

Vliv složení kaučukových směsí na bariérové vlastnosti vulkanizátů

Ing. Marek Pöschl, Ph.D.

Teze disertační práce



Univerzita Tomáše Bati

Fakulta technologická

Teze dizertační práce

Vliv složení kaučukových směsí na bariérové vlastnosti vulkanizátů

The Effect of Rubber Compound Composition on the Vulcanizate Barrier Properties

Autor: Ing. Marek Pöschl, Ph.D.

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

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

Konzultant: Ing. Petr Zádrapa, Ph.D.

Oponenti: Doc. Ing. Grazyna Martynková, Ph.D.
Doc. Ing. Antonín Kuta, CSc.
Prof. Ing. Pavel Mokrejš, Ph.D.

Zlín, duben 2021

© Marek Pöschl

Publikace byla vydána v roce 2021

Vydala **Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně** v edici **Doctoral Thesis Summary**.

Publikace byla vydána v roce 2021

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

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

Práce je dostupná v Knihovně UTB ve Zlíně.

ISBN 978-80-7454-995-3

ABSTRAKT

Hlavní část této práce se zaměřuje na různé modifikátory světlých plniv v butadien styrenovém kaučuku (SBR – 1500), jako jsou polyetylen glykol (PEG), dimetylsulfon (DMSO_2) a jiné. Práce dále pojednává o možných postupech modifikace a jejich vlivu na výsledné mechanické a bariérové vlastnosti. Modifikátor vykazující podobné mechanické vlastnosti, světlých plniv jako u silanů, byl DMSO_2 . Tento modifikátor obsahuje sulfonylovou funkční skupinu. Jeho zjevnou výhodou je velmi nízká toxicita v porovnání se silany, což znamená, že při jeho aplikaci dochází k nižší zátěži na životním prostředí oproti klasicky používaným silanům. Jeho příznivý efekt se neprojevil jenom zlepšením běžně fyzikálně-mechanických vlastností (napětí v tahu), ale experimentálně stanovil se i jeho pozitivní efekt na plynopropustnost. U některých zkoumaných koncentrací byl vliv na nízkou plynopropustnost a na vzrůst pevnosti v tahu dokonce lepší, než u nejčastěji používaného silanu – tetraetylordosilanu (TEOS).

Pozitivní vliv na mechanické vlastnosti a nízkou plynopropustnost měl i další typ použitého činidla, anhydridu kyseliny maleinové - maleinanhydridu. Jeho naroubováním na SBR a následnou modifikací siliky pomocí DMSO_2 byly zaznamenány dokonce lepší vlastnosti (vyšší pevnost v tahu, nízká plynopropustnost a nízký ztrátový faktor $\tan \delta$) než v případě použití silanu TEOS. Nízký $\tan \delta$ je např. požadován u pláštů pneumatik.

Přínosem práce byl výzkum modifikátoru DMSO_2 a jeho poskytnutí dobrých mechanických vlastností (pevnost v tahu), nízká plynopropustnost. V roubovaném SBR pomocí maleinanhydridu bylo při jeho použití dosaženo ještě vyšších pevností v tahu a nízké plynopropustnosti.

ABSTRACT

This thesis is focused on the effect of light fillers modifiers as polyethyleneglycol (PEG), dimethylsulfone (DMSO_2) and other on the physical-mechanical and barrier properties of the vulcanized rubber. Coupling agent with the DMSO_2 was a suitable modifier that exhibited good mechanical properties similar to silanes. The sulfonyl functional group is contained in this modifier. Another benefit of the modifier is a very low toxicity and thus significantly reduced burden on the environment.

The addition of the DMSO_2 into the rubber compound leads to the increase of the mechanical properties (stress at break and strain ...) as well as reduction in gas permeability similar or even better than in case of silane.

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

The positive effect on the mechanical properties as well as gas permeability has the addition of further modifier, maleic anhydride. The grafting of this material into the structure of styrene-butadiene rubber followed by subsequent silica

modification by DMSO₂ improvement of mechanical properties and low gas permeability was achieved by grafting on to SBR rubber and subsequent modification of silica with DMSO₂. In this case, even better properties (higher tensile strength, low gas permeability and low loss factor $\tan \delta$) were measured than for silane alone.

1. ÚVOD

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

Pro přípravu kaučukových směsí se využívá mnoho typů plniv. Nejčastějšími jsou saze, které vykazují nejen vysoký ztužující účinek, ale slouží i jako antioxidanty. Vedle sazí existují také světlá plniva např. Silika, Kaolín, CaCO₃, různé jíly atd. která však z důvodu obsahu polárních kyslíkových skupin na povrchu, jsou hůře kompatibilní s nepolárními typy kaučuků, přírodní (NR), styren butadienový (SBR), etylen-propylen-dienový (EPDM). Aby bylo dosaženo dobrého ztužujícího účinku plniv i u těchto kaučuků, musí se plniva povrchově upravovat. Jednou z nejpoužívanějších úprav v gumárenském průmyslu jsou úpravy pomocí silanů tzv. silanizace, což umožňuje vyrábět pryžové výrobky s vysokou pevností v tahu. Nevýhodou, však je vysoká cena silanů, což snižuje ekonomičnost. Proto je aktuální zabývat se jinými modifikátory světlých plniv, které mají napomoci dosáhnout podobných vlastností gumárenských výrobků jako při aplikaci silanů.

OBSAH

I	1. ÚVOD	4
II	1. SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	6
III	2. CÍLE DIZERTAČNÍ PRÁCE	10
IV	3. TEORETICKÝ RÁMEC	11
3.1	POVRCHOVÉ ÚPRAVY PLNIV	11
3.1	BARIÉROVÉ VLASTNOSTI VULKANIZÁTŮ	11
3.2	DIFUZE V POLYMERNÍCH MATERIÁLECH	11
3.1	VLIV RŮZNÝCH PARAMETRŮ NA DIFUZI	12
3.2	ZVUKOVÉ VLASTNOSTI	14
V	4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	17
4.1	POUŽITÉ MATERIÁLY	17
4.2	POUŽITÉ METODY TESTOVÁNÍ	18
4.3	PŘÍPRAVA ZKUŠEBNÍCH VZORKŮ	20
4.4	EXPERIMENTY	21
VI	5. PŘÍNOS PRÁCE PRO VĚDU A PRAXI	40
VII	6. ZÁVĚR	42

1. SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Studie z roku 2010, zabývající se nanoplňivem – ve tvaru nanotrubiček. Základem byl EPDM kaučuk a plnivem halloysitové nanotrubičky (HMTs), které byly chemicky upraveny metakryloxypropyltrimetoxysilanem (MPS) za účelem dosažení lepší dispergace než nemodifikované (HMTs). Plnivo bylo zamícháno do EPDM elastomeru v různých koncentracích a dále byly připraveny vzorky pro testování. Výsledky z tahových zkoušek ukázaly, že pevnost v tahu a M100 s

použitím modifikovaných (HMTs) vzrostla asi o 1MPa oproti neupravenému plnivu.

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

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

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

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

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

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

vzrostla pevnost v tahu až o 8 MPa oproti vzorkům s neupraveným plnivem. Při obsahu kolem 60 phr upraveného plniva ve směsi výrazně klesla plynopropustnost pro dusík.

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

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

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

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

2. CÍLE DIZERTAČNÍ PRÁCE

Cílem dizertační práce je:

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

3. TEORETICKÝ RÁMEC

3.1 Povrchové úpravy plniv

Výsledné vlastnosti pryže jsou závislé na vzájemných interakcích mezi plnivem a polymerem. Tyto interakce mohou být více typů a to fyzikálního nebo chemického původu. Oba tyto typy interakcí označujeme jako adhezní síly, neboť mají za následek dobré spojení = adheze elastomeru a plniva. Je – li tato adheze mezi plnivem a elastomerem špatná, výsledná pryž nemá dobré vlastnosti. Proto je potřeba tuto adhezi (přilnavost) zvýšit a tím zajistit dobré spojení elastomeru a plniva. K tomu se používají tzv. apretační vazné prostředky. Těmito prostředky se opatří povrch plniva, nebo je možno jej přidávat při míchání do směsi. [1, 2]

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

Nejčastější způsob úprav světlých plniv je pomocí silanů, kde můžeme dosáhnout bobrých výsledných vlastností vulkanizátů. Nevýhodou je však vysoká cena, proto je snahou zabývat se úpravou pomocí jiných prostředků, které mohou nápomoci dosažení podobných vlastností jako u silanů. [3, 4]

V gumárenství se tedy kromě silanů využívají úpravy světlých plniv pomocí kyselin, organotitanátové prostředky, boritany, fosfáty, plasmou nebo UV zářením. [5, 6, 7, 8, 9, 10, 11]

Kromě výše popsanych způsobů úprav povrchů plniv se také používá mnoho dalších modifikátorů za účelem zlepšení vlastností světlých plniv. Používají se různé typy monofunkčních aminů, kde $C > 10$, aminokyselin, izokyanáty, thioly, maleinanhidridy. Povrch plniva lze také částečně napolymerovat. [12]

3.1 Bariérové vlastnosti vulkanizátů

V plastikářském a gumárenském průmyslu bývají také důležitou součástí bariérové vlastnosti. Výrobky pak musí splňovat různé požadavky na bariérové vlastnosti, jako je zamezení přístupu vzduchu, vlhkosti a mikroorganizmů k potravíně a naopak z druhé strany nesmí propustit inertní atmosféru např. dusík, která chrání potravinu před vnikem mikroorganizmů. V gumárenském průmyslu jde především o pneumatiky, membrány a dále plynové masky nebo obuv, které mohou mít uplatnění ve vojenské technice, k ochraně osob před různými nebezpečnými plyny. Výrobky musí dále splňovat zdravotní nezávadnost a vykazovat dobré mechanické vlastnosti. [13]

3.2 Difuze v polymerních materiálech

Difuze neboli transport nízkomolekulární látky přes polymerní membránu závisí na charakteru pronikající látky a polymerní membrány. Hnací silou procesu je vždy gradient; teploty, tlaku nebo koncentrace. Nejznámější jsou tři druhy

modelů popisu transportu přes polymerní membránu a to molekulární, rozpustně-difuzní model (fenomenologická teorie) a Maxwell-Stefanova teorie. [13, 14]

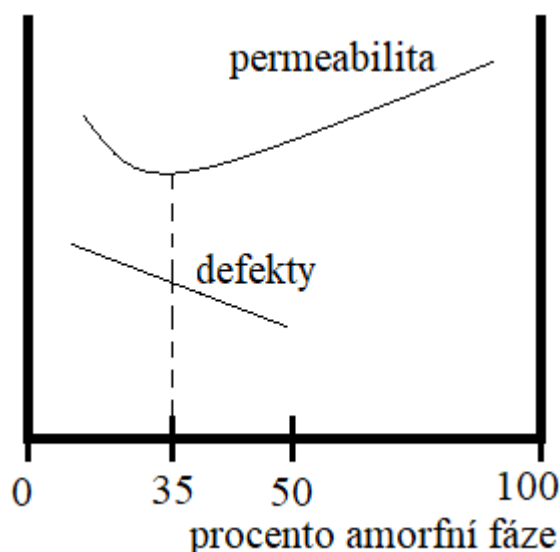
Maxwell-Stefanova teorie se používá pro směsi plynu a pro vícevrstvé polymerní membrány. Pro praxi je tedy významná. [15, 16]

Dalšími méně známými modely popisujícími difuzi směsi plynů přes několikavrstvé membrány jsou Teorell-Meyer-Siever model (TMSM), Donnan Steric Pore model (DSPM). [16]

