

Pryžová směs pro těsnící aplikace

Bc. Martin Menšík

Diplomová práce
2010



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2009/2010

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Martin MENŠÍK**

Osobní číslo: **T08734**

Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Inženýrství polymerů**

Téma práce: **Přyzová směs pro těsnící aplikace**

Zásady pro vypracování:

Vypracování literární rešerše na dané téma

Příprava kaučukových směsí a měření permeace a fyzikálně-mechanických parametrů elastomerů

Analýza výsledků naměřených dat

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

Ducháček, V.; Gumárenské suroviny a jejich zpracování, VŠCHT Praha, 1999

Massey, K.L.; Permeability properties of plastics and elastomers, Plastic Design Library, William Andrew Publishing, 2003

Crank, J., Park, G.S.; Diffusion in polymers, Academic Press, 1968

Wolf, R.V.; Diffusion in and through polymers, Hanser, 1991

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Zdeněk Závorka

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce:

15. února 2010

Termín odevzdání diplomové práce:

14. května 2010

Ve Zlíně dne 15. února 2010



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
ředitel ústavu

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá zkoumáním vlivu bílého plniva na permeaci pryžové směsi používané pro těsnící aplikace v automobilových klimatizačních systémech. Pro účely experimentu byla použita komerčně dostupná bílá plniva – silika, kaolín, kalcinovaný kaolín P05, talek a různé typy nanoplňiv. Kromě zkoušky permeace byly provedeny i mechanické zkoušky.

Klíčová slova:

Pryžová směs, těsnění, bílá plniva, nanoplňiva, permeace, klimatizační systém, R134a

ABSTRACT

This master thesis deals with investigation of an influence of white fillers on the permeation process of a rubber compound used for sealing application in automotive air-conditioning systems. For the purposes of this work commercially accessible white fillers – silica, clay, calcinate clay P05, talc and various types of nanofillers have been used. Except of a permeation test other mechanical tests were carry out.

Keywords:

Rubber compound, seal, white fillers, nanofillers, permeation, air-conditioning system, R134a

Chtěl bych poděkovat Ing. Zdeňku Závorkovi, vedoucímu diplomové práce, za odborné vedení, poskytnuté rady, zkušenosti a nemalou pozornost, kterou mi věnoval při vypracování diplomové práce.

Dále bych chtěl poděkovat firmě Visteon – Autopal, s.r.o. Nový Jičín a Gumárnám Zubří a.s. a jejich zaměstnancům za poskytnutí materiálů, zamíchání směsí a provedení některých zkoušek.

Největší poděkování patří mým rodičům a nejbližším za podporu během studia.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užit své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně

.....

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 KAUKUKOVÁ SMĚS	12
1.1 SLOŽENÍ KAUKUKOVÉ SMĚSI.....	12
1.1.1 Kaučuk	12
1.1.2 Přísady	12
1.1.2.1 Vulkanizační přísady	13
1.1.2.2 Antidegradanty.....	14
1.1.2.3 Plniva	14
1.1.2.4 Změkčovadla.....	14
1.1.2.5 Zvláštní přísady.....	14
1.2 PŘÍPRAVA KAUKUKOVÝCH SMĚSÍ	15
1.3 ZAŘÍZENÍ PRO MÍCHÁNÍ KAUKUKOVÝCH SMĚSÍ.....	16
1.3.1 Míchání na dvouválcích	16
1.3.2 Vnitřní hnětič	16
2 ETYLEN-PROPYLENOVÉ ELASTOMERY (EPM, EPDM)	18
2.1 VÝBĚR TERMONOMERU	18
2.2 VULKANIZACE EPDM.....	20
2.2.1 Vulkanizace sírou	20
2.2.2 Vulkanizace peroxidy.....	21
2.3 VLASTNOSTI A POUŽITÍ EPDM	23
3 BUTADIEN-AKRYLONITRILOVÝ KAUKUK (NBR, NITRILOVÝ KAUKUK)	24
3.1 VULKANIZACE NBR.....	25
3.1.1 Vulkanizace sírou	25
3.1.2 Vulkanizace pomocí donorů síry.....	26
3.1.3 Další možnosti vulkanizace.....	26
3.2 VLASTNOSTI A POUŽITÍ NBR	27
4 PLNIVA	28
4.1 ROZDĚLENÍ PLNIV	28
4.2 CHARAKTERISTIKA PLNIV	28
4.3 SVĚTLÁ PLNIVA	30
4.3.1 Silika (srážený oxid křemičitý SiO ₂).....	30
4.3.1.1 Organosilany	31
4.3.2 Vrstevnaté silikáty.....	31
4.3.2.1 Kaolín.....	32
4.3.2.2 Talek (mastek, klouzek).....	32
4.3.2.3 Montmorillonit (MMT).....	32

4.4	STRUKTURA NANOKOMPOZITU POLYMER – JÍL.....	33
5	TRANSPORTNÍ JEVY	35
5.1	PERMEACE KAPALIN	37
5.2	FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ TRANSPORTNÍ PROCESY.....	37
5.2.1	Povaha plynu	37
5.2.2	Povaha polymeru.....	37
5.2.3	Povaha síťování.....	38
5.2.4	Vliv plastifikátorů	39
5.2.5	Vliv teploty.....	40
5.2.6	Vliv plniv	40
6	KOMPATIBILITA POLYMER – CHLADIVO	42
7	MECHANICKO – DYNAMICKE VLASTNOSTI PRYŽE	44
II	PRAKTICKÁ ČÁST	46
8	POUŽITÉ PŘÍSTROJE A CHEMIKÁLIE, METODY HODNOCENÍ.....	47
8.1	RUBBER PROCESS ANALYZER 2000 (RPA)	47
8.2	TRHACÍ STROJ TENSOMETER 2000.....	49
8.2.1	Tahová zkouška.....	49
8.2.2	Strukturní pevnost – stanovení odolnosti proti dalšímu trhání (metoda trouser)	50
8.3	TVRDOST SHORE A.....	51
8.4	ZKOUŠKA PLYNOTĚSNOSTI	51
8.4.1	Popis měření.....	52
8.4.2	Výpočet permeace	53
8.4.3	Metodika měření	54
8.5	TRVALÁ DEFORMACE V TLAKU PŘI KONSTANTNÍ DEFORMACI.....	55
8.6	POUŽITÉ MATERIÁLY	56
8.6.1	Plniva.....	56
8.6.2	Chemikálie	56
8.7	PŘÍPRAVA KAUČUKOVÝCH SMĚSÍ	56
8.7.1	Směsi na bázi EPDM	56
8.7.2	Směsi na bázi NBR	57
8.8	PŘÍPRAVA VULKANIZÁTŮ	58
8.9	OZNAČENÍ KAUČUKOVÝCH SMĚSÍ A VULKANIZÁTŮ	58
9	VÝSLEDKY A DISKUZE	59
9.1	SMĚSI A VULKANIZÁTY EPDM.....	59
9.1.1	Vulkanizační charakteristiky.....	59
9.1.2	Tvrdost Shore A	61
9.1.3	Tahová zkouška.....	62
9.1.4	Strukturní pevnost – odolnost proti dalšímu trhání.....	63
9.1.5	Trvalá deformace.....	64
9.1.6	Permeace	65

9.1.7	Mechanicko – dynamické vlastnosti	66
9.2	SMĚSI A VULKANIZÁTY NBR.....	71
9.2.1	Vulkanizační charakteristiky.....	71
9.2.2	Tvrdost Shore A	73
9.2.3	Tahová zkouška.....	74
9.2.4	Strukturní pevnost – odolnost proti dalšímu trhání.....	75
9.2.5	Trvalá deformace.....	76
9.2.6	Permeace	77
9.2.7	Mechanicko – dynamické vlastnosti	78
ZÁVĚR		83
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....		84
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK		89
SEZNAM OBRÁZKŮ		92
SEZNAM TABULEK.....		95
SEZNAM PŘÍLOH.....		96

ÚVOD

S kaučukem se Evropané poprvé setkali na konci 15. století, kdy Kolumbovi námořníci pozorovali hry amerických domorodců s pružnou koulí, kterou bychom dnes mohli nazvat míčem. Indiáni tento míč vyrobili z vyschlé tekutiny, která vytékala z poraněných stromů dnes známých pod názvem *Hevea brasiliensis*. Původně byl kaučuk používán k výrobě nepromokavého plátna a obuvi. Ovšem vlastnosti těchto výrobků nebyly uspokojivé.

Průlom nastal o téměř 350 let později, v roce 1839, kdy Charles Goodyear položil základ gumárenství objevením vulkanizace. Díky tomuto procesu se staly kaučukové produkty (pryže) praktickými.

Od objevu vulkanizace uplynulo přibližně 170 let, během kterých si pryžové výrobky vydobily pevné postavení v mnoha průmyslových odvětvích. Jedním z nich je automobilový průmysl.

Na trhu se objevují nové a modernizované typy automobilů, které mají za úkol, kromě dalších, poskytnout cestujícím co největší pohodlí a komfort. K tomu přispívá i klimatizační systém, který jistě oceníme především v horkých letních dnech. Těsnící prvky používané v klimatizačních okruzích musí splňovat řadu kritérií, a jedním z nejdůležitějších je co nejmenší únik chladicího média. Neméně důležitou roli hraje i cena materiálů, které se k výrobě těsnění použijí. I když se v současnosti využívá tří druhů elastomerů, HNBR, NBR a EPDM, pro naše účely jsme použili vzhledem k omezené dostupnosti HNBR pouze EPDM a NBR kaučuky.

Při navrhování kaučukové směsi musí být brán ohled především na její zpracovatelnost, výsledné vlastnosti výrobku a také na jeho cenu. Z těchto důvodů je velmi důležitá správná volba elastomeru a plniva. Nedávno se na trhu objevila nová třída plniv, tzv. vrstevnatých silikátů, s jejichž pomocí je možné dosáhnout v oblasti mechanických vlastností a plyno-
propustnosti velmi dobrých výsledků.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 KAUČUKOVÁ SMĚS

Pojmem kaučuková směs se rozumí směs přírodního nebo syntetického kaučuku s dalšími přísadami, kterými se upravuje její zpracovatelnost, umožňuje vulkanizace a určují konečné vlastnosti vulkanizátu. Kvalita vulkanizátu je jedním ze základních předpokladů pro kvalitní hotový gumárenský výrobek. Jednotlivé části výrobku mají rozdílné funkce, a proto se také liší druhy směsí, které tyto části tvoří nebo je spojují [1].

1.1 Složení kaučukové směsi

Skladba kaučukových směsí je doposud někde mezi vědou a uměním. Praktické zkušenosti a teoretické vědomosti mnohokrát ušetří spoustu experimentální práce. Stejně tak dobrých výsledků je možné dosáhnout mnohými cestami s použitím nejrůznějších druhů základních surovin a přísad. Přitom je však třeba splnit celou řadu požadavků na kaučukovou směs a vulkanizát, případně na celý výrobek [1].

Kaučuková směs vzniká přidáním těch přísad do kaučuku, které umožňují jeho vulkanizaci a dávají výrobku (vulkanizátu – pryži) žádané vlastnosti. Vmícháme-li do kaučuku jen některé přísady a vynecháme některou ze složek kaučukové směsi (např. některou ze složek vulkanizačního systému nebo celý vulkanizační systém), připravíme předsměs, neboli béc (z angl. batch). Nejběžnější jsou předsměsi složené z kaučuku, změkčovadla a plniva. Zbývající složky se do předsměsi přidávají až před definitivním zpracováním kaučukové směsi a její vulkanizací [2].

1.1.1 Kaučuk

Základní složkou kaučukové směsi je kaučuk. Kaučuk je elastomer schopný vulkanizace, tj. polymer, který je možné převést chemickou reakcí z lineárního, nebo rozvětveného stavu do rovnoměrně zesíťovaného stavu, a který je při běžné teplotě malou silou značně deformovatelný bez porušení [2, 3].

1.1.2 Přísady

Přísady se do kaučuku dávkuje tak, že se jejich množství přepočítává na určité množství kaučuku. Vžilo se označení **dsk**, které znamená počet hmotnostních dílů přísady přidávané

na sto hmotnostních dílů kaučuku (v angl. phr – parts per hundred rubber). Např. počet gramů na 100 g kaučuku nebo počet kilogramů na 100 kg kaučuku [2, 4, 5].

1.1.2.1 Vulkanizační přísady

Jednu nebo častěji několik složek, přidávaných do kaučuku v poměrně malé koncentraci (několik dsk), které po vhodném zahřátí kaučukové směsi způsobí chemickou reakcí s kaučukem jeho vulkanizaci, nazýváme souhrnně vulkanizačním systémem. Původně to byla samotná síra, později k ní přibyly další látky, které vulkanizaci urychlily anebo zlepšily její účinnost a vlastnosti vulkanizátu. Staly se tak se sírou složkami vulkanizačního systému. Při vulkanizaci sírou se dnes přidávají aktivátory a urychlovače, někdy také inhibitory navulkanizace [2].

Vulkanizační činidlo je základní složkou vulkanizačního systému. Vulkanizační činidla jsou látky schopné vytvářet chemickou reakcí příčné vazby mezi řetězci kaučukového uhlovodíku. S nástupem syntetických kaučuků se objevily i nové vulkanizační systémy, a tedy i nová vulkanizační činidla. Ačkoliv uplynulo od objevu teplé vulkanizace více než 130 let a bylo navrženo mnoho látek schopných vytvářet příčné vazby, zůstává elementární síra nejběžnějším a současně nejdůležitějším vulkanizačním činidlem. Používají se však i jiná vulkanizační činidla, jako dialkyl- a diacylperoxydy, reaktivní pryskyřice, oxidy kovů a další látky [2, 3].

Urychlovače mají při sirné vulkanizaci tyto účinky:

- zvyšují rychlost vulkanizace,
- významně zvětšují síťovací účinnost síry (v přítomnosti aktivátoru) a tím současně zmenšují modifikaci řetězců kaučukového uhlovodíku, čímž zlepšují i stárnutí pryže,
- umožňují upravovat vulkanizační průběh podle požadavků technologie a současně podle požadavků na vlastnosti vulkanizátu,
- zmenšují závislost rychlosti vulkanizace na teplotě, tj. snižují její aktivační energii.

Aktivátory vulkanizace také zmenšují závislost rychlosti vulkanizace na teplotě, ale především podstatně zvětšují účinnost vulkanizační reakce.

Inhibitory navulkanizace prodlužují zpracovatelskou bezpečnost, aniž by prakticky ovlivňovaly rychlost vlastního síťování. Dobu vulkanizace tedy prodlouží o tolik, o kolik prodlouží dobu zpracovatelské bezpečnosti (navulkanizace) [2].

1.1.2.2 Antidegradanty

Vulkanizovaný kaučuk je třeba chránit proti škodlivému vlivu prostředí, v němž je používán. Proto se do kaučukové směsi přidávají sloučeniny, které jsou schopny chránit výrobek po dlouhou dobu před degradací. Nazýváme je antidegradanty. Pro ochranu pryže před účinky kyslíku jsou přidávány do kaučukových směsí antioxidanty a pro ochranu před degradací ozonem antiozonanty. Souhrnně také často mluvíme o antidegradačním systému [2].

1.1.2.3 Plniva

Ve většině kaučukových směsí jsou obsažena plniva. Jedná se o látky tuhé konzistence, většinou práškové, které mohou významně měnit téměř všechny vlastnosti pryže. Přidávají se ke kaučuku ve velkých koncentracích, řádově 50 dsk až 100 dsk, v některých případech i více, např. až 200 dsk [2].

1.1.2.4 Změkčovadla

Jsou to nízkomolekulární látky, většinou kapalné oleje, které zlepšují zpracovatelnost kaučukových směsí a snižují tvrdost vulkanizátů a jejich modul. Současně snižují teplotu skelného přechodu použitého kaučuku. Většinou zlevňují kaučukovou směs a tím i výrobek, neboť to bývají nejlevnější složky kaučukové směsi. Nejpoužívanějšími změkčovadly jsou olejovité produkty odpadající při zpracování ropy nebo uhelných dehtů jako destilační zbytky [2].

1.1.2.5 Zvláštní přísady

Přidávají se jen do některých kaučukových směsí pro dosažení určitých speciálních vlastností pryže nebo směsi. Patří k nim např. nadouvadla, pigmenty, prostředky pro spojování pryže s kovy a vlákny, retardéry hoření (zhášedla) apod. [2].

1.2 Příprava kaučukových směsí

Příprava a míchání kaučukových směsí je jedním z nejdůležitějších procesů gumárenské technologie. Gumárenská směs představuje složitý mnohosložkový a polydisperzní systém kaučuku s přísadami různého chemického složení a nacházejících se v různém fyzikální stavu (nejčastěji v pevném nebo kapalném) [1].

Vzájemná mísitelnost kaučuku a přísad nacházejících se převážně v práškovitém stavu bude záviset na jejich velikosti, tvaru, povrchu částic apod. Jednotlivé přísady se přidávají v malých množstvích, mají však velký vliv na fyzikálně–mechanické vlastnosti vulkanizátů, proto musí být ve směsi dokonale homogenně rozptýlené – dispergované [1, 6].

Kaučukové směsi se připravují dvou nebo třístupňovým způsobem. Pro každý typ směsi je režim míchání jiný, existuje však určitá posloupnost přidávání přísad, kterou je třeba dodržovat při přípravě jakékoliv směsi. Jestliže směs obsahuje více druhů kaučuku, běče, zamíchávají se tyto jako první. Zároveň se mohou přidávat ručně navažované chemikálie, avšak pro proces míchání je nevhodnější, když se co nejvíce přísad dávkuje automaticky ze zásobníků. Po dosažení vypouštěcí teploty nebo času směs vypadne na homogenizační dvouválec kde se zhomogenizuje a zhomogenizovaný pás směsi se dopravníkem přepraví na zásobovací dvouválec a odtud se po průchodu přes separační roztok ochladí ve vzduchové chladničce. Některé novější a modernější míchací linky mají pod hnětacím strojem místo homogenizačního dvouválce zabudovaný vytlačovací stroj, kde se první stupeň směsi zhomogenizuje a vytlačí ve formě pásu. Nakonec se ochlazená směs (max. 40 °C) seká na listy nebo se esovitě ukládá na palety [1].

Při přípravě prvního stupně směsí se přidávají do hnětacího stroje tyto suroviny a chemikálie:

- kaučuky, běče,
- plniva,
- změkčovadla,
- aktivátory vulkanizace,
- antidegradanty,
- speciální přísady.

Při přípravě druhého stupně směsi je důležité přesně navažovat předepsaný základ z prvního stupně a také dávkovat do hnětacího stroje všechny vulkanizační přísady. Po dosažení předepsaného míchacího času se směs vypustí na dvouválec pod hnětacím strojem, kde se zhomogenizuje. Proces chlazení je stejný jako při přípravě prvního stupně.

Při přípravě druhého stupně směsí se přidávají do hnětacího stroje tyto suroviny a chemikálie:

- základ prvního stupně směsi,
- vulkanizační činidla,
- urychlovače vulkanizace,
- inhibitory navulkanizace.

Při třístupňové přípravě směsi je postup podobný a je rozložený do tří stupňů, přičemž posledním stupněm je opět zamíchání vulkanizačních přísad. Za druhý stupeň se považuje přepracování prvního stupně směsi v hnětacím stroji nebo na dvouválcích. Při třístupňové přípravě směsí se podstatně zlepšuje dispergace přísad, dosáhne se požadované viskozity směsi, zlepšují se fyzikálně–mechanické a dynamické vlastnosti vulkanizátu [1].

1.3 Zařízení pro míchání kaučukových směsí

Gumárenské směsi je možné připravovat na dvouválcích, v hnětičích nebo kontinuálních hnětičích, při dvoustupňovém míchání se používá kombinace těchto zařízení [6].

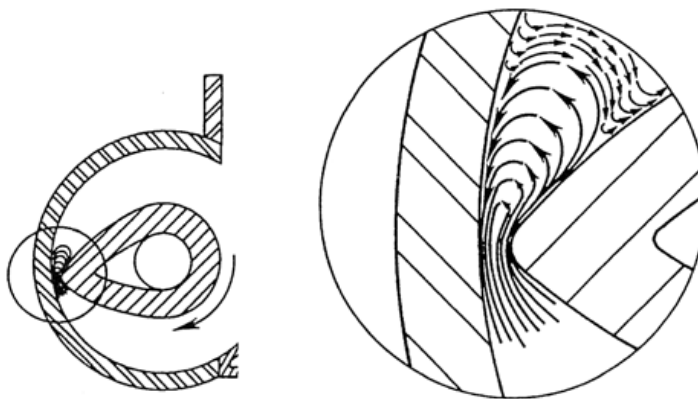
1.3.1 Míchání na dvouválcích

Směs se promíchává mezi dvěma válci, kde vlivem skluzu vznikají smyková napětí. Ve šterbině se vytvoří návalek, homogenizace se dosahuje prořezáváním a překládáním vrstvy směsi opásávající přední válec. Tento způsob míchání je málo produktivní, k přípravě směsí se používá hlavně v laboratorních podmínkách [6].

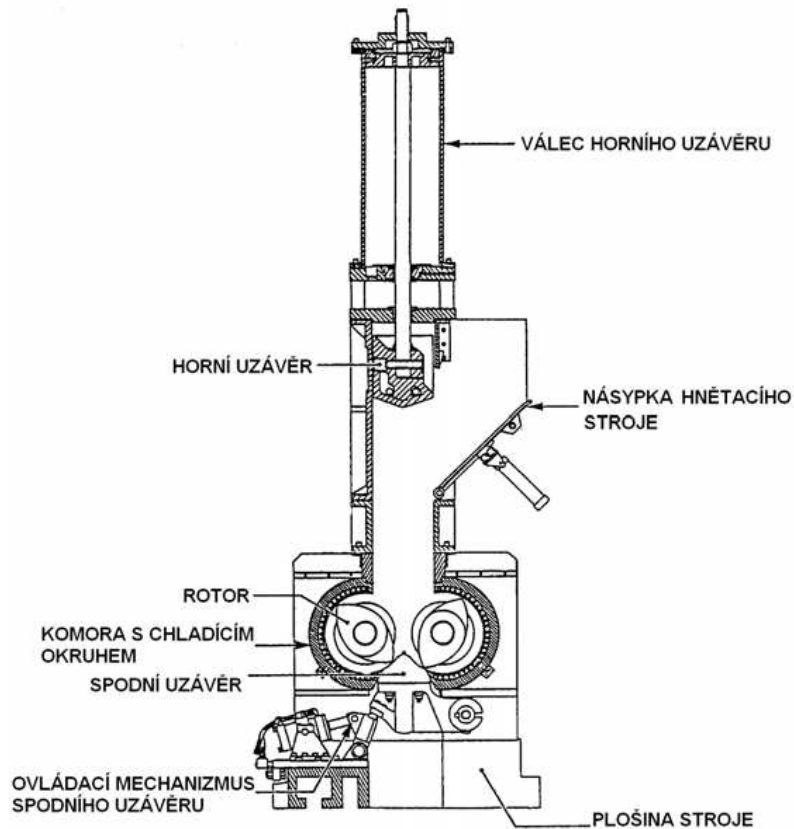
1.3.2 Vnitřní hnětič

Ve vnitřním hnětiči se kaučuková směs míchá působením velkých smykových napětí pod tlakem v uzavřené komoře. Rotory se otáčejí opačným směrem a s rozdílnými otáčkami, zajišťují příčný pohyb materiálu a vyvolávají smyková napětí, přičemž se směs promí-

chává mezi rotory a mezi rotory a stěnou míchací komory. Intenzitu míchání lze ovlivnit počtem otáček rotorů, tlakem přítlačného klátu a stupněm zaplnění komory hnětiče směsí. Míchací účinek závisí také na teplotě a tlaku, čase a geometrii rotorů [6].



Obr. 1 Mechanismus míchání směsi v komoře hnětiče [6]



Obr. 2: Konstrukční prvky hnětacího stroje [6]

2 ETYLEN-PROPYLENOVÉ ELASTOMERY (EPM, EPDM)

EPM a EPDM jsou amorfní kopolymery respektive terpolymery s obsahem propylenu 40 až 50 %. Připravují se roztokovou polymerací ethylenu s propylenem, popř. těchto dvou monomerů s nekonjugovaným dienem v přítomnosti katalyzátorů Zieglerova typu.

Terpolymery etylenu a propylenu s nekonjugovaným dienem (EPDM) obsahují dvojné vazby jen na postranních substituentech, takže hlavní řetězec jejich makromolekul je plně nasycený. Obsah dienu, s nímž vzrůstá rychlost vulkanizace terpolymerů EPDM, činí zpravidla 3 – 5 %, výjimečně 10 % (v druzích s velmi rychlou vulkanizací a schopností kovulkanizace s jinými kaučuky pro všeobecné použití) [2, 7–10].

2.1 Výběr termonomeru

Na počátku vývoje etylen-propylenových kaučuků se nejprve rychleji rozvíjela výroba EPM. Tento kopolymer je plně nasycený a musí se vulkanizovat peroxidy. Později byl postupně řešen problém vhodného termonomeru, který by umožnil vulkanizaci sirnými systémy. Počáteční snaha použít levných, snadno dostupných necyklických konjugovaných dienu nebyla úspěšná. Brzy bylo jasné, že je třeba zaměřit se na nekonjugované dieny s přímým řetězcem a dále na mono-, bi- a tricyklické dieny. Při použití takových termonomerů je přirozeným požadavkem, aby kopolymerovala pouze jedna dvojná vazba. Druhá pak zůstává v substituentu na řetězci a je k dispozici pro vulkanizační reakci [11].

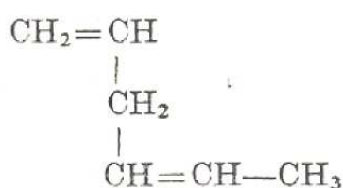
Ideální termonomer pro EPDM by měl splňovat tyto požadavky:

- měl by být levný,
- kopolymerace by měla probíhat do 100% konverze,
- nesmí vznikat gel,
- průběh vulkanizace terpolymeru by měl být při použití běžných sirných systémů podobný jako u jiných uhlovodíkových kaučuků,
- terpolymer by měl být schopný kovulkanizace s jinými uhlovodíkovými kaučuky,
- měl by mít dobrou konfekční lepivost a pevnost v nevulkanizovaném stavu [11].

Experimentálně byly odzkoušeny snad všechny známé nekonjugované dieny, ale jen tři z nich se nyní používají průmyslově:

- 1,4-hexadien (HD, Obr. 3),
- dicyklopentadien (DCPD, Obr. 4),
- 5-etyliden-2-norbornen (ENB, Obr. 5)

Dosud použité termonomery však nespĺňujú súčasne všetky požiadavky na cenu, kopolymeraci a vulkanizaci. Nejméně reaktivní při polymeraci je z těchto tří monomerů 1,4-hexadien. Ten dává terpolymer s vyhovujícími vlastnostmi a poměrně rychle vulkanizující [11].



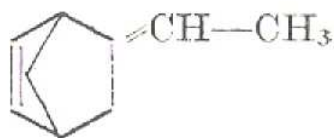
Obr. 3: 1,4-hexadien [3]

Nejlevnějším z těchto tří monomerů je DCPD. Při polymeraci je mnohem aktivnější než HD vlivem větší reaktivity dvojné vazby v přemostěném kruhu. Zbývající dvojná vazba v pětičlenném kruhu zůstává pro vulkanizaci. Ovšem tato dvojná vazba je při vulkanizaci sírou poměrně málo aktivní, tzn. že ty druhy EPDM, které mají DCPD jako třetí monomer, vulkanizují pomaleji než ostatní druhy.



