

# Charakterizace únavového chování pryže v závislosti na typu kaučuku a obsahu pryžového prachu

Libor Jež

---

Bakalářská práce  
2014



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2013/2014

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Libor Jež**  
Osobní číslo: **T11545**  
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Chemie a technologie materiálů**  
Forma studia: **kombinovaná**

Téma práce: **Charakterizace únavového chování pryže v závislosti na typu kaučuku a obsahu pryžového prachu**

Zásady pro vypracování:

Z důvodu zvýšené hmotnosti a nosnosti nákladních automobilů dosahujících desítek tun a s tím spojeného vysokého celkového zatížení, které je vyvozené na pneumatiky vozidla, jsou právě na pneumatiky kladeny vysoké nároky na zachování mechanických vlastností po celou dobu provozu a tím na jejich vysokou spolehlivost a životnost. Pneumatiky nákladních automobilů jsou vysoce dynamicky zatěžovaným pryžovým produktem, jehož základ pro dosažení nejvyšších mechanických vlastností nezávisle na části konstrukce pneumatiky tvoří gumárenské směsi na bázi přírodního kaučuku s dalšími přísadami typickými pro danou recepturu, přičemž jako ztužující plnivo jsou převážně využívány saze. Konec životnosti pneumatiky je dán možnou neodstranitelnou vadou v plášti či ojetím profilu běhounu pneumatiky, přičemž ale v obou případech je pneumatika neustále tvořena minimálně 60% pryže oproti objemu pryže v nové pneumatice. Tato vysoce kvalitní pryž s vysokým obsahem přírodního kaučuku lze v podobě pryžového prachu s velikostí částic <400 mikrometr opětovně využít jako aktivní přísada do nových gumárenských směsí a tím efektivně nahradit poměrnou část objemu nového přírodního kaučuku. Záměrem této diplomové práce je charakterizovat vliv obsahu pryžového prachu vyrobeného z ojetých či dosloužilých pneumatik na únavové chování pryže při dynamickém zatěžování v závislosti na typu kaučuku pryžovým prachem modifikované gumárenské směsi.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

- A.N. Gent, 2012. **Engineering with Rubber: How to Design Rubber Components**, Carl Hanser Verlag GmbH & CO. KG; Auflage: 3.
- W. Grellmann et al. (Eds.), 2013. **Fracture Mechanics & Statistical Mech., Lecture Notes in Applied and Computational Mechanics 70**, Springer.
- M. Růžička, M. Hanke, M. Rost, 1987. **Dynamická pevnost a životnost**, Ediční středisko ČVUT, Praha 6, Žitkova 4. Z913 - **Fatigue to Failure Manual**. English -Instrument and Software Manual Copyringht 2005 Tech Pro ,Inc
- FTFT Monsanto Bulletin 0\_RC7- **Fatigue Failure and its Reduction in Natural Rubber**
- FTFT ASTM D4482-85 - **Standard Test Method for Rubber Property - Extension Cycling Fatigue**
- Cryoground Rubber-Natural Rubber Blends - A.A. PHADKE, S.K. CHAKRABORTY, AND S.K.DE Rubber Technology Centre , India Institute of Technology , Kharagpur 721302, India
- Martin Sova, 20.8.2004 Semestrální práce - **PNEUMATIKY A ŽIVOTNÍ PROSTŘEDÍ** ,  
Obor: 2 ročník, kombinované studium DMML, fakulta DFJP
- Bc. Sedláčková Oga, 2009/2010 Diplomová práce - **Zpracovatelnost přírodních kaučuků** ,  
UTB Fakulta technologická

Vedoucí bakalářské práce:

**Ing. Radek Stoček, Dr.**

Ústav inženýrství polymerů

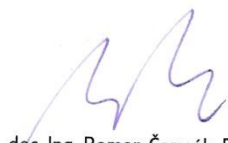
Datum zadání bakalářské práce:

**10. ledna 2014**

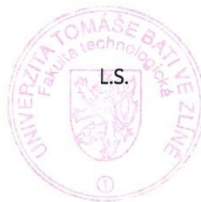
Termín odevzdání bakalářské práce:

**28. května 2014**

Ve Zlíně dne 7. února 2014



doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.  
*děkan*




Ing. Lubomír Beníček, Ph.D.  
*ředitel ústavu*

## 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 <sup>1)</sup>;
- 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 <sup>2)</sup>;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> 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 <sup>3)</sup> odst. 2 a 3 mohu užit 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 ..... 27.5.2014

.....  


<sup>1)</sup> 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 nevýdělečně 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.*

<sup>2)</sup> *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).*

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

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

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

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

## **ABSTRAKT**

Tato bakalářská práce se zabývá stupňovitým plněním aktivního pryžového prachu v přírodních a syntetických elastomerech. Testovány byly dva typy kaučukových směsí se stupňovitým plněním aktivního pryžového prachu (APP). Byly připraveny pryžovým prachem modifikované gumárenské směsi a charakterizovány jejich reologické vlastnosti. Z těchto směsí byla vyrobena vulkanizační tělesa pro únavové zkoušky. Teoretickou část rešerše tvoří popis stavby a funkce pneumatik automobilů, možnosti jejich recyklace, vlastnosti aktivního pryžového prachu, reologické zkoušky kaučukových směsí a stanovení únavového chování pryžových materiálů při cyklickém dynamickém zatěžování. V praktické části je zhodnocen vliv přídavku aktivního pryžového prachu na dynamické chování pryžovým prachem modifikované pryže.

Klíčová slova: kaučuk, aktivní pryžový prach, vulkanizace, cyklické únavové chování.

## **ABSTRACT**

This thesis deals with a tiered fulfilment of the active rubber powder (APP) in the natural and synthetic elastomers. There were tested two types of rubber compounds with a tiered fulfilment of the active rubber powder. These were prepared from the rubber powder of the modified rubber compounds which were rheologically characterized. The vulcanization elements for the fatigue tests were also prepared. The theoretical part of the research consists of a description of the structure and function of the car tires, recycling options, features of the active rubber powder and the rheological test. The influence of the addition of the active rubber powder on the dynamic behavior is evaluated in the practical part. In the practical part there is evaluated the influence of the addition of the active rubber powder on the dynamic behavior of the rubber powder modified rubber.

Keywords: rubber, active rubber powder, vulcanization, cyclic fatigue behavior.

Chtěl bych poděkovat panu Dr. Ing. Radku Stočekovi Ph.D. za odborné vedení práce a cenné rady, které mi pomohly tuto práci zkompletovat. Hlavně děkuji své rodině za podporu v průběhu studia.

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

# OBSAH

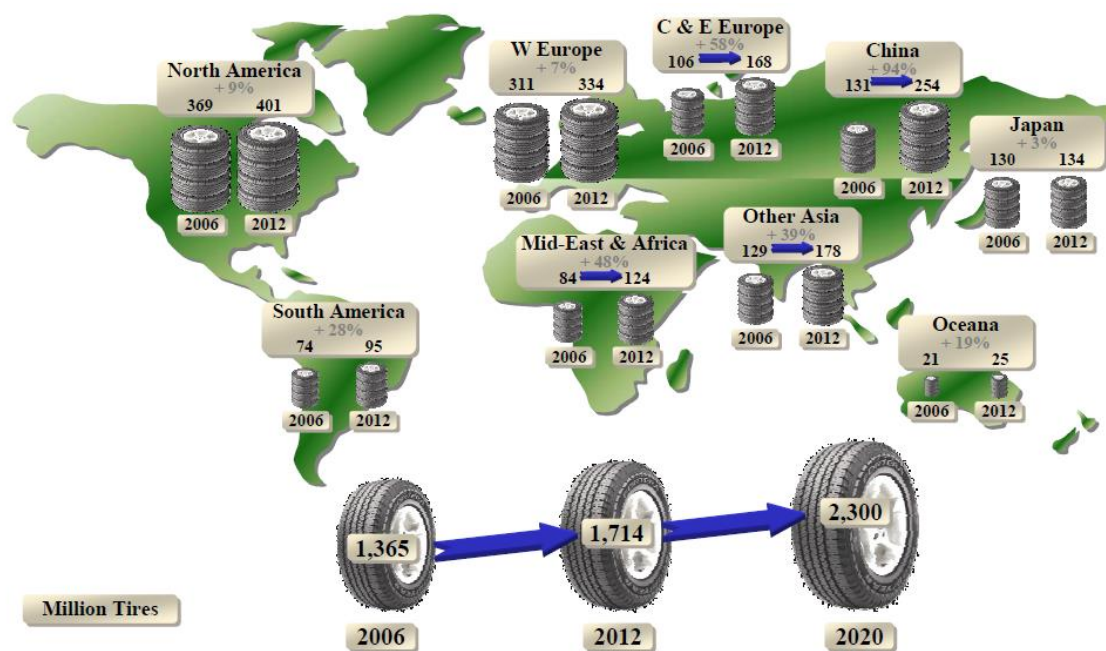
<b>ÚVOD</b> .....	<b>10</b>
<b>I. TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>12</b>
<b>1 NÁKLADNÍ PNEUMATIKY</b> .....	<b>13</b>
1.1 Části pneumatik pro nákladní vozidla a jejich funkce.....	13
1.2 Materiály, které se podílí na konstrukci pneumatik pro nákladní vozidla.....	14
1.2.1 Kaučuky.....	14
1.2.1.1 Přírodní kaučuk.....	15
1.2.1.2 Syntetické kaučuky.....	15
1.2.2 Ostatní přísady.....	16
1.3 Vulkanizace.....	18
<b>2 RECYKLACE PNEUMATIK</b> .....	<b>19</b>
2.1 Způsoby recyklace.....	19
2.1.1 Protektorování.....	19
2.1.2 Mechanické a fyzikální zpracování.....	20
2.1.3 Použití jako palivo.....	20
2.1.4 Chemické zpracování.....	21
2.1.5 Výroba regenerátu.....	21
<b>3 CHARAKTERISTIKA PRYŽE S PŘÍDAVKEM APP</b> .....	<b>22</b>
3.1 Aktivní pryžový prach.....	22
3.2 Složení aktivního pryžového prachu.....	22
3.3 Mechanické vlastnosti pryže modifikované APP.....	23
<b>4 STANOVENÉ CHARAKTERISTIK VULKANIZÁTU</b> .....	<b>24</b>
4.1 Stanovení viskozity Mooney.....	24
4.2 Stanovení vulkanizace pomocí vulkametru s oscilujícím diskem.....	24
4.3 Stanovení hustoty směsi.....	25
4.4 Stanovení únavové charakteristiky vulkanizátu.....	25
<b>5 CÍLE BAKALÁŘSKÉ PRÁCE</b> .....	<b>28</b>
<b>II. PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>29</b>
<b>6 PŘÍPRAVA VZORKU</b> .....	<b>30</b>
6.1 Použitý materiál.....	30
6.2 Použitá receptura.....	30
6.3 Příprava pryžových směsí.....	31