3.1 Vliv různých parametrů na difuzi

Struktura polymeru

Polymery s objemnými skupinami nebo postranními řetězci mají nižší permeabilitu než stericky stíněné. V semi-krytalických polymerech je situace složitější, pro porozumění zobrazena na Obr. 5. Jak je obecně známo, permeabilitu v dokonalém krystalu můžeme zanedbat. Difuze potom probíhá kolem krystalů a mezi nimi tedy defekty krystalu. Nejnižší permeabilitu vykazují polymery s obsahem 35 % amorfnní fáze (tedy 65 % krytalické). Dále s rostoucím podílem amorfnní fáze permeabilita roste, neboť se objevuje větší množství defektů v krystalu. U polymerů s obsahem amorfnní fáze nad 50 % je difuze funkcí molekulové hmotnosti. Polymery s nižší molekulovou hmotností tedy s kratšími řetězci mají vyšší permeabilitu než polymery s delšími řetězci. [17]



Obr. 1. Vliv struktury polymeru na difuzi přes polymerní membránu [17]

Vliv plniva

- **Tvar plniva** - Obecně platí, že plniva s destičkovitou strukturou budou vykazovat nejnižší permeabilitu. Je to způsobeno tím, že molekula permeantu je donucena procházet přes polymerní membránu delší dráhou. [18]
- **Koncentrace plniva** - S rostoucí koncentrací plniva permeabilita klesá. Závislost permeačního koeficientu na stupni plnění je možno popsat rovnicí [18]

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

Kde:

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

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

φ - Objemová koncentrace plniva [-]

a – tvarový faktor plniva [-]

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

Vliv změkčovadel

S rostoucí koncentrací změkčovadel v polymeru permeace roste. Vlivem změkčovadla dochází k oddalování jednotlivých řetězců polymeru. Tím vznikají mezi řetězci mezery, kudy pak snadněji difundují molekuly permeantu. [18]

Vliv teploty

V amorfních a kaučukových polymerech tvoří plyn v polymeru velmi zředěný roztok. Díky tomu nedochází k deformaci polymerní matrice plynem a koeficient difuze je nezávislý na množství absorbovaného plynu. Teplotní závislost permeačního koeficientu lze popsat Arrheniovou rovnicí. [16]

$$P = P_0 e^{\frac{-E}{RT}} \quad (2)$$

Kde

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

T – termodinamická teplota [K]

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

Vliv polarity

Polární molekula permeantu snadněji proniká polárním materiálem a naopak.

3.2 Zvukové vlastnosti

Zvukové vlastnosti také patří mezi bariérové vlastnosti. Jde o zabránění pronikání zvukových vln. Zde má význam zvuková pohltivost a přenosový útlum. [19]

Zvuková pohltivost

Schopnost materiálu pohlcovat zvukové vlny.

$$I = \frac{100 \cdot A_E}{A_I} \quad (3)$$

Kde:

A_E – Intenzita zvukové vlny pohlcené materiálem [$W \cdot m^{-2}$]

A_I – Intenzita zvukové vlny dopadající na materiál [$W \cdot m^{-2}$]

Přenosový útlum

Schopnost materiálu tlumit mechanické vibrace. Je to logaritmická funkce poměrů amplitud rychlosti na vstupu a výstupu materiálu. Tato funkce se nazývá funkcí přenosového útlumu [19, 20]

$$D = 20 \cdot \log\left(\frac{v_1}{v_2}\right) \quad (4)$$

Kde:

v_1 – Amplituda rychlosti na vstupu [$m \cdot s^{-1}$]

v_2 – Amplituda rychlosti na výstupu [$m \cdot s^{-1}$]

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

$$D = 20 \cdot \log\left(\frac{y_1}{y_2}\right) = 20 \cdot \log\left(\frac{a_1}{a_2}\right) \quad (5)$$

Kde:

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

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

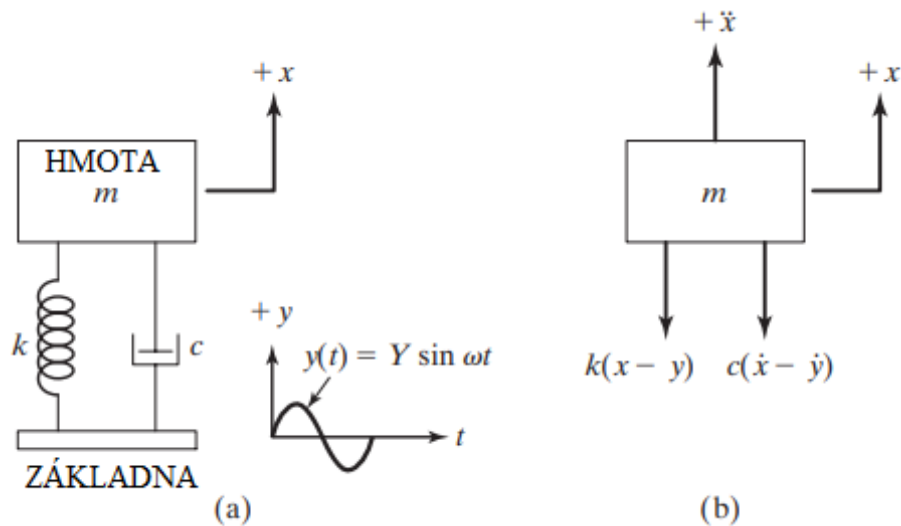
Mohou nastat tři případy:

$D > 0$ dochází k tlumení vibrací

$D < 0$ dochází k rezonanci

$D = 0$ dochází k přenosu vibrací

Harmonicky excitovaný systém pružiny a pístu (Kelvinův model) s jedním stupněm volnosti, který je vystaven nucenému kmitání, je znázorněn na Obr. 6. Zde je kmitavý pohyb základny uvažován ve tvaru $y(t) = Y \cdot \sin(\omega t)$, který se přenáší na hmotnost m ; pružinou (tuhosti k) a tlumičem s koeficientem tlumení - c . Kmitavý pohyb hmoty je uvažován $x(t) = X \cdot \sin(\omega t - \varphi)$ a to z fázovým posunem φ .



Obr. 2. Systém vystavený nucenému kmitání [20]

Pak celkové posunutí lze popsat diferenciální rovnicí:

$$m \cdot x'' + c \cdot (x' - y') + k \cdot (x - y) = 0 \quad (6)$$

Řešením této rovnice dostaneme:

$$X \cdot [\sqrt{(k - m\omega^2)^2 + c^2\omega^2}] = Y \cdot (\sqrt{c^2\omega^2 + k^2}) \quad (7)$$

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

$$T_d = \frac{X}{Y} = \sqrt{\frac{k^2 + (c \cdot \omega)^2}{(k - m \cdot \omega^2)^2 + (c \cdot \omega)^2}} = \sqrt{\frac{1 + 4 \cdot \zeta^2 \cdot r^2}{(1 - r^2)^2 + 4 \cdot \zeta^2 \cdot r^2}} \quad (8)$$

Kde $\zeta = 0.5 \cdot c / (m \cdot k)^{0.5}$ poměr tlumení, $r = \omega / \omega_n$ je poměr frekvencí a $\omega_n = (k/m)^{0.5}$ je vlastní netlumená frekvence oscilátoru. [20, 21]

Užitím rovnic (4) a (8) je možno získat vztah mezi funkcí přenosového útlumu (D) a transmisibilitou (T_d):

$$D = 20 \cdot \log \frac{1}{T_d} \quad (9)$$

Za podmínky $dT_d/dr = 0$ z rovnice (8) můžeme získat frekvenční poměr r_0 kde má index transmisibility (přenosu mechanického kmitání) své maximum (nebo funkce přenosového útlumu minimum). [21]

$$r_0 = \frac{\sqrt{\sqrt{1 + 8 \cdot \zeta^2} - 1}}{2 \cdot \zeta} \quad (10)$$

Je zřejmé, že lokální extrémů indexu transmissibility nebo přenosové funkce se s rostoucím poměrem tlumení ζ posouvají k nižším hodnotám frekvenčního poměru r_0 . [21]

V gumárenském průmyslu představuje metoda měření funkce přenosového útlumu nedestruktivní testovací metodu oproti tahovým zkouškám. S rostoucí tuhostí pryže klesá hodnota poměru tlumení ζ a minimum funkce přenosového útlumu se posouvá k vyšším hodnotám frekvenčního poměru r_0 a u měkkých pryží je tomu naopak. [21]

Mohou nastat tři případy výsledků indexu přenosu mechanického kmitání T_D

$T_D > 1$ dochází k rezonanci

$T_D = 1$ dochází k přenosu vibrací

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

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Hlavní část dizertační práce je věnována modifikací siliky v bezsazových a sazových směsí

4.1 Použité materiály

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

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

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

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

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

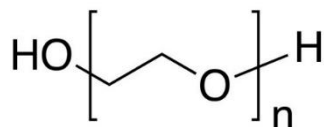
Nytex 810 – Změkčovač, naftenický olej od výrobce Nynas Stockholm Sweden.

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

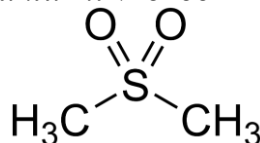
TBBS - N-terc-butyl-benzothiazol sulfonamid (TBBS) od Duslo a.s. (Šaľa, Slovensko)

Modifikátory plniva – Použitými modifikátory plniva byly: TEOS – Tetraethylortosilan, (Dále v textu uváděn jako TEOS) a TESPT – Bis(trietoxysilylpropyl)tetrasulfan. (Dále v textu uváděn jako TESPT). Tento silan byl použitý za účelem porovnání silanů.

Polyetylen glykol (PEG) s molekulovou hmotností 12000 a Dimetylsulfon (CH₃)₂SO₂ dále v textu uváděn jako (DMSO₂). Jejich strukturní vzorce jsou uvedeny na Obr. 3 – 4.



Obr. 3. Strukturní vzorec PEG



Obr. 4. Strukturní vzorec DMSO₂

4.2 Použité metody testování

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

Stanovení strukturní pevnosti - ČSN ISO 34 – 1, typ zkušební tělíska trousers, rychlost posuvu 100 mm.min⁻¹. Jako zkušební zařízení byl použit přístroj Tensometr T10D od firmy Alpha Technologies. Počet testovaných tělísek byl 5 na typ pryže. Měřeno při pokojové teplotě (23 °C).

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

Stanovení odrazové pružnosti – Podle normy ISO 4662 standard. Použitá metoda podle Schoba. Tloušťka vzorků byla 6 mm, dvě zkušební tělíska. Měří se tři hodnoty na každém zkušebním tělese. Je pak vypočten medián a výsledkem je průměr z těchto dvou mediánů. Testovací teplota 23 °C.

Stanovení vulkanizačních charakteristik - Měření vulkanizačních charakteristik probíhalo na vulkometru Premier MDR od společnosti Alpha Technologies (Dayton, Ohio, USA). Z vulkanizačních charakteristik byly určeny parametry vulkanizace a to, bezpečnost směsi (scorch t_{s1}), minimum (M_L) a maximum (M_H) krouticího momentu a optimum vulkanizace (t₉₀).

