

Adheze výztužných materiálů (ocelových a textilních kordů) ke kaučukovým směsím

Petr Venený

Bakalářská práce
2011



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2010/2011

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Petr VENENÝ**
Osobní číslo: **T08404**
Studijní program: **B 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Chemie a technologie materiálů**

Téma práce: **Adheze výztužných materiálů (ocelových a textilních kordů) ke kaučukovým směsím**

Zásady pro vypracování:

- 1. Vypracování rešerše týkající se přilnavosti a soudržnosti výztužných materiálů v kaučukových směsích**
- 2. Odzkoušení různých typů kaučukových směsí vyztužených zmiňovanými kordy**
- 3. Zhodnocení výsledků a formulování závěrů**

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. **Gent, A.N., Engineering with Rubber – How to Design Rubber Components, New York, 1992, ISBN: 3-446-17010-3**
2. **Maláč, J., Gumárenská technologie I., Zlín: UTB Zlín, 2005**
3. **Prekop, Š., kolektiv, Gumárenská technológia II., GC TECH Trenčín, 2003, ISBN: 80-88914-85-x**
4. **Dostupné databáze**

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Martin Bětík
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce:

11. února 2011

Termín odevzdání bakalářské práce:

30. května 2011

Ve Zlíně dne 11. února 2011

doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



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

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 30.5.2011

.....

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ABSTRAKT

Cílem mé bakalářské práce bylo vypracovat rešerši týkající se přilnavosti a soudržnosti výztužných materiálů užitých v kaučukových směsích pro výrobu osobních pneumatik.

V teoretické části této práce je zpracována obecná charakteristika o složení a přípravě kaučukových směsí. Stěžejní část práce je věnována problematice použití výztužných materiálů jak textilních, tak ocelových.

V praktické části jsou uvedeny zkoušky na měření adheze textilních a ocelových kordů používaných v gumárenském průmyslu.

Klíčová slova:

Kaučuková směs, adheze, výztužné materiály, textilní kord, ocelový kord.

ABSTRACT

The main objectives of my bachelor thesis were drawing up the research relevant to adhesion and cohesion reinforcing materials applied in rubber compounds for manufacturing of automobile tyres.

In theoretical part of this work the characteristic about rubber compounds constitution and preparation of their compounds was done. The considerable part attends to problem of application of reinforcing materials both textile and steel.

In practical part is specified a measuring of adhesion textile and steel cord, which are used in the rubber industry.

Keywords:

Rubber compound, adhesion, reinforcing materials, textile cord, steel cord.

Chtěl bych zde uvést poděkování svému vedoucímu bakalářské práce Ing. Martinovi Běťkovi za odborné konzultace, příkladný přístup a poskytnutí odborných připomínek při řešení této práce.

Dále bych chtěl poděkovat Ing. Aleně Hradilové za poskytnutí možnosti spolupráce na praktické části mé bakalářské práce na oddělení PI ve společnosti Barum Continental spol. s r.o.

Velké poděkování patří také mé rodině za respektování času stráveného nad touto bakalářskou prací.

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

OBSAH

ÚVOD	9
I. TEORETICKÁ ČÁST	10
1 KAUČUKY.....	11
1.1 PŘÍRODNÍ KAUČUK	11
1.2 SYNTETICKÉ KAUČUKY.....	13
2 KAUČUKOVÉ SMĚSI	16
2.1 SLOŽENÍ KAUČUKOVÝCH SMĚSÍ	17
2.1.1 Volba elastomeru.....	17
2.1.2 Plniva	17
2.1.3 Vulkanizační systém.....	20
3 PŘÍPRAVA KAUČUKOVÝCH SMĚSÍ	23
3.1 MÍCHÁNÍ KAUČUKOVÝCH SMĚSÍ	23
3.1.1 Míchání na dvouválci	23
3.1.2 Míchání v hnětičích	24
3.2 VYTlačOVÁNÍ KAUČUKOVÝCH SMĚSÍ.....	27
3.3 VÁLCOVÁNÍ KAUČUKOVÝCH SMĚSÍ.....	28
4 VÝZTUŽNÉ MATERIÁLY V KAUČUKOVÝCH SMĚSÍCH.....	30
4.1 ZÁKLADNÍ ROZDĚLENÍ VLÁKEN	30
4.2 TEXTILNÍ VÝZTUŽNÉ MATERIÁLY.....	31
4.3 OCELOVÉ VÝZTUŽNÉ MATERIÁLY	33
5 NANÁŠENÍ KAUČUKOVÝCH SMĚSÍ NA ČTYŘVÁLCÍCH.....	35
5.1 NÁNOSOVÁNÍ TEXTILNÍHO KORDU	36
5.2 NÁNOSOVÁNÍ OCELOVÉHO KORDU	37
6 ÚPRAVY TEXTILNÍCH A OCELOVÝCH KORDŮ, ADHEZIVNÍ SYSTÉMY	40
6.1 ADHEZIVNÍ ÚPRAVY TEXTILNÍCH VÝZTUŽNÝCH MATERIÁLŮ	41
6.1.1 Impregnační adhezní úpravy podle typu textilního materiálu	43
6.2 ADHEZIVNÍ ÚPRAVY OCELOVÝCH VÝZTUŽNÝCH MATERIÁLŮ	47
II. PRAKTICKÁ ČÁST	49
7 MĚŘENÍ ADHEZE VÝZTUŽNÝCH SMĚSÍ S KAUČUKOVOU SMĚSÍ.....	50
7.1 STANOVENÍ „GREEN ADHEZE“ U NEVULKANIZOVANÝCH SMĚSÍ S TEX. KORDY	50
7.2 STANOVENÍ ADHEZE U VULKANIZOVANÝCH SMĚSÍ S OCELOVÝMI KORDY	57
ZÁVĚR	60
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	61
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	64
SEZNAM OBRÁZKŮ.....	65
SEZNAM GRAFŮ.....	67

ÚVOD

Kaučuk dnes neodmyslitelně patří mezi základní suroviny moderního průmyslu. Vedle spotřeby ropných produktů, elektrické energie a oceli je spotřeba kaučuku jedním z hlavních ukazatelů rozvoje národního hospodářství.

Každý z nás se s výrobky z kaučuku setkává dnes a denně. Mezi jeho největší spotřebitele jednoznačně patří gumárenský průmysl, který disponuje více než 60% jeho celkové produkce. Moderní techniku a průmysl si již nedokážeme představit bez pneumatik, hadic, těsnění, dopravních pásů, kabelů, pružných uložení, hnacích řemenů, kaučukových lepidel a mnoha dalších součástí. Výrazně se výrobky z kaučuku prosazují ve zdravotnictví, stavebnictví, dopravě a zemědělství.

V polovině dvacátého století dochází k rozmachu použití syntetického kaučuku. Jeho význam je v náhradě přírodního kaučuku, kterého je celosvětově velký nedostatek. Jsou ale kaučukové směsi, u kterých náhrada přírodního kaučuku syntetickým kaučukem není možná z důvodu nepřekonatelných vlastností přírodního kaučuku.

Správný postup při výrobě pneumatik vyžaduje znalost materiálových charakteristik všech vstupních komponent. Chybná volba složení vstupních surovin nebo technologie zpracování může mít naprosto fatální následky v praktickém využití těchto materiálů. Pro minimalizaci poškození či úplné destrukce pneumatiky je zapotřebí výztužných materiálů tedy textilních a ocelových kordů, které zapříčiní značné zlepšení finálních vlastností pneumatik pro jejich širokou oblast použití (přes automobilovou až k letecké dopravě).

V dnešní době je vidět evidentní snaha Evropské Unie minimalizovat chyby při výrobě a použití pneumatik. To vedlo k několika restrukturalizačním řízením, které již skončili odejmutím licence pro výrobu pneumatik.

Z výše uvedených důvodů je studium fyzikálně-mechanických vlastností všech materiálů, tedy i textilních a ocelových výztuží, v gumárenském průmyslu velmi důležité a přímo ovlivňuje zlepšování jejich vlastností.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 KAUČUKY

Základní surovinou pro gumárenský průmysl kaučuk. Vlivem rozvoje výroby syntetických kaučuků a stoupajících nároků na vlastnosti pryže je gumárenský průmysl nucen používat nejrůznější druhy kaučuků. [1]

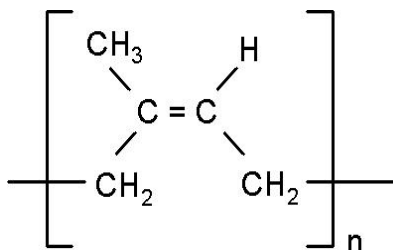
Kaučuky se řadí mezi elastomerní nezesíťované makromolekulární látky. Teplota jejich skelného přechodu T_g je výrazně nižší než $0\text{ }^\circ\text{C}$. Jsou složeny z dlouhých a ohebných řetězců molekul, které jsou náhodně propleteny. Za určitých podmínek má kaučuk schopnost vratné deformace díky malým mezimolekulovým silám a propletenosti řetězců. Při působení vysoké síly za zvýšené teploty dochází u kaučuku k trvalé deformaci, proto kaučuky mají jen velmi malé technické využití. Tedy mezi nejdůležitější vlastnosti kaučuků patří teplota skelného přechodu, viskozita a schopnost vulkanizace.

Pokud vzniknou chemickou reakcí v kaučuku vazby mezi sousedními molekulami, stává se již z kaučuku technicky využitelný materiál nazývaný pryž, který má schopnost velkých vratných deformací i při vyšším rozsahu teplot. Tato chemická reakce probíhající v materiálu se odborně nazývá vulkanizace. [2]

Nevulkanizovaný NR má příznivý vliv na konfekční lepivost. Největší předností kaučukových vulkanizátů jsou vysoká elasticita a vysoká odolnost proti oděru. [6,9]

1.1 Přírodní kaučuk

Kaučuk se získává z latexu, což je koloidní disperze cis-1,4-polyisoprenu ve vodném mediu, které se nazývá sérum. (Obr. 1) Kaučuk je v něm rozptýlen ve formě částic o průměru 0,05 až 5 μm . Vše se nachází v trubkovitých buňkách v kůře stromu *Hevea Brasiliensis*. Kromě cca 30 % kaučuku obsahuje latex také 1 % proteinů, 1 % lipidů, 1 % uhlohydrátů a škálu dalších látek. [3]



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

Čepovat se začíná u šestiletých až osmiletých stromů a podle zkušenosti lze čepovat asi 30 let, přičemž do 20 let výtěžky stále mírně stoupají. (Obr. 2) [5]



Obr. 2 Čepování latexu [6]

Působením bakterií se čerstvě načepovaný latex během několika hodin samovolně koaguluje. Pro uchování latexu v tekutém stavu je nutno jej stabilizovat. Nejpoužívanější stabilizací je použití amoniaku. Zásadní pro správnou stabilizaci latexu je přidání stabilizačního činidla ihned po načepování latexu.

Kvůli vysokému obsahu vody v čepovaném latexu se přímo na plantážích latex koncentruje, což umožňuje zlevnit jeho dopravu a zpracovatelnost. Nejpoužívanější způsoby jsou rozvrstvení, odpaření, odstředění a elektrolyza. [4]

Podobné vlastnosti jako má přírodní kaučuk má také syntetický kaučuk polyisopren (IR) s vysokým obsahem cis-1,4 konformací. IR má stabilnější molekulové hmotnosti oproti NR a tudíž má lepší zpracovatelské vlastnosti a rychlost vulkanizace. Díky tomu odpadá před zpracováním potřeba plastikace.

IR se používá tam, kde jsou zvýšené požadavky na zpracovatelnost směsí a současně není kladen vysoký nárok na konfekční lepidlost. Využívá se zejména pro vytlačování kaučukových směsí. [2]

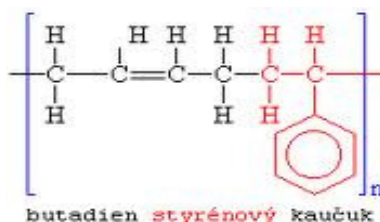
1.2 Syntetické kaučuky

Hlavní rozdíl mezi přírodním a syntetickým kaučukem je v technologii jejich výroby. Zatímco přírodní kaučuk se získává pouze ve stromu *Hevea Brasiliensis*, syntetické kaučuky se vyrábí pouze chemickou cestou. K ní jsou zapotřebí monomery, které jsou následně podrobeny polymeraci. [7]

Syntetických kaučuků v gumárenském průmyslu je k dispozici nepřeberné množství. Nejvýznamnější syntetické kaučuky používané při výrobě pneumatik jsou SBR, BR, IIR a IR.

Butadienstyrenový kaučuk (SBR)

Butadienstyrenový kaučuk patří jednoznačně k nejdůležitějším syntetickým kaučukům. Vyrábí se emulzní nebo roztokovou (aniontovou) polymerací a je složen z butadienu a styrenu. (Obr. 3)



Obr. 3 Butadienstyrenový kaučuk [8]

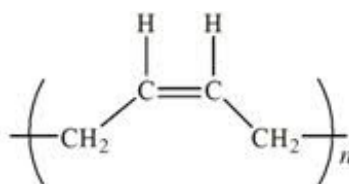
Hlavní rozdíly mezi SBR vyrobeným emulzní a roztokovou polymerací jsou uvedeny v následující tabulce. (Tab. 1)

Tab. 1 Hlavní rozdíly mezi emulzním a roztokovým SBR [3]

	Roztokový	Emulzní
	SBR	
Množství styrenu (hm. %)	18 - 25	23 - 40
Distribuce vinylových skupin (hm. %)	10 - 80	15 - 20
Distribuce styrenu	bloky	náhodná
Mastné kyseliny (hm. %)	0,5	6
Molární hmotnost	kontrolovaná	nekontrolovaná
Distribuce molárních hmotností	úzká	široká
Rozvětvení hlavního řetězce	nepatrné	značné

V automobilovém průmyslu se butadienstyrenový kaučuk používá zejména pro běhounové směsi, protože má výbornou odolnost proti oděru, při teplotách nad 70 °C pomaleji stárne a je odolnější proti vzniku trhlin. Ve srovnání s přírodním kaučukem má SBR kaučuk horší dynamické vlastnosti jako je menší odrazová pružnost, větší hystereze a větší vývoj tepla při opakovaných deformacích. [9]

Butadienový kaučuk (BR)



Obr. 4 cis- 1,4 polybutadien [10]

Vyrábí se z butadienu a to podobně jako SBR, tedy v emulzi i v roztoku. Během polymerace se objevují tři možné konfigurace jako cis-1,4, trans-1,4 a 1,2 (vinyl). Ze všech syntetických kaučuků má BR nejnižší teplotu zesklenní.

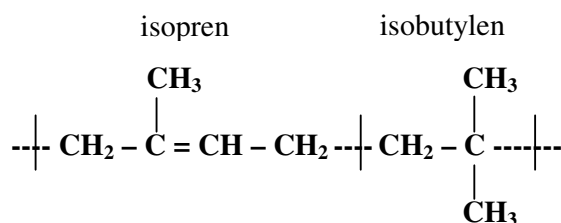
Rozlišují se tři typy BR: s vysokým obsahem cis- struktur, s nízkým obsahem cis- struktur a vinylové typy.

