VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

MODIFIKACE BUTYLKAUČUKOVÉHO ELASTOMERU S VYUŽITÍM EXPANDOVANÉHO GRAFITU

BUTYL RUBBER MODIFIED USING EXPANDED GRAPHITE

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE Bc. Michal Žůrek

AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE Mgr. František Kučera, Ph.D.

SUPERVISOR

BRNO 2023

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
FAKULTA CHEMICKÁ

Zadání diplomové práce

Číslo práce:	FCH-DIP1826/2022	Akademický rok: 2022/23
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student:	**Bc. Michal Žůrek**	
Studijní program:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů	
Vedoucí práce:	**Mgr. František Kučera, Ph.D.**	

Název diplomové práce:

Modifikace butylkaučukového elastomeru s využitím expandovaného grafitu

Zadání diplomové práce:

Literární rešerše zaměřená na aplikace EG do elastomerů a vlastnosti modifikovaných elastomerů.
Experimentální část – příprava směsí kaučuků s EG a charakterizace vlastností.
Shrnutí výsledků a diskuze –porovnání vlastností s nemodifikovanými kaučuky a jinými plnivy.
Závěr.

Termín odevzdání diplomové práce: 8.5.2023:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Michal Žůrek student	Mgr. František Kučera, Ph.D. vedoucí práce	doc. Ing. František Šoukal, Ph.D. vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2023

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

ABSTRAKT

Práce se zabývá vlivem expandovaného grafitu (EG) v roli vyztužujícího plniva na mechanické a tribologické vlastnosti vulkanizátů butylkaučukových směsí. Mez pevnosti v tahu, tažnost, hodnoty napětí při relativním prodloužení (M_{100}, M_{200}, M_{300} a M_{500}) a Youngův modul pružnosti připravených vulkanizátů byly studovány metodou tahové zkoušky. Pro doplnění výsledků tahové zkoušky byla na lomových plochách připravených vulkanizátů studována dispergace částic EG metodou elektronové rastrovací mikroskopie (SEM). Interakce plniva a matrice byla vyhodnocena s využitím Krausova modelu botnání plněné pryže a výsledky byly následně konfrontovány se SEM snímky rozhraní částic EG a matrice na lomových plochách vulkanizovaných směsí. Vliv EG na vlastnosti vulkanizátů byl srovnán s vlivem běžných gumárenských sazí (N220 a N772).

Ukázalo se, že důležitým faktorem ovlivňujícím mechanické vlastnosti plněných vulkanizátů je dispergace částic plniva. Dávkování EG vyšší než 5 dsk podporuje aglomeraci částic plniva v butylkaučukové matrici, což negativně ovlivňuje mechanické vlastnosti směsi. Vulkanizáty plněné pouze EG mají nižší mez pevnosti v tahu než vulkanizáty plněné sazemi N220 nebo N772. Volbou vhodného poměru EG se sazemi bylo dosaženo vyšší mechanické pevnosti než při použití pouze jednoho plniva.

KLÍČOVÁ SLOVA

Butylkaučuk, expandovaný grafit, elastomer, Krausův model, plněná pryž, mechanické vlastnosti, koeficient tření.

ABSTRACT

This work deals with the influence of expanded graphite (EG) as a reinforcing filler on the mechanical and tribological properties of vulcanizates of butyl rubber blends. Tensile strength, elongation at break, moduli (M_{100}, M_{200}, M_{300} a M_{500}), and Young's modulus of elasticity of the prepared vulcanizates were studied by the tensile test method. In addition to the tensile test results, the dispersion of EG particles was studied on scanning electron microscopy (SEM) images of the fracture surfaces of the prepared vulcanizates. The filler-matrix interaction was evaluated using the Kraus model for filled rubber and the results were subsequently compared with SEM images of the EG particle-matrix interface on the fracture surfaces of the vulcanizates. The effect of EG on the properties of the vulcanizates was compared with the effect of common rubber blacks (N220 and N772).

It was found that an important factor affecting the mechanical properties of filled vulcanizates is the dispersion of filler particles. EG dosage higher than 5 phr promotes the agglomeration of filler particles in the butyl rubber matrix, which negatively affects the mechanical properties of the blend. Vulcanizates filled only with EG have lower tensile strength than those filled with N220 or N772 blacks. By choosing an appropriate ratio of EG to blacks, higher mechanical strength was achieved than with the use of only one filler.

KEYWORDS

Butyl rubber, expanded graphite, elastomer, Kraus model, filled rubber, mechanical properties, coefficient of friction.

ŽŮREK, Michal. *Modifikace butylkaučukového elastomeru s využitím expandovaného grafitu*. Brno, 2023. Dostupné také z: https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/148132. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce František Kučera.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být použita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

…….

podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych vyjádřil své poděkování vedoucímu diplomové práce Mgr. Františku Kučerovi, PhD., za odborné vedení a podporu během přípravy této práce. Dále bych chtěl poděkovat společnosti Rubena s.r.o. za poskytnutí nezbytných gumárenských surovin pro přípravu kaučukových směsí. Mé díky patří také prof. Martinu Vrbkovi a Ing. Matúši Ranušovi, PhD., za umožnění a pomoc s tribologickými měřeními. Tato práce byla provedena za podpory výzkumné infrastruktury CzechNanoLab (ID LM2018110, MŠMT, 2020–2022), CEITEC Vysoké učení technické v Brně.

OBSAH

1 PRYŽ 10
1.1 Formulace gumárenské směsi 10
1.1.1 Přírodní kaučuk (NR) 11
1.1.2 Styren-butadienový kaučuk (SBR) 12
1.1.3 Butylkaučuk (IIR) 13
1.1.4 Nitrilový kaučuk (NBR) 14
1.2 Vulkanizační systém 15
1.2.1 Vulkanizační činidlo 15
1.2.2 Aktivátory vulkanizace 16
1.2.3 Urychlovače vulkanizace 16
1.3 Vyztužující plniva 18
1.3.1 Saze 18
1.3.2 Silika 19
1.4 Další přísady 20
2 GRAFIT 21
2.1 Interkalační sloučeniny grafitu (GIC) 21
2.2 Expandovaný grafit (EG) 22
3 APLIKACE EG DO POLYMERNÍ MATRICE 24
3.1 Vliv EG na mechanické vlastnosti kaučuku 24
3.2 Vliv EG na elektrickou a tepelnou vodivost kaučuku 28
3.3 Metody dispergace EG do kaučukové matrice 29
4 MECHANICKÉ VLASTNOSTI ELASTOMERŮ 30
4.1 Modul pružnosti 30
4.2 Tribologie elastomerů 33
SHRNUTÍ LITERÁRNÍ REŠERŠE 36
CÍLE EXPERIMENTÁLNÍ ČÁSTI PRÁCE 36

5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST 37
5.1 Použité materiály 37
5.2 Pomocné chemikálie 38
5.3 Použité přístroje 39
5.4 Metoda přípravy vulkanizátů – míchání směsí 39
5.5 Metoda přípravy vulkanizátů – vulkanizace 44
5.6 Botnací experiment 45
5.7 Tahová zkouška 46
5.8 Měření koeficientu tření 47
5.9 Metoda analýzy vzorků elektronovou mikroskopií (SEM) 47
6 VÝSLEDKY A DISKUZE 48
6.1 Vliv času vulkanizace na síťovací hustotu vulkanizátů 48
6.2 Vliv plniva na botnání vulkanizátů 51
6.3 Srovnání vlivu EG na vlastnosti různých kaučukových směsí 53
6.4 Vliv EG na vlastnosti IIR 55
6.4.1 Mez pevnosti v tahu a tažnost 55
6.4.2 Moduly M_{100}, M_{200}, M_{300} a M_{500} a Youngův modul pružnosti 57
6.4.3 Vliv koncentrace EG na tvrdost vulkanizátů IIR 59
6.5 Srovnání EG se sazemi N220 a N772 60
6.6 Vliv EG na koeficient tření IIR 63
ZÁVĚR 66
LITERATURA 68
SEZNAM ZKRATEK 74

ÚVOD

Elastomerní materiály zastávají v praxi díky svým jedinečným vlastnostem nenahraditelnou roli. Setkáváme se s nimi doslova na každém kroku, protože jsou využívány mimo jiné pro výrobu podešví obuvi. Velkou skupinu elastomerních materiálů tvoří pryže, které jsou vyráběny vulkanizací kaučuku. Proces vulkanizace objevil Charles Goodyear již v roce 1839. Tento objev spolu s vynálezem pneumatiky v roce 1845 Robertem Thomsonem postupně odstartovaly rapidní rozvoj gumárenského průmyslu. Nedostatek přírodního kaučuku na přelomu 19. a 20. století vedl k vývoji kaučuků syntetických, mezi které se řadí i butylkaučuk.

Hlavním tahounem gumárenského průmyslu je výroba dílů pro výrobu automobilů v čele s výrobou pneumatik. Pryže pro výrobu pneumatik musí disponovat vysokou mechanickou pevností, odolností vůči oděru a dostatečně vysokým koeficientem tření. Mechanické vlastnosti pryží lze modifikovat volbou vhodných příměsí, z nichž nejdůležitější roli hrají vyztužující plniva. Částice plniva jsou při procesu míchání kaučukových směsí smykově namáhány, dochází k jejich deaglomeraci a dispergaci do kaučukové matrice. Expandovaný grafit má formu destičkovitých částic, které lze od sebe oddělit vlivem působení mechanické energie, čehož se využívá například v sonikačním procesu přípravy grafenu.

Tato práce se věnuje přípravě kaučukových směsí na bázi butylkaučuku. Pozornost je věnována převážně vlivu expandovaného grafitu na mechanické vlastnosti připravených směsí a kvalitě dispergace částic expandovaného grafitu v butylkaučukové matrici.

TEORETICKÁ ČÁST

1 PRYŽ

Pryž patří do skupiny elastomerních materiálů. Významnou vlastností pryží je vysoká elasticita, tedy schopnost návratu do původního tvaru po deformaci. Tato vlastnost je důsledkem trojrozměrné polymerní sítě, která je z reaktivních řetězců výchozích polymerů vytvořena v procesu vulkanizace. Tvar pryžových výrobků je vytvořen již v nevulkanizovaném stavu kaučukové směsi a deformace finálního vulkanizátu působením vnějších sil jsou zpravidla pouze přechodného charakteru.

Mezi další charakteristické vlastnosti pryže patří odolnost proti, opakované deformaci akumulace značné části energie při deformaci, která má povahu entropických změn, nepropustnost pro plyny a vodu, velká chemická odolnost a dobré elektroizolační vlastnosti [32].

Pryž je finálním produktem řady předcházejících procesů, které souhrnně ovlivňují její vlastnosti. Faktory ovlivňující vlastnosti pryže můžeme rozdělit do tří kategorií:

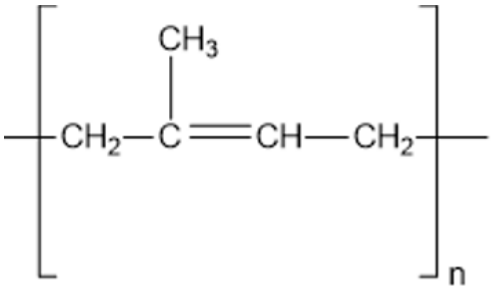
- Formulace gumárenské směsi (vstupní suroviny)
- Proces míchání a homogenizace vstupních surovin
- Vulkanizační proces

1.1 Formulace gumárenské směsi

Největší hmotnostní podíl gumárenské směsi je zpravidla tvořen kaučukem. Kaučuků pro výrobu pryže existuje celá řada. Z hlediska původu je lze rozdělit na přírodní a syntetické. Největší podíl na trhu z hlediska objemu náleží přírodnímu kaučuku (NR) a styren-butadienovému kaučuku (SBR), mezi speciální typy lze pak zařadit butylkaučuk (IIR) nebo nitrilový kaučuk (NBR).

1.1.1 Přírodní kaučuk (NR)

Přírodní kaučuk, známý pod názvem cis-1,4-polyisopren (obr. 1), je získáván v podobě bílé koloidní suspenze z mízy vybraných rostlin, z nichž komerční význam má pouze kaučukovník brazilský (Hevea Brasiliensis). Částice kaučuku v suspenzi mají kulovitý tvar s průměrem v rozmezí 0,02–2 µm a hustotou 0,92 g/cm^3. Kaučukový latex obsahuje mezi 30 a 40 % suchého kaučuku, 3–5 % dalších nekaučukových složek (pryskyřice, cukry, anorganické soli, proteiny, popel) a zbytek (kolem 60 %) tvoří voda. Čerstvý latex po několika hodinách začíná samovolně koagulovat, čemuž lze zabránit přídavkem antikoagulantů (amoniak, formaldehyd). [33]



Obrázek 1: Funkční vzorec cis-1,4-polyisoprenu

Přírodní kaučuk se používá přímo ve formě latexu nebo v suché formě po odstranění vody.

Tabulka 1: Složení NR latexu a NR v suché formě [34]

Materiál	Složka	Obsah (%)
NR latex	Celkový pevný podíl	36
	Podíl suchého kaučuku	33
	Pryskyřičné látky	1,2,5
	Proteinové látky	1–1,5
	Anorganické soli (K,P, Mg)	0,5
	Popel	<1
	Cukry	1
	Voda	60
Suchý NR	Podíl kaučuku	93–95
	Pryskyřičné látky	2
	Proteinové látky	2–3
	Anorganické soli	<0,2
	Cukry	<0,2
	Cu a Mg	2–3 ppm
	Voda	0,5

Latex bývá z ekonomického důvodu pro účely přepravy koncentrován na podíl suchého kaučuku kolem 60 %. Suchý přírodní kaučuk obsahuje mezi 95–98 % kaučuku.

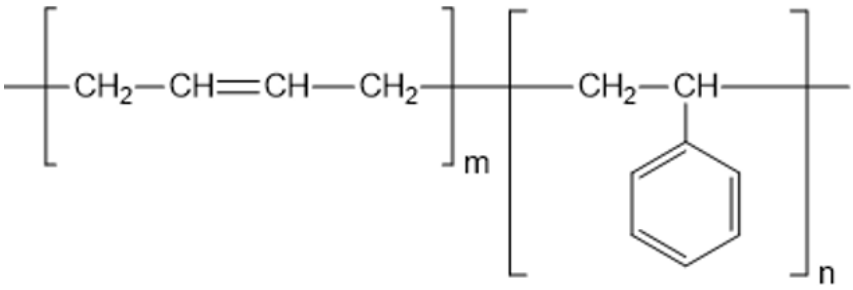
Z důvodu variability složení suchého přírodního kaučuku a specifických požadavků průmyslu na kvalitu vstupních surovin pro pryžové výrobky byl vyvinut systém pro rozdělení přírodního kaučuku dle technických specifikací. Tyto specifikace jsou dány příslušnou normou (ISO 2000).

Vlastnosti a využití přírodního kaučuku

Teplota skelného přechodu leží mírně nad -70 °C. Z důvodu cis uspořádání monomerních jednotek isoprenu NR krystalizuje při natažení. Tahem indukovaná krystalizace je důvodem vysoké pevnosti v tahu v nevulkanizovaném stavu. Velké množství dvojných vazeb v polymerním řetězci způsobuje nízkou odolnost vůči ozonu. Přírodní kaučuk má vysokou strukturní pevnost, pevnost v tahu a odolnost vůči oděru, dobré elektroizolační vlastnosti a nízký ztrátový faktor, což se projevuje pomalým zahříváním při dynamické zátěži. Hlavním využitím přírodního kaučuku je výroba pneumatik a dopravníkových pásů a obuvi, své uplatnění nachází také latexové produkty a adheziva [33].

1.1.2 Styren-butadienový kaučuk (SBR)

Styren-butadienový kaučuk (obr. 2) se řadí do skupiny syntetických kaučuků. Výroba SBR probíhá roztokovou nebo emulzní polymerizací styrenu a buta-1,3-dienu. Emulzní proces využívá mechanismu volné radikálové polymerizace. Teplota polymerizace bývá 5–10 °C pro tzv. studený emulzní SBR a kolem 50 °C pro tzv. horký emulzní SBR. Iniciátorem polymerizace při horkém procesu bývá zpravidla peroxydisíran draselný, studený proces využívá k iniciaci polymerační reakce redoxní systém.



Obrázek 2: Funkční vzorec poly(butadien-co-styren)u

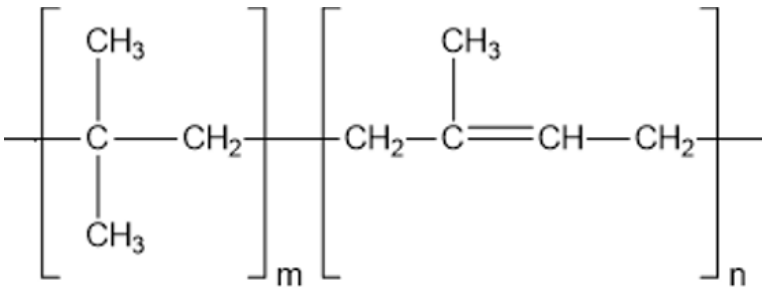
Roztokový proces probíhá mechanismem aniontové polymerizace s alkyl-lithiovým iniciátorem (např. butyl-lithium) v uhlovodíkovém rozpouštědle. Produkt roztokové polymerizace styrenu s butadienem má vyšší molekulovou hmotnost s nižším stupněm polydisperzity a vyšší podíl cis-1,4-butadienu než emulzní SBR. Horký proces emulzní polymerizace dává více větvený SBR než studený proces. [33,35]

Vlastnosti a využití styren-butadienového kaučuku

Hustota SBR je 0,94 g/cm^3. Teplota skelného přechodu (T_g) SBR leží mezi -50 a -35°C v závislosti na podílu monomerů styrenu a buta-1,3-dienu. Vlastnosti SBR se odvíjí od způsobu výroby. Studený emulzní SBR vykazuje lepší odolnost vůči oděru a dynamické vlastnosti než horký emulzní SBR. SBR nachází využití primárně ve výrobě pneumatik osobních i nákladních automobilů, dopravníkových pásů a podrážek obuvi [33]. Dále jako adhezivum ve formě karboxylovaného SBR latexu.

1.1.3 Butylkaučuk (IIR)

Butylkaučuk je označení pro kopolymer isobutylenu s malým množstvím zpravidla konjugovaného dienu. Funkcí dienu je zavedení dvojných vazeb do struktury kopolymeru pro následnou vulkanizaci. Nejběžnějším butylkaučukem je poly(isobutylen-co-isopren) (obr. 3) označován isobutylen-isoprenový kaučuk (IIR) [1]. Množství isoprenu v tomto kopolymeru leží většinou rozmezí 0,5–3 mol. %. [2]



Obrázek 3:Funkční vzorec poly(isobutylen-co-isopren)u

Výroba butylkaučuku probíhá mechanismem kationtové polymerizace. Iniciační systém se skládá ze dvou komponent, iniciátoru a koiniciátoru. Iniciátorem je Brønstedova kyselina, tedy molekula schopná odevzdat proton a koiniciátorem je Lewisova kyselina. Většina komerčních zařízení využívá chlorid hlinitý ($AlCl_3$) jako Lewisova kyselinu v kombinaci

s alkylhalogenidem. Polymerizace probíhá srážecím procesem v rozpouštědle při teplotách (-50 °C–-105 °C) v rozpouštědle chlormetanu. [2,3]

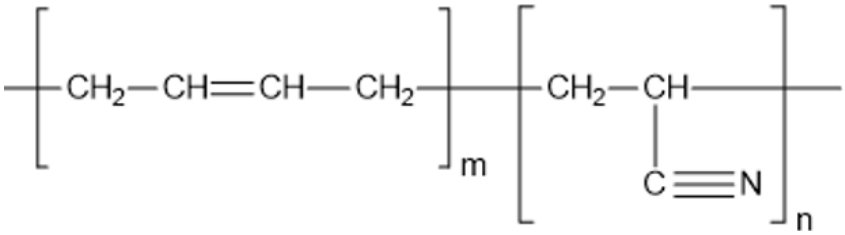
Vlastnosti a využití butylkaučuku

Butylkaučukový elastomer se vyznačuje velmi nízkou permeabilitou pro plyny, což je způsobeno těsným uspořádáním polymerních řetězců. Relativně nízké množství dvojných vazeb v řetězci způsobuje vysokou odolnost vůči kyslíku a ozonu. Molekulová hmotnost mezi dvěma dvojnými vazbami v řetězci butylkaučuku je více než 5000 g/mol, zatímco molekulová hmotnost mezi dvojnými vazbami v řetězci přírodního kaučuku je 68 g/mol.

Dalšími charakteristickými vlastnostmi jsou odolnost vůči vysokým teplotám (150–200 °C, v případě vulkanizace bromovanou fenol-formaldehydovou pryskyřicí), vysoká schopnost tlumení vibrací, vysoký koeficient tření a dobrá odolnost proti vlhkosti a chemikáliím. Butylkaučuk nachází uplatnění při výrobě dopravníkových pásů pro manipulaci s horkými materiály nebo tepelně odolných hadic, vytvrzovacích vaků pro výrobu pneumatik a pro izolaci elektrických kabelů. [35]

1.1.4 Nitrilový kaučuk (NBR)

Nitrilový kaučuk je definován jako kopolymer dienu s nenasyceným nitrilem. Většina komerčních nitrilových kaučuků jsou kopolymery butadienu s akrylonitrilem označované názvem akrylonitril-butadienový kaučuk (NBR), funkční vzorec NBR ukazuje obr. 4.



Obrázek 4:Funkční vzorec poly(butadien-co-akrylonitril)u

Výroba NBR probíhá mechanismem volné radikálové polymerizace v emulzi. Monomery jsou emulgovány v demineralizované vodě, následně je přidán iniciátor pro tvorbu volných radikálů a emulze je míchána při konstantní teplotě až do dosažení požadovaného polymeračního stupně, polymerace je zastavena přídavkem zastavovače polymerace („shortstop“), což je látka rychle reagující s volnými radikály například hydrochinon. Po zkoncentrování, koagulaci, promytí a vysušení latexu bývá hrudkovitý produkt stlačen do tvaru bloků a distribuován k odběrateli.

Vlastnosti a využití akrylonitril-butadienového kaučuku

U většiny komerčních produktů leží obsah akrylonitrilu (ACN) v rozmezí 15–50 %. Vlastnosti NBR jsou závislé na obsahu ACN v polymerním řetězci. Vliv obsahu ACN na vlastnosti NBR shrnuje tabulka 2.

Tabulka 2: Vliv obsahu ACN na vlastnosti NBR [35]

Vlastnost	S rostoucím obsahem ACN (15 % → 50 %) roste (↑), klesá (↓)
odolnost vůči olejům	↑
odolnost proti palivu	↑
pevnost v tahu	↑
tvrdost	↑
Odolnost proti oděru	↑
Nepropustnost pro plyny	↑
Tepelná odolnost	↑
Flexibilita při nízkých teplotách	↓
Resilience	↓
Kompatibilita se změkčovadly	↓
Trvalá deformace v tlaku (snížení)	↓

Nejvýznamnější vlastnost NBR je jeho odolnost proti olejům, dále se vyznačuje dobrou strukturní pevností a odolností vůči oděru. Proto nachází využití při výrobě palivových hadic, těsnění, dopravníkových pásů, ochranných oděvů a mnoha dalších produktů.

1.2 Vulkanizační systém

Vulkanizační systém je tvořen zpravidla vulkanizačním činidlem, aktivátorem a urychlovačem.

1.2.1 Vulkanizační činidlo

Vulkanizačním činidlem označujeme látku, která je schopna vytvářet mezi řetězci kaučuku příčné vazby. Velmi často tuto roli zastává elementární síra. Pro lepší dávkování do gumárenských směsí bývá namleta na potřebnou jemnost, může být povrchově upravena například olejováním, aby se zabránilo aglomeraci částic. Síra se dávkuje v množství 0,5–4 dsk pro měkkou pryž a 35–50 dsk pro tvrdou pryž [32].

Dalšími vulkanizačními činidly jsou donory síry. Obecně se jedná o organické disulfidy a tetrasulfidy, jako příklad lze uvést běžně používaný N,N'-dithiodimorfolin (DTDM) nebo tetramethylthiuramdisulfid (TMTD). [32].

