

Optimalizace množství PUR pojiva ve směsi

Bc. Zuzana Šudrlová, DiS.

Diplomová práce
2012



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2011/2012

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Bc. Zuzana ŠUDRLOVÁ, DiS.

Osobní číslo: T09627

Studijní program: N 2808 Chemie a technologie materiálů

Studijní obor: Technologie a management

Téma práce: Optimalizace množství PUR pojiva ve směsi

Zásady pro vypracování:

Vypracujte rešerši na dané téma na základě zdrojů z impaktovaných časopisů, knih a internetu, na základě získaných poznatků zhodnoťte momentální stav, navrhněte experimenty a hodnocení vzorků pro získání nových výsledků.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

[1] KUTA, Antonín. Technologie a zařízení pro zpracování kaučuků a plastů. 1. vyd. [s.l.] : VŠCHT Praha, 1999. 203 s. ISBN 80-7080-367-3.

[2] DUCHÁČEK, Vratislav. Polymery – výroba, vlastnosti, zpracování, použití.. [online] 2. vyd. [s.l.] : VŠCHT Praha, 2006. 280 s. Dostupný z WWW:

<http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-80-7080-617-6/pages-img/001.html>. ISBN 80-7080-617-6.

[3] STOKLASA Karel, Makromolekulární chemie II. – Polymerní materiály. Skripta UTB Zlín 2006.

impaktované časopisy a další dle doporučení vedoucího práce

Vedoucí diplomové práce:

doc. Ing. Dagmar Měřínská, Ph.D.

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce:

10. února 2012

Termín odevzdání diplomové práce:

14. května 2012

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/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 diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/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 diplomovou/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 – diplomovou/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 diplomové/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 diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/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

.....

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.*

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 vzdělávacího zařízení (školní dílo).*

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 vyšší výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.*

ABSTRAKT

Předložená diplomová práce je zaměřená na možnost využití pryžového recyklátu, především z EPDM a SBR kaučuků pro výrobu pružných sportovních povrchů. Cílem práce bylo určit podle různých hledisek optimální koncentraci pojiva dle podkladů od poskytovatele vzorků. V experimentální části jsou analyzovány vzorky z EPDM a MS recyklátu od firmy TENNIS ZLÍN a.s. Z pryžové drti byly připravovány směsi s rozdílným obsahem PUR pojiva. Byly použity dva druhy PUR pojiva, typu: R352 používané pro vnitřní aplikace a S131 87 používané pro venkovní aplikace. Celkem bylo připraveno a analyzováno 32 směsí s osmi různými koncentracemi pojiva. U směsí byly měřeny fyzikální a mechanické vlastnosti a následně vyhodnoceny nejvhodnější koncentrace PUR pojiva pro jednotlivé směsi. Bylo také provedeno urychlené stárnutí. Metody měření byly zvoleny v rámci možností vybavení laboratoří fakulty technologické na UTB Zlín.

Klíčová slova: pryžový odpad, zpracování a využití pryžového recyklátu, SBR a EPDM kaučuk, PUR pojivo

ABSTRACT

Presented diploma thesis is focused on the possibility of the re-using of rubber waste pellets especially coming from SBR and EPDM for the preparation of desks for sportive elastics surfaces. The aim of work was to find the optimal amount of PUR binder based on the information obtained from the provider of samples of waste. In the experimental part the samples EPDM and SBR mixtures were evaluated, obtained from the company TENNIS ZLÍN. Different mixtures with the various content of binder were prepared. Two types of binder were studied - R352 for inside applications and S131 87 for outside applications. Generally, 32 mixtures with 8 concentrations were prepared and evaluated. Mechanical and physical properties were observed. More over the process of accelerated aging was used. All the evaluation was chosen based on the equipment of UTB.

Keywords: rubber waste, re-working and re-using of rubber waste pellets, SBR and EPDM rubber, PUR binder

Poděkování

Ráda bych poděkovala vedoucí práce doc. Ing. Dagmar Měřínské, Ph.D. za odborné rady, diskuse, poskytnuté konzultace a cenné informace a připomínky při zpracování DP.

Poděkování patří také Ing. Aleně Kalendové, Ph.D. za odborné rady a konzultace při zpracování experimentální části DP, dále panu Svatopluku Mačákovi za odborné rady a pomoc při měření zkoušek a Ing. Magdě Janošíkové za poskytnuté vzorky od firmy TENNIS ZLÍN a.s.

Největší poděkování patří manželovi, dcerce Laurce a rodině za trpělivost, podporu a pomoc při studiu.

Prohlašuji, že jsem na diplomové práci pracovala samostatně a použitou literaturu jsem citovala. V případě publikace výsledků, je-li to uvedeno na základě licenční smlouvy, budu uvedena jako spoluautorka.

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

Ve Zlíně

.....

Podpis studenta

OBSAH

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČÁST	10
1 ZPRACOVÁNÍ ODPADŮ	11
1.1 ZPRACOVÁNÍ POLYMERNÍHO ODPADU	12
1.2 ZPRACOVÁNÍ PRYŽOVÉHO ODPADU	14
1.2.1 Kryogenní drcení	14
1.2.2 Stroje pro drcení a mletí pryžového odpadu	15
2 CHARAKTERISTIKA PRYŽOVÉHO ODPADU	17
2.1 PRYŽ	17
2.1.1 Kaučuková směs	19
2.1.2 Kaučuk	19
2.1.2.1 SBR kaučuk	20
2.1.2.2 EPM, EPDM kaučuky	21
3 ZHODNOCENÍ PRYŽOVÉHO ODPADU	23
3.1 NEDESTRUKTIVNÍ ZPŮSOB ZHODNOCENÍ PRYŽOVÉHO ODPADU	23
3.2 DESTRUKTIVNÍ ZPŮSOB ZHODNOCENÍ PRYŽOVÉHO ODPADU	24
3.2.1 Regenerace pryže	25
3.2.1.1 Výroba regenerátu	25
3.2.1.2 Využití regenerátu	27
3.2.2 Technologie pro zpracování EPDM odpadu na regenerát	27
3.2.2.1 Využití regenerátu EPDM pro výrobu TPE	28
3.2.3 Recyklace pneumatik	29
3.2.3.1 Aplikace recyklátu z pneumatik	31
4 VYUŽITÍ PRYŽOVÉHO RECYKLÁTU	32
4.1 POJIVO PRO PRYŽOVÝ RECYKLÁT	33
4.1.1 Polyuretany	34
4.1.1.1 Diizokyanáty	34
4.1.1.2 Polyhydroxysloučeniny	35
4.1.2 Polyuretanová pojiva a lepidla	36
4.1.2.1 Polyuretanové lepidlo SL – 8076	39
4.2 KONKRÉTNÍ APLIKACE PRYŽOVÉHO RECYKLÁTU	40
4.2.1 Pružné prvky v konstrukcích železničních tratí	40
4.2.2 Plnivo pro asfalt – výroba gumoasfaltu	41
4.2.3 Desková, zámková dlažba z pryžového recyklátu	43
4.2.4 Povrchy dětských a sportovních hřišť - aplikace EPDM, SBR granulátu	44
4.2.4.1 Litý bezpečnostní povrch SmartSoft	45
4.2.4.2 Bezpečnostní tlumící povrchy NORA	47
5 CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE	50
II PRAKTICKÁ ČÁST	51

6	POUŽITÉ MATERIÁLY A PŘÍPRAVA LABORATORNÍCH VZORKŮ	52
6.1	BARVENÝ GRANULÁT Z3 – R ,G	52
6.2	PUR POJIVO	53
6.3	PŘÍPRAVA LABORATORNÍCH VZORKŮ	54
6.3.1	Postup výroby vzorků:	54
7	EXPERIMENTÁLNÍ METODY A POSTUPY	57
7.1	FTIR - INFRAČERVENÁ ABSORPČNÍ SPEKTROSKOPIE	57
7.1.1	Metoda ATR – metoda zeslabené reflektance	57
7.2	SÍTOVÁ ANALÝZA	58
7.3	ZKOUŠKY PRO HODNOCENÍ MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ	59
7.3.1	Tahové zkoušky	59
7.3.2	Stanovení trvalé deformace v tlaku	60
7.3.3	Stanovení tlakových vlastností - σ_x	61
7.3.4	Stanovení odrazové pružnosti	63
7.3.5	Xenotest	64
8	DISKUSE A VÝSLEDKY	65
8.1	VYHODNOCENÍ FTIR	65
8.2	VYHODNOCENÍ SÍTOVÉ ANALÝZY	70
8.3	VÝSLEDKY ZKOUŠEK PRO HODNOCENÍ MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ	71
8.3.1	Vyhodnocení tahové zkoušky	71
8.3.2	Vyhodnocení trvalé deformace v tlaku	73
8.3.3	Vyhodnocení tlakových vlastností	76
8.3.4	Vyhodnocení odrazové pružnosti	78
8.3.5	Vyhodnocení Xenotestu	80
	ZÁVĚR	87
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	89
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	94
	SEZNAM OBRÁZKŮ	96
	SEZNAM TABULEK	98
	SEZNAM GRAFŮ	99

ÚVOD

Polymerní materiály se především díky svým mechanickým a bariérovým vlastnostem staly neodmyslitelnou součástí moderního života. Dynamický růst výroby polymerů v posledních letech zásadním způsobem ovlivnil technický rozvoj lidské společnosti. S jejich stoupající spotřebou se zřetelně ukazuje, že zejména u výrobků s krátkodobou životností se odolnost polymerů k vnějšímu prostředí, ceněná hlavně při aplikaci, stává nevýhodou v okamžiku, jakmile výrobek doslouží a stane se odpadem. Pro každou technicky vyspělou zemi je nezbytností předcházet vzniku negativních důsledků ekonomického vývoje na její vývoj ekologický. Do této oblasti patří i problematika nakládání s odpady. Prevence vzniku odpadů je výhodná i z ekonomického hlediska, a to především ve snižování nákladů na odstraňování odpadů, snížení energetických nákladů, v úsporách surovin a ve zvýšení konkurenceschopnosti výrobků.

Stále rostoucí odpady z pryže a zpříšňující se ekologické předpisy Evropské Unie jsou hlavním podnětem k hledání uplatnění a využití tohoto odpadu. Doposud asi nejlepší ekonomické a ekologické řešení představuje spalování vyřazených pneumatik v cementárnách a elektrárnách. Nelze však pominout nebezpečí exhalací a spalování a plýtvání drahé suroviny. Odpadní pryž, která není zpracována na regenerát, je energeticky zhodnocena ve formě paliva. Pryž totiž představuje i ve stádiu odpadu cenný zdroj energie. Pro energetické využití odpadní pryže hovoří především její vysoká výhřevnost, přesto spalování odpadní pryže není řešením z hlediska dlouhodobé perspektivy. Pryžový odpad by se v budoucnosti mohl stát hojně využívanou surovinou v chemickém průmyslu. Zkoumané a postupně realizované pyrolýzní procesy, jejichž výsledkem mohou být pyrolýzní oleje nebo regenerované saze, jsou toho jasný důkazem.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 ZPRACOVÁNÍ ODPADŮ

Zpracování odpadu plastů se dnes stává nejenom ekonomickým, ale především ekonomickým problémem. Se vzrůstající produkcí plastů narůstá ve vyspělých zemích problém jejich zpracování. Hromadící se odpad na skládkách vede k znečišťování životního prostředí a navíc při poměrně vysoké ceně ropy, která je výchozí surovinou pro většinu plastů, je i národohospodářskou ztrátou. Je to do určité míry především vysoká cena plastů, která vede řadu zpracovatelů plastů a výrobců strojů pro zpracování plastů, aby se zabývali zpracováním odpadu plastů.

Veškerá výrobní i nevýrobní činnost společnosti je doprovázena vznikem odpadů. Jejich využívání nebo odstraňování je tedy prvořadým úkolem, jak z hlediska životního prostředí, tak z hlediska ekonomického. Odpady vznikají ve společenské sféře (služby, domácnost, obchod) nebo výrobní sféře (zemědělské, průmyslové, stavební).

Odpady ze společenské sféry (*komunální odpady*) se odstraňují převážně skládkováním, jejich část lze využít také jako druhotné suroviny (sklo, papír, textil). Komunální odpad obsahuje malé množství nebezpečných látek, avšak změny životního stylu vedou k jeho neustálému narůstání, proto se zřejmě brzy nakládání s komunálním odpadem bude řídit stejnými pravidly jako nakládání s nebezpečným odpadem.

Výrobní odpady vznikají ve všech průmyslových odvětvích. Odpady se vyskytují většinou na skládkách nebo přímo v areálu. Většinu odpadu z průmyslu lze zařadit mezi nebezpečné odpady. Hlavním zdrojem nebezpečného odpadu je chemický průmysl. Nebezpečné odpady vznikají především při zpracování ropy a dehtů, při výrobě organických a anorganických chemikálií, při výrobě nátěrů a barev, při galvanickém pokovování atd. Omezení znečišťování životního prostředí chemikáliemi je jedním z nejdůležitějších požadavků dnešní doby. [1,2]

1.1 Zpracování polymerního odpadu

Vývojové trendy ukazují, že objem plastových odpadů se bude spíše zvětšovat než zmenšovat, ale není pochyb o tom, že půjde o nepřehlédnutelné materiálové souvislosti, které by mohly v budoucnu odlehčit čerpání neobnovitelných zdrojů. Řešení není však jednoduché a vyžaduje komplexní přístup. V současné době existuje řada zařízení, která umožňují zpracovat odpad na regenerát, popřípadě na různé jiné výrobky, za přijatelných ekonomických podmínek. Zpracování odpadu závisí na stupni jeho znečištění. Je zřejmé, že zpracování odpadu je tím složitější a finančně náročnější, čím vyšší je jeho stupeň znečištění.

Odpad může v podstatě vzniknout již při výrobě. Jedná se o zmetky, přetoky, odřezy atd. Polymerní odpad je podle možností zpracování možné buď, zhodnotit nebo odstranit. Jedná se o surovinové nebo energetické zhodnocení. Energetické zhodnocení polymerních odpadů se týká využití jejich energetické hodnoty spalováním pro výrobu tepla nebo elektřiny. Při surovinovém zhodnocení se většinou jedná o směsný polymerní odpad, který je tepelným nebo hydrolytickým rozkladem, eventuálně chemickým postupem přeměněn na základní suroviny chemického průmyslu nebo na palivo. [2,3,4]

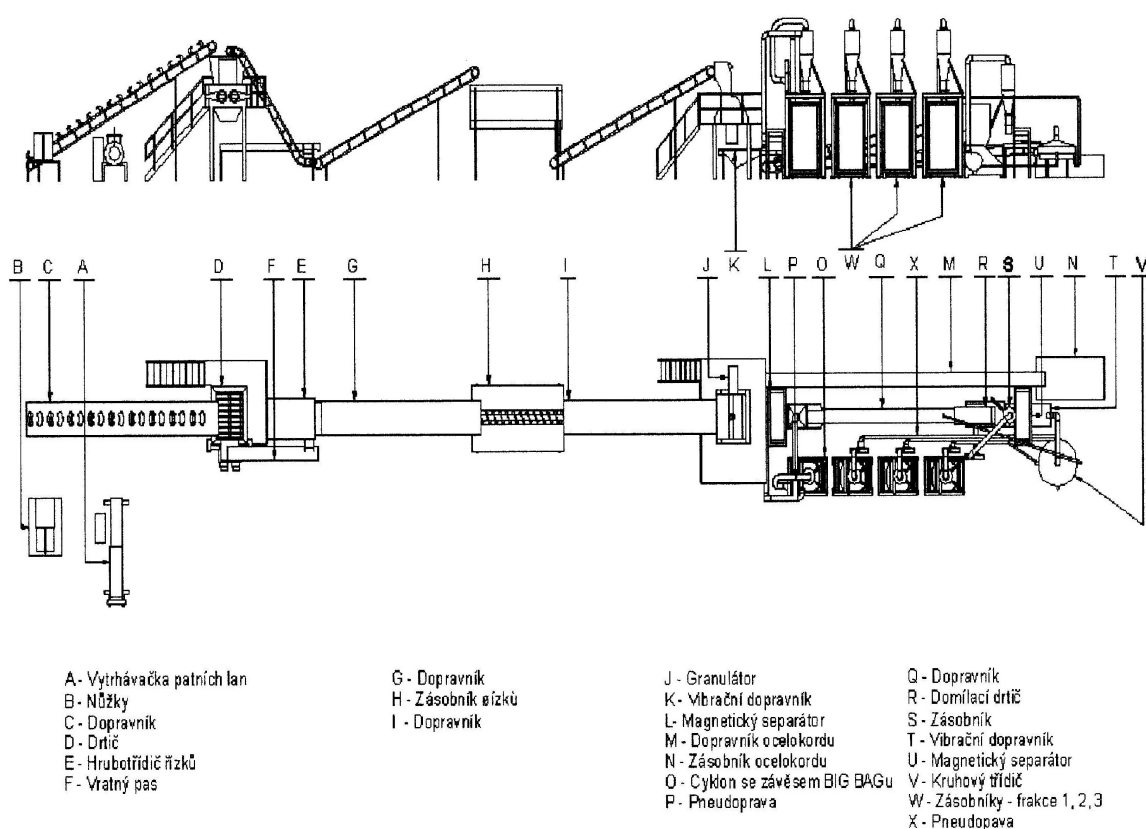
Rozdělení polymerních odpadů:

- technologický – pochází z určité technologické operace a obsahuje pouze jeden polymerní materiál.
- průmyslový – pochází z více technologických operací a obsahuje více polymerních materiálů.
- uživatelský – jedná se o výrobky z polymerních materiálu, které dosloužily a staly se odpadem.

Zpracování technologického odpadu je většinou záležitostí výrobních nebo zpracovatelských závodů. Při zpracování průmyslového odpadu, pokud se nerecykluje jako směsný, je nezbytné, aby se třídil už během výroby. V další fázi následuje drcení a homogenizace, aby byl proces ekonomicky účelné sestavit produktivní zpracovatelskou linku. Zpracování uživatelského odpadu bývá komplikovanější, neboť bývá různě znečištěn, proto velmi záleží na

sběru a třídění materiálu. Polymerní odpad se musí rozdrtit a rozemlít a to do té míry, aby jej bylo znovu možné zpracovat.

Z ekologického hlediska se jako nejpříjemnější forma nakládání s odpady jeví jejich recyklace, tj. proces, při kterém jsou použité výrobky sbírány, tříděny, zpracovány a materiál z nich získaný vrácen do užívání. Z polymerních materiálů se to týká především termoplastických a pryžových odpadů. [2,3]



Obr. 1. Recyklační linka DRH 1600 pro zpracování pryžového odpadu

Recyklační linka je vhodná pro zpracování osobních i nákladních pneumatik a libovolného pryžového odpadu (hadice, těsnění, dopravní pásy, rohože, závěsy). Hlavní články linky jsou vytrhávačka patních lan, diskový tříděč, pásové dopravníky a řízkovač, který zpracovává vstupní surovinu na řízků o velikosti 50 x 50 až 50 x 400 mm. Kapacita linky je nastavena na zpracování 4 až 5 tun odpadu za hodinu. [5]

Recyklace může být rozdělena z několika hledisek:

- **primární recyklace** – proces, při kterém materiál získaný z polymerního odpadu, má stejné nebo podobné vlastnosti jako materiál původní.
- **sekundární recyklace** – proces, při kterém materiál získaný z polymerního odpadu má vlastnosti značně odlišné od původního.
- **fyzikální recyklace** – při níž se získává nový materiál z odpadu, aniž by probíhala chemická reakce
- **chemická recyklace** – jedná se o chemický rozklad tříděného odpadu na nízkomolekulární sloučeniny nebo i monomery, z nichž se chemickými procesy vyrobí nový materiál. [6]

1.2 Zpracování pryžového odpadu

Plastové i pryžové odpady jsou většinou použitelné až v rozdrčeném stavu. Získaná drť se třídí v soustavě sít mezi jednotlivými fázemi rozměňování. Spotřeba energie při drcení je dána vlastnostmi polymerního odpadu a požadovanou jemností drtě. Při drcení dochází nejprve k destrukci ve slabších místech struktury materiálu. Při destrukci jemnějších částic a získávání menších rozměrů vzrůstají i nároky na spotřebu energie a současně se zvětšuje přeměna mechanické energie na teplo, které přejímá drť, drtící zařízení a okolí. Odváděním tepla, které vzniká při drcení, lze zabránit povrchové degradaci částic polymeru a dosáhnout efektivního využití drtícího zařízení. Obvykle je nutné chlazení. Minimální velikost prášku 600 μm při konvenčním drcení, respektive 100 μm při použití chlazení. [6]

1.2.1 Kryogenní drcení

Jedná se o drcení v podchlazeném stavu, zvláště výhodné u polymerních materiálů s viskoelastickými až elastickými vlastnostmi a především se uplatňuje při drcení pneumatik. Tyto materiály vlivem pružných deformací znemožňují drcení za normálních podmínek a mechanická energie přiváděná do drtícího stroje je jen v malé míře využita na zmenšování velikosti

částic. Větší část mechanické energie se přemění na teplo, což omezuje jemné mletí a negativně ovlivňuje výsledný produkt. Velkou předností kryogenní techniky je možnost mletí ojetých pneumatik s ocelovou výztuží. Jemnější drcení a dokonalá separace ocelových a textilních výztuží umožňují rozšířit zpětné využití práškové frakce v gumárenském průmyslu. Pro kryogenní drcení odpadu pryže a především pneumatik je rozšířen chladicí systém s kapalným dusíkem. Hrubé frakce drti jsou chlazeny pod teplotou skelného přechodu, u pryže - 80 °C. V tomto stavu je pryž křehká a snadno se drtí na drobné částice. Navíc se mnohem lépe separuje od ocelových a textilních výztuží. [7,8,9]

1.2.2 Stroje pro drcení a mletí pryžového odpadu

1) drtiče

Slouží pro hrubé drcení velkých kusů odpadů na menší částice o velikosti několika desítek milimetrů. Obvykle se používají jednohřídelové nebo dvouhřídelové drtiče, které stříhají a drtí materiál pomocí segmentů na hřídelích, které se pomalu otáčejí proti sobě. Výstupem z drtiče jsou proužky nebo kousky odpadu, jejichž velikost závisí na charakteru vstupního odpadu a na šíři segmentů. Pro drcení pneumatik jsou vhodné dvouhřídelové drtiče.

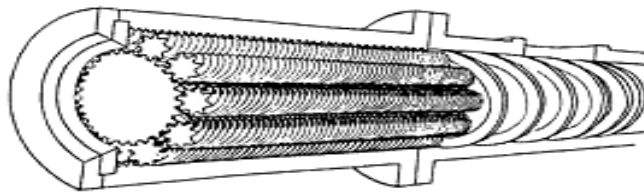
2) mlýny

Mlýny jsou určeny pro jemné drcení odpadu. Výsledná velikost částí 0,1 - 0,5 mm. Mletí je prováděno konvenčním způsobem nebo s chlazením (vodou nebo kryogenně – kapalným dusíkem).

Rozdělení:

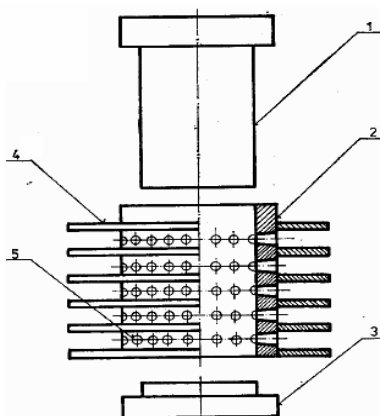
- Nožové mlýny - určeny pro textilní a pryžový odpad s menší tvrdostí. Při mletí dochází zejména k působení stříhových sil. Namletá drť propadáva sítím, jehož hustotou je dána velikost částic.

- Kuželové mlýny - určeny především pro pryžový odpad spojený s odpadem textilním (pneumatiky). Pryžový odpad je odírán kuželovým statorem a rotorem a oddělován od textilní části.
- Kladivové mlýny – určeny pro křehký tvrdý materiál, při mletí je využita hybnost nožů ve tvaru kladiva, která jsou výkyvně uložena na rotoru.
- Šnekové mlýny – jsou určeny pro směsování jemné drti s dalšími přísadami a mechanickou plastifikaci za působení intenzivního smykového namáhání. Hlavní využití při tvorbě regenerátu, tedy při opětovné výrobě nového pryžového výrobku.



Obr. 2. Šnekový mlýn

- Hydraulické protlačování – tato metoda je založena na velké tlakové síle, která je vyvinuta axiálním posuvem hydraulického pístu v prostoru válce, kde dochází k deformaci a protlačování pryžového odpadu otvory ve stěně pracovního válce. Určitá část kordových a ocelových vláken se přetrhne již v tlakovém prostoru a vystupuje spolu s pryžovými výtlačky otvory ve stěně válce. Podstatná část ocelových výztuží a patní lanka vytvoří v čelní zátce slisovanou skruž, kterou je potřeba v určitých intervalech odstraňovat. Pryžové výtlačky, které mají různé tvary a rozměry je nutné dále zpracovávat konvenční nebo kryogenní technikou. [6,8,9]



popis: 1 – hydraulický píst, 2 - tlakový válec, 3 – čelní zátka, 4 – obvodní lišta, 5 – otvory v tlakovém válci

Obr. 3. Schéma hydraulického protlačování

2 CHARAKTERISTIKA PRYŽOVÉHO ODPADU

Ekonomická hodnota pryžového odpadu byla uznávána již před půldruhým stoletím, krátce po objevu vulkanizace kaučuku. Ten předznamenal nejen prudký rozvoj gumárenského průmyslu, ale i procesů nazývaných regenerace pryže. I když je tento pojem široce využíván, je třeba zdůraznit, že žádným z regeneračních postupů nelze získat z pryžového odpadu původní kaučuk. [4,7]

Pryžový odpad, podobně jako odpad z plastů, se dnes stává světovým problémem. Pryžový odpad vzniká při výrobě, zpracování nebo používání pryžových surovin, polotovarů a výrobků. Pryžový odpad a opotřebované pneumatiky jsou neustále diskutovaným odpadem, především pro svoji objemnost a technicky náročnou recyklovatelnost. Pryžový odpad způsobuje zátěž pro životní prostředí. Ekologické nebezpečí pryžového odpadu spočívá především v jeho pomalé biodegradaci a silné hořlavosti. Při hoření vznikají toxické plyny, dým a toxické látky (sloučeniny olova, baria, zinku, antimonu a selenu).

Zdrojem pryžových odpadů je především výroba a použití pneumatik, dopravníkové pásy, klínové řemeny, hadice, těsnění, lehčená pryž, technická pryž, duše, odpad z výrob, obuv, máčené zboží, rohože, pláště kabelů, ochranné oděvy a masky.

Největší podíl z produkce odpadní pryže tvoří v ČR opotřebované pneumatiky a jejich odřezky (61 %) a odpad z pryže (39 %). [6,10]

2.1 Pryž

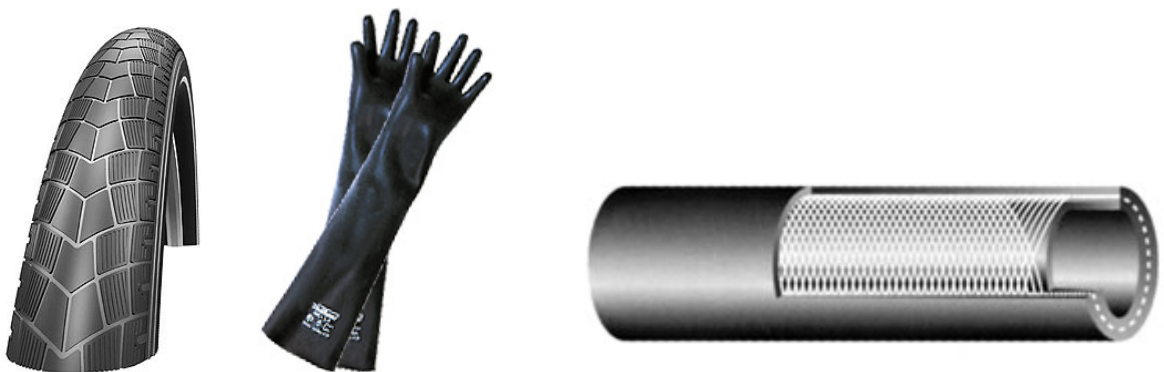
Pryž je polymerní materiál, který vzniká z kaučukové směsi chemickou reakcí mezi molekulami elastomeru a vulkanizačním činidlem. Vulkanizací dochází k zesíťování chemické struktury výchozí kaučukovité směsi a vzniká tak vulkanizát, který je na rozdíl od kaučuku nerozpustný a netavitelný. Základní surovinou směsi tvoří elastomery reprezentované různými typy přírodních nebo syntetické kaučuků. Typ kaučuku rozhoduje o kvalitě a vlastnostech pryžových výrobků. Optimální obsah kaučuku v gumárenských směsích je charakterizován tzv. kaučukovostí, která se udává v hmotnostních procentech. Kaučukovost pryže má

významný vliv na druhotné využití pryžového odpadu. Čím je kaučukovost větší, tím je i kvalitnější pryžový odpad.

