

# Studium možnosti nahrazení pryže za TPE

Bc. Petr Mana

---

Diplomová práce  
2021



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav výrobního inženýrství

Akademický rok: 2020/2021

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: Bc. Petr Mana  
Osobní číslo: T19444  
Studijní program: N0788A270002 Výrobní inženýrství  
Studijní obor: Stroje a nástroje pro zpracování polymerů a kompozitů  
Forma studia: Kombinovaná  
Téma práce: Studium možnosti nahrazení pryže za TPE

### Zásady pro vypracování

1. Zpracujte literární rešerši na dané téma a na jejím základě zvolte vhodné TPE jako náhradu za pryž v oblasti rohožek a podešví bot.
2. Vysledujte potřebné vlastnosti stávajících pryžových směsí a připravte lisované či vsřikované destičky z nich a zvoleného TPE.
3. Pak proveďte náročnost procesu a vlastnosti konečných produktů a shrňte, zda je možno zkoumané TPE na daný účel použít.

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

**Seznam doporučené literatury:**

Thermoplastics elastomers, Geoffrey Holden, <https://doi.org/10.1002/0471440264.pst105>

Thermoplastics elastomers,

Traz Ouhadi Sabet Abdou Sabet Hans Georg Wussow

[https://doi.org/10.1002/14356007.a26\\_633.pub4](https://doi.org/10.1002/14356007.a26_633.pub4)

Handbook of thermoplastics elastomers, Jiri George Drobny, ISBN: 9780815515494

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Dagmar Měřínská, Ph.D.**  
Ústav výrobního inženýrství

Datum zadání diplomové práce: **5. ledna 2021**

Termín odevzdání diplomové práce: **14. května 2021**

L.S.

**prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D. v.r.**  
děkan

**prof. Ing. Berenika Hausnerová, Ph.D. v.r.**  
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 1. dubna 2021

## **PROHLÁŠENÍ AUTORA DIPLOMOVÉ PRÁCE**

Beru na vědomí, že:

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

### **Prohlašuji,**

- že jsem diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně dne:

Jméno a příjmení studenta: Petr Mana

.....  
podpis studenta

## **ABSTRAKT**

Cílem diplomové práce je najít vhodný TPE materiál, který by byl schopen nahradit pryž při výrobě podešví a rohoží.

S ohledem na finální aplikaci materiálu byly navrženy receptury gumárenských a TPE směsí. Zpracování směsí proběhlo na laboratorních dvouválcích. Následně se připravila zkušební tělíka z vylisovaných desek a vhodnými zkušebními metodami došlo k zjištění základních materiálových vlastností navržených receptur. Při porovnání materiálů byly zohledněny jejich materiálové vlastnosti a zpracovatelský proces.

Klíčová slova: termoplastický elastomer, pryž, obuv, podešev, rohož

## **ABSTRACT**

The goal of this thesis is to identify a TPE based material which would be able to replace rubber in the production of shoe soles and mats.

Various TPE compounds and rubber blends were designed with regard to the requirements defined by the final application of the material. Test samples were produced by calendaring and compression molding. Measurements were performed using these samples to determine mechanical properties of made materials. After the evaluation of the measured properties, the designed materials were compared by consideration of their material properties and process.

Keywords: thermoplastic elastomer, rubber, shoe, shoe sole, mat

Chci poděkovat především vedoucí mé diplomové práce, paní doc. Ing. Dagmar Měřínské, Ph.D., za vstřícný přístup, cenné rady a čas poskytnutý při konzultacích.

Děkuji i celé mé rodině a přátelům za podporu a trpělivost v průběhu studia.

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

# OBSAH

ÚVOD.....	10
<b>I TEORETICKÁ ČÁST .....</b>	<b>11</b>
<b>1 KOMERČNÍ PRYŽOVÉ PRODUKTY.....</b>	<b>12</b>
1.1 PRYŽOVÁ OBUV .....	12
1.2 PRYŽOVÉ ROHOŽE .....	14
<b>2 KAUČUKY .....</b>	<b>15</b>
2.1 KAUČUKY PRO VŠEOBECNÉ POUŽITÍ .....	15
2.1.1 Přírodní kaučuk (NR) .....	15
2.1.2 Izoprenový kaučuk (IR) .....	17
2.1.3 Butadien-styrenový kaučuk (SBR) .....	17
2.1.4 Butadienový kaučuk (BR).....	18
2.2 OLEJOVZDORNÉ KAUČUKY .....	18
2.2.1 Butadien-akrylonitrilový kaučuk (NBR).....	18
2.2.2 Chloroprenový kaučuk (CR).....	18
2.3 TEPLOVZDORNÉ KAUČUKY .....	19
2.3.1 Silikonový kaučuk.....	19
2.3.2 Fluorouhlíkový kaučuk .....	19
<b>3 GUMÁRENSKÉ SMĚSI .....</b>	<b>20</b>
3.1 PLNIVA.....	20
3.2 ZMĚKČOVADLA .....	20
3.3 STABILIZÁTORY .....	20
3.4 VULKANIZAČNÍ SYSTÉM.....	21
3.4.1 Vulkanizační činidla.....	21
3.4.2 Aktivátory vulkanizace .....	22
3.4.3 Urychlovače vulkanizace .....	22
3.4.4 Retardéry .....	22
3.5 POMOCNÉ PŘÍSADY.....	22
<b>4 VULKANIZACE .....</b>	<b>23</b>
4.1 PRŮBĚH VULKANIZACE .....	24
4.2 ZPŮSOBY PROVEDENÍ VULKANIZACE.....	25
<b>5 TERMOPLASTICKÉ ELASTOMERY .....</b>	<b>26</b>
5.1 BLOKOVÉ STYRENOVÉ KOPOLYMERY .....	26
5.2 TERMOPLASTICKÉ POLYURETHANY .....	28
5.3 POLYETHERESTERY .....	28
5.4 KOPOLYAMIDY .....	28
<b>6 TVÁŘECÍ PROCESY PŘI ZPRACOVÁNÍ SMĚSÍ.....</b>	<b>29</b>

6.1	FÁZE TVÁŘENÍ.....	29
6.1.1	Plastikace.....	29
6.1.2	Tečení.....	30
6.1.3	Ustálení tvaru a struktury.....	30
6.2	MÍCHÁNÍ NA HNĚTAČI.....	30
6.3	VÁLCOVÁNÍ.....	32
6.4	LISOVÁNÍ.....	33
6.5	VYTLAČOVÁNÍ.....	34
6.5.1	Šnekové vytlačovací stroje.....	35
6.6	VSTŘIKOVÁNÍ.....	36
<b>7</b>	<b>ZKOUŠENÍ POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ.....</b>	<b>37</b>
7.1.1	Kondicionování.....	37
7.2	ZPRACOVATELSKÉ ZKOUŠKY.....	37
7.2.1	Stanovení vulkanizačních charakteristik.....	38
7.2.2	Index toku taveniny.....	39
7.3	MECHANICKÉ ZKOUŠKY.....	39
7.3.1	Zkoušky tvrdosti.....	40
7.3.2	Stanovení měrné hmotnosti.....	40
7.3.3	Stanovení odrazové pružnosti.....	41
7.3.4	Stanovení fyzikálně-mechanických vlastností.....	41
7.3.5	Stanovení odolnosti proti oděru.....	42
7.3.6	Stanovení strukturní pevnosti.....	43
<b>II</b>	<b>PRAKTICKÁ ČÁST.....</b>	<b>44</b>
<b>8</b>	<b>CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE.....</b>	<b>45</b>
<b>9</b>	<b>MATERIÁLOVÉ SMĚSI NA PODEŠVE.....</b>	<b>46</b>
9.1	PŘÍPRAVA KAUKUKOVÉ SMĚSI NA PODEŠVE.....	46
9.1.1	Navazování surovin.....	47
9.1.2	Válcování.....	47
9.1.3	Stanovení vulkanizačních charakteristik.....	48
9.1.4	Lisování a vulkanizace.....	49
9.1.5	Vysekávání a lisování zkušebních těles.....	50
9.2	PŘÍPRAVA TPE SMĚSI NA PODEŠVE.....	51
9.2.1	Navazování surovin.....	52
9.2.2	Válcování.....	52
9.2.3	Lisování.....	53
9.2.4	Vysekávání a lisování zkušebních těles.....	53
9.3	MĚŘENÍ MATERIÁLOVÝCH CHARAKTERISTIK A SROVNÁNÍ PODEŠVOVÝCH SMĚSÍ.....	54
9.3.1	Stanovení tvrdosti vtláčováním hrotu tvrdoměru.....	54
9.3.2	Stanovení strukturní pevnosti.....	56
9.3.3	Stanovení odolnosti proti oděru.....	57



9.3.4	Stanovení pevnosti v tahu a tažnosti .....	59
9.3.5	Stanovení hustoty .....	62
9.3.6	Stanovení odrazové pružnosti .....	63
9.4	DISKUSE A SHRNU TÍ VÝSLEDKŮ .....	65
<b>10</b>	<b>MATERIÁLOVÉ SMĚSI NA ROHOŽE.....</b>	<b>66</b>
10.1	PŘÍPRAVA KAUČUKOVÉ SMĚSI NA ROHOŽE .....	66
10.1.1	Navažování surovin.....	67
10.1.2	Válcování .....	67
10.1.3	Stanovení vulkanizačních charakteristik.....	67
10.1.4	Lisování a vulkanizace .....	68
10.1.5	Vysekávání a lisování zkušebních tělísek.....	68
10.2	PŘÍPRAVA TPE SMĚSI NA ROHOŽE.....	69
10.2.1	Navažování surovin.....	69
10.2.2	Válcování .....	69
10.2.3	Lisování.....	70
10.3	MĚŘENÍ MATERIÁLOVÝCH CHARAKTERISTIK A SROVNÁNÍ SMĚSÍ NA ROHOŽE .....	70
10.3.1	Stanovení tvrdosti vtláčováním hrotu tvrdoměru.....	71
10.3.2	Stanovení struktur ní pevnosti.....	72
10.3.3	Stanovení odolnosti proti oděru .....	73
10.3.4	Stanovení pevnosti a tažnosti .....	75
10.3.5	Stanovení hustoty .....	77
10.3.6	Stanovení odrazové pružnosti .....	78
10.4	DISKUSE A SHRNU TÍ VÝSLEDKŮ .....	79
	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>81</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>	<b>82</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....</b>	<b>86</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>88</b>
	<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>90</b>

## ÚVOD

Pryžové materiály dlouhá léta zaujímají významnou pozici při výrobě širokého spektra produktů a u celé řady aplikací jsou díky kombinaci svých jedinečných vlastností téměř nenahraditelné. Od ostatních materiálů se pryž odlišuje především elasticitou, což znamená, že pryžové výrobky se mohou do různé míry deformovat a poté se vrátit do svého původního tvaru bez poškození. Například pro pneumatiky bychom těžko hledali vhodnější materiál, který by dokázal splnit náročné požadavky kladené provozními podmínkami na silnicích. Podobně tomu je i u dalších typických pryžových výrobků jako jsou těsnění, podlahoviny, hadice, izolace vodičů nebo tlumiče vibrací.

Než se latex dostane z kaučukovníkových plantáží přes zpracovatelský závod až na pulty obchodů ve formě finálního produktu, musí projít dlouhou a náročnou cestu. I při využití nejmodernějších technologických postupů je výroba z kaučuků v porovnání s komerčními termoplasty náročnější, a to jak časově, ekonomicky tak i ekologicky. Ze zmíněných důvodů vznikají tendence nahradit pryž jinými materiály.

Jednou ze skupin materiálů s obdobnými vlastnostmi jako má pryž, jsou tzv. termoplastické elastomery, zkráceně TPE. Termoplastické elastomery spojují pružné vlastnosti elastomerů a zpracovatelské vlastnosti termoplastů. Lze je zpracovávat opakovaně a stejnými způsoby jako termoplasty. Jejich nevýhodou je menší odolnost proti vyšším teplotám a menší pevnost v porovnání s elastomery. Na úkor pryže se však TPE používají například při opláštění kabelů, výrobě hadic či těsnění. V neposlední řadě jimi lze nahradit pryž i v obuvnictví při výrobě podešví nebo při výrobě rohoží. Využitím TPE namísto pryže v těchto dvou aplikacích se zabývá předložená diplomová práce.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

# 1 KOMERČNÍ PRYŽOVÉ PRODUKTY

K nejběžnějším pryžovým výrobkům se řadí pláště pneumatik, duše a membrány, dopravní pásy, podlahoviny, izolace vodičů, hadice, hnací řemeny, obuv a mnoho dalších. Finální aplikace je základním ukazatelem, od kterého se odvíjí volba správných složek kaučukové směsi i celková receptura a v neposlední řadě i postup a technologie výroby.

## 1.1 Pryžová obuv

Obuv je část oděvu, ochraňující naše nohy před okolními vlivy. Důležitými faktory jsou zde pohodlnost nošení a celkový estetický vzhled. Z toho plyne, že kromě základních požadavků, které obuv musí splňovat, je výroba obuvi ovlivněna módou. Obuv patří do malé skupiny výrobků, kde užitná hodnota obvykle přetrvává déle než pomíjivé módní trendy. Vyrábí se v takové druhové rozmanitosti jako málokterý výrobek. [1]

Obuv posuzujeme a třídíme dle následujících hledisek:

- a) Použitý materiál
- b) Výrobní způsob
- c) Konstrukční řešení
- d) Střih svršku
- e) Účelovost obuvi
- f) Velikost obuvi [1]

Hlavním hlediskem při posuzování obuvi je použitý materiál, přesněji řečeno materiál použitý na vrchové části svršku obuvi. Podle tohoto hlediska zařazujeme do pryžové obuvi obuv, u níž je na svršku obuvi použita pryž. Při pouhém použití pryžových dílců, zejména na spodek obuvi, nevzniká obuv pryžová, ale jedná se čistě o uplatnění pryžových materiálů a obuvnických polotovarů při vzniku příslušné obuvi.

Jako pryžová obuv je klasifikována:

- a) Celopryžová lisovaná obuv
- b) Celopryžová lepená zavalovaná obuv
- c) Pryžotextilní lisovaná obuv
- d) Textilní a usňová lepená zavalovaná obuv [1]

### 1.1.1 Podešve a podpatky

Podešev je základním dílcem při výrobě obuvi, který je při nošení nejvíce namáhaný. Požadavky na podešve jsou definovány fyzikálními, mechanickými a chemickými kritérii. Především je kladen důraz na pevnost, elasticitu, odolnost proti oděru, stálost při mnohonásobném ohybu, odolnost proti povětrnostním vlivům, odolnost proti stárnutí, dobré tepelněizolační vlastnosti a odolnost proti chemickým vlivům (oxidaci, hydrolýze). [5]

#### 1.1.1.1 Komponenty z lehčené pryže

Díky přítomnosti četných dutinek je objemová hmotnost lehčených komponentů značně nižší, a to až stonásobně. Jejich strukturu a mechanicko-fyzikální vlastnosti lze uplatnit kromě podešví i na tepelné a zvukové izolátory, tlumící podložky, stavební hmoty a v mnoha dalších aplikacích. Způsobem propojení, uspořádání, velikostí a četností porů rozlišujeme lehčenou pryž na:

- a) Houbovou pryž
- b) Mechovou pryž
- c) Pěnovou pryž
- d) Mikroporézní pryž [1]

Tab. 1: Rámcová receptura mechové pryže na podešve (Styropor). [1]

Obsah přísad v DSK	Druh přísady
13,70	Polystyren blokový
56,80	SBR 1502
15,00	SBR 80% styrenu
14,50	BR Polybutadien 96% cis forma
1,85	Zinková běloba
0,90	Stearin
0,14	Urychlovač DPG
0,73	Urychlovač MBTS/C
1,08	Trietanolamin
2,33	Kalafuna
8,16	Uhlovodíková pryskyřice
3,10	Olej parafinicko naftenický
2,00	Anorganická barva žlutá
2,60	Kaolin
22,00	Aktivní bílé křemičité plnivo
1,90	Síra
3,20	Nadouvadlo

## 1.2 Pryžové rohože

Rohože slouží jako úprava povrchu podlahy a velkou mírou ovlivňují bezpečnost a pohodlí ve všemožných situacích. Pryžové rohože se v pracovním prostředí pokládají na betonové podlahy, aby zlepšily komfort pracovníků při práci ve stoje, např. na montážních linkách nebo u pokladen obchodů, a zamezily vzniku úrazů. Dalšími výhodami jsou zachytávání hrubých i jemných nečistot a protiskluzové vlastnosti. [31, 32]

Diskomfort se při dlouhém stání bez pohybu v průběhu času zvyšuje. Dochází totiž k průběžné akumulaci krve v dolních končetinách, která se pak obtížněji vrací do srdce. Kvůli sníženému přísunu krve do svalů pak dochází k postupnému ochabnutí svalů a jejich bolesti. [32]

Pro boj s touto formou únavy se na trhu objevily tzv. protiúnavové rohože, které jsou navrženy tak, aby přiměly tělo se přirozeně a téměř neznatelně houpat, čímž se aktivují svaly a podpoří krevní oběh. Snižují také tlak na klouby a páteř. Obecně vzato měkčí materiály způsobují menší míru únavy v porovnání s tvrdou podlahou, nicméně extrémně měkké materiály únavu naopak mohou zvyšovat. Další možností, jak předcházet této formě únavy, je vhodná obuv. [32]



Obr. 1: Pryžová protiúnavová rohož. [34]

## 2 KAUČUKY

Kaučuky lze, mimo jiných charakteristik (např. způsobu jejich výroby), rozdělit dle oblasti jejich použití na:

- a) Kaučuky pro všeobecné použití
- b) Speciální:
  - a. Olejovzdorné
  - b. Tepluvzdorné [12]

### 2.1 Kaučuky pro všeobecné použití

Používají se při výrobě běžných pryžových produktů, od různých dílů technické pryže přes pneumatiky, obuv, hadice a dopravní pásy. Hlavními zástupci jsou homopolymery a kopolymery izoprenu a butadienu. V hlavních řetězcích jejich makromolekul se objevují dvojně vazby, jsou tedy nenasyčené. V důsledku nenasyčenosti je vyžadována ochrana vůči degradaci přísadami antidegradantů. K jejich vulkanizaci je nejčastěji používána síra a nejběžnějším plnivem jsou saze. [12]

Výjimku tvoří kaučuky ethylen-propylenové, které mají nasycený methylenový řetězec. Kopolymery ethylenu s propylenem (EPM) neobsahují dvojně vazby vůbec a terpolymery ethylenu, propylenu a nekonjugovaného dienu (EPDM) výhradně v boční řetězcích. Díky tomu mají výbornou odolnost proti stárnutí v atmosféře i za zvýšené teploty a přídavek antidegradantů není nutně vyžadován. [12]

#### 2.1.1 Přírodní kaučuk (NR)

Přírodní kaučuk se vyskytuje ve velkém množství variant. Starší způsoby výroby zpracovávaly latex koagulací a dalšími pochody (uzením nebo praním a sušením) na mohutné bloky především tmavého uzeneho kaučuku (RSS – Ribbed smoked sheets) a světlé krey (pale crepe). Různé druhy jsou dodávány na trh v různé kvalitě, čistotě a vzhledu. Kaučuky sušené na vzduchu se označují ADS (Air dried sheets), nebo USS (Unsmoked sheets). ADS se vyrábí v malých zařízeních a je vhodnější pro maloodběratele, USS je určen spíše zpracovatelům střední velikosti, převážná část je však zpracována na RSS. [12]

Přírodní kaučuk se dlouho vyráběl téměř neměnným způsobem. Avšak v posledních 50 letech přišel Malajský výzkumný ústav s řadou zlepšení a přivedl na trh SMR (Standartní malajský kaučuk). Modernizovaným způsobem výroby se koagulovaný kaučuk převede na

drobné částice, které se perou, rychle suší proudem teplého vzduchu, následně slisují a zabalí do polyethylenových obalů. [12]

Díky novým výrobním postupům je možné nastavování kaučuku olejem již na plantážích stejně dobře jako ve zpracovatelských závodech. Kaučuky se nastavují přídatkem 10 až 25 % naftenického nebo aromatického oleje. Přírodní kaučuk nastavovaný olejem (OENR – Oil extended natural rubber) se využívá při výrobě běhounů pneumatik osobních automobilů. Ve srovnání s butadien-styrenovým kaučukem nastavovaným olejem jsou běhouny odolnější proti opotřebení za nižších teplot, ale mají větší opotřebení za ostřejších podmínek jízdy. [12]

Epoxidací lze přírodní kaučuk modifikovat chemicky (ENR – Epoxidized natural rubber). Dochází tak k převedení části dvojných vazeb polyizoprenu na epoxidové skupiny. Se stupněm epoxidace výrazně vzrůstá teplota skelného přechodu, klesá elasticita pryže, propustnost pro plyny a mírně vzrůstá hustota. Významně se zvyšuje i polarita kaučuku, ENR je olejovzdorný a snášenlivý s dalšími polárními polymery (např. PVC), což nabízí další možnosti aplikace přírodního kaučuku. [12]

Viskozita přírodních kaučuků je relativně nízká, ale během dopravy a skladování může nekontrolovatelně růst, což je důsledkem:

- a) Krystalizace – nastává, pokud se přírodní kaučuk dopravuje nebo skladuje při teplotách pod 10 °C (nejrychleji krystalizuje při -25 °C). Toto tvrdnutí je dočasné a lze jej odstranit po zahřátí kaučuku na teplotu kolem 30 °C.
- b) Částečného síťování – je způsobeno aldehydickými skupinami v řetězci, které působí jako síťovací centrum. Lze tomu zamezit přídatkem malého množství monofunkčních aminů (např. 0,15 % hydrochloridu hydroxylaminu). Tímto způsobem je možné stabilizovat viskozitu kaučuku na dlouhou dobu. Upravené kaučuky se poté označují CV (Constant Viscosity). [12]

Základním hlediskem při klasifikaci SMR je analytické stanovení obsahu nečistot. Kaučuk se třídí do čtyř skupin dle čistoty. Toto rozdělení nepřihlíží k barvě a tam, kde je kladen požadavek na světle zbarvený kaučuk se připojuje označení L, čímž se počet základních skupin rozšíří na pět. K vyjádření kvality se tato klasifikace doplňuje o tzv. index zachování plasticity (PRI – Plasticity retention index). Index vyjadřuje poměr plasticity kaučuku vystavenému tepelnému působení 140 °C po dobu 30 minut k výchozí plasticitě a je vyjádřen v procentech. [12]



### 2.1.2 Izoprenový kaučuk (IR)

Syntetický polyizopren lze kombinovat s kaučukem přírodním. Pokud obsahuje více než 98 % adice cis-1,4, může přírodní kaučuk úplně nahradit. [12]

Vulkanizační systémy přírodních a izoprenových kaučuků jsou konvenční, používá se síra, pro teplovzdorné výrobky pak donory síry (teploty okolo 100 °C). U speciálních výrobků, kde smí docházet pouze k malým trvalým deformacím se k vulkanizaci používají dialkylperoxydy. Nutnou složkou směsí přírodních a izoprenových kaučuků jsou antidegradanty v množství 1 až 3 dsk. Vulkanizáty mají i v neplněném stavu velkou pevnost, vhodná jsou však všechna aktivní či neaktivní plniva. Stejně tak u změkčovadel lze použít téměř všechny druhy olejů, parafinické, naftenické i aromatické. [12]

### 2.1.3 Butadien-styrenový kaučuk (SBR)

Butadien-styrenové kaučuky pro všeobecné použití obsahují 23 % až 25 % vázaného styrenu. Monomery butadienu a styrenu polymerují a kopolymerují nejrozličnějšími mechanismy a způsoby. Díky tomu je možné na základě kopolymerů butadienu a styrenu vyrobit celou řadu makromolekulárních látek, a to jak elastomerů, tak i plastů. [2]

Rozlišujeme dva druhy SBR získané emulzní polymerací, a to dle teploty polymerace: teplý a studený SBR. Ve většině aplikací se používá studený (SBR 1500), který má pravidelnější strukturu a lepší vlastnosti. V ČR se vyrábí pod obchodním názvem Kralex. Při nastavování SBR olejem (OESBR, SBR 1700) se volí aromatické nebo naftenické oleje v poměru 25 až 50 dsk. [12]

Roztoková polymerace probíhá nejčastěji s použitím alkylolithiových katalyzátorů (vzniká SBR 1200). V porovnání s emulzními druhy kaučuku mají obecně horší zpracovatelnost a jsou doporučovány především na běhouny osobních pneumatik. Roztokovou polymerací se vyrábí také vysokostyrenové SBR. [12]

Vulkanizační systémy jsou podobné jako u přírodních nebo izoprenových kaučuků. Běžně se vulkanizuje sírou v poměru 1,5 – 2 dsk. V porovnání s NR nemá SBR tendenci k reverzi, často vykazuje „krácející modul“. SBR je odolnější vůči stárnutí než NR, antidegradační přísady však vyžaduje podobně jako NR, od 1 dsk do 3 dsk. Ztužující účinek mají na SBR téměř všechna plniva. Nejpoužívanějšími jsou aktivní a poloaktivní plniva, např. kaolin, aktivní saze. Dále se so směsí přidává až 30 dsk změkčovadel. Vhodné jsou aromatické nebo

naftenické oleje, parafinické oleje se nehodí, protože na SBR nepůsobí jako rozpouštědlo. [12]

#### **2.1.4 Butadienový kaučuk (BR)**

Jsou to homopolymery butadienu, vyráběné roztokovou polymerací za přítomnosti Zieglerových-Nattových katalyzátorů. Samostatně se při výrobě pryže vzhledem k jejich těžší zpracovatelnosti nepoužívají. Kombinují se s kaučukem přírodním a butadien-styrenovým. Vyznačují se vysokou odolností vůči oděru a nízkou teplotou skelného přechodu (pod  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). [12]

### **2.2 Olejovzdorné kaučuky**

Patří zde kaučuky, které mají výrazně polárnější charakter než kaučuky pro všeobecné použití. V míře odolnosti vůči olejům jsou však velké rozdíly. Čím více je polární olej, tím musí být zvolený kaučuk více polární, aby mu výsledná pryž byla schopna odolávat. [12]

#### **2.2.1 Butadien-akrylonitrilový kaučuk (NBR)**

Vyrábí se emulzní polymerací stejným způsobem jako butadien-styrenové kaučuky. Kopolymery butadienu s akrylonitrilem lze rozlišit dle obsahu vázaného akrylonitrilu do tří skupin:

- a) S nízkým obsahem akrylonitrilu (18 až 25 %)
- b) Se středním obsahem akrylonitrilu (30 až 35 %)
- c) S vysokým obsahem akrylonitrilu (40 až 50 %)

Celkový obsah akrylonitrilu nejvíce ovlivňuje olejivzdornost. S rostoucím podílem akrylonitrilu olejivzdornost roste, zvyšuje se teplota skelného přechodu a nepropustnost plynů. [12]

#### **2.2.2 Chloroprenový kaučuk (CR)**

Polychloropren vyniká velkou elasticitou, malou hořlavostí a výbornou odolností vůči povětrnostním vlivům. Vyrábí se výhradně emulzní radikálovou polymerací při teplotách od  $10$  do  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ , analogicky jako SBR a NBR. Na trhu je k nalezení pod obchodním názvem Neoprene a vyrábí jej ve velkém množství společnost Du Pont. [12]

Dle způsobu regulace molární hmotnosti chloroprenového kaučuku odlišujeme dva základní typy:

- a) Typ G – modifikovaný sírou a thiuramem
- b) Typ W – modifikovaný thioly [12]

Studenou polymerací při teplotě 10 °C získáváme málo rozvětvené druhy. Jejich použití se nachází při výrobě lepidel, která mají brzy po zaschnutí velkou pevnost spoje, přestože film lepidla ještě neztvrdl. [12]

Chloroprenové kaučuky připravené teplou polymerací při teplotě 45 °C mají lepší zpracovatelnost a používají se v kabelářském průmyslu jako povrchové vrstvy odolné vůči ozonu a povětrnostním vlivům. [12]

### 2.3 Teplovzdorné kaučuky

K hlavním představitelům patří silikonové kaučuky, jejichž běžné typy vyhovují pro většinu aplikací do teploty 180 °C, speciální typy až do 200 °C. Výborná je také jejich mrazuvzdornost. Nad teplotu 200 °C je použitelný pouze kaučuk fluorouhlíkový, vulkanizovaný speciálními vulkanizačními systémy a stabilizovaný dovulkanizací. Pryže z fluorouhlíkových kaučuků snesou dlouhodobou teplotní zátěž až 230 °C. [12]

#### 2.3.1 Silikonový kaučuk

Silikonové pryže jsou specifické malou závislostí fyzikálních vlastností na teplotě v širokém teplotním rozmezí, běžně se používají v teplotách od -60 do +180 °C. Tuto teplotní odolnost podmiňuje malá mezimolekulární soudržnost řetězců, což na druhé straně vede také k relativně horším fyzikálním vlastnostem vulkanizátů při běžných teplotách. Ve vlhkém prostředí a páře degradují důsledkem hydrolyzy základního řetězce. Mají částečnou odolnost vůči bobtnání v olejích. Použití silikonové kaučuky nalézají v kabelářském průmyslu k izolaci tepelně namáhaných vodičů, ve strojírenství a automobilovém průmyslu, elektrotechnice, ve stavebnictví jako zalévací hmoty a tmely, ve zdravotnictví jako implantáty, kontaktní čočky, kanyly a další pomůcky. [12]

#### 2.3.2 Fluorouhlíkový kaučuk

Kromě největší teplotní odolnosti (200-230 °C) má současně i skvělou odolnost vůči olejům a značně agresivním chemikáliím, jak aromatického charakteru, tak i silným kyselinám a mírně alkalickým roztokům. Výborně odolávají účinkům páry a oxidačních látek. Řadí se k nejdražším druhům speciálních kaučuků. [12]

### 3 GUMÁRENSKÉ SMĚSI

Nejdůležitější složkou gumárenské směsi je vhodně zvolený kaučuk. Vlastnosti kaučuku poté významně ovlivňují přísady, jako jsou např. vulkanizační činidla, změkčovadla, plniva, antioxidanty a další látky, které jsou přidány v přesně určeném množství a kvalitě. [6, 20]

#### 3.1 Plniva

Plniva ovlivňují vlastnosti, zpracovatelnost a především cenu.