Sirné vulkanizační systémy lze využít pouze pro síťování nenasycených kaučuků (NR, SBR, IIR, NBR, EPDM apod.). K vulkanizaci nasycených kaučuků se využívá peroxidů. Při zvýšené teplotě dochází k homolytickému štěpení peroxidické vazby (RO-OR) a vznikají tak volné radikály (RO·). Tyto volné radikály mají schopnost odštěpit atom vodíku z polymerního řetězce, čímž dojde k vytvoření makroradikálu. Rekombinací takto vzniklých makroradikálů pak vzniká příčná vazba mezi jednotlivými polymerními řetězci. Peroxidy lze síťovat i nenasycené kaučuky, ale toho se využívá pouze v omezené míře. Nejběžnějším zástupcem této skupiny vulkanizačních činidel je dikumylperoxid. [32].

Mimo vulkanizačních činidel na bázi síry a peroxidů se k vytvoření příčných vazeb využívají reaktivní pryskyřice, které poskytují vulkanizátům dobrou odolnost vůči vysokým teplotám. Diaminy slouží k vulkanizaci fluorouhlíkových kaučuků. Chloroprenový kaučuk je síťován působením oxidů kovů (ZnO, MgO). K síťování kaučuků zakončených hydroxylovou skupinou (-OH) nebo aminoskupinou (-NH_2) lze využít diizokyanátů, které jsou využívány především pro syntézu polyurethanů. Mezi nejznámější představitele skupiny diizokyanátů patří 2,4-toluendiisokyanát (TDI) a 4,4‘-methylendifenyl diisokyanát (MDI) [32].

1.2.2 Aktivátory vulkanizace

Účelem aktivátoru vulkanizace je zvýšení síťovací účinnosti vulkanizačního činidla. Pro aktivaci sirné vulkanizace se nejčastěji využívá oxid zinečnatý, který zvyšuje síťovací účinnost o více než 60 %. Zinečnaté soli usnadňují otevírání sírového kruhu a následnou tvorbu sirných můstků [4]. Maximálního účinku dosahuje u běžných směsí při dávkování 3 dsk. ZnO jako aktivátor vulkanizace vyžaduje přítomnost mastných kyselin, které umožní převedení na formu rozpustnou v kaučuku. Zpravidla se jedná o kyselinu stearovou. [32]

1.2.3 Urychlovače vulkanizace

Urychlovače vulkanizace jsou v dnešní době nedílnou součástí vulkanizačních systémů pryží. Umožňují výrazné snížení doby vulkanizace oproti vulkanizačním systémům pouze s elementární sírou. Nejčastěji se používají v kombinaci právě se sírou, ale je možné je aplikovat i samostatně.

Na základě množství síry a poměru množství urychlovače a síry klasifikujeme vulkanizační systémy na konvenční, poloúčinné (semi-EV) a účinné (EV). Poměry síry k urychlovači uvádí tabulka 3.

Tabulka 3: Rozdělení vulkanizačních systémů [36]

Vulkanizační systém	Síra (S, dsk)	Urychlovač (U, dsk)	Poměr U/S
Konvenční	2,0–3,5	1,2–0,4	0,1–0,6
Semi-EV	1,0–1,7	2,5–1,2	0,7–2,5
EV	0,4–0,8	5,0–2,0	2,5–12

Rozdělení urychlovačů vulkanizace lze pojmout z hlediska chemického složení nebo podle účinnosti vulkanizace. Dle účinnosti dělíme urychlovače vulkanizace na:

- Pomalé urychlovače
- Rychlé urychlovače
- Velmi rychlé urychlovače
- Ultraurychlovače.

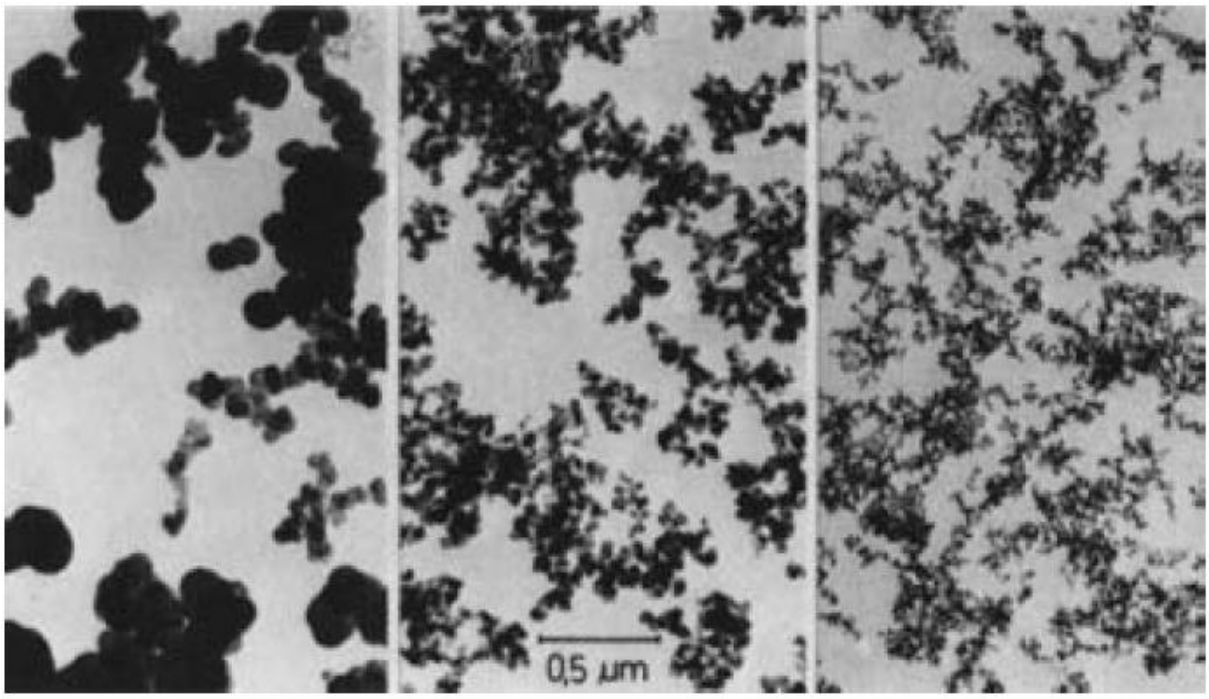
Pomalé urychlovače se zřídka používají samotné, často bývají použity v kombinaci s velmi rychlými urychlovači, patří zde například guanidiny. Rychlé urychlovače poskytují dobrý kompromis mezi rychlostí vulkanizace a zpracovatelskou bezpečností. Řadíme zde například sulfonamidy (N-cyklohexyl-2-benzothiazolsulfenamid (CBS) nebo N-tert-butyl-2-benzothiazolsulfenamid (TBBS). Lze je použít pro vysokonenasycené kaučuky jako je přírodní, nitrilový, styren-butadienový nebo isoprenový kaučuk. Velmi rychlé urychlovače mají ostrou vulkanizační křivku při sírové vulkanizaci a nízkou zpracovatelskou bezpečnost. Často se jich využívá k vulkanizaci nízkosírových směsí nebo směsí bezsírových. Jsou také vhodné pro vulkanizaci nízkonenasycených kaučuků typu EPDM a IIR. Tuto skupinu urychlovačů tvoří převážně thiuramsulfidy, například tetramethylthiuramdisulfid (TMTD) [32].

1.3 Vyztužující plniva

Plniva jsou neodmyslitelnou součástí většiny gumárenských směsí. Důvody aplikace plniv do směsí jsou modifikace mechanických a elektrických vlastností, snížení ceny, regulace hustoty atd. Vyztužující plniva jsou samostatnou skupinou plniv, které ovlivňují mechanické vlastnosti elastomerů, nesou také označení aktivní plniva. Vyztužení elastomerů částicovými plnivy je klíčové pro dosažení excelentních mechanických vlastností. Nejčastěji používanými plnivy v gumárenském průmyslu jsou různé typy sazí a siliky.

1.3.1 Saze

Pojem saze je souhrnný název pro skupinu malých převážně amorfních nebo parakrystalických částic uhlíku, které tvoří agregáty různých tvarů a velikostí. Velikost primárních částic a struktura sazí je předurčena výrobním procesem. Obrázek 5 ukazuje srovnání sazí připravených různými procesy.



Obrázek 5: Srovnání různých typů sazí. Z leva, typ sazí a specifický povrch BET: lampové saze (21 m^2/g), retortové saze (90 m^2/g), plynové saze (320 m^2/g) [30].

Pro aditivaci elastomerů mají největší význam saze retortové. Ty jsou vyráběny tepelným rozkladem uhlovodíků rozprášených do prostoru válcového uzavřeného reaktoru (retorty) vytápěného topným olejem nebo plynem. Pyrolýza probíhá v teplotním intervalu 1200–1900 °C [30]. Saze vyrobené tímto procesem dosahují specifického povrchu 65–150 m^2/g.

Důležitými vlastnostmi pro vyztužení elastomerů jsou velikost primárních částic, specifický povrch, struktura agregátů a aglomerátů. Dále pak interakce s matricí elastomeru, množství a distribuce částic plniva v matrici [27].

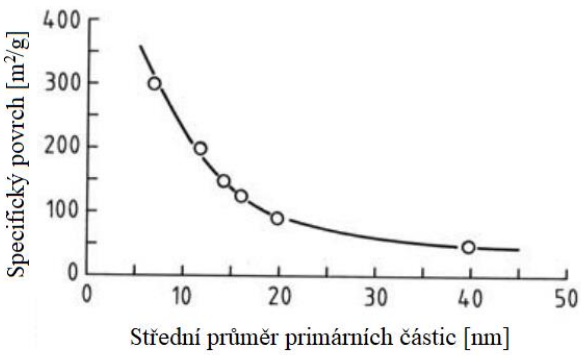
Ke stanovení velikosti primárních částic plniva se využívá elektronová mikroskopie. Specifický povrch je určován pomocí absorpčních metod jako je metoda BET (nesoucí název podle autorů Branauer, Emmett, Teller). Dalšími metodami ke stanovení specifického povrchu sazí jsou stanovení jodového absorpčního čísla (IAN) a absorpce CTAB (bromidu cetyl-trimethylamonného). Problém s metodami IAN a CTAB je, že mohou být ovlivněny chemií povrchu adsorbentu a přítomnými nečistotami, proto se často využívá metoda BET/t-plot, která zároveň umožňuje stanovení objemu mikropórů vzorku [37].

1.3.2 Silika

Chemickým složením se jedná o amorfní oxid křemičitý. Jako vyztužující plnivo elastomerů se využívají dva typy siliky, srážená silika a pyrogenní silika, které se liší ve způsobu výroby.

Srážená silika je vyráběna okyselením roztoku křemičitanu sodného nejčastěji kyselinou sírovou. Celý proces pak zahrnuje srážení, filtraci, sušení a následně mletí. Produktem jsou kulovité částice SiO_2 srostlé v trojrozměrné agregáty, které jsou dále volně uspořádány do větších celků (aglomerátů). Specifický povrch zpravidla leží v řádech jednotek až stovek m^2/g a velikost primárních částic je v řádech jednotek až stovek µm.

Pyrogenní silika je vyráběna v procesu hydrolýzy chloridu křemičitého v plameni. Produktem jsou kulovité částice o průměru zpravidla mezi 7 a 40 nm. Specifický povrch roste s klesající velikostí primárních částic a bývá v řádech stovek m^2/g (obr. 6) [29].



Obrázek 6: Závislost specifického povrchu pyrogenní siliky na velikosti primárních částic. Upraveno z [29].

Povrch siliky tvoří silanolové skupiny (Si-OH) a siloxanové skupiny (Si-O-Si). Tyto funkční skupiny udávají hydrofilní charakter siliky. Silanolové skupiny jsou reaktivní, což umožňuje následnou povrchovou modifikaci. Modifikace povrchu siliky organosilany zlepšuje mezifázovou interakci siliky s nepolární matricí a zvýšení resilience [28], čehož je využíváno především v aplikaci pro směsi pneumatik. Výsledkem je snížený valivý odpor pneumatiky a s tím spojené snížení emisí a spotřeba paliva. Pro vyztužení gumových směsí pneumatik se využívá srážená silika. Pyrogenní silika nachází uplatnění především pro vyztužení silikonových pryží.

1.4 Další přísady

Kromě kaučuku, vulkanizačního systému a plniv obsahuje gumárenská směs další přísady. Jedná se zejména o nevyztužující plniva, stabilizátory, pigmenty, lubrikanty, retardéry hoření a změkčovadla. Příklad gumárenské směsi je uveden v tabulce 4. V gumárenské technologii je pro popis složení směsi konvenčně zaveden systém jednotek phr. Jedná se o zkratku anglického výrazu per hundret rubber, jehož českým ekvivalentem je dsk, dílů na sto dílů kaučuku.

Tabulka 4: Příklad složení butylkaučukové směsi [38]

Přísada	Množství (dsk)	Funkce ve směsi
IIR	100,0	Kaučuk
Saze	50–70	Vyztužující plnivo
Aromatický zpracovatelský olej	5,0	Zpracovatelská přísada
Kyselina stearová	1,0	Aktivátor vulkanizace
ZnO	5,0	Aktivátor vulkanizace
Síra	1,5	Vulkanizační činidlo
MBTS[1]	1,0	Urychlovač vulkanizace
TMTD	0,5	Urychlovač vulkanizace

[1] Bis(2-benzothiazolyl)disulfid (rychlý urychlovač vulkanizace)

2 GRAFIT

Grafit je jednou ze strukturních modifikací uhlíku. Hybridizace atomů uhlíku sp^2 (trigonální) způsobuje uspořádání atomů do vrstev. Jednotlivé vrstvy jsou vzájemně vázány pouze slabými van der Wallsovými silami. Grafit patří mezi anizotropní materiály. Díky delokalizovaným π elektronům mezi vrstvami se vyznačuje ve směru atomárních vrstev dobrou elektrickou a tepelnou vodivostí. Slabě vázané vrstvy se při mechanickém namáhání snadno oddělují, proto je grafit využíván i jako suchý lubrikant.

2.1 Interkalační sloučeniny grafitu (GIC)

Vrstevnatá struktura grafitu umožňuje přípravu interkalačních sloučenin (GIC). Při interkalaci dochází k zabudování cizích atomů nebo molekul mezi vrstvy grafitu. Metody přípravy GIC se dělí na chemické a elektrochemické. Nejvíce zastoupenou chemickou metodou je kyselá interkalace grafitu. Při procesu kyselé interkalace grafitu je nutná přítomnost oxidačního činidla z důvodu nízkého redoxního potenciálu zaváděných kyselin. Výjimky jsou kyselina dusičná a chloristá, které jsou tzv. samointerkalačními činidly. Obecné chemické schéma tvorby GIC lze zapsat následujícími konjugovanými reakcemi (1) a (2). [15]

$$p\mathrm{C} + [\mathrm{Ox}] \rightarrow \mathrm{C}_p^+ + [\mathrm{Ox}]^-, \tag{1}$$

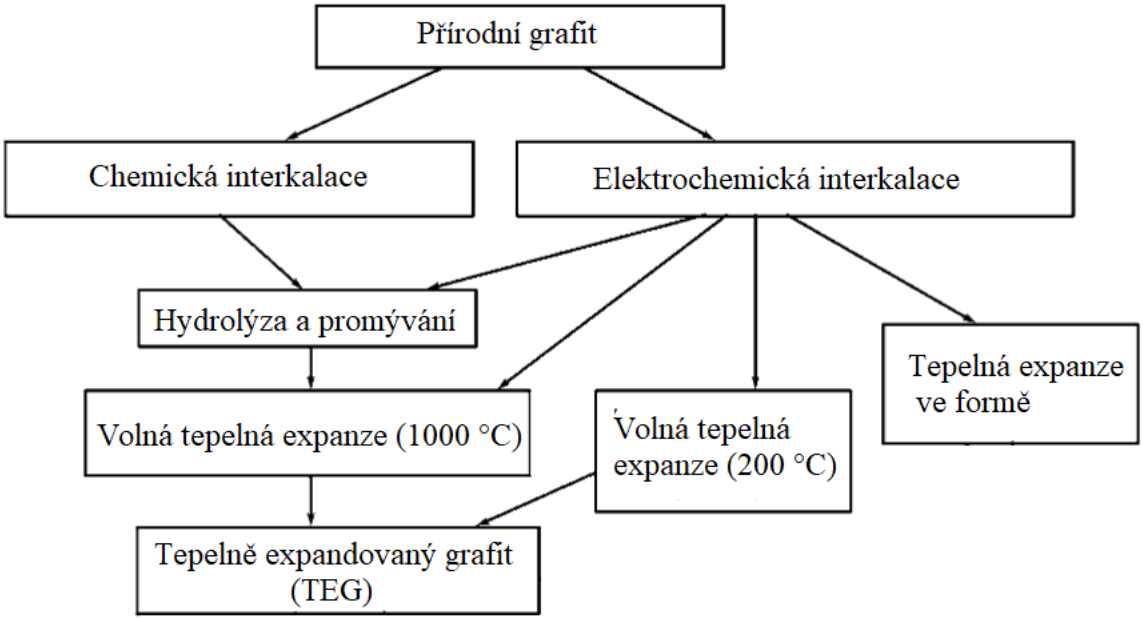
$$\mathrm{C}_p^+ + \mathrm{A}^- + m\mathrm{HA} \rightarrow \mathrm{C}_p^+\mathrm{A}^- \cdot m\mathrm{HA}. \tag{2}$$

V případě elektrochemické metody se jedná o proces anodické oxidace grafitu v přítomnosti dostatečně koncentrovaného roztoku příslušné kyseliny. Elektrochemická interkalace má oproti chemické interkalaci řadu výhod. Umožňuje lepší kontrolovatelnost procesu a výsledný produkt není kontaminován oxidačním činidlem a produkty jeho redukce. [15]

GIC nacházejí uplatnění jako elektrodové materiály v bateriích, např. $(CF)_n$, $(C_2F)_n$, oxid grafitu, interkaláty F_2, H_2SO_4 a $Ni(OH)_2$. Dále jako vysoce vodivé materiály, kde můžeme zmínit GIC na bázi SbF_5, AsF_5, $CuCl_2$, $FeCl_3$, katalyzátory v organické syntéze (Li, K, K-Hg, K-$FeCl_3$). GIC jsou prekurzorem expandovaného grafitu. Interkaláty využívány pro tuto aplikaci jsou na bázi HNO_3, H_2SO_4, $FeCl_3$, K-THF a Na-THF. [7]

2.2 Expandovaný grafit (EG)

Příprava expandovaného grafitu spočívá v rychlém zahřívání GIC na vysokou teplotu (200–1000 °C). Nárůst teploty způsobí zvýšení tlaku mezi vrstvami GIC a následnou deinterkalaci. Ta má za následek prudkou expanzi ve směru kolmém na směr vrstev a tvorbu expandované struktury. Obrázek 7 prezentuje obecné schéma přípravy tepelně expandovaného grafitu (TEG).



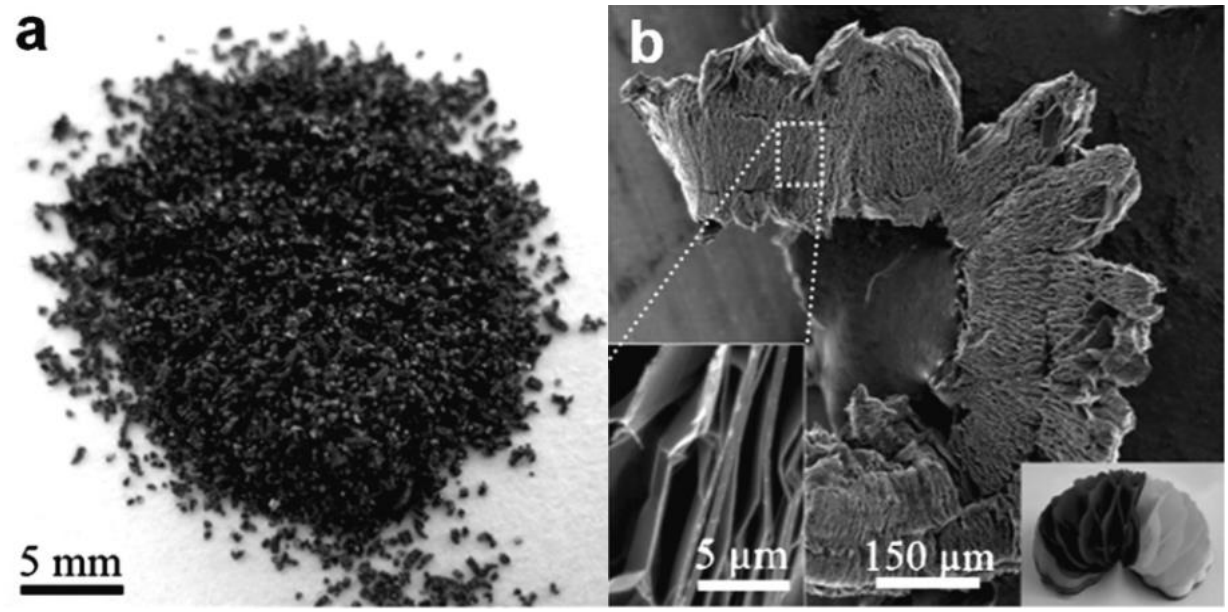
Obrázek 7: Schéma přípravy tepelně expandovaného grafitu, převzato a upraveno z [15]

Gu a spol. připravili červíkovité částice expandovaného grafitu (obr. 8) z GIC na bázi H_2SO_4 a H_2O_2, Po zahřátí na teplotu 900 °C po dobu 10 s expandovaly GIC 80× podél osy kolmé na směr vrstev [8].

Narušením vrstevnaté struktury grafitu tepelnou expanzí interkalátů dochází k několikanásobnému zvětšení specifického povrchu. O. N. Shornikova a spol. zkoumala specifický povrch grafitových materiálů metodou nízkoteplotní adsorpce dusíku. Z přírodního grafitu o specifickém povrchu 0,6 m^2/g byly připraveny GIC hydrolýzou nitrátu grafitu a elektrochemickou cestou s využitím HNO_3 jako oxidačního činidla. Po termické expanzi při teplotě 900 °C byl získán expandovaný grafit o specifickém povrchu 45 m^2/g metodou chemickou, respektive 90 m^2/g metodou elektrochemickou [10]. Velký specifický povrch je jednou s žádoucích vlastností částic plniva, protože umožňuje silnou interakci plniva s matricí.

Liu a kolektiv vyvinuli metodu přípravy EG, při níž probíhá interkalace a expanze grafitu v jednom kroku za laboratorní teploty. Směs $NH_4S_2O_8$ s koncentrovanou H_2SO_4 je míchána ultrazvukem po dobu 5 min následně je do směsi vmíchán přírodní grafit. Vytvořená kašovitá

směs je ponechána při pokojové teplotě. Produktem je RTEG (room temperature expanded graphite) červíkovité struktury s objemovou hmotností až 4,44 g/dm^3. [16]



Obrázek 8: Fotografie (a) a SEM snímky (b) červíkovitých částic expandovaného grafitu, které připravili Gu a spol. [8]

Mimo tepelné metody exfoliace grafitu jsou hojně využívány metody mechanické. Výchozí surovinou může být grafit nebo jeho interkalační sloučenina. Pokud je mechanická energie do vzorku přiváděna ve formě ultrazvukového vlnění, proces se nazývá sonikace. Významnou roli při sonikaci hraje volba rozpouštědla. Pro exfoliaci oxidu grafitu je možné využití vody jako rozpouštědla díky přítomnosti polárních funkčních skupin v materiálu. Pro exfoliaci nemodifikovaného grafitu je nutné využití organických rozpouštědel z důvodu jeho nepolárního charakteru. Využití polárního rozpouštědla vyžaduje přídavek surfaktantů, které snižují povrchovou energii oddělených vrstev a podporují proces exfoliace. [9]

3 APLIKACE EG DO POLYMERNÍ MATRICE

Velikost, morfologie a povrchové vlastnosti částic jsou hlavními faktory, které determinují vliv plniva na vlastnosti polymerního materiálu. Zatímco mikroplniva jsou do plastů přidávána v množství až desítek procent, množství nanoplniv zpravidla nepřesahuje 5 hm. % Příliš vysoká koncentrace nanoplniva v materiálu má za následek aglomeraci částic.

