

SMĚSI NENASYCENÝCH KAUKČUKŮ

ALENA KADERÁBKOVÁ
a VRATISLAV DUCHÁČEK

Ústav polymerů, Vysoká škola chemicko-technologická
v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
alena.kaderabkova@vscht.cz, vratislav.duchacek@vscht.cz

Došlo 31.10.12, přepracováno 5.2.13, přijato 12.2.13.

Klíčová slova: kaučuková směs, kovulkanizace, kompatibilita

Obsah

1. Úvod
2. Problémy při míšení kaučuků a jejich možné řešení
3. Distribuce přísad
4. Vlastnosti kaučukových směsí
5. Charakterizace kaučukových směsí
6. Závěr

1. Úvod

Vzhledem k tomu, že vývoj nových syntetických polymerů je velmi nákladný, jsou stávající polymery často kombinovány tak, aby se získaly nové materiály se širším spektrem vlastností. Elastomery, resp. kaučuky, se mísí již desítky let, a to jak ze zpracovatelských důvodů, tak i kvůli požadavkům na vlastnosti výsledné pryže¹.

Ta vzniká tzv. vulkanizací, tj. procesem, při němž dochází k tvorbě prostorové sítě a tím k fixaci polymerních řetězců, čímž je téměř znemožněn viskoelastický tok makromolekul a výrobek získává nové užité vlastnosti. Výchozí směs obsahuje kromě kaučuku minimálně vulkanizační činidlo, často též urychlovače, aktivátory vulkanizace, případně i inhibitory navulkanizace, a konečně další přísady usnadňující zpracování nebo upravující vlastnosti konečného výrobku (např. antidegradanty, změkčovadla, plniva)².

Nejčastěji se mísí přírodní kaučuk (NR) s některým ze syntetických kaučuků, ale není to pravidlem. K nenasyčeným kaučukům používaným ve směsích dále patří isoprenový (IR), butadienový (BR), butadienstyrenový (SBR), ethylen-propylen-dienový (EPDM), tzv. butylový neboli isobutylen-isoprenový (IIR), butadienakrylonitrilový (NBR) a chloroprenový (CR)³.

2. Problémy při míšení kaučuků a jejich možné řešení

Skladbě směsí je potřeba věnovat dostatečnou pozornost, protože rozdílnosti mezi kovulkanizovanými kaučuky mohou vyústit ve vznik vulkanizátu s horšími vlastnostmi, než by měly vulkanizáty směsí na základě kaučuků samotných. Tento jev je přisuzován zejména třem druhům nesnášenlivosti mezi elastomery: termodynamickou nekompatibilitou, nesourodostí viskozit a rozdílnou rychlostí vulkanizace³.

Termodynamická nekompatibilita zahrnuje fázovou separaci na molekulové úrovni. Řešením problému je snížení mezifázového napětí⁴. Předpokládá se, že mezifázové napětí, pramenící z rozdílnosti struktur a polarit komponent, je úměrné absolutní hodnotě rozdílu rozpustnostních parametrů. Termodynamickou kompatibilitu či nekompatibilitu lze tedy předpovědět z rozpustnostních parametrů⁵.

Nesourodost viskozit omezuje vznik sourodé směsi nebo mu dokonce brání⁴. Blízké viskozity zajistí kromě homogenity směsi kaučuků i optimální distribuci přísad⁶. Lze ji podpořit přidáním nastavovacích olejů nebo plniv do surových elastomerů⁴.

Špatnou mísitelnost kaučuků lze do jisté míry omezit přidáním další složky, tzv. kompatibilizátoru nebo zvýšením interakce mezi kaučuky mechanicky či chemicky. Kompatibilizátory většinou snižují mezifázové napětí a přispívají k dobré dispergaci přísad během míchání směsí a stabilizaci dispergované látky proti aglomeraci^{1,7–9}.

Soares a Oliveira¹⁰ využili ke zlepšení mezifázové adheze a distribuce příčných vazeb ve směsích NBR/EPDM kopolymer ethylen a vinylacetátu (EVA) obsahující thiolové skupiny, a to buď samotný nebo v kombinaci se stejně modifikovaným EPDM a někdy i NBR funkcionalizovaným oxazolinovými skupinami. Tento přístup je výhodný i pro kompatibilizaci směsí NR/EPDM. Dále lze kopolymer EVA nebo EPDM modifikovat anhydridem kyseliny maleinové, který se na hlavní polymerní řetězec váže ve formě bočních skupin.

EPDM funkcionalizovaný thiolovými skupinami (EPDM-SH) se ukázal jako neúčinný kompatibilizátor. Přídavek tohoto elastomeru do kaučukové směsi na základě kombinace NBR/EPDM měl za následek pokles pevnosti v tahu vulkanizátu. Nevulkanizovaná směs obsahovala zhruba 10 % nerozpustného podílu (gelu), který vznikl thiolenovou reakcí. Při ní zreagovaly thiolové skupiny na monomerních jednotkách ethyldienbornonu (který byl vedle ethylen a propylen třetím komonomerem použitého EPDM) v řetězci EPDM-SH s dvojnými vazbami na řetězci NBR (schéma 1)¹¹. Avšak síť utvořená mezi těmito dvěma komponentami zůstává nejspíše obklopena NBR fází, čímž je eliminována funkce EPDM-SH jako mezifázového kompatibilizátoru¹⁰.