<b>7</b>	<b>STANOVENÍ VULKANIZAČNÍCH CHARAKTERISTIK PRYŽOVÝCH SMĚSÍ.....</b>	<b>32</b>
7.1	Stanovení viskozity Mooney.....	32
7.2	Stanovení rychlosti vulkanizace.....	32
7.3	Stanovení hustoty směsi.....	32
7.4	Příprava vulkanizátů.....	33
7.5	Stanovení únavové charakteristiky vulkanizačních tělísek.....	33
<b>8</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUZE.....</b>	<b>35</b>
8.1	Hustota směsi.....	35
8.2	Vulkanizační charakteristika.....	35
8.3	Únavová charakteristika.....	36
	<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>41</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>	<b>42</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....</b>	<b>44</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ.....</b>	<b>45</b>
	<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>46</b>

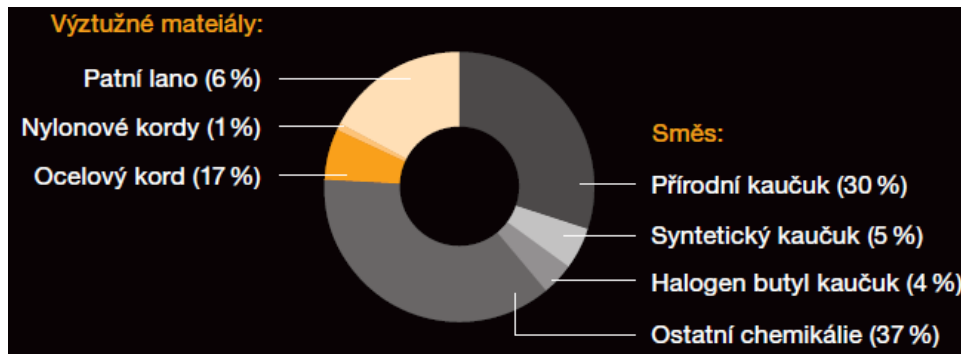
## ÚVOD

V Evropské unii se ročně hromadí přibližně 3 mil. tun použitých pneumatik. Z tohoto množství je 41% používáno na energie do cementáren a elektráren, 35% je recyklováno a zbylých 24% je požitó buď ve stavebnictví, deponováno, nebo exportováno do jiných zemí za účelem obchodu. Z obrázku 1 je naprosto zřejmé, že nárůst spotřeby pneumatik je nejvýznamnější v asijských zemích, což přesně koresponduje s rostoucím automobilovým průmyslem a poptávkou po nových vozech v těchto zemích [1].



Obrázek 1. Spotřeba pneumatik ve světě [ 2]

S rostoucí výrobou pneumatik a jejich spotřebou souběžně roste také množství ojetých pneumatik, které musí být zpracovány. Vzhledem k ekologii a jejímu stále rostoucímu významu se v současnosti nejvíce prosazuje recyklace pneumatik a následné využití takto získaného materiálu jako zdroje suroviny, která může plnohodnotně nahradit jiné použitelné pryže, především pak cenný přírodní kaučuk, který je základní surovinou zejména při výrobě pneumatik pro nákladní automobily, stavební a zemědělské stroje. (viz obr. 2). Nejefektivnějším procesem zpracování pneumatiky do podoby surovinového zdroje je její drcení a mletí pro získání částic o velikosti prachu označovaném taktéž jako pryžový prach. Pryžový prach s velkým specifickým povrchem a složitou geometrickou povrchovou strukturou je poté označován jako aktivní pryžový prach (APP) [3].



Obrázek 2. Materiály pro konstrukci nákl [1]

Hlavním tématem bakalářské práce je charakterizovat vliv obsahu APP vyrobeného z ojetých pneumatik nákladních automobilů na únavové chování pryže modifikované APP. Únavové zatěžování bylo prováděno na dvou typech kaučukových směsí, které byly modifikovány různým poměrem přídavku APP, přičemž se předpokládá se, že přídavek APP bude mít pozitivní vliv na únavové chování pryže.

Pro jednotlivé pokusy, které jsou popsány v této práci byl vybrán aktivní pryžový prach z nákladních pneumatik, protože obsahuje o 10% více přírodního kaučuku a dosahuje lepších mechanických vlastností než pneumatiky pro osobní vozy [4]. APP se dá získat buď klasickým - ambientním způsobem, kdy se nejprve mechanicky rozemele za normální teploty se separací oceli a textilu nebo kryogenním způsobem, kdy se pryž ochladí na teplotu pod bod skelného přechodu a potom působením rázové energie je těleso drceno na částice nižší frakce [5]. Všechny pokusy, které jsou popisovány v této práci byly prováděny s prachem získaným ambientním způsobem, a který byl cíleně vyroben firmou Gumoecko s.r.o..

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 NÁKLADNÍ PNEUMATIKY

Pneumatika je tlaková nádoba toroidního tvaru, která se skládá z pružného pláště a pevného ráfku. Pneumatiky přenáší síly vyvozené akcelerací vozidla a jeho hmotností na vozovku a zajišťují vedení vozidla při pohybu. [6].

### 1.1 Části pneumatik pro nákladní vozidla a jejich funkce

Nákladní pneumatika je složená z běhounu, ocelové kostry, vnitřní gumy, bočnice, patní výztuhy a patního lana.

#### *Běhoun*

Běhoun se skládá z pryže, která se musí vyznačovat vysokou odolností proti opotřebení a dobrými jízdními vlastnostmi v jakýchkoliv podmínkách. Ve stavbě pneumatiky se občas vyskytuje konstrukce běhounu složeného ze dvou vrstev (horní běhoun a podběhoun). V takových případech podběhoun minimalizuje valivý odpor a zahřívání běhounu [1].

#### *Ocelová kostra*

Materiál použitý pro kostru je ocelový kord, který zajišťuje pevnost a vyšší odolnost proti provozním deformacím. Kostra zvyšuje jízdní komfort [1].

#### *Vnitřní pryž*

Jedná se o pryž bránící průniku vzduchu a vlhkostí u bezdušových pneumatik [1].

#### *Bočnice*

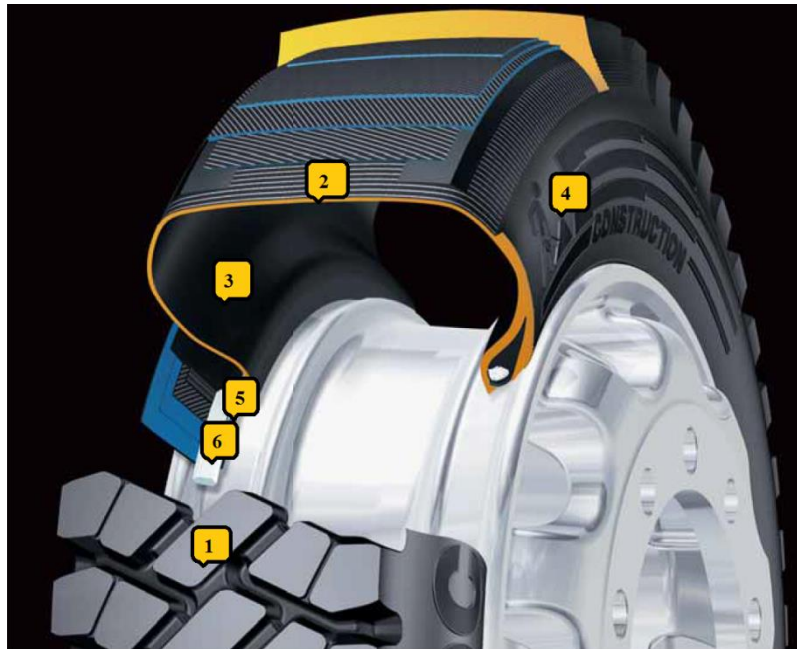
Bočnice je tvořena pryží, která chrání před bočním oděrem, vlivy počasí a její konstrukce zajišťuje přenos normálových sil působících na pneumatiku [1].

#### *Patní výztuha*

Patní výztuha zajišťuje konec ocelového kostrového kordu v patce. Je složená zejména z nylonu, aramidu a ocelových kordů. Zvyšuje odolnost patky proti trhlinám, které by mohly vzniknout působením trakčních nebo montážních sil [1].

### Patní lano

Patní lano tvoří ocelový pogumovaný drát zajišťující pevné usazení patky na ráfek [1].



Obrázek 3. Schéma pneumatiky nákladních vozidel: 1- běhoun, 2- ocelová kostra, 3- vnitřní pryž, 4-bočnice, 5- patní výztuha, 6- patní lano [1].

## 1.2 Materiály, které se podílí na konstrukci pneumatik pro nákladní vozidla

Gumárenské směsi používané ve výrobě pneumatik pro nákladní automobily jsou převážně založeny na bázi přírodního kaučuku (30%), dále syntetického kaučuku (5%), halogen butylového kaučuku (4%) a ostatních prvků tvořících danou recepturu gumárenské směsi (37%). Pneumatika je dále tvořena konstrukčními prvky, což jsou patní lana (6%), nylonové kordy (1%) a ocelové kordy (17%) [1].

### 1.2.1 Kaučuky

Kaučuky jsou polymery s mimořádně vysokou elastickou deformací: 100 – 1000 %, označované z tohoto důvodu jako vysokoelastické. Vyznačují se relativní měkkostí -  $E \sim 1$  MPa za normálních teplot. Jsou proto vysoce ohebné a relativně odolné vůči oděru. Jedná se o tzv „entropickou elasticitu“ [7].

### **1.2.1.1 Přírodní kaučuk (NR)**

Tento typ kaučuku je téměř ze 100 % poly cis 1,4 izopren. Získává se z rostlin obsahujících latex – nejvýznamnější z těchto rostlin je kaučukovník brazilský (*Hevea Brasiliensis*), původně divoká rostlina, později pěstovaná na plantážích (Amazonie). *Latex* se čerpá ze zářezů na těchto stromech. Je to mléčně bílá, kapalná suspenze kaučukových částic ( $\varnothing < 3\mu\text{m}$ ) ve vodném prostředí – séru (vedle  $\text{H}_2\text{O}$  jsou zde cukry, proteiny a minerální látky).

NR má všeobecné využití s vynikajícími mechanickými vlastnostmi. Má vysokou odolnost proti oděru a velkou odrazivost. Málo se zahřívá při dynamickém namáhání a při zpracování se využívá jeho, výborná „konfekční lepivost“ [7].