Stanovení plynopropustnosti - Provedeno podle normy ČSN 64 0115. Použitá metoda konstantního objemu, pro testovací teplotu 40 °C. Použitý přístroj je vyrobený univerzitou UTB a je sestaven z tlakové komory a čidla. Komora je oddělena polymerní membránou (vzorkem) na dvě části. První část je natlakovaná příslušným médiem a na druhé straně je vakuum. Molekuly permeantu difundují přes vzorek do vyevakuované části, kde je zapojeno čidlo, které zaznamenává přírůstek tlaku. Zkušební vzorek se vloží do zkušební komory a nechá se 16 hod. před samotným měřením odevakuovat. Následně probíhá vlastní měření. V tomto případě byl zkušební plyn zvolen dusík N₂, o čistotě 99,99 %. Měření se provádí 4x pro jeden vzorek do ustáleného průchodu plynu. Výsledkem je průměr permeačního koeficientu ze čtyř měření. Výpočet permeačního koeficientu se počítá podle vzorce:

$$P_e = \frac{dp \cdot V \cdot X}{dt \cdot R \cdot T \cdot A} \quad (11)$$

Kde:

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

V – objem nízkotlaké komory [m³]

X – tloušťka vzorku [m]

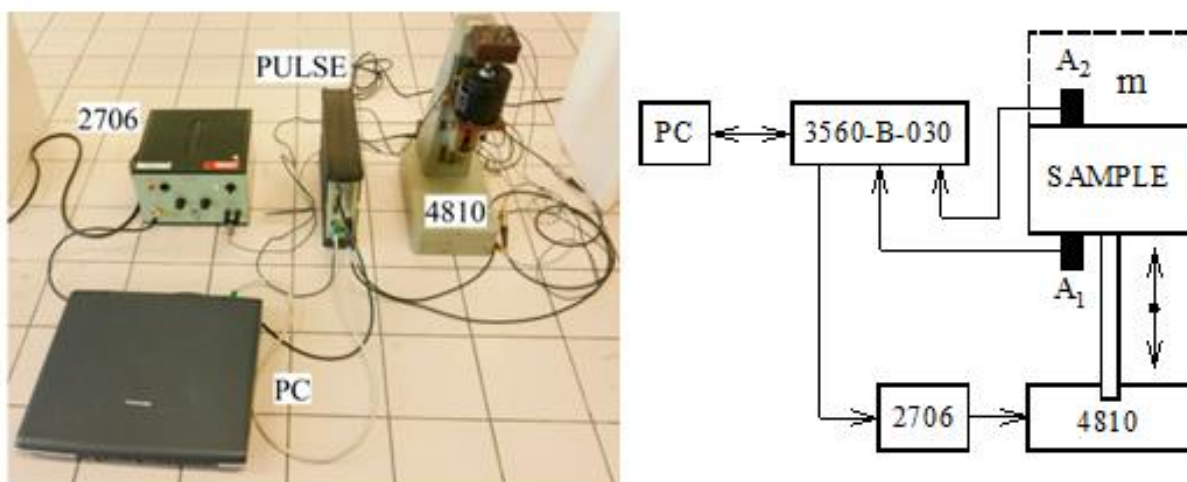
R – molární plynová konstanta [$8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$]

T – termodinamická teplota experimentu [K]

A – plocha vzorku [m^2]

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

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



Obr. 5. Schéma měřicího zařízení

Podle rovnice (9) byl vypočten index přenosu mechanického kmitání T_D (anglický název displacement transmisibility).

Stanovení síťové hustoty vulkanizátu – Použitá metoda rovnovážného bobtnání. Byly použity vzorky o rozměrech $30 \times 20 \times 2 \text{ mm}$. Testovala se tři zkušební tělíska, při teplotě $23 \text{ }^\circ \text{C}$. Výsledkem je průměr ze tří stanovení. Vzorek o počáteční hmotnosti m_0 se nechá v toluenu nabobtnat do rovnovážného stavu v příslušném rozpouštědle. Pro polární kaučuky se používají polární rozpouštědla a pro nepolární se používají nepolární rozpouštědla. V našem případě – pro SBR kaučuk byl zvolen toluen. Po nabobtnání do rovnovážného stavu se získá

hmotnost m_q . Z hodnot m_o a m_q se vypočítá z Flory-Rehnerovy rovnice pro plněné systémy síťová hustota vulkanizátu.

$$v(\text{mol. cm}^{-3}) = \frac{-V[\ln(1-V_r)+V_r+\chi V_r^2]}{\sqrt[3]{V_{ro}^2 V_r} - 0,5 \cdot V_r} \quad (12)$$

Kde:

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

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

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

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

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

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

4.3 Příprava zkušebních vzorků

Příprava zkušebních vzorků probíhala lisováním na hydraulickém dolnotlakém vulkanizačním lise při 20 MPa. Byly zde připraveny vzorky na testování fyzikálně mechanických vlastností a plynopropustnosti. Lisování směsí probíhalo při teplotě 165 °C po dobu t_{90} optimum vulkanizace zjištěnou z vulkanizačních parametrů.

Vzorky pro lisování mechanických vlastností měly tvar destičky s rozměry 150 × 150 × 2 mm a pro vzorky na stanovení plynopropustnosti byla použita destička s rozměry 150 × 150 × 1 mm. Z vylisovaných destiček byly vysekány na hydraulickém vysekávacím stroji zkušební tělíska (pro mechanické vlastnosti lopatky S2 a pro plynopropustnost destička kruhového tvaru o tloušťce 1 mm).

Vzorky pro tlumení vibrací – měření indexu přenosu mechanického kmitání T_D měli tvar destičky o tloušťce 10 mm. Lisování proběhlo při dané teplotě po dobu optima t_{90} . Přídavek na dobu lisování byl kvůli prohřátí $t_{90} + 0,5 \text{ min/1mm}$ tloušťky.

4.4 Experimenty

Hlavní část dizertace je zaměřená na modifikaci siliky vlivu na mechanické a bariérové vlastnosti vulkanizátů

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

a) Vliv modifikované siliky na vlastnosti SBR vulkanizátů

Cílem bylo vyzkoumat vliv modifikace plniva siliky – KS 408 prostřednictvím silanu (TEOS) a dalšími modifikátory na plynopropustnost a mechanické vlastnosti v SBR – 1500 kaučuku a dále se zaměřit na jiné typy modifikátorů (polyalkoholy, DMSO₂) a porovnat tyto modifikátory se silanem.

Způsoby modifikace plniv a příprava směsí

Modifikace plniv silany – Použitá plniva pro modifikaci byla Silika – KS 408, kaolin KKA a použitými silany byly TEOS a TESPT. Silan TEOS byl použitý v koncentracích 0; 3; 8 a 15 % na hmotnost plniva (tj. 0,00; 0,93; 2,30 a 2,29 DSK) a u silanu TESPT byla použita pouze doporučená jedna koncentrace a to 2 % na hmotnost siliky. Pro kaolin se koncentrace TEOS pohybovaly 0; 3; 8; 10 a 25 % na hmotnost plniva (tj. 0,00; 0,93; 2,3; 3,34 a 10,00 DSK). Receptura kaučukové směsi je uvedena v Tab. 1. Míchání probíhalo v hnětiči Pommini při 150 °C za účelem dosažení správné silanizace siliky. Po odležení následovalo přimíchání vulkanizačního systému na dvouválci. Poměr otáček 12:15. Časové schéma silanizace a přidávání jednotlivých položek v průběhu míchání je uvedeno v Tab. 2.

Modifikace PEG a DMSO₂ – Modifikace těmito látkami byla provedena pro siliku a prováděla opět v hnětiči dle časového záznamu uvedeného v Tab. 2. Koncentrace obou modifikátorů byly 0; 7; 10 a 25 % na hmotnost použitého plniva (tj. po přepočtu 0,00; 2,26; 3,34 a 10,00 DSK). Vulkanizační systém byl přimíchán na dvouválci. Rámcovou receptura kaučukových směsí ukazuje Tab. 1.

Tab. 1. Receptura kaučukové směsi

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

Tab. 2. Časový záznam míchání kaučukových směsí

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

Další zpracovávání kaučukových směsí proběhlo až po 24 hodinovém odležení.

Ze zamíchaných kaučukových směsí byly stanoveny parametry vulkanizace (M_H , M_L a optimální doba vulkanizace t_{90}) při teplotě 150 °C. Byly připraveny zkušební vzorky na tahové vlastnosti S2, strukturní pevnost a plynopropustnost.

Výsledky

Výsledky z mechanických zkoušek můžeme vidět v Tab. 3. Jsou zde uvedeny hodnoty modulu při 300% prodloužení (M_{300}), pevnost v tahu (σ_B), tažnost (ϵ_B),

tvrdost a odrazová pružnost (R). Závislost pevnosti v tahu a tažnosti na koncentraci použitých modifikátorů ukazuje také Graf. 1. Můžeme zde pozorovat, že u modifikovaného plniva bylo dosaženo vyšších pevnosti v tahu oproti nemodifikovanému plnivu.

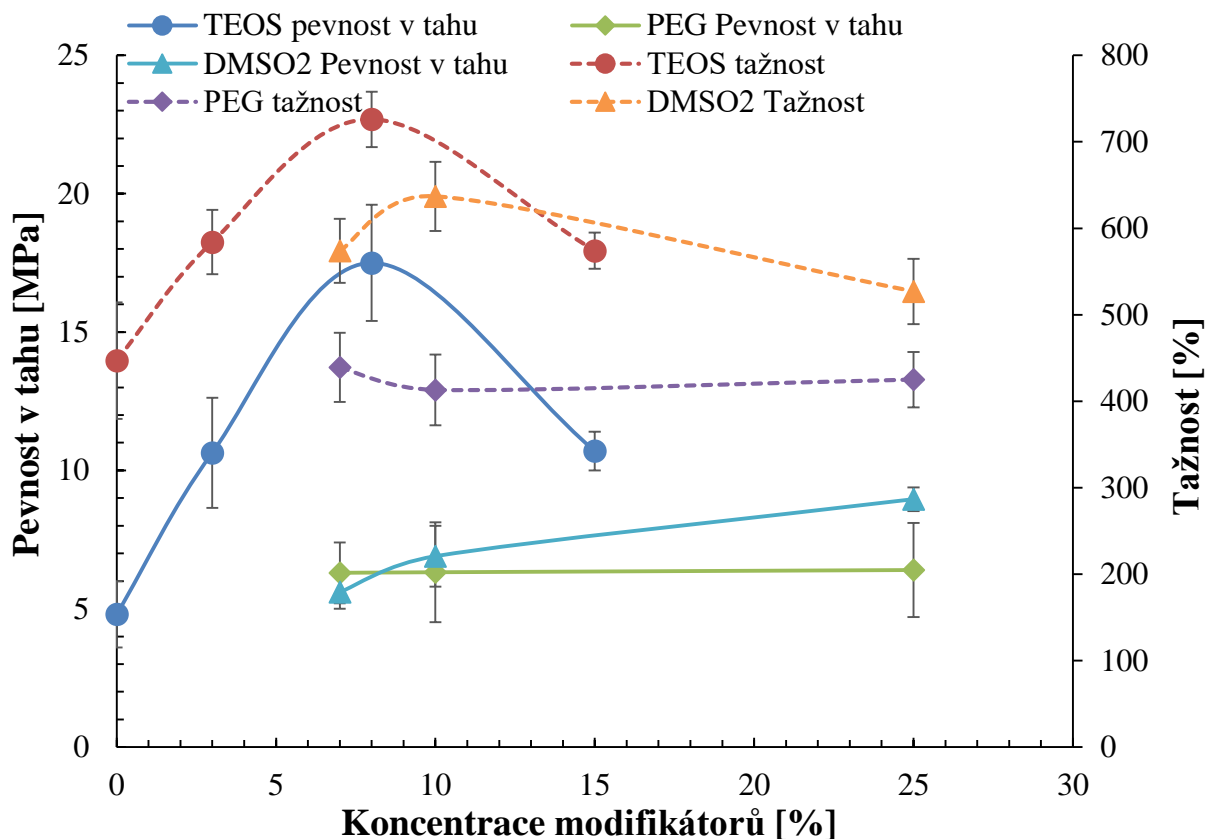
Největší změny pevnosti v tahu můžeme pozorovat u směsi se silikou modifikovanou TEOS. Zde dochází s rostoucí koncentrací TEOS k výraznému růstu pevnosti v tahu. Nejvyšší hodnota pevnosti v tahu (17,5 MPa) byla dosažena pro koncentraci 8 % TEOS, což je asi o 6 MPa více než pevnost v tahu pro nemodifikovanou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

