

Vliv velikosti a množství částic pryžového prachu na mechanické vlastnosti pryžovým prachem mo- difikované pryžové matrice

Bc. Monika Hittlová

Diplomová práce
2019



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2018/2019

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Monika Hittlová**
Osobní číslo: **T17291**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Vliv velikosti a množství částic pryžového prachu na mechanické vlastnosti pryžovým prachem modifikované pryžové matrice.**

Zásady pro vypracování:

Záměrem této diplomové práce je charakterizovat vliv velikosti a množství částic pryžového prachu na mechanické vlastnosti pryžovým prachem modifikované pryžové matrice. Přičemž jako pryžový prach bude použit materiál vyráběný ambientním mletím z netříděných pneumatik a tedy bude obsahovat nedefinované složení jednotlivých prvků běžně se vyskytujících při výrobě pneumatik všech typů. Základní velikost částic bude v rozmezí 0 – 1.0 mm. Tento pryžový prach bude nejdříve podroben reversnímu inženýrství pro stanovení základního složení. Materiál jako takový bude dále roztříděn na frakce od 0–0,2 mm, 0,2–0,4 mm, 0,4 ? 0,6 mm, 0,6 ? 1.0 mm a bude implementován do pryžové matrice definované receptury v obsahu od 0 do 100 %. Následně proběhne výroba jednotlivých modifikovaných pryží a tyto budou podrobeny rozsáhlé analýze mechanických vlastností. Obsah a jednotlivé úkoly diplomové práce: 1. Literární rešerše: – nejnovější trendy v recyklaci pryže a postupech výroby pryžovým prachem modifikované pryže – vliv obsahu pryžového prachu na mechanické vlastnosti pryže modifikované tímto prachem – uplatnění pryžovým prachem modifikované pryže v průmyslových aplikacích 2. Reversní inženýrství pryžového prachu pro stanovení přibližného složení materiálu 3. Roztřídění pryžového prachu na frakce 0–0,2 mm, 0,2–0,4 mm, 0,4 ? 0,6 mm, 0,6 ? 1.0 mm velikosti částic 4. Výroba kaučukových směsí s variací velikosti částic a poměru přídatku pryžového prachu 5. Stanovení vulkanizačních podmínek 6. Vulkanizace zkušebních těles a vzorků pro analýzu mechanických vlastností 7. Provedení experimentálního měření mechanických vlastností: – Tahová zkouška – Tvrdost – Odrazová pružnost – Oděr – Šíření trhlin při dynamického zatěžování 8. Vyhodnocení výsledků experimentálního měření 9. Textové zpracování diplomové práce

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

[1] Heinrich, G.; Kaliske, M.; Lion, A.; Reese, S.: **Constitutive Models for Rubber VI**, CRC Press, 2009, ISBN: 9780415563277 [2] R. Stoček; G. Heinrich; M. Gehde; Kipscholl, R.: **A New Testing Concept for Determination of Dynamic Crack Propagation in Rubber Materials**, *Kautschuk-Gummi-Kunststoffe*, 65 (2012) 49–53, Hüthig GmbH, ISSN: 0948–3276 [3] Datta, S., Antos, J., Stocek, R.: **Characterisation of ground tyre rubber by using combination of FT-IR numerical parameter and DTG analysis to determine the composition of ternary rubber blend**, *Polymer Testing*, 59, 2017, pp. 308–315 [4] Datta, S.; Stoček, R.; Kuřitka, I.; Sába, P.: **Determination of compounding formulation of cured rubber by reverse engineering**, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 55, Issue 6, 2015, 1450–1458, ISSN: 00323888

Vedoucí diplomové práce:

Dr. Ing. Radek Stoček

Centrum polymerních systémů

Datum zadání diplomové práce:

2. ledna 2019

Termín odevzdání diplomové práce:

14. května 2019

Ve Zlíně dne 18. února 2019

L.S.

doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

doc. Ing. Tomáš Sedláček, 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 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 13. 5. 2019

.....

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 nevdělečně 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 výtěžku 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 výtěžku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá vliv velikosti a množství částic pryžového prachu na mechanické vlastnosti pryžovým prachem modifikované pryžové matrice. Pryžový prach byl vyroben pulverizací z pneumatik.

Práce je rozdělena na teoretickou a praktickou část. V teoretické části je popsána recyklace pryže a složení pneumatik. Praktická část je zaměřena na zjištění složení vzorku reverzibilním inženýrstvím a jeho mechanické vlastnosti ve směsi. Bylo měřeno síťová analýza, FTIR, TAG, tahová zkouška, tvrdost, oděr, odrazová pružnost.

Klíčová slova: Pneumatiky, Recyklace, Pryžový prach, Reverzibilní inženýrství

ABSTRACT

This Diploma thesis deal with influence of rubber powder particle size and quantity on mechanical behaviour of rubber powder modified rubber matrix. Rubber powder made by pulverized from tires.

The thesis is divided into theoretical and practical part. In theoretical, the rubber recycling and tires are described. In practical, it is focused on find the sample composition by reversible engineering and mechanical properties in the compounds. Sieve analysis, FTIR, TAG, tensile test, hardness, abrasion, reflectivity were measured.

Keywords: Tires, Recycling, Rubber powder, Reversible engineering

Ráda bych poděkovala vedoucímu mé diplomové práce Ing. Radku Stočkovi Ph.D. za odborné vedení, cenné rady a trpělivost při zpracovávání této diplomové práce. Děkuji mé rodině a kamarádům za podporu v průběhu studia.

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

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 RECYKLACE PRYŽOVÝCH VÝROBKŮ.....	12
1.1 PULVERIZACE.....	12
1.2 DALŠÍ MOŽNOSTI RECYKLACE.....	13
1.2.1 Obnova povrchu pneumatik	13
1.2.2 Rekultivační technologie	14
1.2.3 Povrchová recyklace.....	14
1.2.4 Technologie broušení a rozměňování.....	15
1.2.5 Devulkanizační technologie	15
1.3 VYUŽITÍ RECYKLOVANÉ PRYŽE.....	16
2 PNEUMATIKY	17
2.1 FUNKCE PNEUMATIK	17
2.2 SLOŽENÍ PNEUMATIK.....	18
2.2.1 Běhoun.....	19
2.2.2 Bočnice	22
2.2.3 Patka	22
2.2.4 Patní lano.....	23
2.2.5 Výztužný pásěk	23
2.2.6 Nárazník.....	24
2.2.7 Polyamidový nárazník	24
2.2.8 Vnitřní guma	25
2.2.9 Výplně.....	27
2.2.10 Kostra pláště.....	27
2.3 ŽIVOTNOST PNEUMATIK.....	28
3 VÝZKUMY V TÉTO OBLASTI.....	30
II PRAKTICKÁ ČÁST	31
4 POUŽITÉ METODY	32
4.1 PŘÍPRAVA VZORKU NA REVERZIBILNÍ INŽENÝRSTVÍ	32
4.1.1 Sítová analýza	32
4.1.2 Extrakce	33
4.2 REVERZIBILNÍ INŽENÝRSTVÍ	34
4.2.1 FTIR.....	34
4.2.2 TGA.....	35
4.3 PŘÍPRAVA SMĚSÍ.....	36
4.4 TVRDOST	38
4.5 ODRAZOVÁ PRUŽNOST.....	38
4.6 TAHOVÁ ZKOUŠKA	39
4.7 ODĚR.....	39
4.8 VYHODNOCOVÁNÍ CHYB MĚŘENÍ	40
5 VÝSLEDKY A DISKUZE	41
5.1 PŘÍPRAVA VZORKU NA REVERZIBILNÍ INŽENÝRSTVÍ	41
5.1.1 Sítová analýza	41

5.1.2	Extrakce	42
5.2	REVERZIBILNÍ INŽENÝRSTVÍ	43
5.2.1	FTIR.....	43
5.2.2	TGA.....	45
5.2.3	Závěr z reverzibilní analýzy:.....	53
5.3	TVRDOST	54
5.4	ODRAZOVÁ PRUŽNOSTI.....	55
5.5	TAHOVÁ ZKOUŠKA	57
5.6	ODĚR.....	60
	ZÁVĚR.....	62
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	63
	SEZNAM OBRÁZKŮ.....	65
	SEZNAM TABULEK	67

ÚVOD

Výrobky z kaučukových směsí, jsou při výrobě působením tepla z vulkanizovány na pryž. Tento proces vytvoří v kaučukové směsi chemickou síť, která dodá výrobkům potřebné vlastnosti. Vulkanizace není zcela vratný proces, a proto recyklace gumárenských výrobků na výstupní suroviny není možná. Recyklace pryžových výrobků, alespoň na druhotné suroviny, je však velice důležitým tématem. Důvodem pro recyklaci pryžových výrobků je doba jejího samovolného rozpadu, která trvá stovky let, a navíc při tomto procesu mohou být uvolňovány nebezpečné látky. Další motivací pro recyklaci pryže může být úspora vstupních surovin pro další výrobu, díky znalosti devulkanizace povrchu částic rozdrčené pryže. Devulkanizace povrchu může být provedena chemicky, mechanicky, biologicky, tepelně, pomocí mikrovlnné a ultrazvukové metody.

Ve skutečnosti, Charles Goodyear, který si patentoval proces vulkanizace sírou před 175 lety, byl také první, kdo inicioval recyklaci vytvrzeného pryžového odpadu metodou obroušení. Kdy dojde pouze k obroušení opotřebovaného povrchu. Tato metoda je jednoduchá, a proto i dodnes využívána.

Pryžový prach je recyklát z výrobků, u kterých hlavní složkou je kaučuková směs. U tohoto materiálu je možné devulkanizovat povrch částic, proto mohou být součástí sítě v nové kaučukové směsi. Velikost částic hraje významnou roli, jelikož opětovně může vulkanizovat pouze povrch, proto je výhodou mít menší částice (větší měrný povrch). Důležité je i složení původních kaučukových směsí, avšak tato informace je výrobci pečlivě střežena, je však přibližné složení odhadovat z použití výrobků, či jsi přesnější informace zjistit pomocí reverzibilního inženýrství.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 RECYKLACE PRYŽOVÝCH VÝROBKŮ

Všechny rozvinuté země mají zákony pro likvidaci odpadů z pryže, kvůli množství tohoto odpadu, a riziky s ním souvisejícími. Zvýšení počtu reaktivních míst v recyklátu a zlepšení pružnosti uhlovodíkového řetězce ve směsi může být dosaženo štěpením vazeb síry na povrchu částic pryže. Průmysly mají zájem o recyklovaný kaučuk pro výrobu vysoce kvalitních a zároveň levných výrobků z pryže. Recyklace pryžových výrobků není jednoduchý proces, protože síťovaná struktura omezuje jejich přepracování. Efektivní přepracování umožňuje devulkanizace zahrnují chemické, mechanické, biologické, tepelné, mikrovlnné a ultrazvukové metody. [1]

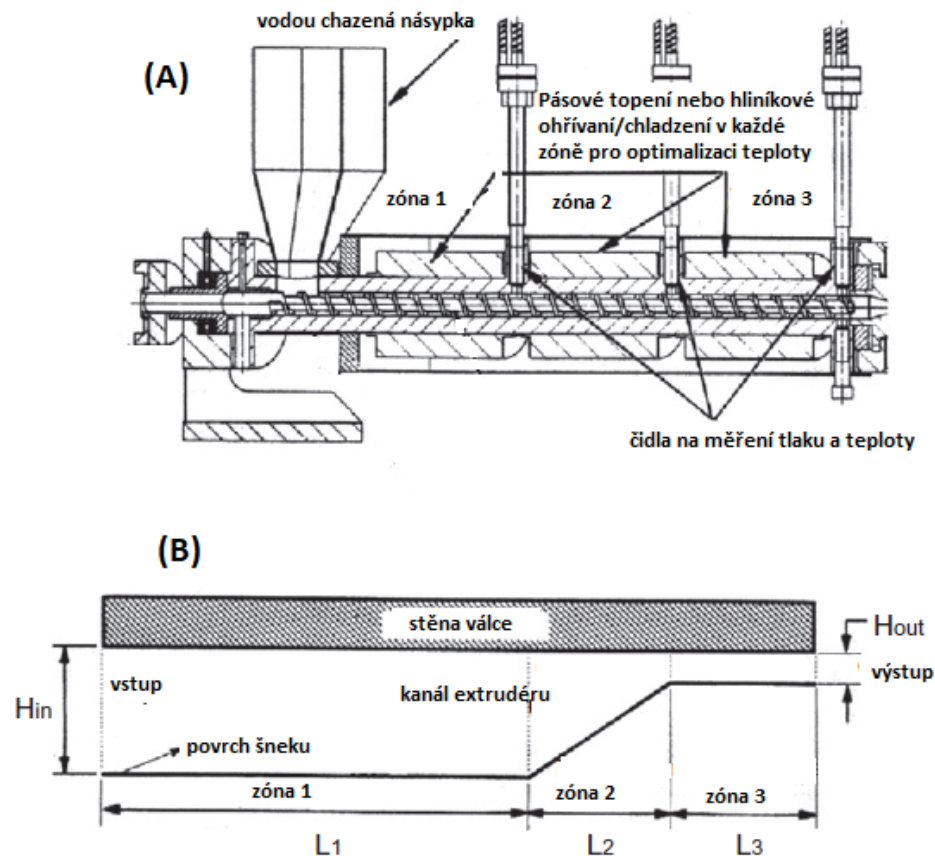
Gumárenské směsi jsou poměrně složité systémy. Základ tvoří elastomerní matrice, obsahující různé typy kaučuků, které limitují budoucí kvalitu a vlastnosti gumárenských výrobků i jejich recyklátů. Obsah kaučuku v gumárenské směsi pro různé typy výrobků, obvykle udávaný v hmotnostních procentech, představuje tzv. kaučukovitost, které se hodnota při výrobě automobilových plášťů a duší pohybuje v rozmezí 50 až 80 %. [2]

Pneumatiky tvoří jednu z největších částí pryžových odpadů, proto vzorek pryžového prachu, který byl použit v praktické části této práce, byl vyroben metodou pulverizace z pneumatik. Pulverizace je metoda původně vyvinuta pro plasty. Touto metodou se vyrábí polymerní prášek, za použití dvou-šnekového extrudéru, smykovým namáháním, polymer se namáhá při specifických teplotách, které závisí na druhu daného polymeru. Na základě této metody je navržena metoda extruze práškového pryžového odpadu. [3]

1.1 Pulverizace

Principem pulverizace je velké smykové namáhání materiálu, který je tímto namáháním rozměňován na menší částice. Experimentální studie ukázaly, že během rozměňování vulkanizovaného pryžového odpadu v extrudéru, v důsledku tření (disipace), vzniká značné množství tepla, vedoucí k částečné degradaci kaučuku. Pryžová drť se přivádí násypkou do extrudéru, dopravuje se do kompresní zóny (zóna 2), kde se mění hloubka kanálu. V třetí zóně dochází k vystavení velkému smykovému namáhání. Pryžový granulát je rozmělněn na prášek o menší velikosti částic. [3]

Vyrobené částice vykazují nepravidelné tvary, mají zvrásněné povrchy a porézní strukturou. U této metody je výskyt částečné devulkanizace povrchu částic. Získané částice recyklátu vykazují podlouhlý tvar. Tento proces je dále vyvíjen pro provádění rozměňování kaučuku v extrudér s jedním šnekem. Distribuce velikosti částic je přibližně od 40 do 1700 μm . Částice získané tímto způsobem mohou být po expozici tvarovány, za vysoké teploty a vysokého tlaku, do výrobků po dobu nejméně 1 hodiny. [3]



Obr. 1 Schéma (A) jedno-šnekového extrudéru pro pulverizaci kaučuků,
(B) změna hloubky kanálu [3]

Na obrázku 1 je znázorněný jedno-šnekový extruder pro pulverizaci pryžových odpadů. Tento extruder tvoří tři zóny: plnicí (zóna 1), kompresní (zóna 2) a pulverizační (zóna 3). Významným aspektem geometrie pro pulverizaci je kompresní poměr. Kompresní poměr se zjistí podílem vstupní H_{in} a výstupní hloubky kanálu H_{out} . Čím je kompresní poměr $\left(\frac{H_{in}}{H_{out}}\right)$ větší, tím je namáhání materiálu větší. Většinou hodnota kompresního poměru je asi 5. Třením materiálu u pulverizace vzniká velké množství tepla, a to hlavně v poslední zóně, proto jsou stěny přístroje hlazeny vodou. [3].

