

Vývoj gumárenské směsi pro výrobu konfekčních membrán

Mgr. Bc. Alena Šustková

Diplomová práce
2020



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2019/2020

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE (projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Mgr. Bc. Alena Šustková**
Osobní číslo: **T17338**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**
Forma studia: **Kombinovaná**
Téma práce: **Vývoj gumárenské směsi pro výrobu konfekčních membrán**

Zásady pro vypracování

Diplomová práce se bude zabývat vývojem gumárenské směsi pro povrchovou vrstvu membrán využívaných při konfekci automobilových pláštů. Na tento výrobek jsou kladeny velké požadavky na ohebnost, pevnost a oděruodolnost. Navržená směs by měla přinést vylepšení současného stavu, kdy životnost těchto membrán nepřesahuje stovky výrobních cyklů.

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

Seznam doporučené literatury:

GENT, Alan N. *Engineering with rubber: how to design rubber components*. 3rd ed. Cincinnati: Hanser Publishers, c2012. ISBN 978-1-56990-508-1.

CHANDRASEKARAN, V. C. *Essential rubber formulary: formulas for practitioners*. Norwich, NY: William Andrew Pub., c2007. PDL handbook series. ISBN 978-0-8155-1539-5.

Vedoucí diplomové práce: **prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.**
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce: **2. ledna 2020**

Termín odevzdání diplomové práce: **15. května 2020**

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

doc. Ing. Tomáš Sedláček, Ph.D.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 17. února 2020

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně

.....

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

(1) Vysoká škola 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). Odpirá-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

Diplomová práce je zpracována na dvě hlavní části, a to na teoretickou část a praktickou část. Teoretická část se zabývá gumárenskými směsmi. V první kapitole je uvedeno, z jakých komponent se gumárenská směs nejčastěji skládá. Ve druhé kapitole lze najít shrnutí nejčastějších zkoušek, které se na směsích provádějí. Poslední kapitola teoretické části shrnuje využití směsi FO ve výrobě firmy AGT s.r.o., která byla testována v rámci této diplomové práce. V praktické části jsou pak uvedeny výsledky zkoušek této směsi a navržena nová gumárenská směs, která by mohla být náhradou dané směsi v praxi.

Klíčová slova: kaučuk, gumárenské přísady, gumárenská směs, mechanické zkoušky, infračervená spektroskopie, termogravimetrická analýza, diferenční skenovací kalorimetrie

ABSTRACT

The master thesis consists of two main parts, the theoretical and the practical part. The theoretical part concerns rubber mixtures. The first chapter introduces the components of which the rubber mixture is most frequently composed. In the second chapter can be found a summary of the most prevalent testings which are being done on the mixtures. The last chapter of the theoretical part summarizes the utilization of the FO mixture in the production of the AGT s.r.o. company. Testing of this mixture is also involved in this master thesis. The practical part presents the results of these testings and introduces a new rubber mixture which can be used as a substitute for the rubber mixture discussed above.

Keywords: rubber, rubber ingredients, rubber mixture, mechanical testing, infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry

Poděkování

Ráda bych poděkovala mé rodině, kamarádům a známým, za podporu v celém průběhu mého studia. Děkuji také mému vedoucímu prof. Ing. Romanu Čermákovi Ph.D. za odborné vedení a Ing. Davidu Jaškovi za pomoc při vypracování mé diplomové práce. Děkuji firmě AGT s.r.o. a jejím zaměstnancům za ochotu, materiály a rady, které mi poskytli.

Také děkuji firmě 5M s.r.o. a jejím zaměstnanců za pomost při vypracování diplomové práce co se týká cenných rad a využití laboratorního zázemí.

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

OBSAH

| | |
|--|-----------|
| ÚVOD | 10 |
| I TEORETICKÁ ČÁST | 11 |
| 1 GUMÁRENSKÉ SMĚSI | 12 |
| 1.1 KAUČUK..... | 12 |
| 1.1.1 Přírodní kaučuk | 13 |
| 1.1.2 Syntetické kaučuky | 13 |
| 1.2 PLNIVA..... | 14 |
| 1.2.1 Saze | 14 |
| 1.2.2 Světlá plniva..... | 15 |
| 1.3 VULKANIZAČNÍ SYSTÉM..... | 15 |
| 1.3.1 Vulkanizační činidla..... | 15 |
| 1.3.2 Aktivátory vulkanizace | 16 |
| 1.3.3 Retardéry vulkanizace | 16 |
| 1.3.4 Urychlovače vulkanizace | 16 |
| 1.3.5 Vulkanizace..... | 17 |
| 1.4 ZMĚKČOVADLA | 18 |
| 1.5 ANTIDEGRADANTY..... | 18 |
| 1.5.1 Antioxidanty..... | 18 |
| 1.5.2 Antiozonanty | 18 |
| 2 ZKOUŠKY | 20 |
| 2.1 CHEMICKÉ ZKOUŠKY | 20 |
| 2.2 MECHANICKÉ ZKOUŠKY | 21 |
| 2.2.1 Stanovení tvrdosti (Shore A)..... | 22 |
| 2.2.2 Stanovení odrazové pružnosti | 22 |
| 2.2.3 Zkouška tahem | 23 |
| 2.3 ANALÝZY INSTRUMENTÁLNÍMI METODAMI | 24 |
| 2.3.1 Diferenciální skenovací kalorimetrie | 24 |
| 2.3.2 Termogravimetrická analýza..... | 25 |
| 2.3.3 Infračervená spektroskopie | 25 |
| 3 VYUŽITÍ GUMÁRENSKÉ SMĚSI FO VE FIRMĚ AGT S.R.O. | 27 |
| 3.1 LISOVANÉ VÝROBKY | 27 |
| 3.2 POGUMOVANÉ VÁLCE..... | 28 |
| 3.3 MEMBRÁNY | 30 |
| II PRAKTICKÁ ČÁST | 33 |
| 4 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE | 34 |
| 5 ANALÝZA GUMÁRENSKÉ SMĚSI | 35 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 5.1 | HOŘLAVOST | 35 |
| 5.2 | ROZPUSTNOST | 36 |
| 5.3 | STANOVENÍ HUSTOTY HYDROSTATICOU METODOU | 36 |
| 5.4 | LISOVÁNÍ VZORKŮ | 38 |
| 5.5 | STANOVENÍ TVRDOSTI..... | 39 |
| 5.6 | STANOVENÍ ODRAZOVÉ PRUŽNOSTI..... | 40 |
| 5.7 | ZKOUŠKA TAHEM | 42 |
| 5.8 | DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE (DSC) | 46 |
| 5.9 | TERMOGRAVIMETRICKÁ ANALÝZA (TGA)..... | 48 |
| 5.10 | INFRAČERVENÁ SPEKTROMETRIE | 51 |
| 6 | NÁVRH NOVÉ GUMÁRENSKÉ SMĚSI | 55 |
| | ZÁVĚR | 58 |
| | SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY..... | 59 |
| | SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK..... | 65 |
| | SEZNAM OBRÁZKŮ | 67 |
| | SEZNAM TABULEK..... | 68 |
| | SEZNAM PŘÍLOH..... | 69 |

ÚVOD

Počátky gumárenského průmyslu sahají několik staletí do minulosti, kdy indiánští domorodci používali kaučuk k výrobě míčů sloužící k hrám, které měly náboženský podtext. Od nich se kaučuk dostal do Evropy roku 1496 s výpravou Kryštofa Kolumba. Tuto informaci popsal ve svém díle Antonio de Herrera y Tordesillas, španělský historik. Až několik staletí na to, roku 1803, byly založeny v Paříži první továrny zpracovávající kaučuk, jejichž hlavním sortimentem byly šle a podvazky. V té době ještě neznali síťování kaučuku, a tak se v létě stávalo, že guma měkla a byla lepivá. Naopak v zimě docházelo k jejímu tuhnutí a křehnutí. Proto se tyto výrobky velké oblibě netěšily. [1, 2, 3]

Opravdové počátky a základ gumárenství položili roku 1839 Charles Goodyear společně s Nathanielem Haywardem. Téhož roku získali patent za postup modifikace kaučuku na základě impregnace gumových výrobků roztoky síry. Tyto výrobky byly časem znehodnoceny zápachem výrobků a nepoužitelností v chladném počasí. Výzkum pokračoval dále, a ještě téhož roku Goodyear zjistil zlepšení vlastností kaučuku v roztavené síře, a nakonec roku 1844 získal Goodyear další patent, v němž popsal vulkanizaci kaučuku sírou. [1, 4]

Dalšími průlomovými okamžiky bylo např. vynalezení bezdušové pneumatiky Johnem Dunlopem nebo syntetického kaučuku. Velmi nápomocna rozvoji tohoto průmyslu byla i 1. světová válka, kdy se kvůli nedostatku přírodního kaučuku masově začalo využívat právě syntetického kaučuku. Od té doby v gumárenském průmyslu došlo k velkému pokroku a stále dochází k vývoji nových a nových materiálů. [1]

I tato diplomová práce se zabývá vývojem nové gumárenské směsi a to takové, která by v budoucnu mohla nahradit směs označovanou FO u firmy Asociace gumárenské technologie s.r.o., která ji využívá jako svrchní vrstvu pro výrobu konfekčních membrán. Nová gumárenská směs by měla splňovat dané parametry pevnosti, ohebnosti a odolnosti proti otěru. Zda je navrhovaná směs použitelná pro dané účely se však zjistí jedině tak, že z ní vyrobí daný výrobek a ten se vyzkouší v plném provozu. Jsou známy pouze orientační výsledky z testované směsi získané analytickými zkouškami, kterým by se měla nově navrhovaná směs alespoň blížit.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 GUMÁRENSKÉ SMĚSI

Aby vulkanizáty měly požadované vlastnosti, přidávají se ke kaučuku (matrice gumárenských směsí) různé přísady a chemikálie. Lze použít i více druhů kaučuků v jedné gumárenské směsi za předpokladu, že jsou tyto kaučuky dobře mísitelné, což jsou např. přírodní kaučuk (NR), butadienový kaučuk (BR), styren-butadienový kaučuk (SBR), butyl kaučuk (IIR), které se používají při výrobě pneumatik. Spolu lze použít i navzájem nemísitelné kaučuky za předpokladu, že se použijí dispergační přísady. [5, 6]

Jak už z názvu kapitoly vyplývá, gumárenská směs je soubor složek, jejichž správný poměr dává ve výsledku požadované vlastnosti výrobku. Tato směs se skládá z matrice, kterou tvoří kaučuk, a z dalších přísad. [7]

Složky, které tvoří gumárenskou směs jsou:

- Kaučuk – přírodní, syntetický, směs přírodního a syntetického, případně s částí regenerátu
- Plniva – s účinkem ztužujícím, poloztužujícím či neztužujícím, nejčastěji saze nebo jiné látky zpravidla anorganického původu
- Vulkanizační činidlo
- Vulkanizační aktivátory a retardéry
- Vulkanizační urychlovače
- Změkčovadla
- Antidegradanty – přísady pro ochranu vůči UV záření, ozónu, kyslíku, stárnutí atd.

Gumárenské směsi mohou obsahovat také další přídavné látky, jako jsou pigmenty, retardéry hoření nebo další neobvyklé zpracovatelské přísady, jako jsou např. nadouvadla, maziva, antibakteriální látky a další. [8]

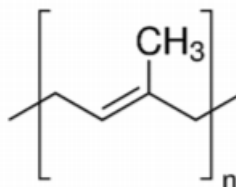
1.1 Kaučuk

Kaučuk je polymer řadící se mezi elastomery, který lze převést z lineárního stavu do rovnoměrně zesíťovaného stavu pomocí chemické reakce. Tato chemická reakce se nazývá síťování nebo vulkanizace. Elastomerem se rozumí každý polymer, který je lineární a lze jej při běžné teplotě značně deformovat i malou silou, přitom nedochází k jeho porušení. Elastomer vykazuje tzv. kaučukovou elasticitu a kromě kaučuků, u kterých se rozlišuje přírodní kaučuk

(NR) a syntetické kaučuky, se k elastomerům řadí i např. polyizobutylen, měkčený polyvinylchlorid a další. [3]

1.1.1 Přírodní kaučuk

Přírodní kaučuk je získáván z tropického stromu *Hevea brasiliensis* v podobě latexu, který se sráží kyselinou (mravenčí nebo octovou). Čerstvý latex je míza, která vytéká ze stromů po naříznutí kůry stromu. Ve skutečnosti se jedná o koloidní disperzi *cis*-1,4-polyisoprenu (Obr. 1) **Obrázek 1: Vzorec přírodního kaučuku (*cis*-1,4-polyisopren) ve vodném prostředí za přítomnosti dalších látek jako lipidů, proteinů a sacharidů, které jsou zde obsaženy jen v malém množství. U přírodního kaučuku je důležitý obsah nečistot, který dělí kaučuk na několik jakostí, jímž odpovídá cena. [7, 9, 10]**



Obrázek 1: Vzorec přírodního kaučuku (*cis*-1,4-polyisopren) [10]

Přírodní kaučuk má spoustu výhod jako např. odolnost vůči anorganickým chemikáliím, široký rozsah tvrdosti, nízkou trvalou deformaci v tlaku nebo vysokou pevnost. Nevýhodou je, že není odolný vůči organickým chemikáliím a ropě, málo je odolný ozónu a použití je omezeno do teplot 75 °C až 100 °C. Nejčastější využití je pro výrobu jednoduchých těsnění, pásů pro pásové dopravníky nebo pneumatik pro nákladní automobily. [11]

1.1.2 Syntetické kaučuky

Chování syntetických kaučuků je dosti podobné přírodnímu kaučuku. Většina těchto kaučuků se vyrábí pomocí roztokové či emulzní polymerace. Občas se využívají obě metody k zajištění charakteristických výhod, které plynou z dané polymerace. Většina polymerů vyrobených roztokovou polymerací vykazuje úzkou distribuci molekulové hmotnosti, vulkanizát má lepší fyzikální vlastnosti, avšak horší kalandrovatelnost. Zato u emulzní polymerace se získává kaučuk se širokou distribucí molekulové hmotnosti, ale kalandrovatelnost je lepší oproti kaučukům vyrobených roztokovou polymerací. Mezi typické zástupce syntetických kaučuků patří např. butadienový kaučuk (BR) a styren-butadienový kaučuk (SBR). Isoprenový kaučuk (IR) je syntetická forma přírodního kaučuku. Pro speciální aplikace, kde

je důležitá např. dlouhodobá zvýšená odolnost proti oxidaci nebo botnání, se používají speciální druhy syntetických kaučuků. Zástupci těchto speciálních kaučuků jsou např. ethylen-propylenový kaučuk (EPM), ethylen-propylen-dienový kaučuk (EPDM) nebo chloroprenový kaučuk (CR).

1.2 Plniva

Plniva jsou nedílnou součástí gumárenských směsí, bez kterých by některé kaučuky (např. SBR) byly nepoužitelné. Jedná se o pevné látky, které mění chemické nebo fyzikální vlastnosti výsledných materiálů. Při použití většího množství plniv dochází ke změně téměř všech vlastností, jako je tvrdost, pevnost, hustota, strukturní pevnost apod. Díky tomu se upravuje zpracovatelnost gumárenské směsi i cena materiálu, která hraje velkou roli. Velký vliv má nejen množství plniva, ale i typ plniva. Ovlivnění vlastností gumárenské směsi je možné odhadnout díky charakteristikám plniv, jako je velikost primárních částic, struktura agregátů, velikost povrchu a povrchová aktivita. Velikost částic nadále rozděluje plniva na aktivní (částice 0,01 μm až 0,1 μm), poloztužující (částice 0,1 μm až 1 μm) a neaktivní (částice 1 μm až 10 μm). [8]

1.2.1 Saze

Saze jsou jako plnivo složeny převážně z čistého uhlíku. Primární částice mají sférický tvar. Ty se nadále prostorově spojují a vytváří tak agregáty a aglomeráty. Saze obsahují i malý podíl kyslíku a vodíku. Kyslík je nejčastěji obsažen ve formě karboxylových, fenolických a dalších funkčních skupin, a čím více kyslíku je v sazech obsaženo, tím více jsou saze kyselější. Výsledkem toho je zpomalení sírné vulkanizace. [13]

Saze se průmyslově získávají pomocí řízeného nedokonalého spalování či tepelného rozkladu organických látek – zejména uhlovodíků. Jsou to látky schopné pohlcovat světelné a UV záření díky své barvě. Nejčastější použití sazí je jako plnivo při výrobě pneumatik a vodivá přísada do elektricky vodivých dílů. Saze lze rozdělit podle způsobu výroby, a to na:

- Kanálové
- Retortové
- Termické [13, 14, 15]

1.2.2 Světlá plniva

Světlá plniva jsou často označována jako minerální plniva. Mají různé chemické složení, ale i různý ztužující účinek, který závisí na tvaru a distribuci velikostí částic. Plniva, která mají kulovitý tvar částic, mají menší ztužující účinek než plniva, které mají větší tvarový faktor. Zároveň plniva, která mají širokou distribuci velikostí částic, dávají gumárenskou směs s nižší viskozitou oproti plnivům, která mají úzkou distribuci velikostí částic. Důležitou roli hraje také povrch částic plniv, kdy mezi povrchem kaučuku a plniva dochází ke spojení různými vazbami, přičemž nejsou vyloučeny ani chemické reakce vůči dalším složkám směsi. Příkladem světlých plniv jsou např. různé formy oxidu křemičitého SiO_2 (silika – srážený oxid křemičitý, pyrogenní SiO_2 , křemelina, mletý křemen), uhličitany (mletý vápenec, křída, srážený uhličitán vápenatý CaCO_3), křemičitany (slída, kaolín) nebo sírany (síran barnatý BaSO_4). [13, 14, 15]

1.3 Vulkanizační systém

Vulkanizační systém je tvořen vulkanizačním činidlem, aktivátorem a urychlovačem vulkanizace.

1.3.1 Vulkanizační činidla

Jako vulkanizační činidla se označují látky, které jsou schopny za pomoci chemické reakce vytvářet příčné vazby mezi řetězci kaučuku. V určité míře má tuto schopnost celá řada látek. Kromě síry se používají např. peroxidy, oxidy kovů, reaktivní pryskyřice, donory síry (polysulfidy a organické disulfidy) nebo také selen a telur. I přes objevy nových vulkanizačních činidel spojených s novými syntetickými kaučuky, zůstala síra jako nejpoužívanější vulkanizační činidlo. V gumárenském průmyslu se používají dva typy síry. [16, 17]

Prvním typem je krystalická přírodní mletá síra S_8 . Atomy síry tvoří tzv. osmičlenné kruhy. Nevýhodou použití tohoto typu síry je tzv. vykvétání, což je migrace síry k povrchu při dlouhodobém skladování gumárenských směsí. Druhým typem síry je polymerní neboli nerozpustná síra. Jedná se o lineární řetězec, jehož relativní molární hmotnost je pohybuje v rozmezí 100 kg/mol do 300 kg/mol. S kaučuky je dobře snášitelná a nevykvétá na povrch. Při dosažení vulkanizační teploty dochází k rychlé depolymerizaci a následně dochází ke stejné reakci jako u krystalické síry. [18]

1.3.2 Aktivátory vulkanizace

Aktivátory vulkanizace se přidávají do směsi kvůli zvýšení síťovací účinnosti, jelikož síra je vulkanizačním činidlem velmi slabým. Jako aktivátory se používají nejčastěji oxidy kovů jako:

- Oxid zinečnatý ZnO
- Oxid hořečnatý MgO
- Oxid vápenatý CaO
- Oxid kademnatý CdO

V praxi se lze nejčastěji setkat se směsí ZnO a kyselinou stearovou, případně rovnou se stearamem zinečnatým používaným pro transparentní směsi. Samotný oxid zinečnatý neplní pouze funkci aktivátoru vulkanizace. Používá se taktéž jako bílý pigment, u některých kaučuků jako vulkanizační činidlo a dříve se používal jako plnivo, ale díky vysoké ceně se v současné době za tímto účelem nepoužívá. [16, 19]

1.3.3 Retardéry vulkanizace

Retardéry vulkanizace se používají proto, aby nedocházelo k předčasnému navulkanizování během míchání a dalšího zpracování. Používají se v gumárenských směsích, které obsahují urychlovače vulkanizace nebo vysoce aktivní vulkanizační přísady. Retardéry zpomalují proces vulkanizace, ale zároveň při zpracování zvyšují bezpečnost směsí. Nejčastěji jsou to látky kyselého charakteru anorganického nebo organického původu. Příklady retardérů vulkanizace jsou kyselina maleinová, adipová, sebaková, oxid olovnatý nebo kalafuna. [16, 19]

1.3.4 Urychlovače vulkanizace

Zefektivnění vázání síry a zrychlení vulkanizace mají za úkol urychlovače vulkanizace. Ve výsledku má pryž lepší odolnost vůči teplu nebo proti měknutí při stárnutí a nadměrnému zahřívání. Další výhody jsou např. snížení trvalé deformace, zvýšení tepelné stability, menší tendence k reverzi. Při použití urychlovačů se doba, za kterou proběhne vulkanizace, zkrátí na minuty až desítky minut z původní doby, což může být i několik hodin. Lze také snížit teplotu vulkanizace za použití rychlých urychlovačů nebo ultraurychlovačů. Urychlovače lze rozdělit podle rychlosti, a to na pomalé, kde řadíme guaniny a aminy, rychlé, jako třeba thiazoly a sulfonamidy, a velmi rychlé, jako např. thiuramy, thiuramsulfidy či kombinace

urychlovačů. Poslední kategorií jsou udraurychlovače, kam řadíme dithiokarbamáty nebo xanthogenáty. [16, 17]

1.3.5 Vulkanizace

Pro dosažení požadovaných vlastností pryží se používá proces zesíťování. Jestliže je síťování prováděno pomocí síry nebo sloučenin síry, je tento proces nazýván vulkanizací. Historicky vulkanizace znamenala ohřev pryže se sírou a bílým olovem (zásaditá komplexní sůl uhličitanu olovnatého - $2 \text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$). [20]