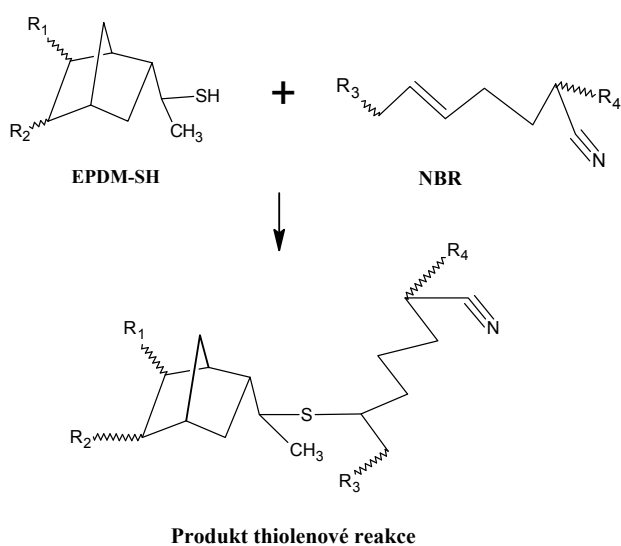


Schéma 1. Thiolenová reakce

Využitím EPDM funkcionalizovaného maleinanhydridem (EPDM-MA) dojde k mírnému zlepšení mechanických vlastností vulkanizátů NBR/EPDM. Nevulkanizovaná směs obsahovala zhruba 25 % nerozpustného podílu, což indikuje zlepšení interakcí mezi fázemi oproti využití EPDM-SH.

Je zajímavé, že funkcionalizovaný EVA, a to jak thiolovými skupinami (EVA-SH), tak maleinanhydridem (EVA-MA), vykazuje nejlepší kompatibilizační schopnost, přestože množství nerozpustného podílu je nižší než při použití obou typů funkcionalizovaných EPDM. Tento jev je pravděpodobně způsoben nižším obsahem funkčních skupin na řetězci EVA. V obou případech (tj. EVA-SH i EVA-MA) dochází k nárůstu tažnosti i pevnosti v tahu, navzdory rozdílné struktuře. Zlepšení vlastností může být připsáno zvýšení mezifázové adheze způsobené kopolymerem. Toto chování může být spojeno s nižší viskozitou kopolymerů EVA a jejich polaritou. Další důležitou pozorovanou vlastností byl urychlovací efekt na vulkanizaci. Toto chování nemá vliv na distribuci příčných vazeb, ale pravděpodobně ovlivňuje velikost domén EPDM částic¹⁰.

Rozdílné mechanické vlastnosti směsí bez kompatibilizátorů a s nimi lze vysvětlit rozdílnou morfologií, což lze dokázat skenovací elektronovou mikroskopií (SEM). Směs obsahující kompatibilizátor EVA-SH má uniformní distribuci domén, jejichž velikost je velmi malá. Tyto výsledky jsou dalším vysvětlením dobrých mechanických vlastností této směsi.

Využití koreaktivních skupin má příznivý vliv na mechanické vlastnosti vulkanizátů. NBR funkcionalizovaný oxazolinovými skupinami se ukázal být nejefektivnějším kompatibilizátorem ve spojení s EVA-SH díky nejvyšší reaktivitě skupin. Vulkanizáty surových směsí s největším množstvím nerozpustného podílu vykázaly významné zlepšení mechanických vlastností¹⁰.

Kromě elastomerů je třeba pečlivě zvolit vulkanizační systém. Pro každou dvojici kaučuk – vulkanizační systém bude rychlost síťování odlišná. Budeme-li uvažovat kaučukovou směs, která obsahuje dva nebo tři kaučuky a konkrétní vulkanizační systém, nebudeme po určité době vulkanizace schopni říci, do jakého stupně jsou jednotlivé kaučuky zesíťovány. Vulkanizační křivka, kterou vykreslí měřicí přístroj, se nejvíce blíží průběhu vulkanizace toho kaučuku, který síťuje nejrychleji. K získání úplnějších informací o stavu zesíťování kaučukové směsi by měly být doplněny další údaje, např. hodnoty trvalé deformace, odolnostní charakteristiky apod¹².