U jednotlivých typů BR se navzájem liší uspořádání monomerních jednotek v řetězci, distribuce molekulových hmotností a větvení.

Butadienový kaučuk se používá v kombinaci NR a SBR kvůli jeho obtížné zpracovatelnosti. (Obr. 4) V takových směsích zlepšuje odolnost proti oděru, elasticitu, snižuje koeficient tření na mokřích vozovkách. Jeho hlavní uplatnění je v pneumatikách, hlavně v běhounových kaučukových směsích. [3]

Butylkaučuk (IIR)

Butylkaučuk je složen z 97 – 99,5 % isobutylenu a z 0,5 – 3 % isoprenu, jehož dvojná vazba je zapotřebí pro jeho sirnou vulkanizaci. (Obr. 5) Vyrábí se roztokovou kationtovou kopolymerací.



Obr. 5 Butyl kaučuk [11]

Nejvýznamnější vlastností butylkaučuku je jeho velmi malá propustnost pro plyny a tepelná stabilita. Dále má dobrou odolnost vůči ozónu a vlivům počasí, tlumení vibrací, vysoký koeficient tření a odolnost vůči vlhkosti a chemikáliím. Halogenací můžeme připravit brombutylkaučuk a chlorbutylkaučuk.

V automobilovém průmyslu se používá na výrobu vnitřní gumy a lisovacích membrán. [12]

2 KAUKUKOVÉ SMĚSI

Vzhledem k tomu, že suroviny, ani jejich ceny nejsou stálé, jsou firmy nuceny vyvíjet nové směsi, čímž zlepšují jejich fyzikálně-mechanické vlastnosti.

Vývoj nové, konkurenceschopné kaučukové směsi, která by měla i odpovídající fyzikálně-mechanické vlastnosti je zdlouhavý a drahý. Z tohoto důvodu firmy nechtějí prozrazovat své složení kaučukových směsí. Je proto téměř nemožné najít v dostupné literatuře jakoukoliv konkrétní kaučukovou směs určenou pro konkrétní výrobek. Firmy si receptury chrání a označují je jako „secret company“ tedy firemní tajemství.

V dostupné literatuře se můžeme setkat pouze se směsmi označovanými jako modelové. Ty sice neplní svůj účel, ale mohou být vodítkem jak správně sestavit recepturu pro konkrétní požadovanou kaučukovou směs.

K nejlepším a nejspolehlivějším dostupným zdrojům patří výrobci jednotlivých surovin. Jejich informace o souborech receptur na jimi nabízených materiálech jsou volně přístupné. [13]

Koncentrace přísad v kaučukových směsích se zpravidla uvádí v **dsk** (díly na sto dílů kaučuku) nebo **phr** (z anglického **p**arts **p**er **h**undred **r**ubber). Základem každé kaučukové směsi je 100 dílů kaučuku (jednoho i více druhů současně). Dávkování se zvyšuje, pokud je kaučuk nastavovaný olejem nebo sazemi. Zvýší se natolik, aby opět platilo, že daná směs má 100 dílů kaučuku. Tenhle systém usnadňuje dávkování nekaučukových přísad, jako jsou plniva, vulkanizační systémy, antidegradanty atd.

Typické složení kaučukové směsi pro sírou síťované nenasycené kaučuky je uvedeno v následující tabulce. (Tab. 2)

Tab. 2 Složení typické kaučukové směsi na 100 dílů kaučuku [2]

jednotlivé složky	množství [dsk]
plniva	0 - 150
vulkanizát	0 - 4
aktivátory (stearin)	2
aktivátory (ZnO)	5
urychlovače	0,5 - 3
antidegradanty	0 - 3
změkčovadla	0 - 150

2.1 Složení kaučukových směsí

K sestavení správných receptur kaučukových směsí pro konkrétní účel je zapotřebí znát suroviny přidávané do směsí a vědět jak se tyto suroviny podílejí na vlastnostech kaučukové směsi a pryže. Ke správnému vyvážení jednotlivých vlivů je nutno mít teoretické znalosti, ale i dostatek zkušeností.

Při sestavování receptur je cílem vypracovat směsi tak, aby se bez problémů dali zpracovávat na stávajících zařízeních, a aby vulkanizací dávali pryž požadovaných vlastností. [14]

Velká škála požadavků kladených na výrobky vede gumárenské firmy k využívání velkého množství různých směsí. To je ale jak organizačně, tak logisticky nevýhodné. Při velké a ustálené výrobě jako je například výroba pláštíků pneumatik, obuvi a hraček se používá kaučukových směsí vyrobených jen pro konkrétní účel. [2]

2.1.1 Volba elastomeru

Výhodou kaučuků je jejich rozsáhlý sortiment, takže je na výběr jak z přírodních, tak syntetických kaučuků. Díky této rozmanitosti je možnost vybrání a složení správné receptury tak velká, že může dojít k celé řadě paralelních řešení. [15]

Velmi často se k doplnění kaučukových směsí používá regenerát. Přidává se do směsí kvůli své dostatečné kaučukové hodnotě, ale hlavně kvůli příznivému ovlivnění zpracovatelnosti směsí, především míchání.

Velké využití regenerátu se nabízí v jiných průmyslových odvětvích jako jsou výroba pryžové obuvi, dopravních pásů a různých typů hadic. Zde nejsou požadavky na výslednou pryž nijak vysoké. Protože byl regenerát již jednou plněn sazemi, nelze jej použít k výrobě transparentních a světlých výrobků. [2]

2.1.2 Plniva

Základní, neplněné kaučukové směsi se obtížně zpracovávají a pro většinu aplikací by byly příliš drahé. Proto se do kaučukových směsí přidávají plniva.

Plnění je přídavek většího množství přísad do směsí. Pokud se zvolí správné plnivo, má kaučuková směs lepší fyzikálně-mechanické vlastnosti než směs neplněná.

Plněním dochází k všeobecné změně všech vlastností nevulkanizovaných směsí, ale i pryží. Upravují se jimi zpracovatelské vlastnosti, mění se pevnost, moduly, tažnost, dynamické vlastnosti, apod. Plniva, která se používají ke zlepšení např. pevnosti, modulu a podobně se nazývají aktivní plniva respektive ztužující plniva.

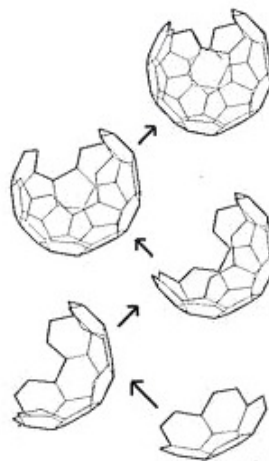
V praxi se plniva rozdělují na světlá a tmavá (saze). Jejich účinek není dán jejich chemickým složením, ale především velikostí jejich částic, jejich tvarem a povrchovou aktivitou. [3]

Tmavá plniva (saze)

Nejdůležitějším plnivem využívaným v gumárenském průmyslu jsou saze. Výhodou černého zabarvení gumárenských výrobků, které způsobují saze, je schopnost absorbovat světelné záření a tím působit jako účinný absorber UV paprsků. Výrazně kladně tak ovlivňuje tyto výrobky proti degradaci slunečním zářením.

Saze vznikají neúplným spalováním respektive tepelným rozkladem uhlovodíkových sloučenin. Podle způsobu výroby dělíme saze na retortové, termické a acetylenové.

Základní částice sazí mají přibližný tvar kuličky. (Obr. 6) U retortových sazí je základní tvar poněkud složitější. Jejich základní kulové částice se vzájemně spojují do větších útvarů, které se nazývají strukturní agregáty. Mají buď tvar řetězce nebo trojrozměrně rozvětvených útvarů. [3]



Obr. 6 Struktura sazí [16]

Saze se dělí podle jejich nejdůležitějších charakteristik:

- Strukturou sazí,
- aktivitou povrchu,
- velikost styčné plochy povrchu sazí a kaučukem.

Pro gumárenský průmysl mají využití hlavně saze retortové. Z důvodu aplikačních vlastností vulkanizátů, ceny a zpracování je vyráběno pro gumárenský průmysl přibližně 15 až 20 typů sazí. Na výrobě sazí pro výrobu pneumatik, který je největším odběratelem, se neustále pracuje. Při vývoji vznikají nové druhy sazí pro různé části pneumatik. [2]

V roce 2004 vzrostla spotřeba sazí v pneumatikářském průmyslu o 4 % a dosáhla 5,5 milionů tun při přepočtu na objem celosvětové produkce, která dosáhla 1,25 miliard pneumatik. Vycházíme-li z ročního přírůstku 3,5 %, měla by do roku 2015 spotřeba sazí v tomto průmyslu dosáhnout 8 miliard tun. [17]

Světlá plniva

Jako světlá plniva označujeme nesazová plniva s nejrůznější chemickou stavbou, které mají společné aspoň některé fyzikální znaky. Základní částice mají tvar podobný kuličce nebo tvar destiček.

Světlá plniva se používají od počátku průmyslového využití kaučuku. Původně sloužila k zlevnění pryžových výrobků a k dosažení světlých barev finálních výrobků.

K nejdůležitějším minerálním plnivům využívaných v gumárenském průmyslu patří různé typy kaolinu a silika (SiO_2). Dalšími zástupci světlých plniv jsou zinková běloba, křída, srážený uhličitan vápenatý, baryt, apod. [3]

Nejvýznamnějším pokrokem v této oblasti je povrchová modifikace srážené siliky, která se upravuje různými druhy silanů. Ty zlepšují fyzikálně-mechanické vlastnosti jak plněných kaučukových směsí, tak i jejich vulkanizátů.

Klasifikace světlých plniv není tak propracovaná jako u sazí, protože světlá plniva nemají jednotné chemické složení. Základním klasifikačním kritériem je velikost částí, která je stěžejním parametrem charakterizujícím každé plnivo, stejně jako u sazí.

Podle velikosti částic se dělí:

- Plniva s průměrnou velikostí částic větších jak 5 μm ,
- plniva s průměrnou velikostí částic 1 – 5 μm (zřed'ovadla – křída, mikromletý vápenec, měkký kaolin atd.),
- plniva s průměrnou velikostí částic pod 1 μm (poloztužující – tvrdý kaolin, srážený uhličitan vápenatý, oxid zinečnatý a oxid titaničitý),
- plniva s průměrnou velikostí části menší než 0,1 μm (ztužující – velmi jemné typy sráženého uhličitanu vápenatého, hlinité křemičitany, srážený oxid křemičitý a bezvodý oxid křemičitý). [12]

Podobně jako u sazí jsou nejdůležitější fyzikální vlastnosti určující chování světlých plniv v kaučukové směsi nebo vulkanizátu:

- velikost částic a jejich distribuce, jejich měrný povrch,
- tvar částic a stupeň struktury,
- pórovitost částic.

Na rozdíl od sazí a většiny světlých plniv má kaolin destičkový tvar částic a tím dává kaučukovým směsím unikátní vlastnosti. Používá se do všech typů gumárenských směsí. Především do směsí pro nánosování textilních kordů, kde zlepšuje adhezi kordů ke kaučukové směsi. Kaolin se obvykle dává v množství 20 až 150 dsk.

Dalším plnivem s destičkovou strukturou je mastek, který usnadňuje vytlačování směsí jím plněných. [2]

Zvýšená interakce plnivo/polymer a snížená interakce plnivo/plnivo u uhlíkově-křemíkových plniv může přinést podstatné snížení valivého odporu při udržení dobré oděru-vzdornosti běhounových směsí. [18]

2.1.3 Vulkanizační systém

Vulkanizací se podstatně mění vlastnosti kaučuku, z plastického stavu přechází do viskoelastického. Velký podíl na dosahování požadovaných fyzikálně-mechanických vlastností finálních výrobků má vulkanizační systém. Skládá se z vulkanizačních činidel, urychlovačů, aktivátorů, retardérů vulkanizace a inhibitorů navulkanizování. [13]

Vulkanizační činidla

Jsou to látky, které jsou schopné vytvářet chemickou reakcí příčné vazby mezi molekulami kaučuku. Vulkanizační činidla jsou nejdůležitější složkou kaučukové směsi, díky níž vznikne pryž, které zlepší tvrdost, modul pružnosti v tahu, pevnost, tažnost, odrazová pružnost, odolnost vůči nízkým i vysokým teplotám a snižuje se také trvalá deformace.

Nejpoužívanějšími činidly jsou síra, donory síry, peroxidy, oxidy kovů a reaktivní pryskyřice. Z výše zmíněných činidel je nejpoužívanější síra. [11]

Urychlovače vulkanizace

Mezi důležité složky kaučukových směsí patří urychlovače. Ty převážně ovlivňují celý průběh vulkanizace i konečné vlastnosti vulkanizátů. Nejvíce se používají v sírných vulkanizačních systémech.

Hlavní úlohou urychlovačů je urychlovat síťovací reakce mezi řetězci kaučuků. Z toho vyplývá možnost zvýšit rychlost a účinnost síťování a zkrátit tak vulkanizační čas. Dávkování a kombinacemi urychlovačů je možné řídit průběh vulkanizace (síťování).

V technické praxi se urychlovače hodnotí podle jejich aktivity ve vulkanizačním procesu. Dělí se na:

- ultraurychlovače (xantháty, dithiokarbamáty)
- velmi rychlé (thiuramsulfidy)
- rychlé (thiazoly, sulfenamidy)
- pomalé (guanidiny, aldehydaminy). [13]

Aktivátory vulkanizace

Patří do skupiny organických a anorganických látek, které mají ve směsích za úkol aktivovat účinek vulkanizačních činidel.

Bez použití aktivátorů v kaučukových směsích by byla síra málo účinným vulkanizačním činidlem. Současně s urychlovači a vulkanizačním činidlem zvyšují účinek celého vulkanizačního systému.

Z organických sloučenin se používají většinou slabé aminy, aminoalkoholy a vyšší mastné kyseliny a jejich soli.

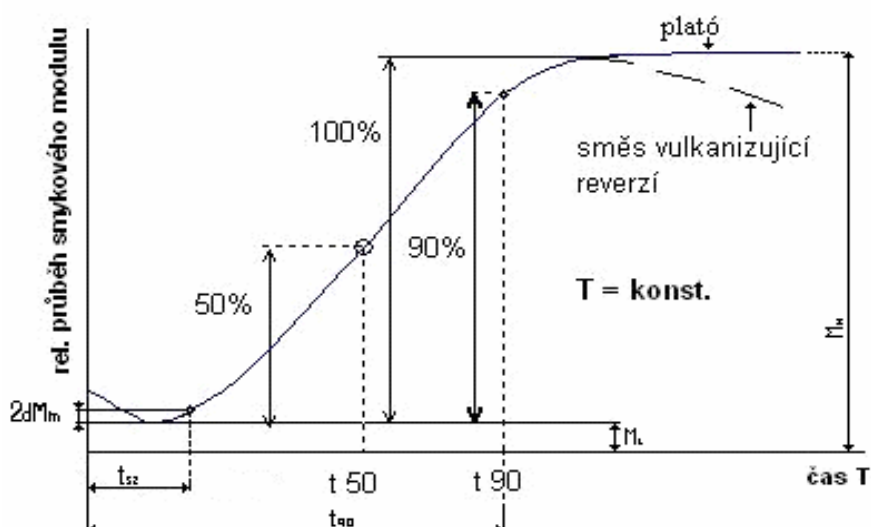
Z anorganických sloučenin jsou nepoužívanější různé oxidy kovů (ZnO, MgO, PbO, CdO). Nejnámější aktivátor v gumárenské výrobě je oxid zinečnatý a stearin. [3]

Retardéry vulkanizace

Jsou to gumárenské přísady, které ovlivňují zpracovatelskou bezpečnost směsí a mají zanedbatelný vliv na rychlost síťování a vlastnosti vulkanizátů.

