

# Sezonní stabilita vlastností kaučukových směsí

Bc. Bohumil Škutek

---

Diplomová práce  
2015



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická  
Ústav výrobního inženýrství  
akademický rok: 2014/2015

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Bohumil Škutek**  
Osobní číslo: **T13636**  
Studijní program: **N3909 Procesní inženýrství**  
Studijní obor: **Výrobní inženýrství**  
Forma studia: **kombinovaná**

Téma práce: **Sezonní stabilita vlastností kaučukových směsí**

Zásady pro vypracování:

1. Zpracujte studijní část na zvolené téma
2. Připravte experiment
3. Provedte experimentální práci
4. Vyhodnoťte experimenty a provedte diskuzi výsledků

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. **DUCHÁČEK, Vratislav. Gumárenské suroviny a jejich zpracování. Praha: VŠCHT, 1990. ISBN 80-7080-077-1.**
2. **DVOŘÁK, Zdeněk. Zpracovatelské procesy gumárenské pro konstrukční směry. Zlín, 2011, 182 s**

Vedoucí diplomové práce:

**Ing. Eva Hnátková**

Ústav výrobního inženýrství

Datum zadání diplomové práce:

**30. ledna 2015**

Termín odevzdání diplomové práce:

**13. května 2015**

Ve Zlíně dne 30. ledna 2015

  
doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.

*děkan*



  
prof. Ing. Berenika Hausnerová, Ph.D.

*ředitel ústavu*

Příjmení a jméno: *Bc. ŠKUTEK BOHUMIL*

Obor: *VÝROBNÍ INŽENÝRSTVÍ*

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně *13.5.2015*

*Bohumil Šutek*

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

(1) Vysoká škola nevdělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) *Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.*

(3) *Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.*

<sup>2)</sup> *zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:*

(3) *Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).*

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

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

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

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

## **ABSTRAKT**

Diplomová práce se zabývá vlivem takzvané sezónnosti, to je podmínkami prostředí, jako je teplota nebo relativní vlhkost na vlastnosti plniv a kaučukových směsí. V práci je dále popsáno složení kaučukových směsí, způsob skladování surovin a jejich zkoušení. Také jsou zde uvedeny metody stanovení obsahu vlhkosti. Naměřená data jsou graficky zpracována a výsledky jsou porovnány a vyhodnoceny. Měření jsou prováděna ve firmě Continental Barum s r.o. Otrokovice a v laboratořích FT UTB ve Zlíně.

Klíčová slova: plnivo, kaučuková směs, vlhkost, sušicí křivka, vnitřní guma, hustota, porozita

## **ABSTRACT**

This diploma thesis looks into the influence of so called seasoning which is the environment conditions such as temperature or relative humidity on the character of fillings and rubber mixtures. In this piece of work there is also described the content of rubber mixtures, way of storing raw materials and their testing. There are also mentioned methods of stating the dampness volume here. Measured data are graphically processed and the results are compared and evaluated. The measurements are done in the company Continental Barum s r.o. Otrokovice and in the laboratory of FT UTB in Zlín.

Keywords: filler, rubber mixture, humidity, drying curve, inner liner, density, porosity

Děkuji vedoucí mé diplomové práce Ing. Evě Hnátkové, za odborné vedení, ochotně poskytnuté rady a čas, který mi věnovala. Také děkuji firmě Continental Barum s r.o., za možnost vykonání experimentální části diplomové práce. Zvláště pak panu Ing. Tomáši Vilímkovi, za vysoce odborné rady, uvedení do dané problematiky a čas, který mi věnoval. Velký dík také patří několika dalším kolegům z firmy Continental Barum s r.o., kteří mi ochotně pomáhali při řešení daného problému.

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

Ve Zlíně

.....

Podpis studenta

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>10</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>11</b>
<b>1 SKLADBA KAUKOVÝCH SMĚSÍ</b> .....	<b>12</b>
1.1 KAUKY.....	12
1.1.1 Přírodní kauky .....	13
1.1.2 Syntetické kauky.....	14
1.2 PLNIVA .....	15
1.2.1 Saze .....	16
1.2.2 Světlá plniva.....	16
1.3 ZPRACOVATELSKÉ PŘÍSADY .....	19
1.3.1 Změkčovadla .....	19
1.3.2 Plstikační činidla .....	20
1.4 OCHRANNÉ LÁTKY .....	20
1.5 VULKANIZAČNÍ SYSTÉM .....	20
1.5.1 Vulkanizační činidla.....	21
1.5.2 Urychlovače vulkanizace .....	21
1.5.3 Aktivátory vulkanizace.....	22
1.5.4 Retardéry vulkanizace .....	22
1.6 OSTATNÍ PŘÍSADY.....	23
<b>2 SKLADOVÁNÍ SUROVIN</b> .....	<b>24</b>
<b>3 MĚŘENÍ VLASTNOSTÍ VSTUPNÍCH SUROVIN</b> .....	<b>28</b>
3.1 HODNOCENÍ PŘÍRODNÍHO KAUKU.....	28
3.2 HODNOCENÍ PŘÍSAD DO KAUKOVÝCH SMĚSÍ.....	30
3.3 HODNOCENÍ PLNIV.....	33
<b>4 MĚŘENÍ VLHKOSTI</b> .....	<b>34</b>
4.1 DEFINICE VLHKOSTI.....	34
4.2 METODY MĚŘENÍ VLHKOSTI VZDUCHU .....	35
4.3 PŘÍSTROJE K MĚŘENÍ VLHKOSTI VZDUCHU.....	35
4.4 METODY STANOVENÍ OBSAHU VLHKOSTI.....	37
4.5 VZTAH VLHKOSTI A SUROVIN .....	41
<b>5 SHRUTÍ TEORETICKÉ ČÁSTI</b> .....	<b>43</b>
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>44</b>
<b>6 CÍLE EXPERIMENTÁLNÍ ČÁSTI</b> .....	<b>45</b>
<b>7 VÝBĚR KAUKOVÝCH SMĚSÍ</b> .....	<b>46</b>
<b>8 HODNOCENÍ PLNIV</b> .....	<b>51</b>



8.1	DISTRIBUCE VELIKOSTI ČÁSTIC PLNIV .....	51
8.2	MĚŘENÍ NAVLHAVOSTI PLNIV .....	54
8.3	STANOVENÍ SUŠICÍ KŘIVKY PLNIV .....	59
<b>9</b>	<b>HODNOCENÍ KAUČUKOVÝCH SMĚSÍ.....</b>	<b>63</b>
<b>10</b>	<b>DISKUSE VÝSLEDKŮ .....</b>	<b>70</b>
	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>72</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>	<b>73</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK .....</b>	<b>75</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>77</b>
	<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>79</b>

## ÚVOD

Pláště pneumatik jsou technologicky velmi náročné výrobky, na které jsou kladeny různé požadavky, zejména bezpečnostní, kvalitativní, ekologické a další. Přičemž zákazník kromě těchto kritérií zajímá hlavně cena, což je často v rozporu, protože vyrobit vysoce kvalitní výrobek znamená investovat velké množství prostředků do jeho vývoje. Tyto výrobky se skládají z velkého množství klíčových polotovarů, jako jsou běhoun, bočnice, vnitřní guma, jádra lan, nánosové vrstvy a dalších, pro které potřebujeme různé druhy kaučukových směsí.

Sestavit správně kaučukovou směs tak, aby měla požadované vlastnosti, tedy předpokládá dobrou znalost specifických požadavků kladených na jednotlivé části pláště. Například pro každou část pláště pneumatiky je vhodnější použití jiného typu kaučuku nebo plniva a od toho se také odvíjí způsob technologie dalšího zpracování. Do kaučukových směsí se přidává velké množství vstupních surovin, které musí splňovat kritéria předepsaná výrobcem uvedená v materiálových listech. Dodržování těchto vlastností surovin se kontroluje na vstupu do podniku, kdy se odebírají vzorky podle předepsaných pravidel, jejichž rozbor se provede v analytické laboratoři. Ta pak rozhodne o uvolnění případně zamítnutí dodávky.

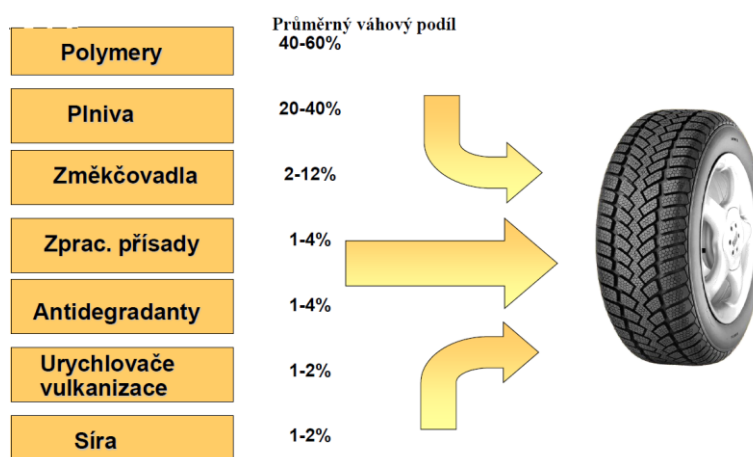
Důležité jsou také podmínky skladování nejen všech přísad do kaučukových směsí, ale také textilních a ocelových materiálů. Jsou stanoveny limity, udávající maximální povolenou teplotu a relativní vlhkost ve skladech materiálů. Například plniva nesmí při skladování překročit vlhkost 1 %. Zvýšená vlhkost obecně zhoršuje zpracovatelnost směsí a kvalitu hotových výrobků, protože negativně ovlivňuje jejich fyzikálně mechanické vlastnosti a může způsobovat různé defekty výrobku, například separace.

Úkolem této diplomové práce je sledováním podmínek při skladování světlých plniv, používaných na výrobu vnitřní gumy. Tato plniva byla dále vystavena různým podmínkám v laboratoři, aby se porovnal jejich schopnost absorpce vlhkosti. Poté byly připraveny čtyři vzorky sériových směsí o rozdílné receptuře, obsahující jedno z možných plniv. Porovnávala se hustota a porozita těchto směsí. Výsledky korelovaly s měřeními, která byla prováděna u plniv.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 SKLADBA KAUKOVÝCH SMĚSÍ

Gumárenská směs obsahuje řadu různých složek, kde každá z nich plní určitou funkci, současně však obvykle ovlivňuje i zpracovatelnost a vlastnosti výrobku, stejně jako materiálové a zpracovatelské náklady. Počet možných kombinací přísad je velký. Příklad podílu jednotlivých přísad ve finálním výrobku je uveden na *Obr. 1*. K vývoji směsi jsou potřebné informace, které charakterizují vzájemné ovlivnění jednotlivých složek a jejich vliv na vlastnosti materiálu. Požadované vlastnosti materiálu pro danou aplikaci mohou být specifikovány zákazníkem nebo konečným uživatelem výrobku. Přitom přístup k sestavování směsi je různý. U některých výrobků jsou jedinými vodítky dosažení nejlepší kvality a dobrá zpracovatelnost, např. u směsí pro běhouny pneumatik. Jindy je třeba po zvážení požadavků kladených na výrobek držet se zásady, že nemá smysl chtít dosáhnout vyšší kvality, než je třeba. [1]



*Obr. 1* Podíl jednotlivých přísad ve finálním výrobku [2]

V gumárenských směsích se obvykle koncentrace přísad označuje dsk (díly na sto dílů kaučuku). Základ kaučukové směsi vždy tvoří 100 dsk. Základní složkou směsi je tedy kaučuk, který dává směsi i pryži základní charakteristické vlastnosti. Existuje široká škála kaučuků s typickými vlastnostmi, podle nichž volíme vhodný kaučuk pro danou aplikaci.

### 1.1 Kaučuky

Pod pojmem kaučuk se rozuměl v minulosti pouze přírodní kaučuk, vývoj a výroba syntetických kaučuků však tento pojem rozšířily. Kaučuk je nezesíťovaný, ale síťovatelný (vulkanizovatelný) polymer s viskoelastickými vlastnostmi při pokojové teplotě a za určitých podmínek i pod nebo nad touto teplotou.

