



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA CHEMICKÁ**

FACULTY OF CHEMISTRY

**ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ**

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**VLIV NASTAVENÍ PARAMETRŮ MICHÁCÍ LINKY  
NA VLASTNOSTI KAUKČUKOVÝCH SMĚSÍ**

INFLUENCE OF MIXING LINE PARAMETERS' ADJUSTMENT ON RUBBER MIXTURES'  
PROPERTIES

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

MASTER'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

Bc. Jan Smiřický

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

Doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, Csc.

**KONZULTANTI**

CONSULTANTS

Ing. Jakub Šenkyřík

Ing. Josef Křemeček

**BRNO 2019**

## Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1352/2018 Akademický rok: 2018/19  
Ústav: Ústav chemie materiálů  
Student: **Bc. Jan Smiřický**  
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů  
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů  
Vedoucí práce: **doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc.**

### Název diplomové práce:

Vliv nastavení parametrů míchací linky na vlastnosti kaučukové směsi

### Zadání diplomové práce:

- Stanovit optimální procesní parametry míchání vybraných kaučukových směsí firmy BarumOtrokovice
- Seznámit se s provozem a technologiemi míchání kaučukových směsí pro výrobu pneumatik

### Termín odevzdání diplomové práce: 10.5.2019:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu.  
Toto zadání je součástí diplomové práce.

-----  
Bc. Jan Smiřický

student

-----  
doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc.

vedoucí práce

-----  
doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.

vedoucí ústavu

-----  
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.

děkan

V Brně dne 31.1.2019

## **ABSTRAKT**

Hlavním cílem práce je stanovit optimální procesní parametry při míchání kaučukové směsi ve firmě Barum Continental, s.r.o. Dispergace složek je jedním z nejdůležitějších kroků pro výrobu kvalitní pneumatiky. Přestože se mícháním kaučukových směsí zabývá už několikátá generace odborníků, všechny vlivy ještě nebyly prozkoumány. Automobilový průmysl klade důraz na snižování emisí, a kvůli tomu vyvíjí tlak také na výrobce pneumatik, kteří ke snižování emisí mohou přispět zvyšováním tuhosti pláštěů, a tedy snížením valivého odporu pneumatiky. Vyšší tuhost vykazují pláště plněné modifikovanou silikou, které díky organosilanům tvoří s řetězcí kaučuků trojrozměrnou síť, která se prolíná se sítí vytvořenou vulkanizací sirnými můstky. Cíly diplomové práce je rovněž seznámení se s provozem a technologiemi používanými pro míchání kaučukových směsí určených k výrobě pneumatik.

## **ABSTRACT**

The main goal of this thesis is to set optimal rubber mixture processing parameters in Barum Continental Ltd. Dispersion is one of the most important tire production steps. Although rubber mixing has been researched by several generations of experts, there are still some unexplored influencing variables. The automotive companies are keen on the reduction of emissions and therefore pushes the tire manufactures as they can contribute to emission reduction, as well as the enhancement of tire toughness. Enhancement of tire toughness causes the decreasing of rolling resistance. Higher toughness is exhibited by tires made of rubber filled by surface modified silica. Silica filled mixtures creates a three-dimensional net which is capable to coexist with a net made by vulcanization reaction. Other goals of this thesis are to understand the process and technologies used for mixing rubber mixtures designated for tire production.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Kaučuk, kaučuková směs, míchání, gumárenská technologie, pneumatiky

## **KEYWORDS**

Rubber, rubber mixture, mixing, rubber manufacturing technology, tires

SMIŘICKÝ, Jan. *Vliv nastavení parametrů míchací linky na vlastnosti kaučukové směsi*. Brno, 2019. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/119003>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Jaroslav Petrůj.

## **PROHLÁŠENÍ:**

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně, a že všechny použité literární zdroje jsem citoval správně a úplně. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům pouze se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....  
podpis studenta

## **PODĚKOVÁNÍ:**

Děkuji svým vedoucím doc. RNDr. Jaroslavu Petrůjovi, CSc. a Ing. Jakubu Šenkyříkovi za odborné vedení, ochotu a přátelský přístup, které mi v průběhu zpracování diplomové práce věnovali. Mé poděkování rovněž patří Ing. Josefu Křemečkovi za vyřízení formalit a v neposlední řadě Ing. Marku Gougelovi za pomoc s vyhodnocováním vzorků.

|                                                       |    |
|-------------------------------------------------------|----|
| ÚVOD .....                                            | 8  |
| 1. Teoretická část.....                               | 9  |
| 1.1 Složení kaučukové směsi.....                      | 9  |
| 1.1.1 Kaučuky .....                                   | 9  |
| 1.1.1.1 Přírodní kaučuk (NR).....                     | 10 |
| 1.1.1.2 Izoprenový kaučuk (IR) .....                  | 12 |
| 1.1.1.3 Styren-butadienový kaučuk (SBR).....          | 12 |
| 1.1.1.4 Butadienový kaučuk (BR) .....                 | 13 |
| 1.1.1.5 Ethylen-propylenové kaučuky (EPM a EPDM)..... | 14 |
| 1.1.1.6 Chloroprenový kaučuk (CR) .....               | 15 |
| 1.1.1.7 Butadien-akrylonitrilový kaučuk (NBR).....    | 15 |
| 1.1.1.8 Butylkaučuk (IIR) .....                       | 16 |
| 1.1.1.9 Ostatní kaučuky.....                          | 17 |
| 1.1.2 Stabilizátory .....                             | 18 |
| 1.1.2.1 Antioxidanty.....                             | 18 |
| 1.1.2.2 Antiozonanty .....                            | 19 |
| 1.1.3 Plniva.....                                     | 20 |
| 1.1.3.1 Saze .....                                    | 20 |
| 1.1.3.2 Srážený oxid křemičitý (silika) .....         | 21 |
| 1.1.3.3 Pyrogenní silika.....                         | 21 |
| 1.1.3.4 Mletá krystalická silika .....                | 22 |
| 1.1.3.5 Kaolin .....                                  | 22 |
| 1.1.3.6 Uhličitan vápenatý.....                       | 23 |
| 1.1.3.7 Mastek .....                                  | 23 |
| 1.1.3.8 Nanoplňiva .....                              | 23 |
| 1.1.3.9 Ostatní plniva .....                          | 23 |
| 1.1.4 Změkčovadla .....                               | 24 |
| 1.1.4.1 Minerální oleje .....                         | 24 |
| 1.1.4.2 Parafiny a cereziny .....                     | 24 |
| 1.1.4.3 Syntetická změkčovadla .....                  | 24 |
| 1.1.5 Barvy a pigmenty .....                          | 26 |
| 1.1.5.1 Anorganické pigmenty .....                    | 26 |
| 1.1.5.2 Organické pigmenty .....                      | 26 |

|                                                                         |    |
|-------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.1.6 Vulkanizační systémy .....                                        | 28 |
| 1.1.6.1 Vulkanizace sírou .....                                         | 28 |
| 1.1.6.2 Peroxidy a další vulkanizační činidla .....                     | 31 |
| 1.1.6.3 Aktivátory vulkanizace .....                                    | 32 |
| 1.1.6.4 Urychlovače a retardéry .....                                   | 32 |
| 1.2 Výroba pláště pneumatiky .....                                      | 33 |
| 1.2.1 Složení pláště pneumatiky .....                                   | 33 |
| 1.2.2 Míchání směsí .....                                               | 35 |
| 1.2.2.1 Jednostupňové míchání .....                                     | 35 |
| 1.2.2.2 Dvoustupňové míchání .....                                      | 36 |
| 1.2.2.3 Vícestupňové míchání .....                                      | 36 |
| 1.2.3 Výroba polotovarů .....                                           | 36 |
| 1.2.3.1 Pogumování kordu .....                                          | 36 |
| 1.2.3.2 Vytlačování běhounů, bočnic a dalších částí .....               | 37 |
| 1.2.3.3 Patní lano .....                                                | 37 |
| 1.2.4 Konfekce .....                                                    | 37 |
| 1.2.5 Lisování .....                                                    | 39 |
| 1.2.6 Dokončování a kontrola kvality .....                              | 40 |
| 1.3 Vyhodnocování kvality směsí .....                                   | 41 |
| 1.3.1 Měření hustoty .....                                              | 41 |
| 1.3.2 RPA (Rubber process analyzer) .....                               | 41 |
| 1.3.3 Měření viskozity Mooney .....                                     | 42 |
| 1.3.4 Stanovení odrazové pružnosti .....                                | 43 |
| 1.3.5 Stanovení tvrdosti Shore A a Shore D .....                        | 43 |
| 1.3.6 Stanovení vulkametrických charakteristik na rheometrech MDR ..... | 43 |
| 2. Experimentální část .....                                            | 46 |
| 3. Výsledky a diskuse .....                                             | 48 |
| 3.1 Výsledky směsi T02107 .....                                         | 48 |
| 3.2 Výsledky směsi T14144 .....                                         | 60 |
| 4. Závěr .....                                                          | 72 |
| 5. Návrh dalšího postupu .....                                          | 73 |
| 6. Seznam použitých zdrojů .....                                        | 74 |
| 7. Seznam použitých zkratk a symbolů .....                              | 76 |

|                         |    |
|-------------------------|----|
| 8. Seznam Obrázků ..... | 77 |
| 9. Seznam Tabulek ..... | 79 |

## ÚVOD

Diplomová práce se zabývá řešením praktického problému nastavení parametrů míchací linky ve firmě Barum Continental, s.r.o. Při míchání surovin v hnětiči se mísí látky se značně rozdílnými vlastnostmi. Míchají se spolu viskoelastické kaučuky, kapalné látky a prášky. Jelikož dispergace látek v kaučucích není dokonalá, je prostředí míchacích gumárenských linek prašné. Pro snížení koncentrace prachových částic v prostoru mícháreny je linka opatřena vzduchovým odsáváním a prachovými filtry. Kvalitu výrobků ovlivňuje spousta faktorů, které svou měrou mohou proces ovlivňovat odlišně, i přes dodržení všech předepsaných podmínek. Při nakládáním s materiály dochází ke ztrátám, které mohou způsobit změnu vlastností směsí. Úkolem této práce je pozorování vybraných mechanických a chemických vlastností, které by se mohly různit z důvodu ztrát práškových látek ve vzduchových filtrech. Při míchání budou pozorovány dvě kaučukové směsi plněné silikou. Nejdříve budou měřeny vlastnosti směsí po prvním míchání a následně budou měřeny vlastnosti tzv. finálních směsí, tedy těch, které již nejsou nastavovány žádnými látkami a jsou určeny k dalšímu zpracování. Vlastnosti směsí budou porovnávány ve vztahu k různici se rychlosti vzduchového odsávání. Výstupem měření bude doporučení, jak nakládat se vzduchotechnikou. Pokud by se ukázalo, že rychlost odsávání nemá na ztráty materiálu nebo vlastnosti směsí vliv, bude druhá směs podrobena zkoumání při pozměněných parametrech míchání. Důvodem pro tato měření je eliminování ztrát a zdokonalení míchacího procesu. Eliminace ztrát je jedním z hlavních cílů firmy, zvláště u směsí plněných silikou. Pneumatiky plněné silikou pomáhají automobilům snížit emise plynů, neboť díky hustější síti a pevnější pryži vykazují nižší valivý odpor, což je také důvod, proč je jejich vývoj a produkce na vzestupu.



# 1. TEORETICKÁ ČÁST

Teoretická část diplomové práce se zabývá popisem vlastností kaučuků a aditiv, které ke kaučukům neodlučitelně patří a dodávají jim (nebo také zachovávají) jejich požadované vlastnosti. Kromě popisu samotných složek potřebných k zamíchání směsi se práce zabývá i procesy chemickými a technologickými s mícháním kaučukových směsí spojenými. Kromě toho jsou zde uvedeny i principy vybraných zkoušek vlastností. Přestože je praktická část diplomové práce zaměřena na tzv. „silika směsi“, tak teoretická část popisuje širší škálu surovin používaných v gumárenském průmyslu.

## 1.1 Složení kaučukové směsi

Následující kapitola je popisem struktury a vlastností gumárenských surovin. Základem jsou kaučuky následované stabilizátory a aditiva. Stabilizátory zachovávají původní vlastnosti kaučuku a chrání jej před povětrnostními a chemickými vlivy. Aditiva naopak kaučuku dodávají vlastnosti, které samotný kaučuk nemá. [1]

### 1.1.1 Kaučuky

Kaučuky jsou makromolekulární látky s dlouhými, převážně lineárními řetězci o molekulové hmotnosti až přes 1 000 000 g/mol. Obvyklé molární hmotnosti kaučuků se pohybují okolo 200 000 g/mol. V nenapjatém stavu jsou kaučuky amorfni látky, jejichž řetězce zaujímají tvar statistických klubek. Při působení napětí v jednom směru dochází u kaučuků k orientaci řetězců a také ke slabé krystalizaci, která je doprovázena únikem tepla do okolí. Tento jev je nazýván jako Jouleův efekt. Po uvolnění napětí kaučuk přijímá do sebe tepelnou energii, která zvyšuje entropii řetězců. Zvýšená entropie se projevuje sbalováním orientovaných řetězců zpět do statistických klubek, krystalicity mizí a kaučuk se smršťuje. Po smrštění se již jen ochlazuje. Krystalizace se u kaučuků objevuje při protažení okolo 70-100 %. Zvyšováním orientace řetězců se obsah krystalické fáze zvyšuje. Jelikož je krystalická fáze pevnější, dochází při namáhání kaučuku k deformačnímu zpevnění v tahu. [2]

Hlavní společnou vlastností kaučuků je schopnost vulkanizace. Vulkanizace je fyzikálně-chemický proces, při kterém se radikálovou reakcí vytvoří příčné vazby mezi řetězci kaučuku. Nevulkanizované kaučuky mají jen omezené použití, neboť u nich dochází k toku, a tím i trvalé deformaci. Vulkanizací se toku zabraňuje. Příčné vazby v kaučucích nedovolí řetězcům po sobě klouzat, a vulkanizát si tak zachovává svůj tvar. Vulkanizací se kaučuková směs mění v pryž čili jednu velkou makromolekulu. V měkké pryži připadá četnost příčných vazeb zhruba na 100-200 merů, což nebrání tomu, aby se segmenty mezi jednotlivými uzly dále nechovaly jako kaučuk. Vulkanizace výrazně neovlivňuje teplotu skelného přechodu. Vulkanizace způsobuje přechod kaučuku ze stavu převážně plastického do stavu převážně elastického. Dále kaučuk, který byl v určitých rozpouštědlech rozpustný, se v nich již nerozpouští, ale jenom v nich botná. Botnání je tím slabší, čím hustější je síť příčných vazeb. Souhrnně se vulkanizáty vyznačují velkou elasticitou, schopností zadržet velké množství energie, odolností proti dynamickému namáhání, vysokou houževnatostí, dobrou odolností vůči opotřebení, nízkou propustností plynů a kapalin a nízkou proměnlivostí fyzikálních vlastností na teplotě. [2;6]

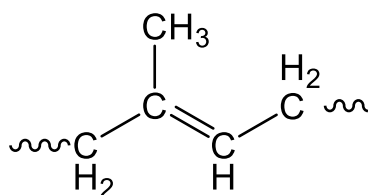
Kromě mechanických vlastností jako je pružnost, tvrdost, oděruvzdornost, je důležitá tepelná stálost vulkanizátu. Tepelná stálost je často definována horní teplotou, při které si vulkanizát zachová alespoň 50 % počáteční pevnosti a tažnosti po šesti týdnech. Teplota ovlivňuje mechanické vlastnosti. S rostoucí teplotou klesá pevnost kaučuku, naopak s klesající teplotou roste modul pružnosti. [1]

Kaučuky se vyznačují nízkými teplotami skelného přechodu od  $<-120; -50>^{\circ}\text{C}$ . Při zahřívání nad  $100^{\circ}\text{C}$  měknou, při zahřátí nad  $200^{\circ}\text{C}$  se rozkládají. Kaučuky jsou nejdůležitější surovinou gumárenských směsí. Existuje spousta druhů kaučuků a jejich modifikací vyvinutých v závislosti na konkrétní aplikaci toho kterého kaučuku. Výběr kaučuků pro gumárenskou směs je ovlivňován vlastnostmi samotného kaučuku, kompatibilitou přísad a v neposlední řadě jejich cenou. Jednotlivé vlastnosti látek však nejsou posuzovány samostatně, ale jako celek, vzhledem k podmínkám, ve kterých budou sloužit. Například saze jsou přísadou-plnivem, ale ovlivňují také antistatické vlastnosti a barvu výsledného produktu.

Syntetické kaučuky se vyznačují nízkou cenou a velkým objemem produkce. Uplatňují se díky vysoké pevnosti a odolnosti proti oděru a také vysokou pružností při odrazu a nízkou hysterezí. Navzdory existenci široké palety syntetických kaučuků hraje přírodní kaučuk (NR) stále důležitou roli. Ze statistik vyplývá, že cca 45 % světové produkce připadá na přírodní kaučuk. Běžné syntetické kaučuky (SBR, BR a IR) tvoří 29-30 % světové produkce a zbylá čtvrtina připadá na ostatní speciální kaučuky. [7]

#### 1.1.1.1 Přírodní kaučuk (NR)

Naprostá většina přírodního kaučuku se získává z latexu kaučukovníku *Hevea brasiliensis*. V minulosti se rovněž využíval i latex získávaný z rostlin jako sagyz v Rusku nebo z rostliny *Parthenium Argentatum* v Mexiku. Přírodní kaučuk se získává koagulací (srážením) latexu z vybraných druhů rostlin. Čerstvý latex je koloidní disperze sestávající z cis-1,4-polyisoprenu ve vodném médiu zvaném sérum. Disperzní částice kaučuku jsou v séru zastoupeny ve velikostech  $<0,05; 5> \mu\text{m}$ . Kromě kaučuku, který je v latexu zastoupen 30% podílem, je zde mnoho dalších látek: 1 % proteinů, 1 % lipidů, 1 % uhlovodíků. Další látky jsou zastoupeny ve stopových množstvích. [2]



Obrázek 1: Struktura přírodního kaučuku

Zpracování přírodního kaučuku začíná čepováním latexu z naříznutých kmenů kaučukovníku. Načepovaný latex se koaguluje v kyselém prostředí, které je vytvořeno kyselinou mravenčí nebo kyselinou octovou. Z koagulace kyselinou se získávají typy Ribbed smoked sheets (RSS) česky uzený kaučuk, Air dried sheets (ADS), Technicallly specified rubber a světlá krepa. Kaučuk koaguluje i bez přidaných kyselin. Bakterie přítomné v latexu štěpí kaučuk za snižování pH celé disperze. Při tomto sníženém pH kaučuk koaguluje samovolně. Bakteriálně koagulovaný kaučuk poskytuje TSR 10, TSR 20 a hnědou krepu.

Kromě postupů koagulace se jakost přírodního kaučuku různí také zemí původu. Standard Malaysian rubber (SMR), dále Standard Indonesian rubber (SIR). Standard znamená, že latexový koagulát je válcován na dvouválcí na tloušťku 3 mm a je sušen horkým kouřem. Za zkratkou označující původ kaučuku se píše číslo (SMR 1, SMR 5...), které udává obsah nečistot. Jakosti kaučuku se různí i podle speciálních úprav. Přírodní kaučuk může být pro zlepšení zpracovatelských vlastností čištěn od proteinů a lipidů. Kromě čištění kaučuku od ostatních látek se zvyšuje odolnost proti tvrdnutí přidáním hydroxylaminu. Zpracovatelské vlastnosti jsou také modifikovány roubováním kaučuku methylmethakrylátem.

Zpracovatelské vlastnosti kaučuku se neupravují pouze přidáním příslušných chemikálií, nýbrž i fyzikálními postupy. Většina kaučuků má vysokou molekulovou hmotnost, a proto jsou před zpracováním plastifikovány (mechanicky odbourány na dvouválcí.) Plastikace kaučuků snižuje molekulovou hmotnost řetězců a v důsledku toho snižuje viskozitu, zvyšuje konfekční lepivost a také zvyšuje rychlost vulkanizace, což je důležité zejména z ekonomických důvodů.

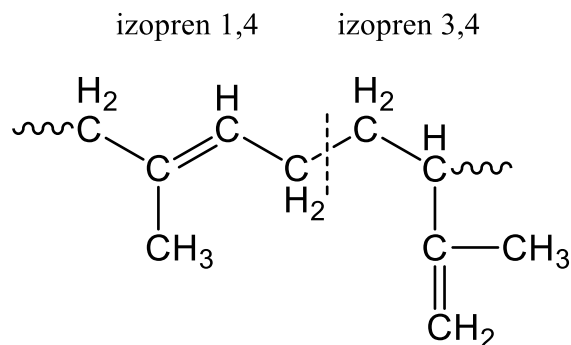
Přez z přírodního kaučuku má vysokou mechanickou pevnost, elasticitu a velmi dobrou odolnost proti oděru. Při tření přez z přírodního kaučuku se nevyvíjí moc tepla, a proto je NR důležitou složkou pro výrobky s vysokými nároky na odolnost.

Přírodní kaučuk je schopen krystalizace za napětí, a proto se zpevňuje při deformaci. Toto deformační zpevnění je příčinou vysoké spolehlivosti vulkanizátů při mechanickém namáhání, a to i bez přidání aditiv. Avšak nevýhodou přírodního kaučuku je citlivost na oxidaci, UV-záření a tepelné namáhání. Kvůli těmto slabším jinak vysoce spolehlivého materiálu se kaučukové směsi z NR musí stabilizovat antioxidanty, vosky a antiozonanty (ochrana proti ozonu), a sazemi (ochrana proti UV).

Přírodní kaučuk poly(cis-1,4-izopren) je nepolární látkou, je proto odolný polárním rozpouštědly, kyselinám, hydroxidům, avšak rozpouští se v nepolárních rozpouštědlech (benzin, nafta). [10]

### 1.1.1.2 Izoprenový kaučuk (IR)

Izoprenový kaučuk, označovaný IR, je syntetická verze kaučuku přírodního. Polydisperzita syntetického kaučuku je oproti přírodní velice nízká, a proto odpadá potřeba plastikace před zpracováním. Izoprenový kaučuk se od přírodního odlišuje konfigurací merů. (obrázek 2)



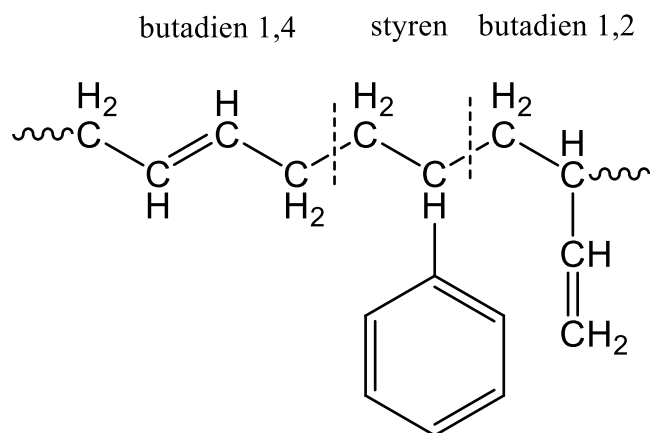
Obrázek 2: Struktura izoprenového kaučuku

Zatímco přírodní kaučuk zachovává vždy konfiguraci cis-1,4, syntetický kaučuk sestává z většinového podílu izoprenu 1,4 a menšinového podílu izoprenu 3,4.

Syntetický polyizopren má v důsledku stabilnější polydisperzity lepší zpracovatelské vlastnosti a rychlost vulkanizace. Další výhodou syntetického kaučuku je nižší nárůst za hubicí (die swelling). Různorodost konfigurace řetězců IR snižuje krystalický podíl v kaučuku čili nižší strukturní pevnost v porovnání s vulkanizáty NR. Absence přírodních látek zvyhodňuje IR pro použití v medicínských zařízeních oproti NR, neboť u IR nehrozí alergická reakce pacienta na kaučukové proteiny a lipidy. IR je vhodný pro takové výroby, kde jsou kladeny vysoké nároky na zpracovatelnost směsí a současně nižší hodnoty pevnosti a konfekční lepivosti nezpůsobí selhání výrobků. Vinylový izopren 3,4 zlepšuje adhezi k mokřým vozovkám. Často je míchán ve směsích společně s vinylovými butadienovými kaučuky. Velkou nevýhodou oproti NR je jeho zhruba dvakrát vyšší cena. [2]

### 1.1.1.3 Styren-butadienový kaučuk (SBR)

Styren-butadienové kaučuky jsou kopolymery styrenu a butadienu. Jeho struktura je znázorněna na obrázku 3.



Obrázek 3: Struktura styren-butadienového kaučuku

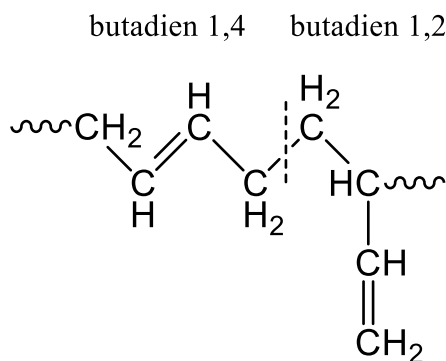
Podle zvolené polymerační technologie se rozdělují na E-SBR (polymerace v emulzi) a S-SBR (polymerace v suspenzi). Standardní E-SBR obsahuje kolem 20 % styrenu. Aby standardní E-SBR měl dobré mechanické vlastnosti, musí obsahovat ztužující plniva. Speciální typy E-SBR se používají jako ztužující pryskyřice a jejich obsah styrenu činí 70-80 %.

Styren-butadienový kaučuk vyrobený emulzní polymerací se rozlišuje na „studený“ a „teplý“, podle teploty, při níž byly tyto kaučuky vyrobeny. Studený E-SBR má lepší dynamické vlastnosti díky vyšší molekulové hmotnosti řetězců, nižšímu větvení a nižšímu obsahu vinylových skupin. Teplý E-SBR, díky vyššímu obsahu vinylů, vykazuje vyšší přilnavost k vozovce. Podobně jako teplý E-SBR i S-SBR díky vyššímu obsahu vinylů (který lze ovlivňovat) vykazuje vyšší přilnavost k vozovce. Kromě lepší přilnavosti se projevuje také nízkým zahříváním při tření a nízkým oděrem. Dalším typem SBR jsou termoplastické elastomery označované zkratkou SBS, které se při nízkých teplotách chovají jako pryž, ale při vyšších teplotách jako termoplasty. Termoplastické chování SBS je způsobeno vyšším obsahem styrenu a jeho blokovým uspořádáním.

SBR tvoří polovinu objemu výroby syntetických kaučuků. Nejčastěji se uplatňuje ve výrobě pneumatik. Jeho mechanické vlastnosti jsou podobné přírodnímu kaučuku, jeho tepelná odolnost je vyšší než u NR. [2;15]

#### 1.1.1.4 Butadienový kaučuk (BR)

Polybutadienový kaučuk je známý také pod označením BUNA (Butyl natrium jako iniciátor iontové polymerace) Podobně jako SBR se vyrábí polymerací v emulzi i v roztoku. Emulzní polybutadieny sestávají z 70 % trans butadienu 1,4 a 10 % cis butadienu 1,4, 20 % tvoří butadien 1,2 (vinylový). Jeho struktura je vyobrazen na obrázku 4.



Obrázek 4: Butadienový kaučuk

Polybutadienový kaučuk má nízkou teplotu zesklnění  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  a stereopolybutadieny, jejichž řetězce mají  $T_g$  mezi  $<-90;-100>\text{ }^{\circ}\text{C}$ , jsou vhodnými změkčovadly pro kaučukové směsi. Použitý katalyzátor mění zastoupení konfigurace butadienových merů v řetězci podle tabulky č.1.

