

Vliv složení kaučukové směsi na plynopropustnost

Lukáš Svoboda

Bakalářská práce
2020



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2019/2020

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Lukáš Svoboda**
Osobní číslo: **T18530**
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Polymerní materiály a technologie**
Forma studia: **Prezenční**
Téma práce: **Vliv složení kaučukové směsi na plynopropustnost**

Zásady pro vypracování

- Úvod do plynopropustnosti
- Vliv typu kaučuku na plynopropustnost pryže
- Vliv přísad na plynopropustnost pryže
- Vliv dynamického zatěžování na plynopropustnost

Forma zpracování bakalářské práce: **Tištěná/elektronická**

Seznam doporučené literatury:

- Elektronické databáze univerzitní knihovny
- Internet

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

Datum zadání bakalářské práce: **2. ledna 2020**
Termín odevzdání bakalářské práce: **22. května 2020**

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

doc. Ing. Tomáš Sedláček, Ph.D.
ředitel ústavu

PROHLÁŠENÍ AUTORA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

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

Prohlašuji,

- že jsem na bakalářské práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně, dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....
podpis studenta

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce je rešerší na téma plynopropustnost kaučukových směsí a vlivů, které ji ovlivňují. Nejdříve je vysvětlen pojem plynopropustnost a jsou definovány základní matematické funkce tohoto procesu. Následuje popis měření a přístrojů této vlastnosti. Parametry ovlivňující plynopropustnost, jako je výběr matrice polymeru a použitého plniva i dalších složek, přítomných v matrici, jsou popsány v dalších kapitolách.

Klíčová slova: Plynopropustnost, kaučuková směs, elastomer

ABSTRACT

This thesis is concerned to the gas permeability of rubber compounds. In the first chapter it gas permeability is presented, with the focus to on individual methods and procedures of gas permeability measurement. Parameters, influencing the gas permeability, as rubber typ, filler and others are described in the following parts.

Keywords: Gas permeability, rubber compound, elastomer

Na začátek bych chtěl poděkovat mému vedoucímu bakalářské práce panu Ing. Petru Zádrapovi, PhD, za vedení, trpělivost, nespočet cenných rad a vstřícnost při zhotovování této práce, dále bych chtěl také poděkovat mé rodině za pevné nervy při mém studiu.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské/diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD.....	7
I TEORETICKÁ ČÁST.....	8
1 PLYNOPROPUSTNOST	9
1.1 HISTORIE.....	10
1.2 PLYNOPROPUSTNOST POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ.....	10
1.2.1 Propustnost plynu přes pryžovou membránu	11
1.3 MĚŘENÍ PLYNOPROPUSTNOSTI	13
1.3.1 Měření plynopropustnosti na přístroji Schopper.....	13
1.3.2 Měření plynopropustnosti na přístroji Zeppelin.....	14
1.3.3 Stanovení plynopropustnosti při vyšších tlacích.....	16
1.3.4 Metoda konstantního objemu	17
1.3.5 Metoda rozdílných tlaků	19
1.3.6 Metoda stejných tlaků	20
2 ELASTOMERY.....	21
2.1 KAUČUKY	22
2.1.1 Izobutylen – izoprenový kaučuk (IIR)	22
2.1.2 Chlorbutyl kaučuk (CIIR) a brombutyl kaučuk (BIIR).....	23
2.1.3 Chloroprenový kaučuk (CR).....	23
2.1.4 Butadien-akrylonitrilový kaučuk (NBR).....	24
2.1.5 Chlorosulfonovaný polyetylen (CSM).....	25
2.1.6 Kopolymer etylen – etylakrylát (EAM)	26
2.1.7 Fluorokaučuk (FKM)	26
3 PLNIVA OVLIVŇUJÍCÍ PLYNOPROPUSTNOST	28
3.1 SAZE	29
3.2 KAOLIN	29
3.3 UHLIČITAN VÁPENATÝ	32
3.4 MASTEK	33
3.5 SILIKA	34
4 VLIV DYNAMICKÉHO ZATĚŽOVÁNÍ NA PLYNOPROPUSTNOST	36
5 REÁLNÉ PŘÍKLADY OVLIVŇOVÁNÍ PLYNOPROPUSTNOSTI KAUČUKOVÝCH SMĚSÍ.....	38

5.1	VLIV MODIFIKOVANÝCH GRAFITOVÝCH VLOČEK NA BARIÉROVÉ VLASTNOSTI BUTYLKAUČUKU	38
5.2	SNÍŽENÍ PLYNOPROPUSTNOSTI SBR ZA POMOCÍ BOEHMITU	39
5.3	ZLEPŠENÍ PLYNOPROPUSTNOSTI BIIR POMOCÍ VNĚJŠÍHO MAGNETICKÉHO POLE	41
5.4	SNÍŽENÍ PLYNOPROPUSTNOSTI PŘÍRODNÍHO KAUČUKU (NR) POMOCÍ REDUKOVANÉHO OXIDU GRAFENU (TRG)	42
5.5	SNÍŽENÍ PLYNOPROPUSTNOSTI ZLEPŠENÍM DISPERZNÍ A MEZIFÁZOVÉ INTERAKCE BIOPOLYMERU PDBIIVP	43
5.6	SNÍŽENÍ PLYNOPROPUSTNOSTI PŘÍRODNÍHO KAUČUKU (NR) POMOCÍ DVOU TYPŮ MINERÁLNÍHO JÍLU ZASTOUPENÉHO V SAZÍCH O RŮZNÉM POMĚRU.....	45
6	ZÁVĚR.....	47
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	48
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	52
	SEZNAM OBRÁZKŮ	53
	SEZNAM TABULEK.....	55

ÚVOD

Ve srovnání s ostatním zpracovatelským průmyslem je gumárenský průmysl relativně mladý, i když první zmínky o stromu, který vylučuje šťávu, jež tuhne v elastickou hmotu, pocházejí z roku 1600. Tento strom byl objeven v jižní Brazílii a domorodci byl pojmenován „cahuchu“ (slzící strom) z tohoto názvu později vzniká „kaučuk“. Opravdový rozmach gumárenského průmyslu nastává, až po necelých 250 letech kdy americký chemik Charles Goodyear roku 1844 objevuje, že přidávkem síry a uhličitanu olovnatého ke kaučuku a následným ohřevem lze získat produkt nelepivý a elastický. Postup chemika Goodyeara je patentován pod názvem „vulkanizace“.

V roce 1845 se přiblížil využití kaučuku v automobilovém průmyslu Robert William Thomson svým patentem na gumovou hadici. Patent na vzduchem plněnou pneumatiku získal, až v roce 1888 skotský veterinář John Boyd Dunlop. Pneumatiku vynalezl již o rok dříve ze zahradní hadice, kterou za pomoci pumpičky na míč naplnil vzduchem a umístil ji na kola tříkolky svého syna, aby zlepšil jízdní vlastnosti. Pneumatika nebyla dokonalá, při vysokých teplotách byla lepivá a při nízkých křehla, navíc se vyznačovala vysokou plynopropustností. Později se zjistilo, že vlastnosti kaučuku lze ovlivnit různými přísadami.

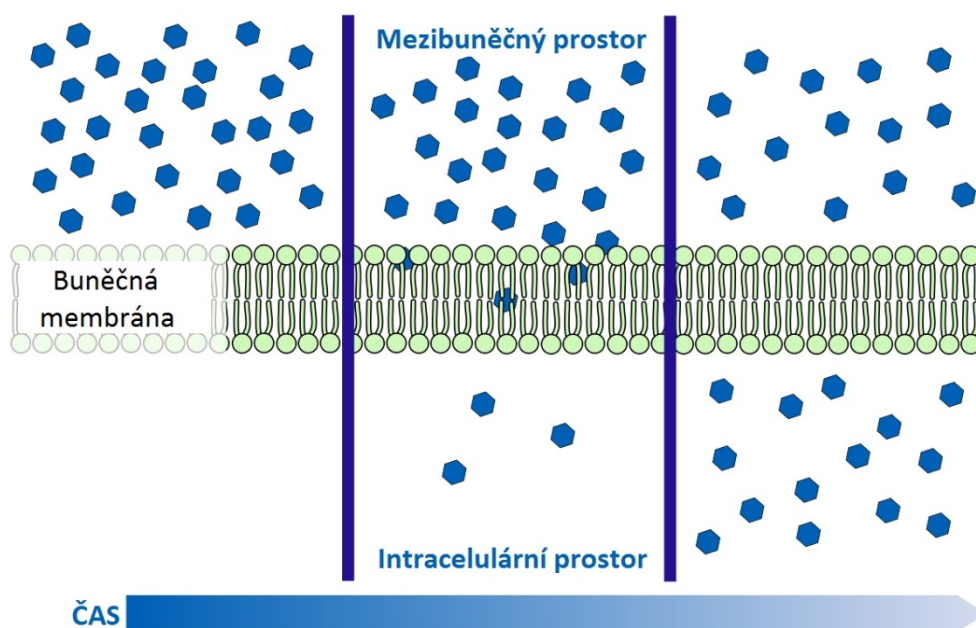
Přísady ovlivňují řadu vlastností současně. Např. kaolin se používá převážně ke snížení plynopropustnosti vulkanizátu, ale zároveň mu také dává vyšší ztužení a zlepšuje tokové vlastnosti při zpracování.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 PLYNOPROPUSTNOST

Plynopropustnost je jednou z klíčových vlastností pro určité typy aplikací polymerních materiálů, ať už se jedná o plasty nebo elastomery. Typickým příkladem je gumárenský či obalový průmysl. Pro většinu výrobků vyrobených z polymerních materiálů je jejich plynopropustnost závislá na prostředí, ve kterém jsou používány (gradient tlaku, druh prostupujícího plynu, teplota,...). Zde se projeví samotný typ polymeru, druh a množství plniva či podíl krystalické nebo amorfní fáze materiálu. Za předpokladu dokonalé znalosti jednotlivých přísad ve směsi můžeme kombinací různých typů polymerů, množství plniva atd., navrhnout výrobek s požadovanými vlastnostmi. [1]

Při pronikání látek vrstvou materiálu se uplatňují dva způsoby transportu. Prvním způsobem je tzv. pórovitý efekt, kdy transport látky přes materiál se uskutečňuje mikroskopickými póry, trhlinami atd. Druhým způsobem je difuzní efekt, který je principem tzv. aktivované difúze. Pórovitý efekt se vyskytuje převážně u tenkých folií a s přibývajícím tloušťkou zaniká. Samotná propustnost, probíhá na principu aktivované difúze, kdy se pronikající látka sorbuje na povrchu materiálu, rozpouští se v něm a v důsledku koncentračního gradientu proniká difuzí polymerní matricí až k povrchu na druhé straně materiálu, kde se posléze resorbuje do okolí (viz Obr. 1). Je možné se setkat i s celou řadou odlišného chování, zejména v případech kdy polymerní vrstva obsahuje větší množství kapaliny nebo nejrůznějších par. [2]



Obr. 1 Difúze [29]

Hnací síla procesu difúze, je vždy gradient chemického potenciálu (gradient teploty, tlaku nebo koncentrace). [2]

1.1 Historie

První vědecký experiment, který se zabýval propustností plynu a vodních par byl zaznamenán francouzským fyzikem Abbé Jean-Antoniem Nolletem v 18 století. Nolett se mimo jiné zabýval studií lahví s vínem, které byly opatřeny uzávěrem z močového měchýře prasat. Zjistil, že měchýře se vydouvají z vína ven. Poté celý experiment převrátil na ruby a to tak, že láhev s vodou opatřil znovu měchýřem a ponořil ji do vína. Tentokrát se měchýř vydouval směrem do lahve, což potvrdilo jeho myšlenku. Tímto pokusem se mu podařilo prokázat prostup látky z oblasti s vysokou koncentrací do oblasti s nízkou koncentrací.[3]

První studie průniku plynů přes polymer byla provedena Thomasem Grahamem v roce 1826. Graham pozoroval ztrátu objemu vlhkého prasečího močového měchýře, který byl naplněný oxidem uhličitým. V roce 1831 John Kearsley Mitchell, profesor medicíny a fyziologie na Lékařské fakultě ve Philadelphii, zjistil, že různé plyny unikají přes močový měchýř s různou intenzitou. Roku 1856 Henry Gaspard Philibert Darcy přišel s lineárním zákonem o propustnosti vodní páry přes porézní média.[3]

1.2 Plynopropustnost polymerních materiálů

Průchod plynu přes polymerní materiál lze rozdělit do několika základních kroků.

- Absorpce plynu (dle chemické afinity nebo rozpustností) v materiálu.
- Prostupem plynu (difusí skrz materiál)
- Desorpci plynu (na straně s menším potenciálem)

Každý z uvedených kroků hraje důležitou roli a může ovlivňovat konečnou propustnost plynu. Absorpci plynu můžeme snížit snížením volného objemu polymeru nebo omezením pohyblivosti jeho řetězců.[4]

1.2.1 Propustnost plynu přes pryžovou membránu

Představme si pryžovou membránu s tloušťkou l , plochou A , přes niž prochází tok plynu. Označíme-li celkové množství prošlé látky za čas t jako hodnotu Q , lze vyjádřit jednotkový prostup plynu (jednotkovou plochu za jednotku času) jako:[1]

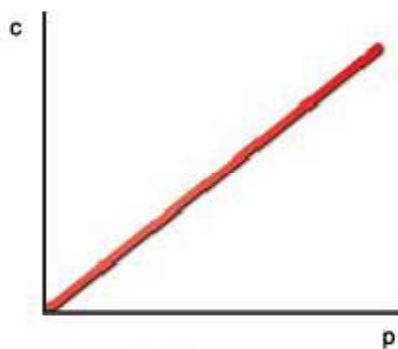
$$J = \frac{Q}{At} \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{s}} \right] \quad (1)$$

V praxi může být obtížné měřit či jinak zjistit koncentraci plynu, jenž se nachází na obou stranách membrány (Obr. 1.). Tento problém lze vyřešit zavedením sorpčního koeficientu S , který udává míru rozpustnosti daného plynu v materiálu v závislosti na tlaku. Pokud je závislost mezi koncentrací c a tlakem p lineární (tzv. Henryho model, viz Obr. 2), lze psát. [1]

$$c = S \cdot p \quad (2)$$

kde S , je rozpustnost plynu v matici a p je parciální tlak.