1.2 Další možnosti recyklace

1.2.1 Obnova povrchu pneumatik

V České republice a v řadě dalších zemí je zakázána provádět na pneumatikách pro osobní automobily. Tato metoda recyklace šetří energii, asi 83 l oleje se spotřebuje pro výrobu jedné nové pneumatiky pro nákladní vozidla, zatímco jedna pneumatika podle této metody vyžaduje jen asi 26 l. Náklady na protektorovanou pneumatiku mohou být o 30 až 50% nižší než u výroby nové. V severní Americe bylo v roce 2001 prodáno přibližně 24,2 milionu pneumatik, obnovených touto metodou, za více než 2 miliardy dolarů. Většinou se jedná o pneumatiky střední a těžké nákladní silniční a pneumatiky pro letadla. V roce 2016 se odhaduje,

že pouze 15,6 milionu pláštíků pneumatik bylo obnoveno ve USA, což může být následkem zpřísnění zákonů pro tento druh recyklace. [2,3]

Na základě obnoveného povrchu jsou k dispozici tři protektorovací systémy:

- integrální systém, který zahrnuje obnovu běhounu a boční stěny;
- semi-integrální systém, který zahrnuje obnovu běhounu a části boční stěny;
- pouze v souladu s adhezním systémem, který zahrnuje :
 - za horka, ve kterém vulkanizace se provádí při teplotách tváření 150–160 ° C
 - za studena, ve kterém se vulkanizace provádí v autoklávech při teplotách 98 - 125 ° C

1.2.2 Rekultivační technologie

Rekultivace je postup, při kterém odpadní pryž je přeměněna (za použití chemikálií, mechanické a tepelné energie) může být znovu zpracována a znovu vulkanizována. Při devulkanizaci se předpokládá, že štěpení intermolekulárních vazeb (chemické sítě), jako jsou vazby C-S a S-S, i s dalším zkrácením molekulárních řetězců. Mnoho různých rekultivačních procesů byly aplikovány v průběhu let ve snaze vyřešit problém recyklace. Rekultivace je nejdůležitější proces recyklace pryže. Mechanické nebo rekultivační procesy jsou v současné době běžnými postupy při recyklaci pryže [1,3]

Mechanický nebo regenerační lze použít pro kontinuální regeneraci šrotu celé pneumatiky. Jemná pryžová drť (cca 30 mesh = 600 μm) smíchaná se směsí regeneračních olejů a následně vystavena vysoké teplotě s intenzivním mechanickým namáháním v modifikovaném extrudéru pro zpětné získávání pryžového odpadu. [3]

Způsob chemické regenerace je možným způsobem devulkanizace sítě pomocí chemických látek, které napadají C-S nebo S - S vazby. Tento proces devulkanizace je však velmi pomalý a vytváří další problémy s odstraňováním rozpouštědel a dalším odpadem, který vzniká ve formě kalů. Např. difenyldisulfid je účinným chemickým činidlem, které napomáhá při devulkanizaci. Devulkanizace se typicky provádí v inertní atmosféře, používá se primárně dusík. Poté se devulkanizovaná pryž okamžitě zchladí v kapalném dusíku k potlačení reakce s volnými radikály nebo jinými reaktivními látkami v devulkanizátů. [2,3]

1.2.3 Povrchová recyklace

Tato technologie využívá rozpouštědla k devulkanizaci povrch. Proces se provádí při teplotě od 150 ° C až 300 ° C a při tlaku alespoň 3,4 MPa v přítomnosti rozpouštědla obsahujícího alkoholy a ketony. Proces produkuje suspenzi povrchu devulkanizované pryžové drti, která musí být oddělena od rozpouštědla. Primárně proces štěpí vazby S - S a C - S, ale může probíhat i s malým množstvím rozbití hlavních řetězců. Získaná povrchově modifikovaná pryžová drť byla podrobena vulkanizaci ve směsích s panenským kaučukem. Vulkanizáty vykazovaly dobré mechanické vlastnosti v této směsi, ale tento proces byl však testován pouze v malém laboratorním měřítku. [3]

1.2.4 Technologie broušení a rozměňování

V současné době existují tři metody broušení pryžových odpadů: broušení, kryogenní broušení, a mletí za mokra. Primární redukce celé pneumatiky do zvládnutelné formy se provádějí pomocí gilotiny, krakovacího stroje, kladivového mlýnu s vysokou rázovou houževnatostí a drtiče s rotačním stříhem. Pak magnetický separátor a separátor vláken (cyklon) odstraní veškerou ocel a polyesterové fragmenty. Zbytek pak může být dále redukován, pomocí kryogenního mletí (teplota musí být pod teplotou skelného přechodu kaučuku), na jemné částice. Tento proces není příliš ekonomický vzhledem k objemu spotřebovaného média. Tento způsob však může být ekonomicky i výhodný pro drahé kaučuky (např. fluorované pryže) [3]

Další způsoby recyklace zahrnují mechanické a termomechanické metody, které pouze rozměňují vulkanizáty v kaučuku, ale neprobíhá devulkanizace. Když se tento produkt, který měl mnohem vyšší povrch – objem poměr, devulkanizuje není třeba žádné chemikálie, pouze minimální vytápění a mechanického zpracování. Mletí za mokra nebo může poskytnout nejménší velikost částic v rozmezí od 400 do 500 mesh. [3]

1.2.5 Devulkanizační technologie

Pomocí mikrovln

Mikrovlny bývají použity v laboratořích a průmyslu, díky jejich efektivnosti, jednoduchost použití a možnosti regulace. Tyto výhody motivovaly použití mikrovln k vulkanizaci a devulkanizaci kaučuků jako alternativu ke konvenčnímu ohřevu. Elektrické pole mikrovln vytváří teplo ve vzorku, protože:

- dipóly přítomné ve vzorku mají tendenci vyrovnat se po oscilačním elektrickém poli. Toto otočení má za následek zvýšení teploty vzorku.
- pokud existují volné ionty nebo iontové druhy ve vzorku, generuje se elektrické pole a ionty se pohybují.
- Mezifázová polarizace (tzv. Maxwell-Wagner účinek) je pozorován v systémech, kde jsou vměstky vodivých materiálů v nevodivém provedení matice. V této situaci materiál vykazuje dobrou absorpci mikrovlnného záření [4]

Mikrovlnná technologie, pro devulkanizaci odpadní gumy, rozprostře teplo velmi rychle a rovnoměrně na pryžový odpad. Metoda využívá aplikaci a řízené množství mikrovlnné energie pro devulkanizaci sírou vulkanizované elastomery, obsahující polární skupiny, do formy, ve kterém by mohl být kombinovány a revulkanizovány na užitečné produkty, jako jsou hadice, které vyžadují významné fyzikální vlastnosti. [3,4]

Pomocí ultrazvuku

Četné publikace jsou v minulosti věnovány studiu účinku ultrazvuku za statických podmínek na roztocích a na polymerní taveniny během míchání. Významné úsilí bylo také pochopení

mechanismu účinku ultrazvuku na tekutiny. Degradace polymeru v roztoku aplikací ultrazvukových vln je atraktivní oblast studia, avšak většina studií naznačuje, že kaučuk je spíše ultrazvukem vulkanizován než devulkanizován. [3]

1.3 Využití recyklované pryže

Existují určitá technická omezení v devulkanizaci kaučuků, vulkanizace ve skutečnosti není skutečně reverzibilní. Částečná devulkanizace odpadní gumy bude mít za následek zhoršení původních vlastností. V mnoha případech to může omezit množství substitučních úrovně, proto není vhodné používat recyklát v high-tech aplikacích, jako jsou osobní pneumatiky. Ale může to poskytnout výrobkům s nižšími nároky na kvalitu snížení nákladů. Rekultivace by neměla být použita pro směsi běhounů v pneumatikách, protože každý přírůstek může snížit jejich odolnost vůči opotřebení. Toto prohlášení však nebylo zkontrolováno v případě kaučuku devulkanizovaného bez přísady chemikálií. [2,3]

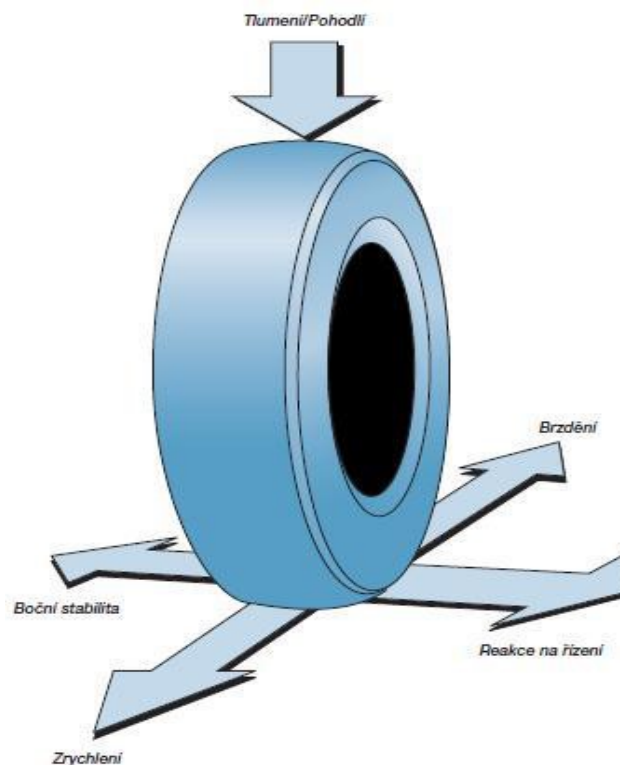
Na druhé straně se recyklát může být přidáván do směsí uvnitř pneumatiky nebo také do směsí bočních stěn. Je však možnost použití do řady aplikací mimo gumárenský průmysl. Takové aplikace zahrnují použití jako plnivo v asfaltu pro povrchové úpravy silnic nebo jako pogumovaný povrch pro sportovní zařízení. Další využití je jako palivo, zdroj energie či zpětné získávání sazí pomocí pyrolýzy. [2,3]

2 PNEUMATIKY

Pro výrobu pryžového prachu, který byl testován v teoretické části této diplomové práce, bylo použito různých druhů pneumatik v neznámém poměru, jak z osobních, tak i z nákladních automobilů. Pneumatiky obsahují hned několik druhů kaučukových směsí a ty se liší u různých typů. I složení pneumatik stejného typu se u různých výrobců může výrazně lišit. Z tohoto důvodu je nutné popsat složení této výchozí suroviny pro výrobu použitého pryžového prachu a pomocí vzorových směsí odhadnout přibližné složení pryžového prachu. Toto teoretické zjištění bude následně porovnáno s naměřenými hodnotami u pryžového prachu použitého v praktické části.

2.1 Funkce pneumatik

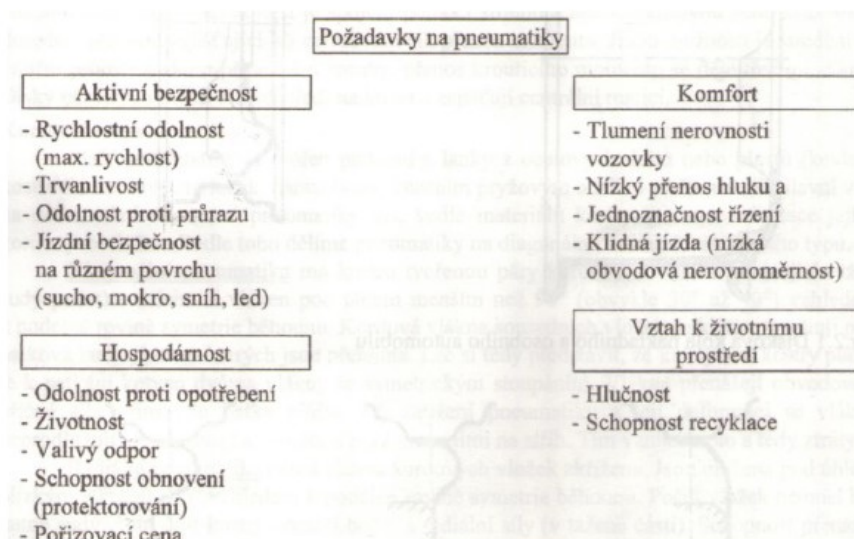
Automobil je složen ze spousty částí a každá tato součást je většinou limitovaná jednou funkcí. Pneumatiky jako součást automobilu hrají významnou roli, i přes svůj jednoduchý vzhled, se od ostatních součástí automobilu liší právě tím, že mají několik funkcí najednou. [3,5]



Obr. 2 Síly působící na pneumatiku

Pneumatika je dutá pryžová obruč kol silničních vozidel, sloužící k tlumení nárazů a otřesů na nerovnostech vozovky. Dále musí odolávat smyku za různých povětrnostních podmínek, být odolná proti průrazům a oděru. Pneumatiky nesou váhu auta a zprostředkovávají sílu pohonu, brzd a řízení auta. Aby mohla pneumatika všechny funkce splňovat, musí být dostatečně pružná. [6]

S vývojem kvality, schopností a rovněž s vývojem různých typů automobilů, začaly být více komplexní požadavky i na vlastnosti a výkony pneumatik. Jedním z nejdůležitějších požadavků je bezpečnost, a to i na úkor ostatních požadavků.



Obr. 3 Požadavky kladené na pneumatiky

2.2 Složení pneumatik

Suroviny použité pro výrobu směsí významně ovlivňují kvalitu pneumatik. Složení směsí používaných při výrobě pláště pneumatik, patří mezi přísně střežená tajemství jednotlivých výrobců. Pneumatika se vyrábí z mnoho konstrukčních prvků. Stěna pneumatiky se skládá ze tří hlavních složek: kaučuková směs, netkaná textilie, z polymerních vláken, a ocelové kordy. Konstrukce pneumatiky sestává v podstatě z kostry, vnitřní gumy, boční stěny, korunný pás (radiální pneumatika) a běhounu. [6]

Tab. 1 Materiálové složení pneumatiky osobního a nákladního auta

Složka pneumatiky	osobní auto	nákladní auto
Kaučuková směs	86	~85
Ocel	10	~15
Textilie	4	≤ 0,5

Kaučuková směs tvoří největší část pneumatiky a je surovina pro výrobu pryžového prachu. Hlavní složkou těchto směsí je kaučuk, na který se vztahují další přísady ve směsi. Jednotka,

kteřá popisuje poměr kaučuku ke zbylým přísadám, se značí DSK (dílů na sto dílů kaučuku). Ve směsi pro pneumatiky se používají přírodní (NR), styren-butandienový (SBR), butandienový (BR) a izoprenový kaučuk (IR).

Tab. 2 Typ použitých elastomerů u různých druhů pneumatik v hmotnostních %

Druh vozidla (pneumatik)	Typ elastomerů v kaučukové směsi
Osobní	55 % SBR, 30 % BR, 15 % NR
Lehké nákladní	40 % SBR, 30 % BR, 30 % NR + IR
Těžké nákladní	20 % SBR, 25 % BR, 55 % NR + IR
Zadní traktorové	40 % SBR, 30 % BR, 30 % NR + IR

Bez ohledu na specifické vlastnosti jednotlivých kaučukových směsí, ze kterých se pneumatika skládá, musí se vždy dosáhnout požadovaného zesíťování ve všech vrstvách. Z tohoto důvodu je důležité zjistit průběh narůstání teploty v čase a vrstvách v průběhu lisování. [3,6]

Tab. 3 Přibližné složení kaučukových směsí v pneumatice

	Hm.%
Kaučuk	51
Saze	26
Olej	13
síra	1
ZnO	2
Další složky	7

2.2.1 Běhoun

Běhoun je část pláště opatřena vzorem, který zajišťuje kontakt vozidla s vozovkou. Tloušťka běhounu by měla být co nejmenší, protože má velký vliv na zahřívání pneumatiky. V praxi je obvykle tloušťka pro osobní automobily běhounu volena tak, že 80% tvoří vzorek s dezénem a zbylých 20% tvoří hmota. Běhoun nákladních aut je konstruován s ohledem na možnost dalšího prořezání drážek, pláště pro osobní vozy je zakázáno prořezávat. V praxi může být plášť tvořen dvouvrstvým běhounem. Vrchní vrstva má velmi vysokou odolnost proti opotřebení, zatím co spodní vrstva je vyrobena, aby neměla velké hysterezní ztráty při dynamickém namáhání. Nižší hysterezní ztráty znamenají, nižší teplotní namáhání pneumatiky. Vnější část musí mít velkou životnost a dostatečnou adhezi s povrchem vozovky. Vnitřní část má snížit valivý odpor a ochránit nárazník a kostru před mechanickým poškozením. Právě dostatečná adheze na různých druzích povrchů a za všech klimatických podmínek je prioritním úkolem běhounu pneumatiky. Běhoun přenáší síly řízení, brzdění a zatáčení na silnici, tak aby bylo dosaženo uspokojivé rovnováhy mezi opotřebením, trakcí, valivým odporem a manipulací. [7,8,9]

Tab. 4 příklady složení běhounu pro osobní automobil

Složka	DSK	Složka	DSK	Složka	DSK
Solflex 1216	100	S-SBR	70	Budene 1207	50
ZnO	3	HVBR	30	Plioflex 1712C	68,75
Kyselina stearová	2	saze N 234	55	ZnO	3
Wingstay 29	1	aromatický olej	20	kyselina stearová	2
Wingstay 100	1,2	ZnO	3	Wingstay 29	1
Sunolite 240 -vosk	2	kyselina stearová	1,5	Wingstay 100	1,25
saze N 299	50	upravený vosk	0,5	Sunolite 240 -vosk	2
aromatický olej	10	TBBS	1	saze N 299	75
Amax	1,25	DPG	0,4	aromatický olej	31,25
methyl Tuads	0,25	síra	1,8	Amax	1,25
síra	1,6	Flexzone - antiox	0 - 3	methyl Tuads	0,25
				síra	1,6

Tab. 5 orientační složení běhounu pro osobní automobil v procentech

Složka	DSK	Složení v hm. %	
		Z dolní hranice DSK	Z horní hranice DSK
SBR	69 až 100	50,4	37,1
BR	0 až 50	0,0	18,6
Saze	50 až 75	36,5	27,8
ZnO	3	2,2	1,1
Kys. Stearová	1,5 až 2	1,1	0,7
síra	1,6 až 1,8	1,2	0,7
olej	10 až 31	7,3	11,5
wosk	0,5 až 2	0,4	0,7
Antioxidanty	0 až 3	0,0	1,1
Urychlovače	1,4 až 1,5	1,0	0,6

Tab. 6 příklad složení běhounu pro nákladní auto

Složka	Složení v DSK	
	1. směs	2. směs
NR	60,0	60,0
Cis BR	40,0	40,0
N 660	45,0	45,0
ZnO	5,0	5,0
kyselina stearová	1,5	1,5
olej	6,0	6,0
Hydrocarbon resin	2,0	2,0
Naugard Q - TMQ	0,0	2,0
Delac NS - TBBS	1,0	1,0
DTDM	1,0	1,0
Nerospustná síra - 80 % oleje	3,3	3,3

Tab. 7 orientační složení běhounu pro nákladní automobil v procentech

Složka	Složení v %	
	1. směs	2. směs
NR	36,4	36,0
cis BR	24,3	24,0
saze	27,3	27,0
ZnO	3,0	3,0
kys. Stearová	0,9	0,9
olej	5,2	5,2
pryskyřice	1,2	1,2
Urychlovač	1,2	1,2
Síra	0,4	0,4
stabilizátor	0,0	1,2



Obr. 5 Běhoun [9]

Přípevnění zvlněného proužku PUR pěny po obvodu vevnitř ke středu běhounu, eliminuje rezonanci dutiny. Rezonance dutin je hluk úzkým rozsahem kmitočtu způsobeného rezonancí vzduchu v pneumatice. [6]

Malá plocha na průměrné automobilové pneumatice musí zajišťovat kontakt mezi povrchem vozovky a plocha běhounu odpovídající požadavkům na zrychlení, řízení a brzdění. Studie tlap ledních medvědů a gekonů vnukla nápad, jak zlepšit přilnavost na silnici. Byla vyvinuta pneumatika, která obsahovala tisíce výstupků směřujících ke zlepšení přilnavosti k vozovce. [6]

2.2.2 Bočnice

Najdeme na ni uvedeny všechny potřebné údaje o pneumatice. Chrání boční část pláště pneumatiky před poškozením a povětrnostními podmínkami. Spojuje patky pláště s běhounem. Je vyrobená ze směsi, která je odolná proti prolamování a vzniku trhlin a to buď z přírodních, nebo syntetických pryží. Výhodou syntetické pryže je menší odskakování pneumatik od vozovky, které je způsobeno větší hysterezi, ale při nízkých teplotách pod $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ tvrdne a tím se zhoršují adhezivní vlastnosti. [6,7]