Tabulka 1: Zastoupení merů butadienu v závislosti na použitém katalyzátoru [2]

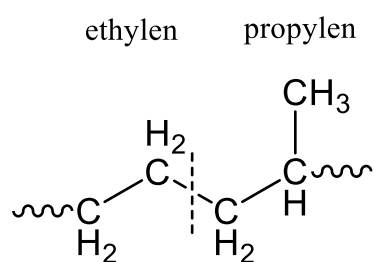
| typ BR | obsah cis-1,4 | obsah trans-1,4 | obsah 1,2 | [%] |
|--------|---------------|-----------------|-----------|-----|
| Ti-BR  | 93            | 3               | 4         |     |
| Co-BR  | 96            | 2               | 2         |     |
| Ni-BR  | 96            | 2               | 2         |     |
| Nd-BR  | 98            | 1               | 1         |     |
| Li-BR  | 35            | 55              | 10        |     |

Polybutadieny se mírně zahřívají při tření, ale oproti NR hůře odolávají šíření trhlin. Navzdory vysoké koncentraci dvojných vazeb jsou odolnější vůči oxidaci. S rostoucí koncentrací BR v kaučukové směsi se snižuje koeficient tření na mokré vozovce. Avšak kvůli jeho změkčujícím účinkům je jeho obsah ve směsi omezený. Pro snížení studeného toku se BR někdy upravuje komonomerem, např. divinylbenzenem.

BR se používá společně ve směsích s NR a SBR, kde zvyšuje elasticitu, odolnost proti oděru. Používá se hlavně v pneumatikách a při výrobě houževnatého polystyrenu. Vlastnosti BR lze upravovat obsahem vinylů jejichž vyšší koncentrace snižuje elasticitu a odolnost proti oděru, ale zvyšuje adhezi za mokra. [2;14]

#### 1.1.1.5 Ethylen-propylenové kaučuky (EPM a EPDM)

EPM jsou kopolymery ethylenu a propylenu. Kopolymerace způsobuje pokles krystalického podílu EPM, a proto se kopolymer nechová jako termoplast, ale jako kaučuk. EPM kaučuky neobsahují dvojně vazby, a proto nemohou být vulkanizovány sírou, nýbrž peroxidy anebo radiací. EPM kaučuky se dají upravit přidávkou monomeru, který obsahuje dvojnou vazbu. Spojením ethylenu, propylenu a třetího monomeru např. ethylenbornonu vzniká EPDM kaučuk, který již lze vulkanizovat tzv. donory síry.



Obrázek 5: Struktura ethylen-propylenového kaučuku

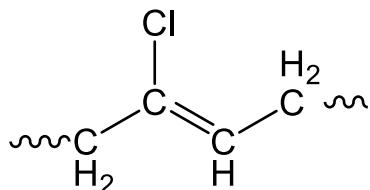
EPDM kaučuky se rozlišují na amorfni a krystalické. Vyšší obsah ethylenu (nad 62 %) dává vzniknout krystalitům, které kaučuk činí tvrdším a pevnějším. Krystalický EPDM s vyšším obsahem propylenu má vyšší hodnoty pevnosti. EPDM amorfni vykazují vyšší elasticitu a nižší tvrdost, ale lepší vlastnosti za nízkých teplot oproti krystalickým. Navrzení poměrů monomerů v EPDM kaučucích značně ovlivňují podmínky, při nichž bude vulkanizát plnit svůj účel.

Průběh vulkanizace EPDM velmi ovlivňuje zastoupení dienu. Pro kontinuální vulkanizaci o vyšší rychlosti je třeba koncentrace dienu vyšší než 6 %. Vyšší obsah dienu je nutný pro lehčené kaučuky. Pro běžné výrobky postačuje obsah dienu mezi 2-6 %. Pro snazší

zpracování se EPDM kaučuky nastavují oleji. Oleje také snižují hustotu kaučuku, což zároveň snižuje i jeho cenu za m<sup>3</sup>.

Díky absenci vazeb v hlavním řetězci EPM/EPDM jsou tyto kaučuky odolné vůči oxidaci, ozónu. Jsou nepolární a jsou odolné vůči ketonům a alkoholům. Vůči zásadám a kyselinám jsou odolnější než NR a SBR. Díky vyšší chemické odolnosti a dobré tepelné odolnosti se používají pro těsnění oken, hadičky pro automobilový průmysl. Pro vysoký elektrický odpor a odolnost vůči botnění vodou se staly izolačním materiálem pro vodní nádrže. [2;14]

#### 1.1.1.6 Chloroprenový kaučuk (CR)



Obrázek 6: Struktura chloroprenového kaučuku

Chloroprenový kaučuk je jedním z dražších typů syntetických kaučuků. CR se vyrábí emulzní polymerací. Pro svou vyšší cenu je daleko méně používán než ostatní kaučuky, avšak jeho výhodou jsou zlepšené fyzikální vlastnosti v porovnání s NR nebo SBR. Je odolnější vůči chemikáliím a UV-záření. Chloropren je schopen krystalizace při zvýšeném namáhání, takže vykazuje vysokou pevnost v tahu. Chloroprenové kaučuky se různí svou strukturou díky možnosti kopolymerovat se sírou nebo s dichloro-1,3-butadienem. Rozmanitost struktur dává vzniknout řadě druhů kaučuků s rozdílnými vlastnostmi, které mohou být podle konkrétních aplikací výrobku upravovány. Četnost aplikací CR však klesá, kvůli nahrazování stále se zlepšujících EPDM kaučuků. [2]

#### 1.1.1.7 Butadien-akrylonitrilový kaučuk (NBR)

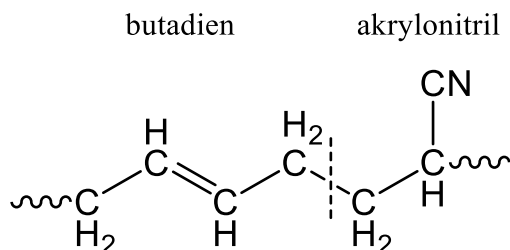
Butadien-akrylonitrilový kaučuk je emulzní kopolymer, který se různí svými vlastnostmi podle způsobu výroby. „Hot“ NBR (polymerován za tepla) je rozvětvenější. Rozvětvenější kaučuk má vyšší viskozitu, takže má vyšší pevnost a vyšší adhezi. Tyto vlastnosti způsobují, že hot NBR je vhodný pro výrobu tenkostěnných výrobků a lehčené pryže. Za tepla polymerovaný NBR je možné obohacovat o difunkční monomery, které vulkanizují bez použití síry. Ve směsi je 25 DSK nahrazeno jiným typem kaučuku („cold“ NBR, SBR). Tyto kaučuky vykazují vynikající zpracovatelské vlastnosti, jako snižování expanze za hubicí, zvyšování tvarové stability při lisování.

Jelikož se za studena polymerovaný NBR užívá ke zlepšení zpracovatelských vlastností hot NBR, je výroba cold NBR mnohem objemnější. Výhodami NBR zpracovaného za studena jsou snadnější míchání s plnivem a změkčovadly a nižší spotřeba energie při technologických procesech jako hnětení, vytlačování nebo i vstřikování.

Karboxylace NBR zvyšuje odolnost proti oděru, ale snižuje pevnost a celkově zhoršuje fyzikální vlastnosti při nízkých teplotách. NBR je celkově odolnější stárnutí za vyšších teplot než CR. Odolnost proti povětrnostním vlivům je nižší než u SBR nebo dokonce i NR. Tato slabina se dá však kompenzovat přidávkou stabilizátorů, které se navážou na řetězec

kaučuku, nebo přimícháním PVC na úkor ohebnosti. NBR směsi je nutné míchat s plnivem, neboť vulkanizáty bez aktivních plniv na trhu neobstojí.

NBR je polární elastomer, který je díky nitrilové skupině (obrázek 6) odolný vůči kapalným uhlovodíkům.

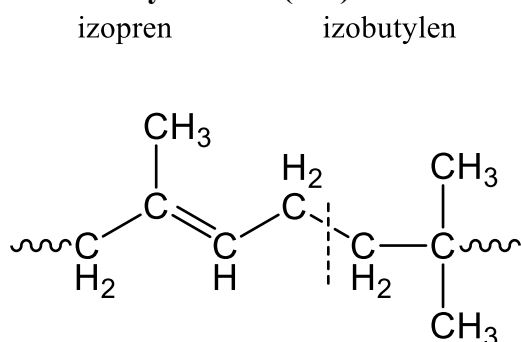


Obrázek 7: Struktura oleji vzdorného butadien-akrylonitrilového kaučuku

Směsi s NBR se proto využívají hlavně pro výrobu oleji vzdorných podešví a pneumatik. Dalším významným odvětvím pro NBR jsou palivové hadičky automobilů.

Pro zvýšení odolnosti proti dlouhodobým účinkům kapalin a oxidace může být NBR hydrogenován. Hydrogenace dvojných vazeb také vytváří akrylový kaučuk, který je houževnatější a pevnější. Využívá se pro výrobu klínových řemenů a těsnění. [2;10]

#### 1.1.1.8 Butylkaučuk (IIR)



Obrázek 8: Struktura butylkaučuku

Butylkaučuk je elastomerní kopolymer isobutylenu a izoprenu vyrobený kationtovou polymerací. Butylkaučuky dávají dobré pevnosti neplněným směsím (NR, SBR) a zvyšují koeficient tření. Zvyšují pružnost a elektrický odpor. Obvyklé zastoupení izoprenu v kopolymeru činí 1-3 hm. %. Nízká koncentrace dvojných vazeb v řetězcích předurčuje kaučuk k vysoké odolnosti vůči oxidaci, UV záření, a polárním chemikáliím. Jejich hydrofobní charakter je zvýhodňuje pro výrobu střešních izolací a vodních izolací. Butylkaučuky vykazují nízkou propustnost plynů, proto se z nich vyrábí duše, membrány a další pneumatická zařízení. [2;14]



### 1.1.1.9 Ostatní kaučuky

Výše byly uvedeny vlastnosti důležitých kaučuků. V této podkapitole jsou popsány další speciální typy kaučuků.

Chlorované a chlorsulfonované polyethyleny jsou svými vlastnostmi podobné butadien akrylonitrilovému kaučuku. Stejně jako NBR mají v řetězci polární atomy, které způsobují jeho odolnost vůči olejům a kapalným uhlovodíkům. Jeho nasycený řetězec je odolný vůči oxidaci a tepelné degradaci. Je odolný proti hoření, proto se přidává do termoplastických směsí ke snížení hořlavosti.

Akrylátové kaučuky jsou vysoce odolné vůči tepelné degradaci. Jsou dlouhodobě použitelné až do 150 °C. Monomery pro syntézu akrylátových kaučuků jsou ethylakrylát, butylakrylát a methoxyethylakrylát.

Epichlorhydrinové kaučuky mají extrémně nízkou propustnost pro plyny a atomy chloru snižují jeho hořlavost. Řetězec je nasycený, což způsobuje vynikající odolnost vůči oxidaci. Nevýhodou je nízká odolnost vůči polárním látkám a nízká odolnost vůči oděru.

Silikonové kaučuky zahrnují širokou škálu kaučuků, které mají v hlavním řetězci vazbu -Si-O-. Silikonové kaučuky jsou známy pro svou těžkou zpracovatelnost, proto si jejich předsměsi (silikonové báze) míchají přímo výrobci. Silikonová báze je směsí silikonového kaučuku, plniv a stabilizátorů. Vulkanizační činidlo, urychlovače a aktivátory se do směsi přidávají až při výrobě. [6]

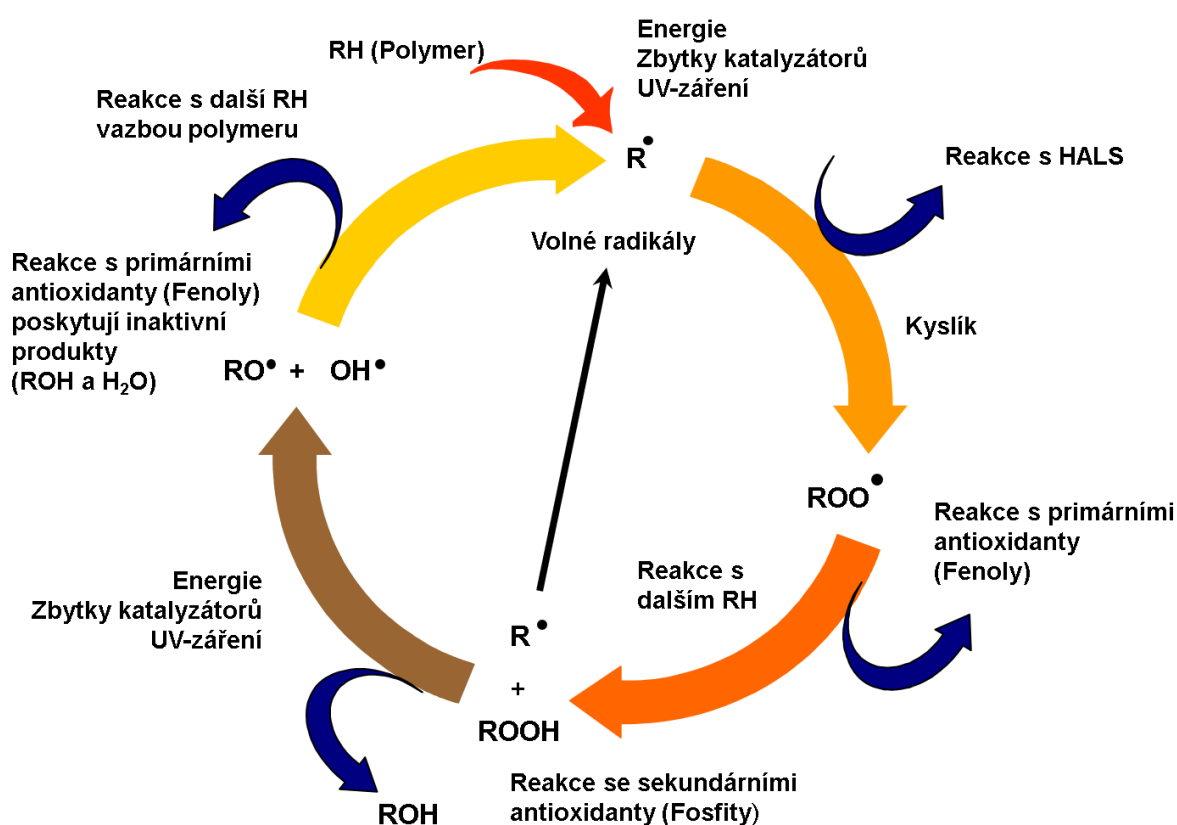
Polyuretanové kaučuky jsou zvláštním typem kaučuků, neboť hlavním způsobem zpracování není válcování nebo hnětení, nýbrž odlévání kapalné směsi. Základními složkami PUR směsi je polyol, diisokyanát a síťovadlo. Reakci urychluje katalyzátor většinou organokovového typu. Polyol je předpolymer obsahující vyšší počet hydroxy skupin. Polyoly mohou být polyesterové, polyetherové nebo i akrylátové. Mezi nejpoužívanější izokyanáty patří MDI a TDI. Vlastnosti polyuretanových kaučuků nejsou tolik ovlivňovány přísadami jako je tomu u běžných technických kaučuků. Jejich vlastnosti určuje hlavně složení a poměr polyolů izokyanátů. Měkké PUR jsou směsí polyeterových polyolů a TDI. Tvrdé PUR jsou tvořeny MDI a polyesterovými polyoly. Toto rozdělení je jakýmsi základním orientačním prvkem a není striktní. I do tvrdých PUR se zamíchávají polyeterové polyoly pro zvýšení rezistence směsi vůči hydrolýze. Pro regulaci tvrdosti se může do směsi zamíchat TDI. Nejenom poměry těchto čtyř prekurzorů ovlivňují vlastnosti PUR kaučuků. Důležitým faktorem je koncentrace síťovadla, popřípadě extendéru. Mezi taková síťovadla patří glycerol, pentaerythritol, aminy nebo aromatické vícesytné fenoly. Extendéry nebo také prodlužovače řetězce mají za úkol zvýšit polymerační stupeň polymeru. Pro prodloužení polyolu se používá alifatických izokyanátů (např. HDI). Polyuretanové kaučuky jsou používány pro řadu nízkoobjemových aplikací jako kolečka bruslí, vysokozdvížných vozíků a součástky praček. [22;23]

### 1.1.2 Stabilizátory

Stabilizátory nebo také antidegradanty jsou látky, které svým působením zabraňují nebo potlačují vznik volných radikálů uvnitř polymeru. Svou přítomností elastomerům nedodávají žádné další vlastnosti, pouze udržují jejich vlastnosti stávající. Volné radikály způsobují štěpení makromolekul, a tím pádem degradaci výrobku. Volné radikály v polymerním systému vznikají působením zbytků katalyzátorů, slunečního záření nebo teplem. Stabilizátory jsou nízkomolekulární látky, které chemickou reakcí přeměňují volný radikál na méně reaktivní anebo stabilnější produkt. [28;32]

#### 1.1.2.1 Antioxidanty

Antioxidanty zpomalují stárnutí vulkanizátu tak, že samy oxidují na jinak zbarvené nebo bezbarvé látky. Degradace materiálu je tak úzce spojena se změnou barvy výrobku. Primární antioxidanty blokuji peroxidické radikály, sekundární rozkládají vzniklé hydroperoxydy. (obrázek 9) Antioxidanty se podobně jako katalyzátory nebo retardéry hoření používají v kombinacích, tím dochází k synergickému efektu, tedy znásobení antioxidačního působení dvou látek v nižších množstvích. Mezi antioxidanty patří para-fenylendiaminy, difenylaminy, bisfenoly, a fenoly. Jelikož chemických mechanismů a reakcí, kterých se stabilizátory účastní existuje mnoho, je na obrázku 9 uveden pouze souhrn fungování stabilizátorů. [3]



Obrázek 9: Působení stabilizátorů vůči volným radikálům [28]

### **1.1.2.2 Antiozonanty**

Antiozonanty chrání před působením ozonu vytvořením nepropustné vrstvy na povrchu pryže. Buď je ochrana fyzikální – zabránění plynutí ozonu do materiálu nebo chemická, reakce s ozonem a jeho rozklad. Příkladem fyzikálního antiozonantu je parafinický vosk, např. dibutyldithiokarbamát niklu (NBC), ethoxytrimethyldihydrochinolin (ETMQ) a deriváty parafenylendiaminu (PPDs). Antiozonanty PPDs jsou také schopné zabránit vlivům kaučukových jedů jako jsou měď, mangan a kobalt. [12]

### 1.1.3 Plniva

Plniva jsou částicové materiály, které se do kaučukových směsí přidávají z několika důvodů. Jsou to: úprava zpracovatelských vlastností, snížení modulu elasticity vulkanizátu (zvýšení tuhosti asi 10×), snížení ceny. Plniva dále zvyšují tvrdost a pevnost, snižují tažnost a oděr. Ovlivňují tlumení vibrací, elektrický odpor, barvu, adhezi odolnost vůči stárnutí, botnění pryže, propustnost pro plyny a páry. Plniva pro pneumatiky mohou výrazně ovlivnit valivý odpor, a tím pádem i spotřebu paliva. [3]

Podle účinku na vlastnosti směsi se plniva dělí na ztužující plniva, poloztužující a neztužující. Velikosti a důsledky použití ukazuje tabulka č.2

Tabulka 2: Základní rozdělení plniv a vybraných vlastností [3]

| Třída         | Druh                                                 | Velikost [ $\mu\text{m}$ ] | Důsledky použití                                          |
|---------------|------------------------------------------------------|----------------------------|-----------------------------------------------------------|
| Ztužující     | jemné saze, srážená silika                           | <0,01;0,1>                 | zvýšení pevnosti v tahu a odolnosti proti oděru           |
| Poloztužující | hrubé saze, tvrdý kaolin, srážený uhličitán vápenatý | <0,1;1>                    | zvýšení pevnosti v tahu                                   |
| Neztužující   | měkký kaolin, uhličitán vápenatý                     | <1;10>                     | žádné zlepšení fyzikálních vlastností, pouze snížení ceny |

Jak lze vidět z tabulky, kvalita plniva nebo jeho přínos je tím větší, čím menší jsou jeho částice. Protože čím menší částice jsou, tím větší mají měrný povrch, tudíž interagují s větším objemem kaučukových řetězců. Z tohoto důvodu se zvyšuje zájem o nanoplňiva i technologie nanomletí. Větší částice plniva nejenom nepřinášejí kaučukové směsi užitek, ale mohou i škodit, jestliže jejich velikost je větší než 10  $\mu\text{m}$ . U takto velkých částic se koncentruje napětí a může zde docházet ke vzniku trhlin. Účinky plniva nesouvisí pouze s velikostí částic, nýbrž s mnoha dalšími parametry. Důležitým faktorem je snášenlivost kaučuku a plniva. Snášenlivost kaučuku a plniva ovlivňuje chemické složení těchto látek, polarita, a dispergace plniva ve směsi. Pokud plnivo vykazuje vyšší afinitu ke kaučuku, je snadnější jej zamíchat, neboť takové plnivo nemá snahu zpětně aglomerovat a jeho disperze je homogenní. Mezi plnivem a kaučukem mohou vznikat chemické i fyzikální vazby. Vzájemné interakce plniv a kaučuků se dají ovlivnit chemickou modifikací. Například v roce 1990 byla silika modifikována organosilany, které se kondenzační reakcí navážou na řetězce kaučuku. Toto propojení siliky a kaučuku chemickou vazbou dodává pryži větší odolnost vůči oděru a snižuje disipaci energie při dynamickém namáhání, tj. snížení valivého odporu. Interakce plniv s kaučukem ovlivňuje také tvar částic. Různých tvarů a aktivity povrchů u minerálních plniv lze docílit srážením z roztoků. [3;9]

#### 1.1.3.1 Saze

Saze jsou nejpoužívanějším plnivem v gumárenském průmyslu. Na světě se jich ročně vyrobí kolem osmi milionů tun. Saze díky svému zbarvení slouží jako dobrý UV absorbér, a chrání pryž před UV degradací. Saze ovlivňují řadu parametrů kvality pryže, proto se podle druhu aplikace výrobku volí i druh sazí. Existuje kolem 20 druhů konvenčních druhů sazí. Klasifikaci sazí popisuje norma ASTM D1765 kombinací písmene a trojčíslí, např. N 115, N 683. Písmeno před trojčíslím označuje vliv na rychlost vulkanizace.

N znamená-neovlivňuje rychlost vulkanizace, písmeno S označuje sníženou rychlost vulkanizace. První číslo je přímo úměrné velikosti sazí. Další dvě čísla jsou ukazatelem kvality struktury sazí. Čím vyšší číslo, tím homogennější struktura. Saze vznikají při nedokonalém spalování organických látek v plynné fázi. [3]

Nejdůležitějším z výrobních postupů je spalování v retortách. Produkce těchto sazí zaujímá již více než 95 %. Pro výrobu retortových sazí se používá směs ze zemního plynu, odpadních olejů a dehtů. Retortové saze se vyrábějí nástřikem směsi do plamene o teplotě 1200-1800 °C. Po ochlazení reakční směsi na 260 °C se zase oddělují od plynných produktů. Poté jsou saze peletovány. Z nekompaktních sazí o sypné hmotnosti 0,05 g/cm<sup>3</sup> jsou vytvářeny aglomeráty o sypné hmotnosti <0,3;0,5> g/cm<sup>3</sup>. Nejdůležitějšími vlastnostmi sazí je měrný povrch absorpce, obsah těkavých podílů a toluenového extraktu. [9]

Dalším postupem je termický rozklad zemního plynu v nepřítomnosti vzduchu ve dvou komorách. Saze vzniklé tímto postupem mají malý měrný povrch asi 6 m<sup>2</sup>/g. Tyto málo aktivní saze jsou využívány, tam kde je potřeba vysoký stupeň plnění. [15]

#### 1.1.3.2 Srážený oxid křemičitý (silika)

První aplikací siliky bylo plnění obuvnických směsí s požadavkem na nižší růst trhlin. Postupně byla silika přidávána i do směsí pro běhouny a pro bočnice a následně do směsí pro nánosování syntetických a ocelových kordů. Dnes je silika zajímavým plnivem díky snižování valivého odporu směsí a zvyšováním odolnosti proti oděru a strukturní pevnosti. Srážená silika se obvykle vyrábí srážením roztoku křemičitanu sodného kyselinou chlorovodíkovou podle rovnice (1)



Srážením vznikají kulové částice s vysokým měrným povrchem m<sup>2</sup>/g, které následně vytvářejí aglomeráty snadno se rozpadající při míchání směsí. Srážením se vyrábí i další amorfni silikáty a sice alumosilikáty a vápenaté silikáty. Pro gumárenské směsi se nejčastěji používá silika s měrným povrchem 25 až 220 m<sup>2</sup>/g.

Silika na rozdíl od sazí ovlivňuje účinnost a rychlost vulkanizace. Parametry, které tento projev siliky způsobují jsou měrný povrch (velikost částic), prostorové uspořádání částic, a povrchová aktivita. Povrchová aktivita  $\gamma_s^{sp}$  (faktor vzájemného působení) je u částic siliky vysoký, a proto síť siliky při stejné koncentraci i velikosti částic je mnohem hustější než síť sazí. To má za následek vyšší viskozitu tzv „silika směsí“. Sírnu vulkanizaci zpomalují kyselé silanolové skupiny na povrchu siliky. Vliv těchto skupiny je možné částečně omezit přidáním vícefunkčních alkoholů (5 dsk) nebo polyaminů (2,5 dsk). [3;27]

#### 1.1.3.3 Pyrogenní silika

Pyrogenní silika je dražším druhem siliky speciálně vyráběným pro plnění silikonových kaučuků. Pyrogenní silika je produktem hydrolýzy par chloridu křemičitého za zvýšené teploty podle rovnice (2).



Její měrný povrch se pohybuje v intervalu <150;300> m<sup>2</sup>/g. [3]

#### 1.1.3.4 Mletá krystalická silika

Krystalická silika z křemene nebo písku může být pomleta na částice o velikosti  $<2;20> \mu\text{m}$ . Taková silika se obvykle používá do levných pryžových produktů. Výhodou této siliky je, že zde není příliš velký tlak na čistotu produktu a distribuci velikosti částic, což z ní činí velice levnou surovinu. [3]

#### 1.1.3.5 Kaolin

Kaolin tvoří asi 50 % objemu spotřeby minerálních gumárenských plniv. Kaolin obsahuje převážně kaolinit, minerál s chemickým složením  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Tvar částic kaolinu je hlavně destičkovitý. Kaolin má složitou chemii povrchu. Povrch bývá pokryt skupinami Si-OH a místy také Lewisovými kyselinami, proto je jeho pH kyselé (zhruba 4-5). Je odolný vůči zásadám i kyselinám.

Geologové rozlišují dva základní druhy kaolinů. Prvním je primární kaolin, který vznikl zvětráním žuly a těží se přímo v místě. Druhým druhem je sekundární kaolin, který se těží na sekundárním nalezišti, kam byl odplaven.

Pro zpracování kaolinu bylo vytvořeno mnoho metod zpracování díky četnosti jeho rozličných aplikací. Kromě plniva do gumárenských směsí se používá v keramice, papírenství a výrobě nátěrových hmot.

V gumárenském průmyslu se druhy kaolinů rozlišují podle zpracování před přidáním do směsi. Prvním druhem je pomletý kaolin tříděný vzduchem. Vsázka kaolinu je vzduchem tříděna od nečistot jako je bentonit, slída nebo křemen. Takto zpracovaný kaolin je v gumárenství nejpoužívanější.

Dalším typem je kaolin vypraný vodou. Po mletí je kaolin oddělen od nečistot odstředováním. Následně je chemicky bělen. Takto upravený kaolin dává směsím dobré ztužení s možností ovlivnit pH.

Dalším druhem je delaminovaný kaolin. Ten je pomlet v atritoru s přídavkem chemikálií pro rozrušení blokové struktury. Následně je bělen, znovu pomlet a sušen.