- a) Neztužující plniva – zvyšují tvrdost, hustotu, odolnost proti kyselinám, zlevňují výrobek
- b) Ztužující plniva – zlepšují pevnost, modul, strukturní pevnost, odolnost vůči oděru a zhoršují tažnost. [8, 22]

Většina plniv je anorganického původu a těží se v přírodě. Organická plniva se kromě sazí používají pouze ve zvláštních případech, a to, pokud jsou kladeny nároky např. na lepidlost. Ztužující účinek sazí je vysvětlován obsahem stopových množství kyslíku a vodíku v sazích ve skupinách -COOH, -OH, -OOH, =CO, což způsobuje mezimolekulární přitažlivost mezi sazemi a kaučukem. Ztužující účinek se zvyšuje s rostoucím měrným povrchem sazí. [8, 20]

Pro světlé směsi se používá kaolín, křída, vápenec, těživec, oxid křemičitý, uhličitán hořečnatý nebo často sestavy těchto přísad. [8]

Jako plniva se dále používají různé druhy odpadů ze staré pryže – regenerát, pryžotextilní odpad, korková moučka, drcený textilní odpad a jiné. [8]

#### 3.2 Změkčovadla

Změkčovadla snižují tuhost, zpracovatelnost, lepidlost, dynamické vlastnosti, mrazuvzdornost aj. Dávkované množství závisí na jejich snášenlivosti s kaučukem. Nepolární změkčovadla migrují na povrch a zhoršují vzhled, ale zlepšují odolnost vůči ozonu. Dobrou snášenlivostí disponují oleje ropného původu, asfalty, pryskyřice, dehty, estery a další látky. [8]

#### 3.3 Stabilizátory

Někdy zvané antidegradanty chrání směs i vulkanizát před účinky kyslíku, ozonu, tepla, světla a dynamického namáhání. Oddalují stárnutí pryže, čímž mírní zhoršování jejích užitečných vlastností. Při příliš velkém dávkování migrují na povrch výrobků. [8]

- a) Antioxidanty – aminy, fenoly, estery kyseliny fosforité. Pod obchodními názvy je nalezneme jako např. Agerite Stalite, Agerite White, Vanox. Dávkují se obvykle v množství 1 až 2 DSK.
- b) Antiozonanty – parafíny, mikrokrystalické vosky. Obchodním názvem např. Antozite, Rio Resin N, Antioxidant CD aj. Dávkují se ve zvýšeném poměru 2 až 5 DSK. [8]

### 3.4 Vulkanizační systém

#### 3.4.1 Vulkanizační činidla

Mezi vulkanizační činidla patří látky umožňující zesíťování kaučukových molekul. Zajišťují vznik vulkanizátu řízeným procesem v krátkém časovém úseku. [8]

##### 3.4.1.1 Síra

Nejrozšířenějším činidlem je síra, žlutý prášek tající při teplotě 115 °C. Sírou jsou vulkanizovány pouze nenasycené kaučuky. S převahou se proto využívá pro přírodní a některé syntetické kaučuky. Je relativně málo rozpustná a za běžné teploty se rozpouští jen v dávkách kolem 2 DSK. Pro lepší zpracování se používá ve směsi s olejem nebo upravená např. s MgCO<sub>3</sub> pro lepší dispergaci. K navulkanizování kaučukových latexů se využívá koloidní síry s velmi malými částicemi. Mezi hlavní přednosti síry patří její dostupnost, cenová nenáročnost, dobré ovládání kinetiky vulkanizace, řízení délky vazeb mezi řetězci kaučuků, její vulkanizáty vykazují větší dynamické namáhání, možnost vulkanizace v přítomnosti kyslíku. Při dávkování 5 - 8 DSK vzniká měkká pryž, polotvrdá od 8 do 25 DSK a tvrdá (ebonitová) nad 25 až do 50 DSK. [6, 8]

##### 3.4.1.2 Organické peroxidy

Nalézají uplatnění především při vulkanizaci nasyčených např. silikonových, fluorouhlíkových, EPDM kaučuků, ale mohou se použít i pro síťování nenasycených kaučuků, kde nahrazují celý sirný vulkanizační systém (síra, kysličník zinečnatý se stearinem a urychlovačem). Za zvýšené teploty se obvykle rozpadají na volné radikály a iniciují síťovací reakci. Hlavními výhodami jejich použití je možnost skladování směsí bez rizika jejich navulkanizace, vysoká rychlost vulkanizace při vyšších teplotách bez reverze, dobrá tepelná odolnost vulkanizátu, dobré elektrické vlastnosti, nezbarvování nebo vykvétání přísad ve vulkanizátu. K nevýhodám patří vyšší cena, nepříjemný zápach, nižší

pevnostní hodnoty, omezený výběr a slučitelnost přísad, obtížněji řízená vulkanizace, dlouhé doby vulkanizace za nízkých teplot a citlivost průběhu vulkanizace na přítomnost kyslíku. [8]

#### 3.4.1.3 *Kysličníky kovů*

Jsou vhodné pro vybrané druhy kaučuků např. chloroprenový, thiokol a chlorsulfovaný polyetylen. Využívá se zde ZnO, MgO, či jejich kombinace v množství do 5 DSK. [8]

#### 3.4.2 **Aktivátory vulkanizace**

K aktivátorům vulkanizace se řadí přísady zvyšující účinek urychlovačů. Používané sloučeniny jsou ZnO a kyselina stearová. [8]

#### 3.4.3 **Urychlovače vulkanizace**

Urychlovače zkracují dobu potřebnou k vulkanizaci, umožňují snížit množství vulkanizačního činidla, vulkanizaci za nižších teplot, příznivě ovlivňují vlastnosti vulkanizátu a zkracují bezpečnost směsi. Podle účinnosti se rozlišují:

- a) Pomalé urychlovače – tetraliny, guanidiny, obchodním názvem např. Denax
- b) Rychlé urychlovače – thiazoly, např. Altax, Kaptax, Zetax
- c) Velmi rychlé urychlovače – thiuramy, např. Hermat, Unads, Metyl Tuads
- d) Ultraurychlovače – dithiokarbamáty, dithiokarbonáty, např. Cumate, Bismate
- e) Bezpečné urychlovače – sulfonamidy, např. Sulfenax, Amax [8]

#### 3.4.4 **Retardéry**

Plní opačnou funkci než urychlovače vulkanizace. Zpožďují začátek vulkanizace nebo zpomalují průběh síťování. Dávkují se v minimálním množství, v desetinách DSK. Zástupci retardérů jsou například kyselina salicylová a deriváty kyseliny ftalové. [8]

Inhibitory navulkanizace jsou schopny prodloužit bezpečnost směsi. Mezi inhibitory patří dithiochlormetany, N-thiosulfoamidy, N-thioimidy. [8]

### 3.5 **Pomocné přísady**

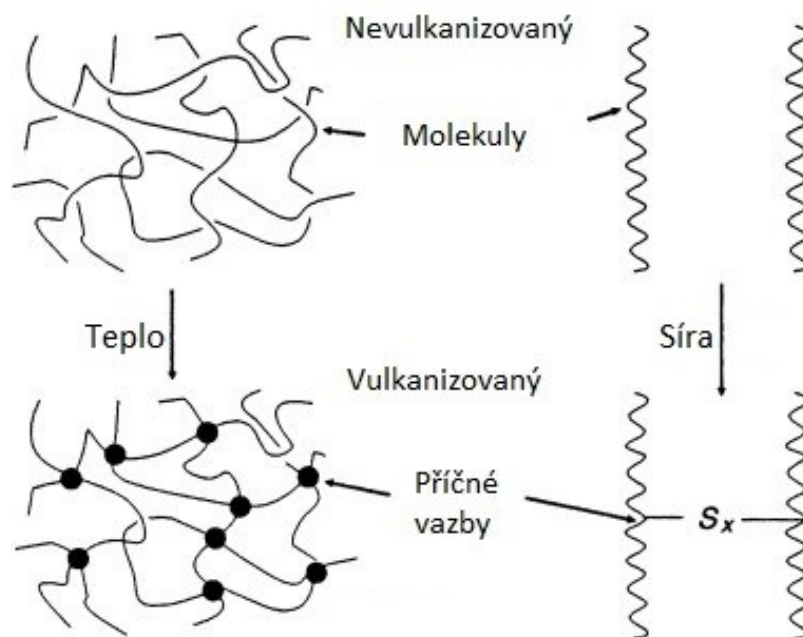
Mezi pomocné přísady patří nadouvadla, pigmenty, barviva a speciální přísady. [18]

## 4 VULKANIZACE

Vulkanizace je chemický proces, při kterém za působení složek vulkanizačního systému a teploty dochází k tvorbě chemických příčných vazeb mezi kaučukovými řetězci. Koncentrace vulkanizačního systému v průběhu vulkanizace klesá až téměř k nulové hodnotě. Změní se lineární struktura kaučukových řetězců na prostorovou strukturu vulkanizátu, tím i fyzikálně mechanické vlastnosti a kaučuk přechází ze stavu plastického do stavu elastického. Typickým znakem prostorově strukturovaného vulkanizátu je vysoká vratná deformace při relativně nízké hodnotě modulu pružnosti. [11, 8, 19]

Omezení pohyblivosti makromolekul kaučuku vytvořením prostorové sítě se dále projevuje:

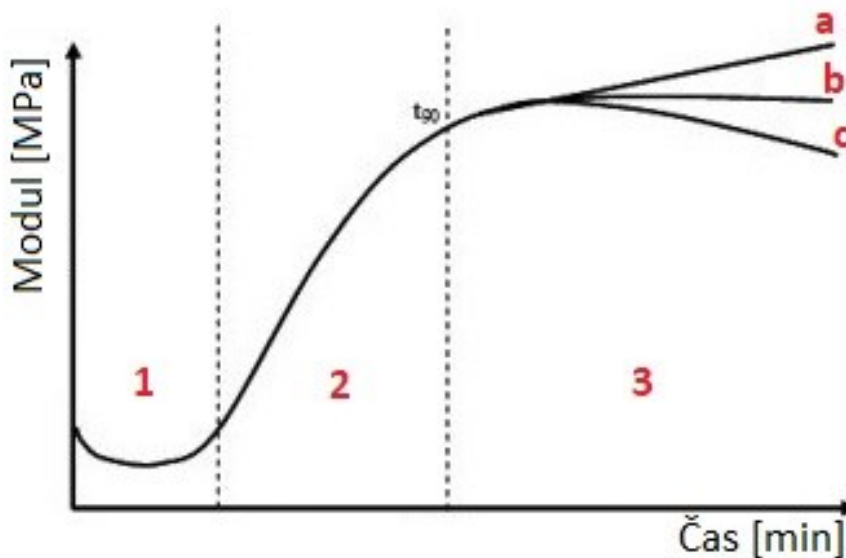
- Nerozpustností zesíťovaného polymeru. V rozpouštědlech dochází pouze k botnání vulkanizátu, případně se mohou vyluhovat nezasíťované a nízkomolekulární podíly.
- Růstem pevnosti vulkanizátu do doby, kdy je dosaženo optimálního stupně vulkanizace. Poté pevnost klesá a vzrůstá modul a tvrdost. Tažnost v průběhu vulkanizace klesá.
- Vyšší odolností vůči trvalým deformacím s rostoucím stupněm vulkanizace.
- Dalšími změnami fyzikálních vlastností jako je např. strukturální pevnost, odolnost vůči dynamické únavě, menší citlivost na změny teploty, odolnost vůči degradačním účinkům tepla, světla a procesu stárnutí. [8]



Obr. 2: Průběh síťování. [11]

## 4.1 Průběh vulkanizace

Změnu vlastností materiálu v závislosti na čase v průběhu vulkanizace lze sledovat na tzv. vulkanizační křivce. [8]



Obr. 3: Vulkanizační křivka. [13]

Průběh vulkanizace na vulkanizační křivce lze rozdělit do 3 fází:

1. Fáze: je bezpečnost směsi vůči navulkanizování, kdy ještě vlastní síťovací reakce nenastává. V tomto čase probíhají všechny operace přípravy a zpracování polotovarů za zvýšené teploty (míchání, válcování, vytlačování). Příliš velká fáze bezpečnosti směsi prodlužuje vulkanizační cyklus a snižuje efektivitu vulkanizace. Pokud je fáze bezpečnosti příliš krátká, nastává riziko předčasného navulkanizování a zhoršení tokových vlastností. Optimální bezpečnost se nastavuje zvolením vhodných urychlovačů a inhibitorů vulkanizace.
2. Fáze: vytváří se prostorová síť. Rychlost síťování celkovou dobu vulkanizace ovlivňuje nejvíce. Nejlepší vlastnosti vulkanizát získává v bodě  $t_{90}$ , tzv. optimum vulkanizace. Doba dosažení optima lze zkrátit zvýšením teploty, zkrátí se však i bezpečnost směsi. Zvýšíme-li teplotu vulkanizace o 10 °C, doba potřebná k vulkanizaci se zkrátí na polovinu.



3. Fáze: Po dosažení optima mohou nastat tyto děje:

- a. Dodatečné síťování – postupné zvyšování hustoty sítě se projeví mírným nárustem vlastností, ale nežádoucím tuhnutím, tzv. kráčející modul.
- b. Příznivá relaxace – dosažení široké křivky optima bez nežádoucího zhoršení vlastností.
- c. Reverze – nežádoucí degradace a výrazné zhoršení vlastností vlivem trhání prostorové sítě. [8, 19]

## 4.2 Způsoby provedení vulkanizace

Kaučuková směs vede teplo špatně, na stejnoměrně prohřátý vulkanizát v celém objemu se proto při vulkanizaci klade velký důraz. Přestup tepla je neúčinnější přímo z kovu na směs, proto vulkanizace probíhá nejkratší dobu v uzavřených kovových formách, zvláště pokud jsou formy obklopeny párou (např. autoklávy). K velmi dobré přestupu tepla dochází i v nasycené páře. Vulkanizační proces lze provádět cyklicky nebo kontinuálně. Vhodné způsoby vulkanizace se volí dle druhu vulkanizátu, rozměrech, jeho následné aplikaci apod. [8]

Vulkanizace se provádí:

- a) V přímé páře – např. vytlačované profily, hadice.
- b) V horké vodě – např. výrobky z tvrdé pryže.
- c) V horkém vzduchu – např. lepená zavalovaná obuv, máčené výrobky, pogumovaný textil.
- d) V autoklávu – např. pláště pneumatik, hnací řemeny.
- e) V lisech pomocí forem – např. obuv, pneumatiky.
- f) Ve vstřikovacích strojích – např. těsnění, chirurgické výrobky, kroužky.
- g) V komorách nebo tunelech – např. pogumovaný textil, podlahoviny.
- h) Na bubnových lisech – např. dopravní pásy, klínové řemeny, podešvové pásy.
- i) Plynule tlakově a beztlakově – např. opláštění vodičů. [8]

## 5 TERMOPLASTICKÉ ELASTOMERY

Termoplastické elastomery (TPE) se řadí mezi polymery, jejichž vlastnosti se při běžných teplotách podobají pryži. Za zvýšených teplot se stejně jako termoplasty, stávají plastickými. TPE jsou tvořeny tvrdými a měkkými segmenty, které jsou charakterizované různými teplotami zesklnění ( $T_g$ ) nebo tání ( $T_m$ ). [9]

TPE se od pryže liší především ve vlastnostech uzlů sítě. Uzly sítě nejsou jako u pryže povahy chemické, ale fyzikální. Zpracovatelské vlastnosti TPE umožňují rychlý a vratný přechod z taveniny do pevného, elastického tělesa a to pouhým ochlazením taveniny. Při zpracování pryže musí kaučukové směsi k dosažení požadovaných užitečných vlastností projít vulkanizačním procesem. [9]

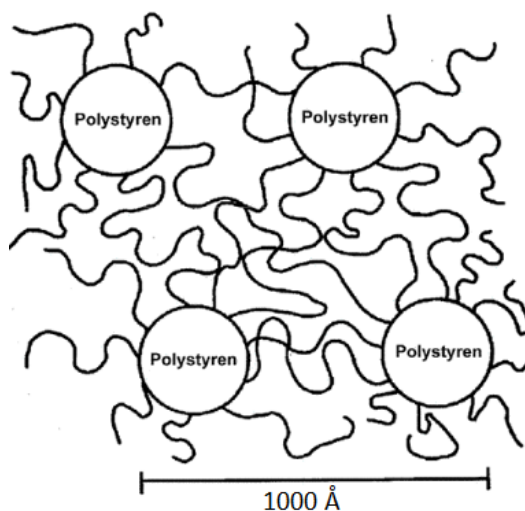
Vzhledem k tomu, že měkké i tvrdé domény TPE mohou být tvořeny celou řadou polymerů s různou strukturou, složením, vlastnostmi a stupně vzájemné mísitelnosti, lze za TPE považovat celou řadu materiálů. Odlišení TPE od ostatních polymerních systémů není jednoduché, protože mezi nimi neexistuje žádná pevná hranice. [9]

### 5.1 Blokové styrenové kopolymery

Blokové styrenové kopolymery se skládají z molekul typu A-B-A, kde A je polystyren a B elastomerní segment. Nejrozšířenější strukturu blokových styrenových kopolymerů tvoří měkké segmenty polydienů, např. polybutadien nebo polyisopren a tvrdé segmenty polystyrenu. Pro tyto kopolymery se používá označení S-B-S (styren-butadien-styren) a S-I-S (styren, isopren, styren). [2]

#### 1.1.1 Blokové kopolymery styrenu a butadienu (SBS)

Blokový butadien-styrenový kopolymer se odlišuje od statistického (nahodilého) kopolymeru tím, že segmenty tuhého polystyrenu agregují za běžných teplot do tzv. domén, dispergovaných ve spojitě fázi měkkých polybutadienových segmentů. Důsledkem domén jsou jednak příčné vazby spojující elastické polybutadienové bloky do síťové trojrozměrné struktury „fyzikálního vulkanizátu“ a dále zastávají funkci částic ztužujícího plniva. Při zvýšené teplotě (okolo 100 °C) dochází k přechodu do plastického stavu a domény obě funkce ztrácejí. Chování blokového kopolymeru se pak podobá statistickému. Teploty pro zpracování jsou nad 130 °C. Použití výrobků je omezeno teplotou, kde horní mez je dána teplotou zesklnění polystyrenových segmentů a dolní mez teplotou zesklnění polybutadienových bloků. [9]



Obr. 4: Schéma blokového styrenového kopolymeru SBS. [2]

Vlastnosti blokových butadien-styrenových kopolymerů závisí především na molární hmotnosti a poměru zastoupení mezi styrenovými a butadienovými bloky. Relativní molekulová hmotnost polystyrenových bloků typického představitele termoplastického elastomeru se pohybuje kolem 10 000, u polybutadienových bloků okolo 50 000. [9]

Materiály jsou charakterizovány tvrdostí Shore A či D, obsahem styrenu, naftenického nebo parafinického oleje a hustotou. [9]

Antidegradční systémy chránící polybutadienové bloky se většinou skládají z 0,5 dsk fenolického antidegradantu a 2 dsk dibutylidithiokarbamanu nikelnatého, který zde slouží jako antiozonant. Nejběžnějšími plnivy zlevňující výrobky a zvyšující tvrdost SBS jsou kaolin a uhličitan vápenatý. K vhodným změkčovadlům patří naftenické oleje snižující tvrdost i cenu výrobku. [12, 18]

Tab. 2: Vliv přísad (zvýšení jejich podílu) na konečné vlastnosti SBS směsí. [2, 19]

Vlastnost	Přísada				
	Olej	PS	PE	PP	Plnivo
Tvrdost	Sníží se	Zvýší se	Zvýší se	Zvýší se	Zvýší se lehce
Zpracovatelnost	Zlepší se	Zlepší se	Proměnlivé	Proměnlivé	Proměnlivé
Cena	Sníží se	Sníží se	Sníží se	Sníží se	Sníží se
Odolnost vůči oleji	Beze změny	Beze změny	Zlepší se	Zlepší se	Beze změny
Odolnost vůči ozonu	Beze změny	Zvýší se lehce	Zvýší se	Zvýší se	Beze změny
Jiné	Sníží se UV stabilita		Často způsobuje saténový povrch	Zlepšuje chování za vyšších teplot	Často zlepšuje vzhled povrchu

## 5.2 Termoplastické polyurethany

Kopolymery polyurethanových elastomerů vznikají polyadicí diolu a diizokyanátu. Tvrdé segmenty tvoří polyurethany nebo polymočoviny a bývají obvykle krystalické. Elastomerní amorfní segmenty mohou být polyethery nebo polyestery. [12]

Pevnost termoplastických polyurethanů v tahu se pohybuje od 30 do 60 MPa, tažnost od 100 do 700 % a tvrdost od 70 do 98 stupňů Shore A. Polymery s polyesterovým základem jsou pevnější než polymery na polyetherové bázi. Maximální teplota použití dosahuje 80 °C. Termoplastické polyurethany jsou vhodné především k výrobě válcovaných fólií, opláštění kabelů a adheziv. [12]

## 5.3 Polyetherestery

Polyetheresterovou strukturu tvoří tvrdé krystalické segmenty polyesteru a měkké amorfní segmenty polyetheru. Morfologii se podobají SBS kopolymerům. Běžné tři základní typy se vyrábí s odlišným obsahem měkkých segmentů – 20, 40 a 50 %. Tvrdost se pak pohybuje od 38 do 64 stupňů Shore D, pevnost v tahu od 20 do 40 MPa a tažnost od 300 do 800 %. Mezi přednostmi polyetheresterů se řadí široký teplotní interval jejich použití od -40 do +130 °C. [12]

Používají se jako konstrukční polymery při výrobě drobných součástí automobilů, železničních vagónů a lodí nebo požárních hadic. Jsou vhodné i k výrobě tlumicích prvků. Pro jejich zpracování se využívá především vstřikování, ale lze je také válcovat na vyhřívaných válcích. [12]

## 5.4 Kopolyamidy

Jedná se materiály, jejichž polymerní struktura je v tuhém stavu vícefázová. Fáze krystalická a amorfní je u semikrystalických polyamidů doplněna další fází, obvykle amorfní, tvořenou modifikující polymerní složkou. Z chemického hlediska se rozlišují:

- a) Kopolymery vyrobené polykondenzací prepolymerů
- b) Blokované a roubované kopolymery získané polymerací laktamů
- c) Modifikované polyamidy připravené reaktivním vstřikováním [12]

## 6 TVÁŘECÍ PROCESY PŘI ZPRACOVÁNÍ SMĚSÍ

Procesem tváření získává výrobek nový tvar, a to za podstatného přemístování částic hmoty, kdy dochází ke změně skupenství působením tepla a tlaku, toku materiálu a následně ustálení nového tvaru. Obecně se tváří hmoty, schopné přecházet ze stavu pevného skupenství do stavu viskózně tekutého a zpět, aniž by nastal jejich rozklad. Základním znakem je tedy termoplastičnost, tj. schopnost materiálu při působení tepla měknout a stávat se plastickými a při ochlazování tuhnout. [8]

U TPE směsí ustálení tvaru proběhne pouhým ochlazením, u pryžových vulkanizátů musí proběhnout vulkanizace, chemicko-tepelný proces síťování, kdy se kromě tvaru zcela změní i struktura a fyzikálně-mechanické vlastnosti. [8]

### 6.1 Fáze tváření

Základní druhy tváření směsí je hnětení, válcování, vytlačování, lisování, vstřikování a další. Z hlediska toku materiálu rozlišujeme tváření nepřetržité a přetržité.