### **1.2.1.2 Syntetické kaučuky (SR)**

Při zpracování, síťování a aplikacích se chovají tyto kaučuky podobně jako (NR). Ve vulkanizátech se vyznačují vysokou pevností a dobrou odolnost proti oděru spolu s nízkou hysterezí a vysokou odrazovou pružností. Mají poměrně malou odolnost proti stárnutí za tepla a nízkou odolnost proti působení ozonu, proto jsou modifikovány antidegradanty zajišťující zlepšení odolnosti proti těmto vlivům. Nejčastěji se do pneumatik přidávají následující syntetické kaučuky – izoprenový kaučuk (IR), butadienový kaučuk (BR), styrenbutadienový kaučuk (SBR) [6].

#### ***Izoprenový kaučuk (IR)***

IR je synteticky připravený produkt s vlastnostmi blízkými NR. Jedná se o téměř 100%-ní 1,4-polyisopren, oproti NR bez příměsí a nečistot (proto pomaleji vulkanizuje). Vulkanizát má oproti NR nižší modul, vyšší tažnost a nižší odolnost proti oděru, proto se nepoužívá do běhounů [7].

#### ***Butadienový kaučuk (BR)***

BR je produktem stereoregulární polymerace butadienu, který se může připravovat z acetaldehydu. Vyznačuje se vysokou odolností vůči oděru. Pryže z něj vyrobené mají nižší pevnost než ty, které jsou vyrobeny z NR, jsou však stabilnější při vyšších teplotách a mají lepší odrazivost při nižších teplotách. Vykazují také dobrou mrazuvzdornost, vyšší vrubovou houževnatost a snášejí velké dávkování sazí a oleje [7].

### *Styrenbutadienový kaučuk (SBR)*

SBR představuje nejdůležitější druh kaučuků, můžeme jej připravit emulzní polymerací i polymerací aniontovou. Má nižší mechanické vlastnosti než NR. Používá se pro běhouny pneumatik a technickou pryž, lze jej výrazně modifikovat aromatickými či naftalenovými frakcemi minerálních olejů. Vulkanizáty SBR mají podobné vlastnosti jako NR [7].

### **1.2.2 Ostatní přísady**

Jako ostatní přísady do pneumatik se používají vulkanizační činidla, urychlovače, aktivátory, plniva, antidegradanty, změkčovadla, saze, antioxidanty aj. [8].

#### *Vulkanizační činidla*

Vulkanizační činidla jsou látky schopné v krátkém čase navzájem spojit kaučukové molekuly chemickými vazbami. Vulkanizace se obvykle provádí zahříváním směsi s obsahem vulkanizačního činidla po dobu nutnou k síťování. Jako vulkanizační činidlo se často používá elementární síra, organické peroxidy, oxidy kovů nebo organické pryskyřice [6].

#### *Urychlovače*

Vulkanizace sírou bez urychlovačů je pomalá a výsledkem je vulkanizát s nevyhovujícím pevnostním chováním a nízkou odolností proti stárnutí. Význam použití urychlovačů spočívá v tom, že se značně zvyšuje rychlost a účinnost síťování. Průběh síťování může být řízen pomocí různých koncentrací síry, čímž se v podstatě dají řídit i vlastnosti vulkanizátu. Nejčastěji se používá v přítomnosti síry také urychlovač CBS [6].

#### *Aktivátory*

Aktivátory vulkanizace jsou anorganické nebo organické chemikálie, které zvyšují účinnost síťování, tj. za stejných podmínek vulkanizace zvyšují koncentraci příčných vazeb mezi molekulami kaučuku ve vulkanizátu. Nejčastěji se jako aktivátor používá ZnO a Sterarin [6].

#### *Plniva*

Plniva významně ovlivňují jak zpracovatelnost kaučukových směsí, tak cenu a vlastnosti výrobků. Přídavkem plniv se zvyšuje modul elasticity a odolnost proti oděru (např. plnivo



v běhounu na bázi NR zvýší životnost z cca 2 tis. Km až na 50 tis. Km). Mezi nejvýznamnější plniva patří – saze a oxid křemičitý (silika) [6].

- Saze

Většina sazí se požívá jako plnivo do pneumatik. Mimo gumárenské saze určené ke ztužování směsí pro pneumatiky se vyrábějí i barvářské saze, které se používají jako účinný pigment. Saze působí jako účinný UV absorbent a chrání gumárenské výrobky proti degradaci slunečním zářením.

- Oxid křemičitý (SiO<sub>2</sub>)

Používá se do gumárenských směsí ke zlepšení strukturní pevnosti, odolnosti proti dynamické únavě (odolnost proti vzniku a růstu trhlin) a proti tepelnému stárnutí výrobků [6].

### *Antidegradanty*

V průběhu stárnutí se nejčastěji mění vlastnosti pryže z důvodu oxidačních procesů urychlovaných teplem, světlem a dynamickým namáháním. Pro zpomalení tohoto procesu se používají antidegradanty. Vhodný antidegradant se volí s ohledem na typ kaučuku použitého v gumárenské směsi. Antidegradanty bývají nejčastěji na bázi fenylendiaminů, nebo fenolů např. IPPD [6].

### *Změkčovadla*

Jako změkčovadla se používají kapaliny nebo nízkomolekulární pryskyřice. Rozpouštějí se v použitých kaučucích. Jejich význam spočívá v tom, že snižují mezimolekulární síly mezi řetězci, zvyšují plasticitu a usnadňují deformace. Při nízké koncentraci změkčovadla urychlují dispergenci a naopak při vyšší koncentraci snižují viskozitu a elasticitu ne vulkanizované směsi. Většina změkčovadel u gumárenských směsí není chemicky definována [6].

*Antioxidanty (AO)*

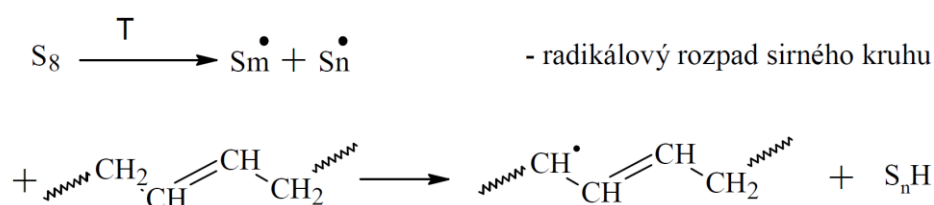
Antioxidanty zpomalují stárnutí vulkanizátu tím, že samy oxidují na relativně stálé složky. Primární AO přerušují kinetický řetězec, čímž blokují peroxidické radikály. Sekundární (tzv. preventivní) AO následně rozkládají primárně vzniklé hydroperoxy [6].

**1.3 Vulkanizace**

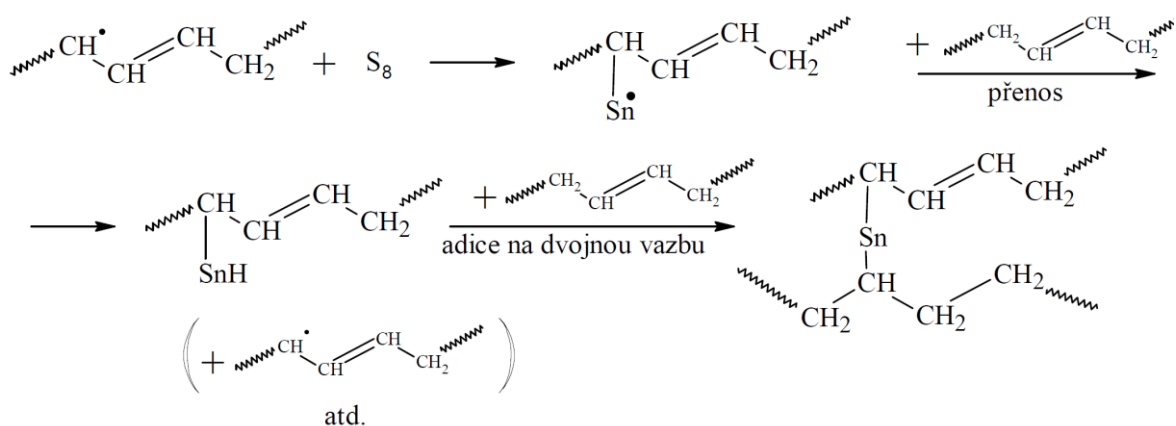
Vynálezem vulkanizace (americkým technikem CH. Goodyearem, 1939) se otevřela cesta světovému rozvoji gumárenského průmyslu a tím i rozmachu dalších průmyslových odvětví a dopravy.

Jedná se o síťovací reakci, většinou pomocí síry, kdy se kaučuk převádí na pryž. Dále se může síťovat pomocí peroxidů, reaktivních substituentů, ionizací apod. Při vulkanizaci pak dochází k žádoucí změně vlastností výrobku, který se stává nerozpustný, netaví se a své mechanické vlastnosti si udrží při vyšší teplotě než kaučuk. Vulkanizaci sírou lze použít jen pro nenasycené kaučuky. Vulkanizace samotnou sírou je pomalá a málo účinná, protože se spotřebovává na dlouhé řetězce, vytváření zdvojených příčných vazeb a různých cyklů. Průmyslově využitelná je proto až s požitím dalších přísad typu urychlovačů a aktivátorů [9].

1.



2.



Obrázek 4. Radikálový mechanismus vulkanizace sírou [9].

## 2 RECYKLACE PNEUMATIK

Většina velkých výrobců pneumatik má dnes již ve svých dlouhodobých strategiích zakotvenu i otázku ochrany životního prostředí a v tomto duchu se tedy mj. aktivně podílí na recyklaci starých pneumatik. Skladování ojetých pneumatik v EU je zakázáno. Ojeté pneumatiky je možno skladovat pouze v tom případě, je-li pneumatika využita jako hodnotná surovina. V evropském legislativním rámci najdeme tři základní směrnice řešící tuto problematiku [3].

- 1) Směrnice o skladování: od července roku 2003 se nesmí skladovat celé, nebo porušené pneumatiky na skládkách.
- 2) Směrnice týkající konci životnosti vozidel: od roku 2006 se musí recyklovat 85% hmotnosti vozidel i s ukončenou životností.
- 3) Směrnice týkající se spalování: od roku 2008 se nesmí spalovat pneumatiky v starších cementárnách [3].