Charakteristické vlastnosti pryže:

- velká elasticita (těsnění, pružiny)
- velká odolnost vůči opakovaným deformacím (pneumatiky)
- elektroizolační vlastnosti (kabely, vodiče)
- malá propustnost pro plyny a vodu (míče, čluny, vzdušnice)
- značná chemická odolnost

Největším spotřebitelem elastomerní pryže je automobilový, letecký, chemický a potravinářský průmysl. Pryž se používá především pro výrobu pneumatik, duší, hadic, těsnění, pásů, desek, podlahovin, sportovních potřeb, izolace vodičů apod. [4,6]



Obr. 4. Ukázka pryžových výrobků

2.1.1 Kaučuková směs

Základní složkou kaučukové směsi je přírodní nebo syntetický kaučuk. Kaučuková směs vzniká přidáním různých přísad do kaučuku, které umožňují jeho zpracovatelnost a vulkanizaci a dávají tak vulkanizátu (pryži) žádané vlastnosti. Při navrhování kaučukové směsi musí být brán zřetel především na její zpracovatelnost, výsledné vlastnosti gumárenského výrobku a také na jeho cenu, proto je velmi důležitá správná volba eleastomeru a plniva.

Složení kaučukové směsi:

- kaučuk
- vulkanizační systém → vulkanizační činidlo (síra, peroxidy), urychlovače, aktivátory a inhibitory vulkanizace
- plniva: ztužující (saze, SiO_2), neztužující (kaolín, vápenec)
- změkčovadla (oleje, parafín), stabilizátory (antioxidanty, antiozonanty), barviva a pigmenty, speciální přísady (regenerát, faktis..) [3,8]

2.1.2 Kaučuk

Kaučuk je elastomer, který je schopný být vulkanizací převeden na pryž. Kaučuky jsou nejdůležitější složkou gumárenských směsí. Výběr kaučuku pro požadovanou aplikaci se provádí na základě profilu jeho vlastností a na základě jeho ceny. Některé vlastnosti kaučuků lze ovlivnit přísadami.

Kaučuky lze rozdělit podle různých kritérií. Základní dělení kaučuků je na přírodní a syntetické. Další dělení může být podle viskozity, teploty skelného přechodu nebo chemických vlastností. V současné době existuje široká paleta syntetických kaučuků pro nejrůznější aplikace, proto se tyto kaučuky nejčastěji rozdělují na kaučuky pro všeobecné použití a pro speciální aplikace.

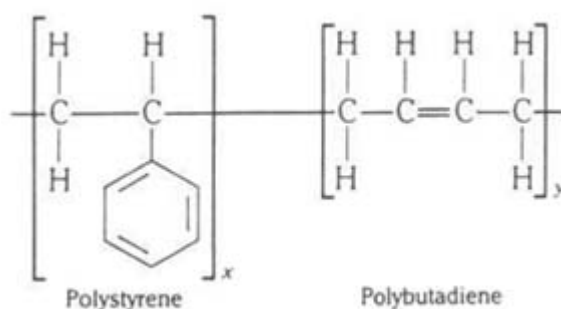
Syntetické kaučuky pro všeobecné použití jsou charakteristické poměrně nízkou cenou a velkým objemem spotřeby. Ve vulkanizátech dávají vysokou pevnost, vysokou odrazovou pružnost a dobrou odolnost proti oděru spolu s nízkou hysterezí. Naopak mají nízkou odol-

nost proti ozonu a špatnou odolnost proti stárnutí za tepla, proto je vhodné v jejich směsích použít antidegradanty. Nejběžnějším plnivem jsou saze. Hlavními představiteli jsou SBR, BR, IR. Syntetické kaučuky pro speciální aplikace se většinou využívají v inženýrských aplikacích, kde jsou požadovány specifické vlastnosti. K nejčastěji využívaným patří EPM a EPDM. [4,11]

V této práci budou analyzovány vzorky dlažby NORA, která se skládá z SBR a EPDM kaučuku.

2.1.2.1 SBR kaučuk

Surovinou pro jeho výrobu je ropa. Jedná se o kopolymer butadienu a styrenu. Vyrábí se s různým obsahem styrenu. SBR kaučuk se vyrábí emulzní radikálovou kopolymerací (E-SBR) nebo roztokovou kopolymerací (S-SBR). Standardní typy E – SBR obsahují 23,5 % styrenu. E – SBR obsahuje vždy emulgátor a je vyráběn při různých teplotách. Studený SBR dává vulkanizátům lepší odolnost proti oděru a lepší dynamické vlastnosti než teplý SBR. Důvodem je nižší molekulová hmotnost a menší stupeň větvení. Při výrobě S – SBR (což u E – SBR nelze) je možné řídit obsah styrenu i poměr butadienu v 1,2 nebo 1,4 pozici, a tím přizpůsobit požadavkům pro různé aplikace. Většinou se používá pro výrobu pneumatik, dává pneumatikám lepší vlastnosti - vyšší odolnost proti tření, lepší adhezi k vozovce a nižší hřetí než E – SBR. Pro dosažení dobrých mechanických vlastností se musí SBR vulkanizáty plnit.



Obr. 5. Strukturní vzorec SBR kaučuku

Vlastnosti: výborné dynamické vlastnosti, vykazuje dobrou odolnost vůči oděru, také odolává minerálním olejům, organickým i anorganickým kyselinám a zásadám, naopak má nízkou odolnost proti olejům, ozonu a povětrnostnímu stárnutí, teplotní rozsah použitelnosti od -40 až 100 °C.

Využití: pro technickou pryž a běhouny pneumatik, pro výrobu podlahových krytin, těsnění, podpatky. Ve formě latexu pro pěnovou pryž, k impregnaci kordů, kůže a textilu, k výrobě nátěrových hmot. [11,12]

2.1.2.2 EPM, EPDM kaučuky

Jedná se o amorfní kopolymery s obsahem polypropylenu 40 - 50 %. Zpracování EPM a EPDM kaučuků závisí na molekulární hmotnosti, distribuci molekulárních hmotností a poměru monomerů. Vyrábějí se roztokovou kopolymerací za přítomnosti Zieglerových - Nattových katalyzátorů. Řetězce jeho makromolekul obsahují zcela nasycené monomerní jednotky, které jsou statisticky nahodile uspořádané, a proto jsou velmi odolné vůči degradaci.

➤ EPM kaučuk

Jedná se o nasycený kopolymer ethylen – propylen. Kopolymerací je omezena krystalizace polymerních řetězců a polymer se chová jako kaučuk. Vulkanizace probíhá pomocí peroxidů nebo radiací. Vzhledem k nasycenosti vazeb, má ze všech kaučuků vynikající odolnost vůči stárnutí za povětrnosti, vůči O_2 i O_3 . Používá se jako modifikátor rázové houževnatosti plastů.

➤ EPDM kaučuk

Jedná se o terpolymer ethylen – propylen – dien. Obsahuje malé množství nekonjugovaných dienů (nejčastěji ethylidennorbornen), proto je možná vulkanizace nejenom peroxidy, ale i sírou. Vulkanizace peroxidem se používá zejména, mají – li mít vulkanizáty vysokou tepelnou odolnost a malou trvalou deformaci. Komerční typy EPDM obsahují 40 – 80 % ethyle-

nu. S rostoucí obsahem ethylenu roste krystalinika. Rozdělení podle obsahu ethylenu: semi-krystalické nad 62 hmotnostních % ethylenu, amorfní typy pod 62 hmotnostních % ethylenu.

Amorfní typy jsou ohebnější za nízkých teplot, mají nižší tvrdost a vyšší elasticitu. Semi-krystalické typy dávají lepší pevnost směsi před vulkanizací, vyšší pevnost, modul a tvrdost vulkanizátu, ale mají naopak horší vlastnosti za nízkých teplot a horší trvalou deformaci. [11,13]

Vlastnosti:

EPDM kaučuky mají vynikající stabilitu proti stárnutí a chemikáliím a poměrně vysokou schopnost plnění. Vyznačuje se výbornou odolností proti ozonu, tato vlastnost spolu s odolností proti ultrafialovému záření a praskání, které je způsobeno povětrnostními vlivy umožňuje jeho široké využití při venkovních aplikacích. Velmi dobrá je také odolnost proti polárním činidlům: kyselinám, louhům a alkoholům. Odolává i vysokým teplotám až do 100 °C. Teplota dlouhodobého použití 126 – 150 °C.

K nevýhodám patří malá konfekční lepivost, způsobená nepřítomností polárních skupin, proto je nevhodný pro výrobu běhounů pneumatik. Odolnost vůči nepolárním organickým rozpouštědlům, pohonným látkám a olejům je také nízká. [3,15]

Využití:

EPDM kaučuky se používají především pro výrobu dílů z technické pryže odolné vůči povětrnosti, automobilové aplikace (hadice pro topení, těsnění, směsi pro bočnice pneumatik). EPDM vulkanizáty jsou odolné vůči vodě, proto se používají k izolaci vodních nádrží. Další je využití k opláštění kabelů, elektroizolace, vyložení zásobníku a střešní krytiny ve stavebnictví, těsnění pro okna, výroba lyžařských bot, zdravotně nezávadné výrobky - těsnění sterilizátorů v potravinářském a lékařském průmyslu. [13,15]

3 ZHODNOCENÍ PRYŽOVÉHO ODPADU

Důvodů, proč zpracovávat pryžový odpadů, je hned několik. V první řadě odstranění velkého množství odpadu, jehož objem neustále narůstá. Dále získání cenné suroviny, uhlovodíků a anorganických složek, výroba regenerátu s cennými vlastnostmi a jeho následné využití v mnoha aplikacích. [7]

3.1 Nedestruktivní způsob zhodnocení pryžového odpadu

Pryžové výrobky ztrácejí po splnění své funkce užitnou hodnotu jako výrobek, avšak jejich materiálová podstata zůstává zachována. Zpracovatelé pryže toho mohou využít k opakovanému zpracování pryžových výrobků jako druhotných surovin, které mohou částečně nahradit primární suroviny v gumárenském průmyslu. Nedestruktivní způsoby zhodnocení druhotných surovin patří mezi nejefektivnější možnosti využití surovin a energie. [10]

Jedná se o způsoby:

➤ **přímá aplikace**

Jedná se o metodu zaměřenou na použití opotřebovaných pneumatik pro ochranu nebezpečných úseků komunikací, mostních podpěr, pružných podložek pro uložení, na obrubníky, součást vlnolamů či podstavce vyplněné betonem. Tento způsob je však využíván pouze jako doplněk ostatních způsobů a z hlediska ekonomického je jeho význam zanedbatelný.

➤ **primární zhodnocení**

Primární zhodnocení pryžového odpadu znamená jeho využití ve stejném výrobku. U pryžových výrobků se část vyřazeného nebo opotřebovaného výrobku zabuduje do výrobku nového či inovovaného nebo se nedegradovaný pryžový odpad po mechanickém rozmělnění stane součástí nového pryžového výrobku. Celá řada technologií zpracování

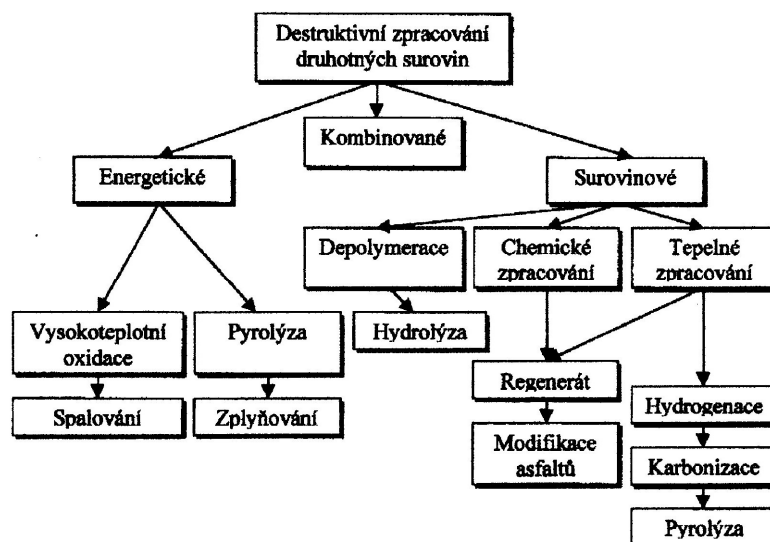
odpadní pryže umožňuje vytvářet produkty, které jsou zpětně zpracovatelné v gumárenském průmyslu.

➤ sekundární zhodnocení

Sekundární zhodnocení se využívá pro silně degradované a defektní pneumatiky a ostatní pryžový odpad za účelem materiálového využití. Některé vlastnosti produktů umožňují využití i v jiných odvětvích. [6,10]

3.2 Destruktivní způsob zhodnocení pryžového odpadu

Destruktivní metody zpracování pryžového odpadu jsou postupy, při kterých se mění chemické složení materiálu. V některých případech se makromolekuly polymeru štěpí za vzniku nízkomolekulárních produktů.



Obr. 6. Schéma destruktivního zpracování druhotných surovin

Produkty destruktivního i nedestruktivního zpracování pryžového odpadu jsou cennými surovinami pro chemický průmysl, stavebnictví a další oblasti průmyslu. Nejdůležitějšími produkty zpracování odpadní pryže jsou: regenerát a pryžová drť. [10,15]

3.2.1 Regenerace pryže

Regenerace je proces, při kterém se stará pryž a pryžový odpad převádí působením mechanické a tepelné energie do stavu, v němž se může opět stát složkou kaučukové směsi, znovu vulkanizovat a zpracovávat. Jedná se o degradační proces, při němž dochází k porušování vazeb příčných i v hlavním řetězci uhlovodíku a ke zkracování řetězců, přičemž vznikají nové vazby, podporující opětovnou vulkanizaci. [4,7]

Pro regeneraci je nejvhodnější přírodní kaučuk (NR) a ze syntetických je to především SBR kaučuk. Regenerace na bázi NR je poměrně jednoduchá. Působením tepla dochází ke zbobtnání. Ostatní vulkanizáty se regenerují obtížněji. Působením tepla dochází k jejich ztvrdnutí, proto musí proces regenerace probíhat kombinovaným účinkem mechanického namáhání, tepla a chemikálií (regenerační oleje, katalyzátory a pomocné přísady).

Pro úspěšný průběh regeneračních pochodů a správné využití materiálu z hlediska jeho hodnoty a vlastností vzniklého regenerátu je třeba odpadní pryž třídít.

Třídy:

- I. bez textilu, málo plněné (duše, transparentní pryž, masky)
- II. pneumatiky
- III. větší obsah textilu, více plněné, velký stupeň opotřebení či stárnutí (dopravní pásy, klínové řemeny, hadice, obuv)

Nejvíce zastoupena II. třída cca 70 – 80 % celkového sběru. [4,7,8]

3.2.1.1 Výroba regenerátu

➤ úprava staré a odpadní pryže k regeneraci

Všechny regenerační metody vyžadují převedení pryžového odpadu na drť a mechanické zpracování drtě během regeneračního procesu. Mletí pryže je velmi důležitá operace, protože velikost a distribuce rozdrčených částic má velký vliv kvalitu konečného produktu. Při

mletí odpadu s větším množstvím textilu se trhá, uvolňuje a z drti odstraňuje proséváním nebo pneumaticky.

➤ **regenerační pochody (3 způsoby)**

Parní (preparátorový) způsob

Nejstarší a nejjednodušší způsob, založený na působení vodní páry na rozdrčenou odpadní pryž, změkčenou regeneračním olejem. Způsob vhodný pro zpracování zmetků a přetoků staré pryže na bázi NR s malým obsahem SBR a textilu.

Nízkotlaký způsob: tlak 0,3 MPa, teplota: 140 -240 °C, doba 3 – 5 hodin.

Vysokotlaký způsob: tlak 5 - MPa, teplota 270 – 290 °C, doba 2 – 6 minut.

Vařákový způsob

Způsob, při kterém je pryžová drť suspendována v kapalném prostředí. Výhodou je stejnosměrný prostup tepla, menší oxidace pryže a současné odstranění textilu hydrolyzou. Nevýhodou je práce s velkým objemem kapalin.

Mechanický způsob

Způsob, při kterém je materiál namáhán smykovým napětím, při teplotách 220 – 290 °C po dobu 3 – 10 minut. Proces probíhá v hnětacím stroji nebo ve vytlačovacím stroji - reklamátoru.

➤ **konečná úprava pryže**

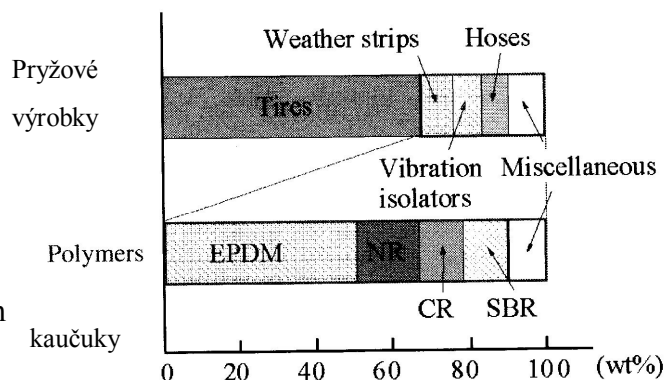
Při konečné úpravě probíhají následující operace: homogenizace a míšení (úprava či vyrovnání vlastností v hnětacím stroji), předběžné zjemňování (probíhá na dvouválcových nebo čtyřválcových strojích), čištění a pasírování (protlačení sítím šnekovým vytlačovacím strojem). [4,7,8]

3.2.1.2 Využití regenerátu

Regenerát se používá pro výrobu: hadic, bočnic, těsnění, spodní vrstva podlahovin, patních lanek, lepidel, podpatků, podrážek, dopravníkových pásů a lisované technické pryže. Jeho nejdůležitější využití je jeho zpětné využití při výrobě gumárenských směsí. U směsí s přídavkem regenerátu se zkracuje doba míchání směs má vyšší plasticitu, obsahuje homogenní disperzi (úspora energie při míchání, menší zahřívání, bezpečnější směsi), lepší zpracovatelské vlastnosti směsi (lépe se vytlačuje a váluje, menší narůstání taveniny za hubicí, lepší plastický podíl a menší elastický podíl, lepší tvarová stálost), plasticita méně ovlivněna teplotou, pomalejší stárnutí výrobků, zrychluje vulkanizaci u tvrdé pryže, směsi vhodné pro výrobu lepidel (větší obsah sušiny, obsah gelu, roztoky mají menší viskozitu, vhodné pro lepení velkých ploch). Určité druhy regenerátu se také úspěšně využívají pro modifikaci asfaltů. Živičné povrchy zhotovené z těchto asfaltů jsou odolnější proti popraskání za nízkých teplot a vykazují menší plastické deformace povrchu za vysokých teplot, zejména v letních měsících. K nevýhodám patří horší mechanické vlastnosti (odolnost vůči oděru), proto jej nelze použít pro výrobu běhounových směsí. Regenerát má černou barvu, proto jej nelze použít pro světlé nebo barvené směsi. [7,8,15]

3.2.2 Technologie pro zpracování EPDM odpadu na regenerát

Tato recyklační technologie je zaměřená především na zpracování použitých pryžových výrobků z automobilového průmyslu. Asi polovina pryžových výrobků, které jsou součástí automobilů je vyrobena právě z EPDM kaučuku, znázorněno na obrázku 7.



Obr. 7. Pryžové výrobky v automobilech

Během této technologie dochází k chemickým reakcím, a tím k rozrušení síťových vazeb vulkanizátu. Proces probíhá za přesně stanovených podmínek (vysoké smykové napětí, vhodná reakční teplota, tlak a rychlost vulkanizace). V reaktoru je zabudován pravotočivý šnek se speciálními míchacími elementy a hnětacími disky. V první zóně dochází k drcení odpadu na hrubé částice, poté je znovu drcen na jemné částice účinkem vysokého smykového napětí a v další zóně dochází k devulkanizaci, při které prudce vzroste reakční teplota. Během devulkanizace, účinkem vysokého smykového napětí, dochází k entropickým změnám a molekuly kaučuku se dostávají do extrémního protažení a získávají zpět svoji elasticitu. Regenerovaný EPDM, má tedy srovnatelné vlastnosti se standardním EPDM.

Tato nová technologie dále umožňuje odstranit zápach, který vzniká během regenerace pryže. Dezodorační mechanismus probíhá během devulkanizace. Do šnekového reaktoru je vstříknuta horká pára, která zachytí částice způsobující zápach ve směsi a pomocí vakuového čerpadla je odvedena pryž z reaktoru. Při tomto procesu, musí být nastaveny reakční podmínky, dochází ke snížení teploty během devulkanizace a musí být vhodně upraven šnek, aby mohla být pára vstříknuta do reaktoru. Takto získaná regenerovaná pryž nachází širší uplatnění. [14,16,17]

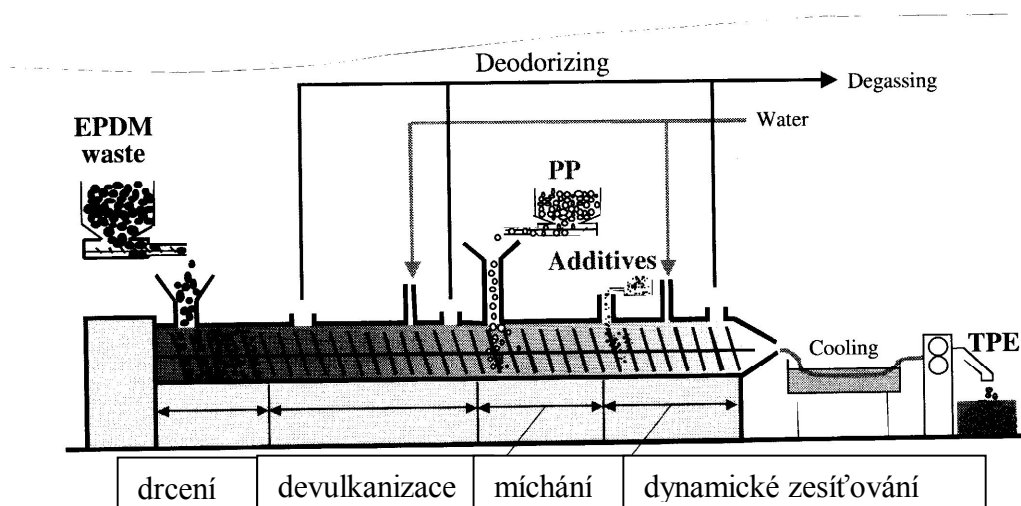
3.2.2.1 Využití regenerátu EPDM pro výrobu TPE

TPE je polymerní materiál, který má při pokojové teplotě vlastnosti má vlastnosti elastomeru (resp. pryže), ale dá se zpracovávat jako termoplast. Obsahuje tvrdé a měkké domény, charakterizované různými teplotami zesklnění T_g nebo tání T_m . Hlavní rozdíl mezi TPE a pryží je dán v odlišných vlastnostech uzlů v síti, které jsou u TPE fyzikální, nikoli chemické povahy. Přejít ze zpracovatelské taveniny na pevný, elastický stav je rychlý a vratný a nastává pouhým ochlazením taveniny.

Regenerát z EPDM má srovnatelné vlastnosti s NR, především pevnost v tahu. Může být opět vulkanizován sírou. Používá se především pro výrobu těsnění, hadic, izolací v automobilovém průmyslu a dále našel uplatnění při výrobě TPE. [16]

TPE je složen EPDM odpadu, který tvoří hlavní část asi 80 % a 20 % tvoří PP. Během recyklačního procesu opět dochází k drcení EPDM odpadu, devulkanizaci, míchání EPDM

odpadu s PP a nakonec dochází k dynamickému zesíťování a vzniku požadované struktury. Tento proces je známý pod pojmem dynamická vulkanizace. Takto získaný granulát TPE může být zpracováván klasickými metodami, jako je vstřikování, vytlačování. TPE, jehož základem je regenerát z EPDM má srovnatelné vlastnosti s klasickými TPE. Jedná se o zpracovatelnost, povrchový vzhled a především tahové vlastnosti. Z toho materiálu se vyrábí především okenní těsnění pro automobilový průmysl.



Obr. 8. Kontinuální recyklační proces pro výrobu TPE z EPDM odpadu

Tato technologie byla také aplikována pro regeneraci pneumatik, které se skládají z NR, SBR nebo IIR kaučuků. Byl proveden test u nákladních pneumatik. Do kaučukové směsi bylo přidáno 10 % regenerátu NR, byla sledována hloubka vzorku u zadní pneumatiky po ujetí 200 000 km. Výsledek ukázal, že hloubka vzorku u obou pneumatik je srovnatelná. Tato nová technologie do budoucna slibuje další možnost využití regenerátu z pneumatik. [16,17]

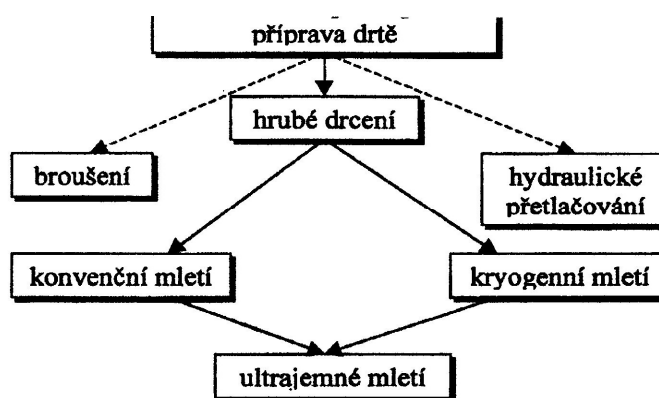
3.2.3 Recyklace pneumatik

S použitými pneumatikami lze nakládat mnoha způsoby. Uplatnění konkrétních způsobů a technologií v praxi se řídí především ekonomickými a technickými podmínkami dané technologie. Hlavním faktorem ovlivňující životnost pneumatik je mechanické opotřebení. Vzhledem k faktu, že platná legislativa neumožňuje skládkování pneumatik, ale umožňuje pouze jejich skladování pro pozdější recyklaci, hromadí se tak ve skladech velké množství

pneumatik (10 – 20 000 ročně). Recyklace se tak jeví jako jedna z neekonomičtějších a neekologičtějších způsobů využití tohoto přebytečného materiálu. Recyklační metody jsou v současné době na velmi vysoké úrovni a umožňují tak získat cenné suroviny jako výchozí materiál pro další mnohostranné využití: pryžový granulát, textilie z pneumatik a železný šrot. [18,19]

Možnosti recyklace:

- protektorování, prořezávání (primární zhodnocení pneumatik) - spočívá ve znovuoobnovení běhounu, tím se prodlouží životnost pneumatiky, úspora energie a surovin až o 80 %.
- mechanické a fyzikální zpracování (drcení, mletí, granulace) – výroba pryžové drti a textilních vláken, použitelné ve stavebnictví a textilním průmyslu, velmi jemné částice, nacházejí uplatnění jako plnivo v běžných kaučukových směsích nebo ve směsích na základě termoplastických elastomerů (TPE).



Obr. 9. Technologie mechanického zpracování pneumatik

- výroba regenerátu - dávkování jemného prášku do kaučukových směsí v rozmezí 10% - 20%. Experimenty prokázaly, že částice o průměru 75 až 200 μm lze bez úpravy přidávat do nových směsí do obsahu 20 %.
- energetické využití - alternativní palivo pro cementárny, spalování s využitím energie, výroba elektřiny a vodní páry. Výhřevnost pneumatik je vysoká zhruba 30

MJ/kg, což odpovídá výhřevnosti černého uhlí. Obsah oceli přispívá ke zvýšení kvality cementu.

- pyrolýza - jedná se o chemickou konverzi nebo termické odbourávání organických sloučenin za částečné nebo úplné nepřítomnosti kyslíku. Jako produkt pyrolýzy se získávají saze, oleje a kovový šrot. Saze se dále používají jako plnivo nebo mají použití v podobě aktivního uhlí. Olej pak lze využít ve směsi s naftou jako pohonnou hmotu. [9,19]

3.2.3.1 Aplikace recyklátu z pneumatik

Pryžovou drť a granulát z ojetých pneumatik lze využít v širokém spektru výrobků, výhodných environmentálně i ekonomicky. Velkou předností je trvanlivost materiálu.