Tváření probíhá ve třech základních fázích:

- a) Plastikace – převedení směsi na zpracovatelskou plasticitu
- b) Tečení – uskutečnění vlastního procesu tváření
- c) Ustálení tvaru a struktury – dosažení požadovaných vlastností výrobku [8]

#### 6.1.1 Plastikace

Celková tepelná energie, potřebná pro ohřev tvářecí směsi, se skládá z energie dodané plastikačním a tvářecím zařízením  $Q_s$ , přeměnou mechanické energie na tepelnou vlivem smykových sil při hnětení  $Q_m$ , případně tepelná energie vzniklá v důsledku adiabatických chemických reakcí  $Q_{ch}$ : [8]

$$\sum Q = Q_s + Q_m + Q_{ch} [J] \quad (1)$$

Nejdůležitější složkou ohřevu je mechanická energie  $Q_m$ , která dokáže při hnětení rovnoměrně zplastifikovat za poměrně krátkou dobu i velkou dávku směsi v celém svém objemu. Vzniká obrovské tření, kdy smykové napětí  $\tau$  je přímo závislé na rozdílu obvodových rychlostí pracovních ploch hnětacího prostoru a dynamické viskozity směsi a nepřímo závislé na vzdálenosti mezi pracovními plochami: [8]

$$\tau = \frac{v_2 - v_1}{l} * \mu [Pa] \quad (2)$$

Energie dodaná  $Q_s$  nachází uplatnění, pokud je směs v klidu a tváří se pouze pomocí tlakových sil, nebo u směsí, které obsahují větší množství plniv, což zapříčiňuje špatné tepelné vlastnosti. Složka energie  $Q_{ch}$  je u běžných postupů tváření zanedbatelná, obvykle se projevuje u kaučukových směsí až při vulkanizaci. [8]

### 6.1.2 Tečení

V druhé fázi tváření dochází k vyplnění tvářecí dutiny či prostoru. Směs je kontrolovaně deformována působením vnějších sil a vlivem příznivé viskozity teče. Celková deformace je výslednicí všech složek elastické, viskoelastické a plastické deformace: [8]

$$\varepsilon = \varepsilon_e + \varepsilon_p^* + \varepsilon_v^* [\%] \quad (3)$$

V oblasti teplot nad  $T_f$  převažuje plastická forma deformace  $\varepsilon_p^*$ , tečení za těchto podmínek probíhá nenásilně a elastická složka  $\varepsilon_e$  i viskoelastická složka  $\varepsilon_v^*$  jsou minimální. [8]

### 6.1.3 Ustálení tvaru a struktury

Poslední fází tváření kaučukových směsí je jejich ustálení tvaru a v případě vulkanizátů stabilizace tvaru i struktury po vzniku příčných vazeb a prostorové struktury řetězců makromolekul. Po vulkanizaci směs ztrácí svou plasticitu, zvyšuje se molekulová hmotnost, mění se i měrná hmotnost a objem – dochází ke smrštění. U běžných kaučuků se smrštění pohybuje okolo 2 %. Při tváření TPE směsí nedochází k sítování, ale svůj tvar získávají obdobně jako termoplasty pouhým ochlazením. [8]

## 6.2 Míchání na hnětači

Největší vliv na kvalitu směsi při míchání na hnětači má:

### a) Rychlost rotorů:

Zapříčiňuje stříhové napětí mezi směsí, křídly rotoru a komorou. V prvním stupni míchání se volí rychlost v rozsahu 20 – 70 ot./min., v druhém stupni pak 15 – 40 ot./min. Čas míchání je omezen maximální bezpečnou teplotou směsi tak, aby žádná z jejích složek nezdegradovala. [8]

**b) Tlak horního uzávěru:**

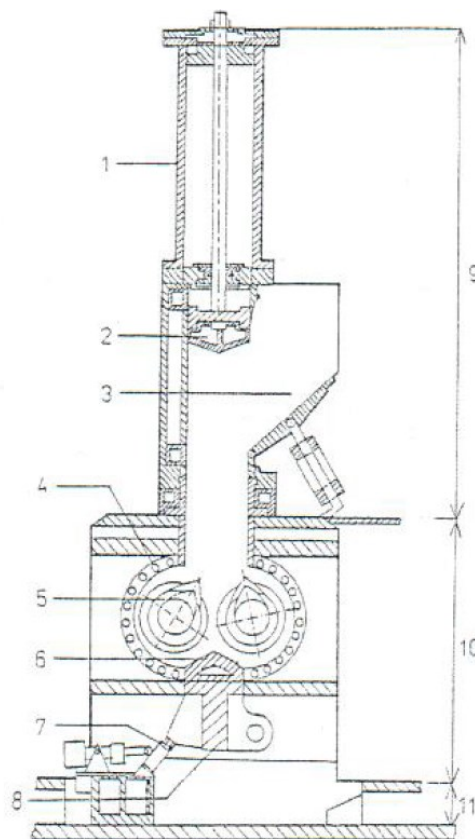
K hlavní funkci víka patří udržení směsi v míchací komoře. Omezuje prokluz kaučuku v komoře a redukuje volný objem, což vede ke zvýšení třecí síly a tok materiálu začne při nižší teplotě. Tlak se pohybuje v rozmezí 0,3 – 0,7 MPa. [8]

**c) Konstrukční provedení komory a rotorů:**

Tvar komory musí být sladěn s konstrukcí, tvarem a délkou rotorů a jejich křídly. Tangenciální rotory, jsou rotory, které do sebe nezapadají, mají výhodu nezávislých rychlostí, různý tvar křídel, počet a zakřivení břitů, což zvyšuje jejich účinnost. Výsledkem je lepší kvalita směsi z pohledu stejnoměrného rozptýlení plniv. [8]

Optimální velikost dávky ve stroji je dána vztahem:

$$m = 0,65 * V * \rho \text{ [kg]} \quad (4)$$

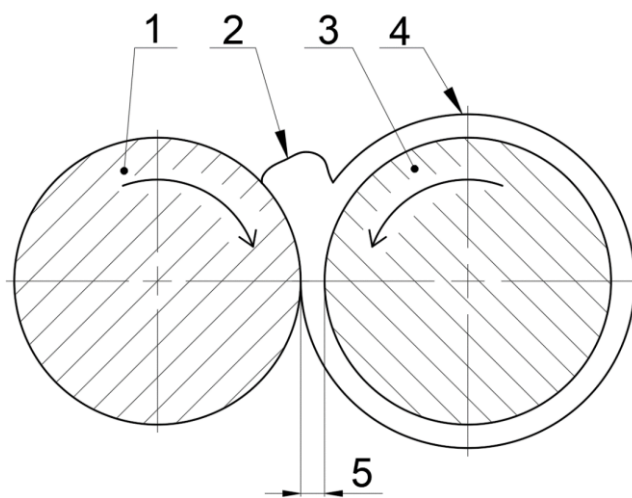


Obr. 5: Hnětací stroj. [8]

(1 – válec horního závěru, 2 – horní uzávěr, 3 – násypka hnětacího stroje, 4 – komora s chladičím okruhem, 5 – rotor, 6 – spodní uzávěr, 7 – ovládání spodního uzávěru, 8 – vodící mechanismus spodního uzávěru, 9 – plnicí část hnětacího stroje, 10 – míchací část hnětacího stroje, 11 – plošina stroje)

### 6.3 Válcování

Válcování je technologický postup používaný především k přípravě fólii, podlahovin, nanášení, vtírání, drcení, ale i k míchání směsí a dalším operacím. Při tváření v plastickém stavu je směs v oblasti skusu dvou proti sobě se otáčejících válců hnětena, mísena a protlačována přes štěrbinu v nekonečně dlouhý pás o dané šířce, tloušťce a povrchu. K tváření a tvarování požadovaného průřezu dojde pouze, pokud je v oblasti skusu přebytek směsi zvaný návalek. Na směs působí kromě tlaku i rozdíl obvodových rychlostí válců – skluz. [8, 21]



Obr. 6: Míchání směsi na dvouválcích. [8]

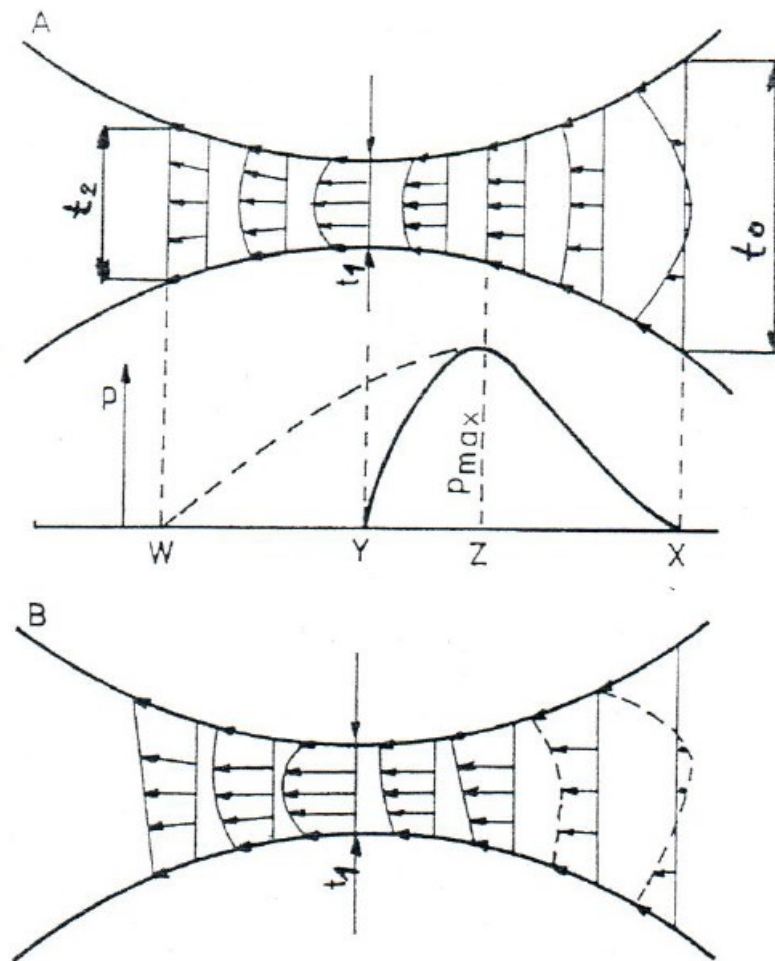
(1 – zadní válec, 2 – návalek, 3 – přední válec, 4 – opásání, 5 – skus)

Míchání směsí na dvouválcích je jednostupňové a používá se, pokud se jedná o malé množství směsi např. u laboratorního nebo poloprovozního odzkoušení, barevných směsí s vysokými nároky na barevný odstín, málo plněných směsí a pro směsi houbové pryže. Zamíchání směsi je v porovnání s hnětačem značně neproduktivní a jedná se o velmi namáhavou a nebezpečnou práci. Doba míchání se pohybuje okolo 25 minut, na hnětači 6–8 minut. Velikost dávky je dána vztahem: [8]

$$m = 0,065 * D * l * \rho \text{ [kg]} \quad (5)$$

Následkem smykových sil je přeměna mechanické energie na tepelnou, kterou se směs ohřívá. Při válcování směsí je teplo odváděno materiálem, povrchem válců a do okolí, čímž dochází k postupnému ustálení teploty. Pokud ustálení nastává při příliš vysoké teplotě, je nutné teplotu regulovat chlazením válců. V opačném stavu se teplota udržuje mírným ohřevem válců. [8]



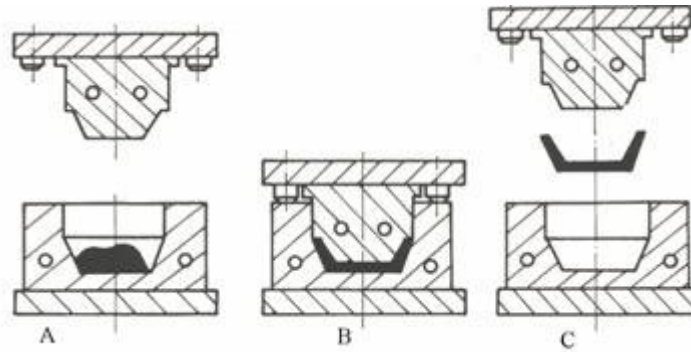


Obr. 7.: Rozložení rychlosti a tlaku směsi při válcování. [8]

(A – bez skluzu, B – se skluzem)

## 6.4 Lisování

Lisování je způsob tváření, při kterém na tvářený materiál působí tlak vyvozený pohyblivými deskami. Při lisování termoplastů i TPE je materiál nejprve v přesném množství vložen do lisovacího stroje ve formě granulátu, prášku nebo drti. Dochází k ohřevu v důsledku styku materiálu se stěnou formy a plastikaci. Tlakem vyvozeným při uzavírání formy dochází k tečení a k vyplnění tvarové dutiny formy. Po zalisování a následném chlazení pod teplotu tání materiálu se tvar hmoty zafixuje, forma se otevře a výlisek je vyjmut z lisu. Lisy jsou využívány i při přetlačování, vulkanizaci, tabletování, prostřihování a dalších operacích. [7]

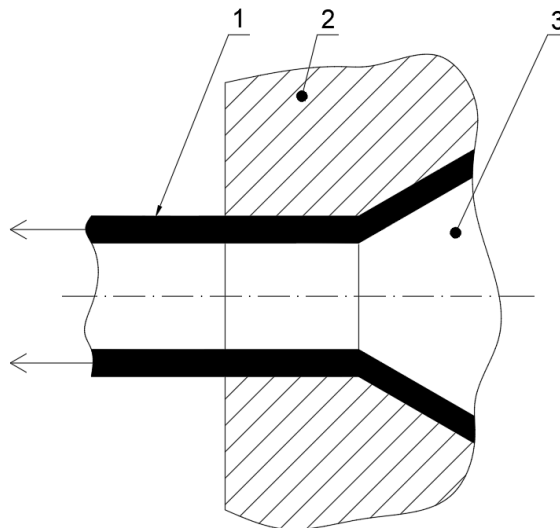


Obr. 8: Princip lisování polymerů. [10]

(A – Vložení materiálu do formy, B – Lisování (vytvrzování, vulkanizace), C – Vyjmutí vylisku)

## 6.5 Vytlačování

Při vytlačování je materiál převeden do plastického stavu a přes profilovaný otvor následně vytlačen do volného prostoru, kde se dalšími operacemi zafixuje jeho tvar, rozměr a materiál se ochladí, eventuálně ztvulkanizuje a ochladí. [7]



Obr. 9: Princip vytlačování. [7]

(1 – profil, 2 – vytlačovací hubice, 3 – trn)

Typickými produkty jsou desky, fólie, tyče, profily, trubky a další výrobky z plastů nebo kaučukových směsí. Vytlačování probíhá kontinuálním nebo diskontinuálním způsobem, v závislosti na vytlačovacím stroji. [7]

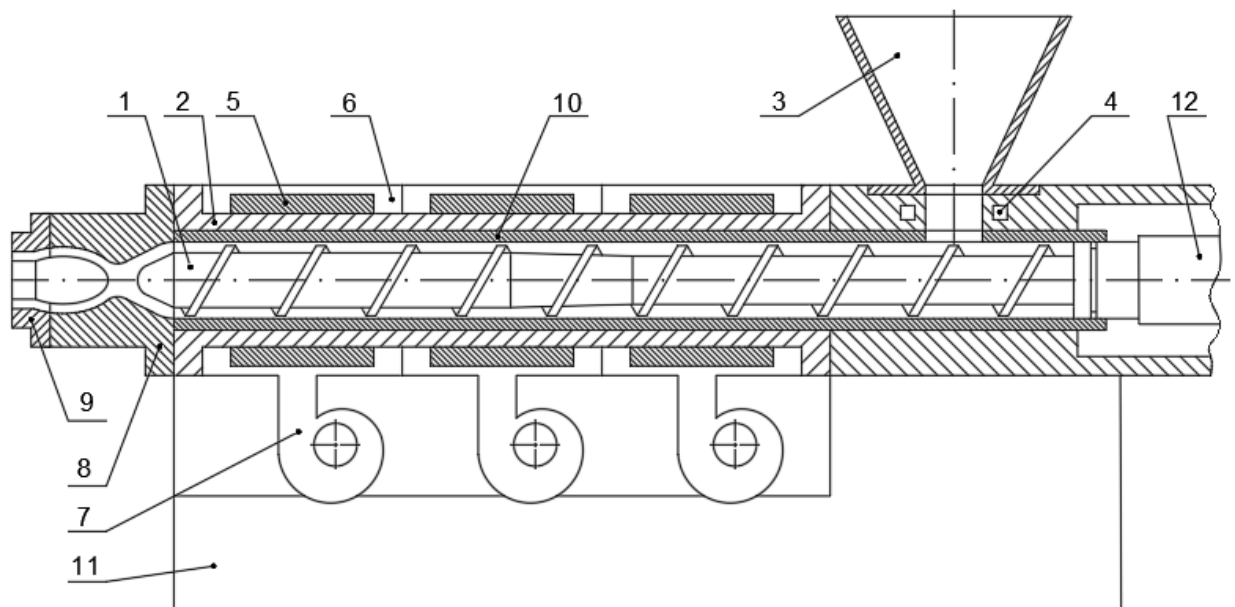
Vytlačovací stroje se rozlišují dle hlavní pracovní části:

- Šnekové
- Pístové
- Diskové
- Speciální [7]

### 6.5.1 Šnekové vytlačovací stroje

Šnekové vytlačovací stroje existují v nepřeberném množství provedení. Odlišovat se od sebe mohou různými typy šneku, pracovní komory a dalšího vybavení. [7]

Schéma šnekového vytlačovacího stroje je zobrazeno na obr. 10. Šnek (1) dopravuje materiál, který vstupuje do vytlačovacího stroje násypkou (3) a dále se pohybuje pracovním válcem (2) směrem k vytlačovací hlavě (8). Průchodem pracovním válcem se materiál mísí, homogenizuje, hněte a plastikuje. Plastikace probíhá díky teplu, které dodávají topné pásy (5) a přeměnou mechanické energie na tepelnou. Regulaci teploty zajišťují chladicí ventilátory (7), které ženu vzduch v chladicích kanálech (6). Roztavený polymer nakonec prochází vytlačovací hlavou (8) a hubicí (9), kde získává tvar budoucího výrobku. [7]



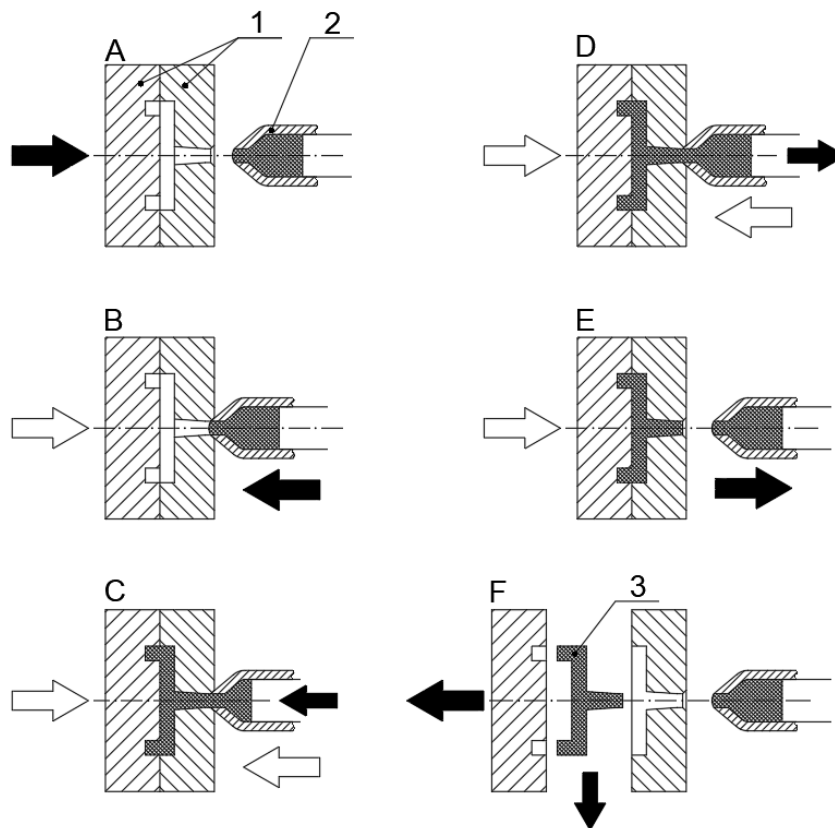
Obr. 10: Jednošnekový vytlačovací stroj. [7]

(1 – šnek, 2 – pracovní válec, 3 – násypka, 4 – chladicí kanálek, 5 – topné pásy, 6 – chladicí kanál, 7 - chladicí ventilátor, 8 – vytlačovací hlava, 9 – vytlačovací hubice, 10 – vložka pracovního válce, 11 – stojan, 12 – spojka šneku s převodovkou a hnacím ústrojím)

## 6.6 Vstřikování

Vstřikováním se zpracovávají plasty i kaučukové směsi. Vstřikovací stroje umožňují výrobu v početných sériích, a to i u výrobků s velmi složitými tvary a v úzkých výrobních tolerancích. [7]

Princip vstřikování je znázorněn na obr. 11. Nejprve dochází k uzavření vstřikovací formy (A). Poté se přisune plastikační jednotka, dosedne na uzavřenou formu (B) a nastává vstřikování taveniny do dutiny formy (C). Po naplnění formy nastává tuhnutí taveniny a doplňování formy dotlakem do doby, než zatuhne vtokové ústí (D). Následuje odjezd plastikační jednotky do výchozí polohy a plastikace materiálu pro další cyklus (E). Po dostatečném ochlazení výstřiku dochází k otevření formy a vyhození (F). [7]



Obr. 11: Vstřikovací cyklus. [7]

(1 – forma, 2 – vstřikovací jednotka, 3 – výstřik)

## 7 ZKOUŠENÍ POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ

Při výběru vhodných zkušebních metod je nutné zohlednit vnější vlivy, které budou na konečný produkt nejvíce působit a jakým způsobem bude namáhán. Výsledky správně zvolených zkoušek nám poté napoví, jak se výrobek bude při provozní zátěži chovat.