3. Distribuce přísad

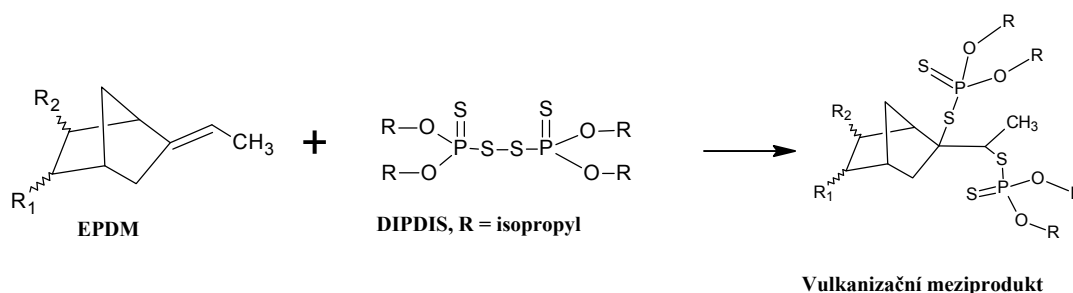
Mnoho přísad, zahrnujících plniva, plastikační a vulkanizační činidla i další, je mícháno s kaučuky k získání vulkanizátů s optimálními vlastnostmi. Dosáhnout jejich rovnoměrné distribuce v kaučukové směsi je mnohem obtížnější než je tomu u termoplastů, které se většinou zpracovávají nad teplotou toku⁴.

Nerovnoměrná distribuce složek vulkanizačního systému, jako síry a urychlovačů, se vyskytuje zejména ve směsích, ve kterých se kaučuky od sebe liší stupněm nenasycenosti nebo polaritou. Většina urychlovačů má polární charakter, a proto v kaučukových směsích migrují do polárnější fáze¹. Následkem migrace dochází k podvulkanizování méně polárního kaučuku. Typickým příkladem je kombinace NR s EPDM, kde k vyřešení problému s migrací bylo zkoušeno několik metod⁴: využití urychlovačů s dlouhým alkylovým řetězcem, roubování urychlovačů nebo donorů síry na dien v EPDM, využití oxidu diolovnatu-olovičitého jako aktivátoru vulkanizace, zvýšení nenasycenosti EPDM, částečná předvulkanizace, halogenace EPDM a síťování pomocí peroxidu a polysulfidu.

M. E. Woods a T. R. Mass¹³ zjistili, že pevnost v tahu vulkanizátů postupně narůstá s prodlužujícím se alkylovým substituentem urychlovače. Avšak kovulkanizace bylo dosaženo jen za použití urychlovače s alkylovým substituentem o dvaceti atomech uhlíku.

Při roubování složek vulkanizačního systému na řetězec EPDM byl jako vícefunkční činidlo použit bis(diisopropyl)-thiofosforyl disulfid (DIPDIS). Nejprve byly elastomery samostatně plastikovány. Pak byl celý vulkanizační systém (DIPDIS, ZnO, kyselina stearová, síra) vmíchán do EPDM. Pro tuto směs byla změřena doba navulkanizace, po kterou je potom směs při zvolené teplotě zahřívána v hydraulickém lisu. V tomto kroku dochází k navázání DIPDIS na dien obsažený v EPDM (schéma 2), čímž se částečně zamezí následující migraci do NR a zaručí se vznik mezifázových příčných vazeb¹⁴.

Nakonec se tato směs smíchá s plastikovaným NR. Tímto postupem se získají vulkanizáty s dostatečně zvulkanizovaným EPDM a větším množstvím mezifázových příčných vazeb a proto také lepšími mechanickými vlastnostmi než je tomu za použití běžného postupu míchání. Pro správné pochopení mechanismů reakcí DIPDIS

Schéma 2. Navázání DIPDIS na dien v EPDM¹⁴

s EPDM a následné navázání na NR je potřeba dalších studií⁴.

Jelikož se využití DIPDIS ve spojení s dvoufázově vedenou vulkanizací ukázalo být pro směs EPDM/NR úspěšným, bylo dále zkoušeno pro jiné dvojice kaučuků, např. EPDM/NBR¹⁵.

M. E. Woods a J. A. Davidson¹⁶ se zabývali možností využití oxidu diolovnatu-olovičitého jako aktivátoru vulkanizace místo tradičního oxidu zinečnatého ve směsích EPDM/NBR v poměru 70/30 v kombinaci s tetraethylthiuramdisulfidem (TETD) jako urychlovačem. Oba druhy směsí i jejich vulkanizátů byly podrobeny elektronové mikroanalýze, která zachytila distribuci oxidů a síry.

V případě použití oxidu zinečnatého jsou v surové směsi síra i oxid pravidelně dispergovány. Ve vulkanizátu nedošlo v případě oxidu k žádným změnám, avšak síra utvořila izolované shluky. To je přímý důkaz toho, že síra s urychlovačem během vulkanizace migrují do NBR, čím dochází k podvulkanizování EPDM. Vlastnosti takového materiálu nejsou dobré. Při použití oxidu diolovnatu-olovičitého jsou síra i oxid pravidelně dispergovány jak v surové směsi, tak ve vulkanizátu. K jejich difuzi tedy nedochází, nebo jen minimálně.

