

Plynopropustnost kaučukových směsí – vliv přídavku kopolymeru Surlyn

Bc. Petr Venený

Diplomová práce
2013



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2012/2013

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Petr Venený**
Osobní číslo: **T11023**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**
Forma studia: **kombinovaná**

Téma práce: **Plynopropustnost kaučukových směsí – vliv přídavku kopolymeru Surlyn**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární rešerši na téma plynopropustnost kaučukových směsí.
2. Připravte kaučukové směsi s různým obsahem kopolymeru Surlyn.
3. Změřte vybrané vlastnosti daných směsí.
4. Zpracujte a diskutujte výsledky.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. DICK, John S. Rubber technology: compounding and testing for performance. 2nd ed. Munich:Hanser Publishers, 2009, 567 s. ISBN 978-1-56990-465-7.
2. EIRICH,F., ERMAN B., MARK J. Science and technology of rubber. 3RD ed. Amsterdam: Elsevier Academic Press, 2005, 743 s. ISBN 0124647863.
3. Elektronické databáze UK
4. Internet

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Petr Zádrapa, Ph.D.**
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce: **11. února 2013**

Termín odevzdání diplomové práce: **17. května 2013**

Ve Zlíně dne 11. února 2013



doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan





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

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl jsem seznámen s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou 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 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 práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové 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 dne 10.5.2013

.....

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělčně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

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

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacího zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

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

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

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výtěžku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výtěžku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá vlivem přídavku kopolymeru Surlyn na fyzikální vlastnosti kaučukové směsi z přírodního kaučuku, zvláště jeho vlivu na permeabilitu, což je odolnost proti pronikání plynu vzorkem.

Nejdříve byla vypracována rešerše zabývající se propustností látek a následně byly připraveny a testovány kaučukové směsi s různým obsahem kopolymeru a dále i různou koncentrací plniva (kaolinu). Cílem této práce je zhodnocení efektu těchto proměnných na permeabilitu a další vlastnosti.

Můžeme říct, že přídavek Surlynu do kaučukových směsí vede ke snížení permeability ve všech sledovaných případech. Naopak, mechanické vlastnosti jako je napětí v tahu, tažnost, tvrdost a další se jeho přídavkem zhorší. Přídavek kaolinu do směsí se Surlynem vede k ještě výraznějšímu poklesu permeability, ale také k dalšímu zhoršení mechanických vlastností.

Klíčová slova:

Plynopropustnost, difuze, kaučuková směs, přírodní kaučuk, kopolymer Surlyn, kaolin, fyzikálně-mechanické vlastnosti.

ABSTRACT

This diploma thesis deals with addition of a Surlyn copolymer on physical properties of natural rubber based compound, mainly its effect on a gas permeability.

In the first part of the thesis is given introduction to the permeability. The second part is concerned to the preparation and evaluation of rubber compounds. Several compounds were prepared with different content of Surlyn copolymer and also with different concentration of filler (kaolin). The goal was to evaluate the effect of these variables to the permeability and other properties.

It can be said, that the Surlyn addition leads to significant decrease of gas permeability in all cases. Unfortunately, mechanical properties, like stress, strain, hardness and other decrease. The kaolin addition in to the compounds improve the gas permeability even more. Unfortunately, decrease of mechanical properties is also stronger.

Keywords:

Gas permeability, diffusion, rubber compound, natural rubber, copolymer Surlyn, kaoline, physical-mechanical properties.

Tímto bych chtěl poděkovat především mému vedoucímu diplomové práce Ing. Petru Zádrapovi, Ph.D., za odborné vedení práce, poskytnutí materiálových podkladů k práci, cenné rady, zkušenosti a připomínky při zpracování diplomové práce. V neposlední řadě chci poděkovat rodině za trpělivost a morální podporu.

Prohlašuji, že jsem na diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků, je-li to uvedeno na základě licenční smlouvy, budu uveden jako spoluautor.

Ve Zlíně 10.5.2013

.....

Podpis studenta

OBSAH

ÚVOD	11
I TEORETICKÁ ČÁST	13
1 PLYNOPROPUSTNOST A JEJÍ VÝZNAM	14
1.1 HISTORIE PLYNOPROPUSTNOSTI	15
1.2 VYUŽITÍ NÍZKÉ PLYNOPROPUSTNOSTI V APLIKACÍCH	15
1.3 PLYNOPROPUSTNOST A VLASTNOSTI JEDNOTLIVÝCH KAUČUKŮ	16
2 PERMEACE A DIFUZE V POLYMERECH	18
2.1 PROSTUP LÁTEK POLYMERNÍMI MEMBRÁNAMI	18
2.2 DIFUZE NÍZKOMOLEKULÁRNÍCH LÁTEK POLYMERY	19
2.3 MOLEKULÁRNÍ PRINCIP	20
2.4 FENOMENOLOGICKÝ PRINCIP.....	21
2.5 PRINCIP STANOVENÍ TRANSPORTNÍCH KOEFICIENTŮ MĚŘENÍM RYCHLOSTI PERMEACE	23
2.6 METODA STANOVENÍ HODNOTY TIME-LAG L.....	28
2.7 FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ TRANSPORT HMOTY	29
2.7.1 Vliv struktury polymeru	29
2.7.2 Vliv povahy a struktury permeantu.....	32
2.7.3 Vliv přítomnosti dalších složek.....	33
2.7.4 Koncentrační závislost difuzního koeficientu a vliv teploty.....	34
3 PLYNOPROPUSTNOST RŮZNÝCH POLYMERŮ PRO RŮZNÁ MEDIA	35
3.1 PLYNOPROPUSTNOST ELASTOMERNÍCH MEMBRÁN	35
3.2 PLYNOPROPUSTNOST PLASTOVÝCH MEMBRÁN	37
3.3 TERMOPLASTY V ELASTOMERECH.....	38
4 STANOVENÍ CÍLŮ DIPLOMOVÉ PRÁCE	40
II PRAKTICKÁ ČÁST	41
5 POUŽITÉ MATERIÁLY	42
5.1 PŘÍPRAVA KAUČUKOVÝCH SMĚSÍ	46
5.2 PŘÍPRAVA VULKANIZÁTŮ	49
6 PROVEDENÉ ZKOUŠKY	50
6.1 STANOVENÍ CHARAKTERISTIK KAUČUKOVÝCH SMĚSÍ	50
6.1.1 Vulkanizační charakteristiky.....	50
6.1.2 Stanovení viskozity Mooney.....	55
6.2 STANOVENÍ CHARAKTERISTIK VULKANIZÁTŮ	57
6.2.1 Stanovení tahových vlastností.....	57
6.2.2 Stanovení strukturní pevnosti.....	64
6.2.3 Stanovení tvrdosti.....	67
6.2.4 Stanovení odrazové pružnosti	70
6.2.5 Stanovení trvalé deformace	73
6.2.6 Stanovení DMA	76
6.2.7 Stanovení oděru.....	82
6.2.8 Stanovení propustnosti pro plyny.....	86

ZÁVĚR	94
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	97
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	103
SEZNAM OBRÁZKŮ	106
SEZNAM TABULEK.....	107
SEZNAM GRAFŮ	108
SEZNAM PŘÍLOH.....	110

ÚVOD

Schopnost nepropouštět plyn je pro některé aplikace úzce sledovanou veličinou. To, jak dobře jsou výrobky schopny tuto roli zastat je velmi důležitým parametrem pro jejich použití. Příkladem z gumárenského průmyslu mohou být pryžové vulkanizační membrány, vnitřní gumy automobilových plášťů, duše cykloplášťů a některé speciální druhy těsnění. Z plastikářského průmyslu se jedná především o bariérové schopnosti obalových materiálů na potraviny.

Vlastnosti gumárenské směsi závisí zejména na volbě elastomeru, plniva a druhu vulkanizačního systému. V některých aplikacích je však volba elastomeru silně limitována požadavkem dostatečné konfekční lepivosti a míra zesíťování je volena hlavně za účelem dosažení požadovaných fyzikálně-mechanických či dynamicko-mechanických vlastností. Jednou z posledních možností jak zajistit snížení plynopropustnosti kaučukové směsi je přidavek kopolymeru a vhodná volba plniva.

Nedávno se na trhu objevila nová třída plniv, tzv. vrstevnatých silikátů. Jejich struktura připomíná balíček karet. Tento tvoří jeden velký aglomerát, avšak při rozvrstvení této struktury získáme v ideálním případě plochu pohybující se okolo $800 - 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

S řekneme konvenčními plnivy je běžně dosahováno stupně plnění okolo 50 ds. Nevýhodou tohoto stupně plnění jsou vysoké hodnoty hustoty, snížená ohebnost, často i horší mechanické vlastnosti výsledných materiálů. Tato novější třída plniv by měla být schopna tento problém řešit velmi nízkým stupněm plnění 5 – 15 ds.

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

V současné době každý z výrobců automobilových plášťů disponuje řadou směsí používaných pro vnitřní gumy. Tyto se liší svým složením a samozřejmě cenou. Mají však jedno společné, zabránit ucházení pneumatiky a poskytovat svému majiteli uživatelský komfort v podobě snadné údržby a snížení spotřeby pohonných hmot vlivem podhuštění pneumatiky. Prostor pro zlepšování jejich vlastností se nabízí hlavně ve volbě elastomeru, typu plniva, případně modifikací plniva za účelem snížení plynopropustnosti.

Významné místo mezi elastomery zaujímá IIR, BIIR, CIIR, které vykazují jedny z nejlepších bariérových vlastností pro plyny. Jejich nevýhodou je cena a nepoměrně nižší

konfekční lepivost ve srovnání s NR či SBR. Z pohledu plniv se jako výhodné jeví možnost používat plniva s destičkovou strukturou. Ty můžou prodloužit dráhu penetrující molekuly permeantu a znesnadnit tak jeho prostup materiálem.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 PLYNOPROPUSTNOST A JEJÍ VÝZNAM

Problémem permeace plynů a vodních par se zabývá mnoho vědních oborů jako například gumárenství, obalový průmysl, stavebnictví, geologie nebo medicína, nicméně tato práce se bude zabývat pouze polymerními materiály.

Pronikání plynů a vodních par přes tenké filmy nebo membrány z polymerních materiálů (plastů a elastomerů), se nazývá plynopropustnost. Jedná se o průchod malých molekul skrze pevné látky. Malá molekula plynu nebo vodní páry procházející pevnou látkou se nazývá permeant. Propustnost či nepropustnost pro plyny a vodní páry hraje významnou roli v gumárenství a obalové technice.

Příklad významu permeačních vlastností:

- je žádoucí, aby tlak vzduchu v pneumatikách klesal co možná nejpomaleji jak je to možné, proto je třeba znát, jaký kaučuk vykazuje nejmenší plynopropustnost
- balené maso musí udržet svou vlhkost uvnitř obalu, aby se zabránilo jeho vyschnutí, ale zároveň potřebuje přístup kyslíku, který zpomaluje jeho zkažení
- zabránění pronikání vodní páry skrze izolaci zaručuje ochranu proti korozi
- aby byly splněny zákonné předpisy pro vozidla s nízkými emisemi, je nezbytné použít bariérové materiály pro výrobu palivových nádrží a hadic. [1]

Schopnost co nejvíce snížit prostup plynu přes polymerní materiál je jednou ze základních vlastností pro specifické typy aplikací. Zkoumání a přesná znalost bariérových vlastností polymeru, z kterého bude daný výrobek vyroben, je nejdůležitější pro jeho budoucí správnou funkci, případně jeho optimalizaci. Schopnost propouštět plyny je pro většinu polymerů závislá na jejich složení. Záleží na samotném typu polymeru, teplotě, podílu krystalické a amorfni fáze, na plnivu a stupni plnění. Kombinací těchto faktorů můžeme navrhnout výrobek, který bude nejlépe splňovat požadavky na něj kladené. Současně musí také splňovat mechanické vlastnosti a v neposlední řadě musí být akceptovatelná jeho cena. [2]

1.1 Historie plynopropustnosti

První zmínky o vědeckém zkoumání prostupu vodních par nebo plynů se datují do 18. století, kdy francouzský fyzik Antoine Nollet zkoumal láhve s vínem uzavřené močovým měchýřem z prasete. Zjistil, že měchýř se vydouvá směrem ven. Postup zopakoval s tím, že láhev s vodou, uzavřenou opět měchýřem, ponořil do vína. Následně viděl vydutý měchýř směrem dovnitř láhve. Byl to první důkaz prostupu vody z oblasti s vysokou koncentrací do oblasti s nízkou koncentrací.

První studie o prostupnosti plynu pochází z roku 1826, kdy pan Graham pozoroval ztrátu oxidu uhličitého z lahve uzavřené opět měchýřem z prasete. V roce 1831 poznamenal profesor medicíny a fyziologie John Kearsley Mitchell, že pozoroval rozdílné vydutí membrán z lahví naplněnými různými plyny. V roce 1856 Henry Philibert Gaspard Darcy formuloval lineární zákon o prostupnosti vody přes porézní média (lůžka z písku a šterku). Dnes je Darcyho zákon základním pojmem v hydrogeologii. [1]

1.2 Využití nízké plynopropustnosti v aplikacích

Využití bariérových vlastností polymerů nacházíme především v gumárenském a obalovém průmyslu.

V gumárenském průmyslu jde především o vnitřní gumy automobilových plášťů (ochrana proti úniku nahuštěného média), duše do cykloplášťů, lisovací membrány, různé hadice a hadičky do automobilů a také o těsnění. Na tyto výrobky se používají převážně butylové a halobutylové kaučuky. [3]

V obalovém průmyslu se využívá především bariérových vlastností polymerů pro potravinářství, kde je žádoucí balit potraviny tak, aby byly chráněny před vnějšími vlivy.

Bariérové materiály pro balení potravin musí splňovat celou řadu požadavků. Zejména musí být netoxické a chemicky odolné vůči chemikáliím v potravinách. Tyto materiály by měly mít nízkou propustnost pro plyny, páry a kapaliny, vysokou průrazovou odolnost, odpovídající transparentnost a lesk a dobrou zpracovatelnost.

Bohužel není možné, aby všechny požadavky splňoval pouze jeden materiál, proto se vyrábějí několikavrstvé fólie, kde každá z vrstev plní svou funkci. Používají se vícevrstvé

materiály, kde se pro nosné fólie využívají polyetylen, polyethyltereftalát a polypropylen. Pro nepotravinářské aplikace se využívají polystyren, polyvinylchlorid a polyvinylidenchlorid. [4, 5]

1.3 Plynopropustnost a vlastnosti jednotlivých kaučuků

Plynopropustnost pro různé materiály bude samozřejmě různá. Nejvíce odolné prostupu plynů budou syntetické polymery a nejméně odolné budou polymery přírodní. Čím více bude mít polymer bočních řetězců (větví), tím více bude propouštět plyny. Naopak vysoká linearita bude zaručovat velkou odolnost proti prostupu plynů.

Vlastnosti rozvětvených polymerů závisí na velikosti bočních řetězců a na jejich množství. S jejich zvyšujícím se počtem klesá hustota polymeru, snižuje se teplota skelného přechodu, materiál je ohebnější a měkčí, zvyšuje se jeho rozpustnost a propustnost pro plyny, zvyšuje se tažnost a transparentnost. Z toho také vyplývá, že amorfní polymery budou prostupu plynů méně odolné než krystalické polymery. Elastomery budou tedy více propouštět plyny než termoplasty a reaktoplasty.

Je samozřejmé, že se vlastnosti a plynopropustnost jednotlivých druhů kaučuku budou výrazně odlišovat.

V tabulce č. 1 je srovnání plynopropustnosti vybraných kaučuků. Jako permeanty byly použity plyny: helium, vodík, kyslík, dusík, oxid uhličitý a vzduch.

Zřetelně vidíme rozdíly mezi jednotlivými elastomery. Např. silikonová pryž má nejlepší bariérovou odolnost proti pronikání vodíku, ale naopak nejvíce propouští vzduch. EPDM je nejméně propustný pro oxid uhličitý a nejvíce propustný je pro kyslík. Polybutadienem nejlépe prochází oxid uhličitý, pro ostatní plyny je jeho bariérovost přibližně srovnatelná s NR tzn., že jeho bariérovost je nízká. U NBR velmi záleží na poměru butadienu a akrylonitrilu. U poměru 68:32 (butadien-akrylonitril) je pozorována největší plynopropustnost pro helium a nejmenší pro dusík. Chloroprenem nejlépe prochází vodík a nejhůře dusík. U butylkaučuku dochází k nejmenší plynopropustnosti u vzduchu, oxidu uhličitého a dusíku. Čehož je využíváno k huštění pneumatik, motoplášťů a cykloplášťů. [3]

Tab. 1 Plynopropustnost vybraných elastomerů při teplotě 25 °C přepočtených na přírodní kaučuk (= 100) [6]

elastomer	He	H ₂	O ₂	N ₂	CO ₂	vzduch
Silikonová pryž	-	1070	2200	3300	1600	2700
NR	100	100	100	100	100	100
EPDM	-	-	88	80	66	83
Polybutadien	-	86	82	80	105	81
SBR	74	81	73	78	94	76
NBR (80/20 butadien akrylonitril)	55	51	35	31	48	33
Chloropren	-	27	17	14	20	15
NBR (68/32 butadien akrylonitril)	32	24	10	7,5	14	8,5
Butyl kaučuk	27	15	5,6	5	4	4,8

Nejlepší bariérovou odolnost z kaučuků má butyl kaučuk (chlor butyl kaučuk, brom butyl kaučuk) následovaný fluorovým kaučukem. O něco více propouští plyny chloropren, chlorsulfátový PE a butadien-akrylonitrilový kaučuk. Další skupinou, která je méně odolná prostupu plynů je přírodní kaučuk, butadien-styrenový kaučuk a ethylen-propylen-dienový kaučuk. Nejhorší bariérovou odolnost mají silikonové kaučuky. [7]

2 PERMEACE A DIFUZE V POLYMERECH

2.1 Prostup látek polymerními membránami

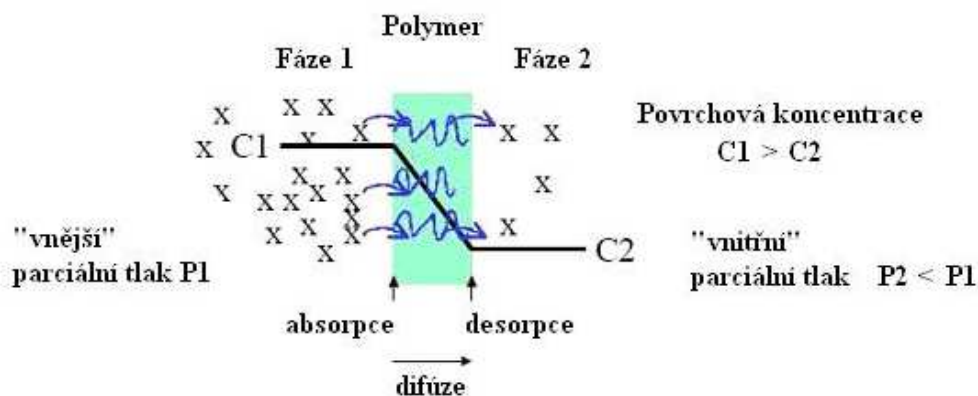
Problematika prostupu látek přes polymerní membrány je velmi složitá a je ovlivňována řadou vnějších i vnitřních faktorů.

Základním procesem pronikání látek neprodyšnými materiály je difuze, s níž je úzce spojen velmi významný aspekt, tzv. permeace. Zjednodušeně si ji můžeme představit jako pohyb molekul nízkomolekulární látky (permanентních plynů, par, rozpouštědel) mezi dvěma prostory o různé koncentraci (u plynů o různém parciálním tlaku), které jsou odděleny polymerní membránou.

Ve skutečnosti však při permeaci pozorujeme tři na sobě nezávislé děje:

- rozpuštění a následnou absorpci molekul látky na povrchu polymerní membrány
- difuzi molekul polymerem ve směru koncentračního gradientu
- desorpci nebo odpaření z povrchu materiálu.

Průběh permeace je znázorněn na schématu (Obr. 1). Polymerní membrána od sebe odděluje dva prostory s rozdílným parciálním tlakem a rozdílnou povrchovou koncentrací, což je podmínka pro difuzní proces. Na povrch tuhého polymeru se dostávají molekuly nízkomolekulární látky, jsou na něm adsorbovány a rozpouštějí se v něm. Na povrchu polymeru se tak vytváří vyšší koncentrace permeantu, která způsobuje migraci jeho molekul polymerem ve směru koncentračního spádu. Tuto migraci spolu s molekulárními přeskoky nazýváme difuzí. Po průchodu látky polymerem difundují molekuly permeantu z výstupní strany do prostoru s nižší koncentrací. [1]



Obr. 1 Schema permeace a difuzního procesu [8]

Za ustáleného stavu je proces permeace popisován rovnicí:

$$Q = P \cdot A \cdot \frac{\Delta C}{\Delta h} \cdot t \quad (1)$$

kde:

Q - množství pronikajícího permeantu

A - plocha membrány, kterou permeant proniká

ΔC - rozdíl koncentrací na obou stranách membrány

Δh - tloušťka membrány

t - čas permeace

P - koeficient permeability.

Obecně je proces transportu látek přes polymerní materiály charakterizován dvěma základními, vzájemně nezávislými veličinami, které určují hodnotu koeficientu permeability. Jsou to rozpustnost plynů a par v polymeru, označovaná jako koeficient rozpustnosti S a difuzní koeficient D , definující rychlost difuze přes polymerní bariéru. Koeficient permeability je součin obou koeficientů:

$$P = D \cdot S \quad (2)$$

Koeficient rozpustnosti S je závislý na chemickém vztahu mezi polymerem a prostupující molekulou. Difuzní koeficient D závisí na velikosti molekuly podléhající permeaci a amorfním uspořádání bariérového polymeru. Koeficient permeability P udává relativní permeační chování a slouží k porovnání permeabilit jednotlivých polymerů. Souhrnně se označují jako transportní koeficienty. [9, 10, 11, 12]

2.2 Difuze nízkomolekulárních látek polymery

Difuze v polymerní vrstvě je nejpomalejší, ale také rozhodující fází pro rychlost permeace látek polymerní membránou. Pro detailnější studium faktorů ovlivňující permeaci nízkomolekulárních látek je nutné velkou pozornost věnovat právě difuzi. Složitost celé problematiky vyplývá z toho, že na rychlost difuze má vliv řada faktorů, jako je např.

teplota, stupeň zesíťování polymeru, velikost difundující molekuly, stabilita koncentračního spádu na obou stranách membrány aj.

Pro popis difuze látek se běžně používá již zmíněný difuzní koeficient D . Jedná se o kinetický faktor, který indikuje jakou rychlostí je permeující látka transportována přes membránu. Je tedy mírou pohybu permeující molekuly v polymerní fázi a proto má tento kinetický faktor souvislost s dynamikou polymeru a permeantu a vyjadřujeme ho v m^2/s (v praxi se více používá cm^2/s). Velikost a tvar permeující molekuly, volný objem polymeru, pohyb segmentů a pevnost polymerního řetězce, toto vše ovlivňuje D , čímž dramaticky klesá jeho hodnota s rostoucí velikostí permeantu. I tvar molekuly permeantu je rovněž důležitým parametrem. Ve skutečnosti kulovité molekuly nedifundují tak rychle jako ploché, lineární, obdélníkové nebo protáhlé molekuly. Pro jednoduché plyny, kde je interakce s polymerem slabá, může být D pokládán jako nezávislý na koncentraci plynu. Nemůže však být brán jako konstantní pro plastifikované systémy nebo pro organické páry. [9,11,13]

V teorii difuzních dějů se zpravidla uplatňují dva základní principy:

1. molekulární, který studuje mechanismus pronikání látek odehrávající se na úrovni molekul difuzantu a difuzního prostředí
2. fenomenologický, který nahlíží na difuzní prostředí a difundující látku jako homogenní kontinuum.

2.3 Molekulární princip

Molekuly jakékoliv nízkomolekulární látky vykonávají nepřetržitý, tzv. Brownův pohyb, kterým narážejí na povrch membrány. Rychlost tohoto pohybu závisí na velikosti molekuly a snižuje se s její velikostí. Při tomto pohybu molekula při narážení na povrch membrány „náhodně objeví“ mezeru o vhodné velikosti, která se projeví díky tepelnému pohybu řetězců polymeru (elastomeru) ve struktuře membrány, do níž vnikne. Dále pak postupuje statisticky náhodnými mezerami, přičemž její pohyb je logicky směřován tam, kde se neobjevuje žádná molekula této látky, tedy napříč membránou. [14]

Toto je obecně přijímaná tzv. děrová teorie neboli teorie vakanční. Je zcela logické, že v daném případě bude rychlost pronikání záviset na velikosti molekul, pohyblivosti řetězců

polymeru a také na teplotě. Platí, že čím větší molekula, tím pomalejší prostup membránou, který bude ztěžován málo pohyblivými řetězci. V praxi to znamená, že snadnější průnik lze očekávat u membrán z měkkých a pružných polymerů (např. přírodní kaučuk), popřípadě měkčenyých (polyvinylchlorid), než u tzv. sklovitých (tuhých) polymerů, jako např. u polyesterů nebo síťovaných polymerů, jako jsou pryskyřice. [15] K pochopení mechanismu difuze na mikroskopické úrovni je důležité sledování interakcí polymer – rozpouštědlo, protože transportní jevy ve skelných polymerech jsou zcela odlišného charakteru, na rozdíl od jejího průběhu v kaučukovitých polymerech. [9, 16, 17]

2.4 Fenomenologický princip

Fenomenologický popis difuzního popisu vychází z podobnosti s přenosem tepla (Fourierův zákon) a popisuje vnější jevové stránky procesu. Proto je nejsnáze experimentálně přístupný pro stanovení difuzních veličin. Jako první v tomto směru publikoval A. Fick, který odvodil dva zákony platné pro popis difuzních jevů, tzv. první a druhý Fickův zákon. [14, 15]

První Fickův zákon popisuje lineární vztah mezi tokem hmoty J procházející přes membránu a koncentračním gradientem ΔC mezi oběma stranami membrány:

$$J = -D \Delta C, \quad (3)$$

kde:

D – difuzní koeficient.

První zákon můžeme aplikovat v ustáleném stavu, kterého dosáhneme, když se koncentrace nebude měnit a tok bude konstantní. V jednotkovém směru, tj. když bude difuze probíhat pouze v jednom směru (osa x), se vztah redukuje na:

$$J_x = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (4)$$

Toto zjednodušení platí, pokud tloušťka uvažované membrány je mnohem menší, než ostatní rozměry (např. průměr v případě kruhové membrány). Pokud tato podmínka neplatí, nemůžeme v žádném případě zanedbat difuzní jev v ostatních směrech.

V přechodném stavu je transfer hmoty difuzí různý od nuly a koncentrace permeantu je funkce místa a času. Druhý Fickův zákon popisuje difuzi jako nerovnovážný stav a je daný jako (v jednotkovém směru):

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial J_x}{\partial x} = \frac{\partial(D\Delta C)}{\partial x} = \frac{\partial D}{\partial x} \cdot \frac{\partial C}{\partial x} + D(C) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (5)$$

kde:

$C(x,t)$ – místní koncentrace permeantu v pozici x a čase t .

Tato diferenciální rovnice může být integrována; počáteční podmínky ($t = 0$) a mezní podmínky ($x = 0, l$). [18] Tato rovnice teoreticky vyjadřuje četné problémy běžné difuze. Řešení této rovnice udává koncentrační profil v difuzní zóně v různých časových intervalech, tj. umožňuje výpočet difuzního koeficientu při různých experimentálních uspořádáních.

Pro četné systémy permeant-polymer a definované podmínky může být difuzní koeficient brán jako konstantní pro všechny tloušťky membrány; po zavedení této podmínky má předchozí rovnice tvar:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \text{ nebo } \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right), \quad (6)$$

Difuzní koeficient je proto základní veličinou, která charakterizuje rychlost transportu látek v daných podmínkách. Nevýhodou je skutečnost, že koncentrační spád $\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)$, v rovnici (4) se vztahuje k lokální koncentraci difuzantu přímo v polymeru, která však obvykle není experimentálně dostupná. Proto je účelnější pro popis rychlosti transportu používat permeační koeficient P .

Platí-li úměrnost mezi rovnovážnou koncentrací uvnitř polymeru c a koncentrací v okolí C , tj:

$$c = SC, \quad (7)$$

kde:

S – rozdělovací koeficient.

Poté můžeme ustálený tok látky membránou o tloušťce h psát dle rovnice (4):

$$J = -D \frac{\Delta c}{h} = -D \frac{\Delta(SC)}{h} = -DS \frac{\Delta C}{h} = -P \frac{\Delta C}{h}, \quad (8)$$

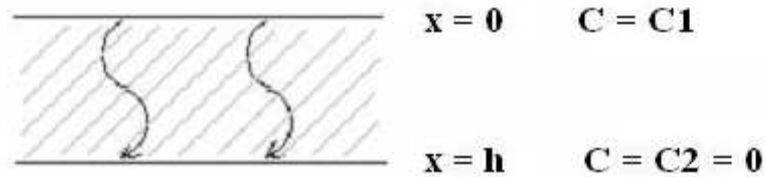
kde: ΔC – rozdíl koncentrací v okolním prostředí po obou stranách membrány.

Je vidět, že za těchto podmínek platí rovnice (2), z čehož plyne, že permeační koeficient v sobě zahrnuje nejen vlastní pohyblivost difundující molekuly, která je charakterizována difuzním koeficientem, ale i její afinitu k materiálu membrány, kterou udává koeficient rozpustnosti. [9, 11-13, 15, 17, 19, 20]

2.5 Princip stanovení transportních koeficientů měřením rychlosti permeace

Sledování rychlosti permeace patří k nejpoužívanějším experimentálním metodám vhodným ke stanovení transportních koeficientů. [21]

Permeaci je možno brát jako prostup molekul rovinnou vrstvou. Za difuzi rovinnou vrstvou se pak pokládají různé případy jednorozměrné difuze v polymerní membráně, která je ohraničena dvěma rovnoběžnými rovinami, $x = 0$ a $x = h$. Uvedené vztahy, tj. řešení rovinné difuze Fickovými rovnicemi, jsou převzaty z monografie J. Crank. [19]

Obr. 2 Schematické znázornění jednorozměrné difuze membránou o tloušťce h [12]

Následující vztahy platí pro tok permeantu polymerní membránou, kdy povrchové koncentrace jsou rozdílné, $C_1 \neq C_2$. Pokud na straně membrány $x = 0$ je udržována konstantní koncentrace C_1 , v rovině $x = h$ koncentrace C_2 a v membráně počáteční koncentrace C_0 , mění se koncentrace C ve vrstvě s časem dle rovnice:

$$C = C_1 + (C_2 - C_1) \frac{x}{h} + \frac{2}{h} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_2 \cos n\pi - C_1}{n} \sin \frac{n\pi x}{h} \exp \frac{Dn^2 \pi^2 t}{h^2} + \frac{4C_2}{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{2m+1} \sin \frac{(2m+1)\pi x}{h} \exp \frac{D(2m+1)^2 \pi^2 t}{h^2} \quad (9)$$

Pokud se t blíží k ∞ , nabývají exponenciální členy řady nulové hodnoty a rovnice přechází na tvar lineárního koncentračního rozdělení za ustálených podmínek:

$$\frac{C - C_1}{C_2 - C_1} = \frac{x}{h} \quad (10)$$

Celkové množství permeantu Q , které prochází membránou v rovině $x = h$ o jednotlivé ploše, se vypočítá pomocí rovnice (9). V rovině $x = h$ je rychlost vystupujícího permeantu dána vztahem:

$$J = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=h} \quad (11)$$

Její integrací vzhledem k t se získá vztah:

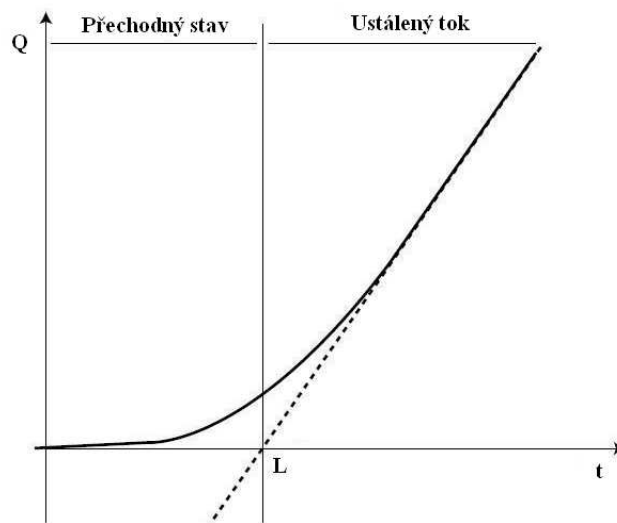
$$Q_t =$$

$$D(C_1 - C_2) \frac{t}{h} + \frac{2h}{\pi} \sum_1^{\infty} \frac{C_1 \cos n\pi - C_2}{n^2} \left(1 - \exp \frac{Dn^2 \pi^2 t}{h^2} \right) + \frac{4C_0 h}{\pi^2} \sum_0^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2} \left(1 - \exp \frac{D(2m+1)^2 \pi^2 t}{h^2} \right) \quad (12)$$

Ve většině případů lze dosáhnout, aby C_0 a C_2 bylo rovno nule, tj. aby v membráně byla na počátku nulová koncentrace a koncentrace u povrchu, kterým permeant vychází z membrány, byla také nulová. Potom se rovnice zjednoduší na tvar, který se nejčastěji uvádí v bezrozměrné formě:

$$\frac{Q_t}{hC_1} = \frac{D_t}{h^2} - \frac{1}{6} - \frac{2}{\pi^2} \sum_1^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp \left(-\frac{Dn^2 \pi^2 t}{h^2} \right) \quad (13)$$

Průběh rovnice (12), za předpokladu, že platí $C_0 = C_2 = 0$, znázorňuje graf 1, na němž je vynesena závislost $Q = f(t)$.



Graf 1 Závislost celkového množství permeantu procházejícího jednotkovou plochou v čase t ($C_0 = C_2 = 0$) [17]

Oblast, kde zakřivená část přechází v přímku, se nazývá přechodovou a přímková část je oblastí ustáleného toku. Směrnice přímkové části křivky vytíná na časové ose úsek, který se označuje L (time-lag). Time-lag vyjadřuje časové zpoždění, během něhož se ustavuje rozložení koncentrací permeantu ve vrstvě. Hodnotu L můžeme matematicky odvodit z rovnice (13).

V čase $t \rightarrow \infty$ nabývá tato rovnice (14) tvaru směrnice přímky, která popisuje ustálený průběh difuze:

$$Q_t = \frac{DC_1}{h} \left(t - \frac{h^2}{6D} \right), \quad (14)$$

Průsečík přímky s osou t , tj. $Q = 0$, vede ke vztahu:

$$t = \frac{h^2}{6D} = L, \quad (15)$$

Tuto rovnici (15) můžeme použít k výpočtu difuzního koeficientu permeantu v membráně D , koeficientu rozpustnosti S a koeficientu permeability P . [12, 17, 22]

Uvedené vztahy platí jen pro případ difuzního koeficientu nezávislého na koncentraci permeantu v membráně.

Jsou-li všechny transportní koeficienty (D , S , P) koncentračně závislé (píšeme $D(c)$, $P(c)$ a $S(c)$), platí zcela obecně, že rychlost permeace ve stacionárním stavu, Q_s , je dána vztahem:

$$Q_s = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{dQ_t}{dt}, \quad (16)$$

a závisí jen na koncentraci permeantu c_e na ploše membrány, která je přímo ve styku s prostorem o vyšší koncentraci C_e , tj. $Q_s = Q_s(c_e)$.

Můžeme odvodit, že dále platí:

$$\bar{D}_{(c_e)} = \frac{Q_s(c_e)h}{c_e}, \quad (17)$$

kde:

$\bar{D}_{(c_e)}$ - integrální difuzní koeficient definovaný jako:

$$\bar{D}_{(c_e)} = \frac{1}{c_e} \int_0^{c_e} D(c) dc, \quad (18)$$

Pro permeační koeficient plyne z definice:

$$P(c_e) = \frac{Q_S(c_e)h}{c_e}, \quad (19)$$

a pro rozpustnost:

$$S(c_e) = \frac{c_g}{c_e}, \quad (20)$$

Spojením předešlých dvou rovnic dostaneme opět rovnici (2):

$$\bar{D}(c_e) = \frac{P(c_e)}{S(c_e)}, \quad (21)$$

Koncentrační závislost $S(c_e)$ a $P(c_e)$ jako funkci c_e můžeme stanovit experimentálně tak, že se proměří rovnovážné rozdělení permeantu v membráně a ustálené rychlosti permeace při různých hodnotách vnější koncentrace C_e . [16] Dosazením do rovnice (21) pak plyne střední integrální koeficient $\bar{D}(c_e)$ a z něho se stanoví koncentrační závislost difuzního koeficientu, tj. veličina $D(c)$ ve smyslu rovnice (19) derivací součinu $\bar{D}(c_e) \cdot c_e$ podle c_e . [11-13, 15, 17, 20, 24]

2.6 Metoda stanovení hodnoty time-lag L

a) difuzní koeficient je konstantní

Pokud platí podmínky, že koeficient difuze je nezávislý na koncentraci, lze využít ke stanovení difuzního koeficientu D závislosti množství permeantu pronikajícího membránou Q na t . Směrnice přímky této závislosti, (Graf 1), za ustáleného stavu vytíná

na ose času úsek L . Pomocí vztahu (15) je tedy možno vypočítat koeficient difuze pro rovinnou vrstvu:

$$D = \frac{h^2}{6L}, \quad (22)$$

b) koeficient difuze je koncentračně závislý

Řešení této závislosti je obtížnější. Vychází z práce H. L. Frische. [25] Vztahy mezi koeficientem difuze musí být známe nebo se předpokládá uspokojivý libovolný analytický výraz obsahující neznámé parametry. Frischova metoda vede k numerickým hodnotám parametrů, např. je-li vztah předpokládán ve tvaru $D = D_0 \exp.^{\beta C}$, jsou hodnoty D_0 a β stanoveny z řady měření L . Jestliže závislost difuzního koeficientu na okolní koncentraci obsahuje dva parametry, jsou potřebné nejméně dvě měření hodnoty time-lag L pro rozdílné hodnoty C_1 . [19]

2.7 Faktory ovlivňující transport hmoty

Difuzní a permeační koeficienty nízkomolekulárních látek v různých polymerech pokrývají velmi široký rozsah číselných hodnot. Skutečná velikost D a P pro daný systém a tedy i vhodnost nebo nevhodnost membrány z určitého polymeru jako bariéry proti průniku dané látky (nebo dané skupiny látek) závisí na mnoha faktorech, např. na teplotě, struktuře polymeru, chemické povaze a struktuře permeantu, přítomnosti dalších látek v membráně, jako jsou plniva, plastifikátory, změkčovadla apod., střední koncentraci permeantu v membráně a dalších. [9, 10, 17]

2.7.1 Vliv struktury polymeru

Nejvýznamnější charakteristikou daného polymeru, která určuje rychlost permeace látek, je poloha bodu teploty skelného přechodu T_g (tj. teplota zesklenní), ve vztahu k teplotě měření. Děje se tak proto, že difuzní i permeační koeficienty látek v polymerech pod T_g jsou vždy o několik řádů nižší než v odpovídajícím elastomeru, vzhledem k všeobecné

nižší pohyblivosti segmentů v polymerním skle. T_g tvoří hranici mezi dvěma stavy, a to mezi sklovitým (tuhým) a kaučukovitým. Tato teplota charakterizuje každý druh polymeru. Pod teplotou skelného přechodu stačí tepelná energie makromolekul pouze k jejich vibracím, polymer se stává tvrdým a křehkým. Pokud polymer dosáhne T_g , uvolní se rotační pohyb segmentů molekul a stává se kaučukovitým. Teplota T_g závisí na ohebnosti řetězce, na symetrii základních článků makromolekuly a samozřejmě na velikosti mezimolekulárních sil. Objemné substituenty v řetězci narušují jeho symetrii a snižují ohebnost makromolekul. To se projeví zvýšením T_g . Můžeme ji ovlivnit přidáním změkčovadel, protože ty zaručí snížení mezimolekulární soudržnosti a tím i T_g . Z toho můžeme teoreticky usoudit, že jsou transportní děje poměrně jednoduché nad teplotou T_g a velmi složité pod ní. V Tab. 2 je uvedeno permeační chování skelných a kaučukovitých polymerů z hlediska jejich rozdílného mechanismu.