Obr. 6 Bočnice [9]

2.2.3 Patka

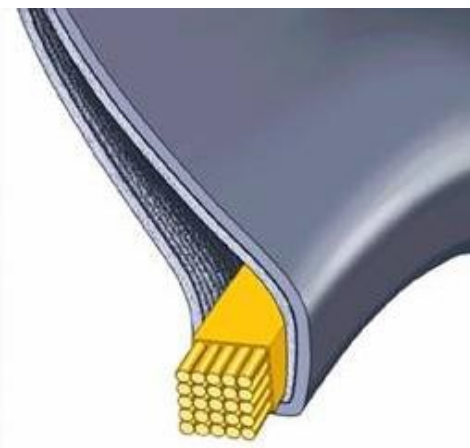
Je zesílená část pláště dosedající na ráfek. Vyrábí se ohnutím kordových vložek kolem patních lan. Patka slouží k zakotvení kordových vložek a zajištění bezpečného usazení pláště na ráfku. Musí přenášet síly působící mezi pneumatikou a ráfkem, a pokud se jedná o bezdušovou pneumatiku tak musí zajistit utěsnění vzduchu v pneumatice. Jádro patky je tvořeno patním lanem. Jádro patky obsahuje přídatné ocelové nebo textilní kordové výztuže, které mají za úkol zvýšit ohybovou tuhost patky v nad-patkové části pláště. [6,7]



Obr. 7 Patka [9]

2.2.4 Patní lano

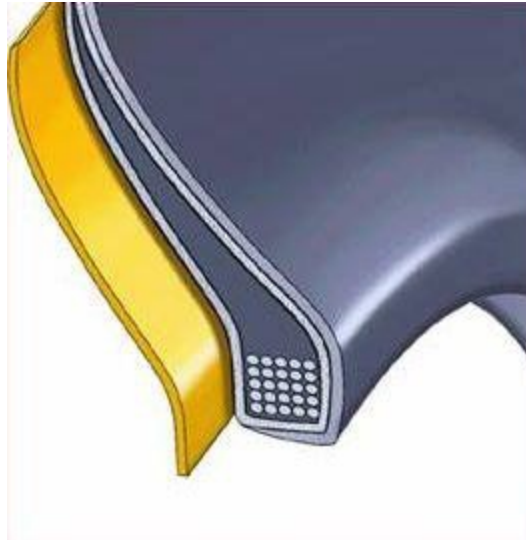
Je složeno z daného počtu částí vysoko-pevnostní oceli v jeden svazek a zajišťuje správné dosednutí pláště v ráfku, vyrobené lano má čtvercový průřez. U osobních automobilů se používá jedno lano, u nákladních automobilů s většími rozměry pneumatik se používají dvě patní lana, čímž se kostra zpevní a patka vyztuží. [9,7]



Obr. 8 Patní lano [9]

2.2.5 Výztužný pásek

Výztužný pásek má za úkol zpevnit a stabilizovat přechodovou oblast mezi patkou pláště a boční stěnou. Je vyroben z nylonových nebo aramidových kordů, které jsou potažené pryží. [9]



Obr. 9 Vyztužený pásek [9]

2.2.6 Nárazník

Nachází se mezi běhounem a kostrou. Nárazník zajišťuje odpovídající životnost pneumatik, obvodovou pevnost pláště a odolnost proti průrazu. Velkou mírou snižuje valivý odpor. Může být ocelový, textilní nebo jejich kombinace. U osobních automobilů se používají většinou dvě nárazníkové vrstvy u nákladních aut jsou tři až čtyři vrstvy. [7,6]



Obr. 10 Nárazník [9]

2.2.7 Polyamidový nárazník

Je umístěn nad nárazníkem a slouží k vyztužení spodní části běhounu umožňující dosažení velmi vysoké rychlosti. Má vliv na snížení valivého odporu a zlepšení komfortu jízdy. [9]



Obr. 11 Polyamidový nárazník [9]

2.2.8 Vnitřní guma

Vnitřní guma určuje především ztrátu hustičího tlaku, který silně ovlivňuje vlastnosti pneumatiky, jako je průhyb boční stěny, nahromadění tepla, rychlost, spotřeba paliva a životnost. Evropská data uvádí, že 40% vozidel s nedostatečně nahuštěnými pneumatikami spotřebuje navíc 2,8% paliva, což je asi navíc 2,14 miliardy galonů paliva ročně. Uvádí se také, že nízký tlak v pneumatikách přispěje k přibližně 0,8% všech úmrtí na silnicích.[6]



Obr. 12 Vnitřní guma [9]

Kaučuková směs pro vnitřní gumu pneumatiky je navržena tak, aby se minimalizovala tlaková ztráta, typickým základ tvoří butyl nebo halogen-butyl. Automobilové pneumatiky obvykle ztrácejí přibližně 1 psi (cca 6,9 kPa) za měsíc se ztrátou v závislosti na vícero faktory jako teplota, hmotnost vozidla, složení a tloušťka vrstvy. V porovnání, pneumatiky komerčních letadel, které mohou ztratit několik jednotek psi za den. U pneumatiky raketoplánu jsou ztráty omezeny pouze na cca 0,1 psi za den [6]

Tab. 8 Příklady směsí na vnitřní gumu

Složka	Složení v DSK	
	1. směs	2. směs
Naugard Q	0	1,5
ZnO	1,5	1
síra	1	1,5
chlorobutyl 1066	60	60
NR	20	20
SBR 8401	27,5	27,5
saze N 660	60	60
olej	10	10
kys. Stearová	1	1
pryskyřice	2	2
Naugex MBTS	1	1

Tab. 9 Příklad složení vnitřní gumy hmotnostních procentech

Složka	Složení v hm. %	
	1. směs	2. směs
NR	10,9	10,8
CIIR	32,6	32,3
SBR	14,9	14,8
saze	32,6	32,3
ZnO	0,8	0,5
Síra	0,5	0,8
Kys. Stearová	0,5	0,5
urychlovače	0,5	0,5
stabilizátory	0,0	0,8
pryskyřice	1,1	1,1
Olej	5,4	5,4

Halogen-butyl ve vnitřní gumě poskytuje vynikající odolnost propustnosti vzduchu. Vzduch a vlhkost, která proniká, může difundovat do kostry pneumatik přes pás podél ocelových pásů a tím se snižuje trvanlivost pneumatik. Dynamicky vulkanizovaná slitina Exxpro speciální elastomer a nylon je považován za alternativní materiál k halogeno-butylovým směsím. Může být vyfouknut do filmů, který nahradí halogen-butylový kaučuk, potenciální hmotností úspora je cca 500 g na pneumatiku, přičemž se stále zachovává vlastnosti jako u halogen-butylové pryže. [6]

2.2.9 Výplně

Jedná se o tvarové gumové profily, které slouží pro zlepšení plynulosti přechodů mezi jednotlivými konstrukčními prvky pláště. Jsou určeny ke snížení smykového namáhání na přechodu mezi materiály během průhybu pneumatik. [6]

2.2.10 Kostra pláště

Základní nosný prvek tvořený jednou nebo více vložkami z pogumovaného kordu, které jsou zakotvené kolem patních lan. Kostra pneumatiky je nejčastěji vytvořena z tří typů kordových vložek. Jedná se o textilní kord, který slouží k přenosu tažného momentu, zachování tvaru pneumatiky a zabraňuje roztržení pneumatiky při pracovním tlaku. Další kordovou vložkou je nárazník, nejčastěji se jedná o ocelový kord s kordovými vlákny uloženými pod určitým úhlem, podle kterého rozdělujeme pneumatiky na radiální a diagonální a smíšené konstrukce, která se v současnosti už prakticky nepoužívá. Jako poslední kordovou vložkou je bandáž nárazníku obvykle se vyrábí z pogumovaného nylonového kordu. V dnešní době se nejčastěji k výrobě vložek používá umělé hedvábí, polyesterový kord, ocelový kord, polyamidový kord.

Tab. 10 příklad složení kostry pláště pneumatiky

Složka	Složení v DSK	
	1. směs	2. směs
BLE	0,0	1,0
Naugard Q	0,0	1,0
NR	60,0	60,0
cis BR	20,0	20,0
SBR	20,0	20,0
N 660	50,0	50,0
olej	15,0	15,0
ZnO	3,0	3,0
kyselina stearová	1,0	1,0
pryskyřice	2,0	2,0
Bonding Agent R -6	2,0	2,0
Bonding Agent M3P	1,0	1,0
MBTS	1,0	1,0
DPG	0,3	0,3
Nerospusná síra - 80% oleje	3,0	3,0

Tab. 11 orientační složení kostry pláště v procentech

Složka	Složení v hm. %	
	1. směs	2. směs
antioxidant	0,0	1,1
NR	33,7	33,3
cis BR	11,2	11,1
SBR	11,2	11,1
saze	28,1	27,7
olej	9,8	9,7
ZnO	1,7	1,7
kys. Stearová	0,6	0,6
pryskyřice	1,1	1,1
Lepící činidlo	1,7	1,7
Urychlovač	0,7	0,7
síra	0,3	0,3



Obr. 14 Kostra pláště [9]

2.3 Životnost pneumatik

Pneumatiky, které se prodávají, by měly být vyrobené maximálně pět let před jejím prodejem za předpokladů, že byly správně skladovány a nebyly užívány v provozu. Celková životnost pneumatiky se doporučuje 10 let. Je to technická životnost počítaná datem výroby, které je uvedeno na bočnici pneumatiky následujícím za symbolem DOT. Stáří pneumatiky u všech výrobců pneumatik je dáno posledními čtyřmi číslicemi. První dvě číslice udávají týden výroby a zbylé dvě číslice rok výroby. Provozní životnost pneumatiky by neměla být starší 6 let. Nelze tuto životnost stanovit přesně, neboť rychlost opotřebení závisí na různých faktorech. Složky běhounových směsí začínají po čase tvrdnout, a proto jsou směsi moderních

pneumatik obohaceny o chemické přísady, které pneumatiku chrání před stárnutím a zachovávají její technické vlastnosti po dobu několika let. Minimální hloubka dezénu je 1,6 mm u letních a 4 mm u zimních pneumatik. [8,10]

Životnost lze zvýšit:

- pravidelnou kontrolou tlaku
- pravidelnou kontrolou, zda pneumatika není mechanicky poškozena
- správné skladování pneumatik
- pneumatiky na hnané ose jsou vystaveny mnohem větším silám a tím u nich dochází k většímu opotřebení. Výrobci vozidel proto doporučují tyto pneumatiky prohazovat, aby se docílilo rovnoměrnějšího opotřebení.
- při výměně pneumatik by se měli nechat vždy vyvážit.

3 VÝZKUMY V TÉTO OBLASTI

Zvyšuje se počet pneumatik s ukončenou životností, což může způsobit environmentální a ekonomické celosvětové problémy. [15] Skládkování, které i přes snahu pryžové výrobky recyklovat je stále dominantní, pryžových zbytků ve skutečnosti podporuje množení komárů a hlodavců, a také mohou způsobit požár. [16] I proto se tímto tématem zabývá poměrně velké množství výzkumů, příčinou je velké množství odpadních pneumatik i fakt že ve spoustě zemí je zakázané jejich skládkování. Nemalý vliv má i to že částečně devulkanizovaný recyklát může být cennou surovinou pro další zpracování. Hlavními tématy výzkumů zkoumání recyklátu jsou zlepšování vlastností v různých matricích, a to z pohledu velikosti částic nebo druhu výroby recyklátů. Dále jsou sledovány i synergické efekty různých druhů pryžových recyklátů.

Výzkum z roku 2019 porovnával vlastnosti kryogenním mletím a mechanicky připravených recyklátů z pryžových částí pneumatik, z nichž byly vyrobené fólie. Hustoty a množství zesíťování kaučukových fólií rostli, se snižující se velikostí částic odpadu z pneumatik. Pevnost v tahu pryžových fólií vzrostla s poklesem velikosti částic u obou typů recyklátů na 250 μm a 120 μm , a pak se dále neměnila. [11] Pro využití recyklovaného pryžového materiálu v aplikacích vysoké kvality a mechanických požadavků jsou nutné jemné prášky s částicemi s velikostí pod 400 μm [17]

Další výzkum porovnával pomocí transmisní elektronové mikroskopie zesíťování částic pryžového odpadu. Mikronizovaný kaučukový prach vykazoval menší zesíťování (špatnou adhezi) ke kaučukové matici než drobný pryžový prach. [12] Jsou zkoumány i využití recyklátu bez matrice jen pouhým slisováním. Změnou lisovacího tlaku byly získány různé tloušťky desek (asi 20 mm) a různé hustoty a mechanické vlastnosti. Byl však pozorován maximální tlak, nad kterým nebylo možné významně zvýšit hustotu nebo pevnost destiček. [13]

Je studován i proces pulverizace za účelem dosáhnutí co nejlepšího recyklátu. Byly studovány vlivy teploty v různých zónách ohřevu a rychlosti otáčení šneku v procesu tuhého vytlačování v pevném stavu (SSSE), aby se dosáhlo lepšího pochopení mechanismu pulverizace přírodního kaučuku s nízkou hustotou síťování. [14]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 POUŽITÉ METODY

Pryžový prach měl původně velikost částic od 0 do 1000 μm , což je poměrně velké rozmezí, proto byla provedena síťová analýza. Je známo, že do směsí je vhodnější použít menší částice z této distribuce z důvodu většího měrného povrchu. Použitý vzorek pryžového prachu byl vyroben z pneumatik různých typů o neznámém poměru. Z důvodu neznámého složení recyklátu se část práce zabývala reverzibilním inženýrstvím. Přesněji u této práce se jednalo o infračervenou spektroskopii (FTIR) a termogravimetrickou analýzu (TGA). Dále byly provedeny na namíchaných směsích, s různým obsahem prachu o dvou velikostech částic, mechanické zkoušky, a to tahová zkouška, tvrdost SHORE A, odrazová houževnatost a oděr.

4.1 Příprava vzorku na reverzibilní inženýrství

4.1.1 Síťová analýza

Síťová analýza je separační metoda založená na separaci částic podle velikosti pomocí sít s různými velikostmi ok. Touto metodou lze odseparovat potřebnou frakci a zjistit distribuci velikosti. Byla provedena síťová analýza na vzorku směsi rozdrcených pneumatik za použití 8 různých sít (100, 200, 300, 400, 500, 600, 710 a 800 μm). Bylo získáno 9 frakcí rozdělených podle velikosti částic. Síťová analýza byla prováděna po dobu 1,5 hodiny a amplitudě 5 na přístroji pro síťovou analýzu. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 1 a vyobrazeny v sloupcovém grafu.



Obr.15 Přístroj na síťovou analýzu

4.1.2 Extrakce

Extrakce je separační metoda založená na rozpustnosti složky vzorku v daném rozpouštědle. Acetonová extrakce byla provedena podle ASTM standardních zkušebních metod pro kaučukové výrobky - chemická analýza, D 297 - 93 (Reapproved 2002), k pokrytí stanovení kumulativního procenta acetonového extraktu použitelného pro typy pryžových výrobků vulkanizovaných NR, SBR, BR a syntetických polyisoprenových kaučuků (IR). Jako extrakční rozpouštědlo byl použit aceton s teplotou varu 56 ° C. Do extrakční patrony byl navažen vzorek pryžového prachu o hmotnosti přibližně 2 g a v extrakční baňce bylo 150 ml acetonu. Každý vzorek byl extrahován nepřetržitě po dobu 6 hodin takovou rychlostí, že čas potřebný k naplnění a vyprázdnění sifonové nádoby byl přibližně 7 min. Acetonový extrakt byl stanoven podle následujícího výpočtu:

$$\text{Acetonový extrakt, \%} = \frac{A}{B} \cdot 100 \quad [1]$$

Kde A = hmotnost extraktu [g]; B = hmotnost použitého vzorku [g].

Následně byl vzorek v patroně vysušen při 60 °C po dobu 5 hodin. Extrakce byla prováděna 3x pro každý vzorek (směs, 400 μm a 100 μm), avšak u 100 μm byl jeden vzorek znehodnocen, jelikož se částice dostaly do extraktu.



Obr.16 Extrakční aparatura

4.2 Reverzibilní inženýrství

Pod pojmem reverzibilní inženýrství může být zahrnuto spousta metod, jejichž účelem je zjistit z čeho je složen neznámý vzorek. Tyto metody se často používají v průmyslu za účelem zjištění receptur konkurence. Nebo jako v našem případě pro přesnější informace a představě o neúplně specifikovaném vzorku.

4.2.1 FTIR

Tato metoda je používána na zjištění specifických vazeb a jejich změně ve vzorku. Spektroskopická analýza vzorků byla provedena v spektrech s anulovaným celkovým odrazem Fourierovy transformované infračerveného spektra (ATR FT-IR) vlnového rozsahu od 4000 do 650 cm^{-1} za použití spektrometru, Thermo Scientific Nicolet iS5, vyrobeného v USA. Spektra byla získána s rozlišení 2 cm^{-1} za použití germániového krystalu.



Obr.17 Spektrometr Thermo Scientific Nicolet iS5

Datové sady spektra byly získány pomocí algoritmu, korigované relativní výšky vrcholů absorbancí kaučuků, byly zjištěny z odečtených výsledků, které jsou pro přírodní kaučuk (NR) a styren butadienový kaučuk (SBR) 1375 cm^{-1} a 699 cm^{-1} [20]. Poskytnutý původní vzorek byl zvlukanizovaný mletý kaučuk s rozložením velikosti částic od 0 do 1 000 μm . Měření bylo provedeno na původním vzorku a na frakcích oddělených sítím o velikosti 100 μm a 400 μm jsou označeny jako A_100 μm a A_400 μm , přičemž indexy 1, 2 a 3 reprezentují opakování. Původní vzorek je přiřazen název A_směs s číslicemi 1, 2 a 3 pro označení opa-

kování. Relativní výšky píků absorbance NR a SBR jsou označeny jako A_{NR} a A_{SBR} a vypočtené relativní frakční koncentrace NR a SBR jsou uvedeny v tabulce. Hodnota parametru P_{IR} byla vypočítána jako 0,26 z dříve stanovených experimentů [21].

4.2.2 TGA

Za účelem zjištění koncentrací všech tří kaučuků spolu s koncentracemi sazí a dalších hlavních složek původní kaučukové směsi, byla provedena termogravimetrická analýza (TGA) na vzorcích extrahovaných acetonem.