Při vyšších teplotách a působení deformačních sil má kaučuk zvýšený viskózní tok, takže za vhodných podmínek může být zpracovatelný do požadovaného tvaru. [3]

Základními vlastnostmi kaučuků tedy jsou:

- teplota skelného přechodu (teplota zesklnění)  $T_g$ ,
- viskozita (plasticita),
- vulkanizovatelnost (schopnost kaučuku být vulkanizací převeden na pryž). [4]

### 1.1.1 Přírodní kaučuky

Přírodní kaučuk označovaný jako NR z anglického Natural Rubber je v podobě latexu obsažen v řadě rostlin. Hospodářsky významný je jen strom *Hevea Brasiliensis* česky kaučukovník brazilský, pocházející z Jižní Ameriky, kde původně rostl divoce v pralesích v povodí řeky Amazonky. Odtud byl rozšířen do oblasti tropické Asie, odkud pochází většina světové produkce přírodního kaučuku. *Hevea* obsahuje kaučuk v podobě latexu, kterým je vyplněn systém kanálků spirálovitě uložených v nové kůře stromu. Odtud se získává čepováním z řezu stromu do připravených nádob, jak je znázorněno na *Obr. 2*. [5]



*Obr. 2* Získávání latexu z kaučukovníku [6]

Kaučuk se dále vysráží např. kyselinou mravenčí nebo octovou, vypere vodou a suší, buď jen teplým vzduchem (bílá krepa) nebo dýmem (hnědá krepa, nebo též uzený kaučuk). [7]

Většina dodávaných NR má v důsledku vysoké molekulové hmotnosti vysokou viskozitu a musí být před zpracováním nejprve upravena plastikací. V průběhu plastikace dochází k tzv. lámání kaučuku, čímž se snižuje jeho molekulová hmotnost.

Po plastikaci mají směsi z NR obvykle dobré zpracovatelské vlastnosti, dobrou pevnost před vulkanizací, vysokou konfekční lepivost a vysokou rychlost vulkanizace. [8]

### 1.1.2 Syntetické kaučuky

Hlavní rozdíl mezi přírodním a syntetickým kaučukem je v technologii jejich výroby. Zatímco u přírodního kaučuku jde o proces přírodní, kdy latex zraje uvnitř kaučukovníku. U syntetických kaučuků je potřeba výroba monomerů, nejčastěji z petrochemických surovin, potom následuje jejich polymerizace. Syntetický kaučuk se začal vyrábět ze strategických důvodů, aby nahradil kaučuk přírodní v případě jeho nedostatku. V některých případech může mít syntetický kaučuk i lepší fyzikálně mechanické vlastnosti než NR.

#### *Nejpoužívanější druhy syntetických kaučuků*

**Butadienstyrenový** – SBR (Styrene-Butadiene Rubber) – nejvíce používaný pro výrobu běhounových směsí pro osobní automobily nebo v kombinaci s NR do běhounů nákladních pneumatik a do kostrových směsí. Např. v České republice se vyrábí butadienstyrenový kaučuk pod obchodním názvem Kralex v Kralupech nad Vltavou.

**Butadienový** – BR (Butadiene Rubber) – hlavní aplikace je výroba pláštěů pneumatik, zvláště do běhounových směsí. Přídavek polybutadienů do směsi zvyšuje odolnost proti opotřebení a proti vzniku trhlin a umožňuje velké dávkování sazí a oleje, čímž se zároveň dosáhne vyhovujících záběrových vlastností, a to i za zimních podmínek. Pro svou dobrou odolnost proti reverzi, dynamické únavě a vzniku trhlin se polybutadien používá i ve směsích pro bočnice a kostru.

**Izoprenový** – IR (Synthetic Polyisoprene) – největší část polyizoprenových kaučuků se používá (v kombinaci s NR a BR) v běhounových a kostrových směsích pro výrobu pneumatik nákladních automobilů, letadel a traktorů, kde se využívá jejich dobrých hysterezních vlastností. Nepoužívají se do běhounů pneumatik pro osobní automobily, protože jsou méně odolné proti opotřebení než SBR.

**Butylkaučuk** – IIR (Butyl Rubber) – kopolymer isobutylenu s isoprenem, nelze spojovat s jinými druhy kaučuku. Jeho použití je při výrobě membrán pro lisování pláštěů a u výrobků technické pryže. [3]

**Chloroprénový** – CR – patří mezi nejstarší syntetické kaučuky. Má velkou elasticitu, malou hořlavost a dobrou odolnost vůči stárnutí. Používá se pro výrobu dopravních pásů v dolech, klínové řemeny, hadice, membrány atd.

**Butadienakrylonitrilový** – NBR – jsou kopolymery na speciální použití. Jejich významnou vlastností je velká odolnost proti bobtnání v minerálních olejích a nepolárních rozpouštědlech a teplovzdornost. Vyrábějí se emulzní polymerací. Nejčastější použití je v automobilovém průmyslu na různá těsnění odolná vůči olejům a benzínu.

**Etylépropylénový** – EPM a EPDM – vyrábějí se roztokovou polymerací. Mají vysokou chemickou odolnost, výborné elektroizolační vlastnosti. Jejich použití je při výrobě dopravních pásů, hadic atd.

Každý z uvedených kaučuků má alespoň jednu výbornou vlastnost, ale také některé negativní rysy. Proto se často používá směs různých kaučuků, aby se dosáhlo požadovaných vlastností. Kaučuk tedy určuje samotnou povahu výrobku a udává jeho základní vlastnosti. Přísady se přidávají do kaučukových směsí za účelem zlepšení jejich zpracovatelnosti, umožňují vulkanizaci a dávají hotovému výrobku požadované vlastnosti. Přísady můžeme nazvat též jako gumárenské chemikálie. [9]

## 1.2 Plniva

Plniva jsou částicové materiály přidávané do gumárenských směsí z důvodu:

- Úpravy zpracovatelských vlastností směsi, hlavně snížení elasticity.
- Snížení ceny, protože jsou obvykle levnější než kaučuk.
- Úpravy fyzikálních vlastností vulkanizátu jako je tvrdost, pevnost, tažnost, oděr, tlumení vibrací, elektrický odpor, barva, adheze, odolnost proti stárnutí, propustnost pro plyny a páry aj. [8]

Plniva, která zlepšují některé technicky důležité vlastnosti, jako je pevnost v tahu, strukturální pevnost a odolnost proti opotřebení se nazývají aktivní plniva nebo plniva ztužující, kde patří například saze nebo silika. Ostatní plniva se označují jako plniva neaktivní neboli neztužující, která zvětšují objem a tím zlevňují výrobek, sem můžeme zařadit například kaolín nebo křídou.

### 1.2.1 Saze

Saze se vyrábějí neúplným spalováním nebo tepelným rozkladem uhlovodíkových sloučenin. Největší technický význam mají procesy využívající neúplného spalování.

Nejdůležitější suroviny jsou oleje ropného původu, kapalné produkty odpadající při zpracování uhlí, zemní plyn a acetylen. Saze se skládají z jemných částic obsahujících 90 až 99% uhlíku, při čemž zbytek tvoří organické skupiny a sloučeniny. [3]

Mezi primární vlastnosti sazí, které souvisejí s vlastnostmi směsí a pryže, patří:

- velikost částic (jejich měrný povrch),
- struktura (hodnota olejové adsorpce),
- chemický charakter povrchu.

S vlastnostmi pryže souvisí zejména měrný povrch a struktura sazí. Chemický charakter povrchu souvisí jednak se schopností interakce sazí s kaučukem při míchání, jednak více nebo méně ovlivňuje průběh vulkanizace. K dosažení dobré disperze ve směsi je potřebný určitý stupeň oxidace povrchu sazových částic. [4]

### 1.2.2 Světlá plniva

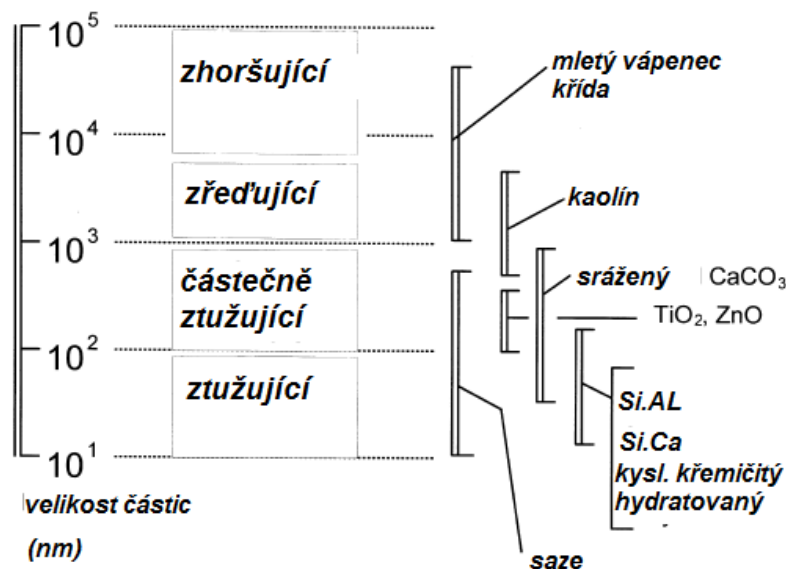
Pod pojmem světlá plniva zahrnujeme plniva, která neobsahují saze, mají však nejrůznější chemickou stavbu a některé společné fyzikální znaky. Klasifikace světlých plniv není tak propracovaná jako u sazí, kde je situace jednodušší, protože jde o produkt jednotného chemického složení. U světlých plniv jsou rozdíly v chemickém složení a struktuře i ve způsobu výroby větší a zásadnější. Paleta světlých plniv také zahrnuje mnohem větší rozsah velikostí částic, než sortiment sazí. Velikost částic je klasifikačním kritériem, které je základním parametrem charakterizujícím každé plnivo.

Na tomto principu lze přibližně klasifikovat světlá plniva podle jejich ztužujícího účinku v kaučuku viz *Obr. 3*: [3]

- Plniva s průměrnou velikostí částic větší než 5 $\mu$ m jsou velmi hrubá a podstatně zhoršují mechanické vlastnosti pryže; používají se jen výjimečně.
- Plniva s velikostí částic mezi 1 až 5 $\mu$ m nezvyšují pevnost, ale také ji ani při větším plnění příliš nezhoršují. Patří sem např. křída nebo měkký kaolín.



- Plniva s průměrnou velikostí částic pod  $1\mu\text{m}$  zlepšují mechanické vlastnosti. Můžeme je označit jako plniva poloztužující. Do této skupiny patří např. tvrdý kaolín nebo srážený uhličitan vápenatý.
- Plniva, jejichž částice mají průměrnou velikost menší než  $0,1\mu\text{m}$ , již podstatně zlepšují mechanické vlastnosti; lze je označit jako skupinu plniv ztužujících. Patří k nim velmi jemné typy sráženého uhličitanu vápenatého, křemičitan hlinitý, křemičitan vápenatý atd.



Obr. 3 Klasifikace plniv podle velikosti částic [10]

### **Fyzikální vlastnosti světlých plniv**

Nejdůležitější fyzikální vlastnosti určující chování světlých plniv v kaučukové směsi nebo vulkanizátu jsou podobné jako u sazí:

- velikost částic a jejich distribuce, měrný povrch plniva,
- stupeň sekundární struktury a tvar částic,
- pórovitost částic. [9]

### **Srážený oxid křemičitý (Silika- $\text{SiO}_2$ )**

Získává se srážením z vodného roztoku, fyzikální a chemické vlastnosti závisí na způsobu výroby. Jednotlivé samostatné částice se po srážení slučují do agregátů. Střední velikost agregátů se pohybuje mezi 20 až  $50\mu\text{m}$  v průměru, ale může být snížena mletím až na  $1\mu\text{m}$ . [11]



Obr. 4 Chemické skupiny na povrchu oxidu křemičitého [12]

Z velké části se používá v náročných aplikacích ve směsích založených na roztocích SBR (Michelin Patent) do běhounů osobních pláštů, kde zlepšuje valivý odpor a adhezi za mokra. Protože jeho použití zlepšuje strukturní pevnost vulkanizátů, používá se v směsích, které pracují v extrémních podmínkách. Obsah volné vody u sráženého  $\text{SiO}_2$  se pohybuje v rozmezí 4 – 7%. Vlhkost při překročení této hranice způsobuje technologické problémy a zhoršují se vlastnosti vulkanizátů. Proto je potřeba je správně balit a dodržovat předepsané podmínky skladování. Chemickou reaktivitu vystihuje pH plniva, zjišťované obvykle měřením pH vodního výluhu. Běžně se pohybuje v rozmezí 5,5 – 7,8. [9]

### ***Srážený uhličitan vápenatý ( $\text{CaCO}_3$ )***

Mezi další důležitá světlá plniva, která se používají při výrobě kaučukových směsí, patří srážený uhličitan vápenatý. Srážený uhličitan vápenatý je jemný prášek, s velikostí částic 1 až 2  $\mu\text{m}$ , pH 10,4. Používá se jako částečně ztužující plnivo, vlivem svojí aktivity urychluje průběh vulkanizace.

### ***Kaolín***

Kaolíny jsou hydratované křemičitany hlinité ze skupiny přírodních jílu. Kaolíny se běžně dělí na měkké a tvrdé. Měkký kaolín je dobrým plnivem, tvrdý se už řadí částečně k ztužovadlům. Kaolíny mají hustotu 2,5 až 2,6  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , střední velikost částic 0,3 až 2  $\mu\text{m}$ , obsah vlhkosti nepřesahuje při dobrém uskladnění 1%. [9]

### ***Talek***

Je velmi měkký hydratovaný křemičitan hořečnatý s příměsí křemičitanu hlinitého. Je nejměkčím minerálem, na omak mastným, snadno se otírá – klouže.