3.1 Vliv EG na mechanické vlastnosti kaučuku

Wang a spol. se ve svém výzkumu věnovali vlivu EG a sazí na mechanické a tribologické vlastnosti akrylonitril-butadienové pryže (NBR). Obsah sazí ve vulkanizátech byl zvolen na 40 dsk. Pro přípravu vzorků s EG byla využita metoda přímé kompaundace s využitím míchacího dvouválce. Na tyto vzorky bylo v práci následně odkazováno jako na mikrokompozity. Pro přípravu nanokompozitů byl EG dále exfoliován sonikací v roztoku dodecylsulfátu sodného (SDS) a vzorky z něj byly připraveny latexovou metodou. Testovány byly přídavky 1 dsk 3 dsk a 5 dsk grafenu. Již samotný přídavek sazí do NBR způsobil nárůst mezi pevnosti v tahu z 2,8 MPa na 19,1 MPa. Přídavek EG (5 dsk) k sazím (N330) v případě mikrokompozitu způsobil jen malý nárůst mezi pevnosti v tahu a to na 19,8 MPa (3,7 %). [12]

Liu D. W. a spol. se také zabývali vlivem EG na vlastnosti NBR kaučuku se sazemi. Grafit interkalovaný H_2SO_4 byl expandován mikrovlnným zářením a následně v 50 % roztoku nespecifikovaného alkoholu sonikován po dobu 10 h. K přípravě vzorků využili přímou kompaundační metodu na mixéru (Brabender Plasticoder). Obsah sazí byl ve všech vzorcích stejný (20 dsk). Přídavek 2 dsk EG zvýšil mez pevnosti v tahu o 28 %, 5 dsk EG způsobilo nárůst mezi pevnosti v tahu o 78 % ve srovnání s vulkanizátem bez přídavku EG. Další zvyšování obsahu expandovaného grafitu mělo naopak kontraproduktivní vliv na mechanické vlastnosti vulkanizátů. [18]

Ze srovnání vlivu dávkování EG na mez pevnosti v tahu vulkanizátů skupiny Wang a spol. s výsledky Liu D. W. (tab. 5) plyne, že přidání stejného množství EG může způsobit výrazně odlišné vyztužení vulkanizátu v závislosti na procesu dispergace EG do kaučukové matrice a typu kaučukové matrice.

Tabulka 5: Srovnání výsledků vlivu EG na mez pevnosti v tahu vulkanizátů NBR

Výzkumná skupina	Wang L. L.	Liu D. W.
Množství EG ve směsi (dsk)	5,0	5,0
Zvýšení pevnosti v tahu vulkanizátů (%)	3,7	78
Kaučuková matrice	NBR (AN 24–26 %)	NBR (AN 35 %)
Obsah sazí ve směsi (dsk)	40	20
Metoda míchání směsi	dvouválec	hnětič

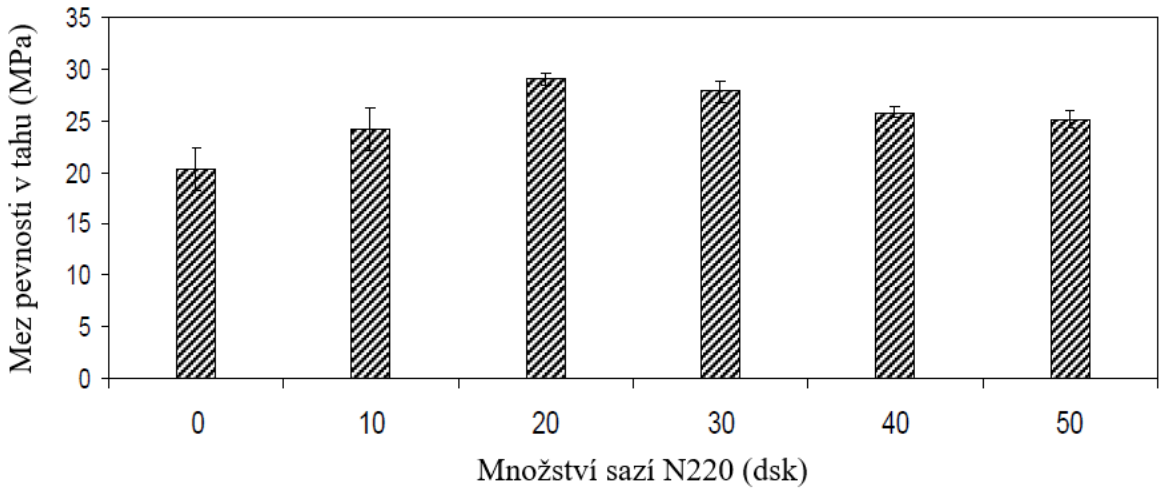
Malas a spol. připravili nanokompozity na bázi butylkaučuku s příměsí sazí a 3 dsk EG nebo EG následně modifikovaného HNO_3 (MEG). Tyto nanokompozity vykazovaly ve srovnání s vulkanizátem bez přídavku EG 23%, respektive 63% nárůst pevnosti v tahu [11]. Směsi s přídavkem EG a MEG obsahovaly 30 dsk sazí, zatímco srovnávací směs IIR + saze obsahovala 40 dsk sazí, proto nelze tyto výsledky zařadit do širšího kontextu. Lze však poukázat na možný synergický efekt mezi vyztužujícím efektem EG a sazí.

Mimo zvýšení mezi pevnosti v tahu vulkanizátů došlo ke 24%, respektive 48% zvýšení strukturní pevnosti (ASTM D624-00) a v obou případech byla zvýšena odolnost proti oděru. Zavedení EG do kaučukové směsi mělo vliv na proces vulkanizace, což se projevilo zkrácením doby navulkanizace (scorch time) a celkové doby vulkanizace. [11]

Malas a kolektiv studovali také vliv aplikace expandovaného grafitu do přírodního kaučuku (NR). Vulkanizáty byly připraveny s expandovaným grafitem (EG) a s kysele modifikovaným expandovaným grafitem (MEG). MEG byl nejprve v rozpouštědle zamíchán do kompatibilizátoru (epoxidovaného přírodního kaučuku) a následně kompaundován do finální receptury směsi. Obsah nanoplniva (EG, MEG) byl v této studii u všech vzorků 3 dsk.

Přídavek EG a MEG do směsi se sazemi způsobil 34% respektive 51% nárůst meze pevnosti v tahu. [13] Z práce Azura A. R. a Leow S. L. [39], kteří studovali vliv různého množství sazí na vlastnosti vulkanizátů přírodního kaučuku vyplývá, že se zvyšujícím se plněním sazemi vzrůstá mez pevnosti v tahu do 20 dsk, s dalším zvyšováním plnění pryže sazemi mez pevnosti v tahu klesá (obr. 9). Vyvstává tedy otázka, do jaké míry je zvýšení meze pevnosti v tahu

u vulkanizátů NR+EG+saze způsobeno snížením množství sazí z 40 dsk na 30 dsk a jakou měrou tomuto efektu přispívá právě expandovaný grafit.



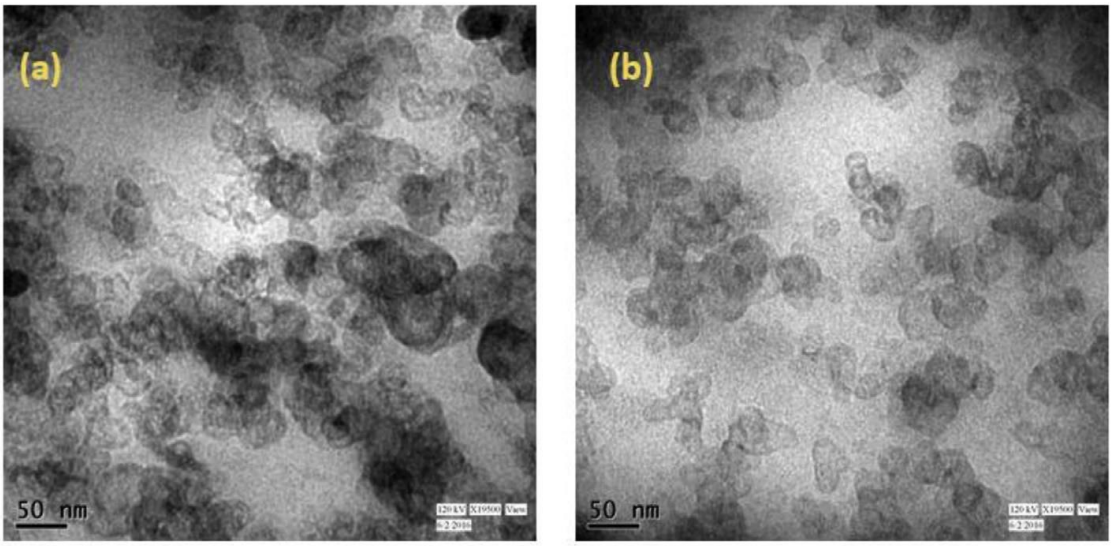
Obrázek 9: Závislost meze pevnosti v tahu přírodního kaučuku na množství sazí ve směsi, upraveno z [39]

A. Das a kolektiv studovali vliv uhlíkových plniv na mechanické a elektrické vlastnosti SBR. Mezi studovanými plnivy byly grafenové nanodestičky (GnP), expandovaný grafit a uhlíkové nanotrubičky (MWCNT). Směsi byly míchány ve dvou krocích. Nejprve byly na hnětiči zamíchány plniva do kaučukové matrice při 70 ot./min po dobu 7–8 min a následně byl do směsi přimíchán vulkanizační systém a směs byla míchána na míchacím dvouválci dalších 10 min. Největší vyztužující efekt byl pozorován u systémů obsahujících MWCNT. Přídavek EG způsobil nárůst mezi pevnosti v tahu u většiny testovaných směsí, tedy v dávkování 1–40 dsk s výjimkou 3 dsk. [42]

Yang J. a spol. připravili NBR kompozity s různými grafitovými plnivy. Mezi nimi expandovaný grafit, submikronový grafit, mikronový grafit a grafit s kulovitými částicemi. Nejvyšších hodnot vyztužení kompozitů dosáhli s využitím submikronového grafitu s průměrem destiček nižším než 2 μ a tloušťkou cca 130 nm. Kompozity byly připraveny na míchacím dvouválci. Autoři zmiňují, že touto metodou přípravy nebylo možné dosáhnout uspokojivé disperze EG v NBR matrici, což se projevilo na mechanických vlastnostech připravených kompozitů. Testovány byly i tribologické vlastnosti NBR/grafitových směsí. Směsi NBR/EG způsobily nejvyšší pokles koeficientu tření vůči neplněnému vulkanizátu, zároveň také došlo k výraznému zvýšení odolnosti vůči oděru. Kompozity

NBR/subminkronový grafit vykazovaly výrazné zvýšení odolnosti vůči oděru a zároveň minimální snížení koeficientu tření. [45]

Mondal T. a Bhowmick A. K. se zabývali synergickým vyztužujícím efektem sazí (N220) a EG v matrici SBR. Nahrazení části sazí EG způsobilo nárůst hodnot modulů E, M_{100} i M_{200} a zvýšení mezi pevnosti v tahu. Nejvíce zřetelný byl synergický efekt mezi N220 a EG u směsi obsahujících 25 dsk plniva. Náhrada 2 dsk sazí EG způsobila nárůst meze pevnosti v tahu z 13,1 MPa na 17,7 MPa. Zlepšení mechanických vlastností vysvětlují zlepšením distribuce sazí v SBR matrici, což autoři dokazují pomocí TEM snímků korespondujících směsí (obr. 10). [44]



Obrázek 10: TEM snímky SBR vulkanizátů s 35 dsk plniva, a) 35 dsk sazí N220, b) 32,2 dsk sazí N220 a 2,8 dsk EG [44]

George J. J. připravili latexovou metodou nanokompozity na bázi ethylen vinylacetátu (EVA) s expandovaným grafitem. Testována byla řada vzorků s různým obsahem expandovaného grafitu (0 hm. %–8 hm. %). Nejlepších mechanických vlastností bylo dosaženo s přídavkem 4 hm. % EG do matrice EVA. Ve srovnání s čistým EVA došlo k nárůstu pevnosti v tahu o 35 % a zvýšení modulu M_{100} o 150 %. Při vyšším plnění (8 hm. % EG) došlo k poklesu pevnosti v tahu ve srovnání s plněním 4 hm. %. EG. Autoři pokles pevnosti v tahu vysvětlují aglomerací částic EG. Nanokompozity EVA/EG vykazovaly vyšší tepelnou vodivost (nárůst z 0,24 W/mK u čistého EVA na 0,87 W/mK s přídavkem 4 hm. % EG) a lepší tepelnou stabilitu. [17]

3.2 Vliv EG na elektrickou a tepelnou vodivost kaučuku

Polymerní materiály jsou obecně považovány za izolanty s nízkou tepelnou vodivostí. Zvýšení elektrické vodivosti zabraňuje vzniku a kumulaci elektrického náboje na povrchu plastů, čehož je využíváno v antistatických obalových materiálech. Z praktického hlediska pro pryže důležitější vlastností, než elektrická vodivost je jejich tepelná vodivost. Pryže jsou ve svých aplikacích velmi často zahřívány vlivem tření. Nízká tepelná vodivost umožňuje akumulaci tepla, což může vést k degradaci materiálu. Mimo to jsou i další mechanické vlastnosti pryží závislé na teplotě. V tab. 6 jsou ke srovnání uvedeny hodnoty tepelné vodivosti vybraných elastomerů.

Tabulka 6: Tepelná vodivost vybraných elastomerů [46]

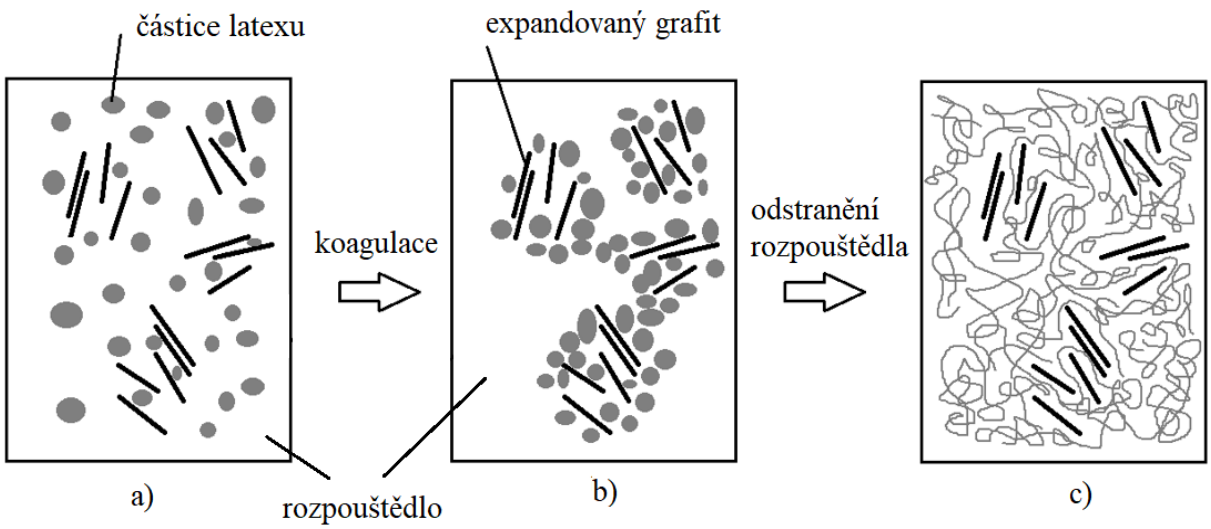
Elastomer	Tepelná vodivost při 20°C [$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$]
Butylkaučukový elastomer (IIR)	0,13
Přírodní kaučuk (NR)	0,13
Nitrilový elastomer (NBR)	0,23
Ethylen-propylen-dienový kaučuk (EPDM)	0,355

Pro zvýšení tepelné vodivosti polymerů jsou zpravidla využívána plniva. Může se jednat o částice kovů, keramická plniva nebo deriváty uhlíku. Tepelná vodivost grafitu ve směru vrstev se uvádí v rozmezí 100–400 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$, což je srovnatelné s kovy jako nikl, hliník, zlato nebo s keramikou (nitrid boritý, nitrid hlinitý, oxid berylnatý). Výrazně grafit v tepelné vodivosti překonávají uhlíkové nanotrubice s hodnotou 2000–6000 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$. [19]

He a spol. studovali vliv grafitu a expandovaného grafitu na tepelnou vodivost ethylen-propylen-dienového elastomeru. Zjistili, že při stejném použitém množství dosahuje EG oproti přírodnímu grafitu výrazně lepších výsledků. Při množství 100 dsk EG v EPDM matrici dosáhli zvýšení tepelné vodivosti až 4,5×, zatímco s využitím grafitu pouze 1,7× [20]. Pro významné zlepšení tepelné vodivosti je však nutné využít relativně velké množství plniva, což má v případě aplikace EG do kaučukové matrice za následek zhoršení mechanických vlastností kompozitu.

3.3 Metody dispergace EG do kaučukové matrice

Distribuce plniva v kaučukové matrici má významný vliv na výsledné vlastnosti materiálu. V praxi se nejvíce využívá přímá metoda kompaundace (DCM), kdy je plnivo v práškové formě zamícháno do polymerní matrice na míchacím zařízení (míchací dvouválec, hnětič). Další metodou využívanou zvláště pro laboratorní účely je latexová metoda, která spočívá v disperzi plniva v roztoku, smíchání této disperze s latexem následné koagulaci a vysušení výsledného produktu (obr. 11).



Obrázek 11: Schéma latexové metody disperze plniva do kaučukové matrice, systém dispergovaných složek v rozpouštědle (a), systém po koagulaci (b), systém po odpaření rozpouštědla (c)

Potts J. R. s kolegy zkoumali obě výše zmíněné metody pro zamíchání termálně expandovaného oxidu grafitu (TEGO) do přírodního kaučuku (NR). Zlepšení vlastností přímým mícháním TEGO do NR bylo nízké a srovnatelné s výsledky dosaženými využitím sazí, zatímco využitím roztokové metody bylo dosaženo výrazně lepších výsledků. Výrazné zlepšení vlastností nanokompozitů připravených roztokovou metodou vysvětlují autoři právě rovnoměrnou distribucí částic TEGO v polymerní matrici. [14]

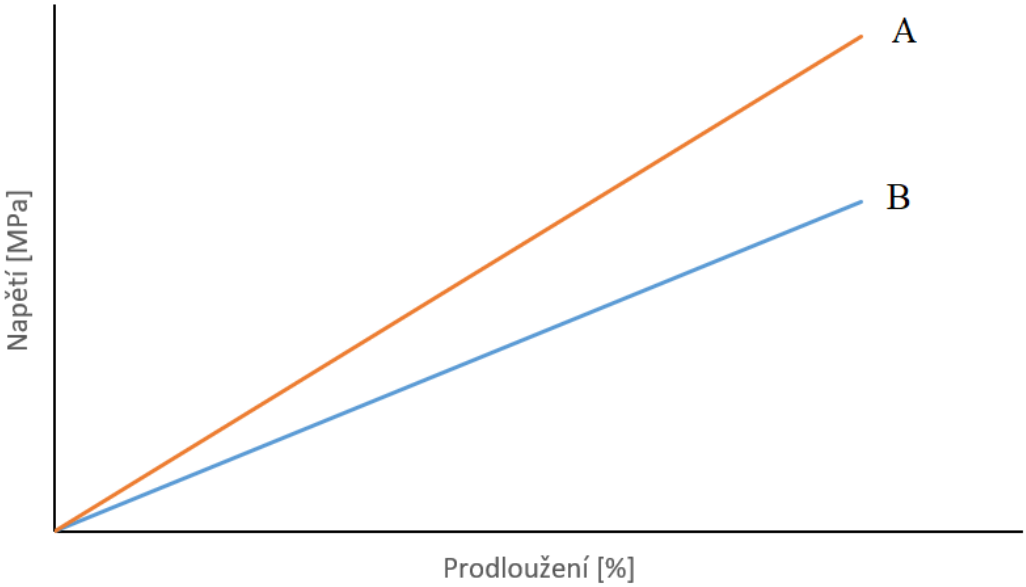
4 MECHANICKÉ VLASTNOSTI ELASTOMERŮ

4.1 Modul pružnosti

Modul pružnosti je materiálovou charakteristikou. Jedná se o míru odporu materiálu proti elastické deformaci. Modul pružnosti je definován jako směrnice křivky závislosti napětí na deformaci materiálu.

$$E = \frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\varepsilon}, \tag{3}$$

kde E je modul pružnosti, σ je napětí [Pa] a ε je relativní prodloužení, což je bezrozměrná veličina. Tuhý materiál disponuje vyšším modulem pružnosti než materiál měkký (obr. 12).



Obrázek 12:Závislost napětí na prodloužení dvou lineárně elastických materiálů, které se liší velikostí modulu pružnosti. $E_A > E_B$.

Podle aplikovaného napětí rozlišujeme tři základní typy modulu pružnosti, jedná se o modul pružnosti v tahu neboli Youngův modul pružnosti (E), smykový modul pružnosti (G) a modul objemové pružnosti [K]. Youngův modul pružnosti charakterizuje odolnost materiálu proti deformaci v tahu, smykový modul pružnosti odolnost materiálu proti smykové deformaci a modul objemové pružnosti odolnost proti stlačení.

Výše uvedené moduly spolu souvisí a se znalostí Poissonova čísla daného materiálu je lze mezi sebou přepočítat (rovnice 4).

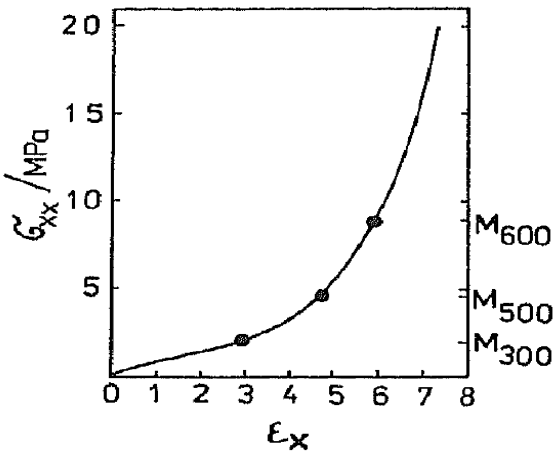
$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \qquad K = \frac{E}{3(1-2\nu)} \tag{4}$$

Poissonovo číslo (ν) je bezrozměrná veličina, která je definována jako poměr relativní deformace v příčném směru a relativní deformace v podélném směru (směru namáhání tělesa).

$$\nu = -\frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_x} \tag{5}$$

Poissonovo číslo většiny materiálů leží v intervalu (0–0,5), kde nízké ν znamená, že je materiál téměř dokonale stlačitelný naopak ν blížící se 0,5 říká že je téměř nestlačitelný. Mezi takové materiály řadíme právě pryž.

Elastická deformace pryží běžně dosahuje až stovek procent. Tahová křivka není v celé oblasti deformací lineární a nelze ji popsat pouze jednou směrnicí. Proto se v technické praxi používá ke srovnání materiálů pro konkrétní aplikaci hodnot technických modulů. Jedná se o hodnoty nominálního napětí při zvolené hodnotě relativního prodloužení (např. M_{300}, je hodnota nominálního napětí pryže při relativním prodloužení 300 %), obr. 13.



Obrázek 13: Tahová křivka neplněné přírodní pryže s vyznačenými moduly [31]

Vliv plniva na modul pružnosti pryže

Přídavek vyztužujícího plniva do kaučukové matrice způsobuje nárůst modulu pružnosti finálního vulkanizátu. Tento v praxi běžně pozorovaný jev je v literatuře popisován řadou teoretických modelů.

Model Smallwood vychází z Einsteinovy hydrodynamické teorie kulovitých částic rozptýlených v kontinuální matrici. Předpoklady pro platnost tohoto modelu jsou:

- nízké objemové koncentrace plniva
- kulovitý tvar částic
- dokonalá adheze částic plniva a matrice
- malá deformace pryže
- částice jsou dostatečně velké, aby bylo možné zanedbat molekulární strukturu kaučukové matrice
- plnivo je dokonale dispergováno v matrici

Modul pružnosti v tahu takto plněného vulkanizátu pak lze popsat rovnicí 6 [40].

$$E = E_0 \cdot (1 + 2{,}5\varphi), \tag{6}$$

kde E je Youngův modul pružnosti plněné pryže, E_0 je Youngův modul pružnosti neplněné pryže a φ je objemový zlomek plniva.