V analytické technologii TGA byl pro určení typu a zatížení polymeru, obsahu sazí a popela použita hmotnostní % každého vzorku jako funkce teploty. Také byla vynesena první derivace každé křivky pro získání derivačních termogravimetrických (DTG) křivek. Křivky derivátů jsou citlivější na jemné rozdíly ve ztrátě hmotnosti než TG křivky. Analýzy TG-DTG byly prováděny v termogravimetrickém analyzátoru Q500 (TA Instruments, USA) v atmosféře dusíku od pokojové teploty (cca 21,5 °C) do 650 °C a ve vzduchu od 650 do 850 °C při rychlosti ohřevu 10 K · min⁻¹. V každém cyklu bylo odebráno přibližně 10 mg vzorku.

Maximální rychlost degradace NR označená jako R_1 v dusíkové atmosféře byla velmi odlišná, zatímco rozklad SBR a BR, společně označených jako R_2 , také v dusíkové atmosféře, vykazoval významné vzájemné překrývání. Degradace sazí (CB), při mnohem vyšší teplotě za přítomnosti vzduchu, byla velmi snadno pozorovatelná, a tak snadno i vypočitatelná. Z těchto hodnot se vypočítalo hmotnostní procento zbytku (popela):

$$popel, \% = 100 - (R_1 + R_2 + CB) \quad [2]$$

Důležité výpočty ze studií IR a TG: Koncentrace NR, SBR, BR, saze a popelu v DSK (díly na 100 kaučuků podle hmotnosti) byly potom vypočteny z výsledků získaných z infračerveného záření (poskytujícího pouze frakční hmotnosti NR a SBR), a TG-DTG analýza (poskytující hmotnost jmenovaných složek na%) různými použitím vzorců uvedených v tabulce 12.

Tab. 12 Vzorce pro výpočet hodnot

složka	vzorec pro vypočítání množství v DSK	číslo rovnice
NR	$c_{NR(phr)} = \frac{100}{R_1 + R_2} \cdot R_1$	(3)
SBR	$c_{SBR(phr)} = c_{NR(phr)} \cdot \frac{c_{SBR(IR)}}{c_{NR(IR)}}$	(4)
BR	$c_{BR(phr)} = 100 - [c_{NR(phr)} + c_{SBR(phr)}]$	(5)
saze	$c_{CB(phr)} = \frac{100}{R_1 + R_2} \cdot CB$	(6)
popel	$c_{Ash(phr)} = \frac{100}{R_1 + R_2} \cdot Ash$	(7)

Zde je třeba uvést, že namísto hlášení výsledků v procentech hmotnostních jsou všechny hodnoty uváděny v DSK, To má lepší povědomí v gumárenském technologii, směs kaučuků se rovná 100 hmotnostním dílům. Pak je lepší pochopit, kolik dalších přísad je přidáno s ohledem na 100 dílů kaučuku. Analyzovaná směs jako celek je pak mnohem lépe pochopena.

4.3 Příprava směsí

Směsi byly připraveny na laboratorním hnětiči Promini-Farrel, o objemu 0,4 dm³, při 60 °C, Jako první byla namíchána masterbatch (kaučuk + pryžový prach + saze) při 100 ot/min a stupněm plnění hnětiče 71 %, na začátku míchání byl v hnětiči pouze kaučuk a v první minutě míchání byl přidán prach a saze, Celková doba míchání MB byla 6 minut a následně 2x z každé strany prořezáno na dvouválci. V dalším kroku se míchala na hnětiči MB + zbytek přísad, plnění v tomto kroku bylo 72 % a míchalo při 56 ot/min, po dobu 3 minut, pak opět se směs dala na dvouválec a byla 2x z každé strany prořezána. Receptury jsou uvedeny v tabulkách.

Tab. 13 Složení směsi

	DSK	m [g]
E SBR 1500	100	215
N330	50	107
ZnO	2	4,26
k, stearová	1	2,13
síra	2	4,26
TBBS	2	4,26
6PPD	1	2,13

Tab. 14 Složení směsi – nahrazování kaučuku

	DSK	m [g]	DSK	m [g]	DSK	m [g]
E SBR 1500	95	204,3	90	193,5	85	182,8
pryžový prach	5	10,8	10	21,5	15	32,3
N330	50	107,0	50	107,0	50	107,0
ZnO	2	4,3	2	4,3	2	4,3
k, stearová	1	2,1	1	2,1	1	2,1
síra	2	4,3	2	4,3	2	4,3
TBBS	2	4,3	2	4,3	2	4,3
6PPD	1	2,1	1	2,1	1	2,1

Tab. 15 Složení směsi – podle reverzibilního inženýrství

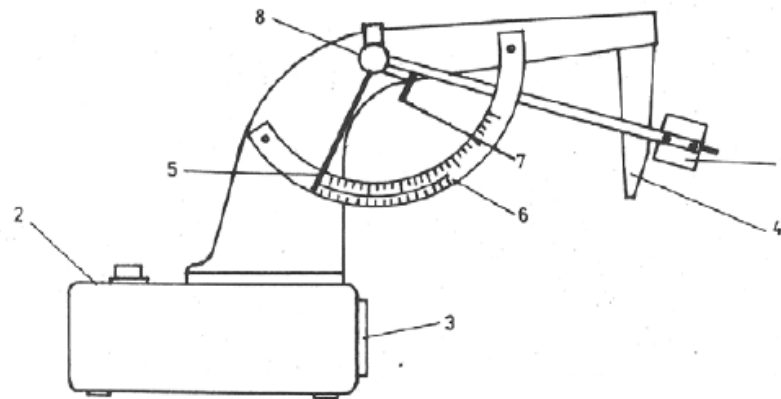
	5 DSK	m [g]	10 DSK	m [g]	15 DSK	m [g]
E SBR 1500	97,1	208,8	94,3	202,7	91,4	196,5
pryžový prach	5,0	10,8	10,0	21,5	15,0	32,3
N330	48,5	103,3	47,1	100,8	45,6	97,6
ZnO	1,8	3,8	1,6	3,4	1,4	3,0
k, stearová	0,9	1,9	0,8	1,7	0,7	1,5
síra	1,8	3,8	1,6	3,4	1,4	3,0
TBBS	1,8	3,8	1,6	3,4	1,4	3,0
6PPD	0,9	1,9	0,8	1,7	0,7	1,5

4.4 Tvrдость

Pro měření byla zvolena zkouška typu Shore A, jakož metoda vhodná pro pryže. Zkouška byla provedena podle ČSN ISO 7619-1, je vhodná pro měření tvrdosti v rozmezí 30 – 75 dílků Shoreovy stupnice, Podstatou stanovení tvrdosti metodou Shore A je měření odporu proti vtlačení ocelového hrotu do zkoušeného materiálu.

4.5 Odrazová pružnost

Zkouška odrazové pružnosti patří mezi jednoduché a rychlé metody srovnání schopnosti materiálů absorbovat, respektive vracet mechanickou energii při rázové deformaci. V principu se jedná o to, že kyvadlové kladivo dopadá z předepsané výšky na zkoušený vzorek a podle poměru výšky dopadu a odrazu se stanoví odrazová pružnost. Tato metoda byla měřena podle Schoba na 6 mm desce a to 3 x z obou stran, byly vypočteny průměry z každé strany a následně udělán jejich medián. Metoda zkoušení odrazové pružnosti podle Schoba se používá zejména pro rychlou kontrolu v gumárenské praxi. Pracovní část se skládá z kladiva s nárazníkem ve tvaru ocelové kuličky o průměru 7,5 mm, která má potenciální energii 0,5 J a rychlost pádu 2 m s^{-1} .



Obr. 18 Přístroj na měření odrazové pružnosti podle Schola

Přístroj na měření odrazové pružnosti podle Schola se skládá z kyvadla s kuličkou (1), podstavy (2), kovadliny se zkušebním vzorkem (3), výška odečítaná na spodní stupnici (4), ukazatele výsledků (5), stupnice procentuální odrazové pružnosti (6), unášče ukazatele (7) a nulovaného ukazatele (8).

4.6 Tahová zkouška

Tahová zkouška byla provedena dle ČSN ISO 37 (621436), Typ zkušebního tělesa byl S2 a rychlost posunu čelistí byla 500 mm/min. Tahové zkoušky dávají obraz o základních vlastnostech materiálu. Lze s ní zjistit nejen konečné zatížení (pevnost) a konečné prodloužení, ale i zatížení potřebné k určitému prodloužení (modul), který často slouží jako měřítko při hodnocení pryže.

4.7 Oděr

Oděr byl měřen podle normy na 12 mm širokých vzorečkách. Vzorky byly odírány na délce válce 40 m na přístroji na obrázku. Vzorky byly zváženy před oděrem na vzduchu a po oděru na vzduchu i ve vodě, za účelem zjistit hustotu vzorku nutnou pro výpočet objemového úbytku z hmotnostního.



Obr.19 Přístroj na měření oděru

4.8 Vyhodnocování chyb měření

Je předpokládáno, že nekonečné množství naměřených hodnot u měřených zkoušek bude odpovídat Gaussově rozdělení hodnot. U zkoušek, kde byl počítán průměr, byla stanovena směrodatná odchylka výběru. Plusová a minusová hodnota této odchylky udává interval do kterého by mělo spadat asi 68 % dat z nekonečného počtu měření.

Směrodatná odchylka výběru byla vypočítána pomocí excelu a následně vynásobena studentovým koeficientem z důvodu nedostatečného množství počtu měření pro přesnější statistiku. Byla použita přesnost studentova koeficientu 0,683, tato přesnost je nejčastěji používanou a pro toto měření je postačující.

Tab. 16 Hodnoty Studentova koeficientů

N	P			
	0,500	0,683	0,900	0,954
1	1,000	1,839	6,314	13,820
2	0,816	1,322	2,920	4,500
3	0,765	1,198	2,353	3,292
4	0,741	1,142	2,132	2,858
5	0,727	1,111	2,015	2,640
6	0,718	1,091	1,943	2,508
7	0,711	1,077	1,895	2,421
8	0,706	1,067	1,860	2,359
9	0,703	1,059	1,833	2,313
10	0,700	1,053	1,812	2,277

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

Nejprve byla provedena síťová analýza za účelem zjistit distribuci velikosti částic a získat potřebné množství frakcí zachycených na sítích o velikosti ok 100 a 400 μm . Tyto frakce byly přimíchány v různých množstvích do kaučukových směsí. U těchto směsí byly měřeny mechanické vlastnosti.

5.1 Příprava vzorku na reverzibilní inženýrství

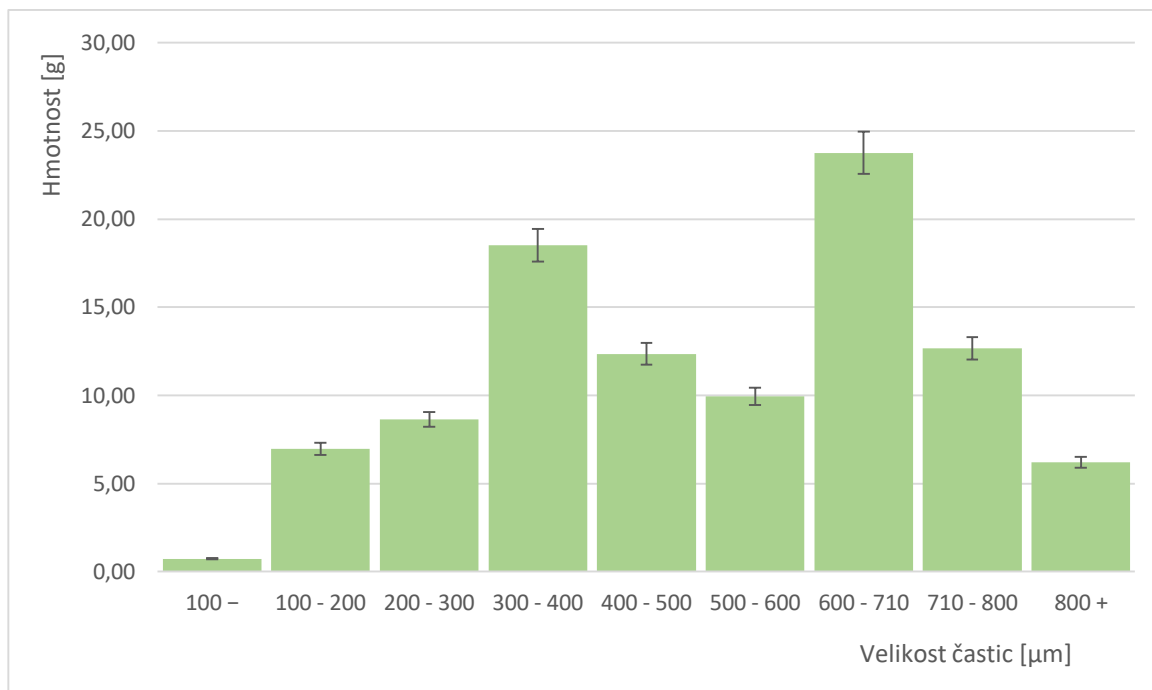
Z pryžového prachu museli být síťovou analýzou získány pro nás zajímavé frakce, které byly dále zkoumány. Byly to frakce 100 až 200 μm a 400 až 500 μm . Tyto vzorky byly extrahovány v acetonu, aby mohly být následně provedeny metody FTIR a TGA.

5.1.1 Síťová analýza

Tab. 17 Naměřené a vypočtené hodnoty z síťové analýzy

Síto [μm]	$m_{\text{síto}}$ [g]	$m_{\text{síto+vzorek}}$ [g]	m_{vzorek} [g]	X_{100} [%]	$X_{99,7}$ [%]
100 –	356,583	357,314	0,73	0,73	0,73
100 - 200	270,533	277,487	6,95	6,95	6,97
200 - 300	262,525	271,159	8,63	8,63	8,66
300 - 400	–	–	18,50	18,50	18,55
400 - 500	270,432	282,787	12,36	12,36	12,39
500 - 600	292,753	302,689	9,94	9,94	9,96
600 - 710	–	–	23,76	23,76	23,82
710 - 800	–	–	12,68	12,68	12,71
800 +	–	–	6,19	6,19	6,21
		součet	99,73	99,73	100,00

Většina síť byla změřena před a po síťové analýze, kvůli zamezení ztrát vzorku. Až na síť o velikosti ok 300, 600, 710 a 800 μm u kterých byla příliš vysoká hmotnost síť na zvážení. Vzorku bylo naváženo 100 g, ale výsledná hmotnost byla 99,7 g, Ztráta hmotnosti vzorku při síťové analýze činila tedy asi 0,3 %.



Graf 1 distribuce částic ve vzorku podle velikosti

V grafu lze pozorovat, že nejvíce částic je v 600 – 710 µm, 23,8 % z síťovaného vzorku a nejméně je částic o velikosti pod 100 µm, a to asi 0,7 %. Jako odchylka bylo použito 1 % z naměřeného výsledku, tato odchylka je pouze orientační a nevyplývá z reálné statistiky výsledků, jelikož analýza byla provedena pouze jednou. Pro další zkoumání byly použity frakce zachycené na sítích 100 µm (100 až 200 µm) a 400 µm (400 až 500 µm). Rovněž byl použit pro další měření i původní vzorek (směs).

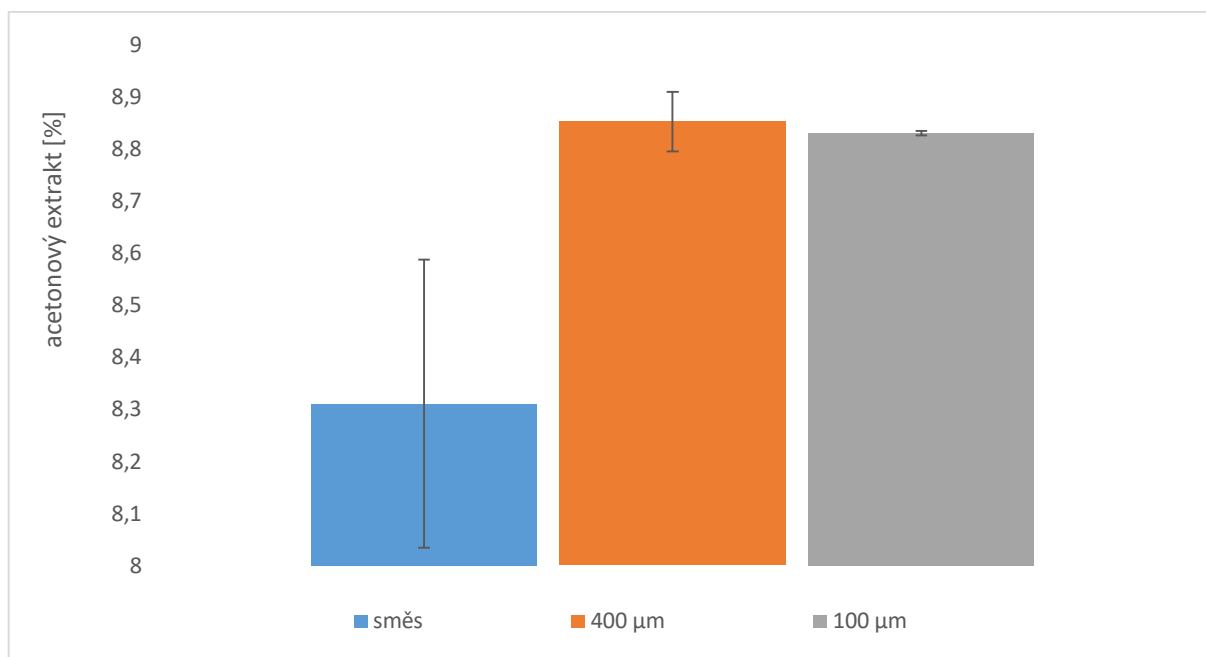
5.1.2 Extrakce

Tab.18 Naměřené a vypočtené hodnoty pro extrakci

	vzorek	m _{patrony} [g]	m _{navážky} [g]	m _{celkem} [g]	m _{extrakt} [g]	extrakt [%]
Směs	1	49,296	2,043	51,169	0,170	8,302
	2	52,097	2,122	54,047	0,172	8,105
	3	52,737	2,012	54,577	0,172	8,524
400 µm	1	49,309	2,057	51,185	0,181	8,804
	2	52,113	2,021	53,955	0,179	8,867
	3	49,304	2,099	51,216	0,187	8,887
100 µm	1	51,431	2,017	53,269	0,178	8,832
	2	52,110	2,031	53,962	0,179	8,829

Tab. 19 Průměr zisku extraktu - hodnoty pro graf

	extrakt [%]	odchylka průměru [%]
Směs	8,310	0,277
400 μm	8,853	0,057
100 μm	8,831	0,004



Graf 2 průměrných zisků extraktu při extrakci

Extrakce byla provedena na směsi pryžového prachu, dále na části vzorku zachyceném na síti s velikostí 400 μm (velikost částic 400 – 500 μm) a 100 μm (velikost částic 100 – 200 μm). Zisk pevné části po extrakci byl nejmenší a to nižší asi o půl procenta, než u dalších dvou vzorků u kterých byl výsledek podobný. Směrodatná odchylka byla vypočítána s pomocí studentova koeficientu z důvodu nedostatečného množství počtu měření pro přesnější určení směrodatné odchylky.