Automobilový průmysl je schopen využít recyklovaný granulát opět na výrobu nárazníků, jako plnivo při výrobě nových pneumatik, na výrobu interiérových podlahových koberečků, na výrobu třecích částí mechanických brzd, těsnění automobilových oken a dveří apod. Recyklát z pneumatik může být využit jako mulčovací materiál. Pomáhá zachytávat vlhkost v zemině, působí jako tepelná izolace pro kořenový systém rostlin, omezuje růst plevelů, a tím redukuje použití pesticidů, potřebu zavlažování a hnojiv. Mulč vyrobený z drcených pneumatik se velmi těžko rozkládá, a proto ho není potřebné vyměňovat tak často, jako biodegradovatelný materiál. V zemědělství nachází uplatnění jako podsyp pro jezdecké areály, podestýlky nebo výběhy pro hospodářská zvířata. [20,21]

4 VYUŽITÍ PRYŽOVÉHO RECYKLÁTU

Pryžový recyklát

Je základním produktem nedestruktivního zpracování odpadní pryže a starých pneumatik, které jsou nevhodné pro protektorování. Vzniklý granulát se stává základní surovinou pro celou řadu zpracovatelských aplikací. Nejjemnější frakce velmi čistého granulátu se používá pro výrobu regenerátu. Frakce o rozměrech 0,5 – 8 mm je využitelná pro různé aplikace ve stavebnictví. Výhodné vlastnosti pryžové drtě se uplatňují i v silničním stavitelství, je použitelná jako plnivo pro asfalt nebo beton. Jemná pryžová drť z pneumatik prodlužuje životnost asfaltových vozovek a zlepšuje jejich mechanické vlastnosti. Jeho přidavkem je možno modifikovat u asfaltu teplotu měknutí, zmenšit penetraci, a teplotní citlivost bez změny lepidlosti, zvýšit odolnost proti dynamickému namáhání, zvětšit odolnost proti stárnutí, způsobené vlivem slunečního záření a mrazu, zvýšit přilnavost povrchu. Méně kvalitní granuláty se využívají pro propustné zásypy a podsypy, pro drenážní a odvodňovací systémy. [9,21]



Obr. 10. SBR granulát



Obr. 11. EPDM granulát

Pryž, díky své malé tepelné vodivosti nachází uplatnění jako izolační materiál. Používá se pro výrobu nejrůznějších dlaždic, tlumících desek nebo kobereců pro komunikační plochy, chodníky, vozovky nebo přejezdy. Granulát je smíchán s vhodným pojivem a vzniklá směs je dávkována jako podkladová pružná vrstva pod krytinu. Výhodou je pružné chování a nízká tepelná vodivost.

Desky a dlaždice se také mohou vyrábět lisováním pryžové drtě s různými pojivy. Podle použitého typu pojiva a podle jeho množství se získávají materiály rozdílných mechanických vlastností.

Získaný pryžový recyklát se používá také pro výstavbu dětských hřišť, podlahy sportovních hal, zimní stadiony, okraje bazénů a koupališť, kuželky, chodníky, pěší zóny, přechody, parkovací plochy, ochrana hydroizolace, izolace proti vibracím, antivibrační protihlukové stěny, městská kolejová doprava, tenisové kurty, podlahy továrních hal lehkého a těžkého průmyslu, tunelové a důlní stavby, podzemní chodby, podzemní a nadzemní garáže, mostní stavby, kanalizace, kryty, čističky odpadních vod. [20,21]

4.1 Pojivo pro pryžový recyklát

Pojivo

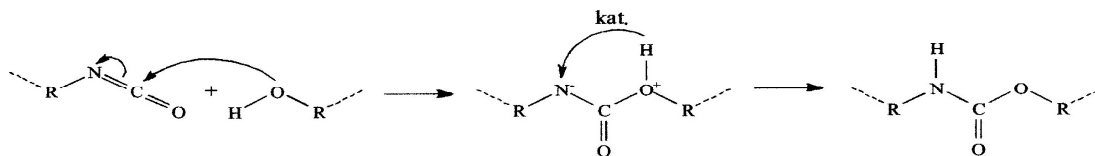
Pojiva jsou látky, které lze upravit do tekuté nebo kašovitě formy a z této formy relativně snadno přecházejí do formy pevné. V důsledku tohoto procesu mají pojiva schopnost spojit nesoudržná zrna nebo kusy různých látek v soudržnou, kompaktní hmotu. Proces zpevnování lze rozdělit do dvou fází, které na sebe bezprostředně navazují: *fáze tuhnutí* a *fáze tvrdnutí*.

Ve fázi tuhnutí ztrácí tekutá nebo kašovitá hmota svoji původní zpracovatelnost a postupně nabývá charakteru pevné látky. Ve fázi tvrdnutí vzniklá pevná látka postupně získává vyšší pevnost, která je potřebná při praktickém použití pojiva v konkrétní aplikaci.

Pro pryžový recyklát se nejčastěji používá syntetické pojivo na bázi polyuretanu, polybutadien – polyuretanové pojivo, přírodní latex, epoxidové pryskyřice a pojivo na bázi bitumenu. [21,23]

4.1.1 Polyuretany

Polyuretany vznikají adiční reakcí vícefunkčních izokyanátů s polyhydroxysloučeninami.



Obr. 12. Tvorba uretanové vazby (uretan = ester kyseliny karbamové)

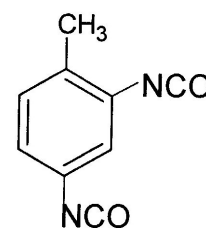
Pro syntézu polyuretanů se nejčastěji používají aromatické diizokyanáty, jsou levnější a reaktivnější než alifatické diizokyanáty, avšak jejich nevýhodou je žloutnutí při působení kyslíku a světla. Při výrobě polyuretanů se využívají i katalyzátory, které slouží k přenosu vodíku a ovlivňují celkovou rychlost reakce. V praxi se využívají i směsi katalyzátorů na různém principu s cílem dosažení požadovaných vlastností. Nejčastěji využívanými katalyzátory k přenosu protonu jsou terciární aminy, které mají zároveň výrazný vliv na rychlost reakce izokyanátu s vodou. [24]

Izokyanáty jsou dráždivé jedy, které snadno reagují se sloučeninami obsahující aktivní vodík, také s tkáněmi lidského těla. Izokyanáty používané v PU nátěrových hmotách jsou ve formě prepolymerů s vícefunkčním alkoholem nebo ve formě větších oligomerních izokyanátových jednotek za účelem snížení těkavosti značně toxických izokyanátů z čerstvě natřených povrchů. [14,24]

4.1.1.1 Diizokyanáty

- TDI (diisokyanatoluen)

Syntéza TDI je založena na nitraci toluenu do poloh 2,4 a 2,6 a následné katalytické hydrogenaci na příslušné diaminy. Ze vzniklých diaminů jsou diizokyanáty připraveny kondenzační reakcí s fosgenem za odštěpení chlorovodíku. Používá se pro výrobu tvrdých pěn.

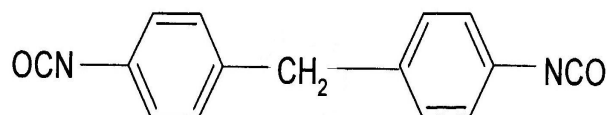


Obr. 13. Strukturální vzorec TDI

- MDI (diisokyanáto – difenylmetan)

Synteza MDI probíhá podobně jako u TDI, avšak vstupním produktem je anilin, který je polykondenzační reakcí s formaldehydem propojen za vzniku oligodifenylen anilinů (MDA), další postup je stejný s TDI. Používá se pro výrobu polotvrdých a tvrdých pěn.

[24,25]



Obr. 14. Strukturní vzorec MDI

4.1.1.2 Polyhydroxysloučeniny

Jedná se o tzv. polyoly (vícefunkční alkoholy), které mohou být eterového nebo esterového typu.

- Polyeteralkoholy – polyoly, které vznikají polymerací ethylenoxidu nebo propylenoxidu v kombinaci s vícefukčním alkoholem. Tyto polyoly jsou na rozdíl od polyolů esterového typu odolné proti hydrolytickému štěpení, což usnadňuje jejich regeneraci a slouží pro výrobu nátěrových hmot.
- Polyesteralkoholy – polyoly, které vznikají polykondenzací dikarboxilových alifatických kyselin s vícefukčním alkoholem za současného odstranění vody. Výsledné produkty jsou odolné vůči povětrnostním vlivům a zvýšené teplotě a mají větší tvrdost. [24,25]

Výroba PUR se liší podle druhu výrobku.

Rozdělení:

- **Lehčené hmoty** - vyrábějí se měkké lehčené hmoty s obsahem DIK do 40 % (TDI), vyráběny kontinuálně na zpěňovacích strojích se směšovací hlavou. Vypěnění probíhá vzniklým CO₂, výroba „Molitana“ nebo tvrdé lehčené hmoty s obsahem DIK až 70 % (MDI),

- **Polyuretanové elastomery** – při jejich výrobě probíhá dvoustupňová příprava, kdy nejdříve vznikne předpolymer a poté dojde k síťování. Vzniklé sloučeniny se vyznačují vysokou odolností proti oděru (pneumatiky), dobrou odolností proti O₂, O₃ i světlu. Lze vstříkovat z granulátu.
- **Vlákna a filmy z lineárních PU (termoplasty)** – vstříkovací hmoty
- **Licí polyuretanové pryskyřice** - jedná se o dvousložkový systém (diizokyanátodifenylmetan + polyol) a další přísady zeolity (plniva). Použití se pro výrobu litých podlah, zalévání kabelových koncovek, elastomerní typy pro výrobu atletických sportovních drah.
- **Polyuretanové nátěrové hmoty** – izokyanáty používané v PU nátěrových hmotách jsou ve formě prepolymerů s vícefunkčním alkoholem za účelem snížení těkavosti značně toxických izokyanátů z čerstvě natřených povrchů.
- **Polyuretanová pojiva**
- **Polyuretanová lepidla** [14]

4.1.2 Polyuretanová pojiva a lepidla

Polyuretanová lepidla se obvykle charakterizují jako lepidla s obsah několika uretanových skupin v molekulárním řetězci nebo se tvoří během užití, bez ohledu na chemické složení zbytku řetězce. Typické uretanové lepidlo může obsahovat v uretanové vazbě aromatické nebo alifatické uhlovodíky, estery, étery, amidy nebo močovinu. Isokyanátová skupina reaguje s hydroxylovou skupinou za vzniku polyolu a následným opakovaním vzniká polyuretanová vazba. Isokyanáty mohou reagovat s vodou a vzniká močovina a oxid uhličitý jako vedlejší produkt. Lineární termoplastické PU jsou složené ze dvou reaktivních skupin: isokyanátová skupina a dioly. Když polyoly se třemi nebo více hydroxylovými skupinami reagují s isokyanátem nebo isokyanáty se třemi nebo více isokyanátovými skupinami reagují s polyolem výsledkem je zesíťovaný polymer. Velikost zesíťování ovlivňuje tuhost polymeru. Na rozdíl od lineárních polymerů, u zesíťovaných polymerů nedochází k deformaci při zahřátí. Všechna konstrukční lepidla jsou zesíťovaná, vylučuje se tak kríp (deformace pod konstantním zatížením). V reakčních systémech, kde je přebytek isokyanátových skupin

vedoucích k zesíťování, může kríp nastat. Při těchto reakcích dochází k zesíťování vazbami biuretovými a allofanovými.

Výhody uretanových lepidel:

- efektivně smáčejí povrch u většiny materiálů
- mohou se vzájemně ovlivňovat s lepeným materiálem skrze polární interakce (přítomnost vodíku)
- relativně malá molární hmotnost, malá velikost molekulárních částic, které snadno pronikají skrze póry do lepeného materiálu (reaktivní lepidla)
- mohou vytvářet kovalentní vazby lepeným materiálem, pokud má aktivní vodíkové atomy (reaktivních lepidel)
- v molekulárním složení, tuhost, elasticita, a zesíťování lepidla může být přizpůsobeno různým specifickým požadavkům

Nejčastěji využívané isokyanáty v polyuretanových lepidlech jsou MDI a TDI, jedná se o aromatické isokyanáty. Alifatické isokyanáty jsou také užívané, ale v menším množství. Různé typy polyepků se užívají pro výrobu lepidel. Nejčastěji užívané polyoly jsou polyetery (propylen glykol) a polyestery. [26]

Rozdělení polyuretanových lepidel:

- 1) Nereaktivní polyuretanová lepidla
 - **Rozpouštědlové lepidlo** – lepidlo obsahuje hydroxylovou skupinu a vysoké molekulární hmotnosti (cca 10,000) na konci řetězce. Polyuretan vzniká reakcí polyesteru a isokyanátu s různou viskozitou a sklonem ke krystalizování. Roztok lepidla je aplikován na obě strany lepeného povrchu. Ke ztuhnutí lepidla je třeba určitá doba a poté účinkem tlaku dojde ke slepení a proniknutí částic polymeru do řetězce.
 - **Tavné lepidlo** – lepidlo také obsahuje hydroxylovou skupinu o vysoké molekulární hmotnosti na konci řetězce. Tavná lepidla se většinou aplikují jako nátěr (povlak) při

výrobě laminátů. Ke vzniku lepeného spoje dojde účinkem ochlazení po tavení na materiálu.

- **Lepidlo na bázi vody** - tyto lepidla jsou vysoce molekulární polyuretany rozptýleny ve vodě (polyuretanové disperze). Vodní bariéra je odstraněna během lepení, nechá se vysrážet z roztoku, dojde ke spojení polymeru a vzniká lepený spoj.

2) Reaktivní polyuretanová lepidla

- **Jednosložkové lepidlo** – jedná se o kapalný polyuretan, který obsahuje isokyanátovou skupinou o vysoké molekulární hmotnosti na konci řetězce (tzv. prepolymer) a zbytek tvoří nízkomolekulární isokyanát. Prepolymery vznikají reakcí isokyanátových skupin, které jsou v přebytku s polyolem (polyesterem nebo polyuretanem). Volná isokyanátová skupina reaguje s vlhkostí z okolního prostředí za vzniku močovinné vazby. Jestliže je prepolymer dvou a více funkční, dochází k chemickému síťování.
- **Dvousložkové lepidlo** – lepidla se skládají ze dvou složek o relativně nízké molekulové hmotnosti. Jedná se o polyol a isokyanát. Při smíchání těchto dvou komponentů dojde ke vzniku uretanové vazby v lepené vrstvě. Polyoly jsou obvykle eterového nebo esterového typu. Isokyanáty i polyoly mohou být dvou- a vícefunkční, tom případě dojde k zesíťování polymeru.
- **Reaktivní tavné lepidlo** – jsou to vysoce viskózní nebo pevné prepolymery s nízkým bodem tání. Prepolymery vznikají z pevných (krystalických) polyesterů a isokyanátů, které mají nízký obsah volných isokyanátových skupin. Lepidlo je aplikováno nad teplotou jeho bodu tání. K vzniku lepeného spoje dojde účinkem ochlazení stejně jako u klasických tavných lepidel nebo reakcí s okolní vlhkostí jako u jednosložkových lepidel.
- **Lepidlo na dřevo** – jedná se o aromatické isokyanáty (převážně MDI), které jsou používány při výrobě OSB, MDF desek a dřevotřísky. Při výrobě desek, je isokyanát smíchán s dřevní hmotou. K vytvrzení dojde účinkem tlaku při teplotě nad 200 °C. Vytvrzovací reakce je převážně reakce s vodou a tak vzniká uretanová vazba. Navíc

průběh této reakce závisí na teplotě, obsažené vlhkosti a místo ve dřevní matici, kde dochází ke spojení.

- **Sít'ovadla** – nejedná se o typická lepidla, ale tyto látky výrazně ovlivňují vlastnosti především rozpouštědlových lepidel a lepidel na bázi vody. Rozpouštědlová sít'ovadla se přidávají do rozpouštědlových polyuretanových lepidel nebo do chloroprenových lepidel. Lepidla na bázi vody s přídavkem sít'ovadel jsou přidávány do latexu nebo PUD lepidel. Dojde k sít'ovací reakci a výsledkem je lepidlo, které má lepší mechanické vlastnosti v porovnání s lepidlem nezasít'ovaným.

Polyuretanová lepidla nacházejí velké uplatnění v mnoha aplikacích, především díky své vysoké pevnosti, jednoduché a ekonomické výrobě. Použití v oblastech: obuvnický průmysl, stavebnictví, zpracování dřeva, balení, kompletační operace, doprava a průmysl. [25,26]

4.1.2.1 Polyuretanové lepidlo SL – 8076

Jedná se o jednosložkové polyuretanové lepidlo, jehož základ tvoří alifatický polyuretanový prepolymer s vynikající UV stabilitou. K vytvrzení spoje dochází reakcí s okolní vlhkostí. Vysoká teplota materiálu a okolní prostředí (relativní vlhkost > 80 % a teplota > 29°C) výrazně urychlují proces vytvrzování. Lepidlo může být smícháno buď s SBR nebo EPDM granulátem v poměru 20% pojiva a 80% granulátu. Velikost granulátu musí být v rozmezí 0,5 mm až 5 mm.

Vlastnosti: bez obsahu rozpouštědel, vynikající absorpce, výborná elasticita, vynikající UV stabilita, snadná aplikace, různé barevné odstíny, aplikace pro SBR a EPDM granuláty i pro pryžový odpad, dobrá přilnavost pro kaučuky a PVC.

Použití: dětské hřiště, sportovní a atletické plochy, běžecké dráhy, syntetické povrchy nebo jako pojivo, které je součástí nesmýkavých povrchů z křemičitého písku nebo polyethylenu. [27]

4.2 Konkrétní aplikace pryžového recyklátu

4.2.1 Pružné prvky v konstrukcích železničních tratí

Prvky se vyrábějí z pryžového recyklátu, získaného recyklací ojetých pneumatik. Zhodnocení druhotné suroviny z vyřazených pneumatik do výroby žádoucích antivibračních prvků pro použití v železničním stavitelství se ukazuje jako velmi perspektivní řešení. Díky současné technologické úrovni lze dosáhnout rovnocenných akustických vlastností u výrobků z recyklovaných materiálů, stejně jako u výrobků z primárních materiálů a současně ekologicky šetrným způsobem znovu využít odpadový materiál z vyřazených pneumatik. Dalším přínosem je i dobrá následná recyklovatelnost těchto antivibračních prvků.

Pryžový recyklát se většinou pojí syntetickým pojivem na bázi polyuretanu. Výhody těchto pružných prvků spočívají především v ochraně okolí železničních a tramvajových tratí proti pozemnímu hluku a v omezení přenosu vibrací a otřesu vložení pružného prvku do konstrukce pražcového podloží. Pružný prvek dále zajišťuje zvýšení pružnosti jízdní dráhy, menší opotřebení železničního spodku nebo svršku a prodloužení jeho životnosti. Jedná se o antivibrační rohože, podložky pod kolejnice, podražcové podložky, pružná ložiska nebo železniční přejezdy. [28, 29]

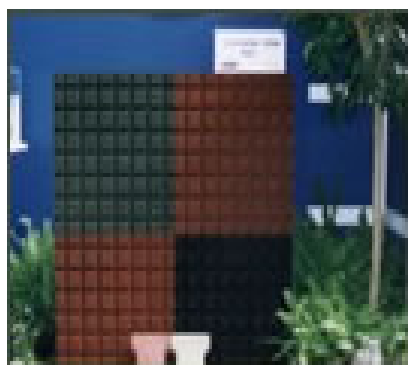
➤ antivibrační rohože (AVR)

Jedná se o plošný prvek ve tvaru desek nebo pásů, nejčastěji vyroben z recyklátu z vyřazených pneumatik. Pro výrobu AVR se nejčastěji používají frakce o rozměrech 1 - 10 mm. Pryžový recyklát se nejčastěji pojí syntetickým pojivem většinou na bázi polyuretanu. Dále je možné použít polybutadien – polyuretanové pojivo nebo kapalný kaučuk, který se v tepelně tlakovém technologickém procesu zpracovává do kompozitu požadovaného tvaru. Tloušťka a velikost rohoží se volí podle typu materiálu a podle požadavků na míru tlumení. Jejich tvar musí umožňovat při pokládce co nejméně spojů. Prvky se spojují systémem zámků, lepením nebo se mechanicky upevňují do konstrukce. Pokládka AVR je závislá na druhu použití, ale vždy potřebuje vždy pevný a rovný podklad, vůči kterému tvoří izolační hmotu.



Obr. 15. Antivibrační rohož

- **podpražcové podložky** – pružné desky, které jsou umístěné na ložnou plochu pražce se kterou jsou pevně spojeny. Desky jsou vyrobené z pryžového recyklátu, PUR pojiva a ethyl vinyl acetátu (EVA). [28,29,30]
- **antivibrační proti hlukové stěny PHS 2** – jedná se o panely tvořené železobetonovými prefabrikáty se souvislou vrstvou pohltivého materiálu a deskami z recyklované pryže o rozměrech 500 x 500 x 50 mm s profilovaným povrchem. Tyto panely jsou aplikovány u železničních tratí, silničních a dálničních komunikací. K výrobě desek se používá černý nebo barevný pryžový recyklát pojený polyuretanovým pojivem. Pryžové desky jsou pružné, odolné proti oděru, UV i chemikáliím, snadná manipulace při čištění, mají dlouhodobou životnost a schopnost zachovat si stejné vlastností i při nepříznivých povětrnostních podmínkách. V případě poškození je možné desky opět plně recyklovat. Protihlukové stěny PHS 2 jsou hodnoceny jako pohltivé a neprůzvučné. [22]



Obr. 16. Protihluková stěna PHS 2

Naměřené hodnoty:

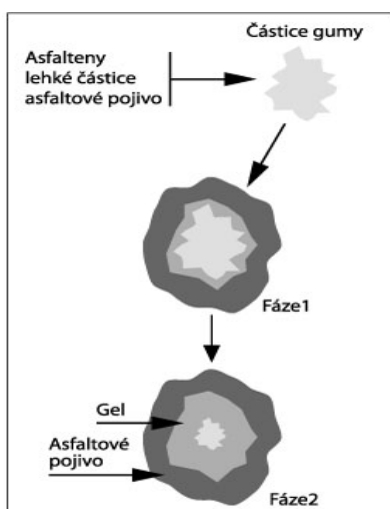
Směrodatná neprůzvučnost $\Delta L_{ARS} = 46,6$ dB

Směrodatná pohltivost $\Delta L_{AaS} = 8$ dB

4.2.2 Plnivo pro asfalt – výroba gumoasfaltu

Pryžový recyklát jako přísada do asfaltových směsí prokazatelně zlepšuje vlastnosti, provozní charakteristiky povrchů vozovek a jízdní vlastnosti. Částice kaučuku ve směsi absorbují olejové složky asfaltu, dochází ke vzájemné interakci, zlepšení vlastností pojiva a zlepšují se reologické vlastnosti: vyšší tuhost za vyšších teplot (asfalt se na slunci méně roztéká) a vyšší pružnost za nízkých teplot nízkých (v mrazu nepraská). Gumoasfalt tedy prodlužuje životnost povrchu vozovky až trojnásobně oproti klasickému asfaltu. Hrubší frakce granulátu zvyšují elasticitu směsi, což přispívá k rozrušování vrstvy ledu v zimním období. Dalším

účinkem gumových granulí je zdrsnění povrchu vozovky, což zvyšuje adhezi s pneumatikami (má význam za deště), zároveň se významně snižuje hluk na těchto komunikacích. Při výrobě gumoasfaltu dochází ke spojení asfaltu, zahřátého nad $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ s částicí recyklované pryže o objemu 15 – 25 %. Výsledný produkt má vyšší viskozitu a je schopen odolávat při zachování svých fyzikálních vlastností teplotnímu rozsahu – 35 až $64\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nevýhoda gumoasfaltu spočívá v oddělování složek gumové drti a asfaltu ve směsi a vytváření dvou nebo více samostatných fází. K tomu dochází během procesu přípravy a skladování přehřáté asfaltové směsi. Je to způsobeno velmi slabou vazbou mezi povrchem částice



pryže a asfaltem. Snižuje se tak výsledná kvalita, povrch a životnost vozovky. Klasický asfalt vykazuje separaci fází od 2 – 4 %, zatímco gumoasfalt kolem 25 %. Tento nedostatek se dá eliminovat chemickou modifikací gumoasfaltu. Chemicky modifikovaný asfalt vykazuje separaci fází v rozmezí 5 – 7 %. Zvýšená stabilita a homogenita směsi příznivě ovlivňuje skladování gumoasfaltových směsí a prodlužuje tím životnost povrchu. [31,32]

Obr. 17. Reakce asfaltu s částicí pryže

Náklady na výrobu gumoasfaltu jsou vyšší v porovnání s tradičním asfaltem na jednotku objemu. Vlastnosti materiálu (trvanlivost, pevnost, odolnost vůči vodě) umožňují zmenšit tloušťku kladené vrstvy gumoasfaltu až na polovinu, což snižuje skutečné náklady. Gumoasfalt také nevyžaduje takovou údržbu jako tradiční asfalt, nevznikají trhliny, rýhy, výmoly, takže se snižují celkové náklady na opravy a údržbu gumoasfaltového povrchu. Studie recyklovatelnosti gumoasfaltu ukázaly, že tento materiál je recyklovatelný. [31]

4.2.3 Desková, zámková dlažba z pryžového recyklátu

Pryžová dlažba je vyrobena z pryžového granulátu recyklované pryže. Granulát je pojen bezbarvým nebo barevným pojivem na bázi polyuretanu. Pryžová dlažba z recyklované pryže je certifikována jako dopadová zóna na dětská hřiště a sportoviště. Výška ochrany proti pádu je závislá na tloušťce pryžové dlažby. Konkrétní hodnoty uvedeny v tabulce 1.

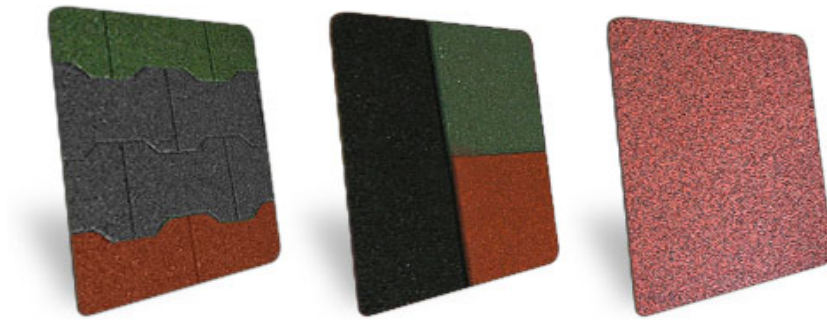
Tab. 1. Hodnoty tloušťky a výšky pryžové dlaždice

NOMINÁLNÍ TLOUŠŤKA DLAŽBY V [MM]	VÝŠKA PÁDU V [M]
10	1
15	1.25
20	1.3
40	1.75
50	2
70	2.4

Vlastnosti recyklované dlažby:

Měrná hmotnost $900 \pm 50 \text{ kg/m}^3$, tepelná roztažnost $0,15 \text{ mm/}^\circ\text{C/m}$ (vliv výkyvy teplot), odolává povětrnostním vlivům, avšak v exteriérových aplikacích po času ztrácí lesk a vlivem slunečního záření může dojít k nepatrné změně odstínu.