Koeficient rozpustnosti (sorpce) S se obvykle vyjadřuje jako množství plynu (par) v m^3 (měřeno za standardních podmínek) rozpuštěné v 1 m^3 rozpouštědla (polymeru) za parciálního tlaku 1 Pa a při dané teplotě, proto má rozměr Pa^{-1} . Lze jej také vyjádřit jako hmotnost plynu (par) v gramech rozpuštěné v 1 gramu polymeru za parciálního tlaku 1 Pa , případně jako látkové množství rozpuštěné v 1 m^3 polymeru za tlaku 1 Pa s rozměrem $\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \text{ Pa}}$. [5]



Obr. 2 Henryho model [1]

Difuze v izotropních materiálech se za stálého gradientu tlaku a teploty řídí Fickovými zákony. Podle prvního Fickova zákona je tok difusní látky J , přes jednotkovou šířku l , a jednotkovou plochu S , za jednotkový čas t roven gradientu koncentrace (dc/dx). Potom platí vztah:

$$J_x = -D \left(\frac{dc}{dx} \right) \quad (3)$$

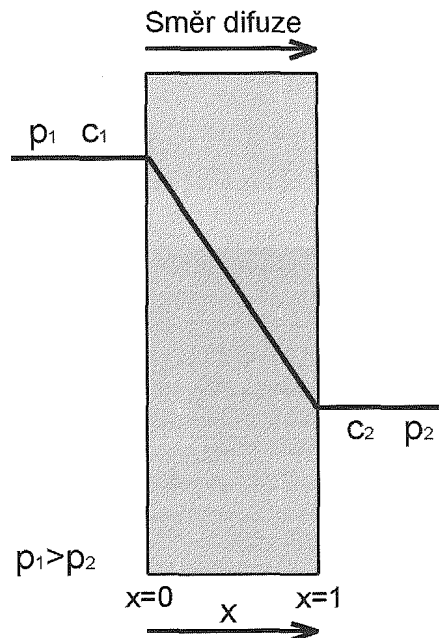
kde D je difusní koeficient.

Spojením rovnic (2) a (3) dostaneme vztah definující průtok plynu přes membránu o jednotkové ploše A , šířce l , za jednotkový čas t , v závislosti na tlakovém gradientu (Obr. 3).[1]

$$J_x = \frac{DS(p_1 - p_2)}{l} \quad (4)$$

zde je součin DS označován jako permeační koeficient, tedy:

$$P_e = DS \quad (5)$$



Obr. 3 Schéma toku plynu přes pryžovou membránu [1]

Pro konkrétní membránu lze permeační koeficient vyjádřit spojením rovnic (1) a (4), dostaneme pak:

$$P_e = \frac{Ql}{tA(p_2 - p_1)} \quad [\text{mol/m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}] \quad (6)$$

Platnost předešlých vztahů je však podmíněna následujícími podmínkami:

- Difuze probíhá v jednom směru
- Materiál membrány musí být homogenní
- Difuze dosáhla ustáleného stavu

- Závislost mezi c a p je lineární (platí Henryho model)[1]

1.3 Měření plynopropustnosti

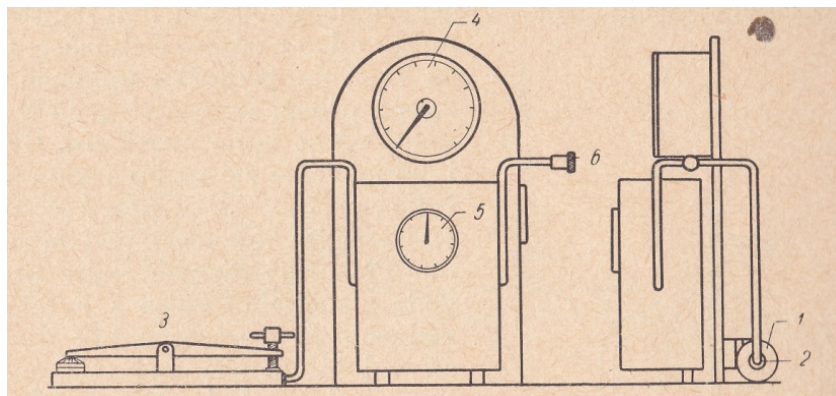
Polymer potažmo elastomer můžeme považovat za velmi těžko propustný pro plyny a kapaliny. Po delším čase a při vyšších tlacích přece jenom dochází k difúzi plynů, par i kapalin jakoukoliv pryžovou membránou. Tato skutečnost je v praxi velmi důležitá a je potřeba ji řešit.[6]

Jednotlivé zkoušky plynopropustnosti, kterých je celá řada, jsou v podstatě založeny na stejném principu a to na stanovení objemu plynu, který projde za danou dobu při daném tlaku membránou zkoušeného materiálu o určitých rozměrech (tloušťka, styčná plocha). Je možno také stanovovat čas, za který projde určité množství plynu pryžovou membránou o známých rozměrech za daných podmínek.[6]

1.3.1 Měření plynopropustnosti na přístroji Schopper

Schopper je jedním z mnoha přístrojů, který se používá na měření propustnosti vzduchu. Měří se jím množství plynu, které při konstantním podtlaku projde za časovou jednotku zkoušeným vzorkem. [6]

Přístroj Schopper se skládá ze vzduchového dmyhadla, které pohání motor. Dmyhadlo je opatřeno regulační objímkou, pomocí ní je možno připouštět „falešný“ vzduch z okolí a tím regulovat podtlak v přístroji. Zkušební vzorek je upevněn pomocí upínacího zařízení, které je tvořeno dvouramennou pákou, šroubem a upínacím kotoučem. Šroub a upínací kotouč jsou na protilehlých ramenech páky, takže přitahováním šroubu se dosahuje tlaku potřebného k utěsnění zkušebního tělesa mezi základní podložkou a upínacím kotoučem. Prostor pod zkušebním tělesem je propojen s průtokoměrem a manometrem, jimž se stanoví hledané hodnoty. Regulační ventil slouží k úpravě tlaku v přístroji (viz Obr. 4). [6]



Obr. 4 Přístroj na stanovení propustnosti vzduchu Schopper [6]

1 – dmychadlo, 2 – regulační objímka, 3 – upínací zařízení, 4 – průtokoměr,
5 – manometr, 6 – regulační ventil

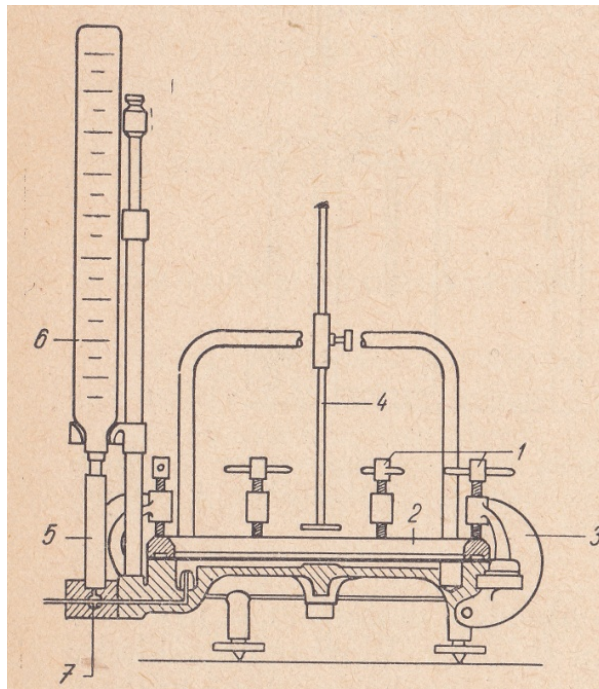
Zkušební těleso má tvar kruhu o průměru 100 mm. Těleso se vloží na základní podložku, přiloží se upínací kotouč a pomocí šroubu se pevně utáhne. Poté se spustí motor dmychadla, regulační objímkou se nastaví námi zvolený podtlak a měří se čas potřebný k průniku vzduchu o známém objemu (obvykle 100 ml). [6]

Díky skutečnosti, že tato metoda používá jen nízkých tlaků je poměrně zdoluhavá. Obzvlášť u silnějších folií je při tomto podtlaku propustnost vzduchu velmi malá. [6]

1.3.2 Měření plynopropustnosti na přístroji Zeppelin

Tato metoda se svou podstatou od předchozí zkoušky až tak neliší i zde se měří objem vzduchu, který projde membránou o určité velikosti za jednotku času a konstantního tlaku. Na rozdíl od měření na přístroji Schoperr umožňuje přístroj Zeppelin měřit při vyšších tlacích a také plocha zkušebního tělesa je podstatně větší, tudíž vzorkem projde, za určitý časový horizont, více vzduchu. [6]

Přístroj Zeppelin se skládá z upínacích třmenů a zařízení vytvářejícího požadovaný tlak. Zkušební těleso se upíná stavěcími šrouby a těsnícím kruhem na frému přístroje. Její vyduť v průběhu měření je sledována měřičem vyduť. Tlak vzduchu pod zkušebním tělesem je vyvozován sloupcem vody v měřicím válci, který je doplňován z dělené byrety. K vypuštění vody, po skončení měření, se používá trojcestný ventil (viz Obr. 5). [6]



Obr. 5 Přístroj na stanovení propustnosti vzduchu Zeppelin [6]

1 – stavěcí šrouby, 2 – těsnící kruh, 3 – fréma přístroje, 4 – měřič vydutí, 5 – měřící válec, 6 – dělená byreta, 7 – trojcestný kohout.

Zkušební těleso má tvar kruhu o průměru 400 mm. Těleso se vloží na podložku upínacího zařízení, přiloží se těsnící kruh a stejnoměrně se upne svorkami. Byreta i měřící válec se naplní vodou a nařídí se potřebný tlak, který se vpustí trojcestným kohoutem pod membránu. Při příliš nízkém tlaku proudí voda z měřícího válce a byrety do vzduchového prostoru tak dlouho, až se dosáhne nařízeného tlaku. Je-li naopak tlak velký, unikne přebytečný plyn měřícím válcem. Klesá-li tlak vzduchu následkem jeho difúze přes zkušební membránu, dotéká voda z byrety do vzduchového prostoru a tím automaticky udržuje konstantní tlak. Na dělení byrety se v určitých časových intervalech odečítá hodnota hladiny vody a vypočte se propustnost za časovou jednotku podle vzorce:[6]

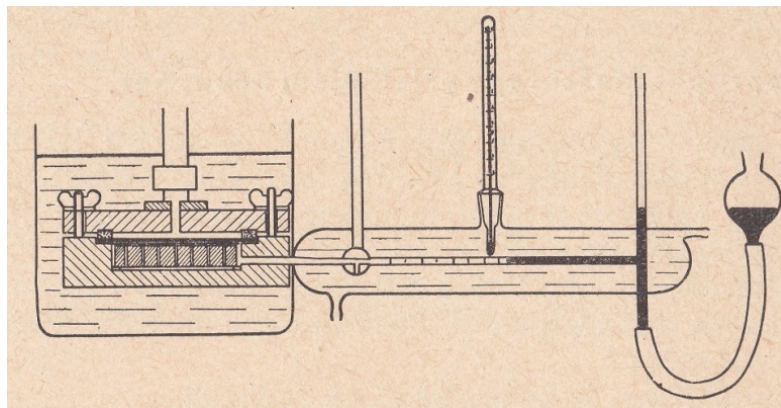
$$Q = \frac{B - A}{t} \quad (7)$$

kde Q je množství plynu prošlého při daném tlaku kruhovou folii o průměru 400 mm $\left[\frac{l}{h}\right]$; B – hodnota na byretě [l]; A – hodnota na byretě před zkouškou [l]; t – čas zkoušky [h]. [6]

1.3.3 Stanovení plynopropustnosti při vyšších tlacích

Tlak při měření plynopropustnosti zkušebního tělesa hraje důležitou roli. Proto se při zkouškách za použití vyšších tlaků dosahuje mnohem rychleji požadovaných výsledků. Vyšších tlaků se také používá z důvodu co nejlépe se přiblížit reálným podmínkám, ve kterých bude zkoušený materiál vystaven (např. tlaku v nahuštěné pneumatice). [6]

Podstatou zkušebního zařízení je komora a cejchovaná kapilára. Zkušební komora se skládá ze dvou desek, z nichž spodní má válcovitou dutinu, do které je vložen dírkovaný hliníkový kotouč. Horní deska je opatřena přívodem plynu od tlakové nádoby. Obě desky se k sobě přitahují šrouby. Vývod z komory je spojen se zařízením na měření objemu. Toto zařízení je uloženo v temperovací lázni stejné teploty jako zkušební komora. Měřicí kapilára je uzavřena sloupcem rtuti, jehož výšku lze nastavit pomocí vertikálně pohyblivého rezervoáru (viz Obr. 6).[6]