Pro vysvětlení tohoto jevu byla studována rozpustnost složek vulkanizačního systému v rozpouštědle polárním (ethylmethyleketonu) a nepolárním (methylcyklohexanu). Tato rozpouštědla simulují vysoce polární NBR a nepolární EPDM. Oxidy jsou v obou rozpouštědlech nerozpustné, není zde tedy žádná termodynamická hnací síla, která by je nutila migrovat z jedné fáze do druhé. Během míchání i vulkanizace se složky vulkanizačního systému chovají podobně jako plniva. Síra se na rozdíl od oxidů ochotněji rozpouštěla v nepolárním rozpouštědle. U urychlovače se projevila velmi silná preference pro polární rozpouštědlo. Získané výsledky však odpoví na otázku, proč ve směsi s oxidem diolovnatu-olovičítým k migraci nedochází, neposkytly. Proto byla testována rozpustnost zinečnatých a olovnatých solí odvozených od TETD, tedy diethylthiokarbamanů zinečnatých a olovnatých, které vznikají hned v počátku vulkanizace. Zinečnatá sůl preferuje polární rozpouštědlo, čímž je vysvětlena migrace vulkanizačního systému do polárnějšího elastomeru. Klíčovým zjiště-

ním však bylo, že olovnaté soli jsou v obou rozpouštědlech prakticky nerozpustné. Jakmile vzniknou, nemají tendenci migrovat. Proto vulkanizace probíhá v obou fázích, čímž se získá kovulkanizát s lepšími vlastnostmi¹⁶.

4. Vlastnosti kaučukových směsí

U snadno mísitelných směsí se zlepšení pevnosti a odolnosti pryže dosáhne díky vzrůstu počtu řetězců v objemové jednotce. Ve špatně mísitelných směsích se však zlepšení dosáhne pouze vznikem mezifázových příčných vazeb, které usnadní přenos napětí z jedné fáze do druhé¹.

Faktory ovlivňující mechanické vlastnosti vulkanizátů kaučukových směsí lze rozdělit do dvou skupin, na přímé (základní) a nepřímé (procesní). Mezi přímé faktory patří teplota skelného přechodu (T_g), molekulová hmotnost a síťová hustota. Při dané síťové hustotě dojde zvýšením T_g nebo molekulové hmotnosti k nárůstu tuhosti. Závislost energie potřebné k přetržení tělíska na síťové hustotě obvykle prochází maximem.

Ostatní přímé faktory jsou jedinečné pro každou směs. Vlastnosti směsí závisejí na podílu každé složky. Velmi důležitá je také morfologie směsi. Jeden kaučuk může tvořit kontinuální fázi, zatímco druhý dispergovanou. Dispergované částice mohou mít navíc různou velikost a tvar. Nebo je možná tzv. ko-kontinuální struktura, kdy jsou kontinuální obě fáze.

Mezifázová přilnavost může určit dráhu, po které roste trhlinka v deformované směsi, a dále do jaké míry může být napětí přenášeno mezi maticí a dispergovanými částicemi.

Mezi nepřímé (procesní) faktory patří podmínky míchání – doba, teplota, krouticí moment. Na podmínkách míchání závisí morfologie směsi. Literatura popisuje dva způsoby. Prvním je míchání kaučuků v roztoku¹⁷. Roztokové míchání nekompatibilních polymerů je omezeno do určité míry vysokou mobilitou roztoku, což umožňuje relativně velkou separaci polymerů na jednotlivé fáze. Walters¹⁸ zjistil, že kapky roztoku SBR suspendované v roztoku NR lze rozrušit intenzivním mícháním. Avšak po přerušení míchání se kapky velmi rychle spojí. Odpaře-

ním rozpouštědla se získá jen nahrubo zamíchaná směs zahrnující vrstvy SBR obklopené NR fází. Míchání také většinou je výhodnější provádět za sucha¹⁹, v uzavřeném hnětiči nebo na válcích. Za různých podmínek míchání lze získat směsi s různou morfologií. Způsobem vulkanizace se ovlivní síťová hustota, mezifázová adheze a relativní tuhost fází.

Směsi více kaučuků mohou mít nižší nebo vyšší viskozitu než je vážený průměr viskozit jednotlivých kaučuků. Nižší viskozita může být způsobena vzrůstem volného objemu dílčích složek. Navíc mísitelné směsi jsou často spojeny nematickými interakcemi, kde orientace sousedících řetězců vyvolávají obdobnou orientaci řetězců podílejících se na toku. Směsi tak mohou upravit svoji morfologii a uvolnit část působícího napětí. Všechny tyto jevy způsobují pokles viskozity směsi. Složky s nižší viskozitou často přecházejí do oblastí s vysokým namáháním (např. stěny trubky) a složky s vyšší viskozitou zůstávají uprostřed, což vede k obtékání jádra a pístovému toku, tedy k nižší viskozitě směsi. Na druhou stranu, při podrobení kontinuální fáze namáhání může přítomnost rozptýlených pevných částic způsobit disipaci další energie a vzrůst viskozity. Bylo navrženo mnoho rovnic snažících se popsat viskozitu směsi z povahy a viskozit komponent. Nejjednodušší, navržená Heitmillerem²⁰, říká, že viskozita směsi $\eta(b)$ je úměrná viskozitám a hmotnostním podílům jednotlivých složek $\eta(1)$, $W(1)$ a $\eta(2)$, $W(2)$ (viz¹):