Na trhu je nabízeno několik typů dlažeb, které nachází široké uplatnění především pro venkovní aplikace: sportovní povrchy, parkovací plochy, dětská hřiště, oddechové zóny, chodníky, okolí bazénů, balkony, terasy, příjezdové cesty atd. Dlažba je vhodná i pro interiéry: těžké, lehké výrobní haly, tělocvičny, posilovny, zimní stadion, ustájení koní a skotu. Podle zvolené aplikace se také jednotlivé technické parametry (rozměry, plocha, tloušťka a hmotnost dlažby) a ceny dlažby, které se pohybuje v rozmezí $240 - 1000 \text{ Kč/m}^2$. [33]



Obr. 18. Ukázky pryžové zámkové a deskové dlažby

Výhody:

- Odolnost proti povětrnostním vlivům, UV záření a chemikáliím
- tlumení nárazu
- Vodopropustnost a nesmýkavost povrchu
- Zdravotní nezávadnost
- Snadná údržba
- Dlouhodobé zachování vlastností v rozmezí teplot - 40 až 110 °C [22]



Obr. 19. Aplikace zámkové dlažby

4.2.4 Povrchy dětských a sportovních hřišť - aplikace EPDM, SBR granulátu

V souladu s vývojem a výrobou herních prvků pro dětská hřiště se vyvíjí i technologie jejich povrchů. Parametry pro bezpečnost a doporučené materiály jsou dány normou ČSN 1177. Bezpečnost povrchů je posuzována na základě jejich schopnosti tlumit náraz a bylo tak mi-

nimalizováno poranění dítěte při jeho pádu z herního prvku na povrch hřiště. Povinnost každého výrobce herních prvků je deklarovat tzv. kritickou výšku pádu, což je horní hranice všech výšek volného pádu dítěte, pro kterou povrch hřiště poskytuje přijatelnou úroveň útlumu nárazu. Pro provozovatele dětského hřiště má velký význam i skutečnost, že parametry bezpečnosti dopadových ploch mají trvalý charakter, což je absolutně vyloučeno u aplikací dopadových ploch z písku a kůry. [34,35]

4.2.4.1 Litý bezpečnostní povrch SmartSoft

Jedná se o certifikovanou dopadovou plochu určenou pro povrch dětských hřišť. Povrch SmartSoft se skládá z pryžového recyklátu a speciálního polyuretanového pojiva. Pokládá se ve dvou vrstvách:

- spodní vrstva (černá) – tvořena SBR recyklátem, který je smíchán se speciálním polyuretanovým pojivem. Tloušťka vrstvy je dimenzována dle požadované pádové výšky od 25 do 80 mm tak, aby splňovala příslušná kritéria dle normy (ČSN EN 1176 - 1). Čím silnější je tato vrstva, tím větší výšku pádu je schopna pohltit. Skvělou možností je průběžná změna tloušťky této vrstvy dle pádových výšek jednotlivých prvků, aniž by to bylo viditelné.



Obr. 20. Pokládka spodní vrstvy

- vrchní vrstva (barevná) - nášlapná vrstva, velmi trvanlivá, je vyrobena z EPDM granulátu, který je k dostání v různých barvách. EPDM granulát je smíchán se speciálním polyuretanovým pojivem. Pokládá se ve vrstvě 11mm opět jako monolitická vrstva beze spojů.



Obr. 21. Rozprostření nášlapné vrstvy EPDM granulátu

Většinou je nutné povrch olemovat různým typem obruby. Pouze při pokládce na stávající betonovou dlažbu, asfalt nebo kvalitní beton není obruba nutná. Samotná doba instalace povrchu se pohybuje v rozmezí 1 – 3 dny, v závislosti na velikosti a grafické náročnosti hřiště. Cena se odvíjí od velikosti plochy, grafické úpravy, místa realizace, barevné variace, tloušťky povrchu. Pohybuje se v rozmezí 1450 – 1900 Kč/m² [34,36]



Obr. 22. Aplikace povrchu SmartSoft na dětském hřišti

Výhody povrchu:

- extrémně odolný a trvanlivý, výborně tlumí otřesy, vodopropustný, trvale elastický povrch bez rušivých spojů - nehrozí zde riziko zakopnutí a úrazu pádem, snadno opravitelný
- z dlouhodobého hlediska nejnižší náklady na údržbu
- výroba a pokládka přímo na místě bez nutnosti větších úprav
- realizován v různých tvarech i barevných provedeních, které vhodně doplňují herní prvky. Barvy je možné vzájemně kombinovat a možnost jej tvarovat i 3D.
- realizuje se v různě silných vrstvách podle požadované pádové výšky. Je možné kombinovat vrstvy povrchu, aniž by byly patrné přechody.
- vysoce bezpečný, není možné, aby zde byly ukryty nebezpečné předměty, tak jako v písku nebo kůře (sklo, injekční stříkačky, výkaly). [34,36]

4.2.4.2 Bezpečnostní tlumící povrchy NORA

Jedná se o speciální elastický vodopropustný povrch pro tlumení nárazu dle ČSN EN 1177 Povrch dětského hřiště tlumící náraz - Stanovení kritické výšky pádu.

➤ monolitické syntetické povrchy (Systém NORA PM)

Jedná se o speciální vodopropustné elastické povrchy na bázi směsi recyklované pryže a PUR pojiva. Pryžový povrch je aplikován jako dvouvrstvá sendvičová konstrukce na podklad z kameniva nebo drenážního asfaltu. Jádro o tloušťce 30 – 60 mm je tvořeno směsí SBR, EPDM granulátu a PUR pojiva. Nášlapnou vrstvu tvoří obarvený EPDM granulát o tloušťce 4 – 10 mm.

Výhody monolitického povrchu: vodopropustný, zdravotně nezávadný, vysoká míra tlumení i při minusových teplotách, možnost různých barevných kombinací, vysoká odolnost proti opotřebení, dlouhodobá životnost, minimální údržba (nutné odstranit pouze mechanické nečistoty).



Obr. 23. Monolitický povrch NORA PM tloušťka 54 mm

➤ montované syntetické povrchy

Povrch jsou vyráběny jako dlaždice ze směsi pryžového granulátu EPDM, SBR a PUR pojiva. Prefabrikované dlaždice jsou vyráběny technologií lisování za vyšší teploty a tlaku nebo jako sendvičová konstrukce, kdy se směs granulátu a pojiva plní do forem a bez teploty a tlaku se nechá přirozeně ztuhnout. Výhodou přirozeného tuhnutí je vyšší tvarová stálost, ale naopak nevýhodou je vyšší spotřeba PUR pojiva. Dlaždice jsou opět pokládány na podklad

z kameniva, betonu nebo asfaltu a pro vylepšení kritické výšky pádu je možné přidat speciální podložku o tloušťce 14 mm. Předpokládaná životnost povrchu je 10 – 15 let, v závislosti na intenzitě zatížení. Dlaždice se vyrábějí v různých rozměrech a tloušťkách. [37,38]



Obr. 24. Dětské hřiště vyrobené z prefabrikovaných dlaždic systému NORA

Výhody montovaného povrchu: vodopropustnost, tvarová stálost, zdravotní nezávadnost, elasticita při minusových teplotách, barevná variabilita a možnost aplikace nejružnějších dětských motivů, nenáročná údržba.

Nevýhoda těchto povrchů je vyšší pořizovací cena, která se pohybuje u monolitického povrchu v rozmezí 1450 – 2700 Kč/m² a u montovaných dlaždic 750 – 2300 Kč/m², i když by stálo za úvahu propočítat náklady na údržbu během životnosti hřiště se šterkovou, písčitou dopadovou plochou, pokud by se měla udržovat v ideálním „bezpečném“ stavu (čištění, údržba, kontrola zásypu, výměna). [35,37]

Typy NORA systému:

- Systém NORA EPDM – prefabrikované vodopropustné dlaždice

Materiálové složení: spodní vrstva tvoří EPDM granulát pojený PUR pojivem, horní vrstva EPDM barvený granulát pojený PUR pojivem.

- Systém NORA MS – prefabrikované vodopropustné dlaždice

Materiálové složení: spodní vrstva tvořena EPDM granulátem pojený PUR pojivem, horní vrstva je směsí Obarveným EPDM + SBR granulátem pojený PUR pojivem.

- Systém NORA 3N – prefabrikované vodopropustné dlaždice

Materiálové složení: spodní vrstva tvořena EPDM granulátem pojený PUR pojivem, horní vrstva speciální barevný protiskluzový PU nástřík.

Tloušťka dlaždic se odvíjí od požadavků na dětské hřiště a jejich pádové výšky (HIC). Standardní tloušťka dlaždice 30, 40, 50, 60 mm. Dlaždice jsou pokládána přímo na stavbě a spojovány lepením lepidlem na bázi MS polymerů. [38]



Obr. 25. Dlaždice NORA

5 CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE

Na základě vypracované literární rešerše a zadání diplomové práce byly stanoveny následující cíle:

- Analýza poskytnutých vzorků od firmy TENNIS Zlín a.s.
- Příprava laboratorních vzorků s rozdílným obsahem PUR pojiva
- Stanovení mechanických a fyzikálních vlastností u připravených vzorků a porovnání vlastností u jednotlivých směsí
- Vyhodnocení naměřených hodnot a stanovení optimálního množství PUR pojiva pro směs EPDM a MS

II. PRAKTICKÁ ČÁST

6 POUŽITÉ MATERIÁLY A PŘÍPRAVA LABORATORNÍCH VZORKŮ

Použité materiály byly dodány firmou TENNIS - ZLÍN a.s.

6.1 Barvený granulát Z3 – R ,G

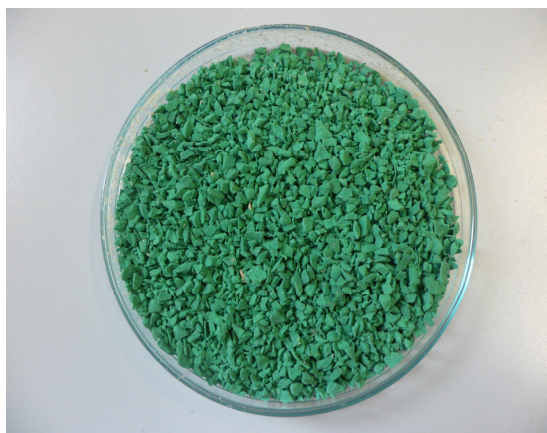
Vzorky jsou směsí pryžových granulátů barvených polyuretanovou barvou, které se používají především pro zásypy umělých fotbalových trávníků nebo k výrobě sportovních povrchů. Granulát je stabilní vůči UV záření. Zrnitost granulátu je v rozmezí 1,0 – 2,5 mm v množství min. 85 %.

Označení granulátu:

Červený granulát: Z3 – R

Zelený granulát: Z3 – G [39]

Pro experiment byly použity dva druhy vzorků. Zelený granulát EPDM a červený granulát MS, jehož základ tvoří SBR kaučuk. Z granulátů byly následně připraveny směsi s různými koncentracemi PUR pojiva.



Obr. 26. Vzorek Z3 - G



Obr. 27. Vzorek Z3 - R



6.2 PUR pojivo

Pro experiment byly použity dva druhy PUR pojiva: **R 352**, **S 131 87**.

Jedná se o bezrozpouštědlová jednokomponentní polyuretanová pojiva, vhodná pro výrobu elastických produktů plněných granulami kaučuku: SBR, BR a EPDM. Vytvrzování probíhá při okolní teplotě s atmosférickou vlhkostí nebo přidavkem vody. Vyšší teploty a vlhkost zkracují dobu vytvrzování.

- **R 352** – prepolymer na bázi difenylmetandiisokyanátu (isomery a homology), složka do polyuretanových systémů, pro výrobu protinárazových podložek, prefabrikovaných desek a lisovaných součástek.
- **S 131 87** – prepolymer na bázi difenylmetan – 4,4 diisokyanát (-2,4/2,6 – toluen diisokyanát), složka do polyuretanových systému, vhodný především pro výrobu sportovních povrchů. [39]

Tab. 2. Charakteristika pojiv

TYP PUR POJIVA	R 352 	S 131 87 
Obchodní název	Stobicoll R352	Stobielast® S131.87
Použití	pro vnitřní aplikace	pro venkovní aplikace
Vzhled, skupenství	nahnědlá kapalina	tmavě červená kapalina
Zápach	zemitý, po plísni	zemitý, po plísni
Viskozita mPa.s/ při t.20 °C	4400	4700
Hustota g/cm³/ při t. 20 °C	1,08	1,07
Rozpustnost/mísitelnost s vodou	nerozpustný/mísitelný	nerozpustný

6.3 Příprava laboratorních vzorků

Nejprve byly připraveny jednotlivé směsi granulátů s PUR pojivem. Celkem bylo připraveno 32 směsí ze dvou druhů granulátu a dvou typů PUR pojiva. Pojivo bylo dávkováno k pryžové drti v různých koncentracích. Firma TENNIS Zlín a.s. dávkuje do směsi (pryžová drť + pojivo) množství PUR pojivo v rozmezí 7 – 15 %, v závislosti na výsledné aplikaci povrchu. Pro experiment bylo zvoleno 8 koncentrací pro dva druhy PUR pojiv o hodnotách **5 %, 7 %, 10 %, 12 %, 14 %, 16 %, 18 %, 20 %**, což odpovídá zvolenému rozmezí.

6.3.1 Postup výroby vzorků:

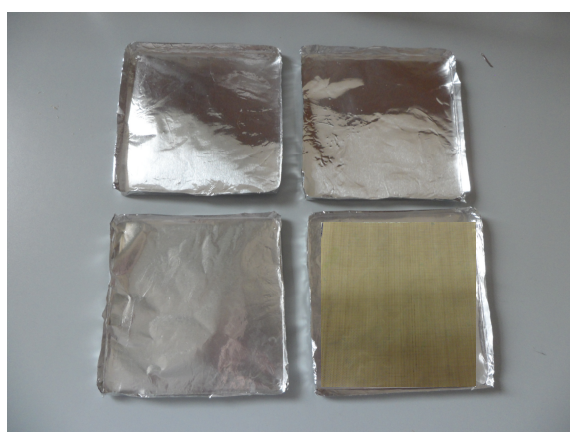
- Příprava forem – formy byly vyrobeny z pevného alobalu, podle dřevěné šablony o rozměrech 10 x 10 x 0,6 cm.
- Separátor – použitý z důvodů velké lepivosti pojiva a pro snadnější odstranění alobalové formy ze vzorku. Jako separační prostředek byl použit separátor AMBRESOLV SB1, dodán přímo firmou TENNIS ZLÍN a.s.

Jak se později ukázalo, při odstraňování formy ze vzorků, byl separátor nedostačující. Směsi s koncentrací 12 % pojiva a výše, bylo téměř nemožné odlepit od formy. Další použitý separátor byl silikonový olej, ale opět s vyšší koncentrací pojiva nastal stejný problém, proto byla připravena další sada vzorků a jako separátor byla použita teflonová folie, která vyřešila problém s lepivostí směsi na alobalovou formu. Teflonová folie byla použita u směsí s obsahem pojiva 12 %, 14 %, 16 %, 18 % a 20 %.



Obr. 28. Ukázka obtížného odstranění alobalové formy ze vzorku

- Míchání směsi a plnění forem – do kelímku bylo naváženo cca 50 - 60 g pryžové drti a odpovídající množství pojiva dle zvolené koncentrace. Směs byla míchána skleněnou tyčinkou dobu 3 – 5 min, tak aby pojivo obalilo veškerou pryžovou drť. Směs byla poté skleněnou tyčinkou rozetřena do formy.
- Sít'ování – naplněné formy se nechaly v digestoři po dobu 48 hodin, při laboratorní teplotě v klidu zesít'ovat. K zesít'ování pojiva došlo pomocí vzdušné vlhkosti.
- Vyprazdňování forem – zesít'ované destičky ve formě bez teflonové folie byly obtížně odlepitelné (viz obr. 28), některé nešly vůbec odlepit, některé za použití skalpelu. Proto byla příprava vzorků velmi zdlouhavá. Takto připravené desky byly dále použity pro výrobu dalších zkušebních těles, v závislosti na použité metodě.



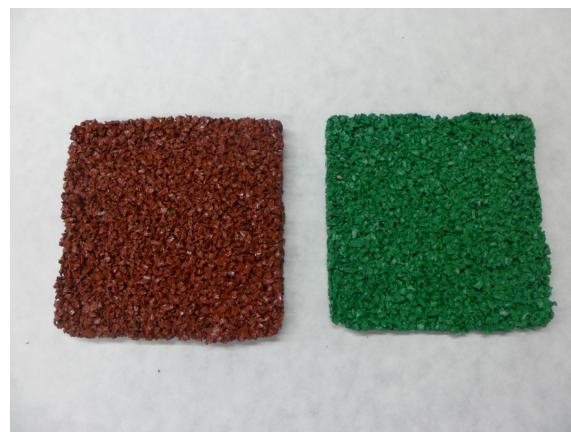
a)



b)



c)



d)

Obr. 29. a) Připravené formy, 4. forma s teflonovou folií , b) míchání směsi (pryžová drť+ pojivo), c) Plnění směsi do forem, d) Výsledné vzorky desek z MS a EPDM granulátu

Tab. 3. Příprava desek z EPDM recyklátu + PUR pojivo

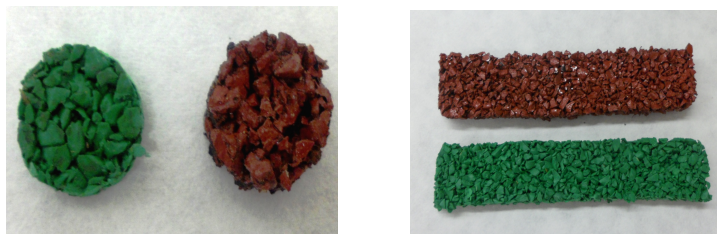
VZOREK Č.	EPDM	PUR R352		EPDM	PUR S131 87	
	m [g]	[%]	m[g]	m [g]	[%]	m[g]
1.	78,2	5	3,9	60,8	5	3,0
2.	60,5	7	4,2	60,4	7	4,2
3.	78,3	10	7,8	60,3	10	6,0
4.	60,1	12	7,2	60,6	12	7,2
5.	60,5	14	8,4	60,9	14	8,4
6.	60,7	16	9,7	60,7	16	9,6
7.	60,3	18	10,8	60,2	18	10,8
8.	78,2	20	15,6	60,7	20	12,0

Tab. 4. Příprava desek z MS recyklátu + PUR pojivo

VZOREK Č.	MS	PUR R352		MS	PUR S131 87	
	m [g]	[%]	m[g]	m [g]	[%]	m[g]
1.	50,7	5	2,5	60,3	5	3,1
2.	50,0	7	3,5	50,7	7	3,5
3.	50,3	10	5,3	60,0	10	6,1
4.	50,6	12	6,0	50,8	12	6,0
5.	49,9	14	7,9	51,0	14	7,1
6.	51,2	16	8,2	50,6	16	8,1
7.	50,4	18	9,1	50,0	18	9,0
8.	50,7	20	10,2	50,0	20	10,0

7 EXPERIMENTÁLNÍ METODY A POSTUPY

V této části diplomové práce jsou popsány konkrétní použité metody měření a jejich jednotlivé postupy. Pro vybrané zkoušky byla vyrobena zkušební tělesa ve tvaru pásků nebo válečků.



Obr. 30. Zkušební tělesa

7.1 FTIR - infračervená absorpční spektroskopie

Jedná se o experimentální spektroskopickou techniku. Metoda je založena na absorpci infračerveného záření ($\lambda = 2\text{--}5 \mu\text{m}$) při průchodu vzorkem, při které proběhnou změny rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. (součin velikosti náboje jednoho z pólů dipólu a vzdálenosti obou pólů). Chemickou strukturu určíme z IČ spektra na základě přítomnosti pásů odpovídajících charakteristickým vibračním určitých chemických vazeb skupin. Pro měření vzorků byla zvolena technika ATR zeslabené reflektance.

7.1.1 Metoda ATR – metoda zeslabené reflektance

Jedná se o účinnou rychlou metodu, která vyžaduje minimální přípravu vzorku pro analýzu. Technika je založena na principu násobného úplného odrazu záření na fázovém rozhraní měřeného vzorku a měřicího krystalu z materiálu o vysokém indexu lomu. Měřený vzorek je v dokonalém kontaktu s ATR krystalem a záření proniká částečně do analyzovaného materiálu. Pokud měřený vzorek absorbuje záření o určité frekvenci, pak tato složka bude v totálně odraženém světle zeslabena. Takto získané spektrum se do značné míry podobá spektru změřenému v transmitančním režimu. ATR spektrum vzorku je ovlivněno vlnovou délkou infračerveného záření, poměrem indexů lomu měřeného vzorku a ATR krystalu, efek-

tivní dráhou záření, úhlem dopadu záření na fázové rozhraní a kontaktem mezi měřeným vzorkem a ATR krystalem. [40]



Obr. 31. Spektrometr Nicolet pro měření FTIR

7.2 Síťová analýza

Metoda patří do skupiny tzv. frakcionační neboli separačních technik analýzy velikosti částic. Jedná se o metodu zjišťování rozdělení velikostí částic sypkého materiálu. Analýza se provádí tak, že se zkoušený materiál proseje normalizovanou sadou sít s postupně klesající velikostí ok a frakce zachycené na jednotlivých sítích se zvaží. Metody stanovení velikosti částic na sítích zahrnují velký počet postupů, které je možné rozdělit podle určitých kritérií:

- Typ media, které se při separaci tuhé látky využívá
- Charakteristika media
- Stav sít při analýze

Rozsah velikosti otvorů v sítích: běžná síta (otvory od 100 μm do 6 cm) nebo mikrosíta (s otvory od 3 μm do 100 μm).

Výběr metody analýzy dále závisí na počtu částic, velikosti resp. distribuci částic, tvarová charakteristika částic, intenzita pohybu okolního média, celková účinná plocha síta a relativní plocha otvorů. [41]

7.3 Zkoušky pro hodnocení mechanických vlastností

7.3.1 Tahové zkoušky

Podstata tahové zkoušky spočívá v protahování zkušební tělesa ve směru své hlavní podélné osy konstantní rychlostí až do jeho porušení nebo do okamžiku, kdy napětí v tahu nebo protažení dosáhnou předem zvolené hodnoty. Měří se zatížení, které působí na zkušební těleso.

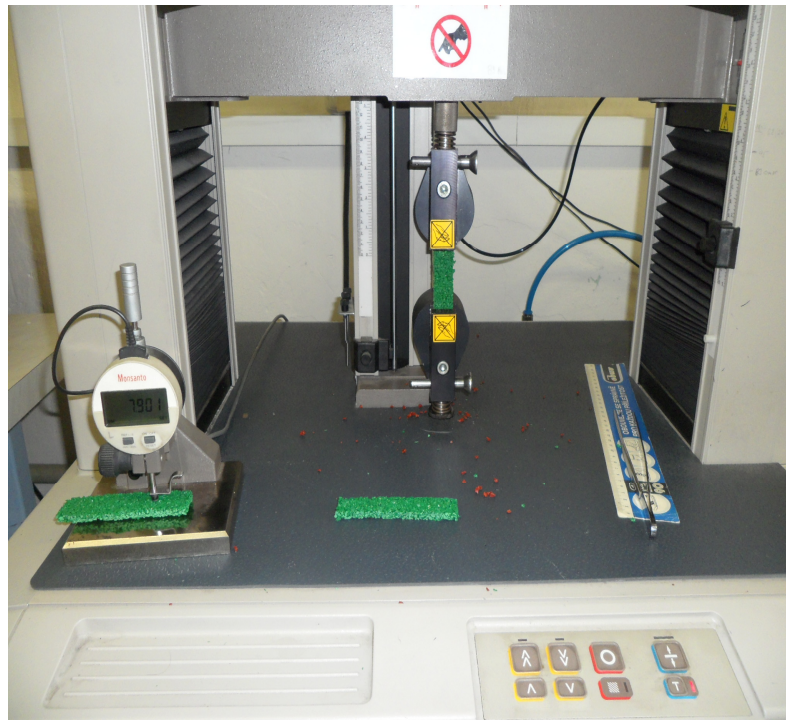
Průběh tahové zkoušky charakterizuje tahová křivka, která znázorňuje závislost působícího napětí na deformaci. Při zkoušce se mění průřez tělesa až do okamžiku vzniku rovnováhy mezi deformací a napětím. Při dalším působení síly dojde k přetržení tělesa a zároveň k prodloužení tělesa z původní délky l_0 na l vyjádřeno relativním prodloužením ε . $\varepsilon = (l - l_0) / l_0 = \Delta l / l_0$

V lineární části tahové křivky platí Hookův zákon (deformace je přímo úměrná síle). Konstantou úměrnosti je Youngův modul pružnosti v tahu E : $E = \sigma / \varepsilon$

Při tahových zkouškách se hodnotí:

- Pevnost v tahu - maximální napětí v tahu, potřebné k přetržení zkušební tělesa. Vyjádřeno v [MPa].
- Tažnost (protážení při přetržení) - je dána rozdílem délky pracovní části zkušební tělesa při přetržení k původní délce pracovní části. Vyjádřeno v [%].
- Modul – jedná se o poměrné napětí, při kterém se dosáhne určitého, předem stanoveného prodloužení pracovní části zkušební tělesa. Vyjádřeno v [MPa]. [42]

Tahové zkoušky byly prováděny a vyhodnoceny na trhacím stroji TENSOMETR 2000 v Demoroom ALPHA Technologies s.r.o. Podle Normy ČSN ISO 37. Tvar zkušebních těles neodpovídal přesně uvedené normě, ale byl přizpůsoben velikosti a tvaru vyrobených desek, ze kterých byly nařezány zkušební tělesa ve tvaru pásku.



Obr. 32. Trhací stroj TENSOMETR 2000

7.3.2 Stanovení trvalé deformace v tlaku

Podstata tlakové zkoušky spočívá ve stlačování zkušebního tělesa o známé tloušťce na definovanou deformaci, která je pro stanovenou dobu udržována při konstantní hodnotě. Zkouška probíhá při normální laboratorní nebo zvýšené teplotě. Po uplynutí stanovené doby a uvolnění deformace se těleso nechá specifikovanou dobu odležet a zotavit a opět se změří jeho tloušťka. Zkouška probíhá v sušárně po přesně stanovenou dobu. Vzorky jsou umístěny do zkušebního zařízení tzv. zařízení pro stlačování, které se skládá ze stlačovacích desek, ocelových vymezovacích vložek, které určují míru stlačení a upínacího zařízení. Vzorky se vkládají jednotlivě nebo v sadě, dle normy ČSN ISO 815 – 1.[43]

Vyhodnocení trvalé deformace v [%] původního stlačení ze vztahu:

$$\frac{h_1 - h_0}{h_1 - h_s} \times 10$$

h_0 – počáteční výška zkušební tělesa v [mm]

h_1 – výška zkušební tělesa po zotavení v [mm]

h_s – výška vymežovací vložky v [mm]

Zkouška probíhala při zvýšené teplotě a zkušební tělesa byla ve tvaru válečků o průměru 15 mm a výšce v rozmezí 6 -10 mm v závislosti na typu drti a množství pojiva.



Obr. 33. Zařízení pro stlačování

7.3.3 Stanovení tlakových vlastností - σ_x

Podstata tlakové zkoušky spočívá v tom, že těleso je stlačováno podél své hlavní osy do porušení nebo okamžiku, kdy zatížení nebo zkrácení délky dosáhne definované hodnoty. Během zkoušky se měří zatížení působící na těleso.

Při zkoušce bylo vyhodnocováno napětí v tlaku σ [MPa], při kterém poměrné stlačení dosáhne hodnoty stanovené v [%].

- Napětí v tlaku při x [%] poměrném stlačení σ_x → tlaková síla, která působí na zkušební těleso během zkoušky, vztažená na jednotku plochy původního průřezu zkušební tělesa v [MPa].

Napětí v tlaku je definováno vztahem:

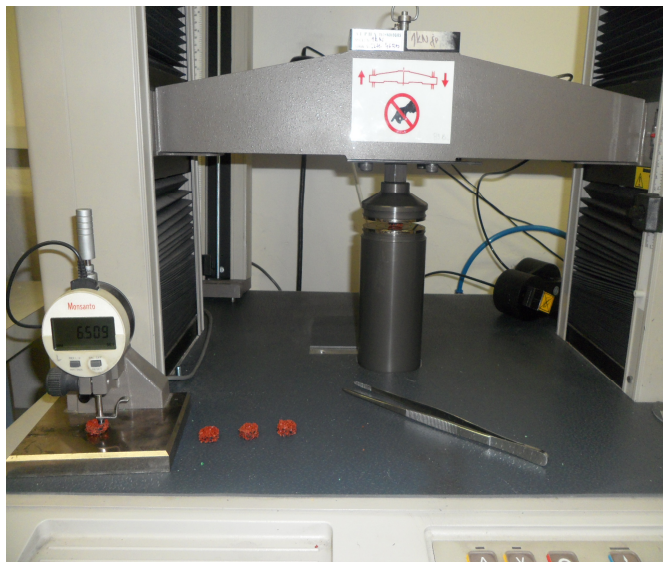
$$\sigma = \frac{F}{A}$$

σ – hodnota napětí daného tlaku vyjádřená v [MPa].

F – příslušná hodnota síly vyjádřená v [N].

A – počáteční plocha průřezu zkušební tělesa vyjádřená v [mm²]

Tlakové zkoušky byly prováděny a vyhodnoceny na stroji TENSOMETR 2000 v Demorom ALPHA Technologies s.r.o. Zkušební tělesa byla ve tvaru válečků a jejich výška byla přizpůsobena velikosti a tvaru vyrobených desek, ze kterých byly zkušební tělesa vyseknuta. Zkouška probíhala dle normy ČSN EN ISO 604.