Pochopením mechanismu a struktury zesíťování je nezbytné pro optimalizaci produktu a snižování nákladů na výrobu. Principem těchto síťovacích mechanismů se zabývalo a stále zabývá nespočet studií, při kterých jsou využity různé instrumentální techniky jako např. plynová chromatografie (GC), hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů (SIMS), DSC, ESR a další. [20]

Jestliže se na síťování podíváme z chemického hlediska, respektive z hlediska organických reakcí, může být proces síťování zařazen do adičních, substitučních nebo eliminačních reakčních mechanismů, kdy ve výsledku může celý proces zahrnovat dva nebo dokonce všechny tři mechanismy. [20]

Mechanismus vulkanizace pomocí síry dodnes nebyl úplně objasněn i přesto, že tato vulkanizace byla objevena před více než 150 lety. Ve skutečnosti je jedním ze základních problémů to, jestli převažuje reakční cesta prostřednictvím radikálových nebo iontových meziproductů, případně obou meziproductů. Reakční mechanismus je velmi komplikovaný. Mnoho specifických detailů, hlavně mechanismů jednotlivých reakcí, zůstává nevyjasněno, případně jsou ve sporu. [20]

Síťování pomocí peroxidů je důležité zejména pro nasycené elastomery, které nemohou být zesíťovány jinými typy vulkanizačních činidel. Pro síťování většiny typů elastomerů lze použít celou řadu peroxidů, jejichž mechanismus síťování je oproti vulkanizaci sírou relativně jednoduchý. Některé výhody síťování pomocí peroxidů jsou:

- Krátká doba síťování
- Jednoduché složení
- Dobrá odolnost vůči stárnutí
- Možnost použití pro transparentní kaučuky

Lze jmenovat i některé z nevýhod při použití peroxidů. Např. drahé síťovací činidlo, nízká mechanická pevnost, u kaučuků možná reakce antioxidantů s radikály vygenerovanými peroxidy a další. [20]

1.4 Změkčovadla

Jako změkčovadla se používají nízkomolekulární látky, nejčastěji kapalné oleje, které vznikají jako destilační zbytky při zpracování ropy či uhelných dehtů. Do gumárenských směsí se přidávají kvůli lepší zpracovatelnosti, kdy snižují mezimolekulární síly a zvyšují plasticitu kaučuku a současně u vulkanizátů snižují modul a tvrdost. U použitého kaučuku způsobují snížení teploty skelného přechodu T_g . [14]

Pro nepolární kaučuky se používají jako změkčovadla minerální oleje, které se dělí na parafinické, aromatické a naftenické. Syntetická změkčovadla jsou používána zejména pro polární kaučuky, které jsou s minerálními oleji špatně mísitelné. Jejich cena je sice vyšší, nicméně postačí menší množství. Syntetická změkčovadla jsou např. chlorované uhlovodíky, esterová a etherová změkčovadla, chlorované parafíny nebo polymerní změkčovadla. [5]

1.5 Antidegradanty

Tyto přísady se do gumárenských směsí přidávají, aby se zabránilo nechtěnému stárnutí hotových výrobků. Bez antidegradantů by docházelo ke změnám vlastností sítě vlivem oxidačních procesů při mechanickém či tepelném namáhání. Nejčastěji se používají antioxidanty a antiozonanty. [9, 10]

1.5.1 Antioxidanty

Antioxidanty chrání výrobek před účinky kyslíku. Jsou to látky, které se samy oxidují a vznikají tak produkty, které neinicují další degradační procesy a jsou poměrně stálé. Každý kaučuk má jinou odolnost vůči kyslíku, obecně však platí, že je kyslíkem snadněji napadán kaučuk, který má ve svém hlavním řetězci dvojně vazby. [9, 10]

1.5.2 Antiozonanty

Antiozonanty plní svoji úlohu na povrchu výrobku, kde se dostávají do styku s ozonem, který neproniká do hloubky. Druh antiozonantu se volí podle použití výrobku, kdy záleží na

tom, jakému namáhání bude konečný výrobek vystaven. Nevýhodou je, že antiozonanty dosti často mění výslednou barvu materiálu. [9, 10]

2 ZKOUŠKY

Zkoušky slouží ke zjišťování informací o určitém materiálu. Pokud je látka neznámá, nejčastěji se začínají zjišťovat informace pomocí chemických zkoušek. Nejméně důležité jsou i informace, které lze zjistit pomocí smyslů (zrak, čich, hmat). Elementární analýza neposkytuje podrobnější informace, například o vnitřním uspořádání molekul atd. K takovým analýzám už jsou zapotřebí složitější přístroje. Mezi instrumentální analýzy se mohou řadit např. infračervená spektroskopie (IČ), plynová chromatografie (GC), vysokoúčinná kapalinová chromatografie (HPLC), diferenční skenovací kalorimetrie (DSC), termogravimetrická analýza (TGA) a další. Důležité vlastnosti lze zjistit pomocí mechanických zkoušek, jako je stanovení tvrdosti, odrazové pružnosti, zkouška tahem a další. Všechny tyto zkoušky se však do určité hloubky prolínají. [20, 21, 22]

2.1 Chemické zkoušky

K analýze polymerů a hodnocení jejich kvality jak z chemického, tak technologického pohledu, se využívají speciální zkoušky a testy. Získané výsledky jsou nápomocné při určení totožnosti neznámého polymeru nebo materiálu výsledného produktu. V chemické analýze hrají důležitou roli netradiční testy pro rychlou orientaci. Mezi tyto netradiční testy patří např. chování polymeru při vložení do plamene, chování při pyrolýze a další. [21, 22]

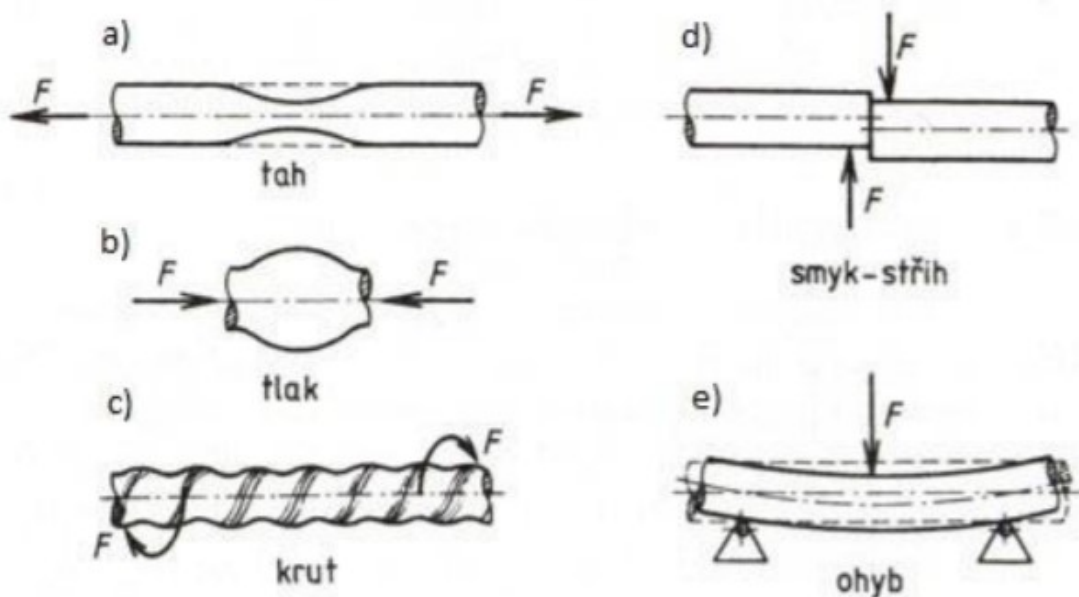
První informace o polymeru lze zjistit z konzistence, barevnosti nebo čirosti. Už na začátku je možné odhadnout, zda se polymer řadí mezi elastomery, termoplasty nebo reaktoplasty. Následně lze polymer vložit do plamene, kdy je možno pozorovat zbarvení plamene, samozhášivost a čadivost. Polymery obsahující benzenové jádro jsou hodně čadivé, polyethylen je cítit po parafínu, polypropylen má aromatickou vůni. [21, 22]

Rozpustnost a případné botnání vzorku pro zjištění jeho polaritě se zkouší ve zvolených rozpouštědlech, nejčastěji se u plastů na začátek volí voda a tetrachlormethan. Orientačně lze také určit hustotu materiálu. Po ponoření granulátu polymeru do vody lze zjistit, zda se jedná o polyolefin či nikoliv. Podle hustoty se může zvolit i jiná kapalina, než je voda a pozoruje se, jestli granulát plave nebo se ponoří. [21, 22]

Fyzikální konstanty, které se určují, bývají nejčastěji hustota polymeru, bod tání či rozmezí teplot tání. Pomocí instrumentálních metod lze určit teplotu skelného přechodu a další fyzikální konstanty. Elementární analýzou a specifickými barevnými reakcemi lze potvrdit či vyvrátit přítomnost prvků [21, 22]

2.2 Mechanické zkoušky

Hotové výrobky v praxi musí odolávat základním namáháním, jako je ohyb, tlak, tah, krut nebo stříh (Obr. 2). Nejčastěji je to však kombinace více namáhání. Proto je nutné, aby materiál, ze kterého je výrobek zhotoven, měl dané vlastnosti, jako je tvrdost, pevnost, tvárnost, pružnost, otěr a další. Velký vliv na tyto vlastnosti má teplota, která zapříčiňuje změnu krystalické struktury materiálu a s tím i mechanických vlastností. [23, 24]



Obrázek 2: Způsoby namáhání [24]

Mechanické zkoušky lze rozdělit z hlediska způsobu namáhání, kterým na zkušební těleso působí.

- Zkoušky statické – síla působí pozvolna v řádech minut, hodin, někdy i dní či několik let
- Zkoušky dynamické – síla působí nárazově v řádu zlomku sekundy, u zkoušek na únavu materiálu jsou prováděny zkoušky v cyklech.
- Zvláštní technické zkoušky – nejdůležitější jsou zkoušky tvrdosti. Lze je dále rozdělit podle teploty, za kterých se zkouška provádí, a to za nízkých, normálních nebo vysokých teplot. [23, 24]

2.2.1 Stanovení tvrdosti (Shore A)

Principem stanovení tvrdosti Shore A je za stanovených podmínek měření hloubky vtlačení daného specifikovaného zkušební hrotu tvrdoměru do vzorku materiálu. Celkem jsou 4 typy tvrdoměrů. Použití tří typů (A, AO, D) se rozlišuje podle naměřených hodnot, poslední typ AM se používá pro zkušební tělesa o tloušťce menší než 6 mm. [25, 26]

Před měřením je potřeba připravit si zkušební tělesa. Pro první 3 typy musí být tloušťka zkušební tělesa minimálně 6 mm, pro typ AM je minimální tloušťka 1,5 mm. Pokud se nedosahuje dostatečné tloušťky, lze položit několik zkušebních těles na sebe, avšak nelze jich použít více jak tři. [25, 26]

Při samotném měření je nutné, aby povrch zkušebních těles byl čistý a hladký. Zkušební tělesa musí projít před zkouškou kondicionací. Zároveň je měření prováděno minimálně 12 mm od okraje u typů A a D. U typů AO a AM je tato vzdálenost stanovena na 15 mm. Měření by mělo být prováděno při standardní laboratorní teplotě, aby byla dodržena norma ČSN ISO 7619. [25, 26]

2.2.2 Stanovení odrazové pružnosti

Odrážová pružnost je definována jako schopnost materiálu při rázové deformaci vrátit mechanickou energii. Toto stanovení je velmi jednoduché a rychlé, proto je dost často využíváno pro kontrolu gumárenských směsí, u kterých popisuje stupeň elasticity materiálu. [27, 28]

Samotné stanovení je provedeno tak, že z předepsané výšky je spuštěno kyvadlové kladivo na připravený vzorek definovaných rozměrů, které je od něj odraženo. Výsledkem odrazové pružnosti jsou procenta, které se vypočítají podle vztahu (1):

$$OP = \frac{h_r}{h_0} \cdot 100 \quad (1)$$

OP [%] – odrazová pružnost

h_r [mm] – výška po odrazu

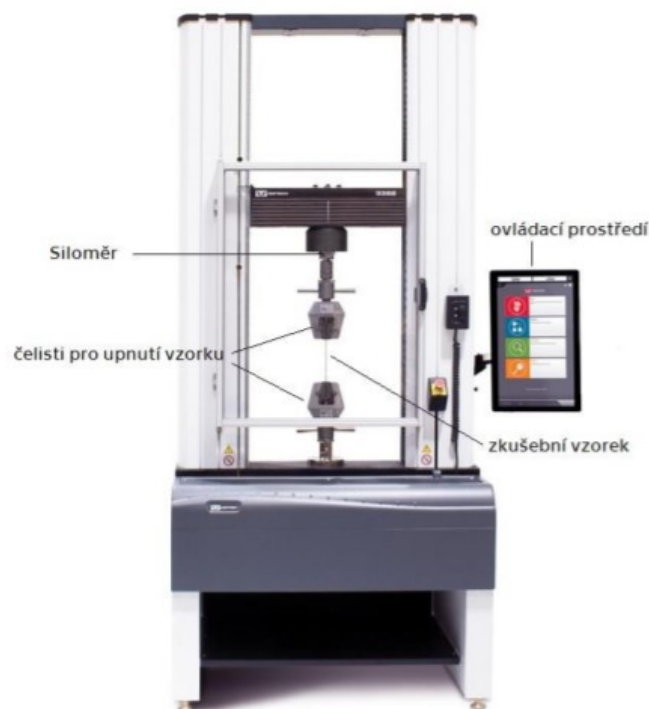
h_0 [mm] – výška před spuštěním

Pro měření odrazové pružnosti jsou dvě metody – podle Lüpkeho a podle Schoba. Tyto dvě metody nejsou příliš odlišné. Velkou výhodou měření dle Lüpkeho metody je možnost měření za snížené či zvýšené teploty. [27, 28]

2.2.3 Zkouška tahem

Jedná se o statickou zkoušku, která je nejrozšířenější a téměř u všech materiálů je nutná. Díky této zkoušce lze získat hodnoty, které jsou nutné k výpočtům konstrukčních prvků a volbě materiálu. Pro realizaci zkoušky je nutné z daného materiálu připravit zkušební tělíska, které mají normalizovány rozměry a tvary. [23]

Principem této mechanické zkoušky je zjistit deformační a napěťové charakteristiky daného materiálu. Zkušební tělísko je upnuto do čelistí trhacího stroje (Obr. 3). Rostoucí osovou silou je vzorek zatěžován, následně se prodlužuje, dokud nedojde k jeho přetržení. Touto mechanickou zkouškou lze zjistit pevnost v tahu, poměrné prodloužení, tažnost, kontrakci i mez pevnosti v kluzu. [23, 24]



Obrázek 3: Trhací stroj Instron 3382 [24]

2.3 Analýzy instrumentálními metodami

Analýzy instrumentálními metodami dávají různé informace o struktuře vzorku. I když by tato podkapitola dokázala pojmout nepřehledné množství těchto instrumentálních metod, bude zde uvedeno jen několik z nich. Níže zmíněné metody byly využity i v praktické části této diplomové práce. [29]

2.3.1 Diferenciální skenovací kalorimetrie

Principem diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) je udržování stejné teploty u referenčního vzorku a u studovaného vzorku. Tyto vzorky jsou současně za stejných podmínek zahřívány vedle sebe. Dochází k dodávání tepelné energie buď vzorku, pokud se jedná o látku, ve které probíhá endotermní děj, nebo referenčnímu vzorku za předpokladu, že ve studovaném vzorku probíhá exotermní děj. Snažíme se tedy dosáhnout nulového teplotního rozdílu mezi těmito dvěma vzorky. [29]

Existují dva typy DSC analyzátorů:

- a) S kompenzací příkonu – jedná se o tzv. „obrácenou“ DTA
- b) S tepelným tokem

Nulový teplotní rozdíl, který je mezi srovnávacím a měřeným vzorkem, je principem DSC s kompenzací příkonu. Tento typ DSC zařízení je ideální pro sledování izotermních dějů, protože je velice citlivé na změnu teploty. Oba vzorky, analyzovaný i srovnávací, mají vlastní izolované píčky, které mají topná tělíska a teplotní čidla. Samotné zařízení má pak tedy dva tepelné zdroje, které zahřívají stejnou rychlostí oba vzorky. [29]

U DSC s tepelným tokem se analyzovaný i referenční vzorek umísťuje do společné kalorimetrické cely na samostatná teplotní čidla. Měří se rozdíl teplot měřeného a srovnávacího vzorku spojených tepelným mostem. Zaznamenáván je tepelný tok od nebo do vzorku, který je úměrný rozdílu teplot. Tento rozdíl teplot v analyzovaném vzorku je způsobený exotermními nebo endotermními ději. Pro analýzu stačí velmi malé hmotnosti vzorku, zhruba od 1 mg do 100 mg. Připravený vzorek je nejčastěji vložen do keramické nebo kovové misky, aby se dosáhlo dokonalého kontaktu vzorku s topným tělískem, a také s teplotními čidly. [29]

2.3.2 Termogravimetrická analýza

Vzorek o hmotnosti v řádech miligramů až gramů podrobený termogravimetrické analýze (TGA) je zahříván za současného vážení na velmi přesných mikrováhách. Dochází ke změnám v hmotnosti (úbytek, přírůstek), která se měří jako funkce teploty nebo času. Rozlišují se celkem dva typy měření TGA:

- 1) Dynamické měření – vzorek zahříván konstantní rychlostí
- 2) Izotermní měření – vzorek udržován při konstantní teplotě

Lze použít i složité nelineární teplotní programy. Důležité je zvolit atmosféru, při které analýza probíhá. Je možno měřit v inertní atmosféře, kdy nejčastěji se používá plynný argon či dusík, nebo je možno zvolit reaktivní atmosféru např. oxidační, kdy se nejčastěji používá kyslík a vzduch. Nejsou výjimkou ani kombinace inertní a reaktivní atmosféry během jedné analýzy. [29, 30]

Výsledkem TGA je termogravimetrická křivka znázorňující změny v hmotnosti v gramech, miligramech či procentech v závislosti na teplotě nebo čase. Z takové křivky lze pak odhadnout složení vzorku, např. obsah anorganických a organických látek nebo vlhkost. Součástí naměřené křivky je i tzv. derivační termogravimetrická křivka (DTG), která vyjadřuje, jak rychlá byla změna hmotnosti v závislosti na teplotě či čase. [30]

2.3.3 Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie (IČ spektroskopie) se řadí mezi absorpční metody, u kterých dochází k pohlcení (absorpci) energie ve formě záření. Obecně se absorpční metody dělí z hlediska částic, které záření absorbují, což mohou být atomy nebo molekuly. Dále se dělí podle oblasti záření, ve které dochází k absorpci. [31, 32]

U infračervené spektroskopie dochází k absorpci záření molekulami, kdy se mění jejich vibračně-rotací stavy, které přechází z nižších do vyšších stavů v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. Další absorpční metody jsou např. spektrofotometrie v UV a VIS oblasti a atomová absorpční spektrofotometrie (AAS). [31, 33]

Výsledkem této analýzy je spektrum, které popisuje funkční závislost energie na vlnové délce záření, které dopadá na detektor. Funkční závislostí energie může být buď transmitance (T), která se nejčastěji vyjadřuje v procentech, nebo absorbance (A), což je bezrozměrná veličina. Transmitance, jinak řečeno propustnost, se definuje jako intenzita záření prošlým

vzorkem (I) vydělená intenzitou záření, která vychází ze zdroje (I_0). Dekadický logaritmus $1/T$ je potom definice absorbance. [34, 35]

K identifikaci funkčních skupin molekuly či molekul, jsou nevhodnější absorpční pásy, které mají vrcholy pohybující se v intervalu od 4000 cm^{-1} do 1500 cm^{-1} . Je známa také oblast „otisku palce“ mající pásy v intervalu 1500 cm^{-1} až 400 cm^{-1} . V této oblasti neexistují dvě různé organické sloučeniny, které by měly stejný spektrální projev, proto je tato oblast typická pro jakoukoliv organickou látku. Momentálně existuje spousta digitalizovaných knihoven uchovávající infračervená spektra, pomocí kterých lze neznámou látku identifikovat. [34, 35, 36]

3 VYUŽITÍ GUMÁRENSKÉ SMĚSI FO VE FIRMĚ AGT S.R.O.

Skupina gumárenských a pneumatikářských specialistů založila před 25 lety společnost s názvem Asociace gumárenské technologie. Tato firma se zabývá pogumováním válců, vyrábí konfekční membrány používané pro výrobu pneumatik a další výrobky z technické pryže. [37]

Firma má k dispozici několik druhů pryže včetně pryže s potravinářským atestem. Tato diplomová práce se zabývá pouze jednou gumárenskou směsí s firemním označením FO. Základní 3 typy výrobků, pro které je tato směs používána jsou:

- 1) Lisované výrobky
- 2) Pogumované válce
- 3) Membrány [37, 38]

3.1 Lisované výrobky

Příkladem této výroby je lisování kladek ve formě (Obr. 4). Pro tuto výrobu je směs FO v surovém stavu dobře zpracovatelná – lehce se formuje do „náložce“. Jestliže je forma dobře navržena, nedochází k vytváření dutin (tzv. kavern) ve výrobcích. Pryž má po vylisování dobrou soudržnost s jádrem lisovaného výrobku, avšak nízkou spojitost s formou – po vylisování se na formu nelepí a lze tedy výrobek lehce vyjmout z formy. [38]



Obrázek 4: Lisovaná kladka ze směsi FO s duralovým jádrem

3.2 Pogumované válce

Při výrobě pogumovaných válců se využívá dvou typů výroby, a to bandážování ve folii (Obr. 5) nebo bandážování v profilu (Obr. 6). Při bandážování ve fólii jsou hlavní výhody ve snadné manipulovatelnosti. Fólie mají tloušťku 1,2 mm nebo 2 mm. Při výrobě je malá šance, že při použití správné technologie (ježek, konfekční stroj) dojde k uzavření vzduchu mezi vrstvy. Nevýhodou je, že se směs do této fólie musí válcovat, což zvyšuje náklady. [38]