Obr. 4: Dicyklopentadien [3]

Přestože ENB je nejdražším nekonjugovaným dienem vhodným jako třetí monomer pro EPDM, dává se mu v moderních typech rychle vulkanizujících kaučuků přednost před ostatními komonomery. Při zpracování umožňuje vedle rychlejší vulkanizace také kovulkanizaci s jinými druhy kaučuku, což má neobyčejný význam z hlediska zvýšení odolnosti těchto kaučuků proti praskání ozónem [3, 11].



Obr. 5: 5-etyliden-2-norbornen [3]

V nedávné době byla objevena technologie, která umožňuje přidavek přibližně 3 hmot. % 5-vinyliden-2-norbornenu (VNB) jako termonomeru pro výrobu EPDM. Bylo prokázáno, že VNB je nejúčinnější dien pro síťování pomocí peroxidů [12].

2.2 Vulkanizace EPDM

Terpolymery na rozdíl od EPM mají ve svých makromolekulách v bočních řetězcích dvojně vazby s četností 5 – 15 vazeb C=C na 1000 atomů uhlíku. Použití vulkanizačních systémů není proto tak omezené jako u EPM [11].

2.2.1 Vulkanizace sírou

Vývoj terpolymerů byl veden tak, aby umožnil právě tento nejběžnější a v mnoha směrech výhodný způsob vulkanizace, který se osvědčil u kaučuků dienového typu a byl rozpracován do značných podrobností.

Základní vulkanizační systém obsahuje:

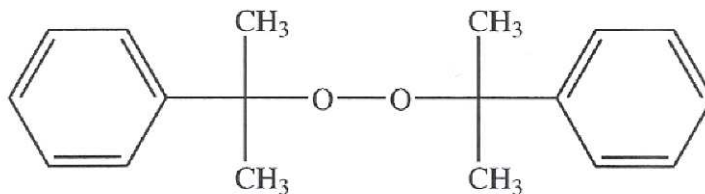
- síru jako vulkanizační činidlo,
- urychlovače – thiazoly, sulfenamidy,
- ultraurychlovače – thiuramy, dithiokarbamáty.

Rychlost vulkanizace EPDM účinkem sirných systémů závisí na obsahu a typu dienu. Při daném obsahu dvojných vazeb v terpolymeru dává nejpomalejší vulkanizaci dicyklopentadien a středně rychlou 1,4-hexadien. Nejrychlejší jsou vulkanizace v přítomnosti etylidennorbornenu [3, 11].

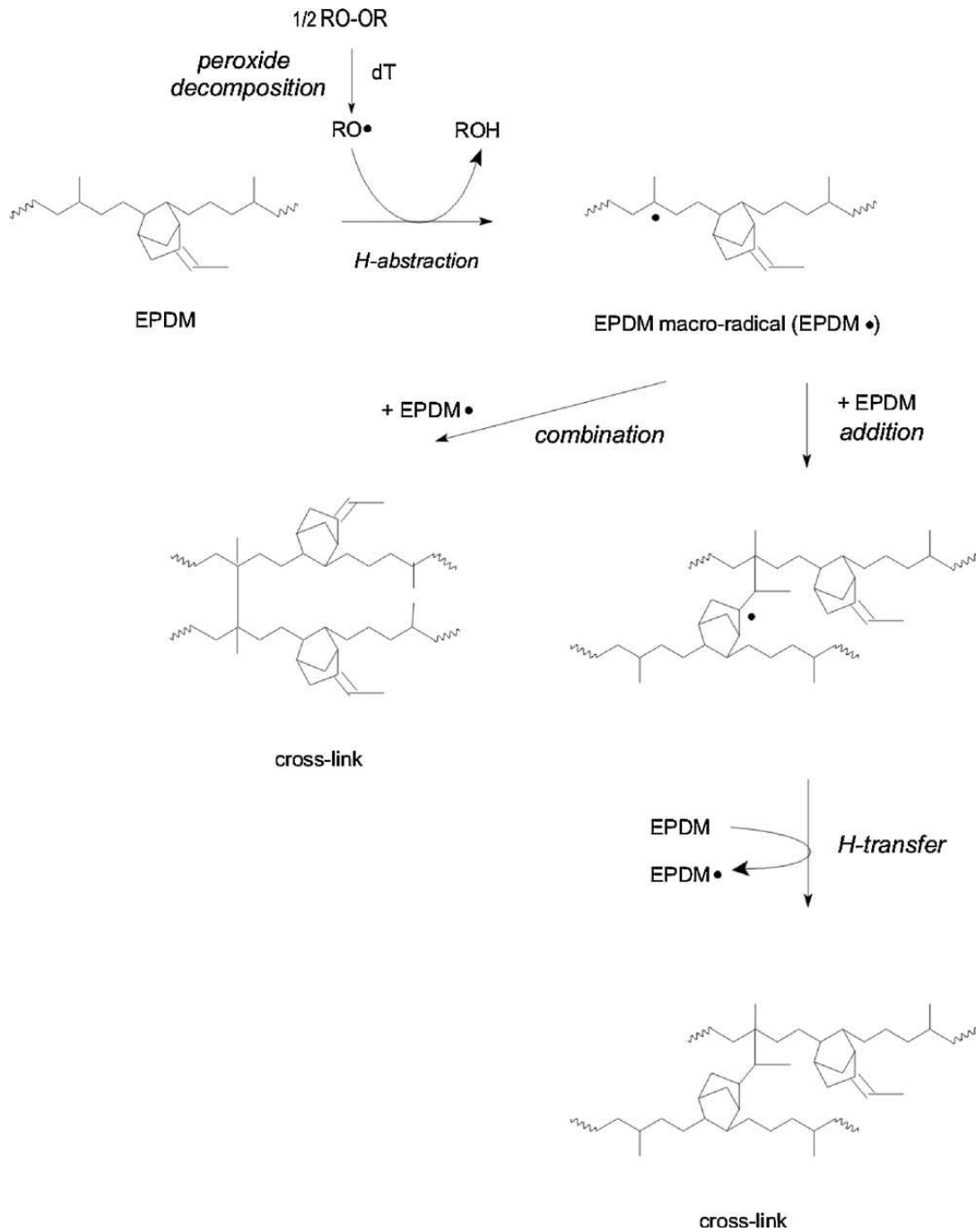
2.2.2 Vulkanizace peroxidy

Sítování pomocí peroxidů je známé od roku 1915 kdy Ostromyslenski odhalil, že přírodní kaučuk může být převeden do sesíťovaného stavu pomocí dibenzoyl peroxidu. Nicméně využití peroxidů jako vulkanizačních činidel se začalo rozvíjet až s rozvojem plně nasycených etylen-propylenových kopolymerů na počátku 70. let minulého století.

I když dien v EPDM umožňuje vulkanizaci sírou, přesto se někdy uplatňuje pro terpolyмеры také peroxidová vulkanizace. Peroxidové vulkanizáty EPDM se vyznačují poměrně vysokou tepelnou odolností a odolností vůči trvalé deformaci, čehož se s výhodou využívá např. u hadiček k chladičům. Nejpoužívanějším peroxidem pro vulkanizaci je dicumyl peroxid (DCP, Obr. 6) [11, 13].



Obr. 6: Dicumyl peroxid [13]



Obr. 7: Obecné reakční schéma peroxidové vulkanizace EPDM s ENB jako diemem [12]

Typ a koncentrace dienu, poměr etylenu a propylenu, distribuce molekulové hmotnosti EPDM, stupeň větvení EPDM, použití přísad a teplota vulkanizace mají vliv na účinnost peroxidové vulkanizace [12].

2.3 Vlastnosti a použití EPDM

EPDM terpolymery mají vynikající stabilitu proti stárnutí a chemikáliím a relativně vysokou schopnost plnění. Nevýhodou je jejich malá konfekční lepivost (adheze ke kovům), způsobená nepřítomností polárních skupin, a proto nejsou vhodné pro výrobu běhounů pneumatik. Velmi dobrá je jejich odolnost proti polárním činidlům – kyselinám, alkáliím a alkoholům. Naproti tomu odolnost proti nepolárním organickým rozpouštědlům, pohonným látkám a olejům je malá [8].

Hlavní aplikační oblastí EPDM je oblast mezi kaučuky pro všeobecné použití a kaučuky speciálními. Největší spotřebu představují výrobky pro automobily, např. hadice, okenní těsnění. Dále se používá k výrobě technické pryže, na izolace nízkonapěťových kabelů. EPDM se vyznačuje také výbornou odolností proti ozónu a nepotřebuje prakticky ochranu antiozonanty. Tato vlastnost, spolu s odolností proti ultrafialovému záření a praskání, které je způsobené povětrnostními vlivy, umožňuje jeho použití na střešní krytiny a jiné venkovní aplikace. Teplovzdornost EPDM umožňuje jeho použití na výrobky trvale vystavené teplotě 100 °C v prostředí obsahujícím kyslík a teplotě až 160 °C v prostředí bez kyslíku, např. v páře [3].

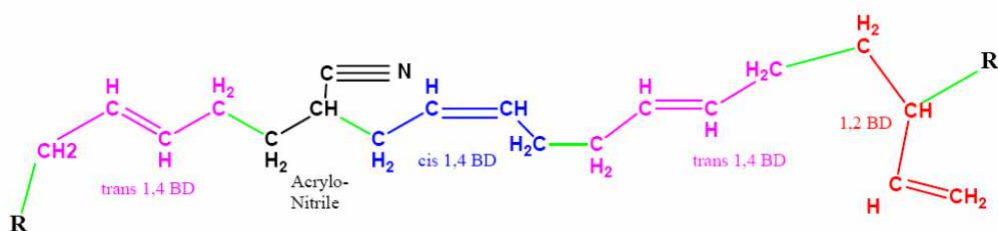
3 BUTADIEN-AKRYLONITRILOVÝ KAUČUK (NBR, NITRILOVÝ KAUČUK)

NBR je jedním z nejdůležitějších syntetických kaučuků pro svoje speciální vlastnosti a použití. Patří mezi olejivzdorné kaučuky. Tyto kaučuky mají podstatně polárnější charakter než kaučuky pro všeobecné použití. V jejich odolnostech vůči olejům jsou však velké rozdíly. Čím polárnější olej, tím polárnější musí být kaučuk, z něhož vyrobená pryž mu má odolávat [2, 14, 15].

Butadien-akrylonitrilový kaučuk nebo jiné typy nitrilových kaučuků se vyrábějí radikálovou kopolymerací butadienu s akrylonitrilem. Směs obou monomerů polymeruje v emulzi za iniciace redoxním systémem po dobu asi 12 hodin do konverze 75 až 80 %. Původně se používalo teploty polymerace kolem 50 °C, později se teplota polymerace snížila na 30 °C a dnes převažují studené typy nitrilkaučuků, vyrobené polymerací při teplotě kolem 5 °C. Obsah akrylonitrilu se ustálil na těchto množstvích:

malý obsah	18 – 22 %
střední obsah	26 – 28 %
zvýšený obsah	30 – 32 %
vysoký obsah	38 – 40 %

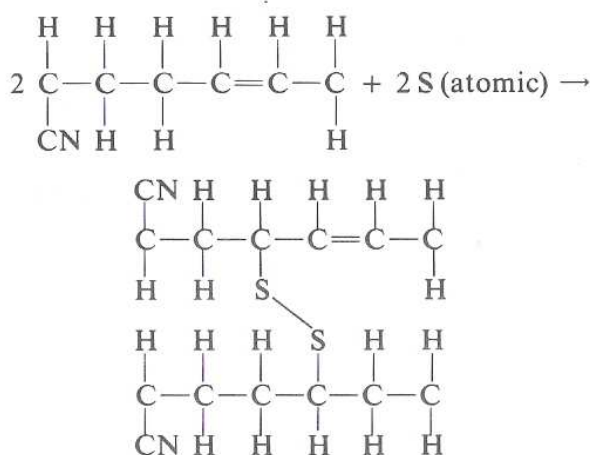
Molekulová hmotnost produktů bývá okolo 300 000. Během emulzní kopolymerace butadienu s akrylonitrilem vstupuje butadien do řetězce v poloze *trans*-1,4, *cis*-1,4 i 1,2 (viz Obr. 8). Při mechanické deformaci nekystalizuje. Nitrilkaučuk bývá poněkud zabarven a charakteristicky zapáchá [8, 16–19].



Obr. 8: Struktura NBR [16]

3.1 Vulkanizace NBR

Vulkanizační systém pro NBR je velmi podobný těm, které se používají u přírodního kaučuku a SBR. Všechny tyto kaučuky se vulkanizují pomocí síry. Systém síra – akcelerátor používaný pro SBR můžeme s dostatečnou zárukou úspěchu použít i pro NBR. Na druhou stranu to však neznamená, že by tyto systémy byly stejně vyhovující jako ty speciálně určené pro NBR. Vulkanizační systém pro přírodní kaučuk by se musel upravit, a to tak, že by se snížilo množství síry a zvýšilo množství akcelérátoru. Teorie mechanismu vulkanizace nenasycených polymerů odstartovaly v době, kdy Charles Goodyear objevil proces vulkanizace a od té doby jich byla navržena celá řada. Proces síťování pomocí síry vypadá takto [20]:



Obr. 9: Schéma vulkanizace NBR pomocí síry [20]

3.1.1 Vulkanizace sírou

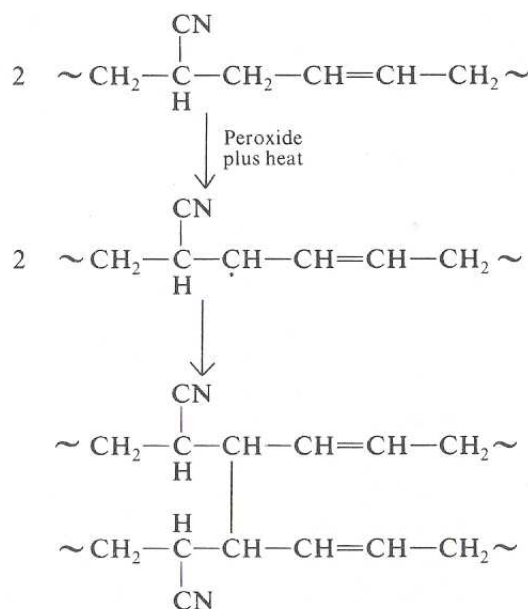
Obvyklý systém pro vulkanizaci NBR zahrnuje použití elementární síry. Jistým faktem však je, že rozpustnost síry v nitrilkaučuku a difúze skrz něj jsou znatelně menší než u přírodního kaučuku nebo SBR. Proto by se z důvodu dostatečné dispergace měla síra přidávat krátce po zahájení míchacího cyklu. Výběr akcelérátoru je omezen pouze představitivostí a důvtipem míchače. Jedním z hojně používaných akcelérátorů je benzothiazyl disulfid (MBTS). Účinnost vulkanizace systému síra – MBTS lze zvýšit přidávkem malého množství (0,05 – 0,5 dsk) sekundárního akcelérátoru, kterým může být např. tetramethylthiuram disulfid (TMTD) nebo tetramethylthiuram monosulfid (TMTM). Jako aktivátorů se používá oxid zinečnatý a kyselina stearová [20].

3.1.2 Vulkanizace pomocí donorů síry

Donory síry jsou nejlépe popsány jako vulkanizační systémy bez elementární síry. Použití donorů síry jako částečné nebo úplné náhrady síry vede k získání vulkanizátů s velmi vysokou tepelnou odolností. Nejvíce používaným donorem síry pro NBR je tetramethylthiuram disulfid, používaný v množství kolem 3,5 dsk [20].

3.1.3 Další možnosti vulkanizace

K vulkanizaci NBR je možné použít peroxidy (např. dicumyl peroxid) nebo jiná oxidační činidla. Mechanismus vulkanizace NBR pomocí peroxidu je znázorněn na Obr. 10:



Obr. 10: Mechanismus vulkanizace NBR pomocí peroxidu [20]

Tepelná odolnost peroxidických vulkanizátů je v porovnání se sirnými vulkanizáty vyšší. Polymery typu SBR a NBR je možné vulkanizovat bez přídavku síry nebo akcelérátoru ohřevem po dobu 1 – 2 hodin za nepřístupu vzduchu při teplotě kolem 200 °C [20].

3.2 Vlastnosti a použití NBR

Významnou vlastností NBR je jejich dobrá odolnost proti působení olejů, která závisí na obsahu akrylonitrilu v kaučuku. Nejlépe odolávají olejům kaučuky s největším obsahem akrylonitrilu. Vulkanizáty jsou odolné vůči zvýšeným teplotám a působení kapalin, např. aromatických a alifatických uhlovodíků, chlorovaných uhlovodíků, heterocyklických sloučenin apod. S rostoucím obsahem akrylonitrilu klesá odrazová pružnost, roste teplota křehnutí, což je důsledek snížení ohebnosti polárních řetězců:

Obsah akrylonitrilu [%]	Teplota křehnutí [°C]
20	-55
26	-47
33	-33
40	-24
52	-16

Z tohoto důvodu se další vývoj výroby NBR kaučuků zaměřuje na kaučuky se zlepšenými vlastnostmi, zejména se zlepšenou odolností proti účinku mrazu (na terpolymery s karbonovými kyselinami), což je u nitrilkaučuků velmi důležité [17, 19, 21].

Díky polární skupině $-CN$ lze NBR dobře míchat s jinými typy kaučuků nebo s plastickými hmotami, zejména s polyvinylchloridem, styren-akrylonitrilem a fenol-formaldehydovými pryskyřicemi, čímž lze připravit výhodné polymerní směsi. Na druhou stranu má nitrilová skupina nepříznivý vliv na elektrické vlastnosti [8, 21]. Rozpustnost rovněž závisí na obsahu akrylonitrilu. Při menším obsahu se snadněji rozpouští v benzenu, při větším v acetonu. Pro dosažení větší elasticity a lepší zpracovatelnosti se jako změkčovadla pro nitrilové kaučuky používá dibutylftalátu nebo trikrezylfosfátu [17, 19]. Následkem nedostatečné krystalizace při tažení vykazují vulkanizáty nízké pevnosti, ale přidávkou aktivních plniv se hodnoty pevností zvýší [8, 17, 19].

Nitrilové kaučuky se používají všude tam, kde výrobky přichází do styku s oleji a pohonnými látkami, např. v automobilovém a leteckém průmyslu, při výrobě paliv apod. Mezi hlavní výrobky tedy patří benzínové hadice, těsnění, klínové řemeny, dopravní pásy, válce pro tiskařský, textilní a papírenský průmysl, olejovzdorné rukavice, tlumící elementy aj. [22–30].

4 PLNIVA

Kaučuk, změkčovadlo a vulkanizační systém tvoří základní směs, která je schopná zpracování a vulkanizace. Ovšem základní směsi se zpracovávají obtížně, pro většinu použití by byly příliš drahé a vulkanizáty z nich získané by pro technické účely byly nepoužitelné. Proto se pro úpravu zpracovatelnosti, získání určitých fyzikálních vlastností a snížení ceny přidávají do kaučukových směsí plniva.

Plniva jsou důležité přísady do kaučukových směsí, které významně mění vlastnosti směsí a ještě více vlastnosti pryže. Jsou to většinou látky tuhé konzistence s velmi malými částicemi, dobře dispergovatelnými v kaučuku [2, 6].

4.1 Rozdělení plniv

Zásadně se rozdělují podle barvy na:

- saze a
- světlá (minerální) plniva.

Z hlediska vlivu na vlastnosti pryže se dělí na plniva:

- aktivní,
- poloaktivní a
- (neaktivní)

Toto druhé rozdělení není přesné. Vystihuje však, že vliv různých plniv na vlastnosti pryže není stejný, ale značně se liší podle typu plniva.

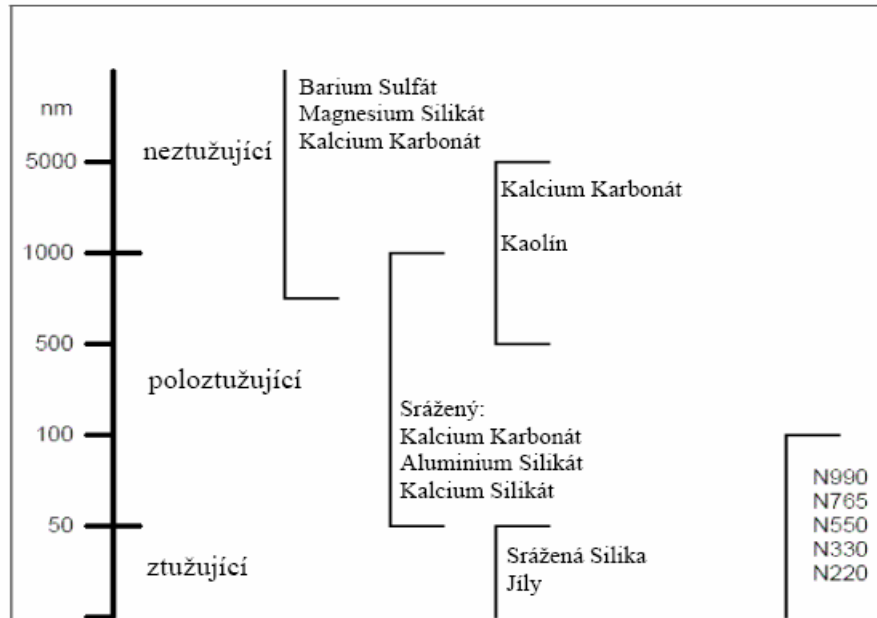
Protože se ztužující účinek plniv v závislosti na jejich vlastnostech plynule mění, lze plniva rozdělit i na:

- ztužující (např. jemné saze, srážená silika),
- poloztužující (např. hrubé saze, srážený CaCO_3 , tvrdý kaolin) a
- neztužující (např. měkký kaolin, mastek) [2, 6].

4.2 Charakteristika plniv

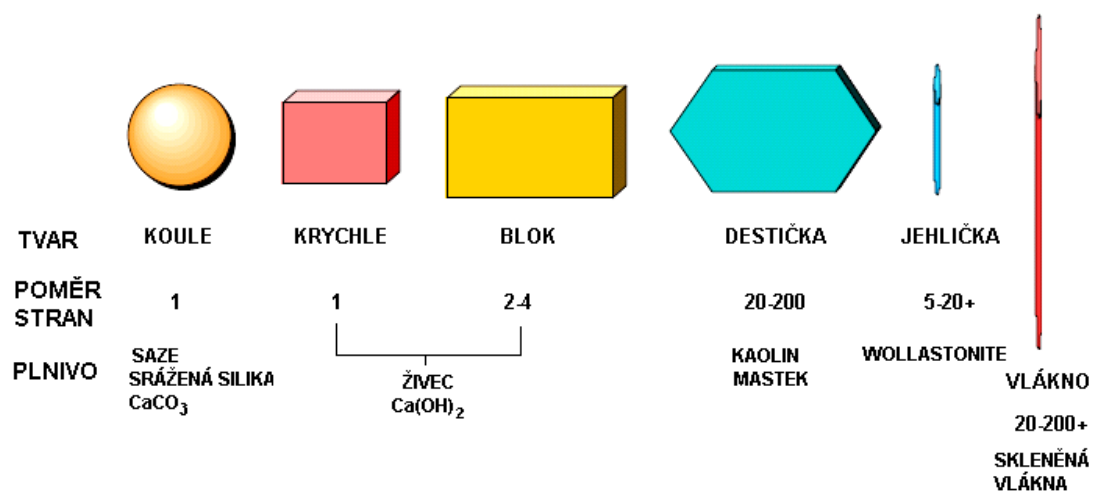
Účinek plniv je dán obecnými základními charakteristikami, které mají vliv na výsledné vlastnosti kaučukové směsi resp. vulkanizátu:

- průměrná velikost částic – nízká průměrná velikost částic a zvýšený specifický povrch mají největší vliv na zvýšení ztužujícího účinku plniva,



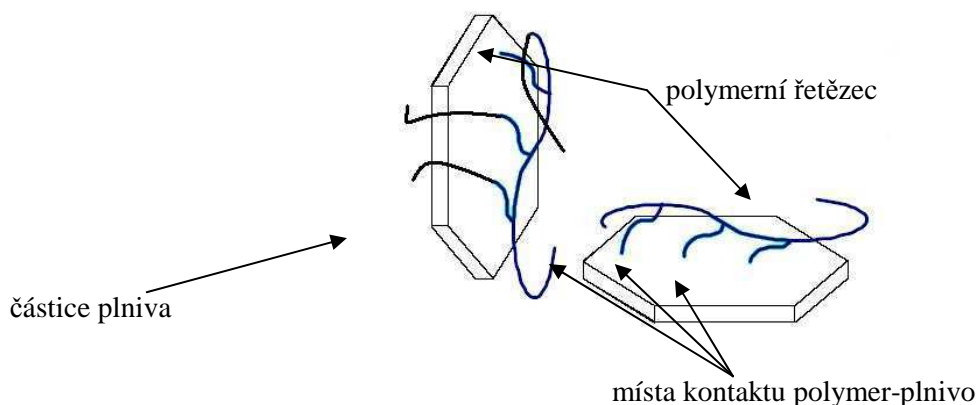
Obr. 11: Rozdělení plniv podle průměrné velikosti částic [31]

- tvar a struktura částic – anisometrické částice mají lepší ztužující vlastnosti než izometrické částice; míra ztužení vychází z většího specifického povrchu částic, který vede k větší ploše kontaktu mezi fázemi a k větší interakci plnivo-polymer,



Obr. 12: Základní idealizované tvary částic plniv [6]

- povrchová aktivita – částice s vyšší povrchovou aktivitou ztužují více než s nižší povrchovou aktivitou [4, 6, 31, 32].



Obr. 13: Ukázka povrchové aktivity částice [31]

4.3 Světlá plniva

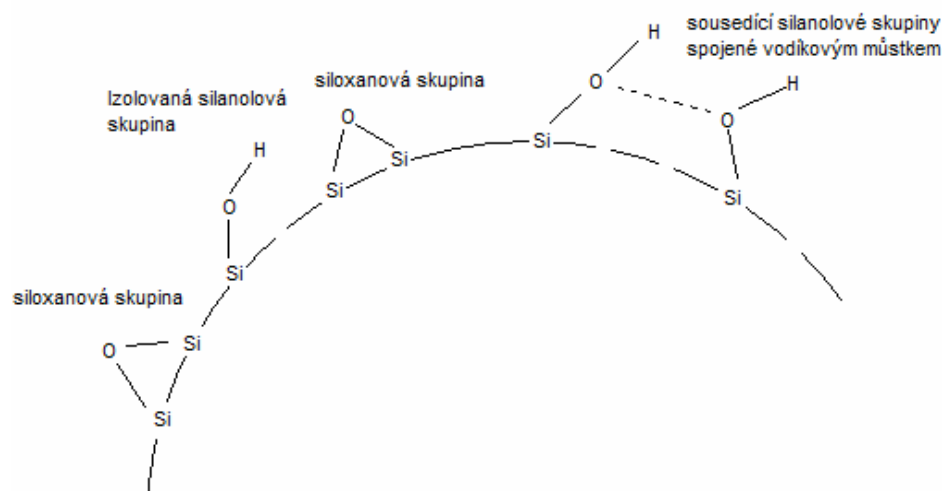
Pro bílé a světle zbarvené výrobky se používají anorganická plniva o různém chemickém složení. Velký ztužující účinek, srovnatelný s aktivními sazemi, vykazují speciální typy oxidu křemičitého. Ostatní světlá plniva mají menší ztužující účinek. Patří sem, kromě dalších typů oxidu křemičitého, především křemičitany, uhličítany a sírany [2].