### 7.1 Příprava zkušebních vzorků

Prvním krokem ke zjištění požadovaných vlastností, s výjimkou testování už hotových výrobků, je příprava zkušebního tělesa, na kterém se zkoušky budou provádět. Ve většině případů jsou zkušební tělesa lisována nebo vstříkována a pokud je při testování kladen důraz i na jeho přesný geometrický tvar, lze jej docílit stříháním, řezáním či broušením z vylisované desky. Zvláště nutné je zvážit zpracovatelské podmínky při míchání a lisování směsi při přípravě zkušebních těles. [3, 17]

#### 7.1.1 Kondicionování

Pro jednotlivé zkušební metody a materiály je specifikována doba kondicionování testovaných vzorků neboli čas, který mají zkušební vzorky strávit ve „standartním okolním prostředí“ před provedením samotných testů. Odborné termíny a podmínky kondicionování definuje norma, např. ISO 558. [3]

Standartní okolní podmínky se liší vzhledem k rozdílným klimatickým podmínkám ve světě:

- a) 20 °C a 65% relativní vlhkost
- b) 23 °C a 50% relativní vlhkost
- c) 27 °C a 65% relativní vlhkost [3]

Běžné tolerance jsou v rozmezí  $\pm 2$  °C pro teplotu a  $\pm 10$  % pro relativní vlhkost. Při testech, u kterých je kladen důraz na oba parametry, teplotu i relativní vlhkost, je minimální čas pro kondicionování stanoven na 16 hodin. Pokud se hlídá pouze teplota, může být minimální čas kratší, pouze 3 hodiny. Při specifických podmínkách, např. vyšších teplotách, se přihlíží k času, za který je zkušební vzorek schopen dosáhnout ekvilibria. [3]

### 7.2 Zpracovatelské zkoušky

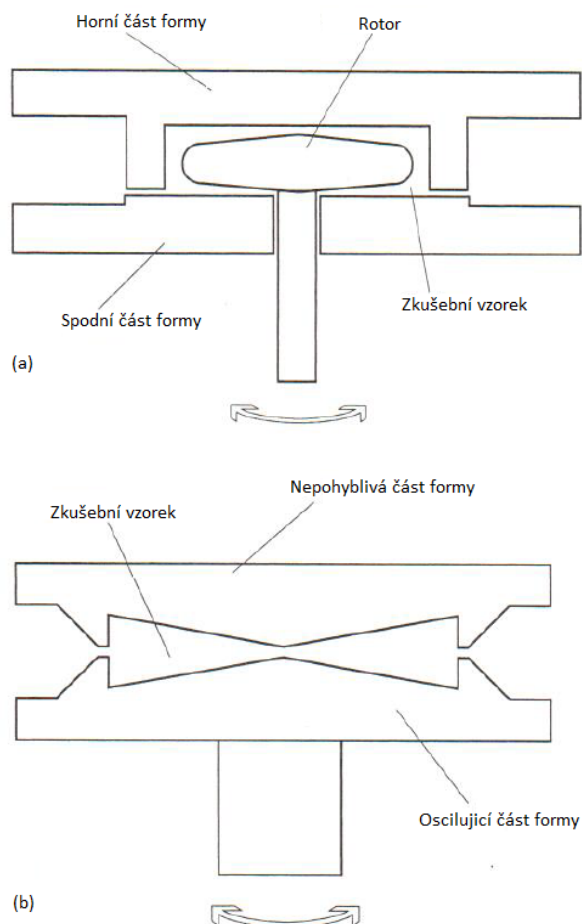
Technologické postupy a podmínky při výrobě jsou stanoveny na základě zpracovávaného materiálu a jeho vlastností. Při jejich nedodržení dochází k selhání konečných produktů, neefektivní výrobě a vysoké zmetkovitosti. [4]

### 7.2.1 Stanovení vulkanizačních charakteristik

Laboratorní měření vulkanizačních charakteristik se posunulo výrazně kupředu v polovině minulého století po představení tzv. vulkametrů, které se rychle staly běžným zařízením pro kontrolu gumárenských směsí. [3]

Metoda je založena na měření krouticího momentu v čase, kdy dochází k deformaci zkušebního tělesa, způsobené kmitáním rotoru s určitou frekvencí, amplitudou a za přesné teploty. Výsledky vulkanizačních charakteristik, mezi které patří mimo jiné minimální a maximální krouticí moment a optimální doba vulkanizace, jsou vykresleny na vulkanizační křivce. [3]

V současnosti jsou nejrozšířenější dva druhy reometrů s odlišnou konstrukcí, jak je patrné z obr. 12:

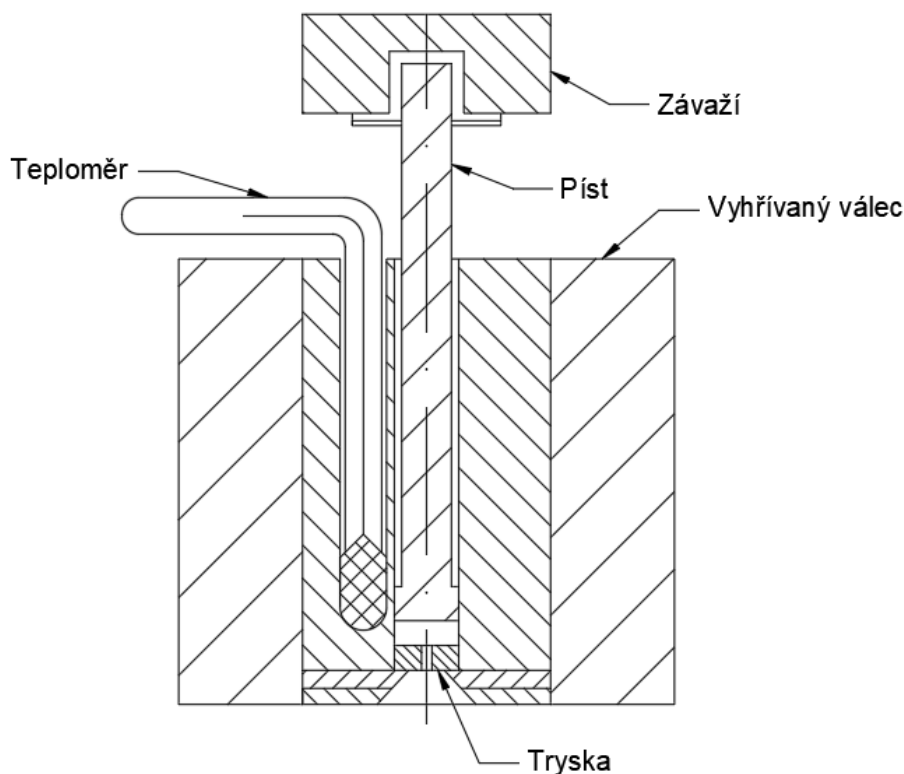


Obr. 12.: Princip reometru. [3]  
(a – s oscilačním diskem, b – s oscilační formou)

### 7.2.2 Index toku taveniny

Index toku taveniny je definován jako množství polymerní taveniny v gramech (MFR) nebo  $\text{cm}^3$  (MVR) vytlačené přes trysku plastometru za 10 minut při přesně definované teplotě a tlaku. [4]

Využití MFR jako měřítka pro porovnání zpracovatelnosti materiálu může být velmi zavádějící, vhodnějším výstupem zkoušky je srovnání konzistence materiálu. Je to důsledkem malého smykového namáhání v průběhu zkoušky oproti typickým smykovým zatížením při vytlačování nebo vstřikování. Dva polymery s podobným indexem toku taveniny pak mohou mít, kvůli rozdílné molekulové hmotnosti a rozvětvení, velmi rozdílnou viskozitu a odlišné chování při zpracování. [4, 16]



Obr. 13: Schéma plastometru. [4]

Plastometry mají přísně stanovené rozměry, jejich tolerance a regulaci teploty. Průměr otvoru trysky je  $2,095 \pm 0,005$  mm a délka  $8,00 \pm 0,025$  mm. Hmotnost závaží a teplotu definuje norma pro každý polymer zvlášť. [4]

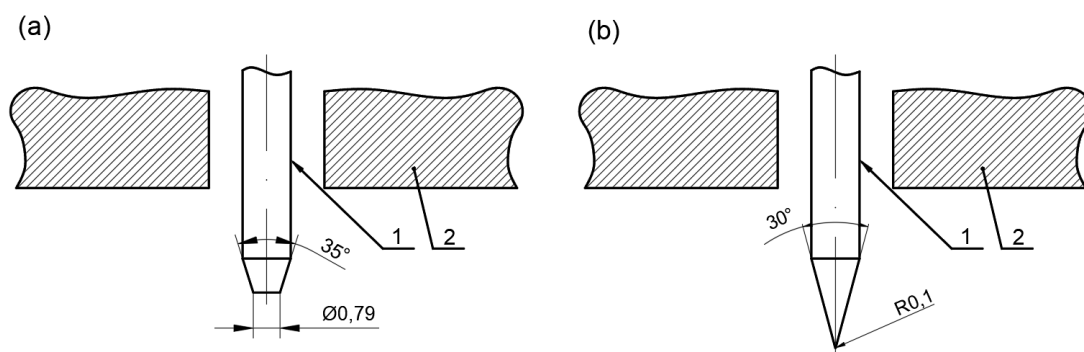
### 7.3 Mechanické zkoušky

Mechanické zkoušky se dle způsobu zatěžování zkušebních těles rozdělují na statické, dynamické a únavové.

### 7.3.1 Zkoušky tvrdosti

S tvrdostí se, jako s charakteristickou vlastností materiálu, setkáváme více u pryží než u plastů. Je definována jako odpor materiálu vůči vnikání cizího tělesa. Tvrdost je nepřímo úměrná hloubce, do které je hrot vtačen. Dále závisí na viskoelastických vlastnostech materiálu a na modulu pružnosti. [4]

Běžnou a nejpoužívanější stupnicí tvrdosti je Shore A, Shore D a IRHD. Obě varianty Shore blíže specifikuje norma ISO 868, liší se především geometrií indentoru. Shore A je vhodnější pro měkčí typy polymerů, Shore D pro tvrdší. Naměřené hodnoty závisí také na časové délce měření. [4]



Obr. 14: Indentor durometru typu Shore A (a) a Shore D (b) [4]

### 7.3.2 Stanovení měrné hmotnosti

Nejběžnějším postupem pro stanovení hustoty je vážení na vzduchu a ve vodě. Standardizovaný postup pro pryže udává ISO 2781, pro plasty ISO 1183. [4]

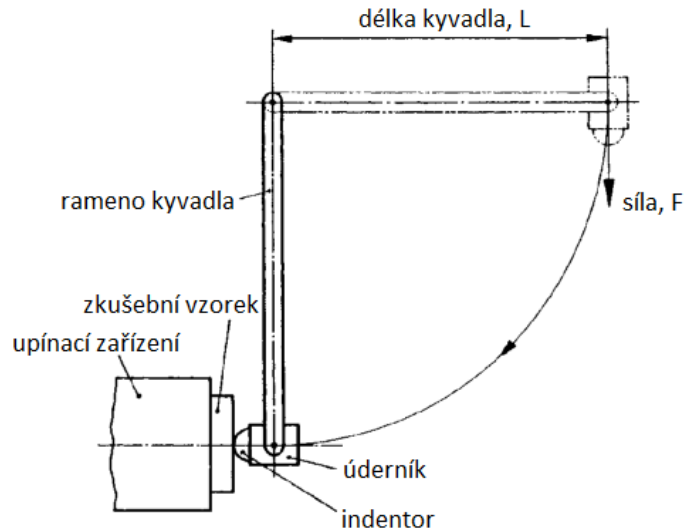
Pryžové zkušební vzorky musí vážit minimálně 2,5 g a mohou být jakéhokoli tvaru za předpokladu, že se na povrchu nevyskytují místa a záhyby, které by mohly zachytit vzduch. Vzorky se vloží na váhy s přesností alespoň na 1 mg na vzduchu a ve vodě. Je dovoleno potřít povrch technickým lihem před vážením ve vodě pro zamezení vzniku vzduchových bublin na váženém vzorku. Voda se po kontaminaci alkoholem musí měnit častěji. Pokud je vzorek lehčí než voda, může být voda nahrazena lehčím médiem, ale běžnějším způsobem je zatížit vzorek např. kouskem olova. Takové závaží musí být předtím zváženo ve vodě, aby mohlo dojít ke korekci při měření pryžového vzorku. [4, 14]

Metody měření hustoty u plastů jsou obecně velmi podobné, pouze s rozdílem většího důrazu na teplotu měření, pro zajištění přesnějších výsledků u vybraných plastů. [4]



### 7.3.3 Stanovení odrazové pružnosti

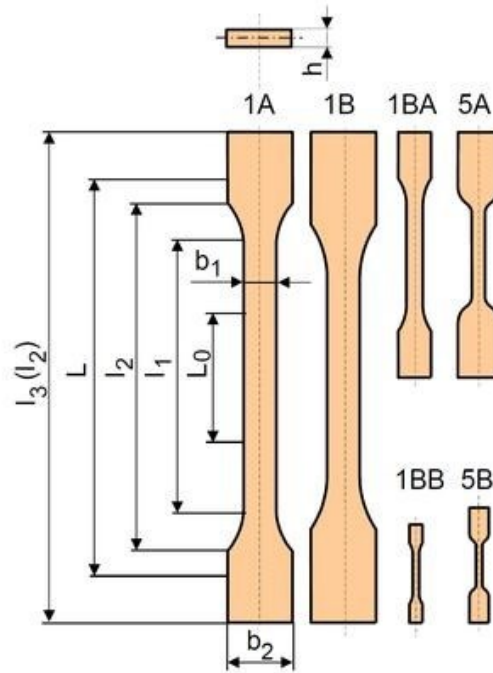
Odrazová pružnost posuzuje schopnost materiálu absorbovat či vrátet mechanickou energii při rázové deformaci. Výsledek zkoušky je vyjádřen jako poměr energie vrácené k energii dodané při nárazu kyvadla. Pro pryže s tvrdostí 30 až 85 IRHD se odrazová pružnost měří na přístrojích typu Lüpke a Schob. [4]



Obr. 15: Schéma přístroje typu Schob [4]

### 7.3.4 Stanovení fyzikálně-mechanických vlastností

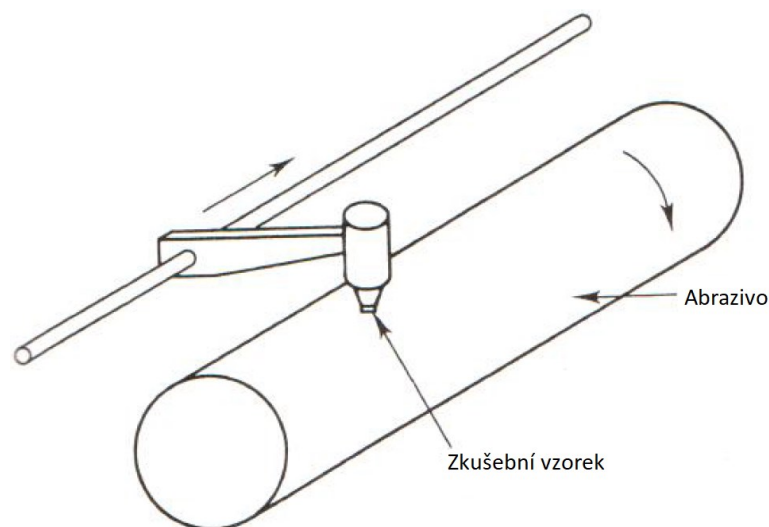
Tahová zkouška patří mezi statické zkoušky a slouží pro určení pevnosti materiálu. Zkušební tělesa jsou standardizována ve tvaru oboustranných lopatek nebo kroužků. Po upnutí do čelistí nebo na kladkách se působením zatížení konstantní rychlostí protahují. K vyhodnocení pevnostních charakteristik se odečítají hodnoty síly a prodloužení v průběhu protahování a při přetržení. [15]



Obr. 16: Tvar a rozměry různých typů zkušebních těles pro tahové zkoušky. [27]

### 7.3.5 Stanovení odolnosti proti oděru

Odolností proti oděru rozumíme schopnost materiálu odolávat abrazivnímu účinku způsobeného hrubým povrchem tvrdšího materiálu. Mechanismus oděru se skládá z kombinace abrazivního, adhezivního a únavového opotřebení a chemické degradace. Oděr závisí na vlastnostech povrchu i na dalších mechanických vlastnostech, např. tvrdosti, strukturální pevnosti, odrazové pružnosti a tepelné stabilitě. [4]



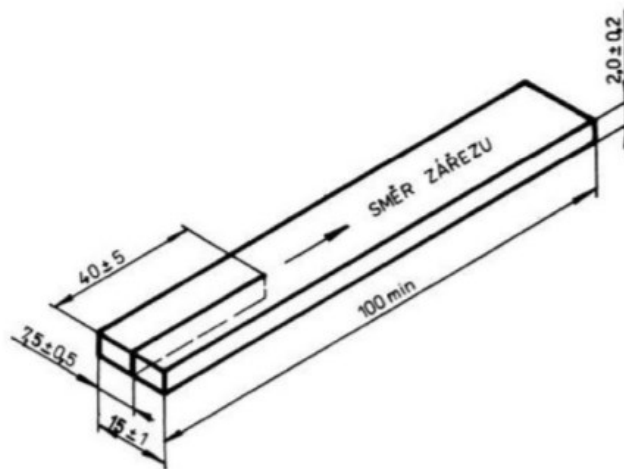
Obr. 17: Schéma zařízení pro měření oděru. [4]

### 7.3.6 Stanovení strukturní pevnosti

Strukturní pevnost charakterizuje odpor materiálu proti tvorbě trhlin a jejich šíření. Jedná se vlastnost materiálu, ale nelze ji považovat za materiálovou charakteristiku. V místech, kde se koncentruje napětí, dochází ke vzniku trhlin, což je především v místech poruchy povrchu materiálu. Velikost síly, potřebná ke vzniku trhliny, je odlišná od síly pro její šíření. Strukturní pevnost lze ovlivnit druhem plniva, stupněm naplnění, stupněm síťování a geometrii výrobku. Zkouška se provádí na trhacím stroji dle normy ČSN ISO 62. [36]

Rozlišují se 3 typy zkušebních těles, na kterých se strukturní pevnost měří:

1. Graves
2. Crescent
3. Trouser – při měření se sleduje síla potřebná k růstu trhliny. Těleso je upevněno do čelistí a v průběhu jejich vzájemného vzdalování trhlina roste, dokud nedojde k přetržení. Rychlost posuvu čelistí je 100 mm/min. [33]



Obr. 18: Normalizované rozměry zkušebního tělíska typu „trouser“. [33]

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 8 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE

Diplomová práce si klade za cíl zjistit, v jaké míře jsou pryžové materiály nahraditelné v oblasti rohoží a podešví obuvi. Práce hodnotí náročnost procesu přípravy materiálových směsí a dále srovnává materiálové vlastnosti navržených materiálových receptur pomocí zkušebních metod, které jsou schopny přiblížit, jak se materiál bude chovat ve finálních aplikacích. Základním měřítkem jsou dvě vybrané kaučukové směsi, první na podešve a druhá na rohože, jejichž materiálové vlastnosti, zjištěné testováním připravených pryžových materiálů, sloužily jako pomyslná laťka, které se mají TPE směsi vyrovnat.

Postup řešení diplomové práce probíhal následovně:

1. Příprava kaučukových směsí.
2. Zjištění základních materiálových charakteristik pryžových materiálů.
3. Navržení receptur vybraných TPE směsí.
4. Příprava TPE materiálů z navržených receptur.
5. Zjištění základních materiálových charakteristik TPE materiálů.
6. Srovnání pryžových a TPE materiálů.

## 9 MATERIÁLOVÉ SMĚSI NA PODEŠVE

Navržená receptura kaučukové směsi se odvíjela od materiálové receptury Styropor. Jedná se o lehčenou mechovou pryž. Patří k nejlehčím formám pryžových podešví s použitím u domácí obuvi. Lehce se udržuje, je pružná a vhodná do každého počasí.

### 9.1 Příprava kaučukové směsi na podešve

Základem směsi je kombinace butadien-styrenového kaučuku Europrene SBR 1502 s dobrou zpracovatelností, mechanickými vlastnostmi a odolností proti oděru a butadienového CE 1601 High Cis BR se zpracovatelností výrazně horší, vyniká však výbornou odolností vůči oděru a nízkou teplotou skelného přechodu.

Dále byly do kaučukové směsi přidány následující složky:

- ZnO se stearinem vzájemně reagují, přičemž vzniká stearan zinečnatý a spolu působí jako aktivátory vulkanizace.
- Denax DPG je vulkanizačním činidlem.
- Perkacit MBTS působí jako urychlovač vulkanizace. Je primárním urychlovačem se střední rychlostí, používaným při sirných vulkanizacích.
- Triethanolamin má za úkol aktivovat vulkanizaci u směsí plněných křemičitými plnivy a také snižuje jejich viskozitu.
- Kalafuna je změkčovadlo rostlinného původu.
- Uhlovodíková pryskyřice C9BT100 se využívá pro modifikaci celé řady vlastností, zvyšují adhezi, zlepšují zpracovatelnost.
- Olej Nytex N810 je hydrogenovaný naftenický olej se střední viskozitou. Zlepšuje především zpracovatelnost a slouží jako změkčovadlo.
- Plnivo Kaolin KKA Ka zvyšuje pevnost a houževnatost.
- Perkasil KS408 patří mezi křemičitá plniva s velkým měrným povrchem ( $175 \text{ m}^2/\text{g}$ ) a jemnými částicemi.
- Síra se používá jako vulkanizační činidlo u nenasycených kaučuků.
- Luvopor OB 80 % je exotermické nadouvadlo s teplotou rozkladu  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 9.1.1 Navažování surovin

Tab. 3: Receptura kaučukové směsi na podešve:

Druh přísady	Obsah přísad v DSK	Navážka [g]
Europrene SBR 1502	71,80	169,81
CE 1601 High Cis BR	28,20	66,69
ZnO	1,85	4,38
Stearin	0,90	2,13
Denax DPG	0,14	0,33
Perkacit MBTS	0,73	1,73
Triethanolamin	1,08	2,55
Kalafuna	2,33	5,51
Uhlovodíková pryskyřice C9BT100	8,16	19,30
Nytex N810	3,10	7,33
Kaolin KKA Ka	2,60	6,15
Perkasil KS408	22,00	52,03
Síra	1,90	4,49
Luvopor OB 80 %	3,20	7,57
<b>Celkem</b>	<b>147,99</b>	<b>350</b>

### 9.1.2 Válcování

Zamíchání kaučukové směsi proběhlo na dvouválci Farrel Mixing Mill G-2603. Optimální objem zpracovávaného materiálu na tomto zařízení je 0,6 kg. Otáčky obou válců byly nastaveny na 15 ot/min a v průběhu procesu se neměnily. Válce se chladily na 60 °C tak, aby nedošlo k předčasnému navulkanizování směsi a rozkladu nadouvadla.

Tab. 4: Průběh válcování kaučukové směsi na podešve:

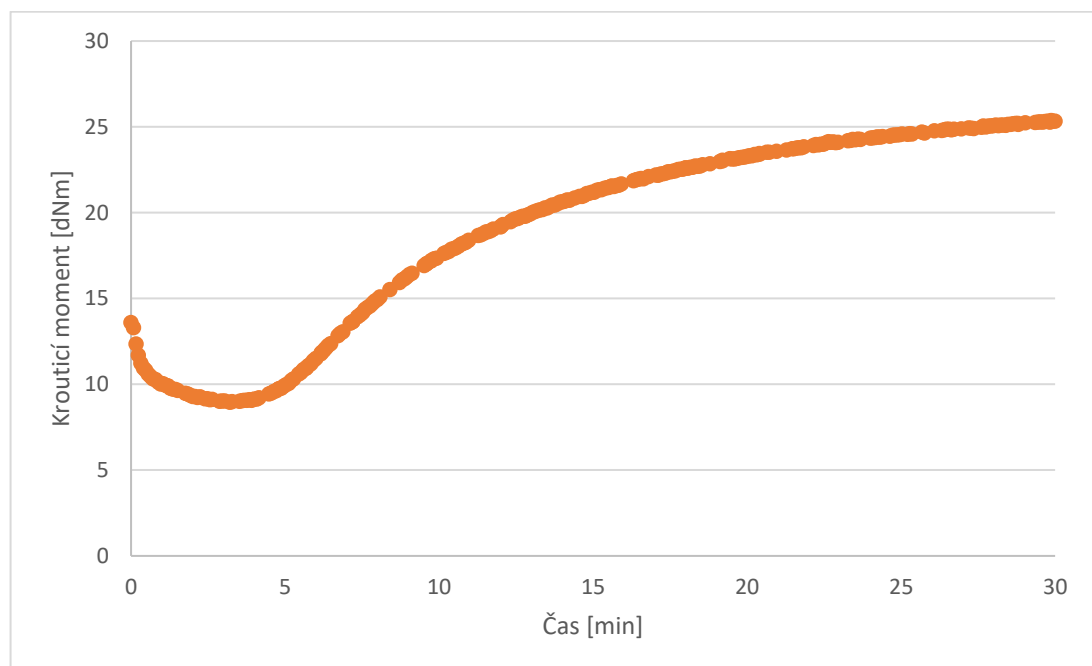
Přísada	Časový interval [min]
kaučuk	0-5
1/2 plnivo, 1/2 olej	5-8
pryskyřice, kalafuna	8-17
1/2 plnivo, 1/2 olej	17-20
triethanolamin	20-25
vulkanizační systém, nadouvadlo	25-30



Obr. 19: Dvouválec Farrel Mixing Mill G-2603 [23]

### 9.1.3 Stanovení vulkanizačních charakteristik

Vulkanizační charakteristiky byly stanoveny pomocí přístroje Monsanto Rheometer 100S dle normy ČSN 62 1416. Vulkanizační křivka po dosažení optima vulkanizace dál roste, dochází k dodatečnému síťování směsi a jejímu tvrdnutí.



Obr. 20: Vulkanizační křivka pryže na podešve.



Tab. 5: Podmínky a výsledky měření vulkanizačních charakteristik pryže na podešve:

Teplota měření	150 °C
Čas měření	30 min
M <sub>L</sub>	8,97 dNm
M <sub>H</sub>	25,38 dNm
T <sub>S2</sub>	5,69 min
T <sub>90</sub>	21,47 min

#### 9.1.4 Lisování a vulkanizace

Desky se lisovaly a vulkanizovaly v hydraulickém vulkanizačním lisu IGTT. Rozměr desek byl zvolen 125 × 125 × 4 mm a hmotnost lisované nálože činila 65 g. Jako separační prostředek se použil mýdlový roztok. Lis se temperoval na 160 °C, což je o 10 °C vyšší v porovnání s měřením na reometru, čímž se zkrátil čas potřebný na vulkanizaci o 10 minut. Pro optimální prohřátí celých 4 mm tloušťky desky se čas zvýšil o 2 minuty. Výsledný čas vulkanizace je 13 minut a 30 sekund.

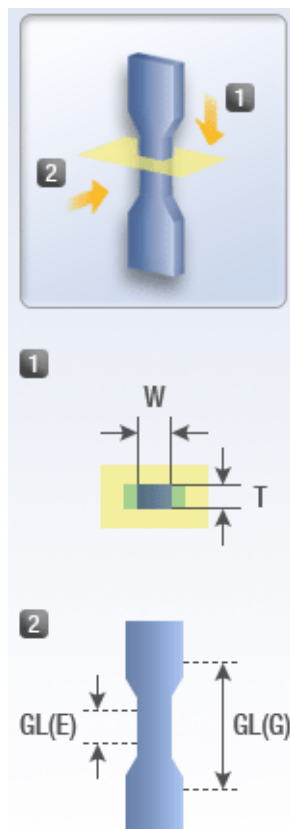


Obr. 21: Hydraulický vulkanizační lis IGTT. [24]

### 9.1.5 Vysekávání a lisování zkušebních těles

Pro testování materiálů se vysekla tato zkušební tělesa:

- Pro tahové zkoušky ve tvaru oboustranných lopatek typu 5A o rozměrech 4×4×40 mm dle ČSN EN ISO 527.



Obr. 22: Rozměry zkušebního tělíska typu 5A.

( $W = 4 \text{ mm}$ ,  $T = 4 \text{ mm}$ ,  $GL(G) = 40 \text{ mm}$ )

- Kruhového průřezu s průměrem 29 mm pro stanovení odrazové pružnosti dle ČSN 62 1480.
- Typu „trouser“ s rozměry 100×15 mm a zářezem 40 mm. Tělesa měla tloušťku 4 mm, což nesplňuje normu ČSN 62 1459. Výsledky této zkoušky tedy mohou sloužit pouze pro porovnání námi provedených testů.

Ke stanovení odolnosti vůči oděru se tělesa lisovala. Tělesa mají tvar válečku o průměru 16 mm a výšku 6 mm. Tyto rozměry definuje norma ČSN 62 1466. Lisovalo se za stejných procesních podmínek jako v případě desky.

Tělesa se vysekávala na stroji Ares F45, který disponuje maximální střížnou silou o velikosti 20 tun a zdvihem 80 mm.



Obr. 23: Hydraulický vysekávací ramenový stroj Ares F45 CE. [26]

## 9.2 Příprava TPE směsi na podešve

Základem směsi je lineárně strukturovaný SEBS YH 503, který obsahuje 33 % styrenu a jeho tvrdost přesahuje 70 °ShA a propylen-etylenový kopolymer Versify 2400 s tvrdostí 79 °ShA a pevností 6 MPa.

K modifikaci vlastností matrice TPE se do směsi přidaly následující složky:

- Parafinický olej Shell Catenex T145 slouží jako změkčovadlo s nízkým obsahem síry.
- Plnivo IMI Fabi Talc HTP3 s mediánem průměru částic 3,3  $\mu\text{m}$ . Působí také jako nukleační činidlo při nadouvání. [30]
- Nadouvací složka se skládá ze dvou složek – Hydrogenuhličitanu sodného a kyseliny citrónové v poměru 65 %/ 35 %. [29]

### 9.2.1 Navažování surovin

Tab. 6: Receptura TPE směsi na podešve:

Druh přísady	Obsah přísad [%]
SEBS YH 503	20
Versify 2400	35
Catenex T145	25
Talc HTP3	19
Hydrogenuhlícitan sodný	0,65
Kyselina citronová	0,35
<b>Celkem</b>	<b>100</b>

### 9.2.2 Válcování

Válce se před válcováním temperovaly na 160 °C. V celém průběhu válcování se oba válce otáčely shodně 5 ot/min.