Obr. 34. Přístroj pro tlakovou zkoušku

7.3.4 Stanovení odrazové pružnosti

Zkouška odrazové pružnosti patří mezi jednoduché a rychlé metody srovnání schopnosti materiálů absorbovat respektive vracet mechanickou energii při deformaci rázem. Jedná se tedy o poměr energií vrácené k energii dodané při rázovém namáhání a je mírou dynamických elastických vlastností zejména kaučukových vulkanizátů.

Princip zkoušky spočívá v pohybu kladiva, kdy kyvadlové kladivo dopadá z určité výšky na zkoušený vzorek za přesně stanovených podmínek zkoušky a na stupnici přístroje se určí výška, do které se kyvadlo vlivem pružnosti materiálu odrazí. Z poměru výšky odrazu kyvadla k výšce zdvihu kyvadla ve výchozím postavení, udává hodnotu odrazové pružnosti, vyjádřenou v procentech.

Hodnota odrazové pružnosti se mění v závislosti na zkušební teplotě, rozměru, typu, hmotnosti a rychlosti dopadu kyvadla a rozměrech zkušebního tělesa dle normy ČSN 621480. Zkušební tělesa byla ve tvaru pásků, které byly vyseknuty z připravených destiček.[42,44]

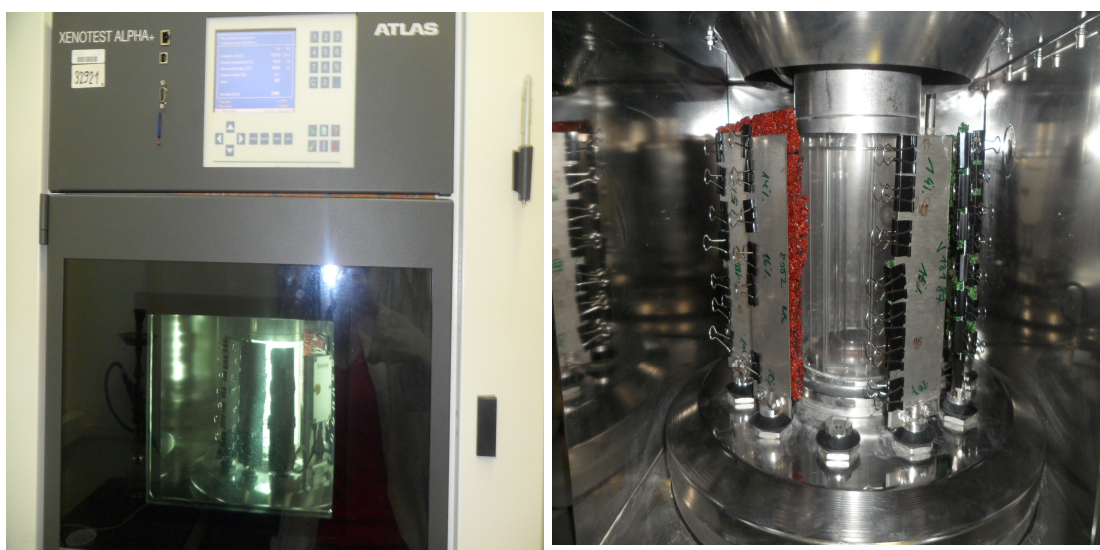


Obr. 35. Přístroj pro měření odrazové pružnosti

7.3.5 Xenotest

Podstata metody spočívá ve vystavení zkušebních těles umělým klimatickým podmínkám. Po stanoveném intervalu expozice se zjistí změny sledovaných veličin. Ke zkoušce se používají přístroje pro umělé povětrnostní stárnutí zaručující nepřetržité udržování klimatických činitelů (denní a noční cyklus, cyklus sprchování, změna vlhkosti vzduchu) se zdrojem světelného záření, který zaručuje světelný tok s určitou intenzitou světelného ozáření. Zdrojem světelného ozáření je xenonová oblouková lampa. ČSN 64 0770. U zkušebních vzorků se vyhodnocují změny vlastností, to znamená změny pevnosti a tažnosti, hodnocení povrchu a optických vlastností. [42]

Zkouška byla prováděna v přístroji XENOTEST ALPHA+. Zkušební vzorky byly ve tvaru pásky a byly přizpůsobeny velikosti desek, na kterých byly v přístroji upevněny.



Obr. 36. Přístroj XENOTEST pro umělé stárnutí

8 DISKUSE A VÝSLEDKY

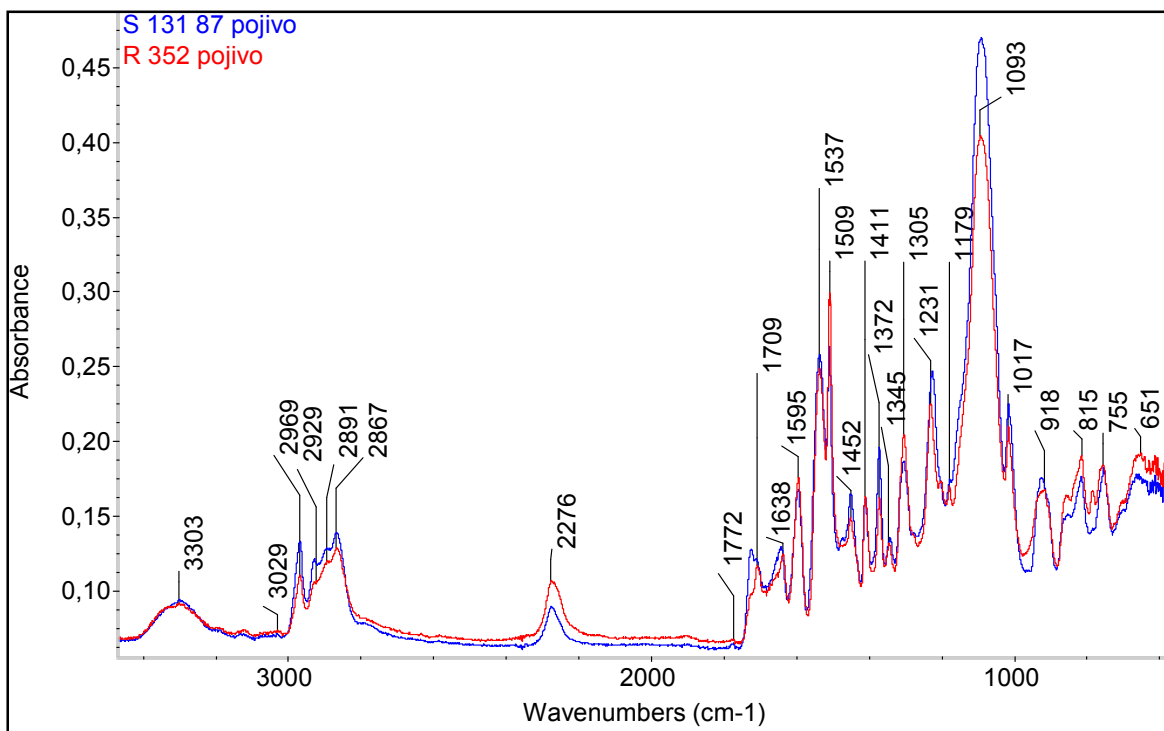
8.1 Vyhodnocení FTIR

Spektroskopickou technikou byly měřeny vstupní suroviny: EPDM a MS recyklát a polyuretanová pojiva R 352 a S 131 87. Metoda byla použita i pro vyhodnocení fotodegradace pomocí xenotestu (výsledky z xenotestu budou popsány níže v kapitole 8.3.5.)

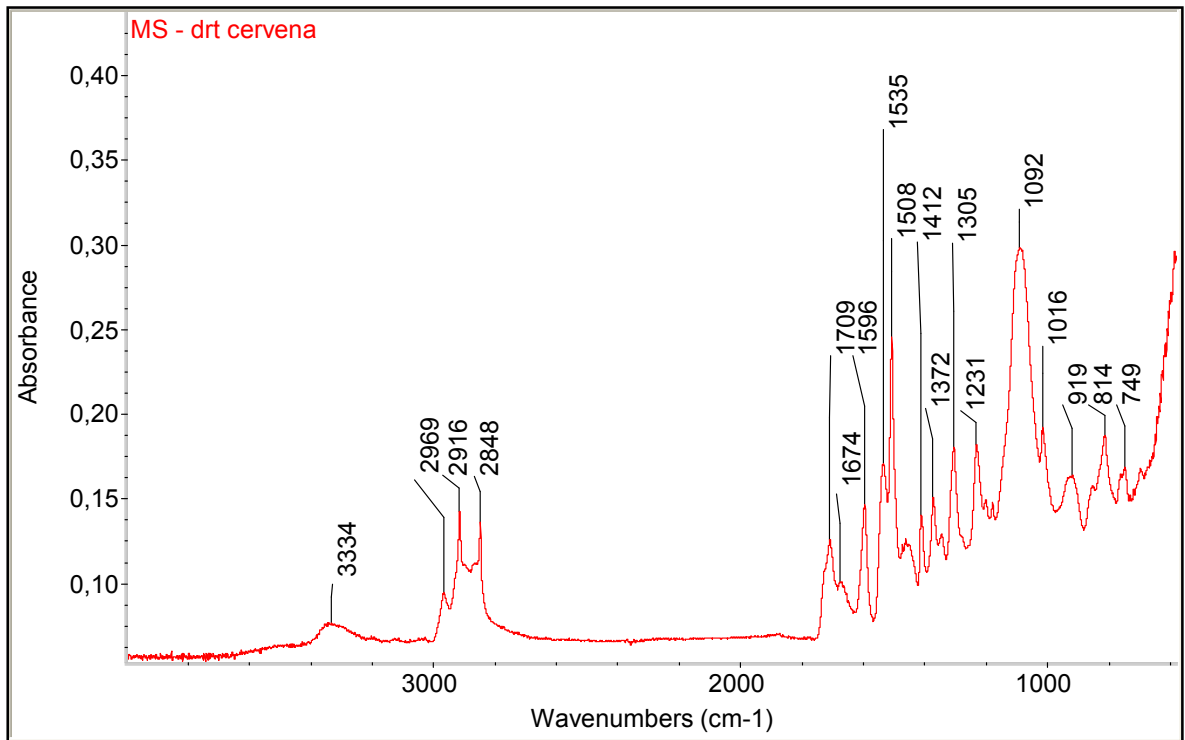
Pro měření analyzovaných vzorků byla zvolena metoda ATR. Jedná se o reflexní metodu. Měření probíhalo v rozsahu 32 skenů s rozlišením 2. Před každým měření bylo zkontrolováno a nastaveno pozadí a každý vzorek byl měřen na dvou místech.

Byly hodnoceny průběhy křivek u jednotlivých směsí a pojiv a porovnávány s připravenými vzorky o určité koncentraci po a před degradací.

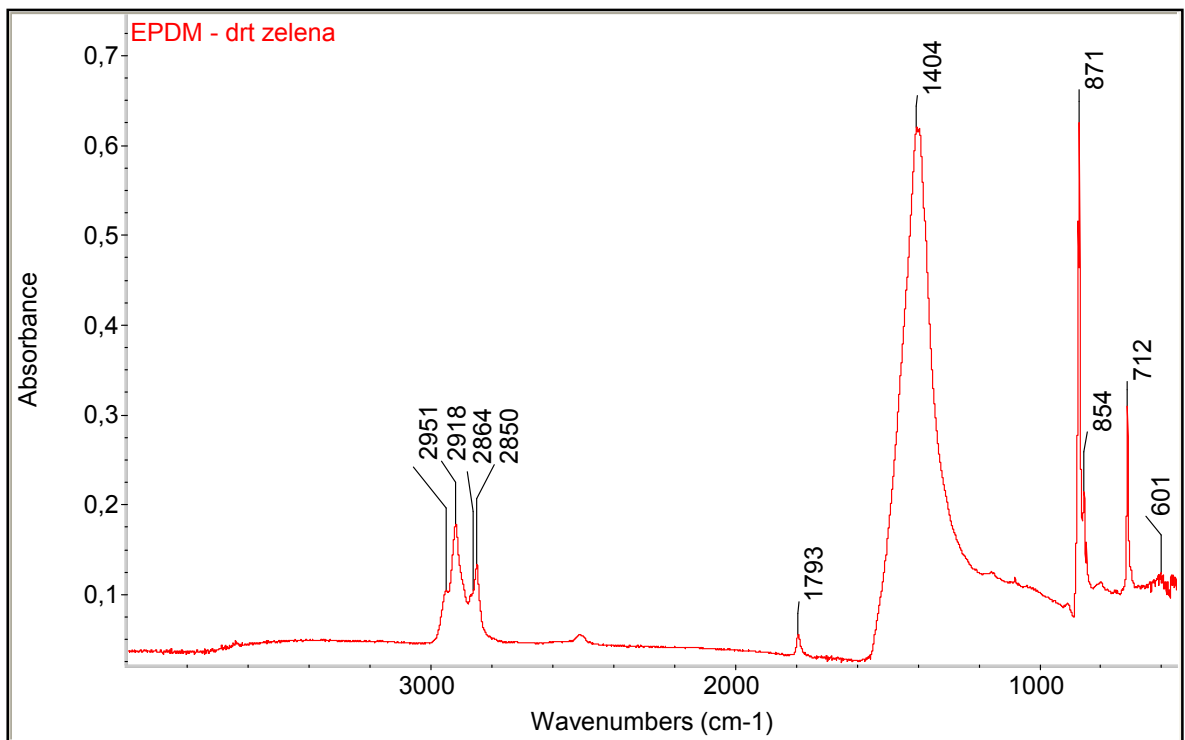
V grafech 1-3 jsou znázorněna spektra vstupních surovin. Rozbor základních chemických vazeb je v tabulce 5.



Graf 1. Spektrum pojiv R352, S131 87



Graf 2. Spektrum MS drti



Graf 3. Spektrum EPDM drti

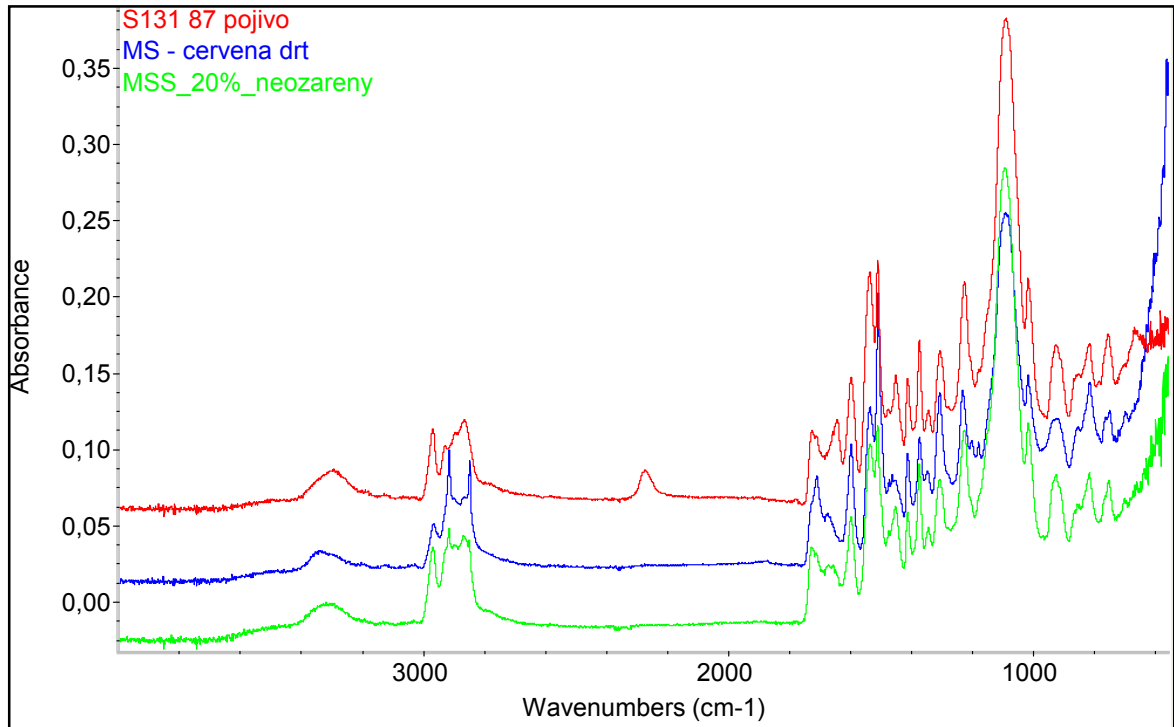
Tab. 5. Rozbor chemických vazeb

Pojivo S 131 87		Pojivo R 352		EPDM - drť zelená		MS - drť červená	
Chemická vazba	Vlnočet (cm ⁻¹)	Chemická vazba	Vlnočet (cm ⁻¹)	Chemická vazba	Vlnočet (cm ⁻¹)	Chemická vazba	Vlnočet (cm ⁻¹)
N-H	3303	N-H	3303	C-H	2951	C-H	2969
	3115		3115		2918		2916
	1638		1638		2864		2848
	1537		1537		2850		1448
	1372		1372		1404		1372
N-C	1093	N-C	1093	C-C	712	C=C	1305
	1179		1179	C=O	1793		1674
Aromatic. C H	3029	Aromatic. C H	3029	S-H a C-S	2507	Aromatic. C H	1596
	1231		1231		854		3024
	857		857	601	1231		
	815		815	871	852		
	785		785		814		
Aromatic. C=C	1595	Aromatic. C=C	1595			Aromatic. C=C	749
	1509		1509				1596
	1411		1411				1508
	755		755				1412
	651		651				749
-N=C=O	2276	-N=C=O	2276			C=O	655
	1709		1709				1709
	1452		1452				1535
	1231		1231				3504
C=O	1709	C=O	1709			O-H nebo N- H	3334
	1537		1537				
C-O-C	1093						
C-H	2969	C-H	2969				
	2929		2929				
	2891		2891				
	2867		2867				
	1452		1452				
	1372		1372				
	1305		1305				

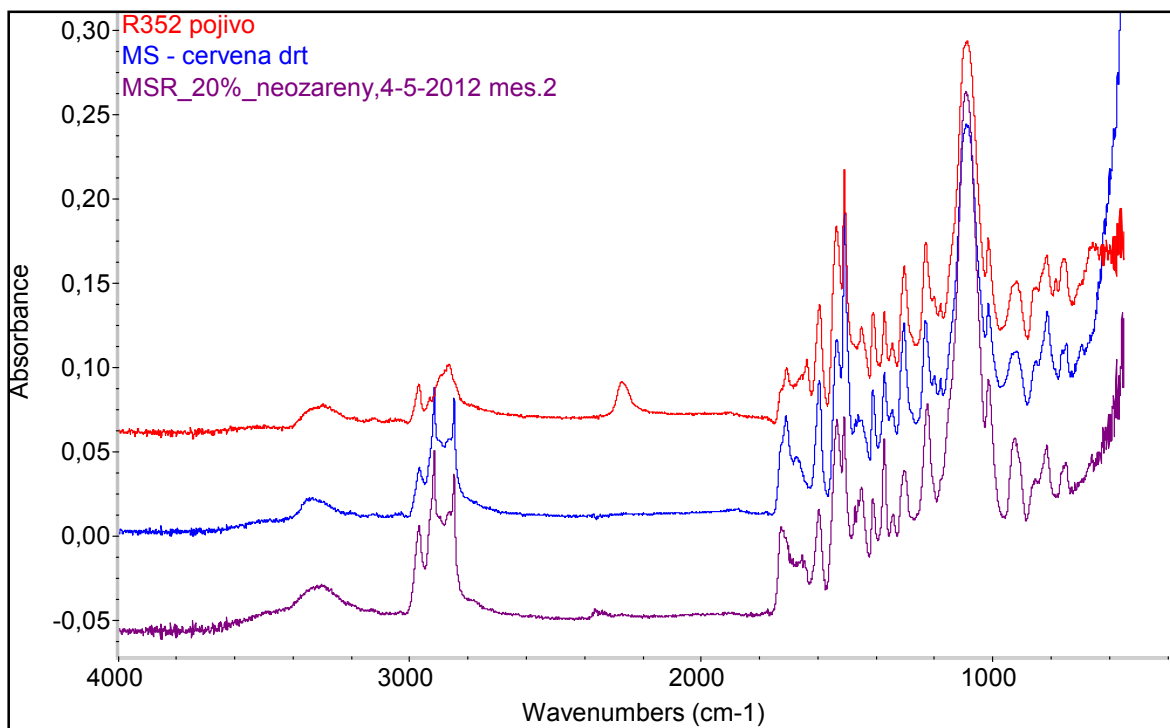
Drť zelená dle spekter FTIR odpovídá EPDM kaučuku. Drť červená MS představuje pravděpodobně směs SBR a přírodního kaučuku s případnými dalšími nečistotami. V úvahu připadají sloučeniny na bázi N, jejichž zdrojem může být PUR barva, kterou deklaruje dodavatel.

Grafy 4. - 8. znázorňují spektra vstupních surovin a připravené směsi s 20 % koncentrací pojiva. Jak je patrné z grafů můžeme pozorovat maxima odpovídající jak samotnému pojivu,

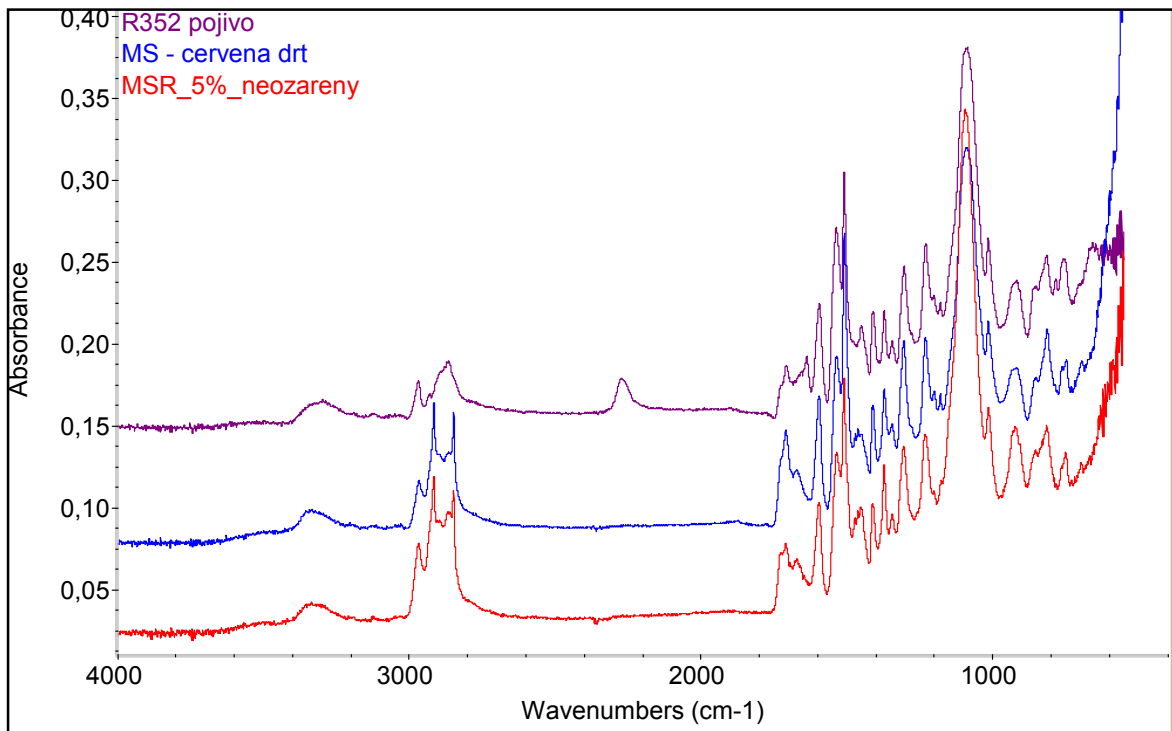
tak použité drti. V grafu 6. je pak ukázka vstupních surovin a směsi s 5 % koncentrací pojiva. I zde jsou pozorovatelné maxima náležející drti i pojivu.



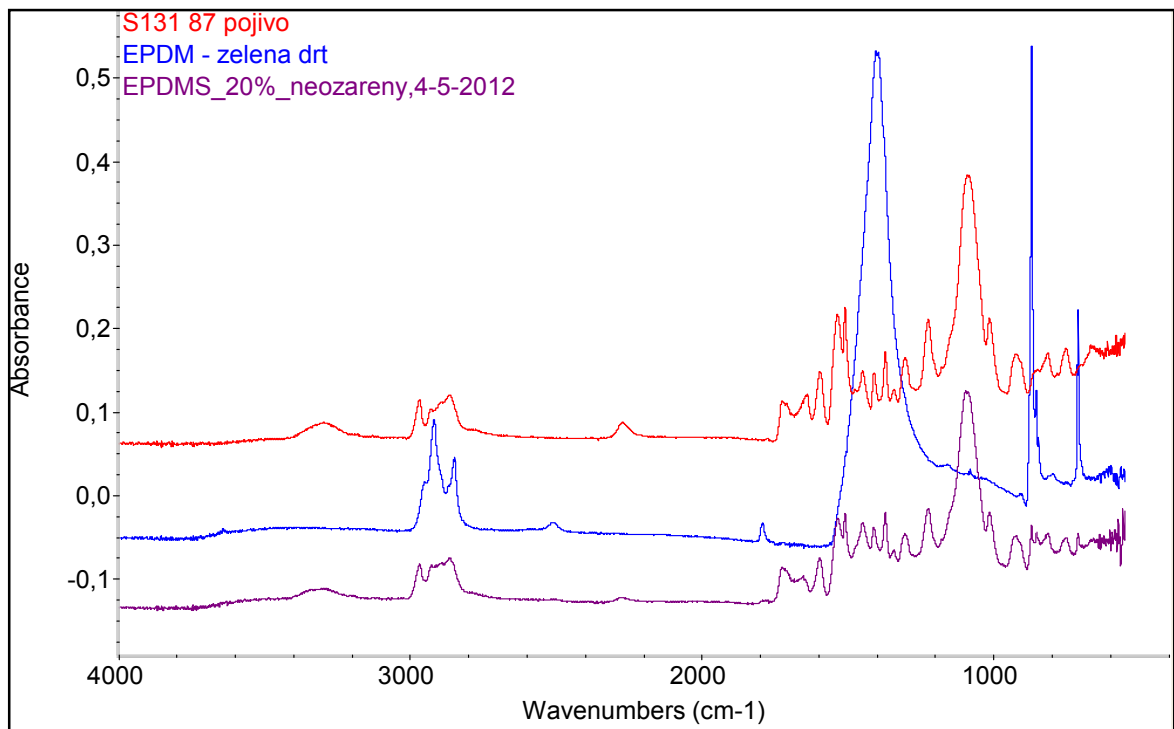
Graf 4. MS + 20 % pojiva S131 87



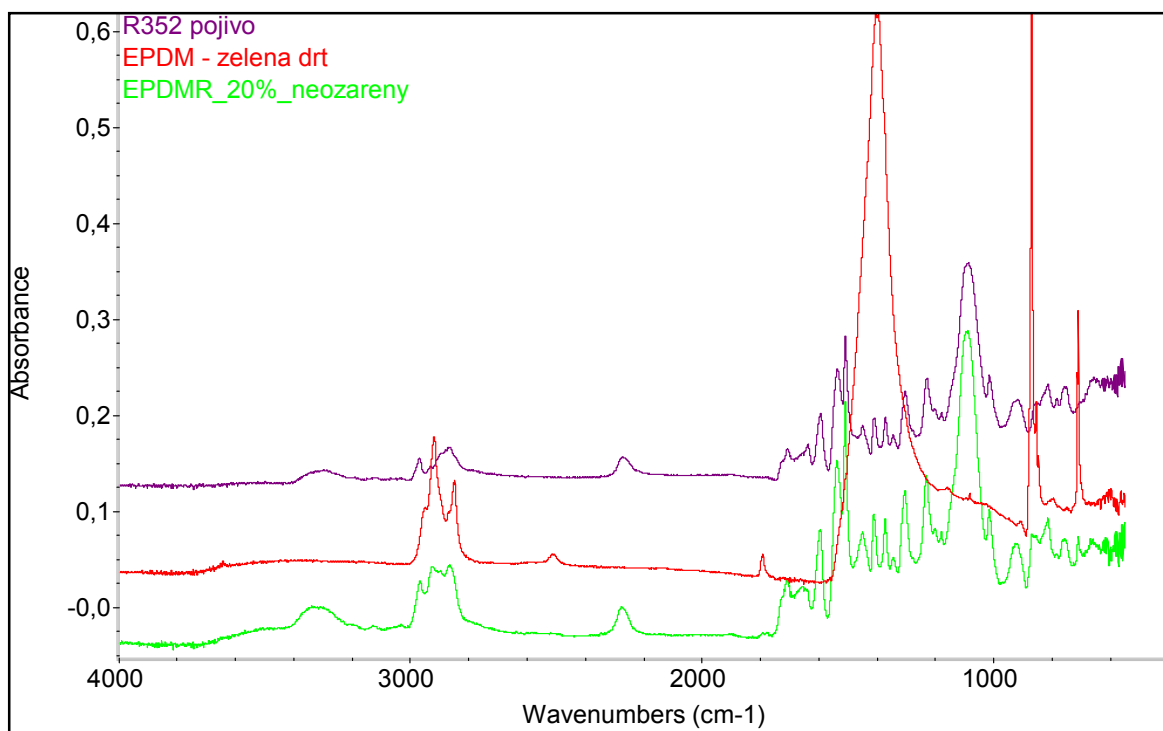
Graf 5. MS + 20 % pojiva R352



Graf 6. MS + 5 % pojivo R352



Graf 7. EPDM + 20 % pojivo S 131 87



Graf 8. EPDM + 20 % R352

8.2 Vyhodnocení síťové analýzy

Alespoň pro hrubé určení základního rozdílu mezi velikostmi částic dvou dodaných a použitých granulátů byla provedena síťová analýza dostupná na UTB ve Zlíně. Použité zařízení bylo FRITTSCH GmbH a podmínky analýzy - vibrační doba 15 min. Získané výsledky jsou shrnuty v tabulce 6.