Tab. 2 Permeační chování skelných a kaučukovitých polymerů [26]

Permeační chování polymerních materiálů	
Skelné polymery	Kaučukovité polymery
Pohyb mezi segmenty Relaxační čas	
<ul style="list-style-type: none"> • permeace řízená difuzí • malý pohyb polymerních segmentů • závislost permeace na velikosti prostupujících molekul 	<ul style="list-style-type: none"> • permeace řízená rozpustností • neustálený pohyb vakancí • závislost permeace na schopnosti rozpouštět mezimolekulární interakce a zvyšování pohybu polymerních segmentů

Z důvodu praktických potíží při použití skelných polymerů jako bariéry permeace (nedostatečné mechanické vlastnosti, možnost vzniku trhlin z důvodu vnitřních napětích vyvolaných botnáním při vyšších objemových zlomcích permeantu (tzv. crazing)), se jako materiál pro difuzní bariéry volí pouze polymery, které jsou při pokojové teplotě dostatečně vysoko nad T_g (elastomery). [17]

Mezi další významné strukturní parametry, které podstatně ovlivňují rychlost difuze v polymerech se řadí stupeň krystalinity. Tým kolem profesora Michaela ukázal, že difuze a sorpce probíhají výhradně v amorfních oblastech. [27, 28, 29]

Krystalické oblasti v polymerech jsou uspořádanější než oblasti amorfní, tudíž bude v těchto místech menší volný objem. Sorpce tedy závisí jen na objemovém zlomku amorfní fáze, což bylo dokázáno pro mnoho kombinací polymer-plyn. Rozpustnosti jsou tudíž přímo úměrné objemové frakci amorfní fáze. Dispergované krystalické oblasti tedy působí jako blokovací objemy pro sorpční procesy a jsou neprostupné pro difuzní proces. Existují ale systémy, kde se našla rozpustnost daleko vyšší, než se dalo předpokládat z objemové frakce amorfní fáze. Toto je možno přisoudit vyšší pravděpodobnosti přítomnosti hustších oblastí amorfního materiálu krystalizujícího tak, že upřednostňuje ponechání zbytkové amorfní fáze s nižší hustotou a vyšší koncentrací trhlin vhodných pro absorpci. Přítomnost krystalických oblastí však způsobuje i snížení mobility polymerního řetězce v amorfní části vzhledem k tomu, že konce řetězce jsou upevněny ve vedlejších krystalických lamelách. Obecně tedy můžeme říct, že přítomnost krystalů snižuje rozpustnost i difuzní koeficient a tedy i koeficient permeability. Vysoký stupeň krystalinity je typický pro polymery, které vykazují nejmenší hodnoty permeačního koeficientu. [9,17]

Volný objem je vnitřní vlastností polymerní matrice, který závisí na hustotě a fyzikálním stavu polymeru, respektive na poloze T_g . Velmi výrazně se tento parametr podílí na difuzi molekul. Vzniká z mezer zbývajících mezi zapletenými polymerními řetězci. Může být vysvětlován jako velmi malá pórovitost dynamického a přechodného charakteru. Vzhledem k velikosti a existenci volného objemu každého póru závisí tento volný objem na vibracích a translacích obklopujících polymerní řetězec. Při translaci polymerního řetězce může docházet k otevírání a zavírání pórů a otevírání a zavírání kanálů mezi póry, které vytvářejí dráhy pro difuzní skoky. Větší volný objem ukazuje na vyšší kapacitu pro absorpci a vyšší mobilitu molekul v matrici. [9,10]

Případné nehomogenity, které se můžou v polymerech vyskytovat ovlivňují rychlost difuze. Mezi tyto nehomogenity můžeme zařadit např. velikost a rozmístění mikropórů a také uvolňování formace děr. Póry a dutiny se nacházejí ve větším rozsahu velikostí než volný objem a jsou stálými rysy nezávislými na pohybu polymerního řetězce. Pramení z vytváření defektů; např. obsahující vzduch a vznikající během zpracování, můžou se vytvořit v provozu díky tlaku vytvářejícímu crazing nebo chemickým botnáním. Póry, tedy volný objem, poskytují místa, kde mohou molekuly absorbovat a jsou daleko menší

bariérou pro prostup molekul než pevný polymer. V pórech můžou kondenzovat kapaliny a páry, a tím velmi zvyšovat jejich absorpci. Větší počet pórů bude zvyšovat permeabilitu zvyšováním rozpustnosti a účinku difuzního koeficientu. Pokud se póry budou spojovat (otevírat), potom difuzní rychlosti skrze tyto prostupy budou vést k větší permeaci než póry, které jsou izolované (uzavřené). To se projevuje na několika různých parametrech, jež navíc můžou být propojeny navzájem. Např. stupeň plnění řetězce, mobilita segmentů řetězce, polymerní kohezní energie (tuhost řetězce), koeficient teplotní expanze, přídavek změkčovadel nebo vyztužení plnivem atd. Velmi důležitou roli hraje také ohebnost řetězce. Nasycené polymery vykazují vyšší difuzní koeficient, neboť mají daleko více flexibilní řetězec. Pokud zavedeme postranní methylové skupiny v elastomerech bude klesat hodnota D , neboť se snižuje ohebnost (roste kohezní energie mezi řetězci). Jako prostorové zábrany můžou působit postranní skupiny řetězce. Pokud zavedeme polární postranní řetězce dojde k růstu kohezní energie a k difuzní aktivaci, a z toho vyplývající pokles hodnoty difuzního koeficientu. Kohezní energie a ohebnost řetězce mezi makromolekulami přímo ovlivňují teplotu skelného přechodu. Hodnota aktivační energie difuze je tím důležitější, čím jsou existující kohezní síly mezi řetězci silnější a pak je i velikost molekul plynu větší. Střední hodnota hmotnosti molekuly polymeru nemá vliv na S , D , P , s výjimkou pro velmi nízké hodnoty, kdy konce řetězce mají podstatný vliv na volný objem. [9, 10, 17, 30]

Neméně důležitým faktorem, který má rovněž významný vliv na difuzi molekul polymerem je jeho fyzikální stárnutí. To se nachází ve skelných polymerech, pokud je polymer ochlazen pod T_g . Fyzikální stárnutí snižuje pohyb řetězců polymeru, který redukuje pohyblivost a rozpustnost difundujících molekul. [10]

2.7.2 Vliv povahy a struktury permeantu

Protože permeační koeficient je výsledkem součinu difuzního koeficientu a rozpustnosti difuzantu v membráně (tj. koeficientu rozpustnosti), jsou proto polárnější polymery propustnější pro polární molekuly a naopak. Na rozpustnost a difuzní vlastnosti malých molekul v polymerech bude tedy mít značný vliv chemické složení, tj. polarita permeujícího plynu. Polymery, které obsahují polární chemické skupiny (epoxydy nebo nylony) mají silnou afinitu k polárním skupinám včetně vody. Nazýváme je hygroskopickými. Naopak absorpce polárních skupin permeujících plynů je nižší v nepolárních polymerech (např. polypropylen). V polárních polymerních maticích mohou

difuzní koeficienty polárních organických molekul narůstají s koncentrací absorbovaných molekul, a to díky silným interakcím mezi molekulami a polymerními řetězci vyvolávající strukturní změny (botnání, vznik trhlin, částečné rozpouštění polymerní matrice).

Velký vliv na prostup molekul permeantu polymerem má velikost molekul plynu. Malé molekuly plynu mají vyšší difuzní koeficient oproti velkým molekulám, které jej mají naopak nízký. Je to dáno tím, že velké molekuly potřebují větší molekulární prostory a tím pádem vyšší aktivační energii pro difuzi. Když má prostupující látka velikost molekul menší než velikost monomerní jednotky polymeru a mezi komponentami jsou slabé interakce, pak difuzní změna vyžaduje pouze slabý účinek, jako například omezení rotačního pohybu pouze několika monomerních jednotek proto, aby se vytvořil dostatečný prostor pro přeskok molekuly permeantu z jednoho místa na druhé.

Dalšími faktory, které ovlivňují difuzní vlastnosti jsou cyklizace a větvení v molekule difundující složky (uhlovodíky). Oba tyto faktory snižují difuzní koeficient přibližně stejnou měrou. Difuzní koeficient D klesá i s rostoucí délkou molekuly plynu. [10, 17]

2.7.3 Vliv přítomnosti dalších složek

V reálném procesu se téměř do každého polymerního materiálu přidávají plniva za účelem zlepšení jeho fyzikálně-mechanických vlastností. Plniva mají často výrazný vliv nejen na fyzikálně-mechanické vlastnosti, ale i na rychlost difuzního transportu různých látek polymerem. Plniva mohou ovlivňovat plynopropustnost dvěma způsoby. Pokud se liší rozpustnosti plniva a polymerní matrice, může absorpce klesat nebo stoupat v závislosti na relativní rozpustnosti molekul v matrici a plnivu. Jako nepropustné se zpravidla uvádějí anorganická plniva (sklo, jíl, uhlíková vlákna, křemen, mastek). Naopak jako propustné se uvádějí plniva organická (přírodní vlákna, kaučuk) z důvodu vyšší rozpustnosti než vlastní polymerní matrice. Celkový vliv na chování jednotlivých složek bude záviset na koncentraci plniva a můžeme ho charakterizovat pomocí směšného pravidla, které ale platí pouze za předpokladu, že rozpustnost difundujících látek je v každé fázi stejná. Tento přístup ovšem zanedbává vliv, který může mít rozhraní mezi plnivem a matricí. Přítomné plnivo často vykazuje značný mezifázový povrch, a může tak docházet k adsorpci permeantů na vnějším nebo na vnitřním povrchu (pórovité částice). Plniva vždy snižují difuzní koeficienty, ale rozpustnost permeantu v polymeru může být za přítomnosti plniva

i podstatně zvýšena, zejména u plniv typu aktivní uhlí nebo pórovitého silika gelu, takže vliv plniv na permeační koeficient může být velmi složitý.

Další látkou ovlivňující plynopropustnost mohou být změkčovadla. Jejich afinita k materiálu membrány může být tak vysoká, že podstatně zvyšuje rychlost transportu permeantů. Přidáním plastifikátorů se zvyšuje pohyblivost řetězce a usnadňuje se difuze sorbovaných molekul snížením aktivační energie. Změkčovadla také snižují teplotu skelného přechodu.

Proces permeace může být komplikován nejen samotnou přítomností plniv, ale i jejich možným vytěsňováním nebo rozpouštěním v polymerní matrici. Rozpouštění i vytěsňování může ovlivňovat výsledky rezidenčních dob jak z hlediska rychlosti permeace, tak i případných rozkladných produktů. [10, 17]

2.7.4 Koncentrační závislost difuzního koeficientu a vliv teploty

U permeantů, které mají plastifikující účinky, je vliv koncentrace na rychlost difuze skutečně velký. Naopak, je-li afinita permeantu k polymerním segmentům velmi nízká, bývá difuzní koeficient na koncentraci prakticky nezávislý. (např. difuze permanentních plynů v hydrofobních polymerech, difuze vodní páry)

U malých molekul v polymerech jsou permeabilita a difuzní vlastnosti teplotně závislé. Ve většině případů se zvyšující se teplotou difuzní i permeační koeficienty rostou. Vzrůst střední termální energie obecně snižuje velikost kohezních sil, zvyšuje amplitudu tepelných vibrací, čímž zvyšuje volný objem systému a tím i jeho propustnost. V. Rozsíval prokázal ve své studii, že zvýšením teploty o 10 °C se rychlost difuze zvyšuje zhruba na dvojnásobek. [31, 32]

Pro difuzi v polymerech, při teplotách ležících dostatečně vysoko nad T_g , není aktivační energie difuze E_d závislá ani na teplotě, ani na koncentraci permeantu. Při teplotě ležící blízko T_g jsou však obě závislosti zřetelné. Amorfni termoplasty jsou použitelné pod teplotou T_g , protože nad ní měknou a ztrácejí svou pevnost. Semikrystalické termoplasty se nejčastěji používají nad teplotou T_g , poněvadž zde mají výhodnou kombinaci pevnosti a houževnatosti, ale pod T_g jsou křehké. Elastomery se výhradně používají nad T_g , protože mají v této oblasti požadovaný kaučukovitý charakter, pod T_g jsou tvrdé. Reaktoplasty se používají převážně pod T_g , ale také nad T_g . [10, 17, 20, 33]

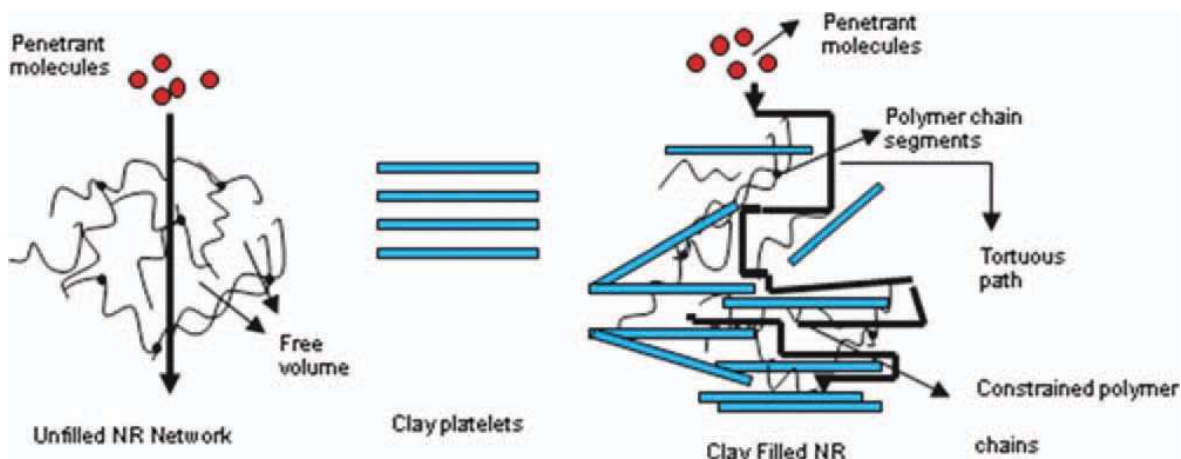
3 PLYNOPROPUSTNOST RŮZNÝCH POLYMERŮ PRO RŮZNÁ MEDIA

3.1 Plynopropustnost elastomerních membrán

Kolektiv kolem profesora A. P. Meera studoval vliv přídatku montmorillonitu do přírodního kaučuku na plynopropustnost výsledné směsi. Pro měření namíchaných směsí použili kyslík, dusík a oxid uhličitý.

Připravili směs přírodního kaučuku s montmorillonitem. Pomocí X-ray difrakce a transmisní elektronové mikroskopie studovali dispergaci montmorillonitu v přírodním kaučuku.

Výsledná směs vykazovala vynikající bariérové vlastnosti pro všechny tři plyny ve srovnání s neplněným přírodním kaučukem.



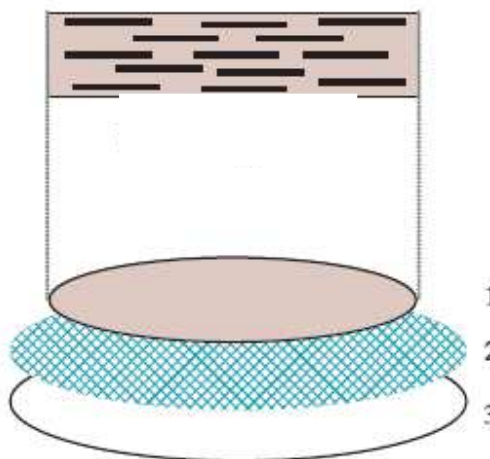
Obr. 3 Schema prostupu plynu v neplněném a v plněném NR [34]

Pro předvídání plynopropustnosti použili vědci různé metody. Všechny modely, kromě modelu Bharadwaj, vykazovali malý poměr stran plniva. K zjišťování vlivu omezených oblastí na plynopropustnost směsi použili dynamicko-mechanickou analýzu. Díky tomu zjistili, že plynopropustnost závisí na objemu v omezené oblasti.

Výsledkem tedy bylo zjištění, že organický jíl v přírodním kaučuku vytváří vynikající bariéru proti prostupu všech tří zkoumaných plynů. [34]

Podobným problémem se zabýval tým S. Takahashiho, který studoval bariérové vlastnosti butyl kaučuku plněného vermiculitem (patří do skupiny slíd).

Na Obr. 4 je znázorněno schema vzorku pro měření plynopropustnosti butyl kaučuku s vermiculitem. Jako nosnou vrstvu pro mechanickou podporu použili destičku z keramiky (na obrázku č. 3), na níž byla vrstva PPO - polypropylenoxidu (č. 2), kvůli zabránění proniknutí vzorku polymeru do pórů a jako poslední byla vrstva butyl kaučuku s plnivem (č. 1).



Obr. 4 Schematické znázornění vzorku pro měření plynopropustnosti butyl kaučuku s vermiculitem [35]

Vědci použili plnění vermiculitem v rozmezí 0 – 30 hm. %. Jednoznačně potvrdili, že přítomnost tohoto plniva ve tvaru vloček výrazně snižuje plynopropustnost výsledné směsi s butyl kaučukem. Největší snížení permeace bylo dosaženo při přidavku 30 hm. % plniva. [35]

K poznatkům, že výše uvedená plniva snižují plynopropustnost kaučukových směsí dospěli taktéž vědci okolo Mithuna Bhattacharyi [36] a jsou rovněž shrnuty v recenzi G. Choudalakise. [37]

Problémem složení směsí pro bariérové membrány se zabývá spousta vědeckých kolektivů. Kolektiv kolem profesora Dobrego zkoumal vliv nataženosti polyisoprenových membrán na výslednou plynopropustnost membrány a zjistil, že čím více je membrána protažena, tím menší bariéru vytváří pro prostupující plyny. [38]

Byla zkoumána velká škála různých kaučukových směsí. Tým M. Ettouneyiho porovnával bariérové vlastnosti silikonových membrán v porovnání s membránami z acetátu celulózy. Větší bariérovost prokázali u směsi z acetátu celulózy. [39] Naopak T. Johnson zkoumal ideální poměr směsi z přírodního kaučuku a epoxidovaného přírodního kaučuku. Z výsledků pokusů určil jako nejlepší poměr 30 hm. % NR a 70 hm. % ENR (epoxidovaného přírodního kaučuku). Tento poměr vykazoval největší bariéru pro kyslík a dusík. [40] Další výzkum ohledně složení směsí provedl tým George C. Soneyho. Zkoumali nejlepší poměr mezi přírodním a butadien styrenovým kaučukem. Z jejich měření vyšlo najevo, že nejlepší bariéru pro kyslík a dusík tvoří směsi, v nichž není překročeno 30 hm. % NR ve výsledné směsi. [41]

3.2 Plynopropustnost plastových membrán

Kolektiv kolem N. Amanata studoval rozdíly v plynopropustnosti polyéteréterketonu, který byl pokryt buď nanovrstvou amorfního uhlíku nebo nanovrstvou titanu. Použili dva typy PEEK, a sice amorfni a částečně krystalický. Studovali nanovrstvy o čtyřech tloušťkách (5, 20, 50 a 100 nm). Z jejich měření vyplynulo, že nejvyššího snížení propustnosti (o 83 %) dosáhli při použití semikrystalického PEEK se 100 nm vrstvou titanu. Uvedli také, že z hlediska propustnosti vykazuje lepší bariérovost titan než amorfni uhlík. Výsledek jejich výzkumu najde uplatnění zejména v elektrotechnice jako zapouzdření různých komponent. [42]

Hlavním cílem týmu okolo A. Al-Jabareena bylo zvýšit bariéru pro prostup plynů přes PET, který se běžně používá v obalovém průmyslu. Vymysleli tedy směs PET s nanočásticemi uhlíku ve tvaru destiček. Jako nejlepší složení směsi jim vyšel PET s přísávkem 1,5 hm. % plniva. Tento poměr vykazoval zvýšení bariéry pro prostup plynů až o 99 %. [43]

Dalšímu výzkumu ohledně propustnosti polymerních membrán se věnoval B. Gholizadeh, který studoval směs na bázi polykarbonátu, polyamidu 6 a organického jílu. Zjistil, že pokud do PC přidá PA6, klesne také plynopropustnost dané směsi. Přidáním plniva, a sice organického jílu, dosáhl ještě výraznějšího snížení propustnosti. Postupným zkoumáním zjistil, že nejlepší bariérové parametry vykazuje směs o složení 90 % PC/10 % PA6/0,1 g organického jílu. [44]

Japonský tým pod vedením T. Ogasawary zkoumal permeaci helia přes membránu z epoxidové pryskyřice plněné montmorillonitem. Potvrdili, že přídavek nanoplniva ve tvaru destiček účinně snižuje permeaci helia přes danou membránu. [45]

3.3 Termoplasty v elastomerech

Elastomery jsou v dnešní době ve velkých objemech míchány také s termoplasty. Můžou se tak modifikovat vlastností kaučuků nebo zlepšovat rázové houževnatosti plastů.

Například odolnost NBR proti povětrnostním podmínkám je špatná podobně jako u přírodního a styren butadienového kaučuku. Tuto nevýhodu můžeme výrazně zlepšit přídavkem PVC, což však bude na úkor ohebnosti pryže za nízkých teplot. Mechanické vlastnosti se můžou vylepšit přidáním aktivních plniv.

Další významná oblast použití NBR vulkanizátů je samozřejmě automobilový průmysl a výroba hadic. Protože teplota pod kapotou se u nových automobilů postupně zvyšuje, požaduje se materiál se zvýšenou odolností proti stárnutí za tepla. Řešením může být NBR s vysokým obsahem akrylonitrilu nebo právě směsi NBR/PVC.

Tyto směsi poskytují vynikající odolnost vůči uhlovodíkům a olejům, a to i za zvýšené teploty. Z toho důvodu jsou použity na výrobu různých typů hadic, především pro dopravu ropných látek. Jsou dobrou ekonomickou alternativou k drahým termoplastickým elastomerům. [3]

Mezi plasty, které se hojně přidávají do elastomerů patří kopolymer etylen vinyl acetát – EVA. Kopolymer EVA má vynikající odolnost vůči ozonu, povětrnostním vlivům a má výborné mechanické vlastnosti. Ve velké míře se používá jako přídavek do kaučukových směsí k izolaci kabelů.

Tým kolem M. Zuriny studoval právě přídavek EVA do epoxidovaného přírodního kaučuku ENR. Zjistili, že přídavkem kopolymeru EVA se zvýšila pevnost v tahu a vzrostla hodnota teploty skelného přechodu. Výsledná směs měla také lepší tepelnou stabilitu než samotný epoxidovaný přírodní kaučuk. [46]

V současnosti je studována spousta směsí elastomerů a plastů, jako například EPDM/EVA, NR/EVA, SBR/EVA a další.

Jelikož přídavek termoplastu do kaučukové směsi je častý a dochází k výraznému zlepšení potřebné vlastnosti, bude v této práci studován vliv kopolymeru Surlyn na mechanické vlastnosti kaučukové směsi a to zvláště na permeabilitu. Surlyn se často používá jako ztužující a kompatibilizační činidlo ke zvýšení adheze mezi dvěma materiály. Vyniká vysokou rázovou houževnatostí, abrazivní a chemickou odolností v různých spotřebních a průmyslových výrobcích ať již použitý samostatně, nebo v kombinaci s jiným polymerem. Významnou vlastností Surlynu je také jeho vysoká odolnost proti prostupnosti na plyny, což byl jeden z hlavních důvodů, proč jsme zvolili právě tento kopolymer. [33]

4 STANOVENÍ CÍLŮ DIPLOMOVÉ PRÁCE

1. Vypracování literární rešerše zaměřené zejména na plynopropustnost kaučukových směsí.
2. Stanovení vlivu přídavku různého množství kopolymeru Surlyn na plynopropustnost kaučukových směsí.
3. Stanovení vlivu přídavku různého množství kopolymeru Surlyn na fyzikálně-mechanické vlastnosti výsledných směsí.
4. Následovalo srovnání těchto vlastností:
 - tahové vlastnosti
 - strukturní pevnost
 - tvrdost
 - odrazová pružnost
 - trvalá deformace
 - DMA (Diferenciální termomechanická analýza)
 - oděr
 - plynopropustnost

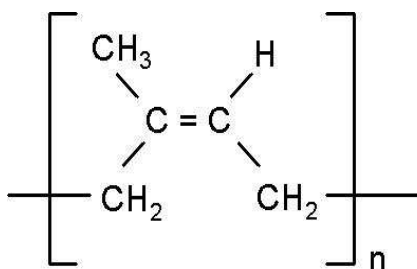
II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 POUŽITÉ MATERIÁLY

- přírodní kaučuk SMR 10 MR/11, výrobce Mardec Berhard, Bota Kanan, Malajsie
- kopolymer Surlyn[®] 9721
- plnivo (kaolin), ZnO, MBTS, stearin, CBS, síra.

Přírodní kaučuk

Kaučuk se získává z latexu, což je koloidní disperze cis-1,4-polyisoprenu ve vodném mediu, které se nazývá sérum. (Obr. 5) Kaučuk je v něm rozptýlen ve formě částic o průměru 0,05 až 5 μm. Vše se nachází v trubkovitých buňkách v kůře stromu *Hevea Brasiliensis*. Kromě cca 30 % kaučuku obsahuje latex také 1 % proteinů, 1 % lipidů, 1 % uhlohydrátů a škálu dalších látek. [47]

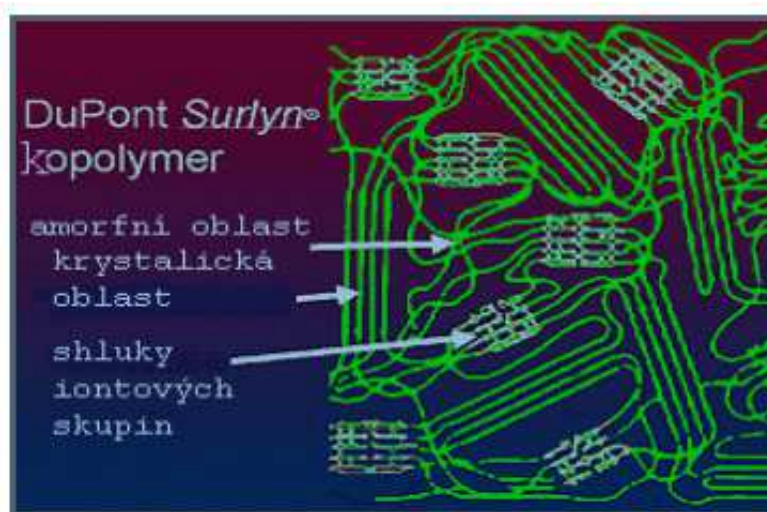


Obr. 5 cis-1,4-polyisopren [48]

Surlyn[®] 9721

Surlyn[®] je komerční termoplastický ionomer, který uvedla na trh firma DuPont v polovině šedesátých let.

Jedná se o kopolymer ethylenu a kyseliny metakrylové, jejichž karboxylové skupiny jsou neutralizovány kovovými kationty (např. Na⁺, Zn²⁺, Li⁺). Řadí se mezi blokové kopolymery. Obsah kyseliny metakrylové se uvádí pod 15 mol. %. Struktura kopolymeru obsahuje tři různé oblasti (amorfní, krystalickou a shluky iontových skupin). Tyto oblasti jsou viditelné na obrázku (Obr. 6). [49]



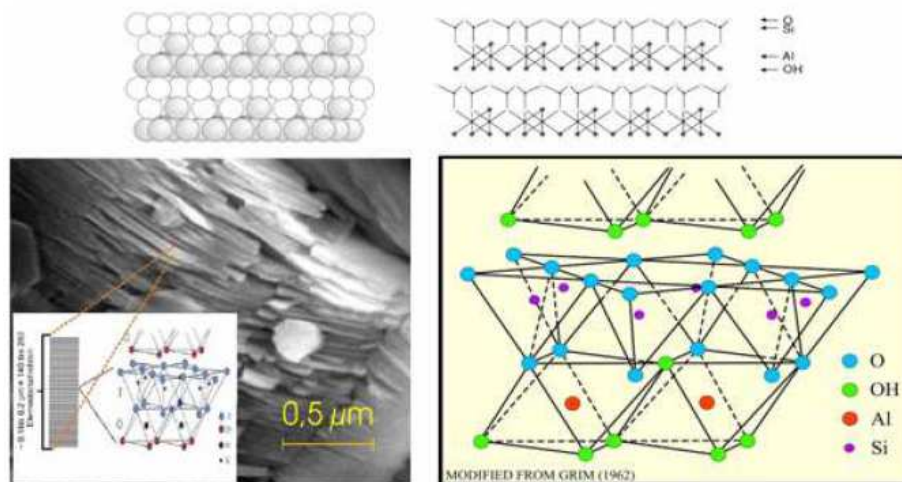
Obr. 6 Kopolymer Surlyn[®] - možné uspořádání oblastí [50]

Surlyn[®] se zejména používá jako ztužující a kompatibilizační činidlo ke zvýšení adheze mezi dvěma materiály, které by k sobě nepřilnuly. Je to právě díky jeho struktuře. Možnosti jeho aplikace jsou ovlivnitelné (pozitivně i negativně) následujícími faktory:

- obsahem komonomeru (kyseliny metakrylové)
- stupněm neutralizace karboxylových skupin kyseliny metakrylové (iontovými shluky)
- typem použitých iontů (zejména jejich mocenstvím)
- obsahem třetího monomeru přidaného do kopolymeru během kopolymerace. [50]

Kaolin

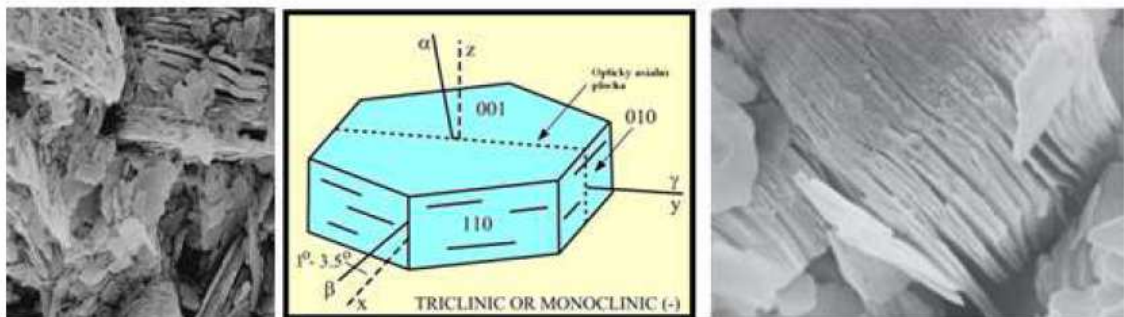
Kaolin je tvořen převážně kaolinitem. Kaolinit je materiál s idealizovaným chemickým složením $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Kaolinitové minerály jsou tvořeny jednou tetraedrickou a jednou dioktaedrickou sítí, která vytváří jednu vrstvu o velikosti 0,7 nm s triklinickou základní buňkou. Viz. Obr. 7.



Obr. 7 Schéma struktury kaolinitu [51]

Kaolin je složen z destičkových částic, které jsou pseudohexagonálního tvaru. (Obr. 8) Destičky jsou v blocích vzájemně provázány vodíkovými můstky. Proto také jejich rozptýlení v polymerní matrici během zpracování je dosti obtížné.

Destičky kaolinitu jsou relativně tenké a poměr plošných rozměrů k tloušťce, tzv. tvarový faktor, je cca 8:1 – 100:1 (obvyklý poměr je cca 20:1). [52]



Obr. 8 Znázornění destičkových částic kaolinitu [53]

Oxid zinečnatý ZnO

Je to nejběžnější aktivátor sírné vulkanizace, zvyšuje síťovací účinnost až o 60 %. Největší účinek má v přírodním kaučuku a syntetických polyisoprenových kaučucích. V běžných směsích dosahuje maximálního účinku při dávkování asi 3 dsK.

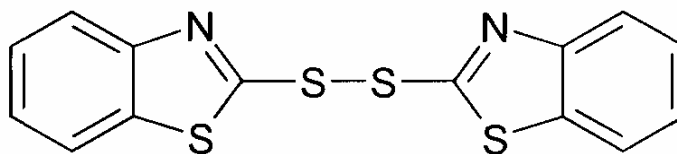
Stearin

Oxidy jako aktivátory vulkanizace vyžadují přítomnost dostatečného množství mastných kyselin, které je převádějí na formu rozpustnou v kaučuku. Nejběžnější je kyselina stearová $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$. Dávkování nepřesahuje 3 dsk. [54]

MBTS

Bis/2-benzothiazolyl/disulfid je středně rychlý, kyselý, nízkomodulový urychlovač. Má vyšší kritickou teplotu než MBT (merkaptobenzothiazol), takže je pro zpracování bezpečnější. Nad $135\text{ }^\circ\text{C}$ projevuje stejnou aktivitu jako MBT. Vulkanizáty se vyznačují výbornou odolností proti stárnutí. [54]

Vzorec MBTS je na Obr. 9.

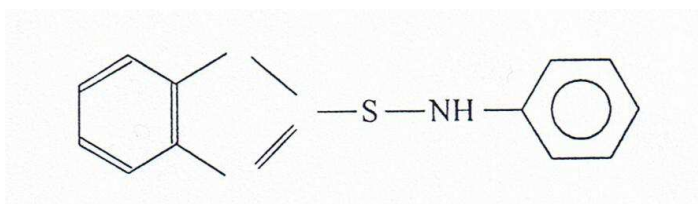


Obr. 9 Vzorec Bis/2-benzothiazolyl/disulfidu [55]

CBS

CBS – N-cyklohexyl-2-benzosulfenamid – se řadí mezi rychlé urychlovače vulkanizace. Patří do skupiny velmi důležitých urychlovačů. Pro jeho účinnost musí být ve směsi zajištěna přítomnost ZnO a kyseliny stearové. CBS pracuje za teplot od 135 do $150\text{ }^\circ\text{C}$. [56]

Vzorec CBS je na Obr. 10.



Obr. 10 N-cyklohexyl-2-benzosulfenamid – CBS [57]

Síra

Gumárenská síra je žlutý prášek, který může mít různou velikost zrn a může obsahovat i část oleje pro snížení prašnosti, či pro zlepšení dispergovatelnosti. V gumárenských směsích síra chemicky reaguje s řetězcí nenasycených kaučuků za vzniku příčných vazeb. Síťované kaučuky jsou díky tomu elastické, rozměrově stálé a na teplotě téměř nezávislé. Dávkování síry se liší podle druhu výsledné pryže. Gumárenská síra se v zásadě dělí na síru rozpustnou a nerozpustnou v kaučuku. [55]

5.1 Příprava kaučukových směsí

Kaučukové směsi se připravili dvoustupňovým mícháním. První stupeň bylo zamíchání kaučuku, Surlynu, stearinu, ZnO a kaolinu v laboratorním hnětiči Brabender (Obr. 11). Míchání probíhalo při počáteční teplotě 90 °C. Druhý stupeň míchání probíhal na dvouválci Farrel (Obr. 12) při teplotě 60 °C, na kterém byly přidány další suroviny jako CBS, MTS a síra.

Dvoustupňové míchání bylo vybráno z důvodu dobrého zapracování Surlynu do matrice přírodního kaučuku, kdy v hnětiči dochází k většímu míchání a ohřevu materiálu, což je důležité pro dobré zapracování Surlynu.



Obr. 11 Hnětič Brabender



Obr. 12 Dvouválec Farrel

Tab. 3 ukazuje vzorovou recepturu kaučukové směsi, kde je místo množství Surlynu je uvedena hodnota X z důvodu použití 4 různých koncentrací Surlynu a to 0, 5, 10 a 20 dsk. Místo množství kaolinu je zase uvedeno písmeno Y z důvodu použití 3 koncentrací plniva, a to 0, 30 a 50 dsk. Současně zde vidíme postup přidávání jednotlivých surovin do hnětiče a následně na dvouválec.

Tab. 3 Vzorová receptura kaučukové směsi

Přísady	Množství [dsk]	Časy přidávání složek [min]
NR	100	0
Surlyn	X	2
Kaolin	Y	4
stearin	3	6
ZnO	3	6
CBS	1,5	10
MBTS	0,5	13
síra	2	15
celkem	120 + X+ Y	18

V Tab. 4 jsou znázorněny tři vybrané receptury kaučukových směsí.

Tab. 4 Receptury tří vybraných kaučukových směsí

Příklady [dsk]	S00-NR	S10-NR-F30	S20-NR-F50
NR	100	100	100
Kaolin	0	30	50
Surlyn	0	10	20
Stearin	3	3	3
ZnO	3	3	3
Síra	2	2	2
CBS	1,5	1,5	1,5
MBTS	0,5	0,5	0,5
Celkem	110	150	180

Míchání kaučukových směsí

Jednotlivé suroviny byly počítány na celkovou navážku 365 g a navážení bylo dle příslušných receptur.

V tab. 3 vidíme postup přidávání jednotlivých surovin do hnětiče a následně na dvouválec.

Po každém přidání komponenty a dále pak v průběhu celého procesu míchání na dvouválci se vznikající směs pravidelně prořezávala, aby se docílilo dostatečné homogenity směsi v celém jejím objemu.

Štěrbina mezi válci byla nastavena tak, aby vznikající kaučuková směs měla tloušťku 2 – 3 mm.

Pro zpracování experimentální části bylo namícháno celkem 12 kaučukových směsí, které byly označeny podle počtu dsk Surlynu a dsk kaolinu. Zkoumané množství Surlynu ve směsi bylo 5, 10, 20 dsk a byly použity tři různé koncentrace kaolinu 0, 20 a 50 dsk. Směs bez Surlynu a bez kaolinu byla označena jako S00-NR. Směs s 20 dsk Surlynu a 50 dsk kaolinu byla označena jako S20-NR-F50.

Vzniklá směs byla označena popisem a nechala se odležet na kovových deskách. Poté byla směs připravena k dalšímu zpracování. Princip označení je uveden v Tab. 5.