Celá navážka směsi bez nadouvadla se smíchala a nasypala na válce s počáteční štěrbinou 0,4 mm, kde se po dobu 4 minut plastikovala. Velikost štěrbin v průběhu válcování rostla až na 1,5 mm. Po 4 minutách se dosáhlo stejnoměrného opásání a směs se na válcích nechala zhomogenizovat průběžným překládáním. V 6. minutě válcování byla přidána nadouvadla a směs se opět několikrát přeložila. Válcování se ukončilo po 15 minutách.



Obr. 24: Laboratorní dvouválec LRM-SC-150/T3E.

### 9.2.3 Lisování

Před lisováním se lis vyhřál na teplotu 170 °C. Na lisovanou nálož pro desku o rozměrech 125 × 125 × 4 mm se navázilo 55 g připravené směsi. Mezi kovové desky a lisovaný materiál se vkládaly separační fólie. Při chlazení lisovaná deska vlivem nadouvadela nabývala dále na objemu, a tak se pro dosažení tloušťky desky 4 mm použil rámeček s tloušťkou pouze 2 mm. Po dokončení lisování se desky chladily na vzduchu přibližně po dobu 10 minut.

Tab. 7: Průběh lisování TPE na podešve:

Lisovací operace	Časový interval [min]
Naplnění formy, předehřev	0-1
Zalisování	1-2
Uvolnění lisovacího tlaku, odplynování	2-2,5
Zalisování s pneumatickým dotlakem	2,5-4
Otevření, vyjmutí formy	4-5
Chlazení	5-15



Obr. 25: Laboratorní lis s pneumatickým dotlakem.

### 9.2.4 Vysekávání a lisování zkušebních těles

Vysekávání všech zkušebních těles probíhalo na stejném zařízení a totožným způsobem jako u pryže. Výsledky měření jednotlivých materiálů tak lze mezi sebou porovnávat.

### 9.3 Měření materiálových charakteristik a srovnání podešvových směsí

Nejdůležitějším měřítkem pro srovnání vlastností podešvových materiálů byla tvrdost, následovaná strukturální pevností, odolností vůči oděru, pevností v tahu, tažností, hustotou a odrazovou pružností.

Vzorky byly před každou zkouškou kondicionovány v souladu se ČSN EN ISO 291 po dobu 24 hodin za teploty 23 °C a 40-60% relativní vlhkosti.

#### 9.3.1 Stanovení tvrdosti vtláčováním hrotu tvrdoměru

Měření tvrdosti proběhlo dle normy ČSN ISO 7619-1.

Podmínky měření tvrdosti metodou Shore A:

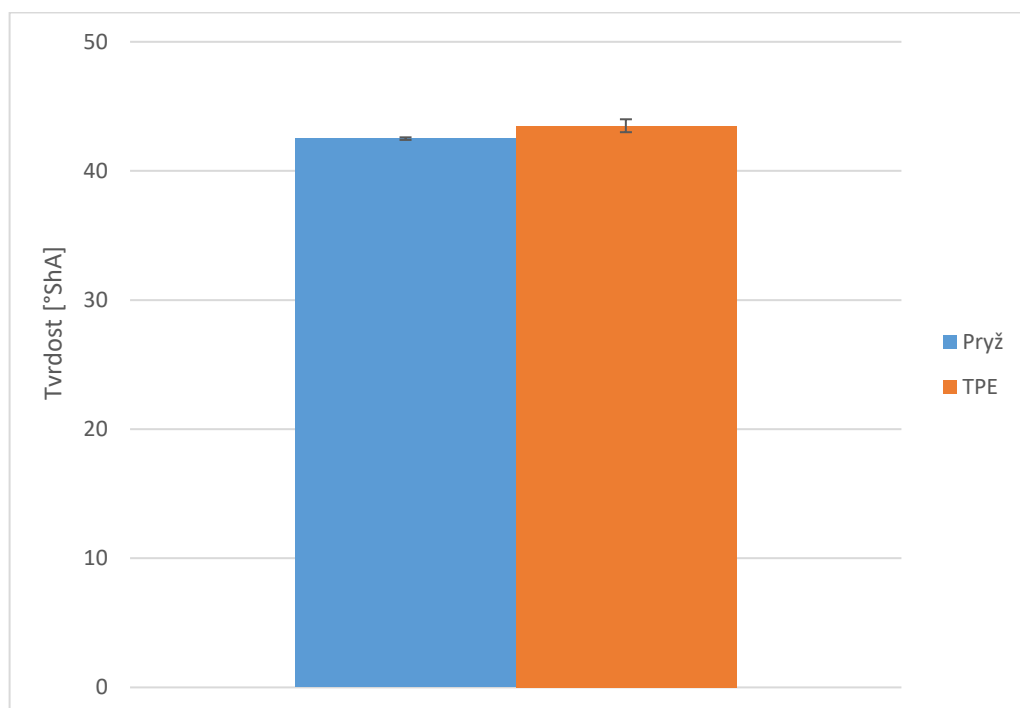
- tloušťka zkušebního tělesa byla 8 mm (2 vrstvy)
- doba aplikace síly vtláčování 15 s
- měřící zařízení Bareiss HPE II se stojanem BS61 II se závažím 50 N a rozlišitelností 0,1 °ShA



Obr. 26: Ruční tvrdoměr Bareiss HPE II se stojanem BS61 II. [25]

Tab. 8: Tvrdost materiálů na podešve:

n	Tvrdost [°ShA]	
	Pryž	TPE
1	42,7	44,7
2	42,7	42,9
3	42,7	43,6
4	42,4	45,0
5	41,9	43,7
6	42,5	41,9
7	42,1	46,5
8	43,0	42,7
9	42,3	43,2
10	42,8	41,2
<b>Průměr</b>	42,51	43,54
<b>Sm. odchylka</b>	0,34	1,55
<b>Sm. od. průměru</b>	0,11	0,49
<b>Výsledek</b>	<b>42,5 ± 0,2</b>	<b>43,5 ± 0,5</b>



Obr. 27: Srovnání tvrdosti podešvových materiálů.

### 9.3.2 Stanovení strukturní pevnosti

Měření strukturní pevnosti vycházelo z normy ČSN ISO 34-1, nebyla však splněna tloušťka tělesa 2 mm, výsledky měření lze použít pouze pro vzájemné porovnání materiálů v této diplomové práci. Měřilo se na trhacím stroji Shimadzu Autograph AGS-X 5 kN se softwarovým prostředím TrapeziumX. Upínací čelisti se posouvaly rychlostí 100 mm/min.

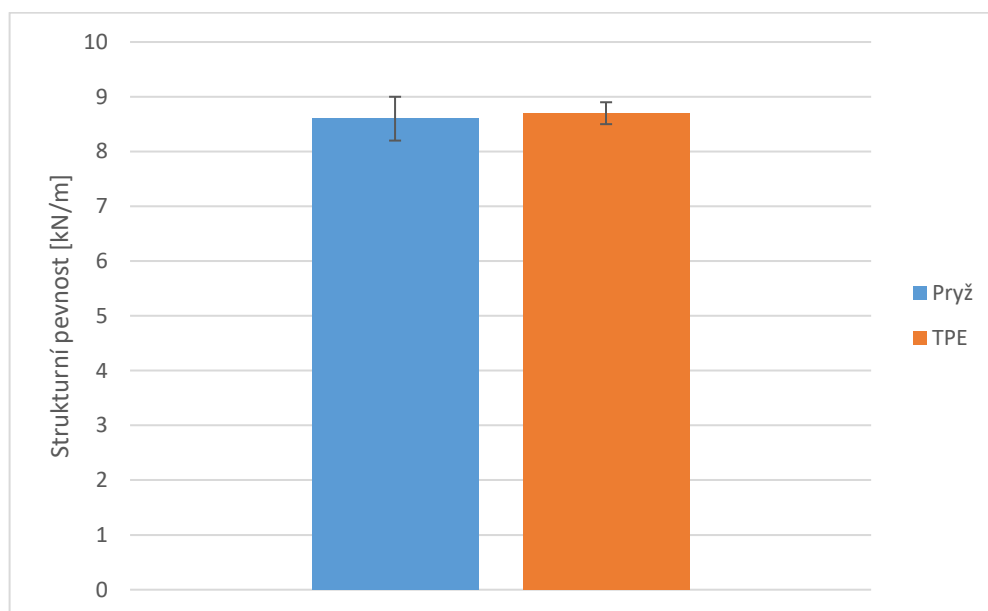


Obr. 28: Trhací stroj Shimadzu Autograph AGS-X 5 kN.



Tab. 9: Strukturální pevnosti podešvových materiálů:

n	Strukturální pevnost [kN/m]	
	Pryž	TPE
1	7,82	8,63
2	8,70	8,96
3	9,47	8,32
4	9,02	8,63
5	7,95	8,98
<b>Průměr</b>	8,59	8,70
<b>Medián</b>	8,70	8,63
<b>Sm. odchylka</b>	0,70	0,27
<b>Sm. od. průměru</b>	0,31	0,12
<b>Výsledek</b>	<b>8,6 ± 0,4</b>	<b>8,7 ± 0,2</b>



Obr. 29: Srovnání strukturální pevnosti podešvových materiálů.

### 9.3.3 Stanovení odolnosti proti oděru

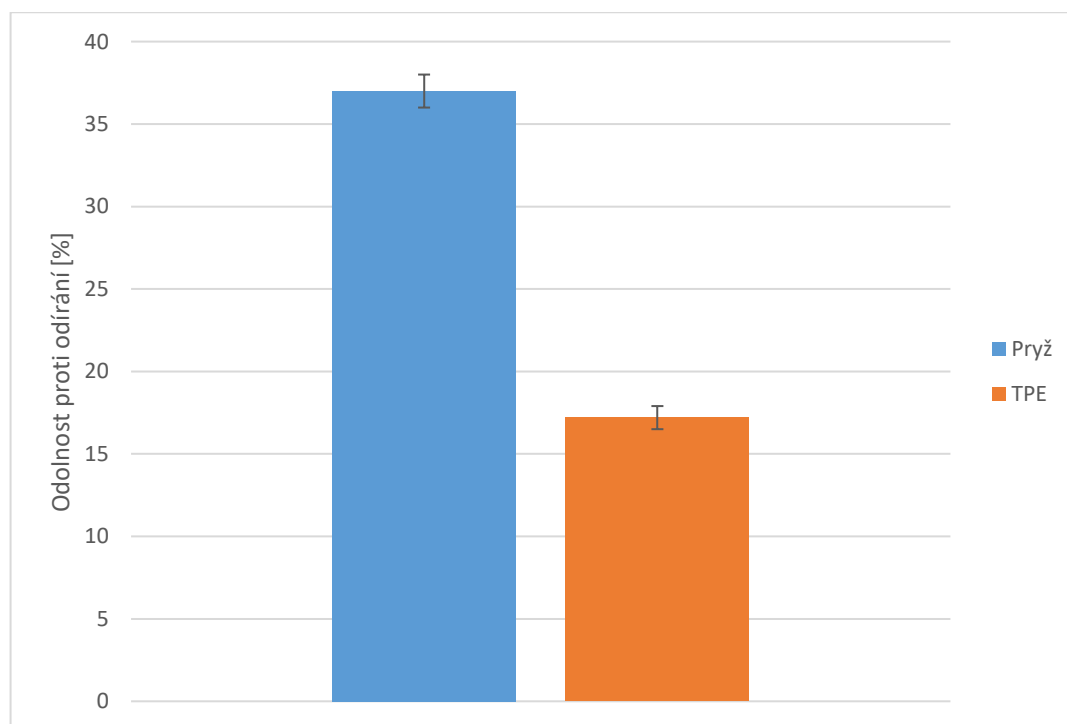
Odolnost proti oděru se měřila metodou Bussen-Schlobach. Od každého materiálu se zkoušeli 3 vzorky na brusné dráze 10 m, kde brusný papír o zrnitosti 150 postupně odíral zkušební těleso a standartní pryž, na kterou byly výsledky vztaženy. Měření vycházelo z normy ČSN 62 1466, z důvodu poruchy zkušebního zařízení se však muselo měřit na kratší brusné dráze. Výsledky mohou sloužit pouze pro vzájemné srovnání námi měřených materiálů.

Tab. 10: Změřené hodnoty pro stanovení odolnosti proti oděru podešvových materiálů:

n		Výchozí hmotnost H <sub>1</sub> [g]	Konečná hmotnost H <sub>2</sub> [g]	Hustota tělesa [g/cm <sup>3</sup> ]	Hmotnostní úbytek [g]	Objemový úbytek [cm <sup>3</sup> ]
Standard		1,7740	1,7269	1,2900	0,0471	0,0365
Pryž	1	2,2556	2,1514	1,0020	0,1042	0,1040
	2	2,2702	2,1719	1,0020	0,0984	0,0982
	3	2,3124	2,2191	1,0020	0,0933	0,0931
TPE	1	2,1097	1,9285	0,8540	0,1812	0,2122
	2	2,2221	2,0254	0,8540	0,1967	0,2303
	3	2,1900	2,0218	0,8540	0,1682	0,1970

Tab. 11: Vypočítaná odolnost proti odírání podešvových materiálů:

n		Odolnost proti odírání [%]	Průměr	Sm. odchylka	Sm. od. průměru	Výsledek
Pryž	1	35,1100	37,17 %	1,67 %	0,97 %	<b>(37 ± 1,0) %</b>
	2	37,1984				
	3	39,2118				
TPE	1	17,2080	17,20 %	1,10 %	0,63 %	<b>(17,2 ± 0,7) %</b>
	2	15,8520				
	3	18,5380				



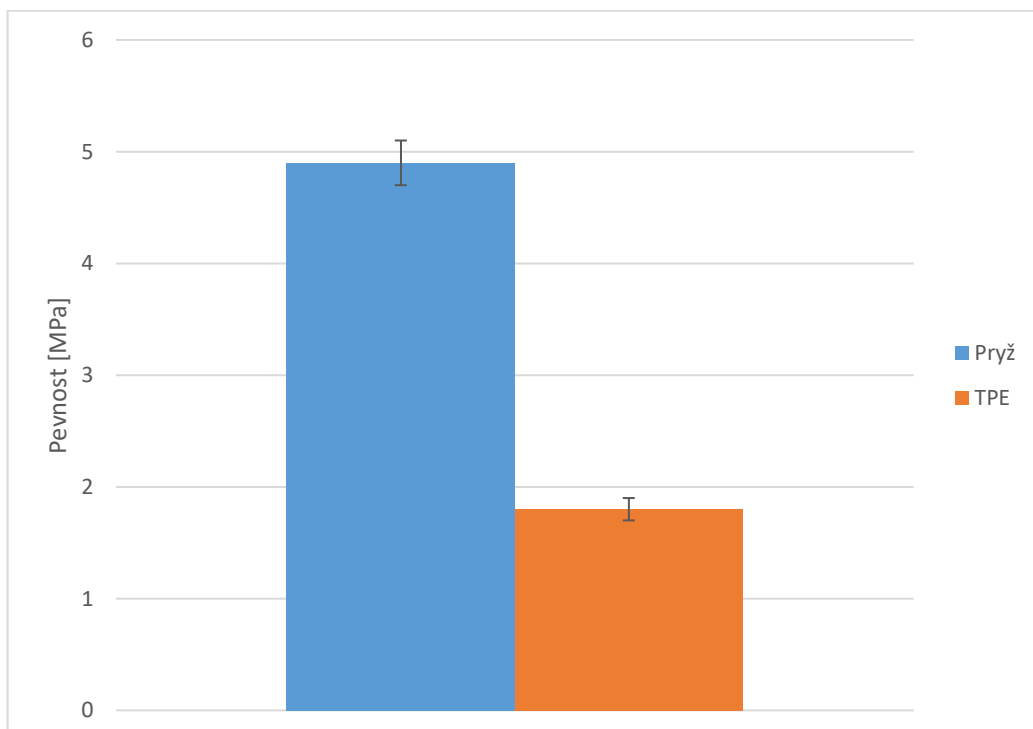
Obr. 30: Srovnání odolnosti proti odírání podešvových materiálů.

### 9.3.4 Stanovení pevnosti v tahu a tažnosti

Pevnost a tažnost se určila dle normy ČSN EN ISO 527 opět na trhacím stroji Shimadzu Autograph AGS-X 5 kN. Zkoušením bylo přetrženo 5 vzorků z každého materiálu při rychlosti posuvu čelistí 200 mm/min.

Tab. 12: Pevnost v tahu podešvových materiálů:

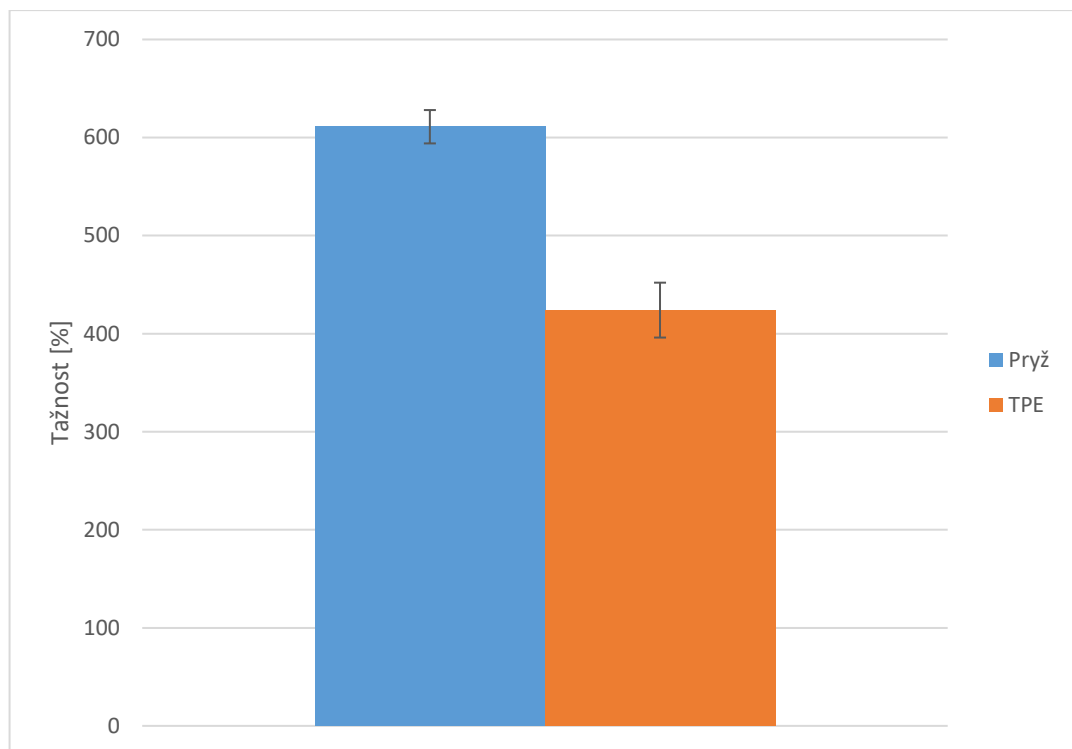
n	Pevnost [MPa]	
	Pryž	TPE
1	4,48	1,68
2	5,09	2,16
3	4,51	2,00
4	5,21	1,69
5	5,32	1,64
<b>Průměr</b>	4,92	1,83
<b>Sm. odchylka</b>	0,4	0,23
<b>Sm. od. průměru</b>	0,17	0,10
<b>Výsledek</b>	<b>4,9 ± 0,2</b>	<b>1,8 ± 0,1</b>



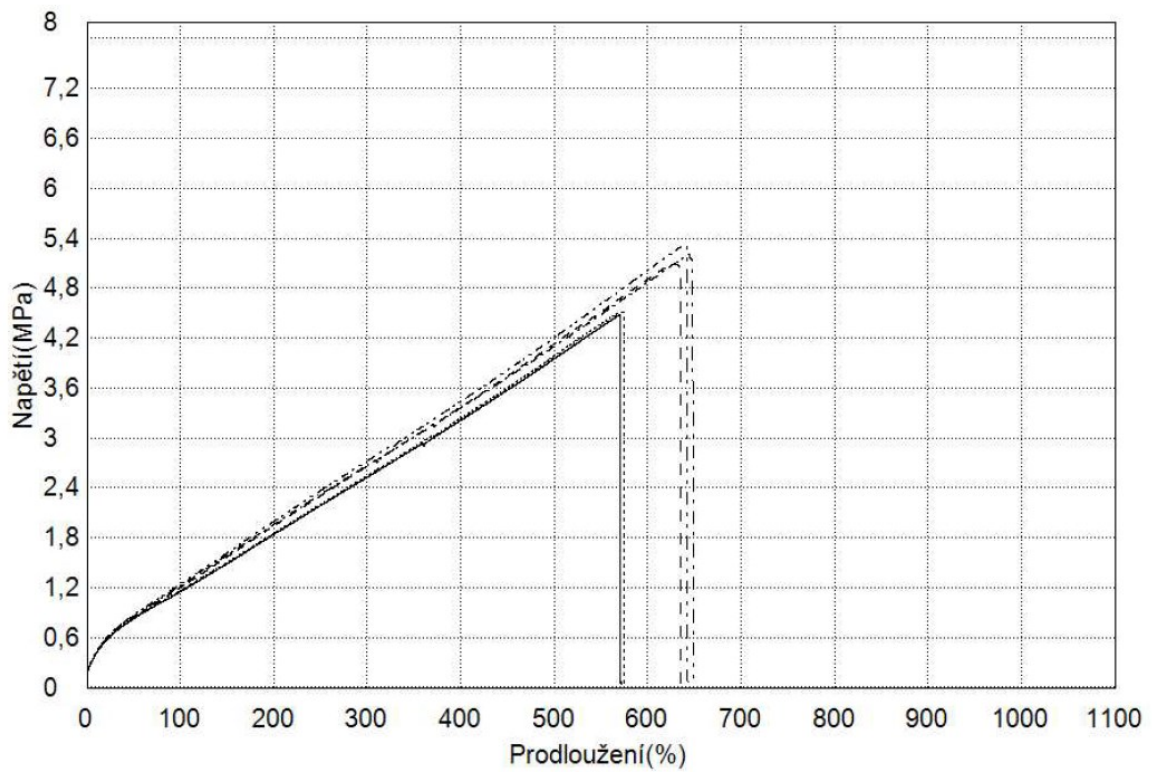
Obr. 31: Srovnání pevnosti v tahu podešvových materiálů.

Tab. 13: Tažnost podešvových materiálů:

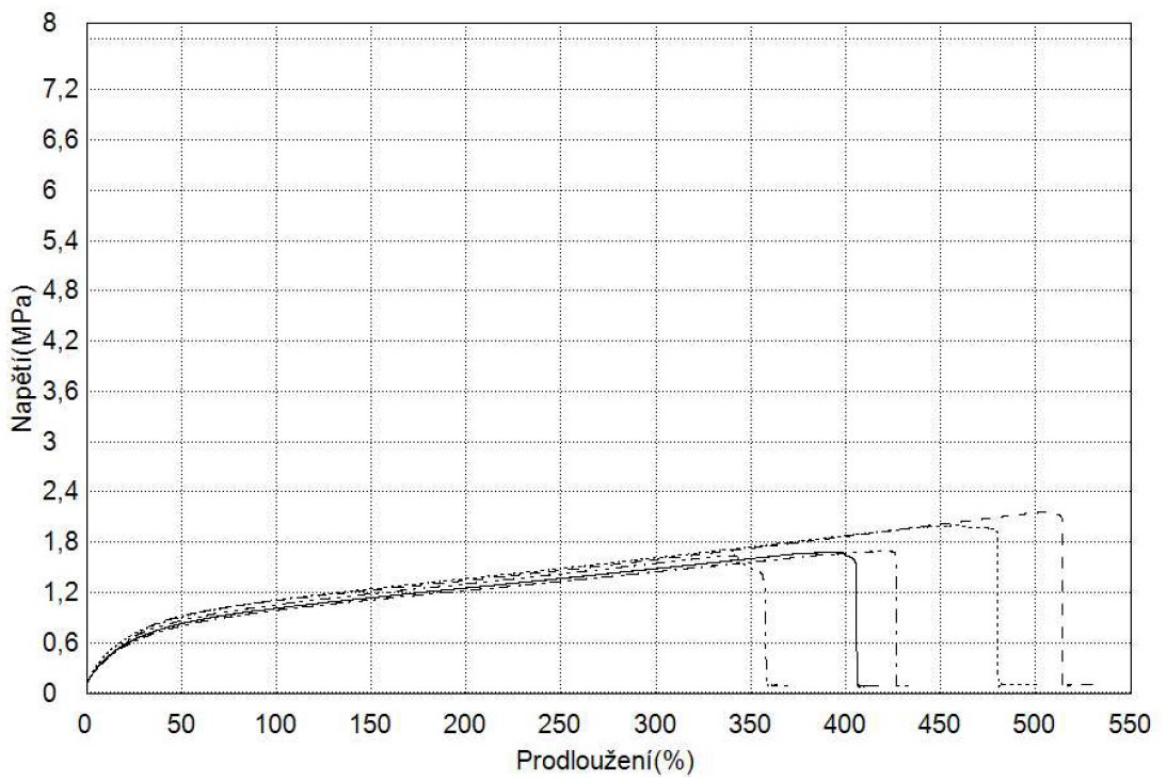
n	Tažnost [%]	
	Pryž	TPE
1	570,13	392,54
2	628,54	505,79
3	572,21	458,54
4	644,13	419,71
5	640,62	341,54
<b>Průměr</b>	611,13	423,62
<b>Sm. odchylka</b>	36,94	62,63
<b>Sm. od. průměru</b>	16,52	28,01
<b>Výsledek</b>	<b>611 ± 17</b>	<b>424 ± 28</b>



Obr. 32: Srovnání tažnosti podešvových materiálů.



