2005).
- [18] Wypych, George. *Handbook of Fillers* (3rd Edition). ChemTec Publishing. (2010).
- [19] Rotheron, Roger N. *Particulate-Filled Polymer Composites* (2nd Edition). Smithers Rapra Technology. (2003).
- [20] Zhenghai Tang, Zhang Chengfeng, Zhu Lixin and Guo Baochun. Low permeability styrene butadiene rubber/boehmite nanocomposites modified with tannic acid. *Materials and Design, Elsevier*. (2016).
- [21] *Patent surface-modified Filling Material Composition* [online]. Dostupné z: <https://patents.google.com/patent/US6576160B1/en>
- [22] Krysztafkiewicz A., Domka L. and Wieczorek W. The modified talcs as semi-active fillers of rubbers. *Colloid and Polymer Science*. (1985).
- [23] Romero-Sánchez, María D., M.J. Walzak and Torregrosa-Macia. Surface modifications and adhesion of SBS rubber containing calcium carbonate filler by treatment with UV radiation. (2006).
- [24] Park Soo-Jin, Cho and Ryu. Filler–elastomer interactions: influence of oxygen plasma treatment on surface and mechanical properties of carbon black/rubber composites. (2003).
- [25] Usuki A., Tukigase A. and Kato M. Preparation and properties of EPDM-clay hybrids. *Polymer, Elsevier*. (2001).
- [26] Donnet J-B., Custodero, E. Reinforcement of Elastomers by Particulate Fillers in *Science and Technology of Rubber* (3rd Ed.), 367-400. (2005).
- [27] Hewitt, Norman. *Compounding Precipitated Silica in Elastomers*. William Andrew Publishing/Plastics Design Library. (2007).
- [28] Gao, Fengge. *Advances in Polymer Nanocomposites - Types and Applications*. Woodhead Publishing. Online, (2012).
- [29] Kulshreshtha, A.K. Vasile, C.. *Handbook of Polymer Blends and Composites, Volumes 1-4*. Smithers Rapra Technology. Online. (2002).

- [30] Koleske, Joseph V..Paint and Coating Testing Manual - Fifteenth Edition of the Gardner-Sward Handbook: (MNL 17-2nd). ASTM International. Online. (2012).
- [31] Thomas, Sabu Maria, Hanna J. Joy, Jithin Chan, Chin Han Pothen, Laly A.. Natural Rubber Materials, Volume 2 - Composites and Nanocomposites. Royal Society of Chemistry. Online. (2014).
- [32] Pierson, H.O.. Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes - Properties, Processing and Applications. William Andrew Publishing/Noyes. Online. (1993).
- [33] Nonocyl the Carbon Nanotube Specialist. [online]. Dostupné z: <http://www.nanocyl.com/jp/CNT-Expertise-Centre/Carbon-Nanotubes>
- [34] Saito, R. Dresselhaus, G. Dresselhaus, MS. (1998). Physical Properties of Carbon Nanotubes. World Scientific. Online. (1998).
- [35] Le, H.H., S. Abhijeet and S. Ilisch. The role of linked phospholipids in the rubber-filler interaction in carbon nanotube (CNT) filled natural rubber (NR) composites. *Polymer*. (2014).
- [36] F., Carlos a Kenny M. *Modification of Polymer Properties: Gradient in Homopolymers, Blends and Copolymers* [online]. ISBN 978-0-323-44353-1. (2017).
- [37] Kinetická teorie plynu. *Kinetická teorie plynu* [online]. Plzeň
- [38] Ramachandran and V.S. Beaudoin. *Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology* [online]. Noyes. (2001).
- [39] Fauzi rahman Ahmad, A. Mukhlis a M.H. Dzarfan. *Membrane Separation Principles and Applications - From Material Selection to Mechanisms and Industrial Uses*. (2019).
- [40] Amornsakchai Richard A., North Taweechai and M. Alastair. *Introduction to Molecular Motion in Polymers*, Whittles Publishing. (2011).
- [41] Dufresne Alain. *Nanocellulose - From Nature to High Performance* [online]. (2012).
- [42] A. Uedono, S. Fukui, M. Muramatsu, T. Ubukata, S. Kimura, S. Tanigawa. *Open Spaces and Molecular Motions in Carbon-Black-and Silica-Loaded SBR Investigated Using Positron Annihilation. Journal of Polymer Science. Part B*. (2001).