Pro snížení hydrofility je kaolin kalcinován. Kalcinace je jinak žíhání při 700-1000 °C. Při této teplotě se značně zredukuje zastoupení OH skupin, které mají za následek zbělení a zvýšení opacity (schopnost pohlcovat záření)

Dalšími typy kaolinu jsou ty povrchově upravené. Pro snadnější vmíchávání se kaoliny mohou upravit přídavkem silanů, aminů, anebo merkaptó skupinami.

Jednotlivé postupy zpracování se mohou kombinovat. Z hlediska ztužujícího charakteru plniva se kaolin dělí na měkký a tvrdý. Tvrdý kaolin dává směsím vyšší tuhost a pevnost v tahu než měkký. Z části může nahrazovat saze a siliku, neboť je levnější. Měkký kaolin je používán pro směsi s vysokým obsahem plniva.

Kaolin se používá v mnoha typech kaučukových směsí. Obvykle je dávkován v množství 20-150 dsk. [9;15]

#### **1.1.3.6 Uhličitan vápenatý**

Je používá ve vytríděném a pomletém stavu. Je to neaktivní plnivo, které slouží ke zpevnění a zlevnění směsi. Srážený uhličitan vápenatý vzniká rozpuštěním vápence v kyselině sírové s následným vysrážením z roztoku oxidem uhličitým nebo sodou. Srážený uhličitan vápenatý má menší částice, což z něj činí semiaktivní plnivo. Srážený nebo mletý uhličitan vápenatý se používá pro výrobky s rovným povrchem. Dále pak pro elektroizolační směsi a směsi obuvnické. [3]

#### **1.1.3.7 Mastek**

Mastek nebo také talek či klouzek je hydratovaný křemičitan hořečnatý. Díky schopnosti orientovat své destičkovité částice v toku je mastek využíván pro vytlačování hladkých profilů při vyšších rychlostech. Mastek snižuje propustnost plynů kaučukové směsi, což z něj činí plnivo pro vulkanizáty jako jsou hadice, bariérové fólie nebo duše. Pro zlepšení zpracovatelských vlastností může být povrch mastku modifikován silany.[3]

#### **1.1.3.8 Nanoplniva**

Velikost částic plniv s předponou nano se pohybuje v intervalu  $<1;800>$  nm. Jelikož se mletím tato plniva nedají připravit, (Mletí rozmletého materiálu způsobuje aglomeraci ve větší částice.) musí k tomu být použita buďto metoda sol-gel, anebo příprava z plynné fáze. Nanoplniva mají obrovský specifický povrch, proto dokážou aktivně ovlivňovat více řetězců. [9]

#### **1.1.3.9 Ostatní plniva**

Plniva mají obecně v kaučukové směsi zvyšovat tuhost, tvrdost, pevnost v tahu. Některá mohou ovlivňovat také elektrický odpor směsi nebo zvyšovat odolnost vůči oděru. V neposlední řadě také snižují cenu vulkanizátů. Ostatní plniva se do směsi mohou přidávat i k dosažení dalších vlastností.

Pro anizotropní ztužení směsi je možné přidat vláknitá plniva. Mohou to být vlákna kovová, aramidová, bavlněná, skleněná, uhlíková, polyamidová atd. Vláknitá plniva rovněž snižují propustnost plynů. Některé směsi musí být lehčené. Plniva, která snižují hustotu vulkanizátů jsou korek, oxid zinečnatý nebo bariumsulfát, který je také vhodný pro zvýšení chemické odolnosti výrobků. Pro vulkanizáty s nízkou elektrickou vodivostí se často používá kaolin nebo slída. Zvýšit elektrickou vodivost lze přidávkem vodivých sazí, kovových prášků, uhlíkových vláken, nebo grafitu. [6]

#### 1.1.4 Změkčovadla

Změkčovadla jsou zpravidla nízkomolekulární látky, které svou přítomností zvětšují mezimolekulární prostor, díky čemuž poskytují polymernímu řetězci více místa k pohybu. Důsledkem toho je snížení teploty skelného přechodu, vyšší ohebnost měkčených materiálů. Snížení teploty skelného přechodu je parametrem zvýšení mrazuvzdornosti kaučuku. Přítomnost změkčovadla v kaučukové směsi umožňuje také větší plnění plnivem. Plnivo zvyšuje tuhost směsi, změkčovadlo tuhost snižuje. Díky tomu je možné zamíchat kaučukovou směs se stejnou tuhostí, ale nižším množstvím dražšího kaučuku. (Plniva a změkčovadla jsou levnější než kaučuk.) Při nízkých koncentracích změkčovadla usnadňují dispergaci přísad, zejména pak plniv, při vyšších koncentracích výrazně snižují viskozitu a elasticitu nevulkanizované směsi. To je důležitý aspekt pro použití změkčovadla, neboť pro zpracování měkčené směsi se spotřebuje méně energie. Změkčovadla neovlivňují pouze míchání směsí, nýbrž i vlastnosti vulkanizátů, jako jsou např. tažnost a tvrdost. Dále například chlorovaná nebo bromovaná změkčovadla snižují hořlavost výrobku. V kombinaci s oxidy kovů, zejména pak s oxidem antimonitým, snižují hořlavost synergicky, tj. násobně. Do některých kaučukových směsí se rovněž přidávají nízkomolekulární pryskyřice, které nejenom směs změkčují, ale dokonce zvyšují její adhezi a konfekční lepivost. [3]

##### 1.1.4.1 Minerální oleje

Hojně používanými změkčovadly jsou minerální oleje, někdy také nazývané procesní oleje. Tyto oleje se rozdělují na tři druhy, jsou to aromatické, naftenické a parafinické (alifatické). Alifatické minerální oleje snižují hysterezi kaučuku. Aromatické oleje zvyšují odolnost gumy vůči trhání. Oba druhy však musí být zamíchávány do kaučuků nepolárních, protože jsou s nimi mísitelné. Do polárních kaučuků je třeba zamíchávat polární změkčovadla jako jsou estery nebo ethery. Kromě skelného přechodu a zpracovatelských vlastností, mohou změkčovadla ovlivnit rychlost vulkanizace. Přestože sirnou vulkanizaci tolik neovlivňují, peroxidickou mohou značně zpomalit, protože mají tendenci reagovat s peroxidickými radikály. [9;11]

##### 1.1.4.2 Parafiny a cereziny

Parafiny a cereziny jsou směsi lineárních a rozvětvených uhlovodíků. Rozvětvené cereziny tzv. mikrovosky rovněž slouží jako antiozonant. [3]

##### 1.1.4.3 Syntetická změkčovadla

Syntetická změkčovadla jsou nízkomolekulární látky z řady esterů a etherů a také chlorovaných uhlovodíků. Tato změkčovadla mají polární charakter, neboť jsou většinou syntetizována pro použití ve směsích s polárními kaučuky. Minerální oleje a parafiny jsou totiž s polárními kaučuky nemísitelné. Esterová změkčovadla pro gumárenskou výrobu tvoří převážně ftaláty, protože jsou dobře mísitelné i s PVC, které se přidává do NBR. Pro posílení mrazuvzdornosti mohou být použita i dražší esterová změkčovadla jako jsou sebakáty či adipáty. Etherová změkčovadla jsou s polárními kaučuky dobře mísitelná a dávají pryži dobré vlastnosti, avšak pro jejich těkavost je nelze použít ve výrobcích, které budou vystaveny vysokým teplotám. Chlorované uhlovodíky jsou změkčovadla s dobrými vlastnostmi, nicméně při jejich hoření vzniká chlorovodík, a kvůli ochraně životního prostředí



na trhu mizí. Všechna výše popsaná změkčovadla jsou dobrými přísadami, avšak čím menší je molekula změkčovadla, tím je pohyblivější, a proto může snadno vytékat. Alternativou takových změkčovadel jsou polymerní změkčovadla. Polymerní změkčovadla jsou většinou polyestery kyseliny adipové či sebakové a 1,2-propylenglykolu. Polymerními změkčovadly pro nepocházející kaučuky jsou kapalné nízkomolekulární kaučuky. [9;11]

### 1.1.5 Barvy a pigmenty

Kaučukové směsi, které nejsou plněné sazemí, se mohou vybarvovat řadou rozličných barev. Slouží k tomu barvy a pigmenty. Tyto dva pojmy bývají často zaměňovány, protože mají stejný účel, avšak princip jejich fungování je rozdílný. Pigment je zpravidla tuhá látka, která mění barvu odraženého světla. Změna barvy je způsobena pohlcením světla o určitých vlnových délkách a odražením zbytku spektra. Barva je z definice soudržná barevná látka, která je přilnavá k podkladu, na nějž je nanášena. Barva se skládá z pigmentu-barvicí složky, pojiva, rozpouštědla a ředidla. Pigmenty jsou v pojivech obvykle nerozpustné, proto barvivo obsahuje rozpouštědlo. Aby nebylo barvivo příliš husté, je ředěno ředidlem. Pigmenty jsou organické a anorganické. [8]

#### 1.1.5.1 Anorganické pigmenty

Anorganické pigmenty jsou obecně levnějšími látkami. Mohou urychlovat vulkanizaci, či jinak ovlivňovat vlastnosti kaučukové směsi. Jako pigmenty mohou fungovat i plniva. Saze vybarvují směs do černa, popřípadě do šeda v kombinaci s bílými pigmenty. Kaoliny, silika, uhličitán vápenatý zase vybarvují směs do běla.

Základním bílým pigmentem je titanová běloba. Chemicky to je oxid titaničitý  $\text{TiO}_2$ . Titanová běloba se dodává ve dvou základních modifikacích. Jsou to anatasový a rutilový typ. Anatasový typ má jen o něco málo nižší krycí mohutnost, a je proto levnější. Titanová běloba se používá jak pro vybarvování bílých vulkanizátů, i jako podklad pro ostatní barvy. Titanová běloba má vynikající krycí mohutnost., proto také z trhu odsunuje lipoton, což je směs sulfidu hořečnatého a síranu barnatého. Dalším bílým pigmentem na ústupu je zinková běloba  $\text{ZnO}$ . Oxid zinečnatý působí jako aktivátor vulkanizace, tudíž znesnadňuje navržení vulkanizačního systému a dobré vybarvení.

Hojně používaným pigmentem je červen H. Je to tradiční levný pigment, chemicky to je oxid železitý  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . V kombinaci s titanovou bělobou se jeho tmavočervený odstín zesvětluje.

Pro vybarvování do modra se používá ultramarin. Je to komplex silikátů obsahující síru. Vyrábí se tavením kaolinu se sodou, sírou a dřevěným uhlím, je proto poměrně levný. Při vulkanizaci může měnit svou barvu. [9]

#### 1.1.5.2 Organické pigmenty

Organické pigmenty jsou dnes vyráběny ve spoustě variací s rozdílnými odstíny a použitím. Běžně jsou barviva dodávána v podobě béců (přejato z angl. master-batch), tj. v neprášivé podobě, aglomerována v inertním pojivu. Pojivem je kaučuk o stejné struktuře jako vybarvovaný materiál. Béče jsou tedy kousky kaučuku s vysokými koncentracemi pigmentů. Příkladem vzhledu béců je obrázek 10. [15]



Obrázek 10: Barevné kombinace béců [29]

Pigment se díky pojivu lépe disperguje. Pro latexové výrobky se pigmenty dodávají v koncentrovaných pastách, které jsou ředitelné vodou. Pro vytvoření správného odstínu je důležité pigmenty kombinovat s titanovou bělobou. Koncentrace pigmentů činí kolem 0,5-2 dsk. Chemicky jsou organické pigmenty cheláty kovů Ni, Cu nebo Fe. [15]

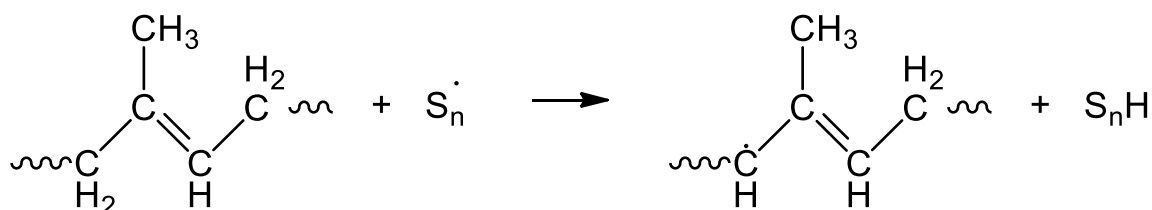
### 1.1.6 Vulkanizační systémy

Vulkanizační systémy jsou směsi látek sestávající z vulkanizačních činidel, aktivátorů a urychlovačů. Nejčastěji jsou pryže vulkanizovány sírou, a právě tento proces bude popsán v následující kapitole, ale v průběhu let byly vynalezeny i alternativy zajímavé pro své specifické vlastnosti. Takovými alternativami jsou vulkanizace peroxidy, zářením a také donory síry např.  $S_2Cl_2$ . [5]

#### 1.1.6.1 Vulkanizace sírou

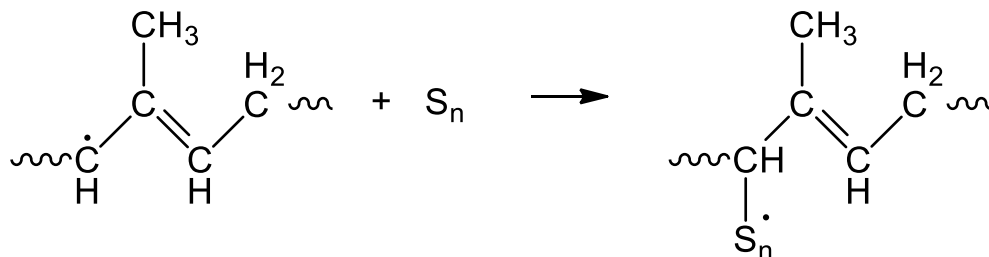
U kaučuků obsahujících dvojně vazby je vulkanizace prováděna nejčastěji radikálovou reakcí se sírou. Vulkanizace sírou je za normálních vulkanizačních podmínek velmi pomalá. Proto se k urychlení používá přísad zvaných urychlovače vulkanizace, které zkracují vulkanizační dobu z několika hodin až na několik minut nebo dokonce i sekund. Urychlovače vytvářejí s radikály síry aktivnější sloučeniny. Přestože k vulkanizační reakci nedochází přímo na dvojně vazbě, je tato vazba pro mechanismus reakce důležitá. Radikál je přenesen ze síry na alfa uhlík vedle dvojně vazby, který následně reaguje s dalšími řetězci za vzniku příčných vazeb. V polyatomických molekulách síry je vždy dostatek atomů síry ve stavu volných radikálů. Přestože není mechanismus vulkanizace dodnes přesně znám, existují některé modely všech dílčích reakcí, které se při síťování uplatňují.

První dílčí reakcí je iniciace, při které termicky vzniklý radikál síry napadá kaučukový řetězec, a vytváří tak radikál na alfa uhlíku. Sírový radikál při iniciaci izoprenu vytvoří chemickou vazbu s uvolněným vodíkem. Tento děj zachycuje obrázek 11.



Obrázek 11: Iniciace-vytvoření radikálu na řetězci poly-cis-1,4-izoprenu, přírodního kaučuku

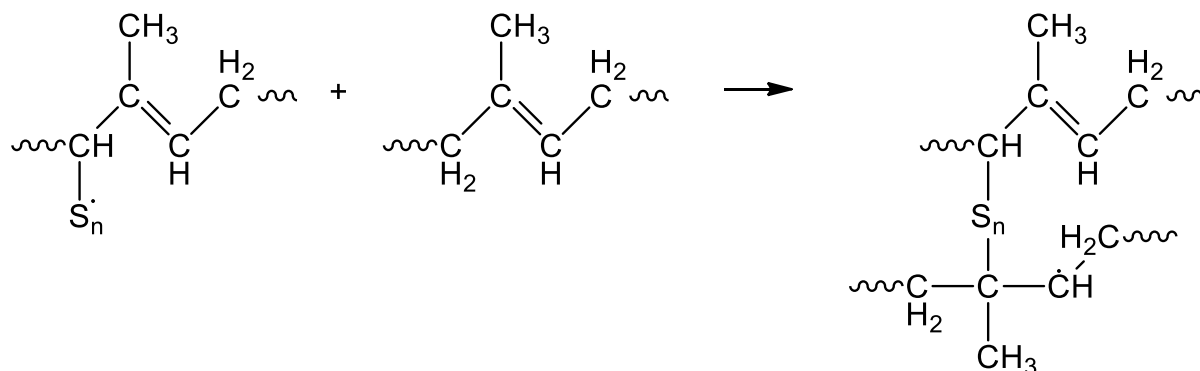
Iniciace dále pokračuje dějem vyobrazeným na obrázku 12, kde radikál na kaučukovém řetězci reaguje s polyatomickou molekulou síry, která se naváže na alfa uhlík a následně vytváří základ pro příčnou vazbu.



Obrázek 12: Vytvoření základu pro příčnou vazbu při vulkanizaci přírodního kaučuku

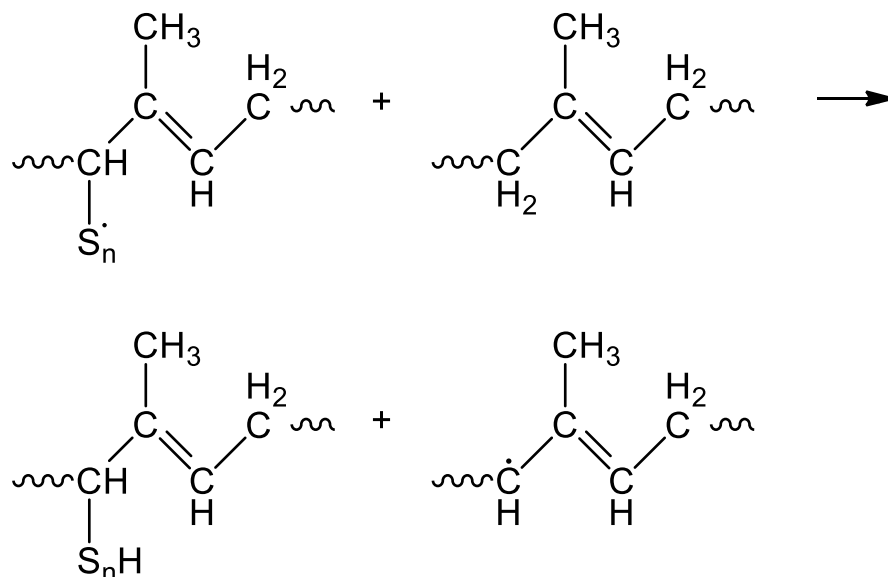
Vulkanizace pokračuje propagací, (obrázek 13) což je u nesítěných polymerů synonymum pro násobnou adici monomeru na rostoucí řetězec. U síťování je propagace dějem, při kterém se na rostoucí řetězec nebo makroradikál nenavazují monomery žádaného polymeru, nýbrž je

to navazování dalších a dalších řetězců do velké makromolekulární sítě spojené příčnými vazbami.



Obrázek 13: Propagace vulkanizační reakce-primární mechanismus

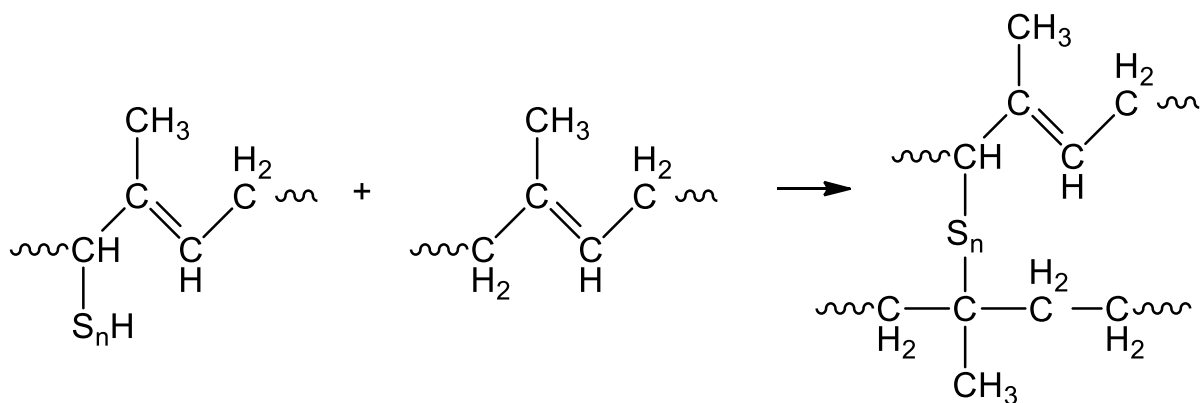
Pokud se na navázaný radikál síry nepřipojí další řetězec kaučuku ale atom vodíku, vytvoří se radikál na kaučukovém řetězci, od něž se odpoutal vodík. Takový děj se nazývá přenos nebo také transfer a znázorňuje jej obrázek 14.



Obrázek 14: Přenos radikálu

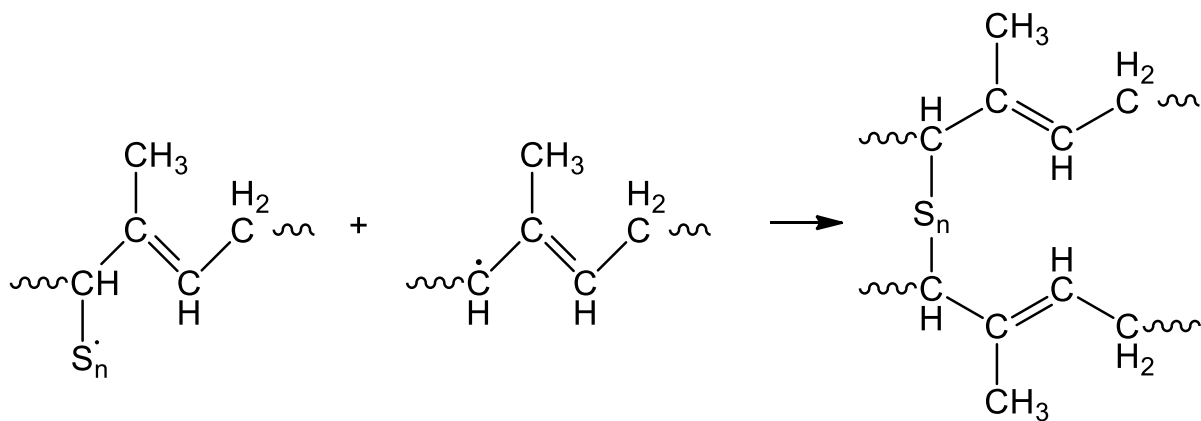
U dvojfunkčních polymerů má přenos za následek větvení. Přenos je energeticky náročnější než propagace, což znamená, že jej lze podpořit zvýšením teploty, či naopak snížit chlazením reagujících složek. Při vulkanizaci přenos nezpůsobuje větvení, ale je do jisté míry jenom konkurenční reakcí propagace, protože v obou případech nakonec dojde k postupnému vytvoření příčných vazeb mezi kaučukovými řetězci.

Obrázek 13 popisoval propagaci jako adici druhého kaučukového řetězce na první přes příčně vázanou síru na alfa uhlíku. Na obrázku 15 je popsán další možný mechanismus propagace a sice adice na dvojnou vazbu.



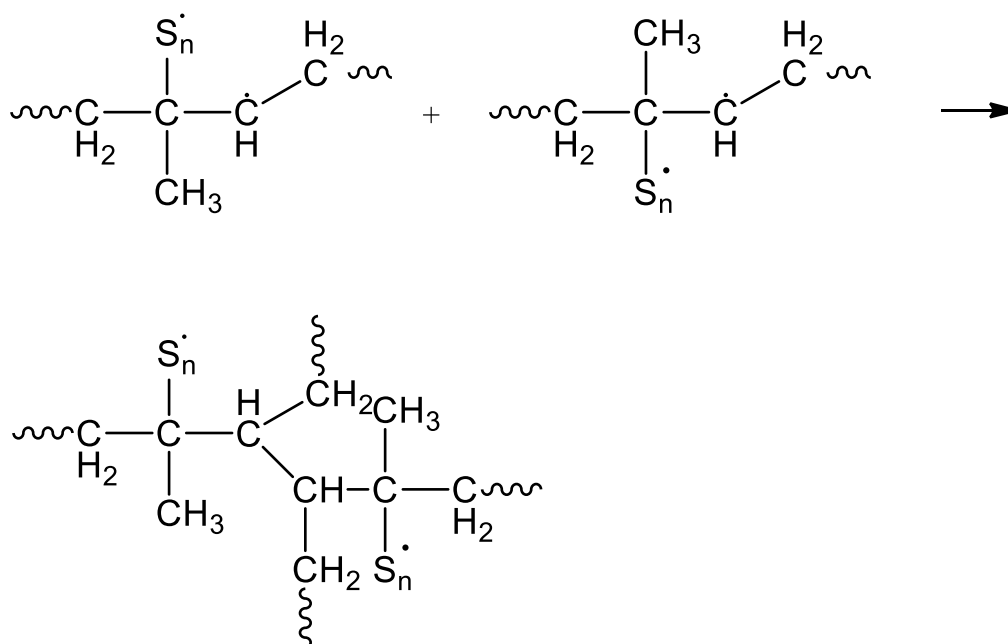
Obrázek 15: Adice na dvojnou vazbu

Další obrázek (16) popisuje vznik sirné příčné vazby mezi dvěma alfa uhlíky izoprenů. Je to končící reakce, která je též nazývána jako terminace.



Obrázek 16: Terminace vulkanizace, vznik sirného můstku mezi dvěma alfa uhlíky

Na obrázku 17 je zachycen vznik příčné vazby mezi dvěma uhlíky. Tato vazba vznikla přerušením dvou dvojných vazeb kaučukových řetězců a následným spojením radikálů.



Obrázek 17: Terminace vulkanizace, vznik příčné C-C vazby namísto dvojné vazby původního izoprenu

Výše byl pestře rozepsán mechanismus vulkanizace sírou, avšak tím výčet možných reakcí nekončí. Radikálové reakce jsou obecně bouřlivé nelze je proto naprosto přesně popsat. Lze tedy konstatovat, že při vulkanizaci se uplatňuje celá řada dalších mechanismů. [5]

#### 1.1.6.2 Peroxidy a další vulkanizační činidla

Peroxidy jako vulkanizační činidla se nejčastěji používají ve formě dialkylperoxidů nebo peroxyesterových peroxidů. Peroxidy pro vulkanizaci jsou vybírány podle stálosti při skladování a efektivity vulkanizace. Peroxidy se používají pro vulkanizaci nasycených kaučuků nebo fluorovaných kaučuků. Radikálová vulkanizace peroxidem je rychlejší než sirná, a to díky roztržení chemicky nestálé vazby -O-O-. Přestože je peroxidová vulkanizace rychlejší než sirná, může být vulkanizační systém doplněn vhodným urychlovačem. Pro zvýšení stálosti a usnadnění manipulace jsou peroxidy dodávány na nosičích strukturou podobné plnivům, jimiž je směs plněna (uhličitan vápenatý, kaolin...).

Výhodami vulkanizace peroxidy oproti síře jsou: vyšší rychlost, skladování směsí bez nebezpečí navulkanizace, nevykvétání přísad, nízká trvalá deformace a vyšší tepelná odolnost. Nevýhodami peroxidické vulkanizace jsou: obtížné zachování poměru peroxidu pro dodržení dobré rychlosti a bezpečnosti vulkanizace směsi, citlivost na přítomnost kyslíku, omezený výběr přísad, které jsou kompatibilní s peroxidem, nepříjemný zápach, nižší pevnost v tahu a v neposlední řadě vyšší cena.

Oxidy kovů se nemusí používat nutně jenom jako aktivátory, nýbrž i jako samostatné vulkanizační systémy. Příkladem takového systému je směs oxidu zinečnatého a oxidu hořečnatého. Oxid zinečnatý zde působí jako vulkanizační činidlo a oxid hořečnatý jako aktivátor.

Jako vulkanizační činidla mohou být použity i reaktivní pryskyřice a sice fenolformaldehydové a epoxidové. Jejich výhodou je zvýšení odolnosti vulkanizátu vůči vodní páře a vyšším teplotám.