Obrázek 5: Směs FO ve fólii a její použití bandážováním pro pogumování válců

Při technologii bandážování v profilu je výhoda, že tvar a rozměry vytlačovaného profilu jsou volitelné podle použité vytlačovací hlavy. S tím souvisí i nízké náklady na zpracování směsi. Nevýhodou této technologie je větší pravděpodobnost, že se mezi vrstvami v profilu mohou vytvořit vzduchové bubliny. Negativem je i horší manipulovatelnost a zpracovatelnost. Po vulkanizaci směsi získáme výrobek, který po broušení disponuje vysokou kvalitou povrchu (Obr. 7). [38]



Obrázek 6: Válec za použití technologie bandážování v profilu



Obrázek 7: Hotový výrobek upravený broušením

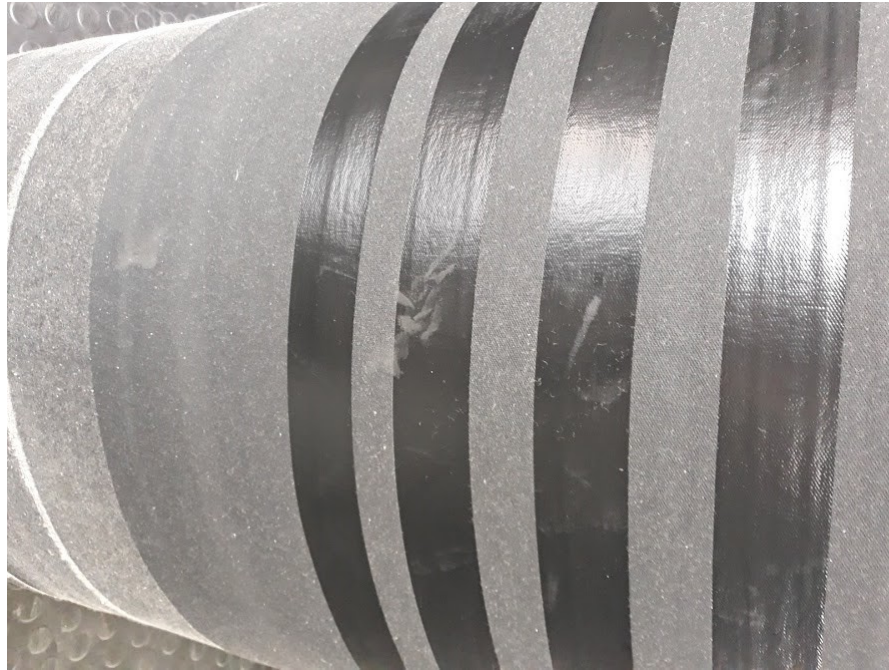
3.3 Membrány

Firma AGT vyrábí několik druhů membrán (apexové, boční přehýbací, podpůrné boční a boční krycí membrány), které se používají při výrobě pneumatik. Všechny tyto membrány mají tuto směs na svém povrchu jako fólii, která je nanášena na formě při výrobě membrány (Obr. 8). Membrány jsou nafukovány vzduchem. Při nafukování dochází zároveň k tvarování pro potřebné nanášení směsi na pneumatiku. [38]



Obrázek 8: Směs ve fólii nanášená na formě při výrobě membrány

Hotovou, z vulkanizovanou boční přehýbací membránu pro nákladní automobily lze vidět na obrázku (Obr. 9). Hladké části membrány vznikly použitím fólie na povrchu membrány během vulkanizace. Ty slouží jako protiskuzové části pro další materiál, který se používá v další výrobě – konfekci pneumatik. I boční přehýbací membrány pro osobní automobily mají strukturu různých drsností povrchu. Toho se v tomto případě dosahuje pomocí formy – protikusů. Struktur různých drsností je třeba pro správné nanášení bočnice k běhounu pneumatiky. [38]



Obrázek 9: *Boční přehýbací membrána*

Na obrázku 10 lze vidět detail povrchu podpůrné boční membrány, která se používá společně s boční přehýbací membránou. Z detailu lze vidět, že i po vulkanizaci zůstává na povrchu vzorek z fólie. Tento povrch je nelepivý a nepřilnavý. Stejně vypadá i povrch boční krycí membrány sloužící jako doplňková membrána pro konfekci pneumatik. [38]



Obrázek 10: *Detail povrchu podpůrné boční membrány*

Apexová membrána (Obr. 11) slouží k nanesení apexu (k jádrování lan) do bočnic pneumatik. V horní části membrány lze vidět vzorek (prolákliny), do kterých se umísťuje lanko, které se pak následně nanáší do bočnice pneumatiky. [38]



Obrázek 11: Apexová membrána

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE

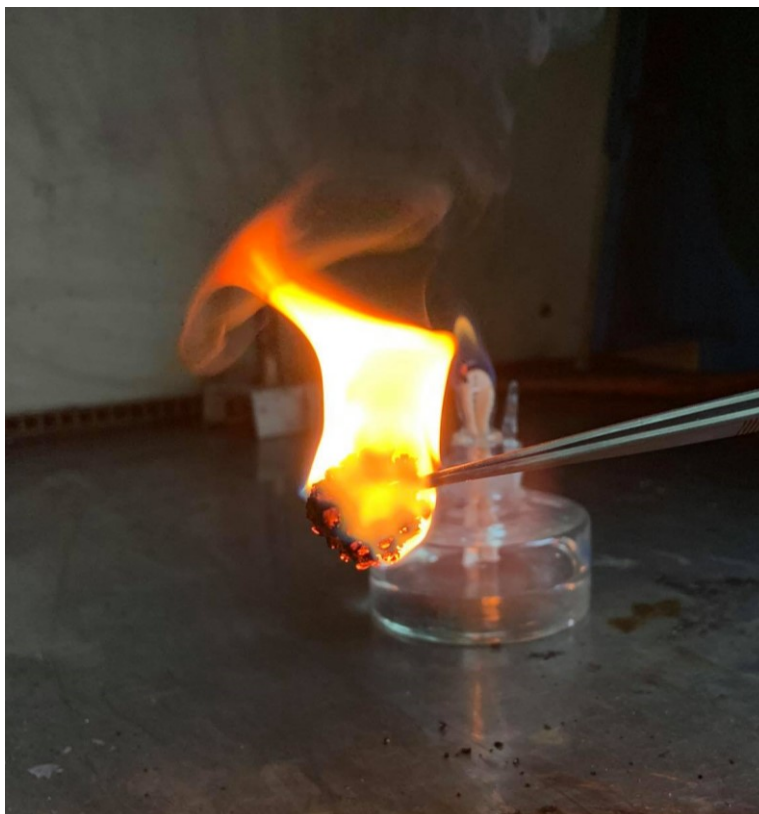
Cílem této diplomové práce je zanalyzovat dodanou gumárenskou směs od firmy AGT s.r.o. pod označením FO. Tato gumárenská směs je používána jako svrchní vrstva při výrobě konfekčních membrán, které jsou dále používány pro výrobu pneumatik. Dalším krokem je jednotlivé zkoušky vyhodnotit a pokusit se teoreticky navrhnout novou gumárenskou směs, která by měla delší životnost než současná směs, jejíž životnost momentálně nepřesahuje stovky výrobních cyklů.

5 ANALÝZA GUMÁRENSKÉ SMĚSI

K analýze neznámé gumárenské směsi označované jako FO z firmy AGT s.r.o. byly využity zejména mechanické zkoušky a instrumentální metody. Byla také vyzkoušena hořlavost směsi, stanovena hustota a rozpustnost v acetonu a toluenu.

5.1 Hořlavost

Zkouška hoření byla provedena v digestoři. Menší kousek nezvulkanizované pryže byl zapálen a byl sledován se průběh hoření (Obr. 12). Směs hořela jasným oranžovým plamenem a nedocházelo k zhasínání plamene. To nasvědčuje tomu, že ve směsi nebyly přítomny halogeny, ani žádné další retardéry hoření. Díky tomu lze říct, že ve směsi nejsou obsaženy halobutylové kaučuky. Vzorek při hoření nečadil, což je typický znak pro vzorky, které obsahují aromát, případně heterocyklus. Proto směs s největší pravděpodobností nebude obsahovat ani styren-butadienový kaučuk (SBR). Zároveň nevznikal ani bílý dým, který je typický pro silikony a směsi obsahující oxid křemičitý [22]



Obrázek 12: Zkouška hoření nezvulkanizované směsi FO

5.2 Rozpustnost

Rozpustnost byla zkoumána v acetonu a toluenu. V každém rozpouštědle byly vzorky ponechány půl hodiny. V acetonu z vulkanizovaný kaučuk nebotnal a držel si stále svůj tvar. V toluenu z vulkanizovaný kaučuk nabotnal na dvojnásobnou velikost. Nezvulkanizovaný kaučuk se začal rozpouštět. Obecně platí, že polární kaučuky se rozpouští v polárních rozpouštědlech a nepolární kaučuky zase v nepolárních rozpouštědlech. V tomto případě bylo jako polární rozpouštědlo zvolen aceton a jako nepolární rozpouštědlo toluen. Jelikož vzorek v toluenu botnal, lze předpokládat, že použitý kaučuk je nepolární. [21]

5.3 Stanovení hustoty hydrostatickou metodou

Jako další ze zkoušek, která byla provedena, bylo stanovení hustoty gumárenské směsi FO pomocí hydrostatické metody. Toto stanovení bylo provedeno na nezvulkanizovaných směsích, OLD a NEW. Vzorek OLD byl o 3 měsíce starší než vzorek NEW.

Pro každý materiál bylo připraveno 5 vzorků tak, aby se jejich hmotnost pohybovala mezi 2 až 3 gramy. Každý vzorek byl zvážen na vzduchu a poté v destilované vodě. Následně byla vypočítána hustota podle vztahu (2). Výsledky z měření jsou uvedeny v tabulkách (Tab. 1 a Tab. 2). [39]

$$\rho_{s,t} = \frac{m_{S,A} \cdot \rho_{IL}}{m_{S,A} - m_{S,IL}} \quad (2)$$

$m_{S,A}$ [g] – hmotnost zkušební vzorku na vzduchu

$m_{S,IL}$ [g] – nekorigovaná hmotnost zkušební vzorku stanovená vážením v imerzní kapalině

ρ_{IL} $\left[\frac{g}{cm^3}\right]$ nebo $\left[\frac{g}{ml^{-1}}\right]$ – hustota imerzní kapaliny [39]

Tabulka 1: Naměřené hodnoty při stanovení hustoty pro vzorek OLD

| OLD | | | | | |
|--|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Vzorek | Vzorek 1 | Vzorek 2 | Vzorek 3 | Vzorek 4 | Vzorek 5 |
| Hmotnost [g] | 2,674 | 2,873 | 2,024 | 2,907 | 2,813 |
| Hmotnost v destilované vodě [g] | 0,152 | 0,152 | 0,102 | 0,153 | 0,148 |
| Vypočtená hustota [g/cm ³] | 1,058 | 1,054 | 1,051 | 1,054 | 1,054 |
| Průměrná hustota [g/cm ³] | 1,054 | | | | |
| Směrodatná odchylka | 0,003 | | | | |

Tabulka 2: Naměřené hodnoty při stanovení hustoty pro vzorek NEW

| NEW | | | | | |
|--|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Vzorek | Vzorek 1 | Vzorek 2 | Vzorek 3 | Vzorek 4 | Vzorek 5 |
| Hmotnost [g] | 2,570 | 2,559 | 2,419 | 2,263 | 1,987 |
| Hmotnost v destilované vodě [g] | 0,084 | 0,135 | 0,124 | 0,113 | 0,079 |
| Vypočtená hustota [g/cm ³] | 1,032 | 1,054 | 1,052 | 1,050 | 1,040 |
| Průměrná hustota [g/cm ³] | 1,046 | | | | |
| Směrodatná odchylka | 0,009 | | | | |

Starší směs OLD má hustotu $1,054 \pm 0,003$ g/cm³. Novější směs NEW má hustotu $1,046 \pm 0,009$ g/cm³. Hodnoty vypočtených hustot jednotlivých vzorků směsi NEW se liší více než v případě OLD směsi. To může být způsobeno mírnou nehomogenitou směsí. Stanovení hustoty se řídilo normou ČSN EN ISO 1183-1. [39]

5.4 Lisování vzorků

K laboratorním testům byly od firmy AGT s.r.o. dodány dvě směsi OLD a NEW. Obě směsi byly podrobeny testováním na MDR zařízení. Díky tomuto zařízení byla zjištěna optimální doba vulkanizace t_{90} .

Oba vzorky byly lisovány při 150 °C. Nejdříve byly od obou vzorků vylisovány dvě desky čtvercového tvaru o rozměrech stran 15,0 cm a výšce 0,1 cm. Navážka byla vypočítána součinem objemu vylisované desky a hustoty směsi, kdy bylo počítáno se zaokrouhlenou hodnotou 1,1 g/cm³. Ke každé desce byl napočítán přídavek 10 %. Vzorový výpočet uvádí rovnice (3). Pro vzorek OLD činila doba vulkanizace 7 minut, pro vzorek NEW 8 minut.

$$m = V \cdot \rho \cdot 1,1 = a^2 \cdot v \cdot \rho \cdot 1,1 = 15^2 \cdot 0,1 \cdot 1,1 \cdot 1,1 = 27,23 \text{ g} \quad (3)$$

m [g] – hmotnost

V [cm³] – objem

a [cm] – délka strany

v [cm] – výška

ρ [$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$] – hustota

Jako další vzorky byly vylisovány puky pro každý vzorek 2 kusy. Puky měly výšku 6 mm, průměr 20 mm a jejich navážka byla vypočítána opět součinem objemu puku a hustoty směsi a přídavku 10 %. Vzorový výpočet uvádí rovnice (4). U puků se na každý milimetr přičítala minuta lisování navíc, a tak vzorek OLD byl lisován 13 minut a vzorek NEW 14 minut. Lisování probíhalo opět při teplotě 150 °C.

$$m = V \cdot \rho \cdot 1,1 = \pi \cdot r^2 \cdot v \cdot \rho \cdot 1,1 = 3,14 \cdot 2^2 \cdot 0,6 \cdot 1,1 \cdot 1,1 = 9,12 \text{ g} \quad (4)$$

m [g] – hmotnost

V [cm³] – objem

r [cm] – poloměr

ρ [$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$] – hustota

Takto připravené výlisky byly připraveny pro následující mechanické zkoušky.

5.5 Stanovení tvrdosti

Pro stanovení tvrdosti byly použity vylisované pukky. Od každého materiálu (NEW a OLD) byly vylisovány 2 pukky, u kterých byla následně stanovena tvrdost v jednotkách Shore A. Tvrdost byla stanovována podle normy ČSN ISO 7619 na tvrdoměru Shore (Obr. 13). [26]



Obrázek 13: Přístroj ke stanovení tvrdosti Shore

Každý z vylisovaných puků měl tloušťku 6 mm, tak jak je požadováno dle normy. Pro měření byl puk vložen na pevný podklad v přístroji a na něj byla přiložena opěrná patka. Ta slouží k zajištění, aby hrot byl vtlačěn do materiálu kolmo. Při měření byla opěrná patka s hrotem vtlačena do materiálu. Výsledek v jednotkách Shore A byl odečten z obrazovky po

třech sekundách. Pro každý puk bylo měření opakováno celkem pětkrát na místech, které byly od sebe vzdáleny minimálně 6 mm. Poté byl z výsledků vypočten medián pro každý puk. Výsledky jsou uvedeny v tabulce (Tab. 3). [7, 25, 26]

Tabulka 3: Naměřené hodnoty pro stanovení tvrdosti

| MĚŘENÍ | OLD | | NEW | |
|---------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | První puk | Druhý puk | První puk | Druhý puk |
| Měření č. 1 | 51,5 | 51,5 | 52,6 | 53,0 |
| Měření č. 2 | 51,3 | 51,8 | 53,2 | 52,3 |
| Měření č. 3 | 50,9 | 52,5 | 52,5 | 52,5 |
| Měření č. 4 | 51,3 | 52,2 | 52,5 | 53,0 |
| Měření č. 5 | 51,2 | 51,8 | 53,6 | 52,3 |
| MEDIÁN | 51,3 | 51,8 | 52,6 | 52,5 |

5.6 Stanovení odrazové pružnosti

Stanovení odrazové pružnosti bylo provedeno taktéž na vylisovaných pucích. Měření bylo prováděno pomocí kyvadla Schob (Obr. 14) dle normy ČSN 62 1468. Dva puky vylisované ze stejné směsi byly přiloženy k sobě a vznikl tak vzorek pro měření. Nejdříve byla provedena mechanická kondicionace, tzn., že byly provedeny tři mechanické údery bez měření ve stejném místě, kde následně probíhalo měření. Každý vzorek byl změřen z obou stran celkem 3x, pokaždé v místě, kde předtím proběhla kondicionace. Z hodnot z každé strany byl vypočten medián a z mediánů byl vypočten průměr, jehož hodnota byla zaokrouhlena na celé číslo. Výsledky stanovení v procentech jsou zapsány v tabulce (Tab. 4). Odrazová pružnost byla u obou vzorků 64 %. [7, 25, 28]



Obrázek 14: Přístroj ke stanovení odrazové pružnosti – kyvadlo Schob

Tabulka 4: Naměřené hodnoty při stanovení odrazové pružnosti

| MĚŘENÍ | OLD | | New | |
|------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | První strana | Druhá strana | První strana | Druhá strana |
| Měření [%] | 64 | 65 | 63 | 64 |
| Měření [%] | 64 | 64 | 63 | 64 |
| Měření [%] | 64 | 64 | 64 | 63 |
| MEDIÁN [%] | 64 | 64 | 63 | 64 |
| PRŮMĚR [%] | 64 | | 64 | |

5.7 Zkouška tahem

Tahová zkouška byla provedena na trhacím stroji Tensometer T10D od firmy Alpha technologies (Obr. 15). Na stroji se zkušební vzorky podrobují tahové deformaci, přičemž je sledována závislost napětí tahem na deformaci tělesa. Ve výsledku je získána tahová křivka, která popisuje tahové chování materiálu. Z této křivky lze následně získat vyhodnocením mez pevnosti, poměrné prodloužení při přetržení nebo parametry modulů M (M_{100} , M_{300} , M_{500} apod.), což je napětí potřebné k dosažení určitého prodloužení (100 %, 300 %, 500 % atd.). [3, 7]



Obrázek 15: Průběh zkoušky na přístroji Tensometer T10D

Od každého vzorku (OLD a NEW) bylo měřeno celkem 10 vzorků ve tvaru lopatky o pracovní šířce 4 mm a pracovní délce 20 mm. Tyto vzorky byly vysekány z výlisku o tloušťce 1 mm (Obr. 16). Díky variaci v tloušťce byl každý vzorek před měřením třikrát změřen digitálním tloušťkoměrem napojeným na vyhodnocovací zařízení, kde byl automaticky spočítán průměr tloušťky z těchto změřených hodnot. Po změření tloušťky byl vzorek upnut do čelistí a následně byl připojen extensiometr sloužící k měření poměrného prodloužení v procentech.



Obrázek 16: Zkušební vzorky před a po tahové zkoušce

U vzorku OLD, jak je vidět z tabulky (Tab. 5), došlo k přetržení vzorku průměrně při 26 ± 1 MPa, kdy poměrné prodloužení činilo průměrně 500 ± 20 %. Výsledky se pohybovaly v rozmezí 4 MPa a poměrném prodloužení 70 %. V tabulce jsou také uvedeny výsledky, kolik MPa je zapotřebí k 50%, 100% a 300% prodloužení.

U vzorku NEW (Tab. 6) došlo k přetržení vzorku průměrně při 25 ± 1 MPa, kdy poměrné prodloužení činilo průměrně 480 ± 20 %. Výsledky se pohybovaly v rozmezí 5 MPa a poměrném prodloužení 70 %. V tabulce jsou také opět uvedeny výsledky, jak velké napětí je zapotřebí k 50%, 100% a 300% prodloužení.

Jak je vidět při porovnání vzorků OLD a NEW, výsledky jsou si velice podobné. K přetržení vzorků dochází v případě vzorku OLD při 26 ± 1 MPa a u vzorku NEW při 25 ± 1 MPa.