Větší množství částic o největší hmotnosti obsahoval EPDM recyklát, částice MS recyklátu byly drobnější.

Tab. 6. Velikost částic jednotlivých vzorků

VZOREK	EPDM - RECYKLÁT	MS - RECYKLÁT
d [mm]	m [g]	m [g]
9,1	31,906	28,798
0,71	21,386	9,2
0,56	9,789	3,48
0,45	4,171	1,251
0,32	0,728	0,184
0,22	0,026	0,008

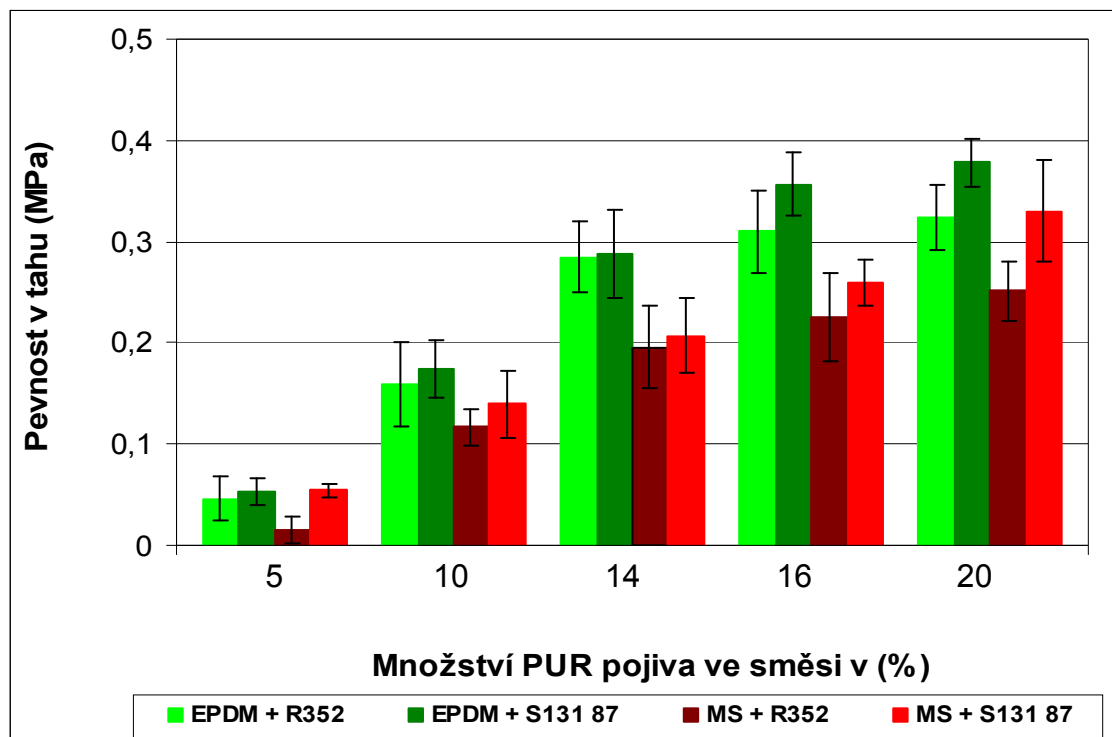
8.3 Výsledky zkoušek pro hodnocení mechanických vlastností

8.3.1 Vyhodnocení tahové zkoušky

Pro tahovou zkoušku byla použita zkušební tělesa ve tvaru pásku. Počet zkušebních těles byl 5 pro každou sérii. Celkem bylo změřeno 160 vzorků. U každého vzorku byla změřena tloušťka na třech místech a výsledná tloušťka byla jejich aritmetickým průměrem. Pracovní délka tělesa byla 60 mm a šířka 20 mm. Byly použity 2 rychlosti. Počáteční rychlost byla nastavena na 10 mm/min až do hodnoty modulu 0,75 % a po - té byla zvýšena na 50 mm/min, v závislosti na obsahu PUR pojiva ve vzorku.

Při tahových zkouškách byly měřeny a vyhodnoceny vlastnosti: tažnost v [%], pevnost v tahu v [MPa], tahový E-modul v [MPa]. Dále byl naměřen Chor modul, který dosahoval velmi nízkých hodnot.

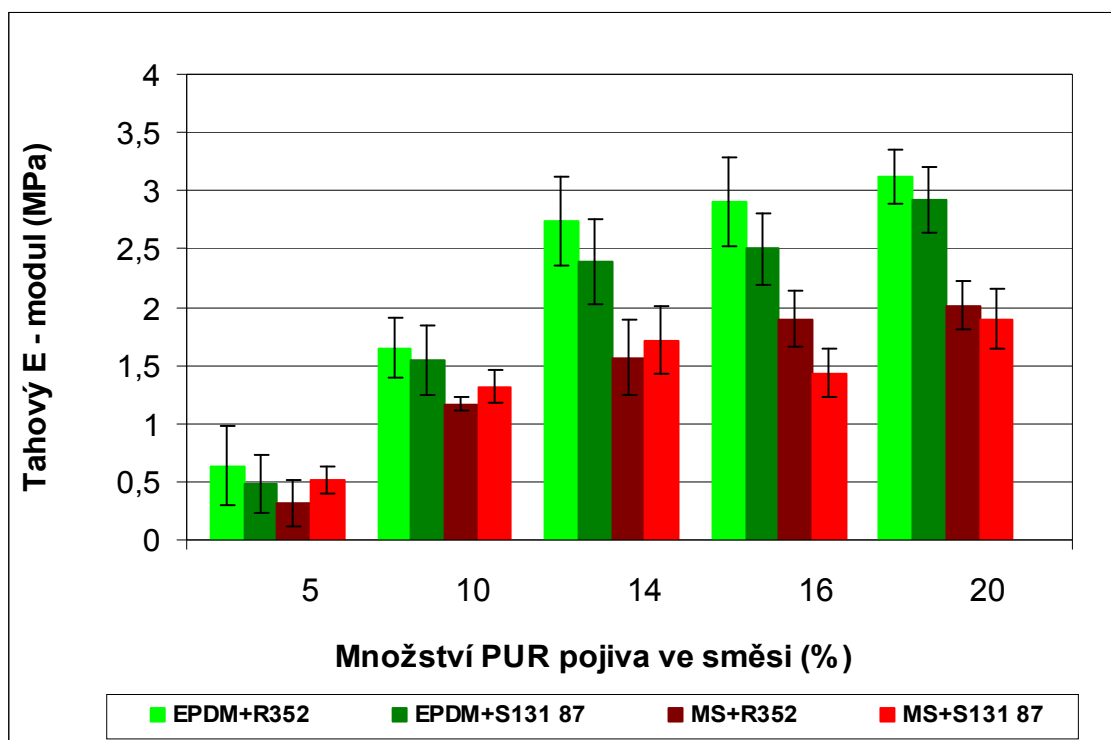
Naměřené veličiny jsou zpracovány v grafech a porovnávány výsledné hodnoty u jednotlivých směsí v závislosti na množství a typu PUR pojiva.



Graf 9. Pevnost v tahu [MPa]

Pro hodnocení pevnosti v tahu byly pro grafické znázornění vybrány vzorky s obsahem pojiva 5 – 10 – 14 – 16 - 20 %. Z grafu je patrné, jak bylo očekáváno, čím je vyšší obsah pojiva, tím je vyšší hodnota pevnosti v tahu. Celkově vyšší hodnoty pevnosti v tahu dosahovaly vzorky z EPDM směsi, a to EPDM s pojivem S 131 87, určené pro venkovní aplikace. Směs EPDM + pojivo S 131 87 vykazuje optimální hodnoty pevnosti v tahu v rozmezí 0,32 – 0,38 MPa a pro směs EPDM + pojivo R352 jsou to hodnoty nižší v rozmezí 0,3 – 0,34 MPa.

Směs MS vykazovala nižší hodnoty pevnosti v tahu, což se projevilo už při provádění zkoušky. Zatímco vzorky z EPDM granulátu se trhaly většinou uprostřed pracovní plochy. Většina vzorků z MS recyklátu se trhaly spíše blízko čelistem. Pokud se podíváme na výsledky a posoudíme získané hodnoty i se zahrnutím chybových rozpětí, lze říct, že optimální množství pojiva ve směsi je 16 %, čemuž odpovídá hodnota pevnosti v tahu 0,25 - 0,27 MPa pro oba typy pojiv. Optimální obsah pojiva v obou směsích je koncentrace 16 % - 18 % pojiva. Naměřené hodnoty u těchto dvou koncentrací jsou velmi podobné. Tedy již 16 % pojiva ve směsi stačí pro dosažení dostatečně dobrého výsledku, další zvýšení koncentrace již nepřináší významné zlepšení pevnosti v tahu.



Graf 10. Stanovení tahového E – modulu [MPa]

Vyšší hodnoty tahového E – modulu byly naměřeny u směsí EPDM než u směsí MS. Nejvyšší hodnoty opět dosahovaly směsi EPDM s pojivem R352 rozmezí 0,28 - 0,33 MPa. Jinak je situace obdobná pozorování při měření pevnosti v tahu, za optimální množství PUR pojiva je možno považovat koncentraci 14 - 16 %. Při vyšším obsahu PUR pojiva (18 – 20 %) ve směsi EPDM některé vzorky i po 48 hodinách zrání lepily, proto jsou tyto zvolené koncentrace příliš vysoké nebo vzorky potřebovaly delší dobu pro zesíťování, tedy více než 48 hod, což už je pro praxi neúnosné.

8.3.2 Vyhodnocení trvalé deformace v tlaku

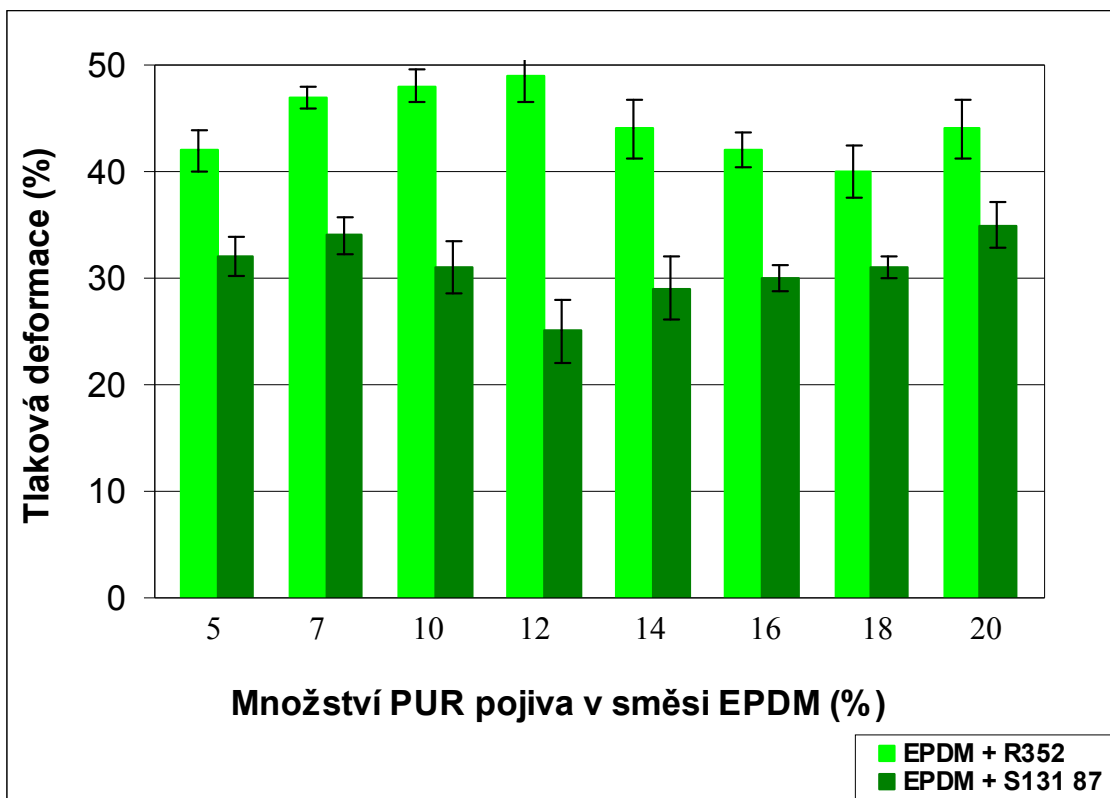
Měření bylo provedeno v soulase s normou ČSN ISO 815 – 1. Pro měření byla použita vždy sada 4 vzorků se stejnou koncentrací a výsledné stlačení bylo počítáno z jejich aritmetického průměru. Ze směsi EPDM + PUR pojivo (R352, S131 87) bylo měřeno 64 vzorků. Ze směsi MS + PUR pojivo (R352, S131 87) bylo měřeno pouze 48 vzorků. Z MS desek

s obsahem pojiva 5 % a 7 % nebylo možné vyseknout zkušební tělesa z důvodu drobnosti materiálu. Z původní výšky, z výšky naměřené po stlačení a velikosti vymezovací vložky byla vypočítána výsledná tlaková deformace v %.

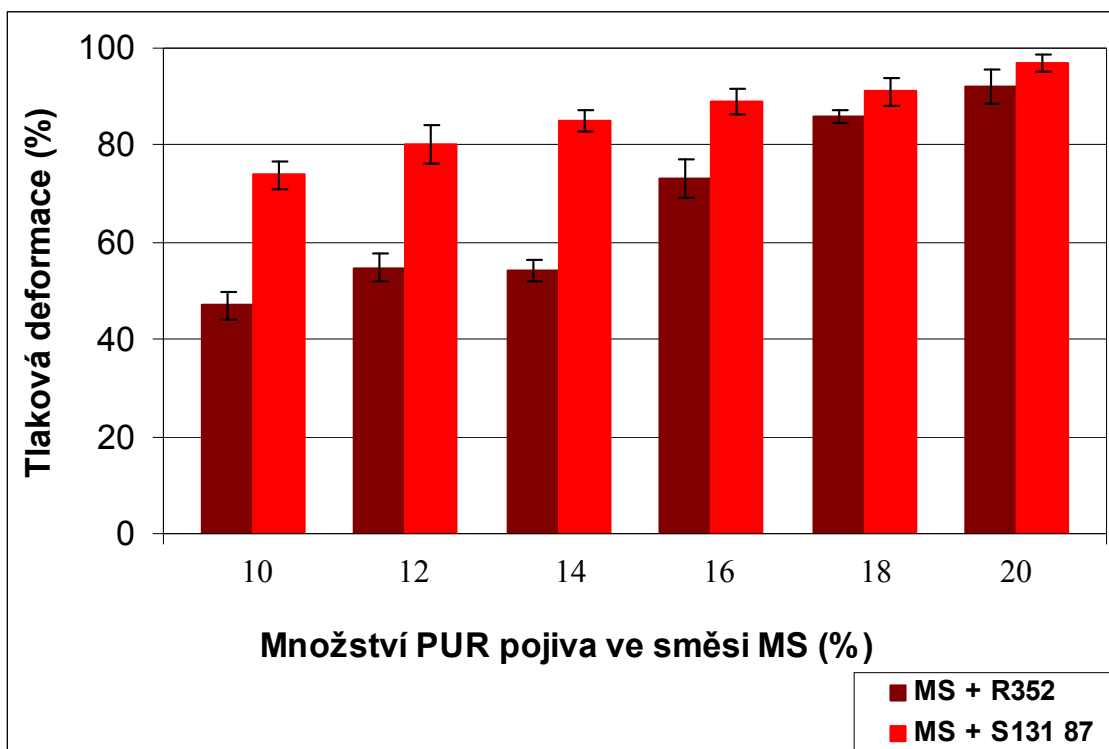
Provedená tlaková zkouška probíhala při zvýšené teplotě. Vzorky ve tvaru válečků byly vyseknuty z připravených desek. Velikost zkušebních těles zcela neodpovídala uvedené normě, ale byla přizpůsobena vlastnostem materiálu, tloušťce a velikosti destiček, ze kterých byly vysekány jednotlivé zkušební tělesa ve tvaru válečků. Protože nešlo o získání absolutních hodnot, ale jen o porovnání materiálů mezi sebou, lze i toto pozorování použít pro hodnocení připravených vzorků. U měřených vzorků byla změřena původní výška a pak byly umístěny do zařízení pro stlačování v sadě po osmi. Vymezovací vložky byly voleny podle výšky jednotlivých válečků a jejich výška odpovídala cca 25 % výšky válečku. Vzorky byly vloženy do sušárny nastavené na teplotu 135 °C po dobu 24 hod. Po uplynutí stanovené doby se vzorky nechaly 30 minut odležet a zotavit na dřevěné podložce a poté byla změřena jejich výška po stlačení a vyhodnocena výsledná tlaková deformace v [%].

Tab. 7. Průměrné hodnoty velikosti válečků a vymezovacích vložek

TYP SMĚSI	Ø h₀ [mm]	Ø h₁ [mm]	Ø h_s [mm]
EPDM+PUR R352	7,06	5,52	5,3
EPDM+ PUR S131 87	7,07	5,50	5,3
MS + PUR R352	9,83	7,4	7,14
MS + PUR S131 87	9,79	7,07	7,14 (6,72)



Graf 11. Stanovení tlakové deformace u směsi EPDM [%]



Graf 12. Stanovení tlakové deformace u směsi MS [%]

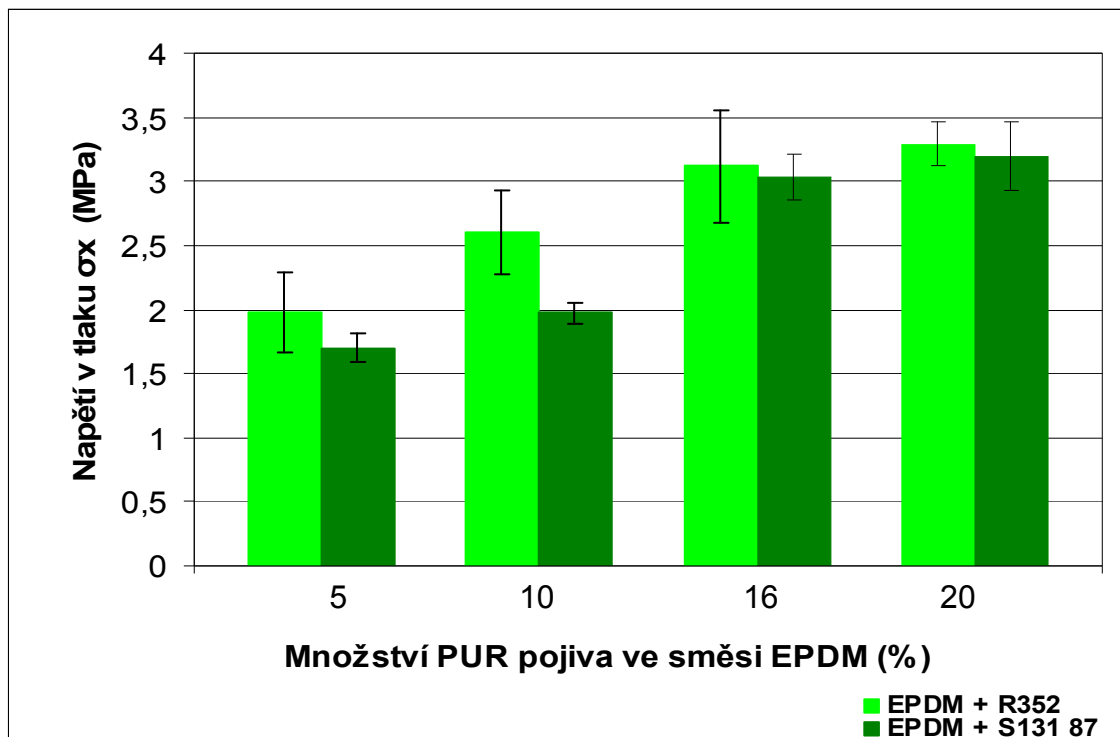
Z grafu vyplývá, že v případě EPDM množství pojiva nemá zásadní vliv na míru stlačení. Výsledná míra stlačení se ve směsi EPDM + PUR R352 se pohybuje v rozmezí hodnot 40 – 50 % a ve směsi EPDM + PUR S 131 87 kolem hodnoty 30 %. Jiná situace je ale v případě hodnocení MS směsí. Zde je patrný trend klesající deformace s rostoucím obsahem pojiva jednoho i druhého typu, přičemž tento trend je patrnější v případě pojiva R 352. I zde je možno souhrnem říct, že od hodnoty koncentrace 16 % se již další hodnoty výrazně nemění a tuto je možno považovat za optimální. Z měření také vyplývá, že větší procento stlačení vykazují vzorky s pojivem R352 určené pro vnitřní aplikace.

8.3.3 Vyhodnocení tlakových vlastností

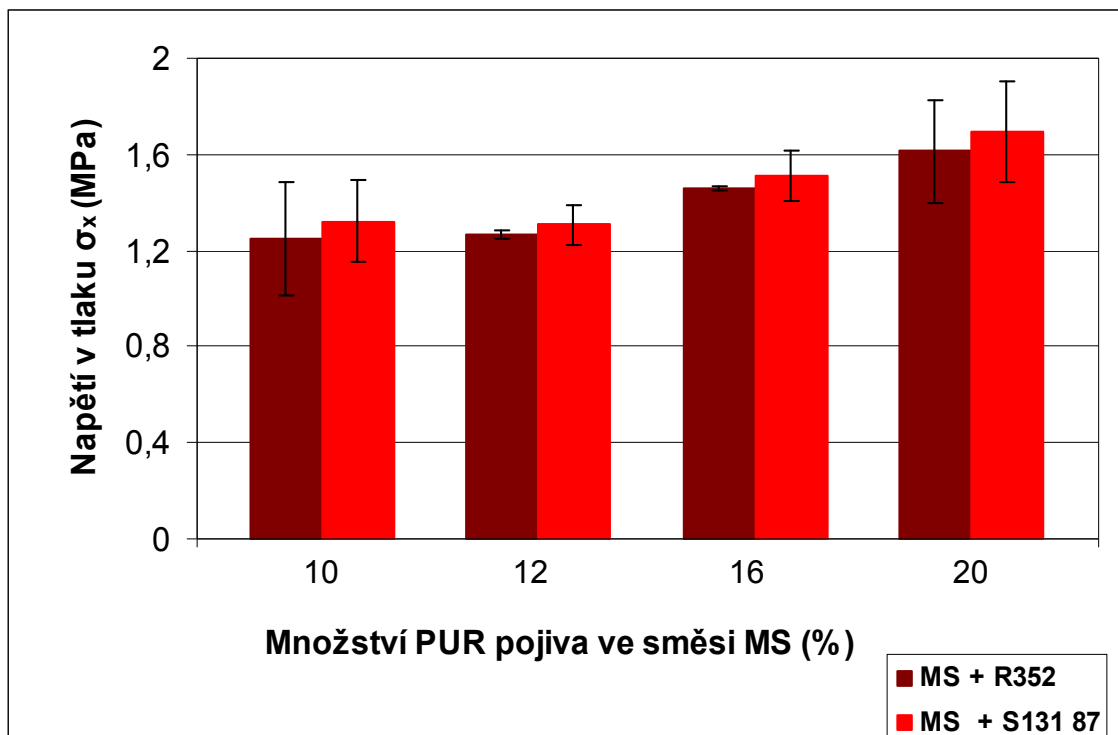
Toto měření bylo provedeno v souladu s normou ČSN EN ISO 604. Při tlakových zkouškách bylo hodnoceno σ_x – napětí v tlaku při x % poměrném stlačení v MPa. Poměrné stlačení bylo zvoleno na 50 %. Pro měření byla zvolena zkušební tělesa ve tvaru válečků o průměru 15 mm a výšce 6 – 10 mm v závislosti na typu drti a množství pojiva. Rychlost příčných desek zkušebního stroje byla nastavena na hodnotu 10 mm/min. Rozsah síly byl zvolen 1000 N.

Bylo měřeno vždy 5 vzorků pro zvolenou koncentraci. U každého vzorku byla změřena jeho výška na třech různých místech a výsledná výška vzorku byla vypočítána aritmetickým průměrem. Pro směs EPDM + pojivo byly zvoleny koncentrace pojiv o hodnotách 5 – 10 – 16 – 20 %. Pro směs MS + pojivo byly zvoleny koncentrace o hodnotách 10 – 12 – 16 – 20 %. Ze vzorku směsi MS + 5 % pojiva, nebylo možné vyseknout zkušební váleček z důvodu drobnosti materiálu.

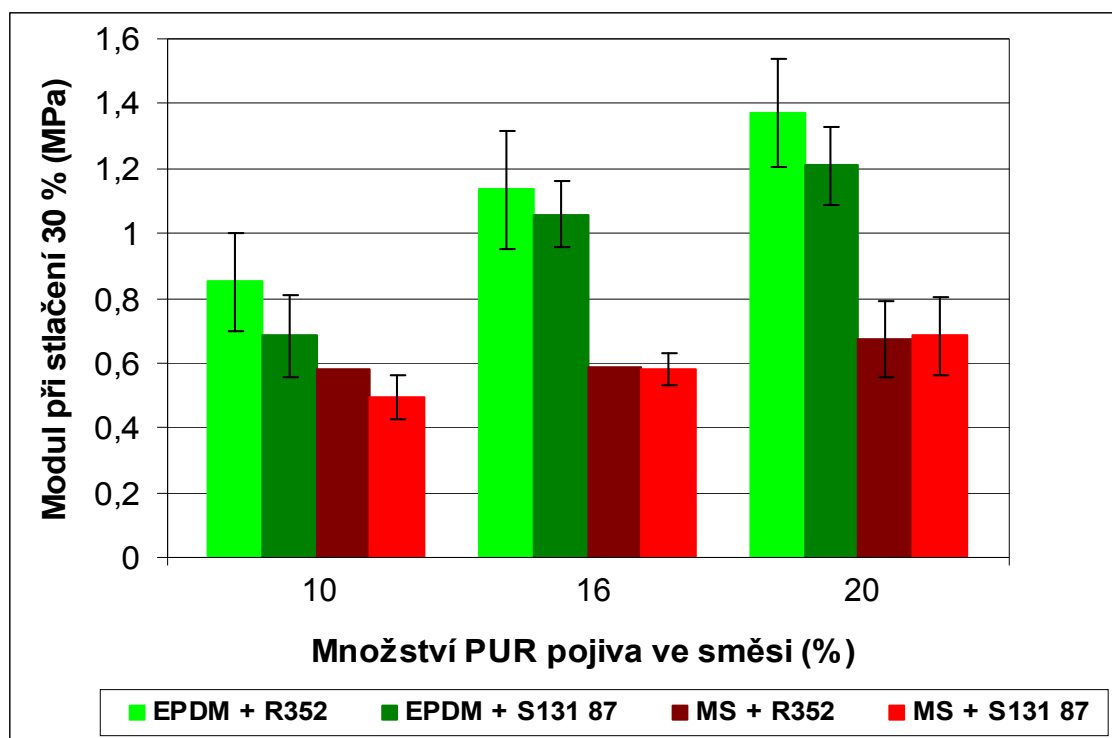
Z grafů je patrné, že vyšší napětí v tlaku σ_x při 50 % poměrném stlačení vykazují směsi EPDM a to v rozmezí hodnot 2,7 – 3,2, zatímco směsi MS vykazují hodnoty nižší v rozmezí 1,6 – 2,7. Dle výsledků typ pojiva u směsí zřejmě nemá významný vliv na výslednou hodnotu napětí. I při těchto zkouškách lze považovat za optimální koncentraci hodnotu 16 %, při vyšších koncentracích se hodnoty napětí už dále výrazně nezvyšují. Dále byl hodnocen tlakový modul při 30 % stlačení, z grafů je viditelný trend, čím vyšší koncentrace pojiva, tím vyšší hodnota modulu, je patrné že výrazně vyšší hodnoty vykazuje směs EPDM s pojivem R352, zatímco MS směsi vykazují nižší hodnoty s obsahem obou typů pojiv.