$$1/\eta(b) = W(1)/\eta(1) + W(2)/\eta(2)$$

Tvrdoost a tzv. smluvní gumárenský modul (ve smyslu ASTM D 1456-61, dále jen modul) vulkanizátů jsou vlastnosti důležité pro vývoj gumárenských produktů. Modul vulkanizátů směsi s heterogenní strukturou nezávisí na tom, která komponenta je matricí a která je dispergována. Bylo to potvrzeno u směsi EPDM/BR a podobně chování bylo zjištěno u směsi NR/SBR a NR/BR. Velikost částic v heterogenních systémech nemá výrazný vliv na modul. Přídavek sazí zvyšuje modul většiny elastomerů. Avšak při namáhání může část sazí přejít z jedné fáze do druhé a nárůst modulu této fáze je menší než pokles modulu první a tím dochází k poklesu modulu směsi. Jinak řečeno, vliv distribuce sazí na modul je nelineární a nelze jej předpovědět pro všechny případy¹.

Důležitou vlastností je také pevnost v tahu. Kaučuky krystalizující za napětí, jako NR, dávají řádově vyšší pevnost v tahu svých vulkanizátů než kaučuky nekrystalizující. Při míšení takto rozdílných kaučuků dochází k poklesu pevnosti v závislosti na obsahu nekrystalizujícího kaučuku. Ovšem pokles pevnosti může být vykoupěn získáním lepší odolnosti vůči oděru, jako je tomu u směsi NR s BR (cit.¹⁹).

Hystereze pryže může být snížena buď zvýšením síťové hustoty, nebo vyšším přídatkem sazí. Obě možnosti nejsou ve většině případů žádoucí. Proto se ke snížení hysterezních ztrát často využívá míšení elastomerů. Směs totiž vykazuje nižší ztráty než její složky. Hess a Chirico²¹ ukázali, že s klesajícím obsahem sazí klesá modul i hysterezní ztráty. Dále neuniformní distribuce sazí ve

směsích NR/BR a NR/SBR poskytuje vysokou odolnost proti šíření trhliny¹.

Směsi BR a NR mají hysterezní vlastnosti porovnatelné s přírodním kaučukem, uspokojivý modul i pevnost. Testy na pneumatikách dokazují, že butadienový kaučuk dává pryži vynikající odolnost vůči oděru a lepší odolnost vůči praskání²².

Syntetické kaučuky, jako jsou SBR, BR a EPDM, mají malou lepidlost a autoadhezi žádoucí při výrobě složitých výrobků konfekcí (proto se mluví o konfekční lepidlosti), například pneumatik. Jsou zlepšovány míšením s přírodním kaučukem a některými syntetickými kopolymerem a terpolymery. Dostatečná pevnost surové směsi je nutná proto, aby při manipulaci s nekvulkanizovaným polotovarem nedocházelo k toku a tím nevznikaly nadměrné deformace, které by mohly mít za následek vznik trhlin¹.

Lepivost se dá definovat jako schopnost povrchů dvou podobných materiálů, které jsou v přímém kontaktu, přilnout k sobě. K tomu, aby kaučuková směs vykazovala vysokou lepidlost, musí být splněny tři podmínky: (1) blízký molekulární kontakt na površích, (2) interdifuze konců makromolekul napříč rozhraním, (3) dostatečná pevnost surové směsi²³.

Lepivost SBR závisí na hrubosti povrchu. Při velmi hladkém povrchu dosahuje 75 % lepidlosti NR. U hrubého povrchu však dojde k dramatickému poklesu lepidlosti. NR má větší lepidlost díky lepší schopnosti téci při tlakovém zatížení a také díky větší pevnosti surové směsi způsobené krystalizací za napětí. Naproti tomu pevnost SBR je závislá na množství zapletení makromolekul, které mají tendenci omezit tok. Zvýšením molární hmotnosti se sice dosáhne větší pevnosti, ovšem na úkor schopnosti téci. Podobně snížením molární hmotnosti se podstatně zlepšuje tok, avšak pevnost rapidně poklesne²³.

Přídavek NR do směsi zvyšuje nezbytnou lepidlost, což je způsobeno jeho migrací k rozhraní. Morrissey²⁴ měřil lepidlost řady směsi NR s mnoha syntetickými elastomery a zjistil, že je úměrná obsahu NR. Hamed²⁵ vyzkoumal, že autoadheze se ve směsi NR/SBR zvyšuje s nárůstem obsahu NR a dosahuje maxima okolo 80 % NR. Zřejmě proto, že při této koncentraci dosahuje směs maxima hustoty řetězců na jednotkový průřez rozhraní. To zvyšuje hodnotu energie nutnou k destrukci spoje, a proto dává vyšší lepidlost. Barager²⁶ objevil, že přídavek chlorbutylkaučuku do polychloroprenu zvýší lepidlost. Podobné zvýšení bylo pozorováno, když 75 % IR nebo BR bylo zaměněno chlorbutylkaučukem¹.