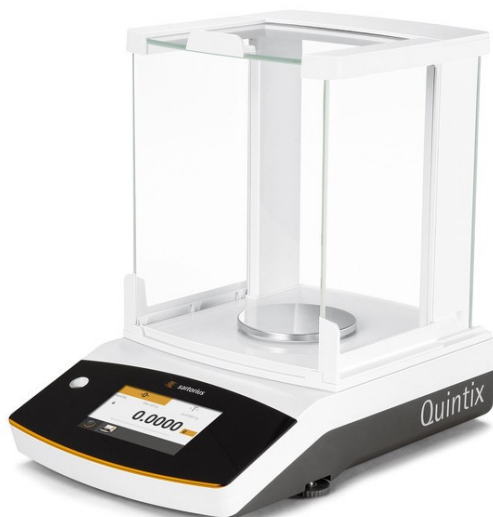
Obr. 33: Tahové křivky pryže na podešve.



Obr. 34: Tahové křivky TPE na podešve.

### 9.3.5 Stanovení hustoty

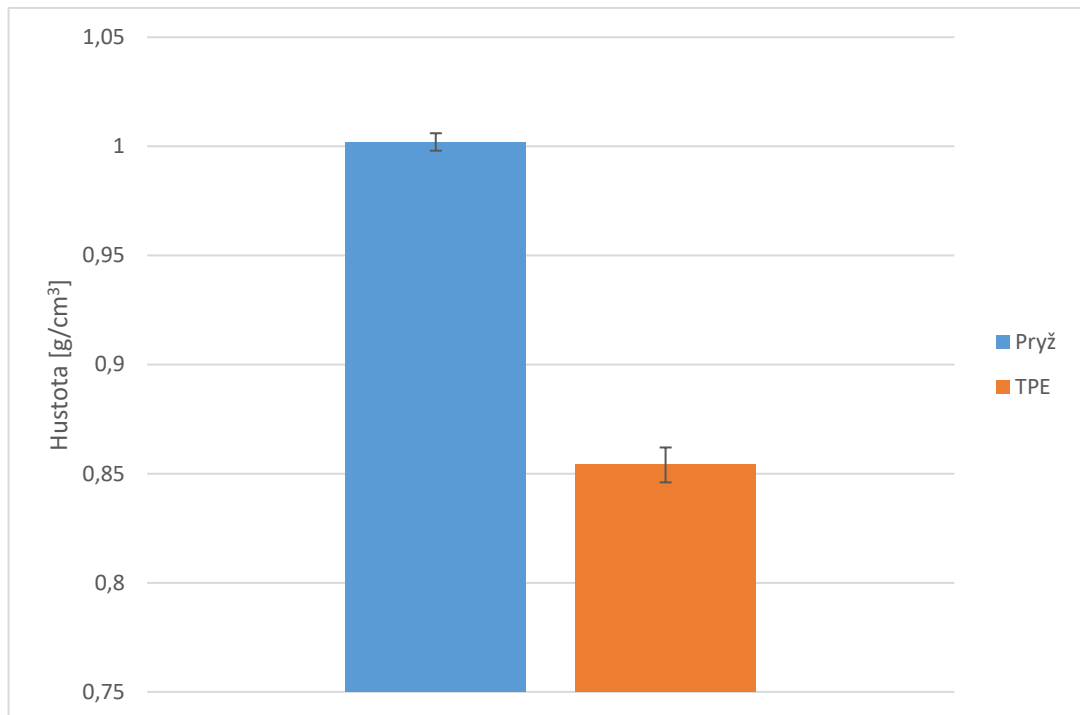
Průběh stanovení hustoty popisuje norma ČSN EN ISO 1183-1. K určení hustoty se využilo Archimédova zákona, analytických vah Sartorius Quintix 224-1CEU s přesností a rozlišitelností 0,0001 g a se setem pro měření hustoty. Vzorky byly váženy na vzduchu a následně v ethanolu o hustotě 0,7992 kg/cm<sup>3</sup>.



Obr. 35: Analytické váhy Sartorius Quintix 224-1CEU. [28]

Tab. 14: Hustota podešvových materiálů:

n	Hustota [g/cm <sup>3</sup> ]	
	Pryž	TPE
1	1,014	0,867
2	0,995	0,895
3	0,998	0,842
4	1,014	0,818
5	1,010	0,828
6	0,986	0,851
7	1,008	0,857
8	1,001	0,865
9	1,015	0,887
10	0,979	0,832
<b>Průměr</b>	1,0020	0,8542
<b>Sm. odchylka</b>	0,0125	0,0251
<b>Sm. od. průměru</b>	0,0040	0,0079
<b>Výsledek</b>	<b>1,002 ± 0,004</b>	<b>0,854 ± 0,008</b>



Obr. 36: Srovnání hustot podešvových materiálů.

### 9.3.6 Stanovení odrazové pružnosti

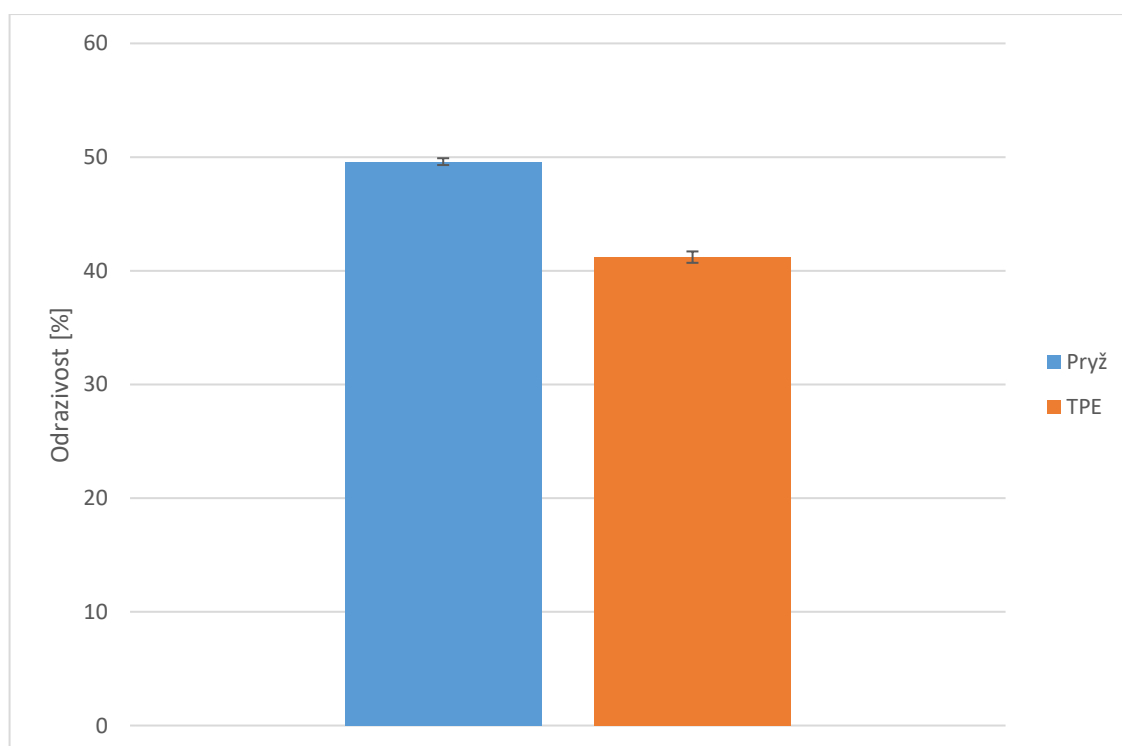
Měření odrazové pružnosti dle definice normy ČSN 62 1480. Testování proběhlo na přístroji typu Schob s rozlišitelností stupnice odrazivosti 2 %. Zkušební tělesa se skládala ze 3 vrstev o celkové tloušťce 12 mm.



Obr. 37: Přístroj pro stanovení odrazové pružnosti typu Schob.

Tab. 15: Odrazová pružnost materiálů na podešve:

n	Odrazivost [%]	
	Pryž	TPE
1	48	42
2	50	38
3	50	40
4	50	42
5	50	42
6	48	42
7	50	40
8	50	42
9	50	42
10	50	42
<b>Průměr</b>	49,6	41,2
<b>Sm. odchylka</b>	0,84	1,40
<b>Sm. od. průměru</b>	0,27	0,44
<b>Výsledek</b>	<b>49,6 ± 0,3</b>	<b>41,2 ± 0,5</b>



Obr. 38: Srovnání odrazové pružnosti materiálů na podešve.



## 9.4 Diskuse a shrnutí výsledků

Příprava kaučukových směsí válcováním je časově náročnější než příprava TPE směsí. Míchání kaučukové směsi trvalo 30 minut, TPE směsi pouze 15 minut. Při lisování je tomu z důvodu delšího chlazení TPE desek na vzduchu naopak. Pryž po vulkanizaci lze okamžitě vyjmout z formy po 13,5 minutách, zatímco než se vylisuje a zafixuje deska z TPE, uběhne 15 minut. U TPE však není nutné před lisováním měřit vulkanizační charakteristiky.

Tab. 16: Shrnutí zjištěných materiálových charakteristik podešvových materiálů:

Materiálová charakteristika	Pryž	TPE
Tvrдость [°ShA]	42,5 ± 0,2	43,5 ± 0,5
Strukturní pevnost [kN/m]	8,6 ± 0,4	8,7 ± 0,2
Odolnost proti odírání [%]	37 ± 1,0	17,2 ± 0,7
Pevnost [MPa]	4,9 ± 0,2	1,8 ± 0,1
Tažnost [%]	611 ± 17	424 ± 28
Hustota [g/cm <sup>3</sup> ]	1,002 ± 0,004	0,854 ± 0,008
Odrazivost [%]	49,6 ± 0,3	41,2 ± 0,5

Oba materiály jsou si při srovnání materiálových charakteristik blízké. Naměřené hodnoty základních parametrů: tvrdosti a strukturní pevnosti jsou srovnatelné. Nejpatrnější rozdíly se tvoří ve výsledcích měření odolnosti proti oděru, pevnosti a hustotě. Nižší tvrdost může být spojena právě s nízkou odolností vůči oděru, kde mají vulkanizáty výhodu chemické sítě. Chemické síťování se v tomto případě u strukturní pevnosti neprokázalo jako výrazná výhoda. Primární TPE materiál se musel výrazně změkčovat, má tedy i nižší pevnost. Výsledky strukturní pevnosti a odolnosti proti oděru lze použít pouze pro srovnání těchto dvou materiálů.

Pryžové podešve budou mít v porovnání s TPE díky vyšší odolnosti vůči oděru a pevnosti delší životnost. Na druhé straně nízká hustota zajistí nízkou hmotnost TPE podešví, což výrazně vylepší komfort při nošení obuvi. Oba materiály jsou k výrobě podešví vhodné. Pro optimalizaci životnosti by mohla být TPE směs doplněna tenkou vrstvou tvrdšího, méně pružného a odolnějšího materiálu na spod podešve. Ten by zde chránil námi připravené TPE proti abrazi a mechanickému poškození, zatímco by si obuv zachovala dobrou tvrdost a odrazivost, jako tomu často je u sportovní obuvi.

## 10 MATERIÁLOVÉ SMĚSI NA ROHOŽE

Příprava i zpracování směsi probíhalo s využitím stejných zařízení a obdobných postupů jako u směsí na podešve.

### 10.1 Příprava kaučukové směsi na rohože

Kaučukovou matricí je přírodní kaučuk SVR3L pocházející z Vietnamu, s vysokou jakostí, čistotou a světlým zbarvením.

Dalšími složkami směsi jsou:

- Stearin reaguje se ZnO, přičemž vzniká stearan zinečnatý a dále působí jako aktivátor vulkanizace.
- Triethanolamin se používá jako aktivátor vulkanizace u směsí plněných křemičitými plnivými a zároveň snižuje jejich viskozitu.
- Vulkanox 4020 plní úlohu antioxidantu, jedná se o 1,2dihydro-2,2,4-trimethylchinolin ve formě černých peciček.
- Oxid vápenatý odstraňuje ze směsi přebytečnou vlhkost.
- Kaolín KKA Ka je minerální plnivo, které zvyšuje pevnost, tvrdost a houževnatost.
- Perkasil KS 408 je křemičitém plnivem. Disponuje velkým měrným povrchem (175 m<sup>2</sup>/g) a jemnými částicemi.
- Hydrogenovaný naftenický olej Nytex N810 působí jako změkčovač, zlepšuje zpracovatelnost, snižuje viskozitu a zvyšuje plasticitu směsi.
- MBT 80 urychluje sirnou vulkanizaci nenasycených kaučuků.
- Síra je vulkanizačním činidlem nenasycených kaučuků.
- DPG 80 funguje jako urychlovač vulkanizace.

### 10.1.1 Navažování surovin

Tab. 17: Receptura kaučukové směsi na rohože:

Druh přísady	Obsah přísad v DSK	Navážka [g]
SVR 3L	100	197,85
Stearin	4	7,91
Triethanolamin	1	1,98
Vulkanox 4020	1	1,98
CaO	4	7,91
Kaolín KKA Ka	30	59,36
Perkasil KS 408	15	29,68
Nytex N810	12,5	24,73
Modř	0,8	1,58
MBT 80	0,8	1,58
Síra	2,5	4,95
ZnO	5	9,89
DPG 80	0,3	0,59
<b>Celkem</b>	<b>176,9</b>	<b>350</b>

### 10.1.2 Válcování

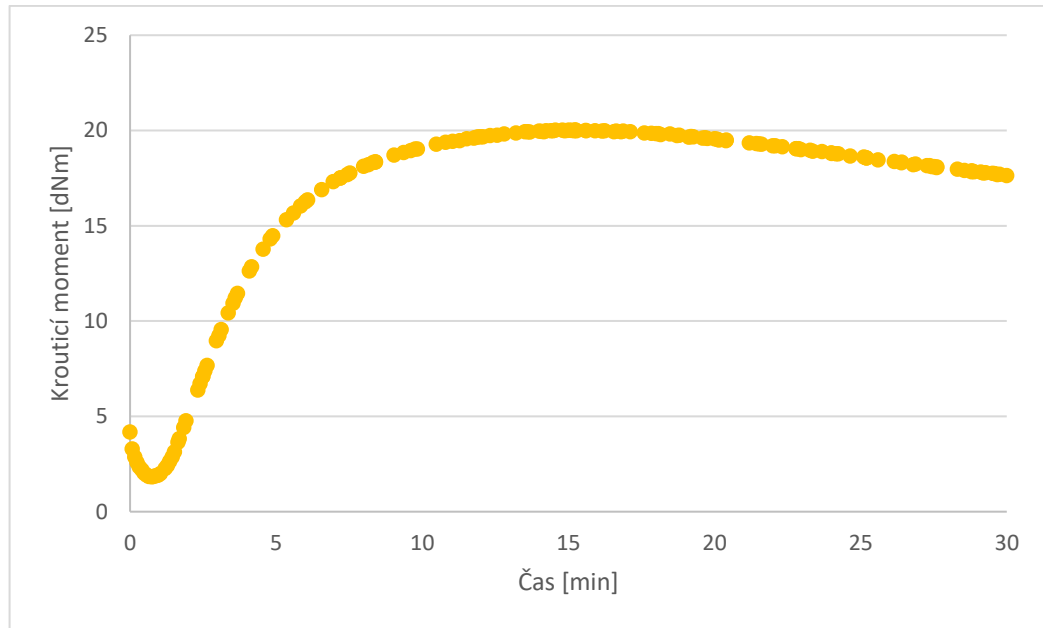
Otáčky válců byly po celý průběh válcování nastaveny na 15 ot/min. Válce se při válcování chladily na 60 °C z důvodu ochrany směsi vůči přehřátí a předčasnému navulkanizování.

Tab. 18: Průběh válcování kaučukové směsi na rohože:

Přísada	Časový interval [min]
kaučuk	0-3
plniva, olej	3-15
pigment, antioxidant	15-17
triethanolamin, stearin, ZnO	17-20
síra, urychlovače, aktivátory	20-24

### 10.1.3 Stanovení vulkanizačních charakteristik

Z vulkanizační křivky je patrné, že po dosažení optima vulkanizace nastává reverze, prostorová síť se trhá a dochází k degradaci pryže.



Obr. 39: Vulkanizační křivka pryže na rohože.

Tab. 19: Podmínky a výsledky měření vulkanizačních charakteristik pryže na rohože:

Teplota měření	150 °C
Čas měření	30 min
$M_L$	1,82 dNm
$M_H$	20,03 dNm
$T_{S2}$	1,69 min
$T_{90}$	8,15 min

#### 10.1.4 Lisování a vulkanizace

Lis se temperoval na teplotu 150 °C. Pro optimální prohřátí 4 mm tloušťky desky z navážené kaučukové náložky se čas zvýšil o 2 minuty. Výsledný čas vulkanizace se rovnal 10 minutám a 9 sekundám.

#### 10.1.5 Vysekávání a lisování zkušebních tělísek

Zkušební tělíska se připravila identicky jako u podešvových materiálů.

## 10.2 Příprava TPE směsi na rohože

U této aplikace bylo rozhodnuto využít různé druhy plniv a vysledovat jejich vliv na vlastnosti směsi.

Receptury jsou dle použitého plniva označeny:

1. TPE 1 - Přepřacovaná tvrdá PUR pěna PRAKTIK systém s. r. o.
2. TPE 2 - Oxid titaničitý Pretiox PÚ 456 Precheza a. s.
3. TPE 3 - Modifikovaný jííl PR/43/1 Synpo a. s.
4. TPE 4 - Nano plnivo ZnO 155/P2 Synpo a. s.
5. TPE 5 - Nano plnivo Cloisite 30 b

Základem směsi je opět lineárně strukturovaný SEBS YH 503. Ke zvýšení pevnosti byl do receptur přidán polypropylen Tipplen H210, který výrazně ovlivňuje i celkovou tvrdost směsi. Pro zpracování polypropylenu se musela zvýšit teplota při válcování i lisování o 10 °C na 170–180 °C. Jako změkčovadlo se osvědčil Catenex T145.

### 10.2.1 Navažování surovin

Tab. 20: Receptury pro TPE směsi na rohože:

Druh přísady	Obsah přísady v jednotlivých recepturách [%]				
	TPE 1	TPE 2	TPE 3	TPE 4	TPE 5
SEBS YH 503	34	30	30	30	30
Catenex T145	46	41	40,5	41	44
Tipplen H210	10	9	9,5	9	8
Přepřacovaná PUR pěna	10	-	-	-	-
Oxid titaničitý	-	20	-	-	-
Modifikovaný jííl	-	-	20	-	-
Oxid zinečnatý	-	-	-	20	-
Cloisite 30 b	-	-	-	-	18
Celkem	100	100	100	100	100

### 10.2.2 Válcování

Zadní válec se vytápěl na teplotu 180 °C, přední válec na 170 °C. Otáčky se pro oba válce nastavili shodně na 7 ot/min.

Tab. 21: Průběh válcování TPE na rohože:

Operace	Časový interval [min]				
	TPE 1	TPE 2	TPE 3	TPE 4	TPE 5
Plastikace	0-3	0-2	0-3,2	0-2,8	0-2,5
Míchání a homogenizace	3-8	2-7,4	3,2-7,75	2,8-7,5	2,5-7,5
Ukončení válcování	9	8,0	8	8	8

### 10.2.3 Lisování

Lisování probíhalo při teplotě 180 °C. Hmotnost náloží se lišila z důvodu odlišných měrných hmotností jednotlivých směsí.

Tab. 22: Navážky lisovaných náloží:

Směs	Hmotnost náložé [g]
TPE 1	60
TPE 2	70
TPE 3	65
TPE 4	70
TPE 5	65

Tab. 23: Průběh lisování TPE na rohože:

Lisovací operace	Časový interval [min]
Naplnění formy, předehřev	0-1
Zalisování	1-2
Uvolnění lisovacího tlaku, odplynování	2-2,5
Zalisování s pneumatickým dotlakem	2,5-5
Otevření, vyjmutí formy	5-6
Chlazení	6-16

### 10.3 Měření materiálových charakteristik a srovnání směsí na rohože

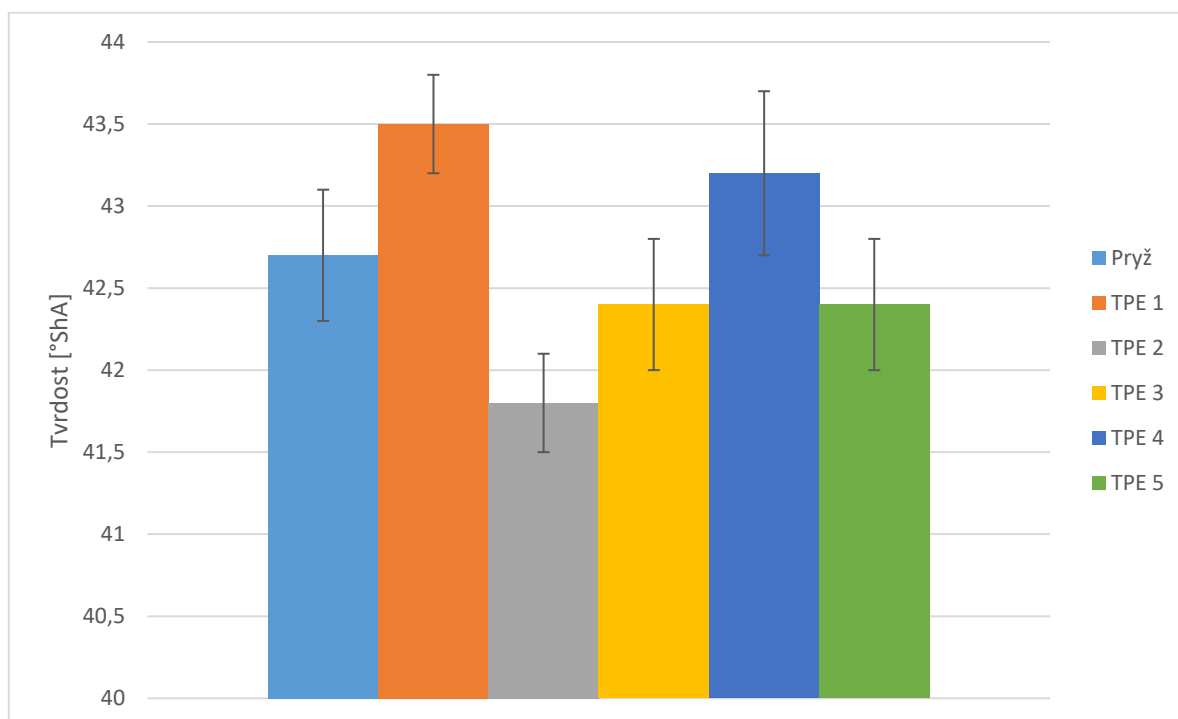
Hlavním ukazatelem srovnání vlastností navržených materiálů na rohože je tvrdost, dále se přihlíželo na strukturní pevnost, pevnost v tahu, odolnost vůči oděru, tažnost, hustotu a odrazovou pružnost.

Vzorky byly před každou zkouškou kondicionovány v souladu se ČSN EN ISO 291 po dobu 24 hodin za teploty 23 °C a relativní vlhkosti 40-60 %.

## 10.3.1 Stanovení tvrdosti vtačováním hrotu tvrdoměru

Tab. 24: Tvrdost materiálů na rohože:

n	Tvrdost [°ShA]					
	Pryž	TPE 1	TPE 2	TPE 3	TPE 4	TPE 5
1	42,6	44,1	42,3	42,5	42,8	41,7
2	43,5	42,2	41,7	42,8	43,4	41,6
3	42,8	43,2	42,8	43,5	42,5	42,6
4	41,1	42,8	41,2	42,1	41,0	42,4
5	43,3	42,8	40,7	42,4	45,3	41,3
6	43,9	43,1	42,2	44,1	44,9	43,9
7	42,5	44,8	41,6	42,6	43,0	41,7
8	43,6	43,7	42,7	41,9	42,5	42,3
9	41,0	43,8	41,3	41,5	44,0	44,3
10	43,1	44,3	41,5	40,4	42,2	42,2
<b>Průměr</b>	42,74	43,48	41,80	42,38	43,16	42,40
<b>Sm. odchylka</b>	0,99	0,80	0,68	1,03	1,29	0,99
<b>Sm. od. průměru</b>	0,31	0,25	0,22	0,32	0,41	0,31
<b>Výsledek</b>	<b>42,7 ± 0,4</b>	<b>43,5 ± 0,3</b>	<b>41,8 ± 0,3</b>	<b>42,4 ± 0,4</b>	<b>43,2 ± 0,5</b>	<b>42,4 ± 0,4</b>

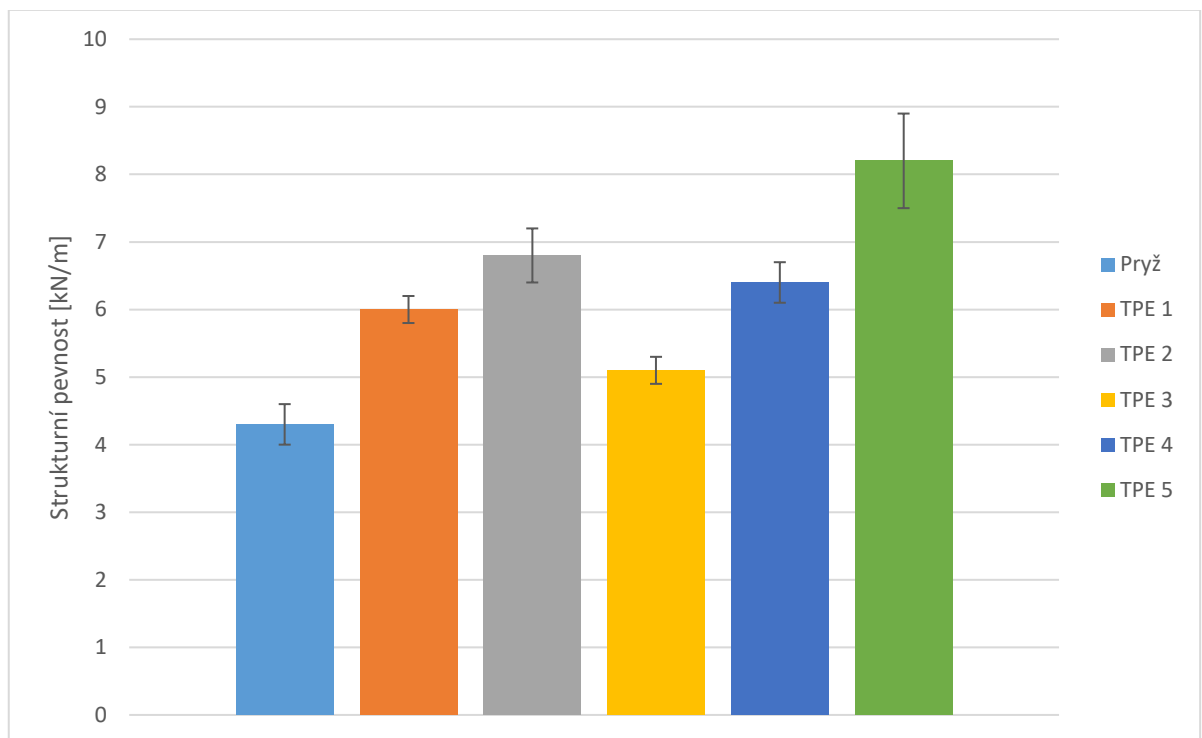


Obr. 40: Srovnání tvrdostí materiálů na rohože.