4.3.1 Silika (srážený oxid křemičitý SiO_2)

Silika je amorfnní formou SiO_2 a vyrábí se srážením roztoku křemičitanu sodného (vodního skla) různými činidly (např. kyselinou sírovou, kyselinou solnou). V procesu srážení siliky vznikají nejprve přibližně kulové primární částice a následně se vytvářejí jejich agregáty a aglomeráty [2, 33].

Povrch siliky mimo obvyklé množství 4–8 % adsorbované a vázané vody obsahuje siloxanové a silanolové skupiny, kterými je určen chemický charakter. Silanolové skupiny na povrchu siliky jsou reaktivní. Vytváří příznivý předpoklad pro chemickou reakci s řetězcem elastomeru prostřednictvím vhodných činidel (např. silanů) a tím zvýšení jejich ztužujícího účinku. Praktický význam mají zatím jen jejich modifikační reakce s organosilany.

Částice siliky vytvářejí v kaučukové matici pevnější částicovou síť než částice sazí. Pevnější částicová síť siliky se u nesésíťované směsi projeví vyšší viskozitou než mají sazové kaučukové směsi [31, 33].



Obr. 14: Povrch siliky [33]

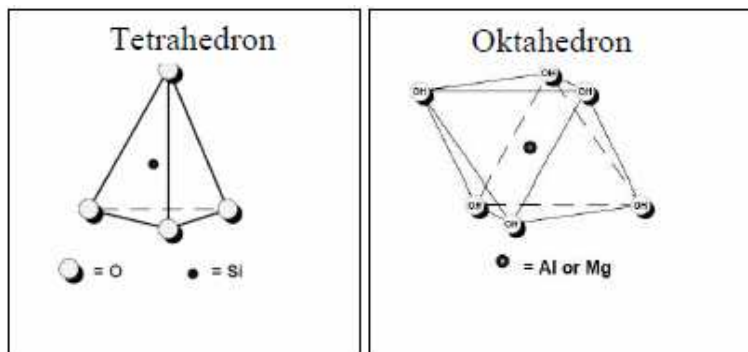
4.3.1.1 Organosilany

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

Disfunkční organosilany tedy v gumárenských směsích umožňují zajistit tzv. chemické ztužování, tj. zavedení kovalentních chemických vazeb mezi plnivo a kaučuk. Otevřely se tím zcela nové možnosti použití minerálních plniv (zvláště vysoce aktivní siliky) ve všech gumárenských aplikacích, včetně výroby pneumatik [31].

4.3.2 Vrstevnaté silikáty

Vrstevnaté silikáty, někdy též nazývané organojíly, jsou tvořeny dvěma základními stavebními strukturami (viz. Obr. 15) [31].



Obr. 15: Základní stavební jednotky vrstevnatých silikátů – Tetrahedron (vlevo), Oktahedron (vpravo) [31]

4.3.2.1 Kaolín

Kaolin je hydratovaný křemičitan hlinitý ze skupiny přírodních jílů s vrstevnatou strukturou a obecným vzorcem $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Skutečné složení se mění podle naleziště, kromě oxidu křemičitého a oxidu hlinitého se mění i poměr ostatních oxidů, které nahrazují Al_2O_3 . Je to nejpoužívanější světlé plnivo.

Úprava kaolinu pro gumárenské účely spočívá v třídění vytěžené suroviny plavením, frakcionováním odstředěním v hydrocyklónech nebo suchou frakcionací proudem vzduchu a dodává se sušený na vlhkost pod 1 %.

Pro směsi na izolaci kabelů se velmi osvědčil kalcinovaný kaolín (žháním zbavený vázané vody) [2, 31, 34].

4.3.2.2 Talek (mastek, klouzek)

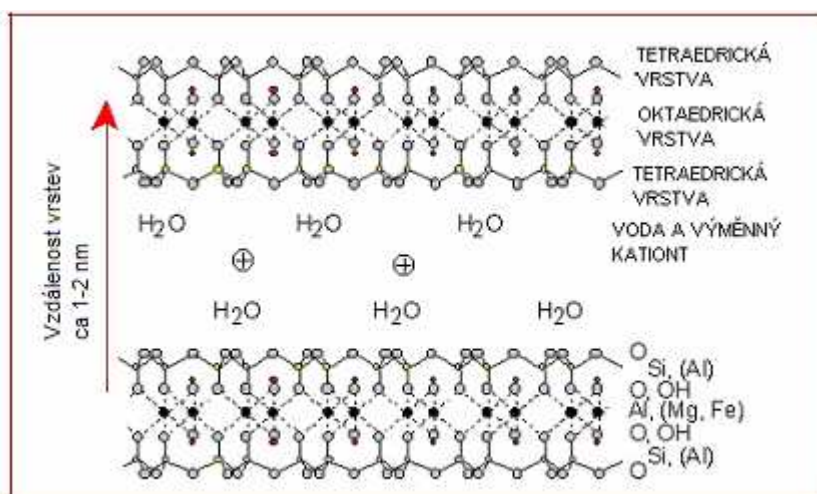
Hydratovaný křemičitan hořečnatý s příměsí křemičitanu hlinitého je minerál na omak mastný (odtud pochází jeden z jeho názvů). Mele se na částice velikosti pod $40 \mu\text{m}$. Jako gumárenské plnivo se používá do směsí pro tepelně odolnou pryž a pro pryž s malou propustností pro plyny, kde se uplatňuje destičkový tvar jeho částic. Talek s velikostí částic pod $6 \mu\text{m}$ je mírně ztužujícím plnivem s měrným povrchem asi $20 \text{ m}^2/\text{g}$, které se dobře vmíchává do směsí a příznivě ovlivňuje jejich chování při vytlačování [2].

4.3.2.3 Montmorillonit (MMT)

Montmorillonit je v praxi nejčastěji používaným nanoplnivem. Montmorillonit byl objeven poblíž francouzského města Montmorillon, kde jsou jeho významná naleziště. Zaso-

by montmorillonitu jsou také v České republice (např. Doupovské hory) a na Slovensku. Barva montmorillonitu je nejčastěji bílá, šedá, případně růžová se žlutými či zelenými odstíny. Vzniká zvětráním čedičových tufů, je běžnou složkou jílovitých hornin a půd. Má velmi široké využití, např. jako jílový výplach ve vrtech a k těsnění vrtů, v keramickém, farmaceutickém, ropném, gumárenském, kosmetickém průmyslu atd.

Montmorillonit patří do skupiny smektitů a dle své struktury je řazen mezi tzv. 2:1 jíly (třívrstvá struktura). Minerál se skládá ze dvou vrstev s tetraedry SiO_4 (T) a jedné vrstvy oktaedru $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ (O) v sendvičovém uspořádání TOT. Toto seskupení se u minerálů periodicky opakuje, přičemž mezi opakujícími se trojvrstevnými je mezivrstevní prostor (interlayer area) vyplněný v normálním stavu vodou a hydratovanými ionty alkalických kovů a kovů alkalických zemin. Kationy se v mezivrstvě vyskytují proto, že vzhledem k nedokonalosti tetraedrické a oktaedrické krystalové mřížky, respektive náhrady Si^{4+} za Al^{3+} v tetraedrech a Fe^{2+} , Mg^{2+} , za Al^{3+} v oktaedrech kompenzují vzniklou nerovnováhu (disbalanci) náboje v mřížce [31, 33–39].



Obr. 16: Struktura montmorillonitu [36]

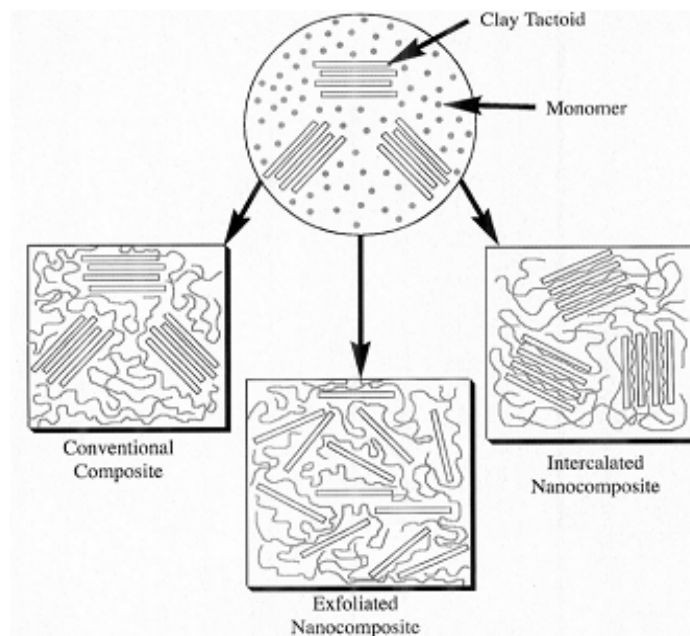
4.4 Struktura nanokompozitu polymer – jíl

Polymerní nanokompozit s jílovým minerálem je složen z částic jílového minerálu, které jsou interkalovány polymerními řetězci, obaleny a stmeleny polymerní maticí. Interkalaci rozumíme zabudování molekul polymeru do vrstevnaté struktury jílu. Interkalace může v těchto případech však dosahovat tak vysokého stupně, že dojde k exfoliaci jílu, kdy jsou silikátové vrstvy od sebe natolik vzdálené, že se již nemůže mluvit o pravidelné vrstevnaté

strukturu, ve které se střídají organické vrstvy se silikátovými vrstvami. Výsledný nanokompozit je pak složen z jednotlivých úplně rozorientovatelných silikátových vrstev plovcích v polymerní matici.

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

- konvenční kompozity
- interkalované kompozity
- exfoliované kompozity

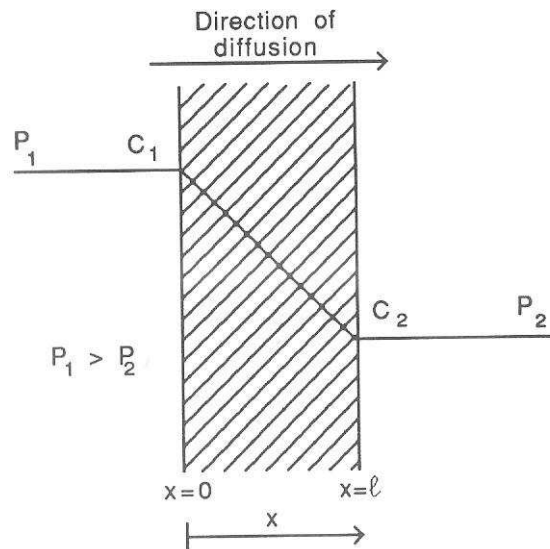


Obr. 17: Rozdělení nanokompozitů typu polymer – jíla [34]

V konvenčních kompozitech existují jílové částice ve svém původním stavu bez proniknutí polymerní matrice do mezivrstev jílu, takže částice jílu působí jako mikroplnivo. V případě interkalovaných kompozitů pronikají polymerní molekuly mezi vrstvy jednotlivých destiček silikátů, které se tímto oddalují, ale celkově zůstávají pohromadě. V exfoliovaném kompozitu jsou jednotlivé vrstvy silikátů zcela odděleny a volně rozptýleny v polymerní matici s určitou průměrnou vzdáleností, která závisí na stupni plnění [31, 33–39].

5 TRANSPORTNÍ JEVY

Transport malých molekul skrz polymerní membrány nastane díky náhodnému pohybu jednotlivých molekul. Hnací silou transportních procesů, které zahrnují sorpci, difúzi a permeaci, je koncentrační rozdíl mezi dvěma fázemi. Snahou těchto procesů je vyrovnání rozdílných koncentrací nebo chemického potenciálu penetrantu ve fázích oddělených membránou [40].



Obr. 18: Molekulová difúze skrz polymerní membránu [41]

Tento proces můžeme popsat na základě prvního Fickova zákona:

$$J = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (1)$$

kde: J difúzní tok

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

$\frac{\partial c}{\partial x}$ koncentrační gradient

Tato rovnice difúze platí pro ustálený stav, kdy se koncentrace s časem nemění [40]. Během difúze se však snižuje gradient, což znamená, že koncentrace nezávisí jen na prostorové souřadnici, ale též na čase. Tuto situaci (neustálený stav) popisuje druhý Fickův zákon [40, 42]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) \quad (2)$$

V ustáleném stavu je difúzní tok konstantní a difúzní koeficient je nezávislý na koncentraci. Poté lze rovnici (1) napsat ve tvaru:

$$J = D \left(\frac{c_1 - c_2}{h} \right) \quad (3)$$

kde: c_1, c_2 koncentrace penetrantu ve fázích oddělených membránou

h tloušťka membrány

V případě transportu plynů a par můžeme koncentrace c_1 a c_2 nahradit tlaky p_1 a p_2 . Podle Henryho zákona platí:

$$c = Sp \quad (4)$$

kde: S koeficient rozpustnosti

Spojením rovnic (3) a (4) dostaneme výraz:

$$J = DS \left(\frac{p_1 - p_2}{h} \right) \quad (5)$$

kde: p_1, p_2 tlaky prostředí oddělených membránou

Součin difúzního koeficientu D a koeficientu rozpustnosti S můžeme označit pojmem permeační koeficient P :

$$P = DS \quad (6)$$

Rovnici (5) pak lze napsat jako [40, 43]:

$$J = P \left(\frac{p_1 - p_2}{h} \right) \quad (7)$$

5.1 Permeace kapalin

Permeace kapalin zahrnuje rozpouštění kapaliny na „přilivové“ stěně membrány, následuje difúze skrz a desorpce z „odtokové“ stěny membrány. Na rozdíl od permeace plynů, polymerní membrány mohou být velmi nabobtnalé penetrující kapalinou a jejich vlastnosti se tím změní. Pro systém polymer – kapalina může být adsorbovaný objem větší o 10 až 20 % než u systému polymer – plyn, kde ve většině případů jsou adsorbovaná množství penetrantu malá. Kapaliny otevírají strukturu polymeru a výsledkem toho je, že rychlost toku skrz membránu může být o dva až tři řády vyšší než v případě plynů. Rovnice popisující transportní chování jsou rovněž založeny na Fickových zákonech, ale difúzní koeficient je v tomto případě funkcí koncentrace, obvykle exponenciální [41].

5.2 Faktory ovlivňující transportní procesy

5.2.1 Povaha plynu

Velikost a tvar molekul penetrantu budou ovlivňovat rychlost transportních procesů uvnitř polymerní matrice. Pokles difúzivity s rostoucí velikostí penetrantu byl prokázán mnoha výzkumy. Nejen velikost, ale i tvar molekuly plynu má znatelný vliv na permeabilitu, např. ploché a protáhlé molekuly mají větší difúzní koeficient než sférické molekuly srovnatelného objemu [40].

5.2.2 Povaha polymeru

Transportní chování daného penetrantu se mění v závislosti na polymeru. Transportní vlastnosti závisí na volném objemu uvnitř polymeru a na pohyblivosti segmentů polymerních řetězců. Pohyblivost segmentů je ovlivněna mírou nenasycenosti, stupněm sesíťování, stupněm krystalinity a povahou substituentů. Také teplota skelného přechodu T_g má silný

vliv na transportní vlastnosti. Polymery s nízkou teplotou skelného přechodu mají větší pohyblivost segmentů a budou mít vyšší difúzivitu.

Je prokázáno, že difúzivita klesá, pokud je míra nenasycenosti polymerního řetězce snížena hydrogenací. Je to z toho důvodu, že nenasycenost polymerních řetězců umožňuje pohyblivost segmentů, zatímco nasycenost řetězců vede k omezení pohyblivosti.

Výsledkem prací zabývajících se difúzí plynů skrz kaučuky bylo, že při nižších stupních sesíťování difúzivita lineárně klesá s rostoucí hustotou sesíťování. Při vyšších stupních sesíťování se rychlost poklesu difúzivity ustaluje.

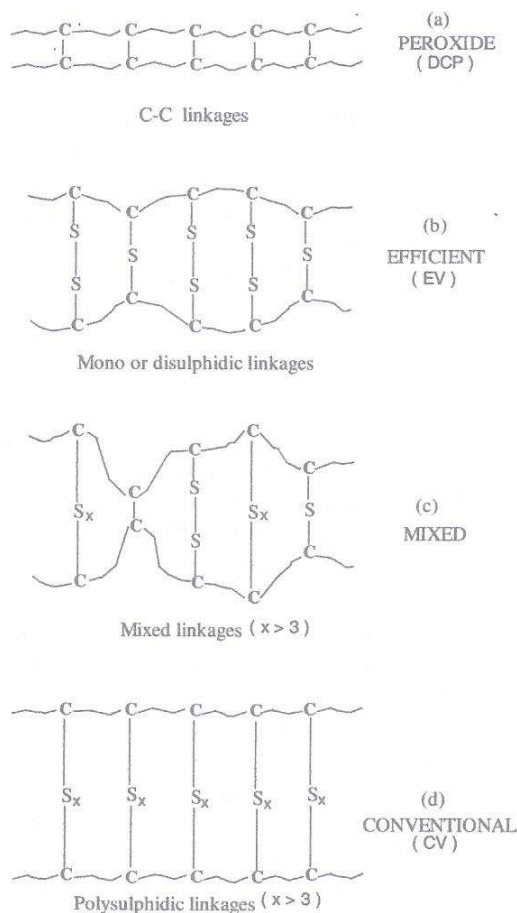
Začlenění objemných polárních substituentů do polymerního řetězce ovlivní transportní vlastnosti. Van Amerongen ukázal, že kaučuky obsahující velké množství substituentů v podobě metylových skupin mají nižší difúzivitu. Např. nízká permeabilita butylkaučuku je dána velmi malým pohybem segmentů, který je způsobený stérickými zábranami v podobě dvou protějších metylových skupin na každém druhém atomu uhlíku hlavního řetězce.

Dalším faktorem významně ovlivňujícím transportní proces je molární hmotnost polymeru. Je prokázáno, že difúzivita klesá s rostoucí molekulovou hmotností [40].

Nezanedbatelný vliv na transportní proces má přítomnost krystalické fáze. Nejpředpokládanějším efektem je snížení permeability. Je známo, že plyn je rozpustný pouze v amorfní fázi. Krystalinita nesnižuje permeabilitu pouze redukováním objemu amorfní fáze vhodné pro difúzní tok, ale také vytvořením klikatějších cestiček pro difundující molekuly [43].

5.2.3 Povaha síťování

U stejného polymeru se stejnou hustotou sesíťování budou transportní jevy záviset na povaze příčných vazeb. Unnikrishnan se svým týmem zkoumal vliv typu příčných vazeb na difúzi a transport aromatických uhlovodíků skrz přírodní kaučuk. Přírodní kaučuk byl vulkanizovaný čtyřmi vulkanizačními systémy, a to tradičním (conventional, CV), „použitelným“ (efficient, EV), dicumyl peroxidem a kombinovaným (mixed) skládajícím se ze síry a peroxidu, viz. Obr. 19:



Obr. 19: Struktura sítí vytvořených různými vulkanizačními systémy [40]

Všechny vzorky byly podrobeny botnání v různých rozpouštědlech, aby se stanovil vliv vulkanizačního systému na difúzi. Zjistilo se, že vzorek vulkanizovaný běžným vulkanizačním systémem (CV) absorboval největší množství rozpouštědla, zatímco vzorek vulkanizovaný peroxidem absorboval nejméně. Zbylé dva vzorky vykazovaly průměrné chování. Polysulfidické vazby v běžném vulkanizačním systému (CV) propůjčují síti vysokou flexibilitu řetězců a proto umožňují tak vysokou absorpci rozpouštědla [40].

5.2.4 Vliv plastifikátorů

Přídavek plastifikátoru k polymeru snižuje kohezní síly mezi řetězci, což se projeví zvýšenou pohyblivostí segmentů a obvykle i zvýšeným transportem penetrantu [40, 43].

5.2.5 Vliv teploty

Kolísání difúzivity, rozpustnosti a permeability v závislosti na teplotě lze popsat podle Arrheniova vztahu:

$$D = D_0 \left(e^{-E_D / RT} \right) \quad (8)$$

$$S = S_0 \left(e^{-\Delta H_S / RT} \right) \quad (9)$$

$$P = P_0 \left(e^{-E_P / RT} \right) \quad (10)$$

kde: E_D aktivační energie difúze

E_P aktivační energie permeace

ΔH_S rozpouštěcí teplo penetrantu v polymeru

D_0, S_0, P_0 “základy“

R molární plynová konstanta

T termodynamická teplota [K]

Dále platí vztah:

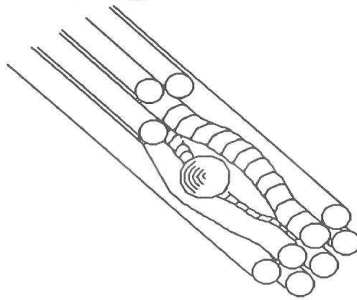
$$E_P = E_D + \Delta H_S \quad (11)$$

Obecně permeabilita polymerů roste s teplotou, a Barrer dokázal, že obvykle nejméně propustné membrány jsou nejvíce citlivé na změny teploty [40, 41].

5.2.6 Vliv plniv

Difúze a transport v plněných polymerech závisí na povaze plniva, stupni adheze a na kompatibilitě s polymerní maticí. Jestliže je použité plnivo kompatibilní s polymerní maticí, zvýší volný objem uvnitř polymerní matrice a vytvoří „klikaté“ cestičky pro procházející molekuly penetrantu. Stupeň „klikatosti“ závisí na objemové frakci plniva a na tvaru a orientaci částic.

Jestliže je plnivo nekompatibilní s polymerem, prázdná místa budou mít tendenci vyskytovat se na fázovém rozhraní, což vede ke zvýšení volného objemu systému a následně ke zvýšení permeability [40].



Obr. 20: Možný pohyb molekuly penetrantu skrz polymerní matici [41]

6 KOMPATIBILITA POLYMER – CHLADIVO

Kompatibilita polymerních materiálů s chladivem R134a je jedním z nejdůležitějších požadavků na těsnící materiály klimatizačního systému automobilu. Vedle kompatibility jsou dalšími požadavky na těsnící materiály mechanické vlastnosti při nízkých teplotách a cena materiálu. Chladivo cirkulující v klimatizačním systému vždy obsahuje určité množství oleje pro mazání kompresoru. V současné době se používají 2 typy olejů, PAG - Polyalkylen glykolový olej pro standardní kompresory a POE – Polyolesterový olej pro elektrické kompresory v hybridních automobilech. Polymery musí být kompatibilní vedle chladiva i s těmito oleji [51].

Splnit všechny požadavky nedokáže žádný elastomerní materiál, a proto se v praxi hledají kompromisy jak dosáhnout co nejoptimálnější vlastnosti. Chladivo a/nebo mazací olej působící na elastomerní materiály může způsobit botnění elastomeru a elastomer samotný tak může podléhat negativním změnám vlastností. Může docházet i k extrakci některých složek elastomeru a tím k ovlivnění těsnících schopností elastomeru. Kritériem pro posouzení vlivu chladiva a/nebo mazacího oleje je stanovení množství vyextrahovaných látek, změna rozměru a změna mechanických vlastností, např. tvrdosti nebo elasticity.

Požadavky na těsnění, která se používají v chladících okruzích, mohou být rozděleny na funkční vlastnosti a kompatibilitu. Funkční vlastnosti jsou závislé na teplotě. Při použití v chladících systémech je potřeba, aby některé vlastnosti, např. elasticita, houževnatost a mechanická pevnost, byly zajištěny v teplotním rozsahu použití. Dále elastomer nesmí chemicky reagovat s mazacím olejem a/nebo chladivem a pohyblivé elastomerní části musí vykazovat dostatečné abrazivní vlastnosti a dobré provozní vlastnosti. Co se týká kompatibility, těsnění by měla zůstat homogenní, to znamená že aditiva by neměla být extrahována pracovními médii. A také by se neměl elastomer smrštit. Extrakce aditiv může způsobit křehnutí elastomeru. Dalším nežádoucím účinkem extrahovaných látek je to, že mohou zanést nebo zcela ucpat řídicí prvky chladícího okruhu. Není také vyloučeno, že některé extrahované látky mohou podlehnout chemickým reakcím s dalšími materiály přítomnými v chladícím okruhu [51].

Je zřejmé, že parametrem určujícím kompatibilitu s chladivem a mazacími oleji bude správné složení kaučukové směsi, ze které bude těsnění vyrobeno. Mezi kaučuky vhodné

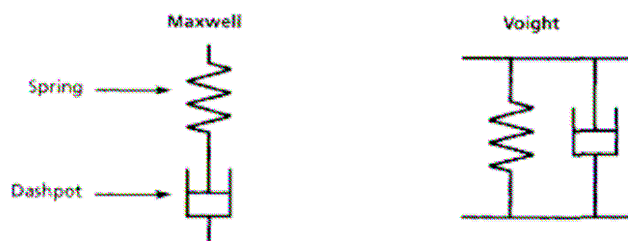
pro výrobu těsnění patří zejména CR, NBR, HNBR, EPDM a FPM. Dalšími důležitými složkami jsou plniva, vulkanizační systém, změkčovadla, antidegradanty atd.

Podle výsledků studie materiálové kompatibility pro mazací oleje a chladiva, kterou provedl Ústav polymerních věd Akronské univerzity, jsou nejvhodnějšími kaučuky pro výrobu těsnění používaných v automobilových klimatizačních systémech NBR, HNBR a EPDM [51].

7 MECHANICKO – DYNAMICKÉ VLASTNOSTI PRYŽE

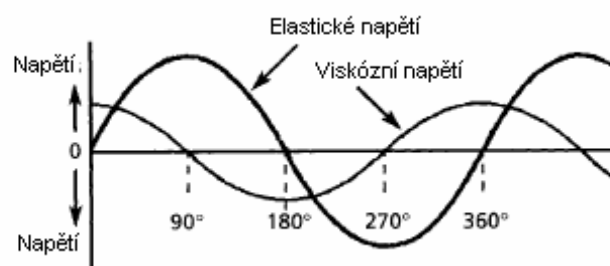
Pryžové výrobky jsou v řadě aplikací dynamicky namáhány (např. stlačováním, ohýbáním, protahováním). Nejlepší cestou jak objasnit jejich mechanicko – dynamické vlastnosti je podrobit tyto vzorky definovanému sinusovému namáhání. Za tímto účelem se v gumárenství nejčastěji používají zařízení DMA (Dynamic Mechanical Analyser) a RPA (Rubber Process Analyser).

Ačkoliv by se zdálo, že pryž je plně elastický materiál, obsahuje i viskózní podíl, který nedokáže do vzorku vracet absorbovanou energii. Pryž je tedy viskoelastický materiál, pro jehož popis chování se používá systém pružiny (reprezentující elastický podíl) a pístu (reprezentující viskózní podíl) [31, 33].

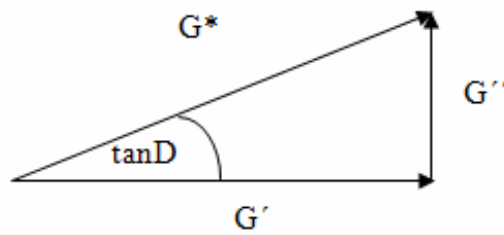


Obr. 21: Maxwellův a Voigtův (Kelvinův) model pro popis viskoelastického chování materiálů [31]

Elastický podíl ihned plně vrací vloženou energii, viskózní podíl je vůči napětí posunut o 90° [33].