Přítomnost dvou různých teplot skelného přechodu (T_g) směsi na záznamu přístroje (DMA), shodných s T_g složek, značí nekompatibilitu použitých kaučuků. Takovéto kaučuky mají velké rozdíly mezi rozpustnostními parametry⁶. Je důležité vědět, že posun T_g může indikovat částečnou rozpustnost. V případě částečně kompatibilních směsi mohou být detegovány dvě T_g rozdílné od T_g komponent. V takových případech dochází k zúžení intervalu mezi dvěma T_g , tedy teplota skelného přechodu polymeru s nižší hodnotou vzroste a naopak teplota skelného přechodu polymeru s vyšší hodnotou klesne. Rozsah tohoto

zúžení je mírou mísitelnosti a v ideálním případě kompatibilní směsi dvě teploty skelného přechodu splynou v jedno široké maximum²⁷. V tomto případě je rozdíl rozpustnostních parametrů nulový nebo velmi malý. Je ale třeba vzít v úvahu, že shodné rozpustnostní parametry komponent (jejichž jednotky bohužel autor neuvádí) ne vždy znamenají jednu T_g směsi⁶. Pro ilustraci je několik kompatibilních a nekompatibilních směsí uvedeno v tab. I. Rozměr rozpustnostního parametru je obecně (energie/objem)^{1/2}. V citovaném článku se pravděpodobně jedná o (cal/ml)^{1/2}.

Ve studii K. Fujimota²⁷ byla měřena závislost ztrátového činitele na teplotě vulkanizátů obsahujících pouze jeden elastomer (NR nebo BR) i vulkanizátů s oběma elastomery o různém poměru jejich zastoupení. Křivka DMA pro NR-BR směsi má dva píky (dvě různé T_g) odpovídající homopolymerům. Výška píků je úměrná poměru míšení polymerů. Z výsledků tedy vyplývá, že ke kovulkanizaci nedochází nebo jen minimálně a směs je tedy mikroheterogenní.

Hodnoty propustnosti pro plyny a kapaliny jsou u pryže velmi důležité. Často jsou kladeny nároky na jejich nízkou plynopropustnost a odolnost vůči vodní páře. Protože jsou pryže využívány i jako membrány, musí vykazovat selektivní permeabilitu. Obecně je permeabilita směsi polymerů dána rovnicí¹:

$$\ln P_b = V_s \ln P_s + V_t \ln P_t$$

kde P_b je koeficient propustnosti směsi, P_s a P_t koeficienty propustnosti komponent, V_s a V_t jsou jejich objemové podíly. Uvedenou rovnicí lze aplikovat pro mísitelné a některé nemísitelné směsi. Koeficient propustnosti je dán součinem koeficientů rozpustnosti a difuze. Proces zahrnuje absorpci v místě vystaveném médiu, difuzi materiálem a desorcí na opačné straně¹.

Barbier²⁸ s kolektivem provedli rozsáhlý výzkum v oblasti propustnosti kaučukových směsí. Testovány byly směsi NR/NBR, NR/CR a NR/IIR. Výsledky ukazují, že směsi s NBR mají větší relativní permeabilitu než směsi s IIR a CR. Naopak nejnižší mají směsi s CR. Pro všechny

směsi platí, že s rostoucím obsahem NR relativní permeabilita roste. Dále byl sledován vliv plniv. Plniva, která s kaučuky neinteragují, způsobují nárůst permeability. Avšak při použití ztužujících plniv, zejména tzv. nanoplniv, permeabilita naopak klesá kvůli silným interakcím kaučuk-plnivo¹.

Velmi nízkou plynopropustnost mají směsi NR/CIIR s obsahem CIIR 80 až 90 %. Vulkanizáty při takovéto kombinaci mají maximální odolnost vůči dynamické únavě. Nevýhodou je však malá rychlost vulkanizační reakce²⁹.

Elektrická vodivost je často podobná transportním vlastnostem. Distribuce sazí v kaučukové směsi je určována výběrem kaučuků s různou afinitou k sazím a zvolením jejich vhodného poměru. Sincar³⁰ měřil vodivost řady směsí na základě CIIR plněných sazemi. Ukázalo se, že vodivost směsí předčila vodivost jednotlivých komponent. Ovšem vodivosti některých směsí byly vyšší než ostatních. Je to pravděpodobně způsobeno nárůstem velikosti sazových aglomerátů. Pokud jednotlivé fáze nemají stejnou afinitu k sazím, dojde k usazení sazí na rozhraní a tím se zvýší vodivost¹.

5. Charakterizace kaučukových směsí

Charakterizace kaučukových směsí zahrnuje identifikaci komponent, jakož i jejich mísitelnost, kompatibilitu a morfologii. K těmto účelům je využívána celá řada metod, např. mikroskopie, spektroskopie, stanovení rozpustnostních parametrů, dynamicko-mechanická analýza, měření mechanických vlastností atd.