Obr. 6 Stanovení propustnosti při vyšších tlacích [6]

Zkušební těleso je kruhovitěho tvaru o průměru 94 mm o tloušťce $1 \pm 0,2$ mm. Při uzavírání komory se mezi dírkovaný kotouč a zkušební folii vkládají 3 kotoučky filtračního papíru. Temperuje se ultratermostatem s přesností $\pm 0,1$ °C. Tlak v komoře se nastavuje redukčním ventilem na tlakové nádobě. Je možno provádět zkoušky při tlaku až 5 atm. Při měření se pomocí trojcestného kohoutu spojí prostor dutiny pod membránou s měřicí kapilárou a zjišťuje se objem plynu, prošlý za určitý čas. Propustnost se poté vypočte podle vztahu:[6]

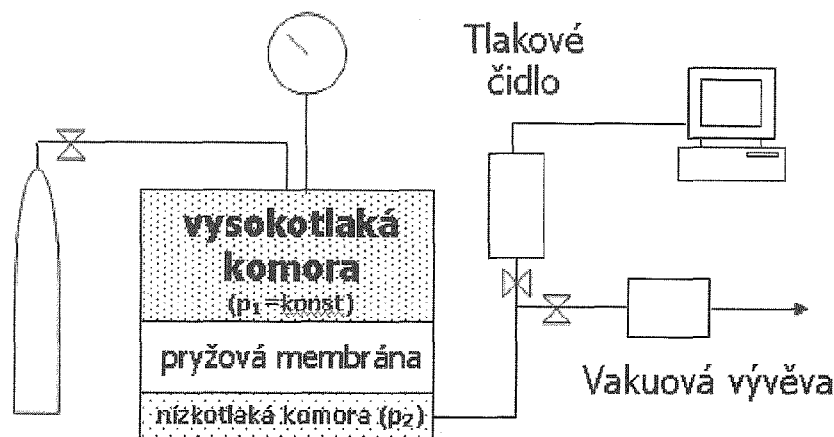
$$Q = \frac{Vs_0}{tA} \quad (8)$$

kde Q – množství plynu prošlého materiálem při daném tlaku $\left[\frac{cm^3}{s}\right]$; V – naměřený objem [ml]; s_0 – tloušťka vzorku [cm]; t – čas [s]; A – plocha zkušebního vzorku $[cm^2]$. [6]

1.3.4 Metoda konstantního objemu

Díky technické a metodické nenáročnosti je tato metoda měření plynopropustnosti, za pomoci konstantního objemu, výhodná. Toto zařízení bylo zkonstruováno na Ústavu inženýrství polymeru Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně na základě normy ČSN 640115. Zařízení umožňuje měřit jak pryžové tak i termoplastické membrány. [1]

Aparatura se skládá z bomby (zdroje plynu), vakuové vývěvy, dvou komor oddělených membránou (zkušebním tělesem), tlakovým čidlem (A/D převodníkem) a zapisovačem měřených dat (PC). Přístroj snímá tlakovým čidlem změnu (nárůstu) tlaku plynu nízkotlaké komory v čase a hodnoty jsou zapisovány pomocí PC (viz Obr. 7 a 8). Objem vysokotlaké komory je mnohonásobně větší než v nízkotlaké komoře. Tlak lze tedy ve vysokotlaké části považovat po celou dobu měření za konstantní. Velikost tlaku ve vysokotlaké komoře lze upravit dle potřeb měření v rozmezí 1 – 7 bar. [1]



Obr. 7 Schéma měřícího zařízení metodou konstantního objemu [1]

Díky konstrukci zařízení dovoluje přístroj měření plynopropustnosti pro různé typy plynů (vzduch, N_2 , He, CO_2) pouhou změnou zdroje plynu. Zde je patrná universálnost vyjádření plynopropustnosti hodnotou Permeačního koeficientu. Tento využívá k popisu děje hodnot tlaků, nikoliv koncentrací plynu. [1]

Vodní lázeň, ve které jsou ponořeny komory měřicího zařízení, udržuje konstantní teplotu. Temperance na zvolenou teplotu probíhá 1 hodinu, rozsah měření je možno volit od 35 až po 80 °C. Vakuová vývěva slouží pro obnovení okrajových podmínek mezi jednotlivým měření. Před započítím záznamu tlaku je plyn z nízkotlaké části odsán, tak aby všechna měření byly vystaveny stejným počátečním podmínkám.[1]



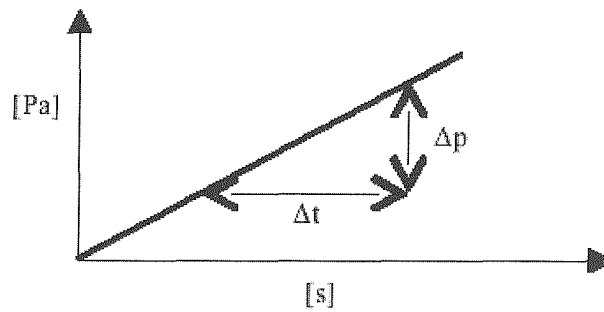
Obr. 8 Reálný pohled na měřící zařízení metodou konstantního objemu

Jak už bylo zmíněno, v konečné fázi měření získáváme elektronický záznam nárůstu tlaků plynu v nízkotlaké komoře v závislosti na čase. Následně je ze směrnice nárůstu tlaku v nízkotlaké komoře vypočten Permeační koeficient. Je využito následujícího vztahu, jenž vznikne kombinací rovnice (6) a stavové rovnice plynu (9). [1]

$$pV = nRT \quad (9)$$

$$P_e = \frac{\Delta p}{\Delta t} \frac{V_0 \cdot l}{R \cdot T \cdot A(p_1 - p_0)} \quad (10)$$

Kde p_e – permeační koeficient $\left[\frac{\text{mol}}{\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}}\right]$, $\Delta p/\Delta t$ – nárůst tlaku v nízkotlaké části $\left[\frac{\Delta \text{Pa}}{\Delta \text{s}}\right]$, l^{**} - tloušťka membrány $[\text{m}]$, $(p_1 - p_0)^{**}$ – tlakový gradient $[\text{Pa}]$, T^* - teplota $[\text{K}]$, V_0^{***} - objem nízkotlaké komory $[\text{m}^3]$, S^{***} - plocha membrány, R – plynová konstanta $\left[\frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}\right]$, (*elektronicky snímaná hodnota; **volitelné parametry měření, v průběhu záznamu jsou konstantní; ***veličiny jsou považovány za konstanty, vycházející z konstrukce přístroje). [1]



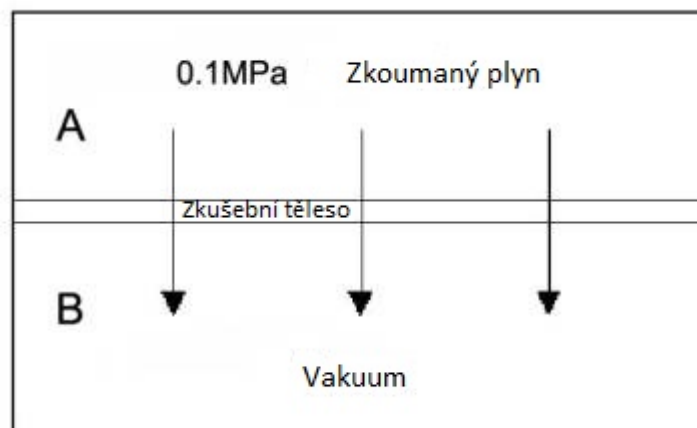
Obr. 9 Nárůst tlaku plynu v nízkotlaké komoře [1]

Jestliže je tedy nárůst tlaku v nízkotlaké komoře v čase nulový, membrána se chová jako dokonale nepropustný materiál. Výsledný permeační koeficient tedy bude roven nule. [1]

Výše zmíněná norma ČSN 640115 popisující měření plynoprůstnosti za konstantního objemu byla ke dnu 1. 11. 2006 zrušena bez náhrady. Platné normy popisující měření plynoprůstnosti nacházíme pouze psané v anglickém jazyce a to ISO 2782-1:2016 (Stanovení plynoprůstnosti metodou rozdílných tlaků) a ISO 2782-2:2018 (Stanovení plynoprůstnosti metodou stejných tlaků). Obě tyto metody si popíšeme. Normy se vztahují na kaučuky a termoplastické elastomery o tvrdosti nejméně 35 IRHD (mezinárodní stupně tvrdosti kaučuku, odpovídá hodnotě 35 Shore A).

1.3.5 Metoda rozdílných tlaků

Metoda pracuje na podobném principu jako metoda konstantního objemu, kdy zkoumaný vzorek rozděluje měřící komoru na dvě nezávislé části. V jedné části komory je vytvořeno vakuum naproti tomu druhá část se naplní námi požadovaným plynem. Tlakový rozdíl obou částí je pak 0,1 MPa. Námi zvolaný plyn prochází vzorkem do nízkotlaké oblasti a způsobuje změnu tlaku (viz Obr. 10). [27]

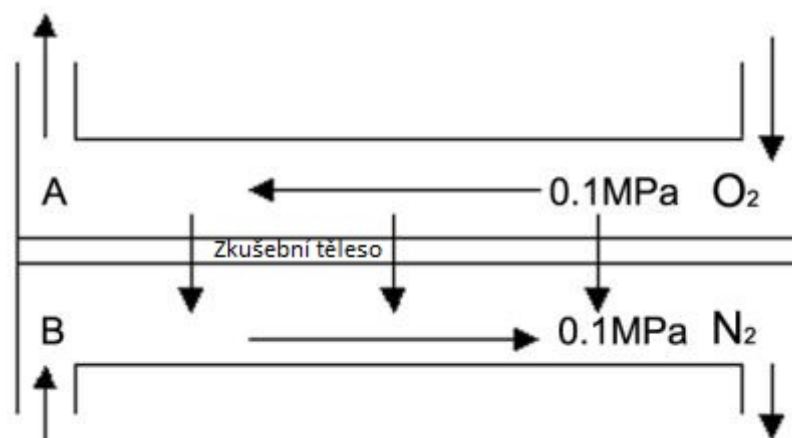


Obr. 10 Metoda rozdílných tlaků [27]

Nespornou výhodou této metody je, že při jednom měření můžeme získat hned tři koeficienty a to koeficient propustnosti, difúzní koeficient a koeficient rozpustnosti.

1.3.6 Metoda stejných tlaků

Měření plynopropustnosti pomocí metody stejných tlaků se ve většině případů používá pro testování propustnosti kyslíku. Obdobně jako u předchozí metody i zde zkušební těleso rozděljuje komoru do dvou nezávislých systémů. V jedné z částí systému proudí testovací plyn (kyslík) v druhé části systému poté plynný dusík. Tlaky v obou částech systému jsou shodné, nicméně parciální tlak kyslíku je odlišný. Kyslík prochází zkoumaným vzorkem kde je unášen nosným plynem (dusíkem) do senzoru. Průchodnost kyslíku je poté vypočtena z množství kyslíku zaznamenaného senzorem (viz Obr. 11). [27]



Obr. 11 Metoda stejných tlaků [27]

2 ELASTOMERY

Elastomery jsou polymerní látky vyznačující se vysokou elasticitou. Obecně u těchto materiálů je Youngův modul pružnosti nízký. Jsou to amorfnní látky vyskytující se nad teplotou skelného přechodu tudíž je možná velká pohyblivost segmentů a předpokládá se vysoká plynopropustnost. [7]

Plynopropustnost kaučuku nesouvisí jenom s pohyblivostí jednotlivých segmentů, ale i s vnitřní strukturou kaučuku potažmo kaučukové směsi. Například butylkaučuk má nízkou plynopropustnost díky přítomnosti methylových skupin, zatím co nitrilový kaučuk dosahuje nízké plynopropustnosti pro nepolární plyny díky polárním skupinám v řetězci (čím je vyšší obsah nitrilu tím menší je plynopropustnost). Plynopropustnost vybraných kaučuků nám ukazuje tabulka 1. [8]

Tab. 1 Vybrané elastomery a jejich plynopropustnost [8]

ELASTOMER	PLYNOPROPUSTNOST
NR	F
SBR	F
CR	G
NBR	E
Polysulfidový kaučuk (thiokol)	E
Silikonový kaučuk	F
FKM (fluor ruber)	G – E

F – Špatné, G – Dobré E – Vynikající

2.1 Kaučuky

Z našeho pohledu se zaměříme na kaučuky, které dosahují velmi nízké propustnosti plynů. Jak si vedou tyto kaučuky ve srovnání s ostatními „běžnými“ kaučuky nám představuje následující tabulka. Můžeme v ní sledovat, kromě odolnosti jednotlivých kaučuků vůči propustnosti plynů, také další důležité vlastnosti kaučuku jako jsou pevnost v tahu, pružnost, oděru-vzdornost, teplotní odolnost a další jejich charakteristické vlastnosti.