## 10.3.2 Stanovení strukturní pevnosti

Tab. 25: Strukturní pevnost materiálů na rohože:

n	Strukturní pevnost [kN/m]					
	Pryž	TPE 1	TPE 2	TPE 3	TPE 4	TPE 5
1	5,14	6,10	6,78	5,65	6,61	8,24
2	3,63	6,48	6,28	4,85	7,00	7,83
3	4,10	5,97	6,06	4,72	6,11	10,17
4	4,65	5,69	8,09	5,36	5,76	8,52
5	3,80	5,61	6,96	4,69	6,44	6,36
<b>Průměr</b>	4,26	5,97	6,83	5,05	6,38	8,22
<b>Medián</b>	4,10	5,97	6,78	4,85	6,44	8,24
<b>Sm. odchylka</b>	0,62	0,35	0,79	0,43	0,47	1,37
<b>Sm. od. průměru</b>	0,28	0,16	0,35	0,19	0,21	0,61
<b>Výsledek</b>	<b>4,3 ± 0,3</b>	<b>6,0 ± 0,2</b>	<b>6,8 ± 0,4</b>	<b>5,1 ± 0,2</b>	<b>6,4 ± 0,3</b>	<b>8,2 ± 0,7</b>



Obr. 41: Srovnání strukturní pevnosti materiálů na rohože.



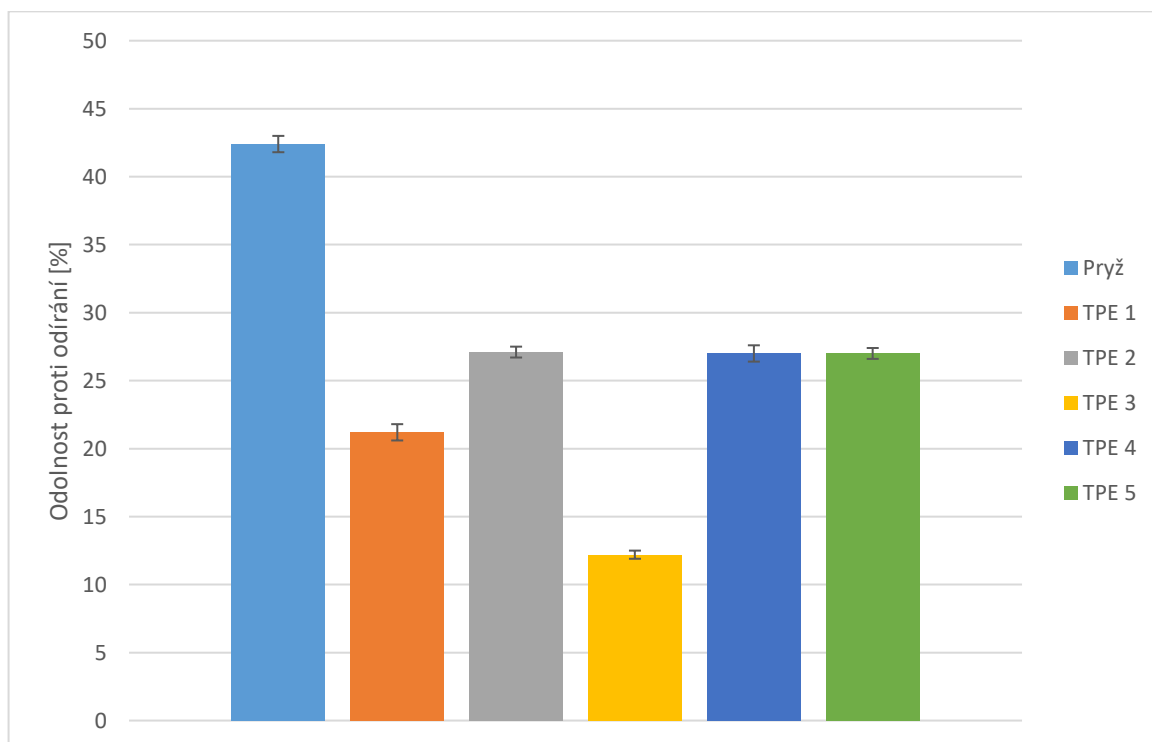
## 10.3.3 Stanovení odolnosti proti oděru

Tab. 26: Změřené hodnoty pro stanovení odolnosti proti oděru materiálů na rohože:

n		Výchozí hmotnost H <sub>1</sub> [g]	Konečná hmotnost H <sub>2</sub> [g]	Hustota tělesa [g/cm <sup>3</sup> ]	Hmotnostní úbytek [g]	Objemový úbytek [cm <sup>3</sup> ]
Standard		1,7740	1,7269	1,2900	0,0471	0,0365
Přůž	1	2,2688	2,1655	1,1770	0,1033	0,0878
	2	2,3207	2,2180	1,1770	0,1027	0,0873
	3	2,1090	2,0109	1,1770	0,0981	0,0833
TPE 1	1	2,1061	1,9547	0,9100	0,1514	0,1664
	2	2,1341	1,9824	0,9100	0,1517	0,1667
	3	2,2395	2,0711	0,9100	0,1684	0,1851
TPE 2	1	2,3723	2,2363	1,0450	0,1360	0,1301
	2	2,3783	2,2342	1,0450	0,1441	0,1379
	3	2,3568	2,2147	1,0450	0,1421	0,1360
TPE 3	1	2,1669	1,8803	0,9660	0,2866	0,2967
	2	2,1705	1,8912	0,9660	0,2793	0,2891
	3	2,1531	1,8526	0,9660	0,3005	0,3111
TPE 4	1	2,3827	2,2401	1,0570	0,1426	0,1349
	2	2,3550	2,2185	1,0570	0,1365	0,1291
	3	2,3951	2,2460	1,0570	0,1491	0,1411
TPE 5	1	2,2042	2,0779	0,9730	0,1263	0,1298
	2	2,2128	2,0786	0,9730	0,1342	0,1379
	3	2,2061	2,0749	0,9730	0,1312	0,1348

Tab. 27: Výsledná odolnost proti odírání materiálů na rohože:

n		Odolnost proti odírání [%]	Průměr	Sm. odchylka	Sm. od. průměru	Výsledek
Pryž	1	41,6013	42,4174	0,9872	0,5700	<b>(42,4 ± 0,6) %</b>
	2	41,8444				
	3	43,8065				
TPE 1	1	21,9456	21,1926	1,0343	0,5971	<b>(21,2 ± 0,6) %</b>
	2	21,9022				
	3	19,7302				
TPE 2	1	28,0549	27,1278	0,6730	0,3885	<b>(27,1 ± 0,4) %</b>
	2	26,4779				
	3	26,8506				
TPE 3	1	12,3064	12,2239	0,3684	0,2127	<b>(12,2 ± 0,3) %</b>
	2	12,6281				
	3	11,7372				
TPE 4	1	27,0637	27,0735	0,9754	0,5632	<b>(27,0 ± 0,6) %</b>
	2	28,2731				
	3	25,8838				
TPE 5	1	28,1281	27,2260	0,6841	0,3950	<b>(27,2 ± 0,4) %</b>
	2	26,4723				
	3	27,0776				

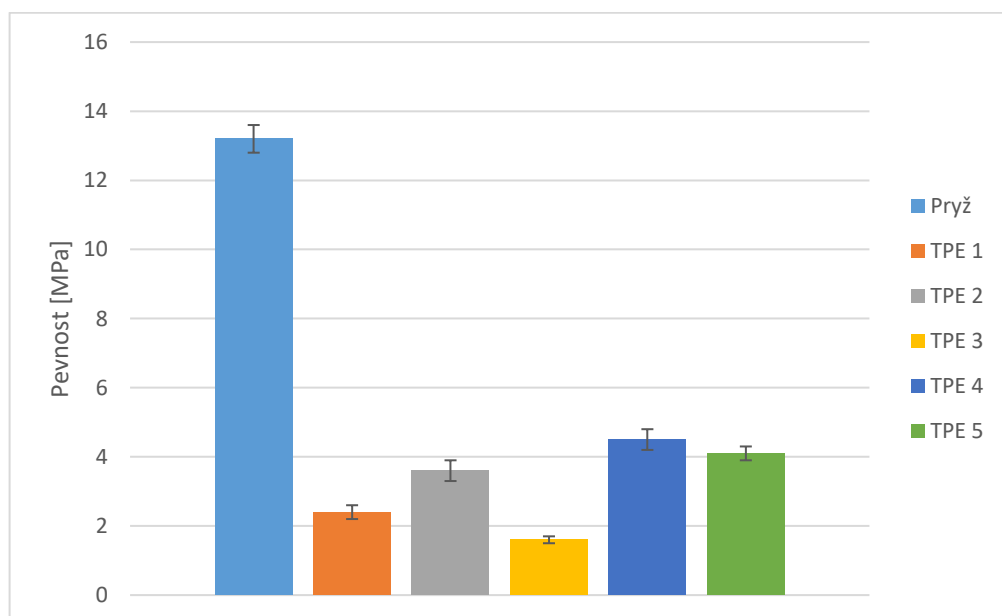


Obr. 42: Srovnání odolnosti proti odírání podešvových materiálů.

## 10.3.4 Stanovení pevnosti a tažnosti

Tab. 28: Pevnost v tahu materiálů na rohože:

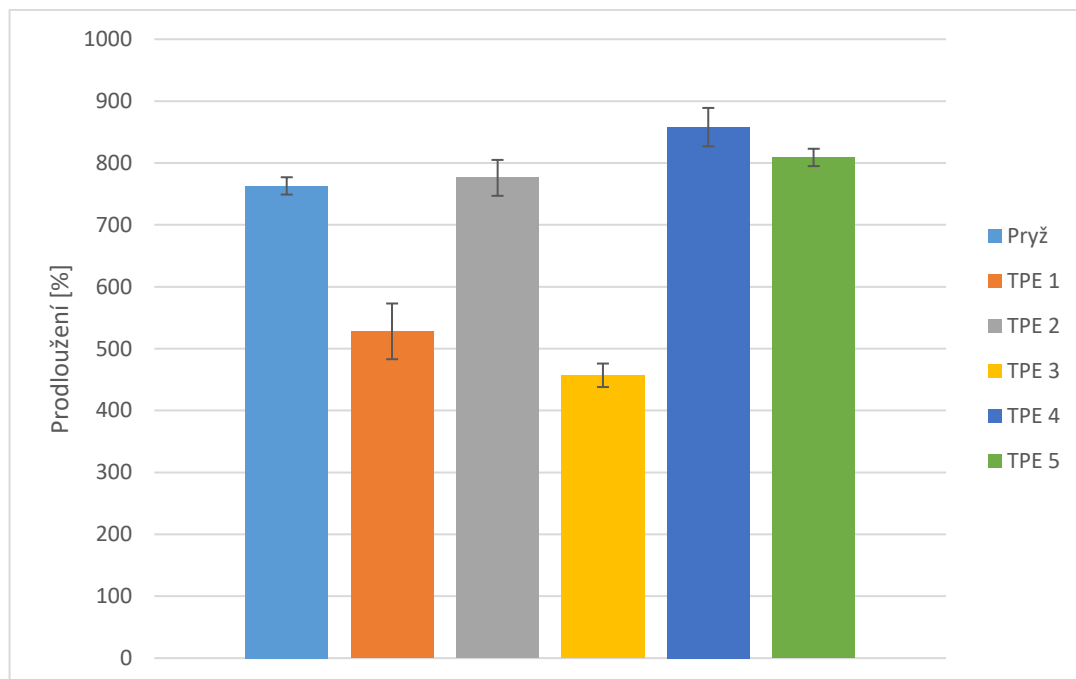
n	Pevnost [MPa]					
	Pryž	TPE 1	TPE 2	TPE 3	TPE 4	TPE 5
1	14,43	2,30	3,07	1,72	5,04	4,02
2	12,85	1,84	3,39	1,55	4,00	4,44
3	13,05	2,90	3,30	1,75	4,83	4,20
4	12,08	2,70	4,07	1,56	4,77	3,52
5	13,64	2,35	4,10	1,42	3,94	4,38
<b>Průměr</b>	13,21	2,42	3,59	1,60	4,52	4,11
<b>Sm. odchylka</b>	0,88	0,41	0,47	0,14	0,51	0,37
<b>Sm. od. průměru</b>	0,39	0,18	0,21	0,06	0,23	0,17
<b>Výsledek</b>	<b>13,2 ± 0,4</b>	<b>2,4 ± 0,2</b>	<b>3,6 ± 0,3</b>	<b>1,6 ± 0,1</b>	<b>4,5 ± 0,3</b>	<b>4,1 ± 0,2</b>



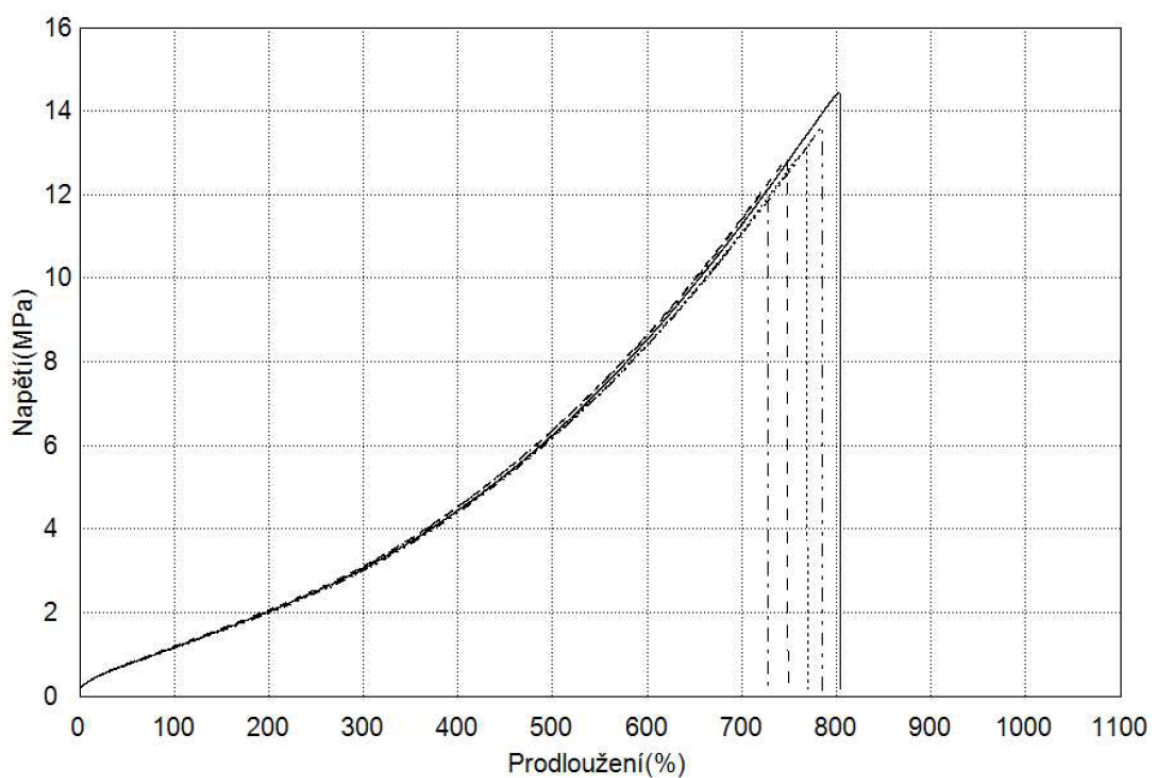
Obr. 43: Srovnání pevnosti v tahu materiálů na rohože.

Tab. 29: Tažnost materiálů na rohože:

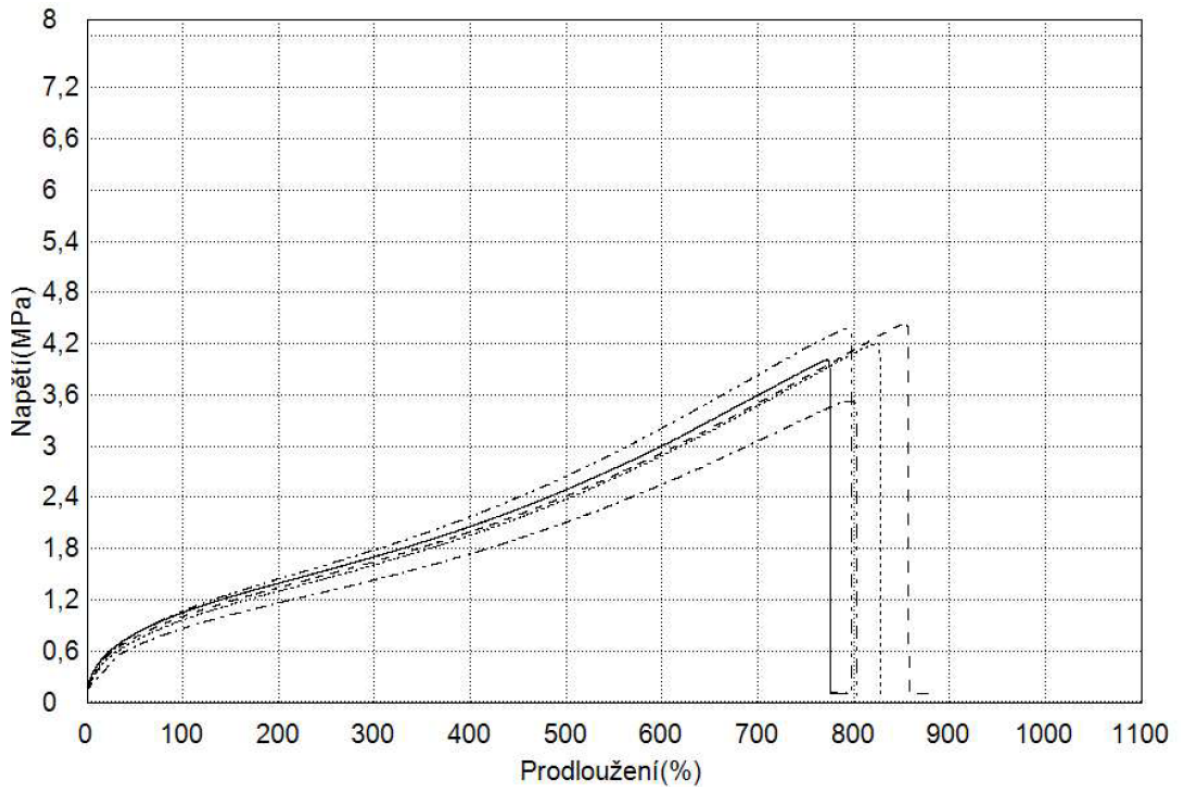
n	Tažnost [%]					
	Pryž	TPE 1	TPE 2	TPE 3	TPE 4	TPE 5
1	802,63	505,21	709,46	476,71	918,04	773,13
2	747,21	377,63	760,54	432,71	800,29	853,38
3	767,63	639,88	726,54	511,13	909,63	824,79
4	724,88	589,21	847,79	456,88	893,79	798,38
5	784,54	526,38	835,86	405,54	766,21	795,13
<b>Průměr</b>	765,38	527,66	776,04	456,59	857,59	808,96
<b>Sm. odchylka</b>	30,54	99,24	62,95	40,48	69,47	30,87
<b>Sm. od. průměru</b>	13,66	44,38	28,15	18,11	31,07	13,80
<b>Výsledek</b>	<b>765 ± 14</b>	<b>528 ± 45</b>	<b>776 ± 29</b>	<b>457 ± 19</b>	<b>858 ± 31</b>	<b>809 ± 14</b>



Obr. 44: Srovnání tažnosti materiálů na rohože.



Obr. 45: Tahové křivky pryže na rohože.

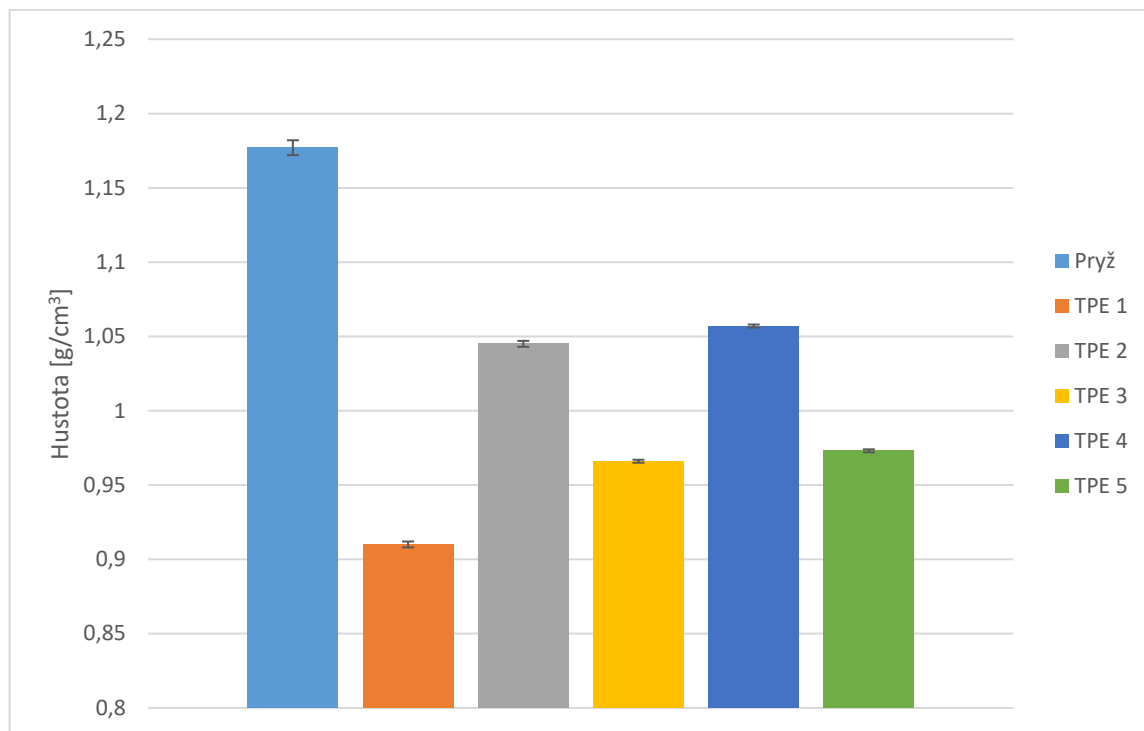


Obr. 46: Tahové křivky TPE 5 na rohože.

### 10.3.5 Stanovení hustoty

Tab. 30: Hustota materiálů na rohože:

n	Hustota [g/cm <sup>3</sup> ]					
	Pryž	TPE 1	TPE 2	TPE 3	TPE 4	TPE 5
1	1,162	0,907	1,047	0,966	1,056	0,972
2	1,191	0,917	1,04	0,965	1,065	0,973
3	1,186	0,909	1,045	0,968	1,059	0,971
4	1,181	0,908	1,041	0,965	1,055	0,975
5	1,167	0,909	1,045	0,965	1,055	0,973
6	1,203	0,911	1,048	0,967	1,056	0,969
7	1,171	0,907	1,050	0,971	1,056	0,972
8	1,160	0,914	1,047	0,966	1,056	0,974
9	1,162	0,909	1,049	0,969	1,057	0,977
10	1,187	0,906	1,039	0,962	1,058	0,972
<b>Průměr</b>	1,1770	0,9097	1,0451	0,9664	1,0573	0,9728
<b>Sm. odchylka</b>	0,0147	0,0034	0,0039	0,0025	0,0030	0,0022
<b>Sm. od. průměru</b>	0,0046	0,0011	0,0012	0,0008	0,0009	0,0007
<b>Výsledek</b>	<b>1,177</b>	<b>0,910</b>	<b>1,045</b>	<b>0,966</b>	<b>1,057</b>	<b>0,973</b>
	±	±	±	±	±	±
	<b>0,005</b>	<b>0,002</b>	<b>0,002</b>	<b>0,001</b>	<b>0,001</b>	<b>0,001</b>

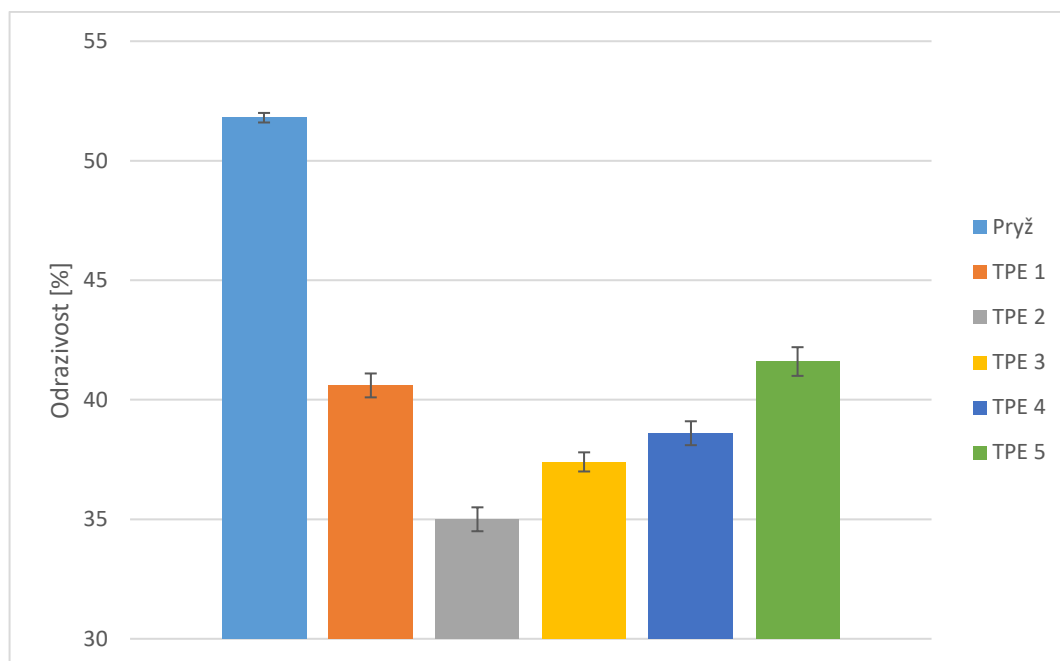


Obr. 47: Srovnání hustoty materiálů na rohože.