Tab. 5 Označení jednotlivých směsí

číslo směsi	složení směsi	označení směsi
směs č.1	0 dsk Surlynu, 0 dsk kaolinu	S00-NR
směs č.2	5 dsk Surlynu, 0 dsk kaolinu	S05-NR
směs č.3	10 dsk Surlynu, 0 dsk kaolinu	S10-NR
směs č.4	20 dsk Surlynu, 0 dsk kaolinu	S20-NR
směs č.5	0 dsk Surlynu, 30 dsk kaolinu	S00-NR-F30
směs č.6	5 dsk Surlynu, 30 dsk kaolinu	S05-NR-F30
směs č.7	10 dsk Surlynu, 30 dsk kaolinu	S10-NR-F30
směs č.8	20 dsk Surlynu, 30 dsk kaolinu	S20-NR-F30
směs č.9	0 dsk Surlynu, 50 dsk kaolinu	S00-NR-F50
směs č.10	5 dsk Surlynu, 50 dsk kaolinu	S05-NR-F50
směs č.11	10 dsk Surlynu, 50 dsk kaolinu	S10-NR-F50
směs č.12	20 dsk Surlynu, 50 dsk kaolinu	S20-NR-F50

5.2 Příprava vulkanizátů

Vulkanizáty byly připraveny ze všech kaučukových směsí v laboratořích Ústavu inženýrství polymerů na FT UTB ve Zlíně procesem lisování na hydraulickém lise IGTT.

Kaučuková směs se lisovala mezi ocelovými deskami, mezi nimiž byl umístěn ocelový rámeček o velikosti 150 x 150 x 1 mm nebo 150 x 150 x 2 mm. Lisování probíhalo u všech směsí za teploty 150 °C po dobu t_{90} , která byla změřena pomocí vulkametru Monsanto. Takto byly připraveny vzorečky pro zkoušky plynopropustnosti, tahu, strukturní pevnosti, tvrdosti, odrazové pružnosti, DMA a trvalé deformace. Dále byly připraveny vzorky tvaru válce na zkoušky oděru o rozměrech (průměr 55 mm, výška 12 mm), kde byla doba lisování zvýšena o dobu na prohřátí materiálu vzhledem k větší tloušťce vzorku, a to o 1 minutu na 2 mm tloušťky.

6 PROVEDENÉ ZKOUŠKY

6.1 Stanovení charakteristik kaučukových směsí

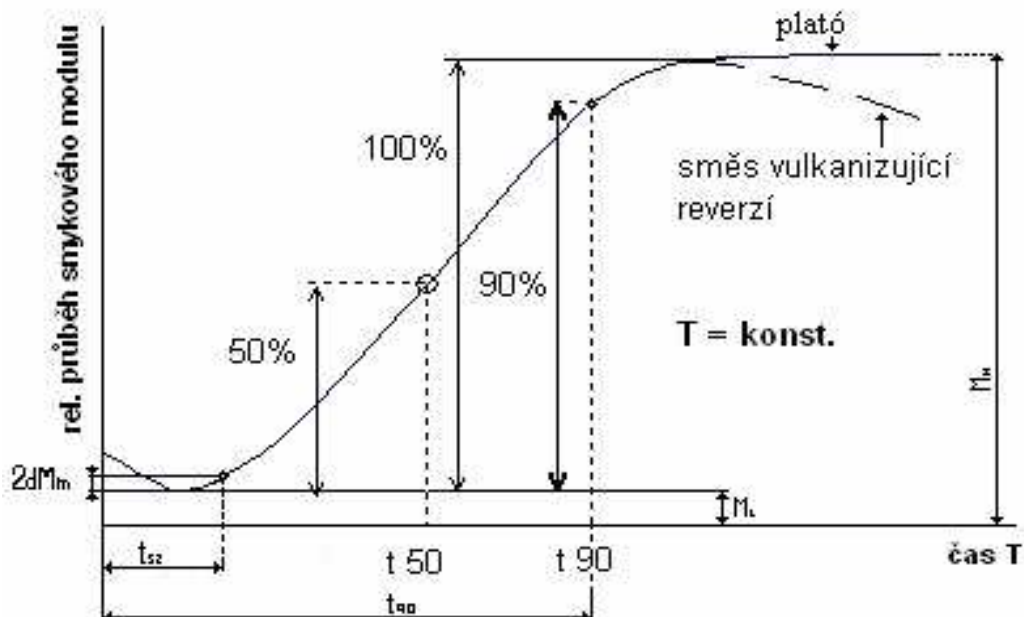
6.1.1 Vulkanizační charakteristiky

Vulkanizační charakteristiky zkoušených směsí jsou porovnávány tvarem vulkanizační křivky zaznamenané pomocí vulkametru s kmitajícím diskem. Měření proběhlo na Rheometru MONSANTO 100. (Obr. 13)



Obr. 13 Rheometr MONSANTO 100

Kroutící moment působící na disk představuje odpor zkoušené kaučukové směsi proti deformaci a zaznamenává se automaticky ve formě křivky závislosti kroutícího momentu na čase. Se změnou vlastností vzorku během postupu vulkanizace se mění odpor materiálu proti oscilaci, a tím dochází i ke změně kroutícího momentu. Tato změna se elektronicky snímá a graficky se zaznamenává jako funkce doby vulkanizace. (Obr. 14)



Obr. 14 Vulkanizační křivka [3]

- M_L minimální kroučící moment [dNm] – hodnota odpovídající kroučícímu momentu surové směsi při teplotě vulkanizace
- M_H maximální kroučící moment [dNm] – hodnota odpovídající kroučícímu momentu z vulkanizovaného vzorku
- t_{s2} bezpečnost – doba, za kterou kroučící moment za dané teploty stoupne o hodnotu $2dNm$ ($0,2 Nm$) nad M_L
- t_{90} vulkanizační optimum – čas odpovídající dosažení 90 % změny maximálního kroučícího momentu, t.j. $0,9 (M_H - M_L)$

Části formy se vytemperují na vulkanizační teplotu. Po dosažení dané teploty se zkušební vzorek položí na rotor a forma se uzavře. Stanovení vulkanizačních charakteristik probíhá po stanovenou dobu. Kroučící moment působící na disk představuje odpor zkoušené kaučukové směsi proti deformaci a zaznamenává se automaticky ve formě křivky závislosti kroučícího momentu na čase. [58]

Naměřené hodnoty a diskuze výsledků

V Tab. 6 jsou shrnuty výsledky vulkanizačních časů t_{90} a bezpečnosti t_{S2} . V grafech 2 a 3 jsou uvedena data z měření na viskozimetru Monsanto, a sice ML, MH. Podrobnější protokoly z měření jsou uvedeny v příloze P1.

V Tab. 6 jsou hodnoty vulkanizačního optima, čili času odpovídajícímu dosažení 90 % změny kroutícího momentu a časy bezpečnosti dané směsi. Časy vulkanizace nejsou příliš závislé na stupni plnění kaolinem, jsou podobné a to přibližně 10 minut. Naopak je vidět závislost na množství Surlynu, kde při nepřítomnosti Surlynu směsi dosahují nejnižších časů vulkanizace a při 20 dsk kopolymeru nejvyšších časů t_{90} . Téměř až 1,5 násobku původního vulkanizačního času.

Podobně jako pro vulkanizační časy, je bezpečnost směsi výrazně závislá na množství Surlynu v kaučukové směsi. Z původní hodnoty přibližně 8 minut se bezpečnost zvýšila na téměř 16 minut u směsí s největším množstvím Surlynu. Pro hodnoty zpracovatelské bezpečnosti není rozhodující plnění kaolinem ani v jednom stupni plnění.

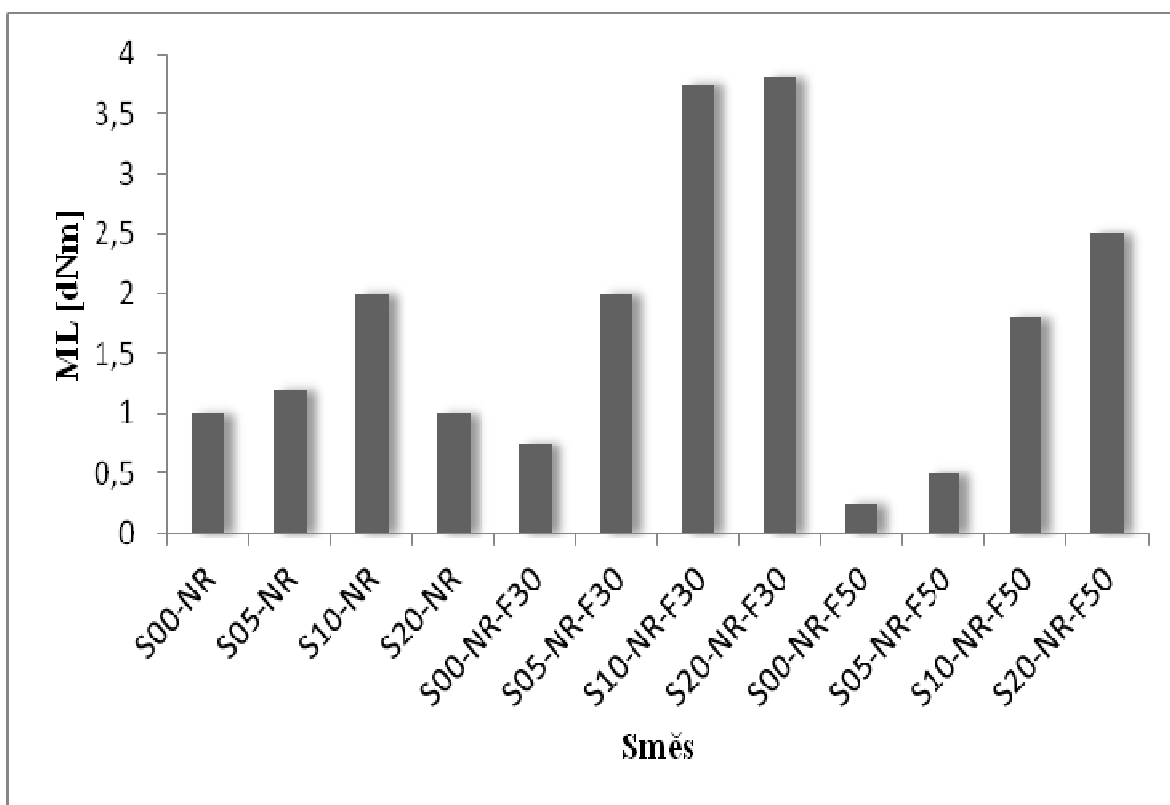
Tab. 6 Hodnoty t_{90} a t_{S2} pro jednotlivé kaučukové směsi

Směs	hodnota t_{90} [min]	hodnota t_{S2} [min]
S00-NR	9,375	7,375
S05-NR	12,25	9,375
S10-NR	17,75	12,0
S20-NR	26,75	15,5
S00-NR-F30	9,0	8,25
S05-NR-F30	13,5	9,5
S10-NR-F30	18,75	11,75
S20-NR-F30	25,75	14,5
S00-NR-F50	11,0	8,75
S05-NR-F50	14,25	10,5
S10-NR-F50	20,0	13,55
S20-NR-F50	27,0	14,5

Graf č. 2 ukazuje hodnoty minimálního kroutícího momentu ML a tím můžeme sledovat i viskozitu směsí při dané teplotě. Z daných výsledků je zřejmé, že přídavek kaolinu snižuje viskozitu směsí z původní hodnoty 1 dNm pro S00-NR na 0,25 dNm pro S00-NR-F50. Naopak přídavek surlynu zhoršuje tekutost směsí, ale jen do určitého stupně plnění a to do 10 dsk, kdy ML se zvýšilo téměř 2x. Pro vyšší plnění ML opět pokleslo na stejnou hodnotu, jakou má samotný kaučuk.

Při koncentraci 30 dsk kaolinu se hodnoty ML zvyšují podle stupně plnění Surlynu až do přídavku 10 dsk, a to až na 3,5 násobek hodnoty jakou má samotný kaučuk. Pro vyšší plnění 20 dsk Surlynu má směs srovnatelnou hodnotu ML s plněním 10 dsk.

Při koncentraci 50 dsk kaolinu se hodnoty ML zvyšují podle stupně plnění Surlynu, a to až do přídavku 20 dsk. Zatímco směs S00-NR-F50 dosahuje čtvrtinové hodnoty ML samotného kaučuku, směs S20-NR-F50 dosahuje 2,5 násobku jeho hodnoty.



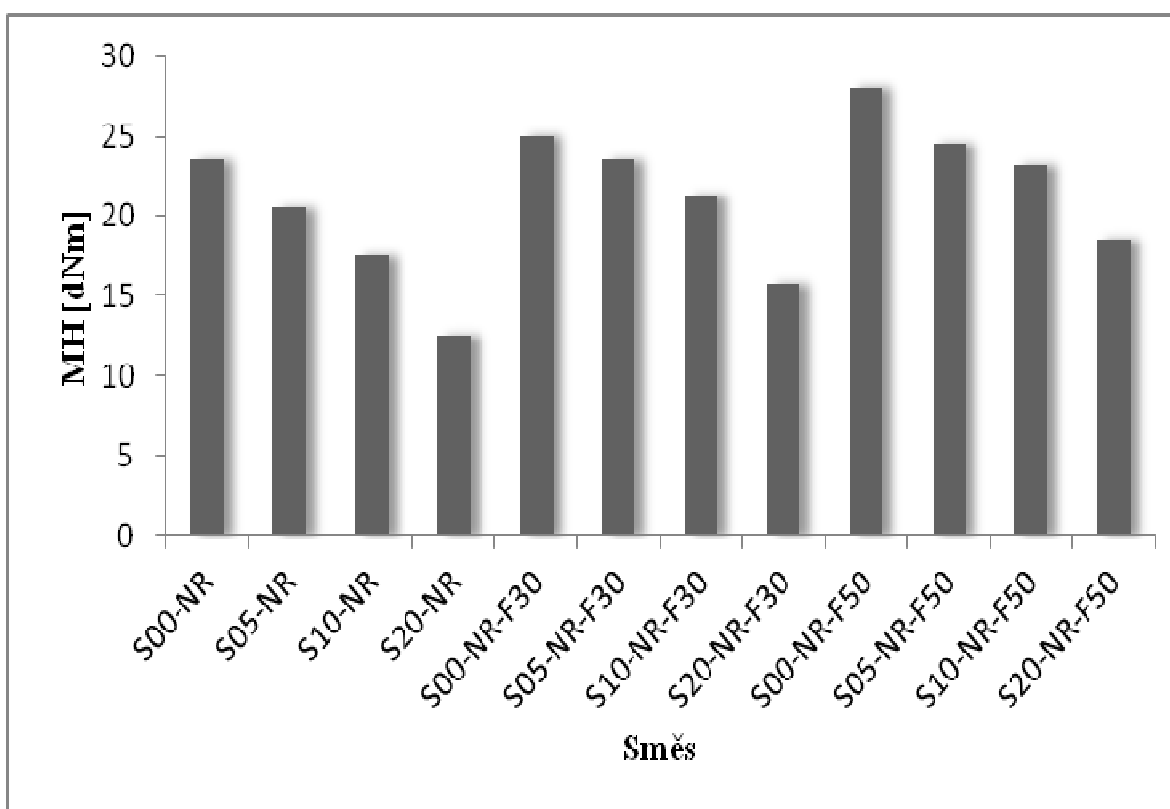
Graf 2 Hodnoty ML u jednotlivých směsí

Na grafu 3 jsou hodnoty maximálního kroutícího momentu MH z vulkanizované směsi. U všech směsí je viditelný trend, kdy pro neplněnou i plněnou směs klesají hodnoty MH s přidáním Surlynu.

Z grafu 3 je vidět, že hodnoty maximálního kroutícího momentu MH z vulkanizované směsi klesají s přidáním 5, 10 a 20 dsk Surlynu a také, že vliv přídavku plniva zvyšuje MH. Nejvyšší hodnota MH byla naměřena u směsi S00-NR-F50, a to 28 dNm, nejmenší u S20-NR, 12,5 dNm.

Vyšší podíl taveniny Surlynu o nízké viskozitě zákonitě vede ke snížení viskozity celé směsi a tudíž i kroutícího momentu při míchání směsí polymerů.

Z neplněných směsí má nejvyšší hodnotu MH směs S00-NR, a to 23,5 dNm. Nejméně, a sice téměř poloviční hodnoty dosáhla směs S20-NR, 12,5 dNm.



Graf 3 Hodnoty MH u jednotlivých směsí

6.1.2 Stanovení viskozity Mooney

Viskozimetr pracuje na principu protáčení drážkového válce rotoru ve válcové dutině zkušební komory vyplněné zkoušeným materiálem za určitých podmínek. Zkouška spočívá v měření kroutícího momentu na ose smykového disku přístroje při dané teplotě a konstantní rychlosti otáčení. (Obr. 15)



Obr. 15 Viskozimetr MOONEY 1500S

Zkušební materiál se ohřívá po dobu jedné minuty při teplotě 100 °C (± 1 °C), potom se spustí otáčení přístroje. Viskozita Mooney je hodnota odporu proti otáčení rotoru přístroje ve zkoušeném materiálu, změřená ve čtvrté minutě po začátku otáčení přístroje. [59]

Měření proběhlo dle normy ČSN 62 1415.

Naměřené hodnoty a diskuze výsledků

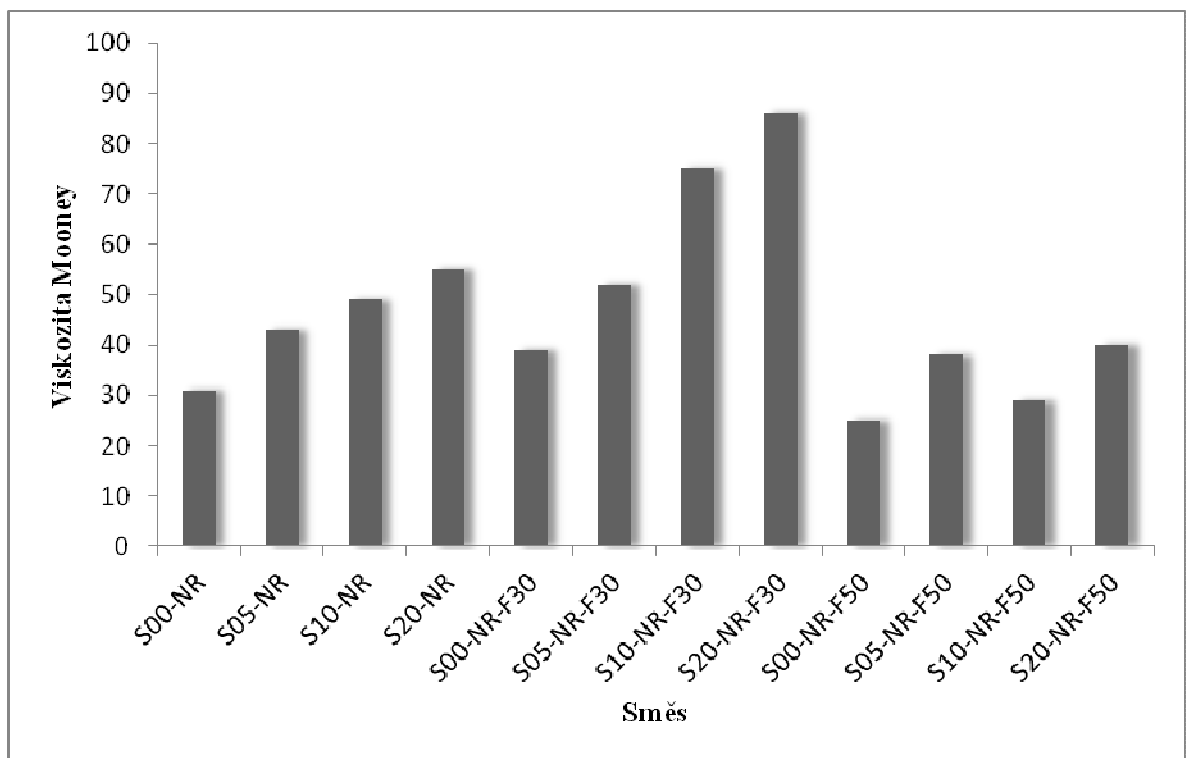
Výsledky zkoušky viskozity Mooney jsou uvedeny v grafu č. 4. Celkový průběh záznamu měření viskozity je v příloze P2.

Z grafu 4 můžeme vyčíst, že viskozitu Mooney ovlivňuje jak přidavek dsk Surlynu, tak různá koncentrace plnění kaolinem.

U směsí, které neobsahovaly plnivo je vidět nárůst viskozity Mooney podle stupně plnění Surlynu. Směs S20-NR dosáhla téměř dvojnásobku viskozity Mooney oproti směsi s čistým kaučukem, a to 55 Mooney.

U směsí s plněním 30 dsk kaolinu se viskozita mírně zvyšuje u nižších dsk Surlynu (0 a 5 dsk). U vyšších dsk (10 a 20 dsk) dochází k nárůstu viskozity až na téměř trojnásobek hodnoty směsi S00-NR.

Při koncentraci 50 dsk kaolinu se hodnoty viskozity snižují a dosahují nejmenších hodnot při daném množství Surlynu. Směs S00-NR-F50 má o jednu šestinu nižší viskozitu než směs s čistým kaučukem. Směsi s koncentrací 50 dsk kaolinu budou mít nejmenší energetické nároky na zpracování.



Graf 4 Hodnoty viskozity Mooney pro jednotlivé směsi

6.2 Stanovení charakteristik vulkanizátů

6.2.1 Stanovení tahových vlastností

Tahové zkoušky patří mezi nejběžnější zkoušky v gumárenském průmyslu. Jsou založeny na principu protahování zkušební tělesa ve směru své hlavní podélné osy konstantní rychlostí do jeho přetržení. Měří se zatížení (síla), která působí na zkušební těleso a prodloužení. Tahové zkoušky nám určují veličiny jako je pevnost, tažnost a modul (zatížení potřebné k určitému prodloužení). [60]

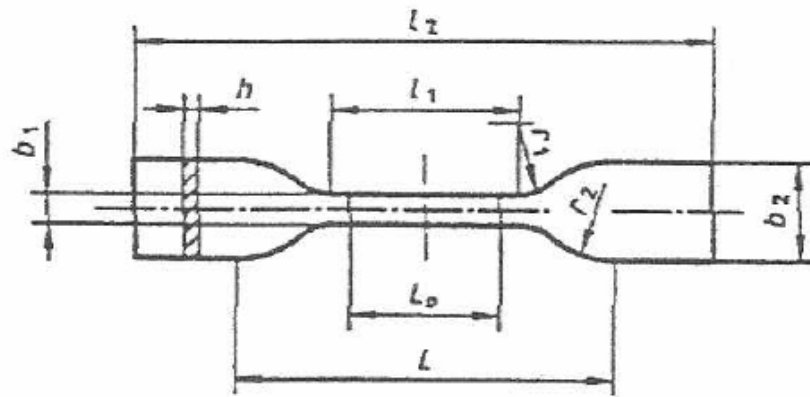
Tahové zkoušky byly provedeny na trhacím stroji T 2000 (Obr. 17) v laboratoři Demoroom Alpha Technologies na FT UTB ve Zlíně.

Tahové zkoušky byly prováděny dle ČSN ISO 37.



Obr. 16 Trhací stroj T 2000

Vzorky pro tahové zkoušky byly ve tvaru oboustranné lopatky. (Obr. 18) Bylo vyseknuto šest vzorků z každé směsi pomocí vysekávacího nože v laboratořích ÚIP na FT UTB ve Zlíně.



Obr. 17 Zkušební tělíčko typu 5A [61]

- l_2 - celková délka (≥ 75 mm)
- b_2 - šířka konců (12,5 mm)
- l_1 - délka zúžené rovnoběžné části (25 mm)
- b_1 - šířka zúžené rovnoběžné části (4 mm)
- L - počáteční vzdálenost mezi čelistmi (50 mm)
- L_0 - měřená pracovní délka (20 mm)
- h - tloušťka (2 mm)

- *Pevnost v tahu* – je maximální napětí v tahu potřebné k přetržení zkušebního tělesa, uvádí se v MPa,
- *Tažnost* – je tahová deformace pracovní délky v okamžiku přetržení, uvádí se v procentech. Prodloužení při přetržení je rozdíl délky pracovní části zkušebního tělesa při přetržení k původní délce pracovní části,
- *Modul* – je poměrné napětí v MPa, při kterém se dosáhne určitého prodloužení pracovní části zkušebního tělesa (např. M50, M100, M300). [3]

Naměřené hodnoty a diskuze výsledků

V tabulce 7 jsou uvedeny pevnosti v tahu, tažnosti a moduly 100 a 300 pro jednotlivé kaučukové směsi. Bylo vždy měřeno 6 vzorků z každé směsi a v tabulce jsou uvedeny aritmetické průměry daných hodnot spolu se směrodatnou odchylkou.

Jak je vidět z Tab. 7, tak všechny směsi měly nižší pevnost v tahu než směs S00-NR. Nejvyšší pevnosti v tahu (napětí při přetržení), a to 23,8 MPa dosáhla směs S00-NR, která neobsahovala ani Surllyn, ani kaolin. Nejnižší pevnost v tahu dosáhla směs S20-NR-F50, 11,94 MPa.

Na grafu 5 je srovnání pevnosti v tahu směsí s kopolymerem Surllyn a plnivem kaolinem s pevností v tahu směsi z čistého NR. Vidíme, že pevnost poklesla u všech směsí. U směsí s nízkým obsahem Surllynu do 10 dsk (neplněné a plněné 30 dsk kaolinu) je pokles pevnosti v tahu malý do 10 %. Naopak výrazné snížení pevnosti v tahu mělo až přidání 20 dsk Surllynu, a to jak bez kaolinu, tak i s koncentrací 30 a 50 dsk kaolinu. Dále pozorujeme, že i přídavek kaolinu zhoršil pevnost v tahu. To bude nejspíše způsobeno špatně rozmíchanými částicemi, které zde působí jako koncentrátoři napětí.

V Tab. 7 také vidíme, že kromě dvou směsí (S05-NR a S10-NR) došlo u ostatních směsí ke snížení tažnosti (prodloužení při přetržení).

Nejvyšší tažnosti dosáhla směs S10-NR, která obsahovala 10 dsk Surllynu, a to 644,5 %. Nejnižší tažnosti dosáhla směs S20-NR-F50, 438,37 %.

Dle srovnání tažností směsí s kopolymerem Surllyn a plnivem kaolinem s tažností směsi z čistého NR (graf 6) vychází, že směs S10-NR má o více než 10 % větší tažnost, naopak až o téměř 25 % nižší tažnost má směs S20-NR-F50.

Vliv na výraznější snížení tažnosti mělo až přidání 20 dsk Surllynu při současném plnění 30 dsk kaolinu. Samotný kaolin výrazněji snižoval hodnoty tažnosti až při plnění 50 dsk.

Hodnoty modulu při 100 % prodloužení jsou pro směsi se Surllynem bez plniva podobné v rozmezí 5 %. Po přidavku 30 dsk kaolinu modul vzroste o 120 % a po přidavku 50 dsk plniva o 175 %. Tento nárůst můžeme vidět v grafu 7, kde je srovnání modulů 100 směsí s kopolymerem Surllyn a plnivem kaolinem s modulem 100 směsi z čistého přírodního kaučuku. Nejvyšší modul 100 dosáhla směs S20-NR-F50, a to 2,84 MPa. Nejnižšího modulu 100 dosáhla směs S10-NR, 0,96 MPa.

Výrazný vliv na zvýšení modulu 100 mělo až plnění kaolinem v obou koncentracích.

Hodnoty modulu při 300 % prodloužení jsou pro směsi se Surlynem bez plniva podobné pouze při koncentracích 5 a 10 dsk v rozmezí 7 %. Směs s 20 dsk vykazuje nárůst o 65 %. Při koncentraci plnění kaolinem 30 dsk roste hodnota modulu 300 v závislosti na dsk Surlynu, a to v rozmezí od 39 do 137 % oproti směsi pouze z čistého kaučuku, jak je vidět na grafu 8.

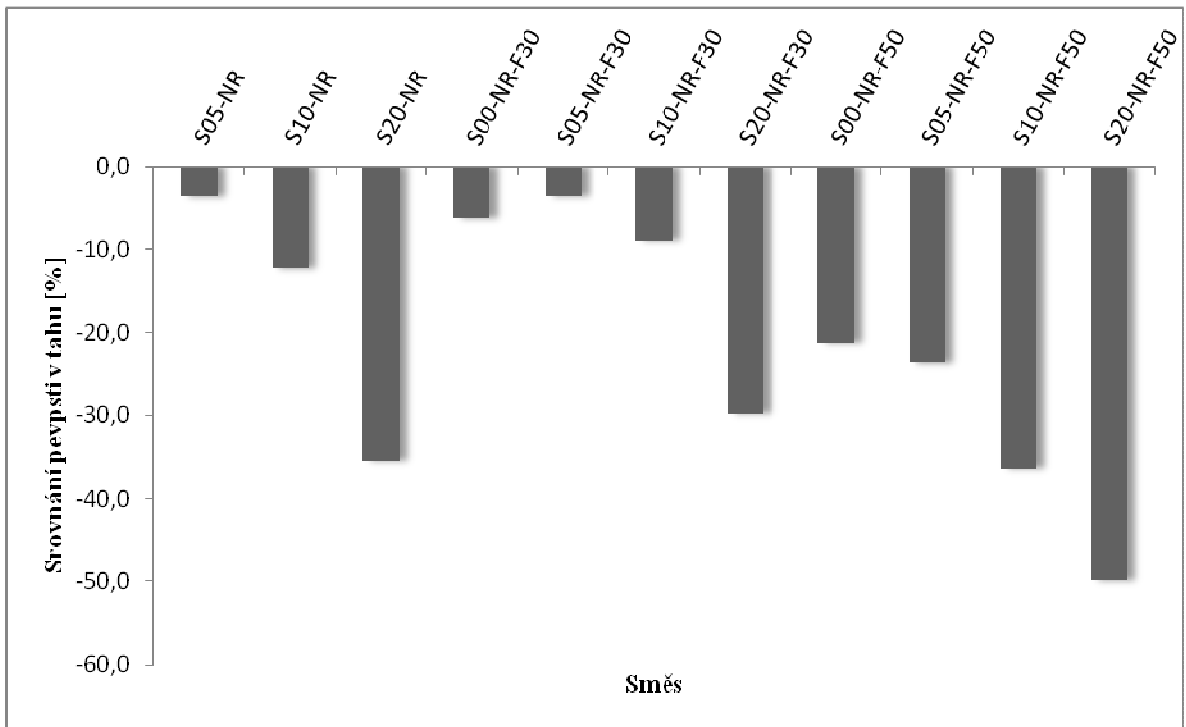
U koncentrace 50 dsk plniva se pohybují hodnoty modulu 300 v rozmezí od 79 do 145 %, viz graf 7, přičemž směsi s 5 a 10 dsk měli hodnotu přibližně stejnou, 6,2 MPa, což vidíme v Tab. 7.

Nejvyššího modulu 300 dosáhla směs S20-NR-F50, a to 7,01 MPa. Nejnižšího Modulu 300 dosáhla směs S00-NR, 2,86 MPa.

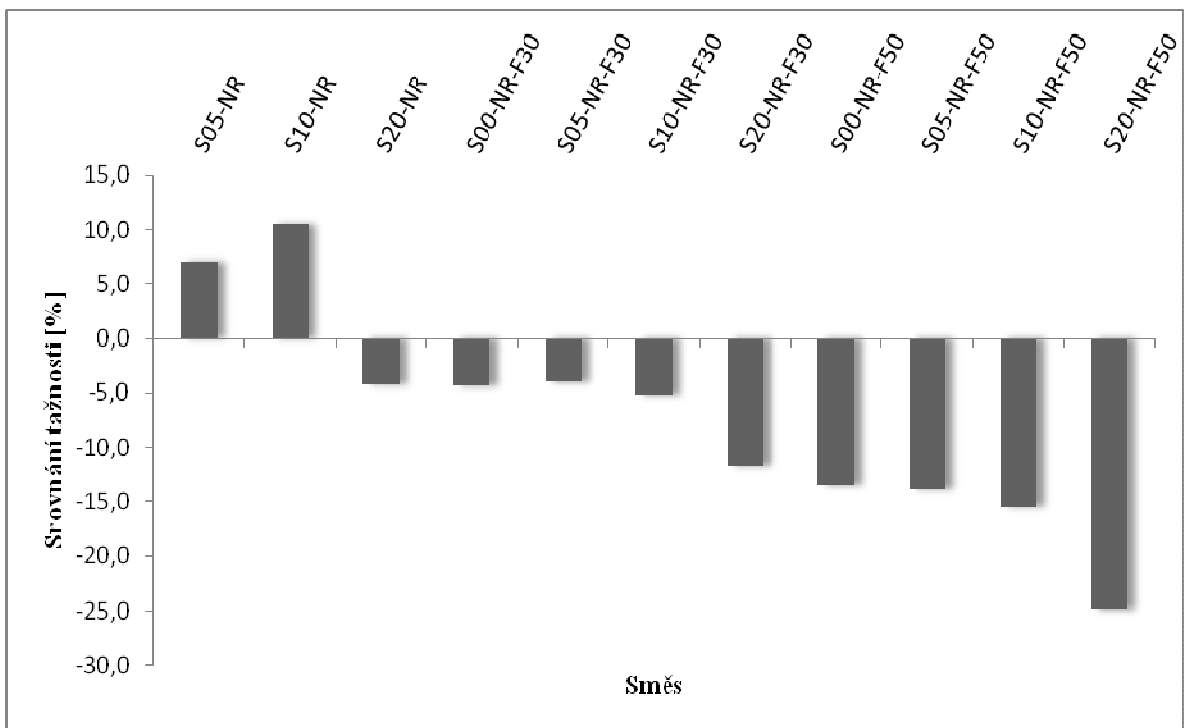
Na tento modul má významný vliv množství dsk Surlynu. Naopak vliv kaolinu ve všech třech koncentracích plnění není příliš významný. S vyšším dsk Surlynu roste modul 300, a to u směsi S20-NR-F50 až na hodnotu 145 % oproti neplněné směsi bez Surlynu.

Tab. 7 Pevnost v tahu, tažnost, modul 100 a modul 300 kaučukových směsí

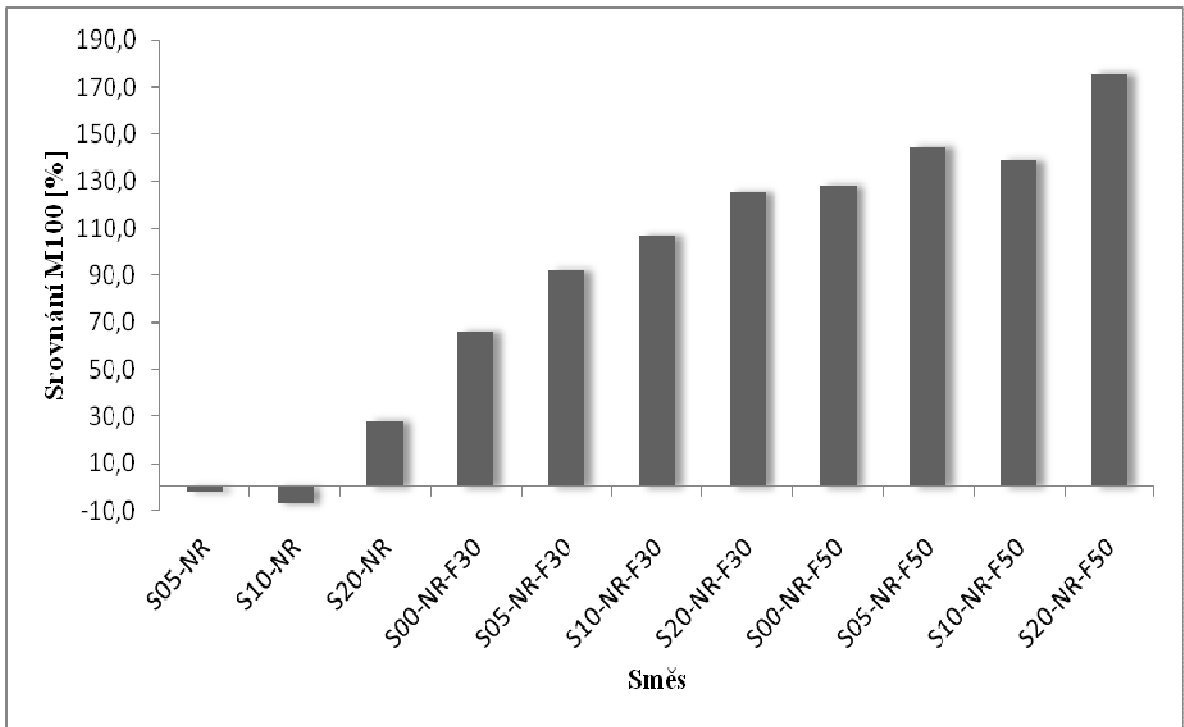
Směs		Pevnost v tahu	tažnost	modul 100	modul 300
		[MPa]	[%]	[MPa]	[MPa]
S00-NR	Ø	23,83	583,42	1,03	2,86
	ΔS	1,72	25,50	0,02	0,08
S05-NR	Ø	22,98	624,52	1,01	3,07
	ΔS	1,42	16,87	0,02	0,09
S10-NR	Ø	20,90	644,50	0,96	3,07
	ΔS	1,31	11,17	0,04	0,18
S20-NR	Ø	15,38	558,80	1,32	4,71
	ΔS	1,78	31,36	0,05	0,15
S00-NR-F30	Ø	22,33	558,02	1,71	3,97
	ΔS	0,81	9,99	0,04	0,13
S05-NR-F30	Ø	22,99	560,03	1,98	5,28
	ΔS	0,86	4,98	0,05	0,16
S10-NR-F30	Ø	21,69	553,18	2,13	6,25
	ΔS	0,35	9,06	0,06	0,20
S20-NR-F30	Ø	16,73	515,07	2,32	6,78
	ΔS	0,65	12,11	0,11	0,27
S00-NR-F50	Ø	18,77	505,25	2,35	5,12
	ΔS	2,18	18,63	0,07	0,21
S05-NR-F50	Ø	18,20	503,08	2,52	6,17
	ΔS	1,64	17,56	0,09	0,23
S10-NR-F50	Ø	15,16	493,28	2,46	6,20
	ΔS	0,66	9,22	0,07	0,24
S20-NR-F50	Ø	11,94	438,37	2,84	7,01
	ΔS	0,88	13,62	0,11	0,30



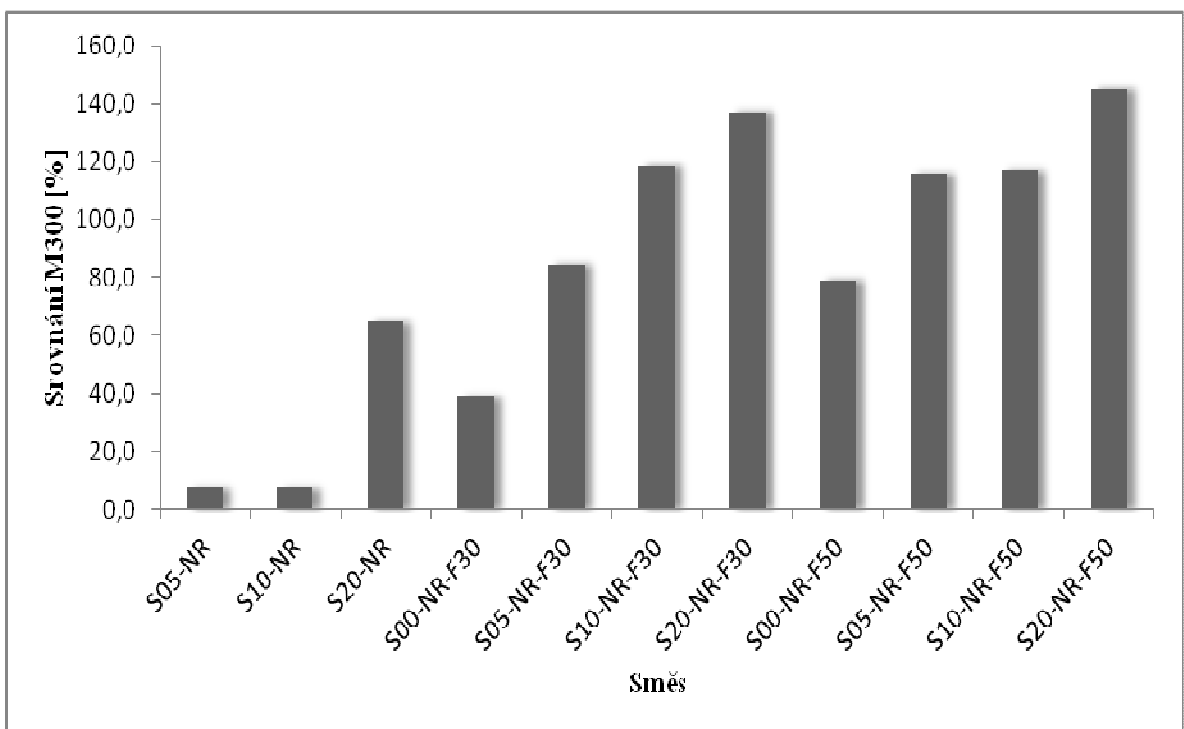
Graf 5 Srovnání pevností v tahu směsí s kopolymerem Surlyn a plnivem kaolinem s pevností v tahu směsi z čistého NR



Graf 6 Srovnání tažností směsí s kopolymerem Surlyn a plnivem kaolinem s tažností směsi z čistého NR



Graf 7 Srovnání modulů 100 směsí s kopolymerem Surlyn a plnivem kaolinem s modulem 100 směsi z čistého NR



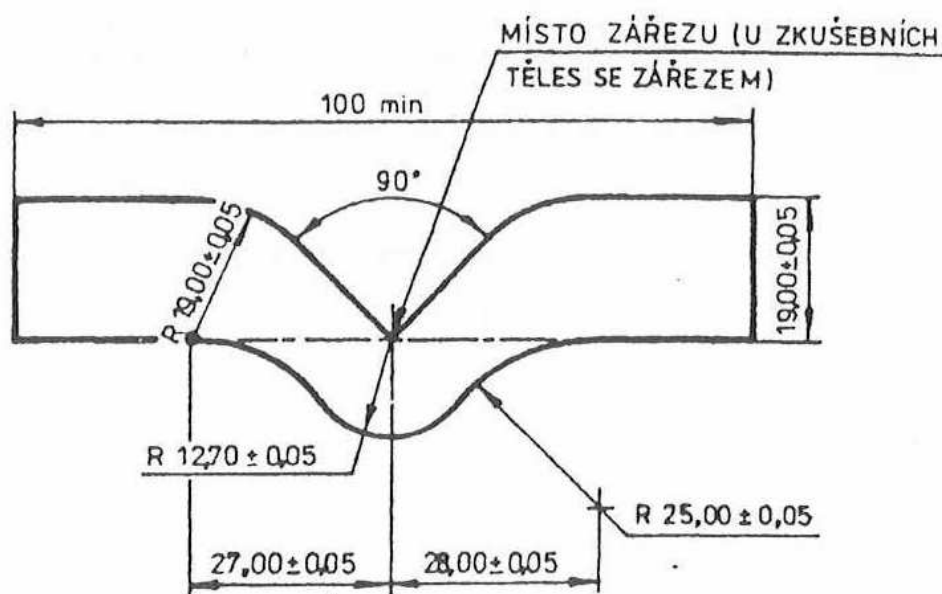
Graf 8 Srovnání modulů 300 směsí s kopolymerem Surlyn a plnivem kaolinem s modulem 300 směsi z čistého NR

6.2.2 Stanovení strukturní pevnosti

Strukturní pevnost je síla stanovená podle typu zkušebního tělesa a potřebná pro přetržení při namáhání tahem za předepsaných podmínek zkoušky, vztažená k tloušťce zkušebního tělesa.