- [43] Z.F.Wang, N.Qi, H.F.Zhang, L.Q.Zhang. *Influence of Fillers on Free Volume and Gas Barrier Properties in Styrene-Butadiene Rubber Studied by Positrons*. Polymer. Elsevier. (2004)
- [44] Amornsakchai Richard A., North Taweechai and M. Alastair. *Introduction to Molecular Motion in Polymers*, Whittles Publishing. (2011).
- [45] Lalanne Christian, John Wiley and Sons. *Mechanical Vibration and Shock Analysis, Volume 3 - Random Vibration (3rd Edition)*. (2014).
- [46] Marek Pöschl, Martin Vašina, Petr Zádřapa, Dagmar Měřínská and Milan Žaludek. *Study of Carbon Black Types in SBR Rubber: Mechanical and Vibration Damping Properties*. Materials. (2020).
- [47] Rao Singiresu S. *Mechanical vibrations. 5th ed., Upper Saddle River: Pearson* (2011).

SEZNAM OBRÁZKU

Obr. 1. Rozdělení polymerů do pyramidy[2]	8
Obr. 2. Různé funkční skupiny na povrchu sazí [15].....	12
Obr. 3. Struktura vinyltriethoxysilanu [15]	12
Obr. 4. Mechanismus zvýšení adheze mezi plnivem a kaučukem [17]	13
Obr. 5. Struktura organotitanátů [16]	14
Obr. 6. Struktura jílu montmorillonitu [31].....	17
Obr. 7. Struktura nanotrubiček [33]	18
Obr. 8. Schéma membránové separace [38]	20
Obr. 9. Vliv struktury polymeru na difuzi přes polymerní membránu [40]....	22
Obr. 10. Systém vystavený nucenému kmitání [43]	25
Obr. 11. strukturní vzorec p-chinondioxim	32
Obr. 12. Strukturní vzorec použitého TEOS	33
Obr. 13. Strukturní vzorec PEG	33
Obr. 14. Strukturní vzorec DMSO ₂	33
Obr. 15. Přístroj pro stanovení vulkanizačních charakteristik	34
Obr. 16. Schéma měřícího zařízení	35
Obr. 17. Maleinanhydrid	62

SEZNAM GRAFU

Graf. 1. Vliv poměru (U/S) na parametry vulkanizace.....	40
Graf. 2. Vliv síťové hustoty na pevnost v tahu a tažnost pro sírné systémy ..	42
Graf. 3. Plynopropustnost pro různé vulkanizační systémy	43
Graf. 4. Vliv sazí na plynopropustnost	47
Graf. 5. Vliv sazí na tlumení vibrací.....	48
Graf. 6. Vliv setrvačné zátěže na tlumení vibrací.....	49
Graf. 7. Vliv tloušťky na tlumení vibrací	50
Graf. 8. Funkce indexu transmisibility pro jednotlivé vzorky po 750 000 cyklech	51
Graf. 9. Vliv počtu cyklů zatěžování na tlumení	51
Graf. 10. Závislost pevnost v tahu a tažnosti na koncentracích modifikátorů .	58
<i>Graf. 11. Plynopropustnost směsí s modifikovanou silikou pro N_2, $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta p = 4\text{ bary}$</i>	<i>60</i>
Graf. 12. Plynopropustnost směsí s modifikovaným kaolinem pomocí TEOS pro N_2 , $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta p = 4\text{ bary}$	60
Graf. 13. Vulkanizační charakteristiky směsí s modifikátorem $DMSO_2$	66
Graf. 14. Vulkanizační charakteristiky směsí s roubovaným SBR a modifikátorem $DMSO_2$	67
Graf. 15. Závislost pevnosti v tahu a tažnosti na koncentraci modifikátorů ..	69
Graf. 16. Závislost odrazové pružnosti a tvrdosti na koncentracích modifikátorů.....	70
Graf. 17. Závislost strukturní pevnosti a pevnosti v tahu na koncentraci modifikátorů.....	71
Graf. 18. Teplotní závislost ztrátového úhlu pro modifikační způsob A	73
Graf. 19. Teplotní závislosti ztrátového úhlu pro roubovaný SBR kaučuk maleinanhidridem.....	73