Fázově kontrastní optická mikroskopie se používá k rozlišení komponent ve světlých směsích. Avšak velké množství směsí obsahuje saze, takže jsou charakterizovány pomocí elektronové mikroskopie. Množství metod zahrnujících botnání, leptání a mrazení je používáno ke zvýšení kontrastu mezi fázemi¹. Marsh³¹ ponořil vzorek do rozpouštědla, ve kterém jedna komponenta botná mnohem

Tabulka I
Příklady kompatibilních a nekompatibilních směsí⁶

Nekompatibilní směsi a jejich složky ^a				Kompatibilní směsi a jejich složky			
	T_g [°C]	δ	$\Delta\delta$		T_g	δ	$\Delta\delta$
NR	-68,5	8,25	-	NR	-68,5	8,25	-
NBR	-30	9,55	-	SBR	-57	8,25	-
Směs NR:BR	-67,5	-	1,3	Směs NR:SBR	jedna T_g	-	0
50:50	-28			50:50	(-63,5)		
Cis-BR	-105	8,21	-	NR	-72	8,25	-
NBR	-43	9,2	-	BR (SKB)	-48	7,92	-
Směs cis-BR:NBR	-103	-	0,99	Směs NR:BR	jedna T_g	-	0,33
60:40	-43,5			75:25, 50:50, 25:75			

^a Zkratky a symboly veličin viz Seznam zkratk a symbolů

více než ostatní. Zbotnalý vzorek potom protáhl a odpařil rozpouštědlo. Tímto postupem získal tenký vzorek, což zajistilo dostatečný kontrast. Smith a Andries³² využili kryogenní techniku, která spočívá ve zchlazení vzorků pod jejich T_g , což usnadnilo vznik tenké vrstvy pomocí mikrotomu¹.

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) je využívána k charakterizování povrchu, transmisní elektronová mikroskopie (TEM) zkoumá morfologické vlastnosti celku¹.

Massie³³ se svými kolegy využil TEM ke sledování distribuce sazí ve směsích NR/BR, v nichž tvoří BR fázi kontinuální a NR fázi dispergovanou. Snímky dokazují, že saze preferují NR fázi.

Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) umožňuje stanovení tepelného toku spojeného s tepelnými přechody v materiálu jako funkci času a teploty. U kaučukových směsí se využívá zejména pro hodnocení kompatibility pomocí změřených T_g (viz¹). Metoda DSC byla také zkoušena pro měření síťové hustoty společně s metodou rovnovážného zbotnání. Avšak výsledky se od sebe významně lišily³⁴.

Nukleární magnetická rezonance (NMR) v pevné fázi umožňuje spektrometrické stanovení síťových hustot jednotlivých fází. Princip techniky spočívá v tom, že šířka absorpčních pásek polymerů je větší než jednoduchých molekul. Šířka pásu se dále zvětšuje s rostoucím počtem příčných vazeb a s tím související omezenou mobilitou řetězců. Zbotnalé vzorky se využívají proto, že poskytují spektra s vyšším rozlišením. Metoda byla úspěšně využita u směsi NR/NBR (viz³⁴).

NMR spektroskopie posloužila také k posouzení směsí NR/BR vulkanizovaných při různých teplotách. Poměr zastoupení NR:BR byl 70:30. Při 130 °C začíná nejprve vulkanizovat NR, který zůstává výrazně více sesíťován v průběhu celé vulkanizace. Zvýšením vulkanizační teploty na 140 °C a více se distribuce příčných vazeb změní a hustěji sesíťovanou fázi se stává BR. Tato zjištění potvrzují výsledky předchozích studií, které ukázaly, že zvýšením vulkanizační teploty vzrůstá síťová hustota v BR fázi, zřejmě díky vyšší aktivační energii síťovacího procesu³⁵.

Princip dynamicko-mechanické analýzy (DMA) spočívá v mechanickém namáhání tělesa a sledování jeho odezvy s měnící se teplotou. Tímto způsobem lze nalézt teplotu skelného přechodu (T_g), neboť v teplotním intervalu blízkém této teplotě dochází k výrazným změnám mechanických vlastností vzorku³⁶.

6. Závěr

Řada vědeckých prací se zabývá problematikou míšení kaučuků, zejména nenasycených, které stále nacházejí nejširší použití. Pro zlepšení vlastností výsledných vulkanizátů byly použity nové míchací postupy, různé typy urychlovačů nebo kompatibilizátorů s větším či menším úspěchem. K charakterizaci těchto směsí i jejich vulkanizátů jsou používány různé metody. Sleduje se zejména kinetika vulkanizace, morfologie, chování při dynamickém

namáhání, distribuce složek systému, síťová hustota a mechanické vlastnosti (pevnost, tažnost). Právě podle mechanických vlastností mnoho autorů hodnotí, zda došlo k úspěšnému společnému síťování. Avšak je potřeba dalšího výzkumu k pochopení interakcí mezi jednotlivými složkami směsí i k objasnění jednotlivých mechanismů reakcí, které probíhají během vulkanizace.

Tato práce byla financována z účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum (MŠMT č. 21/2012).