Protože se destičky talku mohou za toku orientovat, umožňuje vytlačovat hladké profily z kaučukových směsí i při vysokých rychlostech. Používá se v aplikacích, kde je důležitá nízká propustnost pro plyny, jako například vnitřní guma pláště.

### 1.3 Zpracovatelské přísady

Zpracovatelské přísady jsou chemické látky, které se v relativně malém množství, běžně do 6 dsk, přidávají do kaučukové směsi. Zlepšují její zpracovatelnost bez negativního vlivu na fyzikálně-mechanické vlastnosti vulkanizátu. Mezi jejich pozitiva patří především:

- zlepšují tokové vlastnosti kaučukových směsí,
- zkracují dobu operačních cyklů míchání,
- snižují teplotu směsi v průběhu míchání,
- snižují spotřebu energie v procesu míchání,
- působí jako dispergátory aktivních plniv a práškových materiálů v kaučuku. [9]

#### 1.3.1 Změkčovadla

Jsou to nízkomolekulární látky, většinou kapalné oleje. Zlepšují zpracovatelnost kaučukových směsí. Snižují tvrdost vulkanizátů a jejich modul. Současně snižují teplotu skelného přechodu použitého kaučuku. Nejpoužívanějšími změkčovadly jsou olejovité produkty odpadající při zpracování ropy nebo uhelných dehtů jako destilační zbytky. [4]

Vliv změkčovadel různého druhu na vlastnosti kaučukových směsí a jejich vulkanizátů je určován hlavně třemi faktory:

- koncentrace změkčovadla ve směsi,
- relativní molekulová hmotnost,
- chemická struktura.

Při přípravě směsi vniká změkčovadlo snadno do polymeru, zbotnává jej (mění objem daného polymeru a jeho modul) a tvoří s ním směs, která je homogenní. Přídavkem změkčovadla do směsi se zmenší její odpor proti deformaci, a to hlavně z těchto důvodů:

- zmenší se obsah kaučuku v objemové jednotce směsi,
- zmenší se koncentrace fyzikálních uzlů polymeru,
- molekuly změkčovadla fungují mezi polymerními řetězci jako mazivo a zmenšují tak vnitřní tření při jejich vzájemných přesunech.

Přídavek změkčovadla ve vhodném stadiu míchání směsi dovoluje zamíchat plniva v kratší době a s menší spotřebou energie. Menší viskozita směsi s menším vnitřním třením se projevuje příznivě při tvarovacích operacích. Směsi se méně zahřívají, čímž se příznivě ovlivní zpracovatelská bezpečnost, vytlačené profily se méně srážejí a jsou hladší. [3]

### 1.3.2 Plastikační činidla

Plastikační činidla nebo též peptizační činidla nebo peptizátory, umožňují zkrácení doby potřebné k plastikaci kaučuků na viskozitu vhodnou pro zpracování. Dávkují se do hnětačích strojů pro přírodní kaučuk a syntetický polyizopren v množství od 0,05 do 0,2 dsk. [4]

## 1.4 Ochranné látky

Pryž podobně jako jiné materiály mění časem své mechanické vlastnosti; převládají přitom změny nepříznivé a jejich souhrn se označuje jako stárnutí. Stárnutím se nevratně mění řada vlastností jako je pevnost, tažnost, modul a tvrdost, a projevují se i změny povrchu. Proto se do směsi přidávají přísady – antioxidanty a antiozonanty – nazývané souhrnně antidegradanty, které mají uvedené změny zpomalovat, aby si výrobek co nejdéle zachoval užité vlastnosti dané pryží skladbou směsi a vulkanizací.

Hlavním činitelem při stárnutí je kyslík, který je v pryži přítomen v koncentraci dostačující pro průběh chemických reakcí. Povaha a rychlost změn je ovlivňována dalšími faktory, jako je tepelná, světelná a mechanická energie, atmosférické vlivy apod. Světlo, ozón a ostatní povětrnostní vlivy modifikují převážně povrch pryže do různé hloubky.

Výrobky používané za nepříznivých podmínek se musí chránit přídavkem dostatečného množství antidegradantů. Obecně jsou antioxidanty dávkovány v množstvích 1 až 2 dsk; antiozonanty je třeba dávkovat v množstvích 2 až 5 dsk. [3]

## 1.5 Vulkanizační systém

Vulkanizační systém zahrnuje takové přísady, které umožňují, aby síťovací reakce proběhla za ideálních podmínek a výsledný vulkanizát měl co nejlepší vlastnosti. Do této skupiny přísad patří vulkanizační činidla, urychlovače, aktivátory, retardéry a inhibitory vulkanizace.



Urychlovače se do kaučuku přidávají v podobě prášků, snadno dispergovatelných roubíků nebo granulí. Urychlovače mají při sírové vulkanizaci tyto účinky:

- podstatně zvětšují rychlost vulkanizace,
- zvyšují síťovací účinnost vulkanizačních systémů,
- zlepšují odolnost vulkanizátu proti stárnutí,
- umožňují upravovat vulkanizační systémy podle požadavků technologie a současně i podle požadovaných fyzikálních vlastností vulkanizátu.

### 1.5.3 Aktivátory vulkanizace

Je to skupina anorganických a organických látek, které ve směsích aktivují účinek vulkanizačních činidel. Sírová vulkanizace je aktivována některými kovovými kysličníky nebo solemi; funkčně se k nim řadí kyselina stearová i jiné mastné kyseliny, schopné převádět kovové kysličníky na formu rozpustnou v kaučuku.

#### *Kysličník zinečnatý (zinková běloba- ZnO)*

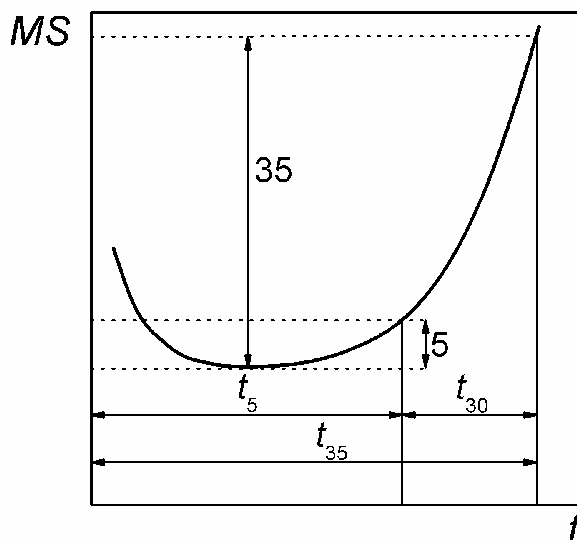
Sírové vulkanizační systémy obsahují prakticky vždy kysličník zinečnatý jako aktivátor vulkanizace. Aktivní účinek kysličníku zinečnatého spočívá v tom, že:

- ovlivňuje rychlost síťovací reakce, a tím i rychlost vázání síry na kaučuk,
- podstatně zvyšuje účinnost síťovací reakce. [3]

### 1.5.4 Retardéry vulkanizace

Retardéry vulkanizace jsou gumárenské přísady, které jsou schopné regulovat zpracovatelskou bezpečnost směsí tím, že zpomalují nástup vulkanizace. S prodloužením zpracovatelské bezpečnosti tedy zároveň zmenšují rychlost vlastní síťovací reakce. Používají se při zpracování kaučukových směsí, u kterých vznikají problémy s předčasným navulkanizováním – tzv. pálením směsí. [9]

Zpracovatelská bezpečnost směsí se měří na viskozimetru Mooney, obvykle při teplotách 120°- 140°C pomocí rotoru MS. Měření se provádí, dokud viskozita Mooney nevzroste následkem síťování o 35 jednotek MS nad minimální hodnotu, jak je uvedeno na *Obr. 6*. Z vulkanizační křivky se potom odečítá doba navulkanizování jako doba zvýšení viskozity Mooney o 5 jednotek MS nad minimum a rychlost vulkanizace jako doba potřebná k nárůstu viskozity z hodnoty 5 MS na hodnotu 35 MS nad minimum.



Obr. 6 Zpracovatelská bezpečnost Mooney [14]

## 1.6 Ostatní přísady

Tyto přísady můžeme nazvat také jako zvláštní, protože umožňují dodat výrobku některé specifické vlastnosti. Mezi zvláštní přísady se řadí faktisy, pigmenty nebo nadouvadla.

### *Faktisy*

Získávají se reakcemi nenasycených rostlinných nebo živočišných olejů, které mají v molekule alespoň tři dvojnásobné vazby se sírou nebo jinými síťovacími činidly. Faktisy se používají do gumárenských směsí pro zlepšení zpracovatelnosti, ovlivnění vlastností jako například zlepšení odolnosti proti únavovému stárnutí nebo odolnosti proti ozonu. Tyto přísady také zkracují dobu míchání nebo zvyšují rychlost válcování a vytlačování.

### *Pigmenty*

Zajišťují požadované zbarvení výrobku. Používají se pigmenty organické nebo anorganické, například červený oxid železitý. Pro sírou vulkanizované směsi je nutno vybírat pigmenty, které nemění vlivem síry při vulkanizaci barvu.

### *Nadouvadla*

Při vulkanizaci rozkládají na plynné produkty, obvykle dusík nebo kysličník uhličitý a umožňují tak výrobu lehčené pryže. V současnosti se používají hlavně v kaučuku rozpustná organická nadouvadla, která umožňují výrobu mikroporézní pryže.

## 2 SKLADOVÁNÍ SUROVIN

Na gumárenské suroviny, které jsou dodávány do výrobního závodu, působí různé okolní vlivy, které mohou negativně ovlivňovat jejich vlastnosti. Proto skladování těchto surovin je velmi důležitá činnost, která se řídí určitými předpisy. Každá gumárenská surovina má jiné specifické vlastnosti a navíc jsou různé formy, ve kterých se může nacházet, ať už se jedná o kaučuk, který je dodáván v balících nebo o práškové nebo kapalné přísady.

### *Kontrola dodaných surovin*

Při každém příjmu základních materiálů je potřeba provést následující kontroly:

- kontrola dodaných dokumentů (termín dodání, druh materiálu, množství materiálu),
- ověření dodaného množství (zvážení kamiónu),
- kontrola označení obalových jednotek,
- kontrola, zda je balení v pořádku,
- kontrola stavu materiálu,
- kontrola doby zpracovatelnosti,
- kontrola, zda vlastnosti odpovídají specifikaci,
- vizuální kontrola vzorku,
- kontrola dodání bezpečnostního listu,
- kontrola bezpečnostního značení,
- fyzikálně-mechanická zkouška charakteristického parametru (např. olejová absorpce pro typ sazí)

Vstupní kontrola surovin na základě výsledků zkoušek buď materiál uvolní k dalšímu zpracování, nebo pozastaví. Každý takto zkontrolovaný materiál musí být řádně označen identifikační průvodkou.

### *Identifikace materiálu*

Ve většině případů je identifikační průvodka *Obr. 7* umístěna na obalu a musí obsahovat následující údaje: Status materiálu (uvolněno/pozastaveno), kód materiálu, název materiálu, číslo dodávky, dodavatele, číslo šarže dodavatele, číslo objednávky, datum přijetí, dobu zpracovatelnosti, množství materiálu, číslo skladu.



Barum Continental, spol. s.r.o.  
Otrokovice

**Identifikační průvodka**  
4938953930



PCC01210413\*Q21.610+KG\*20S 9000490282

<b>Materiál</b>	<b>CC01210413</b>
<b>Popis</b>	<b>STATEX N 121</b>
<b>SAP-Sarže</b>	<b>9000490282</b>
Dodavatel	5247787 COLUMBIAN TISZAI CARBON LTD.
Dodaná dávka	114293
Nákup. Objednávka	4501525328/10
Datum dodání zboží	03.10.2011
Datum max.použitelnosti	03.09.2012
Dodané množství	21.610 KG
Přijaté množství	21.610 KG
Sklad	0031
Pozice ve skladu	

Uvolнено

---

Informace

LUX 104

Obr. 7 Identifikační průvodka

### ***Skladovací podmínky***

Pro každou skupinu materiálů platí různé skladovací podmínky. V zásadě by měl každý sklad splňovat tyto požadavky:

- relativní vlhkost max. 80%,
- sklad chráněn proti prachu,
- sklad chráněn proti vlhku,
- před tepelnými zdroji (parovody, topení),
- před přímým slunečním svitem,
- materiál musí být chráněn před znečištěním,
- nesmí dojít k deformaci materiálu,
- každý materiál má různou povolenou teplotu skladování (obvykle 5°C až 35°C).