Graf. 20. Závislost smykového modulu na deformaci, pro $f = 1 \text{ Hz}$, $T = 50$ $^{\circ}\text{C}$	74
Graf. 21. Závislost ztrátového faktoru na deformaci, pro $f = 1 \text{ Hz}$, $T = 50^{\circ}\text{C}$	76
Graf. 22. Závislost ztrátového faktoru na deformaci, pro $f = 5\text{Hz}$, $T = 50^{\circ}\text{C}$	76
Graf. 23. Plynopropustnost směsí s modifikovanou silikou, $T = 40^{\circ}\text{C}$, N_2 , $\Delta p = 4 \text{ bary}$	78
Graf. 24. Frekvenční závislost indexu přenosu mechanického kmitání pro m $= 0\text{g}$ pro směsi připravené dle postupu A.....	79
Graf. 25. Frekvenční závislost indexu přenosu mechanického kmitání pro m $= 0\text{g}$ směsí připravené dle postupu B	80
Graf. 26. Frekvenční závislost indexu přenosu mechanického kmitání pro m $= 0\text{g}$ směsí s roubovaným SBR pomocí maleinanhydridu	81
Graf. 27. Vliv setrvačné zátěže na f_{R1} pro vzorky s modifikovaným SBR kaučukem pomocí maleinanhydridu	82
Graf. 28. Závislost strukturální pevnosti a pevnosti v tahu na koncentraci stearinu.....	87
Graf. 29. Teplotní závislostí směsí s modifikovaným Cloisitem 15A	88
Graf. 30. Závislost smykového modulu na úhlu deformace	89
Graf. 31. Závislost ztrátového úhlu na deformaci	89
Graf. 32. Plynopropustnosti směsí s modifikovaným Cloisitem 15 A; $\Delta p =$ 4bary , $T = 40^{\circ}\text{C}$	90
Graf. 33. Vliv koncentrace modifikátoru stearinu na první rezonanční frekvenci	91

SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Receptury směsí se sirným systémem	38
Tab. 2. Receptury směsí s chinondioximovým a peroxidickým systémem....	38
Tab. 3. Časový záznam míchání směsí se sirným vulkanizačním systémem.	39
Tab. 4. Vulkanizační parametry kaučukových směsí se sirným systémem....	40
Tab. 5. Vulkanizační parametry směsí s peroxidickým a chinondioximovým systémem.....	40
Tab. 6. Mechanické vlastnosti pryže s různými vulkanizačními systémy.....	42
Tab. 7. Základní charakteristiky použitých typů sazí	45
Tab. 8. Receptura kaučukových směsí – vliv sazí na bariérové vlastnosti.....	45
Tab. 9. Vulkanizační charakteristiky sazových směsí	46
Tab. 10. Výsledky fyzikálně mechanických vlastností sazových směsí	46
Tab. 11. První rezonanční frekvence (f_{R1}) zkoumaných vzorků.....	49
Tab. 12. Vliv počtu cyklů a setrvačné zátěže na první rezonanční frekvenci (f_{R1}).....	52
Tab. 13. Receptura kaučukové směsi.....	54
Tab. 14. Časový záznam míchání kaučukových směsí.....	54
Tab. 15. Parametry vulkanizace pro směsi silika + silan - TEOS	55
Tab. 16. Parametry vulkanizace pro směsi silika + PEG.....	55
Tab. 17. Parametry vulkanizace pro směsi silika + DMSO ₂	55
Tab. 18. Parametry vulkanizace pro směsi kaolin + TEOS.....	55
Tab. 19. Mechanické vlastnosti směsí s modifikovanou silikou	57
Tab. 20. Mechanické vlastnosti směsí s modifikovaným kaolinem	58
Tab. 21. Obecná receptury kaučukových směsí.....	63
Tab. 22. Způsob modifikace plniva metodou A + záznam míchání.....	64
Tab. 23. Časový záznam míchání směsí s maleinanhydridem	65
Tab. 24. Parametry vulkanizace směsí s modifikovanou silikou a sazemi.....	65
Tab. 25. Mechanické vlastnosti směsí s modifikovanou silikou pomocí DMSO ₂	69