Vulkanizační činidla se dále vyvíjejí. Například s vývojem odlévaných PUR kaučuků nabývají na významu izokyanátová či aminová vulkanizační činidla. [12]

#### **1.1.6.3 Aktivátory vulkanizace**

Aktivátor vulkanizace je velmi důležitou přísadou vulkanizačního systému, neboť svým působením zvyšuje hustotu příčných vazeb v makromolekule pryže. Nejvíce používanými aktivátory jsou kyselina stearová a oxidy kovů, zejména pak oxid zinečnatý. Stearan zinečnatý se do směsi přidává samotný, již předem připravený, anebo se do směsi přidává kyselina stearová společně s oxidem zinečnatým, a stearan se vytvoří reakcí těchto dvou látek. Běžně se používá směs kyseliny a oxidu, protože tento postup je ekonomičtější.

Pro zvýšení hustoty příčných vazeb pryže vulkanizovanou peroxidy je třeba aktivátorů o vyšším počtu funkčních skupin anebo dvojných vazeb. Tyto aktivátory usnadňují vznik radikálů a také sami tvoří síť, takže mohou snížit DSK vulkanizačního činidla. Jako aktivátory peroxidických vulkanizátů se používají maleinimidy, akryláty a kapalný butadien. Tyto látky jsou vhodné také pro aktivaci radiační vulkanizace. [12]

#### **1.1.6.4 Urychlovače a retardéry**

Urychlovače sirné vulkanizace jsou látky, které zvyšují jak rychlost, tak i efektivitu vulkanizační reakce. Svým působením snižují počet polysulfidických příčných vazeb, a naopak zvyšují počet vazeb monosulfidických a disulfidických. Díky tomu je možné do směsi vmíchat menší množství síry. Použití různých urychlovačů vyvolává synergické efekty v účinnosti i rychlosti. Vhodné urychlení vulkanizace také zvyšuje odolnost proti stárnutí a zlepšuje mechanické vlastnosti.

Látky používané jako urychlovače jsou: merkaptidy, sulfonamidy, thiuramy, dithiokarbamáty, xanthogenáty, aminy, thiomočoviny, dithiofosfáty. Urychlovače se dělí podle několika kritérií. Prvním z nich je urychlení reakce. Primárními, méně rychlými, urychlovači jsou thiazoly nebo sulfenamidy. Druhým typem jsou rychlé urychlovače, mezi něž patří dithiokarbamáty a xanthanáty. Urychlovače se různě kombinují pro optimalizaci rychlosti a bezpečnosti zpracování směsí.

Rychlost vulkanizace ovlivňují také přísady. Kyselé přísady vulkanizaci zpomalují, a zásadité přísady vulkanizaci zrychlují. Někdy je třeba vulkanizaci zpomalit, a proto se do směsi přidávají retardéry jako kyselina benzoová nebo ftalanhydrid.

Kromě samotné rychlosti vulkanizace je třeba regulovat také proces zvaný navulkanizace. To je nežádoucí síťování, které probíhá ještě před samotným lisováním. Inhibitory navulkanizace jsou N-nitrosodifenylamin a N-cyklohexylthioftaimid. Použití inhibitoru může být finančně velmi výhodné, neboť díky potlačení navulkanizace se může dvojstupňové míchání zredukovat na jednostupňové. Tímto způsobem se při výrobním procesu ušetří spousta času a energie. [12]



## 1.2 Výroba pláště pneumatiky

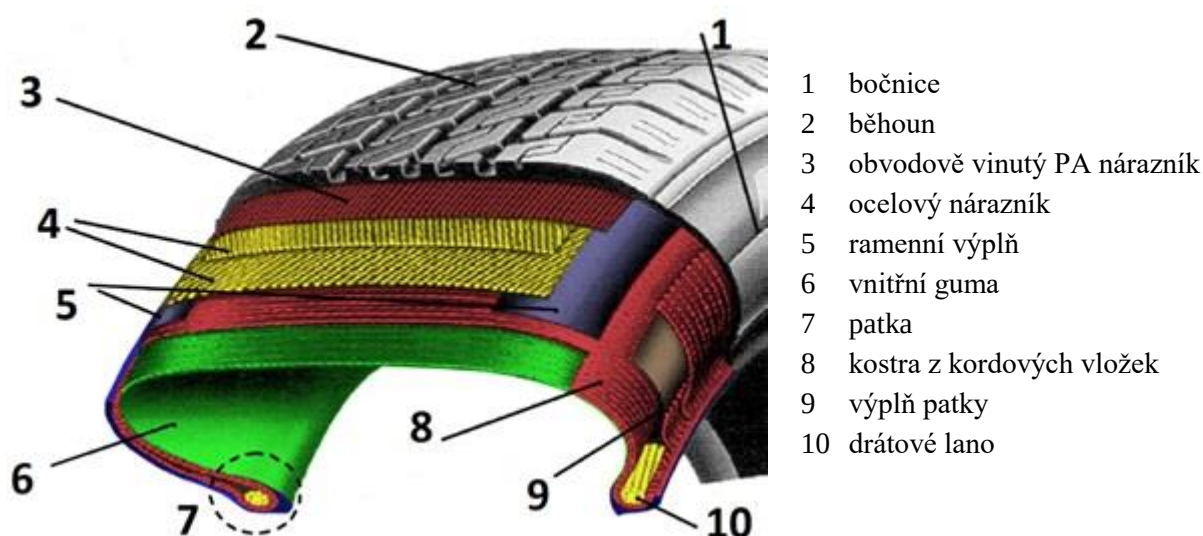
Výroba pláště pneumatiky je složitý proces, který sestává z pěti hlavních kroků. Prvním krokem je míchání směsí. Před přidáním polymerů, chemikálií a dalších přísad do hnětiče se musí jednotlivé komponenty zvážit a je třeba upravit jejich poměr podle požadavků na vlastnosti vyrobeného pláště. Po zamíchání komponent v hnětiči, se ze vzniklé směsi vyrábějí jednotlivé polotovary. Vytvořené polotovary z různých linek se následně spojují na konfekčním bubnu, čímž vzniká tzv. surový plášť, který již zdánlivě připomíná pneumatiku. Surový plášť putuje z konfekčního bubnu do lisovny, kde je pod vysokým tlakem při teplotě okolo 130 °C lisován ve vulkanizačním lisu. Tímto krokem se ze surového pláště stává pneumatika. Po vyjmutí z lisu a ochlazení se pneumatika upravuje na dokončovně. Po dokončovacích úkonech je každá pneumatika zkontrolována v několika krocích a uložena do skladu k expedici. [5]

### 1.2.1 Složení pláště pneumatiky

Před popisem výrobního procesu je třeba vysvětlit, ze kterých částí je pneumatika složena a také k čemu která část slouží. Hlavní části pneumatiky jsou:

Tabulka 3: Účel komponent pneumatiky [13]

|              |                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|--------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Kostra       | -je základní nosná část pláště. Vyrábí se z kordových vložek z oceli nebo textilu a polyamidu                                                                                                                                                                   |
| Běhoun       | -pryžová svrchní část pneumatiky, která je v přímém kontaktu s vozovkou. Musí mít maximální přilnavost k vozovce, co nejvyšší životnost a odolnost proti oděru. Vlastnosti běhounu ovlivňuje vzorek neboli dezén, který je do běhounu vlisován při vulkanizaci. |
| Bočnice      | -pryžová část, která chrání kostru z boku vůči bočnímu průrazu a povětrnostním vlivům.                                                                                                                                                                          |
| Patka        | -zaručuje pevné usazení pláště na ráfku, hlavní částí je ocelové lano, kolem něho jsou přehnuty kordové vložky. Proti mechanickému poškození je chráněna textilním a pryžovým patním páskem.                                                                    |
| Nárazník     | -zajišťuje obvodovou pevnost pneumatiky a odolnost vůči proražení. Může být vyroben z oceli nebo textilu.                                                                                                                                                       |
| Vnitřní guma | -je folie nebo profil z plynonepropustné směsi. Je to vrstva zodpovědná za udržení tlaku v pneumatice.                                                                                                                                                          |
| Další části  | -jsou rameno pláště, meziguma, patní pásy a výplně. Jejich úlohou je spojení ostatních komponent, či vyplňování prostor.                                                                                                                                        |



Obrázek 18: Průřez pláště pneumatiky pro osobní automobil [13]

Úkolem pneumatiky je zajištění styku vozidla s vozovkou. Přenáší zatížení vozidla, kroutící moment vozidla a reakci volantu na kola. Pneumatika zajišťuje pohodlnou jízdu svými vlastnostmi jako jsou adheze, tlumení nerovností a vibrací. V neposlední řadě musí mít pneumatika nízký valivý odpor, který se snižuje správným nahuštěním. Je také třeba zmínit, že pneumatika je tvořena pláštěm, ventilem, ráfkem, popřípadě duší a hustícím plynem. Plášť je pouze vnější část pneumatiky. Pláště se vyrábějí buď diagonální anebo radiální. Radiální pláště mají svá kordová vlákna kostry uložena v pravém úhlu proti směru jízdy, diagonální pláště svírají 30-65° úhel se směrem jízdy. Výhodami diagonálního pláště je vyšší odolnost proti průrazu a deformaci v boku pláště. Výhod radiálního pláště je mnohem více. Radiální pláště mají lepší záběr na vozovce, menší spotřebu pohonných hmot, širší plochu styku dezénu s vozovkou, vyšší odolnost proti smyku, zaručují pohodlnější jízdu, mají nižší valivý odpor a také kratší brzdnu dráhu. Z výše popsaných výhod diagonálních a radiálních plášťů je zřejmé, že pláště diagonální jsou na ústupu a již se vyrábí jen pro některé zemědělské stroje. Avšak i v zemědělství poptávka po diagonálních pneumatikách klesá, neboť radiální zemědělské pláště lépe rozkládají tlak vozidla na půdu, a chrání tak kořenový systém rostlin. [30]

### 1.2.2 Míchání směsí

Míchání je nejdůležitějším krokem ve výrobě kaučukových směsí. Nesprávná dispergace kaučuků, plniv a chemikálií by mohla mít za následek špatnou vulkanizaci pryže, a tedy nevyhovující vlastnosti celého pláště. Problém míchání spočívá v různorodosti vlastností míchaných složek. Kaučuky se za běžné teploty chovají jako podchlazené kapaliny. Při vyšší teplotě se chovají viskoelasticky. Viskozita kaučuků se před samotným mícháním v hnětiči snižuje plastikací na dvouválcích. Plastikace je snížení viskozity kaučuku v důsledku zkracování jeho řetězců, tzv. „lámání“. Plniva je při míchání nutné dispergovat do celé dávky kaučuku rovnoměrně, takže způsobují vysoké frikční napětí. Do směsi se dále musí vmíchat kapalná změkčovadla a práškové chemikálie, které jsou tepelně nestálé. To znamená, že mnoho druhů látek se značně rozdílnou stálostí musí být zamícháno s dostatečným rozdělením látek ve směsi za co nejkratší dobu.

Zařízení, které nejlépe splňuje tyto podmínky, se nazývá hnětič nebo také vnitřní hnětič. Hnětič se skládá ze dvou rotujících válců a ocelové komory. Rotující válce neboli rotory se otáčejí proti sobě a vytváří tlak vůči stěně komory. Hnětič vytváří mnohem vyšší frikci než dvouválec, a je účinnější. Hnětiče jsou kvůli regulaci teploty opatřeny chladicím systémem. [4;5]



Obrázek 19: Hnětič [31]

Míchání v hnětiči se liší podle stupňů míchání. Dá se rozdělit na jednostupňové, dvoustupňové a vícestupňové.

#### 1.2.2.1 Jednostupňové míchání

Při jednostupňovém míchání se celá směs míchá pouze jednou. Při obvyklém postupu, který trvá zhruba deset minut, se do hnětiče pásový dopravník dávkuje nejdříve kaučuk, stearin, ZnO. Dále se po menších dílech (čtvrtinách) dávkuje plniva a změkčovadla, a to v intervalech minut. Úplně nakonec se přidává zbytek chemikálií včetně síry a urychlovačů. Směs je promíchávána a následně vypuštěna na dvouválec, kde se eventuálně může dávkovat síra, tak aby v hnětiči nedošlo k navulkanizaci. Směs je následně ochlazená

a rozřezána. Tento způsob je určen hlavně pro směsi, které se příliš nezahřívají a je tedy možné je správně zamíchat v jediném stupni. [5]

#### **1.2.2.2 Dvoustupňové míchání**

Dvoustupňové míchání je nejčastějším způsobem. V prvním stupni je připravena předsměs obsahující plniva, a změkčovač. Po vypuštění a ochlazení je tato předsměs vrácena do hnětiče, kdy se do ní přidají látky tvořící vulkanizační systém. Po zamíchání je tato směs, označována také jako finální směs, zchlazena, rozřezána a připravena ke zpracování na polotovary. [5]

#### **1.2.2.3 Vícetupňové míchání**

Vícetupňové míchání se používá, pokud není možno z nějakého důvodu získat kvalitní předsměs v prvním stupni. Tehdy se plniva dávkuje ve dvou stupních a ve třetím stupni se přidává vulkanizační systém. Takto zpracovaná směs je vypuštěna z hnětiče, ochlazená expedována k výrobě polotovarů. [5]

### **1.2.3 Výroba polotovarů.**

Polotovary se připravují zejména kalandrováním a vytlačováním. Vytlačovací stroje jsou po hnětiči neproduktivnějším způsobem k zamíchání kaučukové směsi. Slouží k přípravě směsi pro výrobu polotovarů, ale také pro zlepšení dispergace látek mezi mícháním základů a finálních směsí. Po míchání v hnětiči je každá směs vypouštěna do prostoru šnekovnice. Šnek tlačí materiál přes šablonu mezi dvouválec. Po zamíchání finální směsi se materiál znovu vytlačuje přes hubici, která dá směsi požadovaný tvar pro výrobu konkrétního polotovaru. [24]

Kalandrování směsí pro polotovary se dá přizpůsobit uzpůsobením válců. V gumárenské výrobě se uplatňují tato uspořádání:

- Dvouválce jsou uspořádány vedle sebe anebo nad sebou. Jsou využívány ze všech kalandrů nejčastěji, a to k míchání, válcování pásů, předehřevu směsí a ke mletí pryžového odpadu.
- Tříválce mohou být uspořádány do tvaru písmene V nebo I. Jejich využití spočívá v nanášení nebo vtírání směsi na podkladový materiál.
- Čtyřválce mohou být uspořádány do tvarů písmen L, F, I a Z. Používají se k pogumování kordu textilního či ocelového.
- Pětíválce se používají pro dezénování běhounu.

#### **1.2.3.1 Pogumování kordu**

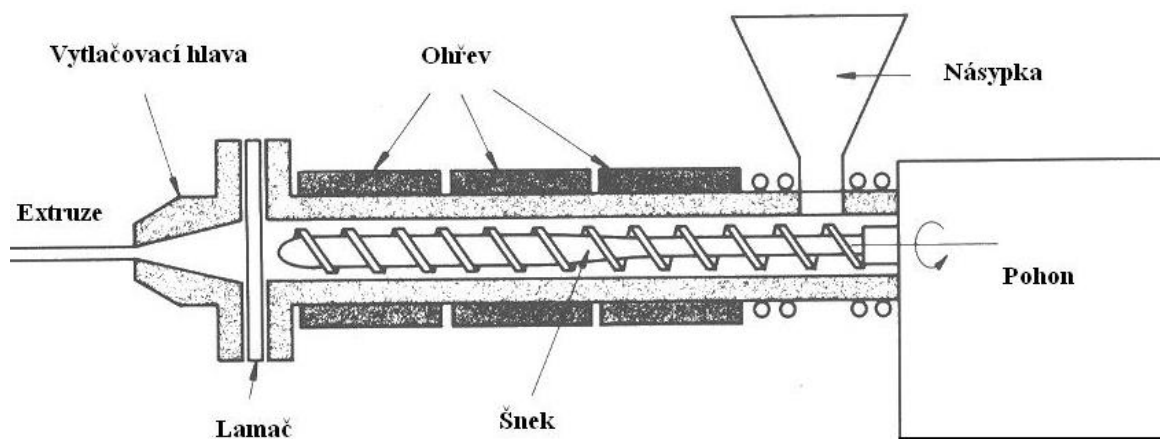
Kaučuková směs se mimo jiné používá také k nanášení malé vrstvy na kordy z oceli, polyamidů nebo polyesterů. Pogumovaný kord tvoří kostru pneumatiky, nárazníky a další výztužné části.

Pro oboustranné nanášení kaučukové směsi na textilní kord se nejčastěji používá čtyřválec ve tvaru písmene Z. Pogumovací linka se skládá ze zásobovače a linky pro temperování textilu, čtyřválec, chladicí systém umístěný za čtyřválcem a zásobník pogumovaného kordu. Kromě čtyřválcového uspořádání existují také kombinované systémy tříválců. Nejdůležitějšími textilními vlákny jsou polyesterová, neboť mají vysokou pevnost v tahu a dobrou tepelnou stabilitu.

Linka pro pogumování ocelových kordů se podobá lince pro pogumování textilního kordu, avšak liší se způsobem zásobování kordu. Ocelové kordy nejsou skladovány v balících jako ty textilové, nýbrž jsou navinuty v cívkách. Zařízení, ze kterého se navíjí ocelový kord do štěrbin mezi válci, se nazývá cívečnice. Ve štěrbině dochází k oboustrannému nanášení kaučuku na lana. Pro rovnoměrné rozložení kaučuku na ocelových lanech se využívá mosazného hřebenu a drážkového válce. Pro stálost ocelového kordu se k jeho výrobě využívá zejména nerezová ocel. [6]

### 1.2.3.2 Vytlačování běhounů, bočnic a dalších částí

Po válcování na dvouválcí se z kaučukové směsi vytlačuje běhoun a bočnice. Po předeřtání na dvouválcí prochází směs tělem vytlačovacího stroje a vychází šablonou na konci, která jí dá tvar a rozměry. Z vytlačovacího stroje (obrázek 20) vychází souvislý plát běhounu. Šnekový vytlačovací stroj se skládá z pouzdra zvaného šnekovnice a šneku, který se v ní otáčí. Šnekovnice i šnek jsou ohřívány na danou teplotu. Před šnekovnicí je umístěná násypka určená pro dávkování chemikálií. Na konci vytlačovacího stroje je hubice, která dává tvar polotovarům. Důležitou charakteristikou vytlačovacích strojů je poměr délky a průměru šneku ( $L/D$ ). Pro gumárenské směsi je poměr 6:1 až 24:1. Poměr lze vyjádřit i jako 6D až 24D.



Obrázek 20: Schéma vytlačovacího stroje [32]

Běhoun je následně stříhán příčným nožem podle rozměrů vyráběné pneumatiky. Vnitřní guma se po míchání již znovu nevytláče pouze se zpracovává válcováním.

### 1.2.3.3 Patní lano

Lano zajišťuje dokonalé usazení pláště na ráfek. Lano je ukotveno v patce přehnutými okraji kordových vložek. Aby lano drželo komponenty při sobě musí být vyrobeno z několika ocelových drátů, které jsou pomosazené či pobronzované. Patní lano se vyrábí z oceli a kaučukové směsi. Pogumovaná patní lana se navinou na kolo o určitém průměru. Počet závitů a průměr lana je specifický pro konkrétní typ pneumatiky.

### 1.2.4 Konfekce

Konfekce je důležitá část výrobního procesu, při níž dochází k sestrojení jednotlivých polotovarů na konfekčním stroji.

Konfekce pláště pro osobní automobily v Barumu probíhá ve dvou stupních. To znamená, že k sestrojení jednoho pláště je zapotřebí dvou strojů. V prvním stupni je vyrobena kostra

pláště, která putuje na druhý stroj, kde se na kostru uloží ještě nárazníkový prstenec s běhounem. [13]

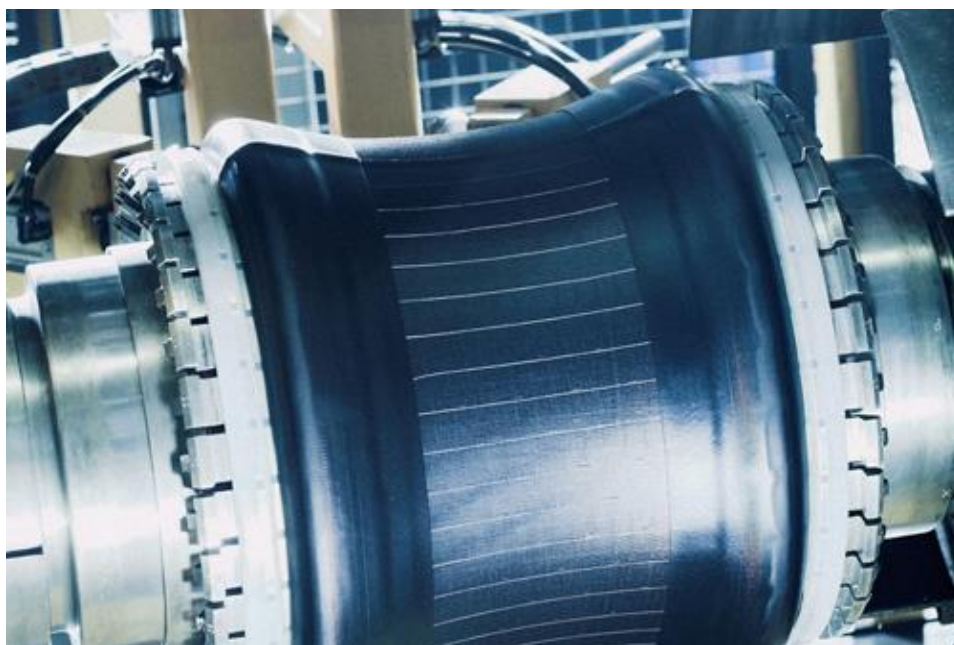
Vlastní konfekce I. stupně zahrnuje osm kroků.

1. Nejdříve jsou patní lana uložena do nárážců.
2. Mezi patní lana se navine vnitřní guma.
3. Na vnitřní gumu se navinou nosné textilní kordy.
4. Po navinutí textilních kordů se naráží lana.
5. Okraje kordů se přehnou přes lana.
6. Následně se na kostru uloží bočnice.
7. Polotovary se do sebe „zavalí“.
8. Osmým krokem je sejmutí kostry a její kontrola

Při správném dodržení postupu je kostra vhodná k druhému stupni zpracování, který vypadá následovně.

Konfekce II. stupně sestává:

1. Usazení kostry do disků konfekčního bubnu
2. Položení prvního nárazníku na pomocný konfekční buben
3. Položení druhého nárazníku
4. Navinutí polyamidového nárazníku
5. Položení běhounu na nárazníkový prstenec
6. Přenesení prstence na předtvarovanou kostru
7. Dotvarování kostry a celkové zavalení komponent
8. Sejmutí surového pláště a důkladná kontrola



Obrázek 21: Konfekce pláště



### **1.2.6 Dokončování a kontrola kvality**

Před opuštěním továrny je pneumatika po vychladnutí a ořezání přetoků odeslána ke kontrole kvality. Při vizuální kontrole jsou odhaleny případné nedostatky na povrchu pneumatiky. Na testorech se dále měří, zda je radiální či diagonální uložení nárazníků v souladu s předepsanými normami. Mezi běžné zkoušky patří testy uniformity. Pneumatiky s ocelovými kordy prochází rentgenovým snímáním, které odhalí skryté vnitřní vady. Výstupní kontrola uzavírá výrobní proces pneumatiky. Pneumatika je dále uložena do skladu a připravena k dodání zákazníkovi. [30]



### 1.3 Vyhodnocování kvality směsí

Surovin a s nimi spojených proměnných, které vstupují do zpracovatelského procesu je nepřehledné množství. S velkým množstvím látek je spojeno také velké množství zkušebních metod. Z toho důvodu je v následující kapitole vybráno pouze těch několik, které jsou pro účel diplomové práce podstatné.

#### 1.3.1 Měření hustoty

Stanovení hustoty je prováděno na základě Archimédova zákona: Objem tělesa ponořeného do kapaliny je úměrný objemu vody vytlačené tímto tělesem. Zkušebním vzorkem je vulkanizát nebo jiné neporézní pevné těleso.

Nejprve stanovena hmotnost  $W_1$  na vzduchu s přesností 1 mg. Pak je vzorek namočen v prvním pohárku s vodou. Tam je pomocí pinzety protřepán, až zmizí všechny vzduchové bubliny na povrchu vzorku.

Pak je vzorek zavěšen na háček nebo umístěn na jiný držák košíku, aniž by se dotýkal stěny pohárku. Hmotnost  $W_2$  je změřena s přesností 1 mg. Musí být zajištěno, že vzorek je kompletně ponořen a nejsou na něm bubliny vzduchu. Ty musí být odstraněny protřepáním, je-li to nutné. Z každého vzorku materiálu je zkoušen nejméně jeden vzorek. [19]

#### 1.3.2 RPA (Rubber process analyzer)

Tato metoda je použita k určení dynamických vlastností nevulkanizovaných i vulkanizovaných kaučukových směsí sinusovým kmitáním smykového napětí, prostřednictvím bezrotorového smykového reometru. Testy RPA probíhají při zkušební komorové teplotě, která odpovídá výrobnímu procesu. Dodržením měření při požadované teplotě se měření stává reprodukovatelné a opakovatelné. Jak již název napovídá, RPA není měřením pouze jedné veličiny, nýbrž několika. [26]

Jednou z nich je **komplexní kroutící moment  $S^*$**  [dNm], který se měří u viskoelastického vzorku, který je vystaven nucenému torznímu kmitání. Dalšími veličinami jsou:

**Soufázový modul  $S'$**  [dNm] je složka  $S^*$ , která je ve fázi se sinusovou deformací, je to míra elastické části viskoelastického materiálu.

$$S' = |S^*| \cos \delta \quad (3)$$

**Ztrátový modul  $S''$**  [dNm] je součástí  $S^*$ , který má fázi o  $90^\circ$  zpožděnou k sinusové deformaci, je mírou viskózní části viskoelastického materiálu:

$$S'' = |S^*| \sin \delta \quad (4)$$

**Smykové napětí  $\gamma$**  popisuje deformaci vzorku za podmínek stříhu. V případě sinusové dynamické deformace, lze smykové napětí popsat jako:

$$\gamma = \hat{\gamma} \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (5)$$

$\hat{\gamma}$  = maximální smyková amplituda dle sinusového zatížení

$\omega$  = úhlová frekvence

$t$  = čas

**Smyková deformace**  $\tau$  [kPa] popisuje vnitřní pnutí části vzorku ve směru smyku za podmínek stříhu. To může být přímo vypočítáno z naměřeného Komplexního momentu  $S^*$  a geometrických rozměrů komory.

$$\tau = \frac{3}{2 \cdot \pi \cdot R^3} \cdot S^* \quad R = \text{poloměr komory} \quad (6)$$

V případě sinusové deformace, může být smykové napětí popsáno jako:

$$\tau = \hat{\tau} \cdot \sin(\omega \cdot t + \delta) \quad (7)$$

$\hat{\tau}$  = maximální smyková deformace při sinusovém zatížení

$\delta$  = fázový posun mezi deformací a silou při sinusovém zatížení

**Komplexní smykový modul**  $G^*$  [kPa] popisuje vztah mezi smykovou deformací a smykovým napětím podle

$$G^* = \tau / \gamma \quad (8)$$

**Soufázový** nebo **elastický modul**  $G'$  [kPa] je složka  $G^*$ , je ve fázi se sinusovou deformací, což je míra elastické části měřeného modulu.

$$G' = |G^*| \cos \delta \quad (9)$$

**Ztrátový** nebo **viskózní Modul**  $G''$  je součástí  $G^*$ , který má 90° zpoždění na sinusové deformaci, a to je míra viskózní části měřeného modulu.

$$G'' = |G^*| \sin \delta \quad (10)$$

**Ztrátový úhel**  $\delta$  nebo **Ztrátový faktor**  $\tan \delta$  je fázový posun mezi měřeným smykovým napětím a danou smykovou deformací za sinusových deformací a je vyjádřen jako:

$$\tan \delta = G''/G' = S''/S' \quad [16] \quad (11)$$

### 1.3.3 Měření viskozity Mooney

Viskozimetr Mooney se používá k testování viskozity při počátečním vytvrzování kaučuku a kaučukových směsí. Následně jsou vyhodnoceny strukturní a viskózní vlastnosti kaučuku či směsí. Zařízení má teplotně regulovanou komoru. Ploché rotor se otáčí uvnitř válcové komory. Rotor se otáčí konstantní rychlostí a vyvolává na vzorku smykové napětí. Zkušební vzorek je v komoře zatížen zadanou teplotou a tlakem. Moment otáčení rotoru je v závislosti na čase. Viskozita Mooney je úměrná momentu. [21]

### 1.3.4 Stanovení odrazové pružnosti

Odrazová pružnost je poměr mezi energií vrácenou a energií dodanou. Je to koeficient odrazové výšky  $h_R$  kyvadla a výšky pádu  $h_0$  vyjádřený v procentech. Zkušební vzorky jsou kotouče z vyseknuté pryže o průměru 44,6 mm a tloušťky 6,3 mm.