Zkouška spočívá v namáhání zkušebních těles, které se upevní v čelistech trhacího stroje, rovnoměrně se namáhají tahem a zaznamenává se nejvyšší síla, která je potřebná k přetržení daného tělesa. [62]

Tvar a rozměry zkušebního tělesa jsou uvedeny na Obr. 19.



Obr. 18 Zkušební těleso pro zkoušku strukturní pevnosti [62]

Zkušební tělesa byla vyseknuta v pěti kusech z každé směsi v laboratořích ÚIP FT UTB ve Zlíně. Zkouška byla provedena dle ČSN 62 1459 na trhacím stroji T 2000 v laboratoři Demoroom Alpha Technologies na FT UTB ve Zlíně.

Naměřené hodnoty a diskuze výsledků

V Tab. 8 jsou uvedeny výsledky strukturní pevnosti pro jednotlivé kaučukové směsi. Bylo vždy měřeno 5 vzorků z každé směsi a v grafu jsou uvedeny aritmetické průměry daných hodnot se směrodatnou odchylkou.

Strukturní pevnost pro S00-NR byla 38,55 N/mm, což je nejnižší hodnota. Pro směs S00-NR-F30 byla hodnota 44,05 N/mm a to je 37 % nárůst hodnoty při měření.

Z Tab. 8 vyplývá, že do hodnot 10 dsk Surlynu se strukturní pevnost výrazně zlepšuje, ale po přidavku 20 dsk už strukturní pevnost opět klesá.

Na grafu 9 je srovnání strukturních pevností směsí s kopolymerem Surlyn a plnivem kaolinem se strukturní pevností směsi z čistého NR.

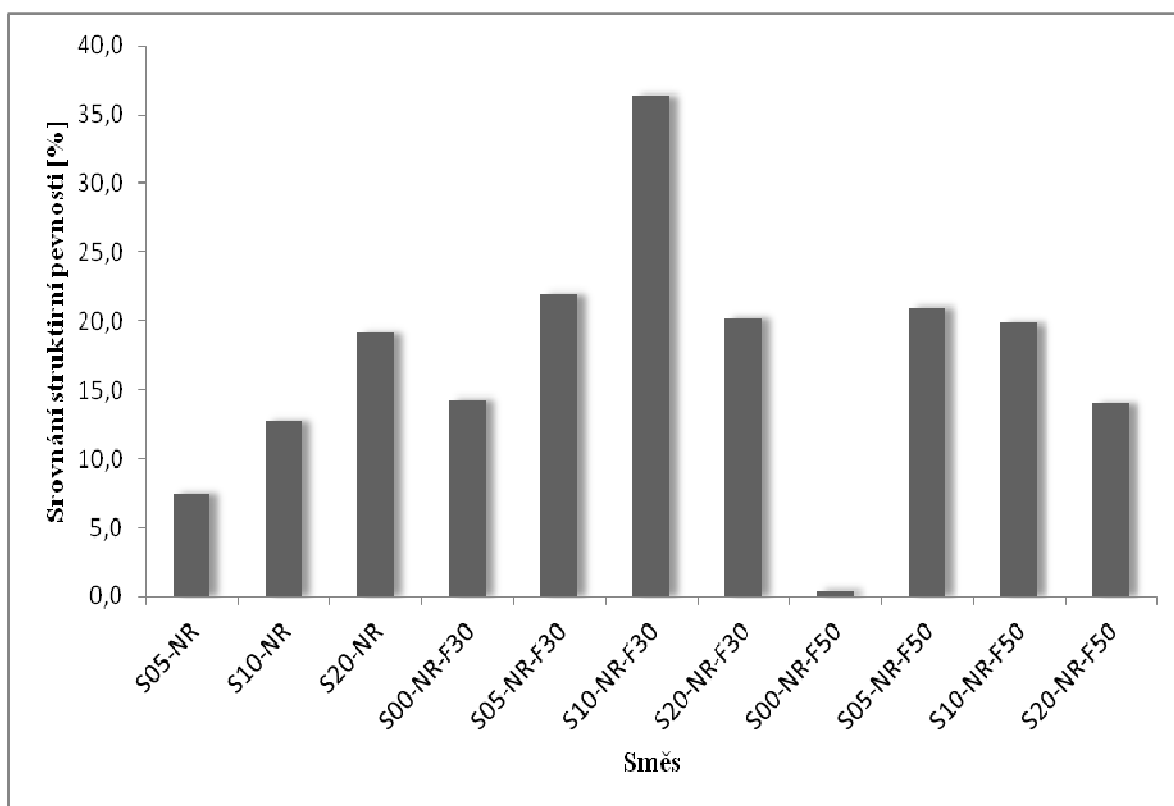
U neplněných směsí stoupala hodnota strukturní pevnosti v závislosti na dsk Surlynu téměř lineárně. Směs s 20 dsk Surlynu měla strukturní pevnost větší o téměř 20 % oproti srovnávané směsi.

Při koncentraci 30 dsk kaolinu stoupala hodnota strukturní pevnosti také v závislosti na dsk Surlynu, ale u plnění 20 dsk Surlynu došlo k propadu o 16 % hodnoty směsi s přidavkem 10 dsk Surlynu.

Při koncentraci 50 dsk kaolinu je situace zcela odlišná od předchozích. Zatímco směs S05-NR-F50 dosáhla o více jak 20 % větší strukturní pevnosti než směs bez Surlynu, směsi s plněním 10 a 20 dsk Surlynu zaznamenaly pokles o 1 respektive 7 % oproti směsi s plněním 10 dsk Surlynu.

Tab. 8 Strukturální pevnost jednotlivých kaučukových směsí

Směs	Strukturální pevnost [N/mm]	ΔS
S00-NR	38,55	1,25
S05-NR	41,42	0,89
S10-NR	43,45	1,46
S20-NR	45,92	0,83
S00-NR-F30	44,05	1,26
S05-NR-F30	47,00	1,02
S10-NR-F30	52,56	0,95
S20-NR-F30	46,33	1,26
S00-NR-F50	38,72	2,67
S05-NR-F50	46,63	0,63
S10-NR-F50	46,19	1,50
S20-NR-F50	43,95	14,0



Graf 9 Srovnání strukturálních pevností směsí s kopolymerem Surlin a plnivem kaolinem se strukturální pevností směsi z čistého NR

6.2.3 Stanovení tvrdosti

Podstatou zkoušky tvrdosti je měření hloubky vniknutí zkušební hrotu vtlačovaného do materiálu za specifických podmínek. Hodnota tvrdosti je nepřímo úměrná hloubce vniknutí hrotu do materiálu a závisí na modulu pružnosti, viskoelastických vlastnostech materiálu a tloušťce materiálu.

Pro měření tvrdosti se používají dva typy tvrdoměru. Tvrdoměr typu A (Shore A) se používá ke stanovení tvrdosti měkkých materiálů a tvrdoměr typu D (Shore D) se používá ke stanovení tvrdosti tvrdých materiálů. Hrot se vsunuje od 0 do 2,5 mm. Velikosti vysunutí odpovídá tvrdosti od 0 do 100. Při měření se tvrdoměr přiloží v kolmém směru na zkušební těleso tak, aby špička zkušební hrotu byla nejméně 12 mm od okraje zkušební tělesa. Tvrdost se odčítá na stupnici přístroje. [62, 63]

Zkouška byla provedena na stolním tvrdoměru Zwick 3100 (Obr. 20) v laboratořích ÚIP FT UTB ve Zlíně dle normy ČSN ISO 7619 na zkušebních tělesech pro tahové zkoušky. Tloušťka zkušební tělesa musí být dle normy minimálně 6 mm, proto byla při měření na sobě položena tři zkušební tělesa. Jeden vzorek se měřil vždy 5 krát a místa vtlačení hrotu byla od sebe vzdálena minimálně 5 mm. Tvrdost byla měřena okamžitá, to je po 1 s zatížení. Výsledky jsou uvedeny v Tab. 9.



Obr. 19 Stolní tvrdoměr Zwick 3100 určený pro stanovení tvrdosti Shore A

Naměřené hodnoty a diskuze výsledků

V Tab. 9 jsou uvedeny aritmetické průměry tvrdosti Shore A pro jednotlivé kaučukové směsi spolu se směrodatnou odchylkou. Jeden vzorek se měřil vždy 5 krát a místa vtlačení hrotu byla od sebe vzdálena minimálně 5 mm.

Na grafu 10 lze vidět, že u neplněných i plněných směsí v obou koncentracích stoupá hodnota tvrdosti Shore A v závislosti na množství dsk Surlynu. Z výsledků měření vyplývá, že směs S20-NR-F50 je o 57 % tvrdší než srovnávaná směs bez kopolymeru a plniva.

Z Tab. 9 vyplývá, že nejvyšších hodnot tvrdosti Shore A dosáhla směs S20-NR-F50, a to 63,3 °Sh A. Nejmenší tvrdost vykazala směs S00-NR, 40,4 °Sh A. Tvrdost se postupně zvyšuje s rostoucím dsk Surlynu i kaolinu. K malému propadu dochází u směsi S00-NR-F50, ovšem poté hodnoty tvrdosti opět stoupají.

U směsí neplněných kaolinem se nárůst hodnot Shore A zvyšuje dle stupně dsk Surlynu, přičemž směs s 20 dsk je o 12 % tvrdší než směs samotného kaučuku.

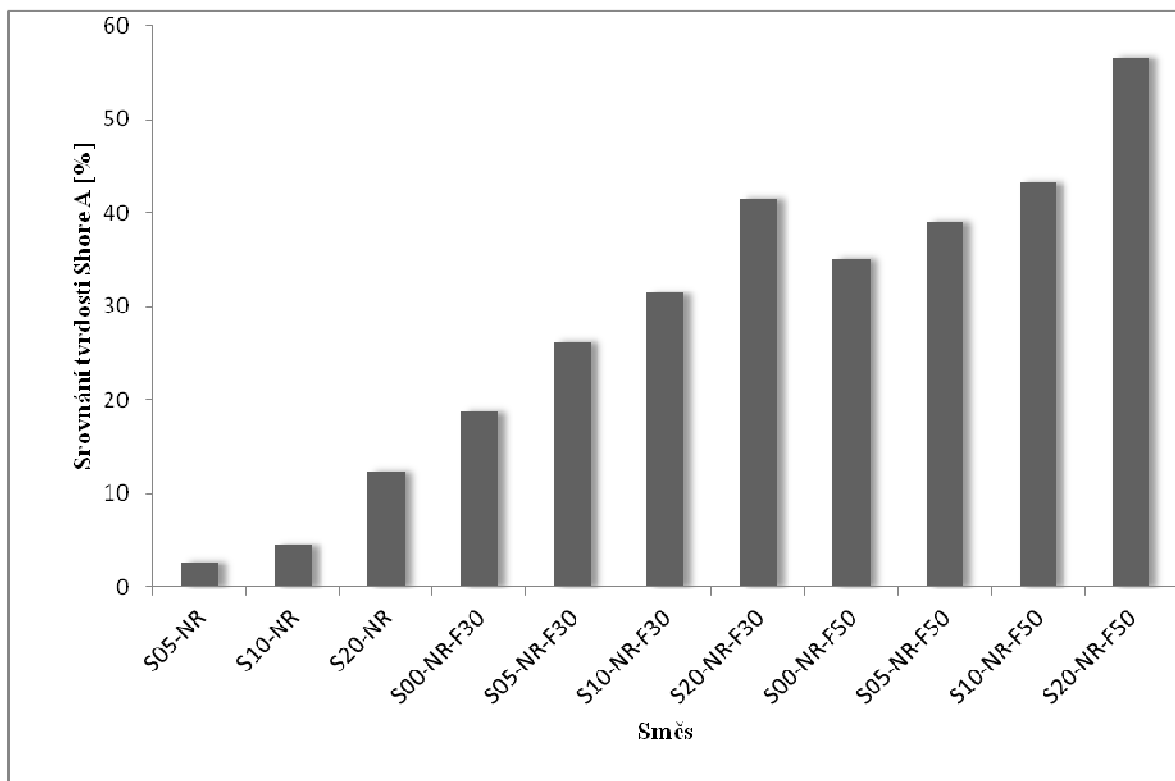
U směsí s koncentrací 30 dsk kaolinu se hodnoty tvrdosti ještě zvyšují a směs s 20 dsk Surlynu je 41 % tvrdší směsi S00-NR.

Směsi s koncentrací 50 dsk kaolinu vykazují nejvyšší hodnoty tvrdosti, a to u směsi s 20 dsk dokonce o 57 % oproti směsi samotného kaučuku.

Je patrné, že na tvrdost výsledné směsi má vliv jak množství kopolymeru Surlyn, tak i množství kaolinu. Výrazněji se však na zvýšení tvrdosti podílí kaolin. Při koncentraci 30 dsk kaolinu dochází ke zvýšení tvrdosti v rozmezí od 18 do 41 %. Při koncentraci 50 dsk plniva dochází ke zvýšení tvrdosti v rozmezí od 36 do 57 %. Při absenci plniva dochází ke zvýšení tvrdosti pouze v rozmezí od 3 do 12 %.

Tab. 9 Pevnost Shore A pro jednotlivé kaučukové směsi

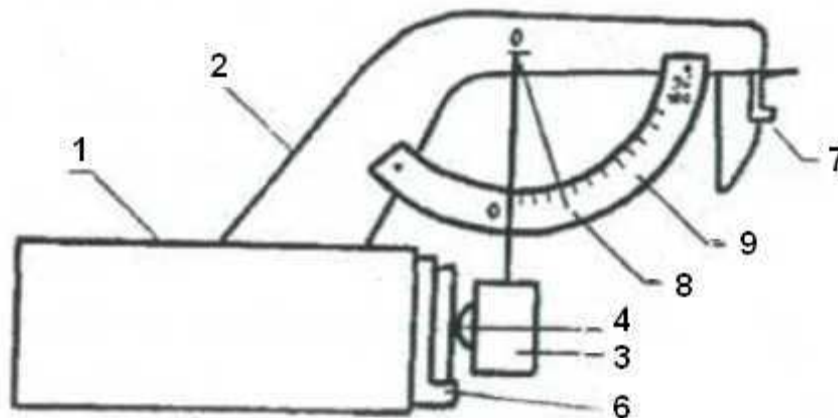
Směs	Tvrdość Shore A	ΔS
S00-NR	40,4	0,49
S05-NR	41,5	0,32
S10-NR	42,2	0,24
S20-NR	45,4	0,37
S00-NR-F30	48,0	0,32
S05-NR-F30	51,0	0,32
S10-NR-F30	53,1	0,2
S20-NR-F30	57,2	0,24
S00-NR-F50	54,6	0,37
S05-NR-F50	56,2	0,24
S10-NR-F50	57,9	0,20
S20-NR-F50	63,3	0,51



Graf 10 Srovnání tvrdostí Shore A směsí s kopolymerem Surlyn a plnivem kaolinem s tvrdostí směsi z čistého NR

6.2.4 Stanovení odrazové pružnosti

Zkouška odrazové pružnosti měkkých pryží se provádí pomocí přístroje Schob. Schéma přístroje je na Obr. 21. Zkouška slouží k určování schopnosti pryže absorbovat mechanickou energii při nárazu. Metoda je založena na měření výšky odrazu ocelového kyvadla s kuličkou, které dopadlo z určité výšky na vzorek. Poměr výšky odrazu a pádu, vyjádřený v procentech, udává hodnotu odrazové pružnosti.



Obr. 20 Schéma přístroje Schob (1- podstavec, 2 – rameno, 3 – kladivo na páce, 4 – ocelová kulička, 6 – podložka, 7 – západka, 8 – ukazatel, 9 – stupnice) [63]

Zkouška odrazové pružnosti Schob byla provedena v laboratoři ÚIP FT UTB ve Zlíně dle normy ČSN 62 1480.

Zkušební těleso se připevnilo na podložku pružinou tak, aby náraz kladiva byl veden ve vzdálenosti nejméně 10 mm od kraje zkušebního tělesa. Kladivo se uvolnilo, nechalo se dopadnout na zkušební těleso a vrátilo se opět do původní polohy. Údery se opakovaly vždy třikrát, přičemž se nesledovala výška odrazu kladiva. Teprve 4., 5. a 6. odraz kladiva se zaznamenal a zjistila se výška, do které se odrazilo vlivem elasticity materiálu. Výsledná hodnota odrazové pružnosti je aritmetickým průměrem ze tří stanovení u dvou vzorků stejné směsi a hodnoty jsou uvedeny v Tab. 10.

Naměřené hodnoty a diskuze výsledků

V Tab. 10 jsou uvedeny aritmetické průměry hodnot odrazové pružnosti Schob pro jednotlivé kaučukové směsi spolu se směrodatnou odchylkou.

Pro neplněné směsi je vidět závislost na počtu dsk Surlynu, a sice s rostoucím dsk klesá odrazová pružnost směsi. Nejnižší hodnotu má směs s 20 dsk Surlynu, a to 63,5 %.

U směsí s koncentrací 30 dsk kaolinu je vidět téměř stejné ponížení odrazové pružnosti v závislosti na dsk Surlynu jako u směsí bez kaolinu. Směsi se stejným počtem dsk Surlynu dosahují přibližně stejných hodnot. Směs s 20 dsk Surlynu má odrazovou pružnost nižší o 18 % než směs neplněná.

U směsí s koncentrací 50 dsk kaolinu je již vidět větší pokles odrazové pružnosti oproti směsím předcházejícím. Hodnoty odrazové pružnosti klesají také v závislosti na dsk Surlynu, ale dosahují již nižších hodnot. Směs s 20 dsk Surlynu má odrazovou pružnost o 28 % nižší než směs neplněná.

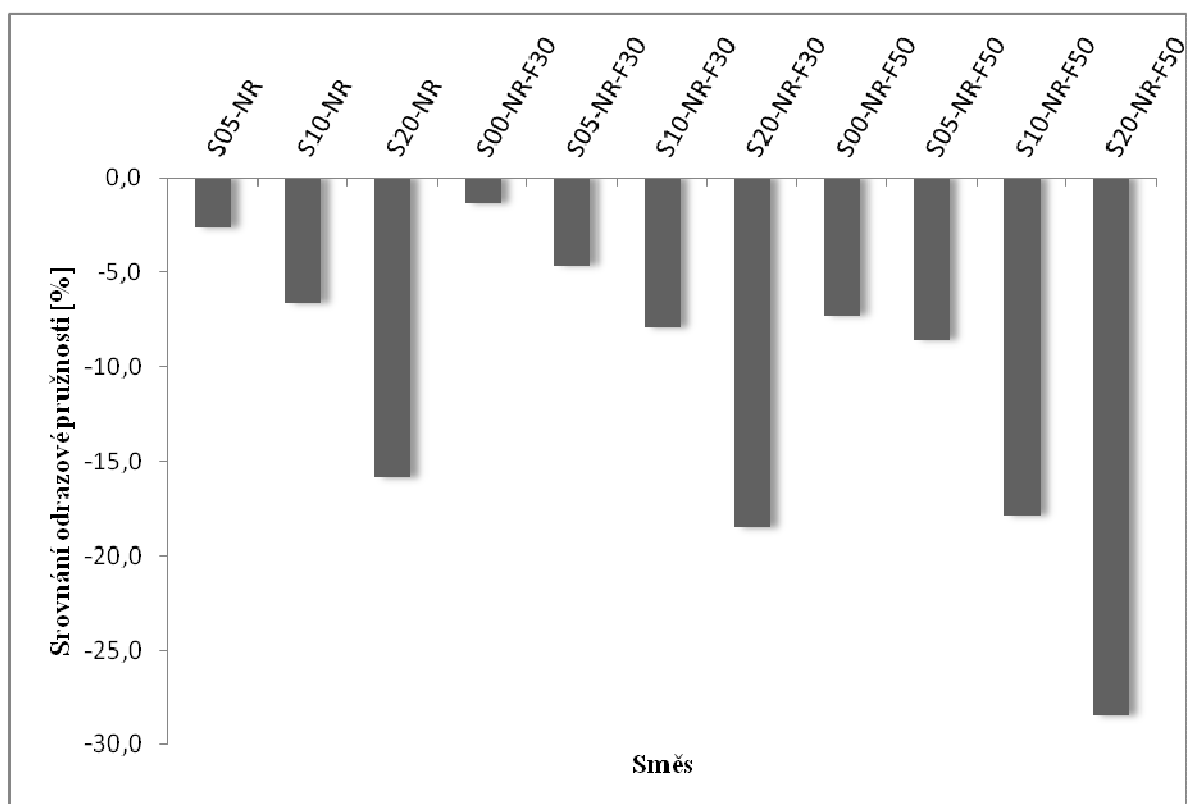
Nejvyšší hodnota odrazové pružnosti byla naměřena u směsi S00-NR, a to 75,5 %. Nejmenší hodnota odrazové pružnosti byla naměřena u směsi S20-NR-F50, a to 54 %.

Z grafu 11 vyplývá, že směs S20-NR má o 16 % nižší odrazovou pružnost, než směs neplněná.

Odrazová pružnost studovaných směsí je více závislá na množství dsk Surlynu než na koncentraci kaolinu. Jeho vliv se projevuje až při plnění 50 dsk.

Tab. 10 Hodnoty odrazové pružnosti pro jednotlivé směsi

Směs	Odražová pružnost [%]	ΔS
S00-NR	75,5	0,75
S05-NR	73,5	0,5
S10-NR	70,5	0,9
S20-NR	63,5	0,75
S00-NR-F30	74,5	0,94
S05-NR-F30	72,0	0,37
S10-NR-F30	69,5	0,5
S20-NR-F30	61,5	0,75
S00-NR-F50	70,0	0,37
S05-NR-F50	69,0	0,69
S10-NR-F50	62,0	0,37
S20-NR-F50	54,0	0,47



Graf 11 Srovnání strukturálních pevností směsí s kopolymerem Surlyn a plnivem kaolinem se strukturální pevností směsi z čistého NR

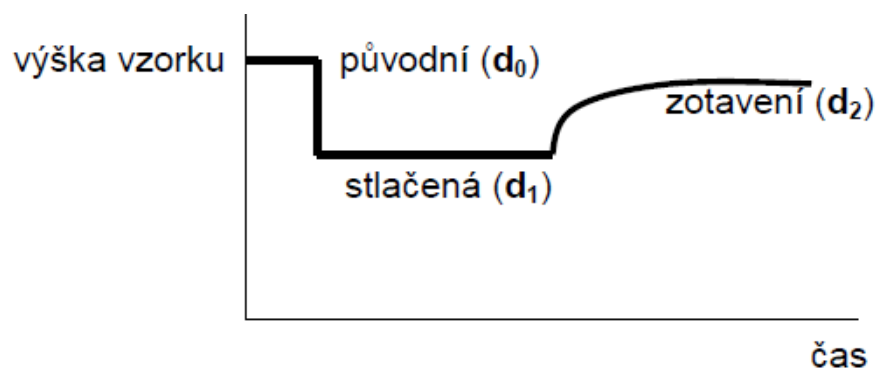
6.2.5 Stanovení trvalé deformace

Trvalou deformaci lze stanovit jak v tlaku, tak i v tahu za pokojové, zvýšené nebo snížené teploty. K měření trvalé deformace tlakem postačí jednoduché zařízení (Obr. 22), kde po určité době zatížíme vzorky konstantním napětím, ale častěji se používá konstantní deformace. Zkouška trvalé deformace za zvolené teploty charakterizuje schopnost zotavení vulkanizátu po deformaci daného rozsahu trvajícím určitou dobu. [3]



Obr. 21 Zařízení ke zkoušce trvalé deformace

Při této zkoušce dochází ke stlačení vzorků a následnému zotavení dle schématu na Obr. 23.



Obr. 22 Schéma zkoušky trvalé deformace v tlaku [62]

Podmínky a způsob trvalé deformace jsou rozepsány v ČSN ISO 815 (62 1456). Metody jsou určeny k měření schopnosti pryží tvrdosti od 10 IRHD do 95 IRHD zachovat si po dlouhodobém stlačení na konstantní deformaci (pokud možno 25 %) při daných teplotách elastické vlastnosti, a to při některých z uvedených zkušebních podmínek. Pro pryže s tvrdosti nad 80 IRHD se používají nižší hodnoty stlačení: 15 % pro tvrdosti od 80 do 89 IRHD a 10 % pro tvrdosti od 90 do 95 IRHD.

Měření proběhlo v laboratoři ÚIP FT UTB ve Zlíně a jako podmínka zkoušky byla konstantní deformace při teplotě 40 °C po dobu 24 hodin. Od každé směsi se měřily dva vzorky a výsledky jejich aritmetického průměru spolu se směrodatnou odchylkou jsou uvedeny v Tab. 11.

Naměřené hodnoty a diskuze výsledků

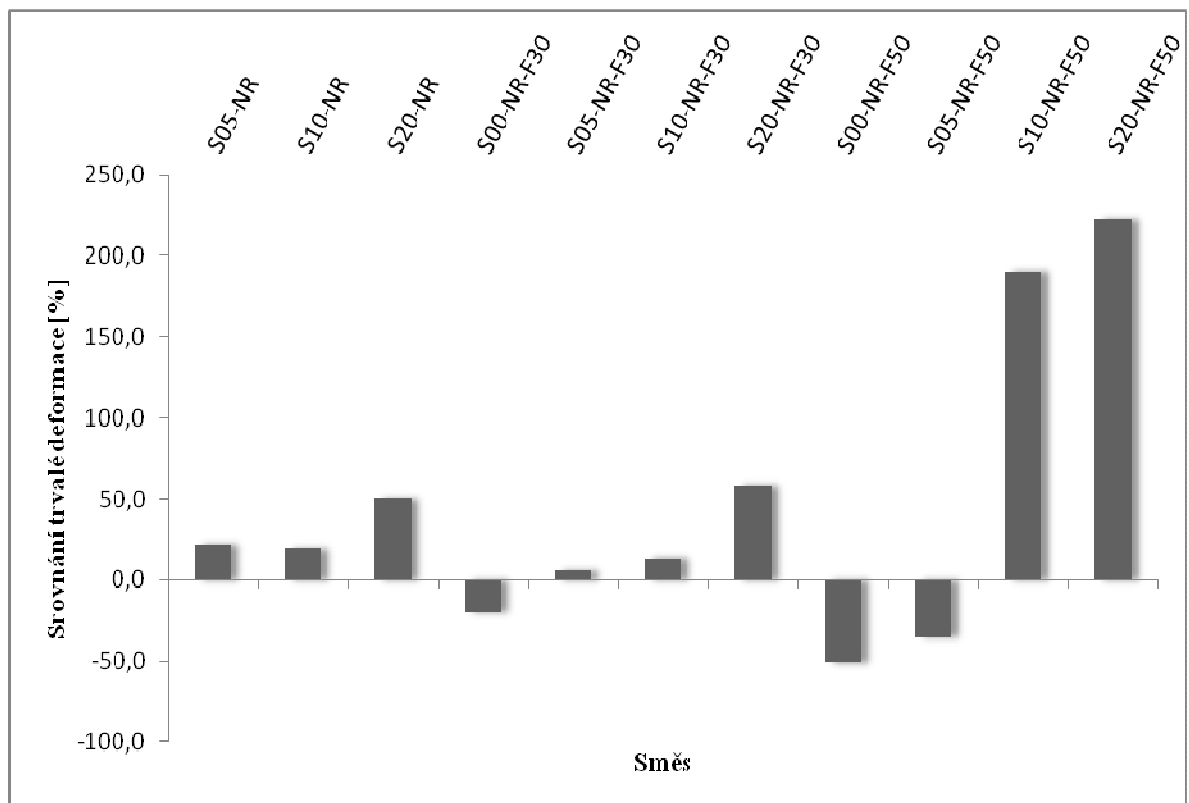
V Tab. 11 jsou uvedeny aritmetické průměry hodnot trvalé deformace pro jednotlivé kaučukové směsi spolu se směrodatnou odchylkou.

Z tabulky můžeme vyčíst, že hodnoty trvalé deformace závisejí na množství dsk Surlynu. Nejvyšší hodnota trvalé deformace byla změřena u směsi S20-NR-F50, a to 22,68 %. Nejnižší trvalá deformace byla naměřena u směsi S00-NR-F50, 3,44 %.

Z grafu 12 je vidět, že nejvíce podlehly trvalé deformaci oproti srovnávací směsi S00-NR směsi S10-NR-F50 a S20-NR-F50, a to o 190 respektive 220 %. Naopak směsi S00-NR-F30, S00-NR-F50 a S05-NR-F50 se deformovaly méně než srovnávací směs, a sice o 20, 50 a 35 %.

Tab. 11 Hodnoty trvalé deformace pro jednotlivé směsi

Směs	Trvalá deformace [%]	ΔS
S00-NR	7,03	0,25
S05-NR	8,57	0,45
S10-NR	8,39	0,62
S20-NR	10,55	0,02
S00-NR-F30	5,64	0,05
S05-NR-F30	7,43	0,03
S10-NR-F30	7,97	0,69
S20-NR-F30	11,13	0,07
S00-NR-F50	3,44	0,06
S05-NR-F50	4,55	0,51
S10-NR-F50	20,42	0,10
S20-NR-F50	22,68	0,20



Graf 12 Srovnání strukturálních pevností směsí s kopolymerem Surlyn a plnivem kaolinem se strukturální pevností směsi z čistého NR

6.2.6 Stanovení DMA

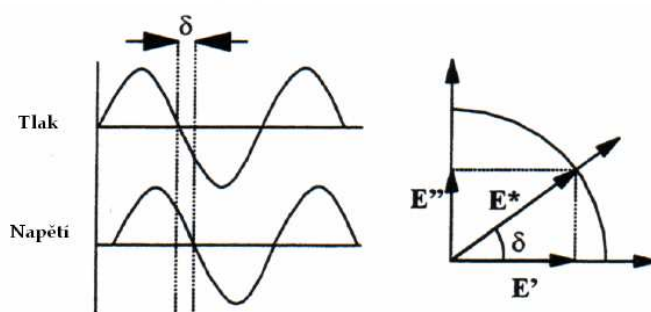
Dynamicko – mechanická analýza je jedna z nejcitlivějších technik schopná charakterizovat mechanické chování materiálu.

Podstata metody DMA je založena na sledování viskoelastické odezvy materiálu podrobeného malému oscilačnímu napětí nebo deformaci. Viskoelastická odezva materiálu dává dvě komponenty komplexního modulu v tahu E^* : reálná část E' reprezentuje elastickou složku a imaginární část E'' představuje útlumovou nebo viskozitní složku. [6]

Celkový komplexní modul je tedy vyjádřen vztahem:

$$E^* = E' + iE'' = |E^*|(\cos \delta + i \sin \delta) \quad (23)$$

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{E''}{E'} \quad (24)$$



Obr. 23 Schéma separace do dvou komponent [63]

Tato separace do dvou komponent (Obr. 24) charakterizuje dva nezávislé procesy uvnitř materiálu: elasticitu (vratná složka) a viskozitu (ztrátová, disipační energie). To je základní princip DMA, který ji odlišuje od ostatních metod testování mechanických vlastností látek. [64, 65]

Naměřené hodnoty a diskuze výsledků

Stanovení bylo prováděno v laboratořích Ústavu inženýrství polymerů FT UTB Zlín. Frekvence při stanovení byla 1 Hz a amplituda 0,1 mm.

Srovnání komplexních modulů E^* v závislosti na teplotě

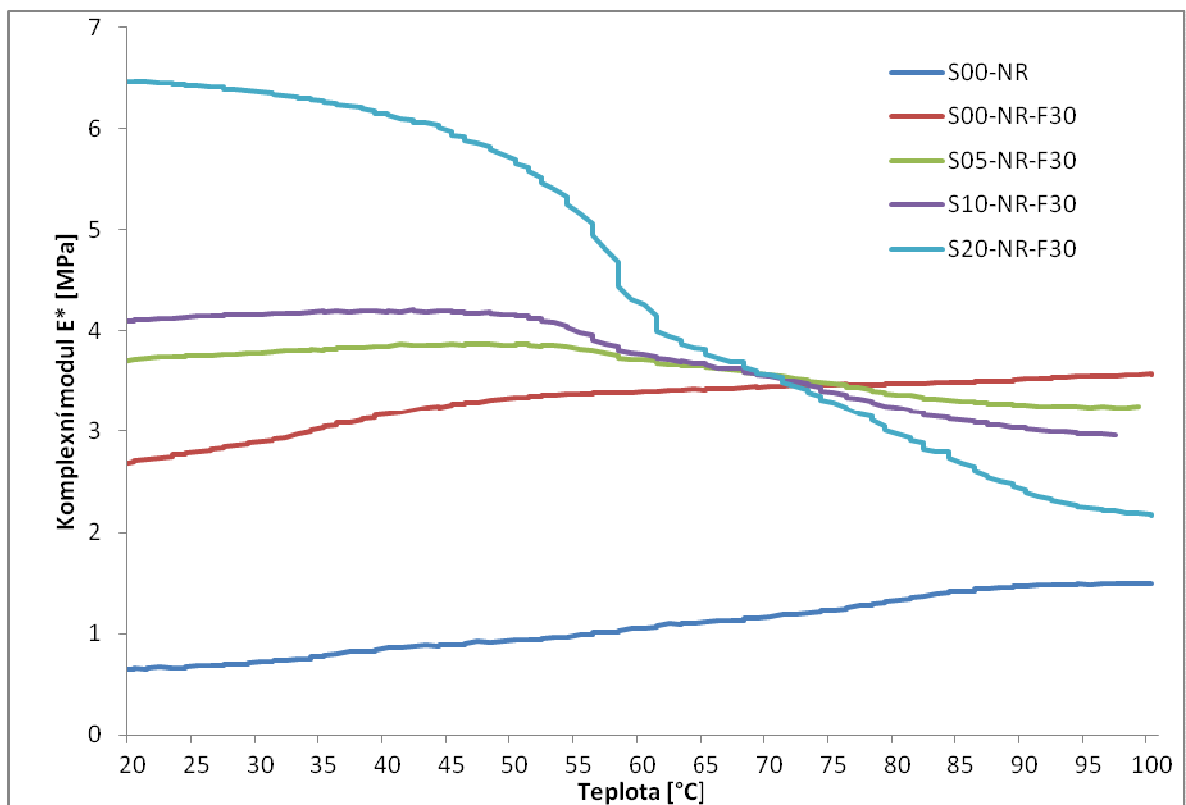
V Grafu 13 jsou hodnoty komplexních modulů E^* pro všechny měřené směsi. Měření probíhalo v teplotním rozmezí od 20 do 100 °C. Byla měřena směs bez Surlynu a nulovou koncentrací kaolinu společně se všemi čtyřmi směsmi s koncentrací 30 dsk kaolinu.