### 2.1 Způsoby recyklace

- Protektorování
- Mechanické a fyzikální zpracování
- Požití jako palivo
- Chemické zpracování
- Výroba regenerátu

#### 2.1.1 Protektorování

Z hlediska životního prostředí se jedná o nejvhodnější způsob recyklace. V současné době se protektorují pneumatiky nákladních a osobních automobilů do stáří 2 let. Při vyšším stáří se stává pneumatika nevyhovující z důvodů degradačních procesů, které v ní probíhají. V dnešní době se používají 2 metody protektorování [10].

- Protektorování za tepla: vulkanizace nově naneseného materiálu probíhá v protektorovacím lisu při tlaku 1,3-1,7 MPa a teplotě 140-145 °C.

- Protektorování za studena: na odrásaný plášť se pokládá již předvulkanizovaný běhoun a jeho spojení s pláštěm probíhá v autoklávech při tlaku 450-500 kPa a teplotě 110-115 °C [10].

### 2.1.2 Mechanické a fyzikální zpracování

Hlavní problémem recyklace pneumatik je to, že se skládají z různých materiálů, které je potřeba před recyklací oddělit. Pneumatika obsahuje 40-60% pryže (především NR a SR), dále pak textil, ocelové dráty a další příměsi. Před vstupem do recyklační linky se pneumatika rozdrťí na pláty o velikosti přibližně 20 x 20 cm, tzv. chipsy, a poté může být dvěma různými technologickými procesy vyroben granulát a to samostatným ambientním či ambientním s návazným kryogenním procesem [5].

- Při ambientním procesu chipsy vstupují do granulátorů, které je drťí na granulát zrnitosti o průměru cca 10 mm, poté se magneticky odstraňuje ocel a nakonec vibračními sítí i textil. Proces se několikrát opakuje, dokud není dosaženo požadované velikosti a čistoty, přičemž získaným produktem je dle požadavku granulát až pryžový prach.
- Kryogenní proces navazuje po ambientním. Využívá se při něm tekutý dusík k ochlazení pneumatik pod teplotu skelného přechodu. Pryž se stává natolik křehkou, že je snadné ji rozbít v drtičce na velmi malé částice pryžového prachu. Poté pryžový prach projde sítí, aby bylo dosaženo patřičné velikosti částic. Touto metodou získáme sice velmi malé čisté částice, ale je finančně nákladná, proto se využívá méně [5].

### 2.1.3 Použití jako palivo

Nejčastěji se odpad využívá jako přídatné palivo v cementárenských pecích. V některých zemích využívají tento odpad jako palivo také elektrárny a teplárny. Výhřevnost pryžového odpadu z pneumatik je sice poměrně vysoká (cca 30 MJ.kg<sup>-1</sup>), ale vzhledem k velké spotřebě energie při výrobě pneumatik nepředstavuje energetické využití ideální řešení. Navíc se při tomto využití nevratně přemění chemická surovina [11].

### 2.1.4 Chemické zpracování

Pyrolýza se řadí mezi chemické (termické) procesy. V praxi to znamená, že na odpad působíme vyšší teplotou, než je jeho chemická stabilita. Výsledkem je plynná, kapalná nebo tuhá fáze, kterou lze využít k dalšímu zpracování či výrobě elektrické a tepelné energie [12].

### 2.1.5 Výroba regenerátu

Většina regeneračních metod vyžaduje rozdrčení pryže na malé částice. Po chemické nebo mechanické regeneraci rozdrčeného pryžového odpadu při teplotě 140-290 °C a tlaku 0,6-7 MPa se pryž stává regenerovanou, znovu zpracovatelnou a vulkanizovatelnou. Mechanické vlastnosti regenerátu jsou však horší než u čistého kaučuku, proto se regenerát používá zejména jako přísada do kaučukových směsí [13].

Výroba pryžového prachu se řídí velikostí částic. Ambientním způsobem získáme malé částice o velikosti prachu s velkým specifickým povrchem tzv. aktivní pryžový prach (APP) a kryogenním postupem menší částice než u ambientního postupu, avšak s malým specifickým povrchem viz tabulka 1 [14].

*Tabulka 1. Klasifikace APP, výroba a použití [15]*

Klasifikace	Velikost částic [ $\mu\text{m}$ ]	Vybavení	Aplikace
Hrubý PP	1400-500	mlýn, válcovna, rotační sekačka	zátěžové koberce, regenerovaná pryž
Jemný PP	500-300	Válcovna, rotační sekačka	suroviny, olejované regenerované pryže
Jemnější PP	300-75	cryogení mlýn a mlýn s mrazícím drtičem	rohože pro pražce, měkké trubky pro zavlažování, modifikovaný asfalt pro dlažby
Ultra jemný PP	méně jak 75	rotační koloidní mlýn	požívá se pro obnovu pneumatik

### 3 CHARAKTERISTIKA PRYŽE S PŘÍDAVKEM APP

Kaučuky jsou nenasycené sloučeniny, což znamená, že mezi atomy uhlíku jsou dvojné vazby. Tyto dvojné vazby jsou rozštěpeny při vulkanizačním procesu již při výrobě pryže a stávají se reaktivním centrem pro síťování. Při výrobě pryže nejsou však rozštěpeny všechny dvojné vazby a není využito kompletní množství vulkanizačních činidel. Tyto dvojné vazby jsou při recyklaci stále k dispozici pro následný proces vulkanizace. Zlepšení účinnosti reaktivních míst lze dosáhnout zvýšením specifického povrchu částic při mletí [4].

#### 3.1 Aktivní pryžový prach

Pro bakalářskou práci byl vybrán aktivní pryžový prach vyrobený z pneumatik nákladních automobilů o velikosti částic 0-400  $\mu\text{m}$ . Důvodem, proč byl vybrán právě tento APP, je efektivní výroba, vysoký specifický povrch, aktivace povrchu tvorbou volných radikálů, vyšší mechanické vlastnosti již samotného revulkanizovaného materiálu ve srovnání s regenerátem (viz tabulka 2) a taktéž z důvodu vysokého obsahu přírodního kaučuku [4].

Tabulka 2. Mechanické vlastnosti směsí [16].

Látka	100% kaučuková směs	90% kaučuková směs s přídatkem 10% APP	90% kaučuková směs s přídatkem 10% RPP
100% modul pružnosti (MPa)	2,9	2,5	2,3
300% modul pružnosti (MPa)	7,6	6,8	6,2
Pevnost v tahu (MPa)	9,6	8,8	8,2
Prodloužení při přetržení (%)	420	410	450
Hustota ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	1,15	1,16	1,22

#### 3.2 Složení aktivního pryžového prachu

Po recyklaci pneumatik nákladních automobilů byl analyzován aktivní pryžový prach pomocí acetonového extraktu. Velikost částic APP byla 0 – 400 $\mu\text{m}$  (APP 4). APP je složeno z NR, BR/SBR, sazí a popeloviny (viz tabulka 3) [4].

Tabulka 3. Složení APP [4]

Analýza	Norma	Materiál
		APP 4TT* [%]
Kaučuk 1 (NR)	ASTME 1131	35,82
Kaučuk 2 (BR/SBR)	ASTME 1131	19,49
Saze	ASTME 1131	28,90
Popelovina	ASTM D297-18	7,74

\*TT označuje APP vyrobený z nákladních pneumatik (Truck Tires).

### 3.3 Mechanické vlastnosti pryže modifikované APP

Mechanické vlastnosti pryže závisí na velikosti částic, kdy nejvyšší hodnoty byly naměřeny pro napětí a prodloužení při přetržení (viz tabulka 4). APP má schopnost opakované revulkanizace a disponuje mechanickými vlastnostmi vhodnými pro aplikace v gumárenském průmyslu [4].

Tabulka 4. Mechanické vlastnosti pryže modifikované APP [4]

Analýza	Jednotka	Norma	APP 4 TT	APP 8 TT
Hustota	[g/cm <sup>3</sup> ]	ASTM D297-16	1,157 ± 0,001	1,157 ± 0,002
Tvrdość	[Shore A]	ASTM D2240	58 ± 2	58 ± 2
Napětí při přetržení	[MPa]	ASTM D412	5,89	4,85
Prodloužení při přetržení	[%]	ASTM D412	243,54	199,33
Modul pružnosti M1	[MPa]		4,41	5,05
Modul pružnosti M100	[MPa]	ASTM D412	2,19	2,46

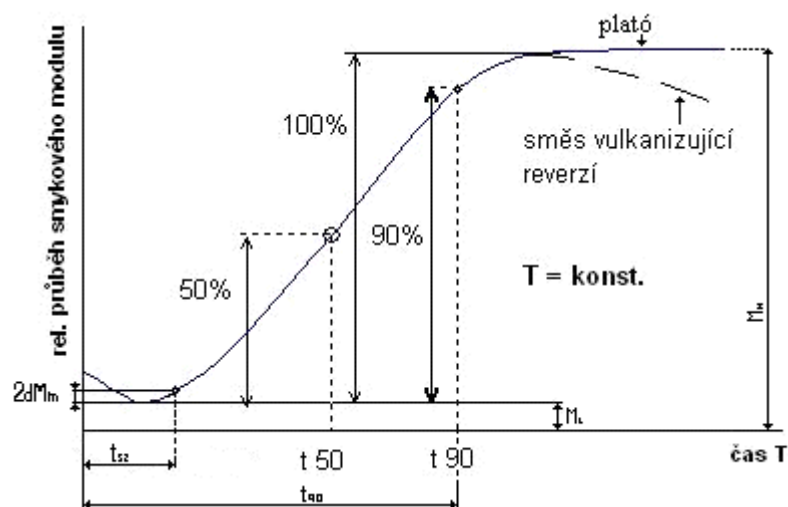
## 4 STANOVENÍ CHAREKTERISTIK VULKANIZÁTU

### 4.1 Stanovení viskozity Mooney

Viskozita Mooney je závislost kroutícího momentu na čase při dané teplotě. Viskozita Mooney přibližně charakterizuje jak průměrnou molekulovou hmotnost, tak stupeň dispergace a kvalitu zamíchání. Mooney viskozimetr je složen z elektricky vyhřívané komory a v ní je standardní rotor, který koná oscilující pohyb o rychlosti (2 ot / min). Podstatou charakterizace je z grafických závislostí určit viskozitu kaučukové směsi Mooney [ML] při 100°C pro danou kaučukovou směs [6].

### 4.2 Stanovení vulkanizace pomocí vulkametru s oscilujícím diskem

Při měření se vzorek nevulkanizované směsi uzavře do předehřáté komory s rotorem. Přístroj zaznamenává závislost kroutícího momentu potřebného pro zachování oscilace dané frekvence a amplitudy na době vulkanizace (tzv. vulkanizační křivku).