Hodnoty tvrdosti se pohybují v rozmezí 58 – 63 ShA. Nejvyšší hodnota tvrdosti pro směs se silikou byla dosažena pro 8 % TEOS. U siliky modifikované DMSO₂ můžeme také pozorovat růst pevnosti v tahu a to už pro koncentraci 7 % DMSO₂ kde se tato hodnota pohybuje kolem 5,6 MPa, což je asi o 1 MPa vyšší hodnota než u nemodifikované siliky. Nejvyšší hodnota pevnosti v tahu (9 MPa) pro směs se silikou modifikovanou DMSO₂ byla dosažena pro koncentraci 25 % DMSO₂ je to asi dvojnásobně vyšší hodnota než u nemodifikované siliky. Pro tuto koncentraci byla také zaznamenána vyšší hodnota M_{300} (kolem 4,1 MPa). S rostoucím množstvím DMSO₂ je zřejmý vzrůst tažnosti podobně jako u silanu. Nejvyšší hodnota tažnosti (kolem 637 %) byla zaznamenána pro koncentraci 10 % DMSO₂. U směsi se silikou modifikovanou PEG můžeme také pozorovat vyšší hodnoty pevnosti v tahu oproti nemodifikované silice. Zde však s rostoucí koncentrací modifikátoru PEG není růst pevnosti v tahu příliš výrazný. Tyto pevnosti v tahu se pohybují pro všechny koncentrace PEG kolem 6,3 MPa. Oproti nemodifikované silice je to asi o 1,5 MPa vyšší hodnota.

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

Tab. 3. Mechanické vlastnosti směsí s modifikovanou silikou

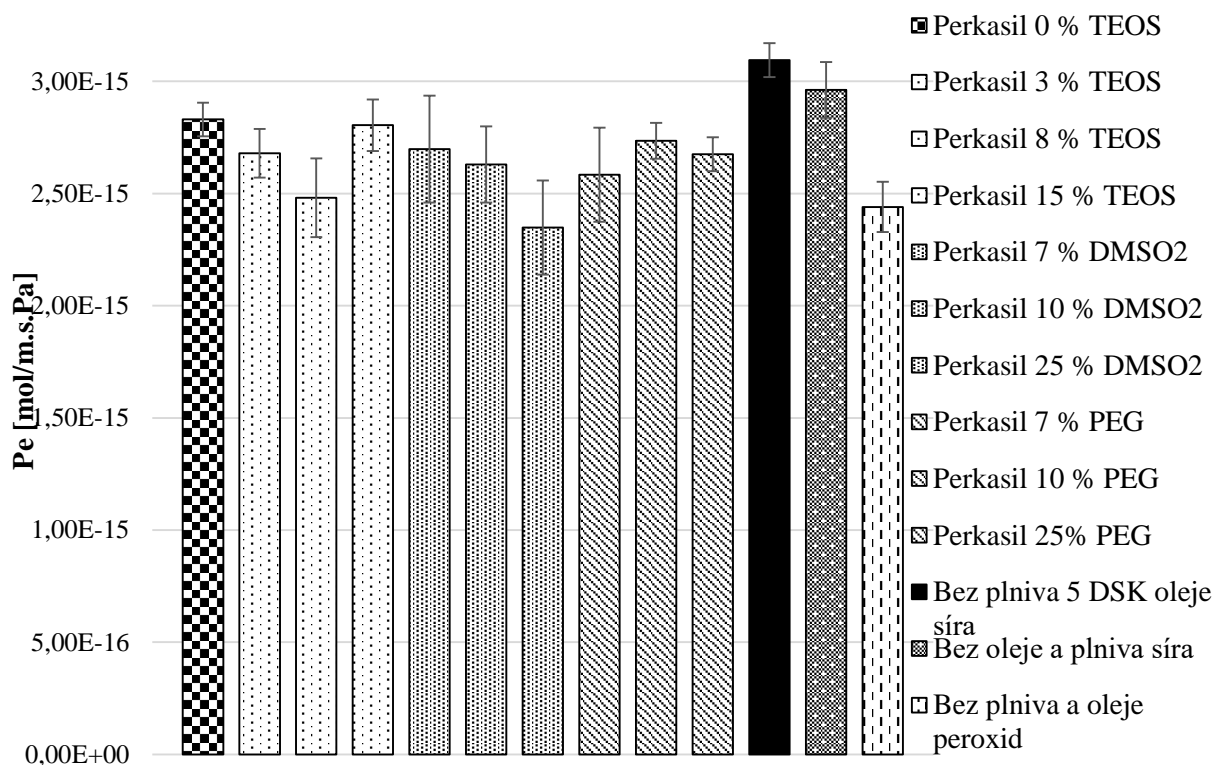
Směs	M₃₀₀ [MPa]	σ_B [MPa]	ε_B [%]	Tvrđost [ShA]	R [%]
Perkasil 0% TEOS	3,1±0,2	4,8±1,2	447 ±67	58±1	44±1
Perkasil 3 % TEOS	3,6±0,4	10,6±1,9	584±109	60±1	43±1
Perkasil 8 % TEOS	4,2±0,4	17,5±4,1	726 ±127	63±1	42,5±1
Perkasil 15 % TEOS	3,9±0,2	10,7±2,3	574 ±118	61,5±1	43±1
Perkasil 25 % TESPT	0,0	10,6±0,7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



Graf. 1. Závislost pevnost v tahu a tažnosti na koncentracích modifikátorů

Výsledky plynopropustnosti pro jednotlivé směsi ukazuje Graf. 2. Kromě vlivu plniv a modifikátorů byl zde také zahrnut vliv oleje na plynopropustnost. Jak můžeme v grafu vidět, nejvyšší hodnota permeačního koeficientu ($3,09 \text{ fmol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$) byla zaznamenána pro směs neobsahující žádné plnivo s obsahem 5 DSK oleje (původní množství jako v receptuře). Nižší hodnota permeace ($2,96 \text{ fmol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$) můžeme pozorovat pro tutéž směs bez oleje. Pro směsi se silikou byla pozorována hodnota permeačního koeficientu pro nemodifikovanou siliku ($2,83 \text{ fmol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$). Nízká hodnota permeace ($2,48 \text{ fmol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$) pro směsi se silikou byla zaznamenána pro směs s obsahem 8 % modifikátoru TEOS. Tato koncentrace TEOS je doporučena výrobcem silanu. Při obsahu 15 % TEOS již dále hodnota permeace vzrostla (na $2,8 \text{ fmol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$).

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



Graf. 2. Plynopropustnost směsí s modifikovanou silikou pro N_2 , $T = 40$ °C, $\Delta p = 4$ bary

b) Modifikace siliky – KS - 408 pomocí $DMSO_2$ v sazových směších

Modifikátor $DMSO_2$ ve směších se silikou (Perkasil – KS – 408) poskytl jako druhý po TEOS silanu dobré mechanické vlastnosti a nízkou plynopropustnost vulkanizátu, proto byl následně vybrán pro další výzkum zaměřený na chování modifikované siliky pomocí $DMSO_2$ v sazových směších.

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

Hlavním cílem této sekce bylo

- Příprava směsí s modifikovanou silikou se sazemi N 110 pomocí $DMSO_2$ kde modifikace byla provedena dvěma způsoby
- Modifikace SBR kaučuku maleinanhydridem
- Porovnání mechanických vlastností jednotlivých směsí
- Sledování chování vulkanizátů při nízkých deformacích na RPA a DMA
- Sledování vlivu modifikace siliky $DMSO_2$ a MSBR na plynopropustnost a tlumení mechanických vibrací

- Na základě dosažených výsledků porovnání způsobu modifikace siliky DMSO₂
- Porovnání dosažených výsledků s M-SBR a srovnání z TEOS silanem v sazových směsích

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

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

Modifikátor pro SBR kaučuk byl maleinanhydrid v koncentraci 5 DSK.

Způsoby modifikace plniva siliky KS - 408 a příprava směsí

Obecnou recepturu kaučukových směsí můžeme vidět v Tab. 4. Modifikátor byl použit DMSO₂ a to v různých koncentracích dle postupu modifikace A a B. Postupy modifikace jsou popsány níže. Receptura kaučukových směsí s maleinanhydridem je podobná jakov Tab. 4. s rozdílem přidaného maleinanhydridu v množství 5 DSK. Zde proběhla modifikace siliky postupem A.

Tab. 4. Obecná receptury kaučukových směsí

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

Způsob modifikace siliky – metoda A

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

modifikované touto metodou budou dále v textu označovány písmenem A za modifikátorem, např. 15 % DMSO₂ – A).

Tab. 5. Způsob modifikace plniva metodou A + záznam míchání

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

Způsob modifikace siliky – metoda B

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

DMSO₂ ve směsích s roubovaným SBR pomocí maleinanhydridu

Příprava roubovaného SBR pomocí maleinanhydridu probíhala v hnětiči podle časového záznamu v Tab. 6. při míchání směsi o teplotě 160 °C. Zde se na použitý SBR v průběhu míchání částečně naroubuje maleinanhydrid. Další přísadou byl zde modifikátor siliky DMSO₂ v koncentracích 0; 15 a 25 % na hmotnost siliky. Ten byl přidán do hnětiče společně se silikou v průběhu míchání tedy jako v metodě A. Časový záznam je uveden v Tab. 6. (Směsi s maleinanhydridovým SBR budou dále v textu označovány písmenem M za modifikátorem, např. 15 % DMSO₂ – M).

Tab. 6. Časový záznam míchání směsí s maleinanhydridem

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

Dále byla pro srovnání připravená směs s TEOS pro 8% koncentraci na hmotnost siliky. Míchání probíhalo podobně jako v metodě A viz. Tab. 5. pouze s rozdílem teploty v hnětiči, která byla 150 °C. Ostatní příprava probíhala stejným způsobem. (Tato směs bude v textu značena jako TEOS saze srovnání).

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

Lisování probíhalo na hydraulickém lise při 165 °C a tlaku 20 MPa po dobu $t_{90} + 1$ min na milimetr tloušťky. Po vylysování byly opět připraveny zkušební vzorky na testování požadovaných vlastností popsané v popsané v kapitole 4.3 příprava zkušebních vzorků. Pro testování zvukových vlastností – indexu transmisibility (T_D) měli tloušťku 10 mm a průměr 100 mm.

Výsledky

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

U směsí připravené metodou B se hodnoty M_{300} a pevnosti v tahu mění následovně. Pro 15 % DMSO_2 jsou přibližně srovnatelné jako u metody A. Hodnota M_{300} Pro 15 % DMSO_2 je (asi o 0,8 MPa) vyšší než pro stejnou koncentraci u metody A. Pevnost v tahu je zde (asi o 0,3 MPa) nižší než u metody A. Pro 25 % DMSO_2 - B můžeme zaznamenat nižší M_{300} i pevnosti v tahu než u metody A. M_{300} je zde (asi o 1 MPa) nižší a pevnost v tahu (asi o 3,2 MPa) nižší než u metody A. Pro metodu B můžeme také zaznamenat nižší tažnosti kolem 470 % oproti metodě A.