Tabulka 5: Výsledky tahové zkoušky pro vzorek OLD

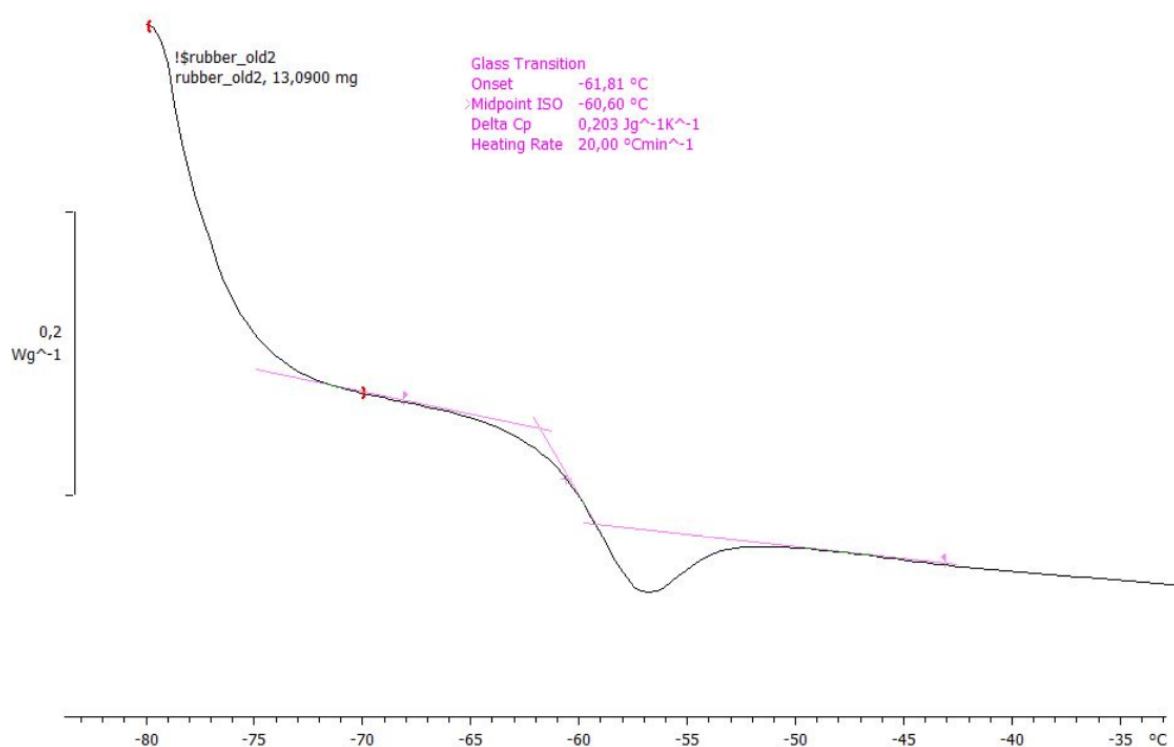
| | Výška vzorku [mm] | Plocha vzorku [mm ²] | Napětí při přetržení [MPa] | Poměrné pro- dloužení při přetržení [%] | Modul 50 % [MPa] | Modul 100 % [MPa] | Modul 300 % [MPa] |
|--------------------------------|-------------------------|--|----------------------------------|---|------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Vzorek č. 1 | 1,34 | 5,37 | 27 | 540 | 1,16 | 1,9 | 8,8 |
| Vzorek č. 2 | 1,34 | 5,35 | 26 | 490 | 1,26 | 2,1 | 10,1 |
| Vzorek č. 3 | 1,35 | 5,41 | 26 | 490 | 1,28 | 2,2 | 10,3 |
| Vzorek č. 4 | 1,27 | 5,09 | 26 | 480 | 1,46 | 2,5 | 11,0 |
| Vzorek č. 5 | 1,31 | 5,24 | 24 | 510 | 1,22 | 2,0 | 8,7 |
| Vzorek č. 6 | 1,34 | 5,37 | 26 | 540 | 1,19 | 1,9 | 8,3 |
| Vzorek č. 7 | 1,34 | 5,36 | 26 | 510 | 1,26 | 2,1 | 9,5 |
| Vzorek č. 8 | 1,35 | 5,40 | 25 | 510 | 1,22 | 2,0 | 8,9 |
| Vzorek č. 9 | 1,34 | 5,35 | 23 | 470 | 1,25 | 2,1 | 9,6 |
| Vzorek č. 10 | 1,34 | 5,36 | 25 | 490 | 1,23 | 2,1 | 9,5 |
| Průměr | 1,33 | 5,33 | 26 | 500 | 1,25 | 2,1 | 9,5 |
| Směrodatná odchylka | 0,02 | 0,09 | 1 | 20 | 0,08 | 0,2 | 0,8 |
| Medián | 1,34 | 5,36 | 26 | 500 | 1,24 | 2,1 | 9,5 |
| Minimum | 1,27 | 5,09 | 23 | 470 | 1,16 | 1,9 | 8,3 |
| Maximum | 1,35 | 5,41 | 27 | 540 | 1,46 | 2,5 | 11,0 |
| Rozmezí | 0,08 | 0,32 | 4 | 70 | 0,30 | 0,6 | 2,7 |

Tabulka 6: Výsledek tahové zkoušky pro vzorek NEW

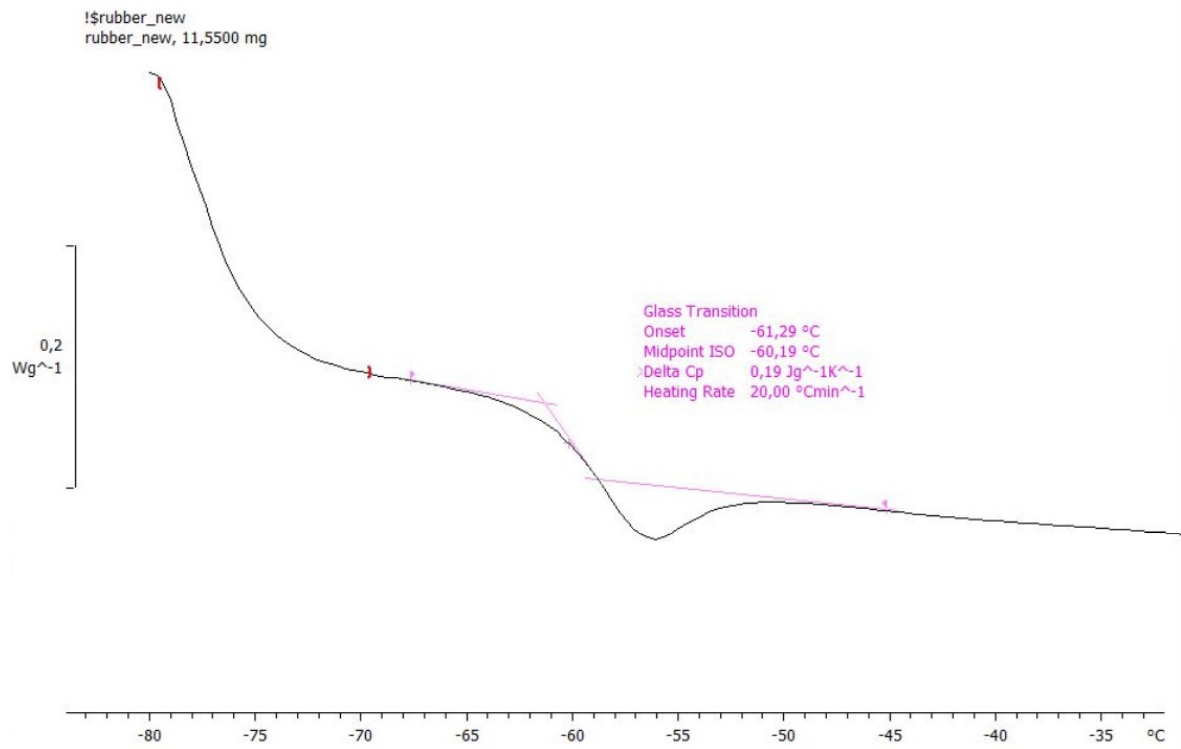
| | Výška vzorku [mm] | Plocha vzorku [mm ²] | Napětí při přetržení [MPa] | Poměrné prodloužení při přetržení [%] | Modul 50 % [MPa] | Modul 100 % [MPa] | Modul 300 % [MPa] |
|----------------------------|-------------------|----------------------------------|----------------------------|---------------------------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| Vzorek č. 1 | 1,31 | 5,3 | 27 | 510 | 1,27 | 2,15 | 10,5 |
| Vzorek č. 2 | 1,28 | 5,1 | 25 | 460 | 1,42 | 2,46 | 11,0 |
| Vzorek č. 3 | 1,08 | 4,3 | 23 | 440 | 1,29 | 2,20 | 10,6 |
| Vzorek č. 4 | 1,16 | 4,6 | 24 | 460 | 1,28 | 2,22 | 10,3 |
| Vzorek č. 5 | 1,18 | 4,7 | 27 | 480 | 1,37 | 2,29 | 11,1 |
| Vzorek č. 6 | 1,27 | 5,1 | 25 | 470 | 1,37 | 2,28 | 10,6 |
| Vzorek č. 7 | 1,31 | 5,2 | 25 | 480 | 1,31 | 2,22 | 10,4 |
| Vzorek č. 8 | 1,29 | 5,2 | 25 | 480 | 1,37 | 2,30 | 10,4 |
| Vzorek č. 9 | 1,24 | 5,0 | 27 | 480 | 1,38 | 2,29 | 10,7 |
| Vzorek č. 10 | 1,22 | 4,9 | 25 | 500 | 1,23 | 2,19 | 9,4 |
| Průměr | 1,23 | 4,9 | 25 | 480 | 1,33 | 2,26 | 10,5 |
| Směrodatná odchylka | 0,07 | 0,3 | 1 | 20 | 0,06 | 0,08 | 0,4 |
| Medián | 1,25 | 5,0 | 25 | 480 | 1,34 | 2,25 | 10,5 |
| Minimum | 1,08 | 4,3 | 23 | 440 | 1,23 | 2,15 | 9,4 |
| Maximum | 1,31 | 5,3 | 27 | 510 | 1,42 | 2,46 | 11,1 |
| Rozmezí | 0,24 | 1,0 | 5 | 70 | 0,19 | 0,31 | 1,7 |

5.8 Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)

Pro stanovení teploty skelného přechodu T_g bylo ze směsi NEW odváženo 11,55 mg a směsi OLD 13,09 mg. Tyto vzorky byly připraveny pro analýzu DSC, kdy měření bylo nastaveno od $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Rychlost ohřevu byla nastavena na $20\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$. Pro starší vzorek vyšla teplota skelného přechodu na $-61\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Obr. 17). U novějšího vzorku tato teplota činila $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Obr. 18). Při srovnání je hodnota T_g nejbližší přírodnímu kaučuku (NR), jehož T_g je $-62\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Obr. 19 a Obr. 20). Zároveň by se také mohlo jednat o butylkaučuk, který se taktéž často používá k výrobě membrán v pneumatikářském průmyslu. Je v podstatě kopolymer isobutylenu a isoprenu. Teplota skelného přechodu se pohybuje v rozmezí od $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ po $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ v závislosti na poměru isobutylenu a isoprenu. Jak je vidět z obou grafů, u každého je pouze jeden fázový přechod druhého řádu. Dá se tedy předpokládat, že gumárenskou směs, ze kterého je vzorek vylisován, obsahuje pouze jeden druh kaučuku. [40]



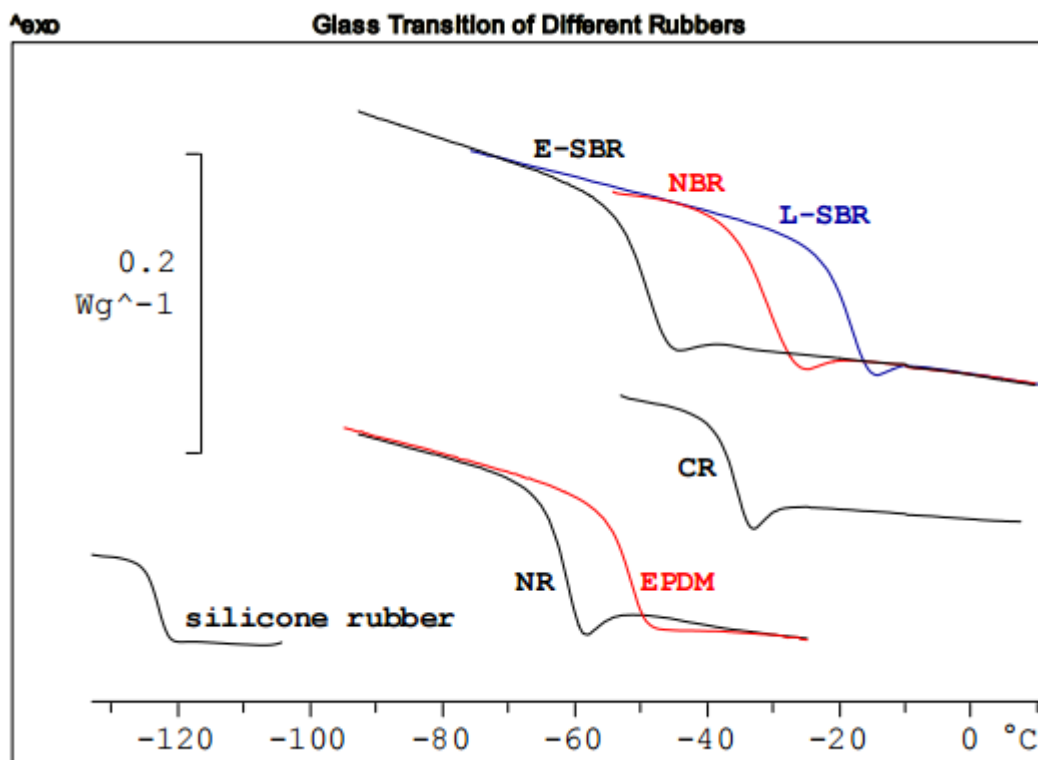
Obrázek 17: Naměřené spektrum z DSC pro starší vzorek OLD



Obrázek 18: Naměřené spektrum DSC pro novější vzorek NEW

| Polymer | T_g in °C | Δc_p in J/gK |
|-----------------|-------------|----------------------|
| Silicone rubber | -123 | 0.32 |
| NR | -62 | 0.46 |
| EPDM | -53 | 0.43 |
| CR | -37 | 0.33 |
| E-SBR | -50 | 0.54 |
| NBR | -32 | 0.50 |
| L-SBR | -20 | 0.45 |

Obrázek 19: Teploty skelného přechodu a rozdíl měrné tepelné kapacity pro vybrané polymery [40]



Obrázek 20: DSC spektra pro určité polymery [40]

5.9 Termogravimetrická analýza (TGA)

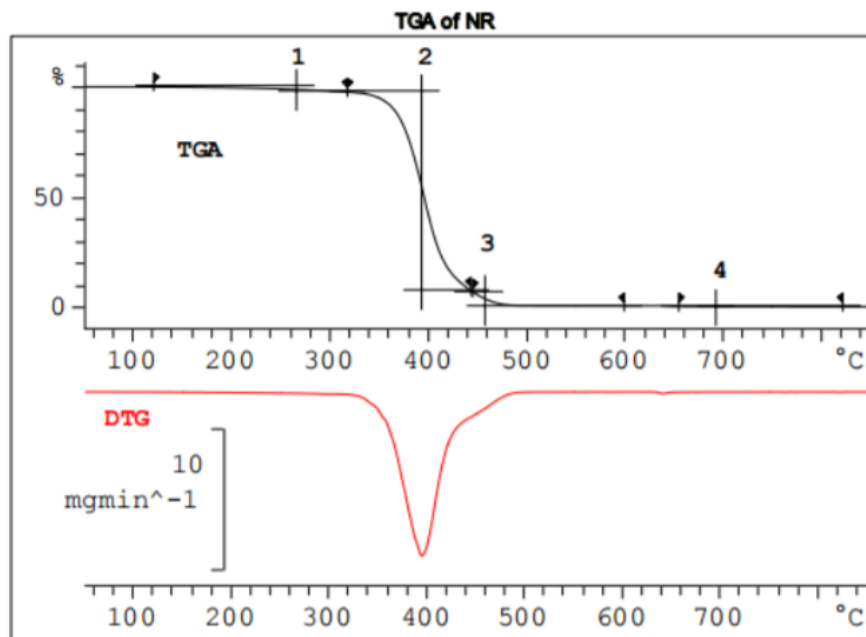
Princip termogravimetrické analýzy byl popsán již v kapitole 2.3.2. Interpretaci TGA křivky lze jednoduše popsat na vzorku přírodního kaučuku (Obr. 21). Na tomto obrázku je ukázka TG a DTG křivky termické degradace, a právě tuto degradaci lze rozdělit na 4 fáze – kroky. [30, 41, 42]

V prvním kroku dochází k uvolňování těkavých složek. Toto uvolňování probíhá zhruba do teploty 300 °C. Odpařují se látky, jako např. ředidla, emulgátory, plastifikátory a další látky, které mají nízký bod varu. [30, 41, 42]

V dalším kroku dochází k pyrolýze kaučukových složek. Ta je zaznačena na DTG křivce výrazným píkem. Pyrolýza probíhá nejčastěji do teploty 400 °C. Jedná se o složky tzv. středně těkavé, mezi které se řadí pryskyřice, zpracovatelské oleje, elastomery, látky pomocné při zpracování a další látky, které podléhají degradaci v rozmezí teplota 300–400 °C. [30, 41, 42]

Ve třetím kroku do teploty cca 450 °C probíhá dokončení pyrolytických dějů. Následně dochází k přepnutí z inertní atmosféry dusíku na oxidační atmosféru vzduchu. [30, 41, 42]

Přepnutí už se řadí do čtvrtého kroku, kde dochází ke spalování sazí a dalších hořlavých materiálů při teplotách 550 °C až 700 °C. V případě přírodního kaučuku je vidět absence tohoto píku na DTG křivce i absence úbytku hmotnosti na TG křivce. To znamená, že obsah této složky je téměř nulový na rozdíl od syntetických kaučuků. Zároveň i množství nespalitelných anorganických složek (tzv. popela) je hodně nízký. Zde se nachází nejčastěji nespalitelné zbytky z oxidační atmosféry, silika, kovové oxidy nebo plniva. [30, 41, 42]



Obrázek 21: TGA křivka přírodního kaučuku [41]

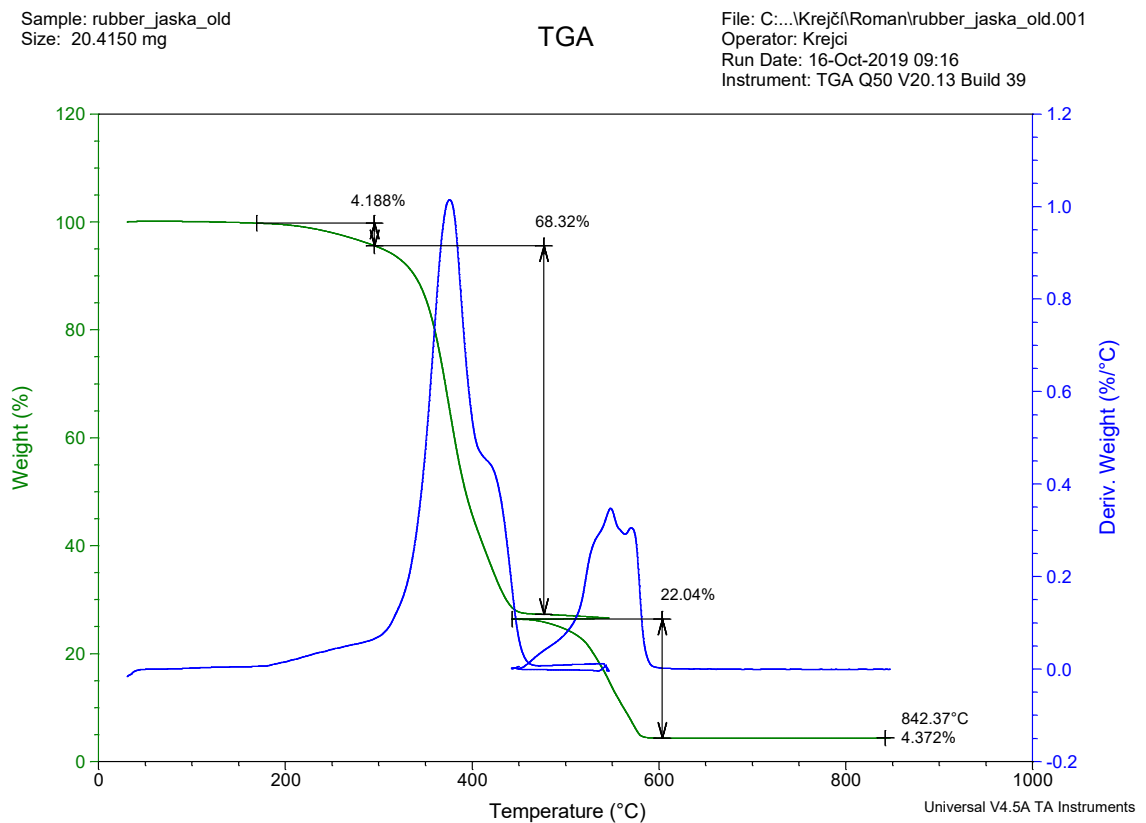
Když se porovnají obě naměřené TG křivky, jak pro vzorek OLD (Obr. 22), tak pro vzorek NEW (Obr. 23), je na první pohled vidět, že jsou si křivky velmi podobné. V prvním kroku, zhruba do teploty 250 °C, probíhá uvolňování těkavých neboli nízkovroucích látek. Pro vzorek OLD se jedná o 4,2 %, což při přepočtu na DSK je 6,1. Pro vzorek NEW je obsah těchto látek 4,3 % odpovídající 6,1 DSK.

Přepočet DSK se počítá pomocí trojčlenky, kdy procenta kaučuku jsou zvolena jako 100 DSK. Příklad výpočtu pro stanovení DSK těkavých látek vzorku OLD je uveden v rovnici (5). Procentuálně je obsah kaučuku pro vzorek OLD 68,3 % a pro vzorek NEW 70,1 %.