Používají se hlavně u směsí, u kterých hrozí při zpracování nebezpečí předčasné navulkanizace, tzv. napálení směsi. Hlavními zástupci retardérů jsou kyselina salicylová, anhydrid kyseliny ftalové, kyselina benzoová a další.

Hodnocení směsi se v praxi omezuje obvykle jen na získání vulkanizační křivky na vulkametru a viskozimetru k určení viskozity Mooney. (Obr. 7) [11]



Obr. 7 Vulkanizační křivka [19]

3 PŘÍPRAVA KAUKUKOVÝCH SMĚSÍ

3.1 Míchání kaučukových směsí

K základním procesům v gumárenské technologii patří míchání kaučukových směsí. Kaučuková směs pro výrobu automobilových pláštů obsahuje kromě kaučuku (jak přírodního tak syntetického) ještě další přísady. Jedná se zejména o plniva, vulkanizační činidla, urychlovače, aktivátory, retardéry, změkčovadla, antidegradanty a další přísady. Každá přísada plní v kaučuku svoji funkci.

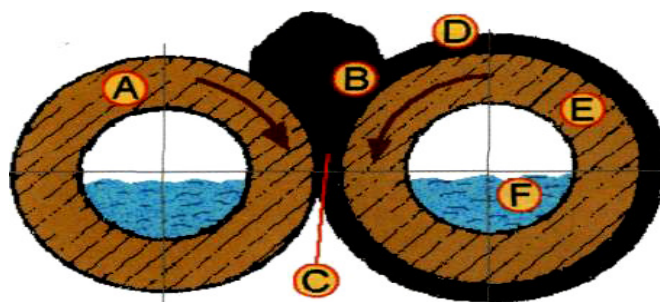
Hlavní funkcí míchání je co nejlepší distribuce a dispergace jednotlivých složek v kaučukové směsi. Nedokonalé rozmíchání některé ze složek může způsobit snížení fyzikálně-mechanických vlastností pryže až o 30 %. [21]

V současnosti se pro míchání směsí převážně používají vnitřní hnětiče. Klasické dvouválce se používají pouze pro míchání barevných nebo zkouškových směsí, při pasírování a plástování již vyrobených nevyhovujících polotovarů. Největší výhodou hnětičů je jejich možnost zařazení do výrobních linek, čímž se může výrobní cyklus míchání zcela automatizovat. Hnětiče oproti dvouválcům minimalizují nebezpečí pracovních úrazů, výrazně zvyšují produktivitu výroby a jsou nejvhodnější pro dodržování environmentální politiky firmy. [3]

3.1.1 Míchání na dvouválci

V dnešní době se používá především k ohřívání, rozpracování nebo míchání směsí, pro laboratorní účely, pro pasírování a plástování nevyhovujících polotovarů a pro míchání barevných směsí.

Dvouválce znečišťují pracovní prostředí, zejména pokud se na nich míchají vysoce plněné směsi (zejména sazemi). Daleko vyšší je i riziko úrazu, výroba je časově náročná a ekonomicky nevýhodná. Dvouválec nelze zahrnout do kontinuálního výrobního systému. (Obr. 8)



- A – zadní válec,
 B – návalek nad štěrbinou,
 C – štěrbinou (zde se směs míchá),
 D – opásaná směs na předním válcí,
 E – přední válec,
 F – chlazení kalandrů vodou*

Obr. 8 Hlavní části dvouválce [14]

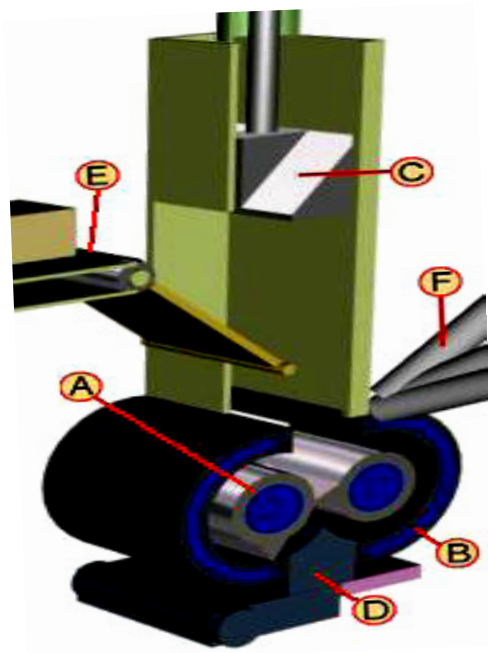
První válec je opásaný kaučukovou směsí a není profilovaný. Druhý válec je profilovaný a zajišťuje lepší promíchání směsi. Mezi válci je návalek směsi, která musí projít stavitelnou štěrbinou mezi válci. Aby se docílilo co nejlepší homogenizace směsi je nutné ji na prvním válci prořezávat nožem. [14]

3.1.2 Míchání v hnětičích

Hnětiče jsou nejpoužívanějšími stroji na míchání kaučukových směsí. Moderní hnětič řídí počítač a jeho provoz je zcela automatický. (Obr. 9) Řídící počítač určuje jednotlivé kroky míchání. Mezi ně patří posuv pásové dopravníkové váhy, otevírání a zavírání násypky, přívodu sazí, chemikálií, pohyb horního klínu a spodního uzávěru.

Mezi největší výhody míchání kaučukových směsí v hnětiči patří vysoká produktivita práce, nevýrazné zatěžování životního prostředí, nižší úrazovost pracovníků a vysoká kvalita zamíchaných směsí. [13]

Naopak mezi nevýhody patří nemožnost dávkovat vulkanizační činidla do základové směsi při víceúrovňovém míchání z důvodu vysokých teplot v hnětiči. Kvůli potřebnému dávkování sazí nebo siliky se musí směsi obsahující více přísad míchat vícekrát. [11]

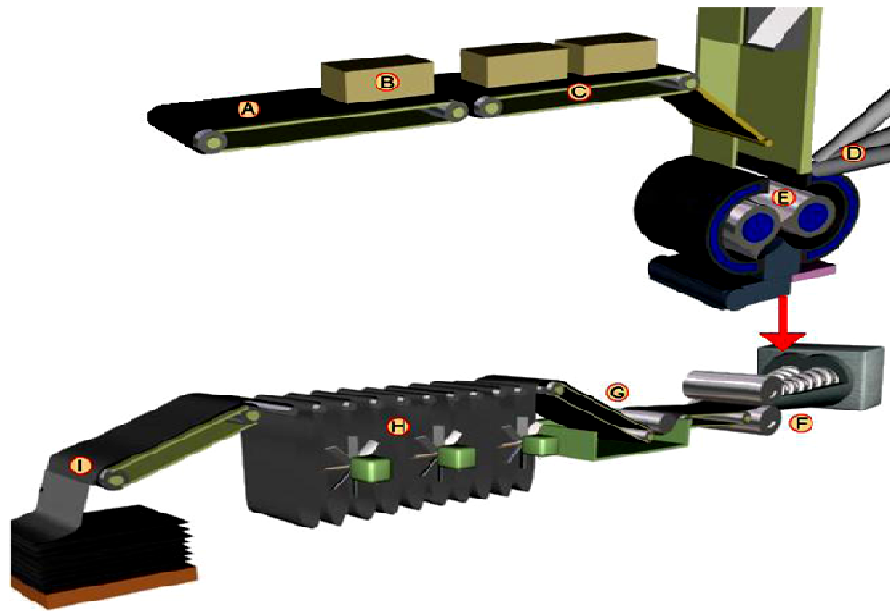


A – hnětač (rotor),
B – hnětací komora se vstříkovacím zařízením,
C – horní přitlačný klín,
D – spodní uzávěr,
E – váhový dopravník,
F – násypka

Obr. 9 Hlavní části hnětiče

Míchání základových směsí – 1.stupeň míchání

Ze vstupního dopravníku se do základového hnětiče nasype kaučuk a chemikálie. Oleje, saze nebo silika se přivádějí z vrchní strany stroje. (Obr. 10) Dávka se zamíchá podle výrobního předpisu. Jakmile je dávka zamíchána, počítáč otevře spodní uzávěr a do extruderu, kde dochází k další homogenizaci, sklouzne zamíchaná směs. Odtud se směs přivádí na dvouválec, který velikostí štěrbinu určuje tloušťku plástu. Z dvouválce směs prochází separační emulzí a chladičkou s ventilátory, která zajišťuje suchost a nelepivost jednotlivých plástů při skládání na paletu. Hotová směs se může okamžitě použít v dalším stupni míchání. [14]

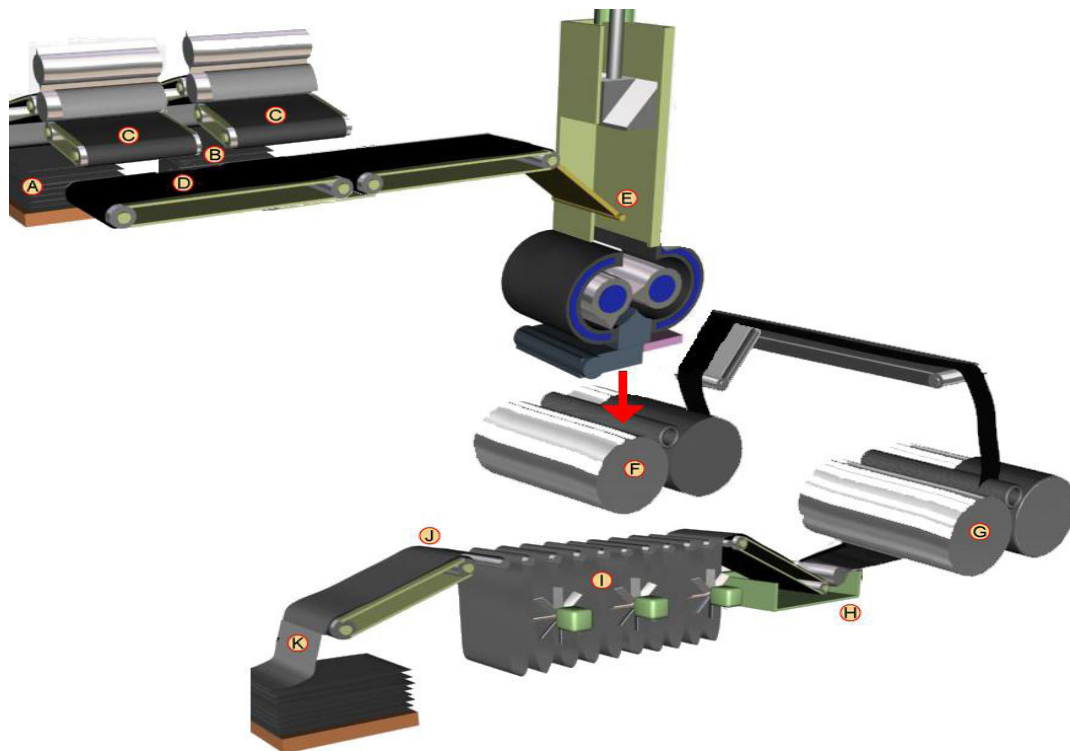


*A – pásová váha, B – kaučuk, C – plnicí dopravník, D – násypky přísad, E – hnětič,
F – vytlačovací stroj (rollerhead), G – smáčecí vana se separační emulzí, H - chladička plástů,
I – skládání plástu na paletu*

Obr. 10 Schéma základového hnětiče

Míchání finálních směsí – 2.stupeň míchání

Na hnětičích pro míchání finálních směsí se do základových směsí přimíchávají vulkanizační činidla a urychlovače. (Obr. 11) Zamíchaná směs je již schopna vulkanizovat. K základové směsi se automaticky přimíchávají pouze urychlovače. Z bezpečnostních důvodů se vulkanizační činidlo přidává ručně. Po zamíchání směs vypadne na dvouválec s výkonným prožávacím zařízením. Z prvního dvouválce směs pokračuje na zásobovací dvouválec odkud opět prochází separační emulzí a chladičkou. Jakmile se odeberou vzorky, je paleta odvezena do skladu. [14]

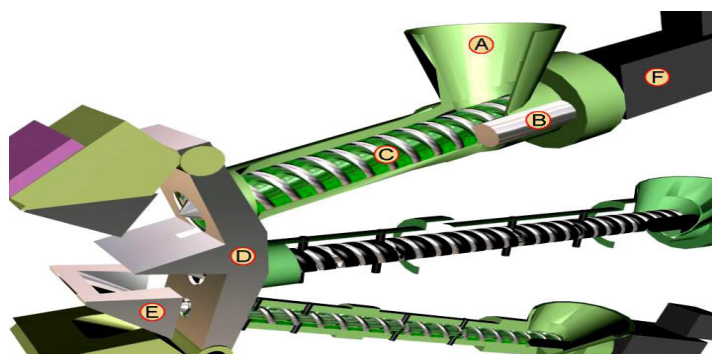


*A – paleta se základovou směsí, B – paleta se směsí vratného odpadu, C – batchfeedery,
D – dopravníková pásová váha, E – hnětič, F – vynášecí dvouválec, G – zásobovací dvouválec,
H – smáčecí vana se separační emulzí, I – chladička, J – automatický odběr vzorků,
K – skládání plástu na paletu*

Obr. 11 Schéma hnětiče pro míchání finálních směsí

3.2 Vytlačování kaučukových směsí

Mezi nejproduktivnější metody zpracování kaučukových směsí se řadí vytlačování. Ve vytlačovacím stroji dochází k rozpracování kaučukové směsi mezi šnekem a pláštěm vytlačovacího stroje a ta je vytlačována přes šablonu do volného prostoru. (Obr. 12)



*A – násypka,
B – přítláčný válec,
C – šnek,
D – sdružená hlava,
E – předšablona,
F – pohonná jednotka*

Obr. 12 Vytlačovací stroj [14]

Nejvíce se využívají stroje šnekové, méně pak diskové a pístové. Pro svůj nepřetržitý cyklus a možnost zařazení do kontinuálního výrobního procesu se při výrobě automobilových plášťů používají pouze vytlačovací stroje šnekové. [12]

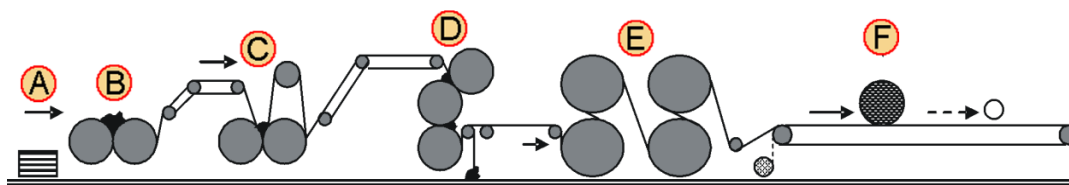
3.3 Válcování kaučukových směsí

Válcování je technologický postup, při kterém se ze směsi, která prochází štěrbinou mezi dvěma válci, vytváří fólie o její tloušťce. Pokud je poslední válec profilovaný, lze tímhle postupem vyrábět profilované polotovary. Tímhle způsobem se vyrábí vnitřní guma, přelepovací pásy a ochranné patní pásy.