Z grafu je patrné, že u obou dvou směsí bez přídavku Surlynu komplexní modul pozvolna stoupá. U směsi s nulovou koncentrací kaolinu i Surlynu se pohybuje komplexní modul v rozmezí hodnot 0,64 MPa při 20 °C do hodnoty 1,50 MPa při 100 °C. U směsi s koncentrací 30 dsk kaolinu se komplexní modul pohybuje v rozmezí od 2,69 do 3,59 MPa. U těchto směsí se projevil přídavek 30 dsk kaolinu, a sice zvýšením komplexního modulu pro teplotu 20 °C o 420 %. Při 100 °C došlo ke zvýšení o 240 %.

U rozdílných koncentrací Surlynu se vliv již výrazně projevuje. Při koncentraci 5 a 10 dsk dochází k pozvolnému nárůstu komplexního modulu, při teplotě 52 °C dosáhne svého maxima a potom pozvolna klesá.

Směs s koncentrací 20 dsk Surlynu má své maximum již při 20 °C, a to 6,48 MPa. Přibližně okolo 50 °C dochází k prudkému poklesu komplexního modulu, který má nejmenší hodnotu při 100 °C, a to 2,16 MPa. Jedná se tedy o pokles o 300 %.

Z výsledků tedy vyplývá, že přidáním kopolymeru (5 dsk a více) i plniva se komplexní modul zvýší. Současně se moduly se zvyšující teplotou snižují a rozdíly mezi jednotlivými směsmi se vyrovnávají. Je to v důsledku měknutí polymeru s rostoucí teplotou.

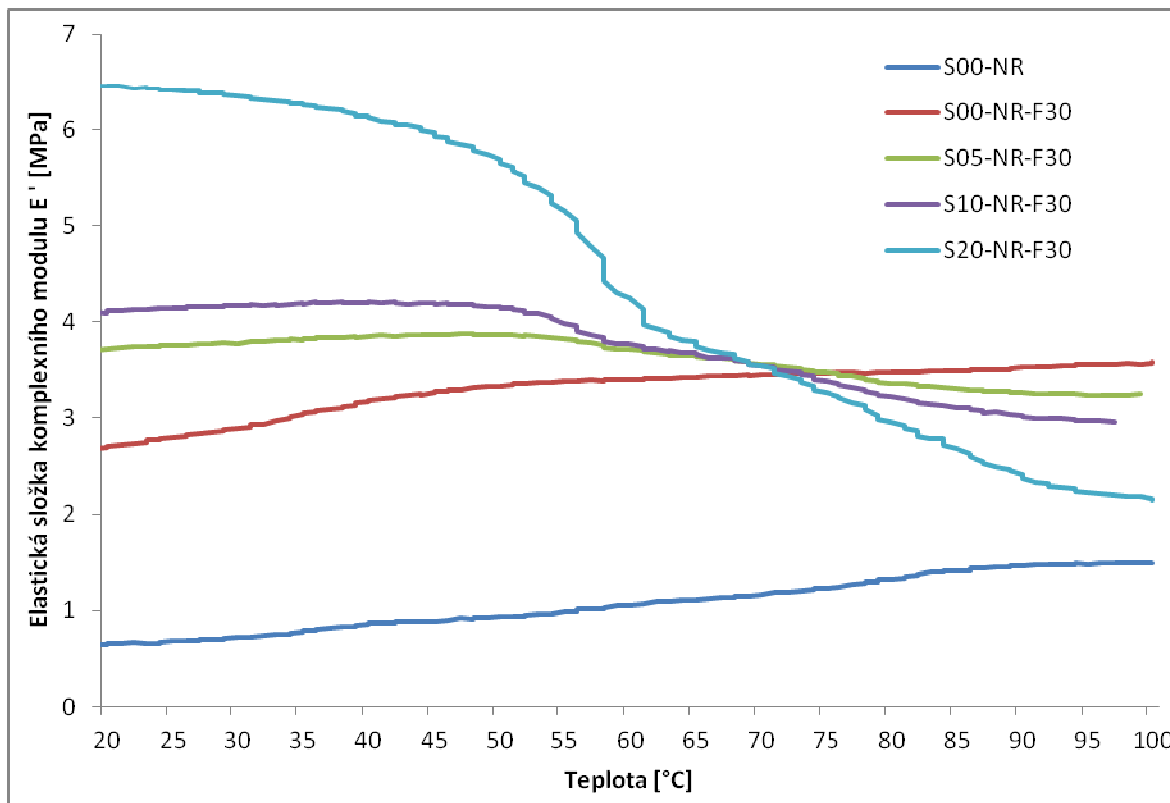


Graf 13 Grafické srovnání komplexních modulů E^* v závislosti na teplotě

Srovnání reálných částí komplexních modulů E' v závislosti na teplotě

V Grafu 14 jsou hodnoty reálných částí komplexních modulů E' pro všechny měřené směsi. Výsledky jsou ze stejného měření jako Graf 13.

Z grafu 14 vyplývá, že hodnoty reálných složek komplexních modulů dosahují téměř totožných hodnot jako samotné komplexní moduly. Popis grafu tedy viz. výše.



Graf 14 Srovnání reálných částí komplexních modulů E' v závislosti na teplotě

Srovnání imaginárních částí komplexních modulů E'' v závislosti na teplotě

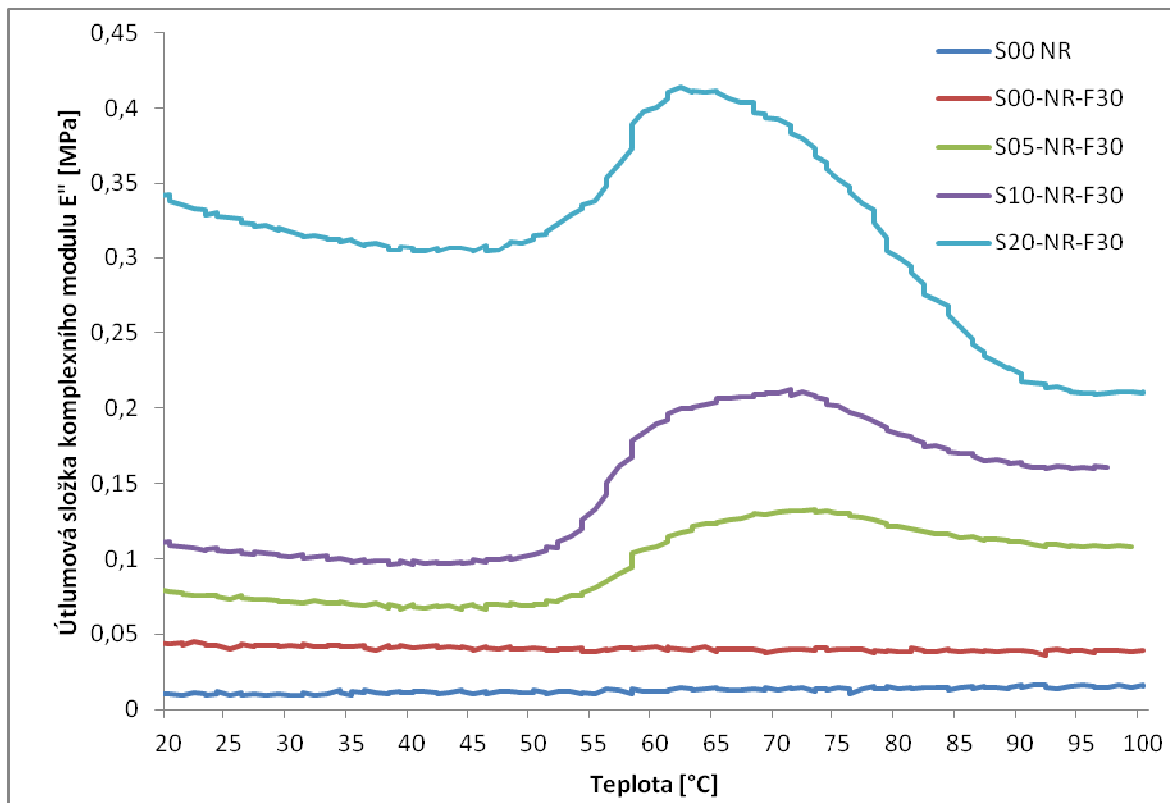
V Grafu 15 jsou hodnoty imaginárních částí komplexních modulů E'' pro všechny měřené směsi. Výsledky jsou ze stejného měření jako Graf 13.

Z grafu 15 vyplývá, že směsi neobsahující Surllyn nezaznamenávají zvýšení imaginární části komplexních modulů a jsou téměř nezávislé na teplotě měření.

Oproti tomu směsi s přídavkem Surlynu zaznamenávají nárůst imaginární hodnoty okolo 52 °C a pokles okolo teploty 73 °C.

Jednotlivé křivky nabývají větších maxim právě v závislosti na dsk Surlynu. Zatímco směs S05-NR-F30 má maximum při teplotě 73 °C, a to 0,21 MPa, směs S20-NR-F30 má maximum při teplotě 64 °C, a sice 0,41 MPa. Hodnota maximální imaginární složky komplexního modulu u koncentrace 20 dsk Surlynu je téměř 100 % vyšší než hodnota u směsi S05-NR-F30.

Rozdíl maxima imaginární složky mezi směsí neplněnou a směsí s 20 dsk Surlynu při koncentraci 30 dsk kaolinu činí 0,39 MPa, což odpovídá 2570 %.



Graf 15 Srovnání imaginárních složek komplexních modulů E'' v závislosti na teplotě

Srovnání ztrátových úhlů $\tan \delta$ v závislosti na teplotě

V Grafu 16 jsou hodnoty ztrátových úhlů $\tan \delta$ pro všechny měřené směsi. Výsledky jsou ze stejného měření jako Graf 13.

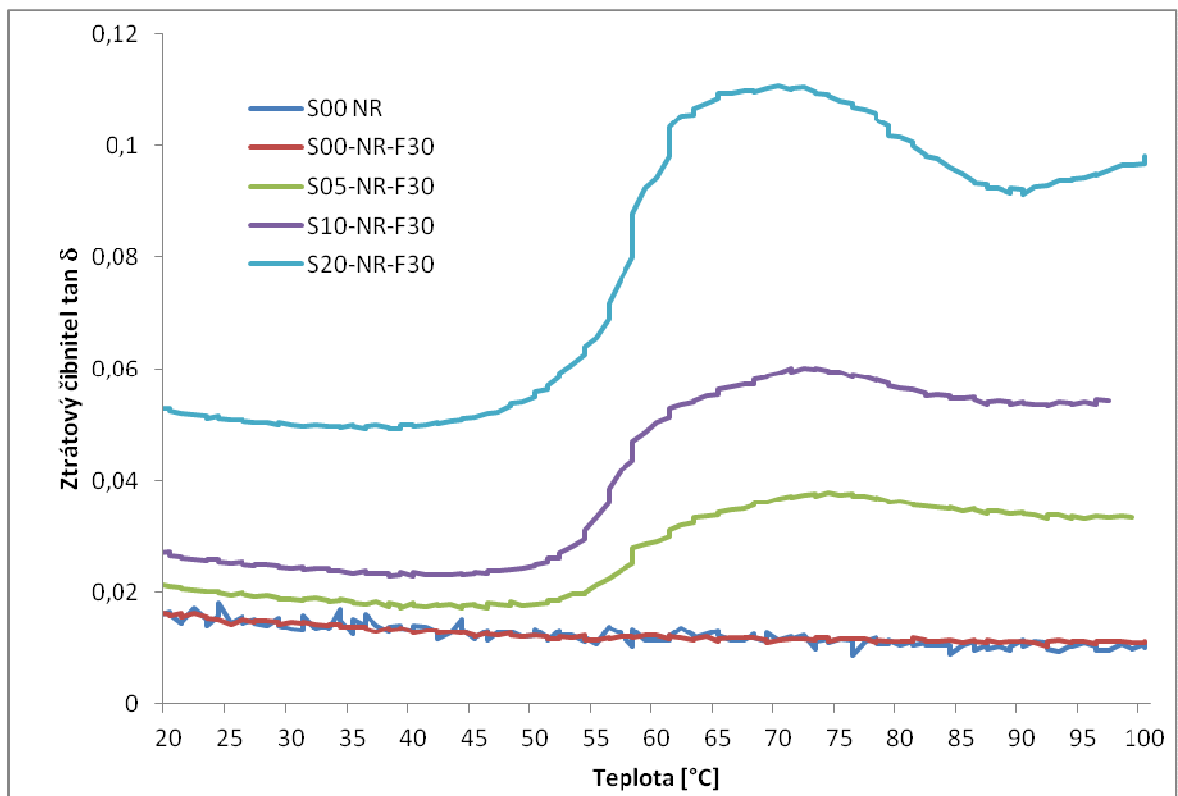
Dle křivek v Grafu 16 můžeme určit, že na hodnotu ztrátového úhlu $\tan \delta$ mají vliv pouze směsi s 5 a více dsk Surlynu.

Směsi bez Surlynu (S00-NR a S00-NR-F30) vykazují téměř totožné křivky s maximem při teplotě 20 °C na hodnotě 0,0173 a minimem při teplotě okolo 100 °C na hodnotě 0,0106.

U směsí s koncentrací 5 dsk Surlynu a více dochází k nárůstu hodnot $\tan \delta$ u teploty 53 °C. Svého maxima dosahují přibližně při 72 °C a poté opět klesají.

Vliv přidavku kopolymeru Surlyn je zde jasně patrný. Zatímco neplněná směs dosahuje maximální hodnoty $\tan \delta$ 0,0173, směs s 5 dsk Surlynu již dosahuje maximální hodnoty 0,0378 a směs s 20 dsk Surlynu dosahuje maximální hodnoty $\tan \delta$ 0,109.

Rozdíl maxima ztrátového úhlu $\tan \delta$ mezi směsí neplněnou a směsí s 20 dsk Surlynu při koncentraci 30 dsk kaolinu činí 0,0712, což odpovídá 288 %.



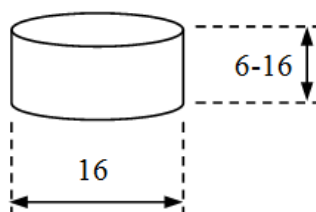
Graf 16 Srovnání ztrátových úhlů $\tan \delta$ v závislosti na teplotě

6.2.7 Stanovení oděru

Podstata zkoušky odolnosti pryže vůči odírání spočívá v obrusu vzorku na rotujícím válci (pokrytém smirkovým papírem). Zjišťuje se úbytek materiálu jednotlivých vzorků. Tyto jsou procentuálně porovnávány se standardem. Ze srovnání vyplyne odolnost pryže (vzorku) k tomuto druhu namáhání. Měření probíhalo dle ČSN 62 1466.

Příprava vzorku:

Rotačním nožem se vyřízne zkušební těleso ve tvaru válce průměru 16 mm a výšky od 6 do 16 mm. Čelní plochy zkušebního tělesa mají být kolmé k jeho ose. (Obr. 25)



Obr. 24 Zkušební těleso pro zkoušku oděru [66]

Měření oděru vzorku:

Před vlastní zkouškou se předbroušený a očištěný vzorek zváží s přesností na 1 mg. Hodnota se zapíše jako H_1 .

Nejprve se účinku rotujícího smirkového papíru vystaví těleso standardní pryže, potom zkušební vzorky zkoušené pryže a nakonec opět standardní směs. Po vsunutí zkušebního tělesa do pouzdra přístroje, se upraví vyčnívající část mikrometrickým šroubkem tak, aby vyčnívala z pouzdra 2 - 2.5 mm. Po projetí předepsané dráhy se zkušební těleso vyjme z pouzdra, očistí vlasovým štětcem a zváží. Hodnota se zapíše jako H_2 (s přesností na 0,001g). Následně se vzorek zváží v kapalině známé hustoty (ve vodě) a hmotnost se zapíše jako H_3 (s přesností na 0,001g).

Z rozdílu hmotností vzorku na vzduchu a ve vodě vypočteme hustotu jednotlivých vzorků, dle vztahu (25).

$$\rho = \frac{H_2}{H_2 - H_3} \cdot \rho_k \quad (25)$$

kde ρ - měrná hmotnost zkoušeného materiálu [$\pm 0,01 \text{ g/cm}^3$]
 H_2 - váha vzorku na vzduchu [$\pm 0,001 \text{ g}$]
 H_3 - váha vzorku v kapalině [$\pm 0,001 \text{ g}$]
 ρ_k - hustota kapaliny [$\pm 0,01 \text{ g/cm}^3$]

Hmotnostní úbytek je vypočten ze vztahu (26)

$$\text{Hmotnostní úbytek} = H_1 - H_2 \quad [\text{g}] \quad (26)$$

kde: H_1 - hmotnost tělesa před obrušováním

Objemový úbytek je vypočten ze vztahu (27).

$$\text{Objemový úbytek} = \frac{H_1 - H_2}{\rho} \quad [\text{cm}^3] \quad (27)$$

Odolnost proti odírání se vypočítá podle vzorce (28):

$$A = \frac{S}{V} \cdot 100[\%] \quad (28)$$

kde:

A - odolnost pryže proti odírání [%], se zaokrouhlením na jedno desetinné místo

S - objemový úbytek standardní směsi [mm³]

V - objemový úbytek zkoušené směsi [mm³] [66]

Zkušební těleso se vertikálně přitlačovalo silou ($10 \pm 0,2$ N) a testování oděru se automaticky zastavilo po ujetí dráhy 40 m.

Z důvodu nedostatku času se testovalo pouze 9 směsí, přičemž byly vynechány směsi s 10 dsk Surlynu, a to při všech koncentracích kaolinu.

Z každé směsi se měřily 2 vzorky a výsledkem je jejich aritmetický průměr spolu se směrodatnou odchylkou viz. Tab. 13.

Naměřené hodnoty a diskuze výsledků

V Tab. 13 jsou uvedeny aritmetické průměry hodnot trvalé deformace pro jednotlivé kaučukové směsi spolu se směrodatnou odchylkou.

Z Tab. 13 je vidět, že se procentuálně nejvíce odírala směs S05-NR, a to až 87,7 %. Nejméně podléhala oděru kaučuková směs S20-NR-F50, u které jsme naměřili hodnotu oděru jen 36,2 %.

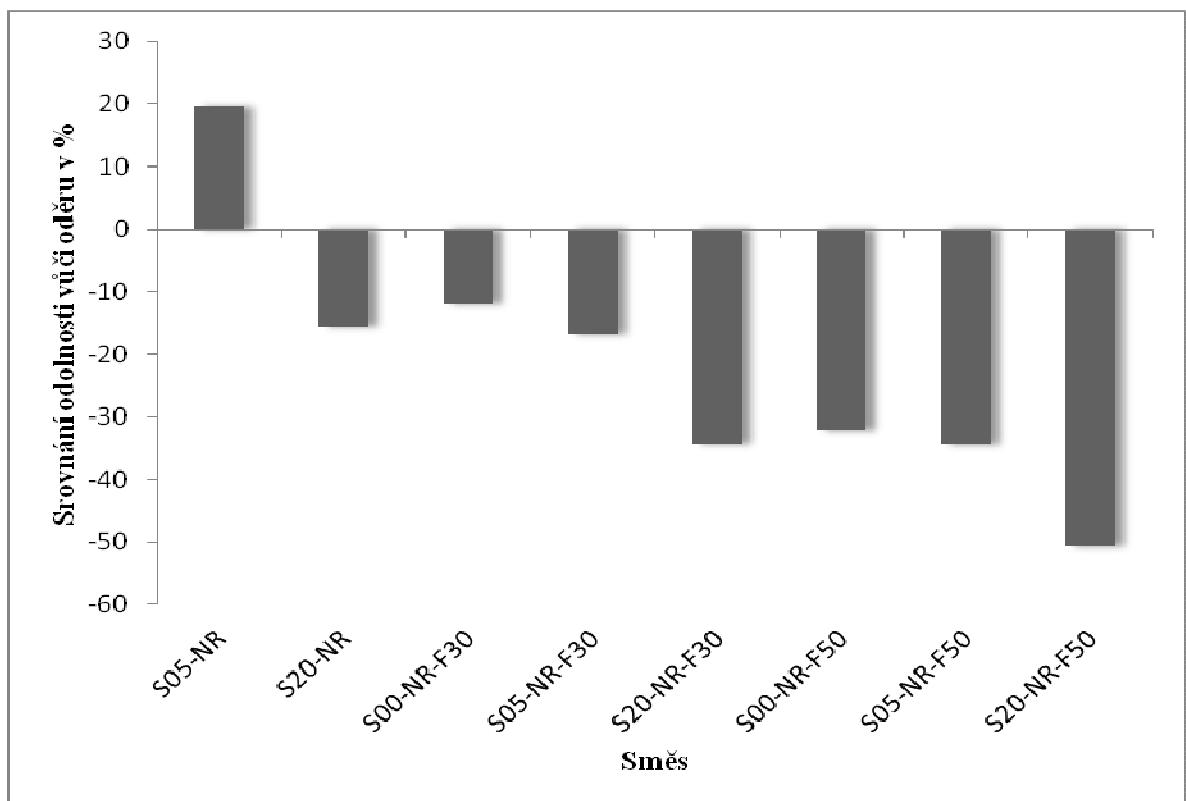
U neplněných směsí jsme dosahovali průměrně nejvyšších hodnot oděru. Dokonce se směs s 5 dsk Surlynu odírala o 19,5 % více než směs neplněná. Ostatní neplněné směsi se odírali více než směs srovnávací.

Z Grafu 17 vidíme, že u směsí s koncentrací 30 dsk kaolinu docházelo k větším hodnotám oděru než u směsí neplněných, ale zároveň menším než u směsí s koncentrací 50 dsk kaolinu. Směsi s tímto plněním byly nejvíce odolné oděru, a to směs s 20 dsk Surlynu až o 50,5 %.

Můžeme konstatovat, že koncentrace plnění kaolinem příznivě ovlivňuje procentuální hodnoty oděru více než množství dsk Surlynu.

Tab. 12 Hodnoty oděru pro jednotlivé směsi

Směs	Odolnost vůči oděru [%]	ΔS
S00-NR	73,4	0,80
S05-NR	87,7	0,85
S20-NR	62,0	1,45
S00-NR-F30	64,6	0,50
S05-NR-F30	61,1	0,15
S20-NR-F30	48,2	0,20
S00-NR-F50	49,8	2,50
S05-NR-F50	48,1	0,15
S20-NR-F50	36,2	0,30



Graf 17 Srovnání odolností vůči oděru směsí s kopolymerem Surlyn a plnivem kaolinem se strukturální pevností směsi z čistého NR

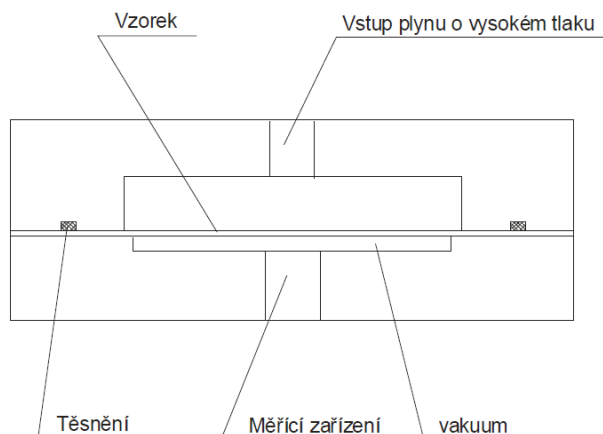
6.2.8 Stanovení propustnosti pro plyny

Každý materiál je svým způsobem propustný pro plyn nebo vodní páry. Způsobují to trhlinky, mezimolekulární mezery, porozita materiálu nebo jejich kombinace. Proto měříme propustnost polymerů na plyn a páry.

Průchod plynu nebo páry probíhá ve třech stupních. V prvním stupni se procházející plyn rozpouští na povrchu polymeru, poté dochází k difuzi rozpuštěných molekul přes polymer. V konečném stupni se proniklé molekuly odpařují.

Pro měření plynopropustnosti se využívá mnoho metod. Nejčastěji se používá manometrická metoda, metoda konstantního objemu, metoda konstantního tlaku apod.

Princip metod je následující: vzorek je vložen do měřicí komory. Vzniknou tak dvě oddělené komory. V jedné z komor je přetlak, ta je naplněna plynem, pro který zkoumáme propustnost a ve druhé komoře je podtlak. Schéma aparatury je na Obr. 16. [60]



Obr. 25 Schéma aparatury na měření permeability [50]

Příprava zkušebních těles

Vzorek byl vystřižen z vylisované fólie o tloušťce 1 mm. Průměr vzorku byl 85 mm. Byly použity dva vzorky od každého materiálu.

Zkušební podmínky

Měření plynopropustnosti směsí bylo prováděno na přístroji zkonstruovaném Doc. Maláčem a Ing. Konečným dle normy ČSN 64 0115. Vysokotlaká komora měla tlak $4 \cdot 10^5$ Pa, ve druhé komoře oddělené vzorkem byl podtlak 600 Pa. Rozdíl tlaků byl tedy teoreticky $5 \cdot 10^5$ Pa. Použitý permeační plyn byl vzduch a dusík. Měření probíhalo při dvou teplotách, a sice $35\text{ }^\circ\text{C}$ a $65\text{ }^\circ\text{C}$, které byly udržovány temperační lázní.

Jako zkušební metodu jsme zvolili metodu konstantního objemu. Výpočet permeability probíhal pomocí vzorce:

$$P_e = \frac{\Delta p}{\Delta t} \cdot \frac{V \cdot h}{R \cdot T \cdot A \cdot p} \quad (23)$$

kde:	P_e	-	permeační koeficient (mol/m.s.Pa)
	$\Delta p/\Delta t$	-	přírůstek tlaku v čase v nízkotlaké komoře
	R	-	plynová konstanta
	V	-	objem nízkotlaké komory (m^3)
	T	-	teplota ($^\circ\text{C}$)
	h	-	tloušťka vzorku (m)
	A	-	pracovní plocha vzorku (m^2)
	p	-	tlakový gradient (Pa)

Naměřené hodnoty a diskuze výsledků

Tabulky 14 a 15 ukazují výsledky plynopropustnosti pro plyny technický vzduch a dusík o čistotě $\geq 99,9\%$. Plynopropustnost byla zkoumána při dvou teplotách, a sice 35 a 65 °C.

Byly vždy měřeny dva vzorky z jedné směsi (každý vzorek byl měřen dvakrát) pro dva plyny při dvou teplotách. V tabulce je uveden jejich aritmetický průměr.

Z Tab. 14 (koeficienty plynopropustnosti pro technický vzduch při teplotách 35 a 65 °C) můžeme vyčíst, že nejvyšší permeační koeficient na vzduch při teplotě 35 °C má kaučuková směs bez Surlynu a kaolinu – S00-NR – $P_e = 5,81 \cdot 10^{-15}$ mol/s.m.Pa. U směsí s kopolymerem Surlyn a plnivem kaolinem se permeační koeficient snižuje v závislosti na zvyšujícím se množství obou komponent ve směsi. Permeabilita klesá výrazně už jenom samotným přidavkem kopolymeru Surlyn do směsi a to z původní hodnoty $5,81 \cdot 10^{-15}$ mol/s.m.Pa pro S00-NR na hodnotu $4,44 \cdot 10^{-15}$ mol/s.m.Pa pro S20NR. Jak můžeme vidět na grafu 18, je to pokles permeability o téměř 24 %.

Přídavek 30 dsk kaolinu do směsí se Surlynem způsobí další výraznější pokles permeability. Tento pokles se opět zvyšuje s rostoucí koncentrací Surlynu. U směsí s koncentrací 30 dsk kaolinu má nejvyšší permeační koeficient směs S00-NR-F30, a to $4,09 \cdot 10^{-15}$ mol/s.m.Pa. Nejnižší permeační koeficient u směsí s koncentrací 30 dsk Surlynu má směs S20-NR-F30 – $3,30 \cdot 10^{-15}$ mol/s.m.Pa. Jak můžeme vyčíst z grafu 18, jedná se o pokles oproti neplněné směsi o 43 %.

Směsi s koncentrací 50 dsk kaolinu mají permeační koeficienty ještě nižší. Směs bez Surlynu dosahuje hodnoty $3,23 \cdot 10^{-15}$ mol/s.m.Pa. Naopak směs s 20 dsk Surlynu dosahuje hodnoty $2,61 \cdot 10^{-15}$ mol/s.m.Pa, což jak vidíme z grafu 18, je pokles o 55 % oproti směsi z čistého kaučuku.

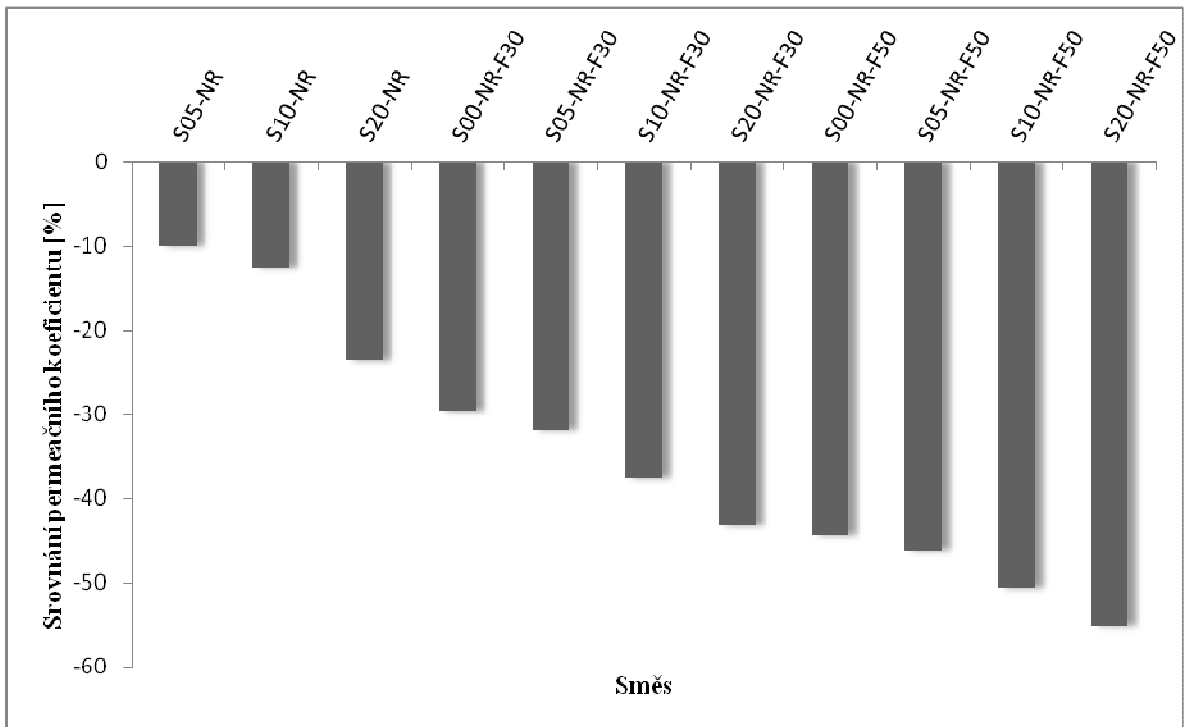
Z Tab. 14 můžeme také vyčíst, že nejvyšší permeační koeficient na vzduch při teplotě 65 °C má kaučuková směs bez Surlynu a kaolinu – S00-NR – $P_e = 17,2 \cdot 10^{-15}$ mol/s.m.Pa. U směsí s kopolymerem Surlyn a plnivem kaolinem se permeační koeficient snižuje v závislosti na zvyšujícím se množství obou komponent ve směsi. Permeabilita klesá výrazně už jenom samotným přidavkem kopolymeru Surlyn do směsi a to z původní hodnoty $17,2 \cdot 10^{-15}$ mol/s.m.Pa pro S00-NR na hodnotu $13,9 \cdot 10^{-15}$ mol/s.m.Pa pro S20-NR. Jak můžeme vidět na grafu 19, je to pokles permeability o více jak 19 %.

Přídavek 30 dsk kaolinu do směsí se Surlynem, analogicky jako u směsí neplněných, způsobí další výraznější pokles permeability. Tento pokles se opět zvyšuje s rostoucí koncentrací Surlynu. U směsí s koncentrací 30 dsk kaolinu má nejvyšší permeační koeficient směs S00-NR-F30, a to $12,0 \cdot 10^{-15}$ mol/s.m.Pa. Nejnižší permeační koeficient u směsí s koncentrací 30 dsk Surlynu má směs S20-NR-F30 – $10,5 \cdot 10^{-15}$ mol/s.m.Pa. Jak můžeme vyčíst z grafu 19, jedná se o pokles oproti neplněné směsi o 39 %.

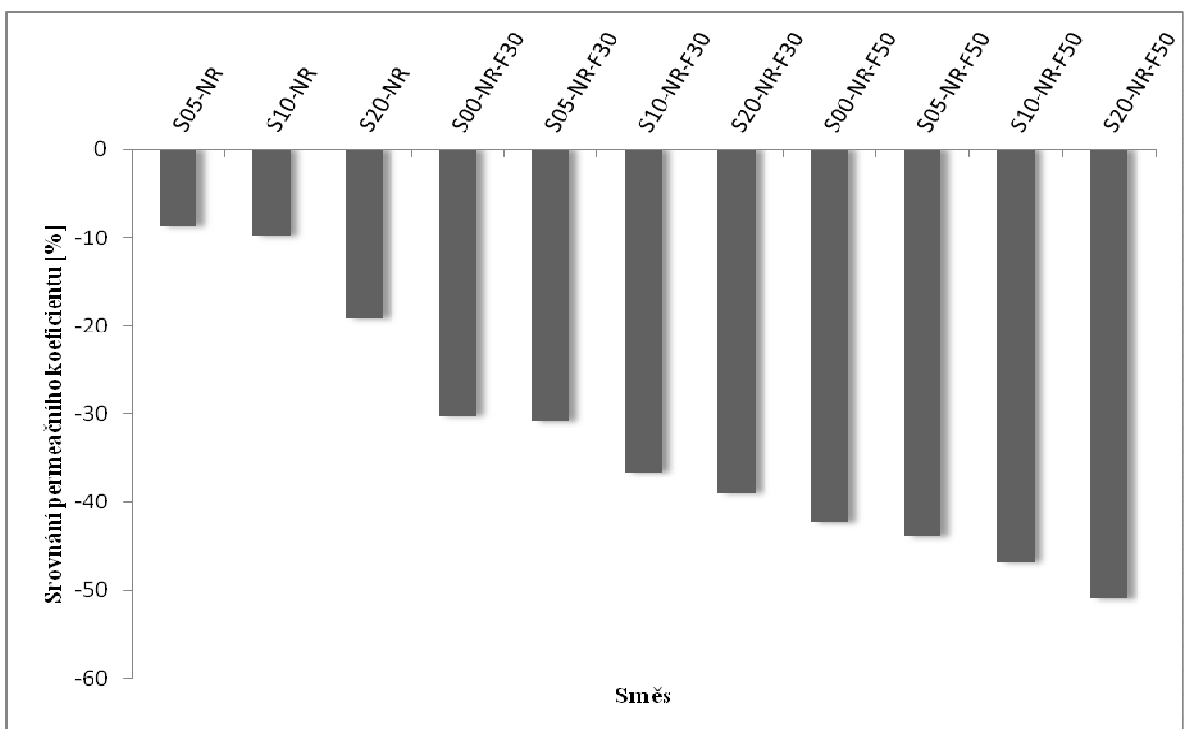
Směsi s koncentrací 50 dsk kaolinu mají permeační koeficienty ještě nižší. Směs bez Surlynu dosahuje hodnoty $9,93 \cdot 10^{-15}$ mol/s.m.Pa. Naopak směs s 20 dsk Surlynu dosahuje hodnoty $8,43 \cdot 10^{-15}$ mol/s.m.Pa, což jak vidíme z grafu 19, je pokles o 51 % oproti směsi z čistého kaučuku.

Tab. 13 Koeficient plynopropustnosti P_e pro technický vzduch při teplotách 35 a 65 °C

Směs		P_e pro technický vzduch	
		při 35 °C [mol/m.s.Pa] x 10^{-15}	při 65 °C [mol/m.s.Pa] x 10^{-15}
S00-NR	Ø	5,81	17,2
	ΔS	0,114	0,160
S05-NR	Ø	5,23	15,7
	ΔS	0,363	0,594
S10-NR	Ø	5,08	15,5
	ΔS	0,112	0,256
S20-NR	Ø	4,44	13,9
	ΔS	0,066	0,138
S00-NR-F30	Ø	4,09	12,0
	ΔS	0,190	0,123
S05-NR-F30	Ø	3,96	11,9
	ΔS	0,100	0,251
S10-NR-F30	Ø	3,63	10,9
	ΔS	0,118	0,868
S20-NR-F30	Ø	3,30	10,5
	ΔS	0,208	0,123
S00-NR-F50	Ø	3,23	9,93
	ΔS	0,143	0,806
S05-NR-F50	Ø	3,13	9,65
	ΔS	0,198	0,552
S10-NR-F50	Ø	2,87	9,15
	ΔS	0,175	0,129
S20-NR-F50	Ø	2,61	8,43
	ΔS	0,186	0,127



Graf 18 Procentuální srovnání P_e směsí s kopolymerem Surlyn a plnivem kaolinem s P_e směsi z čistého NR – teplota 35 °C, permeant technický vzduch



Graf 19 Procentuální srovnání P_e směsí s kopolymerem Surlyn a plnivem kaolinem s P_e směsi z čistého NR – teplota 65 °C, permeant technický vzduch

Z Tab. 15 (koeficienty plynopropustnosti pro dusík při teplotách 35 a 65 °C) můžeme vyčíst, že nejvyšší permeační koeficient na dusík při teplotě 35 °C má kaučuková směs bez Surlynu a kaolinu – S00-NR – $P_e = 4,03 \cdot 10^{-15}$ mol/s.m.Pa. U směsí s kopolymerem Surlyn a plnivem kaolinem se permeační koeficient snižuje v závislosti na zvyšujícím se množství obou komponent ve směsi. Permeabilita klesá výrazně už jenom samotným přidavkem kopolymeru Surlyn do směsi a to z původní hodnoty $4,03 \cdot 10^{-15}$ mol/s.m.Pa pro S00-NR na hodnotu $1,82 \cdot 10^{-15}$ mol/s.m.Pa pro S20NR. Jak můžeme vidět na grafu 20, je to pokles permeability o více jak 22 %.

Přídavek 30 dsk kaolinu do směsí se Surlynem způsobí další výraznější pokles permeability. Tento pokles se opět zvyšuje s rostoucí koncentrací Surlynu. U směsí s koncentrací 30 dsk kaolinu má nejvyšší permeační koeficient směs S00-NR-F30, a to $3,02 \cdot 10^{-15}$ mol/s.m.Pa. Nejnižší permeační koeficient u směsí s koncentrací 30 dsk Surlynu má směs S20-NR-F30 – $2,38 \cdot 10^{-15}$ mol/s.m.Pa. Jak můžeme vyčíst z grafu 20, jedná se o pokles oproti neplněné směsi o téměř 41 %.