Graf 13. Napětí v tlaku při 50 % poměrné stlačení ve směsi EPDM [MPa]



Graf 14. Napětí v tlaku při 50 % poměrném stlačení ve směsi MS [MPa]

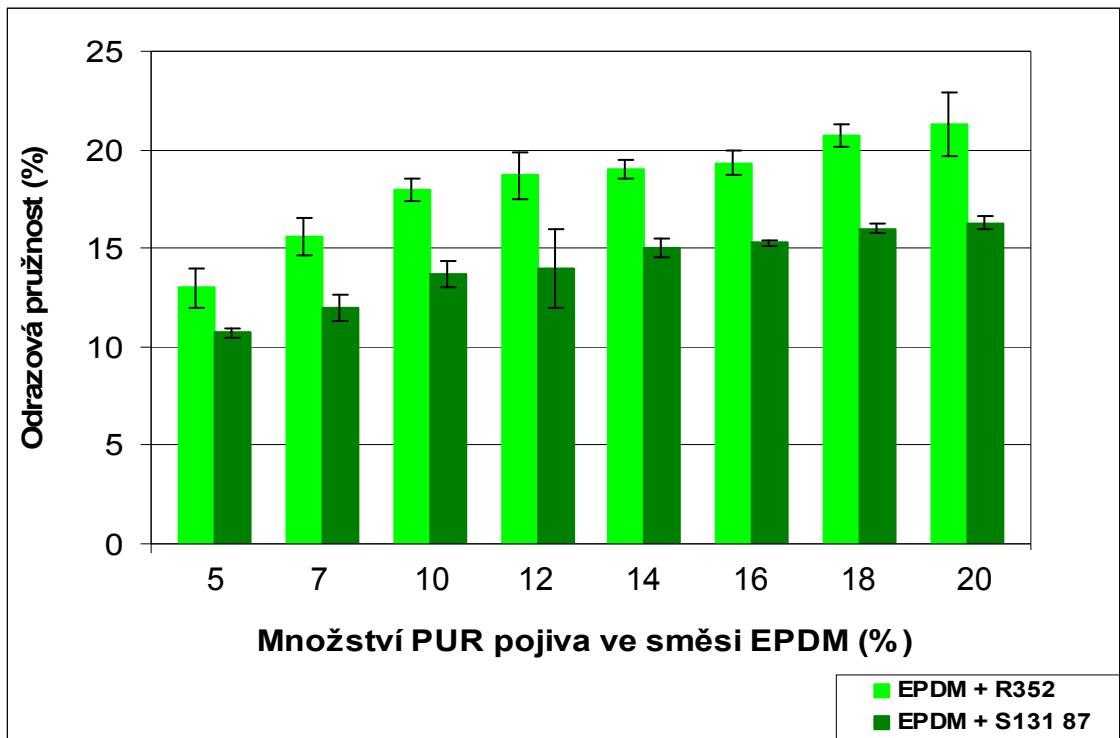


Graf 15. Tlakový modul při stlačení 30 % [MPa]

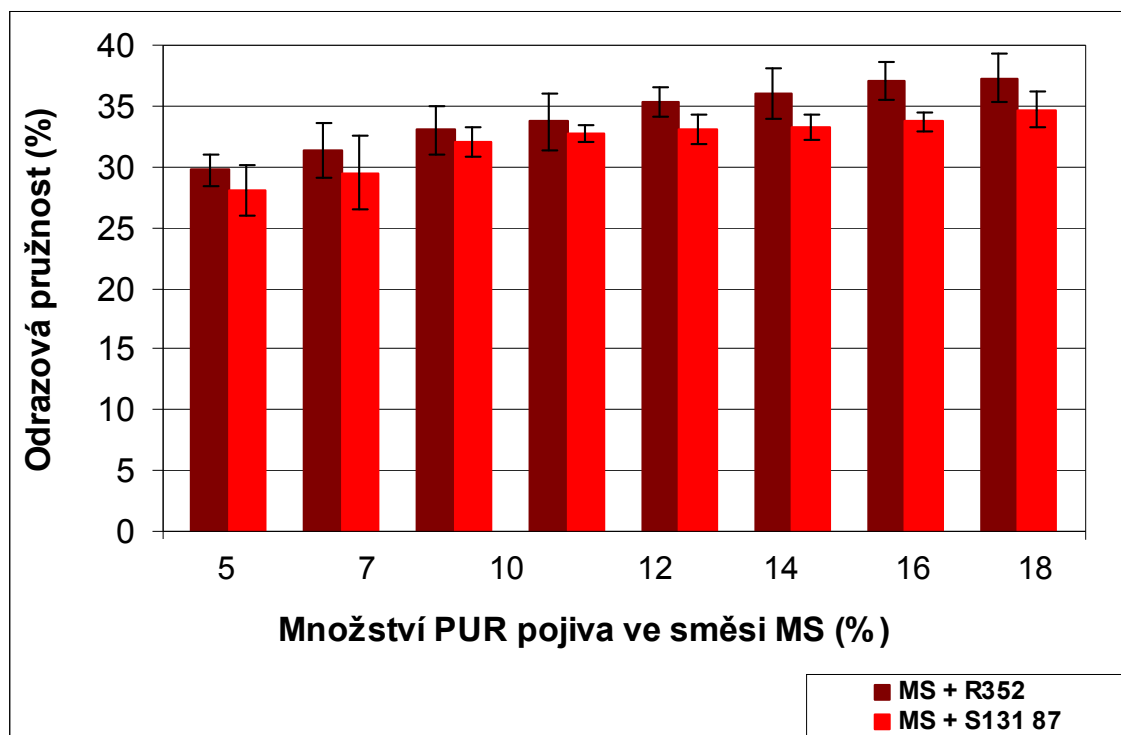
8.3.4 Vyhodnocení odrazové pružnosti

Odrazová pružnost u analyzovaných vzorků, byla stanovena metodou podle Schoba. Kyvadlo se stává z pevného kladiva zakončené nárazníkem kulovitého tvaru a výsledná odrazová pružnost je dána na stupnici v procentech. Velikost a tvar zkušebních těles byl přizpůsoben velikosti a tvaru desek, ze kterých byly nařezány pásy o délce 100 mm, šířce 20 mm a tloušťce 5 - 10 mm, v závislosti na typu drti. Zkušební tělesa z MS recyklátu byly o 2 – 3 mm vyšší než vzorky z EPDM recyklátu.

Odrazová pružnost byla měřena u 32 vzorků. Každý vzorek byl měřen na třech různých místech a výsledná odrazová pružnost byla jejich aritmetickým průměrem. Měření probíhalo v souladu s normou ČSN 621480.



Graf 16. Naměřené hodnoty odrazové pružnosti u směsi EPDM [%]



Graf 17. Naměřené hodnoty odrazové pružnosti u směsi MS [%]

U směsi MS + PUR pojivo se hodnoty pohybují v rozmezí 28 – 38 %. U směsi EPDM + PUR pojivo v rozmezí 11 – 21 %. Byly porovnávány směsi mezi sebou. Vyšší hodnoty odrazové pružnosti vykazuje směs MS s pojivem R 352, určené pro vnitřní aplikace. Jak je z grafu patrné, čím je vyšší koncentrace pojiva ve směsi, tím je vyšší hodnota odrazové pružnosti, ale u MS materiálu rozdíl mezi nejnižší a nejvyšší koncentrací není nijak dramatický, a je možno i zde říci, že koncentrace 16 % je optimální, nad ní se hodnoty sledované veličiny nijak významně nelepší.

8.3.5 Vyhodnocení Xenotestu

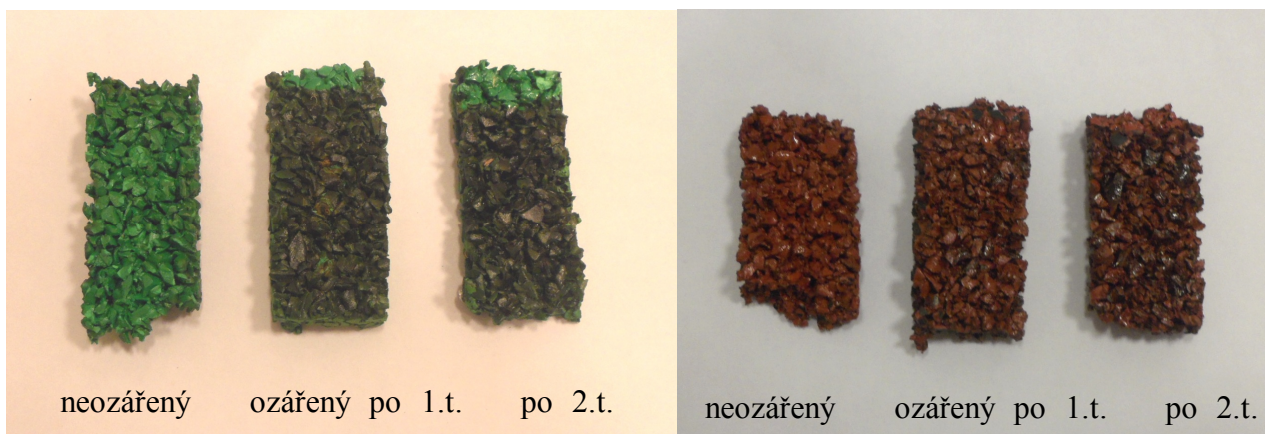
Zkouška umělého stárnutí probíhala v přístroji Xenotest Alpha +. Zkušební podmínky jsou uvedeny v tabulce č. 8. Zkušební tělesa byla ve tvaru pásku o velikosti (d 50 mm x š 20 mm x t 6 – 10 mm v závislosti na typu drti). Do přístroje byly umístěny vždy 3 vzorky od jednotlivých směsí vybraných koncentrací (5 % 10 %, 14 % 16 % a 20 %). Vzorky se po celou dobu degradace otáčely. Z důvodu nedostatku času byly vzorky vystaveny tepelné degradaci po dobu pouze 14 dnů, přičemž jedna hodina působení vlivů v přístroji odpovídá 14 hodinám ve skutečnosti. Ozářené vzorky byly vyhodnoceny pomocí spektroskopické techniky FTIR metodou ATR (metoda zeslabené reflektance).

Tab. 8. Zkušební podmínky Xenotestu

Tepelný tok [W/m^2]	125
Teplota komory [$^{\circ}\text{C}$]	44,9
Teplota černého tělesa [$^{\circ}\text{C}$]	83,6
Relativní vlhkost [%]	10,3
Suchý/mokrý cyklus	suchý

Vzorky byly vystaveny degradaci po dobu 14. První měření vzorků proběhlo po 1. týdnu. Vzorky byly po ozáření pozorovány vizuálně a pomocí infračervené spektroskopie. Porovnávány byly vzorky neozářené se vzorky ozářenými po 1. týdnu a po 14 dnech.

Vizuálně bylo možno pozorovat, že již po 1. týdnu došlo ke změnám, a to především u vzorků ze směsi EPDM s oběma typy pojiv. Změny se projevily zčernání povrchu a po 14 dnech se již zbarvení nezměnilo. U vzorků ze směsi MS byla změna barvy méně výrazná a ke zčernání povrchu vzorků nedošlo ani po 14 dnech.

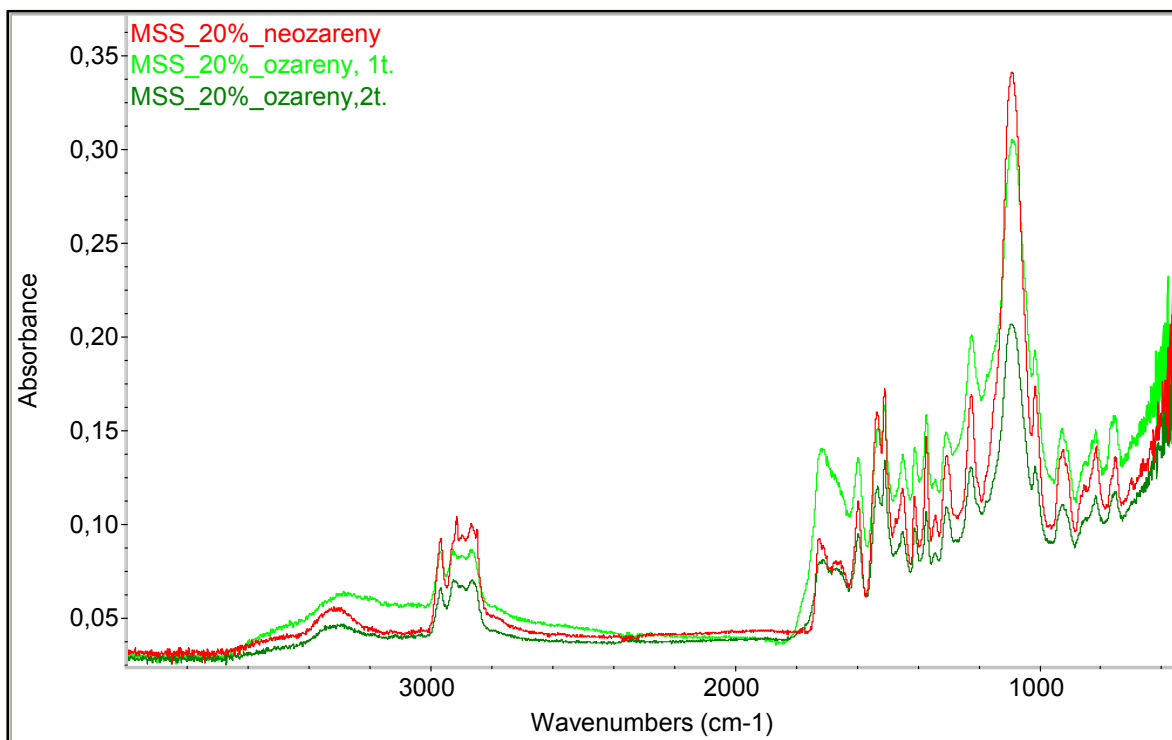


Obr. 37. EPDM recyklát + 10 % R352

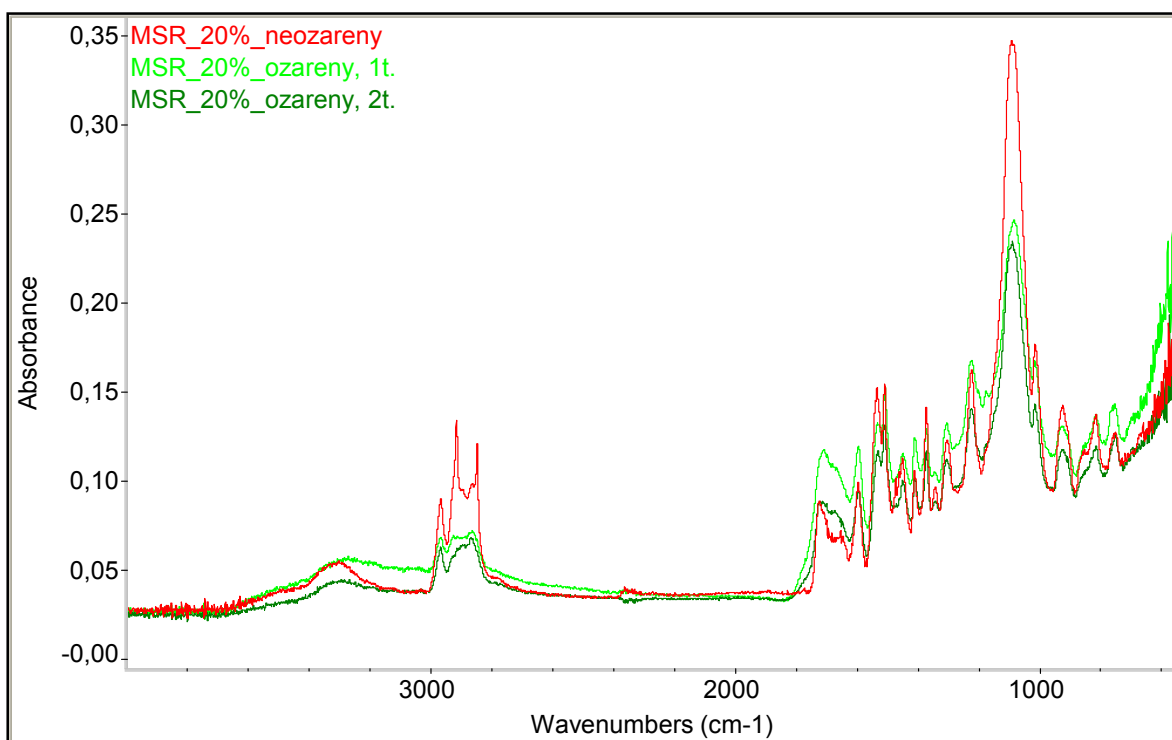
Obr. 38. MS recyklát + 10 % R352

Další vyhodnocení viz grafy reflexní metodou ATR.

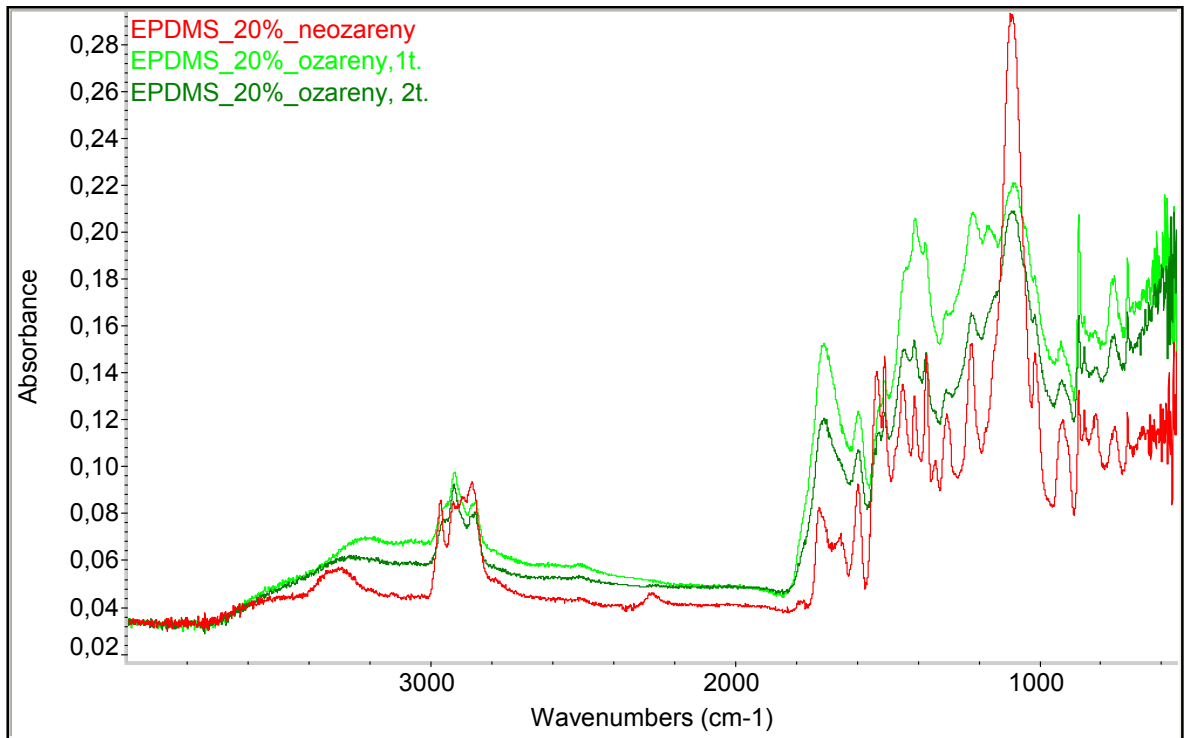
V IČ spektrech degradovaných směsí s obsahem pojiva 20 % můžeme pozorovat pokles intenzity vazeb C-H, nárůst vazeb C=O a pokles intenzity okolo vlnočtu 1090 cm^{-1} . Tento trend je pozorovatelný u všech testovaných směsí. U směsí s EPDM můžeme u neozářených vzorků pozorovat isokyanátovou skupinu -N=C=O u vlnočtu 2276 cm^{-1} , která náleží pojivu. Po ozáření toto maximum ve spektrech mizí.



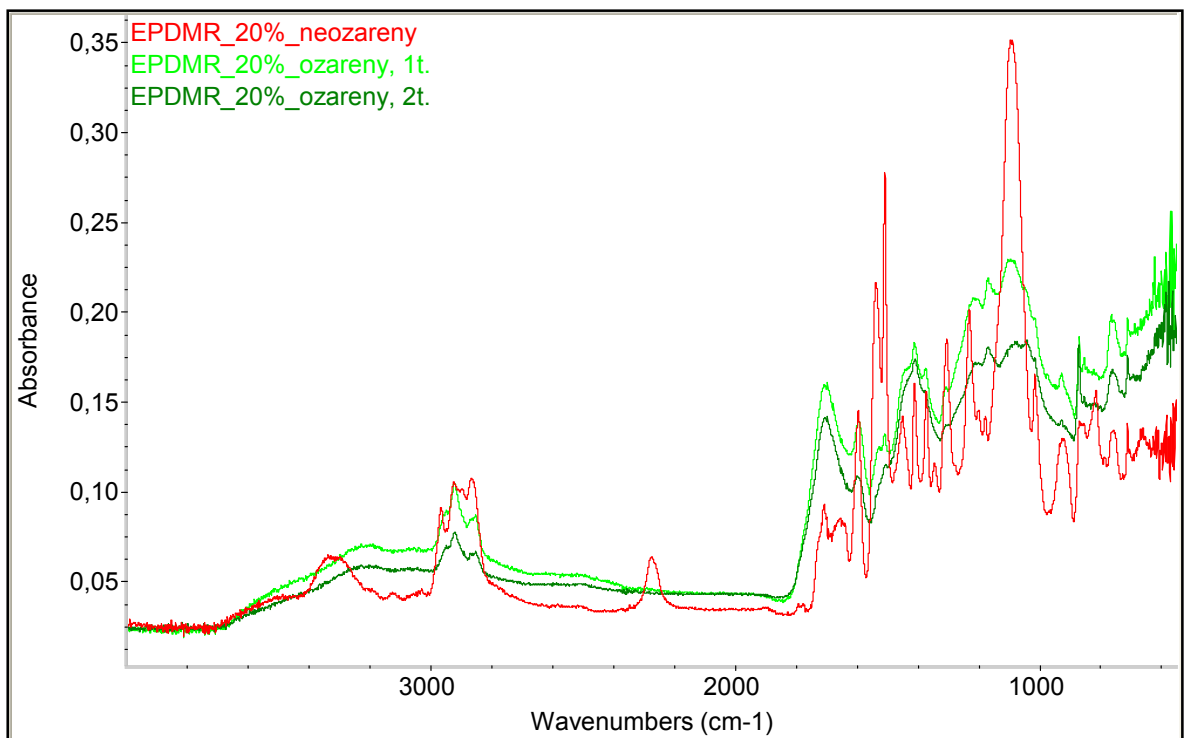
Graf 18. MS + 20 % pojiva S131 87, vzorek neozářený, ozářený 1. týden, 2. týdny



Graf 19. MS + 20 % pojiva R352, vzorek neozářený, ozářený 1. týden, 2. týdny



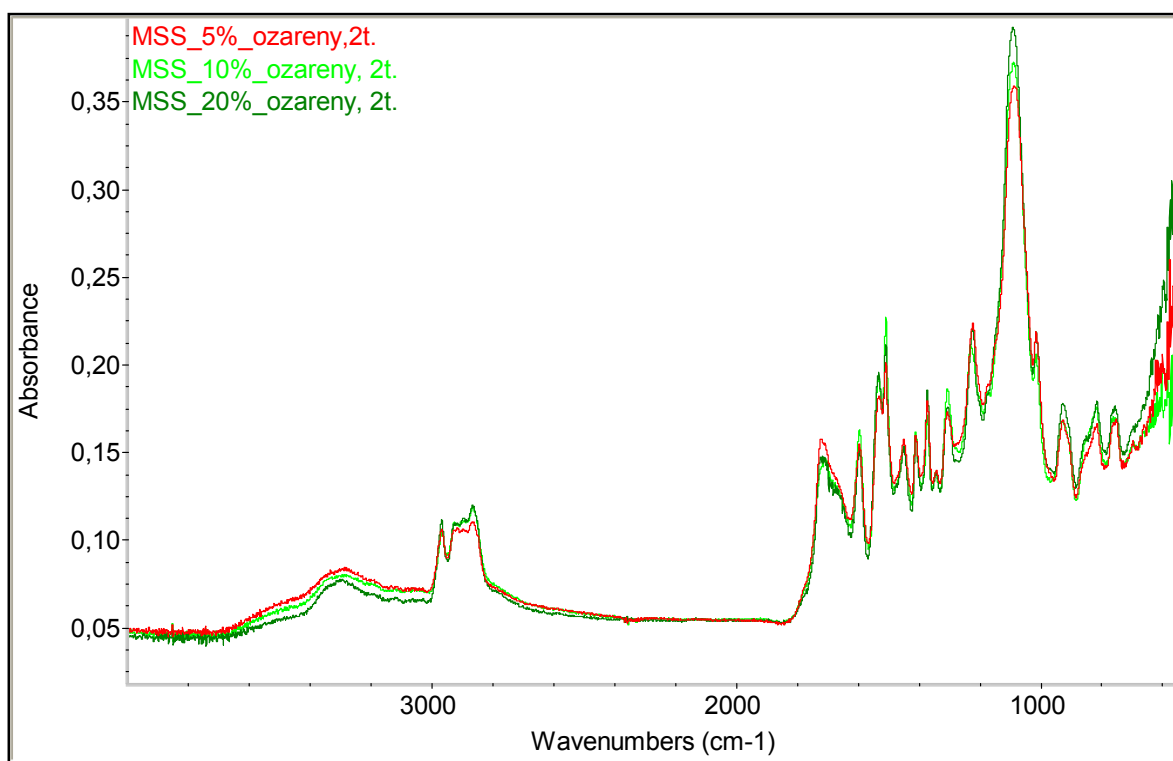
Graf 20. EPDM + 20 % pojiva S131 87, vzorek neozářený, ozářený 1. týden, 2. týdny



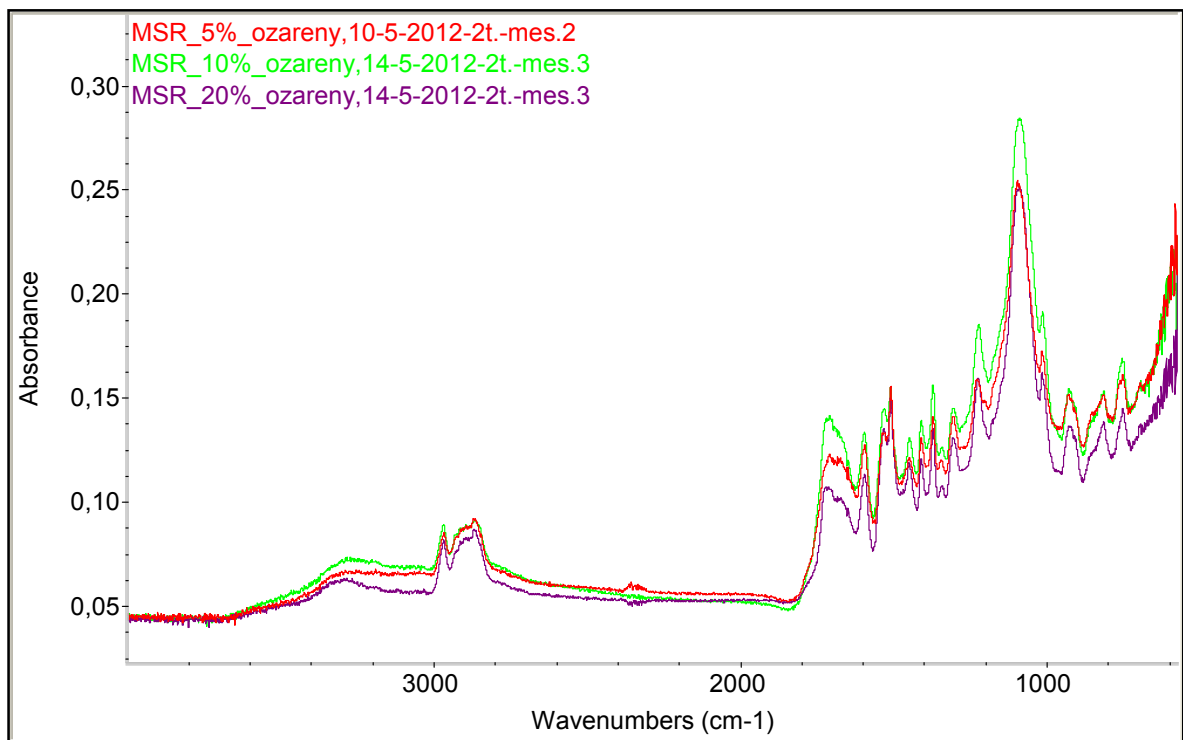
Graf 21. EPDM + 20 % pojiva R352, vzorek neozářený, ozářený 1. týden, 2. týdny

Grafy 22. – 25. znázorňují různé koncentrace pojiva ve směsi po 14 dnech fotodegradace.