E. Guth následně navrhl rozšíření Smallwoodova modelu pro vyšší koncentrace. Zrychlené ztužování pryže při vyšších koncentracích plniva vysvětluje tvorbou řetězců kulovitých částic, což je v úpravě modelu reprezentováno tvarovým faktorem f, rovnice (7).

$$E = E_0 \cdot (1 + 0{,}67f\varphi + 1{,}62f^2\varphi^2), \tag{7}$$

kde f reprezentuje poměr délky a šířky makročástic, pro kulovité částice $f = 1$ [41]. Výše zmíněný model je využíván i k popisu vulkanizátů plněných destičkovitými nebo trubičkovitými plnivy jako jsou částice jílů, grafitové destičky, uhlíkové trubičky (MWCNT) [42, 43]

4.2 Tribologie elastomerů

První poznatky o tribologii materiálů zaznamenal ve svých manuskriptech již Leonardo da Vinci. Mezi další významné průkopníky patři Guillaume Amontons a Charles Augustin Coulomb, kteří formulovali první zákony tření. Amontonův první zákon říká, že třecí síla je přímo úměrná aplikované zátěži. Amontonův druhý zákon: „Třecí síla nezávisí na velikosti styčné plochy.“ Coulombův zákon říká, že kinetický koeficient tření nezávisí na kluzné rychlosti.

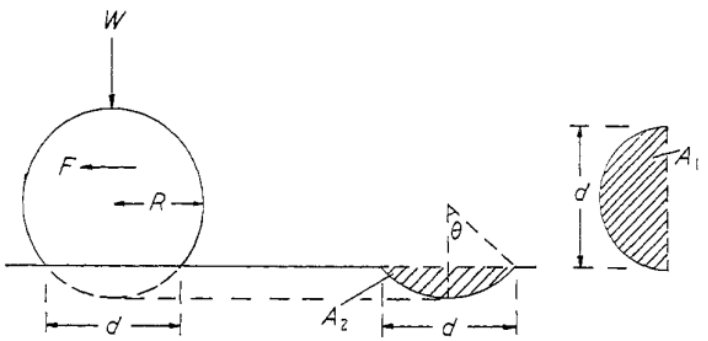
Tyto zákony jsou však pro pryž neaplikovatelné z důvodu jejích viskoelastických vlastností. Při zvýšení přítlačné síly dochází k deformaci materiálu a ke zvětšení skutečné styčné plochy. Touto problematikou se ve svých pracích zabývali autoři P. Bowden a D. Tabor [24]. Tito autoři navrhli, že se třecí síla F skládá ze dvou příspěvků, příspěvek adheze povrchu (F_{ad}) a příspěvek deformace materiálu (F_{def}), celková třecí síla je pak vyjádřena jako:

$$F = F_{\mathrm{ad}} + F_{\mathrm{def}} \,. \tag{8}$$

Adhezní složka je přímo úměrná reálné styčné ploše. Bowden a Tabor zkoumali především kovy, kde deformační složka vychází z plastické deformace materiálu. Mechanismus lze popsat následovně: tvrdý kulovitý hrot zatlačen do měkčího materiálu, kde vytvoří vryp o šířce d (obr. 14). Ve zjednodušeném modelu, kde je adhezní složka zanedbána je deformační koeficient tření:

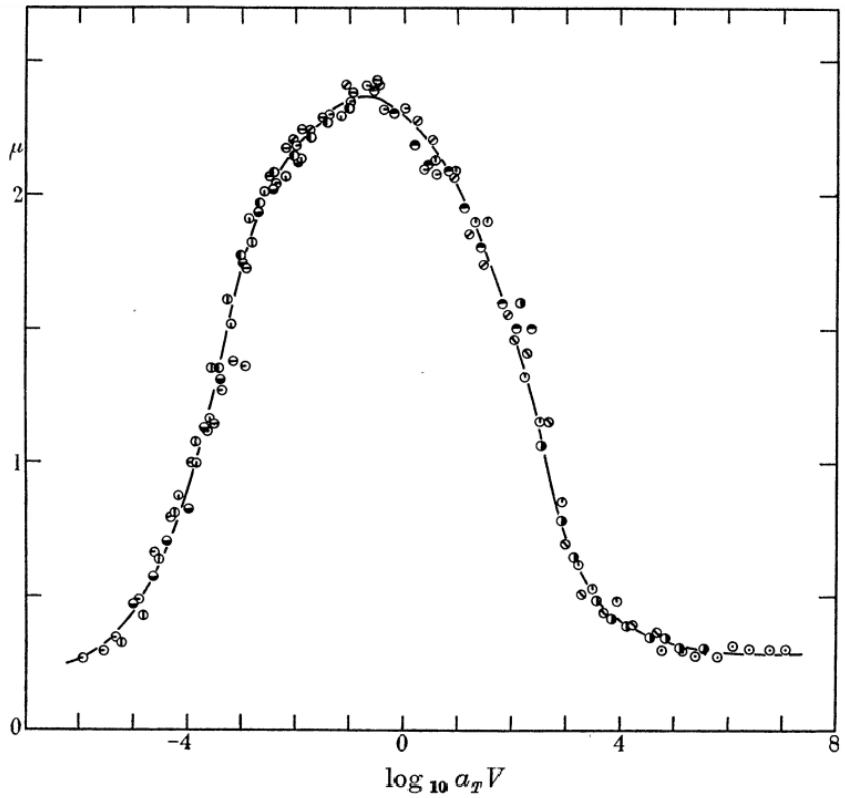
$$\mu = \frac{F}{W} = \frac{pA_2}{pA_1} = \frac{A_2}{A_1}, \tag{9}$$

kde p je mez kluzu měkčího materiálu, A_1 je plocha, na kterou působí normálová síla W a A_2 je plocha, na kterou působí tangenciální síla F [24].



Obrázek 14: Diagram vyobrazující rytí tvrdého kulovitého indentoru do měkčího materiálu. Převzato a upraveno z [24].

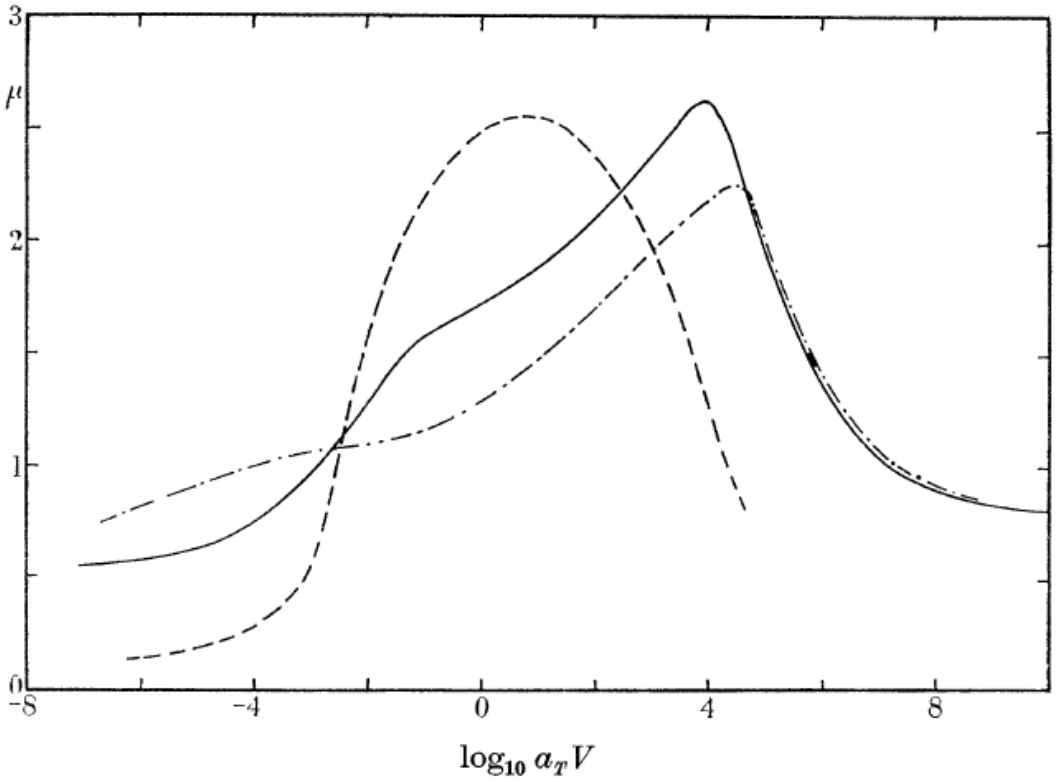
K. A. Grosch studoval tření pěti různých typů pryží s odlišnými viskoelastickými vlastnostmi na široké škále teplot a kluzných rychlostí s využitím hladkých i hrubých povrchů. Z naměřených hodnot v širokém rozmezí teplot vytvořil s pomocí WLF rovnice tzv. master křivky závislosti koeficientu tření na smykové rychlosti (obr. 15) [25].



Obrázek 15: Master křivka koeficientu tření akrylonitril butadienové pryže na skle [25].

Master křivky koeficientu tření dosahují jednoho maxima pro určitou smykovou rychlost na hladkém povrchu. Pokud je hladký povrch poprášen MgO, koeficient tření je téměř konstantní na celé škále měřených teplot a smykových rychlostí. Tření na hladkém povrchu je způsobeno primárně adhezí mezi povrchy [25].

Master křivky koeficientu tření pryže na hrubém povrchu mají kromě výrazného maxima u vyšších smykových rychlostí také znatelný hrbol při smykových rychlostech srovnatelných s maximem master křivky na hladkém povrchu. Tento hrbol je eliminován, pokud je koeficient tření měřen na hrubém povrchu poprášeném MgO, zatímco maximum u vyšších smykových rychlostí zůstává zachováno (obr. 16) [25].



Obrázek 16:Master křivky koeficientu tření na třech různých površích. Karbid křemíku, hrubý povrch (souvislá čára), vlnité sklo, hladký povrch (čárkovaná čára) a karbid křemíku poprášený MgO (čerchovaná čára) [25].

Grosch našel empirickou souvislost mezi ztrátovým modulem pryží a jejich koeficientem tření. Na jeho práci navázal B. N. J. Persson svou teorií tření pryže [26]. Pro pryž je deformační složka tření F_{def} v rovnici 6 charakterizována jako hysteretická složka. Ta je zodpovědná především za kinetický koeficient tření pryže na drsném povrchu, zatímco F_{ad} hraje primární roli pro tření pryže na hladkém povrchu.

SHRNUTÍ LITERÁRNÍ REŠERŠE

Vlastnosti pryže lze modifikovat v několika různých krocích její výroby. Již volba vstupních surovin, tedy typ kaučuku, jeho molekulová hmotnost, chemické složení (např. obsah ACN v nitrilovém kaučuku) a vhodný vulkanizační systém, plniva a další pomocné přísady ze značné části předurčují finální vlastnosti pryže. Dalším stěžejním krokem výroby pryže je míchání vstupních surovin, které má za cíl získání směsi s rovnoměrnou distribucí všech jejích složek. Nakonec je nutný krok vulkanizace, v němž směs získá svůj finální tvar a dojde k vytvoření trojrozměrné polymerní sítě.

Expandovaný grafit zlepšuje mechanické vlastnosti pryže (pevnost v tahu, odolnost vůči oděru) zvláště při nízkém dávkování a lze využít ke zvýšení elektrické vodivosti elastomerů, k dosažení výrazného zlepšení vodivosti je však nutné vysoké dávkování EG, což vede ke zhoršení mechanických vlastností pryže. U nitrilového kaučuku způsobuje přídavek EG pokles dynamického koeficientu tření.

CÍLE EXPERIMENTÁLNÍ ČÁSTI PRÁCE

- Příprava směsí kaučuků s EG a charakterizace vlastností.
- Srovnání vlivu přídavku EG na vlastnosti vulkanizátů s různými kaučukovými matricemi.
- Vyhodnocení vlivu dávkování EG na vlastnosti finálních vulkanizátů butylkaučukových směsí.
- Porovnání vlastností vulkanizátů plněných EG s nemodifikovanými kaučuky.
- Srovnání EG s jinými vyztužujícími plnivy používanými v gumárenském průmyslu.
- Prozkoumání vlivu EG na dynamický koeficient tření butylkaučukových směsí.

5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

5.1 Použité materiály

Butylkaučuk (IIR)

Označení: BK-1675N

Výrobce: Nizhnekamskneftekhim

Stupeň nenasycenosti: 1,6±0,2 mol. %

Viskozita Mooney ML 1+8 (125 °C): 46–56 MU

Nitrilový kaučuk (NBR)

Označení: Europrene® 2860

Výrobce: Eni-Versalis

Obsah ACN: 27–29 hm. %

Viskozita Mooney ML 1+4 (100 °C): 55–65 MU

Styren-butadienový kaučuk (SBR)

Označení: Kralex® 1500

Výrobce: Synthos Kralupy a. s.

Obsah styrenu: 22,5–24,5 hm. %

Viskozita Mooney ML 1+4 (100 °C): 45–55MU

Přírodní kaučuk (NR)

Označení: SIR 10

Původ: Indonésie

Expandovaný grafit (EG)

Označení: Sorbetin®

Výrobce: Vecom a. s.

Specifický povrch BET: 44 m^2/g

Saze N220

Označení: Vulcan® 6

Výrobce: Cabot

Specifický povrch BET: 106 m^2/g

OAN: 108 ml/100 g

Saze N772

Označení: Regal® SRF

Výrobce: Cabot

Specifický povrch BET: 30 m^2/g

OAN: 60 ml/100 g

Srážená silika A

Označení: Newsil® 175GR

Výrobce: Quechen Silicon Chemical Co. Ltd.

Specifický povrch BET: 187 m^2/g

Srážená silika B

Označení: Newsil® 125GR

Výrobce: Quechen Silicon Chemical Co. Ltd.

Specifický povrch BET: 128 m^2/g

5.2 Pomocné chemikálie

CAS	Zkratka	Název	Čistota [hm. %]	Výrobce
1314-13-2	ZnO	Oxid zinečnatý	≥ 99,5	Huta Oława,ZM Silesia SA
137-26-8	TMTD	Tetramethylthiuramdisulfid	≥ 99,0	Taminco
95-31-8	TBBS	N-tert-butyl-2-benzothiazolsulfenamid	≥ 95,0	Istrochem a. s.
7704-34-9	Struktol® SU 95[2]	Síra	94,5±2,5	Schill+Seilacher
7704-34-9	S[3]	Síra	≥ 98,5	Zaklady chemiczne Siarkopol
67701-03-5	Palmera®	Kyselina stearová		Klk Oleo
108-88-3	Toluen p. a.	Toluen	≥ 99,0	Mikrochem Trade, spol. s r.o

[2] obsahuje 5 % organické dispergační přísady

[3] s příměsí 1 % parafinového oleje

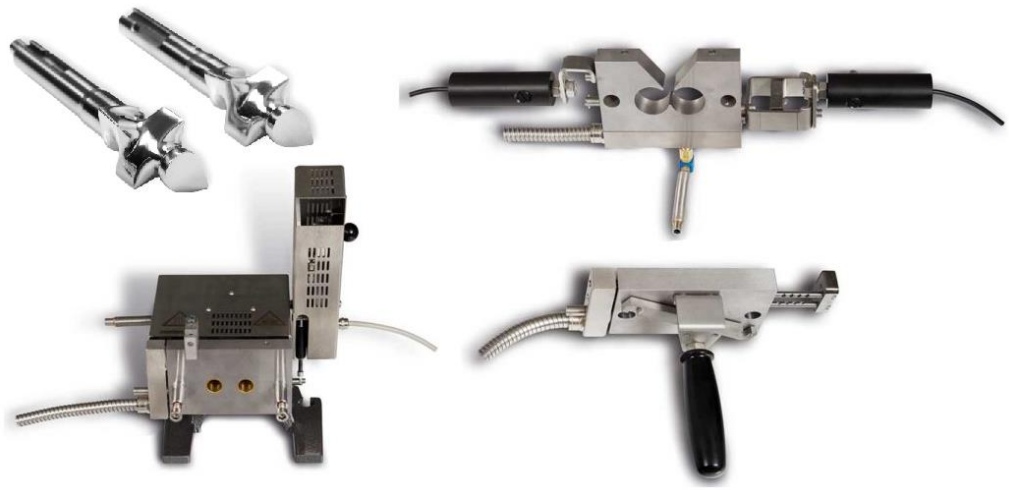
5.3 Použité přístroje

Tabulka 7: Seznam použitých přístrojů

Přístroj	Typ	Výrobce
Laboratorní hnětič	Plastograph EC Plus N 50 EHT	Brabender
Přístroj pro statické testování materiálů v tahu	Z010 TE Allround-Line	Zwick/Roell
Povrchový analyzátor	NOVA 2200e	Quantachrome
Rastrovací elektronový mikroskop	MIRA3-XMU	TESCAN
Hydraulický etážový lis	LP-S-80	Labtech
Hydraulický lis	LPB 300	Fontijne
Digitální posuvné měřítko	1108-250	Insize
Analytické váhy	AB 204	Mettler-Toledo
Laboratorní předvážky	KB 800-2	Kern
Univerzální tribometr	UMT Tribolab	Bruker

5.4 Metoda přípravy vulkanizátů – míchání směsí

Kaučukové směsi byly namíchány dle tabulek 8 a 9 na laboratorním hnětiči Plastograph EC Plus N 50 EHT, kde N značí geometrii použitých segmentů „Cam“ (obr. 17) a EHT značí elektricky vyhřívanou komoru. Celkový volný objem komory hnětiče s geometrií segmentů „Cam“ je 80 cm^3. Směsi byly míchány při optimálním plnění komory (75 % celkového objemu) dle normy ASTM D-3182-89, tedy v objemu 60 cm^3.



Obrázek 17: Hnětací segmenty geometrie Cam (vlevo nahoře) a trojdílná komora laboratorního hnětiče Plastograph EC Plus N 50 EHT

Tabulka 8: Složení směsí připravovaných vulkanizátů v jednotkách dsk (část 1.)

Číslo směsi	Stručný popis	NR	NBR	IIR	SBR	ZnO	Síra	SU 95	Kyselina stearová	TBBS	TMTD	N220	Newsil 175	EG
1	NR	100	-	-	-	5	2,25	-	2	0,7	-	-	-	-
2	NBR	-	100	-	-	3	-	1,5	1	0,7	-	-	-	-
3	IIR	-	-	100	-	3	1,75	-	1	-	1	-	-	-
4	SBR	-	-	-	100	3	1,75	-	1	1,0	-	-	-	-
5	NR+EG	100	-	-	-	5	2,25	-	2	0,7	-	-	-	5
6	NBR+EG	-	100	-	-	3	-	1,5	1	0,7	-	-	-	5
7	IIR+EG	-	-	100	-	3	1,75	-	1	-	1	-	-	5
8	SBR+EG	-	-	-	100	3	1,75	-	1	1,0	-	-	-	5
9	IIR+N220	-	-	100	-	3	1,75	-	1	-	1	30,0	-	-
10	IIR+Newsil175	-	-	100	-	3	1,75	-	1	-	1	-	30,0	-
11	IIR+N220+EG	-	-	100	-	3	1,75	-	1	-	1	25,0	-	5

Tabulka 9: Složení směsí připravovaných vulkanizátů v jednotkách dsk (část 2.)

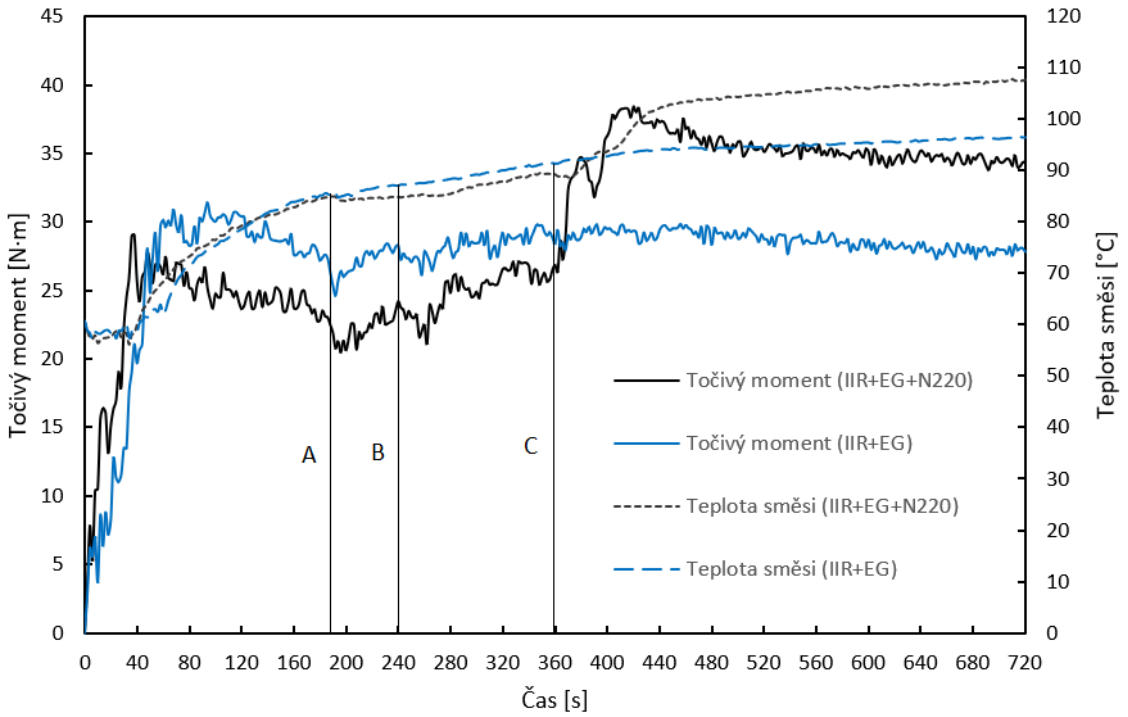
Číslo směsi	Stručný popis	IIR	ZnO	Síra	Kyselina stearová	TMTD	N220	N772	Newsil 125	Newsil 175	EG
12	IIR+Newsil175+EG	100	3	1,75	1	1	-	-	-	25,0	5
13	IIR+N772	100	3	1,75	1	1	-	30	-	-	-
14	IIR+Newsil 125	100	3	1,75	1	1	-	-	30	-	-
15	IIR+Newsil 125+EG	100	3	1,75	1	1	-	-	25	-	5
16	IIR+N772+EG	100	3	1,75	1	1	-	25	-	-	5
17	IIR+Newsil 175+EG (1 phr)	100	3	1,75	1	1	-	-	-	29,0	1
18	IIR+Newsil 175+EG (10 phr)	100	3	1,75	1	1	-	-	-	20,0	10
19	IIR+N220+EG (1 phr)	100	3	1,75	1	1	29,0	-	-	-	1
20	IIR+N220+EG (10 phr)	100	3	1,75	1	1	20,0	-	-	-	10
21	IIR+EG (1 phr)	100	3	1,75	1	1	-	-	-	-	1
22	IIR+EG (10 phr)	100	3	1,75	1	1	-	-	-	-	10
23	IIR+EG (30 phr)	100	3	1,75	1	1	-	-	-	-	30

Komora hnětiče byla předehřáta na 60 °C a otáčky byly nastaveny na 60 ot./min. Navážka vulkanizačních přísad byla promíchána v porcelánové misce. Jednotlivé složky kaučukové směsi byly do hnětiče dávkovány v pořadí: kaučuk, vulkanizační systém, expandovaný grafit a na závěr saze nebo silika v časových intervalech specifikovaných v tabulce 10.

Tabulka 10: Postup dávkování jednotlivých složek kaučukové směsi do hnětiče

Číslo	Krok	Čas kroku [min]	Celkový čas [min]
1	Dávkování kaučuku	2	2
2	Mastikace kaučuku	1	3
3	Dávkování promíchaných přísad kromě plniva	1	4
4	Dávkování plniva	1–3	5–7
5	Míchání směsi	5–7	12

Jedinou výjimkou z postupu uvedeného v tab. 10 byla směs 23 (IIR+ 30 dsk EG). Dávkování EG trvalo delší dobu, něž u ostatních směsí, proto byla celková doba míchání prodloužena na 24,5 min.