Obrázek 5. Vulkanizační křivka [17]

Po ohřevu nevulkanizované směsi se kroutící moment ustálí na hodnotě  $M_L$  (odpovídající viskozitě směsi při teplotě vulkanizace). Počátek síťování se projeví růstem kroutícího momentu. Zpracovatelská bezpečnost (doba navulkanizování) je pro reometr s oscilujícím diskem doba v minutách od uzavření dutiny po čas, při kterém dojde ke vzrůstu kroutícího momentu o 1 nebo o 2dN.m nad hodnotu  $M_L$ .



Maximální kroutící moment je označen  $M_H$ . Odpovídá konci vulkanizace a charakterizuje tuhost vulkanizátu. Doba potřebná k dosažení určitého stupně vulkanizace je čas potřebný k dosažení dané procentuální části rozdílu ( $M_H - M_L$ ).

$T_{90}$  je čas potřebný k dosažení 90% rozdílu ( $M_H - M_L$ ) a nazývá se technická (optimální) doba vulkanizace.

Hodnota kroutícího momentu se po určité době buď ustálí na hodnotě  $M_H$  (plato) nebo může klesat (tzv. reverze). Odolnost proti reverzi je důležitá u tlustostěnných výrobků, u kterých to zhoršuje jejich vlastnosti [6].

### 4.3 Stanovení hustoty směsí

Hustota je definována jako hmotnost tělesa dělená jeho objemem. Hustota určuje hmotnost kaučukové směsi potřebnou k zaplnění formy a je proto důležitá při cenové kalkulaci produktů. Hustota umožňuje zjistit rozdíly ve složení způsobené např. při navažování složek a při míchání. Jedná se tedy o jednoduchou a účinnou zkoušku ke kontrole kvality. Hustota směsi se nejčastěji stanoví na základě vážení vzorku na vzduchu a v kapalině o známé hustotě. K tomuto postupu se používají hydrostatické váhy[6].

Hustota tělesa  $\rho$  se vyjadřuje podle vzorce:

$$\rho = \frac{m}{m - m_1} (\rho_k - \sigma) + \sigma \quad (1)$$

$m$  – hmotnost tělesa na vzduchu

$m_1$  – hmotnost tělesa v líhu

$\rho_k$  – hustota líhu

$\sigma$  – hustota vzduchu za dané teploty

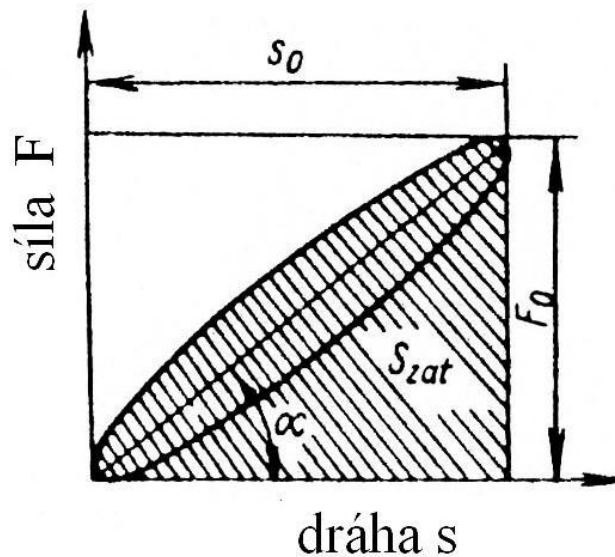
### 4.4 Stanovení únavové charakteristiky vulkanizátu

Při gumárenských zkouškách se únavou rozumí změna struktury materiálu vyvolaná cyklickými deformacemi. V podstatě se tedy jedná o dlouhodobé dynamické zkoušky, u kterých se mění hlavně tuhost a snižuje pevnost vulkanizátu. Při cyklickém dynamickém zatěžování dochází k efektům ovlivňujícím strukturu a vazby pryže, což v podstatě znamená, že při tahovém zatížení dochází k přerušování vazebných sil mezi jednotlivými prvky či pře-

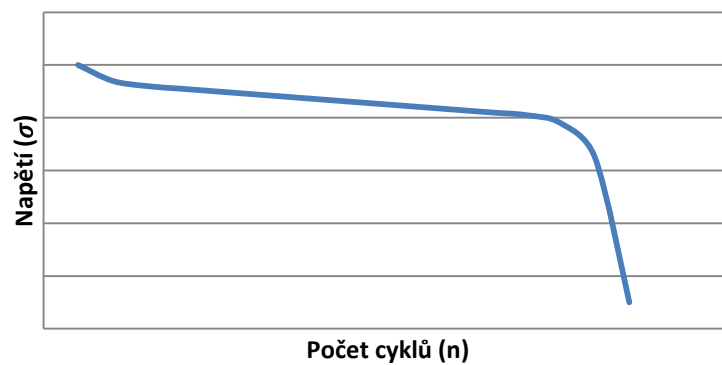
rušení samotných prvků, a tím k poklesu soudružnosti materiálu. To se následně projevuje poklesem pevnosti neboli napětím ve vzorku při shodné deformaci. Cyklické dynamické zatížení zkušebního tělesa vytváří únavové poškození materiálu [15][18].

Při únavovém poškozování materiálu má zásadní vliv místní zvýšení napětí a jeho nerovnoměrné rozdělení okolo nejvíce namáhaného místa, tzv. gradient napětí. Únava materiálu je tedy porušení soudržnosti konstrukce kmitavým zatížením při nižší úrovni nominálního napětí, než je mez statické pevnosti, přičemž vzniká lokální poškození materiálu postupně se rozvíjející až do vzniku únavové trhliny. Ta se pak šíří postupně až do celkového lomu [15].

Napětí ve vzorku při dané amplitudě lze určit ze vzorce:  $\sigma = \frac{F}{S}$ . Takto se určí maximální napětí pro určení Wöhlerovy křivky, která znázorňuje pokles maximálního napětí v závislosti na počtu cyklů. Pro zjištění této křivky musí být však měřící přístroje vybaveny siloměry pro měření dat síly a kalkulaci napětí.



Obrázek 6. Hysterezní smyčka pro dynamické namáhání elastomerů [15].



Obrázek 7. Wöhlerova křivka

Provedení únavové zkoušky vychází z normy D 4482 a měření je prováděno na stroji Fatigue to Failure Tester (Alfa Technology). Přístroj je složen z 2 multiregálů, ve kterých jsou upevněny čelisti pro uchycení vždy 12-ti tělísek. Multiregály jsou přichyceny na vačkách, které cyklují o frekvenci 1,7 Hz. Přístroj Fatigue to Failure Tester (Alfa Technology) charakterizuje počet cyklů potřebných ke kompletnímu přetržení vzorku. Tento přístroj není vybaven siloměry pro měření dat síly ke stanovení napětí působícím ve vzorku[18].

## 5 CÍLE BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Ze zadání bakalářské práce vyplývají následující cíle:

- ❖ Příprava směsí s různým obsahem APP
- ❖ Stanovení Mooney viskozity
- ❖ Stanovení vulkanizační křivky
- ❖ Stanovení životnosti gumárenské směsi
  - Změření hustoty
  - Příprava vulkanizačních tělísek
  - Stanovení únavové charakteristiky vulkanizačních těles.

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 6 PŘÍPRAVA VZORKU

### 6.1 Použitý materiál

- Kaučuk
  - Přírodní kaučuk (CV-60)
  - Butadienový kaučuk (CB-24)
  - Styrenbutadienový kaučuk (VSL-4526)
- Plnivo
  - Saze (N339)
  - Aktivní pryžový prach (APP 4-TT)
- Vulkanizační činidlo
  - Síra
- Aktivátor vulkanizace
  - Oxid zinečnatý
  - Stearin
- Urychlovač sirné vulkanizace
  - N-cyklohexyl-2-benzothiazolsulfenamid (CBS)
- Antidegradant
  - N-isopropyl-N-fenyl-p-fenylendiamin (IPPD)

### 6.2 Požitá receptura

Pro studium únavového chování pryže při dynamickém zatěžování bylo použito 8 různých kaučukových směsí. Jednalo se o 4 směsi modifikované různým poměrem APP od 0 do 30 dsk, jejichž matrice byla tvořena NR a BR a stejný počet směsí, jejichž matrice byla tvořena NR a SBR. Receptury jsou uvedeny v tabulce 5.

Tabulka 5. Receptury použitých směsí

Směs*	NR	BR	SBR	CB	APP					
	(CV-60)	(CB-24)	(VSL-4526)	(N339)	4-TT	CBS	Síra	IPPD	ZnO	Stearin
NB (8,5:1,5)	85	15	0	50	0	2,5	1,7	1,5	3	1
NB (8,5:1,5:1)	85	15	0	50	10	2,5	1,7	1,5	3	1
NB (8,5:1,5:2)	85	15	0	50	20	2,5	1,7	1,5	3	1
NB (8,5:1,5:3)	85	15	0	50	30	2,5	1,7	1,5	3	1
NS (7:3)	70	0	30	50	0	2,5	1,7	1,5	3	1
NS (7:3:1)	70	0	30	50	10	2,5	1,7	1,5	3	1
NS (7:3:2)	70	0	30	50	20	2,5	1,7	1,5	3	1
NS (7:3:3)	70	0	30	50	30	2,5	1,7	1,5	3	1

\*Směsi byly počítány na celkovou hmotnost 360 g, množství jednotlivých přísad ve směsích je v dsk.

### 6.3 Příprava pryžových směsí

Teplota hnětiče Midget 00C je nastavená na 50°C. Do hnětiče jsou vloženy kaučuky pro rozpracování na dobu 2 minut. Poté se přidá společně ZnO + stearin + IPPD + saze + APP (v případě, že se má do směsi přidat) a vzniklá směs se nechá míchat v hnětiči po dobu 4 minut. Při vyjmutí směsi z hnětiče, se směs nechá ochladit a poté vloží na dvouválec G-2603, který je vytápěný na teplotu 40°C. Na něm se směs 2 minuty rozpracuje, aby se dala jednoduše prožávat. Přidá se CBS, opět se nechá asi půl minuty zapracovat a přidá se síra. Vzniklá směs se poté nechá zpracovávat a prožávat ještě 5 minut na dvouvalci, aby se směs dobře promíchala.

Tabulka 6. Postup míchání

Pořadí	Složka	Doba míchání [min]	Způsob míchání
1	Kaučuk	2	Hnětič
2	ZnO + Stearin + IPPD + Saze	4	
3	CBS + Síra	5	Dvouválec

## 7 STANOVENÍ VULKANIZAČNÍCH CHARAKTERISTIK GUMÁRENSKÝCH SMĚSÍ

### 7.1 Stanovení viskozity Mooney

Viskozita Mooney byla stanovena na vulkometru Monsanto Mooney1500s. Vulkometr obsahoval oscilující rotor, ve kterém byl vzorek kaučukové směsi. Horní a dolní část zkušební komory byla elektricky vyhřívána na teplotu 100°C. Rotor konal oscilující pohyb o konstantní frekvenci 1,67 Hz (100 cyklů za minutu).