Obr. 22: Znázornění průběhu elastického a viskózního napětí [31]



Obr. 23: Vektorový diagram dynamických veličin [31]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

8 POUŽITÉ PŘÍSTROJE A CHEMIKÁLIE, METODY HODNOCENÍ

8.1 Rubber Process Analyzer 2000 (RPA)

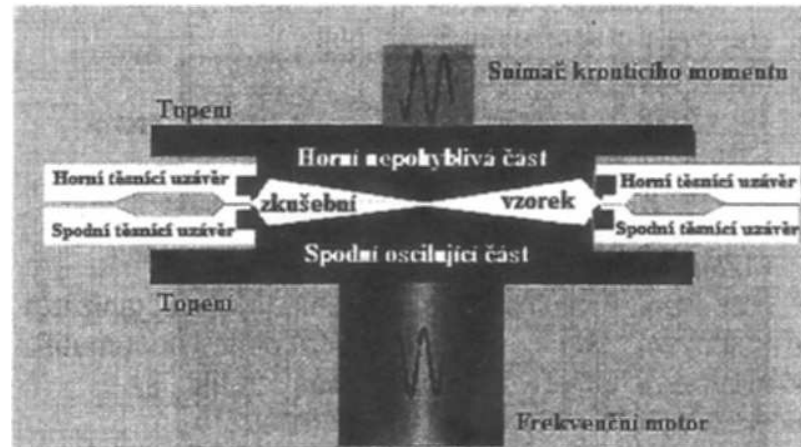
RPA je univerzální přístroj pro měření dynamických a viskoelastických vlastností vstupních polymerů, surových směsí i výsledných vulkanizátů. Jedná se o bezrotorový typ reometru v uspořádání kužel – kužel, kde je zkušební vzorek namáhán smykovou deformací a měřenou veličinou je komplexní kroučící moment S^* . Součástí přístroje RPA je i zařízení na přípravu vzorků (Sample cutter 2000R).



Obr. 24: RPA 2000 [52]

Zařízení se skládá ze dvou vyhřívaných konických hlav, které tvoří dutinu formy, do které se vkládá zkušební vzorek. Kroučící moment je přenášen přes vzorek ze spodní oscilující části do horní, která je opatřena senzorem, který změnu kroučícího momentu zaznamenává, a softwarem, který je součástí RPA a vyhodnocuje měřené veličiny. O oscilaci spodní části formy se stará speciální motor, který je schopen pracovat ve velmi širokém rozsahu frekvencí a úhlů oscilace (0,03 – 33 Hz, 0,05 – 90 °) [6, 52, 53].

Měření na RPA je ovládáno pomocí softwarového vybavení Pathfinder Enterprise a Workbench, která umožňují volitelné kombinace v naprogramování testů [33].



Obr. 25: Měřicí ústrojí RPA 2000 [52]

Reologické a dynamické veličiny měřitelné na RPA 2000:

- celkový kroutící moment S^*
- elastická složka S'
- viskózní složka S''
- celkový smykový modul G^*
- akumulovaný smykový modul G'
- ztrátový smykový modul G''
- komplexní dynamická viskozita η^*
- reálná dynamická viskozita η'
- imaginární dynamická viskozita η''
- ztrátový faktor $\tan \delta$

(a další)

RPA 2000 lze používat jako univerzální nástroj pro měření vulkanizačních charakteristik:

- ML (minimální kroutící moment) – je to hodnota odpovídající kroutícímu momentu surové směsi při teplotě vulkanizace,
- MH (maximální kroutící moment) – je to hodnota odpovídající kroutícímu momentu z vulkanizovaného vzorku,

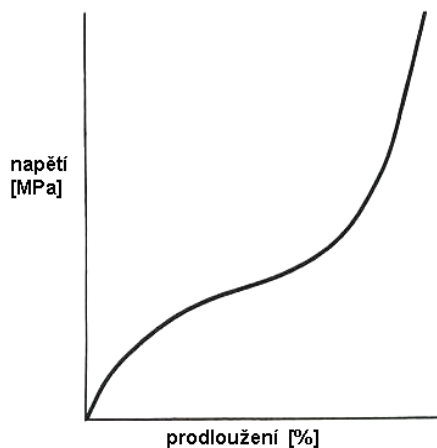
- t_{s2} (zpracovatelská bezpečnost) – určuje dobu, za kterou krouťící moment za dané teploty stoupne o hodnotu 2 dN.m (0,2 N.m) nad ML,
- t_{90} (doba vulkanizace směsi – vulkanizační optimum) – je to čas odpovídající dosažení 90 % změny krouťícího momentu mezi ML a MH [6, 31, 33, 52].

Měření dynamických vlastností a vulkanizačních charakteristik proběhlo v laboratoři Demoroom ALPHA TECHNOLOGIES na FT UTB ve Zlíně.

8.2 Trhací stroj Tensometer 2000

8.2.1 Tahová zkouška

Tahová zkouška byla jednou z prvních, podle které se hodnotila pevnost materiálů. Podstata zkoušky spočívá v protahování zkušebního tělesa ve směru své hlavní podélné osy konstantní rychlostí do jeho porušení nebo do okamžiku, kdy napětí v tahu nebo protažení dosáhnou předem zvolené hodnoty. Zavedením dokonalých systémů snímání napětí a deformace a jejich grafickým záznamem jsou získávány diagramy, kde celá tahová křivka poskytuje širší a přesnější informaci o deformačním chování materiálů za různých zkušebních podmínek [54, 55].



Obr. 26: Typická tahová křivka pro pryže [6]

Při tahových zkouškách se hodnotí:

- pevnost v tahu, která je definována jako maximální napětí v tahu potřebné k přetržení zkušebního tělesa, je udávána v MPa,
- tažnost (protažení při přetržení), která je dána rozdílem délky pracovní části zkušebního tělesa při přetržení k původní délce pracovní části a vyjadřuje se v %,
- modul, což je poměrné napětí v MPa, při kterém se dosáhne určitého, předem zvoleného prodloužení pracovní části zkušebního tělesa (např. M 50, M 100, M 200, M 300, M 500) [6, 33, 36].

Zkušební tělesa tvaru oboustranné lopatky délky 115 mm a šířky pracovní části 6 mm byla vyseknuta pomocí vysekovácího nože. Byla testována čtyři zkušební tělesa.



Obr. 27: Zkušební těleso pro tahovou zkoušku [56]

Tahová zkouška byla provedena v laboratoři Demoroom ALPHA TECHNOLOGIES na FT UTB ve Zlíně dle ČSN ISO 37.

8.2.2 Strukturální pevnost – stanovení odolnosti proti dalšímu trhání (metoda trouser)

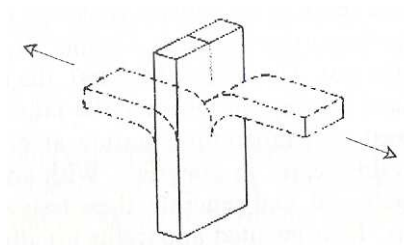
Podstata zkoušky spočívá v působení tahové síly na obě naříznuté části obdélníkového zkušebního tělesa s podélným zářezem. Hodnota odolnosti proti dalšímu trhání se vypočítá podle vzorce [59]:

$$\text{Odolnost proti dalšímu trhání} = \frac{F_t}{d} \quad [\text{N/mm}] \quad (12)$$

kde: F_t trhací síla (síla potřebná k roztržení zkušebního tělesa) [N]

d tloušťka zkušebního tělesa [mm]

Obdélníková zkušební tělesa délky 100 mm a šířky 15 mm s podélným zářezem délky 40 mm byla připravena pomocí vysekávacího nože. Byla testována čtyři zkušební tělesa.



Obr. 28: Zkušební těleso typu Trouser [56]

Zkouška byla provedena v laboratoři Demoroom ALPHA TECHNOLOGIES na FT UTB ve Zlíně dle ČSN ISO 6383-1.

8.3 Tvrdost Shore A

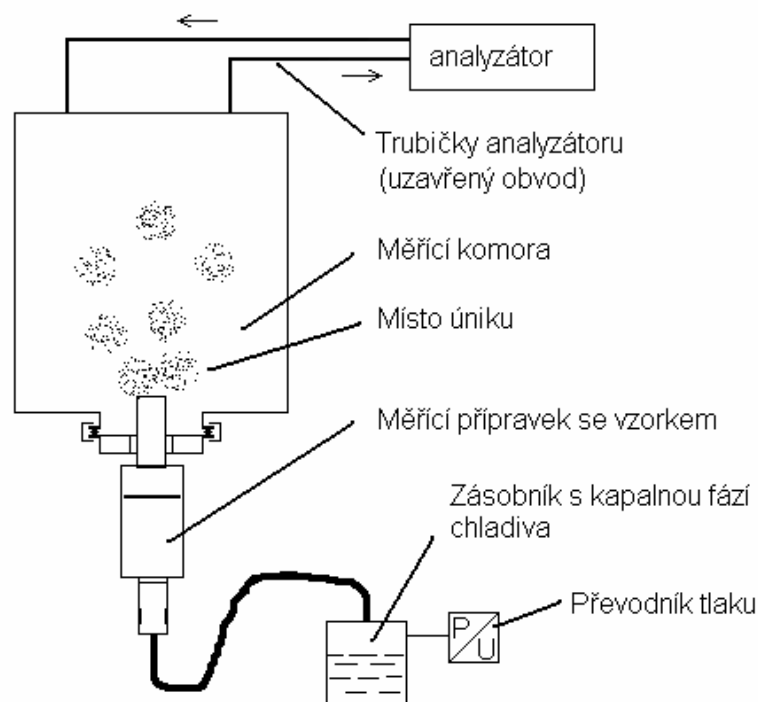
Obecně je tvrdost fyzikální pojem pro odpor materiálů, kterým se brání proti vniknutí jiného, tvrdšího tělesa. Zkoušky tvrdosti Shore jsou založeny na měření odporu proti vtláčování ocelových hrotů různých tvarů. Metoda Shore A používá tupý hrot a je vhodná pro měkčí materiály, metoda Shore D používá ostrý hrot a je vhodná pro tvrdší materiály [54, 55].

Zkouška byla provedena v laboratoři FT UTB ve Zlíně dle ČSN ISO 7619-1 na zkušebních tělesech pro tahové zkoušky. Tloušťka zkušební tělesa musí být dle normy minimálně 6 mm, proto byla při měření na sobě položena 3 zkušební tělesa.

8.4 Zkouška plynutěsnosti

Podstatou zkoušky je stanovení hmotnostního prostupu chladiva R134a přes pryžovou membránu tloušťky 2 mm. Pro měření permeace chladiva byla použita metoda měření pomocí fotoakustického spektrometru INNOVA 1314 na zařízení Maximator. Měřicí zařízení je nainstalováno a používáno ve firmě Visteon – Autopal, s.r.o.

Obcený vzhled měřící komory zobrazuje Obr. 29. Vlevo dole je možné vidět měřící přípravek s vloženým měřeným vzorkem. Měřící přípravek je připojen ke komoře, do které permeací uniká chladivo R134a. V horní části je umístěn analyzátor, schopný analyzovat vnitřní prostředí bez jeho poškození. Proto je možné nasávaný plyn vracet zpět do komory a tak provádět analýzu kontinuálně. Zásobník chladiva R134a je umístěn mimo komoru. Zařízení Maximator umožňuje provádět měření souběžně na 2 vzorcích. Každý vzorek je připojen k samostatné měřící komoře [57].



Obr. 29: Obcený vzhled měřící komory [57]

8.4.1 Popis měření

Do kontrolovaného vzorku plynu vstupuje přerušovaně v daných intervalech elektromagnetické vlnění o přesně známé vlnové délce. Tento vzorek plynu je těsně uzavřen v měřící komůrce analyzátoru. Absorbací energie dojde ke změně teploty a protože je komůrka uzavřena, dojde také k souběžné změně tlaku. Vstupující elektromagnetické vlnění ve formě pulsů vyvolává změny tlaku o frekvenci shodné s frekvencí těchto pulsů. Velikost změny je dána množstvím (koncentrací) hledaného plynu. Fotoakustická metoda měření koncentrací využívá ke snímání velikosti těchto změn mikrofonů. Odtud tedy slovo akus-

tická v jejím názvu. V principu se jedná o mikrofony „poslouchající“ reakci vzorku plynu na buzení [57].

8.4.2 Výpočet permeace

Pro výpočet hmotnostního úniku chladiva R134a a jeho koncentrace v jednotkách ppm slouží následující vztahy:

$$m_{HFC-134a} = M_{HFC-134a} \cdot V_{shed} \cdot \frac{P_{shed}}{R \cdot T_{shed}} \cdot c \cdot 10^{-6} \quad (13)$$

$$c = \frac{m_{HFC-134a} \cdot R \cdot T_{shed}}{P_{shed} \cdot M_{HFC-134a} \cdot V_{shed} \cdot 10^{-6}} \quad (14)$$

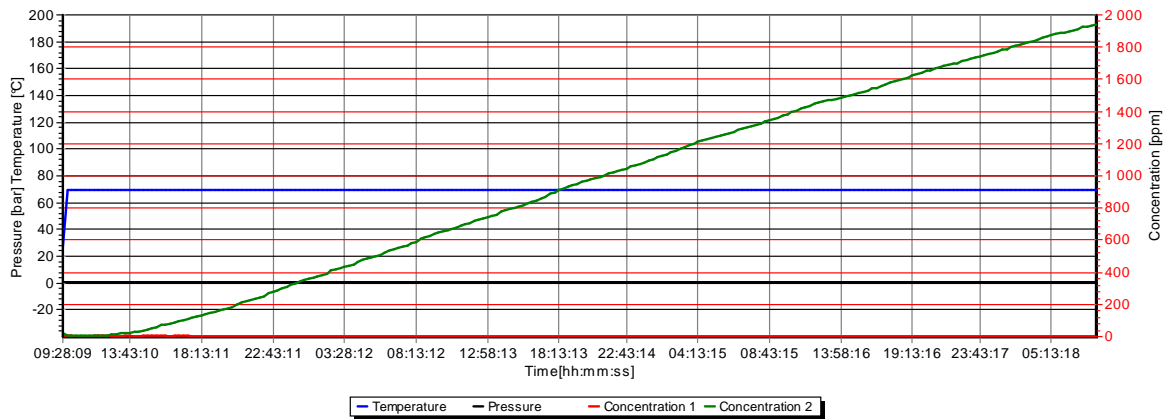
Výsledná hodnota měřeného úniku se vypočítá podle vzorce:

$$\dot{m}_{HFC-134a} = M_{HFC-134a} \cdot (V_{shed} - V_{AC}) \cdot \frac{P_{shed}}{R \cdot T_{shed}} \cdot \frac{(C_{HFC-134ae} - C_{HFC-134ai}) \cdot 10^{-6}}{(t_e - t_i)} \quad (15)$$

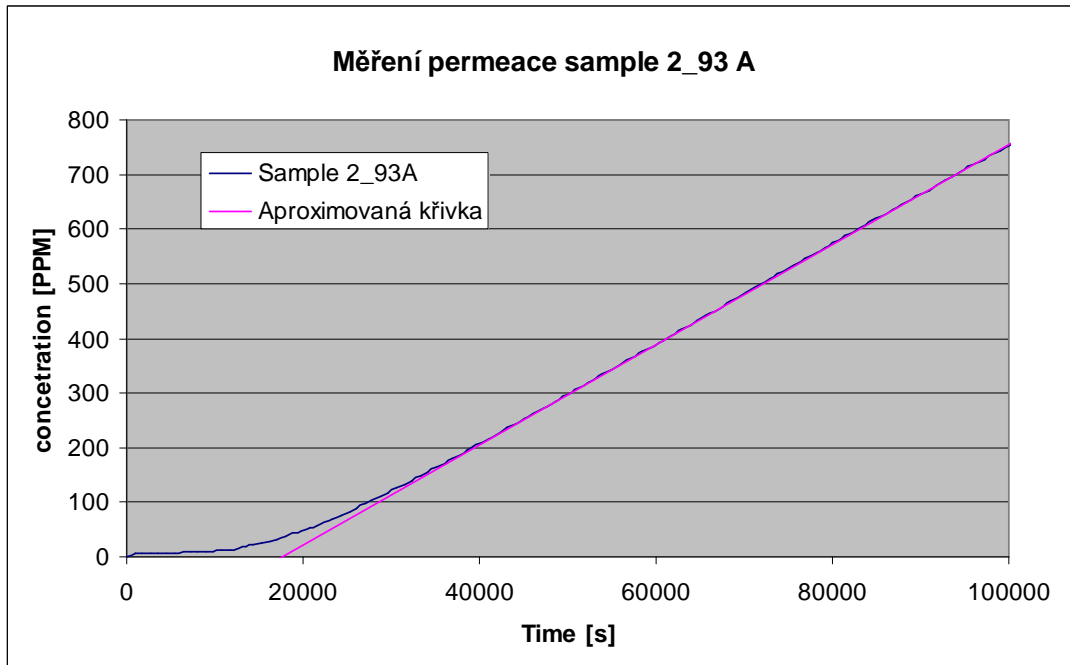
kde:	$\dot{m}_{HFC-134a}$	průtok úniků HFC-134a	[kg/s]
	$m_{HFC-134a}$	hmotnost chladiva	[kg]
	c	koncentrace chladiva	[ppm]
	V_{shed}	čistý objem měřicí komůrky	[m ³]
	V_{AC}	hrubý objem měřeného vzorku	[m ³]
	T_{shed}	teplota měřicí komůrky	[K]
	P_{shed}	tlak v měřicí komůrce	[kPa]
	$C_{HFC-134ae}$	hodnota konečné koncentrace	[ppm]
	$C_{HFC-134ai}$	hodnota počáteční koncentrace	[ppm]
	t_e	konečný čas	[s]
	t_i	počáteční čas	[s]
	$M_{HFC-134a}$	molární hmotnost HFC-134a	[g/mol]
	R	plynová konstanta	[kJ/(kmolK)]

8.4.3 Metodika měření

Měření probíhalo dle interní metodiky společnosti Visteon – Autopal, s.r.o. Měřící komora s připojeným měřícím přípravkem a vzorkem je umístěna v teplotní komoře, která temperuje měřený vzorek tloušťky 2 mm na požadovanou teplotu. Naše měření probíhalo při teplotě 70°C. Tlak chladiva byl 2 MPa. V samotné měřící komoře byl tlak atmosférický. Nárůst koncentrace chladiva R134a je zaznamenáván v závislosti na čase.



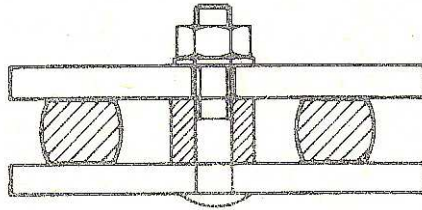
Obr. 30: Záznam měření



Obr. 31: Aproximace naměřených dat

8.5 Trvalá deformace v tlaku při konstantní deformaci

Tento způsob zkoušení je nejpoužívanější metodou stanovení trvalé deformace. Zkušební tělesa se stlačí mezi dvě paralelní desky (viz. Obr. 29) o určitou hodnotu deformace a ponechají se stlačené po dobu 24 nebo 72 hodin při teplotě 70 °C. Po uvolnění a 30-minutovém zotavení se změří trvalá deformace [54, 55].



Obr. 32: Kotoučový přípravek na stanovení trvalé deformace v tlaku při konstantní deformaci [54]

Zkušební tělesa mají tvar válečků, vulkanizují se ve speciálních tvárnících a jsou dvojího typu: typ I o průměru 29 mm a výšce 12,5 mm, typ II o průměru 13 mm a výšce 6,3 mm.

Podle doporučení ISO i podle ČSN 62 1456 se u nových zkušebních těles nebere ohled na tvrdost pryže a provádí se stlačení o 25 %. Tento postup se provádí u pryže s tvrdostí do 85 Shore A. Pro tělesa typu I se používá opěrných vložek o výšce 9,38 mm, pro typ II 4,72 mm.

Je-li původní výška tělesa h_0 , velikost stlačení h_ϵ a výška po uvolnění h , provede se výpočet trvalé deformace dle vzorce [54, 55]:

$$TD = \frac{h_0 - h}{h_0 - h_\epsilon} \cdot 100 \quad [\%] \quad (13)$$

Podle hodnoty trvalé deformace v tlaku se pryže dělí do několika skupin:

- do 25 % – velmi dobrá,
- do 40 % – dobrá,
- do 60 % – méně vhodná pro těsnění,
- nad 60 % – nevhodná pro těsnění.

V materiálových listech pryže podle ČSN je uváděna hodnota trvalé deformace za podmínek: 22 hodin při 70 °C. Má-li být materiál použit ve vyšší tepelné třídě, pak jsou podmínky zkoušení TD jiné (delší čas, vyšší teplota) [54, 55].

Zkouška byla provedena v Gumárnách Zubří dle ČSN ISO 815-1.

8.6 Použité materiály

8.6.1 Plniva

Výběr světlých nanoplniv byl zaměřen na komerčně dostupné typy montmorillonitů: Cloisite 15A, 20A, 25A, 93A, Na+, Nanofil 5. Dále byly použity konvenční typy bílých plniv jako silika (Perkasil KS 300), kalcinovaný kaolín P05, kaolín a talek (1A).

8.6.2 Chemikálie

Za účelem modifikace struktury plniv byla vybrána látka patřící do skupiny organosilanů: Si 69/Norsil 50. Pro zlepšení tokových vlastností a zpracovatelnosti EPDM směsí byl použit Structol WB 16, a di-oktyl adipát pro NBR.

8.7 Příprava kaučukových směsí

Směsi byly připraveny v Gumárnách Zubří pomocí laboratorního hnětiče POMINI FARREL, typ OOC (objem komory 2,5 l, otáčky konstantní) a dvouválce KG 100 (200 x 400 mm).

8.7.1 Směsi na bázi EPDM

Nejprve se pomocí hnětiče připravil bėč. Jeho základ tvořil EPDM kaučuk Keltan 512x50 (olejem nastavený). Ten se po dobu 1 minuty plastikoval. Poté se přidalo předepsané množství siliky (Perkasil KS 300), organosilanu (Si 69/Norsil 50) a Structolu WB 16. Celková doba míchání bėče byla 6 minut, teplota při vypouštění 150 °C a hmotnost 2730 g.

Další krok přípravy směsi proběhl na dvouválci, na kterém se bėč po dobu 2 minut protahoval a prořezával pro dosažení potřebné homogenity. Po uplynutí této doby se přidalo dané bílé plnivo (viz. Tabulka 1), za dalších 6 minut vulkanizační systém tvořený peroxi-

dem (Norperox BIBP 40) a aktivátorem peroxidu (Rhenofit TAC/GR 70). Výsledná směs se ještě 3 minuty promíchávala. Teplota na dvouválcí byla 40 °C.

Tabulka 1: Přehled použitých bílých plniv

Číslo směsi	Bílé plnivo
2	Cloisite 93A
3	Cloisite 15A
4	Cloisite 25A
5	Cloisite 20A
6	Cloisite Na+
7	Nanofil 5
8	kalcinovaný kaolín P05
9	kaolín
10	talek

Směs č. 1 obsahovala pouze siliku, nebylo k ní přidáno žádné jiné bílé plnivo.

Tabulka 2: Receptury EPDM směsí

Surovina	Receptura směsi č. 1 [dsk]	Receptura směsi č. 2-10 [dsk]
EPDM	100	100
silika	30	30
organosilan	2	2
parafinický olej (sočástí kaučuku)	50	50
structol WB 16	3	3
bílé plnivo	-	10
peroxid	7	7
aktivátor peroxidu	2	2
celkem	194	204

8.7.2 Směsi na bázi NBR

Nejprve se pomocí hnětiče připravil béc. Jeho základ tvořil NBR kaučuk Krynac 33.45. Ten se po dobu 1 minuty plastikoval. Poté se přidalo předepsané množství siliky (Perkasil KS 300) a oleje (di-oktyl adipát). Celková doba míchání béče byla 6 minut, teplota při vypouštění 150 °C a hmotnost 2730 g.

Další krok přípravy směsi proběhl na dvouválci, na kterém se běč po dobu 2 minut protahoval a prořezával pro dosažení potřebné homogenity. Po uplynutí této doby se přidalo dané bílé plnivo (viz. Tabulka 1, str.), za dalších 6 minut vulkanizační systém tvořený peroxidem (Norperox BIBP 40) a aktivátorem peroxidu (Rhenofit TAC/GR 70). Výsledná směs se ještě 3 minuty promíchávala. Teplota na dvouválci byla 40 °C.

Směs č. 1 obsahovala pouze siliku, nebylo k ní přidáno žádné jiné bílé plnivo.

Tabulka 3: Receptury NBR směsí

Surovina	Receptura směsi č. 1 [dsk]	Receptura směsi č. 2-10 [dsk]
NBR	100	100
silika	30	30
olej	20	20
bílé plnivo	-	10
peroxid	7	7
aktivátor peroxidu	2	2
celkem	159	169

8.8 Příprava vulkanizátů

Příprava vulkanizátů proběhla v laboratoři UIP na FT UTB ve Zlíně pomocí pneumatického ručního lisu, lisovacích desek a rámečku o rozměrech 125 x 125 x 2 mm. Teplota vulkanizace byla ve všech případech 175 °C, doba vulkanizace jednotlivých směsí byla stanovena ze záznamu RPA 2000. Vylisované pryžové destičky posloužily k vyseknutí zkušebních těles pro tahové zkoušky a zkoušky strukturní pevnosti. Na tělesech pro tahovou zkoušku byla provedena i zkouška tvrdosti.

8.9 Označení kaučukových směsí a vulkanizátů

Pro jednodušší orientaci budou směsi a vulkanizáty EPDM označeny čísly 1–10 spolu se specifikací použitého plniva (např. 1-silika, 2-93A apod.) Směsi a vulkanizáty NBR budou označeny čísly 11–20 spolu se specifikací použitého plniva (podobně jako EPDM směsi).