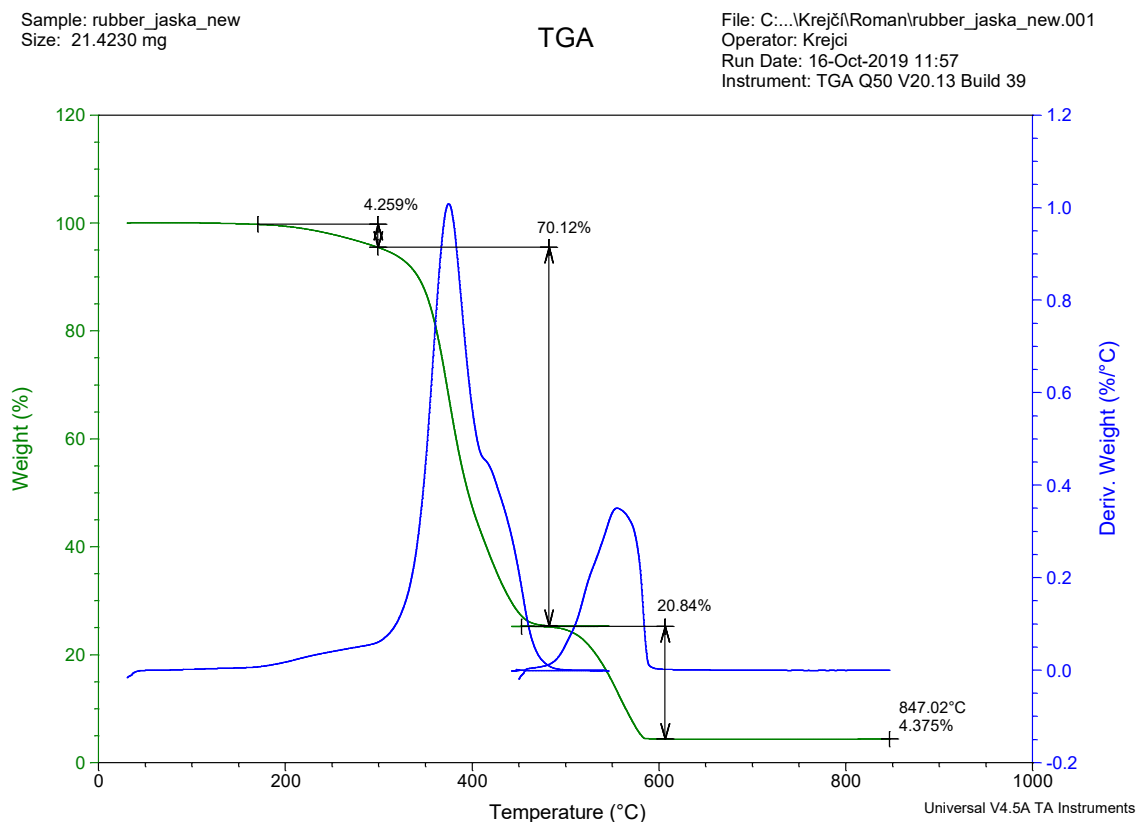
$$\begin{aligned}
 &68,32 \% \dots\dots\dots 100 \text{ DSK} \\
 &\underline{4,188 \% \dots\dots\dots x \text{ DSK}} \\
 &x = \frac{100 \text{ DSK} \cdot 4,188 \%}{68,32 \%} = 6,13 \text{ DSK}
 \end{aligned}
 \tag{5}$$

Další procenta ve třetí fázi křivky značí přítomnost sazí. I v DTG křivce pro oba vzorky je zde vidět znatelný pík. Pro vzorek OLD došlo v této oblasti k úbytku hmotnosti o 22,0 % odpovídající 32,3 DSK. Vzorek NEW měl tento úbytek 20,8 %, což odpovídá 29,7 DSK.

Poslední fáze grafu obsahuje dále nespálitelný zbytek – popel. U vzorku OLD zůstalo 4,4 %, neboli 6,4 DSK. Měření bylo ukončeno při teplotě 842,37 °C. Pro vzorek NEW obsah popela činil 4,4 % značící 6,2 DSK. Měření skončilo při teplotě 847,02 °C. Obě naměřená spektra jsou součástí příloh (Příloha P I a Příloha P II).



Obrázek 22: Výsledná TGA křivka pro starší vzorek OLD



Obrázek 23: Výsledná TGA křivka pro novější vzorek NEW

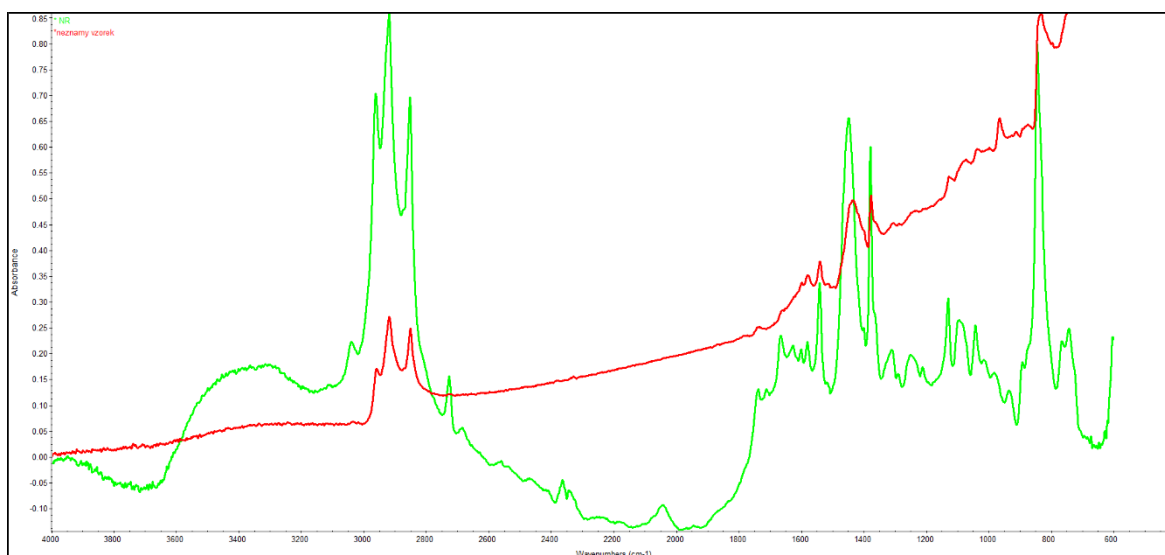
5.10 Infračervená spektrometrie

Spektra byla měřena pomocí metody ATR (Attenuated Total Reflectance), což je technika zeslabeného totálního odrazu. Při měření se používá několik typů krystalů. Jedním z nich je ZnSe (selenid zinečnatý), který byl použit pro naměřená spektra. [35, 43]

Nejdříve byly naměřeny jednotlivá spektra pro směsi NEW (Příloha P III) a OLD (Příloha P IV). Jelikož spektra byla totožná, pro následnou interpretaci a novější měření byl použit pouze vzorek NEW (Příloha P V). Ten byl znovu změřen na jiném přístroji patřící společnosti 5M s.r.o., na kterém byly následně měřeny i vzorky přírodního kaučuku a butadienového kaučuku (BR).

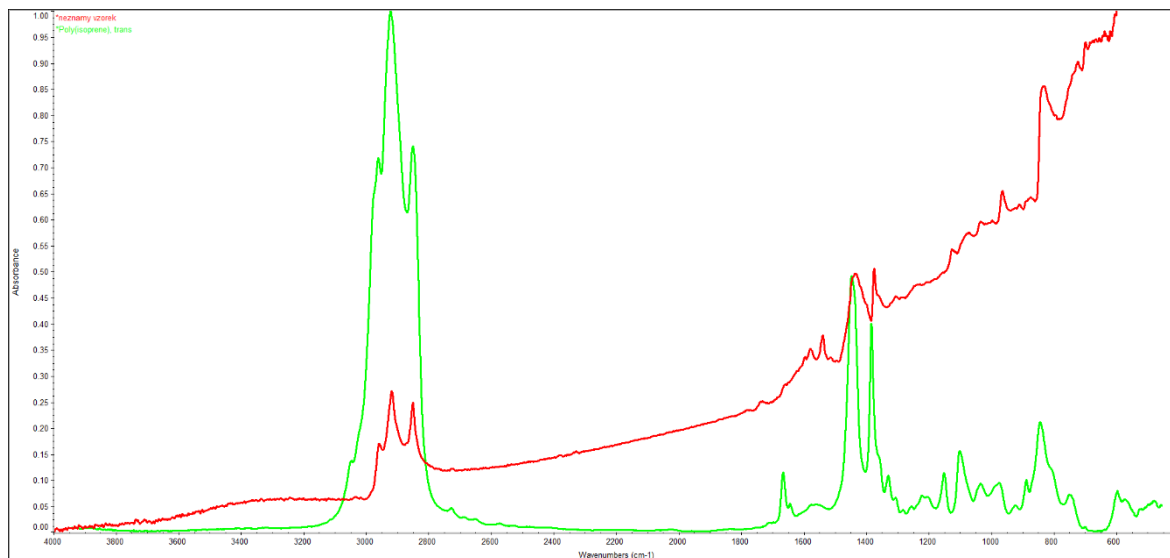
Spektrum neznámého vzorku bylo porovnáváno s běžně používanými kaučuky – NR, BR, gutaperčou, butylkaučukem (IIR), styren-butadienovým kaučukem (SBR) a nitrilbutadienovým kaučukem (NBR). Pro porovnání byla změřena spektra přírodního kaučuku a následně butadienového kaučuku. Ostatní spektra byla použita z digitální knihovny.

U porovnání spekter NR a vzorku (Obr. 24) je vidět podobnost hned v několika absorpčních pásech. Maxima prvního výrazného pásu jsou při hodnotách 2950 cm^{-1} , 2900 cm^{-1} a 2850 cm^{-1} . Tyto valenční vibrační kmity mohou mít asymetrický pás a přisuzují se vazbám $-(C)-CH_3$. Další maxima absorpčních pásů, které mají obě spektra stejné, jsou pro hodnoty valenčních vibrací 1525 cm^{-1} značící přítomnou dvojnou vazbu, 1450 cm^{-1} a 1350 cm^{-1} jsou potvrzující pásy pro $-(C)-CH_3$. Poslední výrazný pás má maximum při hodnotě 850 cm^{-1} . Tyto mimo rovinné vibrační kmity se přiřazují molekulám $RR'C=CHR''$, kdy R značí alkyl a molekula obsahuje substituenty v polohách 1, 4 nebo 1, 2, 3, 4. Nejspíše z důvodu vysokého obsahu sazí jako plniva absorpční křivka stoupá. Pod touto absorpcí tedy může být ukryto několik maxim, které mohou náležet buď kaučuku, nebo některému z aditiv gumárenské směsi. [34]



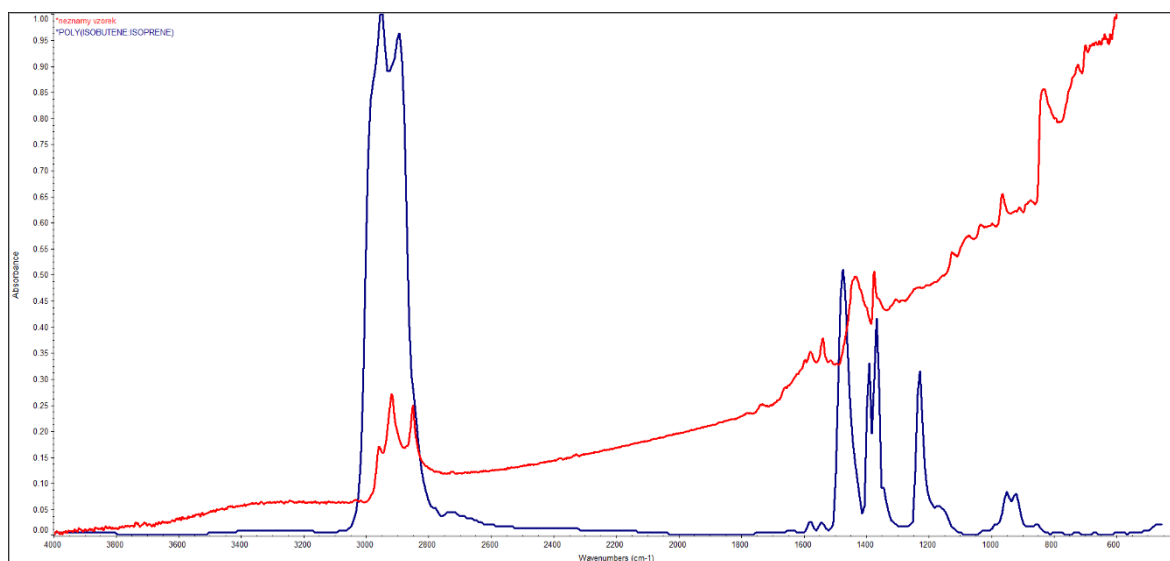
Obrázek 24: Naměřené IČ spektrum přírodního kaučuku (zelená křivka) a neznámého vzorku (červená křivka)

Další spektrum (Obr. 25), které bylo porovnáváno se spektrem neznámého vzorku, patřilo gutaperči. Systematický název tohoto kaučuku je *trans*-1,4-polyisopren, což je izomer přírodního kaučuku. Z toho důvodu je spektrum podobné NR i neznámému vzorku.



Obrázek 25: Naměřené IČ spektrum gutaperči (zelená křivka) a neznámého vzorku (červená křivka)

Se spektrem neznámého vzorku byl také porovnáván butyl kaučuk (Obr. 26). Na první pohled je zřejmé, že tyto spektra nejsou stejná. Maxima prvního výrazného pásu neznámého vzorku jsou při hodnotách 2950 cm^{-1} , 2900 cm^{-1} a 2850 cm^{-1} . IIR má absorpční pás pouze dvě maxima při hodnotách 2900 cm^{-1} a 2950 cm^{-1} . Opět tyto valenční vibrační kmity mohou mít asymetrický pás a přisuzují se vazbám $-(C)-CH_3$. Další maximum, které mají obě spektra společné je při hodnotě deformační vibrace 1350 cm^{-1} značící přítomnou dvojnou vazbu v konformaci *cis*. Potvrzující pásy v rozmezí 1000 cm^{-1} až 665 cm^{-1} lze vidět jen u IIR. [34]



Obrázek 26: IČ spektrum butylkaučuku (modrá křivka) a neznámého vzorku (červená křivka)

Shodnost některých absorpčních pásů IIR a neznámého vzorku může znamenat, že část molekuly je stejné, avšak u neznámého vzorku chybí některá maxima, která jsou u IIR dostatečně silná na to, aby byla vidět i u neznámého vzorku. Lze tedy butylkaučuk vyřadit z výběru kaučuků, ze kterého by mohl neznámý vzorek být.

Při porovnání spekter kaučuků s neznámým vzorkem bylo usouzeno, že neznámému vzorku se nejvíce blíží přírodní kaučuk a gutaperča. Ostatní spektra kaučuků jsou odlišná od neznámého vzorku. Všechna spektra kaučuků v porovnání s neznámým vzorkem jsou součástí příloh (Příloha P I až Příloha P XIII).

6 NÁVRH NOVÉ GUMÁRENSKÉ SMĚSI

V gumárenském průmyslu se k výrobě pneumatik a membrán nejčastěji používají přírodní, butylové a halobutylové kaučuky. Díky zkoušce hořlavosti byly vyřazeny jakékoliv komponenty, které by obsahovaly halogenové prvky. Pokud by směs halogeny obsahovala, docházelo by ke zhasínání plamene. V našem případě však vzorek výrazně hořel. Jelikož vzorek při hoření nečadil, byl jako potenciální kaučuk vyřazen SBR. Nevytvářel se ani bílý dým, tudíž směs neobsahovala silikony ani jiné látky obsahující SiO_2 . Z informací od firmy AGT s.r.o. je známo, že směs je poměrně levná, nejspíše tedy nebude obsahovat žádné speciální přísady.

Výsledek měření hustoty neztvrdělé gumárenské směsi byl $1,054 \pm 0,003 \text{ g/cm}^3$ (v případě starší směsi). To je poměrně nízká hustota. Např. samotný přírodní kaučuk má hustotu kolem $0,92 \text{ g/cm}^3$. Ve směsi by neměla být žádná přísada, která by výrazně navyšovala hustotu směsi. V případě, že by směs takovou surovinu obsahovala, musela by být přítomna v malém množství. [44]

Pomocí DSC bylo zjištěno, že teplota skelného přechodu v případě starší směsi byla $-61 \text{ }^\circ\text{C}$. Tato hodnota je velice blízká T_g přírodního kaučuku, ale nebylo možné vyloučit ani butylkaučuk. Butylkaučuk byl vyloučen až na základě porovnání spekter z infračervené spektroskopie měřené technikou ATR. Porovnáním spekter s několika typy kaučuků bylo zjištěno, že testovaná gumárenská směs by mohla být z přírodního kaučuku nebo gutaperči. I když jsou tyto dva kaučuky izomery, jejich výsledné vlastnosti jsou odlišné. Gutaperča není používána k výrobě pneumatik a membrán, jelikož je oproti NR méně elastická a při teplotách nad $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ji lze snadno formovat. [44]

Metodou TGA bylo určeno, že směs obsahovala zhruba 6 DSK nízkovroucích látek, 30 DSK sazí a nespalitelný zbytek – popel odpovídal zhruba 6,5 DSK. Navrhovaná směs by měla mít mechanické vlastnosti podobné testovací směsi. Pružnost by se měla pohybovat kolem 64 %, tvrdost zhruba 52 Shore A. Napětí při přetrhnutí by mělo být v průměru alespoň 25 MPa, což odpovídá prodloužení při přetrhnutí 470 % až 510 %.

Na základě zjištěných poznatků byla navržena nová receptura směsi (Tab. 7), která by ve výsledku měla být velmi podobná té, která byla analyzována.

Tabulka 7: Receptura navrhované gumárenské směsi

| Přísada | DSK | Hustota [g/cm³] | Objem [cm³] |
|--------------------------------------|------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| NR | 100 | 0,920 | 108,696 |
| Saze N330 | 30 | 1,800 | 16,667 |
| Síra | 3 | 2,100 | 1,429 |
| Kyselina stearová | 1,5 | 0,941 | 1,594 |
| ZnO | 2 | 5,606 | 0,357 |
| Urychlovač – CBS | 0,5 | 1,270 | 0,394 |
| Změkčovadlo – parafinový olej | 2 | 0,860 | 2,326 |
| Antidegradant 6PPD | 1 | 0,995 | 1,005 |
| Celkem | 140 | 1,057 | 132,466 |

Jako matrice gumárenské směsi byl zvolen přírodní kaučuk. Tato volba vyplývá z předchozích analýz, kdy bylo podle DSC a ATR metod určeno, že směs, kterou chceme nahradit, je složena právě z přírodního kaučuku. Saze, které se nejčastěji používají v pneumatikářském průmyslu, jsou vedeny pod označením N330. Proto byl tento druh zvolen do receptury. Sazí by mělo být použito 30 DSK. Toto množství bylo určeno pomocí TGA.

Z analýz nebylo možné zjistit, jaký vulkanizační systém byl použit díky tomu, že je zde přítomný ve velmi malém množství. Proto byl zvolen ten nejběžnější vulkanizační systém. Kyselina stearová spolu s oxidem zinečnatým (ZnO) jsou přítomny ve směsi jako aktivátor vulkanizace v celkovém množství 3,5 DSK. CBS byl zvolen jako urychlovač (0,5 DSK). Do vulkanizačního systému se řadí i síra (3 DSK) a parafinový olej (2 DSK) ve směsi plní funkci změkčovadla. Jako antidegradant byl zvolen 6PPD (1 DSK), který je běžně používán jak pro přírodní kaučuk, tak i pro syntetické kaučuky. Jeho funkce je antioxidační, ale plní roli i jako antiozonant. [7, 45]

Pro každou komponentu byla do Tabulky 7 přiřazena hustota a podle vztahu (6) vypočten objem. Za hmotnost se do vztahu dosazovala stejná číselná hodnota, jaký byl počet DSK. Součtem jednotlivých objemů bylo zjištěno, jaký objem by teoreticky měla mít namíchaná směs. Tato hodnota hustoty je pouze orientační, jelikož při výpočtu byly sčítány objemy

jednotlivých komponent a může tedy docházet k objemové dilataci (zvětšení objemu) případně k objemové kontrakci (zmenšení objemu). Při sčítání objemů lze objemové změny zanedbat jen v případě, pokud se jedná o plyny nebo velmi zředěné roztoky. [46]

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{100 \text{ g}}{0,920 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} = 108,696 \text{ cm}^3 \quad (6)$$

$V [\text{cm}^3]$ – objem

$m [\text{g}]$ – hmotnost

$\rho \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right]$ – hustota

Z celkového objemu nové směsi byla následně vypočítána podle rovnice (7) teoretická hustota této směsi. Vypočtená hustota byla $1,057 \text{ g/cm}^3$. Jak je vidět, tato hodnota je blízká změřené hustotě staršího vzorku neznámé směsi, která měla hustotu $1,054 \text{ g/cm}^3$.

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{140 \text{ g}}{132,466 \text{ cm}^3} = 1,057 \text{ g/cm}^3 \quad (7)$$

$\rho \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right]$ – hustota

$m [\text{g}]$ – hmotnost

$V [\text{cm}^3]$ – objem

Směs by měla být míchána na hnětiči a to v několika krocích. Nejdříve se do hnětiče vkládá kaučuk. Poté lze přidat olej, antidegradant a aktivátor vulkanizace. V posledním kroku je do směsi přimíchávána síra a urychlovač vulkanizace.

ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo provést zkoušky a zanalyzovat vzorek neznámé gumárenské směsi z firmy AGT s.r.o. pod označením FO. Na základě výsledků analýz byla navržena nová gumárenská směs tak, aby se svými vlastnostmi co nejvíce přiblížila této analyzované neznámé směsi.

V teoretické části bylo popsáno, z jakých komponent se nejčastěji skládají gumárenské směsi. V další kapitole lze nalézt zkoušky, které lze rozdělit na chemické zkoušky, mechanické zkoušky a analýzy, ke kterým jsou zapotřebí určité laboratorní přístroje. Poslední kapitola se zabývá využití směsi FO ve výrobě firmy AGT s.r.o., kdy tato směs slouží k více účelům než jen jako svrchní část konfekčních membrán.

V praktické části byly nejprve zjištěny fyzikální vlastnosti směsi FO, jako je hustota, hořlavost a rozpustnost. Následně byly vylišovány desky a puky ze směsi tak, aby mohly být použity k mechanickým zkouškám, případně z nich byly vyraženy zkušební tělesa pro tahovou zkoušku. Poté byla stanovena tvrdost Shore A, zkouška v tahu a odrazová pružnost. V neposlední řadě byly naměřeny spektra DSC, TGA a FTIR.