### 7.2 Stanovení rychlosti vulkanizace

Rychlost vulkanizace byla stanovena na vulkanometru Monsanto Rheometr 100, který obsahoval oscilující rotor, ve kterém byl vzorek kaučukové směsi. Horní a dolní část komory byla elektricky vyhřívána na teplotu 160 °C.

Ze získaných vulkanizačních křivek byly stanoveny tyto vulkanizační charakteristiky:

$M_H$  – Maximální kroutící moment [dN.m]

$M_L$  – Minimální kroutící moment [dN.m]

$t_{90}$  – Optimální čas vulkanizace, tedy čas, kdy je dosaženo 90 % zesíťování vzorku.

$t_2$  – Doba zpracovatelské bezpečnosti, tedy čas, kdy stoupne kroutící moment o 2 dN.m nad hodnotu  $M_L$ .

### 7.3 Stanovení hustoty směsí

Hustota směsi byla stanovena hydrostatickou metodou. Hydrostatická metoda spočívá ve dvojím vážení tělísek na vzduchu a v kapalině o známé hustotě. Vážení se provádělo na rovnoramenných vahách, které jsou přizpůsobeny k zavěšení váženého tělesa a ponoření do kapaliny (tzv. hydrostatické váhy).



## 7.4 Příprava vulkanizátů

Vulkanizáty byly připraveny v hydraulickém lisu při teplotě 160 °C a po dobu odpovídající optimální době vulkanizace dané směsi  $t_{90}$ .

Z jednotlivých směsí vulkanizátu byla vytvořena tělesa o rozměrech délka 200 mm, výška (x) 64 mm, tloušťka (z) 1,5mm. Z těles byla vysekána tělíska o šířce (y) 15mm.



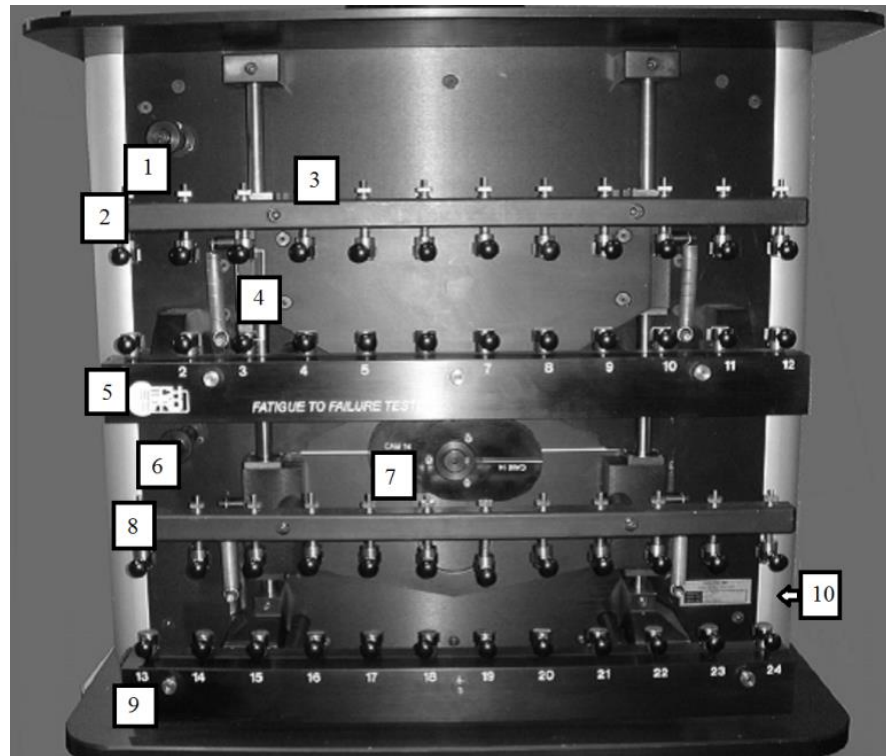
Obrázek 7. Tvar vulkanizačního tělíska

## 7.5 Stanovení únavové charakteristiky vulkanizačních tělísek

Provedení únavové zkoušky bylo prováděno na stroji Fatigue to Failure Tester (Alfa Technology). Do dvou matric bylo upevněno 24 tělísek. Multiregály byly přichyceny na dvou vačkách, které cyklovaly o frekvenci 1,7 Hz. Byly použity 2 velikosti vaček (Cam 18 a Cam8). Cam18 zajišťovala deformaci zkušebních těles v tahu o 97 % v porovnání s původní délkou těles a Cam8 deformovala tělesa o 60 %.

Výsledkem měření únavové zkoušky bylo zjištění

- Počet cyklů pro různé směsi (Cam18)
- Počet cyklů pro různé směsi (Cam8)



Obrázek 8. Přístroj Fatigue to Failure Tester (Alfa Technology),  
(1;6- úchytný kolík, 2;8- traverzy, 3;4- čelisti, 5;9- multiregály, 7-  
vačky)

## 8 VÝSLEDKY A DISKUZE

V následující části této bakalářské práce jsou uvedeny výsledky provedených měření pro všech 8 směsí.

### 8.1 Hustota směsí

Z tabulky 7 vyplývá, že hustota u směsí NB a NS které byly modifikovány různým množstvím APP klesla v závislosti se zvyšujícím se přidavkem APP.

Tabulka 7. Hustota směsí NB, NS modifikovaných různým množstvím APP

jednotka [g/cm <sup>3</sup> ]	NB (8,5:1,5)	NB (8,5:1,5:1)	NB (8,5:1,5:2)	NB (8,5:1,5:3)	NS (7:3)	NS (7:3:1)	NS (7:3:2)	NS (7:3:3)
hustota	1,1035	1,1007	1,0928	1,0964	1,1146	1,1133	1,1113	1,0949

### 8.2 Vulkanizační charakteristika

V tabulce 8 jsou uvedeny hodnoty viskozity Mooney při 100°C a vulkanizační charakteristika, která byla naměřena při teplotě 160°C. Hodnoty maximálních modulů klesaly se zvyšujícím se obsahem APP pro směsi na bázi NB i NS a naopak Mooney viskozita a hodnoty minimálních modulů rostly s rostoucím obsahem APP.

Tabulka 8. Viskozita Mooney a vulkanizační charakteristika směsí NB a NS modifikovaných různým množstvím APP

Označení směsi	Viskozita Mooney ML (1+4) 100°C	M <sub>L</sub> [dN.m]	M <sub>H</sub> [dN.m]	t <sub>90</sub> [min]	t <sub>2</sub> [min]
NB (8,5:1,5)	51	7,5	55,5	4,5	1,6
NB (8,5:1,5:1)	55,5	8,3	49,5	4,5	1,55
NB (8,5:1,5:2)	60	8,9	49	4,2	1,5
NB (8,5:1,5:3)	64,9	10	47	4,16	1,5
NS (7:3)	40	5,1	47,5	4,8	1,7
NS (7:3:1)	55	7,3	46,2	4,7	1,65
NS (7:3:2)	58,5	7,9	44,3	4,5	1,6
NS (7:3:3)	58,5	8,2	40,7	4,2	1,5

### 8.3 Únavová charakteristika

Z naměřených hodnot vyplývá, že čistá pryž na bázi NB má při prodloužení vzorku o 97% proti původní velikosti vzorku 2x větší životnost než čistá pryž na bázi NS. Při prodloužení o 60% je rozdíl životnosti vzorků čisté pryže na bázi NB a NS minimální.

Vzorky pryže na bázi NB modifikované APP při deformaci 97% vykazovaly o 3% nižší životnost než vzorky modifikované 10dsk. Vzorky s modifikací 20 dsk APP vykazovaly již o 14% menší životnost než vzorky nemodifikované a u vzorků s modifikací 30 dsk APP poklesla životnost až o 19% ve srovnání se vzorky nemodifikované pryže.

Vzorky se stejným složením při prodloužení o 60%, vykazovali do modifikace 20 dsk APP stejnou životnost jako u nemodifikované pryže, u vzorků s modifikací 30 dsk APP klesla životnost o 15% oproti nemodifikované pryži.

U vzorků pryže na bázi NS byl vývoj životnosti při postupné modifikaci zcela jiný. Výsledky testu s prodloužením 97% ukázaly, vzorky s modifikací 10 dsk APP měly životnost o 27% vyšší než vzorky nemodifikované. Životnost vzorků s modifikací 20 dsk APP se zvýšila až o 97% oproti vzorkům čisté směsi. Vzorky modifikované 30 dsk APP pak však již měly o 12% nižší životnost než vzorky s modifikací 20 dsk, ale stále o 85% vyšší než vzorky čisté pryže NS.

Při stejném složení vzorků pryže na bázi NS testy s prodloužením o 60% ukázaly, že životnost jednotlivých vzorků modifikovaných různým množstvím APP a vzorků nemodifikovaných byla srovnatelná. Odchylka u modifikace 20dsk APP vznikla zřejmě chybou při výrobě vzorků, proto výsledek nelze považovat za plně průkazný a při závěrečném vyhodnocení výsledků testu nebyl zohledněn.

Výsledky testů vzorků pryže na bázi NB při prodloužení o 97% ukázaly, že modifikace plnidlem APP je z hlediska životnosti v porovnání se vzorky nemodifikovanými efektivní do plnění 20dsk. Vzorky s vyšším plněním APP již mají ve srovnání se vzorky čisté pryže NB životnost nižší, plnění se u nich tedy neprojevuje jako efektivní, naopak zhoršuje mechanické vlastnosti pryže, a tím snižuje její životnost. Vzorky se stejným složením při testu

s prodloužením o 60% vykazovaly podobný výsledek, proto i v tomto případě lze říci, že plnění je efektivní do 20dsk APP.

Testy vzorků pryže na bázi NS při prodloužení o 97% průkazně stanovily, že modifikace plnidlem APP byla z hlediska životnosti v porovnání se vzorky nemodifikovanými ve všech testovaných případech efektivní. Při plnění 20dsk APP byl průměrný výsledek měřené životnosti dokonce srovnatelný s životností nemodifikovaných vzorků pryže NB, které v počátečním srovnávacím testu vykazovaly 2x lepší výsledky než vzorky nemodifikované pryže NS. Testy s prodloužením o 60% ukázaly, že vzorky nemodifikované i vzorky s různým plněním APP vykazovaly podobnou životnost bez ohledu na použité množství APP. Ve všech případech tato životnost byla vyšší než u vzorků na bázi NB. Z toho vyplývá, že plnění APP se tedy projevilo ve všech testovaných případech jako efektivní, APP se projevilo ve vzorcích jako ztužovadlo, které přispívá ke zlepšení mechanických vlastností pryže, a tím i ke zvýšení její životnosti.