U směsí s naroubovaným maleinanhydridem můžeme pozorovat dosažení vyšších M_{300} , pevnosti v tahu a nižší tažnosti. Zde dochází s rostoucí koncentrací DMSO_2 k poklesu M_{300} , růstu pevnosti v tahu a tažnosti. Nejvyšší hodnota M_{300} (15,3 MPa) byla dosažena pro 0 % DMSO_2 . Tato hodnota je zároveň velmi blízko dosažené pevnosti v tahu (15,6 MPa). Oproti 0 % DMSO_2 tedy neroubovanému SBR je hodnota M_{300} asi o 8 MPa vyšší a pevnost v tahu je jen o 0,4 MPa nižší. Modifikací 15 % DMSO_2 byla zaznamenána M_{300} (asi o 1 MPa) nižší a pevnost v tahu (asi o 0,5 MPa) vyšší než pro 0 % DMSO_2 . Největší rozdíly můžeme pozorovat pro 25 % DMSO_2 , kde dosažená hodnota M_{300} se pohybuje (kolem 10,4 MPa) a hodnota pevnosti v tahu je zde nejvyšší (kolem 17 MPa) ze všech směsí. V porovnání ze směsí 25 % DMSO_2 - A je to (asi o 2 MPa) vyšší hodnota a (asi o 5,3 MPa) vyšší hodnota než u směsi 25 % DMSO_2 - B. Přidáním 25 % DMSO_2 k roubovanému kaučuku se tažnost zvýšila (asi o 129 %) než u nemodifikované siliky v roubovaném maleinanhydridovém SBR kaučuku.

Můžeme si také všimnout, že pro 0 % DMSO_2 - M bylo dosaženo vyššího M_{300} (asi 7,6 MPa) a podobné pevnosti v tahu (15,6 MPa) jako pro silanizovanou siliku silanem TEOS v sazových směsí pro doporučenou koncentraci 8 % na siliku. Modifikací siliky pomocí DMSO_2 v roubovaném SBR kaučuku dochází k růstu pevnosti v tahu a tažnosti. Pro 25 % DMSO_2 je dosažená pevnost v tahu (asi o 1,6 MPa) vyšší a M_{300} (asi o 2,8 MPa) vyšší než u TEOS. Tažnosti jsou srovnatelné, kde tažnost pro 25 % DMSO_2 - M je jen (asi o 17 %) nižší než u TEOS.

Nejnižší hodnotu tvrdosti (45 ShA) můžeme zaznamenat pro 0 % DMSO_2 . Modifikací siliky DMSO_2 se hodnoty tvrdosti obecně zvýšily, pohybují se v rozmezí (55-59 ShA) nezávislé na způsobu modifikace. Nejvyšší hodnota tvrdosti (60 ShA) byla zaznamenána pro 15 % DMSO_2 - M. Dosažená hodnota tvrdosti (57 ShA) pro 25 % DMSO_2 - M je srovnatelná z tvrdostí pro TEOS kde se pohybuje (kolem 56 ShA).

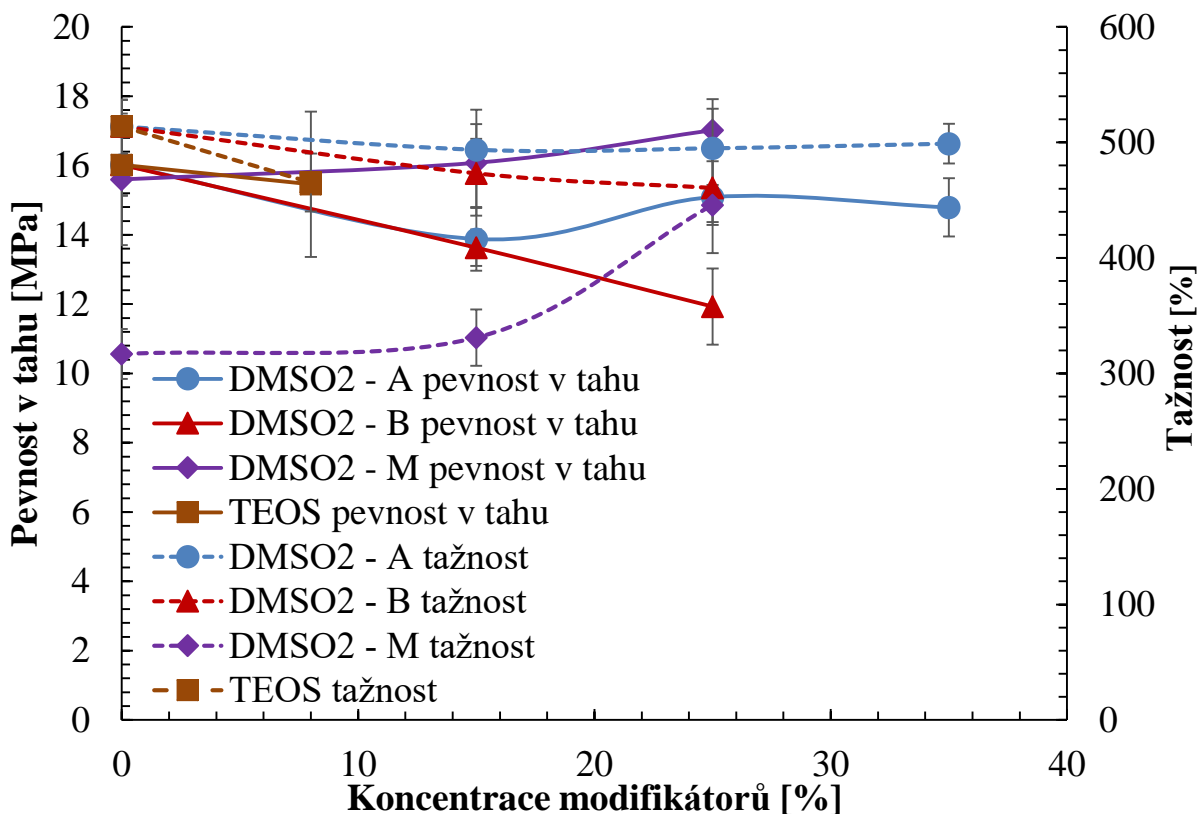
Hodnoty odrazové pružnosti se u metody A pohybují kolem 31 %. Vyšší odrazivost můžeme zaznamenat pro metodu B, kde se pro obě koncentrace DMSO_2 pohybuje (kolem 35,5 %).

Nejvyšší hodnoty odrazových pružností můžeme zaznamenat pro roubovaný SBR maleinanhydridem. Nejvyšší hodnota (44 %) byla zaznamenána pro 0 % DMSO_2 - M. S rostoucí koncentrací DMSO_2 dochází k poklesu odrazové pružnosti. Pro 15 % DMSO_2 se pohybuje (kolem 42 %) a pro 25 % (kolem 40 %).

Zde si opět můžeme povšimnout, že tato hodnota tvrdosti pro 25 % DMSO₂ - M je blízká k hodnotě odrazivosti pro TEOS, kde je dosažená odrazová pružnost (kolem 38 %).

Tab. 7. Mechanické vlastnosti směsí s modifikovanou silikou pomocí DMSO₂

Směs	M ₃₀₀ [MPa]	σ _B [MPa]	ε _B [%]	Tvrđost [ShA]	R [%]	v 10 ⁵ [mol.cm ⁻³]
0 % DMSO₂	7,3±0,6	16,0±0,9	514±23	45±1	32,75±1	12,1±0,5
15 % DMSO₂ -A	6,7±0,3	13,9±0,9	494±22	58±1	31±1	10,06±0,4
25 % DMSO₂-A	7,6±0,3	15,1±1,6	495±34	58±1	31±1	10,65±0,6
35 % DMSO₂-A	7,1±0,1	14,8±0,8	499±17	59±1	30±1	9,84±0,4
15 % DMSO₂-B	7,0±0,4	13,6±0,5	473±57	55±1	35,5±1	10,41 ±0,1
25 % DMSO₂-B	6,7±0,3	11,9±1,1	461±29	59±1	35,5±1	9,49 ±0,3
0 % DMSO₂-M	15,3±0,3	15,6±2,8	319±22	59±1	44±1	21,11±0,1
15 % DMSO₂-M	14,2±0,1	16,1±1,5	331 ±24	60±1	42±1	16,94±0,2
25 % DMSO₂-M	10,4±0,3	17,0±0,9	446±17	57±1	40±1	13,10±0,1
TEOS saze srovnání	7,7±0,3	15,5±2,1	465±39	56±1	38±1	



Graf. 3. Závislost pevnosti v tahu a tažnosti na koncentraci modifikátorů

Výsledky strukturální pevnosti (T_s) a porovnání pevnosti v tahu (σ_B) jednotlivých vzorků jsou uvedeny v Tab. 8. Modifikací dochází nejprve k poklesu a následně pak s rostoucí koncentrací modifikátoru DMSO₂ k vzrůstu strukturální pevnosti. Modifikační způsob A vedl k dosažení nižších hodnot strukturálních pevností než u metody B, kde můžeme zaznamenat její vyšší hodnoty. Nejvyšší hodnota strukturální pevnosti ze všech směsí (18 N.mm⁻¹) byla zaznamenána pro směs 25 % DMSO₂ – B. Tato hodnota je asi o 5 N.mm⁻¹ vyšší než pro směs 25 % DMSO₂ – A. Totéž se však nedá říci o pevnosti v tahu, kde naopak pro směs 25 % DMSO₂ – B byla zaznamenána nejnižší hodnota pevnosti v tahu (11,9 MPa).

Nízké hodnoty strukturální pevnosti byly zaznamenány pro směsi s roubovaným SBR kaučukem pomocí maleinanhydridu a to pro 0 a 15 % DMSO₂ – M, kde se pohybují (kolem 9 N.mm⁻¹). Pro směs 25 % DMSO₂ – M již byla hodnota strukturální pevnosti (14,6 N.mm⁻¹) což je (asi o 6 N.mm⁻¹) vyšší hodnota než pro koncentraci 15 %. Pro tuto směs je hodnota strukturální pevnosti zároveň (asi o 2 N.mm⁻¹) vyšší než pro směs s TEOS silanem.

Tab. 8. Vzájemné porovnání pevnosti v tahu a strukturní pevnosti

Směs	σ_B [MPa]	T_s [N.mm ⁻¹]
0 % DMSO₂	16,0±0,9	21,1±3,1
15 % DMSO₂-A	13,9±0,9	13,9±3,0
25 % DMSO₂-A	15,1±1,6	13,4±0,6
35 % DMSO₂-A	14,8±0,8	12,6±0,7
15 % DMSO₂-B	13,6±0,5	14,4±0,2
25 % DMSO₂-B	11,9±1,1	18±0,4
0 % DMSO₂-M	15,6±2,8	9,8±2,0
15 % DMSO₂-M	16,1±1,5	8,1±1,0
25 % DMSO₂-M	17,0±0,9	14,6±0,8
TEOS saze srovnání	15,5±2,1	12,8±0,3

V Tab. 9. můžeme vidět teploty skelného přechodu (T_g) z měření DMA pro směsi připravené metodou A a pro směsi s roubovaným maleinanhydridovým SBR kaučukem. Měřeno pro konstantní deformaci 1 μ m a frekvenci 1 Hz. Můžeme zde pozorovat, že s rostoucí koncentrací DMSO₂ dochází k posunu T_g k nižším hodnotám pro všechny směsi, výraznější pokles můžeme zaznamenat pro směsi připravené metodou A. Pro směs 0 % DMSO₂ byla zaznamenána T_g kolem (-38,7 °C). Nejnižší hodnota T_g (-40,6 °C) byla zaznamenána pro směs 35 % DMSO₂ - A což je (asi o 1,9 °C) nižší hodnota než pro 0 % DMSO₂.