Pro některé druhy materiálu musí být splněny specifické podmínky skladování:

- Přírodní kaučuk (krystalizace kaučuku) – všechny přírodní a syntetické kaučuky musí být skladovány v chladných skladovacích prostorech, aby se předešlo slepení a deformaci jednotlivých balíků. Teplota skladu by neměla přesáhnout 30°C.
- Síra (hořlavost)
- Peroxidy (nebezpečí výbuchu)

- Pryskyřice (slepování)
- Fenolová pryskyřice, kalafuna (tvrdnutí) – aby se zabránilo tvrdnutí uvedených materiálů, musí se skladovat v chladných skladovacích prostorách, do teploty 25°C.
- Siliky, textilní tkaniny (absorbující vlhkost)
- Ocelový kord (náchylnost ke korozi)

### ***Skladování světlých plniv***

Světlá plniva jsou dopravována a skladována ve velkoobjemových vacích tzv. big bagy ve skladu plniv viz *Obr. 8*, kde jsou opatřena identifikační průvodkou s údaji, které souvisí s popisem výrobku a datem naskladnění a spotřeby. Po umístění ve skladu jsou tyto suroviny zpracovávány podle systému FIFO (nejstarší materiál jde první ke zpracování do výroby).



*Obr. 8* Způsob skladování světlých plniv

### ***Sledování předepsaných skladovacích podmínek***

V každém skladu materiálů musí být umístěn digitální snímač teploty a relativní vlhkosti nebo termohygrograf s automatickým týdenním záznamem teploty a relativní vlhkosti. Obsluha skladů má za povinnost vést řádné záznamy o skladovacích podmínkách a udržovat přístroje funkční. V případě porušení skladovacích podmínek provede nápravná opatření.

Termohygrograf, viz *Obr. 9* je zařízení, které slouží k paralelnímu zápisu časového průběhu změn teploty a relativní vlhkosti vzduchu. Teplotní čidlo je bimetal, vlhkostní čidlo je vlasový svazek. Pohon záznamového válce je zajištěn pomocí elektronických hodin.



Obr. 9 Termohygrograf

### ***Doba skladování materiálů***

U každého materiálu je stanovena doba maximální použitelnosti, která je určena maximální dobou skladovatelnosti materiálu. Doba skladovatelnosti se počítá od data výroby materiálu. Uvedená doba je stanovena na základě doporučení výrobce a to zpravidla následovně:

- chemikálie, kaučuky a plniva – dle doporučení výrobce nebo maximálně 365 dnů,
- výztužné materiály
  - o textilní tkanina – max. 180 dnů,
  - o ocelový kord a patní drát – max. 365 dnů,
- směsi – zacházení dle systému FIFO („první do skladu – první ze skladu“).

### ***Skladovatelnost kaučukových směsí***

Během skladování mění materiály obvykle své vlastnosti. Skladovatelnost kaučukových směsí je doba, po kterou skladovaná směs zůstává zpracovatelná. Zpracovatelnost směsi může být ovlivněna změnou doby navulkanizace, která se obvykle s dobou skladování zkracuje. Během skladování se v důsledku rostoucí interakce mezi kaučukem a plnivem mění také reologické vlastnosti kaučukových směsí. Během skladování roste především viskozita směsi. Při skladování směsí z přírodního kaučuku roste nejen viskozita, ale zvyšuje se také tvrdost.

### 3 MĚŘENÍ VLASTNOSTÍ VSTUPNÍCH SUROVIN

Zatímco zákazníka zajímají jen vlastnosti hotových výrobků, výrobce gumárenských výrobků musí zajímat i vlastnosti vstupních surovin a vlastnosti směsí. Současná výroba obvykle předpokládá, že gumárenské suroviny odpovídají specifikaci dané výrobcem. Počet vstupních zkoušek surovin je proto omezený. [8]

Měření vlastností vstupních surovin zahrnuje obvykle základní chemicko-analytické a fyzikálně mechanické měření, jejichž výsledkem jsou obvykle fyzikální konstanty, na základě kterých můžeme předpokládat čistotu surovin.

#### 3.1 Hodnocení přírodního kaučuku

Přírodní kaučuk se hodnotí podle mezinárodních zvyklostí. Přihlíží se zejména k barvě, vadám vzhledu a mechanickým nečistotám. Vzhledové zkoušky se doplňují zkouškami vulkanizačními a analytickými. Složení přírodního kaučuku ovlivňují různé faktory, z nichž zejména biologické a klimatické podmínky nejvíce pozměňují základní složení latexu. Analyzuje-li se přírodní kaučuk, stanoví se obvykle vlhkost, acetonový extrakt, obsah bílkovin a popela. Obsah kaučukového uhlovodíku se počítá většinou z difference. [15]

##### *Analytické hodnocení*

Analytické hodnocení přírodního kaučuku se považuje za doplňkové a hodnotí se především:

- nečistoty v kaučuku,
- těkavé látky a vlhkost,
- popel, ze kterého se stanoví obsah Cu a Mn,
- kaučukový uhlovodík.

##### *Fyzikální hodnocení*

Z fyzikálních zkoušek se provádí zejména:

- hodnocení viskozity Mooney,
- zamíchání směsí a zkoušky vulkanizační. [15]

### *Viskozita Mooney*

Charakterizuje výchozí reologické vlastnosti materiálů z hlediska zpracování. Během zpracování kaučukových směsí se většinou mění v důsledku degradace kaučukových molekul. V kaučucích mohou být někdy přítomny vyšší koncentrace tzv. kaučukových jedů, tj. některých těžkých kovů, které degradaci kaučukových řetězců urychlují. Viskozita Mooney přibližně charakterizuje jak průměrnou molekulovou hmotnost kaučuku, tak i stupeň zamíchání a kvalitu kaučukové směsi. [8]

Viskozimetr Mooney, jehož schéma je znázorněno na *Obr. 10*, je zařízení na měření viskozity a vulkanizačních charakteristik na principu protáčení rotoru ve tvaru kotouče ve válcovité dutině, vyplněné zkoušeným materiálem za určitých podmínek. Odpor, který vzniká protáčením rotoru, se vyjadřuje v jednotkách Mooney. [16]



*Obr. 10* Schéma viskozimetru Mooney [17]

Při měření se v komoře vyplněné kaučukem nebo kaučukovou směsí a uzavřené silou 11kN otáčí konstantní rychlostí rotor. Mezi povrchem rotoru a stěnami komory *Obr. 11* dochází k působení smyku na materiál. Během měření se snímá krouticí moment potřebný k otáčení rotoru. Horní a spodní část komory je elektricky vyhřívána na teploty 100°C nebo 125°C. [7]



Obr. 11 Detail spodní části komory a rotoru [17]

### 3.2 Hodnocení přísad do kaučukových směsí

Z hlediska analytického lze přísady do kaučukových směsí rozdělit na několik skupin:

- práškové anorganické přísady,
- práškové organické přísady,
- kapalná změkčovadla,
- tuhá změkčovadla,
- pigmenty a organická barviva,
- zvláštní přísady,
- rozpouštědla a ředidla. [15]

Všeobecně se všechny přísady zkoušejí na přítomnost manganu a mědi, což jsou tzv. kaučukové jedy, které mají velmi nepříznivý vliv na stárnutí pryže. K anorganickým práškovým přísadám se řadí velmi jemně mletý vápenec, kaolin, srážený uhličitán vápenatý, uhličitán hořečnatý atd.; svou povahou se přidružují také saze. Určuje se zejména vlhkost, jemnost mletí proséváním, obsah čisté přísady atd. Mezi organické práškové přísady patří zejména urychlovače a prostředky proti stárnutí. Tyto suroviny se hodnotí především podle obsahu čisté látky, jemnosti, teploty tání atd. Ke kapalným změkčovadlům patří minerální oleje, kumaronová pryskyřice atd. Zde je nejdůležitější těkavost při vyšších teplotách, obsah mědi a manganu a hodnota viskozity. Tuhými změkčovadly jsou kyselina stearová, parafín, kalafuna atd. Hodnotí se především bodem měknutí, tuhnutí, skápnutí atd.

Chemické rozborů přísad se musí často doplňovat praktickými zkouškami přímo v kaučukových směsích. [15]

### ***Teplota tání***

Je teplota, při které dochází ke změně skupenství vzorku ze stavu tuhého do stavu kapalného. Je jedním z kritérií čistoty sloučeniny. U znečištěných látek tento přechod není ostrý, proto se vyjadřuje interval teplot tání. Stanovení směsného bodu tání je založeno na předpokladu, že směs dvou různých látek, které nejsou izomorfní, taje při podstatně nižší teplotě než jednotlivé čisté sloučeniny. Pokud tedy dvě látky jsou stejné, potom i jejich teplota tání je stejná. Pokud jsou dvě látky různé, pak jejich teplota tání bude nižší. Teplota tání se stanovuje u změkčovadel, urychlovačů a antidegradantů. [18]

### ***Bod skápnutí***

Je teplota, při které látka zahřívána určitou rychlostí změkne natolik, že vytvořená kapka vlastní vahou odpadne. Používá se k hodnocení gumárenských asfaltů.

### ***Bod měknutí***

Je teplota, při které zahříváný vzorek změkne tak, že se tlakem ocelové kuličky určité váhy protáhne, až dosáhne předepsané délky. Bodem měknutí se hodnotí především kalafuna a asfalty.

### ***Bod tuhnutí***

Je teplota, při které roztavený vzorek, chladnoucí stejnoměrně v předepsané nádobce, ztuhne za předepsaných podmínek. Stanovení se provádí při kontrole stearínu a parafínu.

### ***Viskozita***

Je míra vnitřního tření kapalin. Viskozitu určuje Newtonova rovnice jako konstantu úměrnosti mezi tangenciálním napětím a gradientem rychlosti. Jednotkou dynamické viskozity je Pa.s; kinematická viskozita je poměr dynamické viskozity a hustoty kapaliny  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

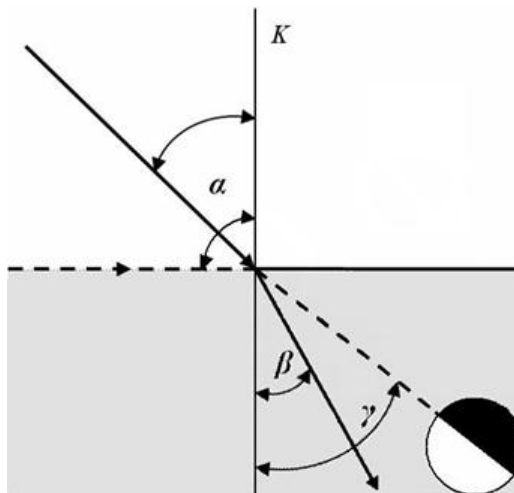
Viskozita je důležitá veličina, podobně jako jiné fyzikální veličiny, protože úzce souvisí s čistotou látek. Stanovuje se u kapalných změkčovadel, olejů.

### ***Index lomu***

Je poměr rychlosti šíření se světla ve vzduchu a ve vzorku. Index lomu se definuje jako poměr sinusu úhlu dopadu záření v prvním prostředí (vzduch) a sinusu lomu úhlu v druhém prostředí (vzorek) viz *Obr. 12*.



Závisí na vlnové délce záření, proto se udává pro záření sodíkové výbojky a má definovanou teplotu. Je charakteristickou veličinou udávající čistotu gumárenských surovin, roz-pouštědel. [18]



Obr. 12 Lom světla na rozhraní dvou prostředí

### ***Prchavé látky***

Jsou sloučeniny, které se při zahřívání, obvykle při teplotě 105°C uvolňují ze vzorku. Většinou to bývá voda, případně prchavé organické sloučeniny, vyjádřené k původní navážce vzorku v %. Stanovuje se u sazí, případně urychlovačů nebo antidegradantů. [18]

### ***Sušina***

Je zbytek vzorku po stanovení prchavých látek. Vyjadřuje se v % k původní navážce vzorku. Stanovuje se např. u separačních činidel.

### ***Popel***

Tvoří anorganické, při dané teplotě neprchavé a dále nerozkládající se sloučeniny, které jsou obsaženy ve vzorku. Z důvodu rozkladu některých anorganických sloučenin obsah popela nemusí přesně vyjadřovat podíl anorganických částí.

Vyjadřuje se v % na původní navážku vzorku a k výsledku je potřeba udat teplotu. Stanovuje se u sazí, organických chemikálií, plniv, pomocných gumárenských přísad apod.

### ***Číslo kyselosti***

Je množství alkalického hydroxidu, potřebné na neutralizaci ve vzorku přítomných sloučenin. Stanovuje se např. u některých typů změkčovadel.