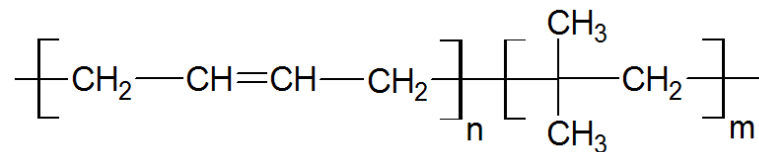
Tab. 2 Vlastnosti vybraných elastomerů (1 – vynikající, 2 – velmi dobré, 3 - dobré, 4 – dostatečné, 5 – špatné) [9]

	NR	BR	CR	SBR	IIR	NBR	EPDM	CSM	EAM	FKM
PEVNOST V TAHU	1	5	2	2	4	2	3	3	3	3
PRUŽNOST	1	1	2	4	5	4	3	5	5	5
ODĚRU VZDORNOST	3	1	2	2	4	3	4	4	4	4
POVĚTRNOSTÍ VLIVY	5	5	4	5	3	5	1	1	1	1
TEPLTONÍ ODOLNOST	5	5	4	4	4	4	2	2	2	1
PLYNOPROPUST NOST	4	4	2	4	1	2	3	2	2	2

2.1.1 Izobutylen – izoprenový kaučuk (IIR)

Jak už z názvu napovídá, jedná se o kopolymer izobutylenu s malým množstvím izoprenu (2 – 3 hm%). Vzniká kationovou polymerací za nízké teploty. Izopren představuje nenasycení potřebné pro vulkanizaci. Většina jeho vlastností, které jsou pro tento kaučuk charakteristické, vycházejí z jeho nízké úrovně chemické nenasycenosti. Tento kaučuk se vyznačuje velmi nízkou plynopropustností (jen 10% oproti NR), odolností vůči stárnutí a ozonu a v neposlední řadě dobrou odolností proti polárním rozpouštědlům. Neodolává kapalným uhlovodíkům. Molekulární struktura řetězce představuje menší flexibilitu a větší

zpožděnou pružnou odezvu na deformaci, díky tomu se používá na různé tlumící prvky (silentbloky,...). [10, 11]



Obr. 12 Izobutylen – izoprenový kaučuk [9]

Izobutylen- izoprenový kaučuk vulkanizovaný sírou má oproti ostatním kaučukům relativně nízkou tepelnou stabilitu. Při dlouhodobém vystavení nad teplotou 150°C měkne. Budeme-li ovšem vulkanizaci provádět za pomoci fenolformaldehydových pryskyřic místo síry získáme produkt s velmi vysokou tepelnou odolností. [11]

2.1.2 Chlorbutyl kaučuk (CIIR) a brombutyl kaučuk (BIIR)

Pomocí halogenace IIR v hexanovém roztoku se připravuje chlorovaný typ CIIR nebo bromovaný typ BIIR. Halogenací vzniká alylový chlor nebo brom sousedící s dvojnou vazbou izoprenového meru. Toto uskupení dodává jak CIIR tak i BIIR vyšší lepidlost než IIR a lze je použít i do směsí s nenasycenými kaučuky jakým je přírodní kaučuk. [11, 12]

Díky své velmi nízké propustnosti plynů, odolnosti vůči zvýšeným teplotám a schopnosti kovulkanizace s nenasycenými kaučuky se používá výhradně jako vnitřní část pneumatik či je přidáván do běhounů a to díky odolnosti vůči ozonu a povětrnostním podmínkám. Jak CIIR tak i BIIR výborně odolává chemikáliím, proto jeho uplatnění můžeme najít i jako těsnící materiály ve farmaceutických nebo chemických průmyslech. [11, 12]

2.1.3 Chloroprenový kaučuk (CR)

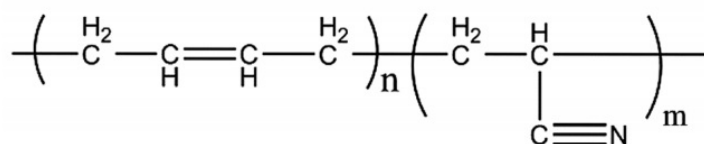
Chloroprenový kaučuk, též označovaný jako neopren, vzniká emulzní polymerací. Chloroprenový monomer může polymerovat do čtyř izomerií. Struktura chloroprenového kaučuku je ovlivněna kopolymerací chloroprenu se sírou nebo s 2,3-dichloro-1,3-butadienem. Tím pádem vzniká široké spektrum chloroprenového kaučuku s velmi rozdílnými fyzikálně mechanickými i chemickými vlastnosti. [11, 12]

Chloroprenový kaučuk vyniká svou odolností proti stárnutí, ozonu, slunečnímu záření, ale i zvýšenou odolností proti olejům chemikáliím a v neposlední řadě zvýšenou odolností proti hoření nebo nízkou propustností pro plyny. [12]

Jak již bylo zmíněno, NBR vzniká emulzní kopolymerací butadienu a akrylonitrilu za tepla i studena. Za tepla polymerovaný NBR má oproti polymerovanému NBR za studena daleko větší větvení tím pádem hůře teče při zpracování. Tohoto se využívá především ve směsích určených pro lisování lehčené pryže nebo při výrobě tenkostěnných výrobků kde jsou vyšší požadavky na stabilitu tvaru. [12]

NBR připravený za studena nemá tak rozvětvené molekuly má nižší viskozitu a tím pádem je i jeho zpracování jednodušší. Snadněji se do něj zamíchávají plniva, změkčovadla a nižší zpracovatelskou teplotu. [12]

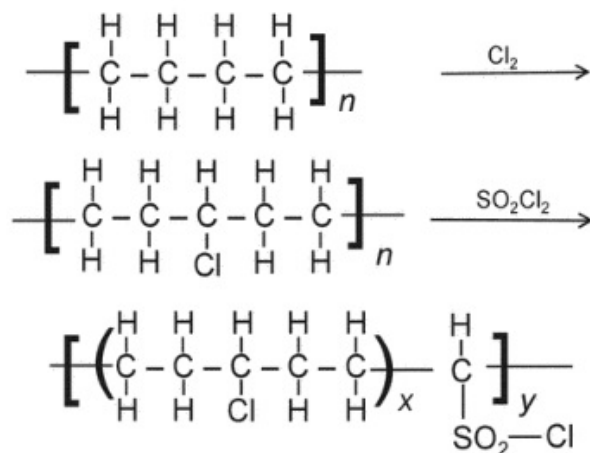
NBR se díky odolnosti proti kapalným uhlovodíkům výhradně používá na ropných polích. Menší oblast použití potom zastupuje automobilový průmysl kde je NBR využíván díky své odolnosti proti stárnutí za zvýšených teplot. [12]



Obr. 14 Butadien – akrylový kaučuk (NBR) [9]

2.1.5 Chlorosulfonovaný polyetylen (CSM)

Chlorosulfonovaný polyetylen (CSM) též známý jako Hypalon je chlorovaný nízkohustotní polyetylen. Je to elastomer tvořený chlorosulfonací polyethylenu s oxidem siřičitým a chlorem vedoucí k vložení SO₂Cl a Cl skupin do řetězce. Samotný polymer je v tomto případě jedním z reaktantů, což je poněkud ojedinělé. [14]



Obr. 15 Polymerační schéma CSM [15]

CSM může být síťován jak peroxidy, tak i sírou. V mnoha případech se používá i jako ne-vulkanizovaný. CSM se vyznačuje celou paletou výborných vlastností jako je dobrá barvitelnost, odolnost vůči ozonu, povětrnostním vlivům a to i bez použití sazí, trvale odolává teplotám do 150°C, odolává chemikáliím, olejům, dosahuje výborných elektroizolačních vlastností a také má, pro nás podstatnou, velmi nízkou propustnost plynů. [16]

Aby bylo, možné využít všech, pro něho typických vlastností, je nutné, aby se CSM vyhnul sloučeninám s obsahem zinku a to nejen v samotné kaučukové směsi, ale i při povrchových úpravách. Přítomnost zinku a následná reakce s chlorem urychluje jeho stárnutí. [12]

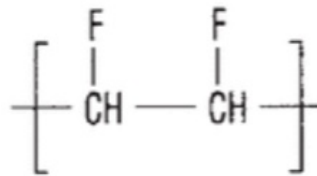
2.1.6 Kopolymer etylen – etylakrylát (EAM)

Kopolymer EAM je velmi podobný jako kopolymer EVA. Odlišuje se však lepšími vlastnostmi, konkrétně vyšší odolností vůči oděru, tepelnou odolností, ale taky menší propustností pro plyny. EMA může sloužit i jako příměs k různým pryskyřicím, díky níž mají větší houževnatost při nízkých teplotách. Kopolymer etylen – etylakrylátu je znám již od padesátých let minulého století ovšem průmyslové využití nalezl, až v roce 1974 kdy se zjistila jeho přilnavost s různými kovovými, ale i nekovovými materiály. [17]

2.1.7 Fluorokaučuk (FKM)

Kopolymery vinylidenfluoridu a hexafluorpropylenu se nazývají fluorokaučuky. přítomnost fluoru v řetězci způsobuje vysokou odolnost proti zvýšeným teplotám, olejům, většině chemikáliím a také nízkou propustnost pro plyny. Obsah fluoru u tohoto typu kaučuku se udává od 66 – 70%. [12, 18]

Fluorokaučuky nacházejí uplatnění výhradně jako těsnící prvky olejových či plynových systému se zvýšenou teplotou.

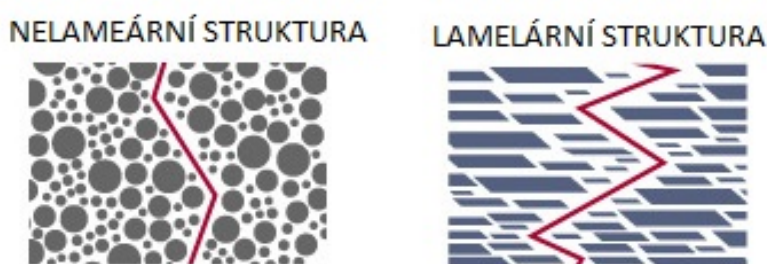


Obr. 16 Fluorokaučuk (FKM) [9]

3 PLNIVA OVLIVŇUJÍCÍ PLYNOPROPUSTNOST

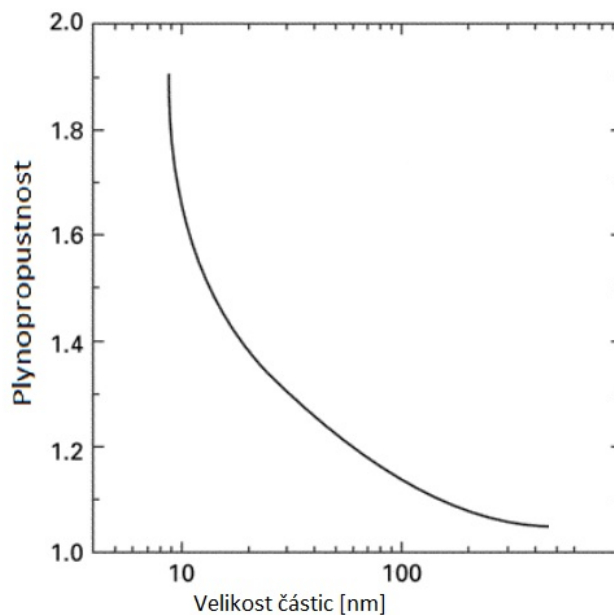
Množství plniva v kaučukové směsi zásadně ovlivňuje plynopropustnost kaučukové směsi. Mohlo by se zdát, že čím vyšší je obsah plniva ve směsi tím menší bude její plynopropustnost, ovšem není tomu vždycky tak. Příkladem je oxid křemičitý, jehož vyšší množství ve směsi má za následek vyšší plynopropustnost. Oxid křemičitý částečně narušuje polymerní řetězec, což vede ke zvýšení volného objemu. [19]

Nezáleží jen na množství plniva ve směsi, ale i na tvaru částic různých druhů plniv. Plniva jako slída, mastek, grafit, které jsou tvořeny lamelárními částicemi, snižují propustnost plynu daleko více než ekvivalentní množství plniva obsahující částice pravidelných tvarů (viz Obr. 10). Pro různé typy kaučuku se propustnost plynu zvyšuje s rostoucí molární hmotností daného plynu a také roste se vzrůstající polaritou. [20]



Obr. 17 Znáznornění složitosti průchodu plynu nelamelární a lamelární strukturou
[19]

Ne jenom tvar, ale také velikost jednotlivých částic razantně ovlivňuje plynopropustnost kaučukových směsí. Pokud bychom zkoumali mikroskopem oxid křemičitý v kaučukové směsi, zjistili bychom, že jednotlivé částice oxidu křemičitého se shlukují do útvarů o velikosti cca 100 nm. Ovšem bez ohledu na rozsah a velikost jednotlivých útvarů vytvořených shlukováním, zvyšující se počet jednotlivých částic má za následek zvýšení plynopropustnosti při stejném objemovém porovnání. Příkladem můžeme uvést částice o velikosti 50 nm, jejichž velikost budeme postupně snižovat na 10 nm, to znamená, že počet částic plniva v jednom centimetru krychlovém narůstá a tím vzrůstá i plynopropustnost (viz Obr. 18). [19]



Obr. 18 Závislost plynopropustnosti na velikosti částic [19]

3.1 Saze

Saze nám mohou výrazným způsobem ovlivňovat plynopropustnost ať už ji snižují či naopak zvyšují. Pokaždé záleží na použitém typu sazí. V kladném případě může být propustnost plynů přidáním 50 DSK sazí snížena až o 30% z původní hodnoty. Ovšem zvolíme-li špatný typ sazí (převážně saze s velmi jemnými částicemi), i přes nižší rychlost difúze, plynopropustnost roste. [8]