Naopak naroubováním maleinanhydridu na SBR kaučuk způsobilo posun T_g k vyšším hodnotám. Pro směs 0 % DMSO₂ – M byla zaznamenána nejvyšší T_g (- 35,9 °C) což je (asi o 2,8 °C) vyšší hodnota než pro směs 0 % DMSO₂. Modifikací siliky DMSO₂ dochází také k poklesům T_g , ale zde nejsou poklesy tak výrazné jako pro nenaroubovaný SBR kaučuk. Pro 15 % DMSO₂ – M je dosažená T_g (-36,5 °C) což je jen o 0,6 °C nižší hodnota než u 0 % DMSO₂ – M a pro 25 % DMSO₂ – M je T_g (-36,6 °C), což je také jen o 0,7 °C nižší hodnota než u směsi 0 % DMSO₂ – M. Vyšší T_g znamenají vyšší vzájemné interakce plnivo-kaučuk, případně kaučuk-kaučuk tedy vyšší ztužení.

Tab. 9. Teploty skelného přechodu jednotlivých pryžových vzorků

Směs	T_g [°C]
0 % DMSO₂	-38,7
15 % DMSO₂-A	-39,2
25 % DMSO₂-A	-40,4
35 % DMSO₂-A	-40,6
0 % DMSO₂-M	-35,9
15 % DMSO₂-M	-36,5
25 % DMSO₂-M	-36,6

Graf. 4. ukazuje závislost ztrátového úhlu $\tan \delta$ na úhlu deformace, měřeno opět na RPA na z vulkanizovaných vzorcích pro 50 °C a frekvenci 1 Hz. Je zde patrné, že modifikací siliky DMSO₂ dochází k poklesům $\tan \delta$. Výraznější snížení $\tan \delta$ můžeme pozorovat pro modifikaci metodou A, nejvíce pro 15 % DMSO₂ A. O něco vyšší ztráty můžeme zaznamenat pro směsi 25 % DMSO₂ – A a 35 % DMSO₂ – A. Můžeme si všimnout, že zhruba od 40% deformace jsou tyto hodnoty $\tan \delta$ nižší než pro modifikovanou siliku pomocí TEOS.

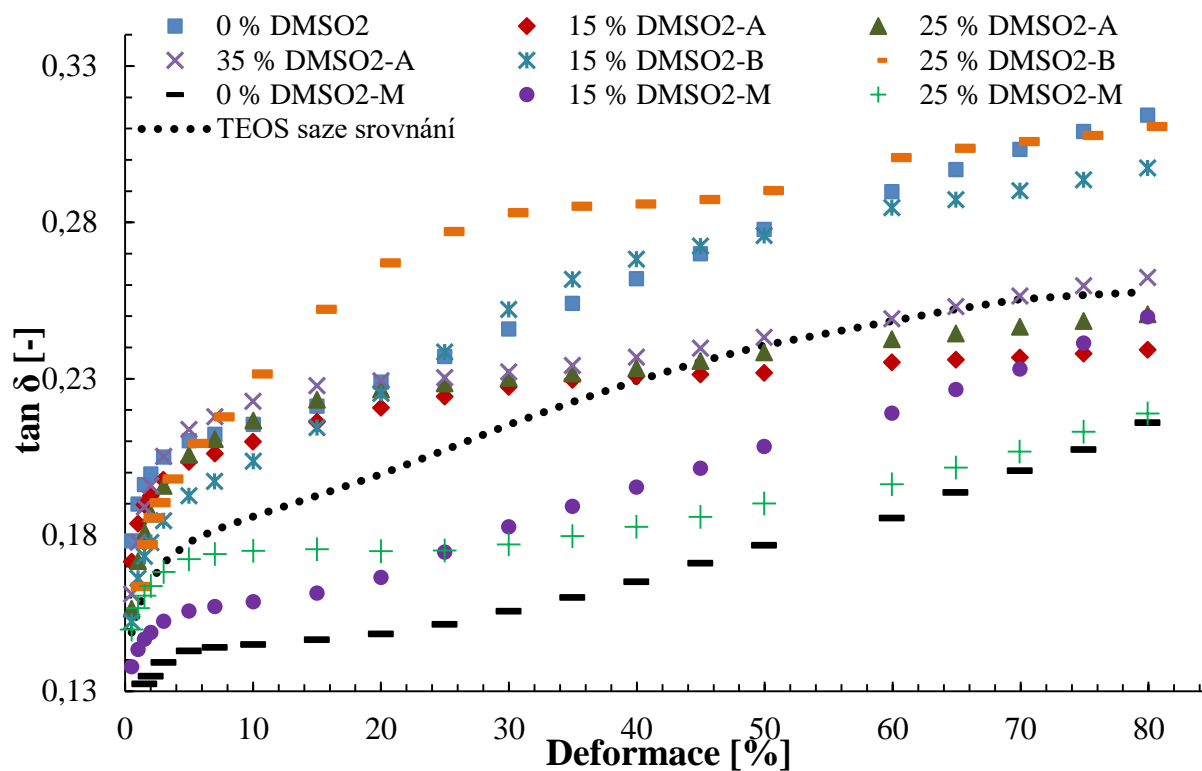
Naopak nejvyšší ztrátový faktor můžeme pozorovat pro směsi s modifikovanou silikou metodou B a to nejvíce pro směs 25 % DMSO₂ – B. O něco nižší ztráty než u této směsi vykazuje směs 15 % DMSO₂ – B. Nižší ztrátový faktor můžeme u této směsi pozorovat zhruba od deformací nad 60 %.

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

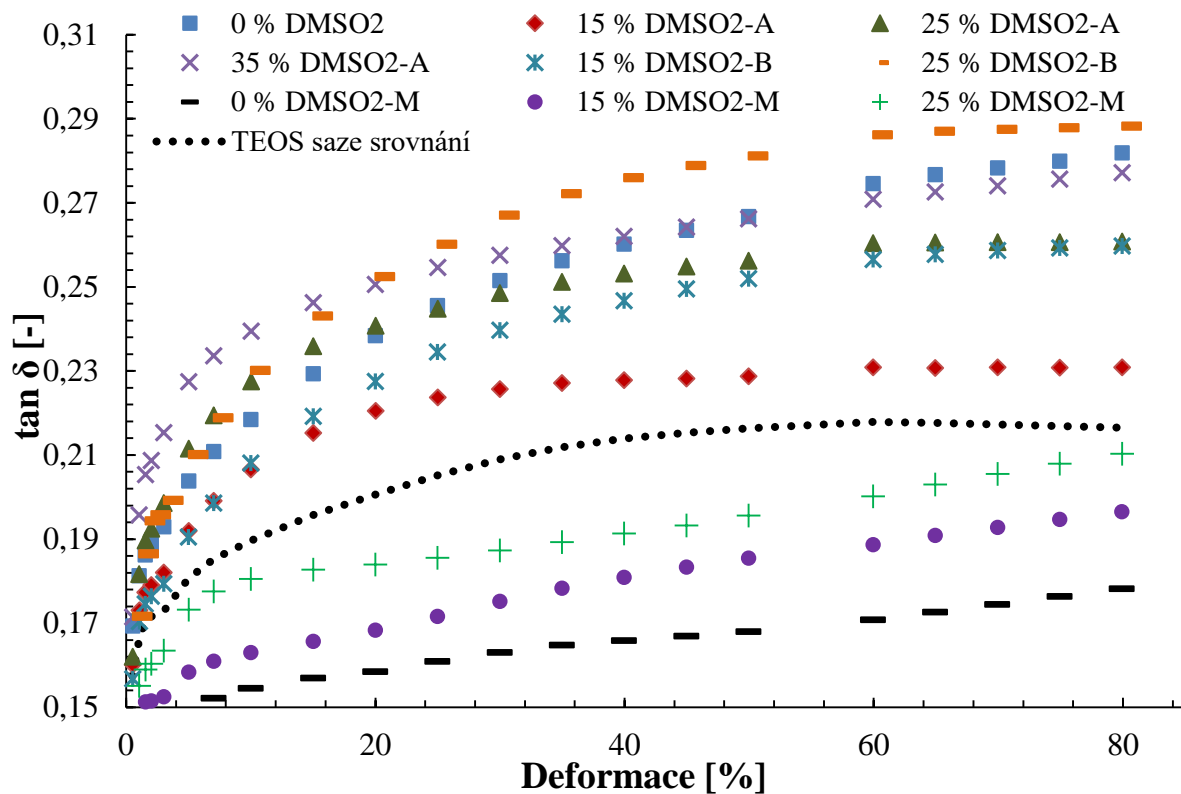
Podobné trendy závislosti můžeme pozorovat i v Grafu. 5. z měření RPA, pro 50 °C, ale vyšší frekvenci 5 Hz. Zde je rovněž patrné, že nejnižší hodnoty $\tan \delta$ můžeme zaznamenat pro směsi s roubovaným SBR kaučukem pomocí maleinanhydridu. Nejnižší průběh $\tan \delta$ vykazuje směs 0 % DMSO₂ – M.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

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

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



Graf. 4. Závislost ztrátového faktoru na deformaci, pro $f = 1 \text{ Hz}$, $T = 50^\circ \text{C}$

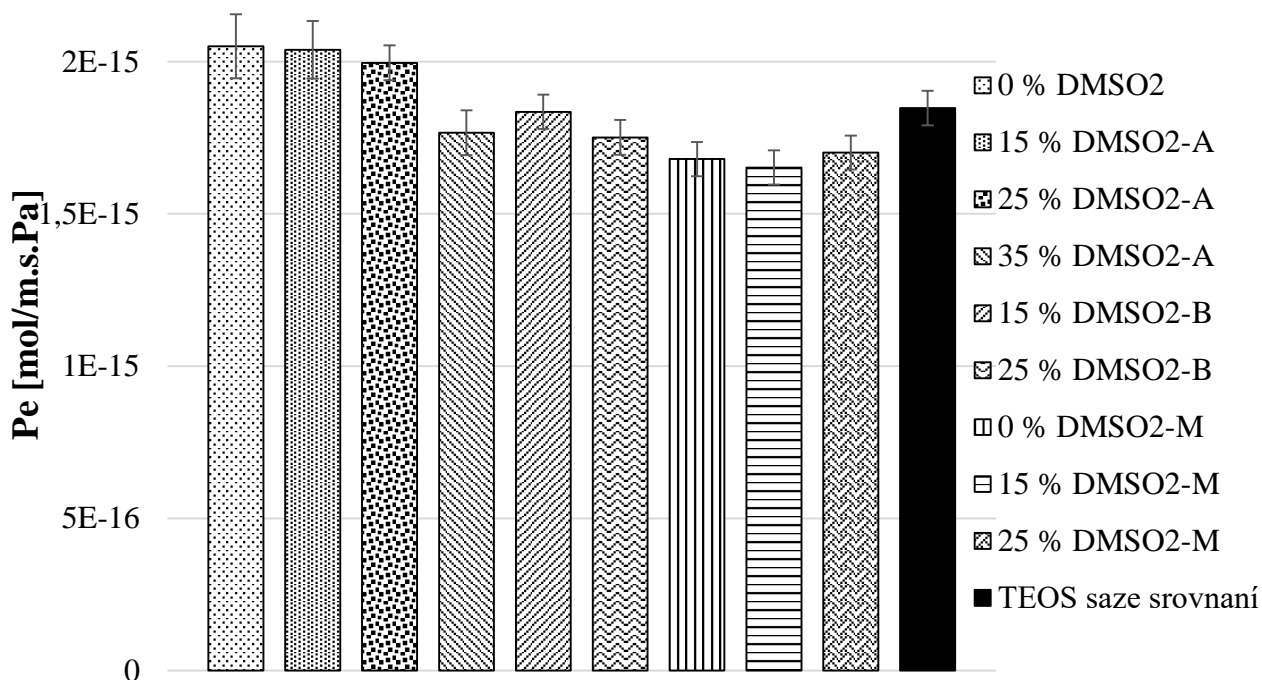


Graf. 5. Závislost ztrátového faktoru na deformaci, pro $f = 5 \text{ Hz}$, $T = 50^\circ \text{C}$

Graf. 6. ukazuje výsledky plynopropustnosti pro směsi se silikou modifikované DMSO₂ způsobem A i B, dále výsledky pro roubovaný SBR kaučuk maleinanhydridem. Měřeno pro dusík, pro 40 °C při rozdílu tlaků 4 bary. Jak je patrné, nejvyšší permeační koeficient (2,05 mol.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹) byl zaznamenán pro směs s nemodifikovanou silikou. O něco nižší hodnota permeace (2,03 mol.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹) pro směs 15 % DMSO₂ – A, následně pro směs 25 % DMSO₂ – A. Pro směs 35 % DMSO₂ – A již došlo k výraznějšímu poklesu permeace, její hodnota pro tuto směs se pohybuje (kolem 1,77 mol.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹), což je asi o 0,3 mol.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹ nižší hodnota než pro 0 % DMSO₂. Můžeme si všimnout, že tato hodnota je zároveň o něco nižší než pro siliku upravenou silanem TEOS (asi o 0,1 mol.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹).