9 VÝSLEDKY A DISKUZE

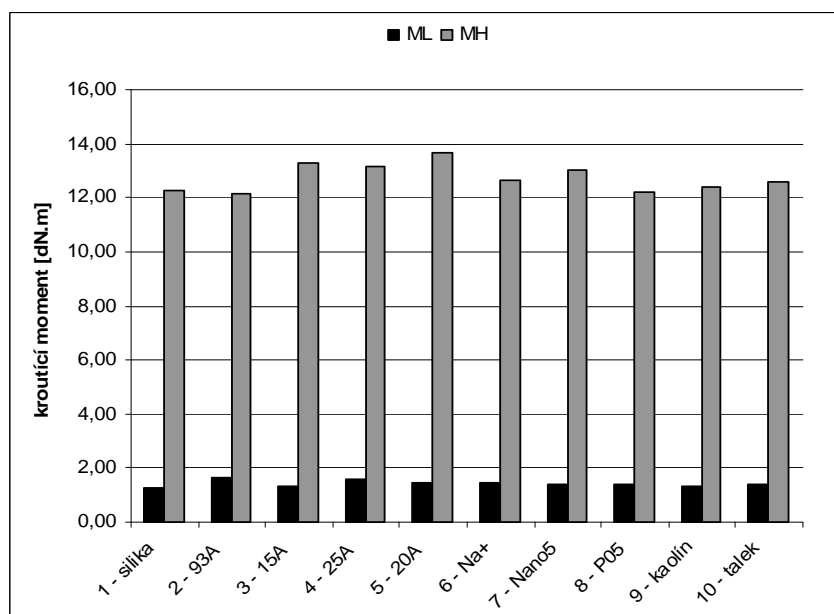
9.1 Směsi a vulkanizáty EPDM

9.1.1 Vulkanizační charakteristiky

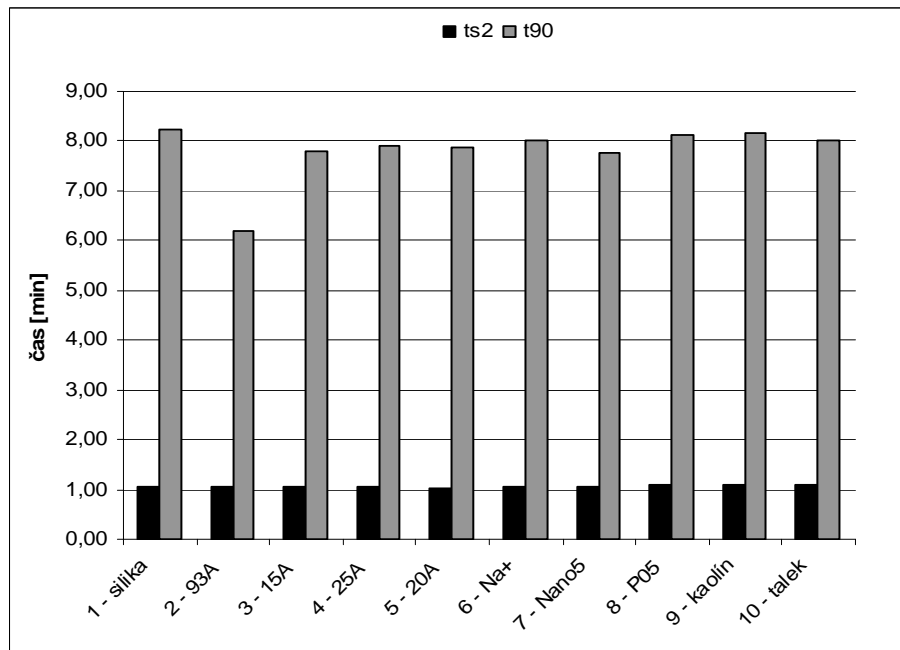
Stanovení vulkanizačních charakteristik bylo provedeno při teplotě vulkanizace 175 °C a době vulkanizace 20 minut.

Tabulka 4: Vulkanizační charakteristiky směsí EPDM

Směs	ML [dN.m]	MH [dN.m]	ts ₂ [min]	t ₉₀ [min]
1 - silika	1,29	12,28	1,07	8,25
2 - 93A	1,67	12,16	1,04	6,19
3 - 15A	1,34	13,30	1,05	7,80
4 - 25A	1,58	13,17	1,04	7,90
5 - 20A	1,45	13,65	1,03	7,86
6 - Na+	1,43	12,64	1,06	8,02
7 - Nano5	1,40	13,04	1,05	7,75
8 - P05	1,36	12,21	1,10	8,13
9 - kaolín	1,34	12,38	1,09	8,15
10 - talek	1,38	12,57	1,08	8,03



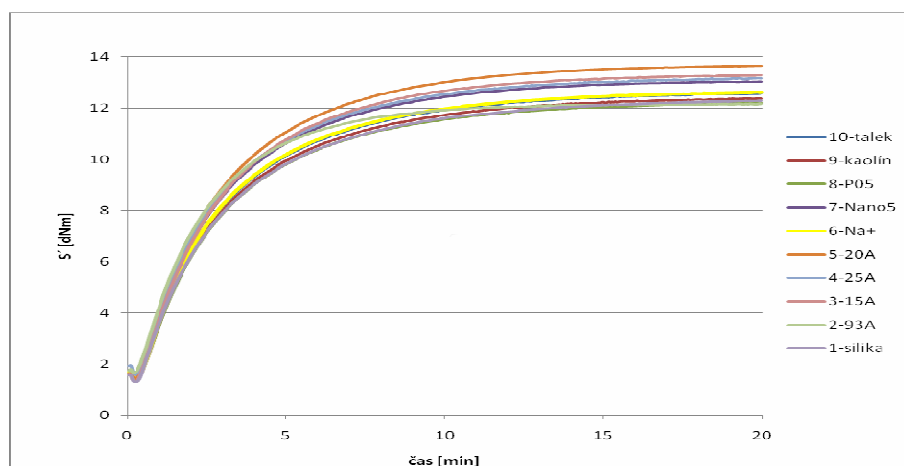
Obr. 33: Srovnání kroutcích momentů ML a MH směsí EPDM



Obr. 34: Srovnání zpracovatelské bezpečnosti a optima vulkanizace směsí EPDM

Z naměřených vulkanizačních charakteristik je vidět, že nejnižší minimální kroutící moment ML byl dosažen u směsi 1-silika, nejnižší maximální kroutící moment MH u směsi 2-93A. Nejvyšší ML a MH byly naměřeny u směsi 2-93A, resp. 5-20A.

Co se týká zpracovatelské bezpečnosti, jsou její hodnoty u všech směsí podobné. Vulkanizační optima jednotlivých směsí se nepatrně liší, výjimkou je však směs 2-93A, jejíž t_{90} je v porovnání s ostatními výrazně kratší. Nejdelší vulkanizační optimum vykazuje směs 1-silika.



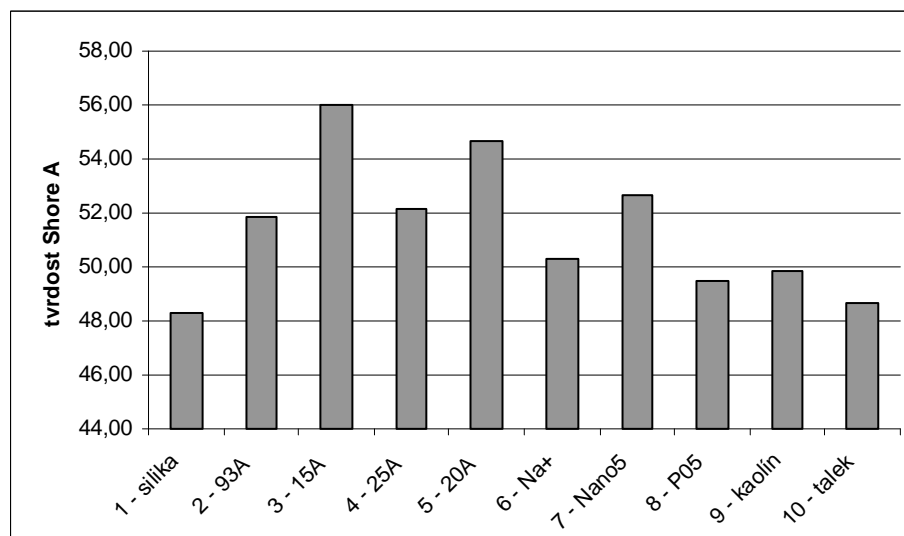
Obr. 35: Vulkanizační charakteristiky EPDM směsí

9.1.2 Tvrdość Shore A

Protokol s výsledky zkoušky tvrdosti Shore A směsí EPDM je v příloze P1.

Tabulka 5: Hodnoty tvrdosti Shore A

Směs	Tvrdość Shore A
1 - silika	48,33
2 - 93A	51,83
3 - 15A	56,00
4 - 25A	52,17
5 - 20A	54,67
6 - Na+	50,33
7 - Nano5	52,67
8 - P05	49,50
9 - kaolín	49,83
10 - talek	48,67



Obr. 36: Porovnání hodnot tvrdosti Shore A směsí EPDM

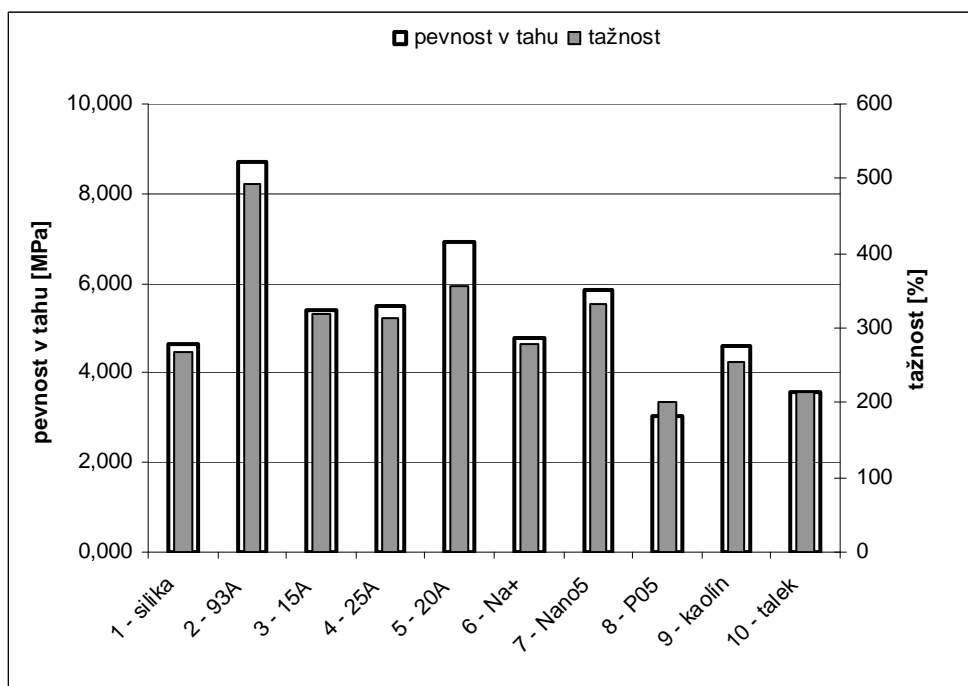
Nejnižší hodnotu tvrdosti Shore A měla směs 1-silika. Hodnoty tvrdosti u směsí, které kromě siliky obsahují další světlé plnivo, se vzájemně liší, ale ve všech případech jsou vyšší než u první směsi. Největší tvrdost Shore A byla naměřena u směsi 3-15A. Vliv přídatku dalšího světlého plniva je tedy zřejmý.

9.1.3 Tahová zkouška

Protokol s výsledky tahové zkoušky směsí EPDM je v příloze P2.

Tabulka 6: Výsledky tahové zkoušky směsí EPDM

Směs	Pevnost v tahu [MPa]	Tažnost [%]	M100 [MPa]	E modul [MPa]
1 - silika	4,626	268,4	1,212	1,758
2 - 93A	8,709	494,1	1,454	3,025
3 - 15A	5,408	319,6	1,626	3,163
4 - 25A	5,498	313,6	1,369	2,023
5 - 20A	6,941	357,3	1,803	3,067
6 - Na+	4,756	279,9	1,360	1,651
7 - Nano5	5,864	332,2	1,470	2,405
8 - P05	3,027	201,9	1,317	1,976
9 - kaolín	4,594	254,4	1,400	1,962
10 - talek	3,581	214,0	1,366	1,542



Obr. 37: Porovnání pevnosti v tahu a tažnosti směsí EPDM

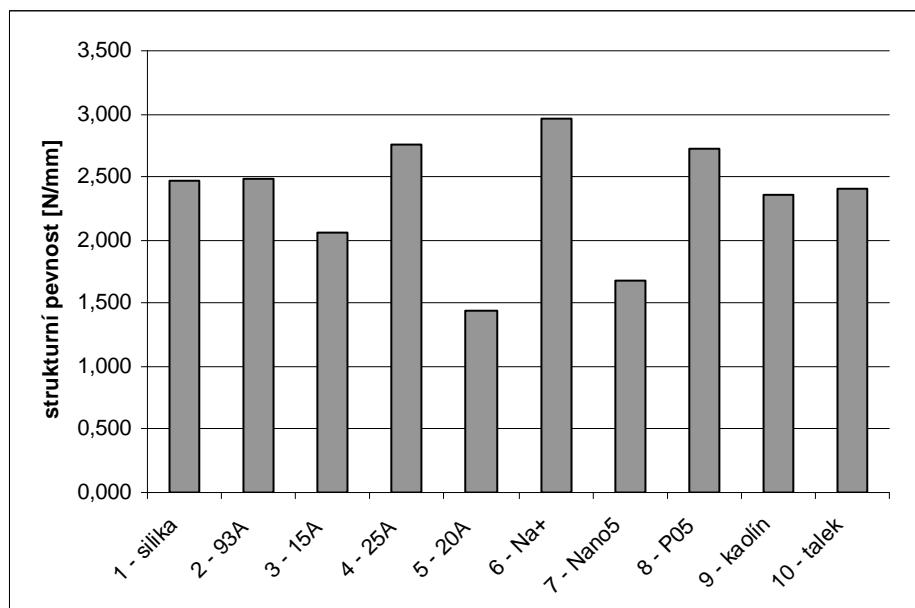
Nejvyšší pevnost v tahu a současně i tažnost měla směs 2-93A. Naproti tomu směs 8-P05 vykazovala nejnižší hodnoty obou porovnávaných veličin. Rozdíl v pevnosti u zmíněných směsí je přibližně 188 %.

9.1.4 Strukturální pevnost – odolnost proti dalšímu trhání

Protokol s výsledky zkoušky strukturální pevnosti směsí EPDM je v příloze P3.

Tabulka 7: Hodnoty strukturální pevnosti směsí EPDM

Směs	Strukturální pevnost [N/mm]
1 - silika	2,466
2 - 93A	2,480
3 - 15A	2,055
4 - 25A	2,750
5 - 20A	1,437
6 - Na+	2,962
7 - Nano5	1,679
8 - P05	2,727
9 - kaolín	2,364
10 - talek	2,400



Obr. 38: Porovnání strukturální pevnosti směsí EPDM

Nejnižší hodnotu strukturální pevnosti můžeme pozorovat u směsi 5-20A, druhou nejnižší u směsi 7-Nano5. Nejlépe při tomto testu dopadla směs 6-Na+, jejíž strukturální pevnost je v porovnání se směsí 5-20A asi 2krát větší.

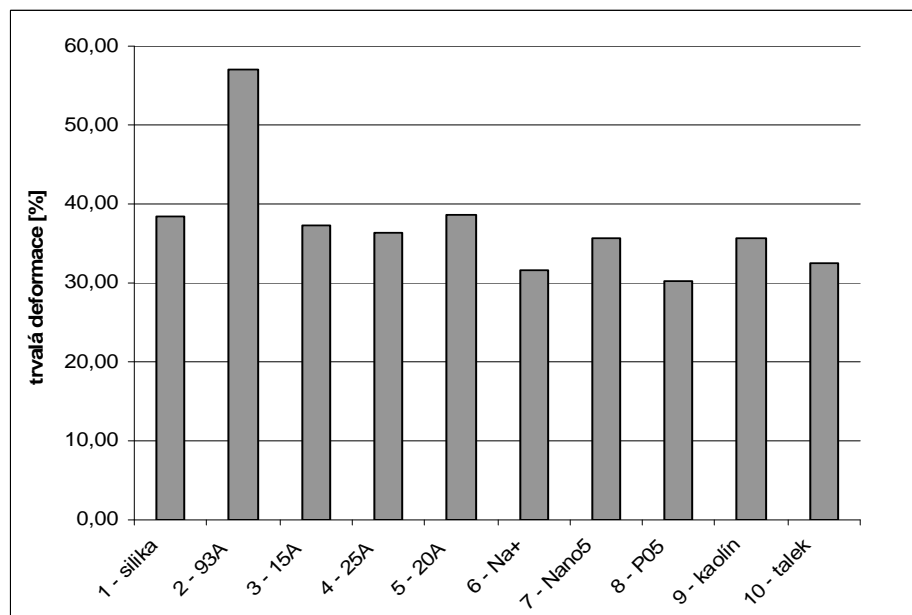
9.1.5 Trvalá deformace

Protokol s výsledky zkoušky trvalé deformace směsí EPDM je v příloze P4.

Zkouška byla provedena za těchto podmínek: 130 °C/24 hodin.

Tabulka 8: Hodnoty trvalé deformace směsí EPDM

Směs	Trvalá deformace [%]
1 - silika	38,44
2 - 93A	56,95
3 - 15A	37,20
4 - 25A	36,34
5 - 20A	38,75
6 - Na+	31,50
7 - Nano5	35,60
8 - P05	30,19
9 - kaolín	35,74
10 - talek	32,50



Obr. 39: Porovnání trvalé deformace směsí EPDM

Směs 2-93A vykazovala největší trvalou deformaci ze všech směsí a podle její hodnoty (cca 57 %) bychom ji přiřadili do skupiny pryží méně vhodných pro těsnění. Nejlépe při této zkoušce dopadla směs 8-P05.

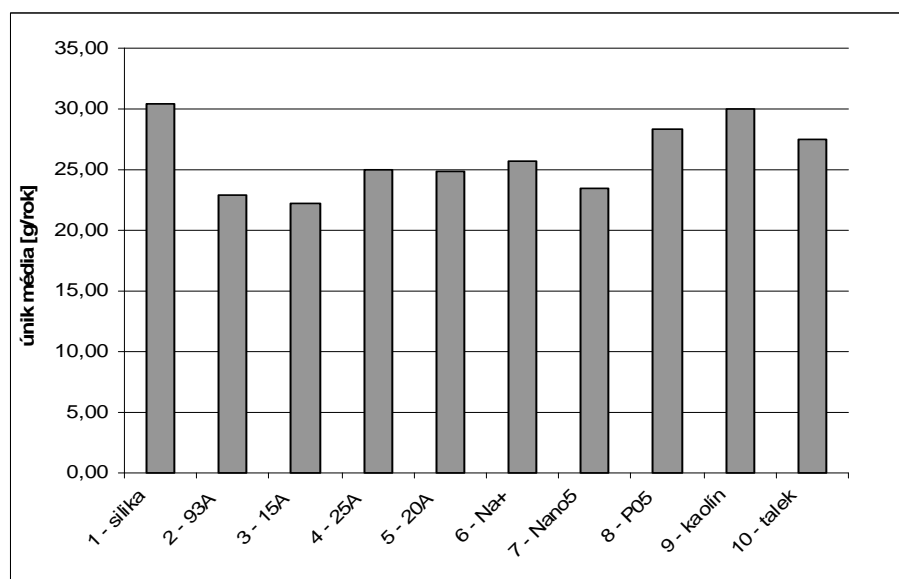
9.1.6 Permeace

Protokol s výsledky zkoušky úniku chladícího média směsí EPDM je v příloze P5.

Tabulka 9: Hodnoty úniku média u směsí EPDM

Směs	Únik média [g/rok]
1 - silika	30,37
2 - 93A	22,94
3 - 15A	22,20
4 - 25A	25,06
5 - 20A	24,90
6 - Na+	25,70
7 - Nano5	23,49
8 - P05	28,40
9 - kaolín	30,06
10 - talek	27,44

Hodnoty úniků média se vztahují na zkušební tělesa o tloušťce 2 mm.



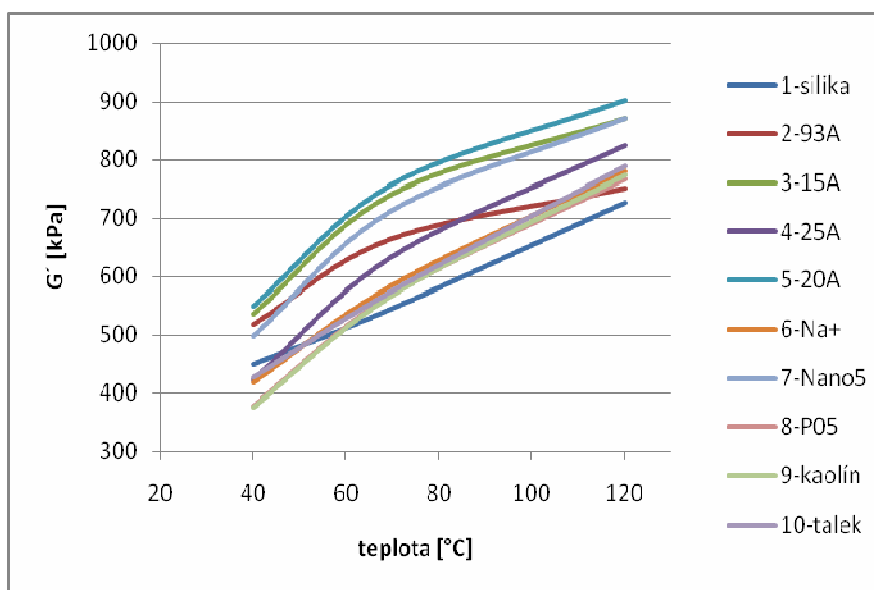
Obr. 40: Porovnání úniku chladícího média u směsí EPDM

Při této zkoušce nejlépe obstála směs 3-15A, dále pak směs 2-93A a 7-Nano5. Naopak nejvyšší únik média (o více než 8 g/rok oproti směsi 3-15A) byl zaznamenán u směsi 1-silika. Obecně lépe dopadly směsi obsahující nanoplňiv.

9.1.7 Mechanicko – dynamické vlastnosti

Měření mechanicko – dynamických vlastností na přístroji RPA proběhlo při dvou režimech:

1. režim – konst. deformace 1 %, teploty 120 °C, 70 °C a 40 °C, frekvence oscilace 0,3 Hz. Měření bylo provedeno u všech směsí.

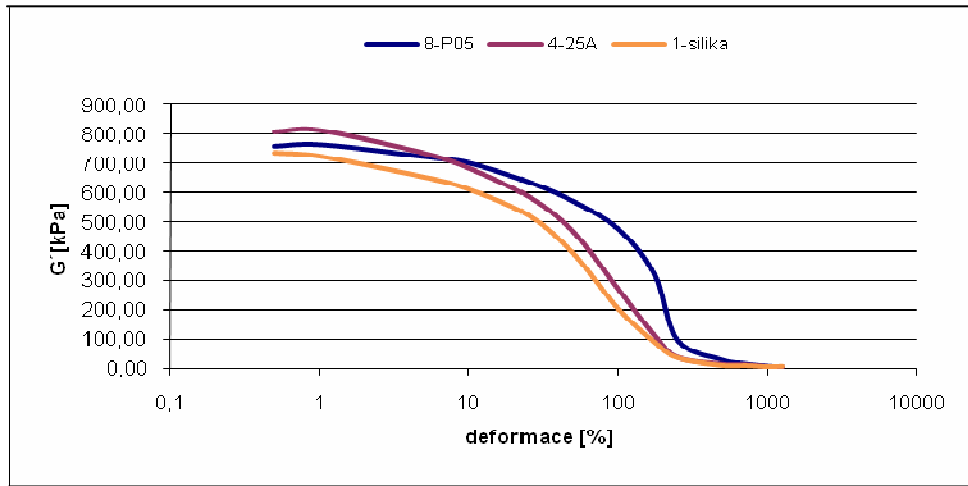


Obr. 41: Závislost G' na teplotě při frekvenci 0,3 Hz

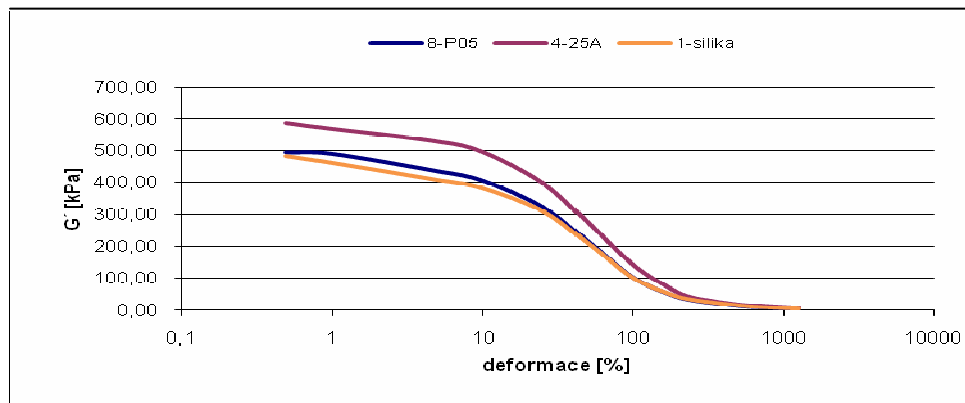
Z obrázku můžeme usoudit, že u směsí obsahujících nanoplňniva je dosaženo lepší interakce plniva s matricí a také je u nich vytvořena pevnější částicová síť. Ta se však při vyšších teplotách začíná rozpadat, což se v grafu projevuje „zakřivením“ křivky dané závislosti.

2. režim – konst. frekvence oscilace 0,1 Hz, teploty 120 °C, 70 °C a 40 °C, rozsah deformace 0,5; 1; 5; 10; 25; 50; 100; 175; 250; 500; 700; 1000 a 1255 %.

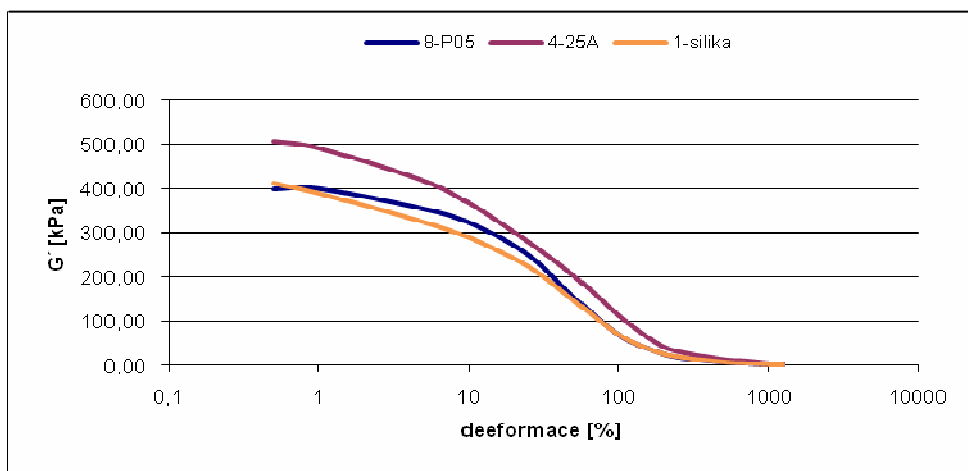
Měření v tomto režimu bylo provedeno pouze u směsí 1-silika, 4-25A a 8-P05. Účelem bylo porovnat chování směsi obsahující pouze siliku se směsí obohacenou o konvenční typ bílého plniva (P05) a se směsí obsahující nanoplňnivo (Cloisite 25A), které vykazovalo z daných MMT jedny z nejlepších výsledků.