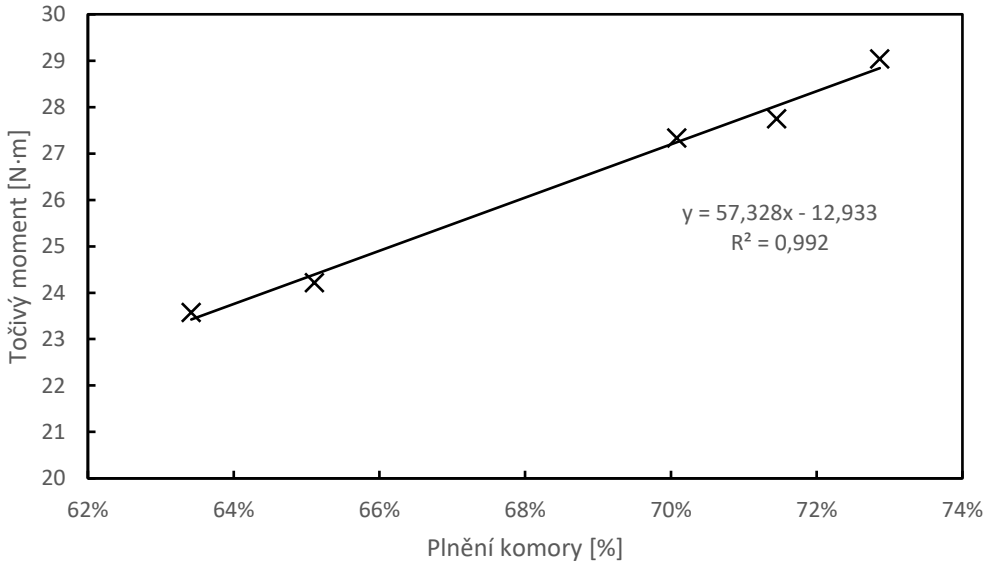


Obrázek 18: Záznam točivého momentu a teploty uvnitř komory hnětiče v průběhu míchání směsí 7 (IIR+EG) a 19 (IIR+N220+EG), A – zahájení dávkování vulkanizačního systému, B – zahájení dávkování EG, C – zahájení dávkování sazí N220

Na obrázku 18 je patrno, že proces míchání kaučukové směsi způsobuje nárůst teploty uvnitř komory hnětiče vlivem vnitřního tření míchaného materiálu. Nárůst točivého momentu má za následek větší zahřívání směsi, což lze pozorovat na teplotní křivce směsi 19 po přídavku 25 dsk sazí N220, které způsobily výrazný nárůst točivého momentu míchání.

Přídavkem expandovaného grafitu dochází k výrazně nižšímu nárůstu točivého momentu než při přídavku sazí. Přídavek 30 dsk sazí N220 způsobil ve směsi 11 nárůst točivého momentu o 55 %, zatímco přídavek stejného množství EG (směs 23) pouze nárůst o 26 %.

Točivý moment (*M)* roste také s rostoucím plněním komory, což lze pozorovat na rozdílu křivek směsí 7 a 19 na obr. 19, kde v první části grafu v oblasti mezi počátkem a přídavkem vulkanizačního systému (A) komora obsahuje pouze různá množství IIR. Lépe vliv plnění komory ilustruje obrázek 19. Hodnoty točivého momentu na obr. 19 jsou průměrem hodnot točivého momentu zaznamenaných v posledních 20 s mastikace kaučuku před přídavkem vulkanizačního systému při odpovídajícím plnění komory.



Obrázek 19: Závislost točivého momentu míchání na plnění komory hnětiče izobutylen-isoprenovým kaučukem

5.5 Metoda přípravy vulkanizátů – vulkanizace

Namíchané směsi byly vulkanizovány ve vulkanizačním lisu Fontijne LPB 300 do ploten o rozměrech (90×76×2) mm při teplotě 160 °C a přítlačné síle 180 kN ve třech různých časech vulkanizace odvozených z norem ASTM-D-3184 pro NR, ASTM-D-3185 pro SBR, ASTM-D-3187 pro NBR a ASTM-D-3188 pro IIR dle rovnice 10:

$$r_2 = r_1 \cdot k^{0,1\cdot(T_2-T_1)}, \tag{10}$$

kde r_1 značí rychlost vulkanizační reakce při teplotě T_1 a r_2 je rychlost vulkanizace při teplotě T_2, k v této rovnici značí teplotní koeficient vulkanizace, který se pro většinu běžných směsí vulkanizovaných sírou za přítomnosti urychlovačů blíží hodnotě 2 [32]. Slovně rovnice 10 vyjadřuje, že zvýšení teploty o 10 °C zvýší rychlost vulkanizace dvakrát.

Tabulka 11: Vypočítané časy vulkanizace dle rovnice 10 pro jednotlivé typy směsí

Typ směsi	t_0	T_0	Dle normy	T_2	r_1	r_2	t_1	t_2	t_3
[-]	[min]	[°C]	[-]	[°C]	[min^{-1}]	[min^{-1}]	[min]	[min]	[min]
IIR	40	150	ASTM-D-3188	160	0,03	0,05	15,00	20,00	25,00
SBR	35	145	ASTM-D-3185	160	0,03	0,08	9,28	12,37	15,47
NR	40	140	ASTM-D-3184	160	0,03	0,10	7,50	10,00	12,50
NBR	50	145	ASTM-D-3187	160	0,02	0,06	13,26	17,68	22,10

Čas t_0 a teplota T_0 jsou standardní časy a teploty vulkanizace uvedené v příslušné ASTM normě. Rychlost vulkanizace r_1 je převrácenou hodnotou standardního času vulkanizace při teplotě T_0. Rychlost vulkanizace r_2 byla vypočtena dle rovnice 10 a její převrácená hodnota (t_2) je standardním časem vulkanizace při teplotě T_2. Pro získání více informací o stádiu vulkanizace v čase t_2 byly směsi vulkanizovány za stejných podmínek po dobu t_1 (t_1=0,75·t_2) a t_3 (t_3=1,25·t_2).

5.6 Botnací experiment

Z ploten vulkanizovaných směsí byly razníkem kruhovitého tvaru vyseknuty vzorky o průměru 8 mm. Vzorky byly zváženy na analytických vahách a vloženy do toluenu. Po uplynutí 72 h byly z povrchu vzorků filtračním papírem opatrně odstraněny kapičky toluenu a vzorky byly znovu zváženy. Z hmotností vzorků získaných před a po botnání byl spočítán objemový zlomek polymeru v nabotnalém vzorku v_r dle rovnice 11.

$$v_r = \frac{\frac{m_{\text{před}} - m_{\text{plnivo}}}{\rho_r}}{\frac{m_{\text{před}} - m_{\text{plnivo}}}{\rho_r} + \frac{m_{\text{po}} - m_{\text{před}}}{\rho_s}}, \tag{11}$$

kde $m_{\text{před}}$ značí hmotnost vzorků před botnáním, m_{plnivo} hmotnost plniva ve vzorku, m_{po} je hmotnost nabotnalého vzorku, ρ_r a ρ_s jsou hustoty vulkanizátu, respektive rozpouštědla.
Síťovací hustota připravených vulkanizátů byla vyhodnocena dle Flory-Rehnerovy teorie [47], rovnice 12.

$$v_c = -\frac{\ln(1 - v_r) + v_r + \chi \cdot v_r^2}{V_s \cdot \left(v_r^{\frac{1}{3}} - \frac{v_r}{2}\right)}, \tag{12}$$

kde v_c je síťovací hustota v jednotce objemu [v_c= mol/g], V_s je molární objem rozpouštědla (V_s = 106,27 mol/dm^3 pro toluen) a χ je Flory-Hugginsův interakční parametr.

Flory-Hugginsův interakční parametr χ byl spočítán dle rovnice 13 [48].

$$\chi = \beta + \frac{V_s}{R \cdot T} \cdot (\delta_p - \delta_s)^2, \tag{13}$$

kde β je mřížkový parametr pro směs polymer-rozpouštědlo (β = 0,34) [49], R je univerzální plynová konstanta, T je termodynamická teplota [K], δ_p a δ_s jsou Hildebrandovy interakční parametry, δ_s = 18,0 MPa$^{1/2}$ [50], $\delta_{p\ (NR)}$ = 16,6 MPa$^{1/2}$ [51], $\delta_{p\ (NBR)}$ = 19,2 MPa$^{1/2}$ [51], $\delta_{p\ (SBR)}$ = 17,6 MPa$^{1/2}$ [51] a $\delta_{p\ (IIR)}$ = 16,5 MPa$^{1/2}$ [46].

Vliv přídavku plniva do kaučukové směsi na botnací rovnováhu popisuje Krausova teorie, rovnice 14 [52], která předpokládá, že částice plniva, které mají silnou adhezi k polymerní matrici, omezují botnání vulkanizátu imobilizací polymerních řetězců v nejbližším okolí svého povrchu. Pokud jsou síly interakce mezi matricí a částicemi plniva menší než síly vytvořené botnáním polymerní matrice, vytvoří se v okolí částice plniva vakuola, jejímž důsledkem je vyšší míra botnání plněného vulkanizátu než neplněného.

$$\frac{\nu_{\mathrm{r0}}}{\nu_{\mathrm{rf}}} = 1 - m \cdot \left(\frac{\varphi}{1-\varphi}\right), \tag{14}$$

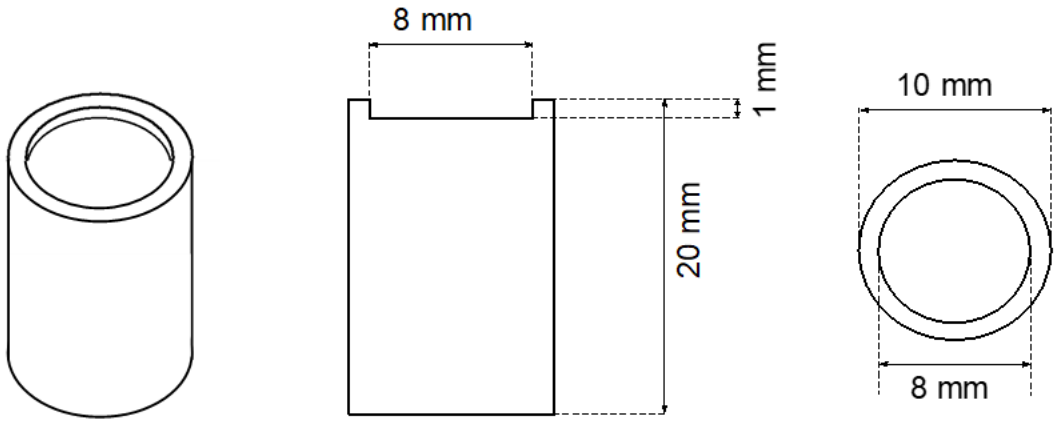
kde ν_{r0} je objemový zlomek polymeru v nabotnaném gelu bez plniva, ν_{rf} je objemový zlomek polymeru v nabotnalém gelu obsahujícího plnivo, m je parametr charakterizující míru interakce mezi plnivem a polymerem a φ je objemový zlomek plniva ve vulkanizátu.

5.7 Tahová zkouška

Z každé z připravených ploten vulkanizovaných směsí bylo vyseknuto 5 zkušebních těles tvaru oboustranných lopatek typu 2 dle normy ČSN ISO 37. Tělesa byla testována na přístroji Z010 TE Allround-Line Zwick/Roell s pneumatickými čelistmi pro uchycení vzorků. Vzorky byly uchyceny silou 1 kN. Rychlost pohybu čelistí při tahové zkoušce byla nastavena na 500 mm/min. Z tahových křivek jednotlivých vzorků byla vyhodnocena mez pevnosti v tahu a tažnost vzorků. Následně byly odečteny hodnoty prodloužení při relativním protažení 100 %, 200 %, 300% a 500% a byl spočítán počáteční modul pružnosti (Et) jako sečna tahové křivky při relativním prodloužení 0,05 % a 0,25 %.

5.8 Měření koeficientu tření

Z ploten vulkanizovaných směsí byly vyseknuty kruhové vzorky o průměru 8 mm. Vzorky byly akrylátovým lepidlem upevněny do hloubení kovového pinu. Piny byly uchyceny do upínacího zařízení tribometru UMT Bruker. Následně byly vzorky smýkány recipročním pohybem po povrchu hladkého tabulového skla rychlostí 10 mm/s při konstantní přítlačné síle 2 N, dokud nebylo dosaženo 250 cyklů, nebo nedošlo k přílišnému porušení vzorku vlivem smykových sil. Jeden cyklus zahrnoval dráhu 60 mm v obou směrech, celkem 120 mm. V průběhu experimentu byly v intervalech 0,02 s zaznamenávány hodnoty normálové a tangenciální síly (F_Z a F_x), smyková rychlost (v) a souřadnice pozice pinu ve směru pohybu pinu (x) a ve vertikálním směru (z). Schéma pinu pro uchycení vzorku do tribomentru UMT Bruker je uvedeno na obr. 20.



Obrázek 20: Schéma pinu pro uchycení vzorku do tribometru UMT Bruker

5.9 Metoda analýzy vzorků elektronovou mikroskopií (SEM)

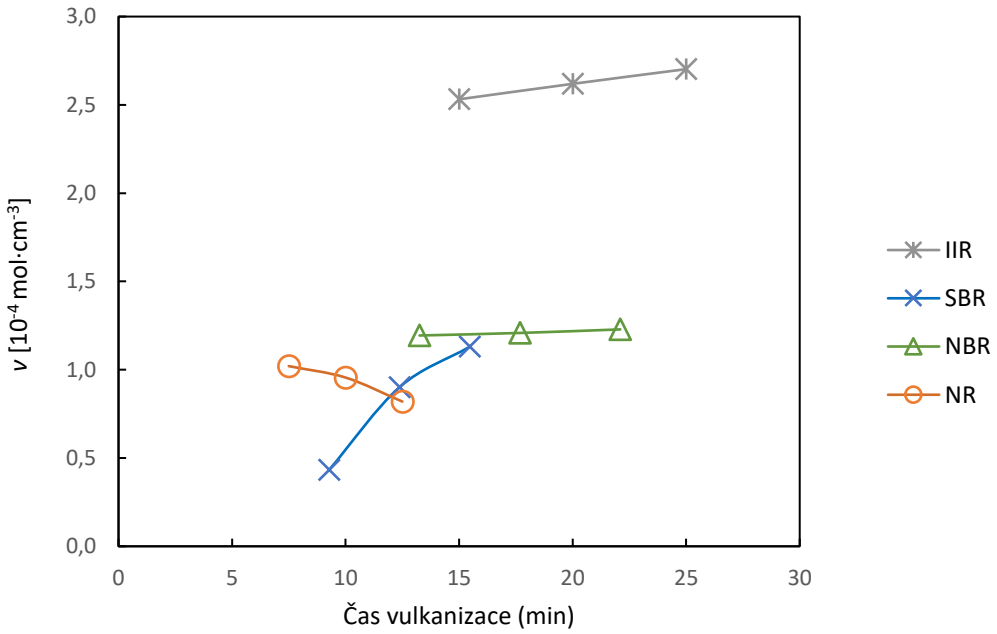
Odkrytí vnitřní struktury vulkanizátů bylo dosaženo ponořením úzkých proužků vulkanizovaných směsí do kapalného dusíku na dobu 5 min a následným zlomením hluboce podchlazených vzorků úderem hrany kladiva. Vzorky byly pokoveny vrstvou 20 nm slitiny zlata a palladia. Snímky lomových ploch byly vytvořeny s využitím elektronového mikroskopu MIRA3-XMU Tescan v režimu detekce zpětně odražených elektronů (BSE) s urychlovacím napětím 5 kV a pracovní vzdáleností 10 mm.

6 VÝSLEDKY A DISKUZE

6.1 Vliv času vulkanizace na síťovací hustotu vulkanizátů

Z jedné dávky kaučukové směsi připravené na laboratorním hnětiči s celkovým volným objemem 80 cm^3 bylo možné připravit množství směsi pro tři časy vulkanizace ve formě o rozměrech 90×76×2 mm. S využitím rovnice 10 a normovaných časů vulkanizace směsí s identickým vulkanizačním systémem bylo možné dosáhnout uspokojivé vulkanizace směsí neplněných, plněných sazemi, plněných EG a kombinací EG se sazemi. Pro zjištění, v jakém stádiu vulkanizace se směsi nacházejí byl proveden botnací experiment, který poskytnul informace o síťovací hustotě připravených vulkanizátů.

Směsi na bázi IIR vykazují pouze nízký nárůst síťovací hustoty mezi vulkanizačními časy t_1 (15 min) a t_3 (25 min), což poukazuje na finální fázi vulkanizace (obr. 21). Stejně je možné charakterizovat směsi na bázi NBR mezi časy t_1 (13,26 min) a t_3 (22,10 min). S rostoucím časem vulkanizace v intervalu t_1 (7,5 min) a t_3 (12,5 min) došlo u vulkanizátů NR ke snížení síťovací hustoty, což je známo jako *reverze* vulkanizace. K reverzi běžně dochází u směsí přírodního kaučuku se sirným vulkanizačním systémem při vulkanizaci za teplot vyšších než 140 °C [53]. Směsi na bázi SBR vykazují v časovém intervalu mezi t_1 (9,28 min) a t_3 (15,47 min) prudký nárůst síťovací hustoty, který předchází optimálnímu času vulkanizace.



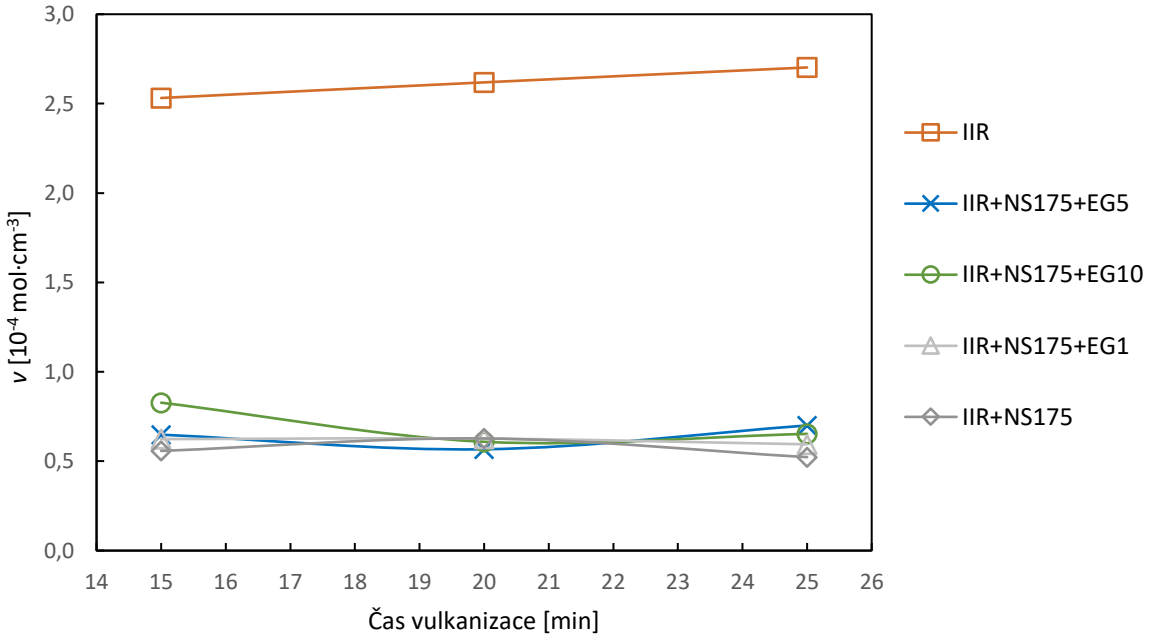
Obrázek 21: Závislost síťovací hustoty na čase vulkanizace různých typů kaučukových směsí

Pro srovnání vlivu plniv na vlastnosti vulkanizátů byly směsi vulkanizovány do času t_x, který se nejvíce blíží optimální době vulkanizace, tedy času, kdy je ukončena fáze nejrychlejšího nárůstu síťovací hustoty, a ještě nedochází ke snížení mechanických vlastností vulkanizátů reverzí. Tyto časy jsou uvedeny v tabulce 12.

Tabulka 12: Časy pro dostatečnou vulkanizaci směsí k vyhodnocení vlivu plniv na jejich vlastnosti

NR	NBR	SBR	IIR
t_1	t_1	t_3	t_1
7 min 30 s	13 min 15 s	15 min 28 s	15 min

U směsí plněných sráženou silikou Newsil 125 a Newsil 175 nebylo v časech 15 min, 20 min ani 25 min dosaženo uspokojivého stupně vulkanizace, což potvrzuje velmi nízká síťovací hustota ve srovnaní s neplněnou směsí IIR (obr. 22). Dalším znakem vypovídajícím o nedostatečné vulkanizaci silikou plněných směsí byla lepivost a nesoudržnost vzorků nabotnalých rozpouštědlem.



Obrázek 22: Srovnání síťovací hustoty vulkanizátů IIR plněných silikou Newsil 175 s neplněným vulkanizátem IIR.

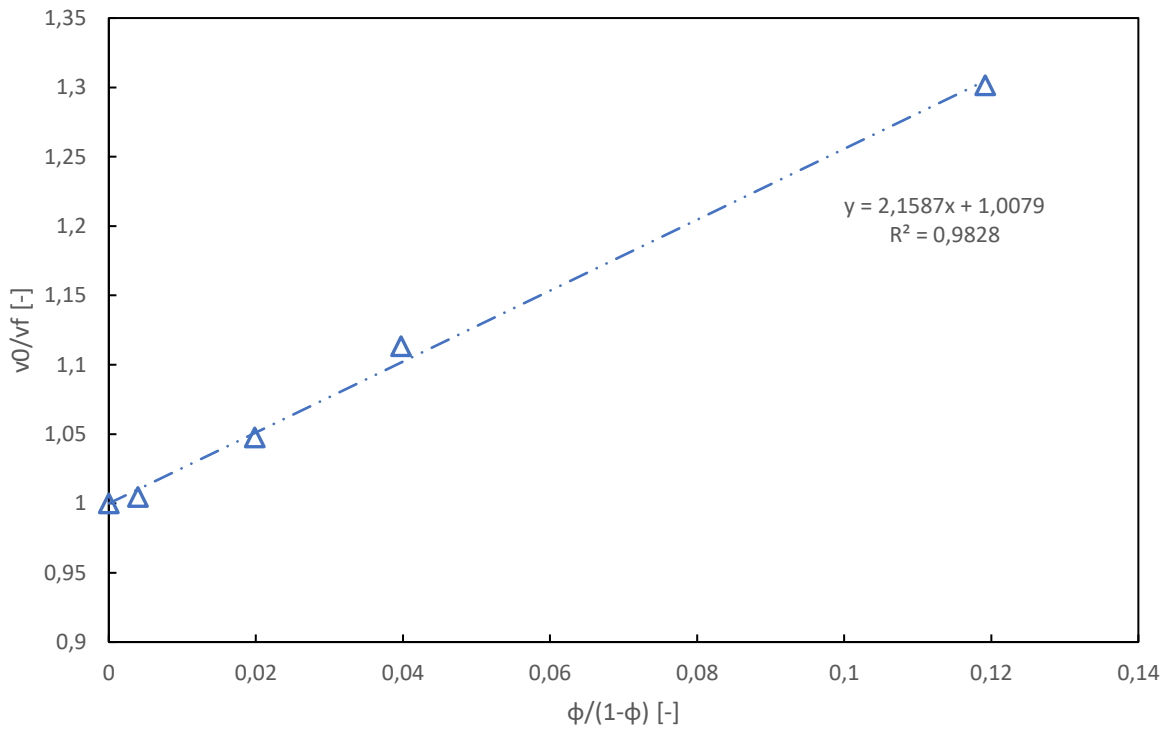
Povrch částic srážené siliky obsahuje kyselé hydroxylové funkční skupiny, které způsobují adsorpci akcelerátorů, což je důvodem zpomalení rychlosti vulkanizace a snížení celkového dosažitelného stupně vulkanizace [55]. Možným řešením tohoto problému je povrchová modifikace siliky, čímž je omezeno množství hydroxylových funkčních skupin na jejím povrchu [55] nebo přídavek kompatibilizátoru, který se přednostně váže na hydroxylové skupiny siliky (např. polyethylenglykol) [56].

Přítomnost plniva ovlivňuje botnání vulkanizátů, ovšem ve srovnání s vlivem stupně vulkanizace je tento efekt zanedbatelný a na obr. 22 je zahrnut do vypočtené síťovací hustoty vulkanizátů plněných silikou.