Vzorek je upevněn v upínacím zařízení přístroje. Kyvadlo je umístěno v horizontální poloze před spuštěním na zkušební těleso. Výška odrazu kyvadla je automaticky zaznamenávána a ukázána na digitálním ukazateli jako procento skutečné výšky. Medián je počítán u 4, 5, 6 nárazů.

Zkoušky musí být provedeny minimálně čtyři hodiny po vylišování a zkoušeny po dalších 12 hodinách. Vzorky jsou mezi měřeními uchovávány při teplotě 23 °C. [20]

### 1.3.5 Stanovení tvrdosti Shore A a Shore D

Tvrdot podle Shore A je měření odolnosti zkušební vzorku proti vnikání hrotu daných rozměrů vtlačovaného specifikovanou silou. Tvrdot je udávána v „Shore A“ jednotkách tvrdosti v rozsahu od 0 do 100, kde 0 je nejnižší a 100 je nejvyšší hodnota tvrdosti.

Zkušební deska, která je součástí zařízení je zvednuta tak, že zkušební vzorek, který je zde položen je přitlačen proti měřidlu definovanou silou, paralelně bez nárazu. Během toho je hrot tvrdoměru vtlačen do zkušební vzorku. Vniknutí hrotu tvrdoměru do vzorku je přímo úměrné tvrdosti vzorku a můžeme ji odečítat v jednotkách Shore A na stupnici tvrdoměru nebo na digitálním displeji. Odečtení je provedeno za 3 s po začátku měření.

Diference stanovení tvrdosti podle ShA je snižována se zvyšující se tvrdostí. Do 90 ShA je rozdíl  $\pm 1$  ShA, pro tvrdost okolo 90 ShA je očekáván větší rozdíl. Pro tvrdost nad 95 ShA je tvrdost stanovována podle Shore D, neboť toto měření tvrdostí dává lepší rozdíly. [18]

### 1.3.6 Stanovení vulkametrických charakteristik na rheometrech MDR

Test se používá k určení isothermní křivky vulkanizačního cyklu gumárenských směsí. Isothermní křivka je definována v závislosti vulkanizačního času a vulkanizační teploty.

Veličiny jako krouticí moment a jeho složky byly popsány výše v kapitole RPA, proto zde již nebudou vysvětlovány. Se stanovením vulkametrických charakteristik však souvisí mnohem více proměnných.

**Ztrátový úhel  $\delta$**  nebo také ztrátový faktor  $\tan \delta$  je fázově posunut mezi celkovým kroutícím momentem  $S^*$  a deformací.

**Reakční proměnná  $x$**  je měřítkem relativního stupně vulkanizace. Je obsažena ve výrazu:

$$x(t) = \frac{S'(t) - S'_{\min}}{S'_{\max} - S'_{\min}} \quad (12)$$

kde  $t$  je čas, od začátku měření. Stupeň vulkanizace je uveden v procentech.

**Stupeň navulkanizování** je definován jako **čas  $t$**  (min) od začátku měření, ve kterém  $S'$  vzroste na definovanou hodnotu kroutícího momentu od minimální hodnoty.

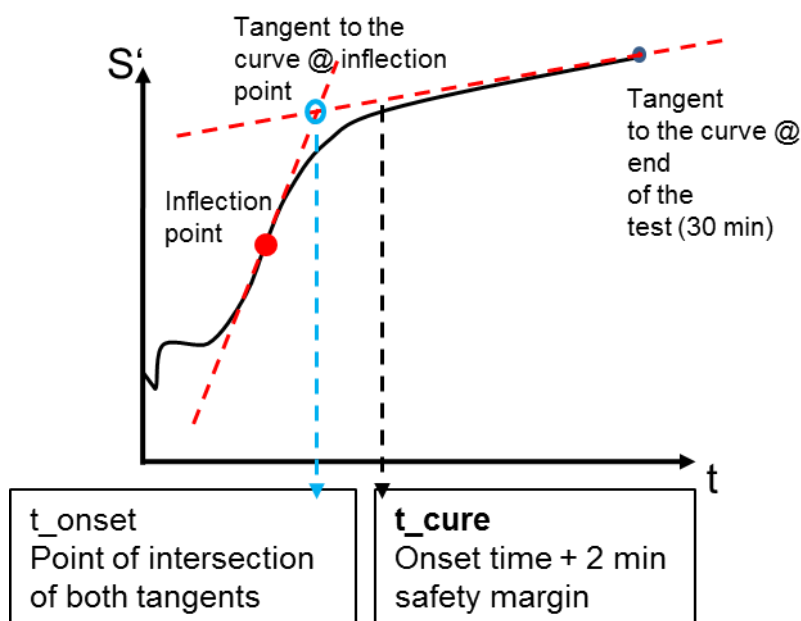
**Časový bod** je definován jako stupeň vulkanizace, kterého je dosaženo v daném čase od začátku měření.

**Bod  $t_{nn}$**  (reakční čas) je definován jako čas  $t$  (min) od začátku měření, pro který má reakční proměnná  $x$  nebo stupeň vulkanizace dosáhne hodnoty  $t_{nn}$ . Sledují se body T10, T90 atd.

**Kráčející modul** vykazuje směr, kdy při teplotě 160 °C rheologická křivka nedosahuje během 30 minut maximální hodnoty.

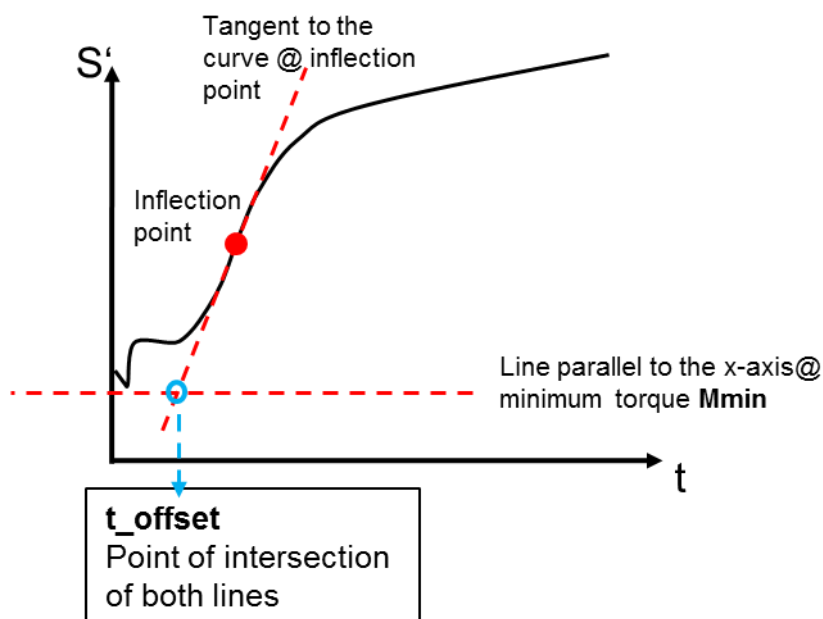
**Bod  $t_{onset}$**  je definován jako čas (min) pro směsi s kráčejícím modulem, který je odvozený z průsečíku tečny ke křivce v bodě konverze (bod s maximálním sklonem tečny) vulkanizační křivky a tečny k vulkanizační křivce v čase  $t = 30$  min

**Bod  $t_{cure}$**  je definován jako čas [min] pro směsi s kráčejícím modulem, který je vypočten z bodu  $t_{onset}$  a přidaného času dvě minuty



Obrázek 23:Metoda pro stanovení  $t_{onset}$  a  $t_{cure}$  [17]

**Bod  $t_{offset}$**  je definovaný jako čas (min) pro směsi, které se projevují počáteční flokulací (rameno na začátku křivky).  $T_{offset}$  je derivovaný z průsečíku tečny ke křivce v konverzním bodě (bod s maximem tečny gradientu) vulkanizační křivky a čáry paralelní k ose X v minimu torzního momentu  $M_{min}$ .



Obrázek 24: Vulkanizační křivka, znázornění dalších pojmů jako  $t_{offset}$  a inflexní bod [17]

**První bod reverze  $rv_{nn}$**  je čas  $t$  (min) od začátku měření, ve kterém má reakční proměnná  $x$  nebo stupeň vulkanizace se vrátí na hodnotu  $nn$  po dosažení vulkanizačního maxima. Reverze je  $(100 - nn) \%$  (například  $rv_{97}$  se rovná 3 % reverzi).

**Druhý bod reverze  $rt_{nn}$**  je stupeň vulkanizace, který má být dosažen po určitém čase  $nn$  po dosažení maximální hodnoty kroutícího momentu.

**Rychlost vulkanizace** (dNm/min) je stoupání vulkanizační izotermní křivky v daném čase. [17]

## 2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část diplomové práce se skládá z odebírání vzorků, jejich následného vyhodnocování a zpracování získaných dat. Cílem experimentální části bylo zjistit, jak rychlost odtahu vzduchotechniky ovlivňuje ztráty chemikálií při míchání v hnětiči, a také jak tyto ztráty ovlivňují vlastnosti kaučukových směsí.

Měřené parametry byly jak mechanické (pevnost v tahu, prodloužení při přetržení neboli tažnost, tvrdost, odrazová pružnost, smykové moduly), tak vulkametrické (T10, T90). Cílem měření bylo zjistit jak se míchání kaučukových směsí T02107 a T14144 projevuje na odchýlení se od cílových hodnot jednotlivých veličin tzv. „targetů“. Srovnání cílových hodnot a skutečných je vždy uvedeno v jednotlivých grafech pomocí zvýrazněné úsečky. Směsi jsou plněné silikou jejich přibližná receptura je zanesena v tabulce č. 4.

Tabulka 4: Složení směsí plněných silikou vybraných pro měření

| T02107                   | dsk | T14144                   | dsk |
|--------------------------|-----|--------------------------|-----|
| Přírodní kaučuk          | 17  | Syntetický kaučuk        | 100 |
| Syntetický kaučuk        | 83  |                          |     |
| Silika                   | 89  | Silika                   | 160 |
| Změkčovadla + pryskyřice | 11  | Změkčovadla + pryskyřice | 65  |

Obě směsi byly míchány na tandemovém hnětiči. Objem vrchní komory činí 326 dm<sup>3</sup>. Objem dolní komory činí 550 dm<sup>3</sup>. Míchání směsi trvá přibližně 400 sekund při teplotě 160 °C.

Směs T02107 byla podrobena měření při třech různých rychlostech odtahu. Byly to rychlosti 26 m/s a 10 m/s a poté znovu 26 m/s po vyprázdnění filtru.

Pro směs T14144 byly provedeny čtyři zkoušky. První zkouška byla provedena při maximální rychlosti odtahu 24 m/s a obráceném míchání. To znamená, že jako první najíždí do hnětiče plnivo a teprve potom kaučuky. Druhá zkouška byla provedena při normálním míchání a maximální rychlosti (24 m/s) odtahu. Třetí zkouška byla provedena při normálním postupu míchání a rychlosti odtahu 10 m/s. Čtvrtá zkouška byla provedena opět při maximální rychlosti odtahu po vyčištění vzduchového filtru.

V kapitole experimentální část jsou také uvedeny celkové ztráty materiálu z prvního míchání a hmotnost ztrát vztažená na jednu dávku. Při výpočtů ztráty na jednu dávku směsi M1-T02107 bylo zjištěno, že nedochází ke ztrátám, nýbrž k navýšení hmotnosti dávky, k čemuž by nemělo při míchání dojít. Tento problém je pro technické oddělení Barumu nový, a proto se jím bude dále zabývat. Při míchání směsi T14144 docházelo ke ztrátám, což je v souladu s očekáváním technického oddělení.

Prvních deset dávek označených jako Z1 (zkouška 1) bylo mícháno zvlášť a uloženo na předem vyhrazené palety a poskytují tak jednu reprezentativní hodnotu ztrát. Dalších třicet dávek označených jako Z2, Z3 a Z4 bylo mícháno zvlášť, ale s tím, že směsi míchané při různých podmínkách byly ukládány na tytéž palety. Z toho důvodu těchto třicet dávek poskytuje opět pouze jednu reprezentativní hodnotu ztrát při míchání základních směsí

namísto tří. Avšak hlavním porovnávacím kritériem kvality směsí míchaných při rozdílných podmínkách jsou fyzikální a vulkametrické hodnoty uvedené v třetí části diplomové práce, výsledky a diskuse. Informace o ztrátách poskytuje tabulka 5.

Tabulka 5: Srovnání ztrát způsobených při míchání směsi T14144 při rozdílných podmínkách.

| Směs T14144 první míchání                       | Z1      | Z2, Z3, Z4 |
|-------------------------------------------------|---------|------------|
| Celková hmotnost materiálu před zamícháním (kg) | 2554    | 7829,82    |
| Celková hmotnost materiálu po zamíchání (kg)    | 2610,31 | 7666       |
| Průměrná hmotnost dávky před M1 (kg)            | 261,03  | 260,99     |
| Počet dávek (-)                                 | 10      | 30         |
| Celková ztráta (kg)                             | 56,31   | 163,82     |
| Průměr ztrát na dávku (kg)                      | 5,63    | 5,46       |

### 3. VÝSLEDKY A DISKUSE

Ve třetí kapitole jsou zapsány výsledky měření v tabulkách a grafech. Je zde také diskuse o vlivech, které pravděpodobně odchyli skutečné hodnoty parametrů od hodnot předepsaných.

Všechny grafy jsou sestaveny podle sjednocených pravidel. Každá hodnota je průměrem dvou měření ze vzorků odebraných z jedné dávky. Těchto deset bodů se pak ještě následně průměruje, tento průměr je pak následně považován za reprezentativní hodnotu určitého parametru, na jehož základě se pak rozhoduje, zda je vhodné danou směs dále zpracovávat, nebo ji znovu přemíchat. Každá zkouška je odlišena barvou s vysvětlivkou v legendě napravo od grafu. Po čísle zkoušky za podtržítkem následuje údaj M1 nebo F či FMF. Označení M1 nese první míchání směsi čili míchání, při kterém se v hnětiči míchají kaučuky a plniva. Označení F a FMF nesou směsi finální čili směsi, do kterých jsou již vmíchány vulkanizační systémy a další chemikálie.

#### 3.1 Výsledky směsi T02107

Pro lepší orientaci jsou v tabulce 6 opětovně uvedeny podmínky míchání směsi T02107

Tabulka 6: Podmínky míchání směsi T02107

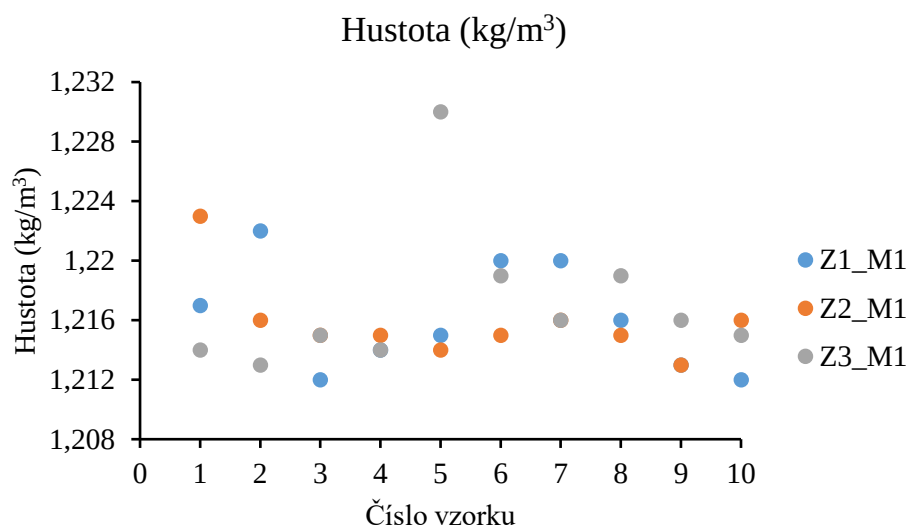
| Zkouška | Teplota (°C) | Postup míchání | Rychlost odtahu (m/s) | Filtr        | Doba míchání (s) |
|---------|--------------|----------------|-----------------------|--------------|------------------|
| Z1      | 160-170      | standardní     | 24                    | nevyprázdněn | 400              |
| Z2      | 160-170      | standardní     | 10                    | nevyprázdněn | 400              |
| Z3      | 160-170      | standardní     | 24                    | vypřázdněn   | 400              |

První sadou výsledků v tabulce 7 jsou hodnoty hustoty, viskozity a smykových modulů základní směsi T02107. Stanovení vlastností po prvním míchání poskytuje informace o případných rozdílech pro směs zamíchané při různých podmínkách. Jak lze vidět z tabulky 7, ani jedna z veličin nevykazuje výraznou odchylku.

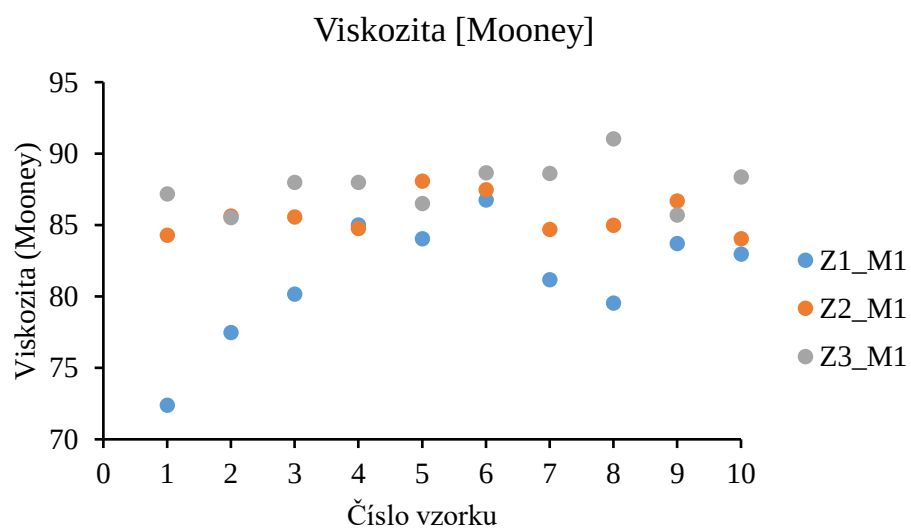
Tabulka 7: Výsledky hustoty, viskozity a smykových modulů základní směsi T02107

| Zkouška | Veličina | Hustota (kg/dm <sup>3</sup> ) | Viskozita (Mooney) | G' 1% (kPa) | G' 10% (kPa) | G' 100% (kPa) |
|---------|----------|-------------------------------|--------------------|-------------|--------------|---------------|
| Z1      | Průměr   | 1,216                         | 81,316             | 826,520     | 603,780      | 197,900       |
| Z1      | Smodch   | 0,003                         | 3,972              | 33,160      | 19,720       | 3,630         |
| Z1      | Minimum  | 1,212                         | 72,390             | 755,000     | 564,240      | 189,100       |
| Z1      | Maximum  | 1,222                         | 80,170             | 872,700     | 634,410      | 201,970       |
| Z2      | Průměr   | 1,216                         | 85,613             | 866,930     | 623,430      | 199,920       |
| Z2      | Smodch   | 0,003                         | 1,300              | 29,390      | 17,100       | 3,290         |
| Z2      | Minimum  | 1,213                         | 84,280             | 831,290     | 606,760      | 197,010       |
| Z2      | Maximum  | 1,223                         | 85,620             | 918,040     | 654,300      | 207,740       |
| Z3      | Průměr   | 1,217                         | 87,748             | 875,140     | 630,380      | 200,280       |
| Z3      | Smodch   | 0,005                         | 1,547              | 53,350      | 25,040       | 3,120         |
| Z3      | Minimum  | 1,213                         | 85,510             | 783,000     | 585,330      | 193,650       |
| Z3      | Maximum  | 1,230                         | 87,980             | 960,400     | 668,430      | 203,630       |

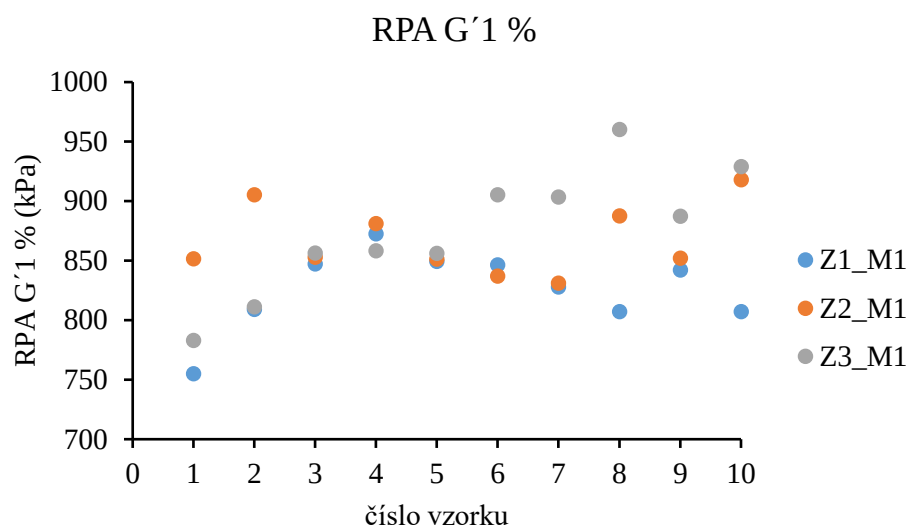




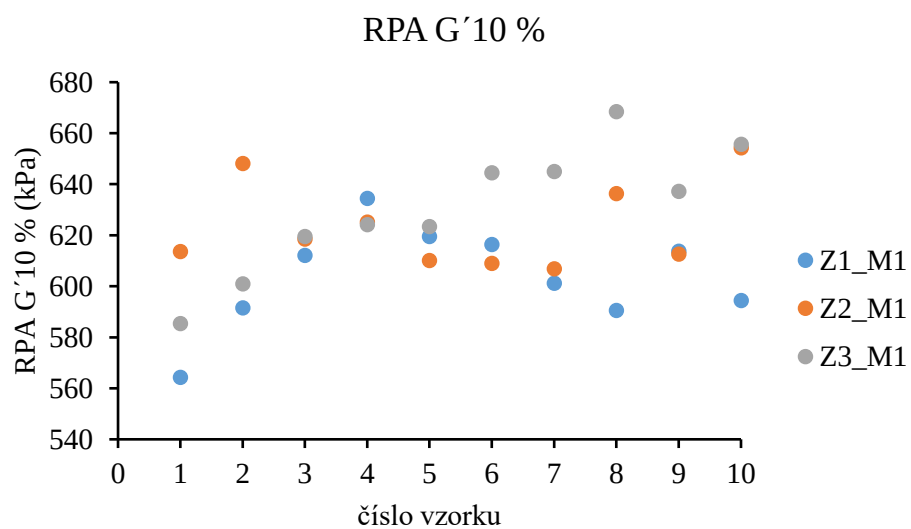
Obrázek 25: Hodnoty hustoty základní směsi T02107



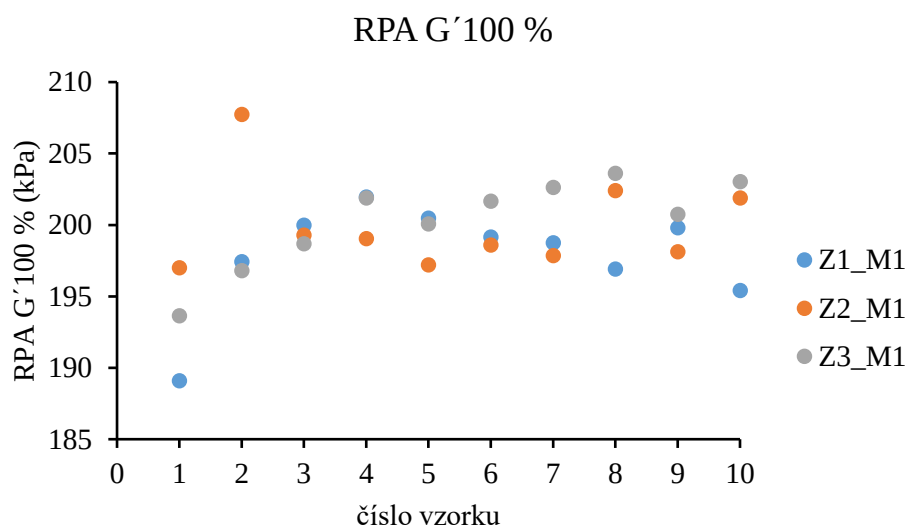
Obrázek 26: Hodnoty viskozity Mooney základní směsi T02107



Obrázek 27: Hodnoty smykového modulu při 1% deformaci vzorku v komoře základní směsi T02107



Obrázek 28: Hodnoty smykového modulu při 10% deformaci vzorku v komoře základní směsi T02107

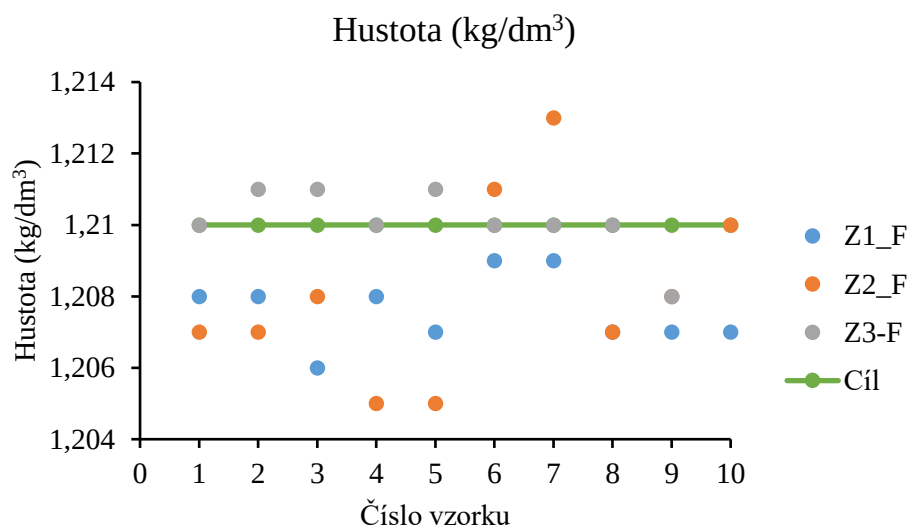


Obrázek 29: Hodnoty smykového modulu při 100% deformaci vzorku v komoře základní směsi T02107

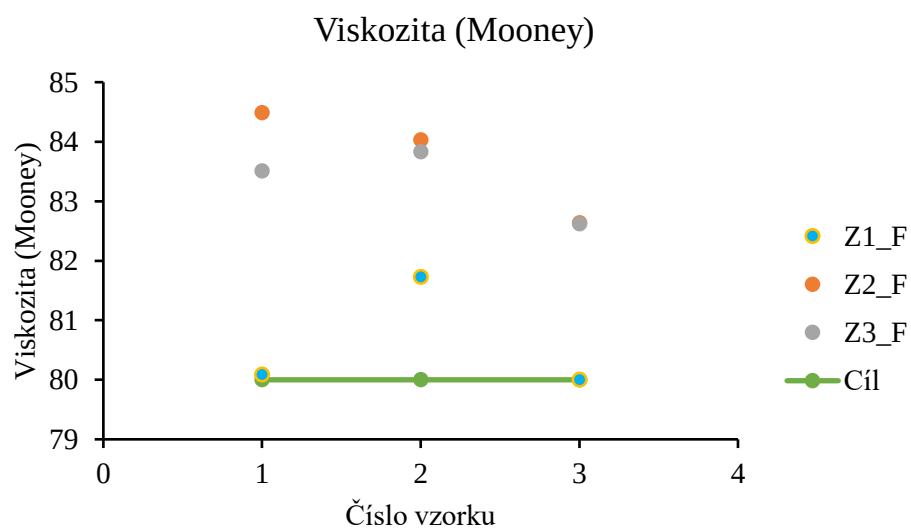
Výsledky se téměř shodují s požadovanou hodnotou, což znamená, že směs je vhodná pro další zpracování. Navíc všechny variace směsi vykazují téměř stejné hodnoty, což naznačuje, že rychlost odsávání nemá na kvalitu kaučukové směsi vliv.