Směsi s koncentrací 50 dsk kaolinu mají permeační koeficienty ještě nižší. Směs bez Surlynu dosahuje hodnoty $2,29 \cdot 10^{-15}$ mol/s.m.Pa. Naopak směs s 20 dsk Surlynu dosahuje hodnoty $1,82 \cdot 10^{-15}$ mol/s.m.Pa, což jak vidíme z grafu 20 je pokles o téměř 55 % oproti směsi z čistého kaučuku.

Z Tab. 15 můžeme také vyčíst, že nejvyšší permeační koeficient na dusík při teplotě 65 °C má kaučuková směs bez Surlynu a kaolinu – S00-NR – $P_e = 13,2 \cdot 10^{-15}$ mol/s.m.Pa. U směsí s kopolymerem Surlyn a plnivem kaolinem se permeační koeficient snižuje v závislosti na zvyšujícím se množství obou komponent ve směsi. Permeabilita klesá výrazně už jenom samotným přidavkem kopolymeru Surlyn do směsi a to z původní hodnoty $13,2 \cdot 10^{-15}$ mol/s.m.Pa pro S00-NR na hodnotu $10,6 \cdot 10^{-15}$ mol/s.m.Pa pro S20NR. Jak můžeme vidět na grafu 21, je to pokles permeability o téměř 25 %.

Přídavek 30 dsk kaolinu do směsí se Surlynem, analogicky jako u směsí neplněných, způsobí další výraznější pokles permeability. Tento pokles se opět zvyšuje s rostoucí koncentrací Surlynu. U směsí s koncentrací 30 dsk kaolinu má nejvyšší permeační koeficient směs S00-NR-F30, a to $9,95 \cdot 10^{-15}$ mol/s.m.Pa. Nejnižší permeační koeficient u směsí s koncentrací 30 dsk Surlynu má směs S20-NR-F30 – $8,32 \cdot 10^{-15}$ mol/s.m.Pa. Jak můžeme vyčíst z grafu 21, jedná se o pokles oproti neplněné směsi o 37 %.

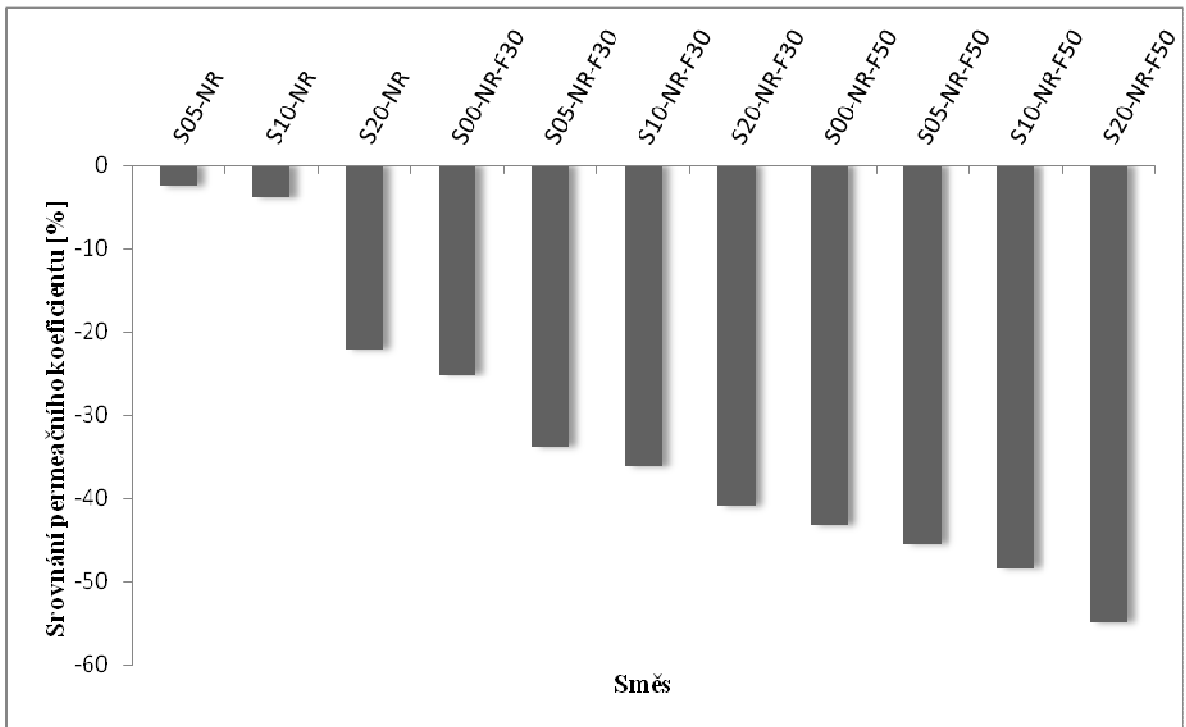
Směsi s koncentrací 50 dsk kaolinu mají permeační koeficienty ještě nižší. Směs bez Surlynu dosahuje hodnoty $8,12 \cdot 10^{-15}$ mol/s.m.Pa. Naopak směs s 20 dsk Surlynu dosahuje hodnoty $6,71 \cdot 10^{-15}$ mol/s.m.Pa, což jak vidíme z grafu 21, je pokles o více jak 49 % oproti směsi z čistého kaučuku.

Celkově u obou permeantů, jak technického vzduchu, tak dusíku dochází ke snižování permeačního koeficientu s klesající teplotou. Zatímco při teplotě 65 °C je koeficient propustnosti pro technický vzduch u směsi S20-NR-F50 roven $8,43 \cdot 10^{-15}$ mol/s.m.Pa, tak pro tutéž směs při teplotě 35 °C, permeantem je opět technický vzduch, je koeficient propustnosti $2,61 \cdot 10^{-15}$ mol/s.m.Pa, což je pokles o 322 %.

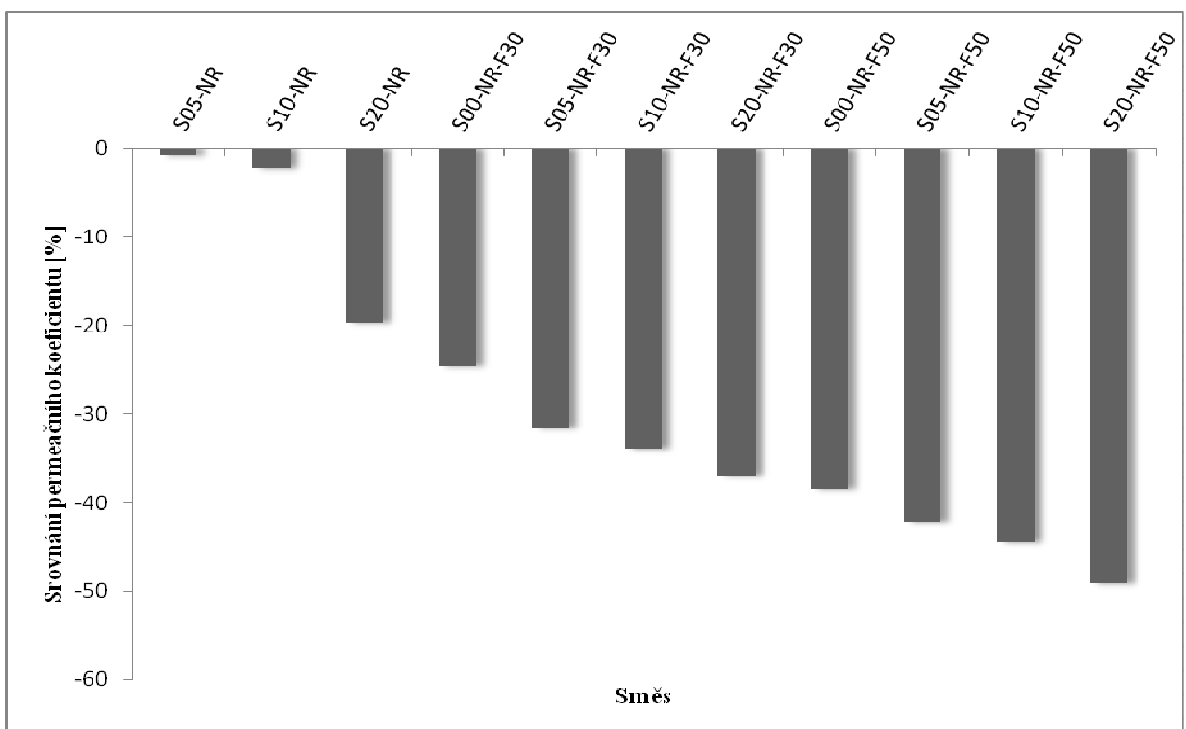
Koeficient propustnosti pro dusík při teplotě 65 °C je u směsi S20-NR-F50 $6,71 \cdot 10^{-15}$ mol/s.m.Pa. Při teplotě 35 °C u téže směsi klesá permeační koeficient na hodnotu $1,82 \cdot 10^{-15}$ mol/s.m.Pa, což je pokles o 368 %.

Tab. 14 Koeficient plynopropustnosti P_e pro dusík při teplotách 35 a 65 °C

Směs		P_e pro dusík	
		při 35 °C [mol/m.s.Pa] x 10^{-15}	při 65 °C [mol/m.s.Pa] x 10^{-15}
S00-NR	Ø	4,03	13,2
	ΔS	0,116	0,218
S05-NR	Ø	3,93	13,1
	ΔS	0,240	0,228
S10-NR	Ø	3,87	12,9
	ΔS	0,146	0,271
S20-NR	Ø	3,14	10,6
	ΔS	0,153	0,193
S00-NR-F30	Ø	3,02	9,95
	ΔS	0,745	0,103
S05-NR-F30	Ø	2,67	9,03
	ΔS	0,116	0,829
S10-NR-F30	Ø	2,57	8,72
	ΔS	0,135	0,298
S20-NR-F30	Ø	2,38	8,32
	ΔS	0,165	0,167
S00-NR-F50	Ø	2,29	8,12
	ΔS	0,147	0,449
S05-NR-F50	Ø	2,20	7,63
	ΔS	0,124	0,117
S10-NR-F50	Ø	2,08	7,33
	ΔS	0,176	0,953
S20-NR-F50	Ø	1,82	6,71
	ΔS	0,213	0,966



Graf 20 Procentuální srovnání P_e směsí s kopolymerem Surllyn a plnivem kaolinem s P_e směsí z čistého NR – teplota 35 °C, permeant dusík



Graf 21 Procentuální srovnání P_e směsí s kopolymerem Surllyn a plnivem kaolinem s P_e směsí z čistého NR – teplota 65 °C, permeant dusík

ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo připravit kaučukové směsi na bázi přírodního kaučuku s přísádkou různého množství kopolymeru Surlyn. Surlyn se vyznačuje nízkou propustností pro plyny, zatímco kaučukové směsi na bázi přírodního, SBR a dalších kaučuků mají v porovnání s termoplasty propustnost vyšší. Důvodem přísádky termoplastického polymeru do kaučukové směsi tedy bylo snížení propustnosti pro plyny. Bylo připraveno celkem dvanáct kaučukových směsí se čtyřmi různými přísádkami kopolymeru Surlyn ve třech koncentracích plniva. Jako plnivo byl použit kaolin, který se vyznačuje destičkovou strukturou a taky může přispívat ke snížení propustnosti pro plyny.

První čtyři směsi se lišily pouze množstvím kopolymeru Surlyn (od 0, 5, 10, 20 dsk). Tyto směsi nebyly plněny žádným plnivem. Další čtyři směsi se lišily také množstvím kopolymeru Surlyn, ale tyto již byly plněny kaolinem o koncentraci 30 dsk. Poslední čtyři směsi se opět lišily množstvím kopolymeru, nicméně zde byla koncentrace plniva 50 dsk.

Nejdříve se u neztvrděných směsí měřily vulkanizační charakteristiky a viskozita Mooney. Ztvrděné směsi polymeru, kopolymeru a plniva byly následně hodnoceny mnoha zkouškami. Určovala se plynopropustnost, tahové vlastnosti, strukturální pevnost, tvrdost, odrazová pružnost, trvalá deformace, DMA a odolnost vůči oděru. Výsledky byly porovnávány se směsí S00-NR, která neobsahovala ani kopolymer, ani kaolin.

Přísádkou surlynu, ale i kaolinu snížil hodnotu pevnost v tahu v porovnání s čistou směsí. Pevnost se snížila nejvíce u S20-NR-F50 a to o 50 % a nejméně u S05-NR-F30 o 3,5 %. Podobný vliv přísádky kopolymeru i kaolinu byl na tažnost. U směsí s oběma složkami - kaolinem a Surlynem tažnost klesla. Nejmenší hodnotu tažnosti, a to o 25 % nižší než srovnávaná směs, měla směs S20-NR-F50. Naopak u směsí S05-NR a S10-NR, které obsahují pouze Surlyn tažnost vzrostla o 7 respektive 10,5 %. Při měření modulů byly následující výsledky. Došlo k nárůstu hodnoty modulu oproti neztvrděné směsi, výraznější nárůst byl u modulu 100. Po přísádky jenom kopolymeru se moduly změnily nepatrně, ale u plněných kaolinem byl nárůst výrazný. Směs S20-NR-F50 měla o 175 % vyšší modul 100 než směs S00-NR.

Strukturální pevnost všech měřených směsí vzrostla ve srovnání s neztvrděnou směsí. Nejvyšší strukturální pevnosti, o 36 %, dosáhla směs S10-NR-F30.

Při měření tvrdosti vykázaly všechny směsi větší tvrdost, než srovnávací směs. Největší procentuální nárůst byl u směsi S20-NR-F50, a to o 58 %. Naopak směs S05-NR byla tvrdší pouze o 3 %. Hodnota tvrdosti kaučukových směsí stoupala v závislosti na množství dsk Surlynu při všech třech koncentracích kaolinu. Rozdíl mezi tvrdostmi směsí s 0 a 20 dsk Surlynu činil při všech třech koncentracích kaolinu přibližně 25 %.

U odrazové pružnosti došlo u všech směsí ke snížení hodnot. Nejvyšší hodnotu měla směs S00-NR-F30, a sice pouze o 2,5 % nižší než směs S00-NR. Nejnižší odrazovou pružnost měla směs S20-NR-F50, u které to bylo o 28 % méně než u srovnávací směsi.

U zkoušky trvalé deformace nejsou tak jednoznačné výsledky jako v předchozích zkouškách. Méně se deformovaly pouze tři směsi – S00-NR-F30, S00-NR-F50 a S05-NR-F50. Ostatní směsi se deformovaly více jako srovnávací směs. Nejvyšší deformace, a sice 222 % oproti směsi S00-NR, dosáhla směs S20-NR-F50.

Z DMA vyplývá, že směsi s přísádky Surlynu při koncentraci 30 dsk kaolinu mají vyšší komplexní modul ve srovnání se směsí S00-NR. Komplexní moduly se zvyšují se zvyšujícím se počtem dsk Surlynu. Nejvyššího modulu dosáhla směs s 20 dsk Surlynu a koncentrací 30 dsk plniva.

Jako směs nejvíce odolná oděru se ukázala směs S05-NR, která měla o 19 % lepší odolnost srovnávací směsi. Naopak nejhůře odolávala směs S20-NR-F50, která měla o 50 % nižší odolnost vůči oděru.

Plynopropustnost byla měřena vždy na dvou vzorcích od každé směsi. Měřilo se při dvou různých teplotách, 35 a 65 °C, permeanty byly technický vzduch a dusík. Pro každý vzorek byly tedy čtyři podmínky měření. Při všech čtyřech podmínkách propouštěla oba plyny nejvíce směs S00-NR, která neobsahovala ani kopolymer, ani plnivo. Největší bariéru pro oba procházející plyny při obou teplotách tvořila směs S20-NR-F50, která obsahovala 20 dsk Surlynu a 50 dsk kaolinu. Tato směs při teplotě 35 °C propustila o 55 % méně vzduchu i dusíku. Při teplotě 65 °C propustila o 51 % méně vzduchu a o 49 % méně dusíku.

Přidání Surlynu do kaučukových směsí zajistilo snížení plynopropustnosti podle množství dsk kopolymeru. Se zvyšujícím se počtem dsk Surlynu více klesá plynopropustnost směsí. Stejný vliv na permeabilitu mělo též plnění kaolinem, kde docházelo také k snižování plynopropustnosti se zvyšujícím se koncentrací plniva v kaučukové směsi.

Vliv kopolymeru Surlyn na permeabilitu kaučukových směsí je příznivý, znamená to tedy, že s jeho přidavkem klesá plynopropustnost.

Z výsledků měření vyplývá, že u směsí s kopolymerem Surlyn došlo ke zlepšení vlastností u plynopropustnosti, strukturní pevnosti a tvrdosti. Naopak ke zhoršení vlastností došlo u pevnosti v tahu, odrazové pružnosti a odolnosti proti oděru.

Celkově se dá doporučit přidavek kopolymeru Surlyn do kaučukových směsí v aplikacích vyžadujících co největší zamezení prostupu plynů přes kaučukovou směs. V práci bohužel nebyla srovnávána plynopropustnost směsí s butylkaučukem, která by mohla ukázat zajímavé výsledky.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] McKEEN, L.W.: *Permeability Properties of Plastics and Elastomers*, 3rd ed., Elsevier Inc., 2012. ISBN 978-1-4377-3469-0.
- [2] KONEČNÝ, P.: *Měření plynopropustnosti polymer metodou konstatního objemu*. *Plasty a kaučuk*, 2009, vol. 46, s. 324-327.
- [3] MALÁČ, J., *Gumárenská technologie*, Zlín: UTB Zlín, 2005, 142 s.
- [4] TESAŘÍKOVÁ SVOBODOVÁ, A.: *Příprava polymerních bariérových fólií*. Diplomová práce, FT UTB Zlín, 2011.
- [5] *Food Contact Polymeric Materials*. review report, RAPRA Technology Ltd., 1992, ISSN 0889-3144.
- [6] VAN AMERONGEN, G.J.: *Diffusion in elastomers*. *Rubber Chemistry & Technology*, vol. 37, 1964, pp. 1065-1151.
- [7] GUMEX [online]. 2013, [cit. 2013-04-09]. Dostupný z WWW: <http://www.gumex.cz/files/catalog/PRYŽE_PLASTY.pdf>
- [8] KLOPFER, M.H., FLACONNECHE, B.: Transport Properties of Gases in Polymers: Bibliographic Review. *Oil & Gas Science and Technology*, 2001, vol. 56, no. 3, pp. 223-244.
- [9] MATOUŠEK, J., LINHART, P.: *Chemické zbraně*. SPBI Ostrava, 2005. ISBN 80-86634-71-X.
- [10] DUNCAN, B., URQUHART, J., ROBERTS, S.: *Review of Measurement and Modelling of Permeation and Diffusion in Polymers*. NP Laboratory, UK, 2005.
- [11] DHINGRA, S.S.: *Mixed Gas Transport Study through Polymeric Membranes: A novel technice*. Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia, 1997.
- [12] SLABOTINSKÝ, J.: *Botnání polymerů v otravných látkách a jeho vztah k rezistenční době fólií*. Výzkumná zpráva. VÚ 070 Brno, 1982.
- [13] LAOT, Ch.M.: *Gas Transport Properties in Polycarbonate*. Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University Blacksburg, Virginia, 2001.
- [14] FICK, A.E.: *Über Diffusion*. *Progg. Ann.*, 1855, vol. 94, pp. 59-86.

- [15] TURANSKÝ, M.: *Štúdium vplyvu struktury rozpúšťadel na ich permeáciu olifénickými polymérmí*. Kandidátská dizertačná práca, VA Ant. Zápotockého, Brno, 1989.
- [16] SLABOTINSKÝ, J.: *Mechanismus pronikání toxických látek ochrannými materiály*. SPEKTRUM, 2006, 2, s. 12-15.
- [17] KÁLAL, J. a spol.: *Výzkumná zpráva pro VÚGPT*, Praha, 1981.
- [18] CRANK, J.: *The Mathematics of Diffusion*. 2nd ed., Clarendon press, Oxford, 1975.
- [19] CRANK, J.: *The Mathematics of Diffusion*. Clarendon press, Oxford, 1956.
- [20] *Permeability, Diffusivity and Solubility of Gas and Solute through Polymers* [online], 2002, [cit. 2.2.2013]. Dostupný z: <scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-12042002-124439/unrestricted/chapter4.pdf>.
- [21] CRANK, J., PARK, G.S.: *Diffusion in polymers*. Academic Press, London and New York, 1968.
- [22] BARRER, R.M.: *Permeation, Diffusion and Solution of Gases in Organic Polymers*. Trans. Faraday Soc., 1939, vol. 35, pp. 628-643.
- [23] BARRER, R.M.: *Proc. Phys. Soc.* 1946, vol. 58, pp.321.
- [24] FLACONNECHE, B., MARTIN, J., KLOPFER, M.H.: *Permeability, Diffusion and Solubility of Gases in Polyethylene, Polyamide 11 and Poly(vinylidene fluoride)*. Oil & Gas Science and Technology, 2001, vol. 56, no. 3, pp. 261-278.
- [25] FRISCH, H.L.: *The Time Lag in Diffusion*. J. Phys. Chem., 1957, vol. 61, pp. 93-95.
- [26] MAURITZ, K. <Kenneth.Mauritz@usm.edu>: *Gas and Liquid Diffusion in Membranes*. [HTML document]. University of Southern Mississippi – School of Polymers and High Performance Materials, The Mauritz Group in 1984, [cit. 5.4.2013]. Dostupný z: <<http://psrc.usm.edu/mauritz/diffuse.html>>.
- [27] MICHAELS, A.S., PARKER, R.B.: *Sorption and Flow of Gases in Polyethylene*. J. Polym. Sci., 1959, vol. 41, pp. 53-71.
- [28] MICHAELS, A.S., BIXLER, H.J.: *Solubility of Gases in Polyethylene*. J. Polym. Sci., 1961a, vol. 50, pp. 393-412.

- [29] MICHAELS, A.S., BIXLER, H.J.: *Flow of Gases through Polyethylene*. J. Polym. Sci., 1961b, vol. 50, pp. 413-439.
- [30] VAN AMERONGEN, G.J.: *Influence of Structure of Elastomers on their Permeability to Gases*. J. Polym. Sci., 1950, vol. 5, pp. 307-332.
- [31] ROZSÍVAL, V.: *Studium a hodnocení ochranných vlastností polymerů proti BOL*. Kandidátská disertační práce, VAAZ Brno, 1961.
- [32] ROZSÍVAL, V.: *O permeaci otravných látek polymery*. Habilitační práce, Brno, 1966.
- [33] DVOŘÁKOVÁ, J.: *Využití plynové chromatografie ke studiu permeace toxických látek bariérovými materiály*. Kandidátská disertační práce, VUT Brno, 2009.
- [34] MEER, A.P., SELVIN, T.P., SABU, T.: *Effect of Organoclay on the Gas Barrier Properties of Natural Rubber Nanocomposites*. Polymer Composites, 2012, pp. 524-531.
- [35] TAKAHASHI, S., et al.: *Gas Barrier Properties of Butyl Rubber/vermikulite nanocomposite coatings*. Polymer, 2006, vol. 47, pp. 3083-3093.
- [36] BHATTACHARYA, M., SUBHARANJAN, B., BHOWMICK, A.K.: *Permeation Characteristic and Modeling of Barrier Properties of Multifunctional Rubber Nanocomposites*. Polymer, 2011, vol. 52, pp. 1562-1576.
- [37] CHOUDALAKIS, G., GOTSIS, A.D.: *Permeability of Polymer/Clay nanocomposites: A Review*. European Polymer Journal, 2009, vol. 45, pp. 967-984.
- [38] DOBRE, T. et al.: *Characterization of Gas Permeation through Stretched Polyisoprene membranes*. Separation and Purification Technology, 2011, vol. 82, pp. 202-209.
- [39] ETTOUNEY, H.M., et al.: *Characterization of the Permeation Properties of CO₂-N₂ gas Mixtures in Silicon Rubber Membranes*. Gas Separation & Purification, 1994, vol. 8, pp. 31-36.
- [40] JOHNSON, T., SABU, T.: *Nitrogen/Oxygen Permeability of Natural Rubber, Epoxidised Natural Rubber and Natural Rubber/Epoxidised Natural Rubber Blends*. Polymer, 1999, vol. 40, pp. 3223-3228.

- [41] SONEY, C.G., NINAN, K.N., SABU, T.: *Permeation of Nitrogen and Oxygen Gases through Styrene-Butadiene Rubber, Natural Rubber and Styrene-Butadiene Rubber/Natural Rubber Blend Membranes*. European Polymer Journal, 2001, vol. 37, pp. 183-191.
- [42] AMANAT, N., NICOLL, A.F., RUYS, A.J., MCKENZIE, D.R., JAMES, N.L.: *Gas Permeability reduction in PEEK Film: Comparison of Tetrahedral Amorphous Carbon and Titanium Nanofilm Coatings*. Journal of Membrane Science, 2011, vol. 378, pp. 265 – 271.
- [43] AL-JABAREEN, A., AL-BUSTAMI, H., HAREL, H., MAROM, G.: *Improving the Oxygen Barrier Properties of Polyethylene Terephthalate by Graphite nanoplatelets*. Journal of Applied Polymer Science, 2012, vol. 128, pp. 1534-1539.
- [44] GHOLIZADEH, B., AREFAZAR, A., BARZIN, J.: *Morphology and Gas Permeability of Polymeric Membrane by PC/PA6/Nanoclay Ternary Nanocomposite*. Polymers & Polymer Composites, 2012, vol. 20, pp. 271-278.
- [45] OGASARAWA, T., ISHIDA, Y., ISHIKAWA, T., AOKI, T., OGURA, T.: *Helium Gas Permeability of Montmorillonite/Epoxy nanocomposites*. Composites, 2006, vol. 37, pp. 2236-2240.
- [46] ZURINA, M., ISMAIL, H., RATNAM, C.T.: *Characterization of irradiation-induced crosslink of epoxidised natural rubber/ethylene vinyl acetate (ENR-50/EVA) blend*. Polymer Degradation and Stability, 2006, vol. 91, pp. 2723-2730.
- [47] PREKOP, Š. a kolektiv., Gumárska technológia I, Žilina, 1998, 282 s. ISBN 80-7100-483-9.
- [48] STOKLASA, K., Makromolekulární chemie II, Zlín, 88s.
- [49] DuPont, [online]. [cit. 2013-04-12]. Dostupný z WWW: <http://www.dupont.com>
- [50] ZÁDRAPA, P.: *Srovnání kompozitních a nanokompozitních materiálů na bázi Surlyn/jíl*. Diplomová práce, FT UTB Zlín, 2006.
- [51] Kaolinite group [online]. [cit. 2013-04-12]. Dostupný z WWW: <<http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/html/docs/clays/kaogr.htm>>.

- [52] CHANDRASEKHAR, S., RAMASWAMY, S.: *Influence of Mineral Impurities on the Properties of Kaolin and its Thermally Treated Products*. Applied Clay Science, 2002, vol. 21, pp. 133-142.
- [53] Mineralogy [online]. [cit. 2013-04-12]. Dostupný z WWW: <<http://ethomas.web.wesleyan.edu/ees123/sheet04.htm>>.
- [54] DUCHÁČEK, V., Gumárenské suroviny a jejich zpracování, 3. přeprac. vyd. Praha, 1999. 200 s. ISBN 80-7080-352-5.
- [55] FRANTA, I. a kolektiv., Gumárenská technologie I – Gumárenské suroviny, Praha, 1979, 606 s. ISBN 04-618-79.
- [56] MUŠINKÝ, M.: *Nanokompozityna bázi roztokového SBR*. Disertační práce. 2006, FT UTB Zlín.
- [57] MĚŘÍNSKÁ, D.: *Polymer nanocomposites based on organophilized clays*. Disertační práce. 2002, FT UTB Zlín.
- [58] FT.UTB [online]. 2011, [cit. 2013-04-13]. Dostupný z WWW: <http://web.ft.utb.cz/cs/docs/3_LABORATORN__CVICEN__MONSANTO.pdf>.
- [59] PAVLÍNEK, V.: *Kontrolní a zkušební metody*, Zlín, UTB Zlín, 2003.
- [60] BROWN, R.: *Handbook of polymer testing – physical methods*. Rapra Technology Ltd., 1999, ISBN 0-8247-0171-2.
- [61] SCHATZ, M., VONDRÁČEK, P.: *Zkoušení polymerů (skripta)*, Praha, 1978.
- [62] HORÁČEK, J.: *Nauka o materiálu (návody na cvičení)*. Praha, Česká zemědělská univerzita v Praze, 2004, 58 s.
- [63] KUBÍK, J., ZYTKA, A.: *Zkušební metody v gumárenství*. Praha, SNTL, 1962. ISBN 04-618-62.
- [64] *Dynamic Mechanical Analysis* [online]. [cit. 2013-04-21]. Dostupný z WWW: <<http://www.ptli.com/testlopedia/tests/DMA-D4440.asp>>
- [65] *Metody termické analýzy* [online]. [cit. 2013-04-21]. Dostupný z WWW: <<http://ft.vslib.cz/depart/ktm/files/20060106/prednaska7.pdf>>

- [66] *Odolnost pryže proti odírání.* [online]. [cit. 2013-04-24]. Dostupný z WWW: <http://web.ft.utb.cz/?id=0_2_5_3&iid=30&lang=cs&type=0/06_ODOLNOST_PR_OTI_ODERU.rtf>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

DSK	díly na sto dílů kaučuku
IIR	isobutylen-isoprenový kaučuk (butyl kaučuk)
BIIR	brom butyl kaučuk
CIIR	chlor butyl kaučuk
NR	přírodní kaučuk
SBR	butadien-styrenový kaučuk
EPDM	ethylen-propylen-dienový kaučuk
NBR	butadien-akrylonitrilový kaučuk
CR	chloroprenový kaučuk
MVQ	silikonový kaučuk
CSM	chlorsulfátový kaučuk
FKM	Viton
aj.	a jiné
tzv.	tak zvaný
atd.	a tak dále
Ed	energie difuze
PPO	polypropylenoxid
hm. %	hmotnostní procenta
mol. %	molární procenta
ENR	epoxidovaný přírodní kaučuk
PEEK	polyéteréterketon
PET	polyethyltereftalát
PC	polykarbonát
PA6	polyamid 6

DMA	diferenciální termomechanická analýza
SMR	standard malaysian rubber
ZnO	oxid zinečnatý
MTBS	dibenzothiazylsulfid
CBS	N-cyklohexyl-2-benzothiazolsulfenamid
FT	fakulta technologická
UTB	univerzita Tomáše Bati
ÚIP	ústav inženýrství polymerů
ČSN	Česká státní norma
EN	evropská norma
ISO	mezinárodní norma
t_g	teplota skelného přechodu
t_m	teplota tání
t_{90}	optimum vulkanizace
t_{S2}	bezpečnost směsi
m	metr
mm	milimetr
nm	nanometr
Pa	Pascal
MPa	maga Pascal
Obr.	obrázek
Tab.	tabulka
ΔS	směrodatná odchylka
°C	stupeň Celsia
P1	příloha 1

P2	příloha 2
$\tan \delta$	ztátový úhel
Pe	permeační koeficient
$\Delta p/\Delta t$	přírůstek tlaku v čase
R	plynová konstanta
V	objem
T	teplota
h	tloušťka
A	pracovní plocha
p	tlakový gradient
N ₂	dusík
l	délka
b	šířka
L	vzdálenost mezi čelistmi
L ₀	měřená pracovní délka
%	procento
g	gram
Ø	průměr
°SH	jednotka tvrdosti Shore
E*	komplexní modul v tahu
E'	reálná část komplexního modulu v tahu
E''	imaginární část komplexního modulu v tahu

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Schema permeace a difuzního procesu [8]	18
Obr. 2 Schematické znázornění jednorozměrné difuze membránou o tloušťce h [12]	24
Obr. 3 Schema prostupu plynu v neplněném a v plněném NR [34]	35
Obr. 4 Schematické znázornění vzorku pro měření plynopropustnosti butyl kaučuku s vermiculitem [35]	36
Obr. 5 cis-1,4-polyisopren [48].....	42
Obr. 6 Kopolymer Surlyn [®] - možné uspořádání oblastí [50]	43
Obr. 7 Schéma struktury kaolinitu [51]	44
Obr. 8 Znázornění destičkových částic kaolinu [53]	44
Obr. 9 Vzorec Bis/2-benzothiazolyl/disulfidu [55]	45
Obr. 10 N-cyklohexyl-2-benzosulfenamid – CBS [57]	45
Obr. 11 Hnětič Brabender	46
Obr. 12 Dvouválec Farrel	47
Obr. 13 Rheometr MONSANTO 100.....	50
Obr. 14 Vulkanizační křivka [3]	51
Obr. 15 Viskozimetr MOONEY 1500S.....	55
Obr. 16 Trhací stroj T 2000	57
Obr. 17 Zkušební tělísko typu 5A [61]	58
Obr. 18 Zkušební těleso pro zkoušku strukturní pevnosti [62].....	64
Obr. 19 Stolní tvrdoměr Zwick 3100 určený pro stanovení tvrdosti Shore A.....	67
Obr. 20 Schéma přístroje Schob (1- podstavec, 2 – rameno, 3 – kladivo na páce, 4 – ocelová kulička, 6 – podložka, 7 – západka, 8 – ukazatel, 9 – stupnice) [63]	70
Obr. 21 Zařízení ke zkoušce trvalé deformace	73
Obr. 22 Schéma zkoušky trvalé deformace v tlaku [62].....	73
Obr. 23 Schéma separace do dvou komponent [63]	76
Obr. 24 Zkušební těleso pro zkoušku oděru [66].....	82
Obr. 25 Schéma aparatury na měření permeability [50].....	86

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Plynopropustnost vybraných elastomerů při teplotě 25 °C přepočtených na přírodní kaučuk (= 100) [6]	17
Tab. 2 Permeační chování skelných a kaučukovitých polymerů [26]	30
Tab. 3 Vzorová receptura kaučukové směsi	47
Tab. 4 Receptury tří vybraných kaučukových směsí.....	48
Tab. 5 Označení jednotlivých směsí	49
Tab. 6 Hodnoty t_{90} a t_{S2} pro jednotlivé kaučukové směsi	52
Tab. 7 Pevnost v tahu, tažnost, modul 100 a modul 300 kaučukových směsí.....	61
Tab. 8 Strukturální pevnost jednotlivých kaučukových směsí	66
Tab. 9 Pevnost Shore A pro jednotlivé kaučukové směsi.....	69
Tab. 10 Hodnoty odrazové pružnosti pro jednotlivé směsi	72
Tab. 11 Hodnoty trvalé deformace pro jednotlivé směsi.....	75
Tab. 12 Hodnoty oděru pro jednotlivé směsi.....	85
Tab. 13 Koeficient plynopropustnosti P_e pro technický vzduch při teplotách 35 a 65 °C.....	89
Tab. 14 Koeficient plynopropustnosti P_e pro dusík při teplotách 35 a 65 °C.....	92

SEZNAM GRAFŮ

Graf 1 Závislost celkového množství permeantu procházejícího jednotkovou plochou v čase t ($C_0 = C_2 = 0$) [17]	26
Graf 2 Hodnoty ML u jednotlivých směsí	53
Graf 3 Hodnoty MH u jednotlivých směsí.....	54
Graf 4 Hodnoty viskozity Mooney pro jednotlivé směsi.....	56
Graf 5 Srovnání pevností v tahu směsí s kopolymerem Surlyn a plnivem kaolinem s pevností v tahu směsi z čistého NR	62
Graf 6 Srovnání tažností směsí s kopolymerem Surlyn a plnivem kaolinem s tažností směsi z čistého NR	62
Graf 7 Srovnání modulů 100 směsí s kopolymerem Surlyn a plnivem kaolinem s modulem 100 směsi z čistého NR.....	63
Graf 8 Srovnání modulů 300 směsí s kopolymerem Surlyn a plnivem kaolinem s modulem 300 směsi z čistého NR.....	63
Graf 9 Srovnání strukturálních pevností směsí s kopolymerem Surlyn a plnivem kaolinem se strukturální pevností směsi z čistého NR.....	66
Graf 10 Srovnání tvrdostí Shore A směsí s kopolymerem Surlyn a plnivem kaolinem s tvrdostí směsi z čistého NR	69
Graf 11 Srovnání strukturálních pevností směsí s kopolymerem Surlyn a plnivem kaolinem se strukturální pevností směsi z čistého NR.....	72
Graf 12 Srovnání strukturálních pevností směsí s kopolymerem Surlyn a plnivem kaolinem se strukturální pevností směsi z čistého NR.....	75
Graf 13 Grafické srovnání komplexních modulů E^* v závislosti na teplotě.....	78
Graf 14 Srovnání reálných částí komplexních modulů E' v závislosti na teplotě.....	79
Graf 15 Srovnání imaginárních složek komplexních modulů E'' v závislosti na teplotě	80
Graf 16 Srovnání ztrátových úhlů $\tan \delta$ v závislosti na teplotě	81
Graf 17 Srovnání odolností vůči oděru směsí s kopolymerem Surlyn a plnivem kaolinem se strukturální pevností směsi z čistého NR.....	85
Graf 18 Procentuální srovnání P_e směsí s kopolymerem Surlyn a plnivem kaolinem s P_e směsi z čistého NR – teplota 35 °C, permeant technický vzduch	90
Graf 19 Procentuální srovnání P_e směsí s kopolymerem Surlyn a plnivem kaolinem s P_e směsi z čistého NR – teplota 65 °C, permeant technický vzduch	90

Graf 20 Procentuální srovnání P_e směsí s kopolymerem Surlyn a plnivem kaolinem s P_e směsí z čistého NR – teplota 35 °C, permeant dusík.....	93
Graf 21 Procentuální srovnání P_e směsí s kopolymerem Surlyn a plnivem kaolinem s P_e směsí z čistého NR – teplota 65 °C, permeant dusík.....	93