6.2 Vliv plniva na botnání vulkanizátů

G. Kraus ve své práci studoval vliv různých druhů sazí, včetně sazí grafitizovaných, na botnání pryží [52]. Da Costa a spol. [54] použili Krausův model pro vulkanizáty přírodního kaučuku plněné popelem z rýžových plev a modelem předpokládanou interakci s plnivem potvrdili měřením mechanických vlastností vulkanizátů.

Přestože byl model odvozen pro kulovité částice sazí, přičemž aglomeráty jsou aproximovány kulovitými částicemi většího poloměru, vykazuje velmi dobrou shodu s experimentálními daty změřenými pro destičkovité částice expandovaného grafitu. V případě směsi IIR s expandovaným grafitem je koeficient determinace (R^2) Krausova modelu větší než 0,98 (obr. 23).



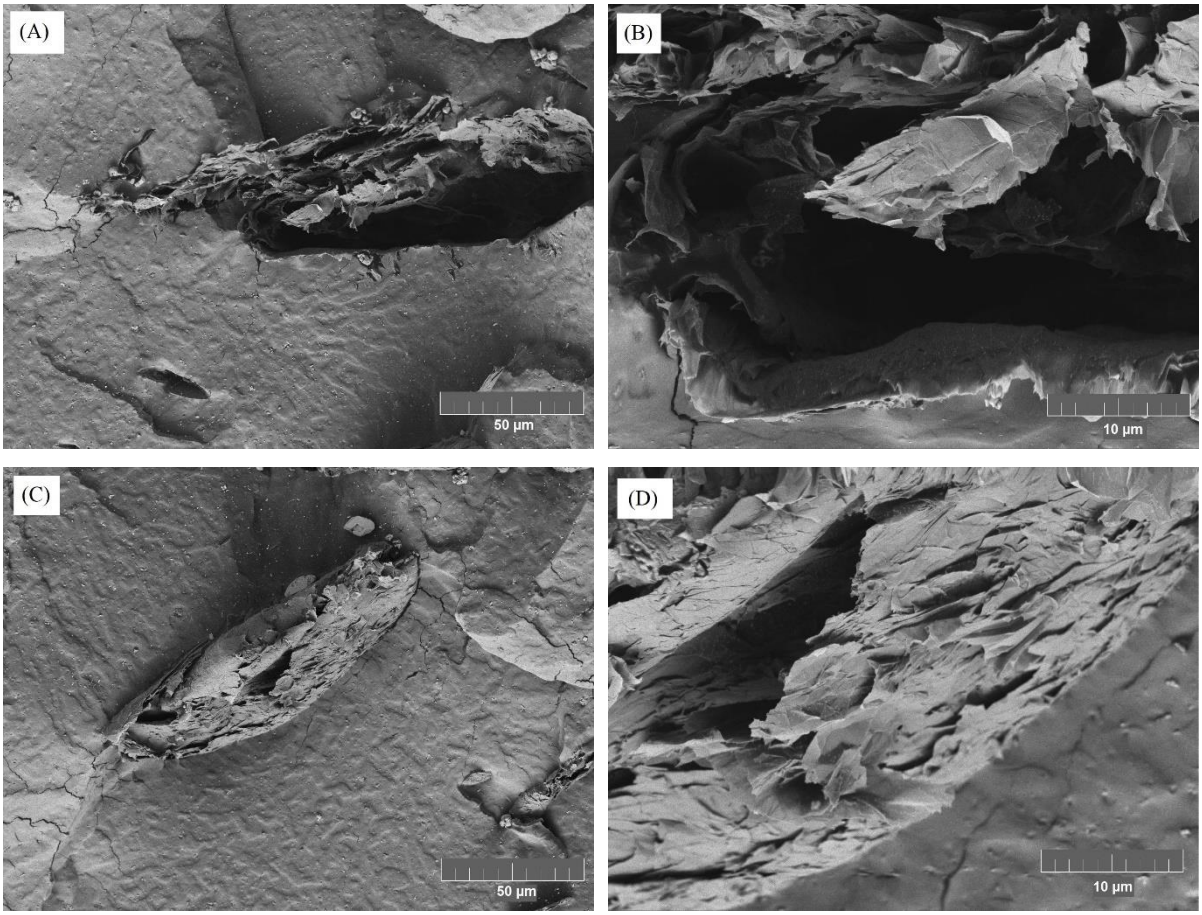
Obrázek 23: Lineární tvar Krausovy rovnice pro určení parametru m

Parametr *m* v rovnici 14 je směrnicí lineární závislosti $v_0/v_f = f\ (\varphi/(1-\varphi))$. Kladná hodnota *m* znamená, že botnání je omezeno vlivem přítomnosti plniva. Pokud by *m* bylo rovno nule, plnivo nemá žádný vliv na botnání vulkanizátu a záporná hodnota *m* znamená, že vulkanizát obsahující plnivo botná více než vulkanizát bez plniva. Vyšší hodnota *m* tedy značí lepší interakci mezi plnivem a matricí. V tab. 13 jsou uvedeny hodnoty parametru *m* pro různá plniva v matrici IIR při použití rozpouštědla toluenu. Je nutné podotknout, že parametr *m* je závislý na v_0, proto je pro srovnání nutno použít stejný systém polymerní matrice a rozpouštědla.

Tabulka 13: Parametry m pro EG a saze v matrici IIR a rozpouštědle toluenu

Označení směsi	IIR+N220	IIR+N772	IIR+EG
m	0,27	0,31	-2,6

Rozhraní matrice IIR a částic EG bylo studováno také na lomových plochách vybraných vzorků směsí EG a IIR. Na snímcích lomové plochy vzorku IIR+EG5 (obr. 24) lze pozorovat, že částice EG jsou v těsném kontaktu s matricí IIR.

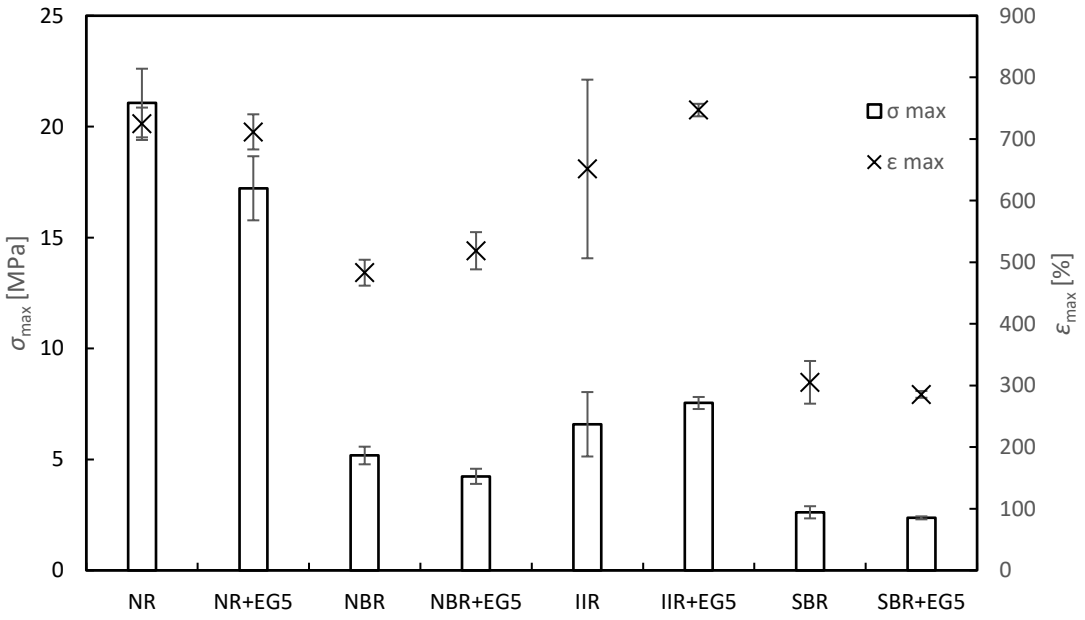


Obrázek 24: Snímky SEM lomové plochy vzorku IIR+EG5, při zvětšení 2000× (A,C) a 10000× (B,D) získané v režimu detekce zpětně odražených elektronů (BSE)

Výrazně vyšší botnání vzorků plněných expandovaným grafitem ve srovnání se vzorky plněnými sazemi nemusí být nutně způsobeno horší interakcí plniva a matrice, jak ve své teorii navrhuje G. Kraus, ale botnáním rozpouštědla do porézní struktury plniva.

6.3 Srovnání vlivu EG na vlastnosti různých kaučukových směsí

Pro srovnání vlivů EG na vlastnosti různých kaučukových směsí byly neplněné směsi srovnány se směsmi s obsahem 5 dsk EG (obr. 25). U směsí NR, NBR i SBR došlo přídavkem 5 dsk EG ke snížení mezi pevnosti v tahu, zatímco přídavek 5 dsk EG do směsi IIR způsobil nárůst mezi pevnosti v tahu. Zároveň došlo ke zvýšení tažnosti u vulkanizátů směsí NBR a IIR a ke snížení tažnosti vulkanizátů NBR a NR.



Obrázek 25: Mez pevnosti v tahu a tažnost kaučukových směsí neplněných a plněných 5 dsk EG.

Napětí při relativním prodloužení 100 % bylo vlivem přídavku 5 dsk EG zvýšeno u směsí s kaučukovou matricí NR, IIR a SBR. V případě NBR měly směsi s 5 dsk EG nižší napětí při hodnotách prodloužení 100%, 200 % i 300 % ve srovnání s neplněným vulkanizátem. Napětí při relativním prodloužení 200% bylo přídavkem EG zvýšeno ve všech testovaných kaučukových matricích s výjimkou NBR. Napětí při 300% relativním prodloužení vulkanizátů plněných 5 dsk EG bylo nižší než hodnoty zjištěné pro neplněné směsi (tab. 14).

Tabulka 14: Srovnání hodnot napětí při relativním prodloužení 100 %, 200 % a 300 % různých kaučukových směsí s 5 dsk EG a neplněných směsí

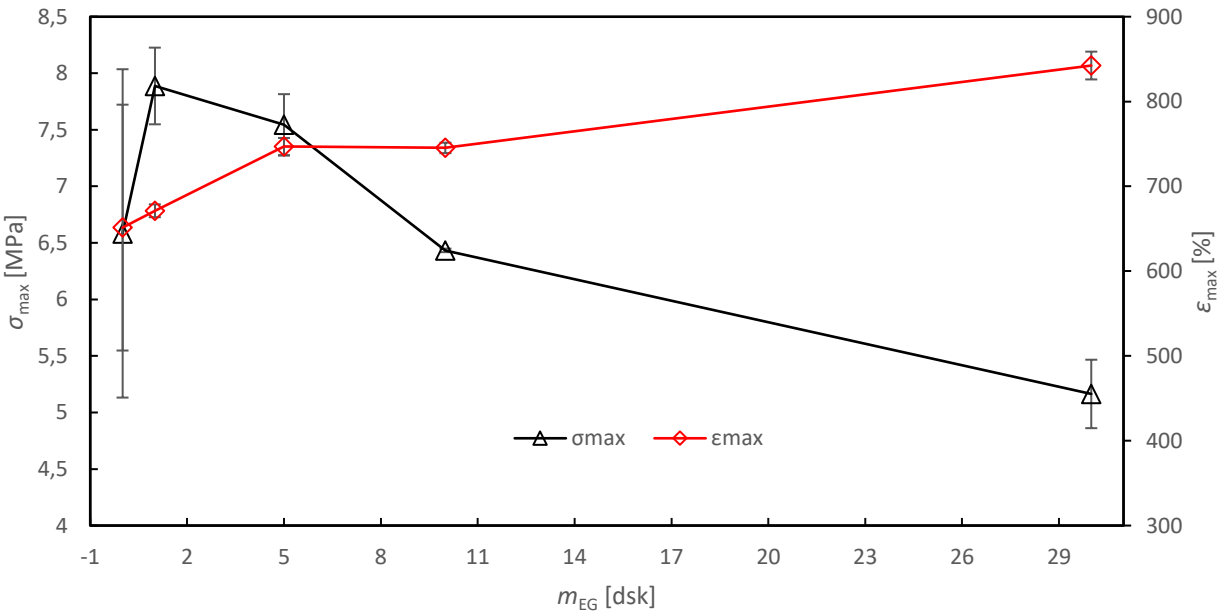
Označení směsi	M_{100} [MPa]	M_{200} [MPa]	M_{300} [MPa]
NR	1,16	1,98	3,06
NR+EG (5)	1,33	2,02	3,01
NBR	1,43	2,43	3,29
NBR +EG (5)	1,30	1,95	2,56
IIR	0,63	0,99	1,45
IIR +EG (5)	0,73	1,06	1,45
SBR	1,02	1,74	2,48
SBR+EG (5)	1,17	1,79	-

6.4 Vliv EG na vlastnosti IIR

6.4.1 Mez pevnosti v tahu a tažnost

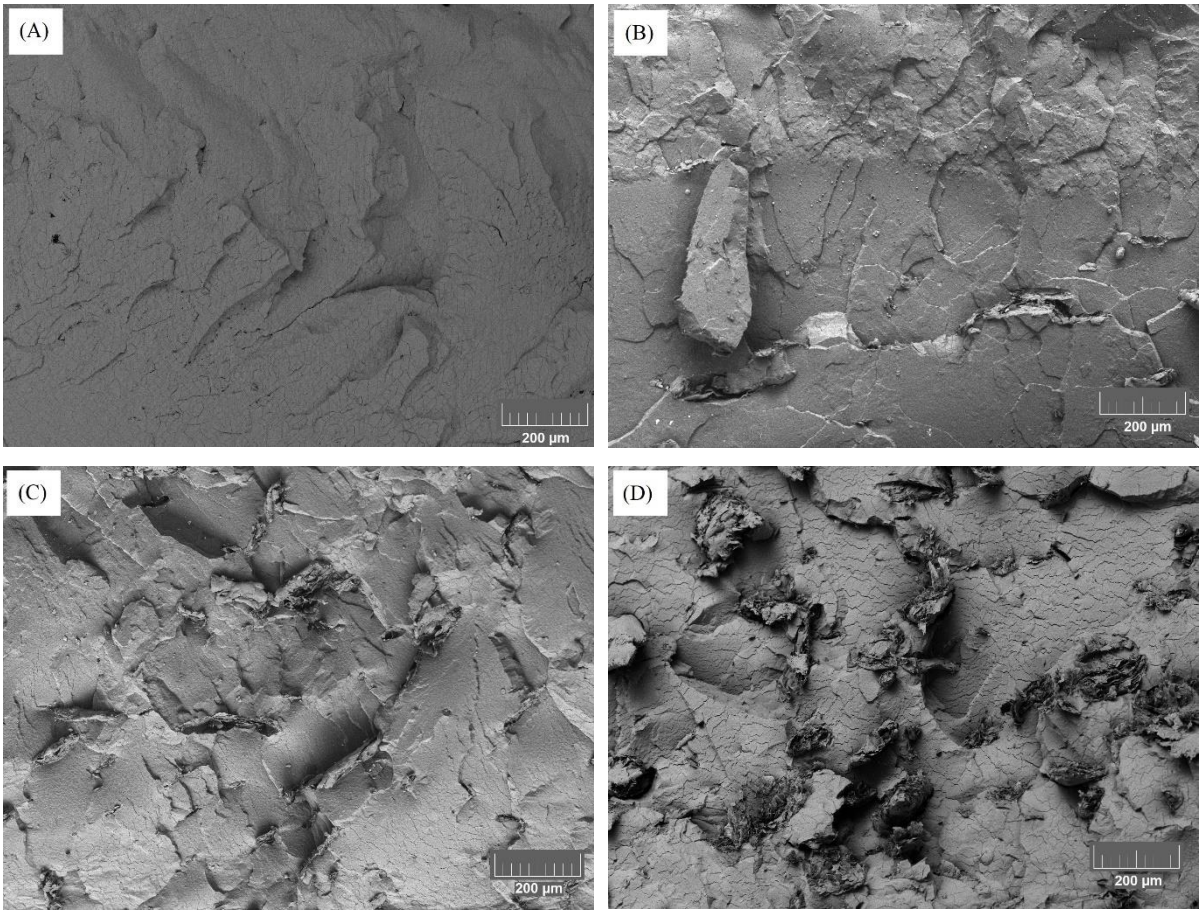
Závislost mezi pevnosti v tahu vulkanizátů IIR připravených z kaučukových směsí míchaných s použitím laboratorního hnětiče postupem uvedeným v kapitole 5.4 (12 min, 60 °C, 60 ot./min) lze pozorovat na obrázku 26. Přídavek 1 dsk a 5 dsk EG do IIR matrice způsobil nárůst mezi pevnosti v tahu o 19,8 % respektive 14,6 % ve srovnání s neplněným vulkanizátem. Další zvyšování plnění EG způsobilo snížení mezi pevnosti vulkanizátů. Nejvyšší pevnost v tahu (7,9 ± 0,3 MPa) v řadě směsí IIR + EG byla naměřena u směsi obsahující 1 dsk EG, což odpovídá objemovému zlomku 0,4 obj. % EG v IIR.

Liu a spol. pozorovali, že přídavek EG do NBR matrice vyšší než 5 dsk má negativní vliv na vyztužující efekt plniva, což vysvětlují horší dispergací EG v průběhu míchání. K míchání směsí použili laboratorní hnětič s teplotou komory 50 °C [18]. A. Das a spol. míchali směsi SBR nejprve 7–8 min v laboratorním hnětiči při teplotě 70 °C a následně 10 min na míchacím dvouválci při teplotě 40 °C. Tímto postupem se jim podařilo připravit vulkanizáty SBR s EG, kde EG zvyšoval pevnost v tahu až do dávkování 40 dsk [42]. Plnění IIR směsi expandovaným grafitem způsobilo ve všech měřených koncentracích nárůst tažnosti vulkanizátů (obr. 26).



Obrázek 26: Závislost mezi pevnosti v tahu IIR vulkanizátů na objemovém zlomku EG ve směsi

K lepšímu porozumění vlivu různého dávkování EG na pevnost směsí IIR a EG byla s využitím elektronové rastrovací mikroskopie pozorována distribuce částic EG v matrici IIR na lomových plochách vzorků vybraných směsí. Částice EG ve vzorku IIR+EG1 (obr. 27 (B)) mají destičkovitý tvar a na lomové ploše nelze pozorovat výrazné shluky částic nebo aglomeráty. Na lomové ploše vzorku IIR+EG5 (obr. 27 (C)) lze dobře rozeznat destičkovité částice EG, ale ve srovnání se vzorkem IIR+EG1 se zde objevují také aglomeráty částic EG. Lomová plocha vzorku IIR+EG10 (obr. 27 (D)) obsahuje velké množství aglomerátů EG, což značí, že částice EG v matrici IIR jsou výrazně hůře dispergované, než je tomu u vzorků s nižším obsahem EG.

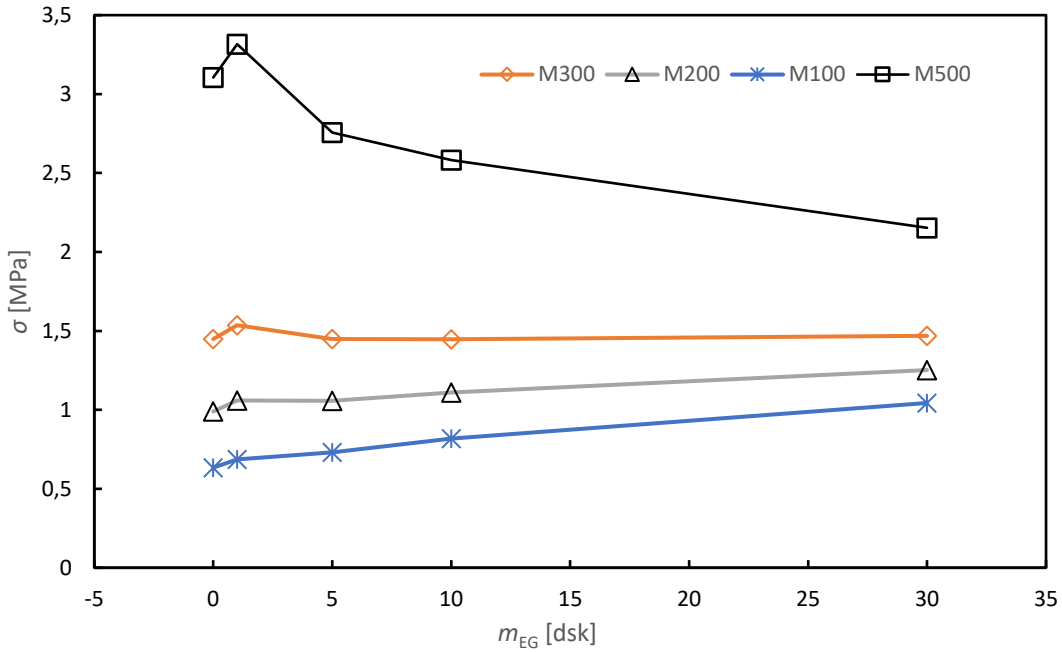


Obrázek 27: Snímky SEM vzorků IIR (A), IIR+EG 1 (B), IIR+EG5 (C) a IIR+EG10 (D) při zvětšení 300× získané v režimu detekce zpětně odražených elektronů (BSE).

Výsledky pozorování distribuce částic EG v matrici IIR ve směsích IIR+EG1, IIR+EG5 a IIR+EG10 spolu s výsledky tahové zkoušky vulkanizátů těchto směsí naznačují, že mez pevnosti v tahu vulkanizátů směsí IIR a EG je výrazně ovlivněna mírou distribuce částic EG v matrici IIR.

6.4.2 Moduly M_{100}, M_{200}, M_{300} a M_{500} a Youngův modul pružnosti

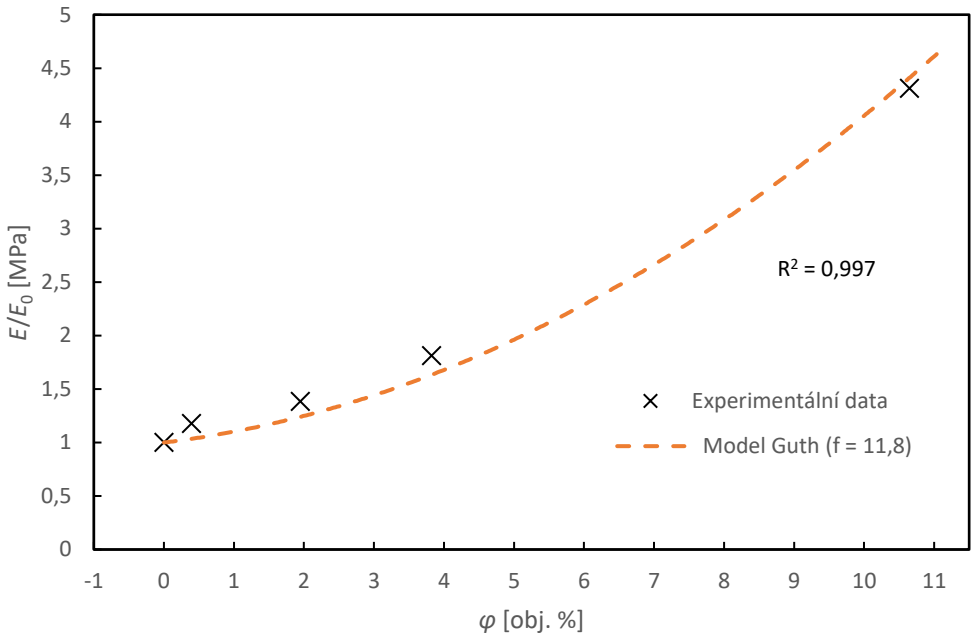
Z grafu závislosti hodnot modulů M_{100}, M_{200}, M_{300} a M_{500} na plnění směsi IIR expandovaným grafitem (obr. 28) plyne, že k nejvyššímu zvýšení hodnot modulů dochází právě přídavkem 1 dsk EG. Další zvýšení obsahu EG má za následek mírnější zvýšení modulů M_{100} a M_{200}, a dokonce pokles hodnot M_{300} a M_{500}, což se projeví zploštěním průběhu tahové křivky.



Obrázek 28: Vliv plnění vulkanizátů IIR expandovaným grafitem na hodnoty napětí při relativním prodloužení 100,200,300 a 500 %

Z tahových křivek byl vyhodnocen také Youngův modul pružnosti v počátku deformace (0,05 %–0,25 %). Smallwoodova rovnice (rovnice 7), která predikuje lineární závislost poměrného Youngova modulu pružnosti na objemovém zlomku plniva, je platná pouze pro velmi nízké koncentrace plniva kulovitého tvaru [40]. Experimentální data (obr. 29) v žádném případě nenásledují lineární trend v celém rozsahu měřených hodnot. Bylo nutné zvolit model, který predikuje zrychlený růst Youngova modulu ve vyšších koncentracích plniva.