Následoval návrh gumárenské směsi s nově navrženou recepturou. Na základě všech analýz byla navržena směs, která obsahuje jako matici přírodní kaučuk. Jako plnivo byl zvolen jeden z nejpoužívanějších druhů sazí N330. Jako aktivátor vulkanizace byla zvolena kombinace kyseliny stearová a ZnO. Vulkanizační systém nově navržené receptury tvoří i síra a CBS plnící funkci urychlovače. Jako změkčovač byl zvolen parafínový olej a jako anti-degradant organická sloučenina pod označením 6PPD. Orientačně byla vypočtena hustota nové směsi, která byla $1,057 \text{ g/cm}^3$. Tato hodnota je blízká hodnotě $1,054 \text{ g/cm}^3$, což je hustota staršího neznámého vzorku.

Pokud by se v budoucnu na daném tématu dále pracovalo, směs by byla namíchána a výsledky mechanických zkoušek se blížily původní směsi, mohlo by se přistoupit k testování funkčnosti. Aby však byla ověřena funkčnost pro danou aplikaci této směsi, muselo by se namíchat dostatečné množství směsi pro výrobu prototypu, který by byl v provozu podroben zkoušce.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] WARNICKI, Tomáš. *Návrh nové struktury stojanů čtyřválcových kalandrů pro oboustranné pogumování kordů*. Plzeň, 2016, 91 s. Dostupné také z: https://dspace5.zcu.cz/bitstream/11025/25255/1/DP_Tomas_Warnicki.pdf. Diplomová práce. Západočeská univerzita v Plzni. Vedoucí práce doc. Ing. Jan Hlaváč, Ph.D.
- [2] CÍDLOVÁ, Hana, Barbora KOHOUTKOVÁ, Petra KŘIVÁNKOVÁ, Kamil ŠTĚPÁNEK a Barbora VALOVÁ. *Ped.muni.cz: Historie chemie* [online]. Brno: Masarykova univerzita, 2011 [cit. 2020-04-22]. Dostupné z: <http://www.ped.muni.cz/wchem/sm/hc/hist/tov/kaucuk.html>
- [3] *Opi.czu.cz: Pryž* [online]. [cit. 2020-04-22]. Dostupné z: <https://www.opi.zcu.cz/download/pryz.pdf>
- [4] *Hese.eu: Historie kaučuku* [online]. Copyright © Hese [cit. 2020-04-22]. Dostupné z: <http://www.hese.eu/technicke-informace-clanky/historie-kaucuku>
- [5] PETŘÍKOVÁ, Simona. *Rizikové faktory pracovního prostředí v gumárenském průmyslu v Královéhradeckém kraji*. Praha, 2013, 60 s. Dostupné také z: <https://is.cuni.cz/webapps/zzp/download/130107206>. Bakalářská práce. Univerzita Karlova v Praze. Vedoucí práce MUDr. Ivan Kučera, Ph.D.
- [6] MALÁČ, Jiří. *Docplayer.cz: Jiří Maláč: Gumárenská technologie 2. Kaučuky 1 OBSAH. Docplayer* [online]. [cit. 2020-04-20]. Dostupné z: <https://docplayer.cz/84591-Jiri-malac-gumarenska-technologie-2-kaucuky-1-obsah.html>
- [7] JAŠKA, David. *Studium kaučukových směsí pomocí malouhlového rozptylu rentgenových paprsků*. Zlín, 2019, 72 s. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí práce doc. Ing. Roman Čermák, Ph. D.
- [8] MECHL, Ondřej. *Měření disperze plniv u reálných gumárenských směsí*. Zlín, 2010, 75 s. Dostupné také z: http://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/13744/mechl_2010_dp.pdf?..1. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí práce Ing. Ondřej Wilczynský, Ph.D.

- [9] POSPĚCH, David. *Dielektrický přehřev kaučukových směsí*. Zlín, 2016, 97 s. Dostupné také z: https://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/37886/posp%C4%9Bch_2016_dp.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí práce doc. Ing. Zdeněk Dvořák, CSc.
- [10] JANČAŘÍKOVÁ, Marie. *Testování pryžových těsnících prvků podrobených různým vnějším vlivům*. Brno, 2016, 71 s. Dostupné také z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_ve-rejne.php?file_id=123431. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Ing. Radka Bálková, Ph.D.
- [11] Resinex.cz: Kaučuk. *Resinex.cz* [online]. © 2020 RESINEX Group, Czech Republic, 2020 [cit. 2020-04-07]. Dostupné z: <https://www.resinex.cz/polymerove-typy/natural-rubber.html>
- [12] CIULLO, Peter A. a Noeman HEWITT. *The rubber formulary* [online]. New York: William Andrew, 1999 [cit. 2020-04-]. ISBN 0-8155-1434-4. Dostupné z: [https://books.google.cz/books?hl=cs&lr=&id=Xyq5n62mE-GYC&oi=fnd&pg=PP1&dq=CIULLO,+P.A.%3B+HEWITT,+N.+\(1999\).+Rubber+Formulary..+William+Andrew+Publishing/+Plastics&ots=lXt8AaWJ64&sig=aGi7ia7j8rLIVKV8VIY0UnOeLI0&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false](https://books.google.cz/books?hl=cs&lr=&id=Xyq5n62mE-GYC&oi=fnd&pg=PP1&dq=CIULLO,+P.A.%3B+HEWITT,+N.+(1999).+Rubber+Formulary..+William+Andrew+Publishing/+Plastics&ots=lXt8AaWJ64&sig=aGi7ia7j8rLIVKV8VIY0UnOeLI0&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false)
- [13] VACULÍK, Milan. *Dynamické vlastnosti plněných elastomerních systémů*. Zlín, 2011, 117 s. Dostupné také z: http://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/17790/vacul%c3%adk_2011_dp.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí práce Ing. Vlastimil Frýželka.
- [14] DUCHÁČEK, Vratislav a Zdeněk HRDLIČKA. *Gumárenské suroviny a jejich zpracování*. Vyd. 4., přeprac. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2009. ISBN 978-80-7080-713-2. Dostupné také z: http://147.33.74.135/knihy/uid_isbn-978-80-7080-713-2/pages-img/027.html
- [15] MALÁČ, Jiří. *Přednášky z Gumárenské technologie*. Zlín: Vydavatelství UTB Zlín, 2005.

- [16] PAVLÍČKOVÁ, Hana. *Syntetické kaučuky a jejich využití v praxi*. Pardubice, 2019. Dostupné také z: http://147.33.74.135/knihy/uid_isbn-80-7080-617-6/pdf/141.pdf; https://dk.upce.cz/bitstream/handle/10195/73919/PavlickovaH_SyntetickeKaucuky_LP_2019.pdf?sequence=1. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice. Vedoucí práce Ing. Luboš Prokůpek, Dr.
- [17] PREKOP, Štefan a Ladislav VÁRKOLY. *Gumárska technológia I*. Žilina: Žilinská univerzita, 1998. ISBN 80-710-0483-9.
- [18] DUCHÁČEK, Vratislav. 7.3.1.1. Vulkanizační činidla. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006, s. 141. ISBN 80-7080-617-6.
- [19] ŠPAČEK, Josef. *Technologie gumárenská a plastikářská II. 2.*, nezm. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1987. ISBN 05-014-87.
- [20] AKIBA, M. a A. S. HASHIM. Vulcanization and crosslinking in elastomers. *Elsevier Science*. Great Britain, 1997, (22), 475-521.
- [21] HUMMEL, Dieter O. a Friedrich K. SCHOLL. *Infrared analysis of polymers, resin and additives: an atlas*. 1. New York: Wiley-Interscience, 1971, 1.
- [22] *Skriptum - "orientační zkoušky polymerů": Identifikace neznámé makromolekuly (polymeru)*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 4 s. Návod k laboratornímu cvičení.
- [23] DRIML, Bohuslav. *Chemikalie.upol.cz: 4. Základní vlastnosti materiálů a jejich zkoušení* [online]. [cit. 2020-03-02]. Dostupné z: http://chemikalie.upol.cz/skripta/mvm/zkousky_mat.pdf
- [24] SVOBODA, Josef. *Návrh rámu elektrického motocyklu*. Praha, 2018. Dostupné také z: <https://dspace.cvut.cz/bitstream/handle/10467/80058/F6-BP-2018-Svoboda-Josef-Navrh%20ramu%20elektrickeho%20motocyklu.pdf?sequence=-1&isAllowed=y>. Bakalářská práce. České vysoké učení technické v Praze. Vedoucí práce doc. Ing. Petr Bouchner, Ph.D., Ing. Jan Plomer, Ph.D.

- [25] KŘEMEČEK, Josef. *Zkoušení fyz.-mech. vlastností kaučukových směsí a vulkanizátů určených pro výrobu pláštěů*. Zlín, 2012, 77 s. Dostupné také z: http://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/22420/k%20eme%20ek_2012_bp.pdf?sequence=1. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí práce Ing. Vlastimil Frýželka.
- [26] ČSN ISO 7619: *Pryž – Stanovení tvrdosti vtlačováním hrotu kapesních tvrdoměří*. In: 1993.
- [27] KOVAŘÍČEK, Tomáš. *Trvalá deformace a relaxace napětí v pryžových materiálech*. Zlín, 2019, 84 s. Dostupné také z: <https://pdfs.semanticscholar.org/715a/c1a3e7dc84424cdd2eeb0484bb8ec6b3df83.pdf>. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí práce Ing. Petr Zádrapa, Ph.D.
- [28] ČSN 62 1468: *Stanovení odrazové pružnosti pryže*. In: 1992.
- [29] KLOUŽKOVÁ, Alexandra, Petra ZEMENOVÁ, Jaroslav KLOUŽEK a Willi PABST. *Termická analýza*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2012, 66 s. Dostupné také z: <http://tresen.vscht.cz/sil/sites/default/files/Termick%C3%A1%20anal%C3%BDza.pdf>. Studijní materiály.
- [30] NESVADBOVÁ, Gabriela. *Fyzikální vlastnosti kaučukových směsí*. Ostrava, 2018, 62 s. Dostupné také z: https://dspace.vsb.cz/bitstream/handle/10084/128722/NES0030_FMMI_B3909_3909R014_2018.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Bakalářská práce. Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Ing. Silvie Vallová, Ph. D.
- [31] ŠUSTKOVÁ, Alena. *Vývoj mikrofluidního zařízení pomocí 3D tisku a jeho testování pro forenzní účely*. Olomouc, 2019, 78 s. Diplomová práce. Univerzita Palackého v Olomouci. Vedoucí práce doc. RNDr. Jan Petr, Ph.D.
- [32] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003. ISBN 80-863-6907-2.
- [33] KARLÍČEK, Rolf. *Analytická chemie pro farmaceuty*. 4., nezměn. vyd. Praha: Karolinum, 2013. ISBN 978-80-246-2202-6.
- [34] *Fch.upol.cz: Infračervená spektroskopie* [online]. [cit. 2020-02-10]. Dostupné z: https://fch.upol.cz/skripta/zfcm/ir/ir_theorie.htm

- [35] *Is.muni.cz: Infračervená Spektroskopie* [online]. [cit. 2020-02-10]. Dostupné z: https://is.muni.cz/el/1431/podzim2013/C3804/Infracervena_Spektroskopie_VSCHT.pdf?lang=en%5d%20D%C3%A1le%20%C4%8Derpat%20z%20https://www.vscht.cz/files/uzel/0005766/Infra%C4%8Derven%C3%A1+spektrometrie.pdf?redirected
- [36] *Old.vscht.cz: Přehled technik – molekulová analýza* [online]. [cit. 2020-02-14]. Dostupné z: <https://old.vscht.cz/anl/matejka/08-ATR-DRIFT-IRRAS-06.pdf>
- [37] *Agtzlin.cz: Historie* [online]. [cit. 2020-03-08]. Dostupné z: <https://www.agtzlin.cz/historie/>
- [38] *Interní zdroj z firmy AGT s.r.o.*
- [39] *ČSN EN ISO 1183-1 – Plasty – Metody stanovení hustoty nelehčených plastů – Část 1: Imerzní metoda, metoda s kapalinovým pyknometrem a titrační metoda.* In: 2013.
- [40] *Mettler Toledo: Comparison of Glass Transitions by DSC* [online]. © METTLER TOLEDO. Diritti riservati. [cit. 2020-04-29]. Dostupné z: https://www.mt.com/ch/it/home/supportive_content/matchar_apps/MatChar_HB431.html
- [41] *Mettler Toledo: TGA of Natural Rubber (NR)* [online]. © METTLER TOLEDO. Diritti riservati. [cit. 2020-02-02]. Dostupné z: https://www.mt.com/us/en/home/supportive_content/matchar_apps/MatChar_HB426.html
- [42] DANILOVA-TRET'YAK, S. M. On Thermophysical Properties of Rubbers and Their Components. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 2016, **89**(6), 1388-1393. DOI: 10.1007/s10891-016-1506-5. ISSN 1062-0125. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s10891-016-1506-5>
- [43] KANIA, Patrik. *Vscht.cz: Infračervená spektrometrie* [online]. [cit. 2020-02-11]. Dostupné z: <https://www.vscht.cz/files/uzel/0005766/Infra%C4%8Derven%C3%A1+spektrometrie.pdf?redirected>
- [44] Quora: *What is the actual density of rubber?* [online]. [cit. 2020-04-29]. Dostupné z: <https://www.quora.com/What-is-the-actual-density-of-rubber>

- [45] DICK, John D. *How to improve rubber compounds: 1800 experimental ideas for problem solving*. 2nd edition. Cincinnati: Hanser Publishers, 2014. ISBN 978-1-56990-533-3.
- [46] *Vypocty.webchemie.cz: Chemické výpočty* [online]. [cit. 2020-05-10]. Dostupné z: <https://vypocty.webchemie.cz/ch04s02s01.html>.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

| | |
|-------------------|--|
| A | Absorbance |
| AAS | Atomová absorpční spektrofotometrie |
| AGT s.r.o. | Asociace gumárenské technologie s.r.o. |
| ATR | Attenuated Total Reflectance |
| BaSO ₄ | Síran barnatý |
| BR | Butadienový kaučuk |
| CaCO ₃ | Uhličitan vápenatý |
| CaO | Oxid vápenatý |
| CBS | n-cyklohexyl-2-benzothiazolsulfenamid |
| CdO | Oxid kademnatý |
| CR | Chloroprenový kaučuk |
| DSC | Diferenciální skenovací kalorimetrie |
| DSK | Počet dílů přísad na sto dílů kaučuku |
| DTA | Diferenční termická analýza |
| DTG | Derivační termogravimetrie |
| EPDM | Ethylen-propylen-dienový kaučuk |
| EPM | Ethylen-propylenový kaučuk |
| ESR | Elektronová spinová resonance |
| GC | Plynová chromatografie |
| I | Intenzita záření prošlá vzorkem |
| IČ | Infračervená spektroskopie |
| I _o | Intenzita záření ze zdroje |
| IIR | Butylkaučuk |
| IR | Isoprenový kaučuk |

| | |
|------------------|--|
| MDR | Reometr s pohyblivou hlavou |
| MgO | Oxid hořečnatý |
| NR | Přírodní kaučuk |
| SBR | Styren-butadienový kaučuk |
| SIMS | Hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů |
| SiO ₂ | Oxid křemičitý |
| T | Transmitance |
| T _g | Teplota skelného přechodu |
| TG | Termogravimetrie |
| TGA | Termogravimetrická analýza |
| UV | Ultrafialová oblast spektra |
| VIS | Viditelná oblast spektra |
| ZnO | Oxid zinečnatý |
| 6PPD | n-(1,3-dimethylbutyl)-n'-fenyl-p-fenylendiamin |

SEZNAM OBRÁZKŮ

| | |
|---|----|
| Obrázek 1: Vzorec přírodního kaučuku (<i>cis</i> -1,4-polyisopren) [10] | 13 |
| Obrázek 2: Způsoby namáhání [24] | 21 |
| Obrázek 3: Trhací stroj Instron 3382 [24] | 23 |
| Obrázek 4: Lisovaná kladka ze směsi FO s duralovým jádrem | 27 |
| Obrázek 5: Směs FO ve fólii a její použití bandážováním pro pogumování válců | 28 |
| Obrázek 6: Válec za použití technologie bandážování v profilu | 29 |
| Obrázek 7: Hotový výrobek upravený broušením | 29 |
| Obrázek 8: Směs ve fólii nanesená na formě při výrobě membrány | 30 |
| Obrázek 9: Boční přehýbací membrána | 31 |
| Obrázek 10: Detail povrchu podpůrné boční membrány | 31 |
| Obrázek 11: Apexová membrána | 32 |
| Obrázek 12: Zkouška hoření nezvulkanizované směsi FO | 35 |
| Obrázek 13: Přístroj ke stanovení tvrdosti Shore | 39 |
| Obrázek 14: Přístroj ke stanovení odrazové pružnosti – kyvadlo Schob | 41 |
| Obrázek 15: Průběh zkoušky na přístroji Tensometer T10D | 42 |
| Obrázek 16: Zkušební vzorky před a po tahové zkoušce | 43 |
| Obrázek 17: Naměřené spektrum z DSC pro starší vzorek OLD | 46 |
| Obrázek 18: Naměřené spektrum DSC pro novější vzorek NEW | 47 |
| Obrázek 19: Teploty skelného přechodu a rozdíl měrné tepelné kapacity pro vybrané polymery [40] | 47 |
| Obrázek 20: DSC spektra pro určité polymery [40] | 48 |
| Obrázek 21: TGA křivka přírodního kaučuku [41] | 49 |
| Obrázek 22: Výsledná TGA křivka pro starší vzorek OLD | 50 |
| Obrázek 23: Výsledná TGA křivka pro novější vzorek NEW | 51 |
| Obrázek 24: Naměřené IČ spektrum přírodního kaučuku (zelená křivka) a neznámého vzorku (červená křivka) | 52 |
| Obrázek 25: Naměřené IČ spektrum gutaperči (zelená křivka) a neznámého vzorku (červená křivka) | 53 |
| Obrázek 26: IČ spektrum butylkaučuku (modrá křivka) a neznámého vzorku (červená křivka) | 53 |

SEZNAM TABULEK

| | |
|---|-----------|
| <i>Tabulka 1: Naměřené hodnoty při stanovení hustoty pro vzorek OLD</i> | <i>37</i> |
| <i>Tabulka 2: Naměřené hodnoty při stanovení hustoty pro vzorek NEW</i> | <i>37</i> |
| <i>Tabulka 3: Naměřené hodnoty pro stanovení tvrdosti</i> | <i>40</i> |
| <i>Tabulka 4: Naměřené hodnoty při stanovení odrazové pružnosti</i> | <i>41</i> |
| <i>Tabulka 5: Výsledky tahové zkoušky pro vzorek OLD</i> | <i>44</i> |
| <i>Tabulka 6: Výsledek tahové zkoušky pro vzorek NEW</i> | <i>45</i> |
| <i>Tabulka 7: Receptura navrhované gumárenské směsi</i> | <i>56</i> |

SEZNAM PŘÍLOH

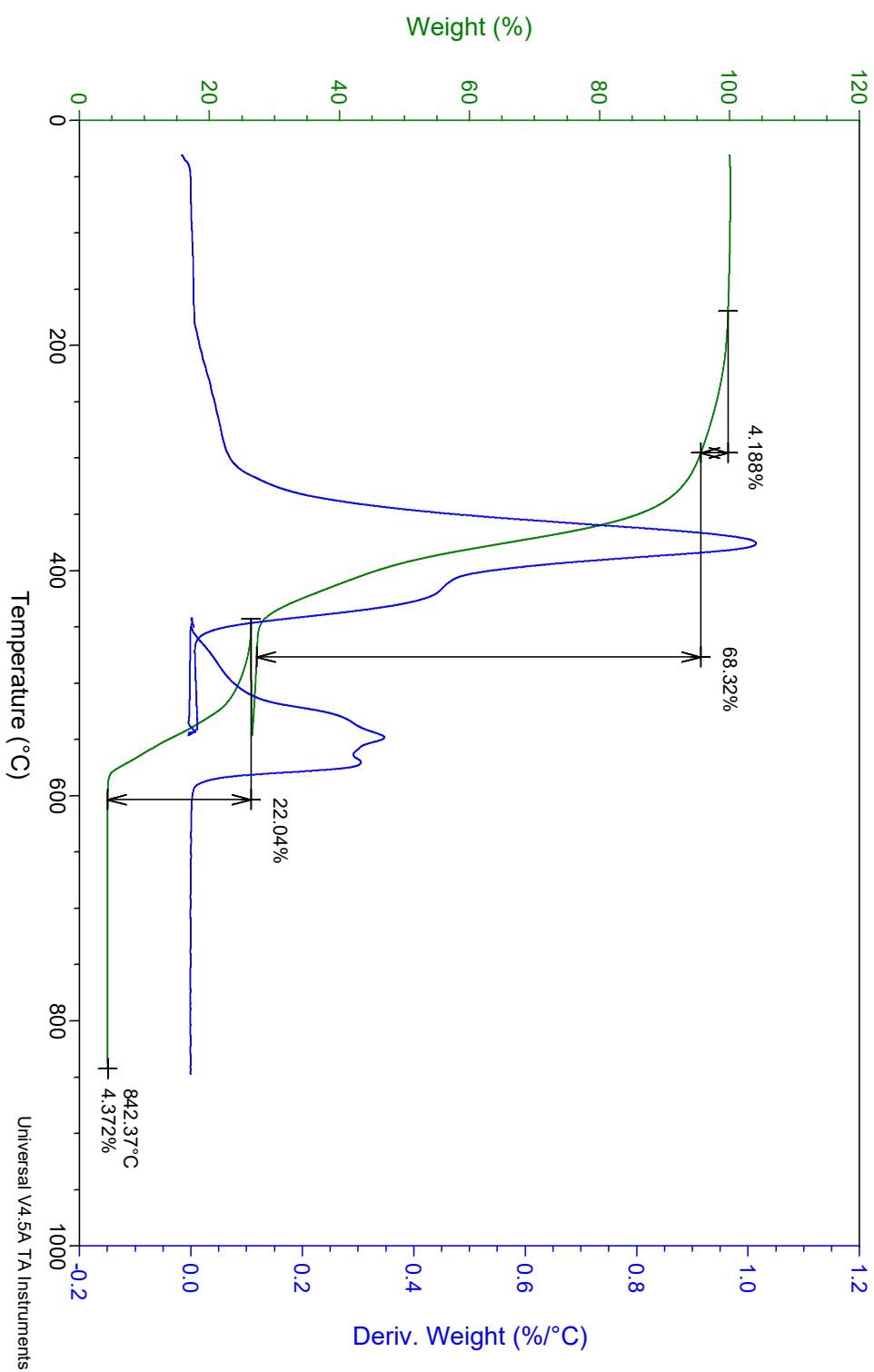
| | |
|---|----|
| PŘÍLOHA P I: TGA OLD | 70 |
| PŘÍLOHA P II: TGA NEW | 71 |
| PŘÍLOHA P III: IČ spektrum neznámého vzorku NEW | 72 |
| PŘÍLOHA P IV: IČ spektrum neznámého vzorku OLD | 73 |
| PŘÍLOHA P V: IČ spektrum neznámého vzorku..... | 74 |
| PŘÍLOHA P VI: IČ spektrum NR | 75 |
| PŘÍLOHA P VII: IČ spektrum BR | 76 |
| PŘÍLOHA P VIII: IČ spektrum NR a neznámého vzorku | 77 |
| PŘÍLOHA P IX: IČ spektrum gutaperči a neznámého vzorku..... | 78 |
| PŘÍLOHA P X: IČ spektrum BR a neznámého vzorku..... | 79 |
| PŘÍLOHA P XI: IČ spektrum IIR a neznámého vzorku | 80 |
| PŘÍLOHA P XII: IČ spektrum SBR a neznámého vzorku..... | 81 |
| PŘÍLOHA P XIII: IČ spektrum NBR a neznámého vzorku..... | 82 |