Seznam zkratk a symbolů

BR	butadienový kaučuk
CIIR	chlorovaný isobutylen-isoprenový kaučuk
CR	chloroprenový kaučuk
DIPDIS	bis(diisopropyl)thiofosforyl disulfid
DMA	dynamicko-mechanická analýza
DSC	diferenční snímací kalorimetrie
EPDM	ehylen-propylen-dienový kaučuk
EVA	kopolymer ethylenu a vinylacetátu
IIR	isobutylen-isoprenový kaučuk
IR	isoprenový kaučuk
NBR	butadien-akrylonitrilový kaučuk
NMR	nukleární magnetická rezonance
NR	přírodní kaučuk
SBR	butadien-styrenový kaučuk
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
P_i	koeficient propustnosti
T_g [°C]	teplota skelného přechodu
V_i	objemový podíl
w	hmotnostní zlomek
δ	rozpustnostní parametr
$\Delta\delta$	rozdíl rozpustnostních parametrů
η [Pas]	viskozita

LITERATURA

- Mangaraj D.: Rubber Chem. Technol. 75, 365 (2002).
- Ducháček V., Kuta A., Poledník I., Zítek P.: Plasty Kauc. 22, 258 (1985).
- Ducháček V., Hrdlička Z.: *Gumárenské suroviny a jejich zpracování*, 4. vydání. Vydavatelství VŠCHT Praha, Praha 2009.
- Ghosh A. K., Debnath S. Ch., Naskar N., Basu D. K.: J. Appl. Polym. Sci. 81, 800 (2001).
- Rocha T. L. A. C., Rosca C., Ziegler J., Schuster R. H.: Kautsch. Gummi Kunstst. 58 (1-2), 22 (2005).
- Corish P. J.: Rubber Chem. Technol. 40, 324 (1967).
- Zanzig D. J., Magnus F. L., Hsu W. L., Halasa A. F., Testa M. E.: Rubber Chem. Technol. 66, 538 (1993).
- Rozik N. N., Younan A. F., Abd-El Messieh S. L.: Kautsch. Gummi Kunstst. 65, 30 (2012).
- Inoue T., Kawazura S., Akiam S., Veda A.: Polym. J. 21, 221 (1989).
- Soares, B. G., Oliveira, M. G.: Kautsch. Gummi Kunstst. 56 (7-8), 396 (2003).

11. <http://faculty.smu.edu/dson/research/thiolene.htm>, staženo 19.9. 2012.
12. Manuzcak J., Ducháček V., Kuta A.: *Plasty Kauc.* 28, 38 (1991).
13. Woods M. E., Mass T. R.: *Adv. Chem. Ser.* 142, 386 (1975).
14. Ghosh A. K., Basu D. K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 84, 1001 (2002).
15. Ghosh A. K., Basu D. K.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 56, 101 (2003).
16. Woods M. E., Davidson J. A.: *Rubber Chem. Technol.* 49, 112 (1976).
17. Hamed G. R.: *Rubber Chem. Technol.* 55, 151 (1982).
18. Walters M. H., Keyte D. N.: *Rubber Chem. Technol.* 38, 62 (1962).
19. Corish P. J., Powell B. D. W.: *Rubber Chem. Technol.* 47, 481 (1974).
20. Heitmiller R. F., Marr R. Z., Zabusky H. H.: *J. Appl. Polym. Sci.* 8, 873 (1964).
21. Hess W. M.; Chirico V. E.: *Rubber Chem. Technol.* 50, 301 (1977).
22. Railsback H. E., Cooper W. T., Stumpe N. A.: *Rubber Plast. Age* 39, 867 (1958).
23. Hammed G. R.: *Rubber Chem. Technol.* 54, 403 (1981).
24. Morrissey R. T.: *Rubber Chem. Technol.* 44, 1025 (1971).
25. Hamed G. R.: *Rubber Chem. Technol.* 54, 576 (1981).
26. Barager J.: *Rubber Chem. Technol.* 57, 407 (1984).
27. Fujimoto K., Yoshimuta N.: *Rubber Chem. Technol.* 41, 669 (1968).
28. Barbier J.: *Rubber Chem. Technol.* 28, 814 (1955).
29. Ducháček V., Poledník I., Kuta A., Návára J.: *Chem. Prum.* 33, 189 (1983).
30. Sircar A. K.: *Rubber Chem. Technol.* 54, 820 (1981).
31. Marsh P. A., Voet A., Price L. D.: *Rubber Chem. Technol.* 40, 59 (1967).
32. Smith R. W., Andries J. C.: *Rubber Chem. Technol.* 47, 64 (1974).
33. Massie J. M., Hirst R. C., Halasa A. F.: *Rubber Chem. Technol.* 66, 276 (1993).
34. Loadman M. J. R., Tinkert A. J.: *Rubber Chem. Technol.* 62, 234 (1989).
35. Groves S. A.: *Rubber Chem. Technol.* 71, 958 (1998).
36. Zajíček J.: *Bakalářská práce*. VŠCHT Praha, Praha 2011.

A. Kadeřábková and V. Ducháček (*Department of Polymers, Institute of Chemical Technology, Prague*):
Blends of Unsaturated Rubbers

Blending of elastomers is often used to improve properties of rubber vulcanizates. The present review deals with unsaturated rubbers, their miscibility problems and their compatibilisation. It describes phase distribution of curing agents and its influence on properties of vulcanizates. Hysteresis, adhesion and tack, transport properties, electric conductivity and mechanical properties are discussed as well as the methods for characterisation of the blends, such as optical as well as electron microscopy and dynamic mechanical analysis.