E. Guth vysvětluje pozitivní odchylku od lineárního trendu ve vyšších koncentracích perkolací dispergovaných částic plniva v matrici a tvorbou tyčinkovité oporné struktury [41]. Efekt tyčinkové oporné struktury je zahrnut v tzv. tvarovém faktoru *f* v rovnici 8. Ukázalo se, že Guthův model (rovnice 7) je vhodný nejen na částice kulovitého tvaru, ale dobře popisuje i částice tyčinkovitého a destičkovitého tvaru [42]. Částice nepravidelného tvaru způsobují vyšší nárůst Youngova modulu pružnosti.



Obrázek 29: Závislost poměrného Youngova modulu pružnosti na objemovém zlomku plniva (EG). Experimentální data fitována modelem dle E. Gutha

Hodnota koeficientu determinace R^2 Guthova modelu potvrzuje vysokou shodu s experimentálními daty. Tabulka 15 uvádí pro srovnání hodnoty tvarových faktorů použitých plniv, kde EG má nejvyšší hodnotu *f*, následují saze N220 a nejnižší hodnotu *f* z testovaných plniv mají saze N772. Přestože saze jsou tvořeny kulovitými primárními částicemi, vypočítaný tvarový faktor je vyšší než 1. Důvodem pro vyšší hodnoty tvarového faktoru *f* je tvorba různě rozvinutých agregátů, které se tvarem výrazně liší od koule (obr. 5). K usnadnění orientace v objemových zlomcích plniva v grafem na obrázcích 29 a 30 slouží tabulka 15.

Tabulka 15: Převod mezi množstvím EG ve směsi v jednotkách dsk a jeho objemovým zlomkem

m_{EG} [dsk]	0	1	5	10	30
φ [obj. %]	0,0	0,4	1,9	3,8	10,6

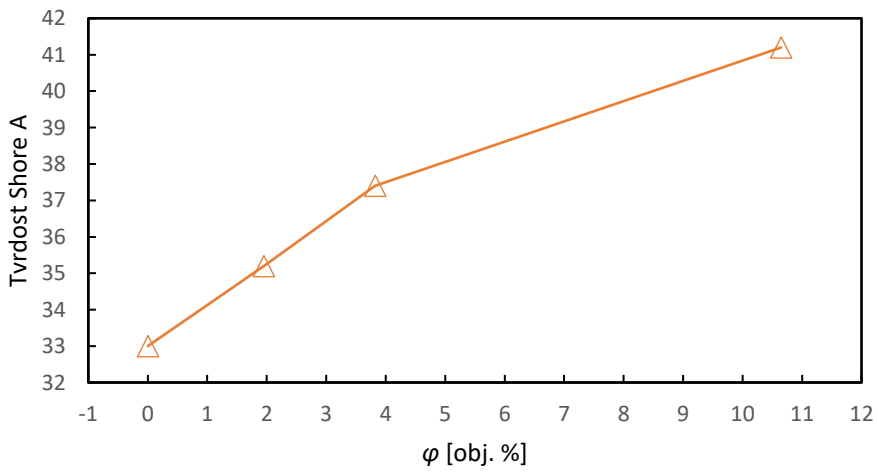
Rozdíl mezi jednotlivými typy sazí lze vysvětlit lišící se strukturou agregátů. Mírou struktury agregátů je adsorpční číslo oleje (OAN). Hodnoty OAN jsou pro srovnání uvedeny v tabulce 16.

Tabulka 16: Hodnoty tvarového faktoru f uhlíkových plniv

Plnivo	EG	N220	N772
f	11,8	10,4	7,0
OAN (ml/100 g)	-	108	60

6.4.3 Vliv koncentrace EG na tvrdost vulkanizátů IIR

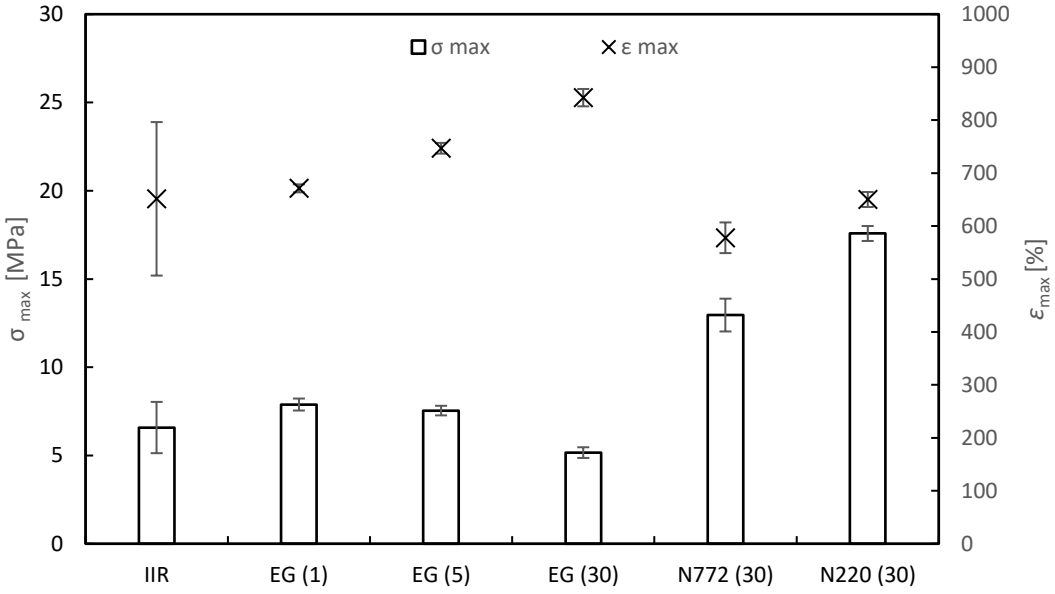
Expandovaný grafit stejně jako ostatní běžná plniva zvyšuje tvrdost vulkanizátů. K nejvyššímu nárůstu tvrdosti dochází při obsahu EG do 10 dsk (3,8 obj. %), kde ke zvětšení tvrdosti pryže o 1 Shore A je nutný přídavek 2,3 dsk EG, což je srovnatelné se sazemi typu N550 [32]. V případě směsi obsahující 30 dsk EG dochází k negativnímu odchýlení od lineárního trendu, což může být důsledkem omezené dispergace částic plniva v matrici. Dalším možným vysvětlením je částečné snížení molekulové hmotnosti IIR způsobené prodloužením doby míchání směsi nutného k nadávkování 30 dsk EG.



Obrázek 30: Závislost tvrdosti směsí IIR+EG na objemovém zlomku EG ve směsi

6.5 Srovnání EG se sazemi N220 a N772

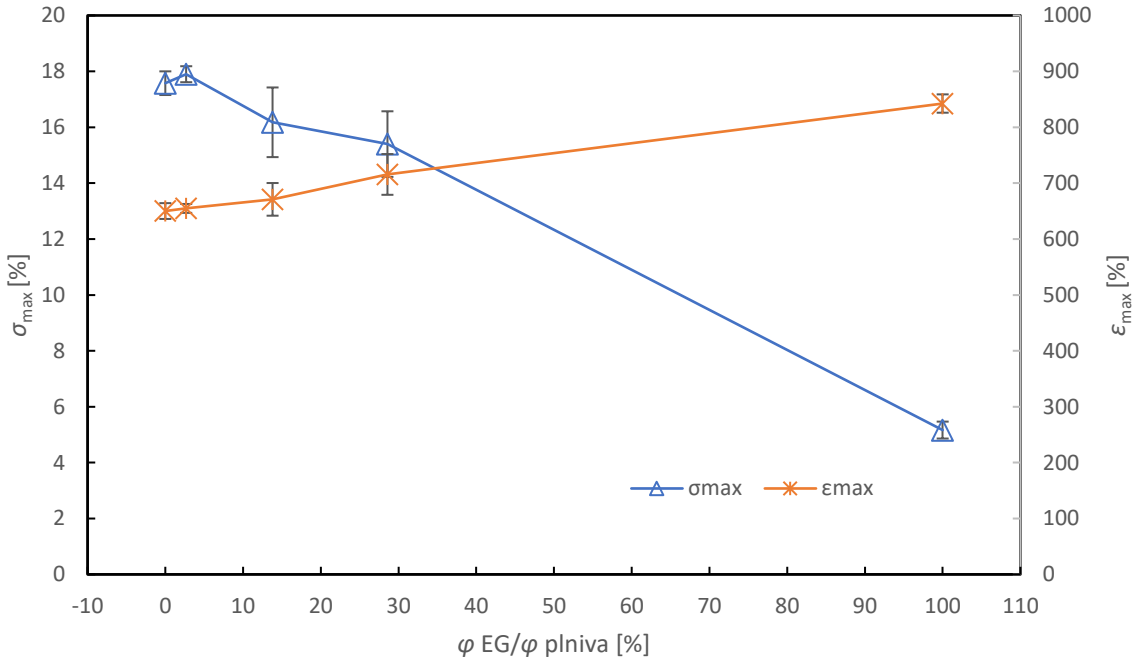
Ke srovnání vlivu EG na mechanické vlastnosti vulkanizátů s dalšími plnivy byly připraveny kaučukové směsi obsahující 30 dsk příslušného plniva. U vulkanizátů IIR s EG byly pozorovány lepší mechanické vlastnosti při nižším plnění, než je 30 dsk, proto jsou tyto směsi do srovnání zařazeny také (obr 31). Přídavek 30 dsk sazí N220 i N772 způsobil mírný pokles tažnosti a vedl k výraznému zvýšení pevnosti v tahu těchto vulkanizátů.



Obrázek 31: Srovnání vlivu EG na mez pevnosti v tahu a tažnost vulkanizátů IIR

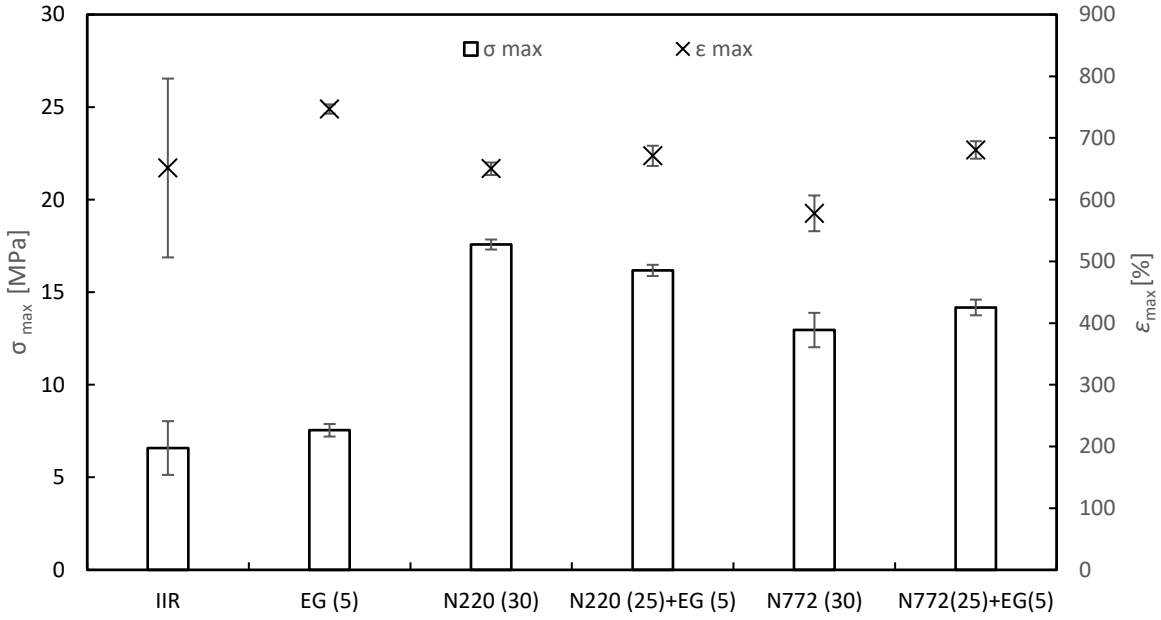
V případě sazí N220 šlo o zvýšení pevnosti v tahu o 167 % na 17,6±0,4 MPa, saze N772 způsobily nárůst pevnosti v tahu vulkanizátů o 97 % na 13,0±0,9 MPa. Přídavek 30 dsk EG vedl k poklesu pevnosti v tahu o 22 % na 5,2±0,3 MPa, ale zároveň způsobil výrazný nárůst tažnosti vulkanizátů. Nejlepší vliv na zvýšení mezi pevnosti v tahu vulkanizátů z řady IIR+EG měl přídavek 1 dsk, ten způsobil 20% nárůst pevnosti v tahu ve srovnání s neplněnými vulkanizáty na 7,9±0,3 MPa. Vulkanizáty plněné pouze expandovaným grafitem nemohou pevností v tahu konkurovat vulkanizátům směsí plněných běžnými plnivy jako jsou saze N220 a N772.

Prozkoumán byl také vliv duálního plnivového systému EG v kombinaci se sazemi přípravou a charakterizací řady směsí obsahujících celkem 30 dsk plniva s různým poměrem sazí N220 a EG (obr. 32). Samotný expandovaný grafit není vhodným plnivem pro vysoce plněné vulkanizáty, protože nejlepší vyztužení poskytuje pouze při relativně nízkém dávkování (<5 dsk). Saze zlepšují mechanické vlastnosti vulkanizátů i při plnění v řádech desítek dsk. Kombinací EG se sazemi lze dosáhnout lepších mechanických vlastností než při využití pouze jednoho plniva. Synergický efekt EG a sazí lze v malé míře pozorovat u směsi obsahující 1 dsk EG a 29 dsk sazí N220, která vykazovala o 2 % vyšší pevnost než směs obsahující 30 dsk sazí N220.



Obrázek 32: Závislost mezi pevnosti v tahu a tažnosti vulkanizátů na objemovém podílu EG v plnivovém systému

Ve vyšší míře byl synergický vyztužující efekt pozorován v kombinaci EG a sazí N772. Přídavek 30 dsk sazí N772 způsobil zvýšení mezi pevnosti v tahu butylkaučukové směsi o 97 %, zatímco celkový přídavek 30 dsk plnivového systému sazí N772 a EG (25 dsk a 5 dsk) způsobil 115 % nárůst pevnosti v tahu vulkanizátu ve srovnání s neplněným vulkanizátem IIR. Samotný EG v IIR matrici způsobil při dávkování 5 dsk nárůst mezi pevnosti v tahu o 15 % (obr. 33). Je tedy patrné, že vliv expandovaného grafitu na mechanické vlastnosti vulkanizátů IIR je závislý mimo jiné na přítomnosti ostatních vyztužujících plniv ve směsi.



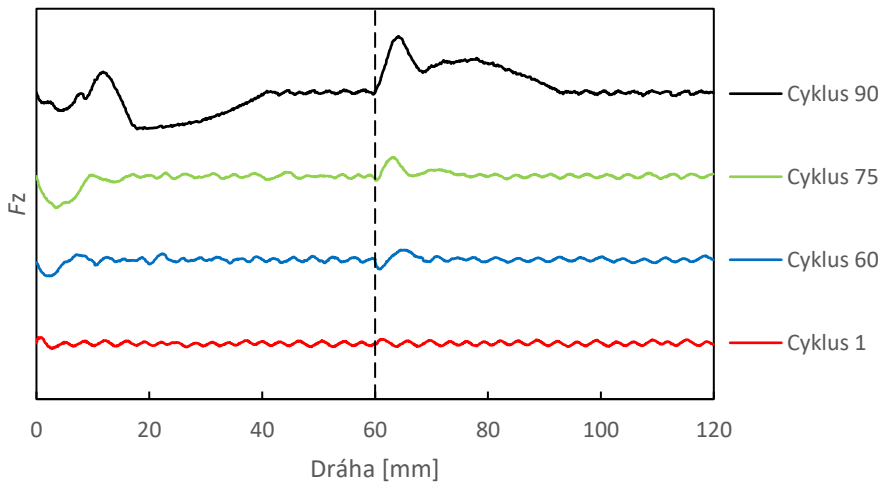
Obrázek 33: Srovnání vlivu EG a duálních plnivových systémů EG+N220 a EG+N772 na mez pevnosti v tahu a tažnost vulkanizátů IIR

6.6 Vliv EG na koeficient tření IIR

Cílem tribologických experimentů bylo prozkoumat, jaký má vliv přídavek expandovaného grafitu do butylkaučukové směsi na koeficient tření vulkanizátů. Pro tento účel byly zvoleny směsi č. 3 a 9 (tab. 8) jako srovnávací matrice a směsi 20 a 22 obsahující EG (tab. 9). Dále jsou směsi označovány jako IIR, IIR+N220, IIR+N220+EG10 a IIR+EG10.

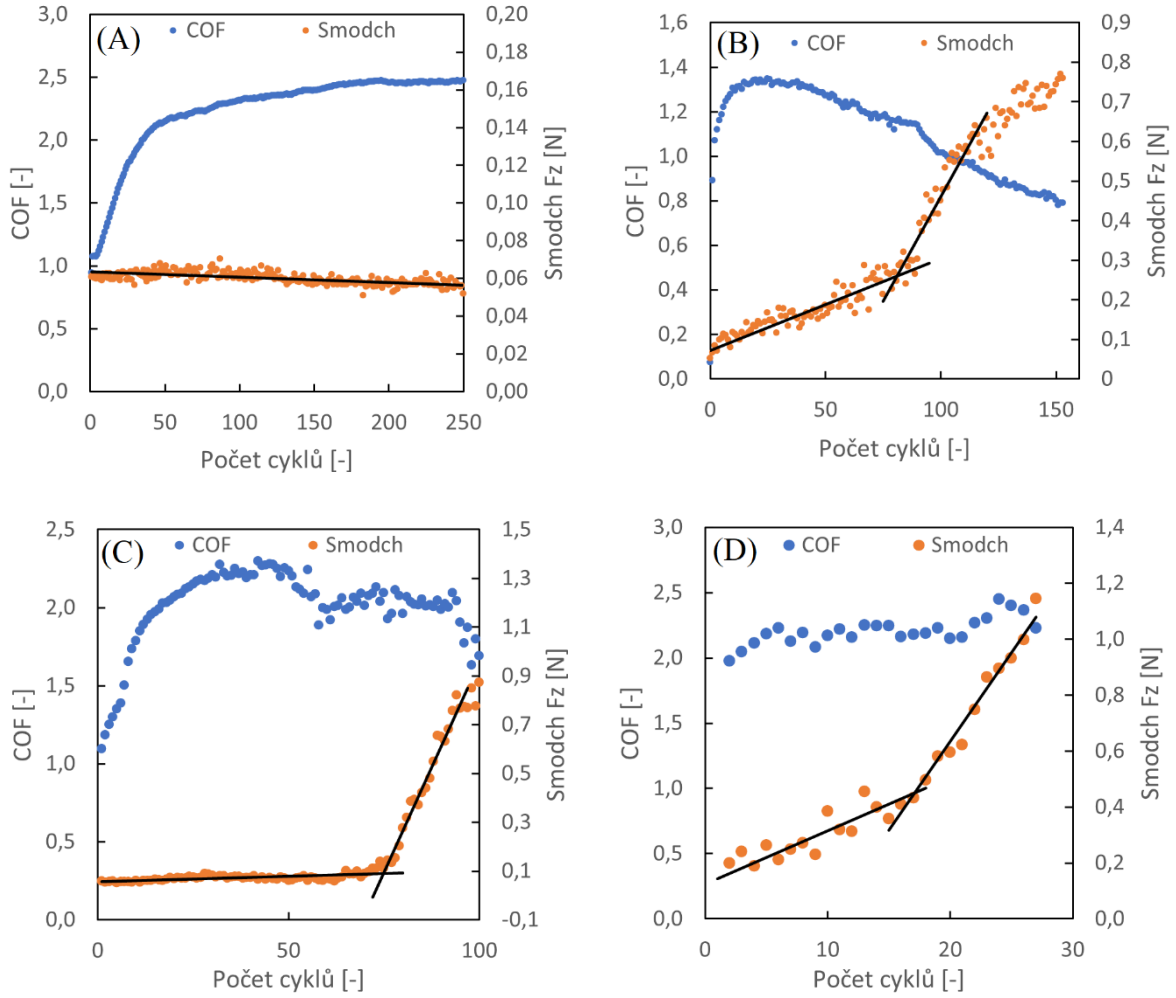
Celkový počet 250 cyklů recipročního experimentu vydržel bez výrazného opotřebení pouze vzorek směsi IIR+N220. Testování ostatních směsí bylo přerušeno při výskytu nadměrného porušení vzorku vlivem smykového namáhání. Porušení vzorku je v průběhu experimentu dobře pozorovatelné vizuálně. Mimo to lze k vyhodnocení porušení vzorku využít rozptyl hodnot přítlačné síly (F_z).

Z analýzy hodnot přítlačné síly F_z jednotlivých cyklů směsi IIR (obr. 34 – Cyklus 60, 75 ,90) je patrné, že nárůst rozptylu hodnot F_z způsobují hodnoty přítlačné síly krátce po otočení směru recipročního pohybu. Smykovým namáháním vzorku se tvoří trhlina v přední části pinu a část materiálu je shrnuta mezi povrch pinu a skla, čímž dochází k nárůstu F_z. Přítlačná síla je pohybem pinu vzhůru opět korigována na předepsanou hodnotu. Po otočení pohybu dochází ke shrnutí materiálu do původní pozice, což krátkodobě způsobuje pokles přítlačné síly. S přibývajícím počtem vykonaných cyklů se trhlina zvětšuje, což má za následek rostoucí rozptyl hodnot F_z.



Obrázek 34: Závislost přítlačné síly F_Z na dráze uražené pinem v rámci jednoho cyklu. Po uražení dráhy 60 mm (přerušovaná čára) dochází k otočení směru pohybu pinu. Cykly 1, 60, 75 a 90 jsou pro přehlednost uspořádány nad sebou. Předepsaná hodnota F_Z je neměnná (2N).

Směrodatná odchylka F_z (Smodch) jednotlivých cyklů při smýkání směsi IIR+N220 na povrchu skla (obr. 35 (A)) se v celém rozsahu vykonaných cyklů téměř nemění, nedochází tedy k výraznému porušení vzorku. Ze závislosti Smodch na počtu cyklů směsi IIR (obr. 35 (C)) je patrné, že k výraznému porušení vzorku dochází po uplynutí 74 cyklů. U směsí IIR+N220+EG10 a IIR+EG10 (obr. 35 B a D) se trhlina tvoří již v několika počátečních cyklech a po dosažení zlomu na závislosti Smodch na počtu cyklů se růst trhliny urychluje.



Obrázek 35: Závislosti dynamického koeficientu tření (COF) pryžových vzorků na počtu cyklů recipročního testu (F_z = 2 N, v = 10 mm/s). A – IIR+N220, B – IIR+ N220+EG10, C – IIR, D – IIR+EG10. Směrodatná odchylka F_z (Smodch) je mírou rozptylu hodnot normálové síly F_z v rámci jednotlivých cyklů.

Ustálené hodnoty dynamického koeficientu tření dosáhla pouze směs IIR+N220. Vzorky ostatních směsí byly před dosažením ustálené hodnoty dynamického koeficientu tření vlivem smykového namáhání porušeny. U všech směsí dochází nejprve k postupnému nárůstu COF až do dosažení maximální hodnoty, následně COF se zvětšujícím se opotřebením vzorků klesá. COF je počítán jako poměr síly působící proti směru pohybu pinu F_x a normálové síly F_z, vznik trhliny na vzorku se proto promítne i do vypočtených hodnot COF. Pro srovnání jednotlivých směsí byly použity maximální dosažené hodnoty průměru dynamického COF na rozsahu cyklů před vytvořením výrazné trhliny ve vzorku (tab. 17).