3.2 Kaolin

Kaolin je nejvíce používaným plnivem současnosti. V kaučukových směsích se používá již od poloviny 19. století. Z větší části je v něm obsažen kaolit, což je minerál s idealizovaným chemickým složením. Kaolin tvoří destičkovité částice pseudohexagonálního tvaru a jsou vázány v blocích vodíkovými můstky. To vše neusnadňuje rozptýlení v kaučukové směsi. [21]

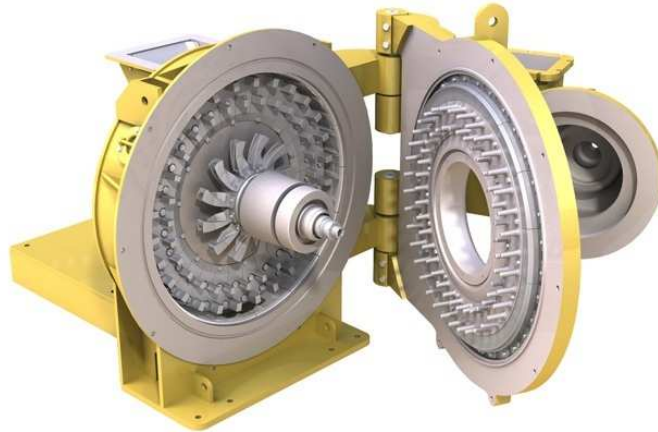


Obr. 19 Kaolín

Složitost chemii povrchu, která je využívána při fyzikálních nebo chemických modifikacích vede ke zlepšení vlastností kaučukových směsí. [21]

Výsledné vlastnosti kaolinu jsou ovlivněny postupem při zpracování. Kaolin určený pro gumárenský průmysl se vyrábí podle těchto postupů. [21]

- Třídění kaolinu vzduchem – surovina je jen pomleta a vzduchem tříděna tak, aby se odstranili nečistoty (jako je křemen, slída a bentonit). Přibližně 80 % kaolinu používaného v gumárenském průmyslu je vzduchem tříděný [21]
- Praní kaolínu vodou – zahrnuje mletí a gravitační oddělení nečistot, získání frakcí požadovanou velikostí částic (odstředěním), často i chemické bělení a magnetickou separaci pro zlepšení barvy.[21]
- Delaminace kaolinu – kaolin se mele v atritoru. K rozrušení blokové struktury se někdy používá i chemických prostředků. Získají se jednotlivé destičky kaolinu, čímž se zvětší specifický povrch a dále zvýšení ztužení kaučukových směsí.[21]



Obr. 20 Atritor

- Kalcinace kaolinu – kaolin je kalcinován (žhán při 700 až 1000°C) za účelem částečného odstranění vody a povrchových OH skupin, což se projeví poklesem hydrofilnosti plniva.[21]
- Povrchová úprava kaolinu – kaoliny povrchově upravené se snadněji vmíchávají do kaučuku než kaoliny neupravené, dávají nižší viskozitu kaučukové směsi a vyšší ztužující efekt, stejně jako lepší odolnost vulkanizátu proti stárnutí za tepla. [21]

Kaolin pro gumárenské směsi se dělí na:

1. Tvrdý kaolin
2. Měkký kaolin
3. Silanem upravené
4. Kalcinovaný kaolin

Tvrdý kaolin – z částice o velikosti 0,25 a 0,5 μm a povrchem 22 až 26 m^2/g uděluje vulkanizátu vyšší ztužení a pevnost než měkký kaolin. Tvrdý kaolin se v gumárenském průmyslu používá daleko častěji než měkký kaolin, protože je levný a má poloztužující účinek. Tvrdý kaolin může v kaučukové směsi nahrazovat i dražší plniva jako jsou saze nebo srážená silika. Oproti měkkému kaolinu se tvrdý kaolín ve směsi hůře zamíchává, má horší zpracovatelské vlastnosti i delší dobu vulkanizace. Důvodem těchto zhoršených vlastností oproti měkkému kaolinu je, že tvrdý kaolín více absorbuje přítomné urychlovače ve směsi, proto se musí dávkování urychlovačů za přítomnosti tvrdého kaolinu zvýšit o 25 %. [21]

Obecně vzato, kaučukové směsi s tvrdými kaolíny mají oproti kaučukovým směsím s měkkými kaolíny lepší tokové vlastnosti a vulkanizáty mají vyšší odolnost proti oděru a nižší trvalou deformaci.

Měkký kaolín – obsahuje částice velikosti 1 až 2 μm a povrch 11 až 15 m^2/g . Převážně se používá tam, kde je cena upřednostněna před konečnými fyzikálně mechanickými vlastnostmi výrobku. [21]

Silanem upravené – silanem se upravuje převážně tvrdý kaolín, který díky tomu má vyšší ztužující účinek. Povrchově upravený tvrdý kaolín dosahuje lepší dispergace a tím i lepších zpracovatelných vlastností. Úprava silanem také zajišťuje vznik chemické vazby mezi povrchem plniva a samotným řetězcem kaučuku. [21]

Delaminovaný kaolín – tento typ kaolínu snižuje propustnost pro plyny ze všech druhů kaolínu nejvíce. Má také oproti ostatním typům kaolínu nejvyšší tvarový efekt, tudíž kaučukové směsi obsahující delaminovaný kaolín mají při vytlačování nízký nárůst za hubicí. [21]

Kalcinovaný kaolín – přidává se do směsí kde je potřeba zlepšit elektroizolační vlastnosti. Kalcinovaný kaolín pro gumárenské aplikace má obvykle i po kalcinaci dostatečný počet povrchových OH skupin schopných reagovat s komerčními organosilany, titanity a dalšími vazebními činidly. Nový druh kalcinace vede ke vzniku dutin a poklesu hustoty z cca 2,65 g/cm^3 na 2,05 g/cm^3 . Výhodou nového typu kalcinace je zvýšení struktury kaolínu, zlepšení jeho ztužujících vlastností a zlepšení barvy. [21]

Mezi významné vlastnosti vulkanizátu s obsahem kaolínu patří již zmíněná nízká propustnost pro plyny a kapaliny, proto se často používají pro zátky, hadice, trubky, membrány a izolace proti chemikáliím. [21]

3.3 Uhličitan vápenatý

Používá se jako mletý a sražený. Mletý uhličitan vápenatý, při mletí za sucha, obsahuje částice o velikosti 2 až 80 μm a při mletí za mokra mají částice velikost 0,5 až 11 μm . Sražený uhličitan vápenatý vzniká rozpuštěním vápence v kyselině a vysrážením uhličitanu z roztoku oxidem uhličitým nebo sodou. Sražený CaCO_3 působí v kaučukové směsi jako semiaktivní plnivo. Mletý i sražený CaCO_3 se povrchově upravuje (nejčastěji kyselinou stearovou). [21]



Obr. 21 Uhličitan vápenatý

Nejdůležitější použití uhličitanu vápenatého v gumárenském průmyslu je v těsněních, izolacích elektrických vodičů, obuvnických výrobcích a hadicích. [21]

3.4 Mastek

Mastek neboli klouzek, talek je měkký hydratovaný křemičitan hořečnatý, který má destičkovou strukturu. Destičky se za toku orientují a umožňují tak vytlačovat profily s hladkým povrchem i při vysokých teplotách. [21]

Používá se v aplikacích, pro které je rozhodující vzhled povrchu nebo nízká propustnost pro plyny (hadice, bariérové folie a vnitřní guma pneumatik).

Mastek se také může upravovat za pomoci silanu. Takto modifikovaný mastek se vyznačuje zlepšenou zpracovatelností a v konečné fázi lepší mechanickou pevností vulkanizátu a vyšší odolností proti stárnutí za tepla jak v horkém vzduchu, tak i v oleji. [21]



Obr. 22 Mastek

3.5 Silika

Silika neboli sražený oxid křemičitý SiO_2 se začal v kaučukových směsích používat nejdříve jako plnivo pro výrobu podrážek bot a až později se začal používat do směsí, ze kterých se vyrábí pneumatiky ke zlepšení odolnosti proti vzniku a růstu trhlin a později i ve směsích pro nánosování syntetických textilů a ocelových kordů. [22]

Sražený oxid křemičitý (silika) se obvykle vyrábí srážením vodného roztoku vodního skla (křemičitanu sodný) kyselinou solnou. V procesu srážení vznikají nejprve přibližně kulové primární částice, které následně vytvářejí agregáty a aglomeráty. Stejně jako u sazí se i aglomeráty částic siliky během míchání v kaučukových směsích částečně rozpadnou. [6, 23]

Pro gumárenské účely se používá silika s měrným povrchem 25 až 220 m^2/g . Primární částice mají průměr od 5 do 50 nm, agregáty až 500 nm. Agregáty mohou aglomerovat v důsledku interakce silanových skupin na poměrně pevné aglomeráty s průměrem až 100 μm . [21]

Povrch siliky mimo obvyklých 4 až 8% adsorbované a vázané vody obsahuje siloxanové a silanové skupiny (Si-O-Si; Si-OH). Silanové skupiny jsou reaktivní. Faktory způsobující ztužení jsou u sazí a u siliky podobné a liší se jen z kvantitativního hlediska. [21]

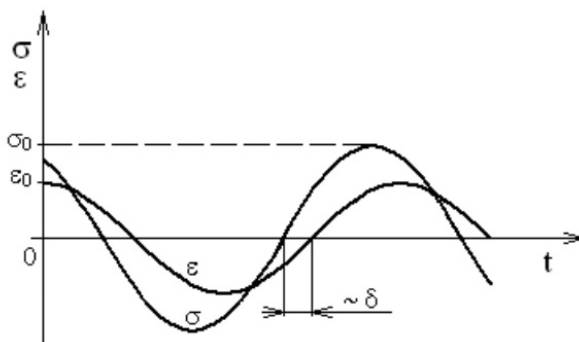


Obr. 23 Silika

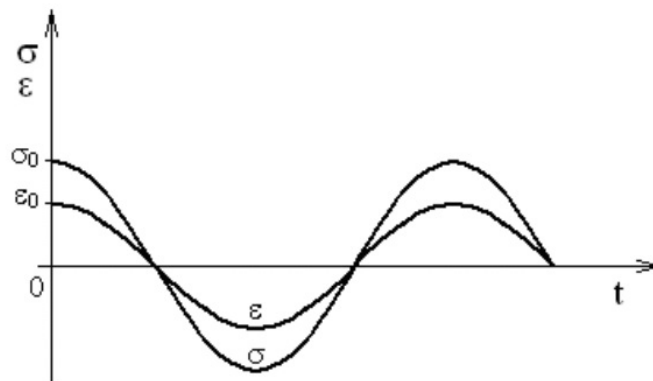
4 VLIV DYNAMICKÉHO ZATĚŽOVÁNÍ NA PLYNOPROPUSTNOST

Polymerní materiály zejména pak elastomery jsou v praxi často namáhány opakovanými typy deformace. Ať už se jedná o deformaci tahem, tlakem, smykem, ohybem nebo krutem, musí si elastomer zachovávat své požadované vlastnosti. Typickými zástupci jsou pneumatiky, silentbloky, pryžová těsnění či podešve bot. Mění-li se velikost napětí i poměrné deformace namáhané části polymeru s časem, mluvíme o tzv. harmonickém dynamickém namáhání. V určitém časovém horizontu se může v takto namáhané části výrobku objevit trhlinka, která se pomalu šíří. Dochází k dynamické únavě materiálu a z trhlinky se časem stane únavový lom. K porušení materiálu při dynamické námaze stačí daleko menší napětí než při námaze statické. [32,33]

Při harmonickém dynamickém namáhání se část vložené mechanické energie přemění na energii tepelnou. Zbytek energie se využije při následném odlehčení. Z tohoto důvodu má poměrná deformace $\varepsilon(t)$ určité fázové zpoždění (posun) $\delta(t)$ vůči působícímu napětí $\sigma(t)$ (viz. Obr. 24). U ideálně elastického materiálu se veškerá mechanická energie využije na odlehčení vzorku, nedochází tedy k částečné přeměně na energii tepelnou tím pádem je fázový posun $\delta(t)$ roven 0 (viz. Obr. 25). [33]



Obr. 24 Časová závislost napětí a poměrné deformace reálného tělesa při harmonickém (dynamickém) namáhání [33]



Obr. 25 Časová závislost napětí a poměrné deformace ideálně elastického tělesa při harmonickém (dynamickém) namáhání [33]

Časový průběh namáhání má sinusový charakter. Zkoušky probíhají při konstantní deformaci nebo napětí. Zatížení zkoumaného vzorku se volí tak aby odpovídalo hodnotě od 5 do 80% meze pevnosti vzorku. [32]

Vliv dynamického zatěžování na plynopropustnost souvisí ne jen s velikostí frekvence namáhání, s časem namáhání působící na elastomer, se zvoleným typem kaučuku respektive kaučukové směsí, ale také například s vhodnou volbou plniva. Elastomer dlouhodobě vystavený dynamickému zatěžování může vykazovat zvýšenou plynopropustnost, která je dána vznikem malých trhlinek nebo porušením destičkové struktury plniva snižující plynopropustnost kaučukové směsi.