Tabulka 8: Výsledky hustoty, viskozity a smykových modulů finální směsi T02107

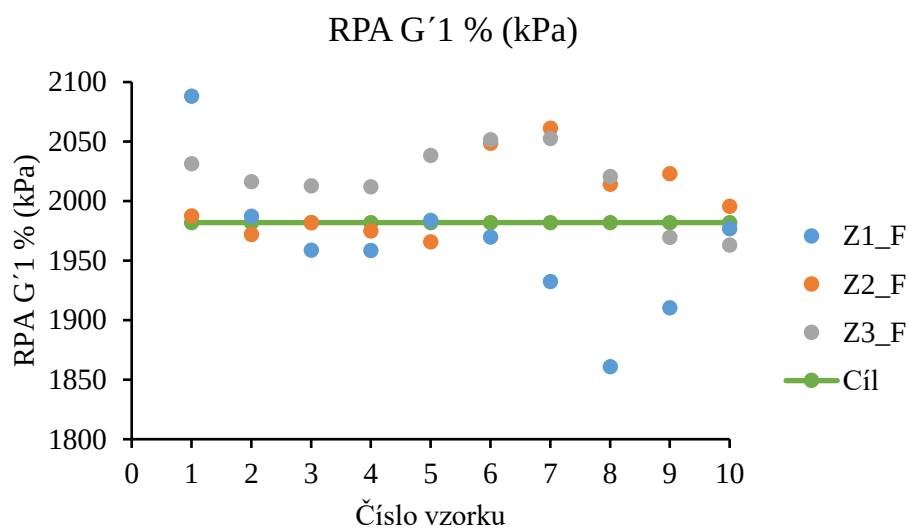
| Zkouška | Veličina | Hustota (kg/dm <sup>3</sup> ) | Viskozita (Mooney) | G' 1% (kPa) | G' 10% (kPa) | G' 100% (kPa) | tan D (-) |
|---------|----------|-------------------------------|--------------------|-------------|--------------|---------------|-----------|
| Z1      | Cíl      | 1,210                         | 80,000             | 1982,000    | 1385,000     | 910,000       | 0,130     |
| Z1      | Průměr   | 1,208                         | 80,607             | 1962,810    | 1381,150     | 910,470       | 0,130     |
| Z1      | Smodch   | 0,001                         | 0,795              | 58,760      | 24,750       | 16,390        | 0,001     |
| Z1      | Minimum  | 1,206                         | 80,000             | 1861,100    | 1337,710     | 892,800       | 0,130     |
| Z1      | Maximum  | 1,209                         | 81,730             | 2088,300    | 1429,890     | 947,200       | 0,130     |
| Z2      | Cíl      | 1,210                         | 80,000             | 1982,000    | 1385,000     | 910,000       | 0,130     |
| Z2      | Průměr   | 1,208                         | 83,720             | 2002,580    | 1397,220     | 911,620       | 0,130     |
| Z2      | Smodch   | 0,002                         | 0,786              | 33,120      | 14,540       | 7,410         | 0,002     |
| Z2      | Minimum  | 1,205                         | 82,640             | 1965,800    | 1379,830     | 903,300       | 0,130     |
| Z2      | Maximum  | 1,213                         | 84,490             | 2061,400    | 1420,010     | 924,300       | 0,130     |
| Z3      | Cíl      | 1,210                         | 80,000             | 1982,000    | 1385,000     | 910,000       | 0,130     |
| Z3      | Průměr   | 1,210                         | 83,320             | 2016,960    | 1410,160     | 906,610       | 0,130     |
| Z3      | Smodch   | 0,001                         | 0,512              | 30,440      | 13,140       | 14,400        | 0,003     |
| Z3      | Minimum  | 1,207                         | 82,620             | 1963,100    | 1389,060     | 887,100       | 0,130     |
| Z3      | Maximum  | 1,211                         | 83,630             | 2052,800    | 1430,550     | 921,500       | 0,140     |



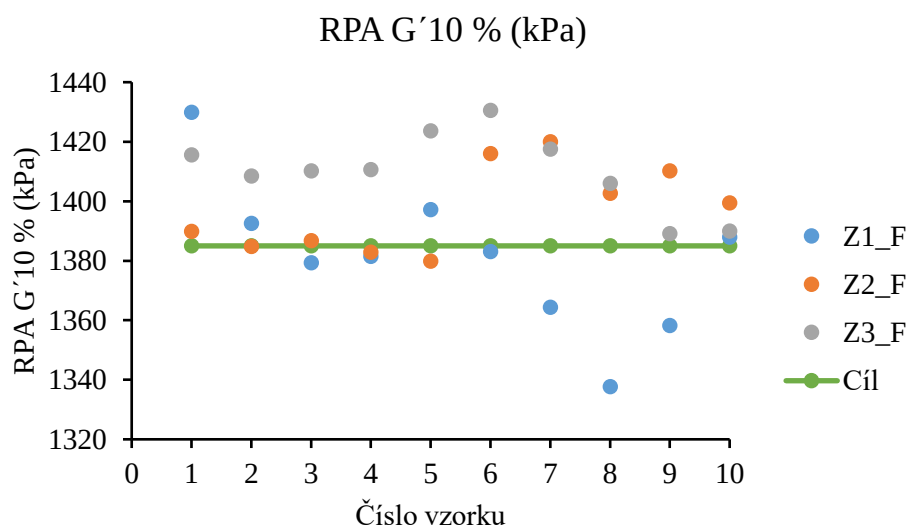
Obrázek 30: Hodnoty hustoty finální směsi T02107



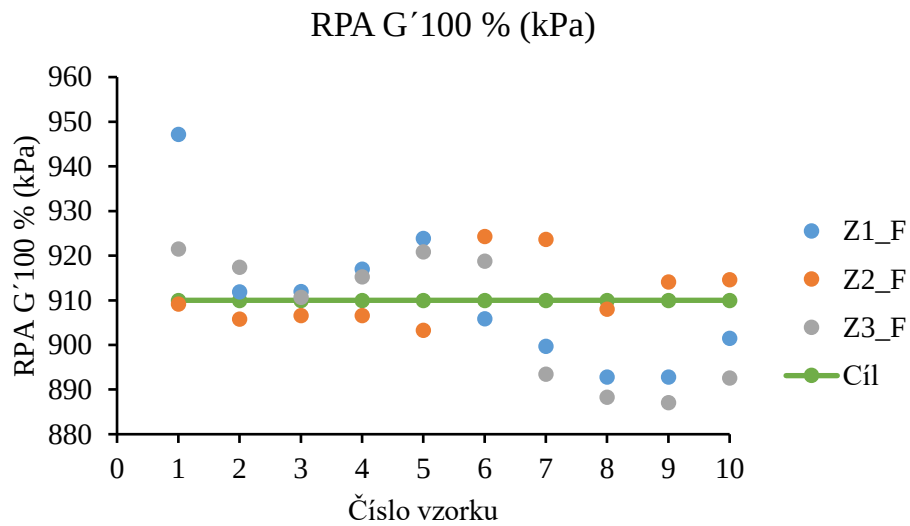
Obrázek 31: Hodnoty viskozity finální směsi T02107



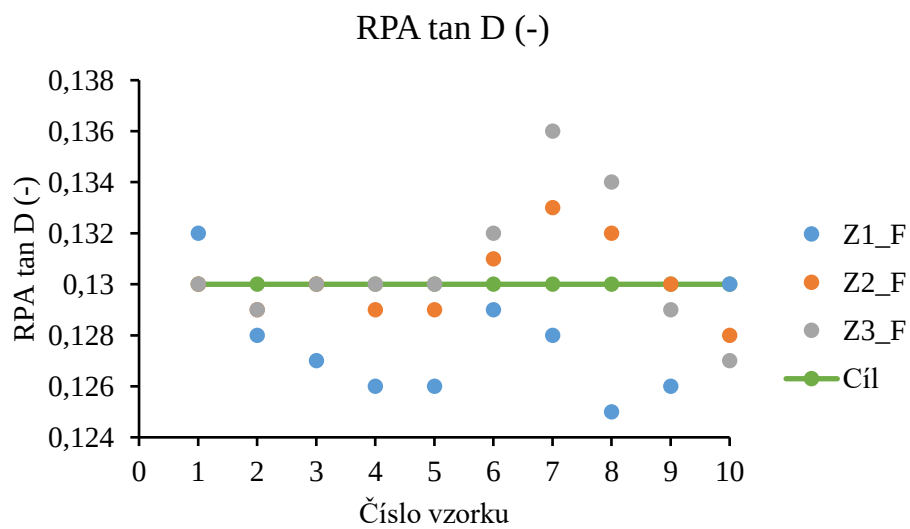
Obrázek 32: Hodnoty smykového modulu při 1% deformaci vzorku v komoře finální směsi T02107



Obrázek 33: Hodnoty smykového modulu při 10% deformaci vzorku v komoře finální směsi T02107



Obrázek 34: Hodnoty smykového modulu při 100% deformaci vzorku v komoře finální směsi T02107

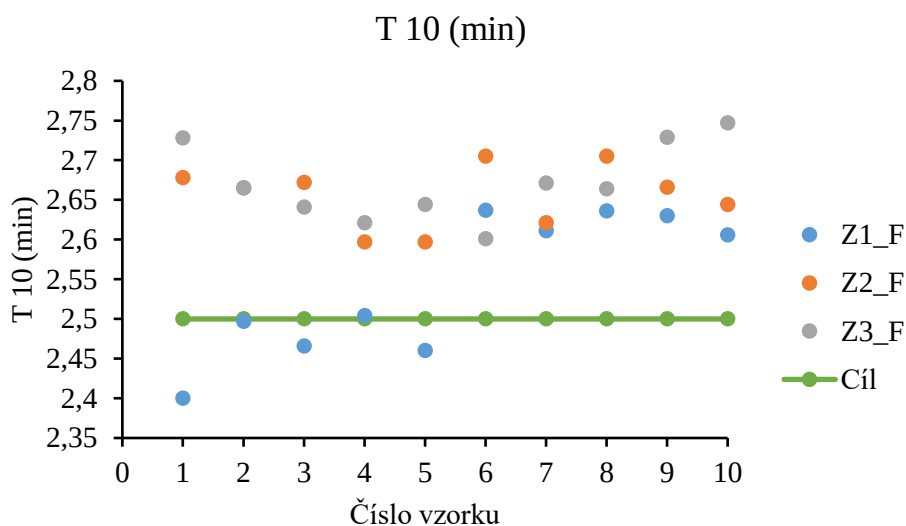


Obrázek 35. Hodnoty ztrátového úhlu D finální směsi T02107

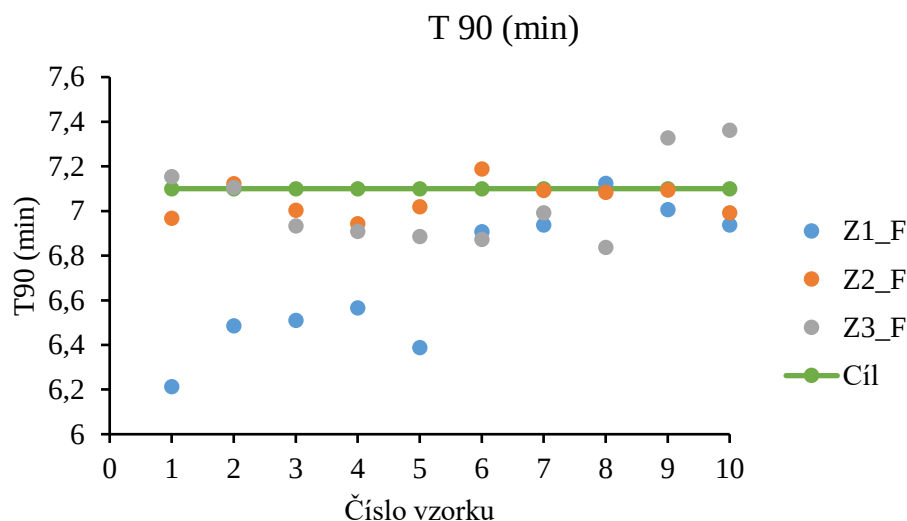
V tabulce č. 9 jsou uvedeny hodnoty T10 a T90, neboli časy vulkanizace. I vulkametrické charakteristiky jsou vyhovující, avšak směs Z1\_F-T02107 vulkanizovala trochu rychleji. Drobný nedostatek by se dal odstranit snížením množství urychlovače.

Tabulka 9: Výsledky vulkametrických charakteristik finální směsi T02107

| Zkouška | Veličina | T10 (min) | T90 (min) |
|---------|----------|-----------|-----------|
| Z1      | Cíl      | 2,500     | 7,100     |
| Z1      | Průměr   | 2,540     | 6,710     |
| Z1      | Smodch   | 0,090     | 0,310     |
| Z1      | Minimum  | 2,400     | 6,210     |
| Z1      | Maximum  | 2,640     | 7,130     |
| Z2      | Cíl      | 2,500     | 7,100     |
| Z2      | Průměr   | 2,660     | 7,050     |
| Z2      | Smodch   | 0,040     | 0,080     |
| Z2      | Minimum  | 2,600     | 6,940     |
| Z2      | Maximum  | 2,710     | 7,190     |
| Z3      | Cíl      | 2,500     | 7,100     |
| Z3      | Průměr   | 2,670     | 7,040     |
| Z3      | Smodch   | 0,050     | 0,190     |
| Z3      | Minimum  | 2,600     | 6,840     |
| Z3      | Maximum  | 2,750     | 7,360     |



Obrázek 36: Hodnoty T10 pro finální směs T02107; Hodnota T10 je doba, za kterou směs dosáhne 10% hodnoty maximálního krouťícího momentu.



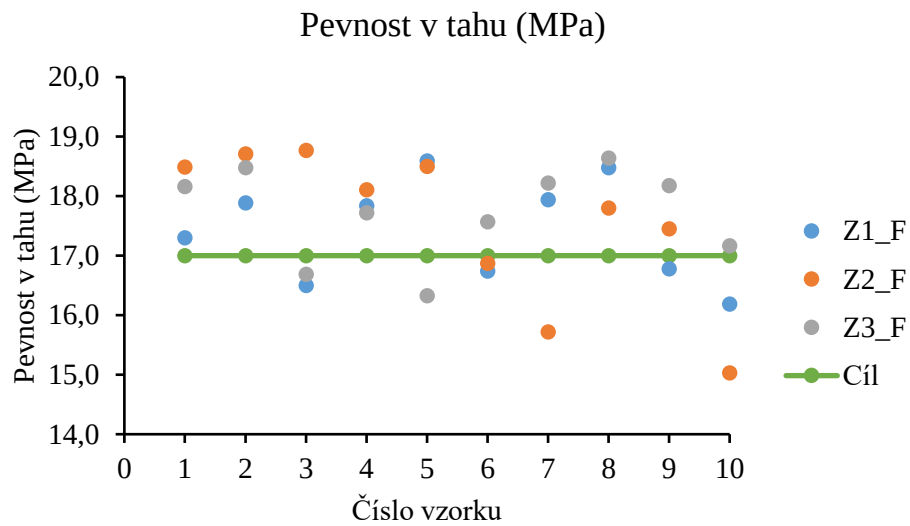
Obrázek 37: Hodnoty T90 pro finální směs T02107; Hodnota T90 je doba, za kterou směs dosáhne 90% hodnoty maximálního krouťícího momentu.

Mechanické vlastnosti finální směsi T02107 v tabulce 10 dokonce vykazovaly ještě lepší hodnoty, než se předpokládalo.

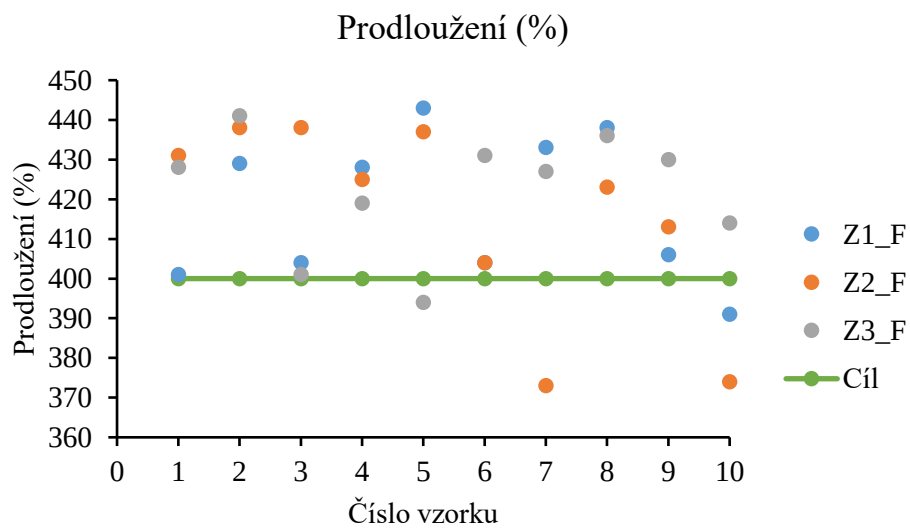
Tabulka 10: Výsledky měření mechanických vlastností finální směsi T02107

| Zkouška | Veličina | Pevnost v tahu (MPa) | Prodloužení (%) | Modul pružnosti (Mpa) | Tvrdost (Shore A) | Odr. pružnost (%) |
|---------|----------|----------------------|-----------------|-----------------------|-------------------|-------------------|
| Z1      | Cíl      | 17,000               | 400,000         | 12,800                | 67,000            | 29,000            |
| Z1      | Průměr   | 17,430               | 417,170         | 12,720                | 65,620            | 29,500            |
| Z1      | Smodch   | 84,000               | 18,330          | 0,230                 | 0,720             | 0,380             |
| Z1      | Minimum  | 16,190               | 391,000         | 12,500                | 64,300            | 28,900            |
| Z1      | Maximum  | 18,590               | 443,000         | 13,300                | 66,800            | 30,100            |
| Z2      | Cíl      | 17,000               | 400,000         | 12,800                | 67,000            | 29,000            |
| Z2      | Průměr   | 17,550               | 415,600         | 12,920                | 65,890            | 29,050            |
| Z2      | Smodch   | 1,300                | 24,780          | 0,180                 | 0,320             | 0,700             |
| Z2      | Minimum  | 15,030               | 373,000         | 12,600                | 65,300            | 28,100            |
| Z2      | Maximum  | 18,770               | 438,000         | 13,300                | 66,300            | 30,100            |
| Z3      | Cíl      | 17,000               | 400,000         | 12,800                | 67,000            | 29,000            |
| Z3      | Průměr   | 17,720               | 422,100         | 12,800                | 65,990            | 29,200            |
| Z3      | Smodch   | 0,770                | 15,130          | 0,180                 | 0,320             | 0,330             |
| Z3      | Minimum  | 16,330               | 394,000         | 12,400                | 65,500            | 28,800            |
| Z3      | Maximum  | 18,640               | 441,000         | 13,100                | 66,400            | 30,000            |

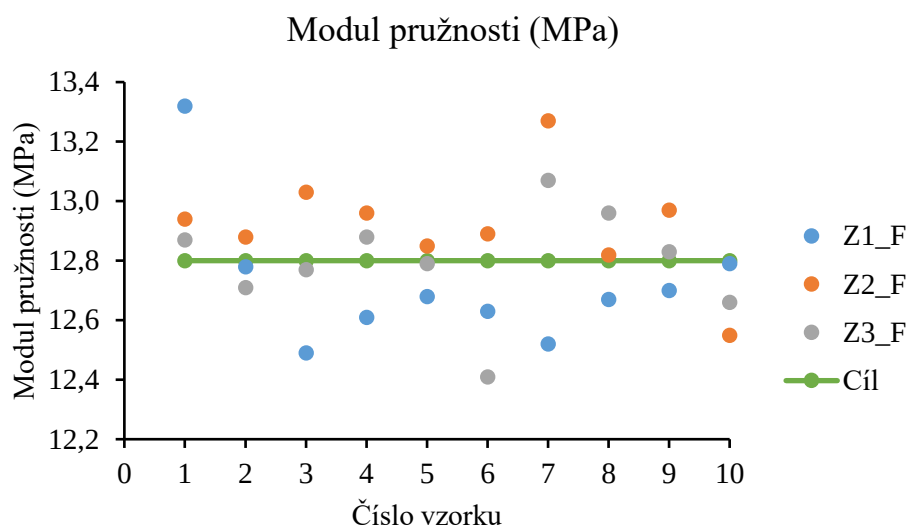




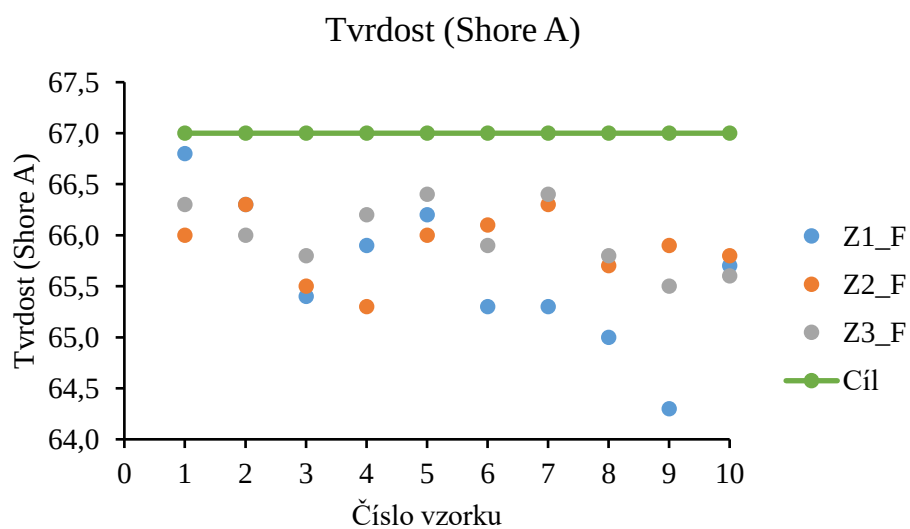
Obrázek 38: Hodnoty pevnosti v tahu pro finální směs T02107



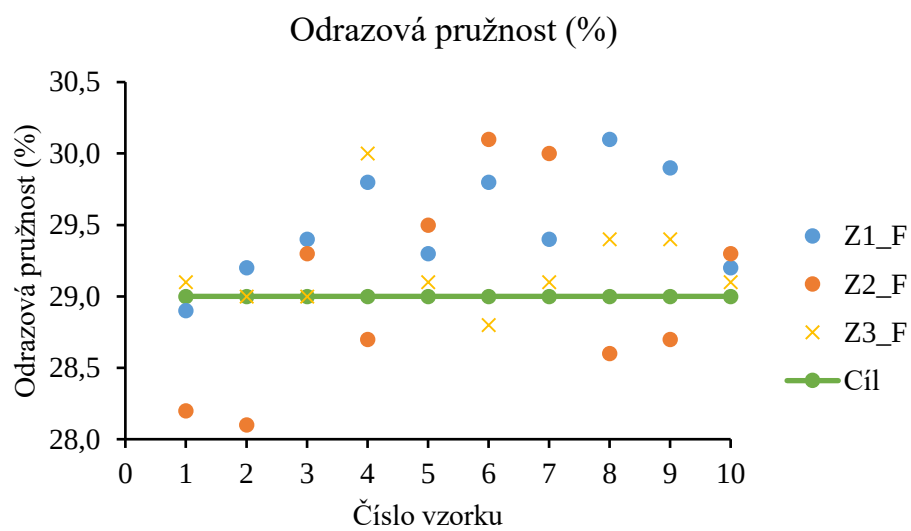
Obrázek 39: Hodnoty prodloužení při přetržení finální směsi T02107



Obrázek 40: Hodnoty modulu pružnosti finální směsi T02107



Obrázek 41: Hodnoty tvrdosti Shore A finální směsi T02107



Obrázek 42: Hodnoty odrazové pružnosti finální směsi T02107

### 3.2 Výsledky směsi T14144

V tabulce 11 jsou uvedeny podmínky míchání směsi T14144

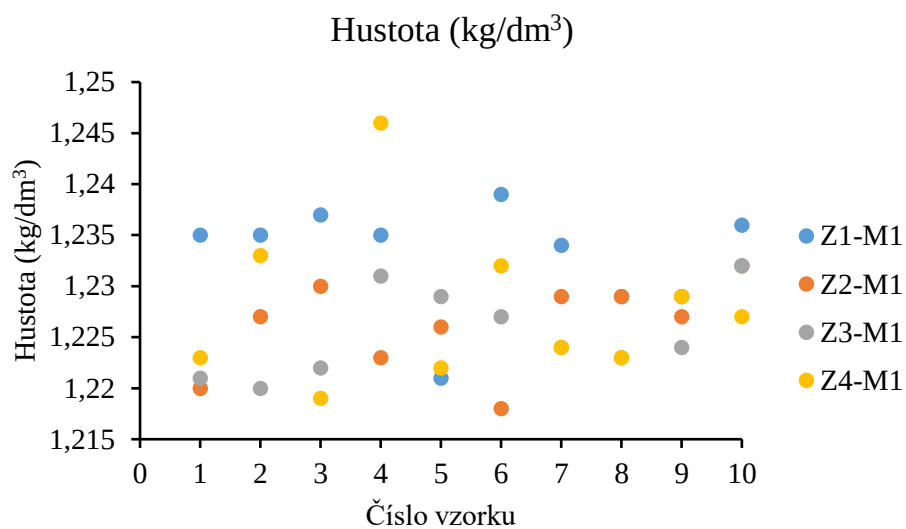
Tabulka 11: Podmínky míchání směsi T14144

| Zkouška | Teplota (°C) | Postup míchání | Rychlost odtahu (m/s) | Filtr        | Doba míchání (s) |
|---------|--------------|----------------|-----------------------|--------------|------------------|
| Z1      | 160-170      | obrácený       | 24                    | nevyprázdněn | 400              |
| Z2      | 160-170      | standardní     | 24                    | nevyprázdněn | 400              |
| Z3      | 160-170      | standardní     | 10                    | nevyprázdněn | 400              |
| Z4      | 160-170      | standardní     | 24                    | vyprázdněn   | 400              |

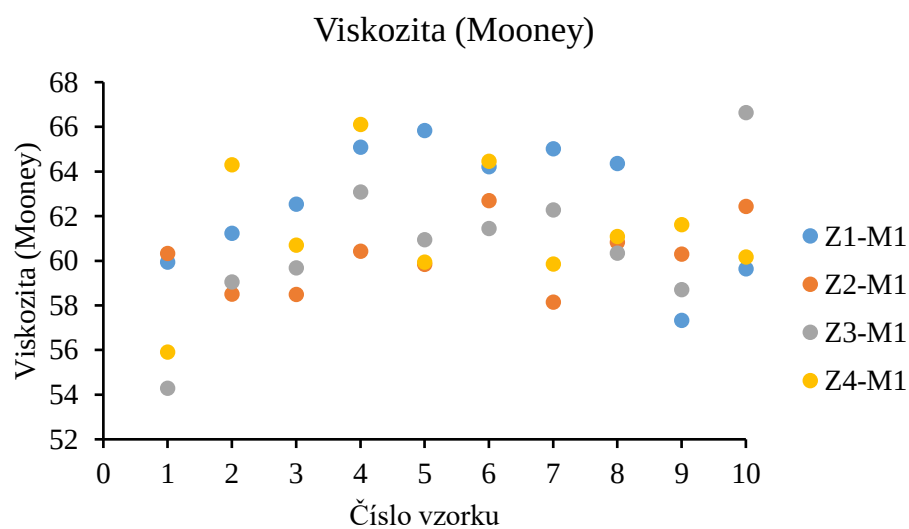
Výsledky základní směsi M1\_T14144 v tabulce 12 byly podobné ve všech čtyřech případech a opět nastínily, že rychlost odsávání nemá na ztráty potažmo vlastnosti směsí žádný vliv.