5.2 Reverzibilní inženýrství

5.2.1 FTIR

Hodnota parametru P_{IR} byla vypočítána jako 0,26 z dříve stanovených experimentů [21].

Tab. 20 Koncentrace frakcí SBR a NR

Vzorky	Při nastavení parametrů v algoritmu na 0		Frakční koncentrace SBR, $c_{SBR} = \left[\left(\frac{A_{NR}}{A_{SBR}} \cdot \frac{1}{P_{IR}} \right) + 1 \right]^{-1}$	Frakční koncentrace NR, $c_{NR} = (1 - c_{SBR})$
	$A_{NR}, 1375 \text{ cm}^{-1}$	$A_{SBR}, 699 \text{ cm}^{-1}$		
A_100 μm _1	0,0045	0,0057	0,25	0,75
A_100 μm _2	0,0054	0,0059	0,22	0,78
A_100 μm _3	–	–	–	–
A_400 μm _1	0,0082	0,0051	0,14	0,86
A_400 μm _2	0,0084	0,0044	0,12	0,88
A_400 μm _3	0,0087	0,0061	0,15	0,85
A_smes_1	0,0077	0,0060	0,17	0,83
A_smes_2	0,0041	0,0064	0,29	0,71
A_smes_3	0,0081	0,0041	0,12	0,88

S vzorkem A_smes_2 není dále započítána, jelikož je brána jako odlehlá hodnota. Poměr SBR k NR v případě A_100_μm lze zaokrouhlit na 0,25: 0,75 a v případě A_400_μm lze také zaokrouhlit na 0,15: 0,85. Nejedná se však o celou analýzu, jelikož IR studie také odhalily přítomnost kaučuku cis-polybutadienu (BR) charakterizovaného vrcholem 738 cm^{-1} [1].

5.2.2 TGA

Tab. 21 Zjištěné hmotnosti procenta složek z TGA

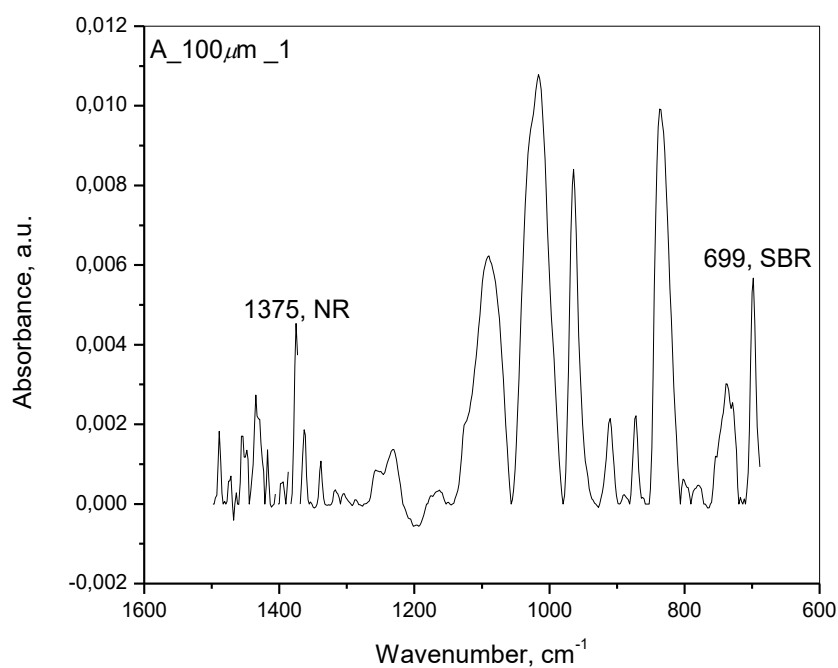
Vzorek	hmotnostní %			
	R ₁ (NR)	R ₂ (SBR+BR)	saze	popel
<i>A_100 μm_1</i>	37,86	17,07	29,24	15,83
<i>A_100 μm_2</i>	37,69	19,65	29,11	13,55
<i>A_400 μm_1</i>	40,75	19,30	29,46	10,49
<i>A_400 μm_2</i>	40,72	18,21	31,17	9,90
<i>A_400 μm_3</i>	40,72	19,06	30,97	9,25
<i>A_smes_1</i>	40,34	17,50	29,18	12,98
<i>A_smes_3</i>	38,34	17,07	34,47	10,12

Tab. 22 Vypočtené hodnoty složek v DSK

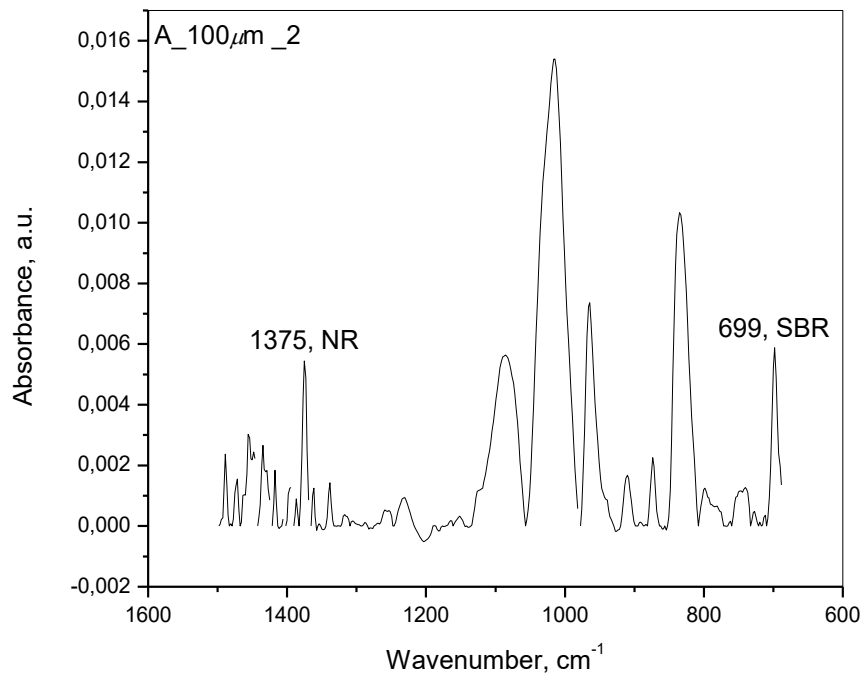
	NR	SBR	BR	saze	popel	celkem v ex- trahovaném vzorku
<i>A_100 μm_1</i>	70	23	8	53	29	183
<i>A_100 μm_2</i>	66	19	16	51	24	176
zaokrouhlení na nejbližší desítku	70	20	10	50	30	180
<i>A_400 μm_1</i>	68	11	21	49	17	166
<i>A_400 μm_2</i>	69	9	21	53	17	169
<i>A_400 μm_3</i>	68	12	19	52	15	166
zaokrouhlení na nejbližší desítku	70	10	20	50	20	170
<i>A_smes_1</i>	70	14	16	50	22	172

<i>A_smes_3</i>	69	9	22	62	18	180
zaokrouhlení na nejbližší desítku	70	10	20	55	20	180

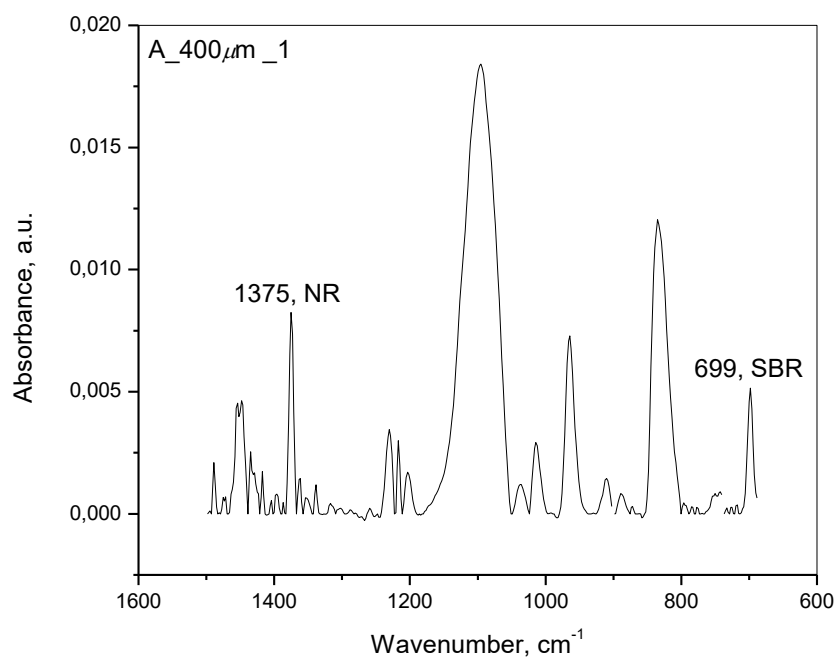
Údaje potřebné pro přípravu tabulek 21 a 22, které dále pomohly při přípravě dalších tabulek byly získány z obrázků, znázorňující výsledky FT-IR spektroskopie a DTG.