Tabulka 17: Maximální hodnoty dynamického koeficientu tření měřených směsí

Směs	IIR+N220	IIR+N220+EG10	IIR	IIR+EG10
Rozah cyklů	0–250	0–80	0–74	0–17
COF_{max} [-]	2,47	1,35	2,30	2,25

Přídavek expandovaného grafitu do matrice IIR a IIR+N220 v obou případech způsobil pokles maximálního dosažitelného COF. U směsí IIR+EG10 a IIR+N220+EG10 došlo k rychlejšímu porušení vzorku ve srovnání s odpovídající matricí. Dříve byly při opakovaném smykovém namáhání porušeny vzorky s nižší mezí pevnosti v tahu.

ZÁVĚR

Vlastnosti směsí butylkaučukového elastomeru modifikované expandovaným grafitem byly charakterizovány s využitím metody botnání v rozpouštědle, zkoušky v tahu a cyklickým namáháním na tribometru. K bližšímu porozumění vlivu EG na mechanické vlastnosti připravených vulkanizátů byla metodou elektronové rastrovací mikroskopie na lomových plochách připravených vzorků sledována disperze částic EG v polymerní matrici a rozhraní mezi částicí EG a matricí. Výsledky zkoumání interakce částic EG s IIR matricí s využitím Krausova modelu poukázaly na nízkou adhezi matrice k částicím EG. Tuto hypotézu nepotvrdily SEM snímky rozhraní částic EG-matrice, z nichž plyne, že botnání vulkanizátů je spíše podpořeno průnikem rozpouštědla do porézní struktury částic EG nikoli vznikem vakuoly mezi částicí plniva a matrice, jak předpokládá Krausova teorie.

Ze srovnání vlivu přídavku 5 dsk EG do kaučukových matric NR, NBR, IIR a SBR na mez pevnosti v tahu vzorků plyne, že nejlepších výsledků dosahuje EG v matrici IIR, kde způsobil při dávkování 5 dsk EG 15% nárůst meze pevnosti v tahu ve srovnání s neplněnou matricí, zatímco v matricích NR, NBR a SBR způsobil pokles meze pevnosti v tahu. Ve všech testovaných matricích EG způsobil zvýšení tažnosti vulkanizátů.

U butylkaučukové matrice byl prozkoumán vliv dávkování EG na mez pevnosti v tahu, moduly a Youngův modul pružnosti. Bylo zjištěno, že EG zvyšuje mez pevnosti v tahu při nízkém dávkování (<5 dsk). Zvýšení množství EG nad 5 dsk způsobilo zhoršení efektivity dispergace částic plnia v matrici, což se projevilo přítomností výrazně vyššího množství aglomerovaných částic EG v polymeru a poklesem mezi pevnosti v tahu. Zvýšení obsahu EG v butylkaučukové směsi má za následek nárůst hodnot M_{100} a M_{200} a pokles hodnot M_{300} a M_{500}, což se projeví „zploštěním“ tahové křivky. Tvrdost vulkanizátů Shore A směsí IIR roste s rostoucím obsahem EG.

V případě využití jednosložkového plnivového systému bylo s oběma testovanými typy sazí (N220 i N772) dosaženo vyšších pevností v tahu vulkanizátů IIR než s využitím expandovaného grafitu. Nejlepšího zlepšení mezi pevnosti v tahu vulkanizátů IIR bylo dosaženo vhodnou kombinací EG se sazemi. Přídavek 1 dsk EG a 29 dsk sazí N220 do IIR směsi způsobil 172% nárůst mezi pevnosti v tahu finálního vulkanizátu ve srovnání s neplněným vulkanizátem a přídavek 5 dsk EG a 25 dsk sazí N772 měl za následek 115% zvýšení mezi pevnosti v tahu finálního vulkanizátu ve srovnání s neplněným vulkanizátem, přičemž přídavek 30 dsk sazí N220 a N772 způsobil zlepšení mezi pevnosti v tahu pouze o 167 % a 97 %.

Expandovaný grafit snižuje dynamický koeficient tření butylkaučukových směsí plněných sazemi i neplněných, proto je vhodným plnivem do směsí, jejichž aplikace vyžaduje nízké hodnoty koeficientu tření. Dynamické namáhání pryžových vzorků ukázalo, že vyšší mez pevnosti v tahu koreluje s vyšší odolností vůči opakovanému namáhání.

Je nutné podotknout, že mechanické vlastnosti pryže jsou determinovány nejen složením, ale celým procesem přípravy. Výsledky prezentované v této práci jsou relevantní pro proces přípravy směsí popsaný v kapitolách 5.4 a 5.5. Výsledky mohou být využity k další optimalizaci přípravy butylkaučukových směsí s příměsí expandovanému grafitu. Velký potenciál se nachází ve vícesložkových plnivových systémech, se kterými je dosaženo lepších mechanických vlastností než při použití samostatných složek. Mezi takové systémy se řadí i kombinace EG a sazí. V dalším výzkumu je možné se zaměřit na dispergaci částic plniva v matrici různými dostupnými metodami míchání kaučukových směsí a kompatibilizací EG s kaučukovou matricí.

LITERATURA

[1] OSMAN, Akhtar a Treena CROCKETT. *Polymerization process for preparing butyl rubber nanocomposites*. 2007. Canada. WO 2007/109877 A1. Uděleno 14. 3. 2007. Zapsáno 4. 10. 2007.

[2] WEBB, Robert N.; SHAFFER, Timothy D.; TSOU, Addy H. Butyl rubber. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 2002.

[3] SHARMA, Rakesh K, Subhra MOHANTY a Virendrakumar GUPTA. Advances in butyl rubber synthesis via cationic polymerization: an overview. *Polymer International* [online]. 2021, 2002-07-15, **70**(9), 1165-1175 [cit. 2022-11-11]. ISSN 0959-8103. Dostupné z: doi:10.1002/pi.6180

[4] AKIBA, M. Vulcanization and crosslinking in elastomers. *Progress in Polymer Science* [online]. 1997, **22**(3), 475-521 [cit. 2022-11-12]. ISSN 00796700. Dostupné z: doi:10.1016/S0079-6700(96)00015-9

[5] FENG, Wenlai a A. I. ISAYEV. Blends of ultrasonically devulcanized tire-curing bladder and butyl rubber. *Journal of Materials Science* [online]. 2005, **40**(11), 2883-2889 [cit. 2022-11-12]. ISSN 0022-2461. Dostupné z: doi:10.1007/s10853-005-2423-8

[6] OXLEY, C. E. a G. J. WILSON. A Peroxide Curing Butyl Rubber. *Rubber Chemistry and Technology* [online]. 1969, **42**(4), 1147-1154 [cit. 2022-11-12]. ISSN 1943-4804. Dostupné z: doi:10.5254/1.3539285

[7] INAGAKI, M. Applications of graphite intercalation compounds. *Journal of Materials Research* [online]. 1989, **4**(6), 1560-1568 [cit. 2022-11-14]. ISSN 0884-2914. Dostupné z: doi:10.1557/JMR.1989.1560

[8] GU, Wentian, Wei ZHANG, Xinming LI, et al. Graphene sheets from worm-like exfoliated graphite. *Journal of Materials Chemistry* [online]. 2009, **19**(21), 3367–3369 [cit. 2022-11-14]. ISSN 0959-9428. Dostupné z: doi:10.1039/b904093p

[9] CAI, Minzhen, Daniel THORPE, Douglas H. ADAMSON a Hannes C. SCHNIEPP. Methods of graphite exfoliation. *Journal of Materials Chemistry* [online]. 2012, **22**(48), 24992–25002 [cit. 2022-11-15]. ISSN 0959-9428. Dostupné z: doi:10.1039/c2jm34517j

[10] SHORNIKOVA, O. N., E. V. KOGAN, N. E. SOROKINA a V. V. AVDEEV. The specific surface area and porous structure of graphite materials. *Russian Journal of Physical Chemistry A* [online]. 2009, **83**(6), 1022-1025 [cit. 2022-11-22]. ISSN 0036-0244. Dostupné z: doi:10.1134/S0036024409060260

[11] MALAS, Asish a Chapal Kumar DAS. Influence of modified graphite flakes on the physical, thermo-mechanical and barrier properties of butyl rubber. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2017, **699**, 38-46 [cit. 2022-11-22]. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2016.12.232

[12] WANG, Lei Lei, Li Qun ZHANG a Ming TIAN. Mechanical and tribological properties of acrylonitrile–butadiene rubber filled with graphite and carbon black. *Materials & Design* [online]. 2012, **39**, 450-457 [cit. 2022-11-22]. ISSN 02613069. Dostupné z: doi:10.1016/j.matdes.2012.02.051

[13] MALAS, Asish, Chapal Kumar DAS, Amit DAS a Gert HEINRICH. Development of expanded graphite filled natural rubber vulcanizates in presence and absence of carbon black: Mechanical, thermal and morphological properties. *Materials & Design* [online]. 2012, **39**, 410-417 [cit. 2022-11-23]. ISSN 02613069. Dostupné z: doi:10.1016/j.matdes.2012.03.007

[14] POTTS, Jeffrey R., Om SHANKAR, Shanthi MURALI, Ling DU a Rodney S. RUOFF. Latex and two-roll mill processing of thermally-exfoliated graphite oxide/natural rubber nanocomposites. *Composites Science and Technology* [online]. 2013, **74**, 166-172 [cit. 2022-11-25]. ISSN 02663538. Dostupné z: doi:10.1016/j.compscitech.2012.11.008

[15] YAKOVLEV, A. V., A. I. FINAENOV, S. L. ZABUD'KOV a E. V. YAKOVLEVA. Thermally expanded graphite: Synthesis, properties, and prospects for use. *Russian Journal of Applied Chemistry* [online]. 2006, **79**(11), 1741-1751 [cit. 2022-11-28]. ISSN 1070-4272. Dostupné z: doi:10.1134/S1070427206110012

[16] LIU, Ting, Ruijun ZHANG, Xuesha ZHANG, Kang LIU, Yanyan LIU a Pengtao YAN. One-step room-temperature preparation of expanded graphite. *Carbon* [online]. 2017, **119**, 544-547 [cit. 2022-11-28]. ISSN 00086223. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbon.2017.04.076

[17] GEORGE, Jinu Jacob a Anil K. BHOWMICK. Ethylene vinyl acetate/expanded graphite nanocomposites by solution intercalation: preparation, characterization and properties. *Journal of Materials Science* [online]. 2008, **43**(2), 702-708 [cit. 2022-12-05]. ISSN 0022-2461. Dostupné z: doi:10.1007/s10853-007-2193-6

[18] LIU, D.W., X.S. DU a Y.Z. MENG. Preparation of NBR/Expanded Graphite Nanocomposites by Simple Mixing. *Polymers and Polymer Composites* [online]. 2005, **13**(8), 815-821 [cit. 2022-12-05]. ISSN 0967-3911. Dostupné z: doi:10.1177/096739110501300807

[19] IDUMAH, Christopher Igwe a Azman HASSAN. Recently emerging trends in thermal conductivity of polymer nanocomposites. *Reviews in Chemical Engineering* [online]. 2016, **32**(4) [cit. 2022-12-06]. ISSN 2191-0235. Dostupné z: doi:10.1515/revce-2016-0004

[20] HE, Shaojian, Yankai LIN, Lin CHEN, Shanqiao CAO, Jun LIN a Xiaoze DU. Improvement in thermal conductivity and mechanical properties of ethylene-propylene-diene monomer rubber by expanded graphite. *Polymer Composites* [online]. 2017, **38**(5), 870-876 [cit. 2022-12-06]. ISSN 02728397. Dostupné z: doi:10.1002/pc.23648

[21] PAYNE, A. R. Hysteresis in rubber vulcanizates. *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia* [online]. 1974, **48**(1), 169-196 [cit. 2022-12-13]. ISSN 03608905. Dostupné z: doi:10.1002/polc.5070480114

[22] BARLOW, F. W. *Rubber Compounding: Principles: Materials, and Techniques* [online]. 2nd edition. Boca Raton: CRC Press, 30 June 2020n. l. [cit. 2022-12-13]. ISBN 9780203740385. Dostupné z: https://doi.org/10.1201/9780203740385

[23] ČSN 62 1466. *Pryž. Stanovení odolnosti proti odírání na přístroji s otáčivým bubnem*. 2. Zlín: Institut pro testování a certifikaci, 1993.

[24] BOWDEN, F P a D TABOR. Friction, lubrication and wear: a survey of work during the last decade. *British Journal of Applied Physics* [online]. 1966, **17**(12), 1521-1544 [cit. 2023-01-08]. ISSN 0508-3443. Dostupné z: doi:10.1088/0508-3443/17/12/301

[25] GROSCH, K. A. The relation between the friction and visco-elastic properties of rubber. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* [online]. 1963, **274**(1356), 21-39 [cit. 2023-01-09]. ISSN 0080-4630. Dostupné z: doi:10.1098/rspa.1963.0112

[26] PERSSON, B.N.J. On the theory of rubber friction. *Surface Science* [online]. 1998, **401**(3), 445-454 [cit. 2023-01-09]. ISSN 00396028. Dostupné z: doi:10.1016/S0039-6028(98)00051-X

[27] SPAHR, Michael E. a Roger ROTHON. Carbon Black as a Polymer Filler. *Polymers and Polymeric Composites: A Reference Series* [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2016, 2016-04-23, 1-31 [cit. 2023-01-09]. ISBN 978-3-642-37179-0. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-642-37179-0_36-2

[28] ROTHON, Roger. Particulate Fillers in Elastomers. *Fillers for Polymer Applications* [online]. Cham: Springer International Publishing, 2017, 2017-03-01, 125-146 [cit. 2023-01-14]. Polymers and Polymeric Composites: A Reference Series. ISBN 978-3-319-28116-2. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-319-28117-9_9

[29] O. W., Flörke, Graetsch H. A., Brunk F., Benda L., Paschen S., Bergna H. E. a Schiffmann D. Silica. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* [online]. 7th Edit. Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2011, 15 April 2008, s. 422-498 [cit. 2023-01-14]. Dostupné z: doi:10.1002/14356007.a23_583.pub3

[30] M., Voll a Kleinschmit P. Carbon: 6. Carbon Black. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* [online]. 7th Edit. Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2011, 15 January 2010, s. 2-22 [cit. 2023-01-14]. ISBN 978-3-527-32943-4. Dostupné z: doi:10.1002/14356007.n05_n05

[31] MEISSNER, Bohumil a Václav ZILVAR. *Fyzika polymerů: struktura a vlastnosti polymerních materiálů*. Bratislava: Alfa, 1987.

[32] DUCHÁČEK, Vratislav. *Gumárenské suroviny a jejich zpracovávání*. Vyd. 3., přeprac. Praha: VŠCHT, 1999. ISBN 80-708-0352-5.

[33] SISANTH, K.S., M.G. THOMAS, J. ABRAHAM a S. THOMAS. 1 - General introduction to rubber compounding. In: *Progress in Rubber Nanocomposites*. Sawston, Cambridge: Woodhead Publishing, 2017, s. 1-39. ISBN 978-0-08-100409-8.

[34] THOMAS, Sabu, Chin Han CHAN, Laly POTHEN, Jithin JOY a Hanna MARIA. *Natural Rubber Materials: Volume 2: Composites and Nanocomposites* [online]. 7th. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2014 [cit. 2023-02-16]. ISBN 978-1-84973-631-2. Dostupné z: http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/9781849737654-FP005

[35] MORTON, Maurice. *Rubber Technology*. 3rd ed. Dordrecht: Springer, 1987. ISBN 978-0-412-53950-3

[36] QUIRK, R. P. Overview of curing and crosslinking of elastomers. *Progress in rubber and plastics technology*, 1988, 4.1: 31-45.

[37] DONNET, Jean-Baptiste a Emmanuel CUSTODERO. Reinforcement of Elastomers by Particulate Fillers. In: *Science and Technology of Rubber* [online]. Elsevier, 2005, 2005, s. 367-400 [cit. 2023-02-22]. ISBN 9780124647862. Dostupné z: doi:10.1016/B978-012464786-2/50011-0

[38] WHITE, Jim R. *Rubber Technologist's Handbook*. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, SY4 4NR, UK: Rapra Technology Limited, 2001. ISBN 1-85957-262-6.

[39] AZURA, A.R. a S.L. LEOW. Effect of carbon black loading on mechanical, conductivity and ageing properties of Natural Rubber composites. *Materials Today: Proceedings* [online]. 2019, **17**, 1056-1063 [cit. 2023-02-25]. ISSN 22147853. Dostupné z: doi:10.1016/j.matpr.2019.06.512

[40] SMALLWOOD, Hugh M. Limiting Law of the Reinforcement of Rubber. *Journal of Applied Physics* [online]. 1944, **15**(11), 758-766 [cit. 2023-03-01]. ISSN 0021-8979. Dostupné z: doi:10.1063/1.1707385

[41] GUTH, Eugene. Theory of Filler Reinforcement. *Journal of Applied Physics* [online]. 1945, **16**(1), 20-25 [cit. 2023-03-01]. ISSN 0021-8979. Dostupné z: doi:10.1063/1.1707495

[42] DAS, Amit, Gaurav R. KASALIWAL, René JURK, Regine BOLDT, Dieter FISCHER, Klaus Werner STÖCKELHUBER a Gert HEINRICH. Rubber composites based on graphene nanoplatelets, expanded graphite, carbon nanotubes and their combination: A comparative study. *Composites Science and Technology* [online]. 2012, **72**(16), 1961-1967 [cit. 2023-03-01]. ISSN 02663538. Dostupné z: doi:10.1016/j.compscitech.2012.09.005

[43] KASGOZ, Alper, Dincer AKIN, Ali İmran AYTEN a Ali DURMUS. Effect of different types of carbon fillers on mechanical and rheological properties of cyclic olefin copolymer (COC) composites. *Composites Part B: Engineering* [online]. 2014, **66**, 126-135 [cit. 2023-03-01]. ISSN 13598368. Dostupné z: doi:10.1016/j.compositesb.2014.05.010

[44] MONDAL, Titash, Anil K. BHOWMICK, Ranjan GHOSAL a Rabindra MUKHOPADHYAY. Expanded graphite as an agent towards controlling the dispersion of carbon black in poly (styrene –co-butadiene) matrix: An effective

strategy towards the development of high performance multifunctional composite. *Polymer* [online]. 2018, **146**, 31-41 [cit. 2023-03-19]. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2018.05.031

[45] YANG, Jian, Ming TIAN, Qing-Xiu JIA, Li-Qun ZHANG a Xiao-Lin LI. Influence of graphite particle size and shape on the properties of NBR. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2006, **102**(4), 4007-4015 [cit. 2023-03-19]. ISSN 0021-8995. Dostupné z: doi:10.1002/app.24844

[46] MARK, James E. *Polymer data handbook* [online]. New York: Oxford University Press, 1999 [cit. 2023-03-06]. ISBN 978-019-5107-890.

[47] FLORY, Paul J. a John REHNER. Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks I. Rubberlike Elasticity. *The Journal of Chemical Physics* [online]. 1943, **11**(11), 512-520 [cit. 2023-03-31]. ISSN 0021-9606. Dostupné z: doi:10.1063/1.1723791

[48] BLANKS, R. F. a J. M. PRAUSNITZ. *Thermodynamics of Polymer Solubility in Polar and Nonpolar Systems* [online]. 1964, **3**(1), 1-8 [cit. 2023-03-31]. ISSN 0196-4313. Dostupné z: doi:10.1021/i160009a001

[49] STELESCU, Maria Daniela, Anton AIRINEI, Alexandra BARGAN, et al. Mechanical Properties and Equilibrium Swelling Characteristics of Some Polymer Composites Based on Ethylene Propylene Diene Terpolymer (EPDM) Reinforced with Hemp Fibers. *Materials* [online]. 2022, **15**(19) [cit. 2023-03-31]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma15196838

[50] HANSEN, Charles M. Hansen solubility parameters: a user's handbook. CRC press, 2007.

[51] HAYNES, William M. CRC handbook of chemistry and physics. CRC press, 2016

[52] KRAUS, Gerard. Swelling of filler-reinforced vulcanizates. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 1963, **7**(3), 861-871 [cit. 2023-03-31]. ISSN 00218995. Dostupné z: doi:10.1002/app.1963.070070306

[53] MILANI, G., E. LEROY, F. MILANI a R. DETERRE. Mechanistic modeling of reversion phenomenon in sulphur cured natural rubber vulcanization kinetics. *Polymer Testing* [online]. 2013, **32**(6), 1052-1063 [cit. 2023-04-02]. ISSN 01429418. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymertesting.2013.06.002

[54] DA COSTA, H. M., L. L. Y. VISCONTE, R. C. R. NUNES a C. R. G. FURTADO. Mechanical and dynamic mechanical properties of rice husk ash-filled natural rubber compounds. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2002, **83**(11), 2331-2346 [cit. 2023-04-02]. ISSN 0021-8995. Dostupné z: doi:10.1002/app.10125

[55] CHEN, Lijuan, Zhixin JIA, Yuhan TANG, Lianghui WU, Yuanfang LUO a Demin JIA. Novel functional silica nanoparticles for rubber vulcanization and reinforcement. *Composites Science and Technology* [online]. 2017, **144**, 11-17 [cit. 2023-04-14]. ISSN 02663538. Dostupné z: doi:10.1016/j.compscitech.2016.11.005

[56] PARKER, Dallas D. a J. L. KOENIG. Effect of Pre-coated Vs. Added Coupling Agents on the Vulcanization of Silica-filled Polyisoprene. *The Journal of Adhesion* [online]. 2000, **73**(2-3), 299-311 [cit. 2023-04-14]. ISSN 0021-8464. Dostupné z: doi:10.1080/00218460008029310

SEZNAM ZKRATEK

ZKRATKA	VÝZNAM
EG	Expandovaný grafit
M_{100}, M_{200}, M_{300} a M_{500}	Hodnoty napětí při relativním prodloužení 100,200,300 a 500 %
SEM	Elektronová rastrovací mikroskopie
N220, N330 a N772	Typy gumárenských sazí
dsk	Dílů na sto dílů kaučuku
phr	Parts per hundret rubber
NR	Přírodní kaučuk
SBR	Styren-butadienový kaučuk
IIR	butylkaučuk
NBR	Nitrilový kaučuk
T_g	Teplota skelného přechodu
TMTD	tetramethylthiuramdisulfid
DTDM	N,N'-dithiodimorfolin
EPDM	Ethylen-propylen-dienový kaučuk
MDI	4,4‘-methylendifenyl diisokyanát
TDI	2,4-toluendiisokyanát
semi-EV	Poloúčinný vulkanizační systém
EV	Účinný vulkanizační systém
CBS	N-cyklohexyl-2-benzothiazolsulfenamid
TBBS	N-tert-butyl-2-benzothiazolsulfenamid
MBTS	Bis(2-benzothiazolyl)disulfid
BET	Metoda stanovení specifického povrchu
IAN	Jodové adsorpční číslo
CTAB	Adsorpce bromidu cetyl-trimethylamonného
GIC	Interkalační sloučeniny grafitu
$(CF)_n$,$(C_2F)_n$	Interkalační sloučeniny grafitu s fluorem
tepelně expandovaného grafitu (TEG).	tepelně expandovaný grafit
RTEG	grafit expandovaný při pokojové teplotě
SDS	dodecylsulfát sodný
MEG	EG následně modifikovaného HNO_3
GnP	grafenové nanodestičky

MWCNT	uhlíkové nanotrubičky
E	Youngův modul pružnosti
EVA	ethylen vinylacetát
DCM	přímá metoda kompaundace
TEGO	termálně expandovaný oxid grafitu
G	smykový modul pružnosti
K	modul objemové pružnosti
v	Poissonovo číslo
E_0	Youngův modul pružnosti neplněné pryže
φ	objemový zlomek plniva
f	tvarový faktor
F_{ad}	příspěvek adheze povrchu k celkové třecí síle
F_{def}	hysteretická složka třecí síly
OAN	Olejové adsorpční číslo
M	Točivý moment hnětiče
v_r	objemový zlomek polymeru v nabotnalém vzorku
v_c	síťovací hustota v jednotce objemu
V_s	molární objem rozpouštědla
χ	Flory-Hugginsův interakční parametr
β	mřížkový parametr směsi polymer-rozpouštědlo
R	univerzální plynová konstanta
T	temodynamická teplota
δ_p a δ_s	Hildebrandovy interakční parametry
v_{r0}	objemový zlomek polymeru v nabotnaném gelu bez plniva
v_{rf}	objemový zlomek polymeru v nabotnalém gelu obsahujícího plnivo
m	parametr charakterizující míru interakce mezi plnivem a polymerem
Fz	Normálová síla
F_x	Tangenciální síla
BSE	režim detekce zpětně odražených elektronů