### 3.3 Hodnocení plniv

Při analýze plniv se zpravidla stanovují tyto veličiny:

Měrný povrch metodou BET, jodovým číslem nebo metodou CTAB, struktura DBP adsorpce, vybarvovací mohutnost, podíl rozpustný v benzenu nebo acetonu, obsah těkavých látek, pH, obsah popela, obsah vlhkosti, sypaná hmotnost, zbytek na sítu, pevnost pelet. [3]

K hodnocení plniv slouží řada zkoušek, které se snaží charakterizovat:

- mikrostrukturu primárních částic,
- velikost primárních částic a měrný povrch plniv,
- strukturu (velikost a tvar agregátů),
- chemické a energetické poměry na povrchu (tzv. povrchovou aktivitu plniva). [8]

Nejdůležitějšími analyticky stanovitelnými hodnotami plniv jsou:

- měrný povrch,
- olejová adsorpce a
- pH jejich vodného výluhu.

#### *Měrný povrch*

Stanovuje se nejpřesněji experimentálně metodou BET (Brunauer-Emmet-Teller), běžnou ve fyzikálních měřeních. Stanovuje se vlastně množství dusíku, které se rovnovážně adsorbuje na plnivu při teplotě mírně nad bodem varu dusíku ( $-150^{\circ}\text{C}$ ) a přepočte se na monomolekulární vrstvu. Nejrychlejší je stanovení měrného povrchu plniv metodou adsorpce jodu.

#### *Olejová adsorpce*

Je to hodnota, která charakterizuje do značné míry schopnost interakce plniva s olejem nebo kaučukovým uhlovodíkem. Zvětšuje se s měrným povrchem, ale respektuje ještě další interakce, které se mezi plnivem a polymerem uplatňují. Při moderním stanovení na speciálním reometru typu plastografu Brabender se používá dibutylftalátu (DBP). V tomto případě je hodnota olejové adsorpce dána množstvím DBP, při němž začne prudce vzrůstat krouticí moment, zaznamenaný přístrojem. Olejová adsorpce se vyjadřuje ml/100g. [4]

## 4 MĚŘENÍ VLHKOSTI

Měření vlhkosti vzduchu je častou úlohou nejen v chemickém průmyslu, ale i v dalších odvětvích. Nedostatek nebo naopak přebytek vlhkosti má často větší vliv na ztráty materiálu, poruchy zařízení a kvalitu finálních výrobků než kterýkoliv jiný parametr. Ztráty způsobené nesprávným odhadem vlhkosti, špatnou přístrojovou technikou a nedostatečnou znalostí hygroskopických vlastností materiálu mohou být vysoké. Proto se měření vlhkosti musí při analytické kontrole surovin i výrobků věnovat potřebná pozornost.

### 4.1 Definice vlhkosti

Vlhkost vzduchu udává obsah vodní páry v jednotkovém objemu vzduchu, který je v reálném stavu směsí suchého vzduchu a vodní páry, přičemž je závislá na teplotě. Při měření se obvykle používá některá z následujících jednotek:

#### *Absolutní vlhkost ( $\Phi$ )*

$$\Phi = m'/V \text{ (kg.m}^{-3}\text{)}$$

kde  $m'$  (kg) je hmotnost vodní páry, obsažené v plynu a  $V$  (m<sup>3</sup>) je objem vlhkého plynu. Takto vyjádřená absolutní vlhkost má rozměr hustoty vodní páry v plynu, častěji se však vyjadřuje v jednotkách tisíckrát menších (g.m<sup>-3</sup>).

#### *Relativní vlhkost ( $\varphi'$ )*

Relativní vlhkost plynu je dána poměrem absolutní vlhkosti plynu k vlhkosti plynu s nasycenými párami za téže teploty a tlaku (plyn je při dané teplotě a tlaku vodní párou nasycen, když je v dynamické rovnováze s rovným povrchem vody při stejné teplotě a tlaku). Suchý plyn má relativní vlhkost  $\varphi' = 0\%$  a plyn ve stavu nasycení vodní párou má vlhkost  $\varphi' = 100\%$ . [19]

#### *Měrná vlhkost ( $w$ )*

Je hmotové množství vodní páry připadající na 1kg suchého vzduchu, tedy vlastně vodní obsah. Vyjadřuje se hmotnostním zlomkem, jako poměr hmotnosti vodní páry a hmotnosti suchého vzduchu.

## 4.2 Metody měření vlhkosti vzduchu

Metody měření vlhkosti vzduchu se vyvíjely od prostých ukazovacích po současné vlhkoměry s elektrickým analogovým a popř. i číslicovým výstupem. [20]

K dispozici je celá řada metod měření vlhkosti, ovšem nejpoužívanější jsou tyto tři základní způsoby:

- Metoda hygrometrická (sorpční metoda) – u sorpčních metod měření vlhkosti se využívá změny fyzikálně chemických vlastností různých materiálů, k níž dochází při změně množství absorbované nebo adsorbované vody.
- Metoda psychrometrická – s touto metodou pracují tzv. psychrometry. Při adiabatickém syčení vzduchu vodní parou je měřena tzv. teplota suchého a mokrého teploměru. Z psychrometrického rozdílu lze stanovit relativní vlhkost.
- Metoda měření rosného bodu (metoda kondenzační) – podstatou měření rosného bodu je stanovení teploty povrchu vody, při níž se ustavuje dynamická rovnováha mezi množstvím vody vypařující se z tohoto povrchu a množstvím molekul vodní páry dopadajících na tento povrch z přilehlé vrstvy plynu. [19]

## 4.3 Přístroje k měření vlhkosti vzduchu

### *Hygrometry*

Hygrometry využívají schopnosti některých látek pohlcovat vlhkost a udržovat ji na hodnotě vlhkosti okolního plynu. V praxi se používá vlastností lidských vlasů, další materiály jsou roztoky hygroskopických solí nanesených na pórovitých podložkách, polymery nebo směsi polymerů, oxidy a jiné anorganické sloučeniny. Dále se využívá sorpčních dějů na povrchu polovodičů. Vlhkost sorbována materiálem může působit na jeho hmotnost, objem, elektrický odpor, permitivitu. Sorpce je děj provázený vznikem tepla a při desorpci je teplo spotřebováno.

Hlavním představitelem sorpčních vlhkoměrů jsou dilatační vlhkoměry. Do této skupiny patří vlasový vlhkoměr *Obr. 13*. Lidský odmaštěný vlas změní svou délku o 2,5% až 3% při změně relativní vlhkosti z 0 na 100%. Tato závislost je nelineární a přibližně logaritmická. Délková roztažnost vlasů může být jednoduše převedena pomocí pákového mechanismu na ručkový ukazatel hodnoty, který ukazuje relativní vlhkost přímo v %.

Výchylka se občas převádí na elektrický signál pomocí odporového potenciometru nebo indukčního snímače. [20]



*Obr. 13* Vlasový vlhkoměr

Mezi další představitele sorpčních vlhkoměrů patří:

- odporové vlhkoměry,
- kapacitní vlhkoměry,
- rezonanční vlhkoměry,
- vlhkoměry s vyhřívanými termistory
- gravimetrické vlhkoměry - sorpční vlhkoměry popsané výše využívaly vratné sorpce. Pod pojmem gravimetrický vlhkoměr se rozumí vlhkoměr sorpčního typu, u kterého dochází k nevratné sorpci. Tento vlhkoměr často slouží ke kalibraci jiných vlhkoměrů, protože dovoluje zjistit skutečnou hodnotu vodní páry v daném objemu plynu. [19]

### ***Psychrometry***

Tato metoda je založena na adiabatickém sycení plynu. Základem metody jsou dva teploměry – suchý a mokrá. První teplota je měřena volně v prostředí a druhá je měřena pomocí teplotního senzoru, který je obalen tkaninou, po které vzlíná ze zásobní nádoby voda. Ta se na senzoru odpařuje a v závislosti na okolní vlhkosti pak teploměr vykazuje rozdílnou teplotu než suchý teploměr. U této metody se tedy určuje vlhkost vzduchu z údajů dvou teploměrů, z nichž jeden je mokrá a druhý udává teplotu měřeného plynu. Čím je relativní vlhkost menší, tím intenzivněji se odpařuje voda ze smočeného teploměru a tím více se tento teploměr ochlazuje a je větší rozdíl teplot těchto dvou teploměrů.

Podle tohoto rozdílu se určí pomocí tabulek nebo nomogramu tlak vodní páry a z něho relativní vlhkost. Psychrometrem lze měřit relativní vlhkost pouze v případě, že rychlost proudění kolem jeho mokrého teploměru je větší než  $2,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Proto tzv. nevětraným psychrometrem, nelze přesných výsledků dosáhnout, ale pouze uměle větraným (aspiračním), kde rychlost proudění je uměle vyvolána ventilátorem. Psychrometry jsou vhodné k měření relativní vlhkosti plynů při teplotách nad  $0^\circ\text{C}$  a vlhkosti do 90%. Nevýhodou psychrometru je nasycování měřeného prostoru vlhkostí z mokrého teploměru, nelze použít v uzavřených prostorech.

### ***Rosné vlhkoměry***

Rosné vlhkoměry měří rosnou teplotu plynu, tj. teplotu, při níž je plyn vodní parou nasycen. Podstatou vlhkoměru je ochlazovaná leštěná destička, na které se při ochlazení na rosnou teplotu sráží voda. Zjišťuje se teplota, při níž došlo k orosení destičky. Jednotlivé konstrukce rosných vlhkoměrů se liší především ve způsobu:

- ochlazování měřící destičky (kompresorové, termoelektrické, éterové atd.),
- zjišťování okamžiku dosažení rosného bodu (fotočlánek, elektrody),
- měření teploty rosného bodu (termočlánek, termistor). [21]

## **4.4 Metody stanovení obsahu vlhkosti**

Obsah vlhkosti v materiálu ovlivňuje zpracovatelnost, skladovatelnost, použitelnost a kvalitu různých výrobků. Informace o obsahu vlhkosti a jeho sledování je proto velmi důležité. U většiny látek je stanoven minimální obsah vlhkosti pro dosažení nejlepších možných výsledků zpracování, a tedy i nejvyšší možné kvality. Obsah vlhkosti ovlivňuje i cenu některých výrobků, a proto pro ně existují předpisy, které stanovují maximální dovolený obsah vlhkosti. Stanovení obsahu vlhkosti musí být spolehlivé a rychlé, aby bylo možno případné zásahy provádět rychle a bez přerušování výroby. Z technického hlediska lze pro analýzu obsahu vlhkosti využívat několik různých postupů. Výběr správného postupu závisí na různých faktorech.

Takřka každá přírodní látka obsahuje vodu. V nejjednodušších případech je voda adsorbována ze vzdušné vlhkosti na povrch částic. Může být též uložena v pórech pevných látek nebo existovat v podobě chemicky vázané vody. Pro stanovení obsahu vlhkosti se používají chemické nebo termogravimetrické metody nebo ztráta hmotnosti sušením.

Zde jsou uvedeny jednotlivé metody stanovení obsahu vlhkosti:

- a) Chemické metody
  - Karl Fischerova analytická metoda
  - metoda extrakce vody xylenem
  - manometrická metoda pomocí hydridu vápenatého
  - metoda využívající karbidu vápníku
  - metoda pomocí kyseliny sírové
- b) Termogravimetrické metody
  - halogenový analyzátor
- c) Ztráta hmotnosti sušením
  - sušení v horkovzdušných sušárnách

Výsledek stanovení vlhkosti závisí na použité metodě, proto je třeba k údajům o vlhkosti uvést i metodu a podmínky při jejím stanovení. [22]

#### ***Karl Fischerova analytická metoda***

V pevném vzorku lze analyzovat obsah vázané i adsorbované vody i obsah vody, která se nachází hluboko uvnitř vzorku. Obsah vody lze stanovit v rozsahu od několika ppm do 100%. Výsledky měření jsou extrémně přesné a velmi dobře reprodukovatelné. Chemický princip této metody je založen na oxidaci oxidu siřičitého jódem v alkoholovém roztoku za přítomnosti zásady.



Obr. 14 Karl Fischer titrátor [22]

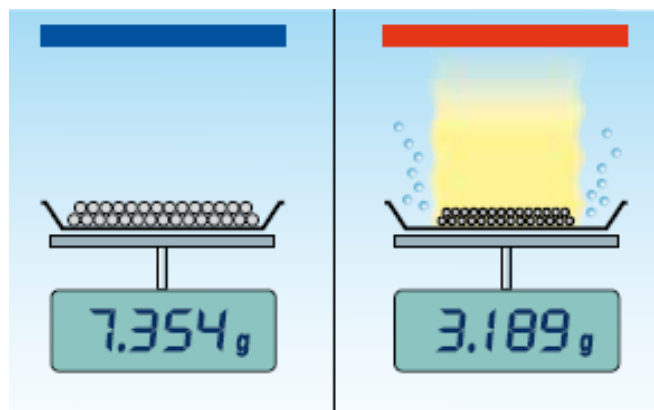
### *Halogenový analyzátor*

Halogenový analyzátor *Obr. 15* pracuje na principu termogravimetrického měření. Analyzátor zaznamenává počáteční hmotnost vzorku. Poté topné těleso analyzátoru postupně vysušuje vzorek a vestavěná váha průběžně zaznamenává změny hmotnosti vzorku. Celkový úbytek hmotnosti se poté interpretuje jakožto obsah vlhkosti.