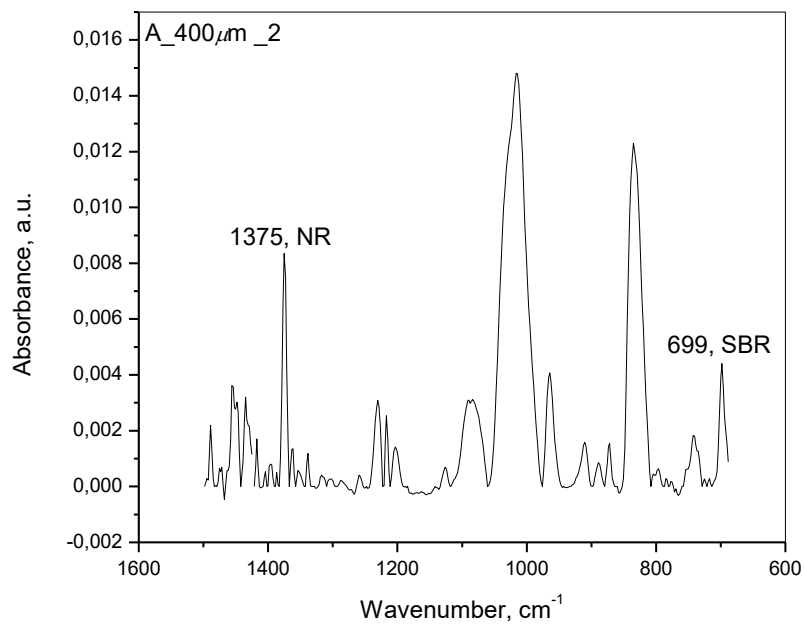
Graf 3 Spektrum z FTIR pro A_100 µm _1



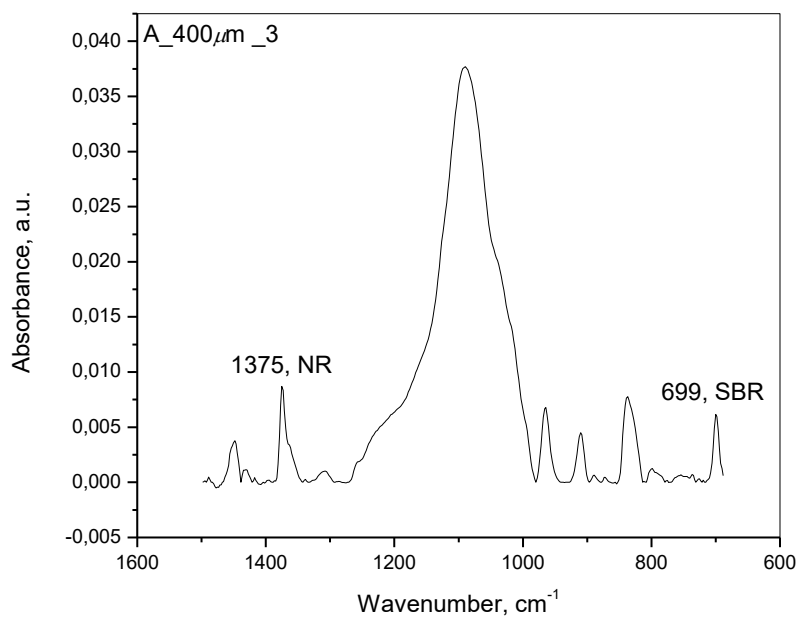
Graf 4 Spektrum z FTIR pro A_100 µm_2



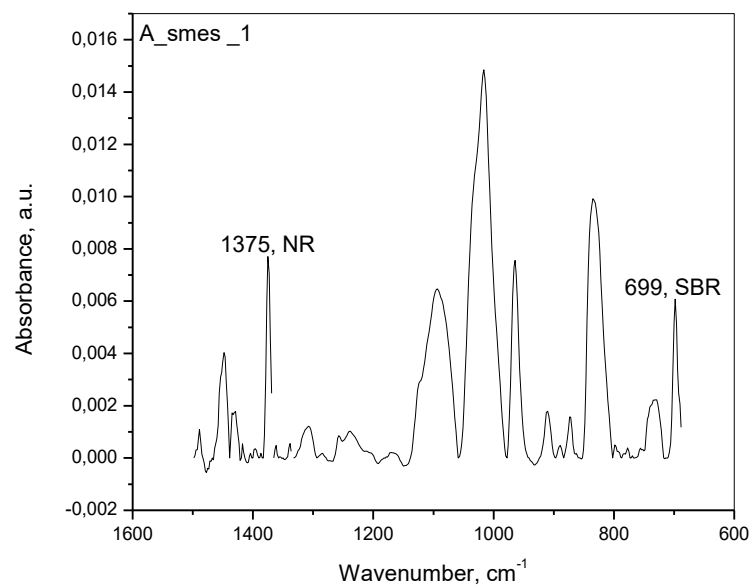
Graf 5 Spektrum z FTIR pro A_400 µm_1



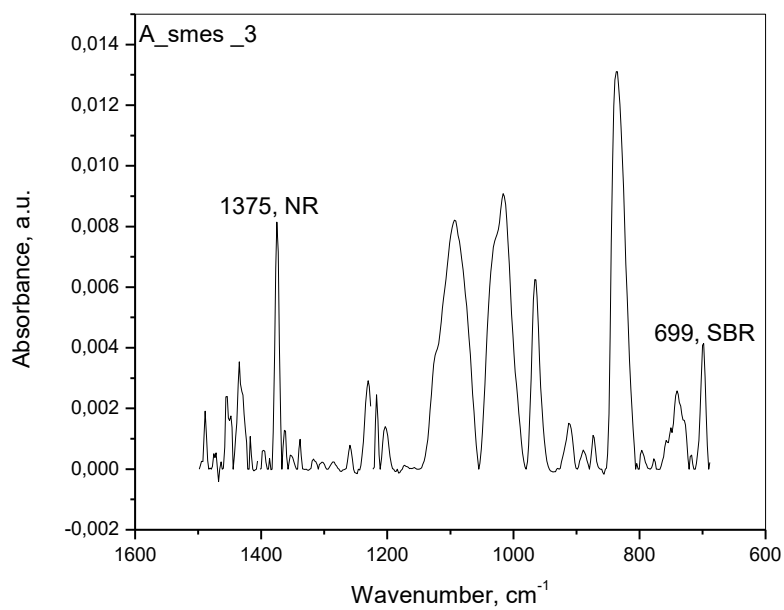
Graf 6 Spektrum z FTIR pro A_400 μm _2



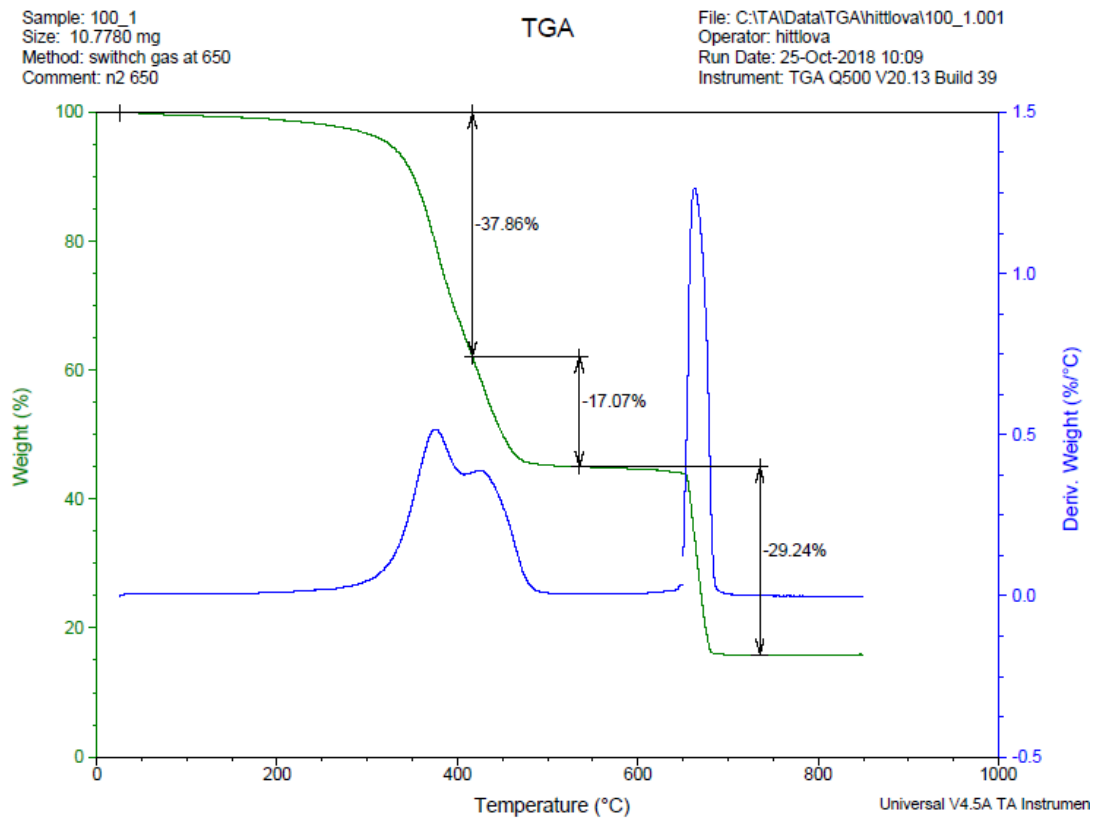
Graf 7 Spektrum z FTIR pro A_400 μm _3



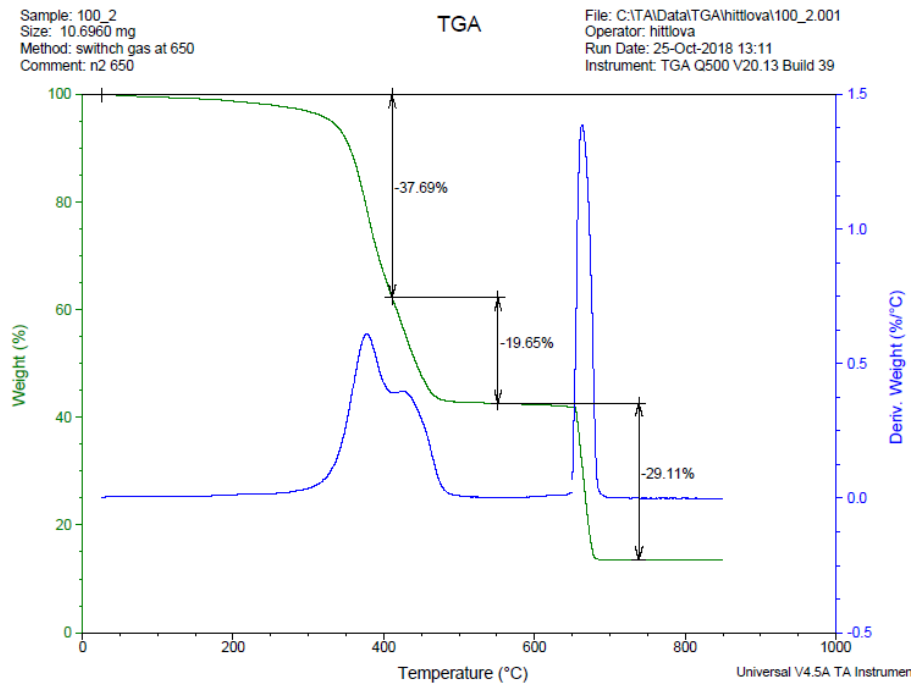
Graf 8 Spektrum z FTIR pro směs _1



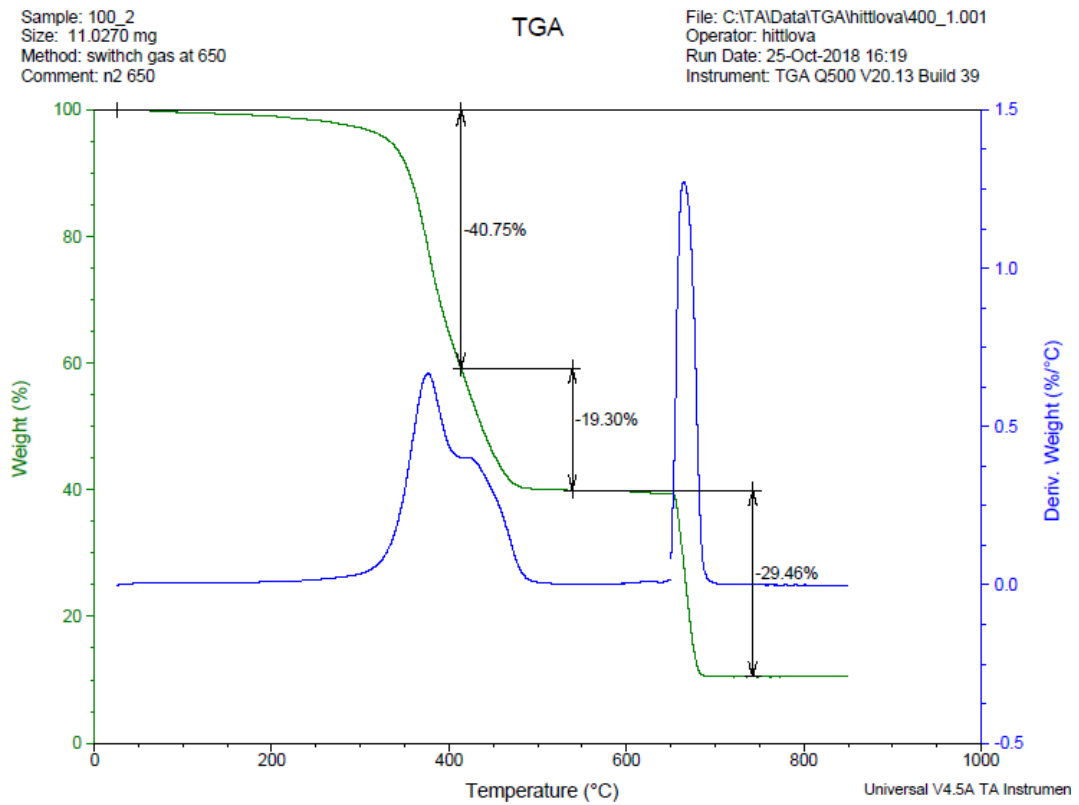
Graf 9 Spektrum z FTIR pro A_směs _3



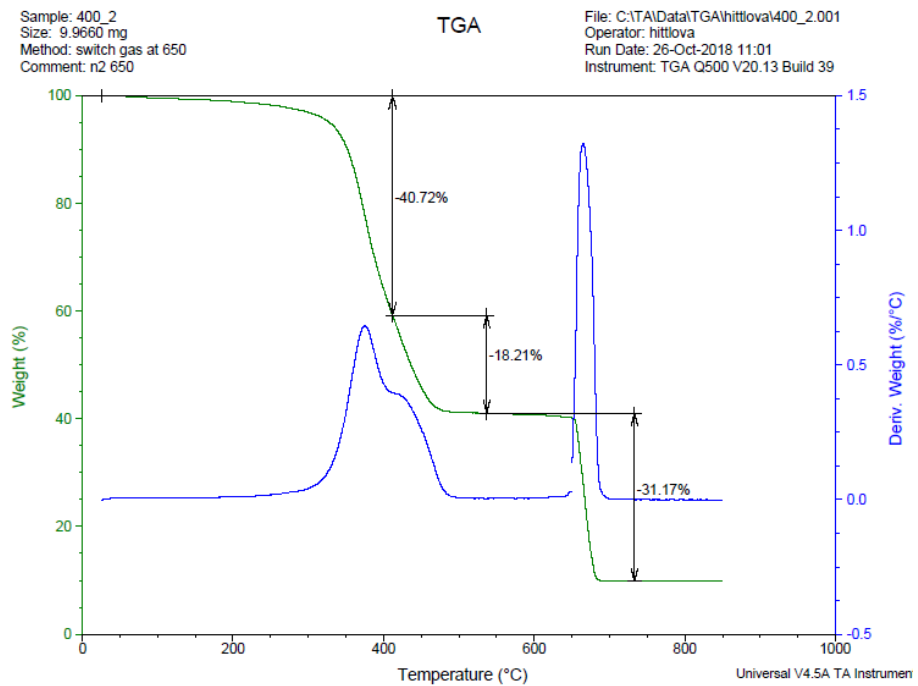
Graf 10 TG a DTG s hmotnostními procenty R1, R2 a sazí pro 100 μm_1



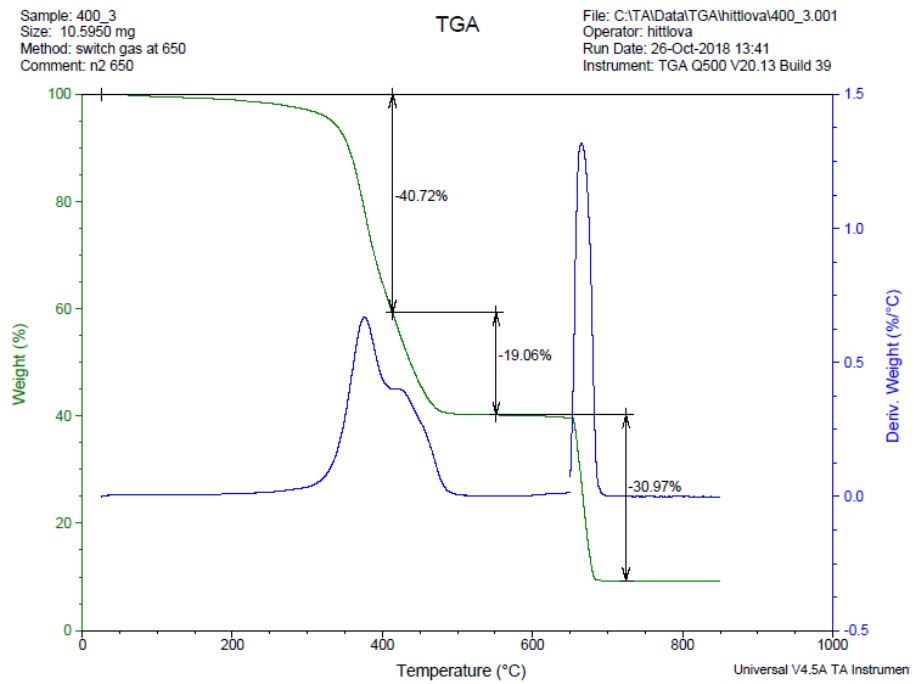
Graf 11TG a DTG s hmotnostními procenty R1, R2 a sazí pro 100 μm_2



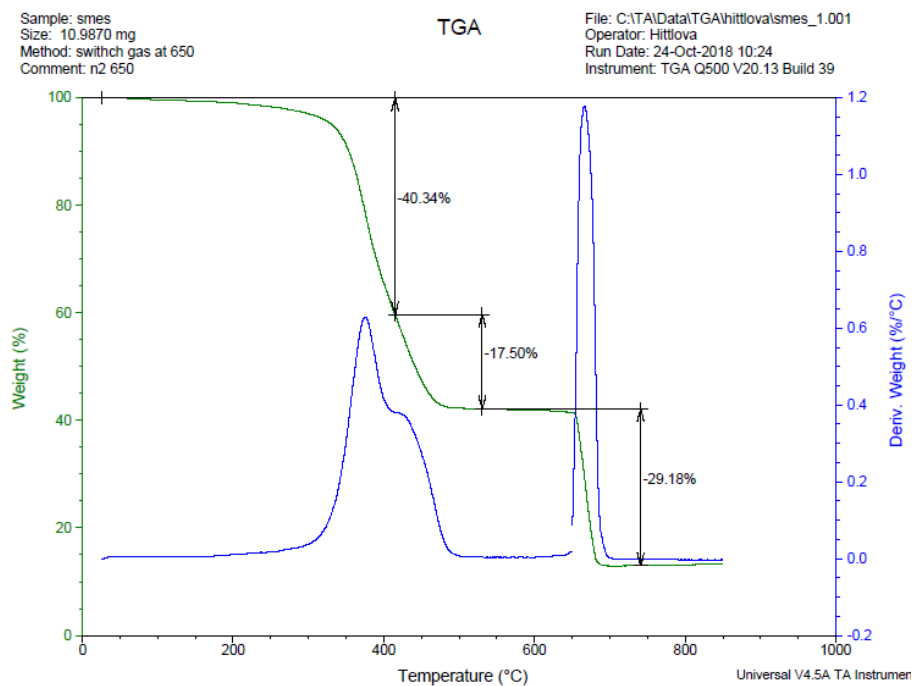
Graf 12 TG a DTG s hmotnostními procenty R1, R2 a sazí pro 400 μm_1



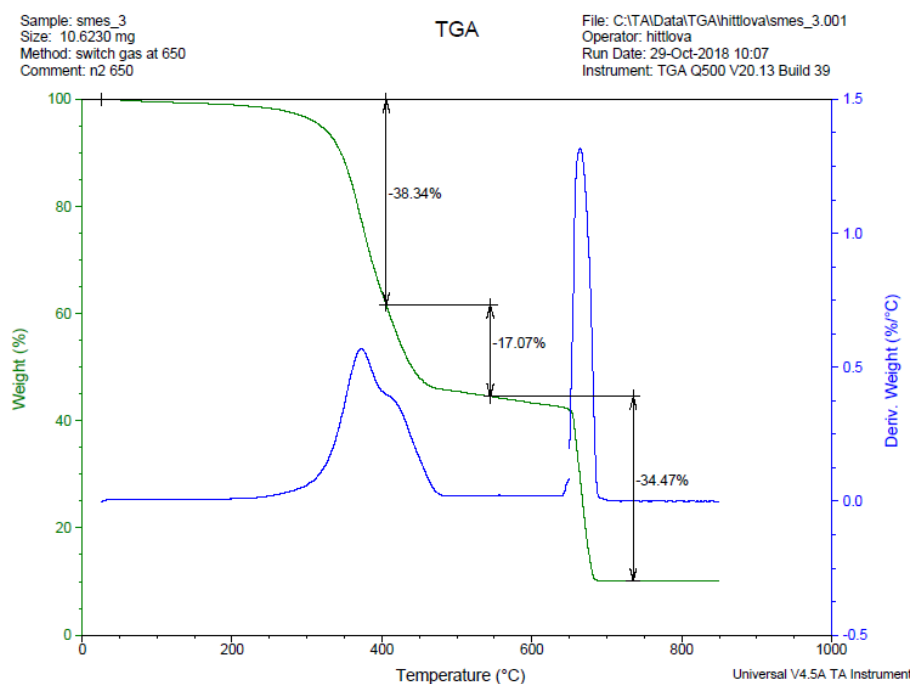
Graf 13 TG a DTG s hmotnostními procenty R1, R2 a sazí pro 400 μm_2



Graf 14 TG a DTG s hmotnostními procenty R1, R2 a sazí pro 400 μm_3



Graf 15 TG a DTG s hmotnostními procenty R1, R2 a sazí pro směs_1



Graf 16 TG a DTG s hmotnostními procenty R1, R2 a sazí pro směs_3

5.2.3 Závěr z reverzibilní analýzy:

Poměrně vysoké množství popela v rozmezí od 15 do 29 DSK nelze vůbec počítat s přítomností stopového množství nezreagovaného oxidu zinečnatého, pokud vůbec je přítomen, oxid zinečnatý lze snadno vysledovat použitím techniky energeticky disperzní rentgenové fluorescence (EDXRF), která spadá mimo rozsah tohoto výzkumu. Pokud byla přítomnost velkého množství oxidu zinečnatého odstraněna, další hlavní možností byla přítomnost určitého vysokého množství (plnidla mimo saze), jelikož ve FR-IR spektrech silný pík se středem 1089 cm^{-1} ukazuje na přítomnost oxidu křemičitého.

Výsledek acetonového extraktu ukazuje, že bylo přítomna, asi 8,7 hmotnostních % část extrahovatelná v acetonu, což bylo asi 16,5 DSK. Což mohou být především voskové uhlovodíky, minerální oleje, nezreagovaná síra nebo i plastifikátory, procesní oleje a nezreagovaná kyselina stearová. Bez dalších testů, jako je py-GC / MS, není vhodné komentovat podrobnou povahu acetonového extraktu. Nicméně lze předpokládat, že hlavní složka acetonového extraktu může být při výrobě pneumatik považována za procesní olej, který se obvykle používá k účinnému zapracování plniva sazí a také se používá k úpravě některých mechanických vlastností.

Nakonec lze z výsledků dospět k závěr, že směsný vzorek se skládá z NR, SBR a BR, s přibližně 50 DSK sazí, přičemž NR představoval přibližně 70 DSK celkového kaučuku rovnající se 100 DSK, Analyzované rozdělení hlavních složených složek je nakonec uvedeno v tabulce.

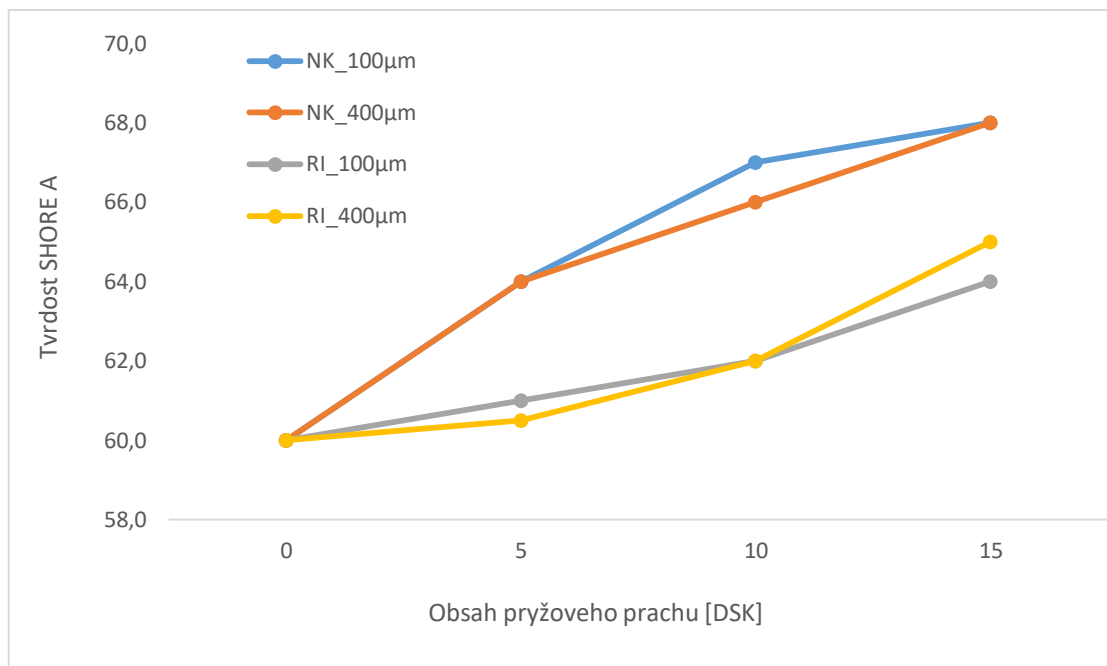
Tab. 23 Složení směsi z reverzibilního inženýrství

vzorek	Průměrná koncentrace zaokrouhlená na nejbližší desítku [DSK]					
	NR	SBR	BR	saze	popel	acetonový extrakt
100 μm	70	20	10	50	30	17
400 μm	70	10	20	50	20	16
směs	70	10	20	55	20	16

5.3 Tvrdost

Tab. 24 Naměřené hodnoty tvrdosti

	Velikost [μm]	DSK	Tvrdost [dílků shore A]					Median	
Nahrazování kaučuku	-	0	59	60	56	61	60,5	60	
		100	5	62	64	65	67	63	64
			10	66	69	64	68	67	67
	400	15	67	68	66	69	70	68	
		5	64	63	65	60	64	64	
			10	65	64	66	67	68	66
	Reverzibilní inže- nýrství	100	15	69	68	71	67	68	68
			5	59	60	62	64	61	61
				10	60	64	61	63	62
15		61		62	64	64	65	64	
400		5	58	60,5	61	59	61	60,5	
		10	61	59	62	64	63	62	
	15	67	61	65	64	66	65		



Graf 17 Závislosti tvrdosti na obsahu pryžového prachu

V grafu 17 a tabulce můžeme pozorovat, že se zvyšujícím obsahem pryžového prachu roste tvrdost pryže. Dále z naměřených hodnot vyplývá, že když nahrazujeme ve směsi prachem pouze kaučuk tvrdost nabývá vyšších hodnot, než když bylo nahrazováno podle zjištěných hodnot z reverzibilního inženýrství. Rozdíl mezi velikostí částic pryžového prachu 100 µm a 400 µm byl zanedbatelný.