SEZNAM PŘÍLOH

PŘÍLOHA PI: Vulkanizační charakteristiky

PŘÍLOHA PII: Viskozita Mooney

PŘÍLOHA PI: VULKANIZAČNÍ CHARAKTERISTIKY

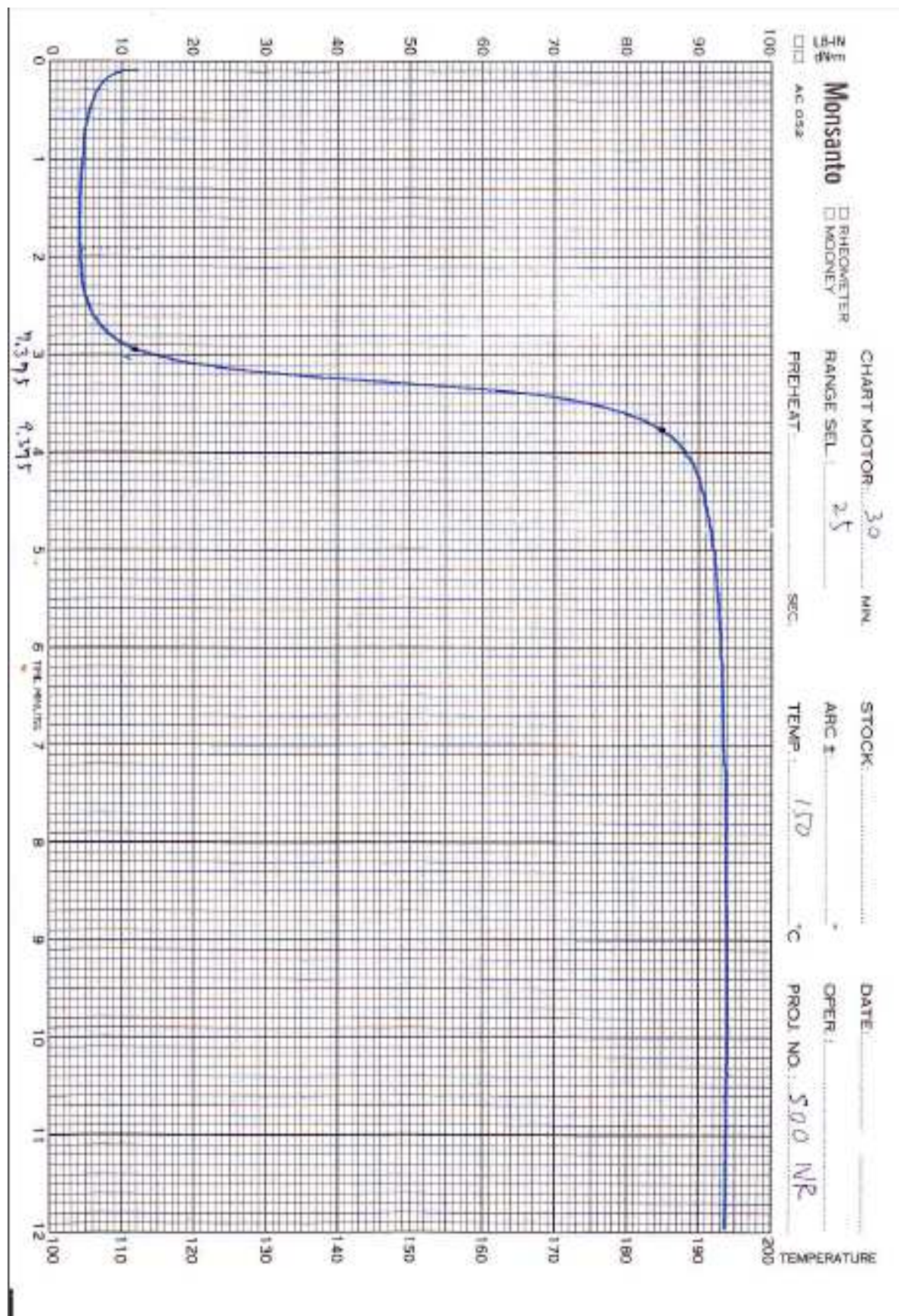
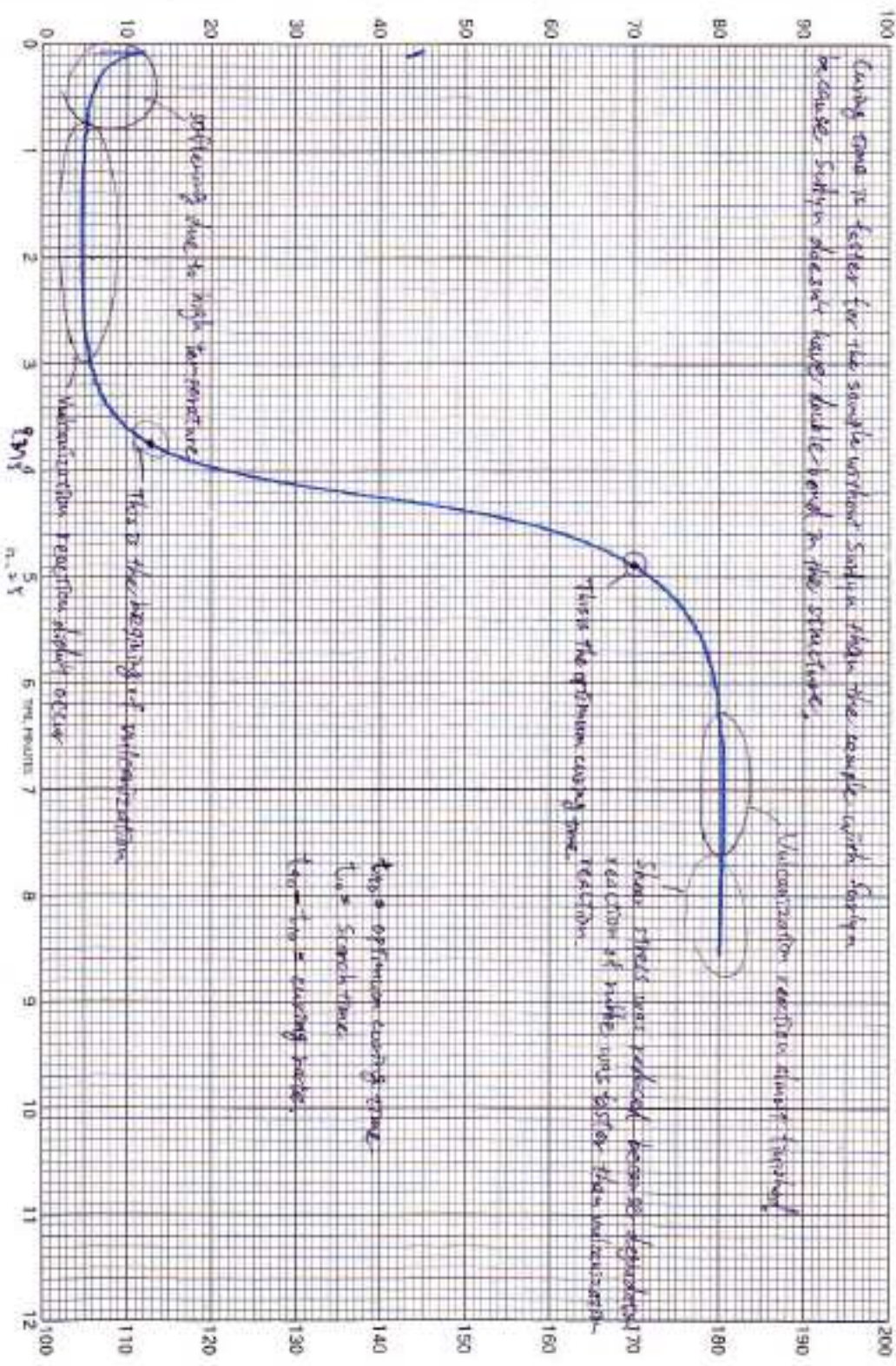


CHART MOTOR: 30 MIN STOCK: _____ DATE: _____
 RANGE SEL: 25 ARC 1: _____ OPER: _____
 PREHEAT: _____ SEC TEMP: 150 °C PROJ NO: 505 NR
 RHEOMETER MOONEY



During time in kettle for the sample without Sulfin shows the sample with Sulfin because Sulfin doesn't have bubble bond in the structure.

preheating show the high temperature

This is the maximum of polymerization

vulcanization reaction always finished

vulcanization reaction always finished

Show effect was reduced because degradation reaction of bubble was bigger than vulcanization

This is the optimum curing time reaction.

End of optimum curing time

End of Scorch time

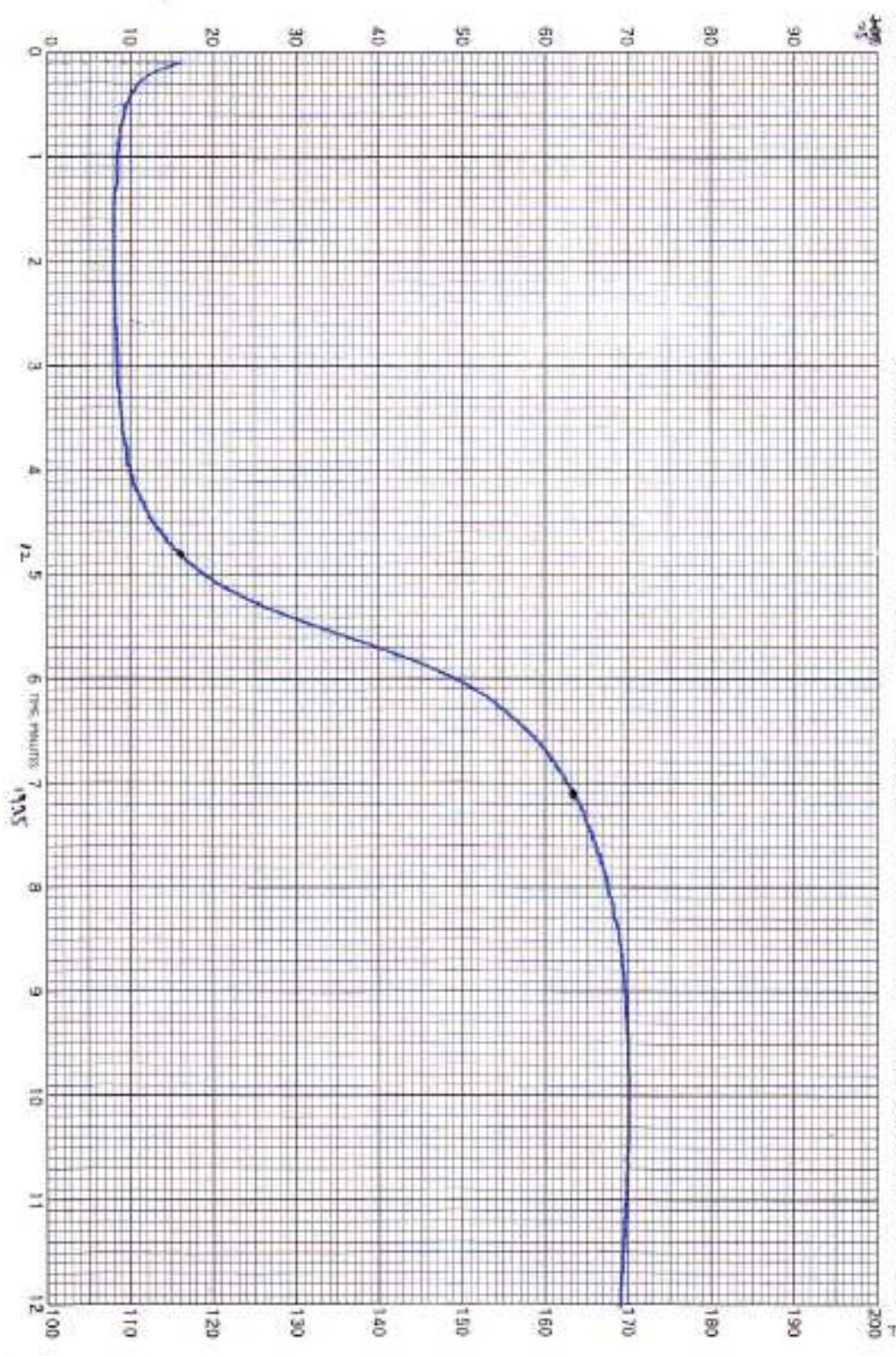
End of curing process

DC
 AC ORG
Monsanto
 PERFORMER
 MOONEY

CHART MOTOR: 30 MIN
 RANGE SEL: 25 SEC
 PREHEAT: _____ SEC

STOCK: _____
 ARC L: _____
 TEMP: 50 °C

DATE: _____
 OPER: _____
 PROJ NO: 5000



1

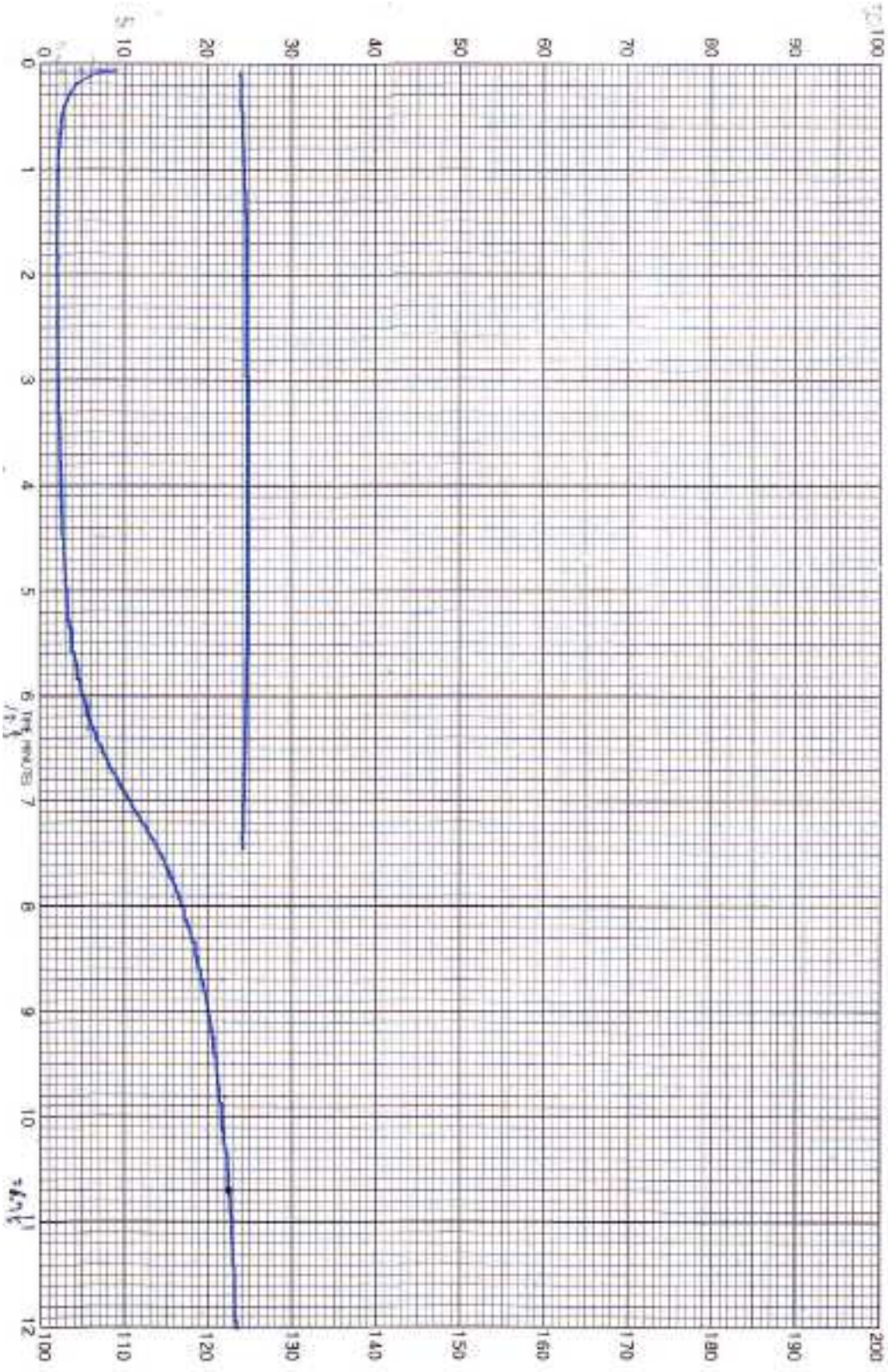
88
98
Monsanto

RHEOMETRIC
 MOONEY

CHART MOTOR: 30 MIN.
RANGE SEL: 50
PREHEAT: SEC

STOCK: _____
ARC 1: _____
TEMP: 150 °C

DATE: _____
OPER: _____
PROJ NO: 230 N/S



2 E
3 2
Monsanto

RHEOMETER
 MOONEY

CHART MOTOR 3.0 MIN.

RANGE SEL. 50

STOCK: _____
ARC ± _____ °

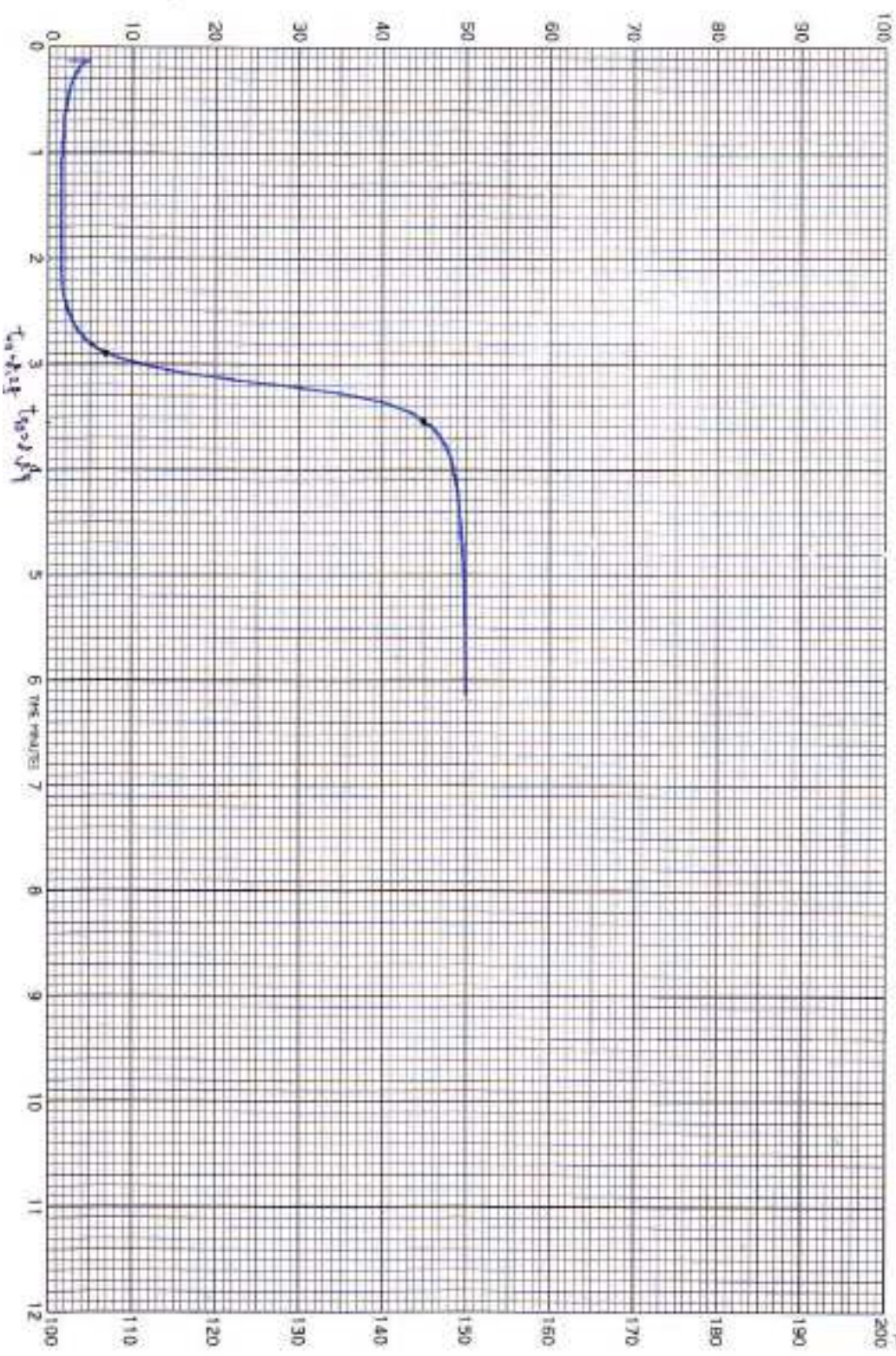
PREHEAT _____ SEC

TEMP. 150 °C

DATE: _____

OPER: _____

PROJ. NO.: 500-AIR-FR30



Handwritten notes: $T_{0.5}$, $T_{2.5}$, $T_{3.0}$, $T_{5.5}$

—

Montanto

PRECOMETER
 MICROV

CHART MOTOR: 30 MIN.
RANGE SEL.: 15
PREHEAT: SEC.

STOCK
ARC 1
TEMP.: 150 °C

DATE:
OPER:
PROJ. NO.: 5-05-NR-FR30

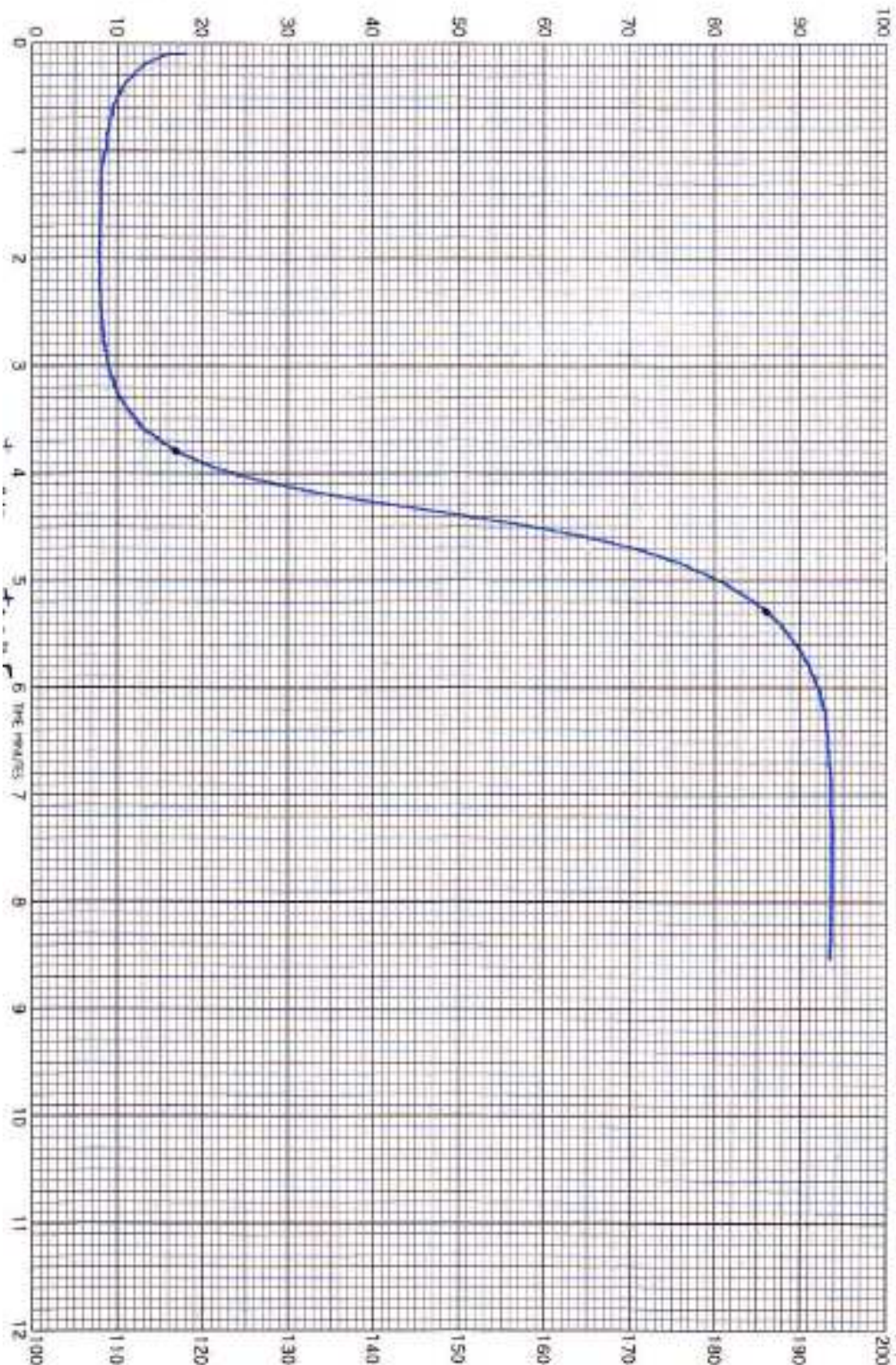
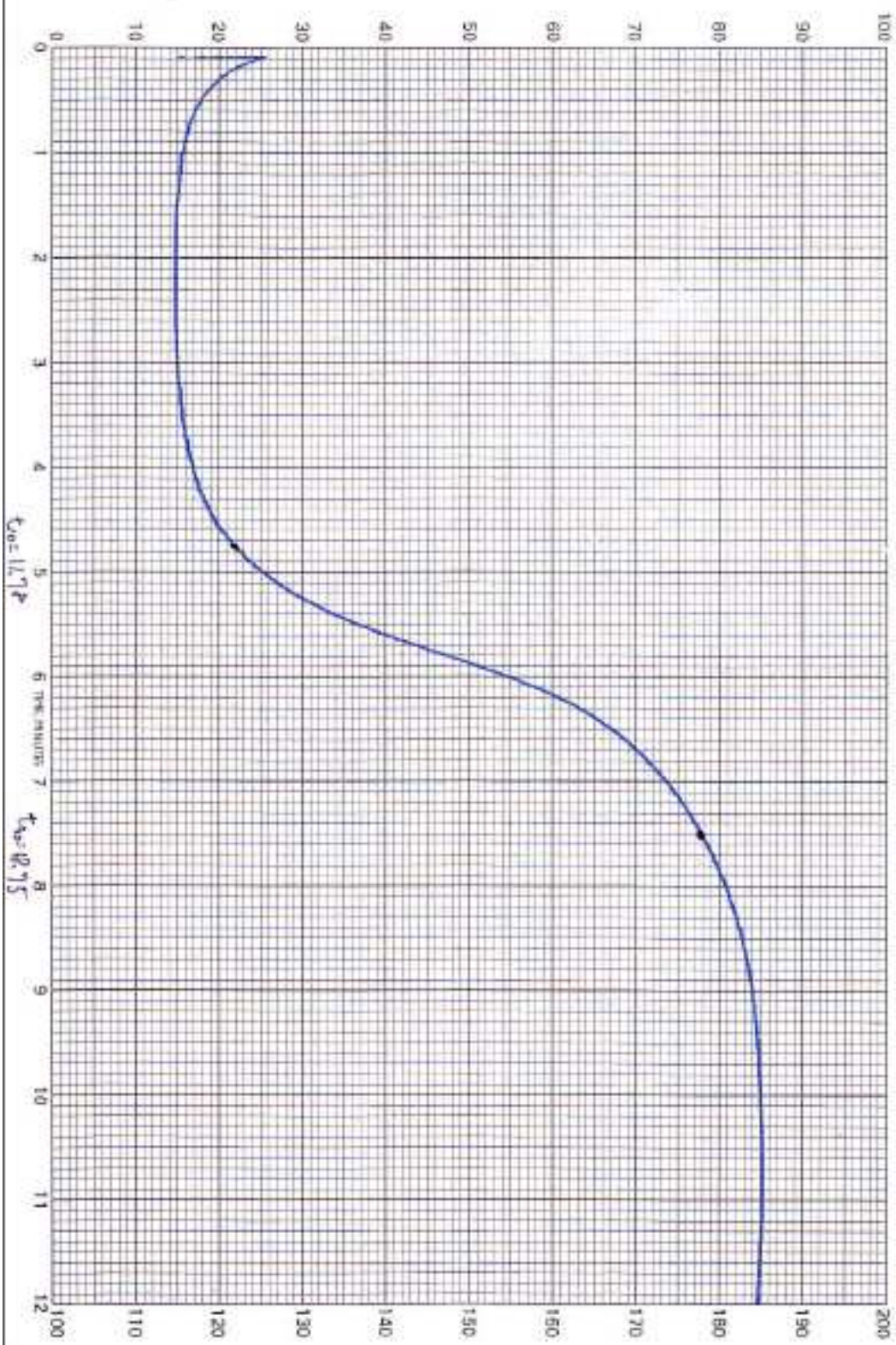


CHART MOTOR: 30 MIN STOCK: DATE: _____
 RANGE SEL: 25 ARC 5: _____ OPER: _____
 PREHEAT: _____ SEC TEMP: 150 °C PROJ NO: S/p-0/R-FR30
 MONSANTO PNEUMETER MOONEY

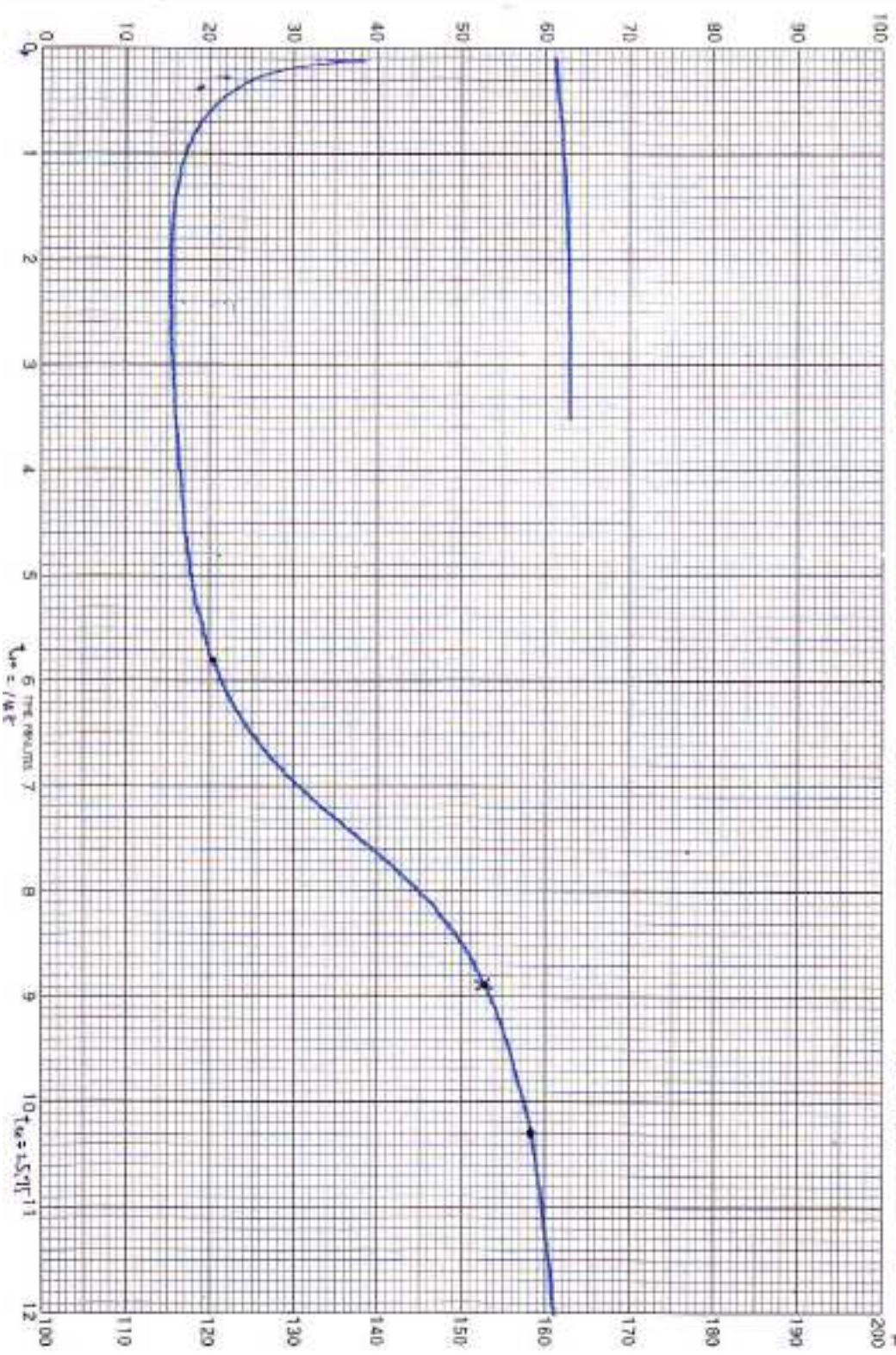


RHEOMETER
 MOONEY

CHART MOTOR 30 MIN.
 RANGE SEL. 25
 PREHEAT _____ SEC.

STOCK: _____
 ARC # _____ °
 TEMP. 150° C °C

DATE: _____
 OPER: _____
 PROJ. NO.: 510-NR-TR-30



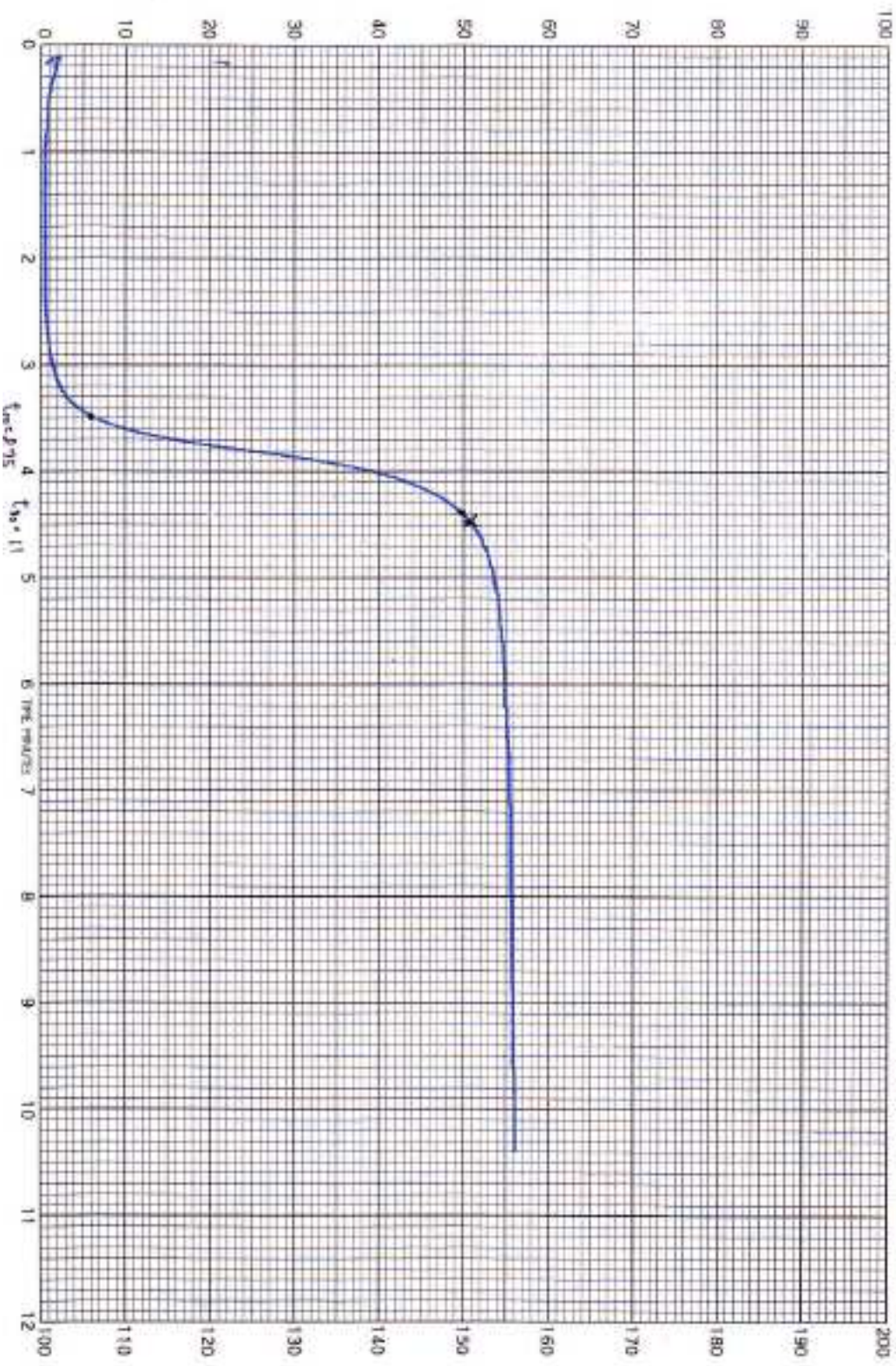
Monsanto
AC 052

RHEOMETER
 MOONEY

CHART MOTOR: 30 MIN.
RANGE SEL: 50
PREHEAT: SEC

STOCK: _____
ARC 1: _____ °
TEMP: /SD °C

DATE: _____
OPER: _____
PROJ. NO. 500-NR-T-50



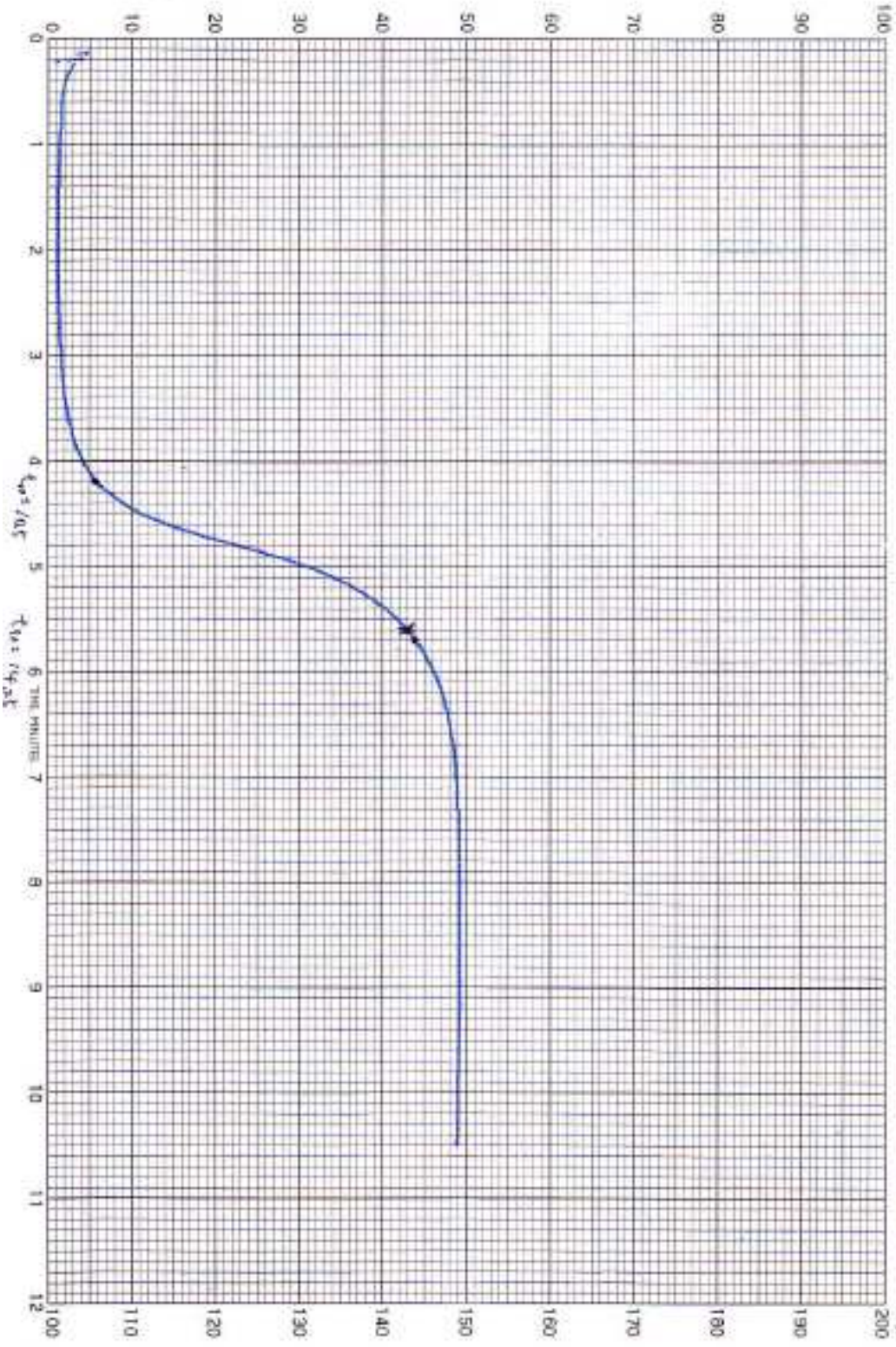
21
36
Monsanto

RHEOMETER
 MOONEY

CHART MOTOR 30 MIN.
RANGE SEL. 50
PREHEAT _____ SEC

STOCK: _____
ARC 1 _____ °
TEMP. 150 °C

DATE: _____
OPER: _____
PROJ NO: 505-NR-E50



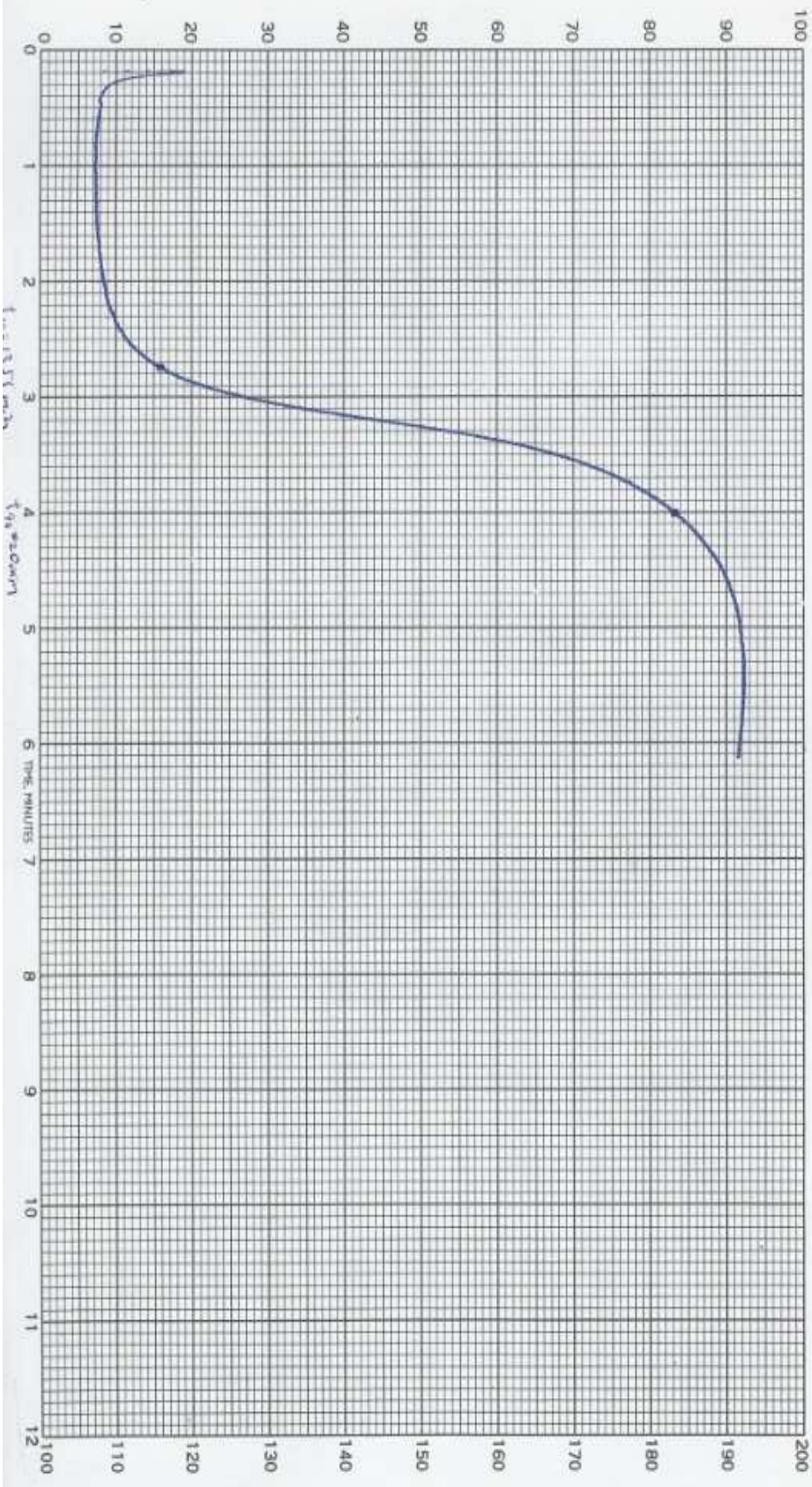
MONSANTO
AC 032

RHEOMETER
 MOONEY

CHART MOTOR: 610 MIN.
RANGE SEL.: 2.5
PREHEAT: SEC.