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

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



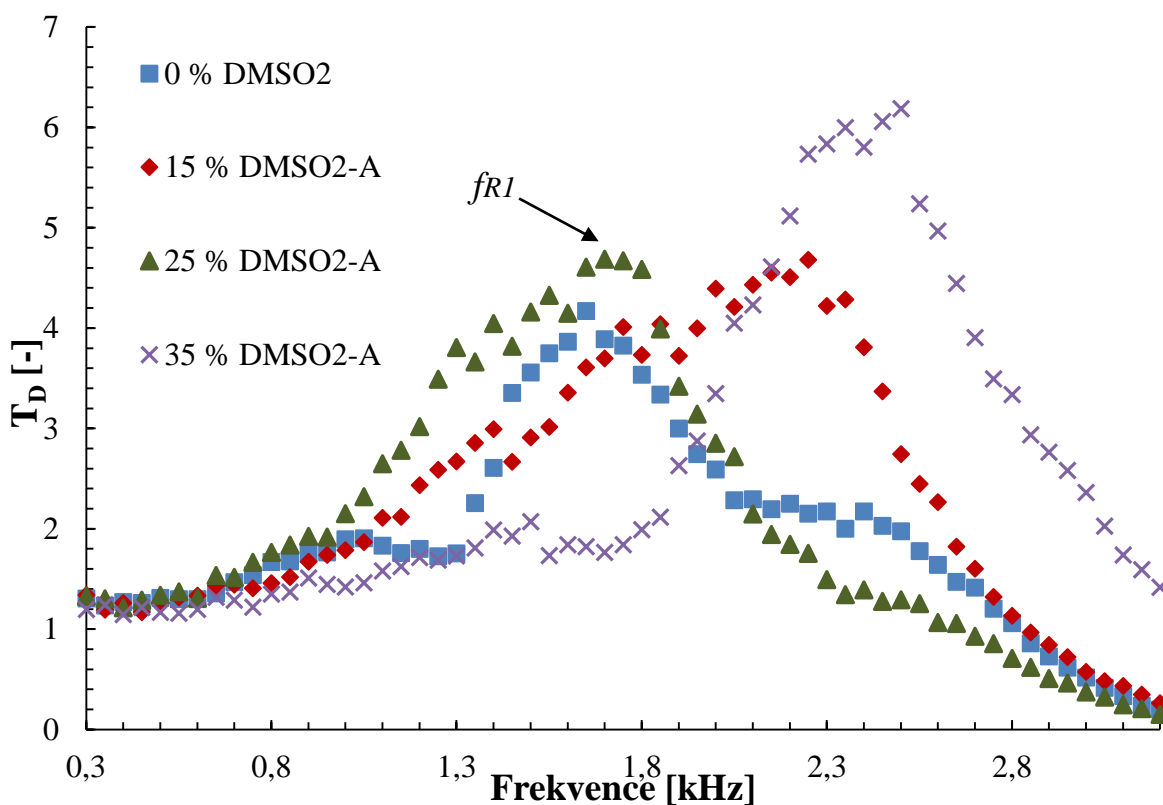
Graf. 6. Plynopropustnost směsí s modifikovanou silikou, $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, N_2 , $\Delta p = 4$ bary

Graf. 7. ukazuje výsledky funkce přenosu mechanického kmitání (T_D) na budící frekvenci. Měřeno bez setrvačné zátěže (0 g) pro vzorky s modifikačním postupem A. Podobně Graf. 8. pro vzorky s modifikačním postupem B. Můžeme pozorovat, že s rostoucí tuhostí pryžových vzorků dochází k posunu maxima první rezonanční frekvence (f_{R1}) – maxima funkce T_D , maximum se posouvá k vyšším frekvencím doprava a klesá schopnost tlumit vibrace. Nejnižší rezonanční frekvence (v okolí 1,25 kHz) byla zaznamenána pro směs 15 % DMSO₂ – B. Z toho plyne, že tato směs nejlépe tlumí mechanické vibrace. Druhá nejnižší rezonanční frekvence (asi 1,55 kHz) byla zaznamenána pro směs 25 % DMSO₂ – B. Vyšší rezonanční frekvence byly zaznamenány pro směs 0 % DMSO₂ a následně směs 25 % DMSO₂ - A, u kterých se pohybuje rezonanční frekvence (kolem 1,75 kHz). Naopak pro směs 15 % DMSO₂ – A byla zaznamenána rezonanční frekvence až kolem 2,15 kHz. Z výsledků vyplývá, že modifikace plniva způsobem B vede k dosažení nižších tuhostí vulkanizátů a tím roste schopnost tlumit mechanické vibrace.

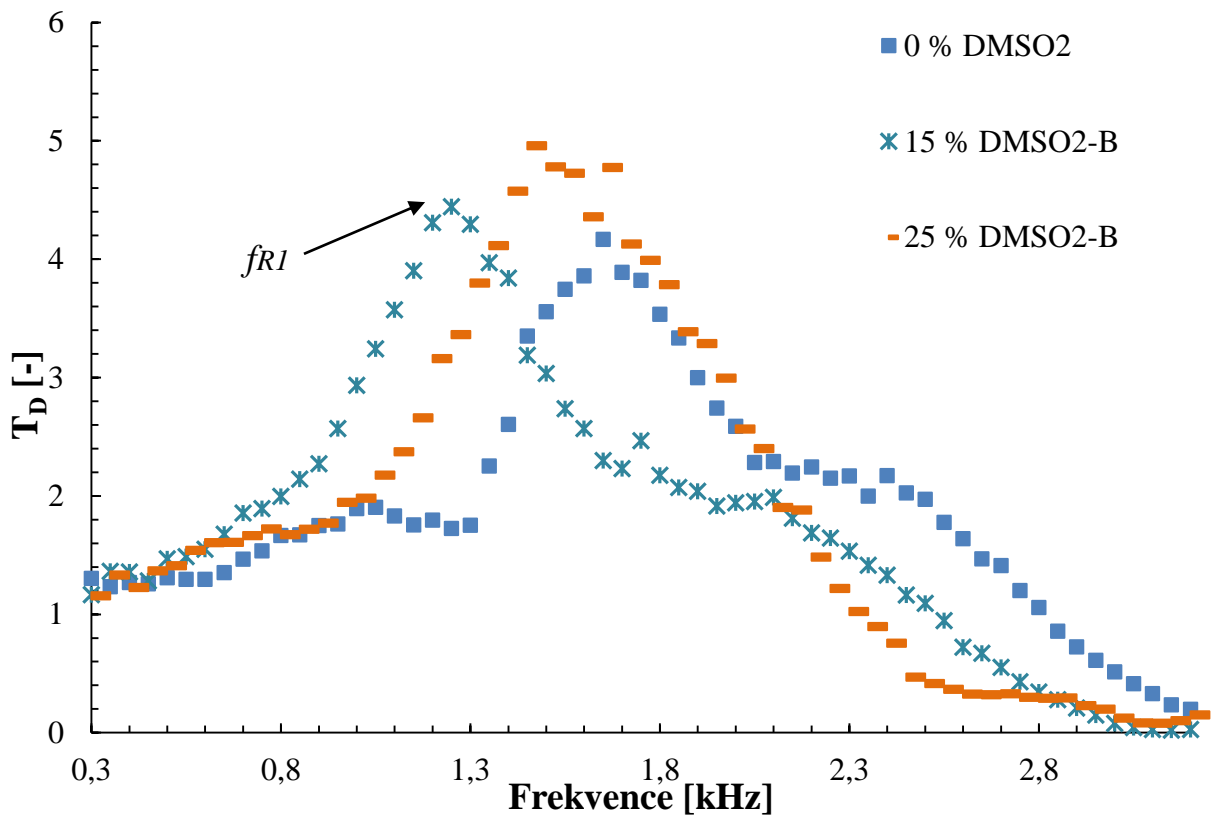
Graf. 9. ukazuje výsledky funkce přenosu mechanického kmitání (T_D) pro vzorky s roubovaným SBR pomocí maleinanhidridu, měřeno také bez setrvačné zátěže. Je zde patrné, že s rostoucí koncentrací DMSO₂ posouvá rezonanční frekvence k vyšším hodnotám. Největší rezonanční frekvence byla zaznamenána pro 25 % DMSO₂ – M (kolem 2,2 kHz) jak můžeme vidět i v Tab. 10. Tento vzorek se tedy vyznačuje vysokou tuhostí což je v souladu i s tahovou zkouškou, kde byla dosažena vysoká pevnost v tahu (17 MPa).