5.4 Odrazová pružnosti

Tab. 25 Naměřené hodnoty odrazové pružnosti_1.průměr

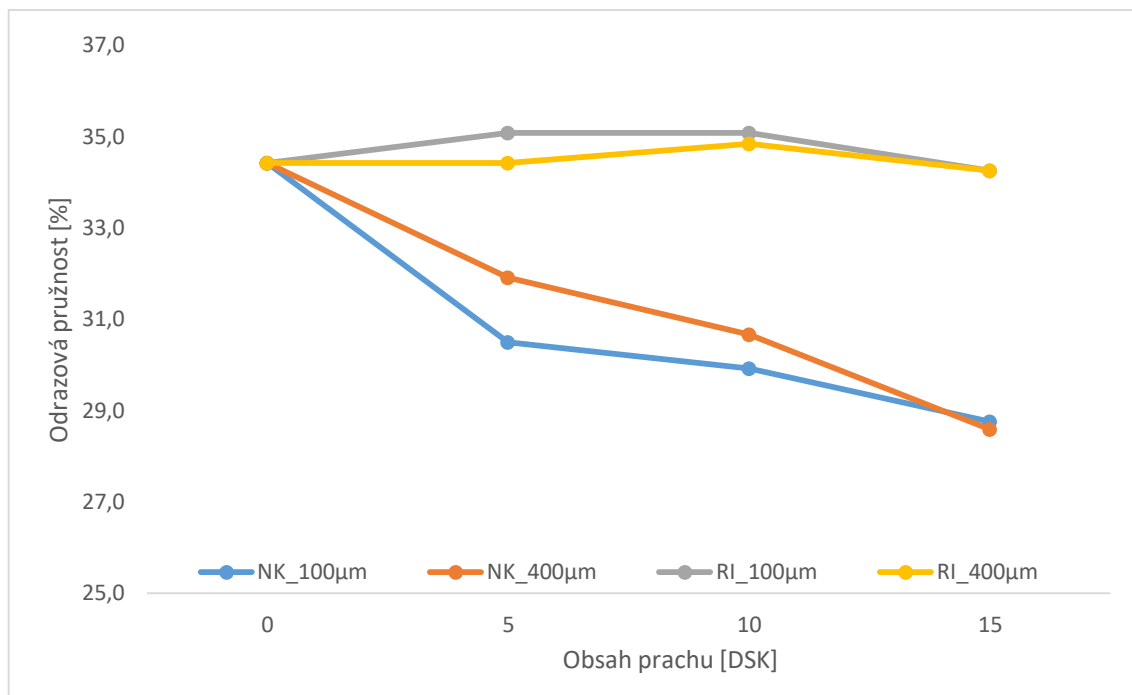
	velikost [µm]	DSK	%	%	%	1 průměr
Nahrazování kaučuku	-	0	33	35	34	34,0
	100	5	30,5	30	30,5	30,3
		10	29	31	30	30,0
		15	29	28	28	28,3
	400	5	32	32,5	31	31,8
		10	31	30	31	30,7
		15	28	29	28	28,3
Reverzibilní inženýrství	100	5	36	34,5	35	35,2
		10	35	33	34	34,0
		15	33	34,5	34	33,8
	400	5	34	34,5	35	34,5
		10	35	34	36	35,0
		15	34	34	35	34,3

Tab. 26 Naměřené hodnoty odrazové pružnosti_2.průměr

	velikost [μm]	DSK				2, průměr	
Nahrazování kaučuku	-	0	36	34	34,5	34,8	
	100	5	31	30	31	30,7	
		10	29	30	30,5	29,8	
		15	28,5	29	30	29,2	
	400	5	32	32	32	32,0	
		10	30,5	32	29,5	30,7	
		15	28,5	28	30	28,8	
	Reverzibilní inženýrství	100	5	34	36	35	35,0
			10	34,5	34	35	34,5
15			35	34	34	34,3	
400		5	34	35	34	34,3	
		10	35	34	35	34,7	
		15	34	34	34,5	34,2	

Tab. 27 Vypočtené hodnoty pro odrazovou pružnost

1. průměr	2. průměr	medián
34,0	34,8	34,4
30,3	30,7	30,5
30,0	29,8	29,9
28,3	29,2	28,8
31,8	32,0	31,9
30,7	30,7	30,7
28,3	28,8	28,6
35,2	35,0	35,1
34,0	34,5	34,3
33,8	34,3	34,1
34,5	34,3	34,4
35,0	34,7	34,8
34,3	34,2	34,3

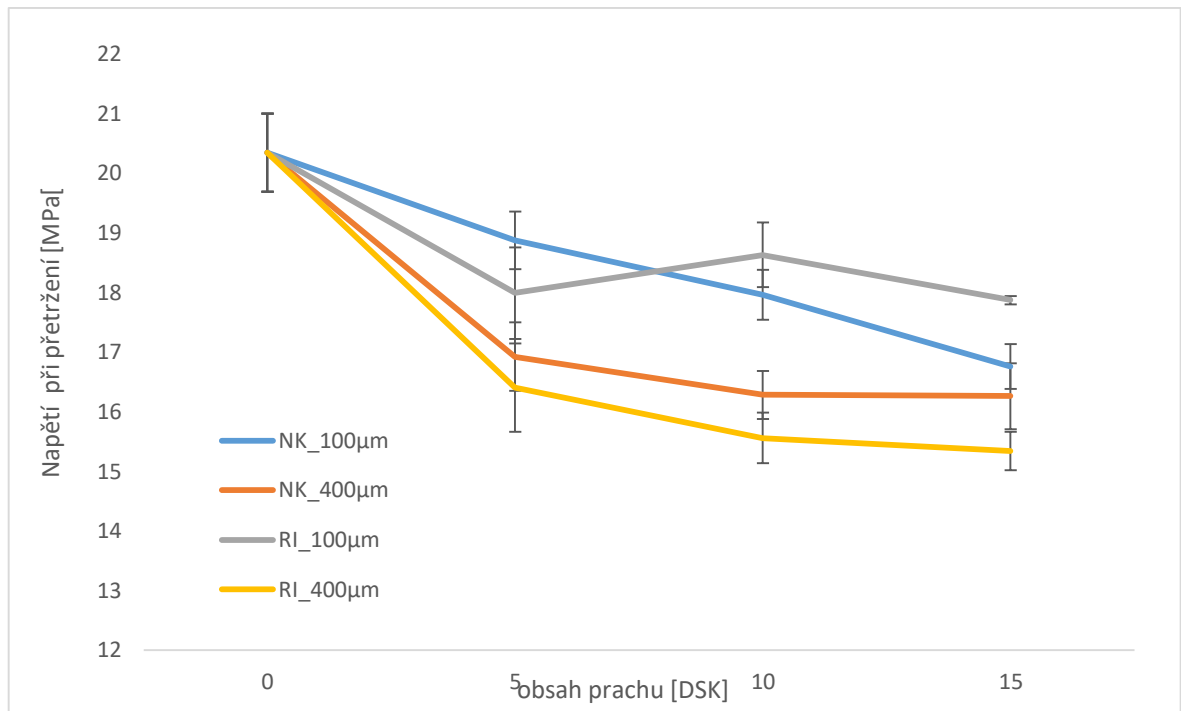


Graf 18 Závíslost odrazové pružnosti na obsahu prachu

5.5 Tahová zkouška

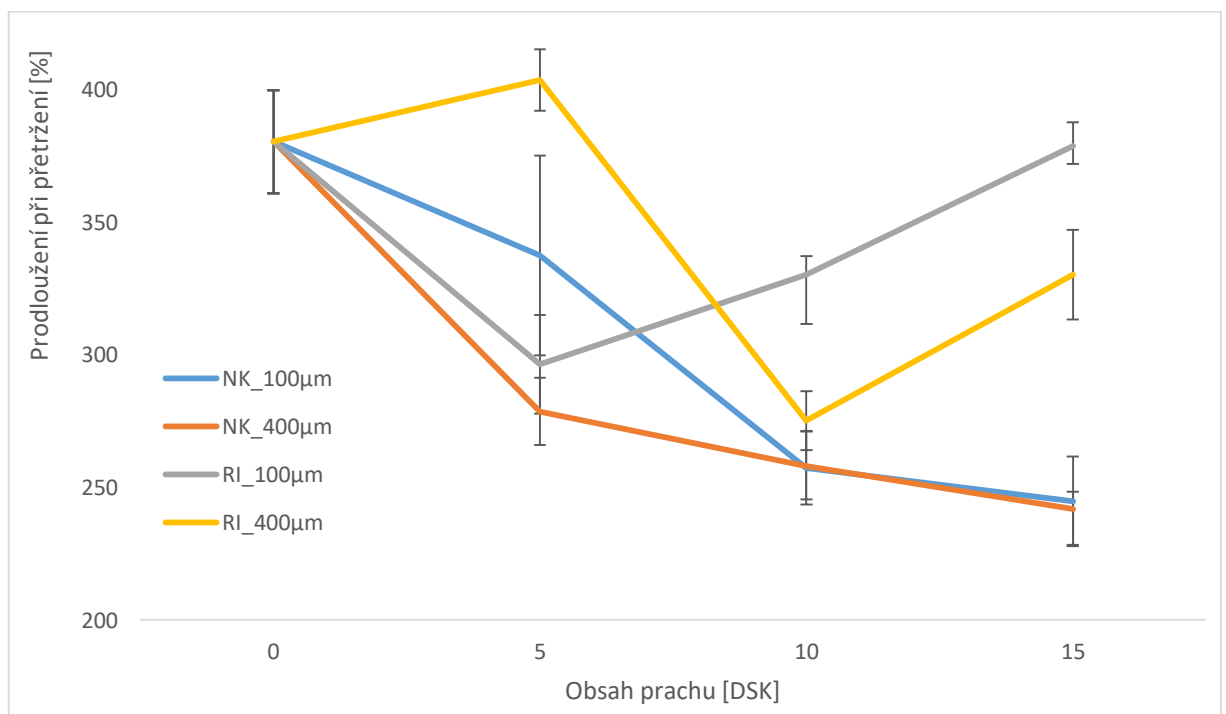
Tab. 28 Naměřené hodnoty z tahové zkoušky

	velikost [µm]	DSK	Break Stress[MPa]	σ [Mpa]	Break Strain[%]	σ [%]	Mod@100% [MPa]	σ [Mpa]
Nahrazování kaučuku	-	0	20,35	0,66	380,36	19,44	2,98	0,30
	100	5	18,88	0,48	337,46	37,75	3,37	0,38
		10	17,96	0,42	257,23	13,72	4,68	0,12
		15	16,76	0,38	244,75	16,97	4,29	0,30
	400	5	16,92	0,58	278,63	12,60	3,86	0,36
		10	16,28	0,40	258,08	13,31	4,37	0,36
15		16,26	0,55	241,74	6,52	4,62	0,30	
Reverzibilní inženýr- ství	100	5	17,99	0,77	296,35	18,60	3,44	0,21
		10	18,63	0,54	330,24	6,85	3,13	0,28
		15	17,87	0,07	378,81	8,93	2,86	0,10
	400	5	16,40	0,74	403,60	11,54	2,13	0,14
		10	15,56	0,42	275,22	11,12	3,29	0,13
		15	15,34	0,32	330,21	16,80	2,87	0,13



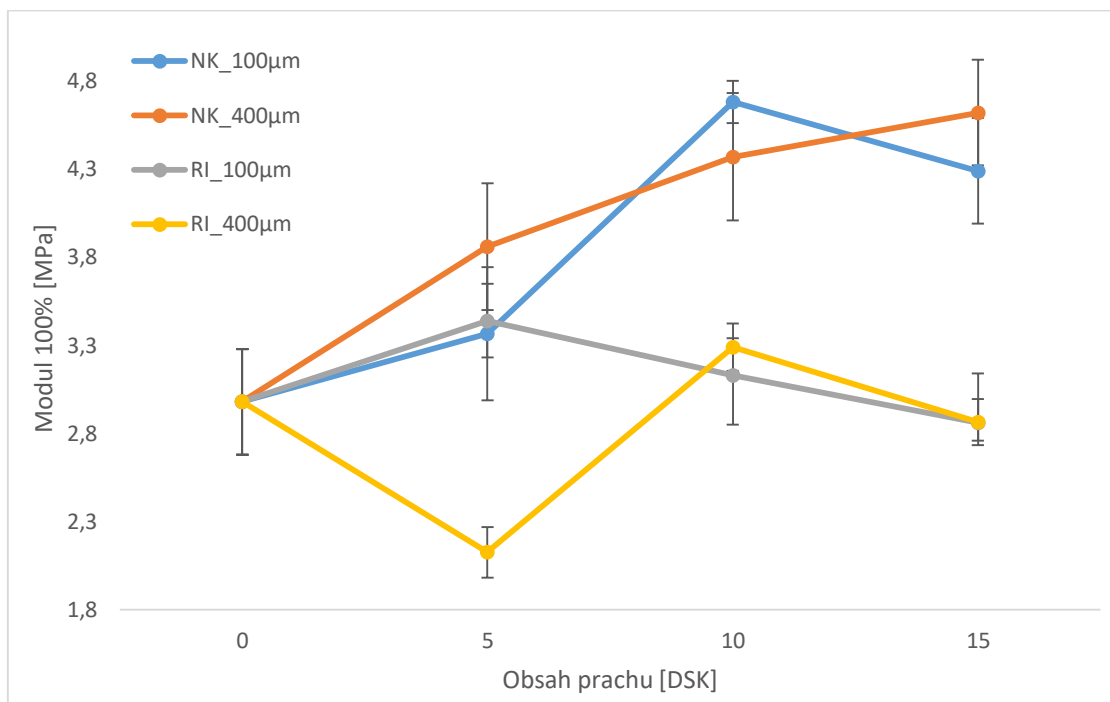
Graf 19 Závislosti napětí při přetržení na obsahu prachu

Na grafu 19 můžeme pozorovat, že s přidávkou pryžového prachu klesá hodnota napětí při přetržení, kromě směsi podle reverzibilního inženýrství s použitím pryžového prachu o velikosti 100 µm. U této směsi dochází k zvýšení napětí u obsahu 10 DSK oproti 5 DSK. Největších hodnot napětí dosahují směsi s pryžovým prachem o velikosti 100 µm.



Graf 20 Závislost prodloužení při přetržení na obsahu pryžového prachu

Graf 20 zobrazuje závislost prodloužení při přetržení na obsahu pryžového prachu, kde můžeme pozorovat odlišnost směsí, kde se nahrazoval pouze kaučuk, od těch, kde se směs odvíjela od zjištěných hodnot složení pryžového prachu. Zatímco u směsí, kde se nahrazoval pouze kaučuk, s rostoucím DSK prachu klesá prodloužení, u směsí podle reverzibilního inženýrství klesá, a pak roste a to u velikosti částic 100 μm při 5 DSK a u 400 μm při 10 DSK, Největší prodloužení při přetržení dosahuje směs bez pryžového prachu.



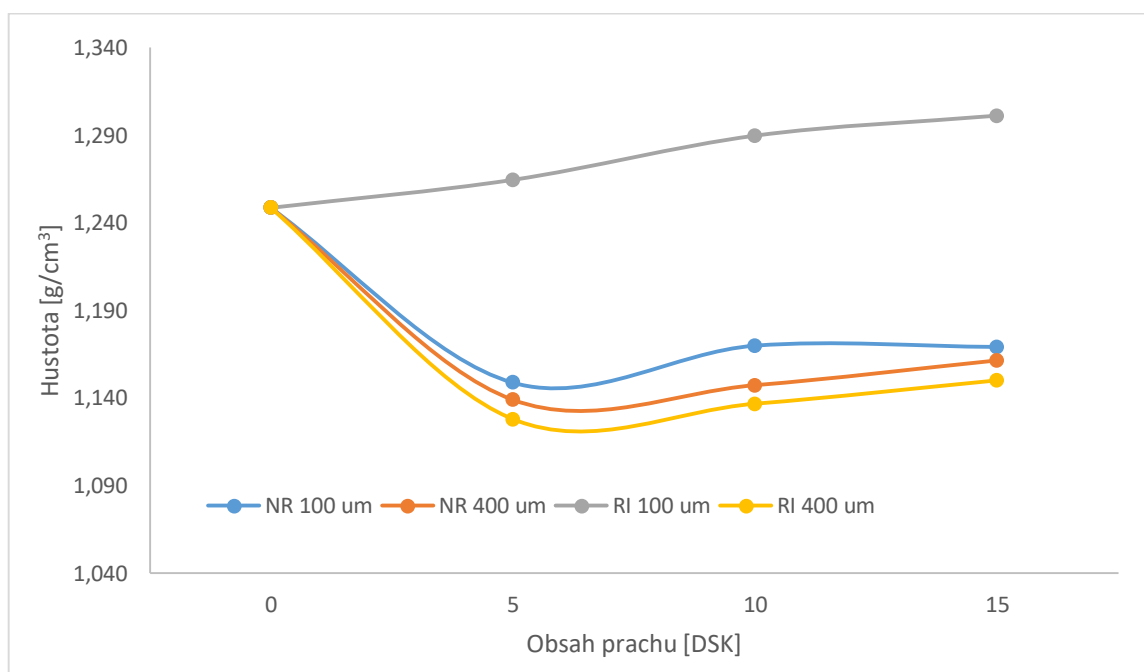
Graf 21 Závislost modulu 100% na obsahu pryžového prachu

Na grafu 21 je zobrazuje závislost napětí při prodloužení vzorků o 100 % na obsahu pryžového prachu. U směsí, kde se prachem nahrazoval pouze kaučuk, s rostoucím obsahem prachu modul 100 stoupá. U zbylých dvou směsích je těžší vypořadovat nějaký trend. Největších hodnot dosahují směsi, u kterých se nahrazoval pouze kaučuk.