*Obr. 15* Halogenový analyzátor [22]

Výhodou halogenového topného modulu je jeho rychlost zahřívání, neboť halogenový analyzátor potřebuje kratší dobu pro dosažení maximálního topného výkonu, ve srovnání s běžným infračerveným modulem nebo s metodou ztráty hmotnosti sušením. [22]



*Obr. 16* Princip halogenového analyzátoru vlhkosti [22]

### *Ztráta hmotnosti sušením*

Použití sušáren pro stanovení vlhkosti materiálů má význam pouze orientační. Jedná se o srovnávací metodu, která vzhledem k dlouhým sušicím časům neposkytuje údaje o skutečném obsahu vody v materiálu. [22]

### *Skříňová sušárna*

Jedná se o poměrně jednoduché výrobní nebo laboratorní zařízení, které je znázorněno na *Obr. 17*. Je konstrukčně upraveno tak, aby uvnitř probíhalo sušení zvoleným způsobem. Má tvar skříně různé velikosti, která je většinou vyrobena z ocelového plechu. Aby nedocházelo ke ztrátám tepelné energie, bývají většinou dvouplášťové. Ve stěnách je zabudováno topné těleso a na horní straně je větrací klapka. U některých typů je nucená cirkulace sušicího vzduchu zajištěna ventilátorem, který vhání vzduch přes topná tělesa do sušicího prostoru. Teplota potřebná k měření ztráty hmotnosti sušením je 105°C. Aby mezi vážením látka nenasála vlhkost, musí být umístěna v exsikátoru.



*Obr. 17* Skříňová sušárna

Exsikátor je silnostěnná skleněná nádoba různé velikosti se zabroušeným okrajem, na kterém je přiloženo snímatelné zabroušené víko. Pro těsnost zabroušení, se styčné plochy potírají vhodným mazadlem. Na dně exsikátoru je umístěna hygroskopická látka, která poutá vodu. Nad sušicí látkou je umístěna děrovaná přepážka, na níž se umísťuje sušená látka ve vhodné nádobě.



## 4.5 Vztah vlhkosti a surovin

V gumárenském průmyslu se používá velké množství surovin, které mohou být negativně ovlivněny působením vlhkosti. Jedná se především o práškové přísady, zvláště plniva. Vlhkost představuje v materiálu nežádoucí příměs, která může ovlivňovat nejen jeho fyzikální vlastnosti, ale také stabilitu a řadu chemických reakcí. Obsah vlhkosti se vyjadřuje jako měrná vlhkost (%) a zjišťuje se z rozdílu hmotnosti vlhkého a vysušeného materiálu. Vlhkost v materiálu může být vázána fyzikálně, fyzikálně-chemicky nebo chemicky.

Fyzikální vlhkost může být povrchová, kdy molekuly kapaliny jsou poutány pouze slabými adhezivními silami na povrchu látky, nebo kapilární, kdy je vlhkost vázaná kapilárními silami. [23]

Jako fyzikálně-chemicky vázaná se označuje vlhkost adsorpční, jejímž základním jevem při navlhavosti je adsorpce (proces probíhající na povrchu tuhé látky) molekul vody. Adsorpce samotná je důsledek působení adsorpčních sil mezi sorbentem (látka přijímající vodní páru) a sorbendem (sorbovaná látka – vodní pára). Při styku materiálu s vodní parou dochází k navlhavosti – hygroskopičnosti.

Navlhavost je dlouhodobý proces, při němž se v látce, uložené v prostředí o dané stálé relativní vlhkosti a stálé teplotě, zvyšuje postupně počáteční malý obsah vlhkosti v jednotkovém objemu látky. Tento obsah se pak asymptoticky blíží rovnovážnému stavu vlhkosti v látce, který odpovídá dané relativní vlhkosti okolního prostředí. Rychlost navlhavosti je funkcí tlaku vodních par ve vzduchu.

Úroveň rovnovážné vlhkosti látky ovlivňují:

- struktura a povaha látky,
- relativní vlhkost prostředí,
- teplota.

Vlhkost látky je dána množstvím vody, které je obsaženo v jednotkovém objemu látky, za definovaných vnějších podmínek v procentech. Sušením se neodstraňuje chemicky vázaná vlhkost, která je v látce vázaná v určitých kvantových poměrech v důsledku chemických procesů. [24]

Rozlišujeme dva typy materiálů podle schopnosti látek pohlcovat vlhkost z okolního prostředí:

- Materiál nehygroskopický, který je charakteristický tím, že při libovolné vlhkosti vzduchu má vlhkost materiálu tlak nasycené páry. Z takového materiálu lze vlhkost zcela odstranit v případě, že není sušící vzduch nasycen vodní párou.
- Materiál hygroskopický, kde závisí obsah vlhkosti na teplotě a vlhkosti okolního prostředí. Sušení takových materiálů je složité.

Aby nedošlo k jejich znehodnocení v průběhu skladování, musí se uchovávat v dobře uzavřených nádobách v suchém prostředí. [23]

### ***Vlhkost přírodního kaučuku***

Základním materiálem používaným v gumárenské výrobě je přírodní kaučuk. Jeho vlhkost závisí na vysušení kaučuku přímo na plantáži, dále na vlhkosti vzduchu a na množství hygroskopických látek, zachycených do séra kaučuku. Je-li vlhkost větší než 5%, kaučuk se obtížně zpracovává a je napadán plísněmi.

### ***Vlhkost gumárenských surovin***

Z gumárenských surovin mají problémy s vlhkostí především práškové přísady, mezi které se řadí i plniva. Světlá plniva obsahují vedle základní substance často volnou nebo vázanou vodu. Volnou vodou či vlhkostí rozumíme obsah vody absorbované na povrchu, která je v rovnováze se vzdušnou vlhkostí a určuje se sušením při 105°C. Při nadměrné vlhkosti mohou vznikat obtíže při míchání (dochází například k hrudkování, lepení na válce), i při zpracování (vulkanizáty jsou pórovité) a zkracuje se životnost pryže (zhoršená odolnost proti tepelnému stárnutí). Vlhkost proto nesmí u světlých plniv přesáhnout stanovenou maximální hodnotu a pro některé speciální účely se plniva i dosoušejí. S tím souvisí také požadavek správného uskladnění a balení světlých plniv. [3]

## 5 SHRNUÍ TEORETICKÉ ČÁSTI

Obsahem literární studie je popis základních surovin používaných v gumárenské výrobě, dále jsou zde popsány způsoby skladování, zkoušení surovin a měření vlhkosti. V první části jsou stručně popsány jednotlivé složky kaučukových směsí. Na ni navazuje část, zabývající se způsoby a podmínkami skladování těchto surovin. Ty je potřeba na vstupu hodnotit, zda splňují požadované vlastnosti, což je popsáno ve třetí části. Poslední část literární studie se věnuje popisu základních metod měření vlhkosti a vztahu vlhkosti a surovin. Všechny poznatky popsané ve studijní části jsou dále rozvíjeny v experimentální části diplomové práce.

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

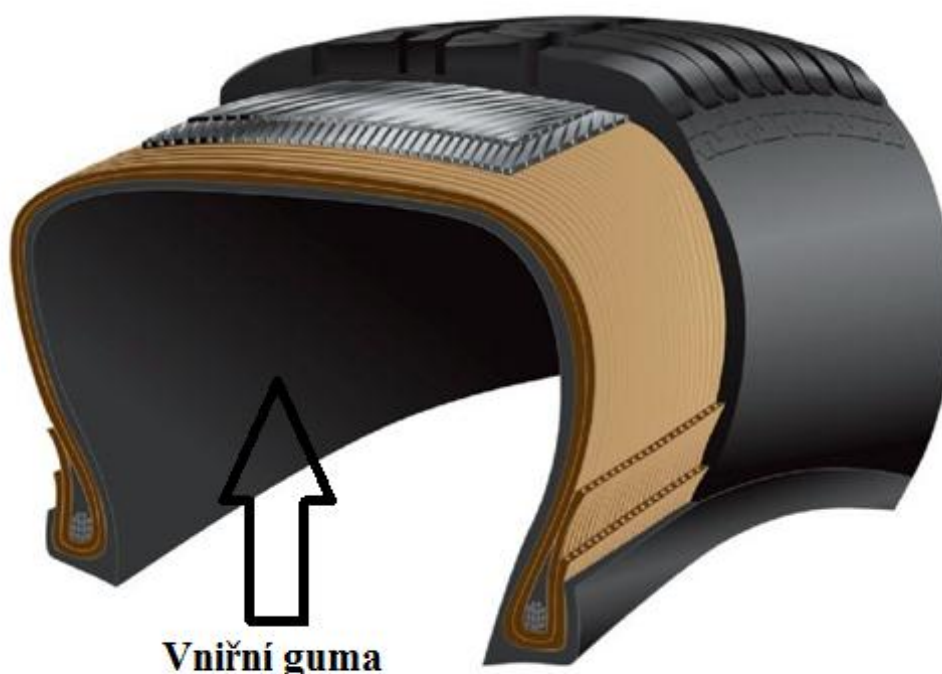
## 6 CÍLE EXPERIMENTÁLNÍ ČÁSTI

Cílem experimentální části je vyhodnotit, jakým způsobem vlhkost surovin ovlivňuje kaučukovou směs a jak by se dalo problému se zvýšenou vlhkostí zabránit. Postup experimentální části by se dal stručně shrnout takto:

- vyhodnocení, jakým způsobem se mění obsah vlhkosti u různých typů plniv v závislosti na okolních podmínkách (teplota, vlhkost vzduchu),
- stanovení sušících křivek u jednotlivých plniv,
- sledování vlivu těchto plniv na vlastnosti kaučukových směsí,
- vyhodnocení měření a závěr.

## 7 VÝBĚR KAUČKOVÝCH SMĚSÍ

Pro experimentální část byly vybrány čtyři směsi na výrobu vnitřní gumy, která je zobrazena na *Obr. 18*. Vnitřní guma, která se někdy označuje zkratkou VG, je v podstatě fólie nebo profil ze speciální plynonepropustné kaučukové směsi. Jako základní polymer se u těchto směsí používá halobutylový kaučuk, který zabraňuje prostupování síry při vulkanizaci, vyrovnává nerovnosti uvnitř pláště a zajišťuje plynonepropustnost. Také ostatní přísady musí být vhodné pro tuto část pláště pneumatiky. Další významnou složkou jsou saze a světlá plniva, která dokážou ve směsi vytvořit rovnoměrnou vrstvu, která ještě více zlepšuje jejich plynonepropustnost.



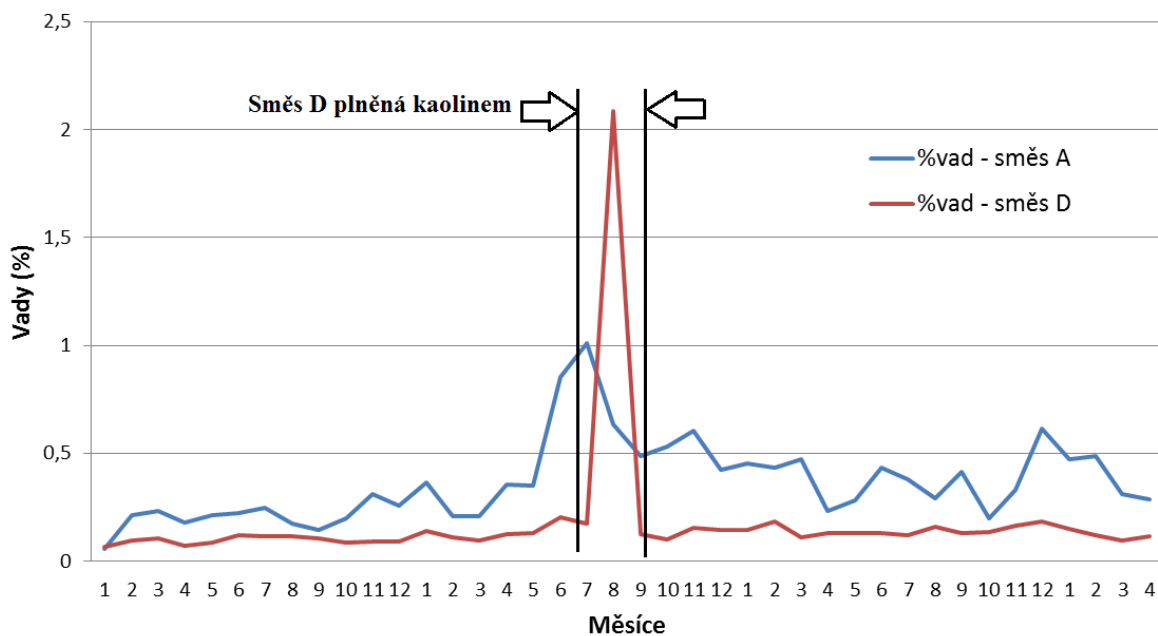
*Obr. 18* Řez pláštěm pneumatiky

Tyto směsi byly vybrány především proto, že každoročně je zaznamenán trend, kdy během letních měsíců dochází ke zvýšení vadné produkce. Předpokládá se, že tento trend má souvislost s navlhavostí plniv, ve směsích použitých. Například u kaolinu byla zaznamenána vyšší zmetkovitost, pokud se používal u směsí do osobních plášťů. Konkrétně se jedná o vadu separace vnitřní gumy, viz *Obr. 19*. Poté co byl nahrazen křídou, se procento vadné produkce vrátilo do přijatelných mezí.