5 REÁLNÉ PŘÍKLADY OVLIVŇOVÁNÍ PLYNOPROPUSTNOSTI KAUČUKOVÝCH SMĚSÍ

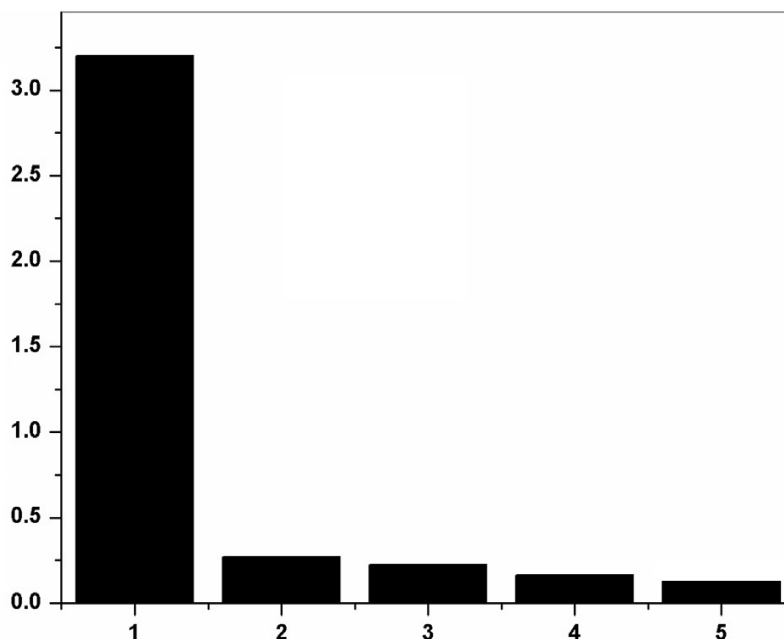
Nutno podotknout, že různými úpravami jednotlivých přísad nebo přidáváním nových do stávající kaučukové směsi, za účelem snížení plynopropustnosti, neovlivňujeme jenom plynopropustnost samotnou, ale měníme také jiné vlastnosti kaučuku a to především fyzikální a termomechanické. V drtivém případě se tyto vlastnosti, které nejsou účelem pozorování, zlepšují.

5.1 Vliv modifikovaných grafitových vloček na bariérové vlastnosti butylkaučuku

Grafitové modifikované vločky v kombinaci se sazemi byly uplatněny ke zlepšení bariérových a fyzikálně mechanických vlastností butyl kaučuku. Butyl kaučuk byl vybrán, jakož to nejpoužívanější syntetický kaučuk, který se i ve velké míře přidává do pláštíků pneumatik. [24]

Vločky expandovaného grafitu a následného modifikovaného expandovaného grafitu, byly syntetizovány z přírodního grafitu za pomoci kyseliny sírové a peroxidu vodíku v objemovém poměru 20:1 a tepelnou exfoliací. Vytvoření funkčních skupin na povrchu modifikovaného expandovaného grafitu bylo dosaženo oxidací při 12 hodinovém míchání, za teploty 90°C pomocí kyseliny sírové a dusičné v poměru 3:1. [24]

Navýšením počtu polárních skupin na povrchu modifikovaného expandovaného grafitu se zvyšuje mezifázová adheze mezi expandovaným grafitem a pryžovou maticí, zároveň také usnadňuje vulkanizaci. [24]



Obr. 26 Velikost koeficientu propustnosti plynu pro danou směs [24]

- 1 – Butylkaučuk, 2 – Butylkaučuk s expandovaným grafitem, 3 – Butylkaučuk s modifikovaným expandovaným grafitem, 4 – Butylkaučuk s expandovaným grafitem + saze, 5 – Butylkaučuk s modifikovaným expandovaným grafitem + saze [24]

Směsi obsahující vločky expandovaného grafitu a modifikovaného expandovaného grafitu v přítomnosti i nepřítomnosti sazí vykazují výrazné snížení propustnosti plynů ve srovnání se směsí bez přítomnosti zmíněného grafitu ať už jenom expandovaného nebo jeho modifikací. Příčinou razantního snížení plynopropustnosti je dobrá disperze expandovaných grafitových vrstev v kaučukové matici.[24]

5.2 Snížení plynopropustnosti SBR za pomoci Boehmitu

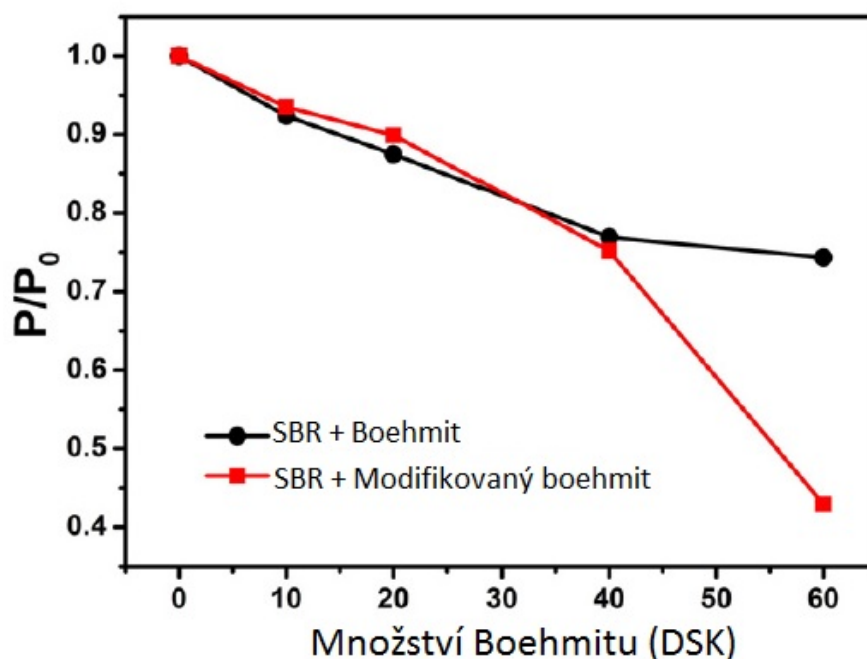
Boehmit je minerální hydroxid hlinitý, který se vyznačuje svou speciální 2D geometrií. Vyskytuje se v bauxitu hliníkové rudy. Je bílé barvy a však kvůli nečistotám může nabývat odstínů zelené, žluté, anebo červené. Byl objeven již roku 1925 a jméno získal po svém objeviteli, chemikovi českého původu, Johannem Böhmem. [25]

Kvůli silným interakcím mezi částicemi na povrchu boehmitu má boehmit tendenci silně aglomerovat. Použitím boehmitu samotného nevede ke zlepšení výsledků plynopropustnosti z důvodu špatné dispergace a nedostatečné mezifázové interakce. Proto je nutné jej

modifikovat. Pro modifikaci boehmitu se dosud používaly silanové vazebné činidla a různé kyseliny jako jsou kyselina metakrylová, fosforečná anebo akrylová. [25]

Dnes se spekuluje o kyselině taninové, která by mohla být vhodným modifikátorem boehmitu. Taniny jsou polyfenolové sekundární metabolity vyšších rostlin. Díky mnoha sousedním fenolickým hydroxylovým skupinám jsou taniny schopné se vázat na kovové ionty přítomné v boehmitu. [25]

Pro zkoušku plynopropustnosti byla nejdříve vytvořena směs SBR, boehmitu a kyseliny taninové v poměru 10:10:1 za pomoci mixéru při teplotě 80°C po dobu 2 hodin. Poté byla směs zředěna určitým množstvím SBR. Směs se nechala přes noc vysušit a následně byly ke směsi přidány ostatní složky kaučukové směsi jako ZnO, vulkanizační systém atd. [25]



Obr. 27 Závislost plynopropustnosti na množství boehmitu v kaučukové směsi.

[25]

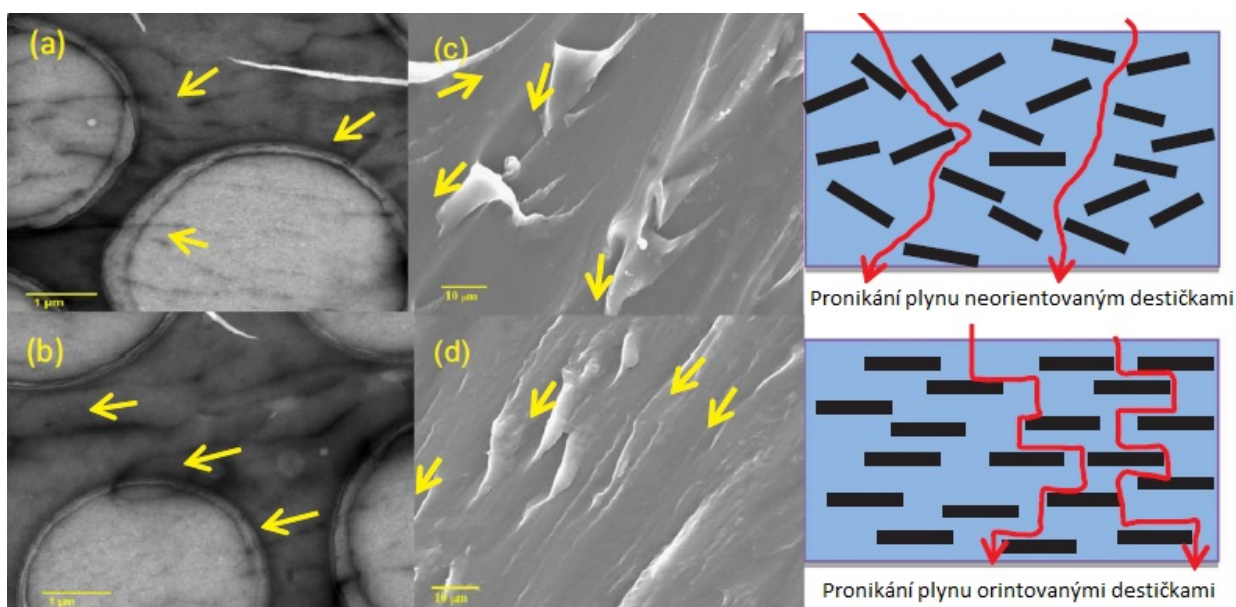
Výsledky plynopropustnosti v závislosti na množství boehmitu a jeho modifikované podoby lze vidět na obrázku 25. Obecně při zvyšování množství boehmitu a jeho modifikované podoby do určitého množství klesá propustnost plynů stejně, ovšem při zvýšení obsahu modifikovaného boehmitu na 60 DSK dojde k výraznému poklesu plynopropustnosti. [25]

Kyselinu taninovou lze považovat za ekologický a levný modifikátor boehmitu pro přípravu pryží s požadavkem na nízkou propustnost plynů. Zlepšení bariérových vlastností bylo způsobeno jemnou disperzí boehmitu.[25]

5.3 Zlepšení plynopropustnosti BIIR pomocí vnějšího magnetického pole

Snížení propustnosti plynů nezávisí jenom na velikosti částic nanoplniv nebo na jejich disperzi ve směsi, ale závisí také na jejich orientaci v daném polymeru. Podle Nielsenova modelu se destičky orientují kolmo na směr difúze. Z tohoto důvodu se k dosažení orientace destiček používá mechanické namáhání anebo magnetické pole. Díky své jednoduchosti, snadné kontrole a nízké ceně se magnetické pole pro orientaci destiček používá častěji než mechanické namáhání. [26]

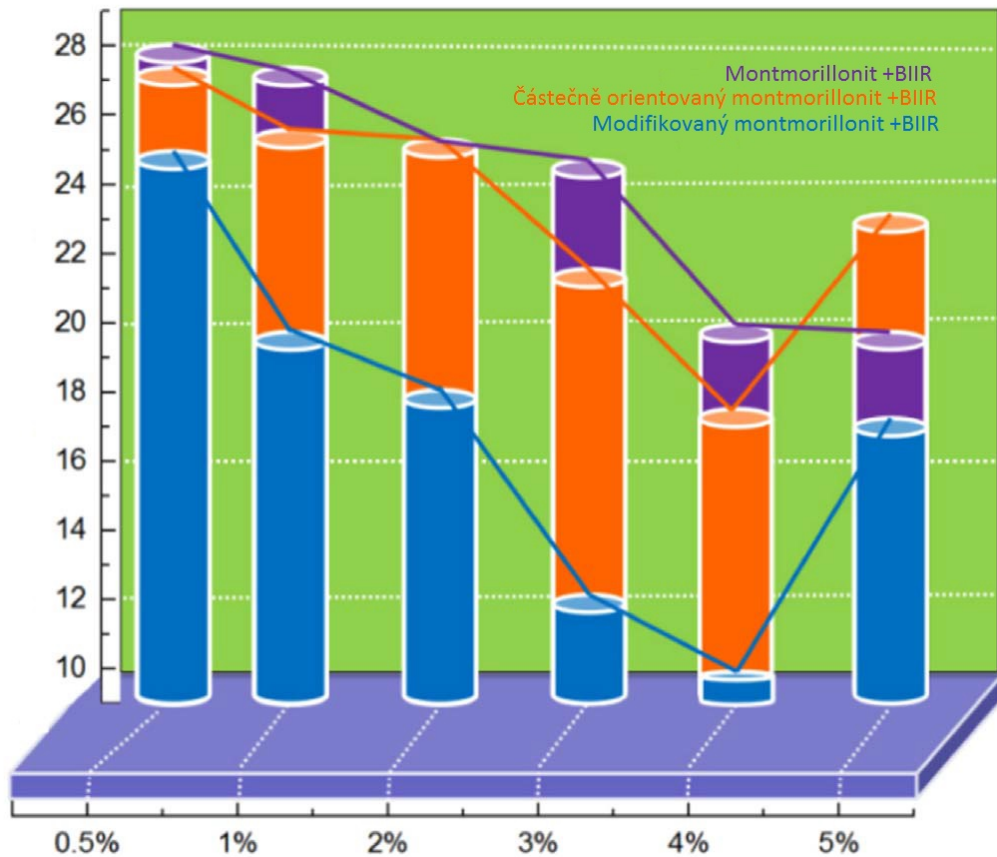
Jako plnivo kaučukové směsi byl použit montmorillonit modifikovaný oxidem železa za pomoci γ -aminopropyltriethoxysilanu a oktadecyltrimethylamoniumbromidu. Montmorillonit je minerál, který se řadí do skupiny jílových minerálů a je zároveň součástí skupiny smekitů, která představuje jednu z nejdůležitějších skupin fylosilikátů. Takto připravené plnivo bylo následně přimícháváno k SBR za přítomnosti magnetického pole. [26]