Tabulka 12: Výsledky hustoty, viskozity a smykových modulů základní směsi T14144

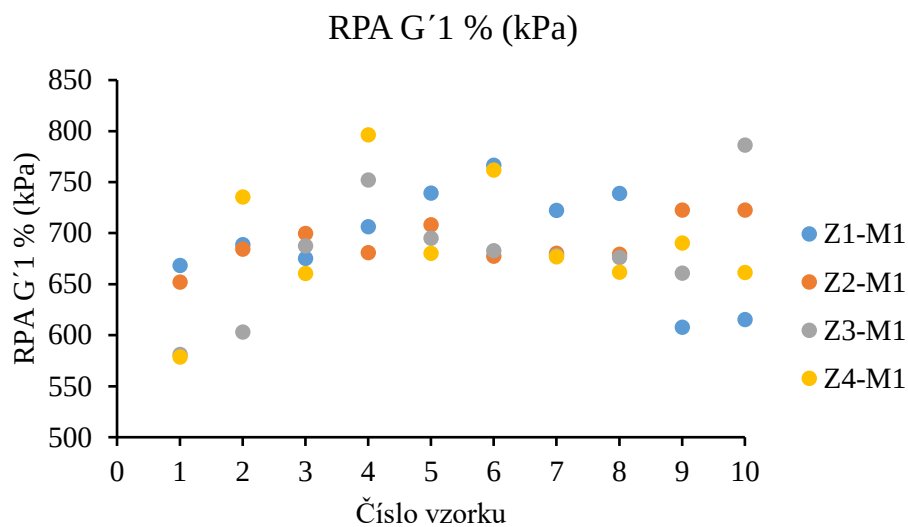
| Zkouška | Veličina | Hustota (kg/dm <sup>3</sup> ) | Viskozita (Mooney) | G' 1% (kPa) | G' 10% (kPa) | G' 100% (kPa) | tan D (-) |
|---------|----------|-------------------------------|--------------------|-------------|--------------|---------------|-----------|
| Z1      | Průměr   | 1,233                         | 62,515             | 692,890     | 497,500      | 160,850       | 0,370     |
| Z1      | Smodch   | 0,005                         | 2,710              | 52,590      | 28,950       | 6,670         | 0,010     |
| Z1      | Minimum  | 1,221                         | 57,330             | 608,000     | 445,120      | 146,670       | 0,360     |
| Z1      | Maximum  | 1,239                         | 65,830             | 766,500     | 532,470      | 168,570       | 0,380     |
| Z2      | Průměr   | 1,226                         | 60,198             | 690,870     | 487,410      | 159,010       | 0,380     |
| Z2      | Smodch   | 0,004                         | 1,476              | 22,280      | 10,470       | 2,220         | 0,001     |
| Z2      | Minimum  | 1,218                         | 58,150             | 652,190     | 471,600      | 156,660       | 0,370     |
| Z2      | Maximum  | 1,232                         | 62,690             | 722,800     | 505,280      | 163,000       | 0,390     |
| Z3      | Průměr   | 1,225                         | 60,643             | 680,350     | 483,900      | 158,340       | 0,380     |
| Z3      | Smodch   | 0,004                         | 3,052              | 60,440      | 28,570       | 5,920         | 0,001     |
| Z3      | Minimum  | 1,220                         | 54,280             | 581,100     | 433,720      | 146,700       | 0,370     |
| Z3      | Maximum  | 1,232                         | 66,640             | 786,400     | 533,470      | 167,900       | 0,390     |
| Z4      | Průměr   | 1,228                         | 61,410             | 690,420     | 488,200      | 159,870       | 0,380     |
| Z4      | Smodch   | 0,007                         | 2,773              | 61,210      | 28,940       | 6,340         | 0,001     |
| Z4      | Minimum  | 1,219                         | 55,900             | 587,700     | 427,410      | 146,770       | 0,380     |
| Z4      | Maximum  | 1,246                         | 66,110             | 796,060     | 526,130      | 166,960       | 0,390     |



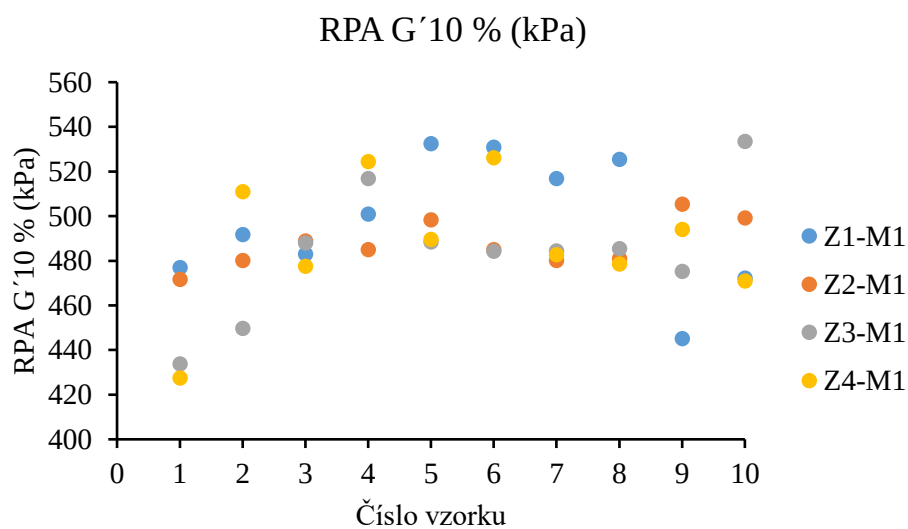
Obrázek 43: Hodnoty hustoty základní směsi T14144



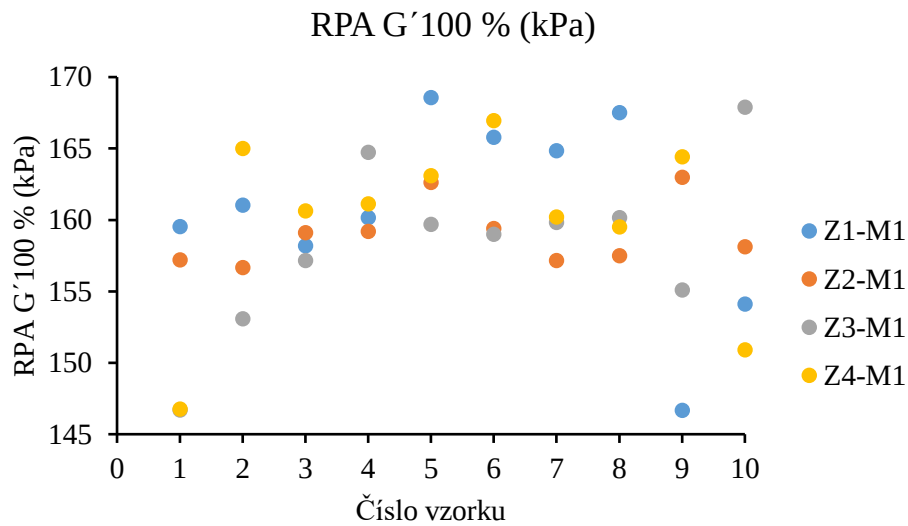
Obrázek 44: Hodnoty viskozity základní směsi T14144



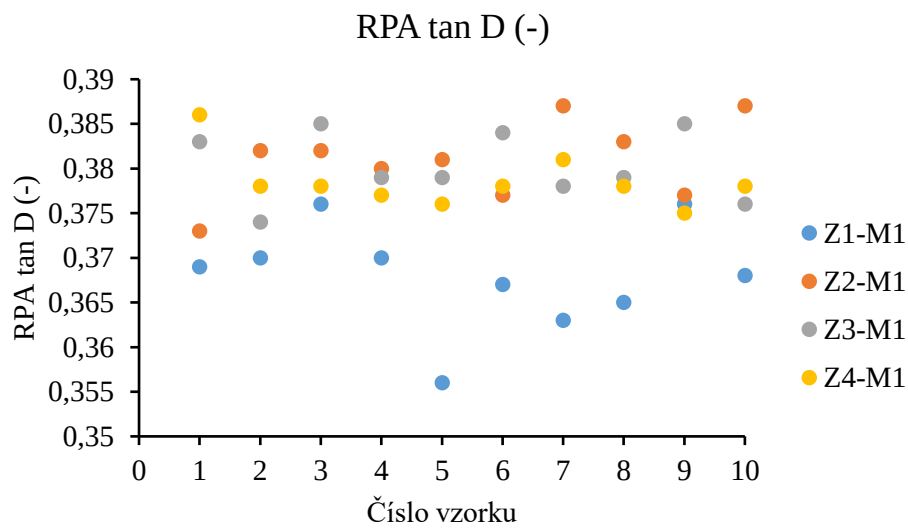
Obrázek 45: Hodnoty smykového modulu při 1% deformaci vzorku v komoře základní směsi T14144



Obrázek 46: Hodnoty smykového modulu při 10% deformaci vzorku v komoře základní směsi T14144



Obrázek 47: Hodnoty smykového modulu při 100% deformaci vzorku v komoře základní směsi T14144

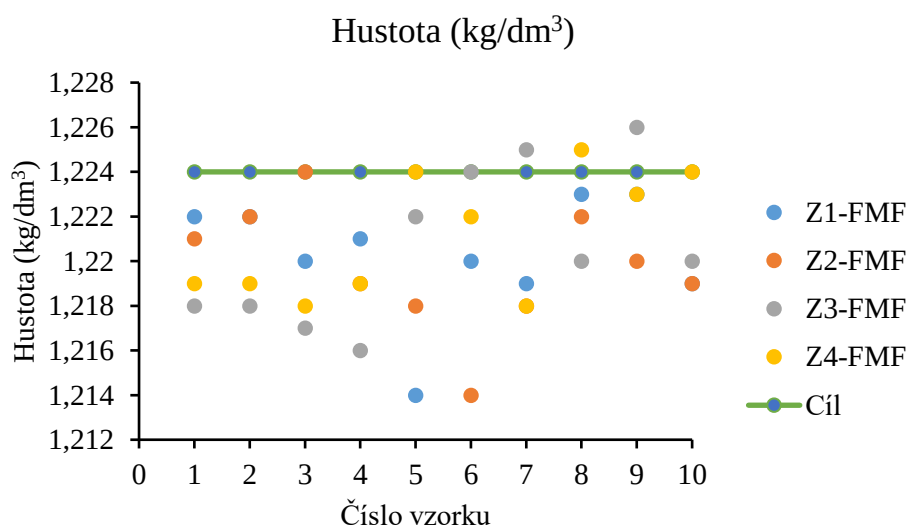


Obrázek 48: Hodnoty ztrátového úhlu D při 10% deformaci základní směsi T14144

Stejně jako u směsi F-T02107 tak i u finální směsi FMF-T14144 došlo k mírnému poklesu hustoty i viskozity ve srovnání se základní směsí. I tato směs ve všech čtyřech případech vykazuje podobné hodnoty a shoduje se s hodnotami předepsanými.

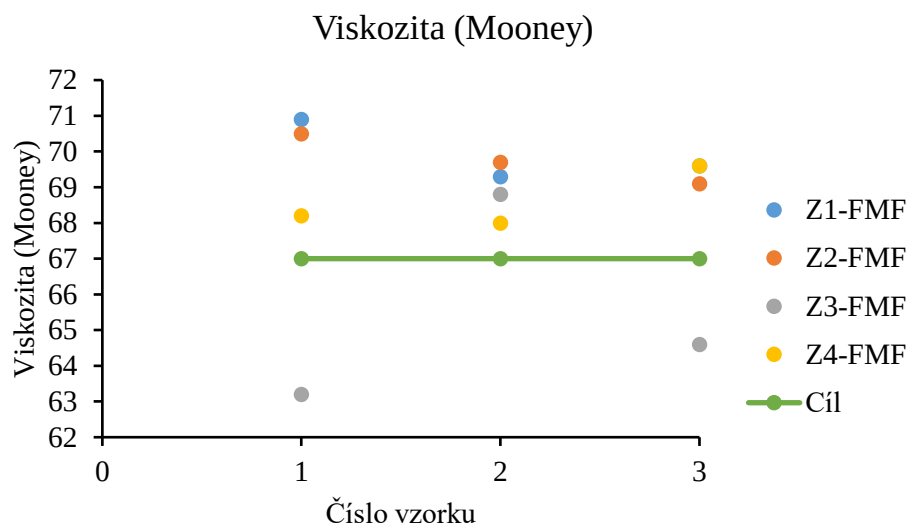
Tabulka 13: Výsledky hustoty, viskozity a smykových modulů finální směsi T14144

| Zkouška | Veličina | Hustota (kg/dm <sup>3</sup> ) | Viskozita (Mooney) | G' 1% (kPa) | G' 100% (kPa) | tan D (-) |
|---------|----------|-------------------------------|--------------------|-------------|---------------|-----------|
| Z1      | Cíl      | 1,224                         | 67,000             | 1350,000    | 570,000       | 0,175     |
| Z1      | Průměr   | 1,220                         | 69,933             | 1316,680    | 556,860       | 0,180     |
| Z1      | Smodch   | 0,003                         | 0,694              | 26,040      | 7,980         | 0,000     |
| Z1      | Minimum  | 1,214                         | 67,000             | 1266,000    | 539,600       | 0,170     |
| Z1      | Maximum  | 1,223                         | 69,300             | 1316,680    | 568,200       | 0,180     |
| Z2      | Cíl      | 1,224                         | 70,900             | 1350,000    | 570,000       | 0,175     |
| Z2      | Průměr   | 1,220                         | 69,767             | 1340,620    | 563,390       | 0,180     |
| Z2      | Smodch   | 0,003                         | 0,573              | 20,420      | 3,950         | 0,001     |
| Z2      | Minimum  | 1,214                         | 69,100             | 1301,300    | 555,800       | 0,180     |
| Z2      | Maximum  | 1,224                         | 70,500             | 1371,600    | 568,300       | 0,180     |
| Z3      | Cíl      | 1,224                         | 67,000             | 1350,000    | 570,000       | 0,175     |
| Z3      | Průměr   | 1,221                         | 65,533             | 1319,600    | 551,110       | 0,180     |
| Z3      | Smodch   | 0,003                         | 2,380              | 42,320      | 10,330        | 0,001     |
| Z3      | Minimum  | 1,216                         | 63,200             | 1241,600    | 528,600       | 0,180     |
| Z3      | Maximum  | 1,226                         | 68,800             | 1367,600    | 561,900       | 0,190     |
| Z4      | Cíl      | 1,224                         | 67,000             | 1350,000    | 570,000       | 0,175     |
| Z4      | Průměr   | 1,211                         | 68,600             | 1355,180    | 565,250       | 0,180     |
| Z4      | Smodch   | 0,003                         | 0,712              | 33,180      | 7,250         | 0,001     |
| Z4      | Minimum  | 1,218                         | 68,000             | 1279,900    | 549,300       | 0,180     |
| Z4      | Maximum  | 1,225                         | 69,600             | 1389,700    | 573,800       | 0,190     |

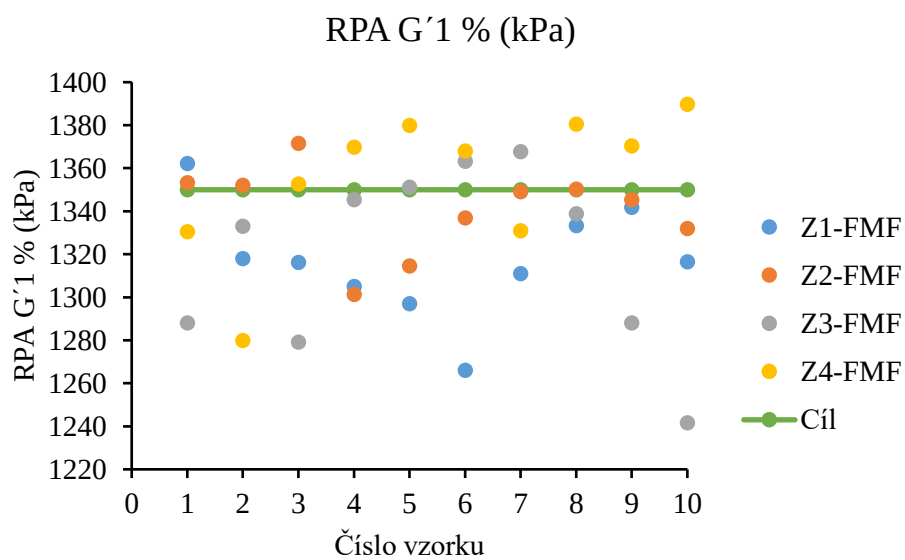


Obrázek 49: Hodnoty hustoty finální směsi T14144

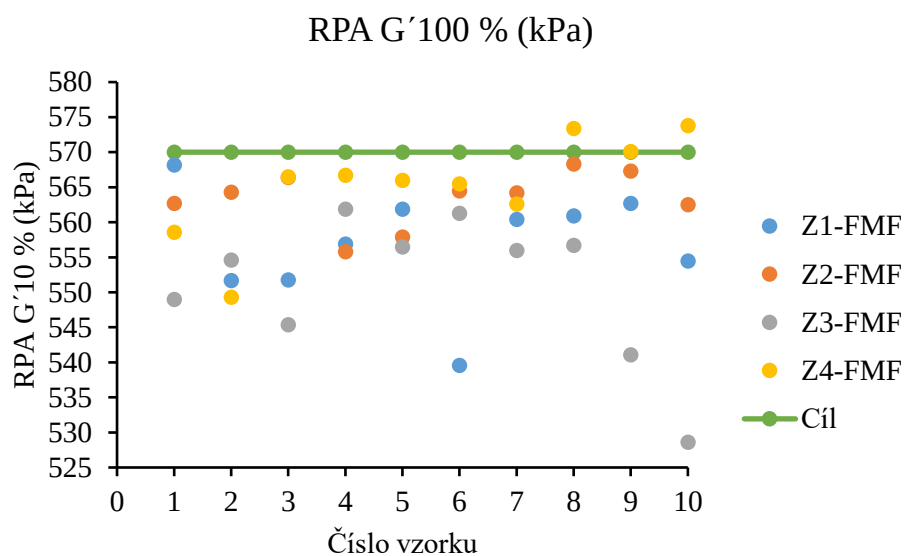




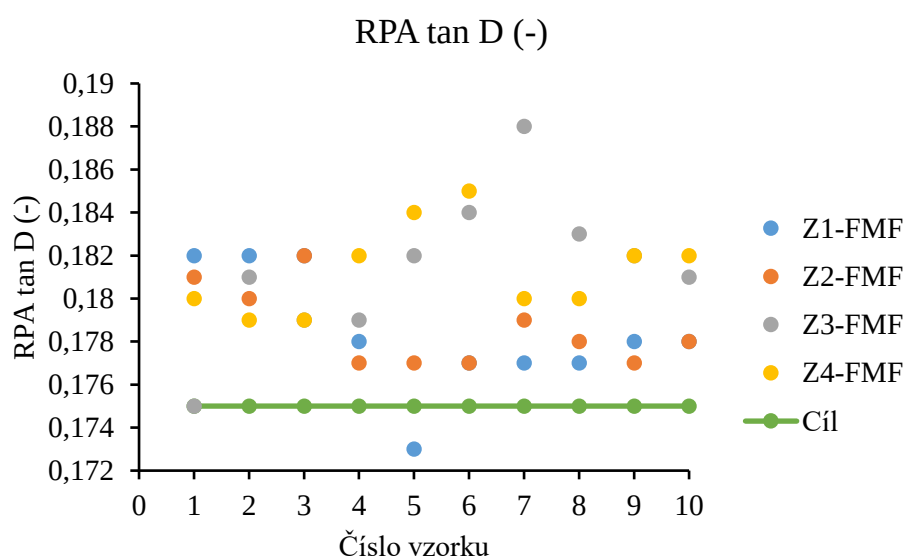
Obrázek 50: Hodnoty viskozity finální směsi T14144



Obrázek 51: Hodnoty smykového modulu při 1% deformaci vzorku v komoře finální směsi T14144



Obrázek 52: Hodnoty smykového modulu při 100% deformaci vzorku v komoře finální směsi T14144

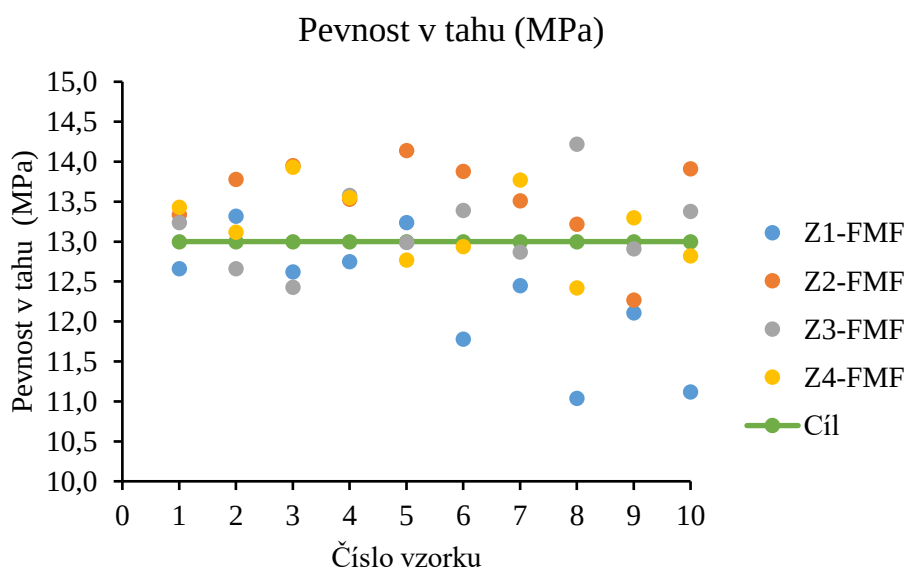


Obrázek 53: Hodnoty ztrátového úhlu D finální směsi T14144

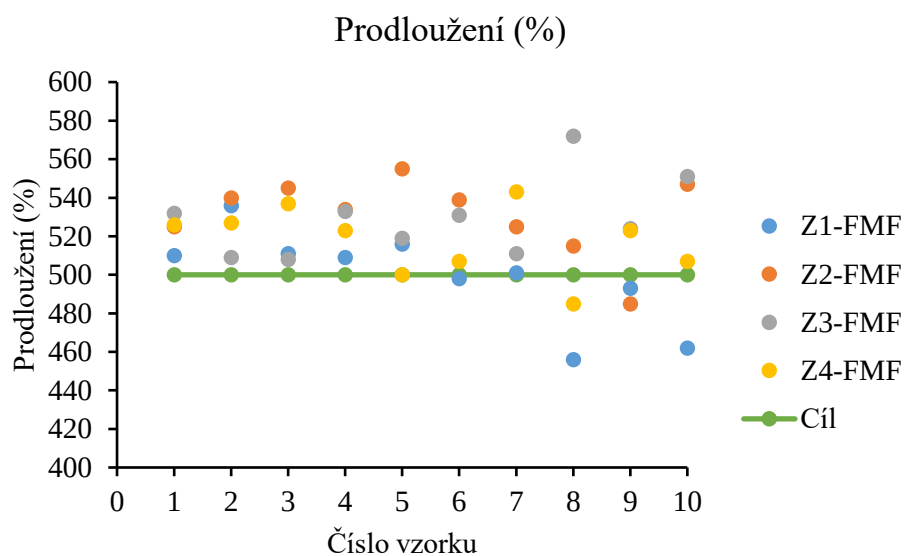
Všechny variace směsi FMF-T14144 jsou vyhovující co do mechanických vlastností. Jenom výsledky první zkoušky jsou o trochu nižší než předepsané hodnoty, a to u pevnosti v tahu, prodloužení při přetržení, tvrdosti a u odrazové pružnosti. První zkouška se od ostatních odlišuje obráceným postupem míchání.