Podle počtu válců se válcovací stroje dělí na dvouválce a víceválce. Dvouválce se využívají k ohřívání a zásobování směsi pro víceválce. Pro výrobu pásů, profilů, fólií se používají tříválce. Čtyřválce s pětiválci slouží k nánosování textilních a ocelových kordů. Čím má být fólie tenčí a její povrch kvalitnější, tím větší počet válců musí zařízení obsahovat. [7]

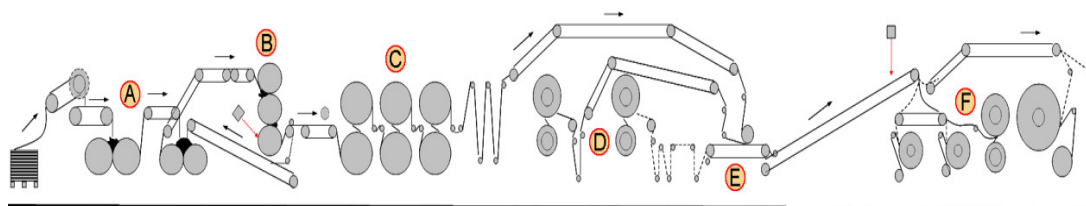
Válcování a sdrůžování fólií na tříválci

Válcování a sdrůžování fólií se provádí na tříválci, který je zásobován ohřátou a rozpracovanou směsí z dvouválce. (Obr. 13 a 14) Průchodem směsi mezi mezerami válců se získává fólie o tloušťce dané onou mezerou. Při sdrůžování polotovarů se k vyválcované fólii, přivádí buďto už jednou vyválcovaná fólie, nebo pogumovaný kord a pomocí přítlačného válce se provede přesné navedení a zdvojení materiálů. [3,5,14]



A – paleta s kaučukovou směsí, B – rýhovaný dvouválec, C – zásobovací dvouválec, D – tříválec, E - chladička, F – navíjení do cívky

Obr. 13 Válcování fólií na tříválci [14]

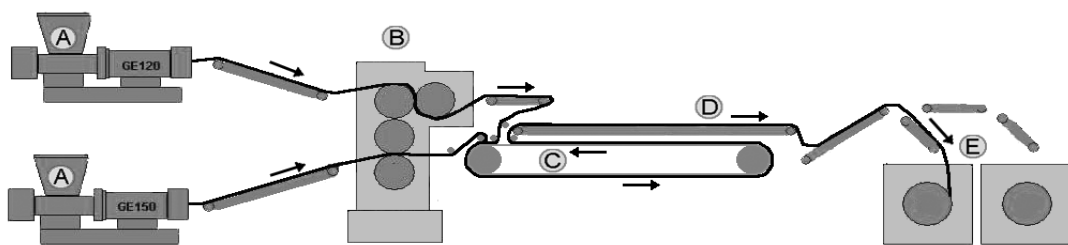


A – ohřívací a zásobovací dvouválec, B – tříválec, C – chladící válce, D – odvíjení připraveného polotovaru, E – spojování obou polotovarů, F – navíjení do kazet

Obr. 14 Sdružování fólií na tříválcí

Válcování profilované vnitřní gumy

Válcování se provádí na čtyřválcí typu obrácené L. (Obr. 15)



A – vytlačovací stroje, B – čtyřválec, C – planžetová chladička, D – odváděcí dopravník, E – navíjení do kazet

Obr. 15 Válcování vnitřní gumy

4 VÝZTUŽNÉ MATERIÁLY V KAUKOVÝCH SMĚSÍCH

K základním faktorům, které určují vlastnosti, výkon a životnost většiny gumárenských výrobků patří vláknité výztužné materiály. Tyto materiály výrazně ovlivňují tvar výrobku a jeho odolnost proti opakovanému namáhání, určují jeho nosnost, životnost a odolnost proti oděru.

Mezi nejnámější vyztužované výrobky patří automobilové pláště, klínové a hnací řemeny, dopravní pásy a hadice. Pro některé výrobky spotřebního charakteru, jako jsou obuv a podlahoviny, se také používají textilní výztužné materiály. [3,9,11]

Vláknité výztužné materiály se v gumárenských výrobcích uplatňují v nejrůznějších formách. První známé využití textilní výztuhy se datuje do roku 1888, kdy byla vyrobena první pneumatika s použitím irského lnu jako klasické křížové tkaniny. Kordové tkaniny přibližně dnes užívaného typu byly zaváděny zhruba od roku 1910. Postupem času byly pro jednotlivé typy výrobků vyvinuty stovky specifických konstrukcí kordů i tkanin.

Lze konstatovat, že výroba a použití těchto materiálů pro gumárenský průmysl představuje samostatnou technickou disciplínu, ve které se prolínají dosavadní zkušenosti a poznatky z vláknařského, textilního a gumárenského průmyslu. [11]

4.1 Základní rozdělení vláken

Mezi výztužné materiály pro gumárenský průmysl se řadí rozmanité typy přírodních nebo syntetických vláken, které mají pro tento účel vhodné vlastnosti.

Dnes používané typy vláken se mohou třídit z různých hledisek. Nejvyužívanější je rozdělení podle původu, které je podstatné pro zpracování a mechanickou technologii hotového výrobku.

Výztužná vlákna dělíme na tři skupiny:

1. **Přírodní vlákna** – přírodní makromolekulární látky rostlinného nebo živočišného původu a látky minerální. Získávají se mechanicky.
2. **Chemická vlákna** – přírodní nebo syntetické polymery vyrobené chemickou cestou.
3. **Hutnická vlákna** – vlákna vyrobená hutnickou technologií z anorganických látek.

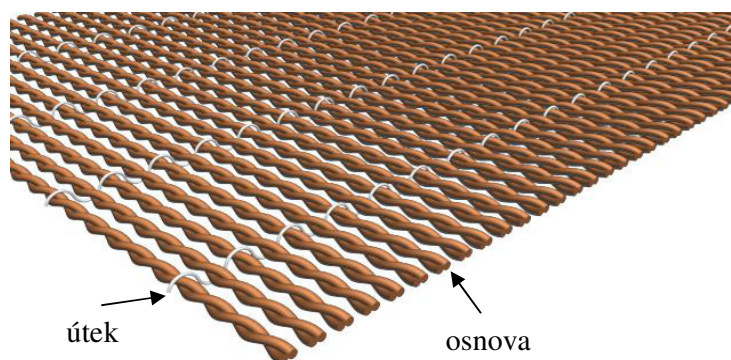
Praktický význam pro použití jako výztužného materiálu pro gumárenský průmysl mají vlákna bavlněná, viskózová, polyamidová, aramidová (aromatický polyamid), polyesterová, polyvinylalkoholová, polypropylenová a ocelová vlákna. [3,9]

4.2 Textilní výztužné materiály

K textilním výztužným materiálům se řadí kordy, nárazníky, monofily a molina, které jsou vyrobeny z PAD, PES, viskózy, aramidu a bavlny. [22]

Kordové tkaniny

Osнову kordové tkaniny tvoří vysoce pevné kordové příze různé konstrukce, tloušťky a pevnosti. (Obr. 16) Útek je vyrobený z bavlny nebo ze speciálního vlákna. Je velmi tenký a udržuje tkaninu v předepsané hustotě před nanesením kaučukové směsi.



Obr. 16 Textilní kord

Vyráběny jsou v délkách do 2500 m a šířkách do 150 mm. Pro zajištění vyhovující adheze s kaučukovou směsí se kordové tkaniny impregnují. [14]

Technické (křížové) tkaniny

Technické tkaniny výše uvedených materiálů s plátňovou vazbou. Řadí se sem ségla, molina, monofily. Před použitím se tyto tkaniny upravují vtíráním kaučukové směsi. [23]

Nejprve byly kordy pro pneumatiky z bavlny, pak z celulózy, polyamidu a v současné době se používají i kordy polyesterové. Kordové nitě jsou sdružené z několika nití a mají vysoký zákrut tak, aby se dosáhla požadovaná úroveň odolnosti kordů proti únavě a oděru.

Bavlněná vlákna se v současnosti používají prakticky jen do plášťů pro jízdní kola. Dobrou tepelnou stabilitu a vysokou odolnost proti dynamickému namáhání vykazují vlákna viskózová. Jejich využití postupně klesá, protože mají poměrně nízkou pevnost a jejich výrobu komplikují obtížně splnitelné požadavky ekologů. [24]

Vysokou pevnost, dobrou odolnost proti ohybu a oděru i dobré elastické vlastnosti vykazují vlákna polyamidová. Oproti polyesterům mají nižší teplotu měknutí, větší smrštění a horší stabilitu. Největší význam pro gumárenský průmysl mají vlákna na bázi PA6 a PA66. Aramidy dávají vlákna velmi vysoké pevnosti, tepelné odolnosti a dobré rozměrové stálosti. Ovšem jejich nevýhodou je cena, která několikanásobně překračuje polyamidy. [9]

Nyní jsou nejdůležitějším druhem výztužných vláken vlákna polyesterová. Mají poměrně vysokou rozměrovou a tepelnou stabilitu, pevnost v tahu a dobrou odolnost vůči chemickým vlivům. Na trhu jsou nabízena klasická technická PES vlákna a PES vlákna s vysokým modulem a malým smrštěním, která jsou nyní používána stále častěji. [22]

Mezi nejnovější textilní výztuže patří aramid Sulfron 3000. Je to modifikovaný aramid, který zlepšuje hysterezi a vývin tepla, podstatně zvyšuje odolnost proti vzniku separací a trhlin ve směsích se sírou, a přitom zachovává potřebné mechanické vlastnosti směsí bez vlivu na rychlost vulkanizace a odolnost proti navulkanizování směsí. Vytváří příčné vazby se sírou a tím pomáhá zvýšit hustotu zesíťování vulkanizátu. [25]

Z důvodů zabránění separace polymerní matrice a textilní výztuže je nutno zajistit na rozhraní obou materiálů dostatečnou adhezi. Výjimkou je bavlna, u které dochází k mechanickému zakotvení směsi.

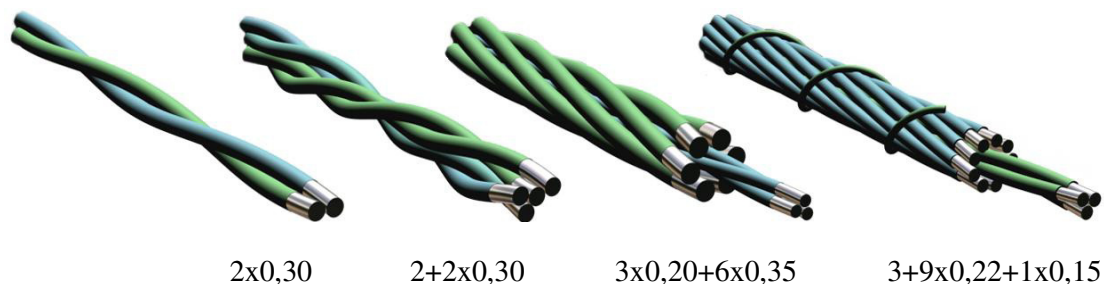
Pro zvýšení adheze na rozhraní kord-kaučuk se nejčastěji používá impregnace kordových nití systémem, jehož složení a podmínky se odvíjejí podle typu vláken. Aramid s polyesterem vyžadují před impregnací navíc i aktivaci povrchu vláken. Toho se dosáhne použitím epoxidů či izokyanátů). [10,26]

4.3 Ocelové výztužné materiály

Patří jednoznačně k materiálům s největší perspektivou a obvykle se vyrábějí z nerezové oceli. Jejich hlavní výhodou oproti textilním materiálům je pevnost, vysoká tepelná odolnost a rozměrová stálost.

Nejvíce se ocelové kordy používají do nárazníků radiálních plášťů. Pokud jsou ocelové kordy použity i v kostře je takový plášť označován jako All Steel.

Uspořádání kordu tvoří pouze osnovní ocelové nitě, které jsou splétány z tenkých drátků dle potřeby. Ocelové kordy jsou bez útku. (Obr. 17) Pomosazením nebo pobronzováním se dosahuje požadované adheze s kaučukovou směsí. [3,11,14]



Obr. 17 Příklady ocelových kordů

Dráty pro patní lana

K výrobě patkových lan se používají ocelové dráty o průměru 0,89 mm pro osobní pláště a 1,8 mm pro pláště nákladní. Z důvodu zlepšení adheze ke kaučukové směsi se povrch ocelových drátů pomosazuje a do nánosové směsi se přidá promotor adheze (nejčastěji na bázi kobaltu). [14]

Nový vývojový trend

Kvůli zvyšování produktivity na linkách nánosování ocelového kordu (pracné chystání cívečnice) se zkouší nový trend.

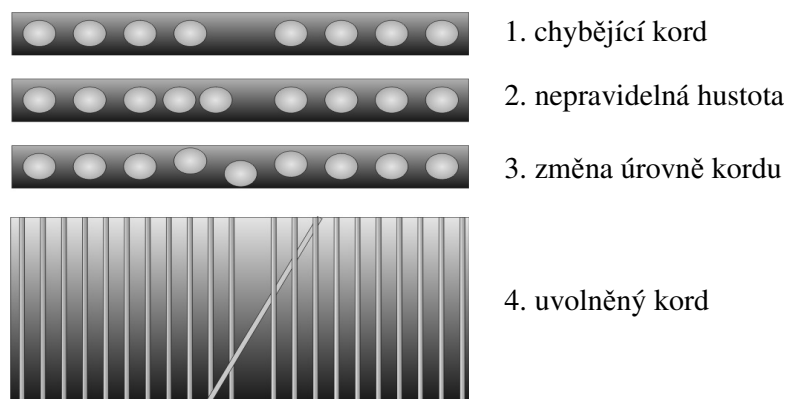
Proces přípravy nepogumovaného ocelového kordu připraveného pro fázi nánosování na kalandru je v prototypovém stadiu. Nápad se točí kolem zlepšování kvality kordu v cívkách a bere v úvahu, že mnozí výrobci automobilových plášťů by uvítali

možnost využívat stejné zařízení s jedním balíkem pro pogumování textilního a ocelového kordu.