Tab. 10. První rezonanční frekvence (f_{R1}) vzorků s modifikovanou silikou bez zátěže $m = 0$ g

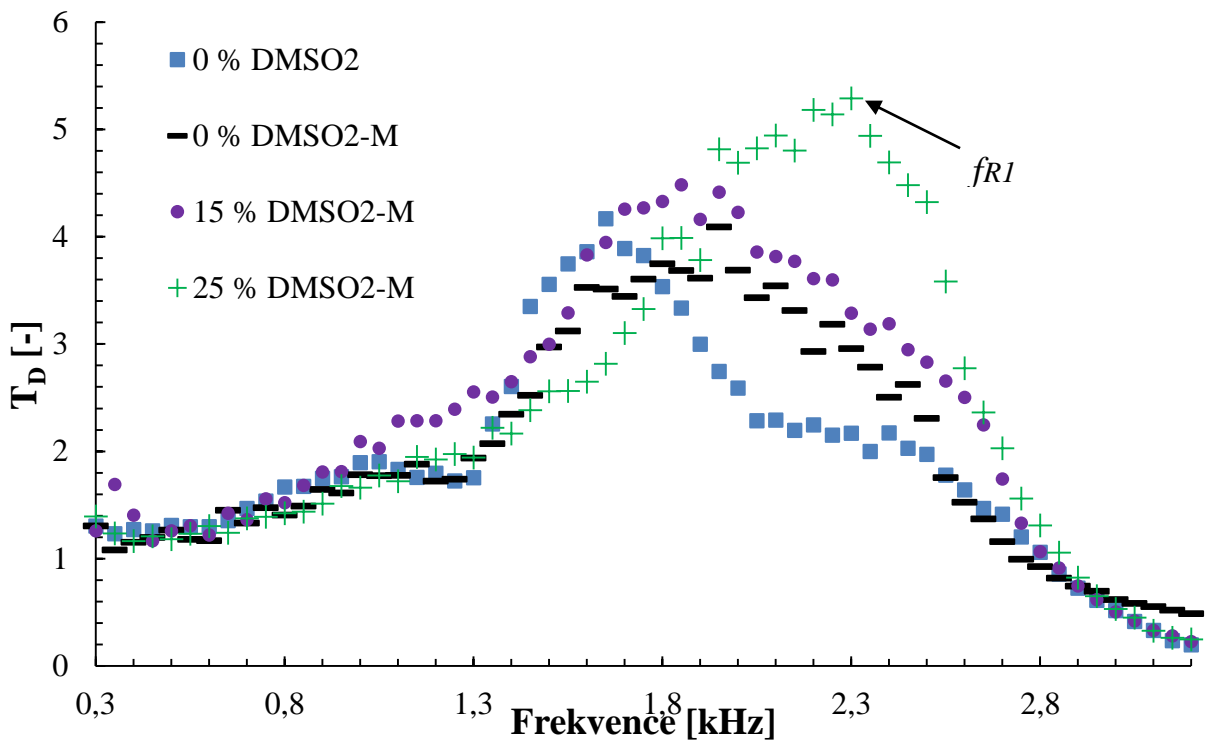
Vzorek	f_{R1} [Hz]
0 % DMSO ₂	1770±15
15 % DMSO ₂ -A	2150±19
25 % DMSO ₂ -A	1750±17
35 % DMSO ₂ -A	2400±19
15 % DMSO ₂ -B	1250±11
25 % DMSO ₂ -B	1550±18
0 % DMSO ₂ -M	1950±15
15 % DMSO ₂ -M	1850±14
25 % DMSO ₂ -M	2200±18



Graf. 7. Frekvenční závislost indexu přenosu mechanického kmitání pro $m = 0$ g pro směsi připravené dle postupu A



Graf. 8. Frekvenční závislost indexu přenosu mechanického kmitání pro $m = 0g$ směsí připravené dle postupu B



Graf. 9. Frekvenční závislost indexu přenosu mechanického kmitání pro $m = 0g$ směsí s roubovaným SBR pomocí maleinanhydridu

5. PŘÍNOS PRÁCE PRO VĚDU A PRAXI

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

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

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

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

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

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

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

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

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

6. ZÁVĚR

Hlavní část práce je zaměřena na modifikaci světlých plniv siliky – KS 408. Cílem bylo výzkum jiných modifikátorů PEG a DMSO₂ pro plnivo siliku v SBR – 1500 kaučuku. Cílem bylo porovnání výsledných vlastností s nejpoužívanějšími silany. Výsledky ukázaly, že modifikátor DMSO₂ poskytl hned po silanech dobré mechanické vlastnosti a nízkou plynopropustnost pro určité koncentrace na hmotnost siliky. Ukázalo se, že výsledné vlastnosti navíc závisí na způsobu modifikace siliky. Modifikací postupem A byly získány vulkanizáty s vyšší pevností v tahu, nižším ztrátovým faktorem $\tan \delta$, než u postupu B. U vzorků s postupem modifikace B byly zaznamenány nižší pevnosti v tahu, nižší plynopropustnost, vyšší ztrátový faktor $\tan \delta$ a nižší tuhost což se projevilo dobrým tlumením mechanických vibrací než u postupu A, kde vzorky vykazovaly z důvodu vyšší tuhosti nižší tlumení mechanických vibrací. Další výhodou modifikátoru DMSO₂ je, že má jen velmi nízkou toxicitu a nepředstavuje tedy zátěž pro životní prostředí.

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

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Mark, James E. Erman, Burak Eirich, Frederick R.. (2005). Science and Technology of Rubber (3rd Edition). Elsevier.
- [2] Rothon, Roger N. Particulate-Filled Polymer Composites (2nd Edition). Smithers Rapra Technology. (2003).
- [3] Ducháček, V. *Polymery: Výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2005. ISBN 80-7080-241-3.
- [4] Mark James E. Erman, Burak Eirich, Frederick R.. Science and Technology of Rubber (3rd Edition). Elsevier. (2005).
- [5] Wypych, George. Handbook of Fillers (3rd Edition). ChemTec Publishing. (2010).
- [6] Rothon, Roger N. Particulate-Filled Polymer Composites (2nd Edition). Smithers Rapra Technology. (2003).
- [7] Zhenghai Tang, Zhang Chengfeng, Zhu Lixin and Guo Baochun. Low permeability styrene butadiene rubber/boehmite nanocomposites modified with tannic acid. *Materials and Design, Elsevier*. (2016).
- [8] *Patent surface-modified Filling Material Composition* [online]. Dostupné z: <https://patents.google.com/patent/US6576160B1/en>
- [9] Krysztafkiewics A., Domka L. and Wieczorek W. The modified talcs as semi-active fillers of rubbers. *Colloid and Polymer Science*. (1985).
- [10] Romero-Sánchez, María D., M.J. Walzak and Torregrosa-Macia. Surface modifications and adhesion of SBS rubber containing calcium carbonate filler by treatment with UV radiation. (2006).
- [11] Park Soo-Jin, Cho and Ryu. Filler–elastomer interactions: influence of oxygen plasma treatment on surface and mechanical properties of carbon black/rubber composites. (2003).
- [12] Usuki A., Tukigase A. and Kato M. Preparation and properties of EPDM-clay hybrids. *Polymer, Elsevier*. (2001).
- [13] F., Carlos a Kenny M. *Modification of Polymer Properties: Gradient in Homopolymers, Blends and Copolymers* [online]. ISBN 978-0-323-44353-1. (2017).
- [14] Kinetická teorie plynu. *Kinetická teorie plynu* [online]. Plzeň

- [15] Ramachandran and V.S. Beaudoin. *Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology* [online]. Noyes. (2001).
- [16] Fauzi rahman Ahmad, A. Mukhlis a M.H. Dzarfan. *Membrane Separation Principles and Applications - From Material Selection to Mechanisms and Industrial Uses*. (2019).
- [17] Amornsakchai Richard A., North Taweechai and M. Alastair. *Introduction to Molecular Motion in Polymers*, Whittles Publishing. (2011).
- [18] Dufresne Alain. *Nanocellulose - From Nature to High Performance* [online]. (2012).
- [19] Lalanne Christian, John Wiley and Sons. *Mechanical Vibration and Shock Analysis, Volume 3 - Random Vibration (3rd Edition)*. (2014).
- [20] Marek Pöschl, Martin Vašina, Petr Zádřapa, Dagmar Měřínská and Milan Žaludek. *Study of Carbon Black Types in SBR Rubber: Mechanical and Vibration Damping Properties. Materials*. (2020).
- [21] Rao Singiresu S. *Mechanical vibrations. 5th ed., Upper Saddle River: Pearson* (2011).

Pozn: Celková dizertační práce obsahuje 47 referencí. Teze mají z důvodu shrnutí 21 referencí.

SEZNAM OBRÁZKU

Obr. 1. Vliv struktury polymeru na difuzi přes polymerní membránu [17] ...	12
Obr. 2. Systém vystavený nucenému kmitání [20]	15
Obr. 3. Strukturní vzorec PEG	17
Obr. 4. Strukturní vzorec DMSO ₂	17
Obr. 5. Schéma měřicího zařízení.....	19

SEZNAM GRAFU

Graf. 1. Závislost pevnost v tahu a tažnosti na koncentracích modifikátorů	25
<i>Graf. 2. Plynopropustnost směsí s modifikovanou silikou pro N_2, $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta p = 4\text{ bary}$.....</i>	<i>26</i>
Graf. 3. Závislost pevnosti v tahu a tažnosti na koncentraci modifikátorů.....	32
Graf. 4. Závislost ztrátového faktoru na deformaci, pro $f = 1\text{ Hz}$, $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$..	35
Graf. 5. Závislost ztrátového faktoru na deformaci, pro $f = 5\text{ Hz}$, $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$..	35
Graf. 6. Plynopropustnost směsí s modifikovanou silikou, $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$, N_2 , Δp $= 4\text{ bary}$	37
Graf. 7. Frekvenční závislost indexu přenosu mechanického kmitání pro m $= 0\text{g}$ pro směsí připravené dle postupu A.....	38
Graf. 8. Frekvenční závislost indexu přenosu mechanického kmitání pro m $= 0\text{g}$ směsí připravené dle postupu B	39
Graf. 9. Frekvenční závislost indexu přenosu mechanického kmitání pro m $= 0\text{g}$ směsí s roubovaným SBR pomocí maleinanhydridu	39

SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Receptura kaučukové směsi.....	22
Tab. 2. Časový záznam míchání kaučukových směsí.....	22
Tab. 3. Mechanické vlastnosti směsí s modifikovanou silikou	24
Tab. 4. Obecná receptury kaučukových směsí	27
Tab. 5. Způsob modifikace plniva metodou A + záznam míchání	28
Tab. 6. Časový záznam míchání směsí s maleinanhydridem	29
Tab. 7. Mechanické vlastnosti směsí s modifikovanou silikou pomocí DMSO ₂	31
Tab. 8. Vzájemné porovnání pevnosti v tahu a strukturální pevnosti	33
Tab. 9. Teploty skelného přechodu jednotlivých pryžových vzorků.....	33
Tab. 10. První rezonanční frekvence (f_{RI}) vzorků s modifikovanou silikou bez zátěže $m = 0$ g.....	38

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLU A ZKRATEK

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

PUBLIKAČNÍ AKTIVITY AUTORA

Kvalifikační práce

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

Článek v databázi Scopus

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

Článek v databázi Web of Science

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

Abstrakt ve sborníku mezinárodní konference

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

Přehled aktivit vykonaných během studia

Rok 2016, 2017

Hlavní řešitel projektů IGA (interní grantová agentura).

Pedagogická činnost

Letní semestr akademického roku 2017/2018

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

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

Letní semestr akademického roku 2016/2017

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

Vedení kvalifikačních bakalářských prací

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

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

Studijní pobyty

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

ODBORNÝ ŽIVOTOPIS AUTORA

Osobní informace

Jméno a příjmení: Marek Pöschl

Adresa trvalého bydliště: Neradice 2275 Uherský Brod 688 01

Telefonní číslo: 731 728 018

Email: poschl@utb.cz

Vzdělání

2015 – současnost

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

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

2013 – 2015

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

Téma diplomové práce – Vliv typu plniva na trvalou deformaci.

2010 – 2013

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

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická

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

2006 - 2010

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

Praxe

2008 – 2009

Školní stáže ve firmě **Barum Continental Otrokovice**

Rok 2016, 2017

Hlavní řešitel projektů IGA (interní grantová agentura).

Pedagogická činnost

Letní semestr akademického roku 2017/2018

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

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

Letní semestr akademického roku 2016/2017

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

Znalost jazyků

Anglický jazyk – B2

Ing. Marek Pöschl, Ph.D.

Vliv složení kaučukových směsí na bariérové vlastnosti vulkanizátů
Effect of Composition of Rubber Compound on Barrier Properties

Teze dizertační práce

Vydala Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně,
nám. T. G. Masaryka 5555, 760 01 Zlín.

Náklad: vyšlo elektronicky

Sazba: Ing. Marek Pöschl, Ph.D.

Publikace neprošla jazykovou ani redakční úpravou.

Rok vydání 2021

Pořadí vydání: první

ISBN 978-80-7454-995-3