PŘÍLOHA PI: TGA OLD

Sample: rubber_jaska_old
Size: 20.4150 mg

TGA

File: C:\... \Krejci\Roman\rubber_jaska_old.001
Operator: Krejci
Run Date: 16-Oct-2019 09:16
Instrument: TGA Q50 V20.13 Build 39

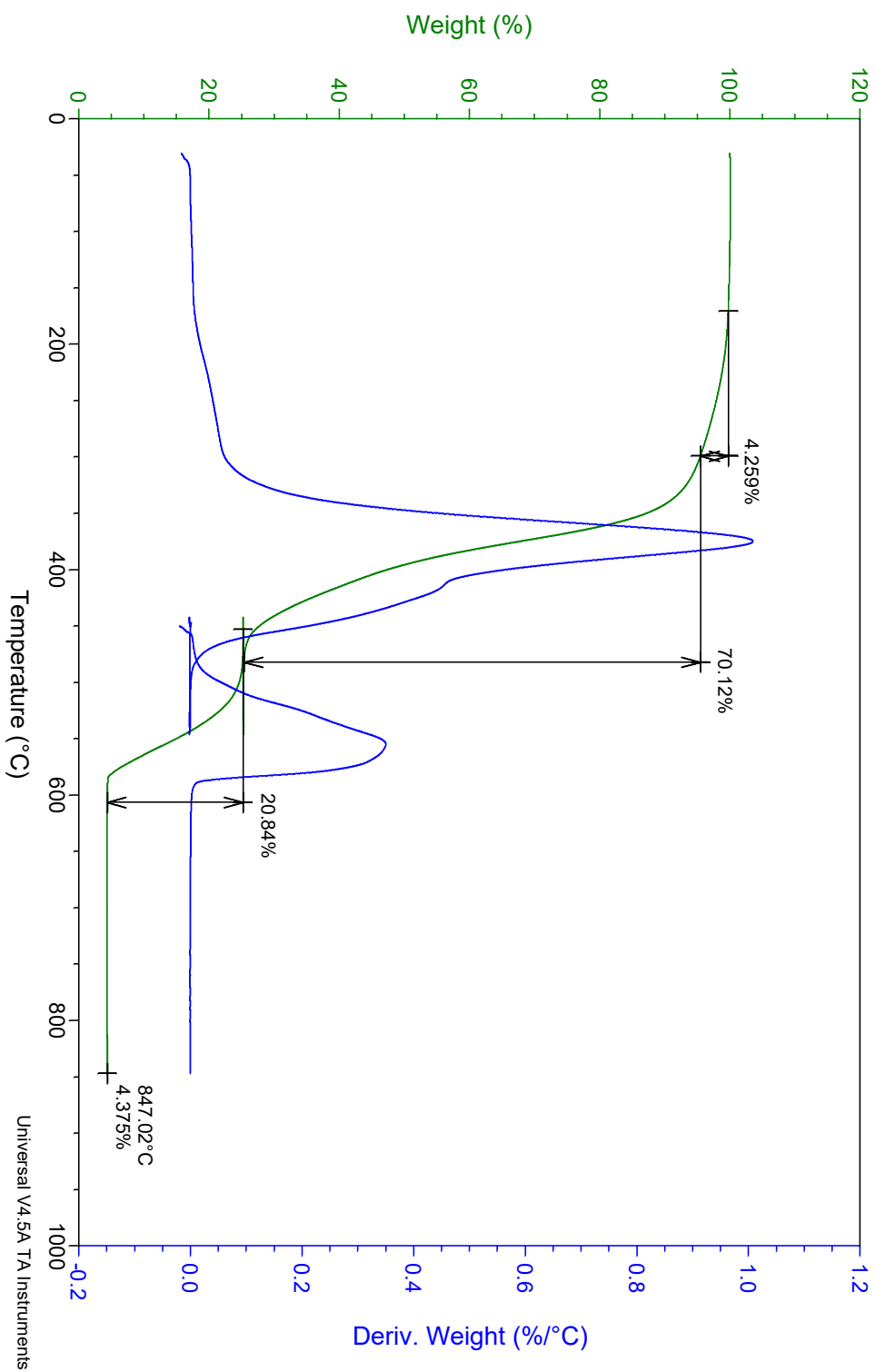


PŘÍLOHA P II: TGA NEW

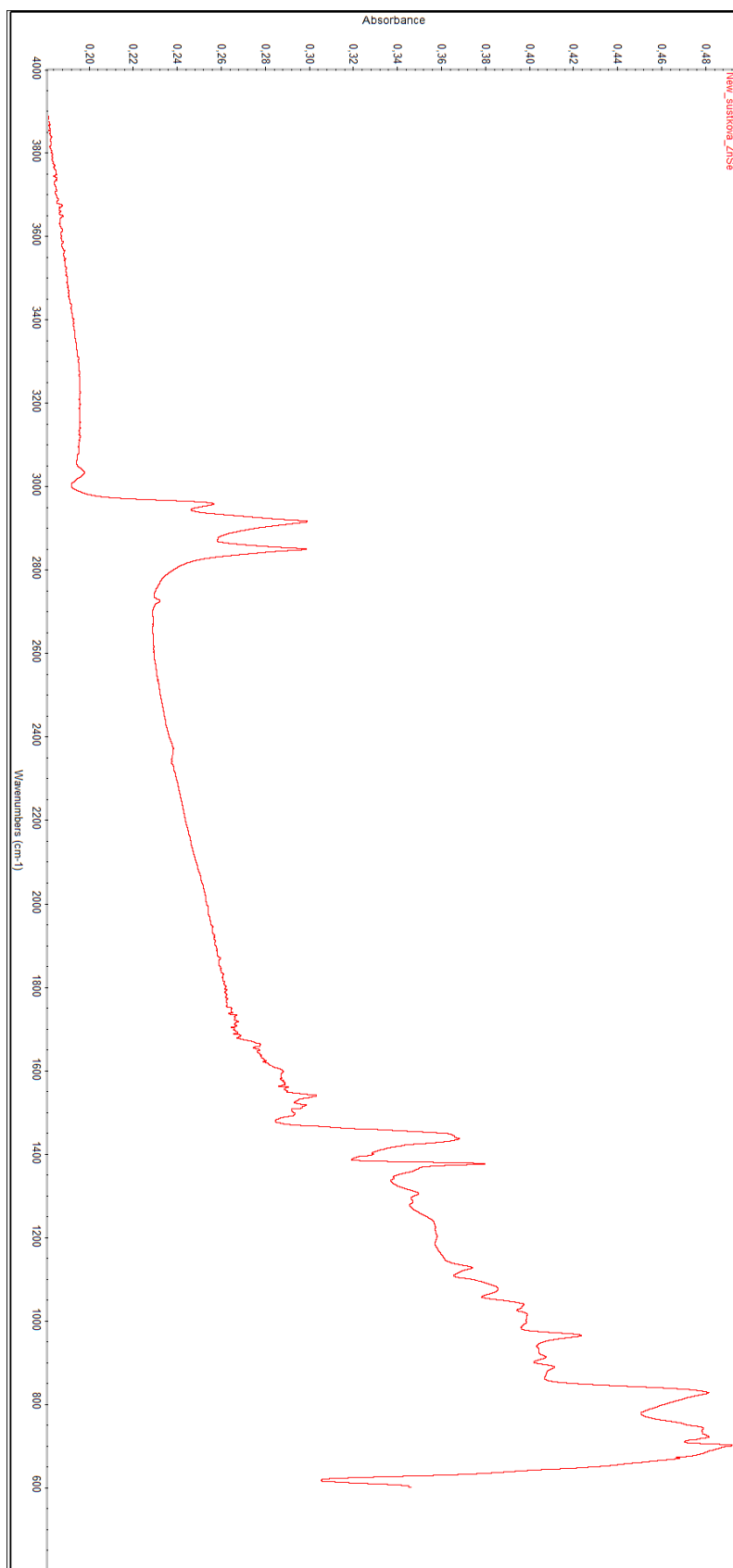
Sample: rubber_jaska_new
Size: 21.4230 mg

TGA

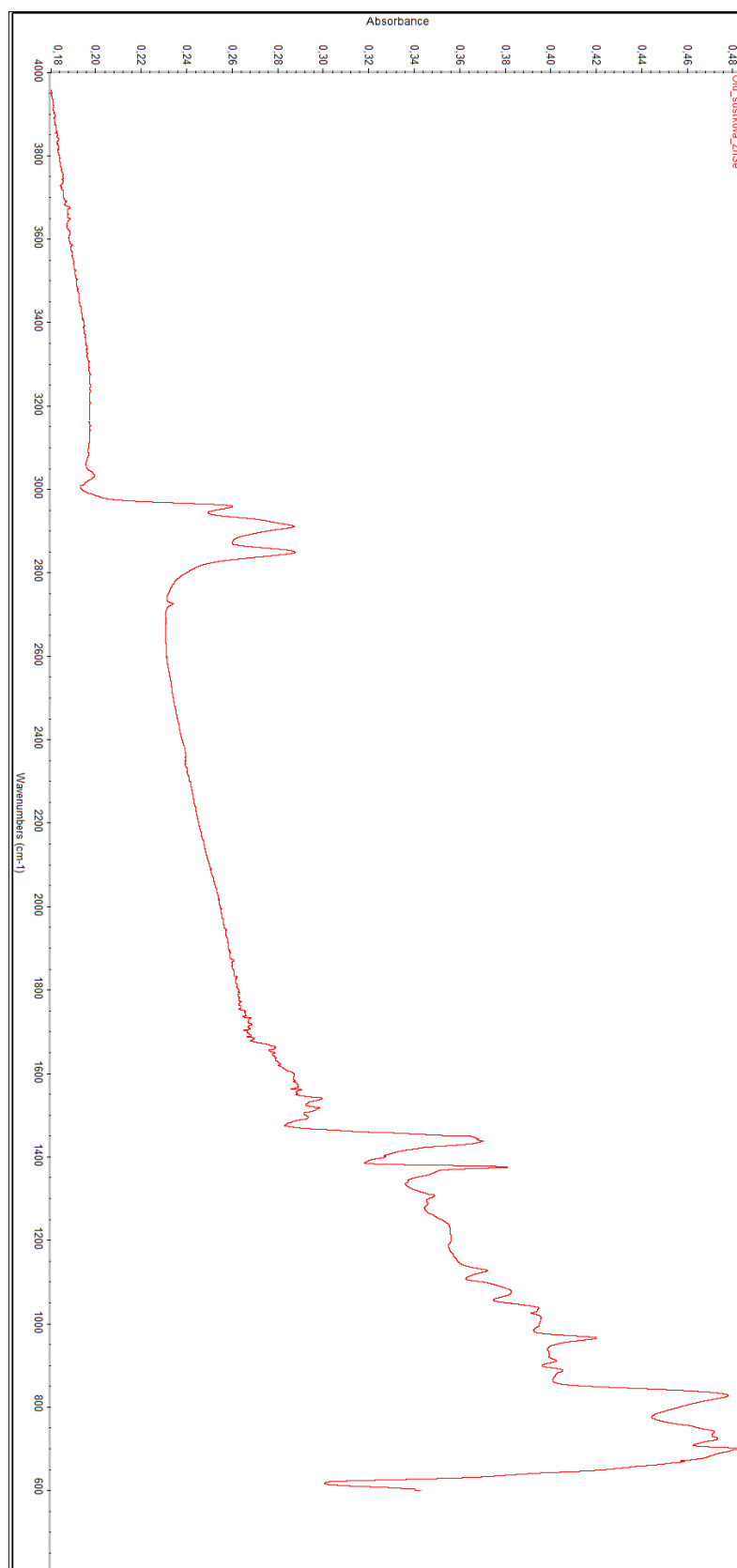
File: C:\... \Krejci\Roman\rubber_jaska_new.001
Operator: Krejci
Run Date: 16-Oct-2019 11:57
Instrument: TGA Q50 V20.13 Build 39



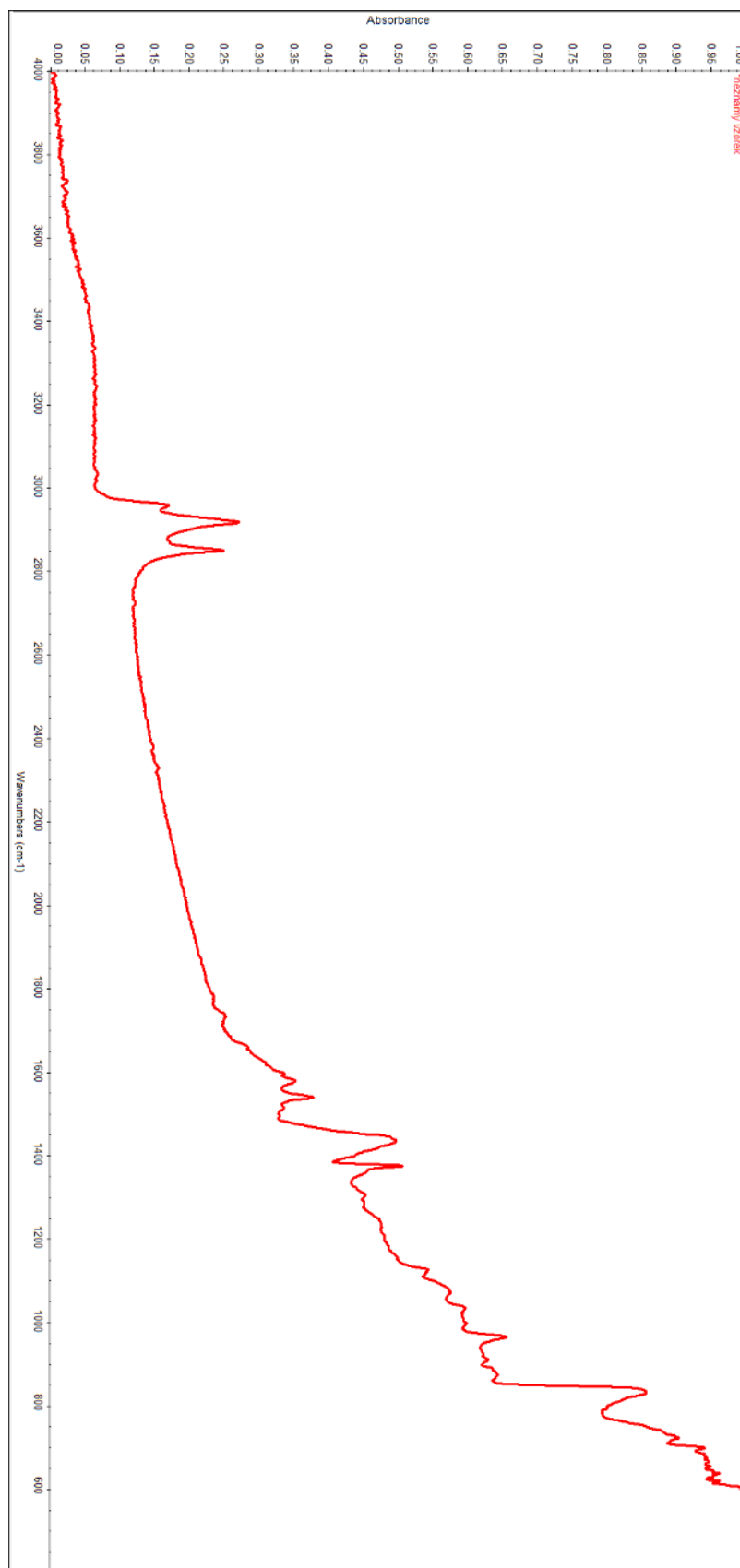
PŘÍLOHA P III: IČ spektrum neznámého vzorku NEW



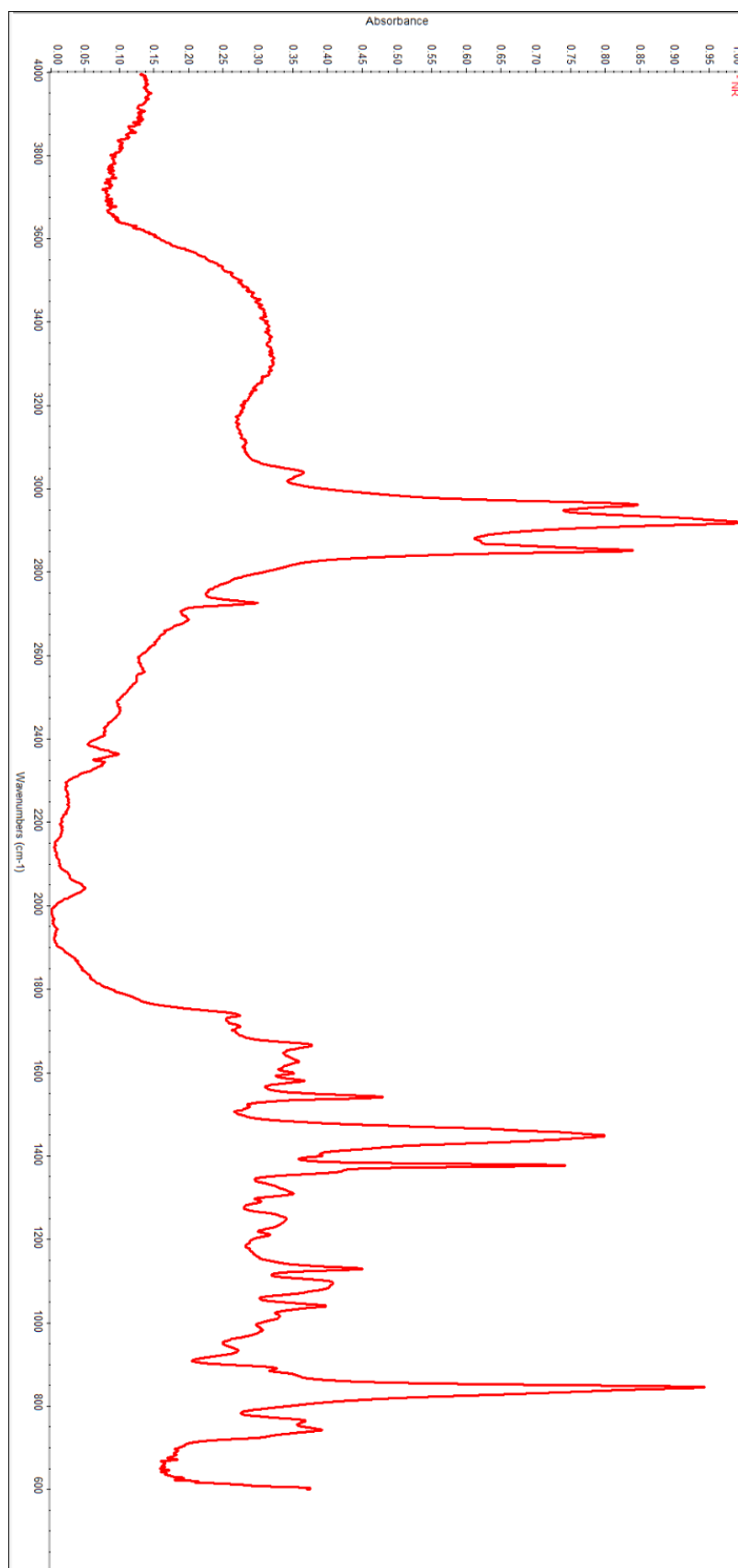
PŘÍLOHA P IV: IČ spektrum neznámého vzorku OLD