Materiál takhle připravený má v prototypové fázi, stejně jako tkanina, osnovu a útek. Osnovu tvoří kovová vlákna, jejichž osy jsou rovnoběžné a mezi nimi je pevná vzdálenost. Útek se skládá z jednoho nebo více nití umístěných tak, aby kovová vlákna tvořila osnovu kovového materiálu. [27]

Vady v uspořádání ocelového kordu

Při nánosování ocelového kordu se mohou vyskytovat vady v uspořádání. Ty vznikají buď již u výrobce nebo přímo při procesu nánosování. (Obr 18)

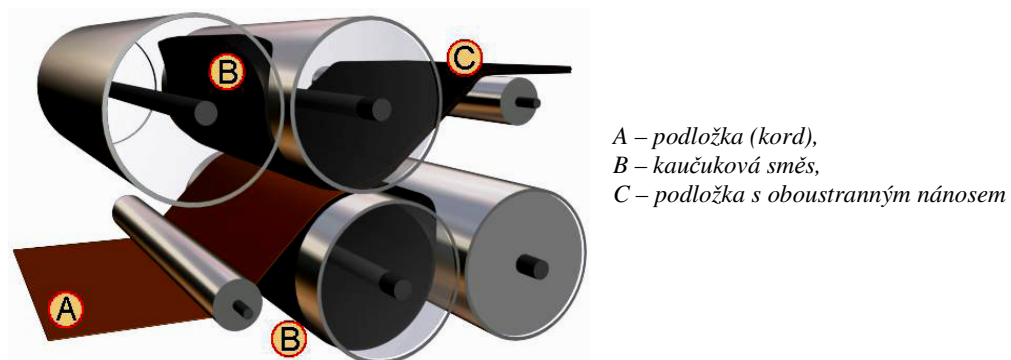


Obr. 18 Vady v uspořádání ocelového kordu

Společnosti, které používají pro zjišťování vad a optimalizaci přípravy produktů moderní elektronické systémy kontroly, mohou dosáhnout podstatných úspor ve výrobních nákladech a významně zredukovat příčiny vzniku odpadu. [28]

5 NANÁŠENÍ KAUKUKOVÝCH SMĚSÍ NA ČTYŘVÁLCÍCH

Nánosování textilního a ocelového kordu je jedna z nejdůležitějších operací při výrobě automobilových pláštěů. Provádí se na čtyřválnčích, které mají uspořádný válce ve tvaru písmene Z. (Obr. 19)



Obr. 19 Princip nanášení kaučukové směsi na čtyřválnči

Výztužné materiály se opatřují kaučukovou směsí, která má několikery účel. [9]

Izolace jednotlivých nití kordové tkaniny

Jednotlivá vlákna, tkaniny i ocelové kordy musí být od sebe izolovány. Zaplnění textilní nebo ocelové výztuže musí být co nejvyšší současně se zachováním původní struktury materiálu. Tím se zabraňuje jejich vzájemnému tření o sebe, zvyšuje se životnost pláště a snižuje se vývin tepla při jízdě.

Možnost konfekce pláště

Jednotlivé vrstvy výztužných materiálů se při konfekci pláště spojují jednak mezi sebou, ale také mezi ostatními polotovary (vnitřní gumou, běhounem, ramenní výplní). Toto je zajištěno tzv. konfekční lepidostí nanesené vrstvy kaučukové směsi.

Elasticita kostry pláště

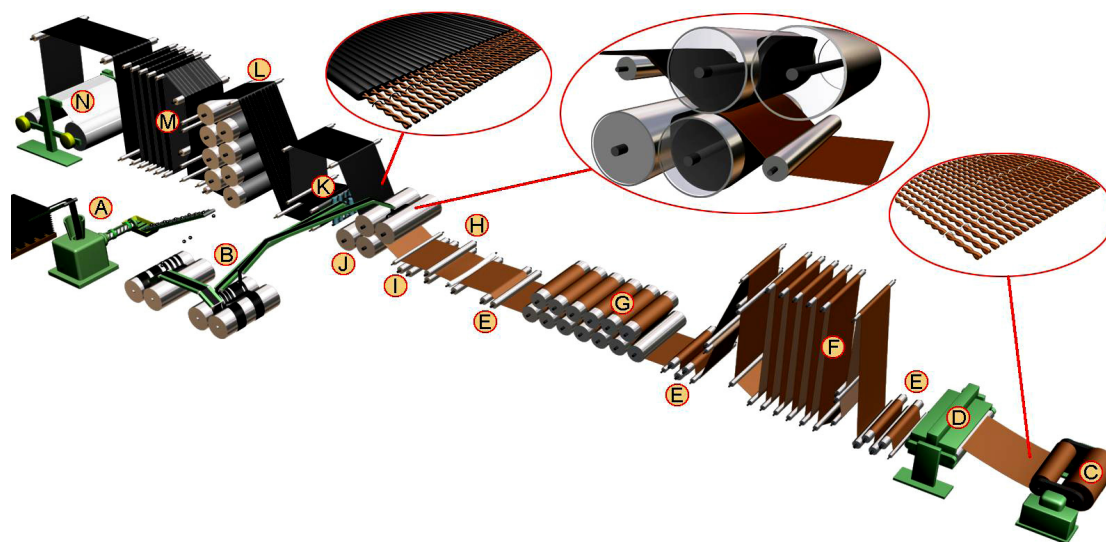
Elasticitu pláště zajišťuje kaučuková směs v kostře. Podle požadované tuhosti v jednotlivých částech kostry se používá různé tuhosti nánosové kaučukové směsi.

Ochranná vrstva

U patních pásků, séglů a monofilů tvoří pryž vrstvu chránící samostatný textil před poškozením při montáži na ráfku. [14]

5.1 Nánosování textilního kordu

Oboustranné nánosování textilního kordu se provádí na čtyřválcí ve tvaru písmene Z při stejné obvodové rychlosti druhého a třetího válce. (Obr. 20)

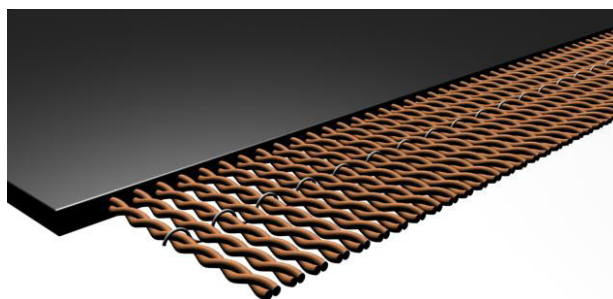


*A – ohřívací extruder (Pork chop), B – ohřívací a zásobovací dvouválec, C – odvíjecí stanice,
D – parní spojovací lis, E – tažné válce, F – zásobník surového kordu, G – sušička,
H – napínací zařízení (Mont Hope), I – středící zařízení kordu, J – čtyřválec, K – pokládání nití,
L – chladička, M – zásobník pogumovaného kordu, N – navíjecí stanice*

Obr. 20 Linka pro oboustranné nánosování textilního kordu

Balíky impregnovaného kordu se plynule napojují jeden na druhý, čímž vzniká nekonečný pás kordu. Na sušičce se kord zbavuje přebytečné vlhkosti a takto vysušený

přichází do štěrbin čtyřválce, kde dochází k nánosování. Na kord jsou pokládány odvodušňovací nitě a je kartáčován a perforován. Přes chladičku a tažné válce se kord dostane do navíjecí stanice, kde je namotán do zábalové vložky. Pogumovaný kord je označen průvodkou a zákazníci si balíky odebírají dle systému FIFO. (Obr. 21)



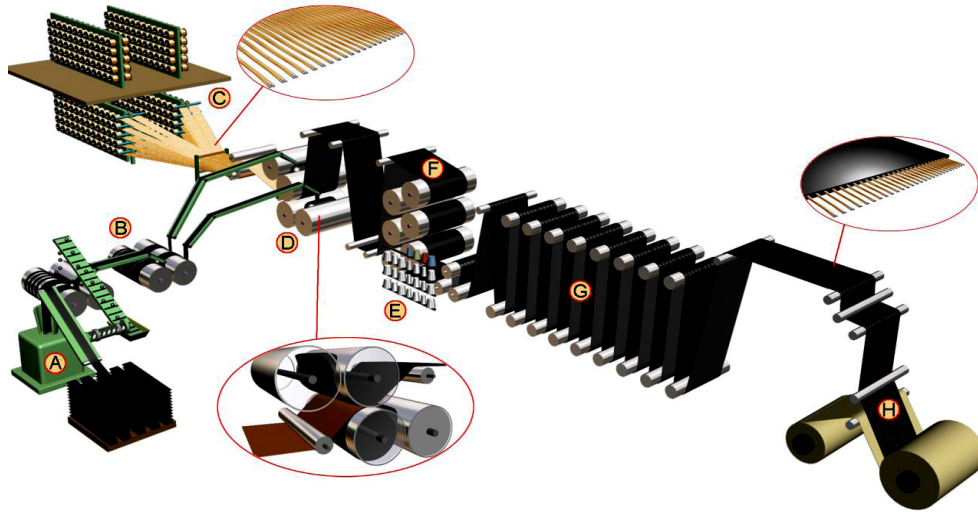
Obr. 21 Pogumovaný textilní kord

Zásobování čtyřválce kaučukovou směsí

Kaučuková směs z palety se přes ohřívací extruder dostává na ohřívací dvouválec, kde probíhá ohřev a homogenizace. Odtud je směs přiváděna přes dopravník opatřený detektorem kovů na zásobovací dvouválec odkud se již zásobují štěrbiny čtyřválce. [14]

5.2 Nánosování ocelového kordu

Provádí se ze stejných důvodů jako u textilních materiálů. Ocelové kordy nepřicházejí jako balíky tkaniny. Navinuté ocelové kordy v jednotlivých cívkách v počtu několika stovek jsou umístěny v cívečnici. Jednotlivé cívky se nahodí na trny, kord se protáhne keramickými průvleky a provleče hřebenem. Hřeben i s drátem se zafixuje do hydrauliky čtyřválce a kord pak vstupuje přes rýhovaný přítláčný válec do střední mezery čtyřválce. (Obr. 22)

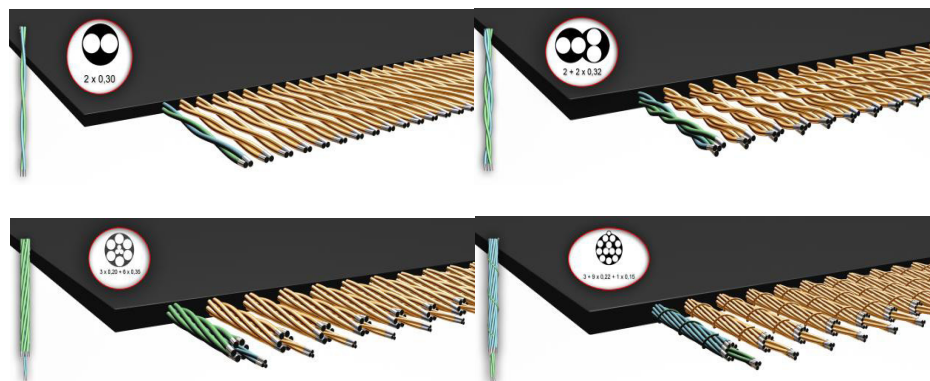


A – ohřívací extruder (Pork Chop), B – ohřívací a zásobovací dvouválec, C – dvouetážová cívečnice, D – čtyřválec, E – pokládání nití, F – chladička, G – zásobník pogumovaného kordu, H – navíjecí stanice

Obr. 22 Linka pro oboustranné nánosování ocelového kordu

Za čtyřválcem se ořeže přebytečný okraj směsi a přes vratné dopravníky se vrátí do zásobovacího dvouválce. Za čtyřválcem se na pogumovaný kord pokládají odvzdušňovací a značící nitě, kord je tažen tažnými válci přes soustavu chladičích válců do zásobníku pogumovaného kordu. Nakonec je veden přes středící zařízení a druhé tažné válce do navíjecí stanice, kde je namotáván do balíků, opatřen průvodkou a odeslán do zakladače. Zde je již plně k dispozici zákazníkovi, který si jednotlivé balíky odebírá podle systému FIFO. [9, 14]

Nánosují se ocelové kordy různých konstrukcí. (Obr. 23)



Obr. 23 Pogumované ocelové kordy

Zásobování čtyřválece kaučukovou směsí

Kaučuková směs z palety se přes ohřívací extruder dostává na ohřívací dvouválec, kde probíhá ohřev a homogenizace. Odtud je směs přiváděna přes dopravník opatřený detektorem kovů na zásobovací dvouválec odkud se již zásobují štěrbinou čtyřválece. [14]

6 ÚPRAVY TEXTILNÍCH A OCELOVÝCH KORDŮ, ADHEZIVNÍ SYSTÉMY

Úroveň znalostí o adhezi mezi impregnovanými textilními kordy a kaučukovými směsmi je v dnešní době spíše empirická než vědecká. [29]

Pod pojem úpravy kordových nití a tkanin se zahrnuje zpravidla tepelná a adhezní úprava, která se provádí na speciálních zařízeních. Tepelné a adhezivní úpravy se provádějí převážně na tkaninách, jen výjimečně u jednotlivých kordových nití a týkají se pouze kordových tkanin z chemických vláken.

Samotné adhezivní činidlo je např. v pneumatice obsaženo v množství 0,5 až 1 %, jeho význam pro výkon pneumatiky je však obrovský. Adhezivní systém působí vlastně jako můstek mezi kordovou tkaninou, která má relativně velkou pevnost a malou tažnost, a pryží, která má relativně malou pevnost a velkou tažnost. [30]

Adheze, tedy přilnavost, je přitažlivá síla působící mezi povrchovými molekulami dvou látek na určité ploše. Pokud jsou látky, částice nebo předměty z jednoho materiálu, hovoříme o autoadhezi čili kohezi. Z chemického hlediska jde o vzájemné působení molekul adheziva a substrátu a je nutné vycházet z předpokladu, že pro vytvoření vazby musí oba dva dotýkající se materiály obsahovat funkční skupiny schopné vytvořit vazbu.

Výztužné materiály na bázi textilních technických vláken se za účelem dosažení požadované úrovně adheze k pryži se mohou upravovat třemi způsoby:

- impregnační adhezivní úpravy,
- bezimpregnační adhezivní úpravy,
- nekonvenční adhezivní úpravy (úprava povrchu pomocí plazmy).