### 10.3.6 Stanovení odrazové pružnosti

Tab. 31: Odrazová pružnost materiálů na rohože:

n	Odrazivost [%]					
	Pryž	TPE 1	TPE 2	TPE 3	TPE 4	TPE 5
1	50	38	34	36	36	40
2	52	40	34	36	38	38
3	52	40	34	36	38	40
4	52	40	34	38	38	42
5	52	40	34	38	40	42
6	52	42	34	38	40	42
7	52	42	36	38	38	42
8	52	42	38	38	38	44
9	52	42	36	38	40	42
10	52	40	36	38	40	44
<b>Průměr</b>	51,80	40,60	35,00	37,40	38,60	41,60
<b>Sm. odchylka</b>	0,63	1,35	1,41	0,97	1,35	1,84
<b>Sm. od. průměru</b>	0,20	0,43	0,45	0,31	0,43	0,58
<b>Výsledek</b>	<b>51,8 ± 0,2</b>	<b>40,6 ± 0,5</b>	<b>35,0 ± 0,5</b>	<b>37,4 ± 0,4</b>	<b>38,6 ± 0,5</b>	<b>41,6 ± 0,6</b>



Obr. 48: Srovnání odrazové pružnosti materiálů na rohože.

#### 10.4 Diskuse a shrnutí výsledků

Časově náročnější bylo opět válcování kaučukových směsí, které trvalo 24 minut. Válcování TPE směsí nepřekročilo 10 minut. Kvůli použití polypropylenů se zvýšila teplota válců při míchání TPE směsí na 180 °C, míchaná směs se více lepila a zpracovávala se obtížněji než TPE na podešve, byla také náchylnější k degradaci při příliš dlouhém válcování.

Kratší lisovací cyklus mají pryžové materiály a to 10 minut a 9 sekund, na druhé straně je TPE s časem lisovacího cyklu 16 minut.

Tab. 32: Shrnutí zjištěných materiálových charakteristik materiálů na rohože:

Materiálová charakteristika	Pryž	TPE 1	TPE 2	TPE 3	TPE 4	TPE 5
Tvrdość [°ShA]	42,7 ± 0,4	43,5 ± 0,3	41,8 ± 0,3	42,4 ± 0,4	43,2 ± 0,5	42,4 ± 0,4
Strukturní pevnost [kN/m]	4,3 ± 0,3	6,0 ± 0,2	6,8 ± 0,4	5,1 ± 0,2	6,4 ± 0,3	8,2 ± 0,7
Odolnost proti odírání [%]	42,4 ± 0,6	21,2 ± 0,6	27,1 ± 0,4	12,2 ± 0,3	27,0 ± 0,6	27,2 ± 0,4
Pevnost v tahu [MPa]	13,2 ± 0,4	2,4 ± 0,2	3,6 ± 0,3	1,6 ± 0,1	4,5 ± 0,3	4,1 ± 0,2
Tažnost [%]	765 ± 14	528 ± 45	776 ± 29	457 ± 19	858 ± 31	809 ± 14
Hustota [g/cm <sup>3</sup> ]	1,177 ± 0,005	0,910 ± 0,002	1,045 ± 0,002	0,966 ± 0,001	1,057 ± 0,001	0,973 ± 0,001
Odrazivost [%]	51,8 ± 0,2	40,6 ± 0,5	35,0 ± 0,5	37,4 ± 0,4	38,6 ± 0,5	41,6 ± 0,6

Výsledky strukturní pevnosti a odolnosti proti oděru lze použít pouze pro srovnání těchto materiálů.

Nejdůležitějším aspektem komfortu při činnostech ve stoje je tvrdost podložky, proto byla tvrdost hlavním kritériem a u všech připravených materiálů se pohybovala v rozmezí 40–45 °ShA. Slabší výsledky vykazuje pryž pouze ve strukturní pevnosti, jinak výrazně předčí materiály z TPE v odolnosti proti oděru i v pevnosti v tahu. Měkké materiály mají obecně vyšší předpoklady k nízké odolnosti vůči oděru. Nižší hodnoty pevnosti u TPE mohou být přičteny vysokému obsahu změkčovadla. Výsledky naznačují delší životní cyklus u pryžových rohoží.

Plniva mají výrazný vliv na celkové chování materiálu. Nejvýrazněji ovlivnila celkovou pevnost a tažnost směsí, hustotu a mírně zvyšovala tvrdost.

Nano plniva ZnO a Cloisite 30 B přispívala k pevnosti v největší míře. Receptury s nano plnivými tedy obsahovaly méně polypropylenu, a přesto vykazovali výborné mechanické vlastnosti.

Obzvláště se musela polypropylenem zpevnit směs plněná přepracovanou PUR pěnou, což se projevilo i v obsahu použitého změkčovadla tak, aby se dodržela tvrdost. Koncentrace plniva je pouhých 10 %, protože při vyšším obsahu se vlastnosti směsi razantně zhoršují. V plnivu se nacházely i částice nečistot a různých kovů, při zpracování tak může dojít i k poškození povrchu válců.

Jako velmi vhodné plnivo ve spojení s TPE se projevil oxid titaničitý, který kromě mechanických vlastností dodal směsi i hezké vizuální vlastnosti, což by se s jistotou dalo využít především v jiných aplikacích než u rohoží.

Modifikovaný jííl skončil z hlediska mechanických vlastností ve srovnání s ostatními materiály až na chvostu. Lze předpokládat, že v menší koncentraci by výsledná směs dokázala dosáhnout ostatní TPE, zvýšily by se však cenové náklady na směs.



## ZÁVĚR

Cílem práce bylo připravit materiály na bázi TPE se schopností nahradit pryž v oblasti výroby rohoží a podešví obuvi. Nejdříve se připravily pryžové materiály, které budou sloužit ke srovnání s recepturami obsahující termoplastické elastomery. Následně se změřily základní materiálové vlastnosti připravených pryžových materiálů a navrhly se receptury pro TPE směsi, které se upravovaly, dokud neměly s pryžovými materiály srovnatelnou tvrdost. Mezi další vybraná kritéria nastiňující, jak se budou materiály ve finálních aplikacích chovat, patřila strukturní pevnost, pevnost v tahu, odolnost vůči oděru, hustota a odrazová pružnost. Obecně vykazovaly TPE směsi vyšší hodnoty strukturní pevnosti a nižší hustotu. Pryž prokázala výrazně lepší výsledky v pevnosti v tahu, odolnosti vůči oděru a mírně vyšší byly i hodnoty odrazivosti.

Proces přípravy pryžových materiálů byl ve srovnání s TPE směsmi složitější i časově náročnější. Válcování pryže trvá trojnásobně delší dobu než válcování TPE směsí. U lisování pryže odpadá nutnost chlazení výlisku, čímž se vyhneme časově nejnáročnější lisovací operaci, lisování tak probíhá kratší dobu než lisování TPE, před vulkanizací se však musí zjišťovat vulkanizační charakteristiky.

Připravené TPE směsi na podešve lze za tímto účelem využít za cenu předpokládané nižší životnosti oproti pryžovým materiálům kvůli nižší pevnosti a odolnosti vůči oděru. TPE ale nabízejí nižší hustotu a dobrou strukturní pevnost, což je ukazatelem pro nižší hmotnost a vyšší odolnosti vůči šíření trhlin. Optimální aplikace podešvového TPE materiálu by mohla být doplněna o tenkou vrstvu tvrdšího a odolnějšího materiálu na spod podešve, který je schopen ochránit námi připravené TPE proti poškození, zatímco obuv si stále zachová dobrou tvrdost, hmotnost i odrazivost.

V oblasti rohoží je nejdůležitějším kritériem tvrdost, která výrazně ovlivňuje bezpečnost a pohodlí při činnostech ve stoje. V TPE recepturách se použily různé druhy plniv: PUR recyklát, anorganická plniva a nano plniva. Bylo vysledováno, že obsah plniv ovlivňoval pevnost a lehce i tvrdost materiálu. Tvrdost všech navržených materiálů se pohybuje přibližně v rozmezí 40-45 °ShA. Pevnost pryže zde výrazně převyšuje pevnost TPE, u rohoží ale tato vlastnost není příliš důležitá. Všechny připravené materiály tedy jsou pro tuto aplikaci vhodné.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] HANULÍK, Radomil. Speciální technologie: zhotovování pryžových polotovarů a výrobků: učebnice pro třetí ročník oboru Zpracování usní, plastů a pryže - zpracovatelské technologie (plast, pryž). Díl II. [Zlín]: [Radomil Hanulík], 2006, 135 s. ISBN
- [2] DROBNY, Jiri George. Handbook of Thermoplastic Elastomers. 2nd ed. Burlington: Elsevier Science, 2014, 1 online zdroj (465 pages). Plastics Design Library. ISBN 9780323221689. Dostupné také z:  
[https://proxy.k.utb.cz/login?url=http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpHTEE0001/handbook\\_of\\_thermoplastic\\_elastomers\\_2nd\\_edition](https://proxy.k.utb.cz/login?url=http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpHTEE0001/handbook_of_thermoplastic_elastomers_2nd_edition)
- [3] BROWN, Roger. Physical testing of rubber. 4th ed. New York, NY: Springer, 2006, viii, 387 s. ISBN 0387282866. Dostupné také z:  
<http://www.loc.gov/catdir/enhancements/fy0663/2005054057-d.html>
- [4] BROWN, Roger, ed. Handbook of polymer testing: physical methods. New York: Marcel Dekker, [1999], x, 845 s. Plastics engineering. ISBN 0824701712.
- [5] BLAŽEJ, Anton a Eva POKLUDOVÁ. Polyméry v kožiarskom, obuvníckom a galanternom priemysle. Bratislava: Alfa, 1980, 361 s. Edícia literatúry pre spotrebný priemysel.
- [6] MARCÍN, Jiří. Příprava gumárenských směsí. Praha: SNTL, 1961, 138 s. Knižnice dělníka v chemickém průmyslu.
- [7] MAŇAS, Miroslav, František TOMIS a Josef HELŠTÝN. *Výrobní stroje a zařízení: gumárenské a plastikářské stroje*. Díl 2. Brno: VUT, 1990, 199 s. ISBN 802140213X.
- [8] HANULÍK, Radomil. Speciální technologie: zhotovování pryžových polotovarů a výrobků: učebnice pro třetí ročník oboru Zpracování usní, plastů a pryže - zpracovatelské technologie (plast, pryž). Díl I. [Zlín]: [Radomil Hanulík], 2006, 105 s. ISBN
- [9] DUCHÁČEK, Vratislav. Přírodní a syntetické kaučuky, termoplastické elastomery. Zlín: Česká společnost průmyslové chemie, místní pobočka Gumárenská skupina Zlín, 2006, 158 s. ISBN 8002017846.
- [10] LENFELD, Petr. [online] Liberec. Technická univerzita Liberec. Lisovací cyklus. [cit. 13.5.2021]. Dostupné z:  
[http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuuka/skripta\\_tkp/sekce\\_plasty/09-lisovani/01.jpg](http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuuka/skripta_tkp/sekce_plasty/09-lisovani/01.jpg)

- [11] MARK, James E., Burak ERMAN a Mike ROLAND. The science and technology of rubber. Fourth edition. Amsterdam: Elsevier Academic Press, [2013], 1 online zdroj (xiv, 786 pages). ISBN 9780123948328. Dostupné také z:  
<https://proxy.k.utb.cz/login?url=http://www.sciencedirect.com/science/book/9780123945846>
- [12] DUCHÁČEK, Vratislav a Zdeněk HRDLIČKA. Gumárenské suroviny a jejich zpracování. Vyd. 4., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2009, 199 s. ISBN 9788070807132.
- [13] KHIMI, S. Raa; PICKERING, Kim L. A new method to predict optimum cure time of rubber compound using dynamic mechanical analysis. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131.6.
- [14] GRELLMANN, Wolfgang a Sabine SEIDLER, ed. Polymer testing. Cincinnati, Ohio: Hanser Gardner Publications, 2007, xxxii, 674 s. ISBN 9781569904107. Dostupné také z:  
<http://www.loc.gov/catdir/toc/ecip0717/2007019258.html>
- [15] GRELLMANN, Wolfgang, Sabine SEIDLER a V. ALSTÄDT. Polymer testing. 2nd edition. Munich: Hanser Publishers, [2013], 1 online zdroj (xxxiv, 678 pages). ISBN 9781680154849. Dostupné také z:  
[https://proxy.k.utb.cz/login?url=http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpPTE00012/polymer\\_testing\\_2nd\\_edition](https://proxy.k.utb.cz/login?url=http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpPTE00012/polymer_testing_2nd_edition)
- [16] CROMPTON, T. R. Physical testing of plastics. London: Smithers Rapra, 2012, 1 online zdroj (386 pages). ISBN 9781847354877. Dostupné také z:  
[https://proxy.k.utb.cz/login?url=http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpPTP0000H/physical\\_testing\\_of\\_plastics](https://proxy.k.utb.cz/login?url=http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpPTP0000H/physical_testing_of_plastics)
- [17] HYLTON, Donald C. Understanding plastics testing. Munich: Hanser Publishers, c2004, xi, 93 s. ISBN 1569903662. Dostupné také z:  
<http://www.loc.gov/catdir/toc/ecip0419/2004014755.html>
- [18] KUTZ, Myer, ed. Applied plastics engineering handbook: processing and materials. Amsterdam: William Andrew, ©2011., 1 online zdroj (xvi, 644 pages). PDL handbook series. ISBN 9781437735154. Dostupné také z:  
<https://proxy.k.utb.cz/login?url=http://www.sciencedirect.com/science/book/9781437735147>

[19] PRINCI, Elisabetta. Rubber: Science and Technology. Berlin: De Gruyter, [2019], 1 online zdroj (210 stran). De Gruyter STEM. Dostupné z: doi:9783110640328

[20] MURALISRINIVASAN, Natamai Subramanian. Introduction to polymer compounding. Volume 1, Raw materials. Shropshire, England: Smithers Rapra, 2014, 1 online zdroj (139 pages). ISBN 9781909030626. Dostupné také z:  
[https://proxy.k.utb.cz/login?url=http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpIPCRMV0D/introduction\\_to\\_polymer\\_compounding\\_volume\\_1\\_raw\\_materials](https://proxy.k.utb.cz/login?url=http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpIPCRMV0D/introduction_to_polymer_compounding_volume_1_raw_materials)

[21] WHITE, J. R., Sadhan K. DE a K. NASKAR. Rubber technologist's handbook. Volume 2. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, U.K.: ISmithers Rapra, 2009, 1 online zdroj. ISBN 9781615830473. Dostupné také z:  
[https://proxy.k.utb.cz/login?url=http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpRTHV0003/rubber\\_technologists\\_handbook\\_volume\\_2](https://proxy.k.utb.cz/login?url=http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpRTHV0003/rubber_technologists_handbook_volume_2)

[22] ROTHON, Roger. Fillers for Polymer Applications. Cham: Springer International Publishing, 2017. Polymers and Polymeric Composites: A Reference Series. Dostupné z: doi:9783319281179

[23] Dvouválec Farrel G-2603 150×330 mm [online]. [cit. 13.5.2021]. Dostupné z:  
<https://ft.utb.cz/wp-content/uploads/2018/04/8896.jpg>

[24] Hydraulické vulkanizační lisы IGTT [online]. [cit. 13.5.2021]. Dostupné z:  
<https://ft.utb.cz/wp-content/uploads/2018/04/8897.jpg>

[25] Tvrdoměr Bareiss. Německo [online]. [cit. 13.5.2021]. Dostupné z:  
[https://bareiss.de/bareiss-wAssets/img/Pruefstaender\\_maxi.jpg](https://bareiss.de/bareiss-wAssets/img/Pruefstaender_maxi.jpg)

[26] Ares F45. Itálie [online]. [cit. 13.5.2021]. Dostupné z:  
[http://www.aresitalia.info/wp-content/uploads/2017/04/depliant\\_f\\_2013.pdf](http://www.aresitalia.info/wp-content/uploads/2017/04/depliant_f_2013.pdf)

[27] Rozměry zkušebních vzorků [online]. [cit. 13.5.2021]. Dostupné z:  
[https://www.testsysteme.cz/sites/default/files/styles/full\\_hd/public/obsah/obrazek-text/vzorky-dle-iso-527-2.jpg?itok=EgWU8Qkz](https://www.testsysteme.cz/sites/default/files/styles/full_hd/public/obsah/obrazek-text/vzorky-dle-iso-527-2.jpg?itok=EgWU8Qkz)

[28] Analytické váhy [online]. [cit. 13.5.2021]. Dostupné z:  
[https://sartorius.cz/wp-content/uploads/2019/01/Quntix\\_0\\_1\\_mg.jpg](https://sartorius.cz/wp-content/uploads/2019/01/Quntix_0_1_mg.jpg)

[29] PADAREVA, V., et al. Modification of blowing agent system based on sodium bicarbonate with activated natural zeolite. Journal of materials science letters, 1998, 17.2: 107-109.

- [30] HEIDARI, A.; FASIHI, M. Cell structure-impact property relationship of polypropylene/thermoplastic elastomer blend foams. *eXPRESS Polymer Letters*, 2019, 13.5.
- [31] KRUMWIEDE, Dennis; KONZ, Stephan; HINNEN, Paula. Floor mat comfort. *Advances in occupational ergonomics and safety*, 1998, 159-162.
- [32] KING, Phyllis M. A comparison of the effects of floor mats and shoe in-soles on standing fatigue. *Applied ergonomics*, 2002, 33.5: 477-484.
- [33] ČSN 62 1459. Stanovení strukturální pevnosti. 1. vyd. ČNI, 1989.
- [34] Protiúnavová rohož [online]. [cit. 13.5.2021]. Dostupné z:  
<https://cdnflomat.vshcdn.net/obrazky/polozky/80c/80c320d5da5a99abc251da03c8a24b77.jpg>
- [35] BÁBEK Miroslav, STAŇO Jozef, KLIBÁNI, Stanislav. Gumárenská technologie a výroba technické pryže, výukové texty, Zlín 2013
- [36] MALÁČ, J. Gumárenská technologie I. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2005.

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

TPE	Termoplastický elastomer
NR	Přírodní kaučuk
SBR	Styren-butadienový kaučuk
BR	Butadienový kaučuk
EPM	Ethylen-propylenový kaučuk
EPDM	Ethylen-propylen-dienový kaučuk
PVC	Polyvinylchlorid
IR	Izoprenový kaučuk
DSK	Dílů na sto dílů kaučuku
NBR	Butadien-akrylonitrilový kaučuk
CR	Chloroprenový kaučuk
$T_g$	Teplota skelného přechodu
$T_m$	Teplota tání
SBS	Butadien-styrenový kopolymer
SEBS	Styren-ethylen-butadien-styrenový kopolymer
Q	Celková tepelná energie pro ohřev směsi
$Q_s$	Energie dodaná tvářecím zařízením
$Q_M$	Energie dodaná přeměnou mechanické energie na tepelnou
$Q_{CH}$	Energie z chemických reakcí
$\tau$	Smykové napětí
v	Obvodová rychlost
$\mu$	Dynamická viskozita směsi
l	Vzdálenost mezi pracovními plochami
$\varepsilon$	Celková deformace
$\varepsilon_e$	Elastická deformace

---

$\varepsilon_p^*$	Plastická deformace
$\varepsilon_v^*$	Viskoelastická deformace
$T_f$	Teplota toku
$m$	Hmotnost dávky
$V$	Objem
$\rho$	Hustota
$D$	Průměr válce
ISO	International Organization for Standardization
ČSN	Česká technická norma
MFR	Index toku taveniny
$M_L$	Minimální krouticí moment
$M_H$	Maximální krouticí moment
$T_{S2}$	Doba tečení (bezpečnost směsi)
$T_{90}$	Čas potřebný pro zesíťování 90 % vzorku

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

Obr. 1: Pryžová protiúnavová rohož. [34] .....	14
Obr. 2: Průběh síťování. [11] .....	23
Obr. 3: Vulkanizační křivka. [13] .....	24
Obr. 4: Schéma blokového styrenového kopolymeru SBS. [2] .....	27
Obr. 5: Hnětací stroj. [8] .....	31
Obr. 6: Míchání směsi na dvouválci. [8] (1 – zadní válec, 2 – návalek, 3 – přední válec, 4 – opásání, 5 – skus) .....	32
Obr. 7.: Rozložení rychlosti a tlaku směsi při válcování. [8] (A – bez skluzu, B – se skluzem) .....	33
Obr. 8: Princip lisování polymerů. [10] .....	34
Obr. 9: Princip vytlačování. [7] .....	34
Obr. 10: Jednošnekový vytlačovací stroj. [7] .....	35
Obr. 11: Vstřikovací cyklus. [7] .....	36
Obr. 12.: Princip reometru. [3] (a – s oscilačním diskem, b – s oscilační formou) .....	38
Obr. 13: Schéma plastometru. [4] .....	39
Obr. 14: Indentor durometru typu Shore A (a) a Shore D (b) [4] .....	40
Obr. 15: Schéma přístroje typu Schob [4] .....	41
Obr. 16: Tvar a rozměry různých typů zkušebních těles pro tahové zkoušky. [27] .....	42
Obr. 17: Schéma zařízení pro měření oděru. [4] .....	42
Obr. 18: Normalizované rozměry zkušebního tělíska typu „trouser“. [33] .....	43
Obr. 19: Dvouválec Farrell Mixing Mill G-2603 [23] .....	48
Obr. 20: Vulkanizační křivka pryže na podešve. ....	48
Obr. 21: Hydraulický vulkanizační lis IGTT. [24] .....	49
Obr. 22: Rozměry zkušebního tělíska typu 5A. (W = 4 mm, T = 4 mm, GL(G) = 40 mm) .....	50
Obr. 23: Hydraulický vysekávací ramenový stroj Ares F45 CE. [26] .....	51
Obr. 24: Laboratorní dvouválec LRM-SC-150/T3E .....	52
Obr. 25: Laboratorní lis s pneumatickým dotlakem. ....	53
Obr. 26: Ruční tvrdoměr Bareiss HPE II se stojanem BS61 II. [25] .....	54
Obr. 27: Srovnání tvrdosti podešvových materiálů. ....	55
Obr. 28: Trhačí stroj Shimadzu Autograph AGS-X 5 kN. ....	56
Obr. 29: Srovnání strukturální pevnosti podešvových materiálů. ....	57
Obr. 30: Srovnání odolnosti proti odírání podešvových materiálů .....	58
Obr. 31: Srovnání pevnosti v tahu podešvových materiálů. ....	59
Obr. 32: Srovnání tažnosti podešvových materiálů. ....	60



Obr. 33: Tahové křivky pryže na podešve. ....	61
Obr. 34: Tahové křivky TPE na podešve. ....	61
Obr. 35: Analytické váhy Sartorius Quintix 224-1CEU. [28] .....	62
Obr. 36: Srovnání hustot podešvových materiálů. ....	63
Obr. 37: Přístroj pro stanovení odrazové pružnosti typu Schob. ....	63
Obr. 38: Srovnání odrazové pružnosti materiálů na podešve. ....	64
Obr. 39: Vulkanizační křivka pryže na rohože. ....	68
Obr. 40: Srovnání tvrdostí materiálů na rohože. ....	71
Obr. 41: Srovnání strukturální pevnosti materiálů na rohože. ....	72
Obr. 42: Srovnání odolnosti proti odírání podešvových materiálů. ....	74
Obr. 43: Srovnání pevnosti v tahu materiálů na rohože. ....	75
Obr. 44: Srovnání tažnosti materiálů na rohože. ....	76
Obr. 45: Tahové křivky pryže na rohože. ....	76
Obr. 46: Tahové křivky TPE 5 na rohože. ....	77
Obr. 47: Srovnání hustoty materiálů na rohože. ....	78
Obr. 48: Srovnání odrazové pružnosti materiálů na rohože. ....	79

**SEZNAM TABULEK**

Tab. 1: Rámcová receptura mechové pryže na podešve (Styropor). [1].....	13
Tab. 2: Vliv přísad (zvýšení jejich podílu) na konečné vlastnosti SBS směsí. [2, 19].....	27
Tab. 3: Receptura kaučukové směsi na podešve: .....	47
Tab. 4: Průběh válcování kaučukové směsi na podešve: .....	47
Tab. 5: Podmínky a výsledky měření vulkanizačních charakteristik pryže na podešve: ....	49
Tab. 6: Receptura TPE směsi na podešve:.....	52
Tab. 7: Průběh lisování TPE na podešve: .....	53
Tab. 8: Tvrdost materiálů na podešve:.....	55
Tab. 9: Strukturální pevnosti podešvových materiálů: .....	57
Tab. 10: Změřené hodnoty pro stanovení odolnosti proti oděru podešvových materiálů: ..	58
Tab. 11: Vypočítaná odolnost proti odírání podešvových materiálů:.....	58
Tab. 12: Pevnost v tahu podešvových materiálů: .....	59
Tab. 13: Tažnost podešvových materiálů: .....	60
Tab. 14: Hustota podešvových materiálů: .....	62
Tab. 15: Odrazová pružnost materiálů na podešve:.....	64
Tab. 16: Shrnutí zjištěných materiálových charakteristik podešvových materiálů: .....	65
Tab. 17: Receptura kaučukové směsi na rohože:.....	67
Tab. 18: Průběh válcování kaučukové směsi na rohože: .....	67
Tab. 19: Podmínky a výsledky měření vulkanizačních charakteristik pryže na rohože:.....	68
Tab. 20: Receptury pro TPE směsí na rohože: .....	69
Tab. 21: Průběh válcování TPE na rohože: .....	70
Tab. 22: Navážky lisovaných náloží:.....	70
Tab. 23: Průběh lisování TPE na rohože: .....	70
Tab. 24: Tvrdost materiálů na rohože:.....	71
Tab. 25: Strukturální pevnost materiálů na rohože:.....	72
Tab. 26: Změřené hodnoty pro stanovení odolnosti proti oděru materiálů na rohože:.....	73
Tab. 27: Výsledná odolnost proti odírání materiálů na rohože: .....	74
Tab. 28: Pevnost v tahu materiálů na rohože:.....	75
Tab. 29: Tažnost materiálů na rohože:.....	75
Tab. 30: Hustota materiálů na rohože:.....	77
Tab. 31: Odrazová pružnost materiálů na rohože: .....	78
Tab. 32: Shrnutí zjištěných materiálových charakteristik materiálů na rohože:.....	79