Obr. 28 Obrázky a, c ukazují neuspořádané destičky montmorillonitu, obrázky b, d ukazují uspořádané vrstvy [26]

Na obrázku 26 lze vidět závislost orientovaných a neorientovaných destiček montmorillonitu na plynopropustnost kaučukové směsi. Z obrázku vyplývá, že se zvyšováním obsahu

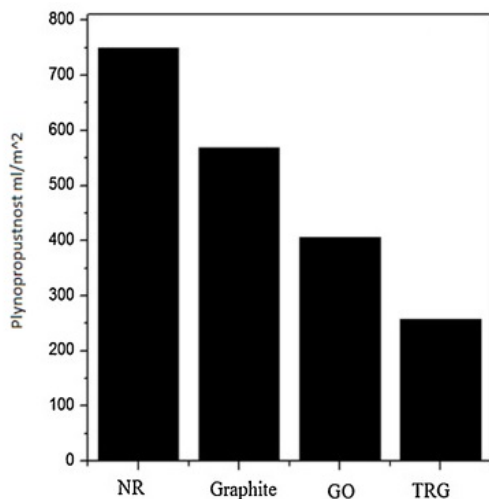
modifikátoru v montmorillonitu do 4 hmotnostních procent se plynopropustnost snižuje. Přidáme-li ovšem modifikovaný montmorillonit do kaučukových směsí více její bariérové vlastnosti se začnou zhoršovat. [26]



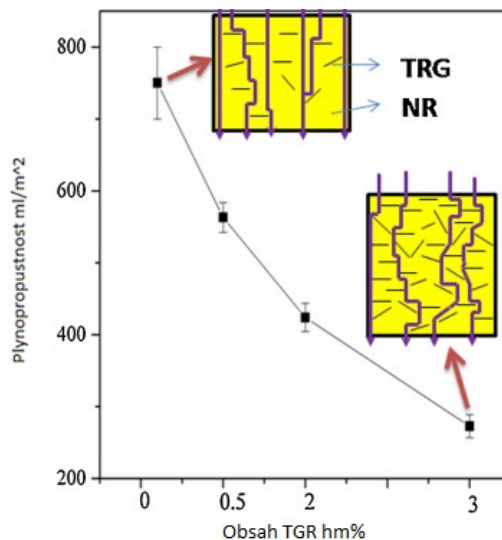
Obr. 29 Závislost obsahu plniva na koeficientu plynopropustnosti [26]

5.4 Snížení plynopropustnosti přírodního kaučuku (NR) pomocí redukováného oxidu grafenu (TRG)

Přidáním redukováného oxidu grafenu (TRG) do matrice přírodního kaučuku dochází k výraznému poklesu plynopropustnosti. Je to způsobeno jednak velmi dobrou disperzí TRG v NR a také vynikajícími interakcemi. TRG v NR tvoří vrstvy, které vedou k zakřivení dráhy plynu snažící se dostat přes matrici NR. Ve srovnání s plnivou vycházející z jílových základů mají částice TRG vyšší poměr stran. Z tohoto důvodu stačí velmi malé množství TRG k razantnímu snížení plynopropustnosti. [28]



Obr. 30 Porovnání TRG s ostatními plnivými [28]



Obr. 31 závislost plynopropustnosti na obsahu TRG [28]

Na obrázku 28 můžeme vidět porovnání plynopropustnosti přírodního kaučuku (NR) bez plniva a poté s různými druhy plniva [grafit, oxid grafitu (GO) a TRG], které byly v NR zastoupeny ve stejném objemovém množství. Na obrázku 29 pozorujeme závislost plynopropustnosti na množství TRG v přírodním kaučuku.

5.5 Snížení plynopropustnosti zlepšením disperzní a mezifázové interakce biopolymeru PDBIIVP

Jako hlavní monomer pro přípravu elastomeru na biologické fázi byl v této studii použit dibutyl-itakonát, který byl připraven z kyseliny methylensukcinové neboli itakonové. Tato kyselina je vyráběna fermentací uhlohydrátů (např. glukóza). Pro lepší flexibilitu makromolekulárních řetězců a vytvoření dvojných vazeb byl použit isopren, který také lze připravit fermentací uhlohydrátů. Kopolymerací zmíněných dvou monomerů byl získán poly(dibutylitakonát-ko-isopren) (PDBII). [30]

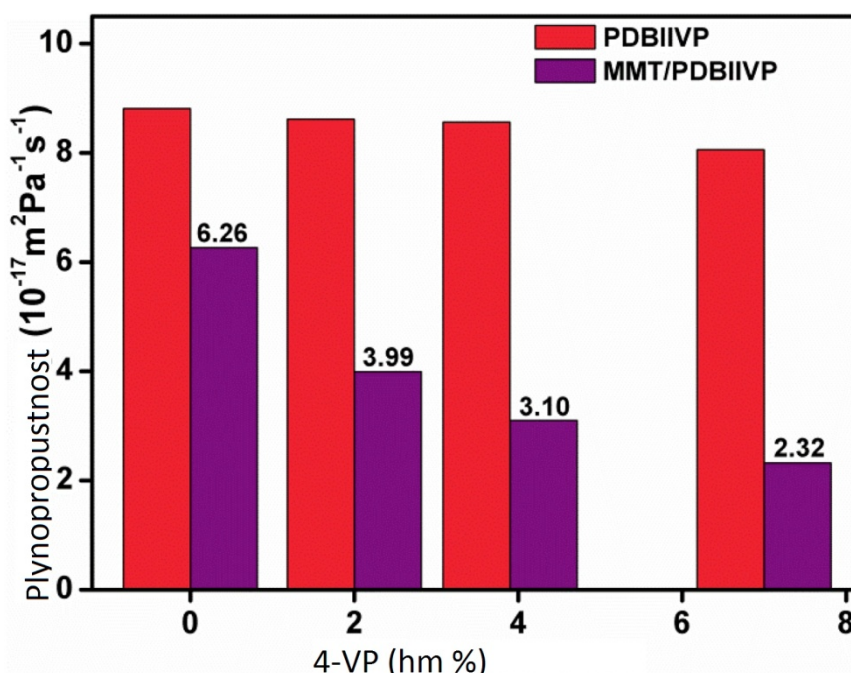
Pro zlepšení jak mechanických tak bariérových vlastností PDBII byl v této práci použit montmorillonit (MMT), což je běžný vrstvený silikát smektitového typu. [30]

U vrstvených silikátů a PDBII kompozitů není interakce mezi dvěma fázemi dostatečně silná kvůli povaze van der Waalsových sil. Křemičitanové vrstvy vykazují záporný povr-

chový náboj a elastomerní makromolekuly náboj kladný. Interakci mezi elastomerovou maticí a vrstvenými silikáty lze zlepšit vytvořením iontové vazby. Atom dusíku v pyridinové skupině má volný elektronový pár, který přitahuje proton za vzniku N^+ . Pokud N^+ narazí na elektronegativní silikátové vrstvy, vytvoří se iontová vazba. Tímto způsobem byl modifikován pyridinovými skupinami PDBII. Jako modifikátor byl zvolen 4-vinylpyridin (4-VP), který kopolymeruje s dibutil-itakonátem a isoprenem za vzniku terisopren-ter-4-vinylpyridin (PDBIIVP). [30]

PDBIIVP bylo připraveno redoxní emulzní polymerací s různým obsahem 4-VP a to konkrétně s 0 hm%, 1 hm%, 2 hm%, a 4 hm% 4-VP. Po té byl přidán MMT a až poté byly přidány urychlovače, aktivátory a síťující činidlo. Obsah MMT byl ve všech čtyřech směsích stejný (8,40 hm%). [30]

Plynopropustnost byla stanovena pomocí dusíku při teplotě 40°C metodou rozdílných tlaků ISO 2782. [30]



Obr. 32 Plynopropustnost čistých elastomerů PDBIIVP a nanokompozitů MMT / PDBIIVP s různými obsahy 4-VP. [30]

Propustnost čistých elastomerů se pohybuje od 8 do $9 \cdot 10^{-17} \text{m}^2 \text{Pa}^{-1} \text{s}^{-1}$ se zvyšujícím se obsahem 4-VP se propustnost mírně snižuje. Pravděpodobně je to způsobeno zmenšením volného objemu díky pyridinovým skupinám. Přidáním MMT se propustnost sníží dramaticky z cca $8 \cdot 10^{-17} \text{m}^2 \text{Pa}^{-1} \text{s}^{-1}$ na $2 \cdot 10^{-17} \text{m}^2 \text{Pa}^{-1} \text{s}^{-1}$ což je snížení o 71%.

Toto významné snížení plynoporpučnosti souvisí s disperzí MMT v PDBIIVP a interakci MMT a PDBIIVP. [30]

5.6 Snížení plynopropustnosti přírodního kaučuku (NR) pomocí dvou typů minerálního jílu zastoupeného v sazích o různém poměru

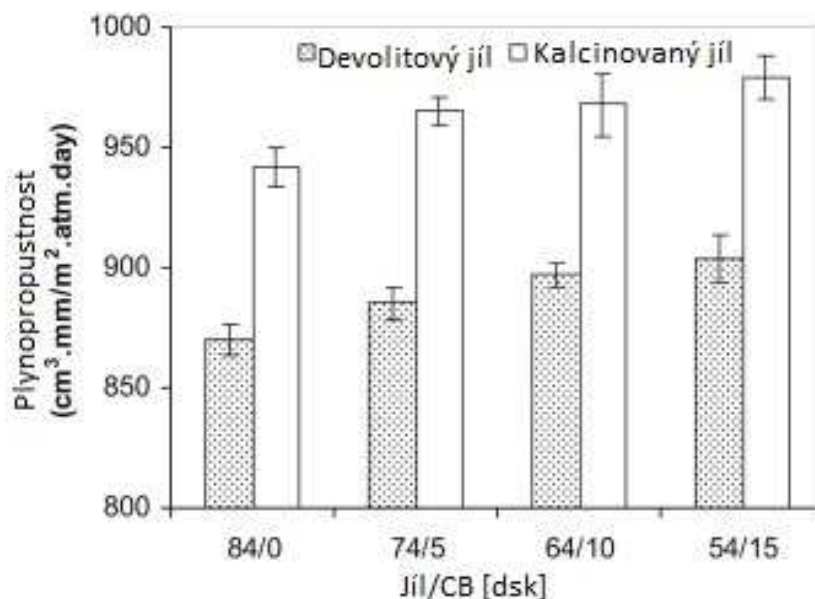
V této studii byly použity dva typy jílu a to kalcinovaný jíl, což je derivát kaolinu a devolitový jíl. Zahřejeme-li čínský jíl na teplotu mezi 450 až 1000 °C, dojde k dehydroxylaci za vzniku zmíněného kalcinovaného jílu. [31]

Bylo připraveno 8 směsí s různým poměrovým zastoupením jílu / sazí (CB) a to následovně. 84/0, 74/5, 64/10 a 54/15, kde vyšší číslo vždy představuje zastoupení jílu, jednoho nebo druhého (směsi se vytvářely pro každý jíl zvlášť proto 8 směsí, 4 poměry) a nižší číslo ukazuje poměrové zastoupení sazí ve směsi. Pro lepší představu je přiložena tabulka s recepturou směsi (viz Tab. 3). [31]

Tab. 3 Receptura směsi (*a* – kalcinový nebo devolitový jíl, *b* – urychlovač) [31]

PŘÁSADA	84/0 [dsk]	74/5 [dsk]	64/10 [dsk]	54/15 [dsk]
NR	100	100	100	100
Jíl^a	84	74	64	54
CB	0	5	10	15
Silika	5	5	5	5
ZnO	10	10	10	10
k. stearová	0,5	0,5	0,5	0,5
Acc^b (guanidinový typ)	0,7	0,7	0,7	0,7
Acc^b (sulfenamidový typ)	0,8	0,8	0,8	0,8
Acc^b (thiazolový typ)	1,5	1,5	1,5	1,5
Síra	2,5	2,5	2,5	2,5

Plynopropustnost byla stanovena podle ISO 15105-2 při teplotě 25°C. Jako nosný plyn byl použit dusík a jako zkušební plyn byl použit kyslík.