U ocelových vláken tvoří adhezivní vrstvu kubická plošně centrovaná α -modifikace mosazi (68 % mědi, 32 % zinku), která se nanáší při tažení vlákna. Na adhezivní systém pro ocelový kord se kladou zvlášť velké nároky, uvážíme-li, že poměr povrchů mezi ocelovým kordem a polyamidovým kordem při dosažení stejné pevnosti je asi 1:15. [9]

Kromě základního požadavku vysoké adheze musí adhezivní systém splňovat řadu dalších požadavků, jako jsou:

- Rychlá tvorba vlastní adhezivní formy,
- vysoká odolnost při opakovaném namáhání,
- adaptibilita k různým typům kaučukových směsí,
- tepelná odolnost,
- nedegradační působení na vlastnosti kordu,
- dobré stárnutí,
- mechanická stabilita,
- úprava z vodného roztoku. [9]

6.1 Adhezivní úpravy textilních výztužných materiálů

Při jejich aplikaci se na povrch kordových nití, vláken nebo tkanin nanáší adhezivní systém, který zlepšuje snášenlivost s kaučukovou směsí. Adhezivní systém se nanáší formou namáčení v impregnačním roztoku skládajícího se z vodní emulze resorcinolu, formaldehydu a kaučuku a následné tepelné zpracování při teplotách vyšších jak 200 °C. Takle metoda se v praxi nazývá jako standartní RFL metoda a je nejdůležitější při adhezivní úpravě viskózních, polyamidových a polyvinylalkoholových vláken. Viskózní a polyamidová vlákna obsahují aktivní –OH respektive –CONH skupiny na polymerním řetězci, což umožňuje jejich lehké navázání prostřednictvím adheziva na pryž. [29]

V praxi rozeznáváme:

- a) 2-stupňovou RFL impregnaci textilních výztužných materiálů
- b) 1-stupňovou RFL impregnaci textilních výztužných materiálů

Dvoustupňová RFL impregnace je používána v praxi daleko více, tudíž jsem ji zařadil ve svém výčtu na první místo.

2-stupňová RFL impregnace

Tento druh impregnace se používá pro viskózní vlákna, polyamid, polyamid 66 a předadhezivně aktivovaný polyester a aramid.

Resorcinaldehydová pryskyřice se připravuje samostatně jako vodný roztok a přidává se k latexu. Po reakci pryskyřice s latexem je impregnační roztok před použitím uskladněn při teplotě 8 °C. Pokud je koncentrace získaného impregnačního roztoku nižší jak 20 %, roztok se může ředit destilovanou vodou. Takto připravený roztok má pH v rozmezí 8-9 a je použitelný v průběhu čtyř dní při uskladnění při teplotě 5-10 °C. [29]

Standardní složení RFL impregnačního roztoku pro 2-stupňovou impregnaci. (Tab. 3)

Tab. 3 Standardní složení RFL roztoku pro 2-stupňovou impregnaci [9]

Resorcinaldehydová složka	Hmotnostní obsah [g]
Destilovaná voda	418,4
NaOH (5 %)	10,3
Resorcinol	18,8
Formaldehyd (37 %)	26,9
Celkové množství RF pryskyřice	474,4
Reakční čas je 6 hodin při teplotě 25 °C	
Latexová složka	Hmotnostní obsah [g]
Destilovaná voda	98,7
Vinylpyridinový latex (VP) (40 %)	426,9
Celkové množství latexu	525,6
Celkové množství RFL impregnačního roztoku (20 %)	1051,2

1-stupňová RFL impregnace

Je téměř totožná s 2-stupňovou RFL impregnací. Zde se akorát RF pryskyřice přidává ihned k latexu bez předcházejícího zrání. Impregnační roztok je použitelný po jednodenním zrání při teplotě 25 °C. [29]

6.1.1 Impregnační adhezivní úpravy podle typu textilního materiálu

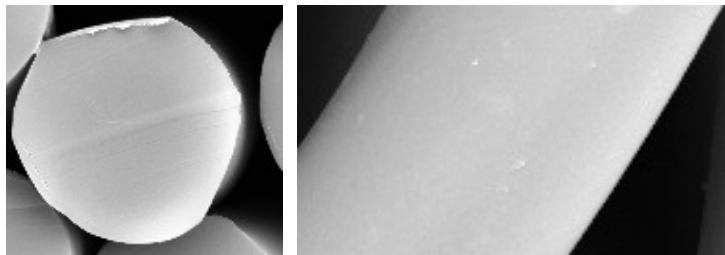
Bavlna

Výztužný materiál na bázi bavlny nevyžaduje adhezivní úpravu. Adheze mezi bavlněnými výztužnými materiály a kaučukovou směsí má mechanický charakter. Je závislá na penetraci kaučukové směsi do mezikordového prostoru. [22]

Polyamid

Impregnace polyamidových kordů na bázi polyamidu 6 a 66 má složení jako 2-stupňová RFL impregnace. Impregnace polyamidových kordů je spojena s jejich tepelnou stabilizací, která probíhá při teplotě 170-200 °C. Při jednostupňové impregnaci se optimální úroveň adheze dosahuje při teplotě 200 °C a čase 45 vteřin. V případě dvoustupňové impregnace se dosahuje optimum adheze při teplotě 150 °C a čase 105 vteřin. [22,23]

Příčný a podélný řez vlákna polyamidu 66 z elektronového mikroskopu. (Obr. 24)

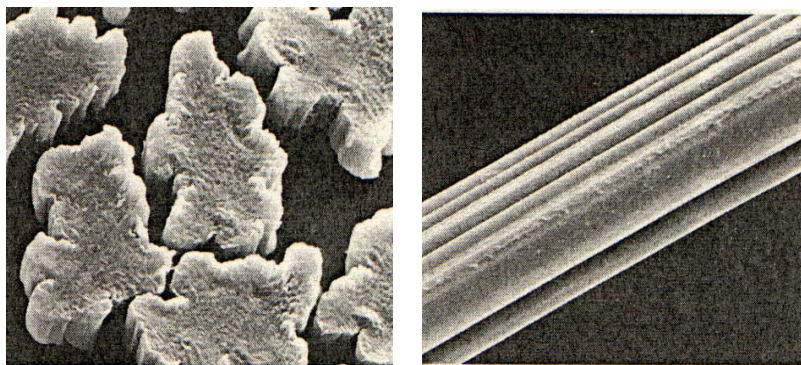


Obr. 24 Příčný řez a povrch vlákna PA 66 [31]

Viskózová vlákna

Pro viskózové kordy byl speciálně vyvinutý impregnační systém založený na využití předkondenzované RF pryskyřice. Všechny složky jsou přidávány do vody a promíchávají se. Impregnační roztok se používá po 5 hodinovém odstátí při teplotě 10 °C. [22]

Příčný a podélný řez viskózového vlákna. (Obr. 25)



Obr. 25 Příčný řez a povrch viskózového vlákna [32]

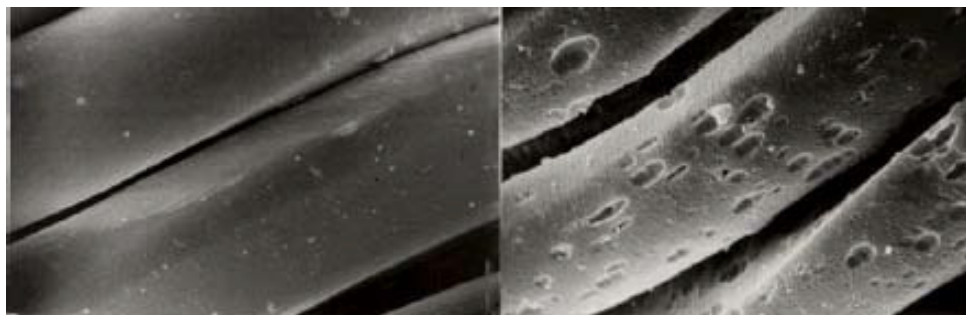
Složení impregnačního roztoku pro viskózové kordy. (Tab. 4)

Tab. 4 Složení impregnačního roztoku (12%) pro viskózové kordy [9]

Resorcinformaldehydová složka	Hmotnostní obsah [g]
Destilovaná voda	594,7
VP latex (40%)	78,4
SBR latex (25%)	257,3
Předkondenzovaná RF pryskyřice (40%)	40,8
Formaldehyd (37%)	13,3
Hydroxid amonný (25%)	15,5
Celkové množství roztoku	1000

Polyester a aramid

Polyesterová a aramidová vlákna jsou do značné míry chemicky inertní, což vyplývá z nízké koncentrace polárních skupin na jejich povrchu. Proto nedochází k vazbě s používanými adhezivy a tím ani s kaučukovou směsí. Proto je před standartní RFL adhezivní úpravou potřebná předadhezivní úprava jejich povrchu, tzv. aktivace. (Obr. 26) Nejběžnější předadhezivní úprava polyesterových a aramidových vláken spočívá v jejich máčení v suspenzích na bázi epoxidových pryskyřic nebo blokovaných izokyanátů a následném sušení a tepelném zpracování. [33]



Obr. 26 Polyesterové vlákno před a po aktivaci alifatickými aminy [32]

Nevýhodou těchto metod je, že před vulkanizací se výztužný materiál musí dvakrát sušit a tepelně zpracovat, což značně zpomaluje a prodražuje výrobní proces. Impregnace polyesterových kordů probíhá při vysokých teplotách cca 230-240 °C. Impregnace aramidových kordů probíhá v prvním stupni při teplotě 240 °C 6 vteřin a v druhém stupni při teplotě 210 °C také 6 vteřin. [29]

Příklady složení RFL impregnací pro polyesterové a aramidové kordy. (Tab. 5 a 6)

Tab. 5 Standartní impregnační systém pro polyesterové kordy [9]

Resorcinformaldehydová složka	Hmotnostní obsah [g]
Destilovaná voda	359,8
Hydroxid sodný (5 %)	11,9
Předkondenzovaná RF pryskyřice (50 %)	55,6
Formaldehyd (37 %)	20,6
Celkové množství RF pryskyřice	447,9
Latexová složka	Hmotnostní obsah [g]
Destilovaná voda	129,6
VP latex (40 %)	411
Hydroxid amonný (25 %)	24,7
Celkové množství latexové složky	565,3
Celkové množství roztoku (20 %)	1130,6

Tab. 6 Standartní impregnační systém pro aramidové kordy [9]

Resorcinformaldehydová složka	Hmotnostní obsah [g]
Destilovaná voda	365,7
Hydroxid amonný (25 %)	10,3
Předkondenzovaná RF pryskyřice (50 %)	55,6
Celkové množství RF pryskyřice	431,6
Latexová složka	Hmotnostní obsah [g]
VP latex (40 %)	407
Formaldehydová složka	Hmotnostní obsah [g]
Formaldehyd (37 %)	18,5
Destilovaná voda	142,9
Celkové množství formaldehydu	161,4
Celkové množství roztoku (20 %)	2161,4

Složky RF pryskyřice se smíchají a ihned přidávají do latexu, kde se navzájem míchají po dobu třech minut. Po třech minutách míchání se přidá amoniak. Připravený roztok má pH v rozpětí 10 až 11. [9]

Vědeckým bádáním došel N. K. Porter k závěru, že optimální poměr formaldehydu a resorcinu v impregnační lázni je 2:1. [29]

Povrchovou vrstvu, kterou potřebují získat textilní výztužné materiály pro dobrou adhezi ke kaučukovým směsím nazýváme RFL ošetření. Navzdory významu dobré soudržnosti mezi textilními vlákny a kaučukovými směsmi metodou ošetření RFL impregnací, která je aplikována od druhé světové války, není dodnes vymyšlena žádná lepší alternativa. Mechanismus, kterým RFL impregnace zajišťuje adhezi je dosud nejasný. Na tohle téma je, bohužel, velmi málo odborných publikací. Ve většině odborných publikací, které jsou k dispozici, postrádáme mechanický popis průběhu těchto reakcí. [29]

Bezimpregnační adhezivní úpravy

Při tomhle způsobu adhezivní úpravy se na výztužný materiál nenanáší žádná adhezivní vrstva v procesu jeho výroby a úpravy, ale vytváří se až po vulkanizaci pomocí speciálních přísad přidávaných do kaučukových směsí. Jsou to látky fenolového typu obsahující aldehydové skupiny (např. resorcin). Ke zlepšení adheze dochází, pokud se použije vlákno s adhezivní předúpravou. Uvedený způsob povrchové adhezivní úpravy má uplatnění především u vláken kovových. [9]

6.2 Adhezivní úpravy ocelových výztužných materiálů

Výkonnost pneumatiky jako heterogenního systému závisí do značné míry na soudržnosti jednotlivých částí pláště. Pevnost spoje ocelových kordů s kaučukovou směsí se zvyšuje jejich povrchovou úpravou:

- pomosazením,
- pobronzováním,
- jinými systémy.

V současnosti je pro ocelové kordy nejpoužívanější systém pomosazování, kdy je adheze ovlivněna hlavně složením mosazi, její krystalickou strukturou a tloušťkou mosazné vrstvy. Největší hodnoty adheze se dosahuje při 68 hm. % mědi v oblasti povrchu. Předpokládá se, že skutečný mechanismus adheze přírodního kaučuku k mosazi je založen na těsném mechanickém provázání a propletení molekulární sítě přírodního kaučuku v pórovitém dendritickém sulfidickém filmu, tj. v průběhu vulkanizace směsi, která je v kontaktu s povrchem mosazi. [29]

Mosaz koroduje pod vlivem síry, výsledkem čehož je vytvoření duplexního sulfidického filmu na mosazi. Film se skládá z nestechiometrického Cu_xS na rozhraní sulfid – směs a ZnS na rozhraní sulfid – kov. Navázání sulfidické vrstvy na směs je výsledkem vlivu katalytického účinku Cu_xS na rychlost vulkanizace kaučukové směsi, což vede k vyšší hustotě zesíťování, a tím k vyššímu modulu v oblasti blízké rozhraní. [9,29]

V současnosti se v praxi používají následující adhezivní systémy:

- adhezivní systém na bázi kobaltových solí,
- adhezivní systém na bázi syntetických pryskyřic, vytvářejících se v průběhu vulkanizace
- kombinovaný adhezivní systém, který je kombinací obou předchozích systémů.

Promotory adheze na bázi kobaltu zabezpečují dostatečnou adhezi k pomosazenému ocelovému kordu. Tyto promotory se mohou používat samotné nebo v kombinaci se sráženým SiO_2 , resorcinem a donorem formaldehydu. Kobaltové soli se používají ve formě mýdel.