Po ukončení dynamického testování byly roztržené vzorky podrobeny vizuální a hmatové kontrole, ze kterých vyplynulo, že profil trhliny se měnil v závislosti na množství přidaného APP. Se zvyšujícím se množstvím APP se profil stával členitějším a hrubším, což potvrzuje vliv delaminace mezi maticí pryže a částicemi APP.

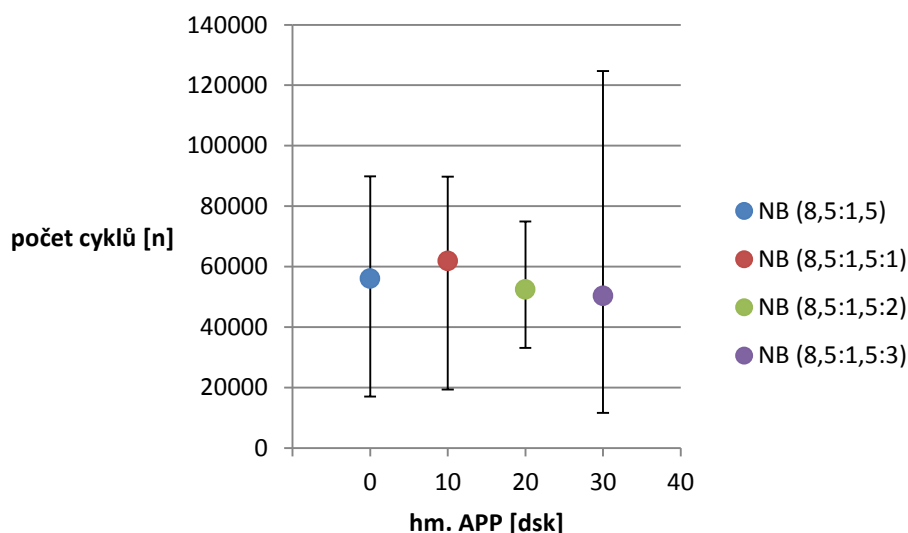
V průběhu měření byly patrné velké odchylky maximálních a minimálních hodnot životnosti vulkanizátů. Tyto odchylky pravděpodobně mohly být zapříčiněny špatnou homogenizací vulkanizátu při lisování, kdy ve vulkanizátu vznikly v důsledku tohoto bubliny vzduchu, které narušily strukturu vzorku, což následně negativně ovlivnilo jeho pevnost, a tím i životnost při testu. Jako další možnost se jeví technické možnosti přístroje Fatigue to Failure Tester (Alfa Technology), na kterém byly prováděny všechny únavové testy, a který nezajišťuje regulaci předpětí vzorku po celou dobu měření, což mohlo mít za následek počáteční zvýšené napětí v místě uchycení vzorku v čelistech přístroje.

Těmto odchylkám v měření, které byly pozorovány a zaznamenány v průběhu testování by bylo dobré při dalším výzkumu předejít. Jako jedno z možných řešení se jeví použití přístroje Tear Analyzer, který zajišťuje regulaci předpětí zkušebního vzorku po celou dobu charakterizace. Dále by bylo možno použít transmisní elektronový mikroskop, pomocí kterého by mohla být posouzena kvalita jednotlivých vzorků pro testování a případně by

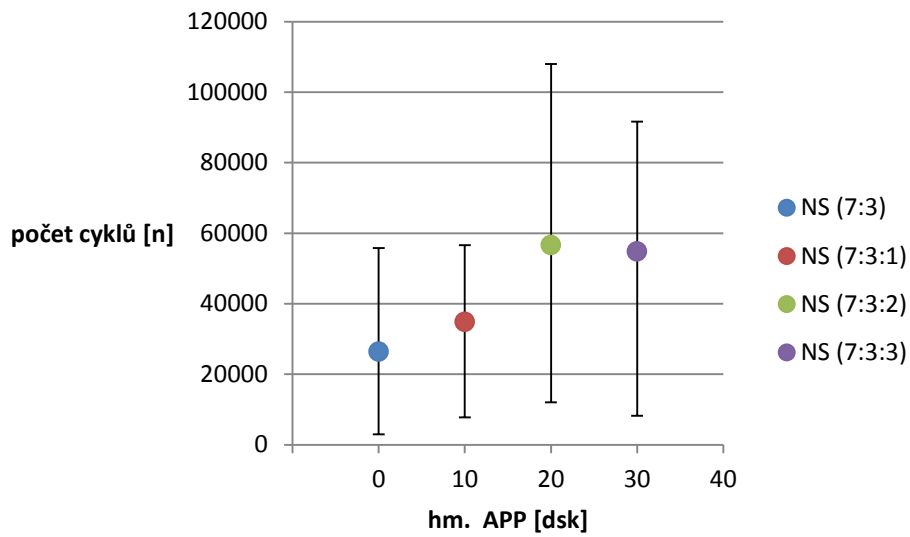
mohly být následně vybrány vzorky podobné kvality, což by mohlo vést ke zpřesnění výsledků jednotlivých zkoušek. Samotná příprava vzorků pro únavové testy, které se připravují vulkanizací v laboratorních podmínkách, zřejmě ovlivnit nelze.

Tabulka 9. Směsi při prodloužení Cam 18

počet měření	směsi							
	NB (8,5:1,5) N (cyklu)	NB (8,5:1,5:1) N (cyklu)	NB (8,5:1,5:2) N (cyklu)	NB (8,5:1,5:3) N (cyklu)	NS (7:3) N (cyklu)	NS (7:3:1) N (cyklu)	NS (7:3:2) N (cyklu)	NS (7:3:3) N (cyklu)
1	31377	54866	56969	58213	28125	26134	27129	12268
2	31270	77980	74937	83283	10040	29942	76580	91672
3	16967	71702	51970	124730	55802	36792	55849	8257
4	65651	89764	51597	52145	50722	7753	107950	49439
5	37783	103626	45399	28374	44176	29854	76185	54506
6	87675	70300	64444	58654	9632	56600	81090	84511
7	89834	47685	51409	11578	16384	16361	21518	70890
8	79041	19337	39439	49873	3869	46822	69963	66320
9	46398	38867	33119	49016	2914	53106	44910	42084
10	82971	32947	50392	49388	21432	37388	43722	29800
11	17806	52776	62093	18474	38443	42775	12023	66387
12	85757	82948	47373	20532	34939	34999	62813	81544
Průměr	56044,167	61899,833	52428,417	50355	26373,167	34877,167	56644,333	54806,5



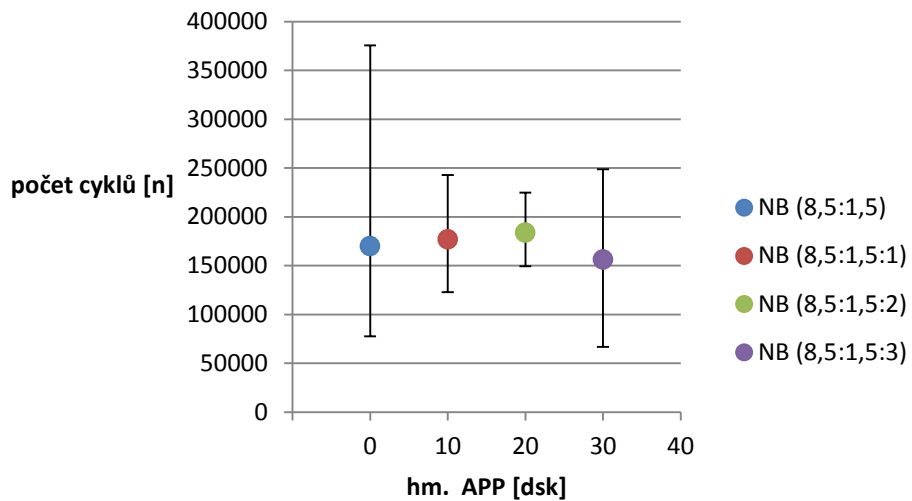
Obrázek 8. Průměrný počet cyklů při přetržení tělesa v závislosti na obsahu APP v pryži při deformaci Cam 18 pro pryž na bázi NB



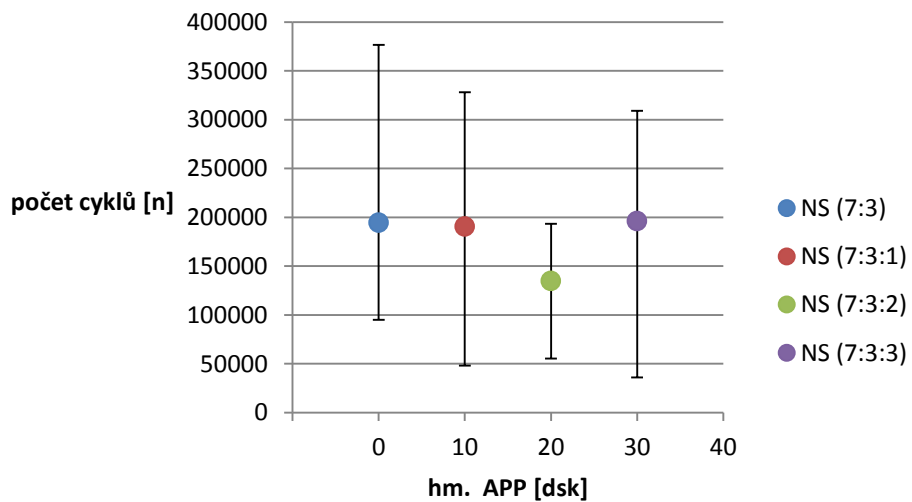
Obrázek 9. Průměrný počet cyklů při přetržení tělesa v závislosti na obsahu APP v pryži při deformaci Cam 18 pro pryž na bázi Ns