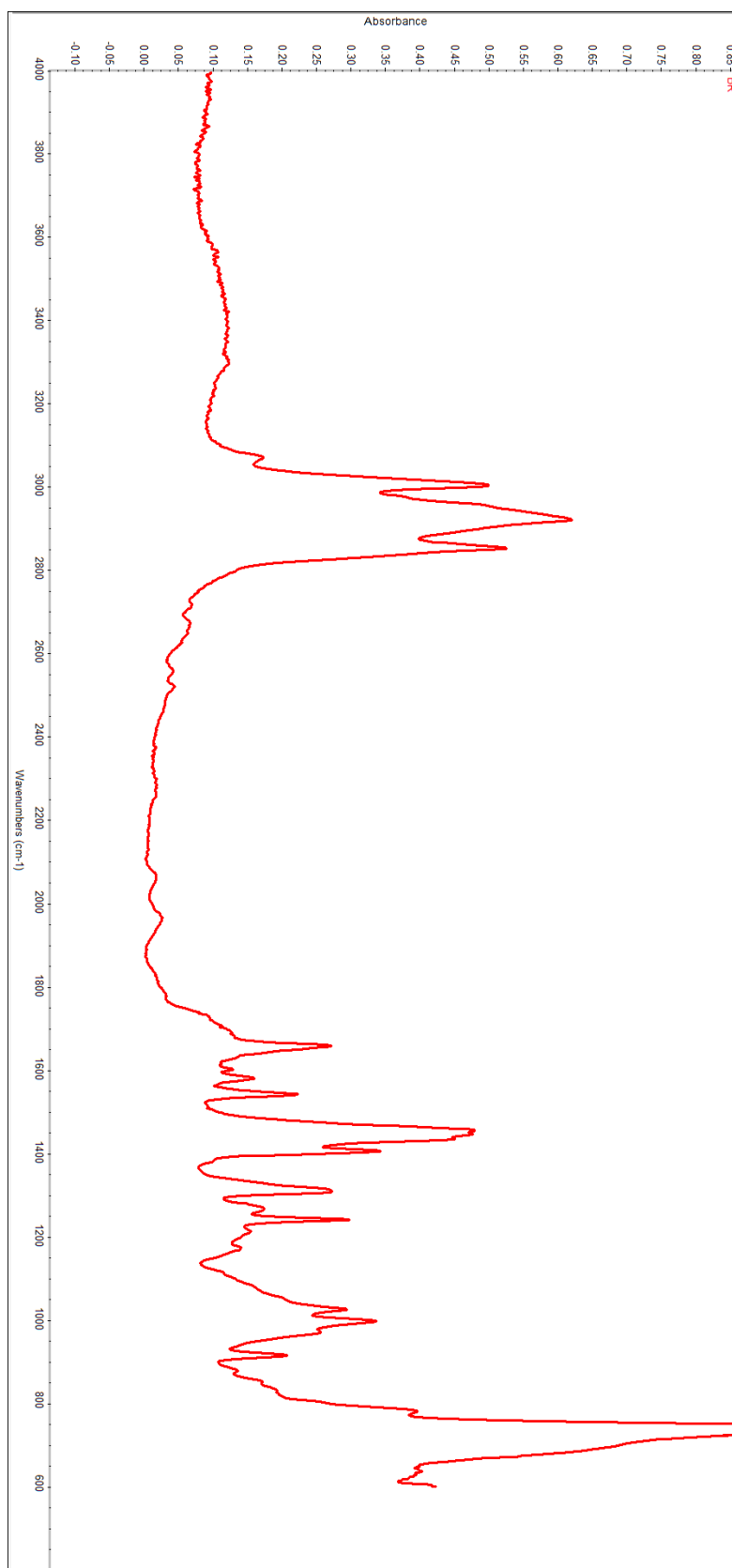
PŘÍLOHA P V: IČ spektrum neznámého vzorku



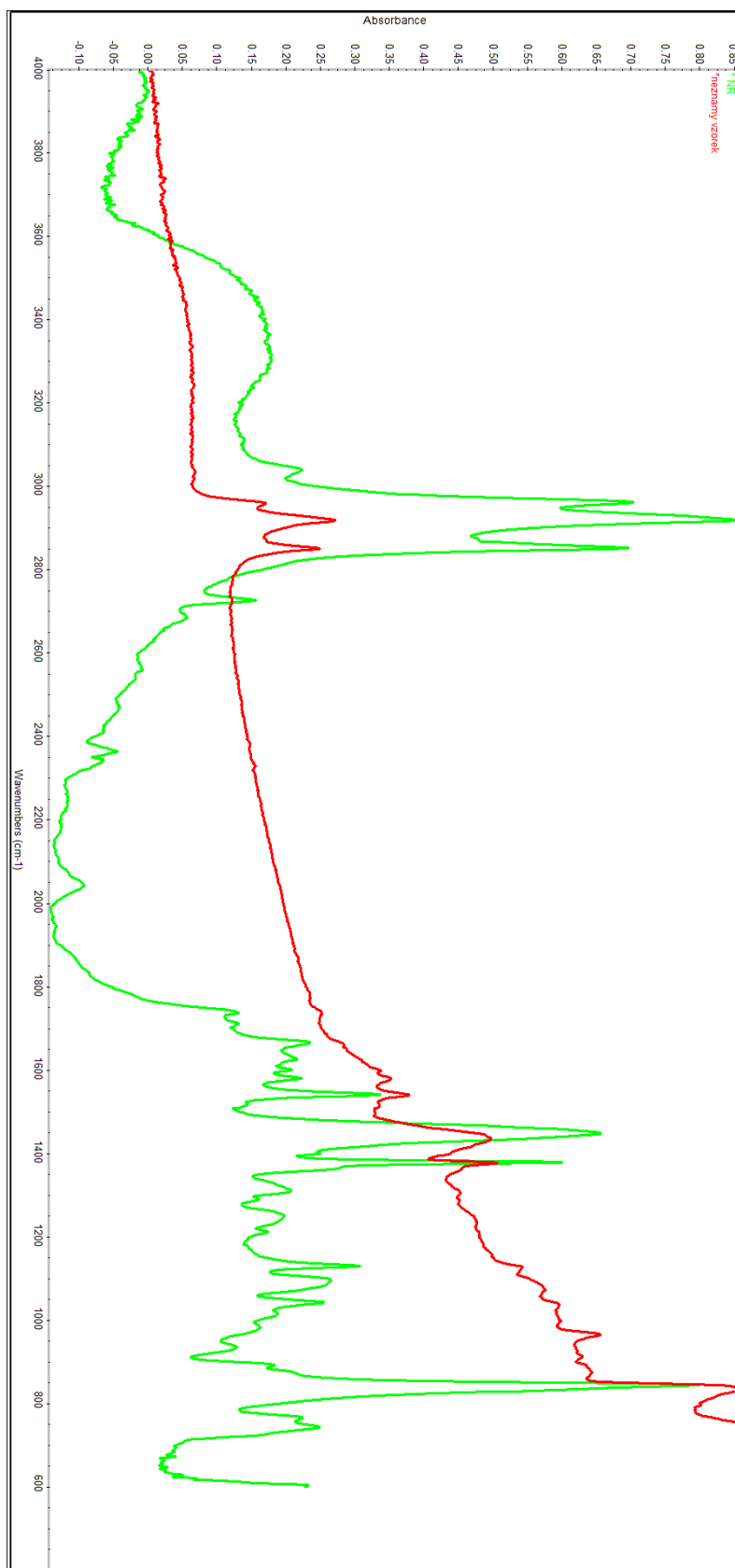
PŘÍLOHA P VI: IČ spektrum NR



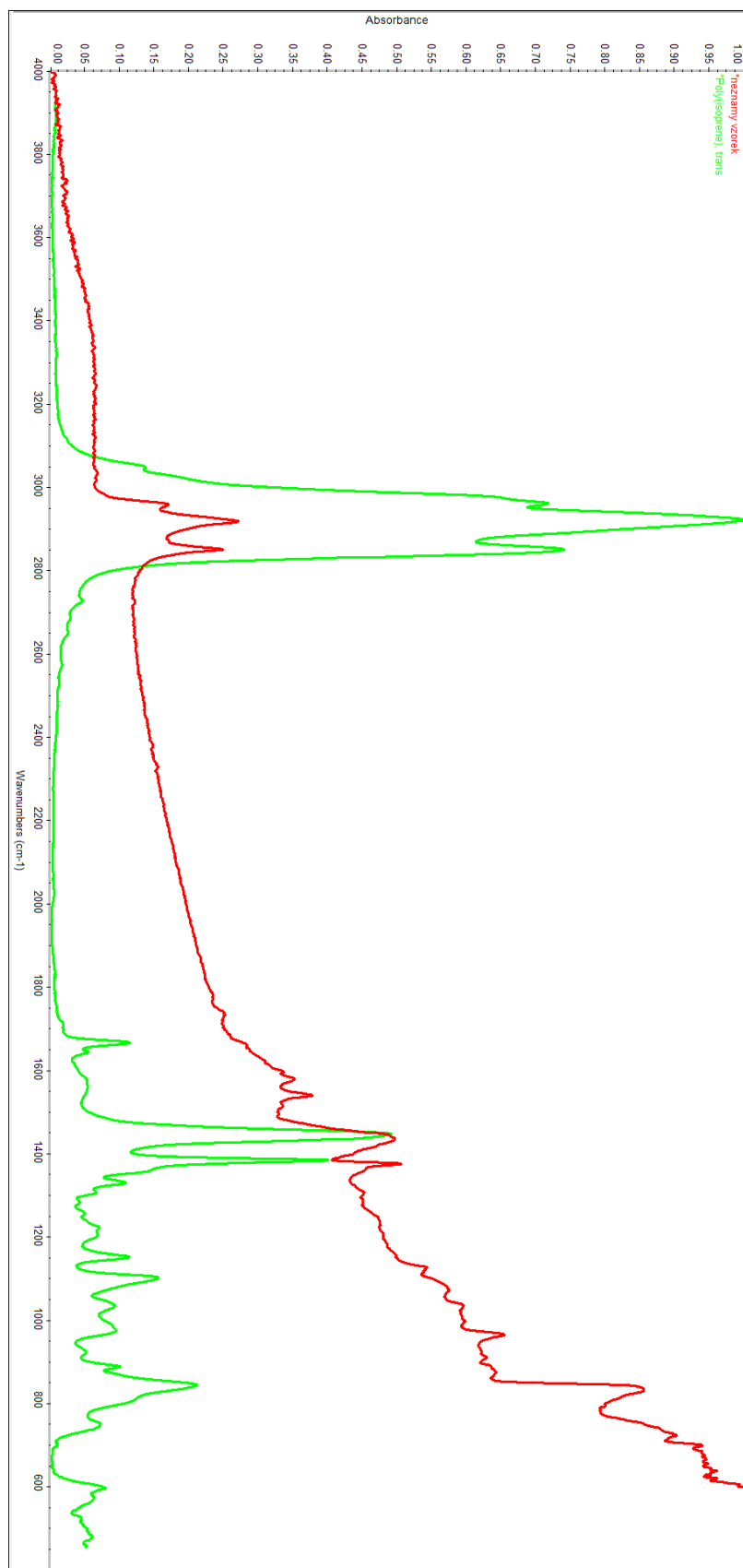
PŘÍLOHA P VII: IČ spektrum BR



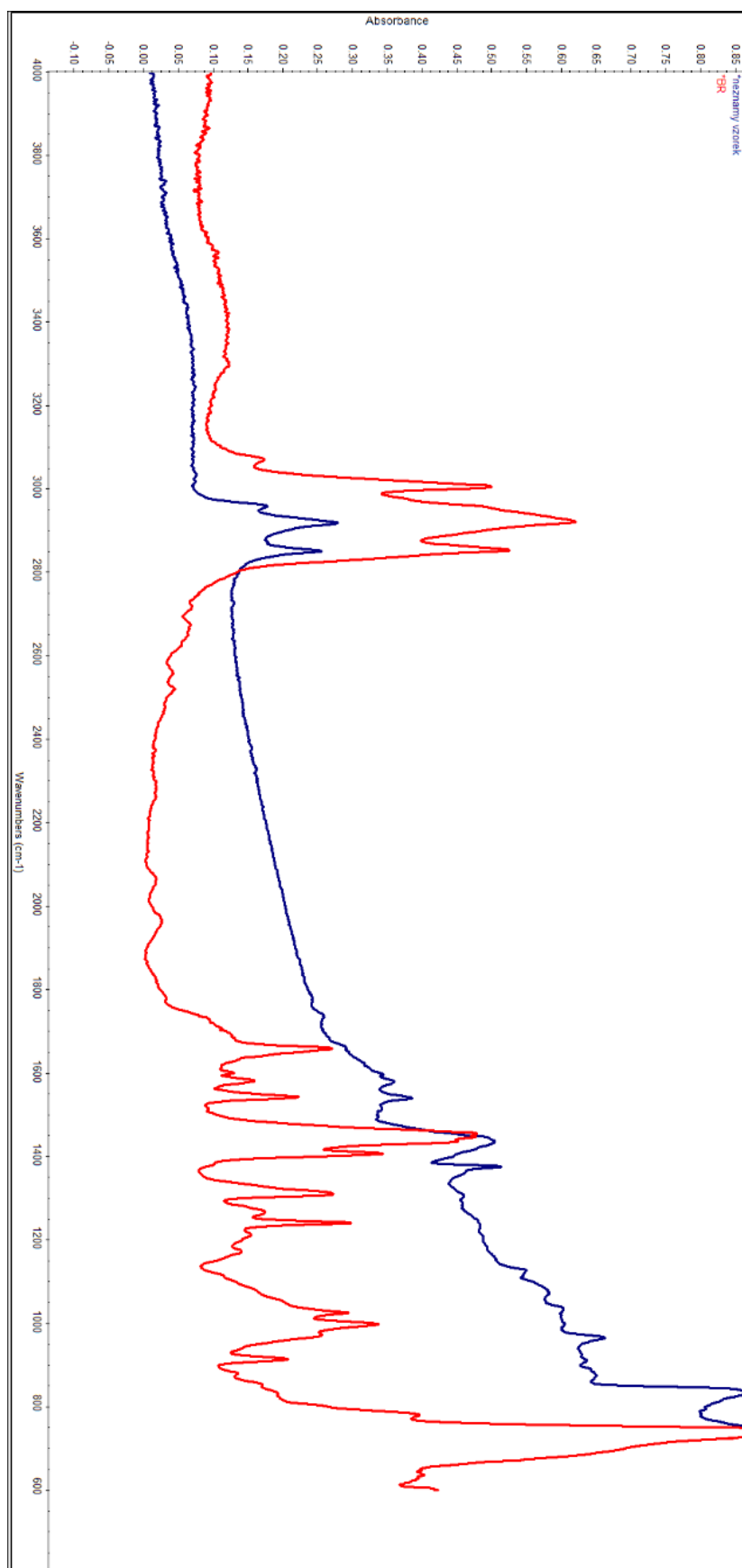
PŘÍLOHA P VIII: IČ spektrum NR a neznámého vzorku



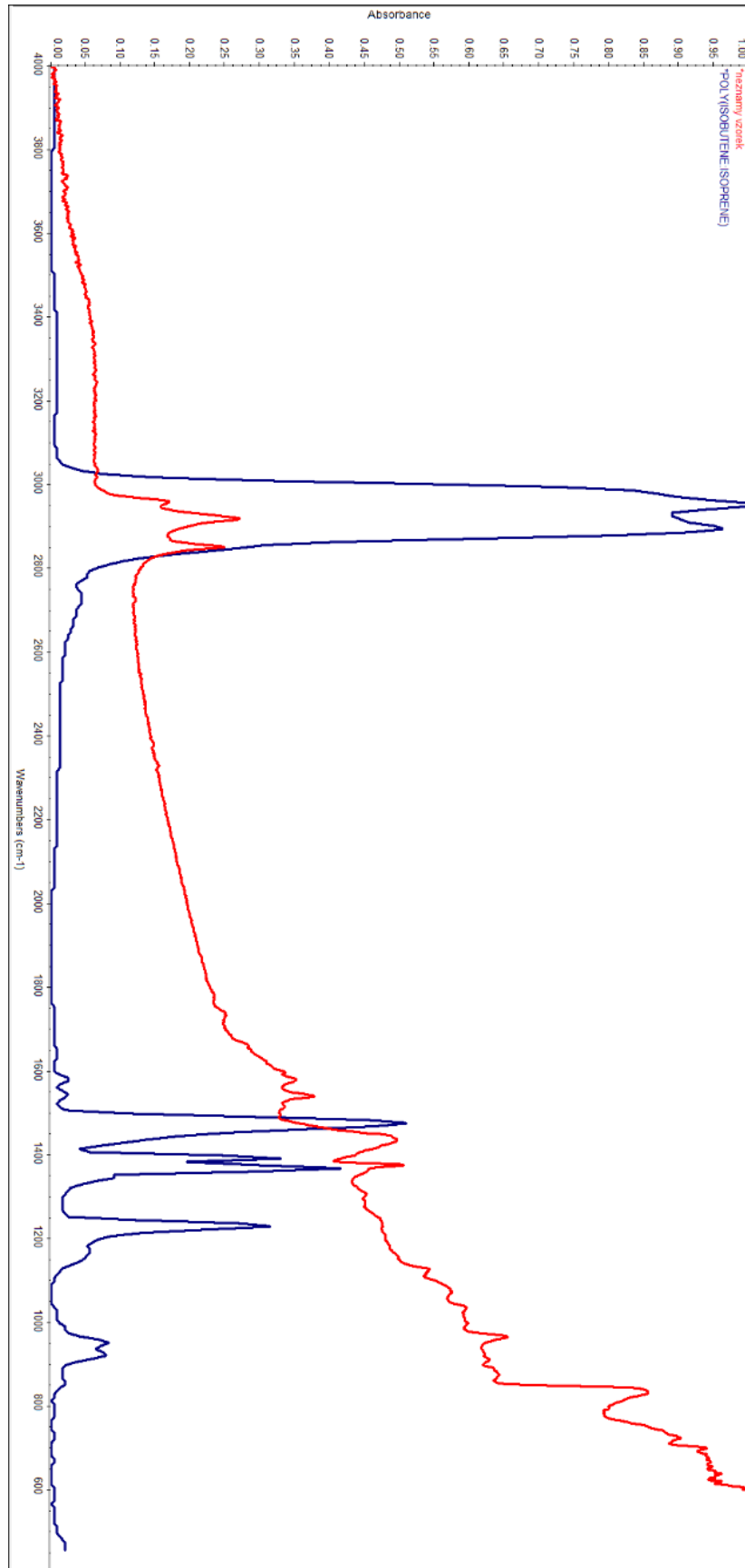
PŘÍLOHA P IX: IČ spektrum gutaperči a neznámého vzorku



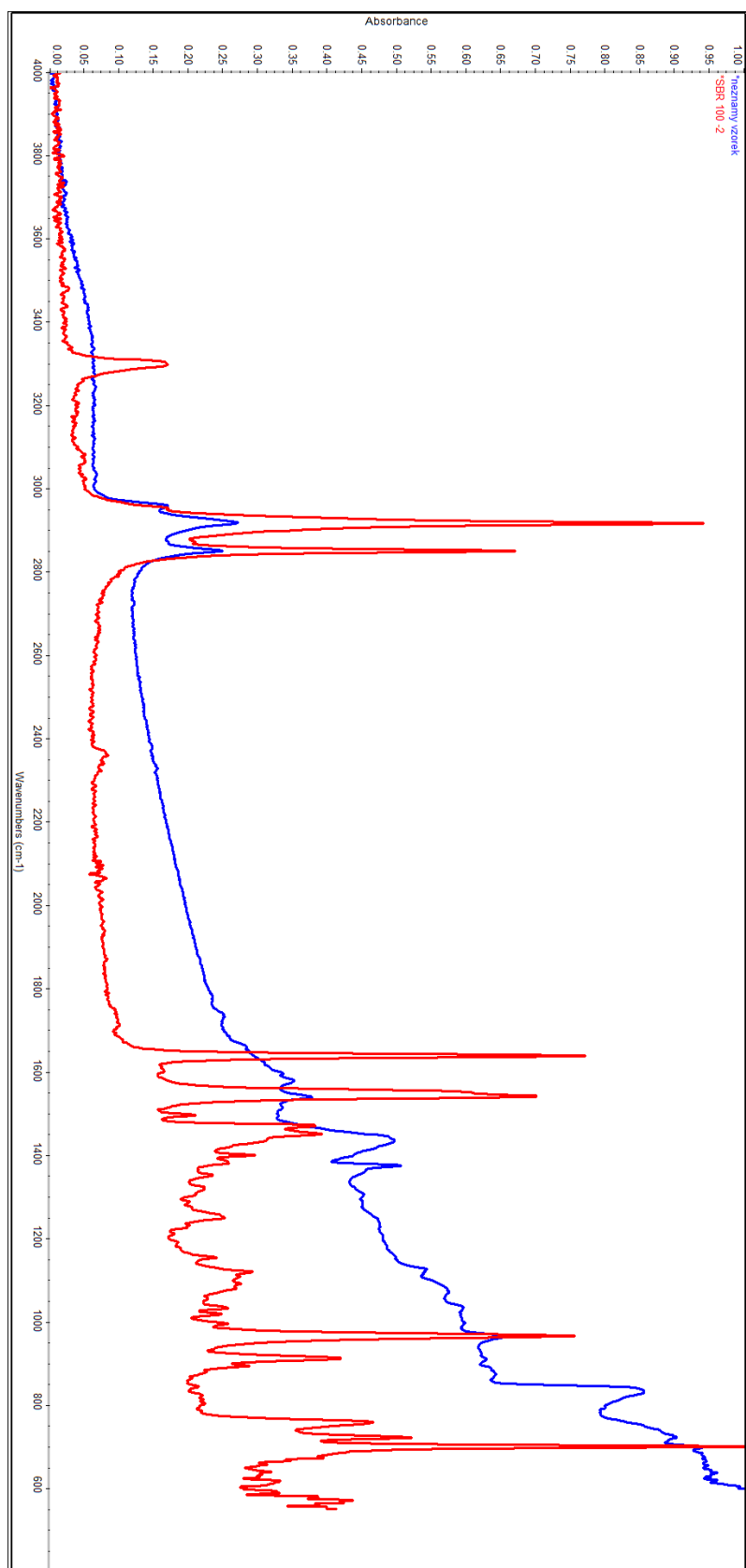
PŘÍLOHA P X: IČ spektrum BR a neznámého vzorku



PŘÍLOHA P XI: IČ spektrum IIR a neznámého vzorku



PŘÍLOHA P XII: IČ spektrum SBR a neznámého vzorku



PŘÍLOHA P XIII: IČ spektrum NBR a neznámého vzorku