Výhody tohoto systému se dají vysvětlit rozdíly ve struktuře mezi různými kobaltovými promotory adheze. Borátová skupina je inhibitor koroze, který chrání povrch ocelového kordu. Kobalt v důsledku slabší vazby bor-kyslík-kobalt disociuje a umožňuje tvorbu sirníku kobaltu, který je důležitou součástí mechanismu adheze. Optimální dávkování je v rozmezí 0,1 až 0,2 dsk kovového kobaltu. Vyšší dávkování již adhezi snižuje. [34]

Ve většině případech se hodnotí odolnost ocelových kordů proti oděru, kdy dochází k narušení celistvosti mosazné vrstvy a jejímu postupnému oddělování od povrchu drátů. Hlavním kritériem pro hodnocení jakosti povrchu je struktura povrchu mosazné vrstvy, kterou je možné hodnotit pomocí Augerovi elektronové spektroskopie. Výzkum dějů probíhajících na rozhraní mosaz – kaučuková směs prokázal pozitivní vliv legujících látek přítomných v mosazi na výslednou adhezi. [35]

Některé studie zabývající se adhezí ocelových kordů ke kaučukovým směsím, zlepšením charakteristik hystereze a vytvářením tepla v dynamickém prostředí zjistily, že pomocí nejnovějších aramidových vláken Sulfron 3001 dochází k optimalizaci těchto vlastností. Tahle přísada velmi významně snižuje hysterezi. Snižením hystereze dosáhneme sníženého vytváření tepla, což má za následek vyšší adhezi ocelového kordu ke kaučukovým směsím. Význam této studie doceníme hlavně v dynamických prostředích (automobilové pláště). [36]

Adheze mezi ocelovým kordem a kaučukovou směsí je důležitý faktor určující životnost pneumatik, dopravních pásů, hadic a výrobků, které se vyztužují ocelovým kordem. Na adhezi mají dobrý vliv soli kobaltu. Charakteristické rysy adheze mohou být také zlepšeny pomocí systémů jako je resorcin/hexamethoxymethylmelamin (R/HMMM) s použitím siliky jako náhrady sazí. Tahle kombinace zvětšuje modul, který má příznivý vliv na tuhost ocelového kordu a zlepšuje rezistenci vůči vlhkosti. Stinnou stránkou tohoto systému je uvolňování toxických výparů během zpracovávání a míchání vlivem vzrůstající teploty. Existuje proto požadavek na výměnu systému R/HMMM jiným vhodnějším systémem. [37]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

7 MĚŘENÍ ADHEZE VÝZTUŽNÝCH SMĚSÍ S KAUKUKOVOU SMĚSÍ

Zkoušky složených systémů textil-pryž a kov-pryž mají velký význam pro praktické aplikace pryžových materiálů v různých průmyslových odvětvích.

V praktické části této práce provedu testy na měření adheze textilních a ocelových kordů ke kaučukovým směsím.

Pro měření adheze textilních kordů ke kaučukovým směsím jsem použil systém měření nazývaný „green adheze“. Tato metodika definuje požadavky na stanovení statické vytrhávací síly textilních kordů z nevulkanizované kaučukové směsi. Pro měření ocelového kordu jsem použil základního systému měření adheze. Zkoušky textilního i ocelového kordu jsem provedl na čelistovém trhacím stroji. (Obr. 27)



Obr. 27 Dvousloupový čelistový trhací stroj TIRA FS300 [38]

7.1 Stanovení „green adheze“ u nevulkanizovaných směsí s tex. kordy

Pro svá měření jsem si vybral tři zástupce textilních kordů používaných do kostry automobilového pláště. Je to polyester, polyamid a viskóza.

Tato metoda měření je platná ve všech výrobních závodech koncernu Continental a podléhá vnitřní koncernové normě, která je zařazena na listinu tzv. „secret company“.

PRINCIP MĚŘENÍ

Zařízení

- trhací stroj s elektronickým snímačem síly a svěracími čelistmi
- metr, pravítko
- jehla
- nůžky

Provedení

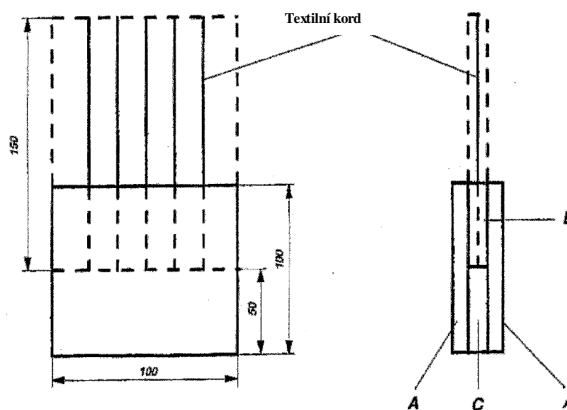
Pogumovaný textil je chráněn ochrannou fólií proti vzdušné vlhkosti. Pogumovaný textilní kord musí být odzkoušen ihned po odstranění ochranné fólie, která eliminuje ovlivnění výsledku měření vzdušnou vlhkostí. Zkoušení a příprava vzorků musí být provedeno při teplotě $23\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$. U každé zkoušky je provedeno 5 měření.

Příprava vzorku

Pro přípravu vzorku jsem použil následující polotovary:

- 2 pásy o rozměrech 100 mm x 100 mm (A)
- 1 pásek o rozměrech 100 mm x 150 mm (B)
- 1 pásek o rozměrech 100 mm x 50 mm (C)

Vzorky jsem seskládal způsobem uvedeným na Obr. 28.



Obr. 28 Schematické znázornění seskládání vzorků tex. kordu [39]

Pět textilních kordů z pásku B je určeno pro zkoušení (cca 100 mm). Zbytek textilního kordu se odstraní. V závislosti na dostavě (hustotě kordu) je ve stejné vzdálenosti (cca 10 mm) odstraněno ze vzorků 5 textilních kordů. Vzdálenost vnějších kordů od okraje vzorku musí být minimálně 10 mm. [39]

Provedení zkoušky

Zkušební parametry pro všechny 3 vzorky jsou stejné. Vzorek je uchycen do spodní čelisti trhačího stroje (50 mm) tak, že část B je volná. Textilní kord, který bude vytrháván je upnut do horní čelisti trhačího stroje. Textilní kord se vytrhává ze směsi kolmo rychlostí 100 mm/min. Zkušební parametry pro všechny 3 vzorky jsou stejné:

Zkušební norma:	Univerzální tahová/tlaková zkouška
Typ stroje:	TT2810S
Snímač síly:	10 kN
Průtahoměr:	poz. příčná
Upínací přípravek:	ne
Zkušební prostor:	Spodní zkušební prostor
Rozměry vzorku:	D = 0,89 mm; h = 10 mm; m = 100 g
Zadání délek:	Le = 250 mm; Lc = 250 mm
Zkušební rychlosti:	V0 = 100 mm/min; V1 = 100 mm/min
Přepínací body:	F0 = 5N
Kritérium ukončení zkoušky:	F = 10000 N; dF = 90 %

Vyhodnocení zkoušky

Vytrhávací síla jednotlivých měření je zaznamenávána v N/50 mm. Záznam o zkoušce obsahuje typ a identifikaci zkoušeného vzorku, zkušební zařízení, počet jednotlivých měření, průměrnou hodnotu, směrodatnou odchylku a jakékoliv odchylky od zkušební metody. [39]

MĚŘENÍ č. 1 - POLYESTER

První měření jsem provedl na textilním kordu (polyester – 1440x2, D-95), který je pogumován směsí A. (Obr. 29)



Obr. 29 Vzorek č. 1 – polyester

Výsledky zkoušky

Tab. 7 Naměřené hodnoty „green adheze“ polyesteru

Měření	Datum	Čas	FH [N]
1	18.4.2011	9:15	43,28
2	18.4.2011	9:15	47,41
3	18.4.2011	9:15	50,06
4	18.4.2011	9:16	52,7
5	18.4.2011	9:16	52,04

Statistika a = 5

Tab. 8 Výpočet střední hodnoty pro polyester

	FH [N]
Střední hodnota	49,1
Standardní odchylka	3,85
Variační koeficient	7,84

MĚŘENÍ č. 2 - POLYAMID

Druhé měření jsem provedl na textilním kordu (polyamid 6,6 – 940x1, D-120), který je pogumován směsí B. (Obr. 30)



Obr. 30 Vzorek č.2 – polyamid 6,6

Výsledky zkoušky

Tab. 9 Naměřené hodnoty „green adheze“ polyamidu 6,6

Měření	Datum	Čas	FH [N]
1	18.4.2011	9:43	28,25
2	18.4.2011	9:43	27,92
3	18.4.2011	9:43	24,45
4	18.4.2011	9:43	27,59
5	18.4.2011	9:44	23,95

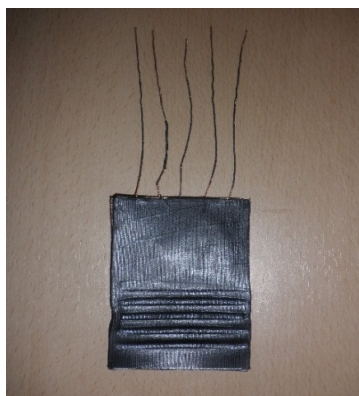
Statistika a = 5

Tab. 10 Výpočet střední hodnoty pro polyamid 6,6

	FH [N]
Střední hodnota	26,43
Standardní odchylka	2,02
Variační koeficient	7,79

MĚŘENÍ č. 3 - VISKÓZA

Třetí měření jsem provedl na textilním kordu (viskóza /angl. rayon/) – 1840x2, D-110), který je pogumován směsí C. (Obr. 31)



Obr. 31 Vzorek č.3 – viskóza (rayon)

Výsledky zkoušky

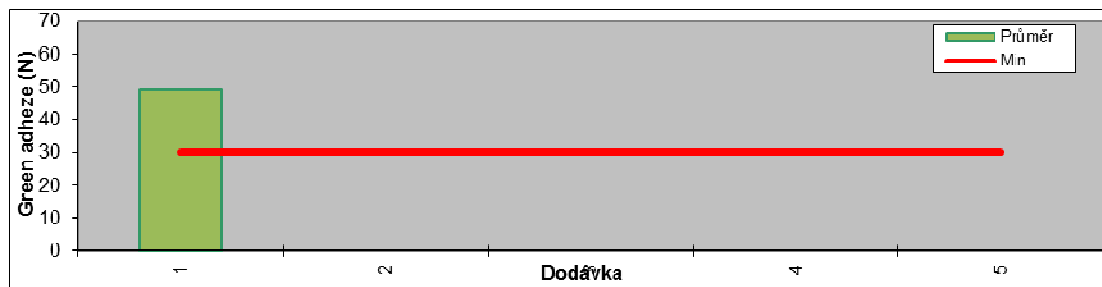
Tab. 11 Naměřené hodnoty „green adheze“ viskózy (rayonu)

Měření	Datum	Čas	FH [N]
1	18.4.2011	9:55	80,29
2	18.4.2011	9:55	64,92
3	18.4.2011	9:55	62,61
4	18.4.2011	9:56	64,43
5	18.4.2011	9:56	61,78

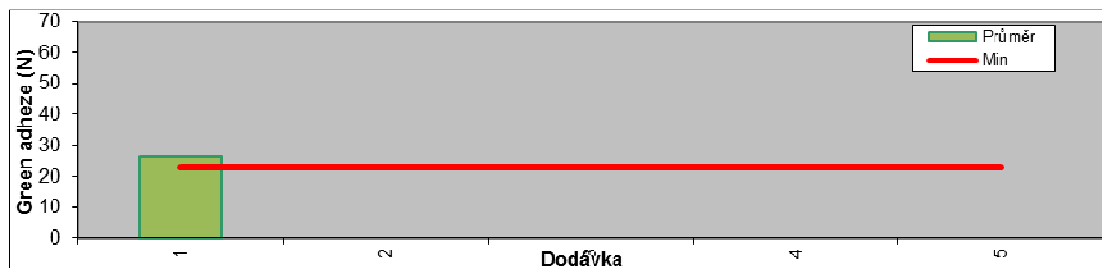
Statistika a = 5

Tab. 12 Výpočet střední hodnoty pro viskózu (rayon)

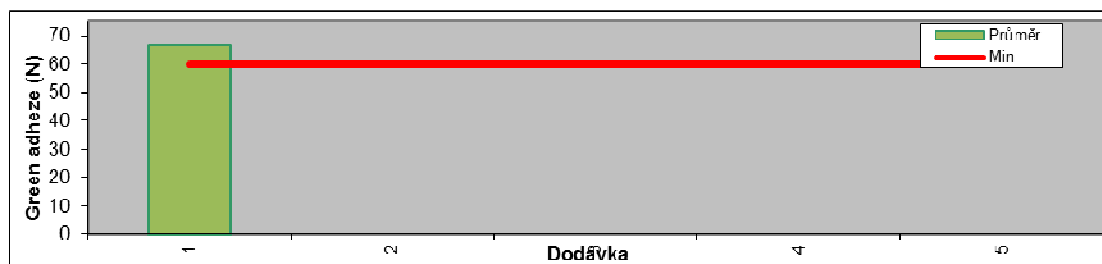
	FH [N]
Střední hodnota	68,81
Standardní odchylka	7,65
Variační koeficient	11,45

Porovnání výsledků z grafů

Graf 1 Naměřené hodnoty „green adheze“ polyesteru



Graf 2 Naměřené hodnoty „green adheze“ polyamidu 6,6



Graf 3 Naměřené hodnoty „green adheze“ viskózy

Z grafů vyplývá, že nejlepší adhezi kaučukové směsi k textilnímu kordu podle procentuální výše nad minimem adheze vykazuje polyester nánosovaný směsí A. (Graf 1) Následuje viskóza nánosovaná směsí C (Graf 3) a nejmenší procentuální navýšení nad minimum adheze jsem naměřil u polyamidu nánosovaného směsí B. (Graf 2)

To dokazuje, že velký vliv na adhezi textilních materiálů ke kaučukovým směsím mají kromě složení směsi také povrchy jednotlivých kordů.

7.2 Stanovení adheze u vulkanizovaných směsí s ocelovými kordy

Pro své měření jsem si vybral pouze jeden vzorek ocelového kordu, a to s konstrukcí 2x0,30 mm. Jedná se o nejpoužívanější ocelovou výztuž pro osobní radiální pláště. Měřil jsem pouze na jednom vzorku, neboť příprava vzorku ocelového kordu je mnohem náročnější než příprava vzorku textilního.

Pro stanovení hodnot adheze ocelových kordů ke kaučukovým směsím se používá velmi podobného systému měření jako u kordů textilních.

Tato metoda měření je platná ve všech výrobních závodech koncernu Continental a podléhá vnitřní koncernové normě, která je zařazena na listinu tzv. „secret company“.

PRINCIP MĚŘENÍ

Zařízení

Trhací stroj je stejný jako u stanovování adheze u textilních kordů.

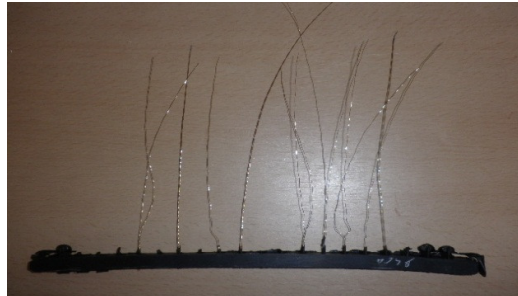
- trhací stroj s elektronickým snímačem síly a svěřacími čelistmi
- metr, pravítko
- jehla
- nůžky

Příprava vzorku

Příprava vzorku ocelového kordu pro stanovování adheze s kaučukovou směsí je podstatně složitější než příprava textilního vzorku.

Začíná se vložením pogumovaného ocelového kordu mezi dva díly nánosové směsi, kterými byl kord pogumován. Ty mají přesně definované velikosti. Seskládaný vzorek se lisuje ve speciální formě při teplotě 150°C po dobu 20 minut.

Po vylisování a zchladnutí vzorku se očistí jednotlivé ocelové kordy a vzorek je použitelný k měření adheze. (Obr. 32) [40]



Obr. 32 Vzorek č. 4 – ocelový kord konstrukce 2x0,30 mm

Provedení zkoušky

Zkušební vzorek je uchycen do speciální spodní čelisti trhacího stroje tak, že jednotlivé ocelové dráty jsou volné. Ocelový kord, který bude vytrháván je upnut do horní čelisti trhacího stroje.