Tabulka 10. Směsi při prodloužení Cam 8

Počet měření	směsi							
	NB (8,5:1,5) N (cyklu)	NB (8,5:1,5:1) N (cyklu)	NB (8,5:1,5:2) N (cyklu)	NB (8,5:1,5:3) N (cyklu)	NS (7:3) N (cyklu)	NS (7:3:1) N (cyklu)	NS (7:3:2) N (cyklu)	NS (7:3:3) N (cyklu)
1	100181	168982	149422	248811	259870	194428	55255	188295
2	115240	198471	187441	219343	337896	328091	74933	177618
3	77466	122741	201272	204382	132753	223011	136039	117472
4	132474	166236	180363	188723	234838	175561	154107	229333
5	84771	195829	165089	135063	228971	174250	143843	139313
6	141520	242981	160104	154479	376522	182919	125651	259467
7	199205	146019	202932	117884	142046	157007	162972	155056
8	108994	161069	170851	154930	138248	203321	123022	309202
9	270531	210816	191548	126084	148794	272183	193448	309194
10	375661	202453	201892	66737	95006	214162	152782	36112
11	161428	180471	224728	149249	113013	113403	192875	181904
12	272784	124117	169632	109095	124362	48242	103752	250204
Průměr	170021,3	176682,1	183772,8	156231,7	194359,9	190548,2	134889,9	196097,5



Obrázek 10. Průměrný počet cyklů při přetržení tělesa v závislosti na obsahu APP v pryži při deformaci Cam 8 pro pryž na bázi NB



Obrázek 11. Průměrný počet cyklů při přetržení tělesa v závislosti na obsahu APP v pryži při deformaci Cam 8 pro pryž na bázi Ns



## ZÁVĚR

Hlavním cílem této bakalářské práce bylo určení životnosti materiálů, které byly modifikovány aktivním pryžovým prachem (APP). Za tímto účelem byly připraveny směsi na bázi přírodního kaučuku (NB) a syntetického kaučuku (NS) lišící se různým obsahem APP až do hodnoty 30 dsk. U nich pak byla stanovena vulkanizační charakteristika a vzorky z těchto směsí byly podrobeny dynamickému namáhání pro stanovení životnosti z vulkanizované pryže.

Výsledky jednotlivých testů byly zpracovány a okomentovány v praktické části této bakalářské práce. Pro směsi na bázi NB i NS bylo stanoveno, že s rostoucím obsahem APP má Mooney viskozita, minimální kroutící moment ( $M_L$ ) a zpracovatelská bezpečnost ( $t_2$ ) rostoucí trend, naopak maximální kroutící moment ( $M_H$ ) a optimální čas vulkanizace ( $t_{90}$ ) klesají. Životnost pryžových tělísek, testovaná na přístroji Fatigue to Failure Tester (Alfa Technology), se však u jednotlivých směsí lišila. Zatímco u směsí na bázi NB se plnění jeví jako efektivní jen do 20 dsk APP, u směsí NS se jako efektivní jeví všechny měřené hodnoty plnění APP. Je zde tedy předpoklad že i vyšší plnění by mohlo přinést zvýšení mechanických vlastností modifikované pryže. Toto by mělo být předmětem dalšího výzkumu.

Lze tedy konstatovat, že směs na bázi NB se ukázala jako výhodnější v nemodifikované formě pro výrobky s vyšším zatížením. Při použití plniva APP nedošlo u jednotlivých vzorků k výraznějšímu růstu životnosti, naopak při vyšších hodnotách APP tato klesala pod hodnoty naměřené u nemodifikovaných vzorků.

Směs na bázi NS se na základě výsledků měření ukazuje jako vhodnější pro plnění APP, a to i při vyšších hodnotách. Životnost modifikovaných vzorků ve všech testech byla buď srovnatelná se vzorky nemodifikovaným, v případě vyšší zátěže dokonce životnost vždy rostla. Závěrem lze konstatovat, že hlavně u směsí NS se modifikace jeví jako výhodná nejen z hlediska životnosti, ale i ekonomické náročnosti.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] Technické informace: Pneumatiky pro nákladní automobily a autobusy: Technické informace. In: Continental [online]. Barum Continental spol. s r. o. Objízdná 1628 765 31 Otrokovice: Copyright © 2009 Continental., 2009 [cit. 2014-05-8]. Dostupné z: [http://www.conti-online.com/www/transport\\_cz\\_cz/misc/technic/](http://www.conti-online.com/www/transport_cz_cz/misc/technic/)
- [2] G. M. Whited, F.J. Feher, D. A. Benko, et al. Industrial Biotechnology, 6(3) (2010) 152-163
- [3] AUSIAS, Gilles. Tear fatigue analysis of the filled vulcanised rubber. IUP LORIENT, 2007/2008. Training report. TECHNISCHE UNIVERSITÄT CHEMNITZ
- [4] GUMOECKO. Aktivní gumový prach AGP [online]. [cit. 2014-05-12]. Dostupné z: <http://www.gumoeko.cz/produkty-1-Aktivni-gumovy-prach-AGP#kapitola1>
- [5] MM Průmyslové spektrum. Použité pneumatiky - kam s nimi? [online]. Praha: Vogel Publishing, 1997- [cit. 2014-04-15]. Dostupné z: <http://www.mmspektrum.com/clanek/pouzite-pneumatiky-kam-s-nimi.html>
- [6] MALÁČ, J. *Gumárenská technologie I*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2005.
- [7] STOKLASA, Karel. *Makromolekulární chemie II.*. 1. vyd. Zlín : Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2005. s. 70-75
- [8] PNEUMATIKY. Praha, 1997. Dostupné z: <http://old.mssch.cz/1999-2004/ma/cefic/oc/index.html>. Projekt. Masarykova střední škola chemická. Vedoucí práce Mgr. Jana Dudrová.
- [9] STOKLASA, Karel, *Makromolekulární chemie I.*. 1. vyd. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín 2006, s.90-92
- [10] PROTEKTORY Praha spol. s.r.o: Technický rádce [online]. [cit. 2014-05-14]. Dostupné z: <http://www.protektorypraha.cz/pneumatiky/technicky-radce/#>
- [11] ZPRACOVÁNÍ OPOTŘEBENÝCH PNEUMATIK [online]. [cit. 2014-05-15]. Dostupné z: <http://envi.upce.cz/info.html>
- [12] Pyrolýza, moderní způsob likvidace odpadů [online]. [cit. 2014-05-14]. Dostupné z: <http://www.sroty.cz/pyrolyza-moderni-zpusob-likvidace-odpadu>
- [13] Ducháček V.: Polymery - výroba, vlastnosti, zpracování, použití. 2. vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2006. Str. 270. ISBN 80-7080-617-6

- [14] FANG Yi, Maosheng ZHAN a Ying WANG. The status of recycling of waste rubber. ELSEVIER: Materials and Design. 2001, č. 22, s. 123-127.
- [15] DVOŘÁK, Zdeněk a Jakub JAVOŘÍK. KONSTRUKCE VÝROBKŮ KONSTRUKČNÍ MATERIALY ELASTOMERNÍ A FORM PRO JEJICH VÝROBU. Vyd. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2013.
- [16] ADHIKARI B., D. DE a S. MAITI. Reclamation and recycling of waste rubber. ELSEVIER: PROGRESS IN POLYMER SCIENCE. 2000, č. 22, s. 916.
- [17] DVOŘÁK, Z. *Zpracovatelské procesy gumárenské pro konstrukční směry*. Zlín: UTB, 2009, Technologická fakulta, elektronická podpora. 80 s.
- [18] D 4482. Standard Test Method fo Rubber Property - Extension Cycling Fatigue. United States.: Copyright © ASTM, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428-2959., 1999.

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

APP	aktivní pryžový prach
E	modul pružnosti
NR	přírodní kaučuk
SR	syntetické kaučuky
IR	izoprenový kaučuk
BR	butadienový kaučuk
SBR	styrenbutadienový kaučuk
ZnO	oxid zinečnatý
AO	antioxidanty
obr	obrázek
tzv	takzvaný
tzn	to znamená
Tab	tabulka
CB	Carbon Black
CBS	N-cyklohexyl-2-benzothiazolsulfenamid
IPPD	N-isopropal-N-fenyl-p-fenylendiamin
dsk	dílů na sto dílů kaučuku

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

<i>Obrázek 1. Spotřeba pneumatik ve světě.....</i>	<i>10</i>
<i>Obrázek 2. Materiály pro konstrukci nákladních pneumatik.....</i>	<i>11</i>
<i>Obrázek 3. Schéma pneumatiky nákladních vozidel.....</i>	<i>14</i>
<i>Obrázek 4. Radikálový mechanismus vulkanizace síro.....</i>	<i>18</i>
<i>Obrázek 5. Vulkanizační křivka.....</i>	<i>24</i>
<i>Obrázek 6. Hysterezní smyčka pro dynamické namáhání elastomerů.....</i>	<i>26</i>
<i>Obrázek 7. Wöhlerova křivka.....</i>	<i>27</i>
<i>Obrázek 8. Tvar vulkanizačního tělíska.....</i>	<i>33</i>
<i>Obrázek 9. Přístroj Fatigue to Failure Tester (Alfa Technology).....</i>	<i>34</i>
<i>Obrázek 10. Průměrný počet cyklů při přetržení tělesa v závislosti na obsahu APP v pryži při deformaci Cam 18 pro pryž na bázi NB.....</i>	<i>38</i>
<i>Obrázek 11. Průměrný počet cyklů při přetržení tělesa v závislosti na obsahu APP v pryži při deformaci Cam 18 pro pryž na bázi NS.....</i>	<i>39</i>
<i>Obrázek 12. Průměrný počet cyklů při přetržení tělesa v závislosti na obsahu APP v pryži při deformaci Cam 8 pro pryž na bázi NB.....</i>	<i>40</i>
<i>Obrázek 13. Průměrný počet cyklů při přetržení tělesa v závislosti na obsahu APP v pryži při deformaci Cam 8 pro pryž na bázi NS.....</i>	<i>40</i>

**SEZNAM TABULEK**

<i>Tabulka 1. Klasifikace APP, výroba a použití.....</i>	<i>21</i>
<i>Tabulka 2. Mechanické vlastnosti směsí.....</i>	<i>22</i>
<i>Tabulka 3. Složení APP.....</i>	<i>23</i>
<i>Tabulka 4. Mechanické vlastnosti pryže modifikované APP.....</i>	<i>23</i>
<i>Tabulka 5. Receptura použitých směsí.....</i>	<i>31</i>
<i>Tabulka 6. Postup míchaní.....</i>	<i>31</i>
<i>Tabulka 7. Hustota směsí NB, NS modifikovaných různým množstvím APP .....</i>	<i>35</i>
<i>Tabulka 8. Viskozita Mooney a vulkanizační charakteristika směsí NB a NS modifikovaných různým množstvím APP.....</i>	<i>35</i>
<i>Tabulka 9. Směsi při prodloužení Cam 18.....</i>	<i>38</i>
<i>Tabulka 10. Směsi při prodloužení Cam 8.....</i>	<i>39</i>