Obr. 33 Plynopropustnost NR vulkanizátů naplněných různými typy jílu a poměr Jíl / CB [31]

Se zvyšujícím se poměrem Jíl/CB se snižuje plynopropustnost (viz. Obr. 31). Je to dáno deskovitým charakterem jílu, který prodlužuje dráhu procházejícího plynu. Při porovnání obou typů jílu ve směsi mezi sebou, vykazuje devolitový jíl podstatně nižší plynopropustnost i přes to, že vulkanizáty obsahující kalcinovaný jíl se vyznačují vyšší hustotou zesíťování, což je způsobeno tím, že devolitový jíl má vyšší poměr stran než jílu kalcinovaný. Z toho vyplývá, že poměr stran plniva má silnější vliv na plynopropustnost než hustota zesíťování. [31]

6 ZÁVĚR

Tato bakalářská práce popisuje vliv složení kaučukové směsi na plynopropustnost. Představuje nám pak zejména typy kaučuků a plniv, které zásadním způsobem ovlivňují plynopropustnost kaučukové směsi a snižují tak celkovou plynopropustnost možného následného výrobku.

Spousta uvedených kaučuků dosahuje oproti přírodnímu kaučuku (NR) několikanásobně menší hodnotu plynopropustnosti, nicméně jako nejlepší z uvedených kaučuků se jeví izoprenový kaučuk (IIR). Ovšem pomocí plniv můžeme dosáhnout i u NR stejné hodnoty plynopropustnosti jakou má IIR. Jak už bylo zmíněno, plnivo velkou mírou ovlivňuje plynopropustnost, zejména pak tvar plniva velikost či jeho množství. Plniva jako slída, mastek, grafit, které jsou tvořeny lamelárními částicemi, snižují propustnost plynu daleko více než ekvivalentní množství plniva obsahující částice pravidelných tvarů.

V práci je taky obsažena část zabývající se různými způsoby měření plynopropustnosti. Ta se nejčastěji měří pomocí starší metody za konstantního objemu. Nové metody měřící plynopropustnost jako např. metoda stejných tlaků se tak často nepoužívají z důvodu vyšších nákladů na jejich provoz.

Poptávka po kaučukové směsi dosahující co nejmenší plynoprpuustnost stále roste převážně v oblasti výroby pneumatik. Z vlivu dynamického namáhání na plynopropustnost vyplývá, že při návrhu nové kaučukové směsi se musí dbát zvýšené pozornosti na prostředí, ve kterém se bude následný výrobek používat a podle toho zvolit nejen správný typ kaučuku, ale i plniva v něm obsaženém.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] KONEČNÝ, P.: Měření plynopropustnosti polymer metodou konstatního objemu. Plasty a kaučuk, 2009
- [2] Stanovení propustnosti obalových materiálů [online] [cit 2018 – 4 – 10] Dostupné z: https://ukp.vscht.cz/files/uzel/0007691/0009~~Cy5JzMsvS807vFahoCi_oLS4JC-_uCRTIT8pMSe_7PDe5AyF3MSS1KLMmwtzjq4HqVHIrizOObw2GwA.pdf?redirected
- [3] McKEEN, L.W. Permeability Properties of Plastics and Elastomers, 3 rd ed., Elsevier Inc., 2012. ISBN 978-1-4377-3469-0.
- [3] DUCHÁČEK, V. Přírodní a syntetické kaučuky, termoplastické elastomery. Zlín: ČSVTS, 2006. ISBN 80-02-01784-6.
- [4] CRANK, J., PARK, G.S.: Diffusion in polymers, Academic Press, 1968. ISBN 0121970507
- [5] ŠÁPEK M., Teorie transportu plynů a par polymerní membránou
- [6] KUBÍK J., ZYTKA A., Zkušební metody v gumárenství. Praha 1962. ISBN 0-8031-3358-8
- [7] SOMMER, JOHN G., (2009). Engineered Rubber Products - Introduction to Design, Manufacture and Testingm. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt008VLDDL/engineered-rubber-products/measuring-viscosity-scorch>
- [8] CHANDRASEKARAN V.C., (2010). Rubber Seals for Fluid and Hydraulic Systems - 10.8 Filler Effects on Permeability of Rubbers to Gases. Elsevier
- [9] BAUR, ERWIN O., TIM A., RUDOLF, NATALIE, (2019). Plastics Handbook - The Resource for Plastics Engineers (5th Edition. Hanser Publishers. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt011QMHE3/plastics-handbook-resource/elastomers-general-properties>
- [10] DICK, JOHN S., (2009). Rubber Technology - Compounding and Testing for Performance (2nd Edition). Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00CBTCD5/rubber-technology-compounding/gas-permeability>

[11] CIULLO P.A., (1996). Industrial Minerals and Their Uses - A Handbook and Formulary. William Andrew Publishing/Noyes. Dostupné z:

<https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt005CCKJI/industrial-minerals-their/butyl-rubber-iir>

[12] MALÁČ, J. Gumárenská technologie [online]. 2005- [cit. 2018-04-20]. Dostupné z: <http://www.home.karneval.cz/0323339201/>

[13] GENT, ALAN N., (2012). Engineering with Rubber - How to Design Rubber Components (3rd Edition). Hanser Publishers. Dostupné z:

<https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt009K9CJ5/engineering-with-rubber/ethylene-propylene-rubber>

[14] WITTCOFF, HAROLD A. REUEN, BRYAN G. PLOTKIN, JEFFREY S., (2013). Industrial Organic Chemicals (3rd Edition) Dostupné z:

<https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt011BS7O1/industrial-organic-chemicals/ethylene-vinyl-acetate>

[15] DICK, JOHN S. RADER, CHARLES P.. (2014). Raw Materials Supply Chain for Rubber Products - Overview of the Global Use of Raw Materials, Polymers, Compounding Ingredients, and Chemical Intermediates . Hanser Publishers. Dostupné z:

<https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00U8UQ11/raw-materials-supply/chlorosulfonated-polyethylene>

[16] DICK, JOHN S.. (2009). Rubber Technology - Compounding and Testing for Performance (2nd Edition). Dostupné z:

<https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00CBTER1/rubber-technology-compounding/chlorosulf-introduction>

[17] GILBERT, MARRIANE. (2017). Brydson's Plastics Materials (8th Edition). Dostupné z:

<https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt0114LPF3/brydsons-plastics-materials/ionomers>

[18] OSSWALD, TIM A. BAUR, BRINKAMNN E., OBERBACH S., SCHMACHTENBERG K., (2006). International Plastics Handbook - The Resource for Plastics Engineers (4th Edition)). Hanser Publishers. Dostupné z:

<https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00892UID/international-plastics/chloroprene-rubber-cr>

[19] HANNIK, R.H.J., HILL A.J.. (2006). Nanostructure Control of Materials. Woodhead Publishing. Dostupné z:

<https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt007CO5P2/nanostructure-control/organic-inorganic-introduction>

[20] CHANDRASEKARAN, Anticorrosive Rubber Lining – A Partical Guide for Plastics Engineers. Elsevier, 2017. ISBN 978-0-32-344371-5

[21] MALÁČ, J. Gumárenská technologie [online]. 2005- [cit. 2018-04-20]. Dostupné z:

<http://www.home.karneval.cz/0323339201/>

[22] DUCHÁČEK, V. Gumárenské zpracovatelské přísady. Zlín: ČSVTS, 2008. ISBN 978-80-02-01993-0.

[23] PREKOP, Štefan, Ladislav VÁRKOLY a Anton KUČMA. Gumárska technológia I. Žilina: EDIS, 1998. ISBN 80-7100-483-9.

[24] MALAS A., CHAPAL K., Influence of modified graphite flakes on the physical, thermomechanical and barrier properties of butyl rubber. Materials Science Centre, IIT Kharagpur, Kharagpur 721302, West Bengal, India

[25] ZHEGHAI T., CHENGFENG Z., LIXIN Z., BAOUCHUN G., Low permeability styrene butadiene rubber/boehmite nanocomposites modified with tannic acid. Department of Polymer Materials and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China

[26] HUA C., YINGJUN L., SHANQIANG W., YINTAO L., YUALIN Z., Highly ordered structured montmorillonite/brominated butyl rubber nanocomposites: Dramatic enhancement of the gas barrier properties by an external magnetic field. State Key Laboratory Cultivation Base for Nonmetal Composites and Functional Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China

[27] Testing Methods and Instruments of Gas Permeability [online], [cit. 2019-04-27].

Dostupné z:

<http://www.labthinkinternational.com/literatures/testing-methods-and-instruments-of-gas-permeability.html#>

[28] SRINIVASARO Y., A.P. MEERA, NADAKUMAR KALARIKKAL, SABU T., (2015), Chemistry associated with natural rubber–graphene nanocomposites and its effect on physical and structural properties. Dostupné z:

<https://www-sciencedirect-com.proxy.k.utb.cz/science/article/pii/S0926669015301631?via%3Dihub#bibl0005>

[29] Scheme simple diffusion in cell membrane-en (upraveno) od LadyofHats Mariana Ruiz Villarreal [Public domain], via Wikimedia Commons. Dostupné z:

https://cs.wikipedia.org/wiki/Difuze#/media/File:Scheme_simple_diffusion_in_cell_membrane-en.svg

[30] QIAO H., WANG R., YAO H., WU X., LEI W., ZHUP X., HU X., ZHANG L., Design and preparation of natural layered silicate/bio-based elastomer nanocomposites with improved dispersion and interfacial interaction (2015)

[31] RATTANASOM N., PRASETDRI S., Mechanical properties, gas permeability and cut growth behaviour of natural rubber vulcanizates: Influence of clay types and clay/carbon black ratios (2012)

[32] BĚHÁLEK L., Polymery. Liberec (2014), ISBN: 978-80-88058-68-7

[33] VAŠINA M., Enviromentální fyzika [online]. [cit. 2020-04-29]. Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/index.php?page=env_fyzika

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

A	plocha	δ	fázový posun
l	šířka	R	plynová konstanta
t	čas	NR	přírodní kaučuk
Q	prošlé množství látky v čase	SBR	butadienstyrenový kaučuk
S	sorpční koeficient	BR	butadienový kaučuk
c	koncentrace	CR	chloroprenový kaučuk
p	tlak	NBR	butadien – akrylonitrilový kaučuk
D	difusní koeficient	IIR	izoprenový kaučuk
p_e	permeační koeficient	EPDM	etylen propylendienový kaučuk
B	hodnota na byretě	CSM	chlorosulfonovaný polyetylen
A_0	hodnota na byretě před zkouškou	CIIR	chlorbutyl kaučuk
V	objem	BIIR	brombutyl kaučuk
s_0	tloušťka	EAM	etylakrylát
$(p_1 - p_0)$	tlakový gradient	FKM	fluorokaučuk
S	plocha membrány	TRG	redukovaný oxid grafenu
ε	poměrná deformace	GO	oxid grafenu
σ	napětí		

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Difúze [29].....	9
Obr. 2 Henryho model [1].....	11
Obr. 3 Schéma toku plynu přes pryžovou membránu [1]	12
Obr. 4 Přístroj na stanovení propustnosti vzduchu Schopper [6]	14
Obr. 5 Přístroj na stanovení propustnosti vzduchu Zeppelin [6]	15
Obr. 6 Stanovení propustnosti při vyšších tlacích [6]	16
Obr. 7 Schéma měřícího zařízení metodou konstantního objemu [1].....	17
Obr. 8 Reálný pohled na měřící zařízení metodou konstantního objemu	18
Obr. 9 Nárůst tlaku plynu v nízkotlaké komoře [1].....	19
Obr. 10 Metoda rozdílných tlaků [27]	20
Obr. 11 Metoda stejných tlaků [27]	20
Obr. 12 Izobutylem – izoprenový kaučuk [9].....	23
Obr. 13 Chloroprenový kaučuk (CR) [9]	24
Obr. 14 Butadien – akrylový kaučuk (NBR) [9].....	25
Obr. 15 Polymerační schéma CSM [15].....	26
Obr. 16 Fluorokaučuk (FKM) [9].....	27
Obr. 17 Znázornění složitosti průchodu plynu nelamelární a lamelární strukturou [19]	28
Obr. 18 Závislost plynopropustnosti na velikosti částic [19].....	29
Obr. 19 Kaolín	30
Obr. 20 Atritor	31
Obr. 21 Uhlíčitán vápenatý	33
Obr. 22 Mastek	34
Obr. 23 Silika	35
Obr. 24 Časová závislost napětí a poměrné deformace reálného tělesa při harmonickém (dynamickém) namáhání [33].....	36
Obr. 25 Časová závislost napětí a poměrné deformace ideálně elastického tělesa při harmonickém (dynamickém) namáhání [33].....	37
Obr. 26 Velikost koeficientu propustnosti plynu pro danou směs [24].....	39
Obr. 27 Závislost plynopropustnosti na množství boehmitu v kaučukové směsi. [25].....	40
Obr. 28 Obrázky a, c ukazují neuspořádané destičky montmorillonitu, obrátky b, d ukazují uspořádané vrstvy [26]	41

<i>Obr. 29</i> Závislost obsahu plniva na koeficientu plynopropustnosti [26].....	42
<i>Obr. 30</i> Porovnání TRG s ostatními plnivy [28].....	43
<i>Obr. 31</i> závislost plynopropustnosti na obsahu TRG [28].....	43
<i>Obr. 32</i> Plynopropustnost čistých elastomerů PDBIIVP a nanokompozitů MMT / PDBIIVP s různými obsahy 4-VP. [30].....	44
<i>Obr. 33</i> Plynopropustnost NR vulkanizátů naplněný různými typy jílu a poměr Jíl / CB [31]	46

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1 Vybrané elastomery a jejich plynopropustnost [8]</i>	21
<i>Tab. 2 Vlastnosti vybraných elastomerů [9]</i>	22
<i>Tab. 3 Receptura směsi [31]</i>	45