5.6 Oděr

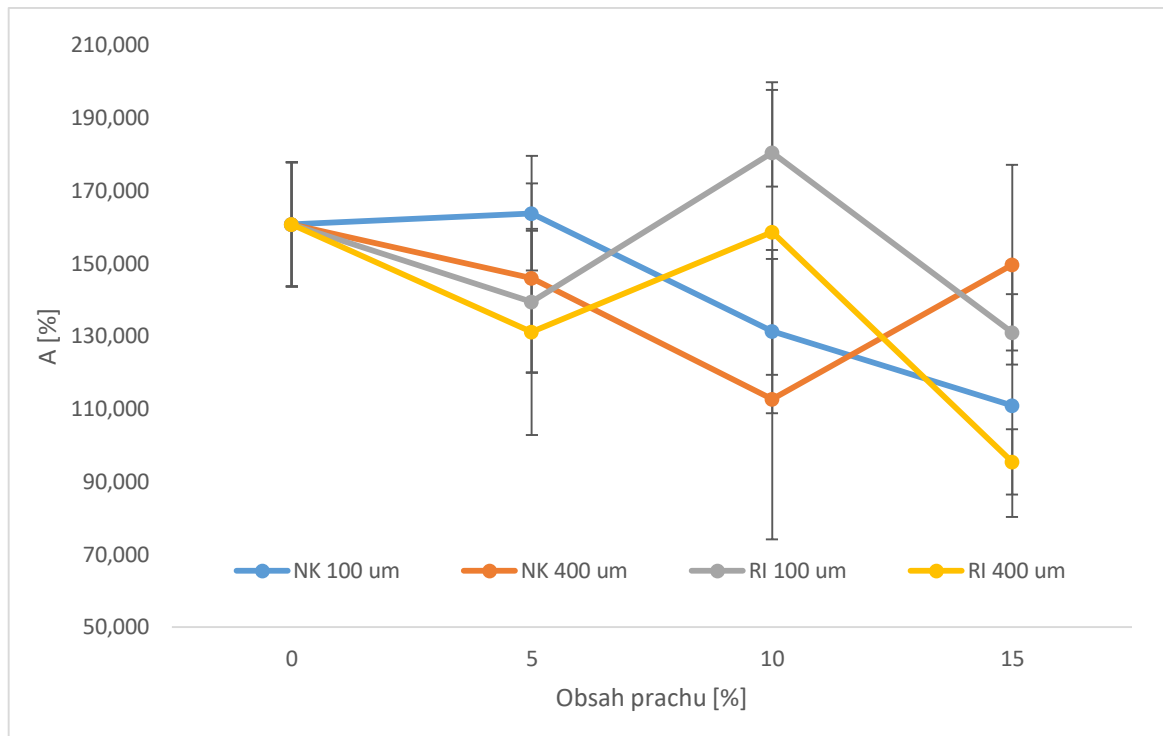
Tab. 29 Vypočtené hodnoty odolnosti proti odírání

	velikost [μm]	DSK	A ₁ [%]	A ₂ [%]	A [%]	σ [%]	ρ [g/cm ³]
	-	0	167,32	154,14	160,73	17,14	1,25
Nahrazování kaučuku	100	5	169,86	157,72	163,79	15,79	1,15
		10	122,69	139,93	131,31	22,42	1,17
		15	99,13	122,69	110,91	30,63	1,17
	400	5	155,96	135,91	145,93	26,07	1,14
		10	97,83	127,53	112,68	38,62	1,15
		15	160,23	139,05	149,64	27,54	1,16
Reverzibilní inženýrství	100	5	132,04	146,99	139,52	19,44	1,26
		10	176,89	184,01	180,45	9,27	1,29
		15	132,97	129,16	131,06	4,94	1,30
	400	5	120,25	142,03	131,14	28,32	1,13
		10	173,61	143,52	158,56	39,13	1,14
		15	98,90	91,96	95,43	9,02	1,15



Graf 22 Závaznosti hustoty na obsahu prachu

Graf 22 znázorňuje závislost hustoty na obsahu pryžového prachu. Hustota u vzorků s přidavkem prachu klesla a s dalším přidavkem prachu nejevila výraznější změny. Jen u směs RI 100μm, u které hustota s přidavkem prachu stoupá, taková odlišnost od chování ostatních směsí může být způsobena špatnou disperzí prachu/plniva.



Graf 23 Závislosti odolnosti proti odírání na obsahu prachu

Odolnost proti odírání je těžké hodnotit, a to z důvodu poměrně velkých směrodatných odchylek, jak je i patrné z grafu 23. U směsi podle reverzibilního inženýrství bylo největších hodnot dosaženo při obsahu prachu 10 DSK, ale u směsi, kde se nahrazoval pouze kaučuk maximální hodnoty byly u 5 DSK.

ZÁVĚR

Sítovou analýzou byla zjištěná distribuce velikosti částic ve vzorku pryžového prachu. Největší množství částic je v 600 – 710 μm , asi 23,8 % z síťovaného vzorku a nejméně je částic o velikosti pod 100 μm , a to asi 0,7 %. Výsledek acetonového extraktu ukazuje, že bylo přítomna, asi 8,7 hmotnostních % část extrahovatelná v acetonu, což bylo asi 16,5 DSK. Což mohou být především voskové uhlovodíky, minerální oleje, nezreagovaná síra nebo i plastifikátory, procesní oleje a nezreagovaná kyselina stearová. Nicméně lze předpokládat, že hlavní složka acetonového extraktu může být při výrobě pneumatik považována za procesní olej, který se obvykle používá k účinnému zapracování plniva sazí a také se používá k úpravě některých mechanických vlastností. FR-IR spektra mají silný pík se středem 1089 cm^{-1} , což ukazuje na přítomnost oxidu křemičitého. Nakonec lze z výsledků dospět k závěr, že směsný vzorek se skládá z NR, SBR a BR, s přibližně 50 DSK sazí, přičemž NR představoval přibližně 70 DSK celkového kaučuku rovnající se 100 DSK. SBR : BR byly v poměru 10:20 u velikosti částic 400 μm a u 100 μm velikých částic byl tento poměr obráceně.

Se zvyšujícím se obsahem roste tvrdost u směsí, tento nárůst je asi o 4 stupně shore A stupnice menší u směsí podle reverzibilního inženýrství než u směsí, kde se nahrazoval prachem pouze kaučuk. Odrazová pružnost klesala s rostoucím obsahem prachu u směsí, kde se nahrazoval pouze kaučuk, avšak tento pokles nebyl znatelný u směsí podle reverzibilního inženýrství, kde se hodnota oproti vzorku bez pryžového prachu moc neměnila. Hodnoty odrazové pružnosti se pohybovaly v rozmezí od 29,9 až po 34,8 %. S rostoucím obsahem prachu u většiny vzorků klesalo napětí i prodloužení při přetržení, avšak modul 100% naopak ve většině případů stoupal. Výsledky tahové zkoušky naznačují špatnou distribuci pryžového prachu ve vzorcích. Při měření oděru byla zjištěna rovněž hustota vzorků, která klesla při plnění 5 DSK oproti směsi bez prachu, ale dále vykazovala menší nárůst. Toto neplatilo pro směsi udělanou podle reverzibilního inženýrství s 100 μm pryžovým prachem, u této směsi jen hustota jen stoupala. U směsí podle reverzibilního inženýrství bylo největších hodnot oděru dosaženo při obsahu prachu 10 DSK, ale u směsí, kde se nahrazoval pouze kaučuk maximální hodnoty byly u 5 DSK. Odolnost proti oděru se pohybovala v rozmezí asi 90 až 180 %, nejnižší hodnota byla u 15 DSK 400 μm a největší hodnota u 10 DSK 100 μm , obě směsi byly podle reverzibilního inženýrství.

Jako vhodnější se jeví nahrazování podle reverzibilního inženýrství, nicméně tento přístup je pro průmyslové využití složitý, a i finančně náročný. Není výhodné dělat v praxi zdlouhavé měření za účelem zjištění složení prachu. Pokud budem brát v potaz pouze směsi, kde se nahrazoval kaučuk lepších hodnot měření dosahuje 100 μm pryžový prach.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Francis, Raju. (2017). Recycling of Polymers - Methods, Characterization and Applications - 5.1 Introduction. John Wiley & Sons. Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt011HZ0I1/recycling-polymers-methods/recycling--introduction-8>
- [2] ROSINA, Štefan. Gumárenská technológia III. Vyd. 1. Trenčín: GC TECH, 2005, ISBN 8096918915.
- [3] Erman, Burak Mark, James E. Roland, Michael C., (2013). Science and Technology of Rubber (4th Edition) Elsevier. Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00BHE5V1/science-technology-rubber/tire-types-performance>
- [4] Formela K., Hejna A., Zedler L., Colom X. (2019). Microwave treatment in waste rubber recycling – recent advances and limitations. Retrieved from <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2019.48>
- [5] Buschow, K.H. Jürgen Cahn, Robert W. Flemings, Merton C. Ilschner, Bernhard Kramer, Edward J. Mahajan, Subhash. (2001). Encyclopedia of Materials - Science and Technology, Volumes 1-11 - Rubber Tires. Elsevier. Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00B7APB8/encyclopedia-materials/rubber-tires>
- [6] Sommer, John G.. (2009). Engineered Rubber Products - Introduction to Design, Manufacture and Testing - 8.1 Introduction. Hanser Publishers. Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt008VLFBE/engineered-rubber-products/introduction>
- [7] PREKOP, Štefan. Gumárenská technológia II. 1. vyd. Trenčín: GC TECH Ing. Pater Gerši, 2003, 374 s. ISBN 80-88914-85-x.
- [8] Stáří a životnost pneumatik. Pneumatiky [online]. 2007-2014 [cit. 2019-02-04]. Dostupné z: <http://www.pneumatiky.cz/info/stari-a-zivotnost-pneumatik.html>,
- [9] Konstrukce pneumatik. Autolexicon.net [online]. 2015 [cit. 2019-02-04]. Dostupné z: <http://cs.autolexicon.net/articles/konstrukce-pneumatiky/>
- [10] Životnost pneumatik. Continental [online]. © 2015 [cit. 2019-02-04]. Dostupné z: http://www.continental.cz/www/pneumatiky_cz_cz/temata/vyber_pneumatiky/mileage_performance_cz.html

- [11] SHEN, M.; LIU, J.; XIN, Z. (2019) Mechanical Properties of Rubber Sheets Produced by Direct Molding of Ground Rubber Tire Powder. *Journal of Macromolecular Science: Physics*, [s. l.]. Retrieve from <http://search.eschost.com/login.aspx?direct=true&db=a9h&AN=134473300&lang=cs&site=ehost-live>.
- [12] D. H. ABANG ISMAWI HASSIM. (2018) The effect of interface morphology in waste tyre rubber powder filled elastomeric matrices on the tear and abrasion resistance. *Network visualisation eXPRESS Polymer Letters*. 13(3), 248–260. DOI: 10.3144.]
- [13] LUCIGNANO, C.; GUGLIEMOTTI, A.; QUADRINI, F. (2012) Compression Moulding of Rubber Powder from Exhausted Tyres. *Polymer-Plastics Technology & Engineering*, Retrieved from <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=a9h&AN=72091239&lang=cs&site=ehost-live>
- [14] ESKANDARI, M.; ARASTOPOUR, H. (2009) Studying the pulverization mechanisms of low-cross-link-density natural rubber with and without carbon black. *Powder Technology*, Retrieved from <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=a9h&AN=36339586&lang=cs&site=ehost-live>
- [15] Datta, S.; Stoček, R.; Kuřitka, I.; Sába, P. (2015) Determination of compounding formulation of cured rubber by reverse engineering, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 55, 1450-1458, ISSN: 00323888\par
- [16] SEGHAR, Saïd, Lucia ASARO, Morena ROLLAND-MONNET a Nourredine AÏT HOCINE. (2019) Thermo-mechanical devulcanization and recycling of rubber industry waste. *Resources, Conservation [online]*. Elsevier. DOI: 10.1016/j.resconrec.2019.01.047. ISSN 09213449.
- [17] Röthemeyer, F.; Sommer, F. (2013) *Kautschuktechnologie*, 3. Edition, Hanser Verlag, Munich.
- [18] ČSN EN ISO 868 (64 0624). *Plasty a ebonit - Stanovení tvrdosti vtláčováním hrotu tvrdoměru (tvrdost Shore)*. 2003.
- [19] ČSN ISO 37 (621436). *Pryž z vulkanizovaných nebo termoplastických kaučuků. Stanovení tahových vlastností*. 2012.
- [20] V,M, Litvinov, P,P, De, (2002) *Spectroscopy of rubbers and rubbery materials*, rapra technology, shawbury, U, K.
- [21] S, Datta, J, Antos, R, Stoczek, (2017) Smart numerical method for calculation of simple general infrared parameter identifying binary rubber blends, *Polym, Test*

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Schéma (A) jedno-šnekového extrudéru pro pulverizaci kaučuků,	13
(B) změna hloubky kanálu [3]	13
Obr. 2 Síly působící na pneumatiku	17
Obr. 3 Požadavky kladené na pneumatiky	18
Obr. 5 Běhoun [9]	21
Obr. 6 Bočnice [9].....	22
Obr. 7 Patka [9].....	23
Obr. 8 Patní lano [9].....	23
Obr. 9 Vyztužený pásek [9]	24
Obr. 10 Nárazník [9]	24
Obr. 11 Polyamidový nárazník [9].....	25
Obr. 12 Vnitřní guma [9].....	25
Obr. 14 Kostra pláště [9]	28
Obr.15 Přístroj na síťovou analýzu.....	32
Obr.16 Extrakční aparatura.....	33
Obr.17 Spektrometr Thermo Scientific Nicolet iS5.....	34
Obr. 18 Přístroj na měření odrazové pružnosti podle Schola	39
Obr.19 Přístroj na měření oděru.....	40
Graf 1 distribuce částic ve vzorku podle velikosti	42
Graf 2 průměrných zisků extraktu při extrakci	43
Graf 3 Spektrum z FTIR pro A_100 μm _1.....	46
Graf 4 Spektrum z FTIR pro A_100 μm _2.....	47
Graf 5 Spektrum z FTIR pro A_400 μm _1.....	47
Graf 6 Spektrum z FTIR pro A_400 μm _2.....	48
Graf 7 Spektrum z FTIR pro A_400 μm _3	48
Graf 8 Spektrum z FTIR pro směs _1	49
Graf 9 Spektrum z FTIR pro A_směs _3.....	49
Graf 10 TG a DTG s hmotnostními procenty R1, R2 a sazí pro 100 μm_1	50
Graf 11TG a DTG s hmotnostními procenty R1, R2 a sazí pro 100 μm_2.....	50
Graf 12 TG a DTG s hmotnostními procenty R1, R2 a sazí pro 400 μm_1	51
Graf 13 TG a DTG s hmotnostními procenty R1, R2 a sazí pro 400 μm_2.....	51
Graf 14 TG a DTG s hmotnostními procenty R1, R2 a sazí pro 400 μm_3.....	52

Graf 15 TG a DTG s hmotnostními procenty R1, R2 a sazí pro směs_1	52
Graf 16 TG a DTG s hmotnostními procenty R1, R2 a sazí pro směs_3	53
Graf 17 Závislosti tvrdosti na obsahu pryžového prachu	55
Graf 18 Závislost odrazové pružnosti na obsahu prachu.....	57
Graf 19 Závislosti napětí při přetržení na obsahu prachu.....	58
Graf 20 Závislost prodloužení při přetržení na obsahu pryžového prachu.....	58
Graf 21 Závislost modulu 100% na obsahu pryžového prachu	59
Graf 22 Závislosti hustoty na obsahu prachu.....	60
Graf 23 Závislosti odolnosti proti odírání na obsahu prachu	61

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Materiálové složení pneumatiky osobního a nákladního auta	18
Tab. 2 Typ použitých elastomerů u různých druhů pneumatik v hmotnostních % ...	19
Tab. 3 Přibližné složení kaučukových směsí v pneumatice	19
Tab. 4 příklady složení běhounu pro osobní automobil	20
Tab. 5 orientační složení běhounu pro osobní automobil v procentech	20
Tab. 6 příklad složení běhounu pro nákladní auto	21
Tab. 7 orientační složení běhounu pro nákladní automobil v procentech	21
Tab. 8 Příklady směsí na vnitřní gumu.....	26
Tab. 9 Příklad složení vnitřní gumy hmotnostních procentech	26
Tab. 10 příklad složení kostry pláště pneumatiky.....	27
Tab. 11 orientační složení kostry pláště v procentech.....	28
Tab. 12 Vzorce pro výpočet hodnot	36
Tab. 13 Složení směsi.....	37
Tab. 14 Složení směsi – nahrazování kaučuku	37
Tab. 15 Složení směsi – podle reverzibilního inženýrství.....	38
Tab. 16 Hodnoty Studentova koeficientů	40
Tab. 17 Naměřené a vypočtené hodnoty z síťové analýzy	41
Tab. 18 Naměřené a vypočtené hodnoty pro extrakci.....	42
Tab. 19 Průměr zisku extraktu - hodnoty pro graf	43
Tab. 20 Koncentrace frakcí SBR a NR	44
Tab. 21 Zjištěné hmotností procenta složek z TGA.....	45
Tab. 22 Vypočtené hodnoty složek v DSK	45
Tab. 23 Složení směsi z reverzibilního inženýrství	54
Tab. 24 Naměřené hodnoty tvrdosti.....	54
Tab. 25 Naměřené hodnoty odrazové pružnosti_1.průměr	55
Tab. 26 Naměřené hodnoty odrazové pružnosti_2.průměr	56
Tab. 27 Vypočtené hodnoty pro odrazovou pružnost	56
Tab. 28 Naměřené hodnoty z tahové zkoušky	57
Tab. 29 Vypočtené hodnoty odolnosti proti odírání	60