STOCK: °C
ARC ±: °C
TEMP.: 150 °C

DATE: _____
OPER: _____
PROJ. NO.: S10-NR-F50



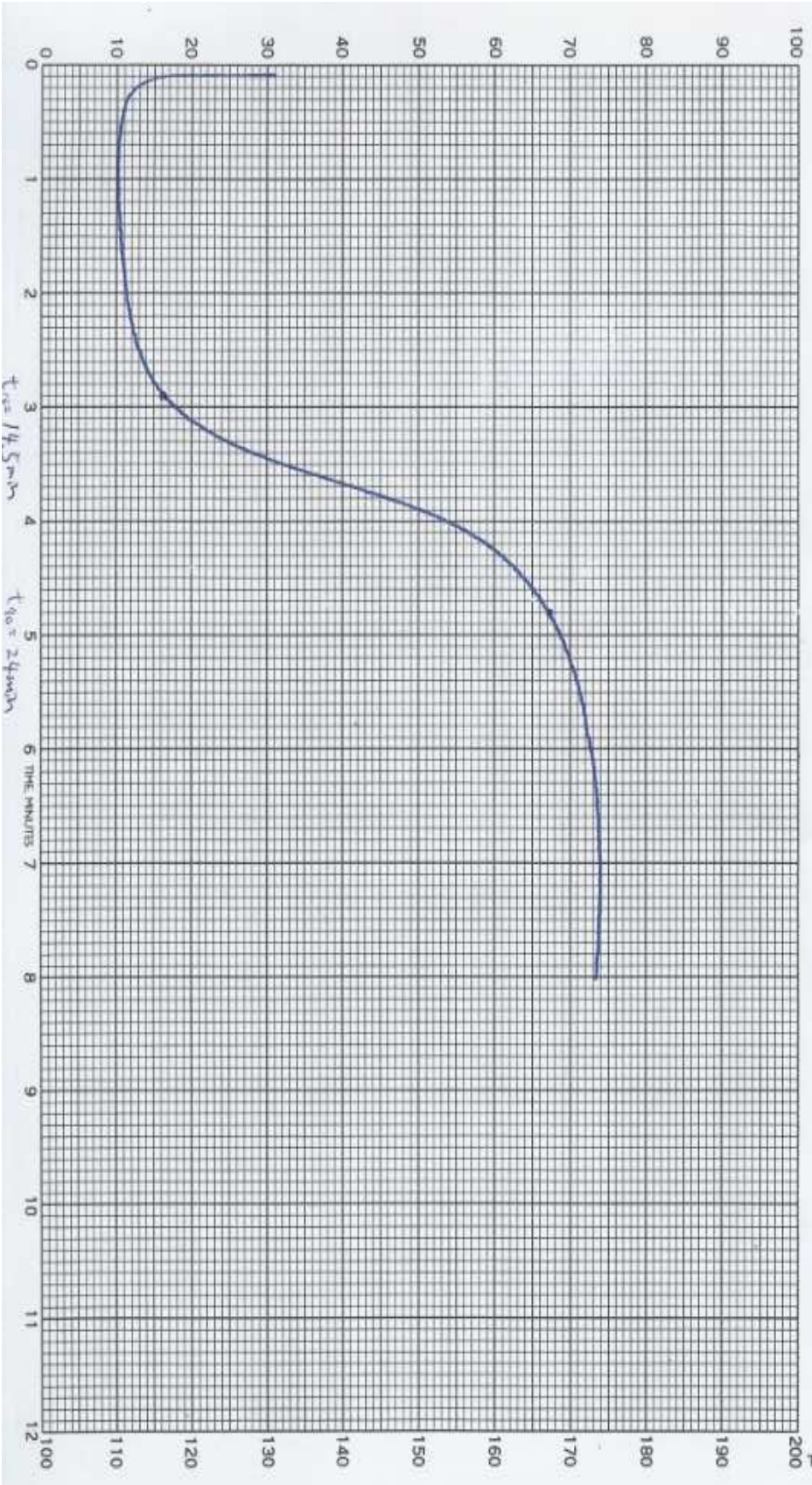
35
35
Monsanto

RHEOMETER
 MOONEY

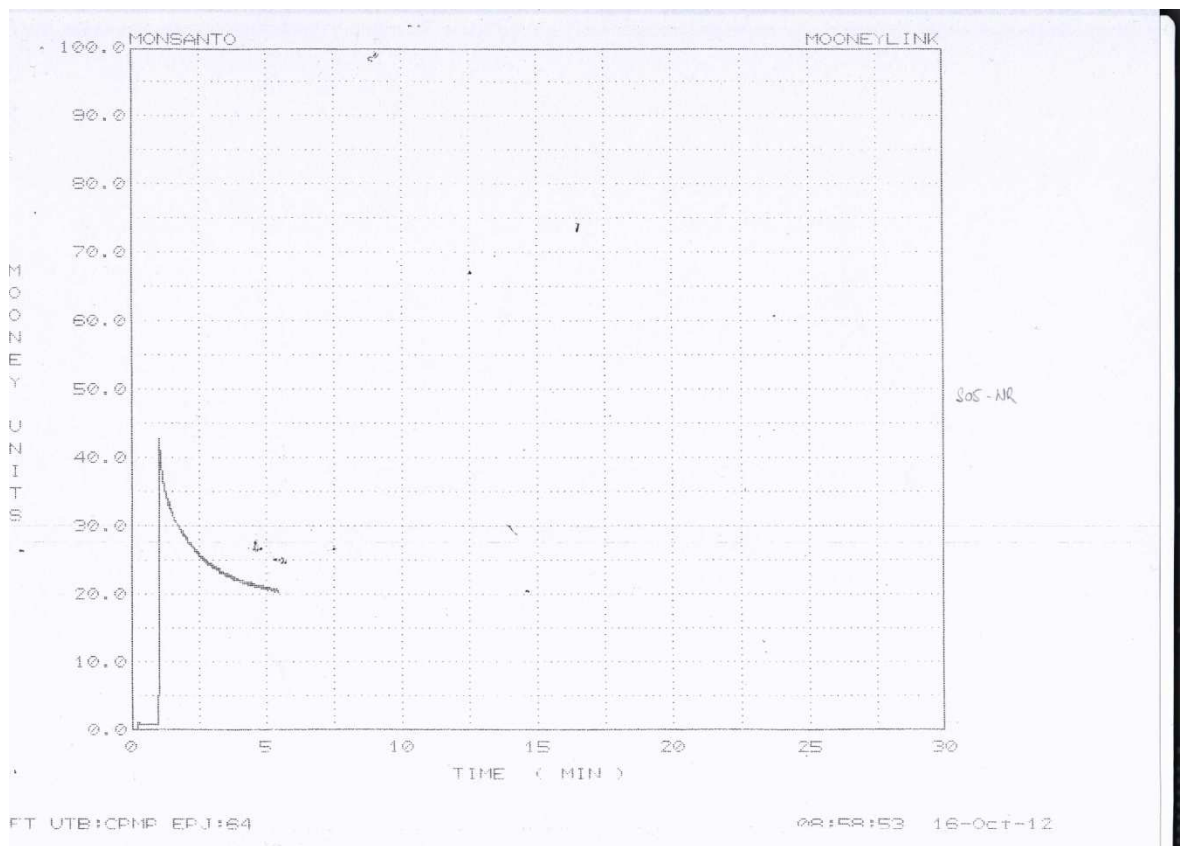
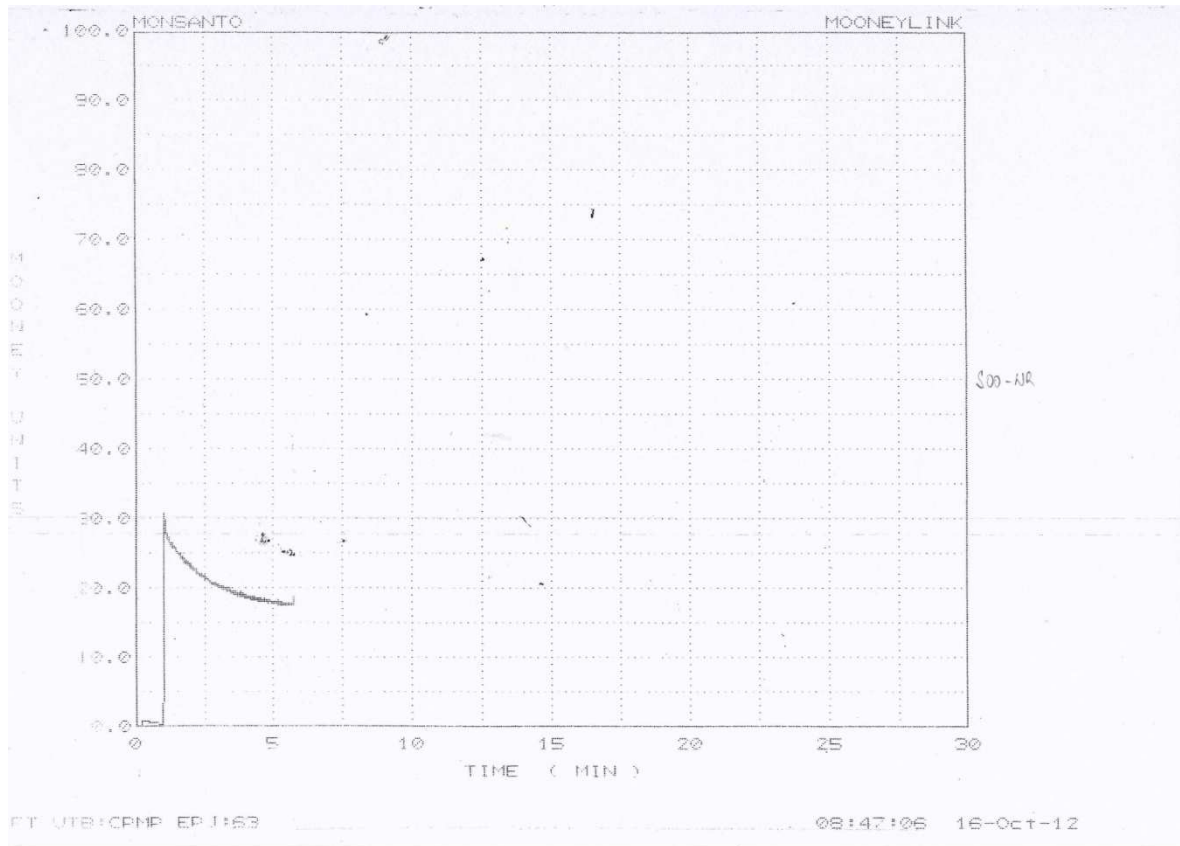
CHART MOTOR: 60 MIN.
RANGE SEL.: 25
PREHEAT: SEC.

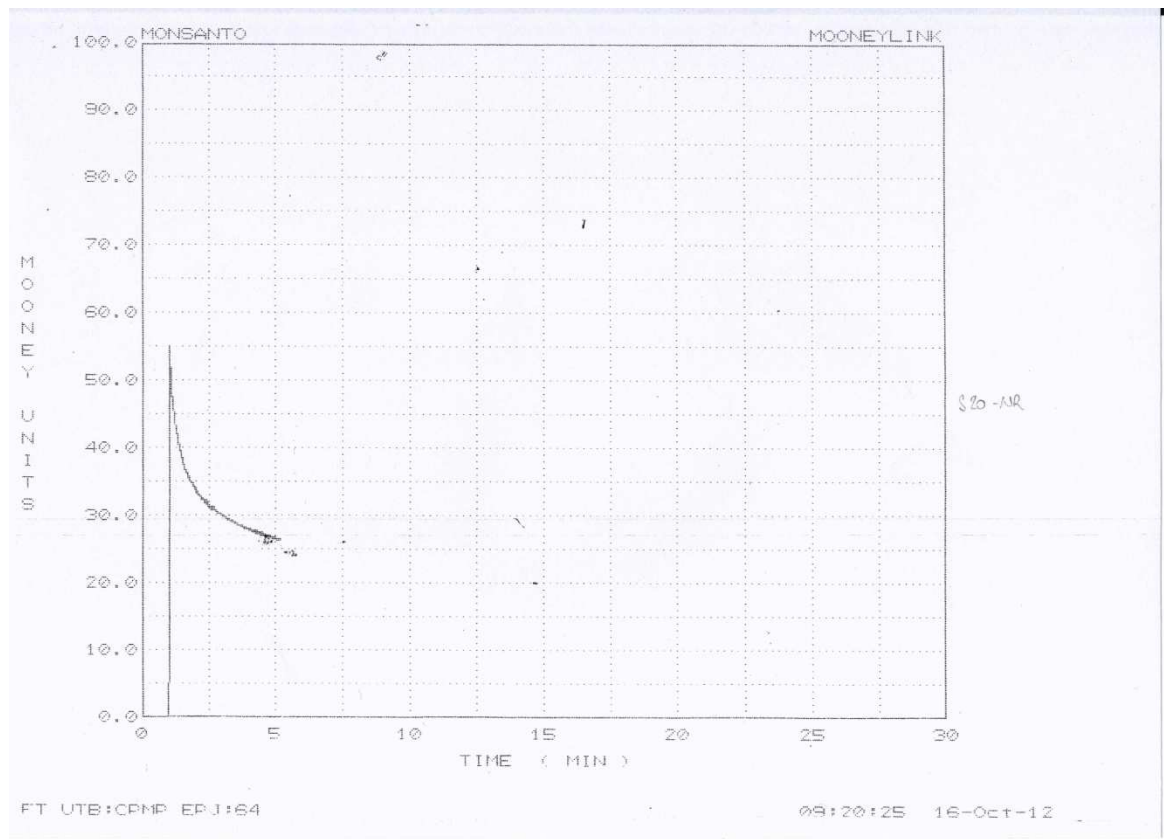
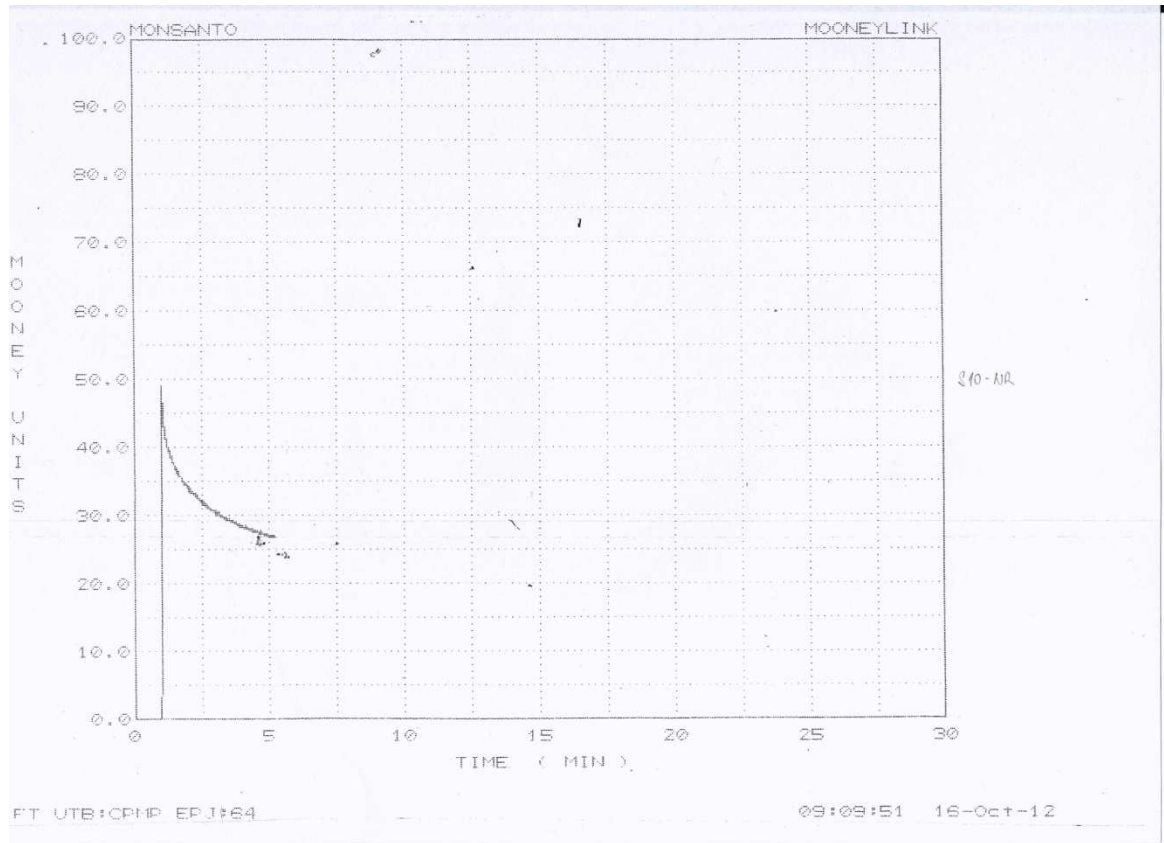
STOCK: _____
ARC F: _____ °
TEMP: 150 °C

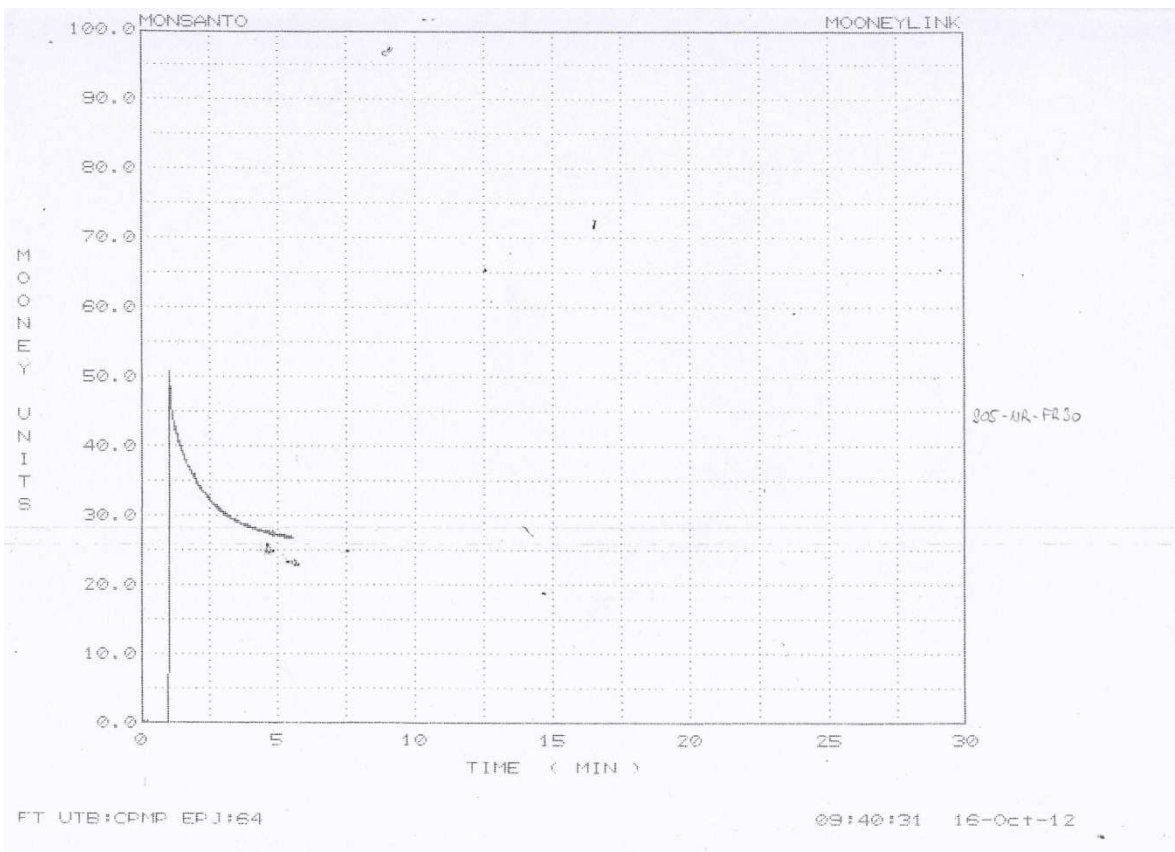
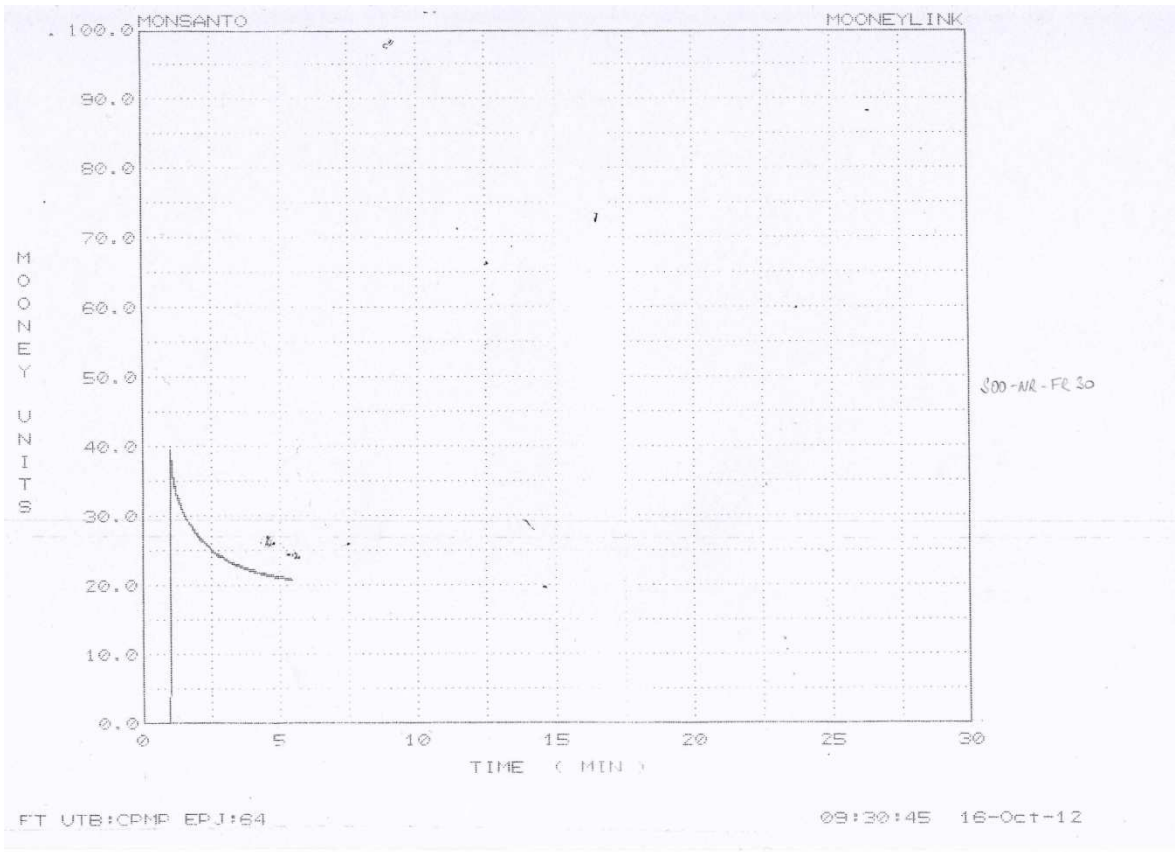
DATE: _____
OPER: _____
PROJ. NO.: 520-NR-F50

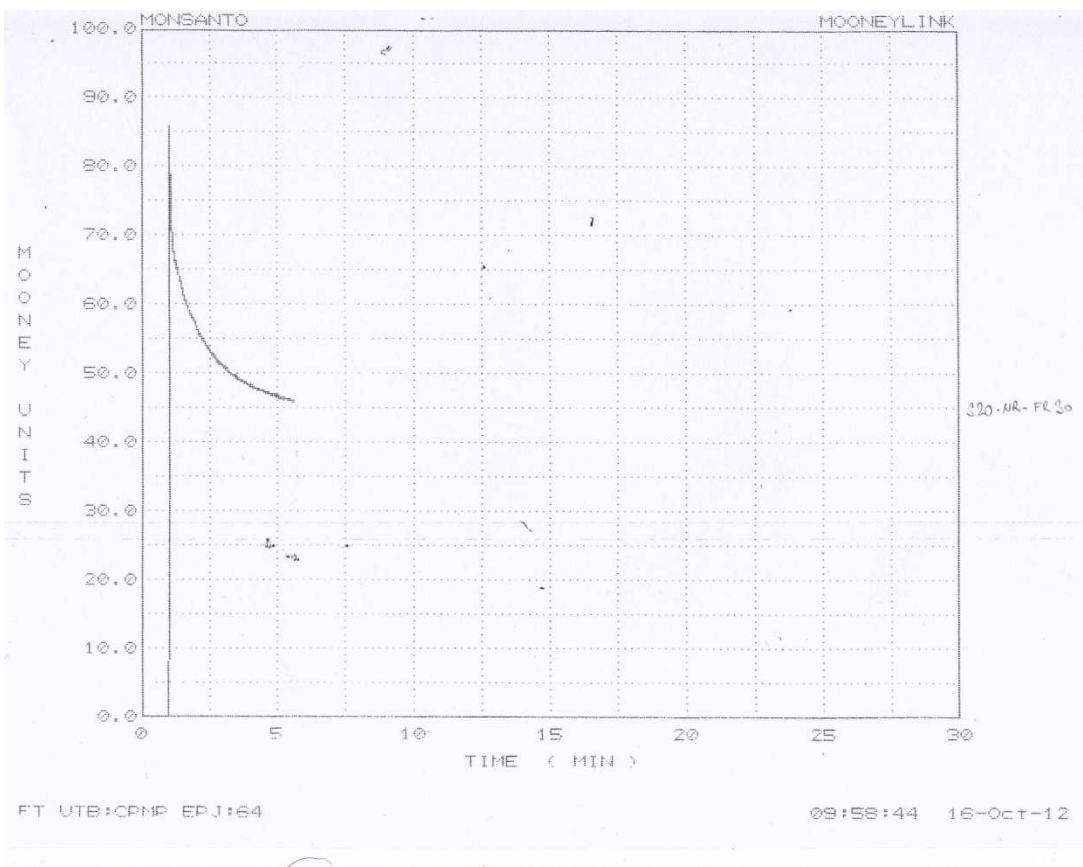
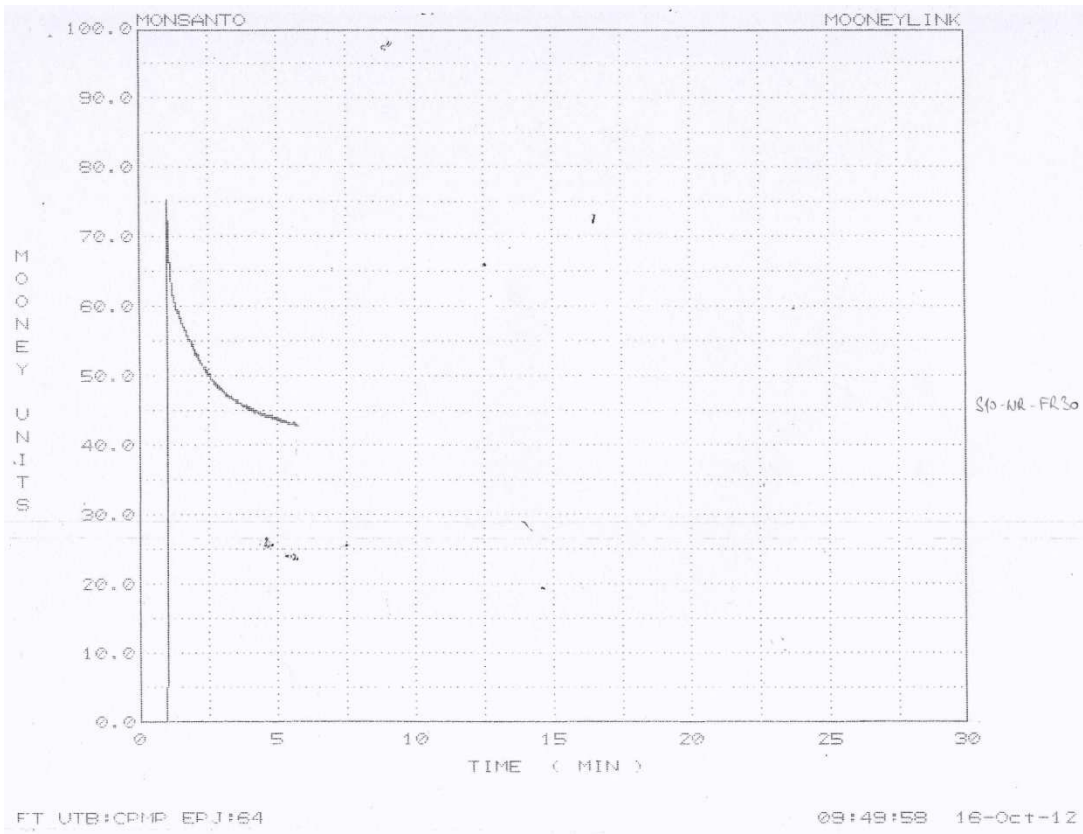


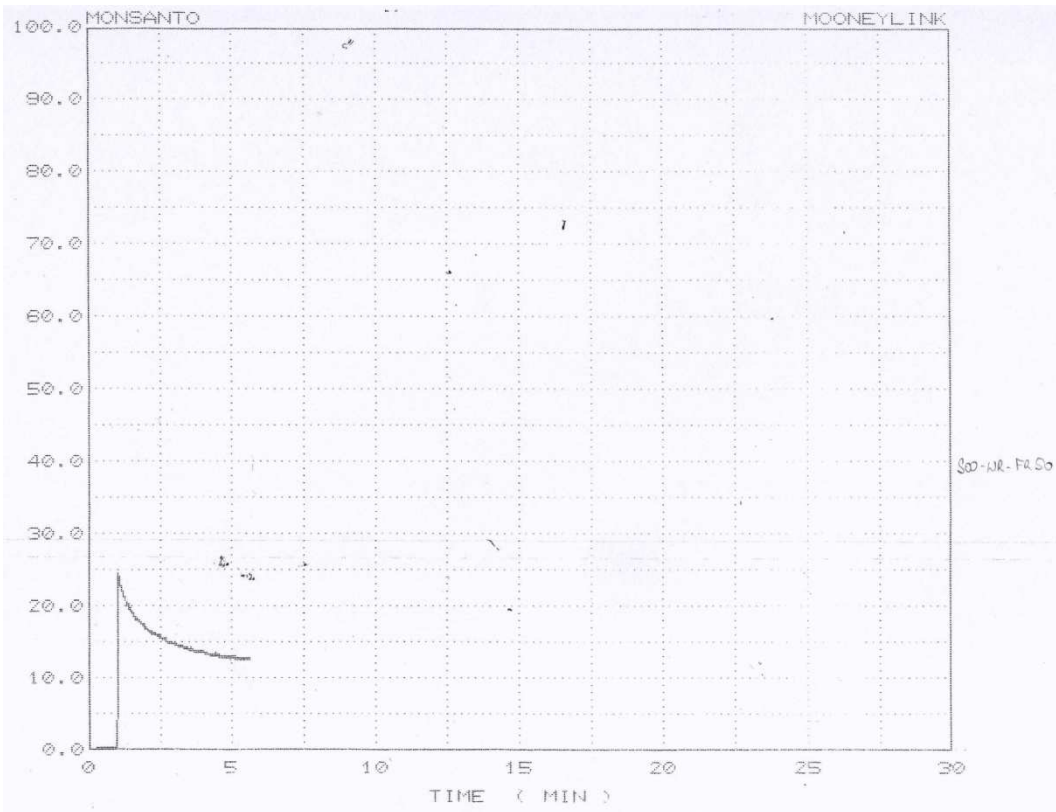
PŘÍLOHA II VSKOZITA MOONEY





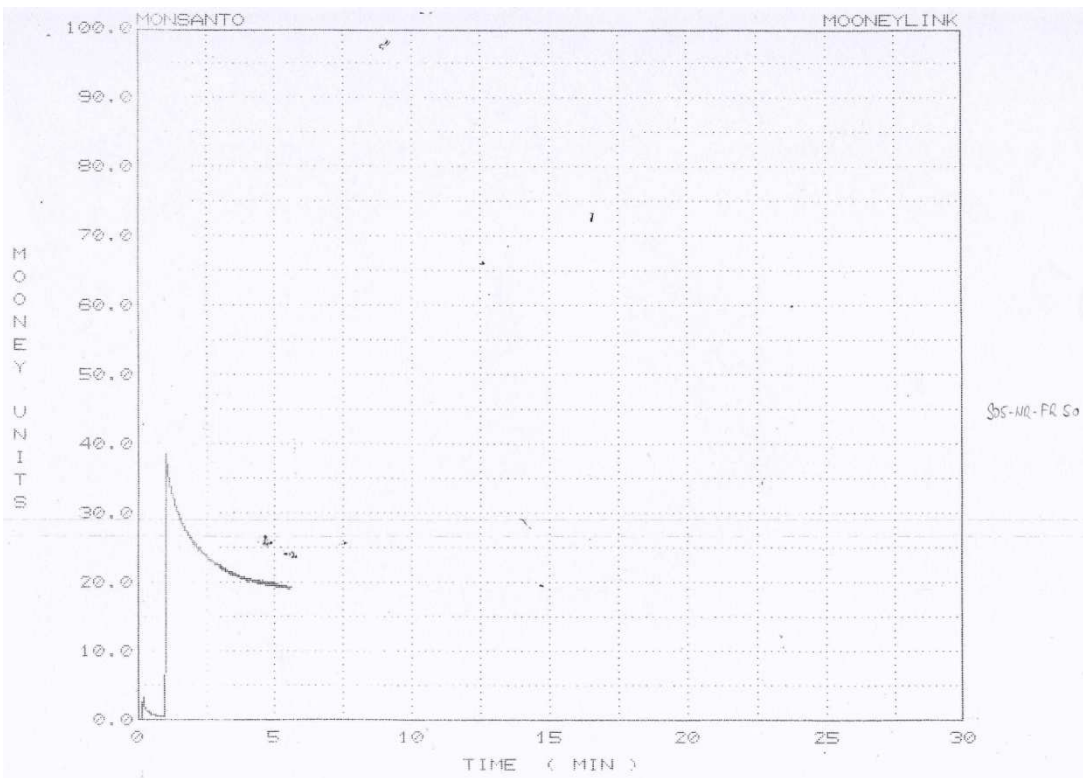






UTB:CPMP EPJ:64

10:06:56 16-Oct-12



FT UTB:CPMP EPJ:64

10:16:37 16-Oct-12