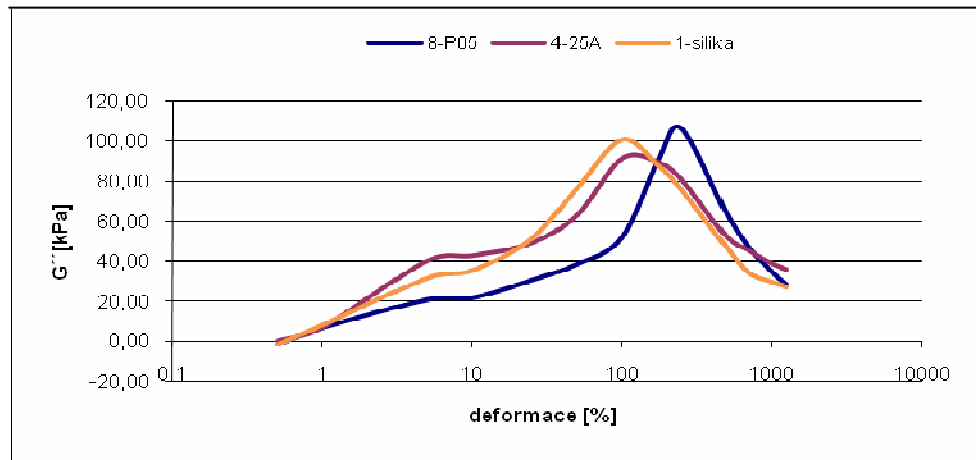
Obr. 42: Závislost G' na deformaci při 120 °C



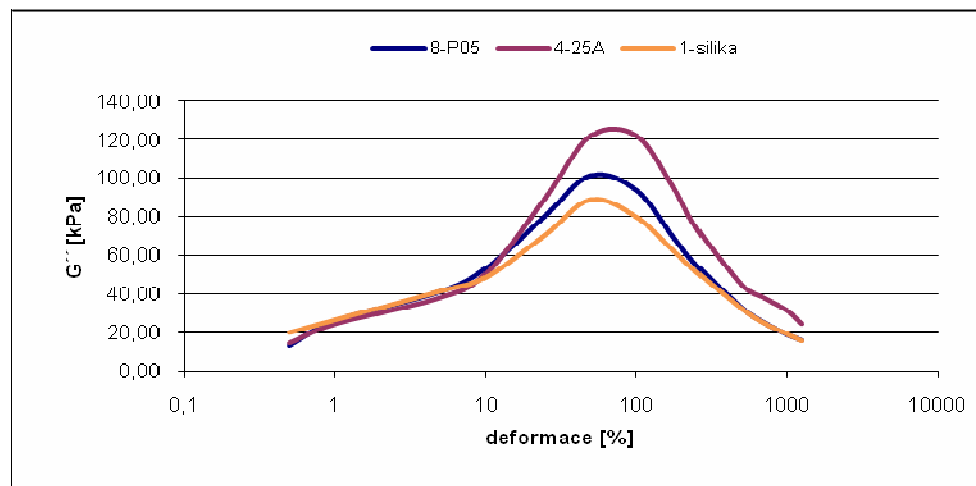
Obr. 43: Závislost G' na deformaci při 70 °C



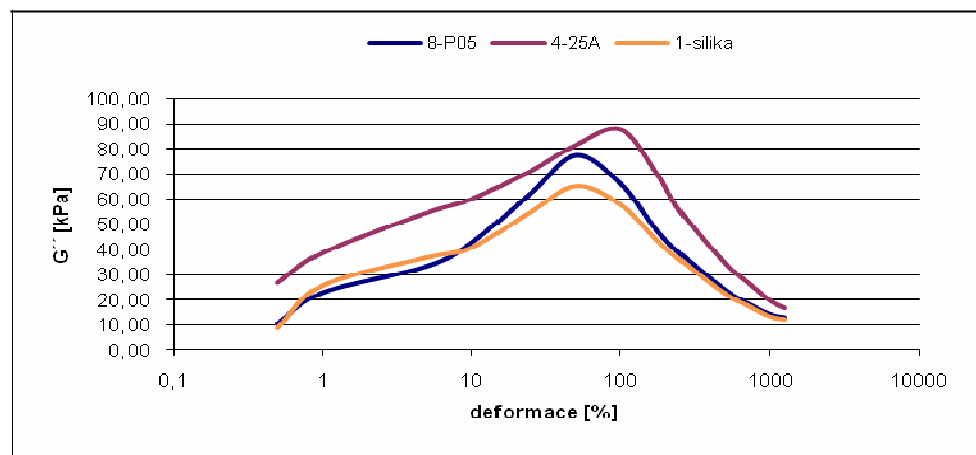
Obr. 44: Závislost G' na deformaci při 40 °C



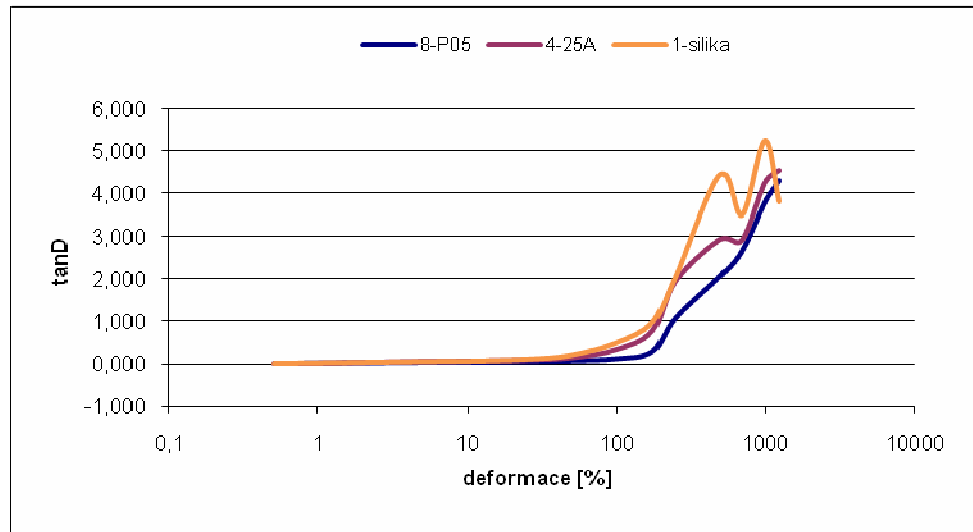
Obr. 45: Závislost G'' na deformaci při 120 °C



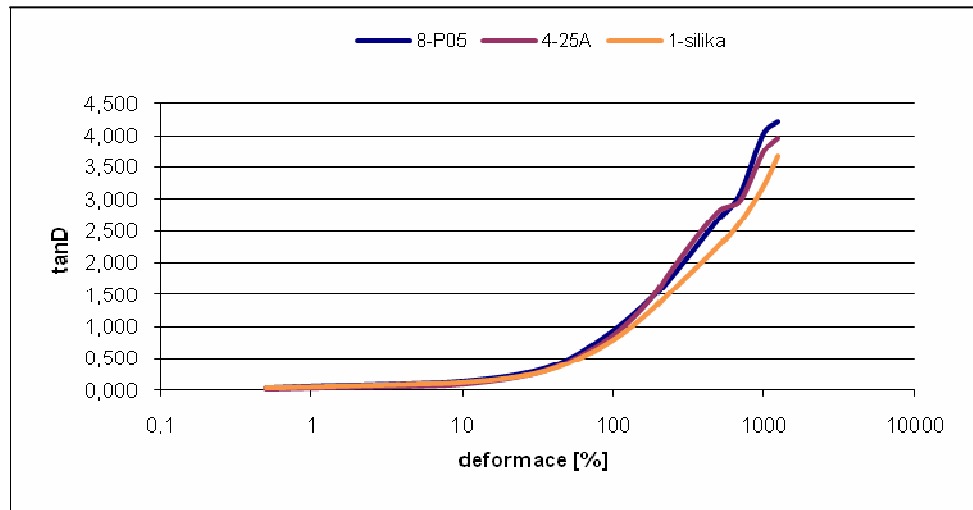
Obr. 46: Závislost G'' na deformaci při 70 °C



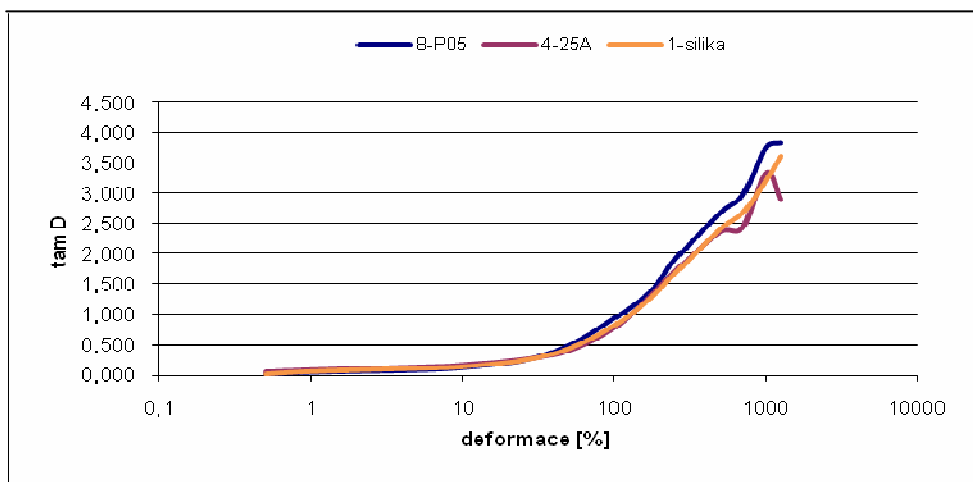
Obr. 47: Závislost G'' na deformaci při 40 °C



Obr. 48: Závislost $\tan D$ na deformaci při 120 °C



Obr. 49: Závislost $\tan D$ na deformaci při 70 °C



Obr. 50: Závislost $\tan D$ na deformaci při 40 °C

Na uvedených grafech závislosti G' na deformaci je vidět, že směs obsahující nanoplnivo se chová nejlépe v daném rozsahu deformace. To jen potvrzuje fakt, že u této směsi je dosaženo lepší interakce plniva s matricí. Tyto výsledky dobře korelují s hodnotami tvrdosti Shore A daných směsí.

Na grafech závislosti G'' na deformaci lze vyzorovat, že v oblasti deformace kolem 100 % se objevuje u všech směsí pík. To je způsobeno rozpadem částicové sítě, která se za touto hranicí začíná pozvolna obnovovat. Tomu odpovídají i hodnoty G' , které ve zmíněné oblasti deformace prudce klesají a poté není jejich pád tak výrazný. Můžeme také říci, že vyšší hodnoty G'' se u směsi 4-25A projeví větším zahříváním při deformaci než u zbylých dvou směsí.

Závislost $\tan\delta$ na deformaci potvrzuje chování částicové sítě během deformace.

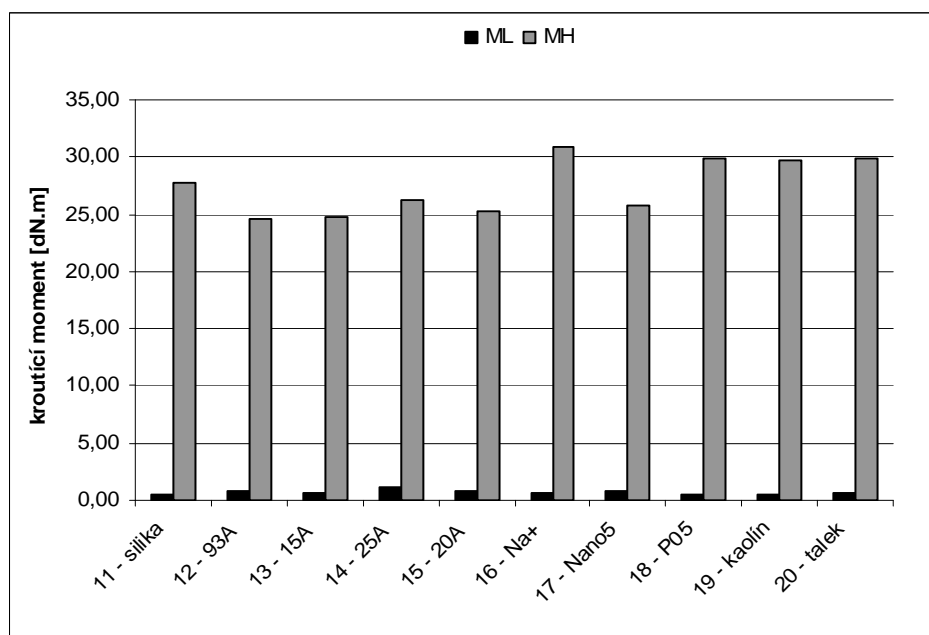
9.2 Směsi a vulkanizáty NBR

9.2.1 Vulkanizační charakteristiky

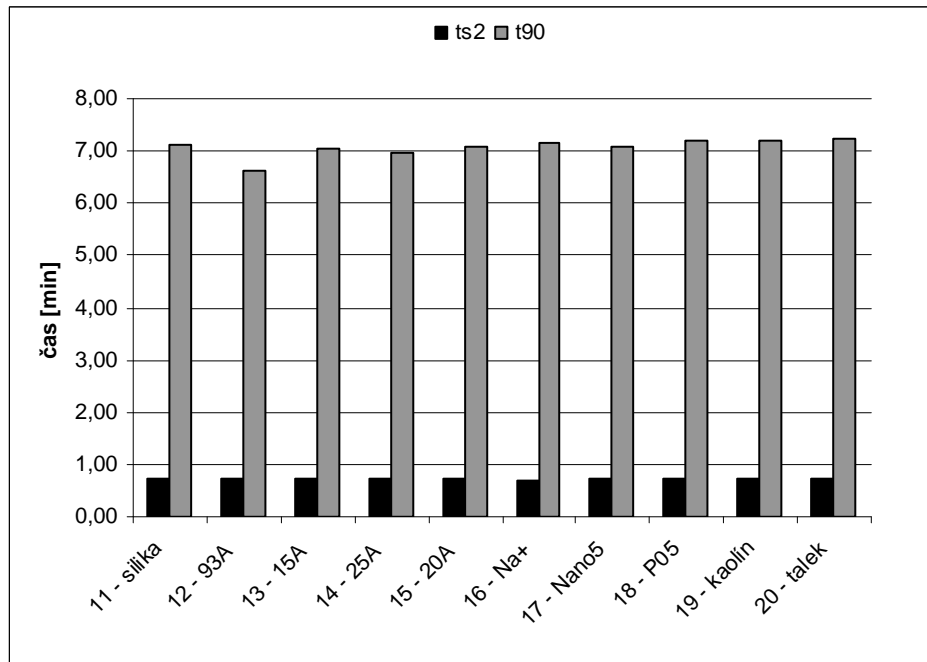
Stanovení vulkanizačních charakteristik bylo provedeno při teplotě vulkanizace 175 °C a době vulkanizace 20 minut.

Tabulka 10: Vulkanizační charakteristiky směsí NBR

Směs	ML [dN.m]	MH [dN.m]	ts ₂ min]	t ₉₀ [min]	tanD max. S´
11 - silika	0,51	27,74	0,71	7,13	0,019
12 - 93A	0,90	24,66	0,74	6,64	0,044
13 - 15A	0,73	24,75	0,74	7,05	0,025
14 - 25A	1,08	26,30	0,73	6,98	0,035
15 - 20A	0,80	25,25	0,74	7,10	0,028
16 - Na+	0,61	30,92	0,69	7,15	0,017
17 - Nano5	0,78	25,71	0,73	7,10	0,025
18 - P05	0,56	29,86	0,71	7,18	0,015
19 - kaolín	0,54	29,67	0,71	7,19	0,020
20 - talek	0,63	29,92	0,71	7,22	0,018



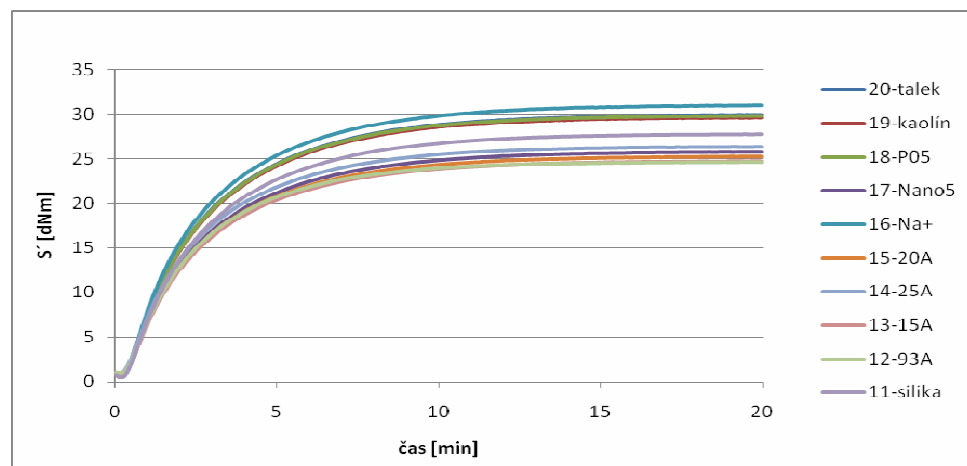
Obr. 51: Srovnání kroutcích momentů ML a MH směsí NBR



Obr. 52: Srovnání zpracovatelské bezpečnosti a optima vulkanizace směsí NBR

Z naměřených vulkanizačních charakteristik je vidět, že nejnižší minimální kroučící moment ML byl dosažen u směsi 11-silika, nejnižší maximální kroučící moment MH u směsi 12-93A. Nejvyšší ML a MH byly naměřeny u směsi 14-25A, resp. 16-Na+.

Co se týká zpracovatelské bezpečnosti, jsou její hodnoty u všech směsí podobné. Vulkanizační optima jednotlivých směsí se nepatrně liší, výjimkou je směs 12-93A, jejíž t_{90} je v porovnání s ostatními kratší. Nejdelší vulkanizační optimum vykazuje směs 20-talek.



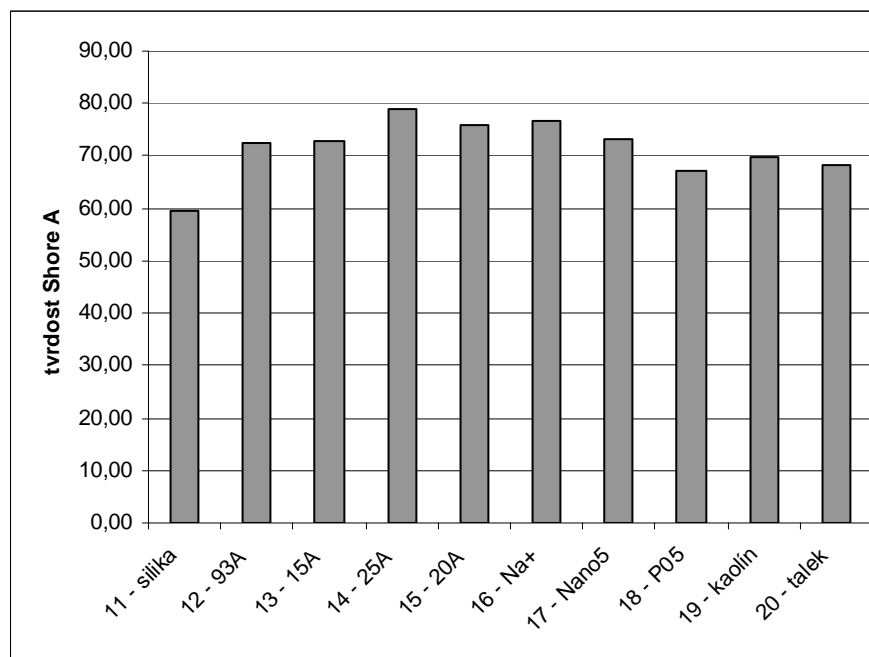
Obr. 53: Vulkanizační charakteristiky NBR směsí

9.2.2 Tvrdość Shore A

Protokol s výsledky zkoušky tvrdosti Shore A směsí NBR je v příloze P6.

Tabulka 11: Hodnoty tvrdosti Shore A

Směs	Tvrdość Shore A
11 - silika	59,50
12 - 93A	72,33
13 - 15A	73,00
14 - 25A	78,83
15 - 20A	75,83
16 - Na+	76,67
17 - Nano5	73,33
18 - P05	67,00
19 - kaolín	69,67
20 - talek	68,17



Obr. 54: Porovnání hodnot tvrdosti Shore A směsí NBR

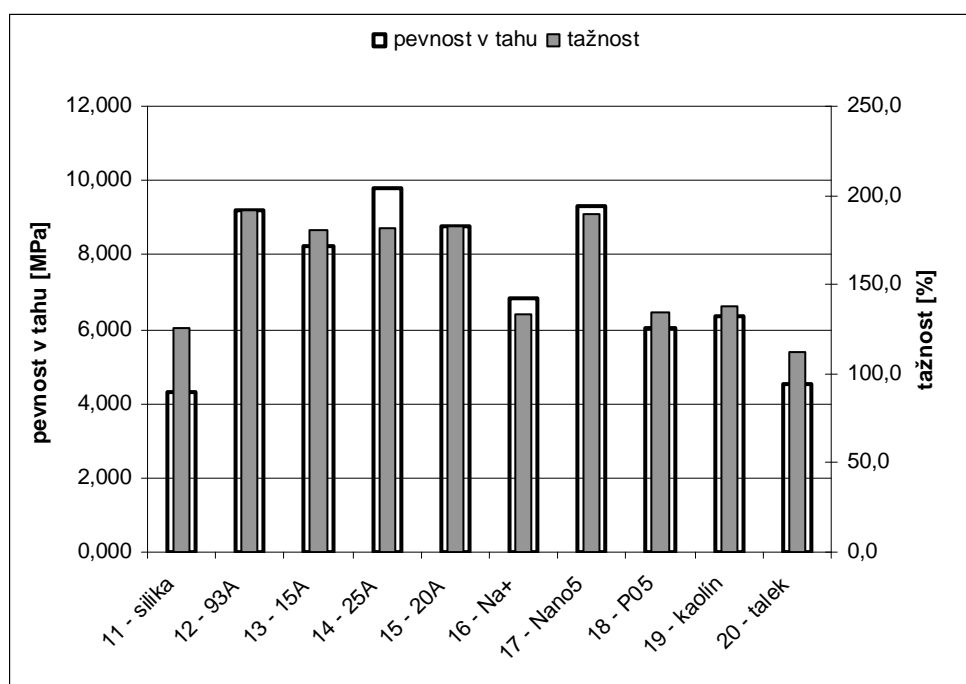
Nejnižší hodnotu tvrdosti Shore A měla směs 11-silika. Hodnoty tvrdosti u směsí, které kromě siliky obsahují další světlé plnivo, se vzájemně liší a ve všech případech jsou vyšší než u první směsi. Vliv přidavku dalšího světlého plniva k silice je tedy zřejmý.

9.2.3 Tahová zkouška

Protokol s výsledky tahové zkoušky směsí NBR je v příloze P7 .

Tabulka 12: Výsledky tahové zkoušky směsí NBR

Směs	Pevnost v tahu [MPa]	Tažnost [%]	M100 [MPa]	E modul [MPa]
11 - silika	4,293	125,2	3,434	4,980
12 - 93A	9,202	191,4	5,218	12,691
13 - 15A	8,214	180,7	4,731	10,926
14 - 25A	9,790	181,9	5,888	16,071
15 - 20A	8,784	182,3	5,127	11,963
16 - Na+	6,811	133,8	5,336	8,423
17 - Nano5	9,311	189,5	5,168	11,338
18 - P05	6,026	134,5	4,497	6,021
19 - kaolín	6,359	137,7	4,670	6,706
20 - talek	4,504	112,0	4,014	5,524



Obr. 55: Porovnání pevnosti v tahu a tažnosti směsí NBR

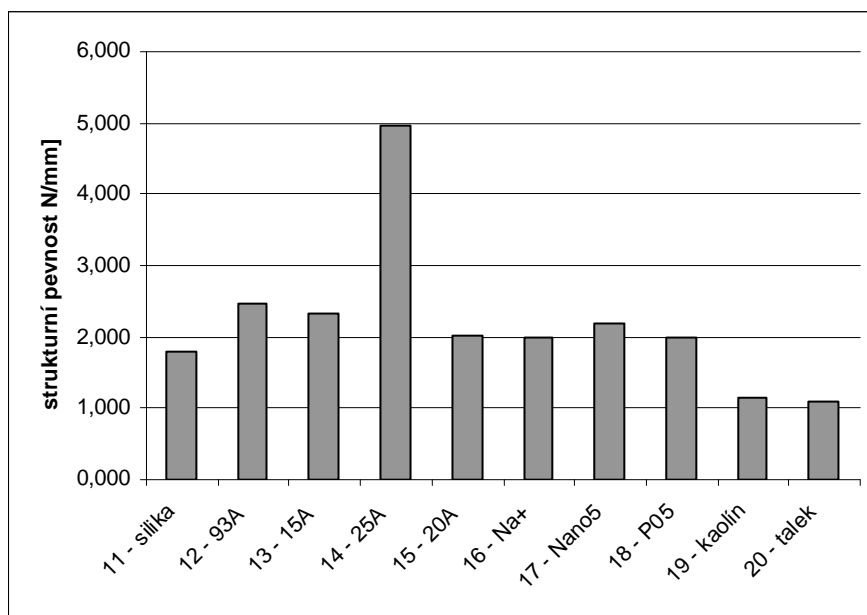
Směs 14-25A má nejvyšší pevnost v tahu a její hodnota je o 128 % větší než u směsi 11-silika, která se v rámci této vlastnosti nachází na opačném konci. Největší tažnost, téměř 2krát větší v porovnání s nejnižší hodnotou u směsi 20-talek, vykazovala směs 12-93A.

9.2.4 Strukturální pevnost – odolnost proti dalšímu trhání

Protokol s výsledky zkoušky strukturální pevnosti směsí NBR je v příloze P8.

Tabulka 13: Hodnoty strukturální pevnosti směsí NBR

Směs	Strukturální pevnost [N/mm]
11 - silika	1,787
12 - 93A	2,477
13 - 15A	2,327
14 - 25A	4,963
15 - 20A	2,020
16 - Na+	2,004
17 - Nano5	2,185
18 - P05	1,990
19 - kaolín	1,162
20 - talek	1,096



Obr. 56: Porovnání strukturální pevnosti směsí NBR

Nejnižší hodnoty strukturální pevnosti můžeme pozorovat u směsí 19-kaolín a 20-talek. Hodnoty dalších směsí se pohybují kolem 2 N/mm. V tomto hodnocení zcela vybočuje směs 14-25A, jejíž strukturální pevnost je 2krát větší než u v pořadí druhé směsi 12-93A.

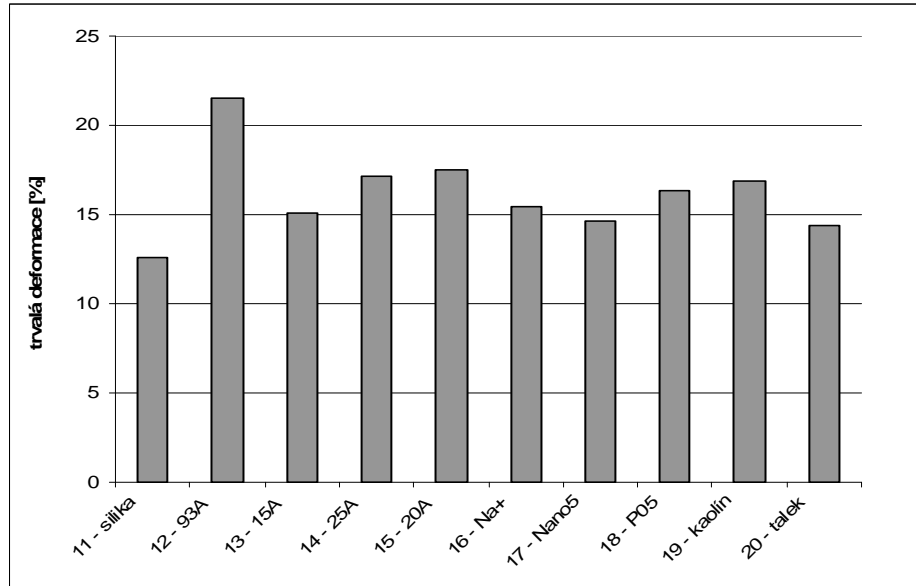
9.2.5 Trvalá deformace

Protokol s výsledky zkoušky trvalé deformace směsí NBR je v příloze P9.

Zkouška byla provedena za těchto podmínek: 110 °C/24 hodin.