Tab. 26. Vzájemné porovnání pevnosti v tahu a strukturní pevnosti.....	71
Tab. 27. Teploty skelného přechodu jednotlivých pryžových vzorků	72
Tab. 28. První rezonanční frekvence (f_{R1}) vzorků s modifikovanou silikou bez zátěže $m = 0$ g	79
Tab. 29. Vliv setrvačné zátěže na f_{R1}	81
Tab. 30. Rámcová receptura SBR směsí s Cloisitem 15A	84
Tab. 31. Parametry vulkanizace směsí s modifikovaným Cloisitem 15A	85
Tab. 32. Mechanické vlastnosti směsí s modifikovaným Cloisitem 15A	86
Tab. 33. Vzájemné porovnání pevnosti v tahu a strukturní pevnosti.....	86
Tab. 34. T_g vzorků s modifikovaným Cloisitem 15A	87
Tab. 35. První rezonanční frekvence (f_{R1})směsí s modifikátorem stearinem..	91

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLU A ZKRATEK

Např.	například
Obr.	obrázek
Tab.	tabulka
DSK	Díly na sto kusů kaučuku
Phr	anglické označení DSK
P_e	permeační koeficient
$^{\circ}\text{C}$	Celsiův stupeň
f	předpona femto $1\text{ f} = 10^{-15}$
%	označení procenta
PE	polyetylen
PP	polypropylen
PS	polystyren
TEOS	tetraethylortosilan
DMSO_2	dymetylsulfon
PEG	polyetylenglykol

PUBLIKAČNÍ AKTIVITY AUTORA

Kvalifikační práce

1. PÖSCHL, Marek. Aktivátory vulkanizace – vliv na vlastnosti kaučukových směsí. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2013, 89 s. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická, Ústav inženýrství polymerů. Vedoucí bakalářské práce Zádrapa, Petr.
2. PÖSCHL, Marek. Vliv typu plniva na trvalou deformaci. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2015, 103 s. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická, Ústav inženýrství polymerů. Vedoucí bakalářské práce Zádrapa, Petr.

Článek v databázi Scopus

1. VAŠINA Martin, Marek PÖSCHL, Petr ZÁDRAPA. A Study of Significant Factors Affecting Viscoelastic Damping Properties of Polymer Materials. *Manufacturing Technology*. 2018, vol. 18, iss. 3, s. 523 – 529. ISSN 1213 – 2489.
2. VAŠINA Martin, Marek PÖSCHL, Lubomír HRUŽÍK, Adam BUREČEK, Kamila KOTRASOVÁ, Eva KORMANÍKOVÁ. Mechanical Properties of Rubber Composite Materials Filled with Nanofillers. *International Journal of Modern Manufacturing Technologies*. 2019, vo. 11, iss.3, s. 143 – 150. ISSN 2067 – 3604.
3. VAŠINA Martin, Marek PÖSCHL, Petr Zádrapa. Influence of Rubber Composition on Mechanical Properties. *Manufacturing Technology Journal*. ISSN 1213 – 2489. **Přijato 29.1.2021**

Článek v databázi Web of Science

1. PÖSCHL, Marek, Martin VAŠINA, Petr ZÁDRAPA, Dagmar MĚŘÍNSKÁ. Study of Carbon Black Types in SBR Rubber: Mechanical and Vibration Damping Properties. *Materials 2020*, ISSN 1996 – 1944.