Ocelový kord se vytrhává ze směsi kolmo rychlostí 100 mm/min.

Vyhodnocení zkoušky

Vytrhávací síla jednotlivých měření je zaznamenávána v N/50 mm.

Záznam o zkoušce obsahuje typ a identifikaci zkoušeného vzorku, zkušební zařízení, počet jednotlivých měření, průměrnou hodnotu, směrodatnou odchylku a jakékoliv odchylky od zkušební metody. [40]

Praktické měření

MĚŘENÍ č. 4 – OCELOVÝ KORD KONSTRUKCE 2x0,30 mm

Zkušební parametry pro měření adheze ocelového kordu ke kaučukovým směsím jsou stejné jako u kordů textilních.

Výsledky zkoušky

Tab. 13 Naměřené hodnoty adheze ocelového kordu

Měření	Datum	Čas	FH [N]
1	27.4.2011	17:15	433,36
2	27.4.2011	17:15	356,37
3	27.4.2011	17:16	394,37
4	27.4.2011	17:16	317,38
5	27.4.2011	17:16	401,97

Statistika $n = 5$

Tab. 14 Výpočet střední hodnoty pro ocelový kord

	FH [N]
Střední hodnota	380,69
Standardní odchylka	44,76
Variační koeficient	11,76

Graf



Graf 4 Naměřené hodnoty adheze ocelového kordu

Z naměřených výsledků vyplývá, že adheze ocelových kordů ke kaučukovým směsím je dostatečná. (Graf 4) Je to díky správnému adhezivnímu systému ve směsi i správné úpravě povrchu ocelových drátů.

ZÁVĚR

Pro výrobu automobilových pláště existuje velká řada kaučukových směsí a výztužných materiálů. Hlavním kritériem rozdělení jsou jejich fyzikálně-mechanické vlastnosti a oblast jejich použití v pneumatice.

Pro vyztužení pneumatiky se používají textilní a ocelové kordy různých konstrukcí a odlišné hustoty uspořádání jednotlivých nití či drátů. Pro textilní výztuhy se používají tři základní polymery (polyester, polyamid a viskóza). Pro ocelovou výztuž se používají ocelové dráty různé konstrukce.

Textilní a ocelové výztuže zajišťují vysokou pružnost pláště a výrazně zvyšují životnost pneumatiky. Jejich hlavní nevýhodou je zvyšování hmotnosti pláště a jejich složitá adhezivní úprava.

V praktické části jsou provedeny zkoušky na měření adheze textilních a ocelových výztuží. Tři nejpoužívanější zástupci byli vybráni z textilních výztuží a jeden zástupce z ocelových výztuží, které jsou nejčastěji používány ve výrobě firmy Barum Continental.

Měření adheze prokázalo, že všechny vzorky splňovali vnitřní normu společnosti Barum Continental, dokonce ji výrazně překračovali.

Z pohledu procentuálního překročení minima adheze dané vnitřní normou koncernu Continental, měl z textilních materiálů nejvyšší hodnotu adheze ke kaučukové směsi polyester, který byl nánosován kaučukovou směsí A. Druhou nejvyšší adhezi jsem naměřil u textilního kordu z viskózy, jež byla nánosována kaučukovou směsí C. Nejnižší, ale stále velmi dobrou adhezi vykázal polyamid, který byl gumován směsí B.

Vzorky mezi sebou můžeme jen stěží porovnávat, neboť každý kord má jiný povrch vláken a prochází různou impregnací. Taktéž každý z těchto zástupců výztužných materiálů se nánosuje jiným druhem směsi, jejíž složení se řídí právě druhem kordu a jeho vlastnostmi.

U vzorku ocelového kordu jsem naměřil vysokou adhezi s kaučukovou směsí. Adheze byla natolik vysoká, že se některá ocelová vlákna místo vytažení z kaučukové směsi přetrhla. Adheze ocelového vlákna ke kaučukové směsi byla tedy vyšší než jeho pevnost v tahu.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] ŠTĚPÁN, M., Gumárenská technologie VI – Teoretické základy, Praha, 1965, 378 s. ISBN 04-632-65.
- [2] FRANTA, I. a kolektiv., Gumárenská technologie I – Gumárenské suroviny, Praha, 1979, 606 s. ISBN 04-618-79.
- [3] PREKOP, Š. a kolektiv., Gumárska technológia I, Žilina, 1998, 282 s. ISBN 80-7100-483-9.
- [4] STOKLASA, K., Makromolekulární chemie II, Zlín, 88s.
- [5] BOSTRÖM, S., Kautschuk Handbuch, 4. vydání, Stuttgart, 1961, 416 s.
- [6] WIKIPEDIA [online]. 2011, [cit. 2011-05-06]. Dostupný z WWW: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Soubor:Latex_dripping.JPG>
- [7] GENT, A.N., Engineering with Rubber – How to design Rubber Components, New York, 1992, 334 s. ISBN 0-19-520950-8.
- [8] JERGYM.HIEDU [online]. 2011, [cit. 2011-05-06]. Dostupný z WWW: <<http://www.jergym.hiedu.cz/~canovm/polymery/polymera/pbdstk.gif>>
- [9] PREKOP, Š. a kolektiv., Gumárska technológia II, Trenčín, 2003, 371 s. ISBN 80-88914-85-x.
- [10] WIKIPEDIA [online]. 2011, [cit. 2011-05-07]. Dostupný z WWW: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Polybutadien>>
- [11] MALÁČ, J., Gumárenská technologie, Zlín: UTB Zlín, 2005, 142 s.
- [12] DUCHÁČEK, V., Gumárenské suroviny a jejich zpracování, 3. přeprac. vyd. Praha, 1999. 200 s. ISBN 80-7080-352-5.
- [13] FRANTA, I., Zpracování kaučukových směsí a vlastnosti pryže, Praha, 1969, 537 s. ISBN 04-626-69.
- [14] BARUM CONTINENTAL, Gumárenská technologie, Otrokovice: Continental, 2008, 100s.
- [15] JAMPASUT, P., Pneumatiky a kaučuk – jejich vztahy a budoucí scénáře, *Tire Technology International*, 2001, The Annual Review, s. 98 – 101. ISSN 0969-7217.
- [16] BOZPINFO [online]. 2011, [cit. 2011-05-07]. Dostupný z WWW: <http://www.bozpinfo.cz/win/obrazek/nanozp10_3.jpg>

- [17] ITA, P., Spotřeba sazí, *Tire Technology International*, 2005, 3, s. 56. ISSN 6598-5248.
- [18] WANG, M. J. a kolektiv., Poslední vývoj nových plniv pro pneumatiky, *Tire Technology International*, 2002, The Annual Review, s. 54-59. ISSN 4792-0658.
- [19] FT.UTB. [online]. 2011, [cit. 2001-05-08]. Dostupný z WWW:
<http://web.ft.utb.cz/cs/docs/3_LABORATORN__CVICEN__MONSANTO.pdf>
- [20] HEINISCH, K. F., Dictionary of Rubber, Londýn, 1974, 545 s. ISBN 0-85334-568-6.
- [21] JAHELKA, M., Gumárenské stroje a zařízení, Praha, 1965, 297 s. ISBN 04-618-65.
- [22] ŠVÉDOVÁ, J., Technické textilie, Praha, 1978, 456 s. ISBN 06-150-78.
- [23] FOLTÝN, J., Příruční tabulky pro chemiky – vláknaře. Praha, 1975, 202 s. ISBN 04-627-75.
- [24] KEBL, F., Technologie chemických vláken. Praha, 1977, 316 s. ISBN 04-607-77.
- [25] JONES, G., Adheze aramidových kordů. *Tire Technology International*, 2006, 6-7, s. 20. ISSN 3468-1024.
- [26] CHEN, B., Materiálová charakterizace výztužných kordů. *Tire Science and Technology*, 2004, 32, s. 2-22. ISSN 3345-1007.
- [27] AGRETI, S., Vývoj tkaniny nepogumovaného ocelového kordu pro vyztužení pneumatik. *Tire Technology International*, 2001, The Annual Review, s. 20-22. ISSN 7963-0587.
- [28] GORONZY, F., Systém automatické kontroly ocelového kordu. *Tire Technology International*, 2004, The Annual Review, s. 112-115. ISSN 3159-4774.
- [29] WENNEKES, W. B., Adhesion of RFL-Treated Cords to Rubber, Twente, 2008, 172 s. ISBN 978-90-365-2588-6.
- [30] JEON, G. S. a kolektiv., Adhesion between rubber compounds and ternary-alloy-coated steel cords. Part II: Effects of sulfur and cobalt salt in rubber compounds. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2005, 19, 15, s. 1325-1348. ISSN 0169- 4243.
- [31] FT.VSLIB. [online]. 2011, [cit. 2011-05-08]. Dostupný z WWW:
<http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/files/20061005/9-synteticka_vlakna.pdf>
- [32] FT.VSLIB. [online]. 2011, [cit. 2011-05-08]. Dostupný z WWW:
<http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/files/chemicka_vlakna.pdf>

- [33] MLEZIVA, J., Polyestery – jejich výroba a zpracování. Praha, 1978, 503 s.
ISBN 04-618-78.
- [34] JEON, G. S., Adhesion Between Rubber Compounds Containing Various Adhesion Promoters and Brass-Plated Steel Cords. Part I. Effect of Sulfur Loading in Rubber Compounds. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2008, 12, 22, s. 1223-1253. ISSN 0169-4243.
- [35] SAJITH, P. a kolektiv., Synthesis of cobalt complexes and their evaluation as an adhesion promoter in a rubber-steel wire system. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2005, 19, 16, s. 1475-1491. ISSN 0169-4243.
- [36] DATTA, R. a kolektiv., Improved Hysteresis and Adhesion to Steel Cord by Using Chemically Activated Aramid Fiber. *KGK-Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 2008, 11, 61, s. 580-583. ISSN 0948-3276.
- [37] DATTA, R., Mechanistic study on the role of sulfurized para-aramid short fibers in rubber to brass adhesion. *Rubber Chemistry and Technology*, 2007, 2, 80, s. 296-310. ISSN 0035-9475.
- [38] LABCONTROL [online]. 2011, [cit. 2011-05-09]. Dostupný z WWW:
<<http://www.labcontrol.cz/dvou/FS300.html>>
- [39] SLOVÁK, L., Stanovení “green adheze” nevulkanizovaných pogumovaných kordů. Otrokovice: Continental, 2011, 7 s. ZP 271000209.
- [40] HRADILOVÁ, A., Zkoušení pogumovaných ocelových kordů. Otrokovice: Continental, 2011, 2 s. PI 271001001.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

NR	přírodní kaučuk
T_g	teplota skelného přechodu
SBR	buteadienstyrenový kaučuk
BR	butadienový kaučuk
IR	isoprenový kaučuk
dsk	díly na sto dílů kaučuku
phr	parts per hundred rubber
SiO_2	oxid křemičitý
ZnO	oxid zinečnatý
MgO	oxid hořečnatý
PbO	oxid olovnatý
CdO	oxid kademnatý
ZnS	sulfid zinečnatý
Cu_xS	sulfidy mědi
UV	ultrafialové záření
PAD	polyamid
PA 6, 66	polyamid 6, polyamid 66
PES	polyester
FIFO	first in first out
RF	resorcinaldehyd
RFL	resorcinaldehydový roztok
R/HMMM	resorcin/hexamethoxymethylmelamin

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 cis-1,4-polyisopren [4].....	11
Obr. 2 Čepování latexu [6]	12
Obr. 3 Butadienstyrenový kaučuk [8]	13
Obr. 4 cis- 1,4 polybutadien [10]	14
Obr. 5 Butyl kaučuk [11].....	15
Obr. 6 Struktura sazí [16]	18
Obr. 7 Vulkanizační křivka [19]	22
Obr. 8 Hlavní části dvouválce [14]	24
Obr. 9 Hlavní části hnětiče	25
Obr. 10 Schéma základového hnětiče	26
Obr. 11 Schéma hnětiče pro míchání finálních směsí.....	27
Obr. 12 Vytlačovací stroj [14]	27
Obr. 13 Válcování fólií na tříválcí [14].....	28
Obr. 14 Sdružování fólií na tříválcí.....	29
Obr. 15 Válcování vnitřní gumy	29
Obr. 16 Textilní kord.....	31
Obr. 17 Příklady ocelových kordů	33
Obr. 18 Vady v uspořádání ocelového kordu	34
Obr. 19 Princip nanášení kaučukové směsi na čtyřválcí	35
Obr. 20 Linka pro oboustranné nánosování textilního kordu	36
Obr. 21 Pogumovaný textilní kord.....	37
Obr. 22 Linka pro oboustranné nánosování ocelového kordu	38
Obr. 23 Pogumované ocelové kordy	38
Obr. 24 Příčný řez a povrch vlákna PA 66 [31].....	43
Obr. 25 Příčný řez a povrch viskózového vlákna [32].....	44
Obr. 26 Polyesterové vlákno před a po aktivaci alifatickými aminy [32].....	45
Obr. 27 Dvousloupový čelistový trhací stroj TIRA FS300 [38]	50
Obr. 28 Schematické znázornění seskládání vzorků tex. kordu [39].....	51
Obr. 29 Vzorek č. 1 – polyester	53
Obr. 30 Vzorek č.2 – polyamid 6,6.....	54
Obr. 31 Vzorek č.3 – viskóza (rayon)	55
Obr. 32 Vzorek č. 4 – ocelový kord konstrukce 2x0,30 mm.....	58

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Hlavní rozdíly mezi emulzním a roztokovým SBR [3]	13
Tab. 2 Složení typické kaučukové směsi na 100 dílů kaučuku [2]	16
Tab. 3 Standartní složení RFL roztoku pro 2-stupňovou impregnaci [9].....	42
Tab. 4 Složení impregnačního roztoku (12%) pro viskózní kordy [9]	44
Tab. 5 Standartní impregnační systém pro polyesterové kordy[9]	45
Tab. 6 Standartní impregnační systém pro aramidové kordy [9].....	46
Tab. 7 Naměřené hodnoty „green adheze“ polyesteru	53
Tab. 8 Výpočet střední hodnoty pro polyester.....	53
Tab. 9 Naměřené hodnoty „green adheze“ polyamidu 6,6.....	54
Tab. 10 Výpočet střední hodnoty pro polyamid 6,6.....	54
Tab. 11 Naměřené hodnoty „green adheze“ viskózy (rayonu)	55
Tab. 12 Výpočet střední hodnoty pro viskózu (rayon).....	55
Tab. 13 Naměřené hodnoty adheze ocelového kordu	59
Tab. 14 Výpočet střední hodnoty pro ocelový kord.....	59

SEZNAM GRAFŮ

Graf 1 Naměřené hodnoty „green adheze“ polyesteru	56
Graf 2 Naměřené hodnoty „green adheze“ polyamidu 6,6.....	56
Graf 3 Naměřené hodnoty „green adheze“ viskózy (rayonu).....	56
Graf 4 Naměřené hodnoty adheze ocelového kordu	59