Tabulka 14: Hodnoty trvalé deformace směsí NBR

Směs	Trvalá deformace [%]
11 - silika	12,57
12 - 93A	21,56
13 - 15A	15,13
14 - 25A	17,15
15 - 20A	17,54
16 - Na+	15,42
17 - Nano5	14,61
18 - P05	16,33
19 - kaolín	16,84
20 - talek	14,35



Obr. 57: Porovnání trvalé deformace směsí NBR

Směs 12-93A vykazovala největší trvalou deformaci ze všech NBR směsí. Nejlépe při této zkoušce dopadla směs 11-silika, další směsi však příliš nezaostávají. Všechny směsi můžeme označit jako velmi dobré pro výrobu těsnění.

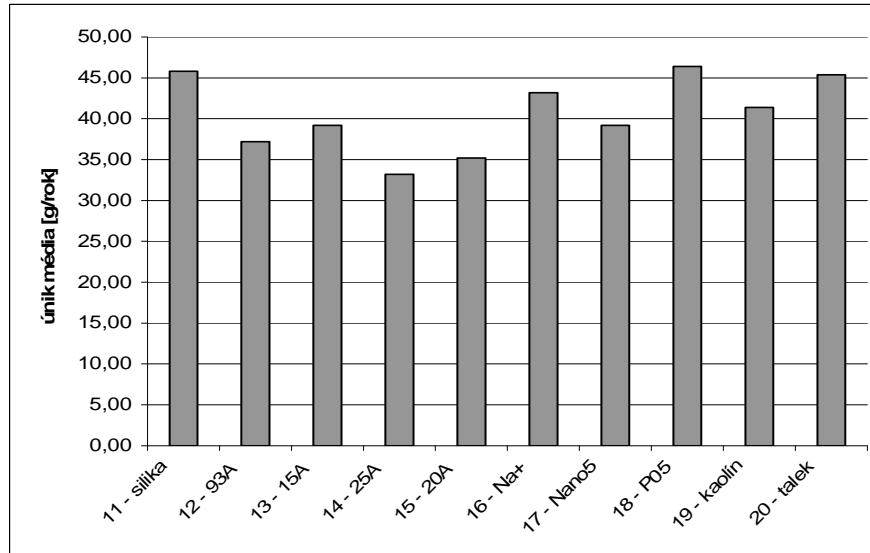
9.2.6 Permeace

Protokol s výsledky zkoušky úniku chladícího média směsí NBR je v příloze P10.

Tabulka 15: Hodnoty úniku média u směsí NBR

Směs	Únik média [g/rok]
11 - silika	45,81
12 - 93A	37,30
13 - 15A	39,12
14 - 25A	33,15
15 - 20A	35,24
16 - Na ⁺	43,16
17 - Nano5	39,12
18 - P05	46,35
19 - kaolín	41,43
20 - talek	45,33

Hodnoty úniků média se vztahují na zkušební tělesa o tloušťce 2 mm.



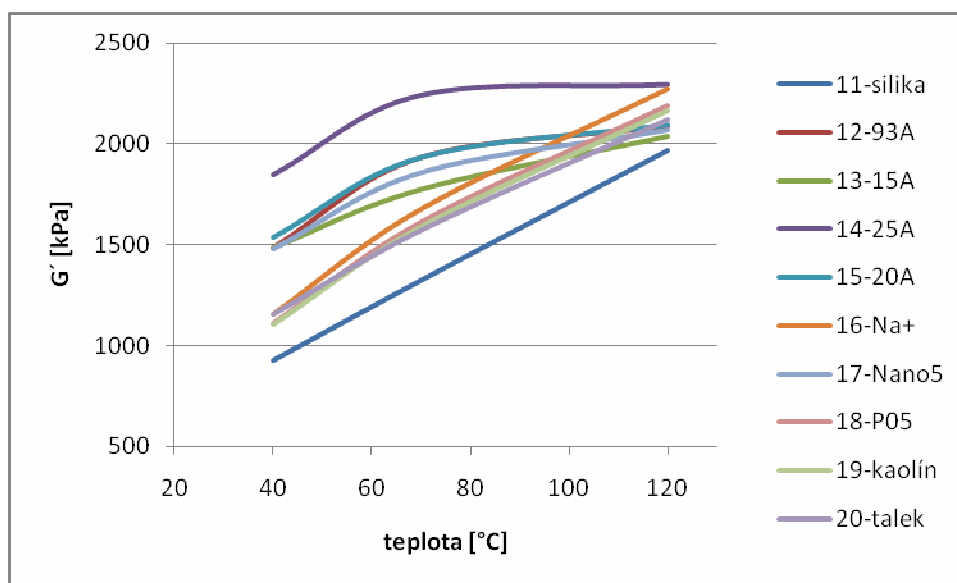
Obr. 58: Porovnání úniku chladícího média u směsí NBR

Při této zkoušce nejlépe obstála směs 14-25A, dále pak směs 15-20A a 12-93A. Naopak nejvyšší únik média (téměř o polovinu větší než u 14-25A) byl zaznamenán u směsi 18-P05. Lépe při tomto testu dopadly směsi obsahující nanoplňniva.

9.2.7 Mechanicko – dynamické vlastnosti

Měření mechanicko – dynamických vlastností na přístroji RPA proběhlo při dvou režimech:

1. režim – konst. deformace 1 %, teploty 120 °C, 70 °C a 40 °C, frekvence oscilace 0,3 Hz. Měření bylo provedeno u všech směsí.

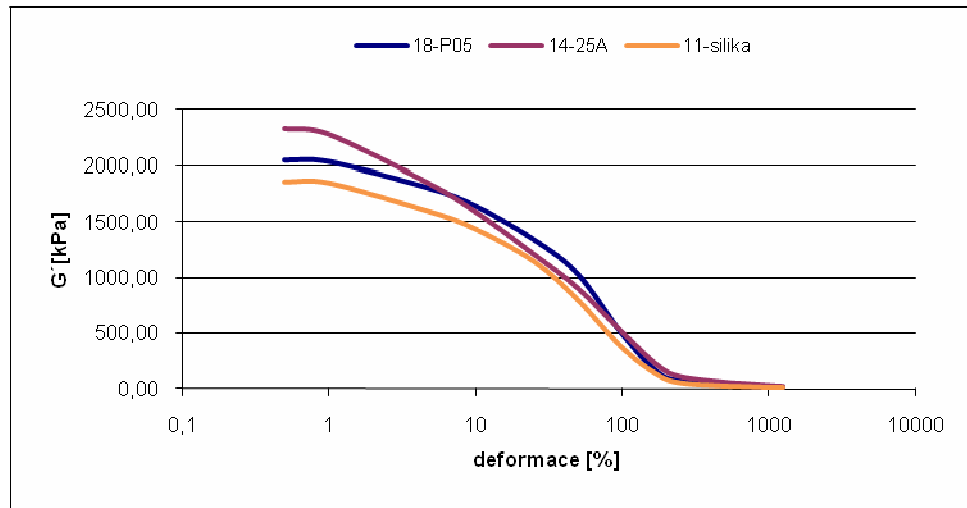


Obr. 59: Závislost G' na teplotě při frekvenci 0,3 Hz

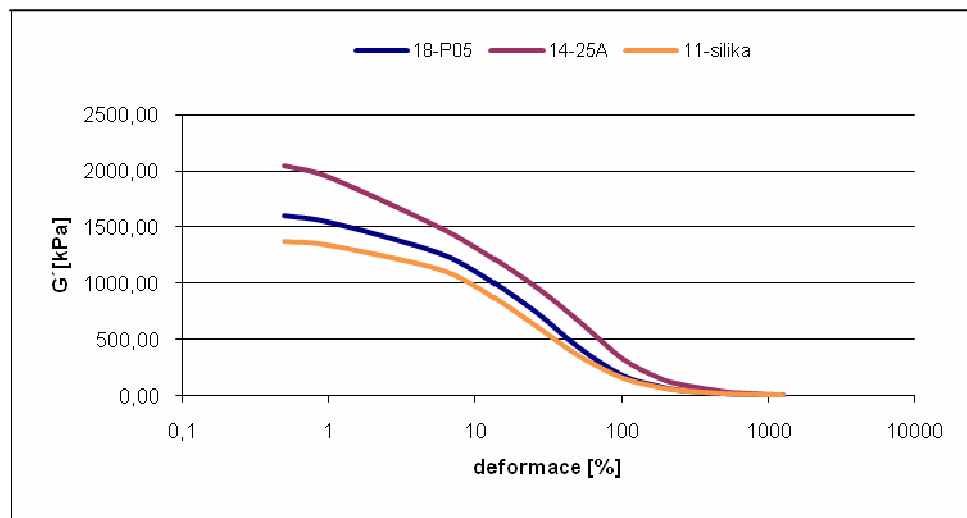
Na obrázku můžeme vidět, že lepší interakce plniva s matricí je dosaženo u směsí obsahujících nanoplniva a také je u nich vytvořena pevnější částicová síť. Ta se však při vyšších teplotách začíná rozpadat, což se v grafu projevuje „zakřivením“ křivky dané závislosti.

2. režim – konst. frekvence oscilace 0,1 Hz, teploty 120 °C, 70 °C a 40 °C, rozsah deformace 0,5; 1; 5; 10; 25; 50; 100; 175; 250; 500; 700; 1000 a 1255 %.

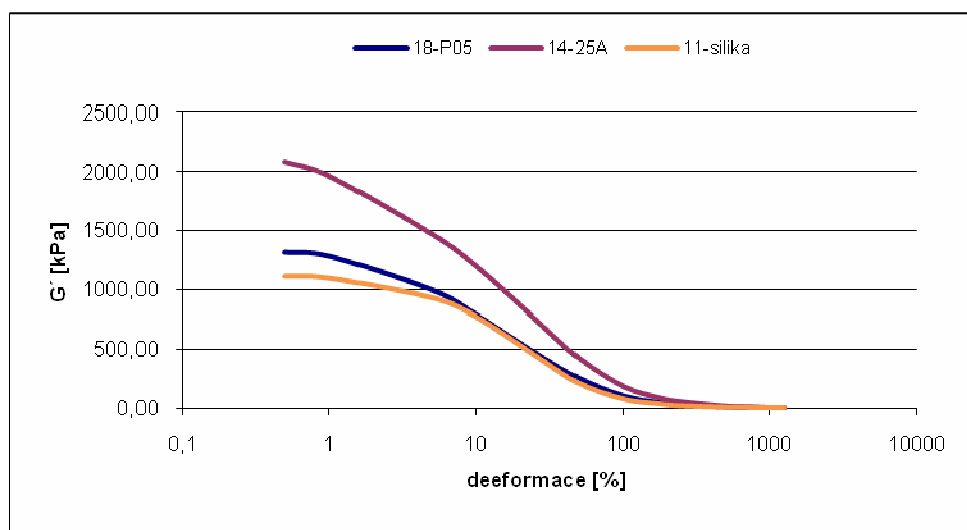
Měření v tomto režimu bylo provedeno pouze u směsí 11-silika, 14-25A a 18-P05. Účelem bylo porovnat chování směsi obsahující pouze siliku se směsí obohacenou o konvenční typ bílého plniva (P05) a se směsí obsahující nanoplnivo (Cloisite 25A), které vykazovalo z daných MMT jedny z nejlepších výsledků.



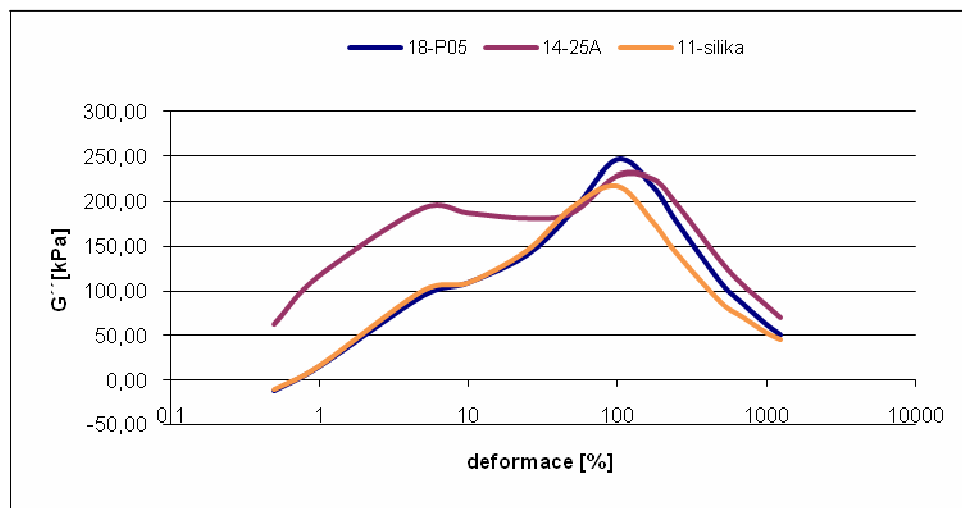
Obr. 60: Závislost G' na deformaci při 120 °C



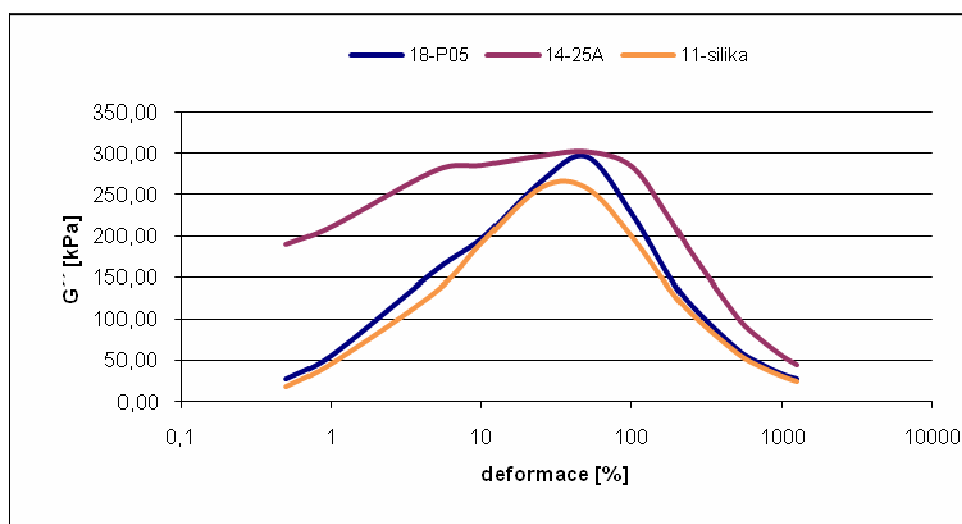
Obr. 61: Závislost G' na deformaci při 70 °C



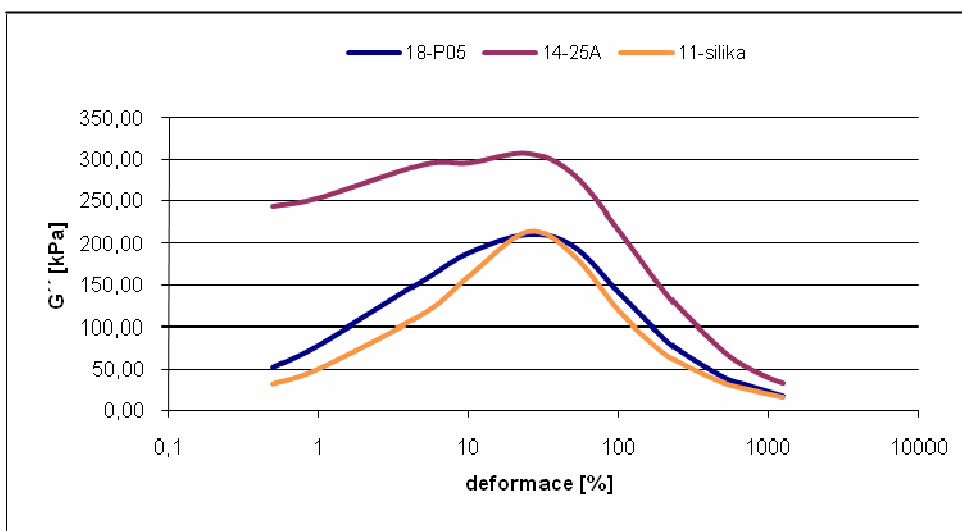
Obr. 62: Závislost G' na deformaci při 40 °C



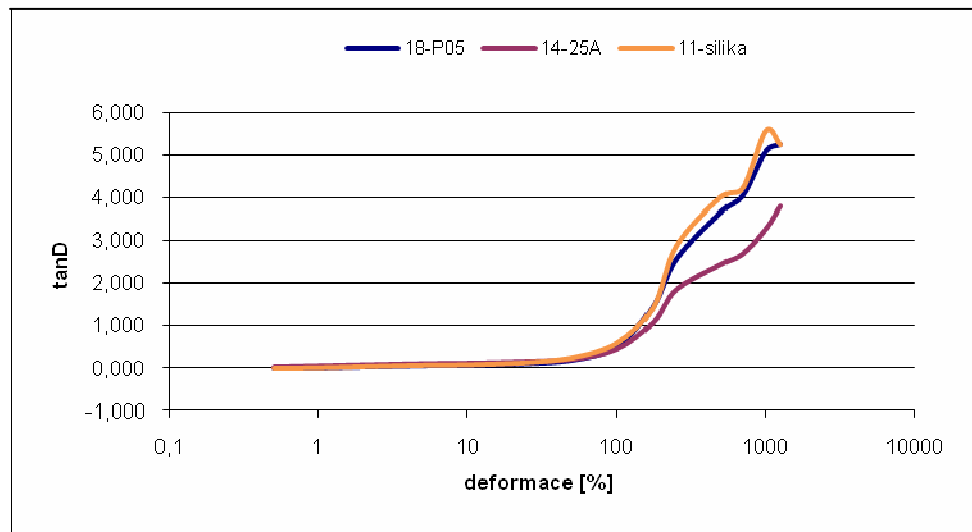
Obr. 63: Závislost G'' na deformaci při 120 °C



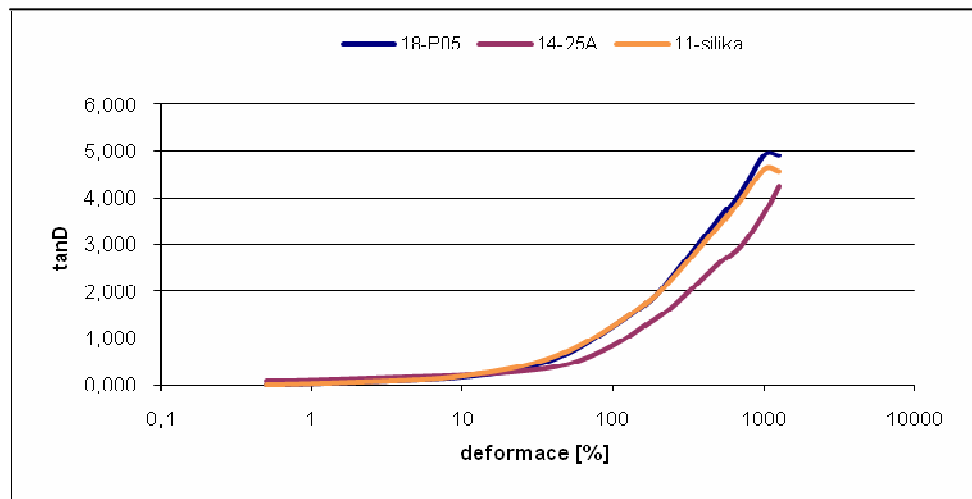
Obr. 64: Závislost G'' na deformaci při 70 °C



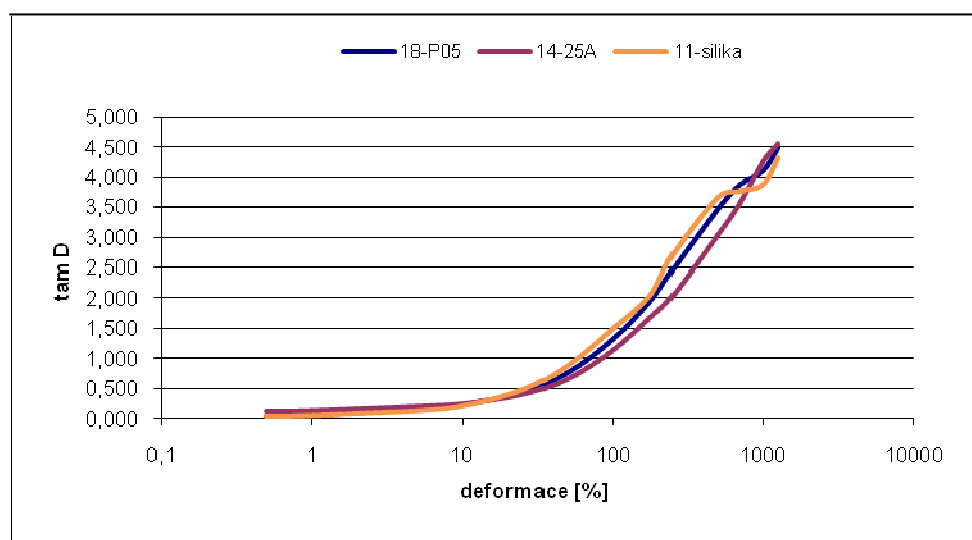
Obr. 65: Závislost G'' na deformaci při 40 °C



Obr. 66: Závislost $\tan D$ na deformaci při 120 °C



Obr. 67: Závislost $\tan D$ na deformaci při 70 °C



Obr. 68: Závislost $\tan D$ na deformaci při 40 °C

Na uvedených grafech závislosti G' na deformaci je vidět, že směs obsahující nanoplnivo se chová nejlépe v daném rozsahu deformace. To potvrzuje fakt, že u této směsi je dosaženo lepší interakce plniva s matricí. Tyto výsledky dobře korelují s hodnotami tvrdosti Shore A daných směsí.

Na grafech závislosti G'' na deformaci lze vypořádat, že v oblasti deformace kolem 100 % se objevuje u všech směsí pík. To je způsobeno rozpadem částicové sítě, která se za touto hranicí začíná pozvolna obnovovat. Tomu odpovídají i hodnoty G' , které ve zmíněné oblasti deformace prudce klesají a poté není jejich pád tak výrazný. Můžeme také říci, že vyšší hodnoty G'' se u směsi 4-25A projeví větším zahříváním při deformaci než u zbylých dvou směsí.

Závislost $\tan\delta$ na deformaci potvrzuje chování částicové sítě během deformace. U směsi 4-25A není rozpad sítě tak rychlý, což je vidět na grafech dané závislosti při všech měřených teplotách.

ZÁVĚR

Pro účely této práce bylo testováno celkem 20 směsí, z nichž polovina byla na bázi EPDM a druhá polovina na bázi NBR. Podstatou experimentů bylo posoudit vliv bílých plniv (vrstevnatých silikátů), zejména určitých typů montmorillonitu a vybraných druhů kaolínů a talku, na mechanické vlastnosti, dynamické vlastnosti a plynopropustnost.

K nejčastěji prováděným testům pryžových směsí patří tahové zkoušky a zkoušky strukturní pevnosti, měření tvrdosti Shore A, stanovení trvalé deformace. Uvedené testy byly v rámci této práce doplněny měřením permeace a dynamických vlastností na přístroji RPA.

V případě EPDM i NBR směsí se podařilo prokázat větší ztužující účinek MMT v porovnání s kaolínem a talkem u tahových zkoušek, tvrdosti Shore A, a také bylo s těmito plnivy dosaženo lepších výsledků při měření permeace. U strukturní pevnosti a trvalé deformace nemůžeme říct, že by použitá nanoplňiva dosahovala v porovnání s kaolínem a talkem ve všech případech lepších výsledků. Pravděpodobně to souvisí s mírou exfoliace daného nanoplňiva a také s tvarem jeho částic. U „plochých“ částic je větší riziko, že nebudou polymerní maticí pokryta po celém svém povrchu a „neobalená“ místa pak fungují jako trhlinky, které se negativně projeví např. u zmíněné strukturní pevnosti.

Při porovnávání hodnot u EPDM a NBR směsí si můžeme všimnout u tahových zkoušek, zkoušky tvrdosti a trvalé deformace výrazně lepších výsledků ve prospěch NBR. Např. hodnoty pevnosti v tahu jsou u NBR směsí přibližně dvojnásobné. Tyto rozdíly jsou způsobené polaritou NBR kaučuku a lepší interakcí plniva s maticí. U NBR směsí bylo dosaženo i kratších časů vulkanizačního optima a zpracovatelské bezpečnosti, což má pozitivní vliv na efektivitu výroby.