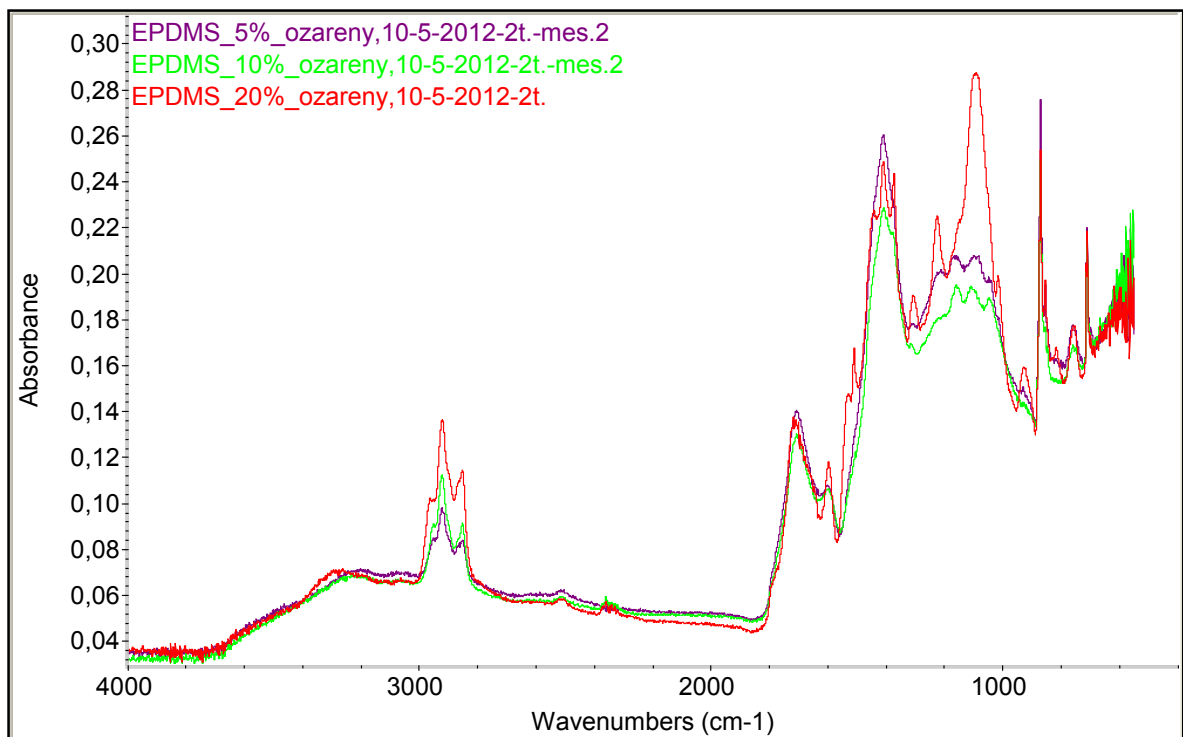
Infračervená spektra směsí na bázi MS s různou koncentrací pojiva vykazují menší změny, oproti kompozicím na s drtí EPDM.



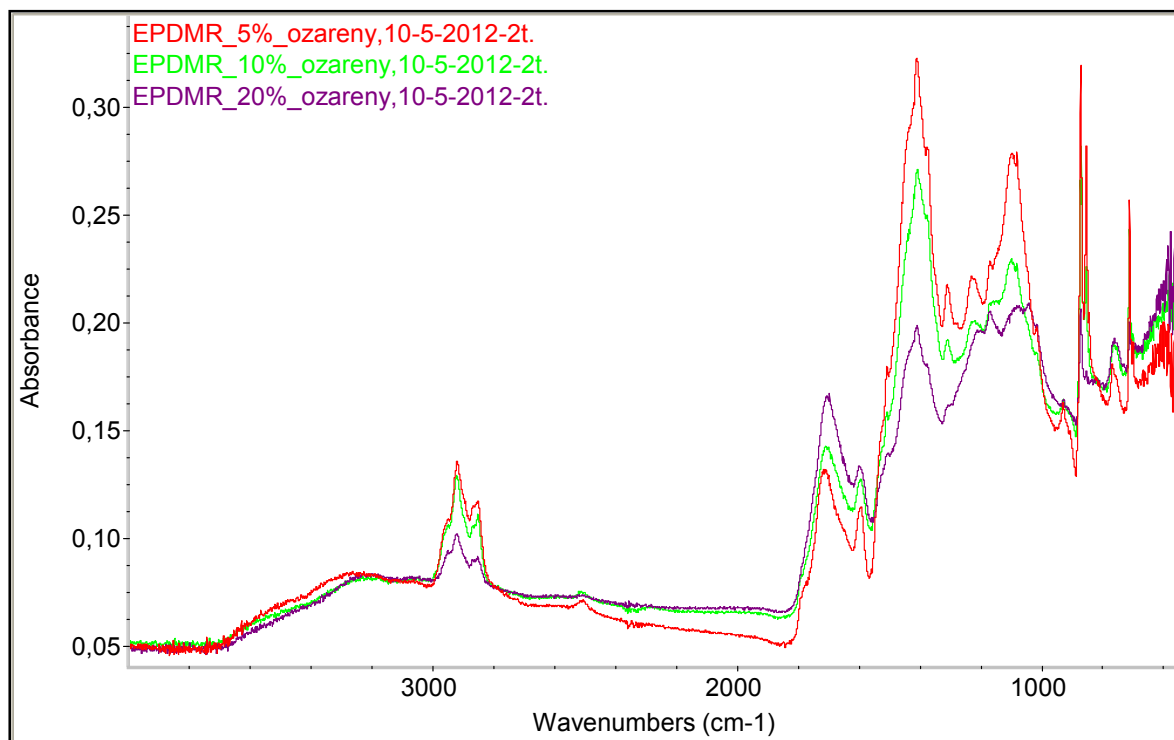
Graf 22. MS + pojivo S131 87, vzorky s obsahem pojiva 5 - 10 – 20 %, ozářené 2. týdny



Graf 23. MS + pojivo R352, vzorky s obsahem pojiva 5 – 10 – 20 %, ozářené 2. Týdny



Graf 24. EPDM + pojivo S131 87, vzorky s obsahem pojiva 5 - 10 – 20 %, ozářené 2.týdny



Graf 25. EPDM + pojivo R352, vzorky s obsahem pojiva 5 - 10 - 20 %, ozářené 2.týdny

ZÁVĚR

Cílem Diplomové práce bylo pokusit se stanovit optimální množství PUR pojiva v odpadním pryžovém granulátu. Byly připraveny směsi vzorků z pryžových recyklátů a pojiv. Firma TENNIS ZLÍN a.s poskytla k analýze dva typy granulátů (EPDM a MS) a dva druhy polyuretanových pojiv (S131 87 - používané pro venkovní aplikace a R352 - používané pro vnitřní aplikace). Byly provedeny zkoušky pro zjištění fyzikálně mechanických vlastností jednotlivých směsí a porovnávány výsledné hodnoty směsí mezi sebou a stanovena optimální koncentrace pro danou směs s pojivem. Celkem bylo připraveno a analyzováno 32 směsí s 8 různými koncentracemi pojiv. Zvolené koncentrace byly v rozmezí hodnot 5 – 20 % dle doporučení firmy.

Nejprve byla provedena analýza vstupních surovin pomocí spektroskopické techniky FTIR – metodou ATR (metoda zeslabené reflektance). Zelená drť dle spekter FTIR odpovídá EPDM kaučuku a červená drť MS představuje pravděpodobně směs SBR a přírodního kaučuku s případnými dalšími nečistotami. V úvahu připadají sloučeniny na bázi N, jejichž zdrojem může být PUR barva, kterou deklaruje dodavatel.

Dále byly měřeny a vyhodnoceny fyzikálně mechanické vlastnosti: pevnost v tahu, E - tahový modul, stanovena tlaková deformace a tlakový modul, odrazová pružnost, tlakové vlastnosti (napětí v tlaku při poměrném stlačení 50 %) a zkoušky umělého stárnutí pomocí xenotestu. Vzorky po umělém stárnutí byly také hodnoceny pomocí metody ATR. Vzorky byly vystaveny degradaci po dobu pouze 14 dní, ale vizuální výsledky ukázaly, že již po 1.týdnu došlo ke změnám, a to především u vzorků ze směsi EPDM s oběma typy pojiv. Změny se projeví zčernáním povrchu a po 14 dnech se již zbarvení nezměnilo. U vzorků ze směsi MS byla změna barvy méně výrazná a ke zčernání povrchu vzorků nedošlo ani po 14 dnech.

Při hodnocení mechanických vlastností směsí vykazovaly podobné vlastnosti. U všech provedených zkoušek vyšší hodnoty vykazovaly směsi EPDM a nejvyšší hodnoty vykazovaly většinou směsi EPDM s pojivem R352 používané pro vnitřní aplikace. U některých zkoušek (např. pevnost v tahu) bylo možné pozorovat trend, čím vyšší obsah pojiva ve směsi, tím vyšší hodnota, naopak některé zkoušky (stanovení odrazové pružnosti nebo tlakové deformace) prokázaly, že množství ani typ pojiva nemá zásadní vliv na výslednou hodnotu.

Z celého experimentu byla časově nejnáročnější příprava zkušebních těles. Pro další testování by bylo vhodné použít pevné formy a vzorky raději mírně zalisovat. Volné zesítování nezajistí dostatečně homogenní a výškově stejné vzorky a i doba zrání, především u vyšších koncentrací 18 – 20 %, byla mnohdy nedostačující, vzorky i po 48 hodinách stále lepily. Pro jednotlivé metody byla použita zkušební tělesa ve tvaru válečků nebo pásků.

Závěrem lze tedy shrnout, že ze zkoušek, které byly provedeny na připravených směsích a z výsledných naměřených hodnot lze konstatovat, že jako optimální množství PUR pojiva v analyzovaných směsích EPDM i MS se jeví koncentrace v rozmezí 16 – 18 % jako optimální, minimální pro dosažení požadovaných vlastností. U některých zkoušek stačila hodnota pouze 16 % pro dosažení dostatečně dobrého výsledku, další zvýšení koncentrace již nepřinášelo významné zlepšení. Výsledné určená hodnota je pouze přibližná, v praxi určitě záleží především na konkrétní aplikaci drti, na její výšce a na vnitřním či venkovním použití.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] KAFKA, Z. *Základy ochrany životního prostředí – část odpady*, Ústav chemie ochrany prostředí, Skripta VŠCHT Praha [online] [cit. 2012 – 01 – 12]
- [2] KUTA, A. *Technologie a zařízení pro zpracování kaučuků a plastů*. 1. vyd. 1999, VŠCHT Praha. ISBN 80-7080-367-3.
- [3] DUCHÁČEK, V. *Polymery - výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. 2. vyd. 2006, VŠCHT Praha. [online] ISBN 80-7080-617-2
- [4] DUCHÁČEK, V., HRDLIČKA, Z. *Gumárenské suroviny a jejich zpracování*. 4. vyd. 2009, VŠCHT Praha. [online] ISBN 978-80-7080-713-2
- [5] *Linka na zpracování pryžového materiálu DRH – 1600*, článek [online] [cit. 2012 – 01 – 15] Dostupný z WWW:
<http://www.strojcehb.cz/documents/Linka%20DRH%201600.pdf>
- [6] *etext.czu.cz – doména: 3.2 Pryžový odpad 3.2.1. Charakteristika pryžového odpadu, Nekovový odpad, polymerní odpad a jejich recyklace*. [online] [cit. 2012 – 01 – 15] Dostupný z WWW: http://etext.czu.cz/img/skripta/64/tf_43d-1.pdf
- [7] ADHIKARI, B. DE, D. MAITI, S. Reclamation and recycling of waste rubber. *Progress in Polymer Science*. [online] 2000 [cit. 2012 – 01 – 17]. Dostupný z WWW: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670000000204>
- [8] *Recyklace pryžového odpadu*, prezentace RTLO na FT, interní materiály FT - UTB
- [9] HRÚZA, J. *Drcení a mletí polymerního odpadu*. Technická Univerzita v Liberci - Textilní fakulta, Katedra netkaných textilií : Zpracování odpadů textilních a polymerních, prezentace [online] [cit. 2012 – 01 – 17]. Dostupný z WWW:
<http://www.ft.vslib.cz>
- [10] *EnviWeb.cz - odpady : Zpracování pryže a ojetých pneumatik*. Studentská práce [online]. 2001 [cit. 2012-01-22]. Dostupný z WWW:
<http://www.enviweb.cz/clanek/odpady/25738/studentske-prace-zpracovani-pryze-a-ojetych-pneumatik>

- [11] MALÁČ, J. *Gumárenská technologie – 2. Kaučuky*. [online] [cit. 2012 – 01 – 22]. Dostupný z WWW: http://web.ft.utb.cz/cs/docs/GT2-Kau_uky.pdf
- [12] *Wikipedia - The free encyclopedia - SBR* [online] [cit. 2012- 01-28]. Dostupný z WWW: <http://en.wikipedia.org/wiki/Styrene-butadiene>
- [13] *Ethylene - PropyleneRubbers & Elastomers*, [online] [cit. 2012- 01-28]. Dostupný z WWW: <http://www.iisrp.com/webpolymers/10epdmsep11.pdf>
- [14] STOKLASA, K. *Makromolekulární chemie II. - Polymerní materiály*. Skripta UTB Zlín 2006.
- [15] WIJERS, B. Differences between EPDM based and TPE/TPV based infill systems for artificial turf., Terra sports Technology BV. [online] [cit. 2012- 01-28]. Dostupný z WWW: http://www.ci.wellesley.ma.us/pages/WellesleyMA_SpragueResources/TPE%20vs%20EPDM%20vs%20SBR%20and%20quality.pdf
- [16] SEDLÁŘ, O., NAVRÁTIL, B., KADLEC, J. *Pryže a plasty jako druhotné suroviny*. Praha SNTL, 1987.
- [17] FUKUMORI, K., MATSUSHITA, M. Material Recycling Technology of Cross-linked Rubber Waste, *R & D review Toyota CRLD* [online] [cit. 2012- 01-29]. Dostupný z WWW: http://www.tytlabs.co.jp/english/review/rev381epdf/e381_039fukumori.pdf
- [18] LEARY, M. Evaluation of Waste Tire Rubber Devulcanization Technologies, *Contractor's Report to the Board 2004*, [online] [cit. 2012- 02-01]. Dostupný z WWW: <http://www.calrecycle.ca.gov/Publications/Tires/62204008.pdf>
- [19] *Web – ekostrážce*, [online] [cit. 2012- 02-01]. Dostupný z WWW: <http://www.ekostrazce.cz/texty/recyklace-odpadu-pneumatiky>
- [20] SHULMAN, V., L. *Tyre Recycling*, Rapra review reports, ISSN: 0889-3144 [online] [cit. 2012 – 02 – 01]. Dostupný z WWW: http://books.google.cz/books?id=Ku_24v6ZKlgC&printsec=frontcover&hl=cs&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false
- [21] RADVANSKÁ, A. Gumový granulát z pneumatik, *Odpady 2007*, [online] [cit. 2012 – 02 – 02]. Dostupný z WWW: <http://odpady.ihned.cz/c1-20893750>

- [22] *Bonita Group Service s.r.o., Výrobky z regenerované pryže*, [online] [cit. 2012 – 02 – 02]. Dostupný z WWW: <http://www.bonitags.cz/vyrobky-recyklovane-pryze.html>
- [23] *Anorganická pojiva, VSB – Institut geologického inženýrství Hornicko - geologická fakulta*, [online] [cit. 2012 – 02 – 01]. Dostupný z WWW: http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/anorganicka_pojiva.html
- [24] MLEZIVA, J., ŠŇUPÁREK, J. *Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Praha, Sobotáles 2002, ISBN 80-85920-72-7
- [25] *MDI, TDI and polyurethane industry. Safety, Health and the Environment. A Source Book and Practical Guid*, [online] [cit. 2012 – 02 – 05]. Dostupný z WWW: http://media.wiley.com/product_data/excerpt/23/04719581/0471958123.pdf
- [26] ELING, B., PHANOPOLOUS, CH. *Polyurethane adhesives and binders* [online] [cit. 2012 – 02 – 05]. Dostupný z WWW: <http://www.huntsman.com/pu/Media/Loughborough.pdf>
- [27] *Polyval: Polyurethane Binder SL – 8076*. [online] [cit. 2012 – 02 – 05]. Dostupný z WWW: http://www.polyvalcoatings.com/other_products/data_sheets/SL-
- [28] *Nové pružné prvky v konstrukci železniční tratě*, ČVUT v Praze, fakulta stavební, katedra železničních staveb, přednáška, [online] [cit. 2012 – 02 – 05]. Dostupný z WWW: http://kzs.fsv.cvut.cz/4/nkz/Prednaska_NKZ_06.pdf
- [29] TVRDKOVÁ, D. *Materiálové vlastnosti antivibračních rohoží z pryžového recyklátu, Železniční konstrukce a stavby, JUNIORSTAV 2008* [online] [cit. 2012 – 02 – 05]. Dostupný z WWW: http://www.fce.vutbr.cz/veda/juniorstav2008_sekce/pdf/2_4/Tvrdkova_Dagmar_CL.pdf
- [30] HORNÍČEK, L., KREJČÍŘÍKOVÁ, H. *Možnosti použití antivibračních rohoží vyrobených z pryžového recyklátu u kolejových staveb, technické listy, ČVUT v Praze*, [online] [cit. 2012 – 02 – 05]. Dostupný z WWW: http://www.cideas.cz/free/okno/technicke_listy/2tlv/2323-1.pdf

- [31] RADVANSKÁ, A. Kam s gumovou drtí z pneumatik? Do vozovek!, *Odpady 2009*, [online] [cit. 2012 – 02 – 06]. Dostupný z WWW: <http://odpady.ihned.cz/c4-10066060-37380630-E00000>
- [32] *PRG Recycling s.r.o. – Gumoasfalt*, [online] [cit. 2012 – 02 – 06]. Dostupný z WWW: <http://www.rpgrecycling.cz/>
- [33] *Stavcentrum.cz - Desková a zámková dlažba z pryžového recyklátu*, [online] [cit. 2012 – 02 – 06]. Dostupný z WWW: <http://www.stavcentrum.cz/dlazba/gumdl.htm>
- [34] Child's Play syntetic play surface, prezentace [online] [cit. 2012 – 02 – 06]. Dostupný z WWW: www.childsplaysurfaces.com
- [35] VIKTORÍN, J. Povrchy dětských hřišť – posuzování bezpečnosti a jejich provádění v praxi. *stavebnictví*, číslo 08/2009 [online] [cit. 2012 – 02 – 06]. Dostupný z WWW: <http://www.casopisstavebnictvi.cz/>
- [36] Bezpečné povrchy pro dětské hřiště, *společnost 4SOFT s.r.o.* [online] [cit. 2012 – 02 – 06]. Dostupný z WWW: <http://www.4soft.cz/>
- [37] *Speciální elastický vodopropustný povrch systém NORA EPDM. TENNIS ZLÍN, a.s.* [online] [cit. 2012 – 02 – 06]. Dostupný z WWW: <http://www.tennis-zlin.cz/Data/files/NORA%20CZ/NORA%20EPDM%20web.pdf>
- [38] *Inspekční certifikát*, Registrační číslo: 2008/381087/IC/T, vydaný ITC pro firmu TENNIS ZLÍN a.s. [cit. 2012 – 02 – 06]. Dostupný z WWW: <http://www.tennis-zlin.cz/>
- [39] *Bezpečnostní list (Arnaud Česká, s.r.o. dle EN 1907/2006) a technický list (barevný granulát Z3) firmy TENNIS ZLÍN a.s.*
- [40] Infračervená spektroskopie a její techniky, *online - knihovna VŠCHT Praha*, [cit. 2012 – 03 – 06] Dostupný z WWW: <http://lms.vscht.cz/Zverze/Infrared.htm>
- [41] Sítová analýza, [cit. 2012 – 03 – 06] článek dostupný z WWW: <http://www.fns.uniba.sk/fileadmin/knihy/jesenak/2008/cast3.pdf>
- [42] PAVLÍNEK, V. Kontrolní a zkušební metody, *prezentace*, interní materiály FT - UT

-
- [43] *Norma ČSN ISO 815 – 1, Pryž, vulkanizovaný nebo termoplastický elastomer - Stanovení trvalé deformace v tlaku – Část 1: Při laboratorních nebo zvýšených teplotách.*
- [44] *Norma ČSN 621480, Stanovení odrazové pružnosti pryže*

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

μm	Mikrometr
mm	Milimetr
°C	Stupeň Celsia
%	Procento
SiO ₂	Oxid křemičitý
SBR	Butadien – styrenový kaučuk
E SBR	Emulzní SBR
S -SBR	Roztokový SBR
BR	Butadienový kaučuk
IR	Isoprenový kaučuk
EPM	Ethylen – propylenový kaučuk
EPDM	Ethylen – propylen - dienový kaučuk
NR	Přírodní kaučuk
O ₂	Kyslík
O ₃	Ozon
MPa	Megapascal
T _g	Teplota skelného přechodu [°C]
T _m	Teplota tání [°C]
TPE	Termoplastický elastomer
PP	Polypropylen
IIR	Butylkaučuk
km	Kilometr
MJ/kg	Megajoule na kilogram
PU	Polyuretan

MDI	Diisokyanáto – difenylmetan
TDI	Diisokyantoluen
MDA	Methylendianilin
CO ₂	Oxid uhličitý
DIK	Diisokyanát
PUR	Polyuretan
PVC	Polyvinylchlorid
AVR	Antivibrační rohože
EVA	Ethylenvinylacetát
m	Metr
kg/m ³	Kilogram na metr krychlový
dB	Decibel
Kč/m ²	Česká koruna na metr krychlový
UV	Ultrafialové záření
ČSN	Česká technická norma
EN	Evropská technická norma
š	Šířka
d	Délka
t	Tloušťka
g/cm ³	Gram na cm krychlový
	Zdraví škodlivý
Ø	Průměrná hodnota
W/m ²	Watt na metr čtverečný
rpm	Otáčky za minutu

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Recyklační linka DRH 1600 pro zpracování pryžového odpadu.....	13
Obr. 2. Šnekový mlýn.....	16
Obr. 3. Schéma hydraulického protlačování.....	16
Obr. 4. Ukázka pryžových výrobků.....	18
Obr. 5. Strukturní vzorec SBR kaučuku.....	20
Obr. 6. Schéma destruktivního zpracování druhotných surovin.....	24
Obr. 7. Pryžové výrobky v automobilech.....	27
Obr. 8. Kontinuální recyklační proces pro výrobu TPE z EPDM odpadu.....	29
Obr. 9. Technologie mechanického zpracování pneumatik.....	30
Obr. 10. SBR granulát.....	32
Obr. 11. EPDM granulát.....	32
Obr. 12. Tvorba uretanové vazby (uretan = ester kyseliny karbamové).....	34
Obr. 13. Strukturní vzorec TDI.....	34
Obr. 14. Strukturní vzorec MDI.....	35
Obr. 15. Antivibrační rohož.....	40
Obr. 16. Protihluková stěna PHS 2.....	41
Obr. 17. Reakce asfaltu s částicí pryže.....	42
Obr. 18. Ukázky pryžové zámkové a deskové dlažby.....	44
Obr. 19. Aplikace zámkové dlažby.....	44
Obr. 20. Pokládka spodní vrstvy.....	45
Obr. 21. Rozetření nášlapné vrstvy EPDM granulátu.....	45
Obr. 22. Aplikace povrchu SmartSoft na dětském hřišti.....	46
Obr. 23. Monolitický povrch NORA PM tloušťka 54 mm.....	47
Obr. 24. Dětské hřiště vyrobené z prefabrikovaných dlaždic systému NORA.....	48

Obr. 25. Dlaždice NORA.....	49
Obr. 26. Vzorek Z3 – G.....	53
Obr. 27. Vzorek Z3 – R.....	53
Obr. 28. Ukázka obtížného odstranění alobalové formy ze vzorku.....	54
Obr. 29. a) Připravené formy, 4. forma s teflonovou folií, b) míchání směsi (pryžová drť+ pojivo), c) Plnění směsi do forem, d) Výsledné vzorky desek z MS a EPDM granulátu.....	55
Obr. 30. Zkušební tělesa.....	57
Obr. 31. Spektrometr Nicolet pro měření FTIR.....	58
Obr. 32. Trhací stroj TENSOMETR 2000.....	60
Obr. 33. Zařízení pro stlačování.....	61
Obr. 34. Přístroj pro tlakovou zkoušku.....	62
Obr. 35. Přístroj pro měření odrazové pružnosti.....	63
Obr. 36. Přístroj XENOTEST pro umělé stárnutí.....	64
Obr. 37. EPDM recyklát + 10 % R352.....	81
Obr. 38. MS recyklát + 10 % R352.....	81

SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Hodnoty tloušťky a výšky pryžové dlaždice.....	43
Tab. 2. Charakteristika pojiv.....	53
Tab. 3. Příprava desek z EPDM recyklátu + PUR pojivo.....	56
Tab. 4. Příprava desek z MS recyklátu + PUR pojivo.....	56
Tab. 5. Rozbor chemických vazeb.....	67
Tab. 6. Velikost částic jednotlivých vzorků.....	71
Tab. 7. Průměrné hodnoty velikosti válečků a vymežovacích vložek.....	74
Tab. 8. Zkušební podmínky Xenotestu.....	80

SEZNAM GRAFŮ

Graf 1. Spektrum pojiva R352, S131 87.....	65
Graf 2. Spektrum MS drti.....	66
Graf 3. Spektrum EPDM drti.....	66
Graf 4. MS + 20 % pojiva S131 87.....	68
Graf 5. MS + 20 % pojiva R352.....	68
Graf 6. MS + 5 % pojivo R352.....	69
Graf 7. EPDM + 20 % pojivo S 131 87.....	69
Graf 8. EPDM + 20 % R352.....	70
Graf 9. Pevnost v tahu [MPa].....	72
Graf 10. Stanovení tahového E – modulu [MPa].....	73
Graf 11. Stanovení tlakové deformace u směsi EPDM [%].....	75
Graf 12. Stanovení tlakové deformace u směsi MS [%].....	75
Graf 13. Napětí v tlaku při 50 % poměrné stlačení ve směsi EPDM [MPa].....	77
Graf 14. Napětí v tlaku při 50 % poměrném stlačení ve směsi MS [MPa].....	77
Graf 15. Tlakový modul při stlačení 30 % [MPa].....	78
Graf 16. Naměřené hodnoty odrazové pružnosti u směsi EPDM [%].....	79
Graf 17. Naměřené hodnoty odrazové pružnosti u směsi MS [%].....	79
Graf 18. MS + 20 % pojiva S131 87, vzorek neozářený, ozářený 1. týden, 2. týdny.....	82
Graf 19. MS + 20 % pojiva R352, vzorek neozářený, ozářený 1.týden, 2.týdny.....	82
Graf 20. EPDM + 20 % pojiva S131 87, vzorek neozářený, ozářený 1.týden, 2.týdny....	83
Graf 21. EPDM + 20 % pojiva R352, vzorek neozářený, ozářený 1. týden, 2. týdny.....	83
Graf 22. MS + pojivo S131 87, vzorky s obsahem pojiva 5 - 10 – 20 %, ozářené 2. týdny.....	84
Graf 23. MS + pojivo R352, vzorky s obsahem pojiva 5 – 10 – 20 %, ozářené 2. týdny...	85

Graf 24. EPDM + pojivo S131 87, vzorky s obsahem pojiva 5 - 10 - 20 %, ozářené 2.týdny.....	85
Graf 25. EPDM + pojivo R352, vzorky s obsahem pojiva 5 - 10 - 20 %, ozářené 2.týdny.....	86