Obr. 19 Separace vnitřní gummy

V následujícím grafu Obr. 20, je zaznamenán trend výskytu vady separace vnitřní gummy u dvou směsí, které byly plněny různými druhy plniv. Podle složky plniva ve směsi dochází ke kolísání zmetkovitosti. V grafu je znázorněno období od ledna roku 2012 do března roku 2015.



Obr. 20 Trend vady separace vnitřní gummy

Dvě černé čáry a šipky v grafu znázorňují období, kdy byl ve směsi použit jako světlé plnivo kaolin místo křídly.

### **Receptura kaučukových směsí**

Charakteristické složení jednotlivých směsí je uvedeno v Tab. 1. U přísad, které jsou pro tuto práci důležité, je uvedeno jejich procentuální množství hmotnosti. Ostatní přísady nejsou z důvodu podnikového know-how blíže specifikovány.

U směsí, které byly hodnoceny, se používá jeden ze dvou typů sazí, podle toho, zda se jedná o osobní nebo nákladní pláště a v tabulce jsou tyto saze označeny jako typ A a typ B. Velký význam mají také světlá plniva, v tomto případě kaolin, křída a talek, jak již bylo zmíněno výše.

Tab. 1 Základní složení směsí

Směs		A	B	C	D
<b>Základová směs</b>		%	%	%	%
Halobutyl		20	35	35	35
Přírodní kaučuk		5	-	5	5
Saze	typ A	20	-	-	15
	typ B	-	20	15	-
Olej		√	√	√	√
Kaolin		-	15	-	25
Křída		20	-	15	-
Talek		-	-	10	-
Fenolická pryskyřice		√	√	√	√
Zpracovatelská přísada		√	√	√	√
Stearin		√	√	√	√
Urychlovač		√	√	√	√
<b>Finální směs</b>					
Zinková běloba		√	√	√	√
Síra		√	√	√	√

Výše byly popsány kaučukové směsi, které se používají na výrobu vnitřní gumy. Na Obr. 21 jsou znázorněny a popsány vzorky směsí na výrobu vnitřní gumy, které byly hodnoceny v diplomové práci.



Obr. 21 Vzorky směsí



*Fyzikálně mechanické vlastnosti kaučukových směsí*

V Tab. 2 jsou uvedeny hodnoty fyzikálně mechanických vlastností včetně tolerancí, které musí jednotlivé směsi splňovat.

Tab. 2 Fyzikálně – mechanické vlastnosti směsí

Směs	Hustota (g/cm <sup>3</sup> )	Odrazová pružnost (%)	Vulkanizace (min/160 °C)	Tvrdost (Sh)	Pevnost (MPa)		Tažnost (%)	M 300% (MPa)	
					-2	-3		-80	±1.6
<b>Tolerance</b>	<b>±0.01</b>	<b>±5</b>	<b>±2 °C</b>	<b>±5</b>			<b>-80</b>	<b>±1.6</b>	<b>±2.0</b>
<b>A</b>	1,282	14	20	51		6	600		2,9
<b>B</b>	1,245	8	15	45	5,5		850	1,9	
<b>C</b>	1,294	10	20	48		6,3	700		2,5
<b>D</b>	1,290	12	20	50		6	750		2,7

*Popis použitých plniv*

U každé směsi je popsáno, který typ sazí je v dané směsi použit a které světlé plnivo se do jednotlivých směsí přidává. V Obr. 22 je znázorněno umístění sazí v big bagu.



Obr. 22 Sazí v big bagu

Základní vlastnosti sazí jsou popsány v Tab. 3.

Tab. 3 Vlastnosti sazí

Sazí	typ A	typ B
hustota (kg/m <sup>3</sup> )	440	520
měrný povrch (m <sup>2</sup> /g)	34	19
jodová adsorpce (mg/g)	36	19
olejová adsorpce (ml/100g)	90	75

Vlastnosti světlých plniv jsou uvedeny v *Tab. 4*. Pro každou směs je vhodnější jiná kombinace plniv (saze/světlé plnivo).

*Tab. 4* Vlastnosti světlých plniv

Světlá plniva	kaolin	křída	talek
hustota ( $\text{g/cm}^3$ )	2,5÷2,63 ( $\text{g/cm}^3$ )	2,7÷2,9 ( $\text{g/cm}^3$ )	2,58÷2,83 ( $\text{g/cm}^3$ )
Mohsova tvrdost	4÷8	3÷4	1
tvar částic	destičky	nepravidelný	destičky



*Obr. 23* Světlá plniva – zleva kaolin, křída, talek

## 8 HODNOCENÍ PLNIV

U světlých plniv se změřily distribuční křivky velikosti částic. Dále se změřila navlhavost jednotlivých plniv přímo ve skladu surovin v závislosti na okolních podmínkách. Nakonec se sestavily sušicí křivky pro všechna plniva.

### 8.1 Distribuce velikosti částic plniv

Distribuce velikosti částic se stanovuje metodou laserové difrakce. Jde o analýzu difrakčního obrazce vzniklého po dopadu laserového paprsku světla na částice nebo jejich shluky. Paprsek monochromatického světla prochází vzorkem, který je dispergován ve vhodném prostředí, a vlivem přítomných částic dochází k jeho ohybu (difrakci) pod úhlem, který je nepřímo úměrný jejich velikosti. Rozptýlené světlo detekuje víceprvkový detektor, který zaznamenává číselné hodnoty představující difrakční obrazec. Následně tato data vyhodnocuje.

#### *Laserový analyzátor velikosti částic Malvern Mastersizer 3000*

- Zařízení pro stanovení distribuce velikosti částic metodou laserové difrakce u práškových, emulzních a disperzních systémů v rozsahu 0,01 až 3500  $\mu\text{m}$  (u suchých prášků 0,1 až 3500  $\mu\text{m}$ ).
- Dispergace vzorku suchým i mokrým způsobem.
- Přehledný a variabilní software pro vyhodnocení výsledků.
- Krátká doba měření.



Obr. 24 Laserový analyzátor velikosti částic

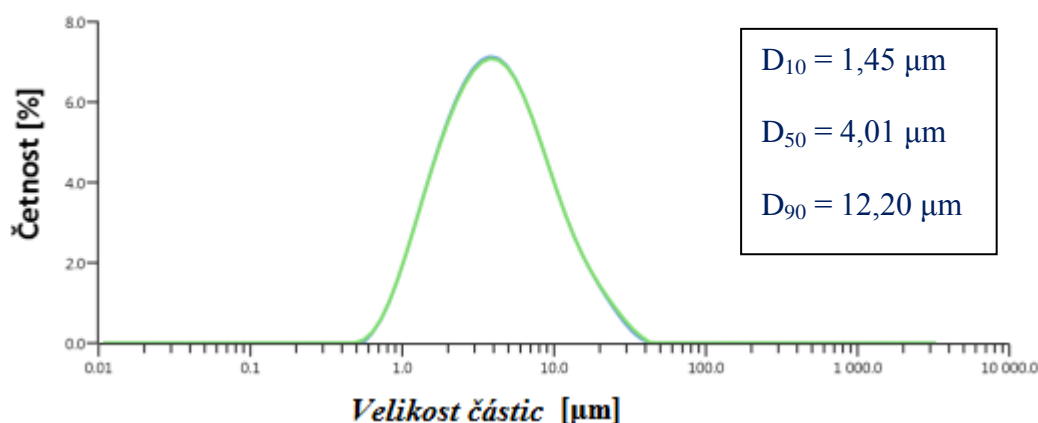
Měření velikosti částic pomocí přístroje MALVERN Mastersizer 3000 viz *Obr. 24*, může být vedeno dvěma způsoby a to tzv. mokrou cestou, kdy je měřený vzorek vpraven do roz-toku, který je dále proháněn přes měřicí celu anebo tzv. suchou cestou, kdy je měřený vzorek vpraven na lodičku, ze které je sypán do systému a dále unášen do měřicí cely. Měření velikosti částic plniv bylo prováděno tzv. suchou cestou. Správnost měření je ovlivněna několika faktory. Prvním faktorem je, že metoda laserové difrakce předpokládá ideální kulovitý tvar částice a výslednou distribuci poté přepočítává na objem. Znamená to, že pokud je mezi malými částicemi jedna velká, distribuční křivka se posune směrem k velkým částicím. Výsledek je tedy zkreslený. Druhým faktorem je optimální nastavení metody měření tzv. SOP (standard operating procedure). V případě suché cesty je možno měnit rychlost sypání vzorku do systému (feed rate - %) a tlak vzduchu, pod kterým je vzorek unášen do měřicí cely (air flow - bar).

Výstupem vlastního měření je grafické vyjádření distribuce velikosti částic (frekvenční či kumulativní křivka, histogram), doplněné o tabelované hodnoty a několik vypočtených parametrů charakterizující naměřenou velikost částic ve vzorku.

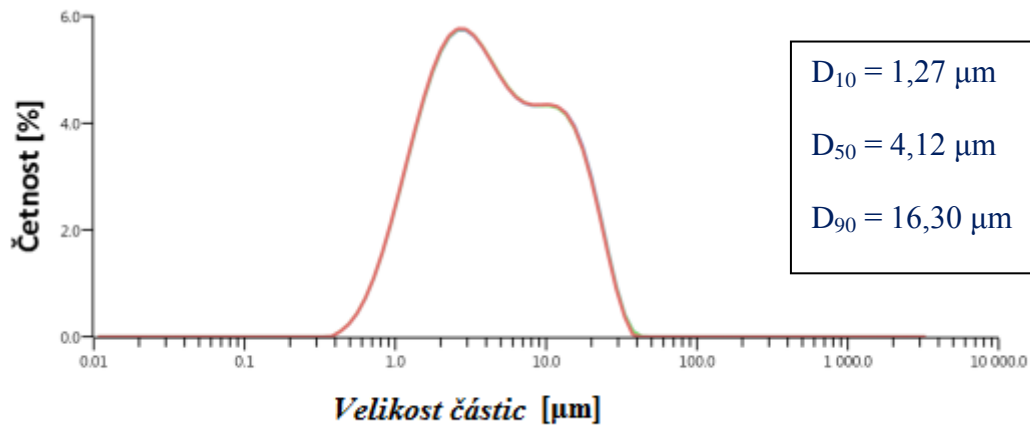
### ***Distribuční křivky světlých plniv***

Pomocí vyjádření distribuční křivky vidíme četnost výskytu částic určité velikosti. Distribuční křivky velikosti částic se stanovily proto, abychom zjistili, zda velikost částic ovlivňuje absorpci plniv.

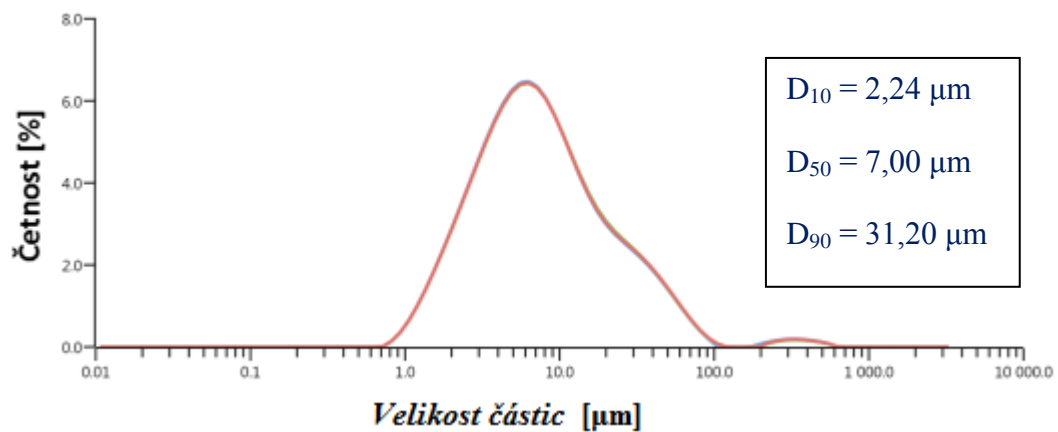
V *Obr. 25 až Obr. 27* jsou graficky zaznamenány distribuční křivky velikosti částic pro jednotlivá plniva.