Tabulka 14: Výsledky měření mechanických vlastností finální směsi T14144

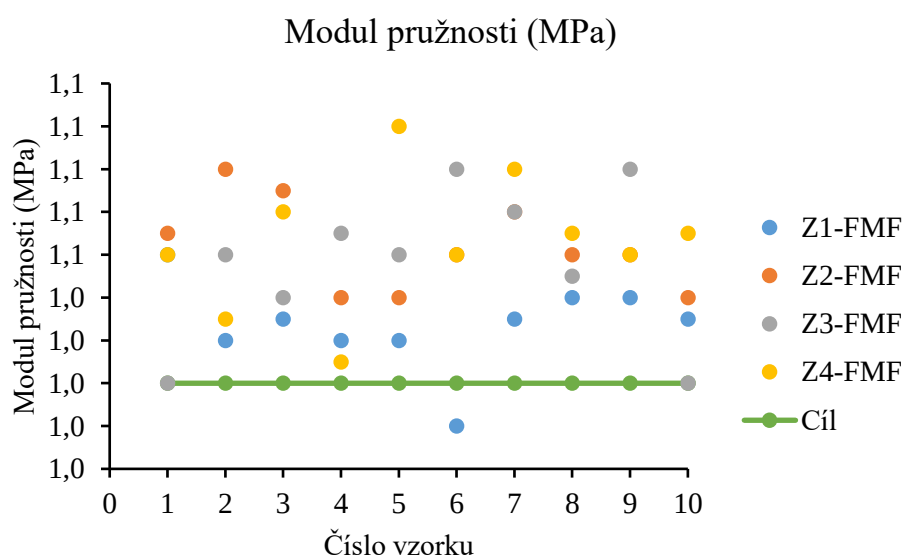
| Zkouška | Veličina | Pevnost v tahu (MPa) | Prodloužení (%) | Modul pružnosti (MPa) | Tvrdost (Shore A) | Odr. pružnost (%) |
|---------|----------|----------------------|-----------------|-----------------------|-------------------|-------------------|
| Z1      | Cíl      | 13,000               | 500,000         | 7,000                 | 63,000            | 29,000            |
| Z1      | Průměr   | 12,810               | 499,200         | 6,490                 | 60,690            | 28,760            |
| Z1      | Smodch   | 0,790                | 24,220          | 0,150                 | 0,630             | 0,700             |
| Z1      | Minimum  | 11,040               | 456,000         | 6,100                 | 60,000            | 27,900            |
| Z1      | Maximum  | 13,320               | 536,000         | 6,700                 | 62,100            | 30,300            |
| Z2      | Cíl      | 13,000               | 500,000         | 7,000                 | 63,000            | 29,000            |
| Z2      | Průměr   | 13,550               | 531,000         | 6,710                 | 61,270            | 29,200            |
| Z2      | Smodch   | 0,540                | 20,070          | 0,060                 | 0,630             | 0,580             |
| Z2      | Minimum  | 12,270               | 485,000         | 6,600                 | 60,300            | 28,400            |
| Z2      | Maximum  | 14,140               | 555,000         | 6,800                 | 62,300            | 30,100            |
| Z3      | Cíl      | 13,000               | 500,000         | 7,000                 | 63,000            | 29,000            |
| Z3      | Průměr   | 13,170               | 529,000         | 6,480                 | 60,930            | 29,460            |
| Z3      | Smodch   | 0,510                | 20,140          | 0,160                 | 0,780             | 0,480             |
| Z3      | Minimum  | 12,430               | 508,000         | 6,100                 | 59,700            | 28,700            |
| Z3      | Maximum  | 14,220               | 572,000         | 6,700                 | 62,300            | 30,200            |
| Z4      | Cíl      | 13,000               | 500,000         | 7,000                 | 63,000            | 29,000            |
| Z4      | Průměr   | 13,210               | 517,800         | 6,930                 | 61,470            | 29,870            |
| Z4      | Smodch   | 0,480                | 17,750          | 0,700                 | 0,710             | 0,780             |
| Z4      | Minimum  | 12,420               | 485,000         | 6,400                 | 60,000            | 27,400            |
| Z4      | Maximum  | 13,930               | 543,000         | 8,900                 | 62,500            | 29,800            |



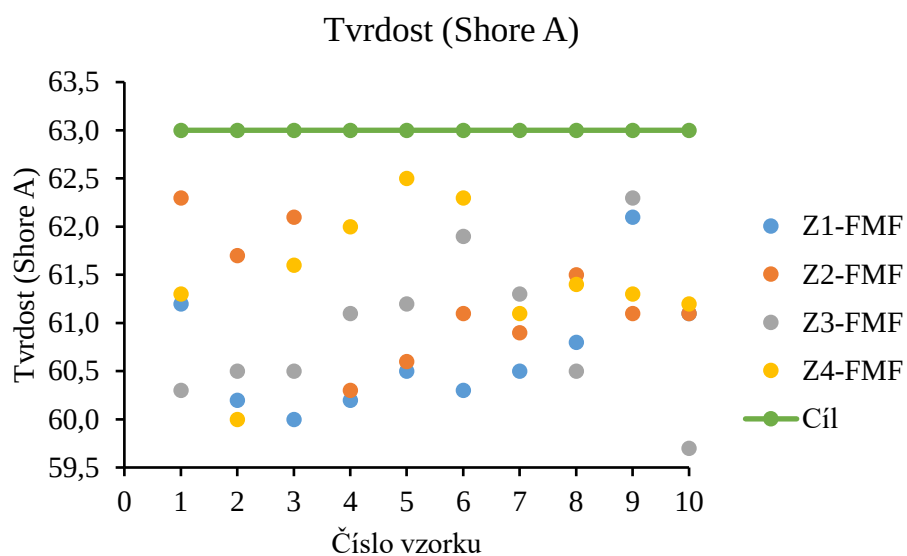
Obrázek 54: Hodnoty pevnosti v tahu finální směsi T14144



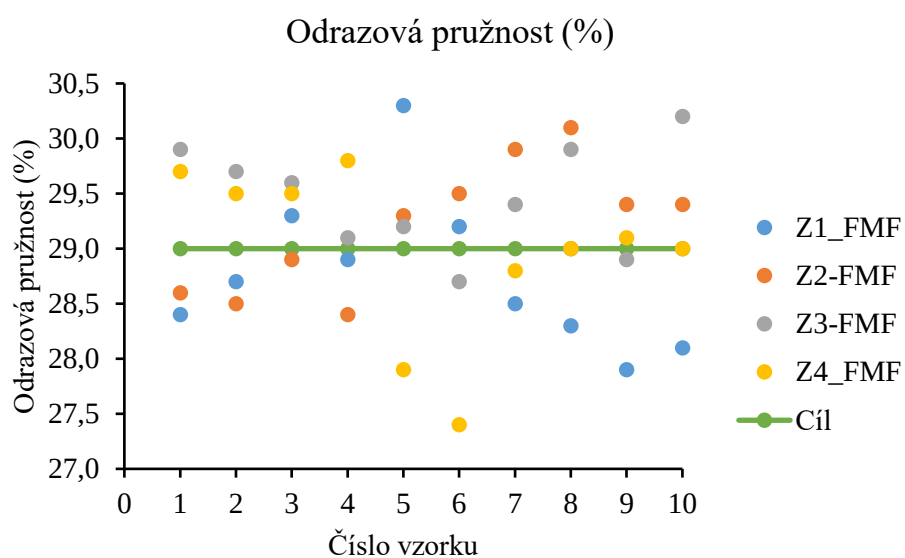
Obrázek 55: Hodnoty prodloužení při přetržení finální směsi T14144



Obrázek 56: Hodnoty modulu pružnosti finální směsi T14144



Obrázek 57: Hodnoty tvrdosti v Shore A finální směsi T14144

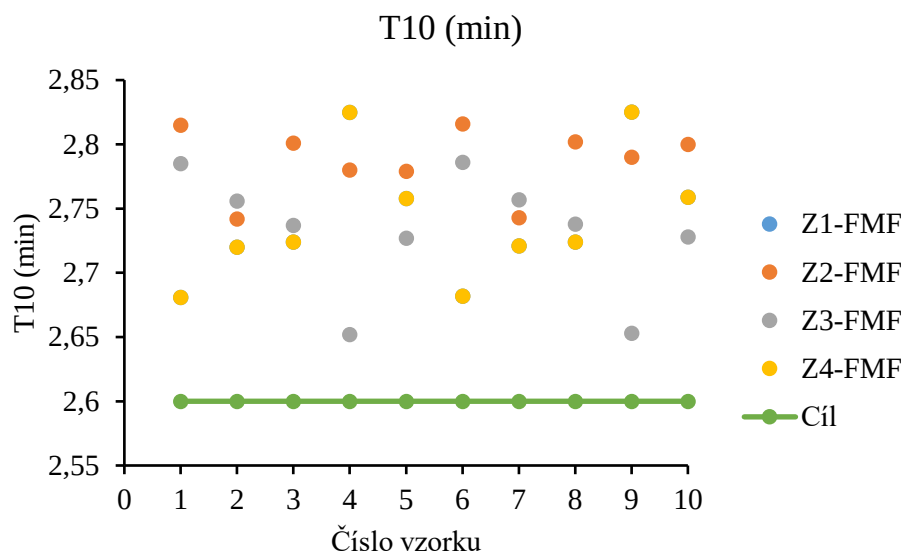


Obrázek 58: Hodnoty odrážové pružnosti finální směsi T14144

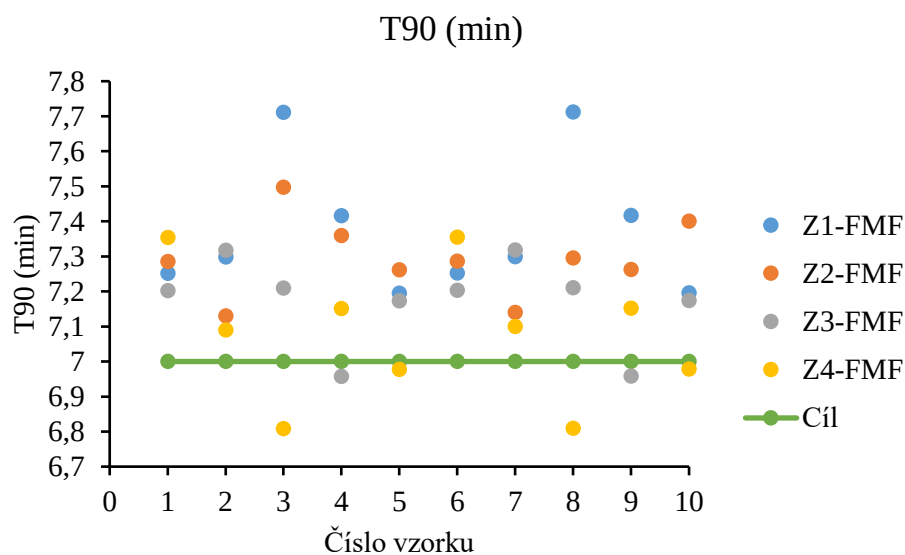
V tabulce 15 jsou zaneseny výsledky vulkametrických vlastností směsi T14144. Přestože jsou všechny zkoušky v normě, lze si všimnout, že jsou mírně pomalejší, než bylo předepsáno. U směsi T14144 by bylo vhodné zvýšit koncentraci urychlovače, nebo mírně zvýšit teplotu.

Tabulka 15: Výsledky vulkametrických charakteristik finální směsi T14144

| Zkouška | Veličina | T10 (min) | T90 (min) |
|---------|----------|-----------|-----------|
| Z1      | Cíl      | 2,600     | 7,000     |
| Z1      | Průměr   | 2,740     | 7,370     |
| Z1      | Smodch   | 0,050     | 0,190     |
| Z1      | Minimum  | 2,680     | 7,200     |
| Z1      | Maximum  | 2,740     | 7,370     |
| Z2      | Cíl      | 2,600     | 7,000     |
| Z2      | Průměr   | 2,790     | 7,290     |
| Z2      | Smodch   | 0,030     | 0,110     |
| Z2      | Minimum  | 2,740     | 7,130     |
| Z2      | Maximum  | 2,820     | 7,500     |
| Z3      | Cíl      | 2,600     | 7,000     |
| Z3      | Průměr   | 2,730     | 7,170     |
| Z3      | Smodch   | 0,050     | 0,120     |
| Z3      | Minimum  | 2,650     | 6,960     |
| Z3      | Maximum  | 2,790     | 7,320     |
| Z4      | Cíl      | 2,600     | 7,000     |
| Z4      | Průměr   | 2,690     | 7,080     |
| Z4      | Smodch   | 0,050     | 0,190     |
| Z4      | Minimum  | 2,610     | 6,810     |
| Z4      | Maximum  | 2,750     | 7,360     |



Obrázek 59: Hodnoty T10 pro finální směs T14144; Hodnota T10 je doba, za kterou směs dosáhne 10% hodnoty maximálního krouťícího momentu.



Obrázek 60: Hodnoty T90 pro finální směs T14144; Hodnota T90 je doba, za kterou směs dosáhne 90% hodnoty maximálního krouťícího momentu.

#### 4. ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo nalézt spojitost mezi nastavením rychlosti odtahu vzduchotechniky hnětiče a ztrát materiálu při míchání potažmo vlivů na mechanické a vulkametrické vlastnosti směsí. Sekundárním cílem bylo seznámení s technologiemi firmy Barum Continental, s.r.o. K tomuto měření byly vedením firmy vybrány dvě kaučukové směsi plněné silikou s označením T02107 a T14144. Náplní diplomové práce bylo měření ztrát materiálu při míchání v tandemovém hnětiči a nalezení případné korelace ovlivňování mechanických či vulkametrických vlastností směsí. Navzdory četným měřením mnoha parametrů při rozličných podmínkách dvou druhů směsí nebyla žádná korelace mezi rychlostí odtahu vzduchotechniky a ztrátami materiálu potažmo ovlivnění vlastností směsí pozorována. Po zjištění, že rychlost odtahu nemá vliv na ztráty materiálu, byl proveden test s obráceným mícháním kaučukové směsi, avšak ani tam nebyla žádná spojitost potvrzena. U obou směsí byla pozorována široká shoda reprezentativních hodnot s předepsanými cíli. Pozitivním faktem je také úzký rozptyl naměřených hodnot neboli, vlastnosti jsou konzistentní i navzdory některým změnám při míchání. Vzduchotechnika s filtry je u hnětičů umístěna, aby zabráňovala prachovým částicím úletu do ovzduší. Čím vyšší je rychlost odtahu, tím méně látek práší mimo hnětič. Skutečnost, že rychlost odtahu ztráty materiálu a vlastnosti směsí nijak neovlivňuje tedy dovoluje, aby vzduchotechnika fungovala na plný výkon, a tak maximálně přispívala k hygieně pracovního prostředí. Dalším pozitivem pro technologické oddělení je také zpráva, že při tvorbách, nebo přepracování ostatních receptur již nemusí faktor odsávání dále zohledňovat, a mohou se soustředit na jiné parametry. Po naměření a vyhodnocení dat směsi T14144 byl vyvozen závěr, že vzduchotechnika nijak neovlivňuje ztráty materiálu, ke kterým dochází při míchání. Ztráty jsou konzistentní a na jednu dávku o hmotnosti 250 kg připadá asi 5 kg ztrát.



## **5. NÁVRH DALŠÍHO POSTUPU**

Doporučuji, aby při míchání všech směsí v Barumu Continental, s.r.o., byla vzduchotechnika nastavena na plný výkon.

U směsi T02107 nebyly pozorovány žádné ztráty, což by nemělo nastat, protože s působením vzduchotechniky je vždy spojen prachový úlet. Touto skutečností se bude technické oddělení Barumu dále zabývat.

## 6. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] MALÁČ, Jiří. Gumárenská technologie: Úvod. *Http://www.home.karneval.cz/0323339201/* [online]. Zlín: FT UTB, 2005, [cit. 2019-04-15]. Dostupné z: <http://www.home.karneval.cz/0323339201/text/uvod.pdf>
- [2] MALÁČ, Jiří. Gumárenská technologie: Kaučuky. *Gumárenská technologie* [online]. Zlín: FT UTB, 2005, [cit. 2019-04-15]. Dostupné z: <http://www.home.karneval.cz/0323339201/text/kaucuky.pdf>
- [3] MALÁČ, Jiří. Gumárenská technologie: Přísady. *Gumárenská technologie* [online]. Zlín: FT UTB, 2005, [cit. 2019-04-15]. Dostupné z: <http://www.home.karneval.cz/0323339201/text/prisady.pdf>
- [4] MALÁČ, Jiří. Gumárenská technologie: Směsi. *Gumárenská technologie* [online]. Zlín FT UTB, 2005, [cit. 2019-04-15]. Dostupné z: <http://www.home.karneval.cz/0323339201/text/smesi.pdf>
- [5] MALÁČ, Jiří. Gumárenská technologie: Procesy. *Gumárenská technologie* [online]. Zlín: FT UTB, 2005, [cit. 2019-04-15]. Dostupné z <http://www.home.karneval.cz/0323339201/text/procesy.pdf>
- [6] MALÁČ, Jiří. Gumárenská technologie: Materiály. *Gumárenská technologie: Materiály* [online]. Zlín: FT UTB, 2005, [cit. 2019-04-15]. Dostupné z: <http://www.home.karneval.cz/0323339201/text/materialy.pdf>
- [7] Statista: *The statistic portal* [online]. London: Statista, 2001 [cit. 2019-04-15]. Dostupné z: <https://www.statista.com/statistics/275399/world-consumption-of-natural-and-synthetic-caoutchouc/>
- [8] VAVRO. Pigmenty a barviva. *Nerostné suroviny a jejich využití* [online]. Ostrava: Vysoká škola báňská-Technická univerzita Ostrava, 2007, 2007 [cit. 2019-04-15]. Dostupné z: [http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/pigmenty\\_barviva.html](http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/pigmenty_barviva.html)
- [9] DUCHÁČEK, Vratislav a Zdeněk HRDLÍČKA. *Gumárenské suroviny a jejich zpracování*. Vyd. 4., přeprac. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2009. ISBN 978-80-7080-713-2.
- [10] RYBNÍKÁŘ, František. *Makromolekulární chemie II*. Brno: Rektorát Vysokého učení technického v Brně, 1987.
- [11] RYBNÍKÁŘ, František. *Makromolekulární chemie I*. Druhé. Brno: Rektorát Vysokého učení technického v Brně, 1988. ISBN 55-663/1-88.
- [12] ZÁMORSKÝ, Zdeněk. *Nauka o polymerech*. Třetí. Brno: Rektorát Vysokého učení technického v Brně, 1982.
- [13] BARUM CONTINENTAL, Personální divize. *Gumárenská technologie-učební text*. Otrokovice, 2008.
- [14] ZÁMORSKÝ, Zdeněk. *Nauka o polymerech II*. Druhé, přepracované. Praha: SNTL, 1984.

- [15] ŠPAČEK, Josef. *Technologie gumárenská a plastikářská II*. Druhé. Praha: SNTL, 1987.
- [16] BARUM CONTINENTAL, Divize kvality. *Pracovní instrukce: Laboratorní podmínky*. Otrokovice, 2015.
- [17] BARUM CONTINENTAL, Divize kvality. *MDR 2000*. Otrokovice, 2015.
- [18] BARUM CONTINENTAL, Divize kvality. *Stanovení tvrdosti*. Otrokovice, 2015.
- [19] BARUM CONTINENTAL, Divize kvality. *Stanovení hustoty*. Otrokovice, 2015.
- [20] BARUM CONTINENTAL, Divize kvality. *Stanovení odrazové pružnosti*. Otrokovice, 2015.
- [21] BARUM CONTINENTAL, Divize kvality. *Stanovení viskozity Mooney*. Otrokovice, 2015.
- [22] Polyurethany. *Polymery-výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přepr. vyd. Praha: Sobotáles, 2000, s. 316-317. ISBN 80-85920-72-7.
- [23] Polyurethany. *Polymery-výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přepr. vyd. Praha: Sobotáles, 2000, s. 316-322. ISBN 80-85920-72-7.
- [24] PREKOP, Štefan. *Gumárska technológia I*. 1. vyd. Žilina: Žilinská univerzita, 1998, 282 s.
- [25] NAKAJIMA, Nobuyuki. *The science and practice of rubber mixing*. 1. vyd. Shawbury: Rapra Technology, 2000, 408 s. ISBN 1-85957-207-3.
- [26] BROWN, Roger. *Physical testing of rubber*. 4. vyd. New York, NY: Springer, 2006, 387 s. ISBN 0387282866.
- [27] FROHLICH, J.; H.D. LUGINSLAND. *RPA-studies into the silica/silane system*. *Rubber World*. 2001, roč. 224, č. 1, s. 28-34.
- [28] TOCHÁČEK, Jiří. *Degradace, stabilizace a aditivace polymerů: 6. přednáška*. Brno, 2018.
- [29] *IndiaMart* [online]. Bombaj: InterMesh, 2000 [cit. 2019-04-15]. Dostupné z: <https://www.indiamart.com/proddetail/rubber-color-masterbatch-4213951588.html>
- [30] Jak se vyrábí velká pneumatika. In: *YouTube* [online]. Otrokovice: Mitas Agri, 2006, 15. 3. 2012 [cit. 2019-04-15]. Dostupné z: <https://www.youtube.com/watch?v=z02yPntQ2pA>
- [31] *GSmach* [online]. Nanjing: airmaxssale, 2009 [cit. 2019-04-15]. Dostupné z: <http://plasticpelletextruder.wholesale.airmaxssale.com/c1548554-rubber-kneader-machine>
- [32] ORLÍK, Ivo. *Gumárenské chemikálie*. Praha: SNTL, 1979.

## 7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

|       |                                           |
|-------|-------------------------------------------|
| NR    | Přírodní kaučuk                           |
| RSS   | Ribbed smoked sheets – uzený kaučuk       |
| ADS   | Air dried sheets – vzduchem sušený kaučuk |
| SMR   | Standard Malaysian rubber                 |
| SIR   | Standard Indonesian rubber                |
| IR    | Izoprenový kaučuk                         |
| SBR   | Styren-butadienový kaučuk                 |
| E-SBR | Emulzně polymerovaný SBR                  |
| S-SBR | Suspenzně polymerovaný SBR                |
| BR    | Butadienový kaučuk                        |
| EPM   | Ethylen-proylenové kaučuky                |
| EPDM  | Ethylen-propylen-dienové kaučuky          |
| CR    | Chloroprenové kaučuky                     |
| NBR   | Nitril-butadienové kaučuky                |
| DSK   | Počet dílů na sto dílů kaučuku            |
| PVC   | Polyvinylchlorid                          |
| IIR   | Butylkaučuk                               |
| PUR   | Polyurethan                               |
| MDI   | Methylendifenyldiisokyanát                |
| TDI   | Toluendiisokyanát                         |
| HDI   | Hexamethylendiisokyanát                   |
| NBC   | Dibutyldithiokarbamát niklu               |
| ETMQ  | ethoxytrimethylhydrochinolin              |
| PPDs  | Deriváty para-fenylendiaminu              |
| RPA   | Rubber process analyzer                   |

## 8. SEZNAM OBRÁZKŮ

|                                                                                                        |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Obrázek 1: Struktura přírodního kaučuku .....                                                          | 10 |
| Obrázek 2: Struktura izoprenového kaučuku .....                                                        | 12 |
| Obrázek 3: Struktura styren-butadienového kaučuku .....                                                | 12 |
| Obrázek 4: Butadienový kaučuk .....                                                                    | 13 |
| Obrázek 5: Struktura ethylen-propylenového kaučuku .....                                               | 14 |
| Obrázek 6: Struktura chloroprenového kaučuku .....                                                     | 15 |
| Obrázek 7: Struktura oleji vzdorného butadien-akrylonitrilového kaučuku .....                          | 16 |
| Obrázek 8: Struktura butylkaučuku .....                                                                | 16 |
| Obrázek 9: Působení stabilizátorů vůči volným radikálům [28] .....                                     | 18 |
| Obrázek 10: Barevné kombinace běčů [29] .....                                                          | 27 |
| Obrázek 11: Iniciace-vytvoření radikálu na řetězci poly-cis-1,4-izoprenu, přírodního kaučuku .....     | 28 |
| Obrázek 12: Vytvoření základu pro příčnou vazbu při vulkanizaci přírodního kaučuku .....               | 28 |
| Obrázek 13: Propagace vulkanizační reakce-primární mechanismus .....                                   | 29 |
| Obrázek 14: Přenos radikálu .....                                                                      | 29 |
| Obrázek 15: Adice na dvojnou vazbu .....                                                               | 30 |
| Obrázek 16: Terminace vulkanizace, vznik sirného můstku mezi dvěma alfa uhlíky .....                   | 30 |
| Obrázek 17: Terminace vulkanizace, vznik příčné C-C vazby namísto dvojné vazby původního izoprenu .... | 31 |
| Obrázek 18: Průřez pláště pneumatiky pro osobní automobil [13] .....                                   | 34 |
| Obrázek 19: Hnětič [31] .....                                                                          | 35 |
| Obrázek 20: Schéma vytlačovacího stroje [32] .....                                                     | 37 |
| Obrázek 21: Konfekce pláště .....                                                                      | 38 |
| Obrázek 22: Vulkanizační křivka se třemi různými konci .....                                           | 39 |
| Obrázek 23: Metoda pro stanovení $t_{onset}$ a $t_{cure}$ [17] .....                                   | 44 |
| Obrázek 24: Vulkanizační křivka, znázornění dalších pojmů jako $t_{offset}$ a inflexní bod [17] ...    | 45 |
| Obrázek 25: Hodnoty hustoty základní směsi T02107 .....                                                | 49 |
| Obrázek 26: Hodnoty viskozity Mooney základní směsi T02107 .....                                       | 49 |
| Obrázek 27: Hodnoty smykového modulu při 1% deformaci vzorku v komoře základní směsi T02107 .....      | 50 |
| Obrázek 28: Hodnoty smykového modulu při 10% deformaci vzorku v komoře základní směsi T02107 .....     | 50 |
| Obrázek 29: Hodnoty smykového modulu při 100% deformaci vzorku v komoře základní směsi T02107 ...      | 51 |
| Obrázek 30: Hodnoty hustoty finální směsi T02107 .....                                                 | 52 |
| Obrázek 31: Hodnoty viskozity finální směsi T02107 .....                                               | 52 |
| Obrázek 32: Hodnoty smykového modulu při 1% deformaci vzorku v komoře finální směsi T02107 .....       | 53 |
| Obrázek 33: Hodnoty smykového modulu při 10% deformaci vzorku v komoře finální směsi T02107 .....      | 53 |
| Obrázek 34: Hodnoty smykového modulu při 100% deformaci vzorku v komoře finální směsi T02107 .....     | 54 |
| Obrázek 35: Hodnoty ztrátového úhlu D finální směsi T02107 .....                                       | 54 |
| Obrázek 36: Hodnoty T10 pro finální směs T02107 .....                                                  | 55 |
| Obrázek 37: Hodnoty T90 pro finální směs T02107 .....                                                  | 56 |
| Obrázek 38: Hodnoty pevnosti v tahu pro finální směs T02107 .....                                      | 57 |
| Obrázek 39: Hodnoty prodloužení při přetržení finální směsi T02107 .....                               | 57 |
| Obrázek 40: Hodnoty modulu pružnosti finální směsi T02107 .....                                        | 58 |
| Obrázek 41: Hodnoty tvrdosti Shore A finální směsi T02107 .....                                        | 58 |
| Obrázek 42: Hodnoty odrazové pružnosti finální směsi T02107 .....                                      | 59 |

|                                                                                                    |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Obrázek 43: Hodnoty hustoty základní směsi T14144 .....                                            | 61 |
| Obrázek 44: Hodnoty viskozity základní směsi T14144 .....                                          | 61 |
| Obrázek 45: Hodnoty smykového modulu při 1% deformaci vzorku v komoře základní směsi T14144 .....  | 62 |
| Obrázek 46: Hodnoty smykového modulu při 10% deformaci vzorku v komoře základní směsi T14144 ..... | 62 |
| Obrázek 47: Hodnoty smykového modulu při 100% deformaci vzorku v komoře základní směsi T14144 ...  | 63 |
| Obrázek 48: Hodnoty ztrátového úhlu D při 10% deformaci základní směsi T14144 .....                | 63 |
| Obrázek 49: Hodnoty hustoty finální směsi T14144 .....                                             | 64 |
| Obrázek 50: Hodnoty viskozity finální směsi T14144.....                                            | 65 |
| Obrázek 51: Hodnoty smykového modulu při 1% deformaci vzorku v komoře finální směsi T14144 .....   | 65 |
| Obrázek 52: Hodnoty smykového modulu při 100% deformaci vzorku v komoře finální směsi T14144 ..... | 66 |
| Obrázek 53: Hodnoty ztrátového úhlu D finální směsi T14144 .....                                   | 66 |
| Obrázek 54: Hodnoty pevnosti v tahu finální směsi T14144.....                                      | 67 |
| Obrázek 55: Hodnoty prodloužení při přetržení finální směsi T14144 .....                           | 68 |
| Obrázek 56: Hodnoty modulu pružnosti finální směsi T14144 .....                                    | 68 |
| Obrázek 57: Hodnoty tvrdosti v Shore A finální směsi T14144.....                                   | 69 |
| Obrázek 58: Hodnoty odrazové pružnosti finální směsi T14144.....                                   | 69 |
| Obrázek 59: Hodnoty T10 pro finální směs T14144.....                                               | 71 |
| Obrázek 60: Hodnoty T90 pro finální směs T14144.....                                               | 71 |

## 9. SEZNAM TABULEK

|                                                                                                |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabulka 1: Zastoupení merů butadienu v závislosti na použitém katalyzátoru [2].....            | 14 |
| Tabulka 2: Základní rozdělení plniv a vybraných vlastností [3] .....                           | 20 |
| Tabulka 3: Účel komponent pneumatiky [13].....                                                 | 33 |
| Tabulka 4: Složení směsí plněných silikou vybraných pro měření.....                            | 46 |
| Tabulka 5: Srovnání ztrát způsobených při míchání směsi T14144 při rozdílných podmínkách. .... | 47 |
| Tabulka 6: Podmínky míchání směsi T02107 .....                                                 | 48 |
| Tabulka 7: Výsledky hustoty, viskozity a smykových modulů základní směsi T02107 .....          | 48 |
| Tabulka 8: Výsledky hustoty, viskozity a smykových modulů finální směsi T02107 .....           | 51 |
| Tabulka 9: Výsledky vulkametrických charakteristik finální směsi T02107.....                   | 55 |
| Tabulka 10: Výsledky měření mechanických vlastností finální směsi T02107 .....                 | 56 |
| Tabulka 11: Podmínky míchání směsi T14144.....                                                 | 60 |
| Tabulka 12: Výsledky hustoty, viskozity a smykových modulů základní směsi T14144 .....         | 60 |
| Tabulka 13: Výsledky hustoty, viskozity a smykových modulů finální směsi T14144 .....          | 64 |
| Tabulka 14: Výsledky měření mechanických vlastností finální směsi T14144.....                  | 67 |
| Tabulka 15: Výsledky vulkametrických charakteristik finální směsi T14144.....                  | 70 |