Abstrakt ve sborníku mezinárodní konference

VAŠINA Martin, PÖSCHL Marek, Study of vibro-isolating properties of materials for passive elastic bearing of machines 21st International conference on Advances in Materials- and Processing Technologies (AMPT 2018).

Přehled aktivit vykonaných během studia

Rok 2016, 2017

Hlavní řešitel projektů IGA (interní grantová agentura).

Pedagogická činnost

Letní semestr akademického roku 2017/2018

Výuka v laboratořích 3. ročníku bakalářského studia – Makromolekulární chemie III.

Výuka v laboratořích 3. ročníku bakalářského studia – Konstrukční polymery II.

Letní semestr akademického roku 2016/2017

Výuka v laboratořích 3. ročníku bakalářského studia – Makromolekulární chemie III.

Vedení kvalifikačních bakalářských prací

PAŘENICA, Michal. Vliv povrchových úprav plniv na vlastnosti pryže. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.

VÁŇA, Michal. Vliv povrchových úprav plniv na fyzikálně mechanické vlastnosti vulkanizátů. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Rok obhajoby 2019.

Studijní pobyty

8. 10 – 9. 11. 2018 Studijní pobyt na STU Materiálovotechnologická fakulta Bratislava

ODBORNÝ ŽIVOTOPIS AUTORA

Osobní informace

Jméno a příjmení: Marek Pöschl

Adresa trvalého bydliště: Neradice 2275 Uherský Brod 688 01

Telefonní číslo: 731 728 018

Email: poschl@utb.cz

Vzdělání

2015 – současnost

Studium **doktorského studijního oboru Technologie makromolekulárních látek Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně**, Fakulta technologická

Téma disertační práce – Vliv složení kaučukových směsí na bariérové vlastnosti vulkanizátů.

2013 – 2015

Studium prezenčního **magisterského studijního oboru Inženýrství polymerů Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně**, Fakulta technologická

Téma diplomové práce – Vliv typu plniva na trvalou deformaci.

2010 – 2013

Studium prezenčního **bakalářského studijního oboru Chemie a technologie materiálů** – zaměření Polymerní materiály a technologie

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická

Téma bakalářské práce – Aktivátory vulkanizace – vliv na vlastnosti kaučukových směsí.

2006 - 2010

Střední průmyslová škola polytechnická – prezenční studium – zaměření Zpracování usní, plastů a pryže.

Praxe

2008 – 2009

Školní stáže ve firmě **Barum Continental Otrokovice**

Rok 2016, 2017

Hlavní řešitel projektů IGA (interní grantová agentura).

Pedagogická činnost

Letní semestr akademického roku 2017/2018

Výuka v laboratořích 3. ročníku bakalářského studia – Makromolekulární chemie III.

Výuka v laboratořích 3. ročníku bakalářského studia – Konstrukční polymery II.

Letní semestr akademického roku 2016/2017

Výuka v laboratořích 3. ročníku bakalářského studia – Makromolekulární chemie III.

Znalost jazyků

Anglický jazyk – B2

Ing. Marek Pöschl

Vliv složení kaučukových směsí na bariérové vlastnosti vulkanizátů

Effect of Composition of Rubber Compound on Barrier Properties

Dizertační

Náklad: vyšlo elektronicky

Sazba: Ing. Marek Pöschl

Publikace neprošla jazykovou ani redakční úpravou.

Rok vydání 2021