U obou skupin směsí výsledky dynamických vlastností poukazují na lepší kompatibilitu MMT s maticí a také mezi částicemi MMT navzájem, což se projevuje větší pevností částicové sítě a lepším chováním při dynamickém namáhání.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] PREKOP, Š. A KOL.: *Gumárska technológia I*, Žilinská univerzita v Žiline, 1998, ISBN 80-7100-483-9
- [2] DUCHÁČEK, V., HRDLIČKA, Z.: *Gumárenské suroviny a jejich zpracování*, 4. vydání, VŠCHT Praha, 2009, ISBN 978-80-7080-713-2
- [3] FRANTA, I. A KOL.: *Gumárenská technologie I – Gumárenské suroviny*, SNTL, Praha, 1979, ISBN 04-618-79
- [4] KORBELOVÁ, P.: *Modification of white fillers*, Diplomová práce, UTB ve Zlíně, 2007
- [5] DICK, J. S.: *Basic rubber testing – selecting methods for a rubber test program*, ASTM International, 2003, ISBN 978-0-8031-3358-7
- [6] KUKUCZKOVÁ, M.: *Ztužující účinek plniv v kaučukových směsích*, Diplomová práce, UTB ve Zlíně, 2005
- [7] DUCHÁČEK, V.: *Polymery – výroba, vlastnosti, zpracování, použití*, VŠCHT Praha, 2005; ISBN 80-7080-617-6
- [8] MLEZIVA, J., ŠŇUPÁREK, J.: *Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití*, Sobotáles, 2. přepracované vydání, Praha, 2000, ISBN 80-85920-72-7
- [9] CIESIELSKI, A.: *An introduction to rubber technology*, Smithers Rapra Technology, 1999, ISBN 978-1-85957-150-7
- [10] HARPER, CH. A.: *Handbook of plastics, elastomers & composites*, McGraw-Hill, 4th edition, 2002, ISBN 978-0-07-138476-6
- [11] ŠPAČEK, J.: *Technologie gumárenská a plastikářská II.*, Vysoké učení technické v Brně, 1980, ISBN 55-583-80
- [12] PETERS, R., VAN DUIN, M., TONOLI, D., KWAKKENBOS, G., MENGERINK, Y., VAN BENTHEM, R.A.T.M., DE KOSTER, C.G., SCHOENMAKERS, P.J., VAN DER WAL, S.J.: *Low-molecular-weight model study of peroxide cross-linking of ethylene-propylene-diene rubber using gas chromatography and mass spectrometry – II addition and combination reactions*, Journal of chromatography A, 1201, p. 151–160, 2008

- [13] DATTA, R.N.: *Rubber curing systems*, volume 12, 2002, ISBN 1-85957-326-6
- [14] MARCÍN, J.: *Příprava gumárenských směsí*, SNTL, Praha, 1961, ISBN 301-05-147
- [15] VESELÝ, K.: *Polymery*, Brno, 1992, ISBN 80-02-00951-7
- [16] HLAVA, M.: *Vliv vulkanizačního systému na vlastnosti NBR a jeho adhezi ke kovu*, Diplomová práce, UTB ve Zlíně, 2009
- [17] KRONEISL, L.: *Nauka o materiálu*, 2. vydání, SNTL, Praha, 1970, ISBN 04-615-70
- [18] BLAŽEJ, A., POKLUDOVÁ, E.: *Polyméry v kožiarskom, obuvníckom a galantérnom priemysle*, spoločné vydání Alfa Bratislava a SNTL Praha, 1980, ISBN 63-073-80
- [19] ZÁMORSKÝ, Z.: *Nauka o polymerech II*, VUT v Brně, 1980, ISBN 55-610-80
- [20] ALLIGER, G., SJOTHUN, I. J.: *Vulcanization of elastomers*, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1964, ISBN 64-15435
- [21] ŠTĚPÁN, M.: *Gumárenská technologie – teoretické základy*, SNTL, Praha, 1965, ISBN 04-632-65
- [22] KNEDLA, B.: *Technická pryž*, SNTL, Praha, 1975, ISBN 04-626-75
- [23] ISMAIL, H., SUPRI, YUSOF, A.M.M.: *Blend of waste poly (vinylchloride) (PVCw)/acrylonitrile-butadiene-rubber (NBR): the effect of maleic anhydride (MAH)*, Polymer Testing, 23, p. 675–683, 2004
- [24] DEGRANGE, J.-M., THOMINE, M., KAPSA, PH., PELLETIER, J.M., CHAZEAU, L., VIGIER, G., DUDRAGNE, G., GUERBÉ, L.: *Influence of viscoelasticity on the tribological behaviour of carbon black filled nitrile rubber (NBR) for lip seal application*, Wear, 259, p. 684–692, 2005
- [25] HILTZ, J.A.: *Pyrolysis gas chromatography / mass spectrometry identification of poly (butadiene acrylonitrile) rubbers*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 55, p. 135–150, 2000

- [26] SUNG-SEEN, CH., SUNG-HO, H.: *Influence of the swelling temperature and acrylonitrile content of NBR on the water swelling behaviors of silica-filled NBR vulcanizates*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 15, p. 167–170, 2009
- [27] XIU-YING, Z., PING, X., MING, T., HAO, F., RIGUANG, J., LI-QUN, Z.: *Nitrile butadiene rubber/hindered phenol nanocomposites with improved strength and high damping performance*, Polymer, 48, p. 6056–6063, 2007
- [28] CHAKRABORTY, S., BANDYOPADHYAY, S., AMETA, R., DEURI, A.S., MUKHOPADHYAY, R.,.: *Application of FTIR in characterization of acrylonitrile-butadiene rubber (nitrile rubber)*, Polymer Testing, 26, p. 38–41, 2007
- [29] KUCUKPINAR, E., DORUKER, P.: *Molecular simulations of gas transport in nitrile rubber and styrene butadiene rubber*, Polymer, 47, p. 7835–7845, 2006
- [30] WEI-GWO, H., KUNG-HWA, W., CHANG-MOU, W.: *Preparation and mechanical properties of nitrile butadiene rubber/silicate nanocomposites*, Polymer, 45, p. 5729–5734, 2004
- [31] CAKO, J.: *Difúze v elastomerech*, Diplomová práce, UTB ve Zlíně, 2007
- [32] KORBELOVÁ, P.: *Fillers for rubber compounds*, Bakalářská práce, UTB ve Zlíně, 2005
- [33] DIVILOVÁ, Ž.: *Využití bílých plniv v elastomerní matrici*, Diplomová práce, UTB ve Zlíně, 2008
- [34] NAVRÁTILOVÁ, J.: *Učební texty k předmětu: Přísady do plastů*, UTB ve Zlíně, 2009
- [35] MONTÁGOVÁ, K.: *Vliv koncentrace plniva na vlastnosti polymer/jíl nanokompozitů*, Bakalářská práce, UTB ve Zlíně, 2007
- [36] SMETANOVÁ, E.: *Vliv koncentrace plniva na vlastnosti PVC/jíl nanokompozitů*, Diplomová práce, UTB ve Zlíně, 2006
- [37] ŠTĚPÁNOVÁ, V.: *Chemická úprava nanoplňiv do polymerní matrice – “grafting“*, Bakalářská práce, UTB ve Zlíně, 2008
- [38] BLAHA, J.: *Nanoplňiva a jejich použití*, Bakalářská práce, UTB ve Zlíně, 2005

- [39] PINNAVAIA, T.J., BEALL, G.W.: *Polymer–clay nanocomposites*, John Wiley & sons Ltd., Chichester, 2000, ISBN 0-471-63700-9
- [40] SONEY, C.G., SABU, T.: *Transport phenomena through polymeric systems*, Prog. Polym. Sci., 26, p. 985 – 1017, 2001
- [41] WOLF, R.V.: *Diffusion in and through polymers*, Hanser, New York, 1991, ISBN 3-446-15574-0
- [42] *Základy fyzikální chemie: Transport látky* [online], dostupné na <http://cheminfo.chemi.muni.cz/ianua/ZFCh/dynamika/transport.htm> (16. 4. 2010)
- [43] CRANK, J., PARK, G.S.: *Diffusion in polymers*, Academic Press, London, 1968, ISBN 67-28001
- [44] MEULEMAN, E.E.B., WILLEMSSEN, J.H.A., MULDER, M.H.V., STRATHMANN, H.: *EPDM as a selective membrane material in pervaporation*, Journal of Membrane Science, 188, p. 235–249, 2001
- [45] RUTHERFORD, S.W., LIMMER, D.T., SMITH, M.G., HONNELL, K.G.: *Gas transport in ethylene-propylene-diene (EPDM) elastomer: Molecular simulation and experimental study*, Polymer, 48, p. 6719–6727, 2007
- [46] HANSEN, CH.M.: *Aspects of solubility, surfaces and diffusion in polymers*, Progress in Organic Coatings, 51, p. 55–66, 2004
- [47] BAO-GUO, W., TAKEO, Y., SHIN-ICHI, N.: *Prediction of solvent solubility, diffusivity and permeability in glassy polymeric membranes*, Polymer, 42, p. 5225–5232, 2001
- [48] MASARO, L., ZHU, X.X.: *Physical models of diffusion for polymer solutions, gels and solids*, Prog. Polym. Sci., 24, p. 731–775, 1999
- [49] TSUJITA, Y.: *Gas sorption and permeation of glassy polymers with microvoids*, Prog. Polym. Sci., 28, p. 1377–1401, 2003
- [50] SOBHA, V.N., SREEKALA, M.S., UNNIKRISHNAN, G., JOHNSON, T., SABU, T., GROENINCKX, G.: *The role of crosslinking and crystallisation on the transport characteristics of ethylene–propylene rubber membranes*, Journal of Membrane Science, 177, p. 1–7, 2000

- [51] NEUDER, CH., JANNICK, P.: *Material compatibility of elastomers with HFC- and HCFC-based refrigerants*, Solvay Flour und Derivate GmbH, product bulletin no. I/08.01/16/E, 1999
- [52] PLASTY A KAUČUK: *RPA 2000 – univerzální nástroj pro gumárenský průmysl*, p. 326–334, 2008/11–12
- [53] *University of Twente: Rubber Process Analyser* [online], dostupné na http://www.mechlab.utwente.nl/physicalanalysis/mechanical/rubber_process_analyser.whlink, (1. 5. 2010)
- [54] SCHÄTZ, M., VONDRÁČEK, P.: *Zkoušení polymerů*, VŠCHT Praha, 1979, ISBN 05-032-79
- [55] PAVLÍNEK, V.: *Učební texty k předmětu: Kontrolní a zkušební metody*, UTB ve Zlíně, 2009
- [56] BROWN, R.: *Handbook of polymer testing: physical methods*, Marcell Dekker Inc., New York, 1999, ISBN 0-8247-0171-2
- [57] CZYŽ, P.: *Technická podpora měření úniků z klimatizačních komponent AC systémů*, bakalářská práce, VŠB - Technická univerzita Ostrava, Fakulta strojní, 2008
- [58] *ČSN ISO 37: Pryž, vulkanizovaný nebo termoplastický elastomer – Stanovení tahových vlastností*
- [59] *ČSN ISO 6383-1: Stanovení odolnosti proti dalšímu trhání. Část 1: Metoda trouser*
- [60] *ČSN ISO 7619-1: Pryž, vulkanizovaný nebo termoplastický elastomer – Stanovení tvrdosti vtlačováním - Část 1: Stanovení tvrdoměrem (tvrdost Shore)*
- [61] *ČSN ISO 815-1: Pryž, vulkanizovaný nebo termoplastický elastomer - Stanovení trvalé deformace v tlaku - Část 1: Při laboratorních nebo zvýšených teplotách*

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

dsk	počet dílů přísady přidávané na sto dílů kaučuku
EPM	etylen-propylenový kaučuk
EPDM	etylen-propylen-dienový kaučuk
HD	1,4-hexadien
DCPD	dicyklopentadien
ENB	5-etyliden-2-norbornen
VNB	5-vinyliden-2-norbornen
DCP	dicumyl peroxid
NBR	butadien-akrylonitrilový kaučuk
SBR	butadien-styrenový kaučuk
TMTD	tetramethylthiuram disulfid
TMTM	tetramethylthiuram monosulfid
MBTS	benzothiazyl disulfid
-CN	akrylonitrilová skupina
CaCO ₃	uhličitan vápenatý
SiO ₂	oxid křemičitý
Al ₂ O ₃	oxid hlinitý
H ₂ O	voda
apod.	a podobně
tzv.	takzvaný
např.	například
μ m	mikrometr
m ² /g	metr čtvereční na gram
MMT	montmorillonit

Fe ²⁺	železnatý kation
Mg ²⁺	hořečnatý kation
Al ³⁺	hlinitý kation
Si ⁴⁺	křemičitý kation
T _g	teplota skelného přechodu
CV	conventional (tradiční)
EV	efficient („použitelný“)
R134a	chladiivo (tetrafluoroetan, CF ₃ -CH ₂ F)
PAG	polyalkylenglykol
POE	polyolester
DMA	Dynamic Mechanical Analyser
RPA	Rubber Process Analyser
Hz	herz (jednotka frekvence)
dN.m	decinewtonmetr (jednotka kroutícího momentu)
M 100	modul při protažení 100 %
%	procenta
TD	trvalá deformace
HNBR	hydrogenovaný butadien-akrylonitrilový kaučuk
FPM	fluorouhlíkový kaučuk
ppm	parts per milion
min	minuta (jednotka času)
Shore A	jednotka tvrdosti
Pa (MPa, KPa)	Pascal (jednotka pevnosti v tahu, dynamického modulu) (mega-, kilo-)
N/mm	Newton na milimetr (jednotka strukturní pevnosti)
°C	stupeň Celsia

g/rok

gram za rok (jednotka úniku)

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Mechanismus míchání směsi v komoře hnětiče [6].....	17
Obr. 2: Konstrukční prvky hnětačího stroje [6]	17
Obr. 3: 1,4-hexadien [3].....	19
Obr. 4: Dicyklopentadien [3]	19
Obr. 5: 5-etyliden-2-norbornen [3]	20
Obr. 6: Dicumyl peroxid [13]	21
Obr. 7: Obecné reakční schéma peroxidové vulkanizace EPDM s ENB jako dienem [12]	22
Obr. 8: Struktura NBR [16]	24
Obr. 9: Schéma vulkanizace NBR pomocí síry [20].....	25
Obr. 10: Mechanismus vulkanizace NBR pomocí peroxidu [20].....	26
Obr. 11: Rozdělení plniv podle průměrné velikosti částic [31].....	29
Obr. 12: Základní idealizované tvary částic plniv [6].....	29
Obr. 13: Ukázka povrchové aktivity částice [31]	30
Obr. 14: Povrch siliky [33]	31
Obr. 15: Základní stavební jednotky vrstevnatých silikátů – Tetrahedron (vlevo), Oktahedron (vpravo) [31].....	32
Obr. 16: Struktura montmorillonitu [36]	33
Obr. 17: Rozdělení nanokompozitů typu polymer – jíl [34].....	34
Obr. 18: Molekulová difúze skrz polymerní membránu [41].....	35
Obr. 19: Struktura sítí vytvořených různými vulkanizačními systémy [40]	39
Obr. 20: Možný pohyb molekuly penetrantu skrz polymerní matici [41]	41
Obr. 21: Maxwellův a Voigtův (Kelvinův) model pro popis viskoelastického chování materiálů [31].....	44
Obr. 22: Znárodnění průběhu elastického a viskózního napětí [31]	44
Obr. 23: Vektorový diagram dynamických veličin [31]	45
Obr. 24: RPA 2000 [52].....	47
Obr. 25: Měřicí ústrojí RPA 2000 [52].....	48
Obr. 26: Typická tahová křivka pro pryže [6].....	49
Obr. 27: Zkušební těleso pro tahovou zkoušku [56].....	50
Obr. 28: Zkušební těleso typu Trouser [56].....	51

Obr. 29: Obecný vzhled měřicí komory [57]	52
Obr. 30: Záznam měření	54
Obr. 31: Aproximace naměřených dat	54
Obr. 32: Kotoučový přípravek na stanovení trvalé deformace v tlaku při konstantní deformaci [54]	55
Obr. 33: Srovnání kroutících momentů ML a MH směsí EPDM	59
Obr. 34: Srovnání zpracovatelské bezpečnosti a optima vulkanizace směsí EPDM	60
Obr. 35: Vulkanizační charakteristiky EPDM směsí	60
Obr. 36: Porovnání hodnot tvrdosti Shore A směsí EPDM	61
Obr. 37: Porovnání pevnosti v tahu a tažnosti směsí EPDM	62
Obr. 38: Porovnání strukturální pevnosti směsí EPDM	63
Obr. 39: Porovnání trvalé deformace směsí EPDM	64
Obr. 40: Porovnání úniku chladícího média u směsí EPDM	65
Obr. 41: Závislost G' na teplotě při frekvenci 0,3 Hz	66
Obr. 42: Závislost G' na deformaci při 120 °C	67
Obr. 43: Závislost G' na deformaci při 70 °C	67
Obr. 44: Závislost G' na deformaci při 40 °C	67
Obr. 45: Závislost G'' na deformaci při 120 °C	68
Obr. 46: Závislost G'' na deformaci při 70 °C	68
Obr. 47: Závislost G'' na deformaci při 40 °C	68
Obr. 48: Závislost $\tan D$ na deformaci při 120 °C	69
Obr. 49: Závislost $\tan D$ na deformaci při 70 °C	69
Obr. 50: Závislost $\tan D$ na deformaci při 40 °C	69
Obr. 51: Srovnání kroutících momentů ML a MH směsí NBR	71
Obr. 52: Srovnání zpracovatelské bezpečnosti a optima vulkanizace směsí NBR	72
Obr. 53: Vulkanizační charakteristiky NBR směsí	72
Obr. 54: Porovnání hodnot tvrdosti Shore A směsí NBR	73
Obr. 55: Porovnání pevnosti v tahu a tažnosti směsí NBR	74
Obr. 56: Porovnání strukturální pevnosti směsí NBR	75
Obr. 57: Porovnání trvalé deformace směsí NBR	76
Obr. 58: Porovnání úniku chladícího média u směsí NBR	77
Obr. 59: Závislost G' na teplotě při frekvenci 0,3 Hz	78
Obr. 60: Závislost G' na deformaci při 120 °C	79

Obr. 61: Závislost G' na deformaci při 70 °C.....	79
Obr. 62: Závislost G' na deformaci při 40 °C.....	79
Obr. 63: Závislost G'' na deformaci při 120 °C	80
Obr. 64: Závislost G'' na deformaci při 70 °C	80
Obr. 65: Závislost G'' na deformaci při 40 °C	80
Obr. 66: Závislost $\tan D$ na deformaci při 120 °C	81
Obr. 67: Závislost $\tan D$ na deformaci při 70 °C	81
Obr. 68: Závislost $\tan D$ na deformaci při 40 °C	81

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Přehled použitých bílých plniv	57
Tabulka 2: Receptury EPDM směsí.....	57
Tabulka 3: Receptury NBR směsí.....	58
Tabulka 4: Vulkanizační charakteristiky směsí EPDM	59
Tabulka 5: Hodnoty tvrdosti Shore A	61
Tabulka 6: Výsledky tahové zkoušky směsí EPDM	62
Tabulka 7: Hodnoty strukturální pevnosti směsí EPDM	63
Tabulka 8: Hodnoty trvalé deformace směsí EPDM	64
Tabulka 9: Hodnoty úniku média u směsí EPDM	65
Tabulka 10: Vulkanizační charakteristiky směsí NBR.....	71
Tabulka 11: Hodnoty tvrdosti Shore A	73
Tabulka 12: Výsledky tahové zkoušky směsí NBR.....	74
Tabulka 13: Hodnoty strukturální pevnosti směsí NBR.....	75
Tabulka 14: Hodnoty trvalé deformace směsí NBR	76
Tabulka 15: Hodnoty úniku média u směsí NBR	77

SEZNAM PŘÍLOH

P1: Tvrdost Shore A směsí EPDM

P2: Tahová zkouška směsí EPDM

P3: Zkouška strukturální pevnosti směsí EPDM

P4: Zkouška trvalé deformace směsí EPDM

P5: Zkouška permeace směsí EPDM

P6: Tvrdost Shore A směsí NBR

P7: Tahová zkouška směsí NBR

P8: Zkouška strukturální pevnosti směsí NBR

P9: Zkouška trvalé deformace směsí NBR

P10: Zkouška permeace směsí NBR

Příloha P1: Tvrdost Shore A směsí EPDM

Směs	Měření	Tvrdost SHORE A	Průměrná tvrdost SHORE A	Směr. odchylka
1 - silika	1	48,00	48,33	0,47
	2	49,00		
	3	48,00		
2 - 93A	1	52,00	51,83	0,24
	2	51,50		
	3	52,00		
3 - 15A	1	56,00	56,00	0,00
	2	56,00		
	3	56,00		
4 - 25A	1	52,00	52,17	0,62
	2	53,00		
	3	51,50		
5 - 20A	1	54,50	54,67	0,24
	2	55,00		
	3	54,50		
6 - Na+	1	50,00	50,33	0,47
	2	51,00		
	3	50,00		
7 - Nano5	1	53,00	52,67	0,47
	2	52,00		
	3	53,00		
8 - P05	1	49,00	49,50	0,41
	2	49,50		
	3	50,00		
9 - kaolín	1	49,50	49,83	0,47
	2	49,50		
	3	50,50		
10 - talek	1	49,50	48,67	0,62
	2	48,00		
	3	48,50		

Příloha P3: Zkouška strukturální pevnosti směsí EPDM

Směs	Měření	Trhací síla [N]	Tloušťka zk. tělesa [mm]	Strukturální pevnost [N/mm]	Průměrná strukturální pevnost [N/mm]	Směr. odchylka
1 - silika	1	9,493	3,394	2,797	2,466	0,195
	2	7,940	3,369	2,357		
	3	7,934	3,447	2,302		
	4	8,135	3,375	2,410		
2 - 93A	1	6,258	2,591	2,416	2,480	0,167
	2	6,669	2,628	2,538		
	3	6,003	2,662	2,255		
	4	7,285	2,688	2,710		
3 - 15A	1	5,086	2,571	1,978	2,055	0,103
	2	5,171	2,487	2,079		
	3	5,632	2,545	2,213		
	4	4,997	2,561	1,951		
4 - 25A	1	8,574	3,348	2,561	2,750	0,201
	2	8,573	3,367	2,546		
	3	9,452	3,276	2,885		
	4	9,731	3,235	3,008		
5 - 20A	1	3,598	2,594	1,387	1,437	0,105
	2	3,648	2,255	1,618		
	3	3,292	2,367	1,391		
	4	3,641	2,690	1,354		
6 - Na+	1	8,149	2,645	3,081	2,962	0,122
	2	8,720	2,907	3,000		
	3	8,333	3,022	2,757		
	4	8,437	2,802	3,011		
7 - Nano5	1	4,699	2,564	1,833	1,679	0,198
	2	3,756	2,730	1,376		
	3	4,369	2,327	1,878		
	4	3,986	2,444	1,631		
8 - P05	1	9,720	3,193	3,044	2,727	0,233
	2	9,181	3,220	2,851		
	3	8,032	3,259	2,465		
	4	8,264	3,241	2,550		
9 - kaolín	1	8,382	3,525	2,378	2,364	0,156
	2	9,143	3,535	2,586		
	3	7,517	3,502	2,146		
	4	8,088	3,449	2,345		
10 - talek	1	5,723	2,392	2,393	2,400	0,271
	2	5,025	2,500	2,010		
	3	6,571	2,713	2,422		
	4	7,370	2,656	2,775		

Příloha P4: Zkouška trvalé deformace směsí EPDM

Směs	Měření	Trvalá deformace [%]	Průměrná trvalá deformace [%]	Směr. odchylka
1 - silika	1	38,22	38,44	0,20
	2	38,70		
	3	38,41		
2 - 93A	1	57,93	56,95	0,78
	2	56,01		
	3	56,90		
3 - 15A	1	38,34	37,20	0,93
	2	36,07		
	3	37,20		
4 - 25A	1	36,30	36,34	0,25
	2	36,66		
	3	36,05		
5 - 20A	1	38,03	38,75	0,74
	2	39,77		
	3	38,46		
6 - Na+	1	31,03	31,50	0,38
	2	31,97		
	3	31,50		
7 - Nano5	1	37,39	35,60	1,50
	2	33,71		
	3	35,70		
8 - P05	1	30,23	30,19	0,03
	2	30,15		
	3	30,20		
9 - kaolín	1	35,81	35,74	0,05
	2	35,70		
	3	35,70		
10 - talek	1	33,23	32,50	0,67
	2	31,62		
	3	32,64		

Příloha P5: Zkouška permeace směsí EPDM

Směs	Měření	Únik média [g/rok]	Průměrný únik média [g/rok]	Směr. odchylka
1 - silika	1	32,21	30,37	1,84
	2	28,52		
2 - 93A	1	22,65	22,94	0,29
	2	23,23		
3 - 15A	1	20,57	22,20	1,63
	2	23,82		
4 - 25A	1	23,48	25,06	1,58
	2	26,63		
5 - 20A	1	23,89	24,90	1,01
	2	25,91		
6 - Na+	1	25,89	25,70	0,19
	2	25,51		
7 - Nano5	1	24,63	23,49	1,15
	2	22,34		
8 - P05	1	26,78	28,40	1,61
	2	30,01		
9 - kaolín	1	32,02	30,06	1,96
	2	28,10		
10 - talek	1	29,20	27,44	1,76
	2	25,68		

Příloha P6: Tvrdost Shore A směsí NBR

Směs	Měření	Tvrdost SHORE A	Průměrná tvrdost SHORE A	Směr. odchylka
11 - silika	1	59,50	59,50	0,41
	2	60,00		
	3	59,00		
12 - 93A	1	72,50	72,33	0,24
	2	72,50		
	3	72,00		
13 - 15A	1	73,50	73,00	0,71
	2	73,50		
	3	72,00		
14 - 25A	1	78,50	78,83	0,24
	2	79,00		
	3	79,00		
15 - 20A	1	76,00	75,83	0,24
	2	75,50		
	3	76,00		
16 - Na+	1	77,00	76,67	0,24
	2	76,50		
	3	76,50		
17 - Nano5	1	73,00	73,33	0,24
	2	73,50		
	3	73,50		
18 - P05	1	66,50	67,00	0,41
	2	67,00		
	3	67,50		
19 - kaolín	1	70,00	69,67	0,47
	2	70,00		
	3	69,00		
20 - talek	1	68,00	68,17	0,24
	2	68,50		
	3	68,00		

Příloha P8: Zkouška strukturální pevnosti směsí NBR

Směs	Měření	Trhací síla [N]	Tloušťka zk. tělesa [mm]	Strukturální pevnost [N/mm]	Průměrná strukturální pevnost [N/mm]	Směr. odchylka
11 - silika	1	3,924	2,231	1,759	1,787	0,016
	2	3,917	2,183	1,794		
	3	3,946	2,196	1,797		
	4	3,956	2,201	1,797		
12 - 93A	1	7,536	2,242	3,361	2,477	0,536
	2	5,510	2,294	2,402		
	3	5,183	2,352	2,204		
	4	4,607	2,375	1,940		
13 - 15A	1	5,239	2,133	2,456	2,327	0,077
	2	4,550	2,009	2,265		
	3	5,353	2,310	2,317		
	4	5,124	2,256	2,271		
14 - 25A	1	12,316	2,324	5,299	4,963	1,716
	2	17,353	2,398	7,236		
	3	12,436	2,536	4,904		
	4	5,735	2,376	2,414		
15 - 20A	1	4,436	2,149	2,064	2,020	0,246
	2	3,920	2,103	1,864		
	3	5,016	2,091	2,399		
	4	3,625	2,068	1,753		
16 - Na+	1	4,387	2,065	2,124	2,004	0,145
	2	4,133	2,154	1,919		
	3	4,754	2,198	2,163		
	4	3,928	2,169	1,811		
17 - Nano5	1	4,229	2,060	2,053	2,185	0,367
	2	3,765	2,104	1,789		
	3	4,034	1,909	2,113		
	4	5,301	1,903	2,786		
18 - P05	1	3,823	1,930	1,981	1,990	0,067
	2	4,014	1,910	2,102		
	3	3,754	1,923	1,952		
	4	3,679	1,910	1,926		
19 - kaolín	1	2,343	1,928	1,215	1,162	0,077
	2	2,107	1,909	1,104		
	3	2,431	1,932	1,258		
	4	2,044	1,908	1,071		
20 - talek	1	2,536	2,215	1,145	1,096	0,071
	2	2,722	2,295	1,186		
	3	2,379	2,289	1,039		
	4	2,245	2,211	1,015		

Příloha P9: Zkouška trvalé deformace směsí NBR

Směs	Měření	Trvalá deformace [%]	Průměrná trvalá deformace [%]	Směr. odchylka
11 - silika	1	12,53	12,57	1,14
	2	13,99		
	3	11,20		
12 - 93A	1	19,65	21,56	1,59
	2	23,54		
	3	21,49		
13 - 15A	1	16,28	15,13	0,92
	2	14,03		
	3	15,09		
14 - 25A	1	16,28	17,15	0,62
	2	17,66		
	3	17,51		
15 - 20A	1	18,16	17,54	0,45
	2	17,10		
	3	17,35		
16 - Na+	1	14,92	15,42	0,35
	2	15,70		
	3	15,63		
17 - Nano5	1	14,62	14,61	0,54
	2	15,27		
	3	13,95		
18 - P05	1	16,52	16,33	0,14
	2	16,18		
	3	16,30		
19 - kaolín	1	17,46	16,84	0,49
	2	16,27		
	3	16,80		
20 - talek	1	14,41	14,35	0,11
	2	14,20		
	3	14,45		

Příloha P10: Zkouška permeace směsí NBR

Směs	Měření	Únik média [g/rok]	Průměrný únik média [g/rok]	Směr. odchylka
11 - silika	1	51,45	45,81	5,64
	2	40,17		
12 - 93A	1	36,12	37,30	1,18
	2	38,48		
13 - 15A	1	39,67	39,12	0,55
	2	38,57		
14 - 25A	1	34,44	33,15	1,30
	2	31,85		
15 - 20A	1	33,98	35,24	1,26
	2	36,50		
16 - Na+	1	47,08	43,16	3,92
	2	39,23		
17 - Nano5	1	40,50	39,12	1,38
	2	37,74		
18 - P05	1	51,31	46,35	4,96
	2	41,39		
19 - kaolín	1	45,69	41,43	4,26
	2	37,17		
20 - talek	1	43,21	45,33	2,11
	2	47,44		