*Obr. 25* Distribuční křivka – kaolin



Obr. 26 Distribuční křivka – křída



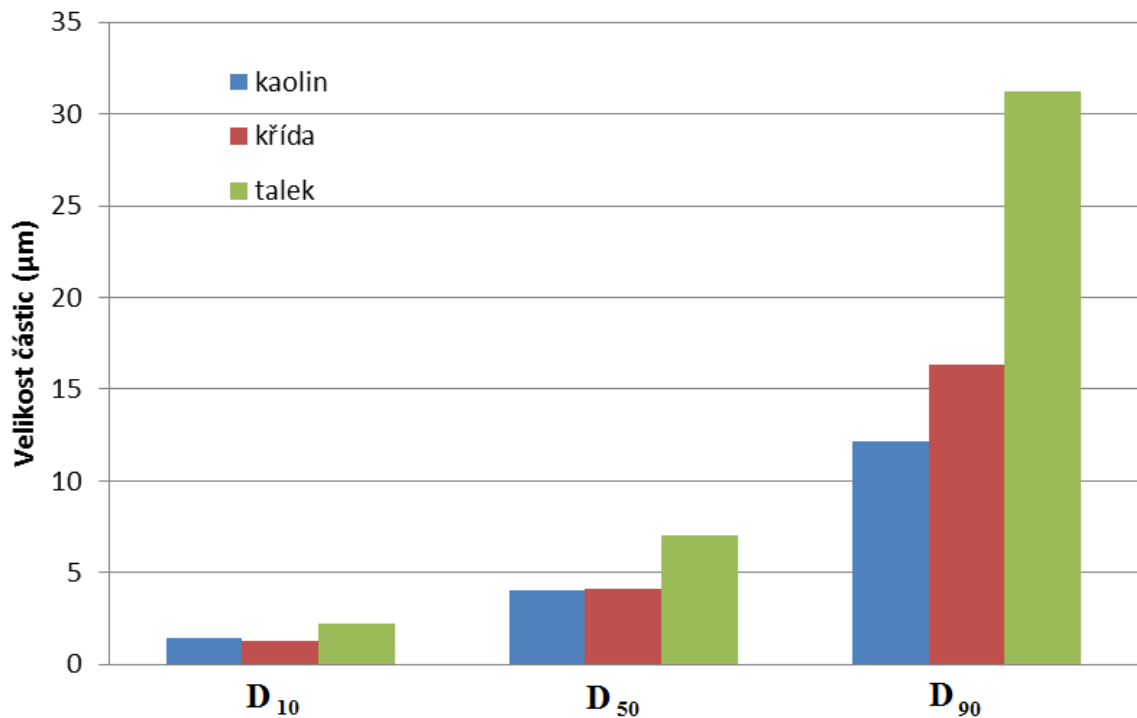
Obr. 27 Distribuční křivka – talek

Hodnoty  $D$ , které jsou uvedeny v tabulce u jednotlivých křivek, vyjadřují:

- $D_x (10)$  – dolní decil,
- $D_x (50)$  – medián,
- $D_x (90)$  – horní decil distribuce.

To znamená, že hodnota  $D_x (50)$  nám tedy udává takovou velikost částic, jaké dosahuje 50% částic ve vzorku. Stejný vypovídající charakter mají i ostatní hodnoty  $D_x (10)$  a  $D_x (90)$ .

V Obr. 28 jsou znázorněny tyto hodnoty graficky.



Obr. 28 Distribuce velikosti částic

Nejmenší velikost částic má kaolin, který pro hodnotu  $D_x(90)$  má průměrnou velikost částic 12,20 μm. U křída dosahuje průměrná velikost částic pro horní decil hodnoty 16,30 μm. Největší velikost částic pro hodnotu  $D_x(90)$  má talek, jehož průměrná velikost je 31,20 μm.

## 8.2 Měření navlhavosti plniv

V této části experimentu bylo vybráno místo ve skladu surovin. Do otevřených nádob se umístila plniva, viz Obr. 29, která se zde nechala uložena po dobu jednoho a půl měsíce. Každý den se odebíraly vzorky k měření obsahu vlhkosti metodou ztráty hmotnosti sušením, čímž se získali informace o tom, jak na jednotlivá plniva působí vlivy okolního prostředí, jako jsou teplota nebo relativní vlhkost.



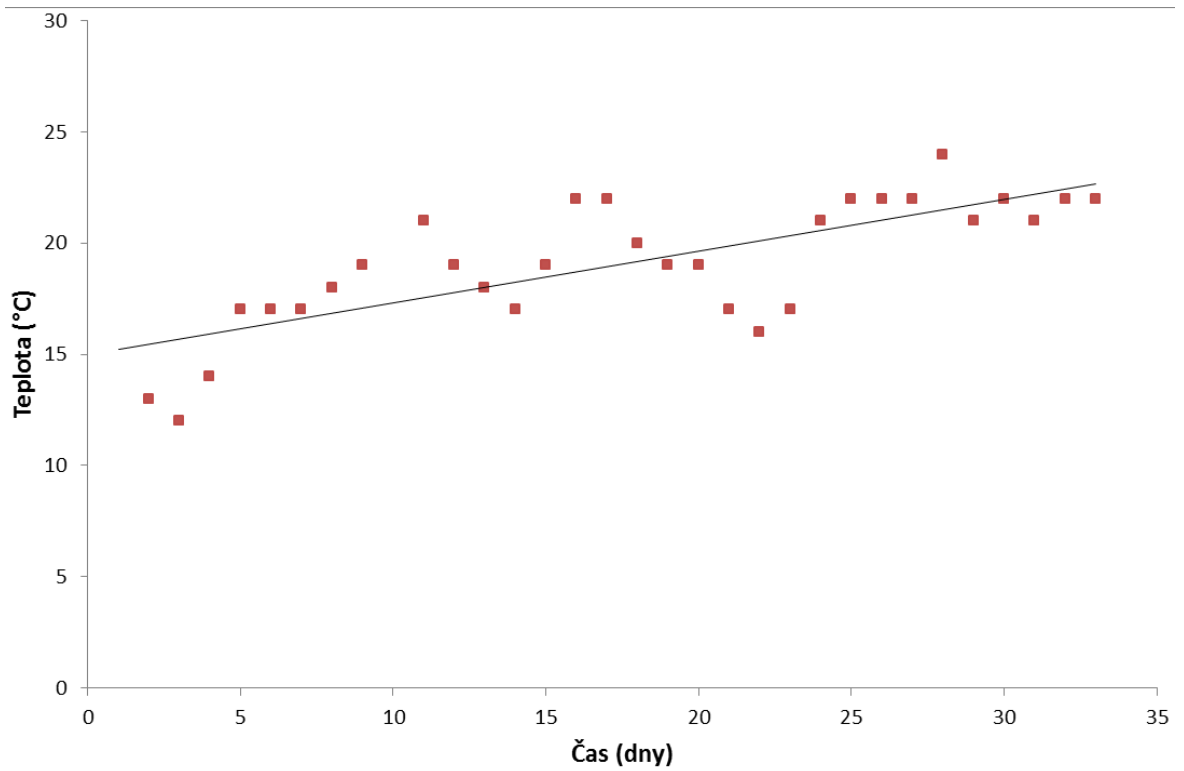
Obr. 29 Zkouška navlhavosti plniv

Data o teplotě a relativní vlhkosti byla zaznamenávána na termohygrograf, ze kterého se dá vyčíst změna těchto podmínek v průběhu celého měsíce. Termohygrograf měří v rozmezí teplot od  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$  a relativní vlhkosti od 20 % do 100 %. Přesnost měření je u teploty  $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$  a relativní vlhkost  $\pm 2,5\text{ }%$ . Doba otočky válce je nastavitelná na 25,6 h, 176 h nebo 744 h.

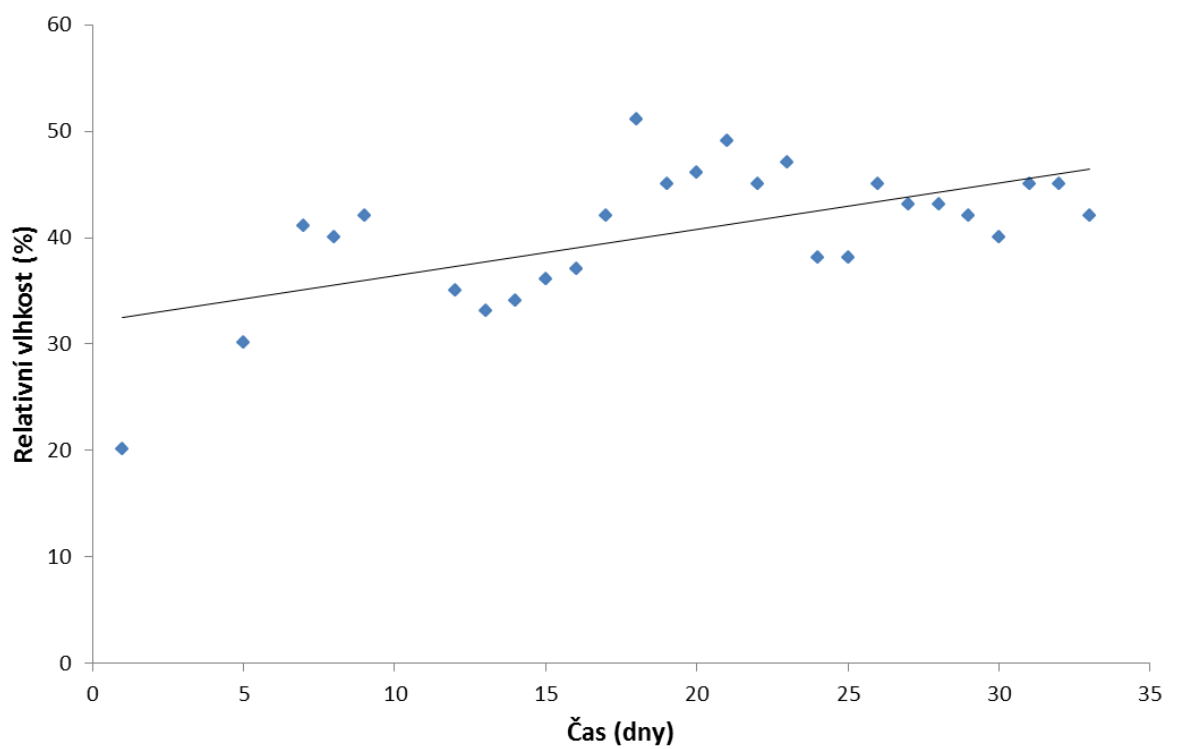
#### ***Sledování podmínek prostředí***

Z těchto podmínek jsou důležité především teplota a relativní vlhkost. Data byla průběžně zaznamenávána od začátku března do poloviny dubna. V následujících grafech je vidět, jak se měnily podmínky prostředí.

V grafu změna teploty prostředí Obr. 30 je vidět, že teplota v průběhu času postupně kolísá a finální trend je stoupající. Podobný trend lze vysledovat i z grafu změna vlhkosti prostředí Obr. 31, kde je ovšem důležitý nejen vliv teploty, ale také dalšího faktoru a to zda právě neprší. Všechny tyto faktory se pak projevují u navlhavosti plniv Obr. 32.



Obr. 30 Změna teploty prostředí



Obr. 31 Změna vlhkosti prostředí



### **Ztráta hmotnosti sušením**

Změna obsahu vlhkosti u plniv se měřila pomocí metody ztráty hmotnosti sušením, každý den, přímo v podnikové laboratoři. Stanovení ztráty hmotnosti sušením je prováděno v kalibrované sušárně při definovaných podmínkách. Pro měření jsou potřeba tato zařízení:

- sušárna (kalibrovaná),
- analytické váhy (s přesností  $\pm 0,0001\text{g}$ ),
- skleněná váženka (průměr 35 nebo 50mm se zabroušeným víčkem),
- exsikátor se silikagelem.

### **Postup měření ztráty hmotnosti sušením**

- prázdná skleněná váženka s víčkem byla vysušena v sušárně při stanovené teplotě, ochlazená v exsikátoru a zvážena ( $m_1$ ),
- 1-10g vzorku ( $m_E$ ), odpovídající předpokládaným hodnotám sušiny/ztráty sušením bylo zváženo s přesností  $\pm 0,0001\text{g}$  ( $m_2$ ),
- vzorek musí být dobře rozmístěn na spodní části skleněné váženky,
- vzorek se sušil při předepsané teplotě a době při otevřeném víčku v sušárně do konstantní váhy,
- konstantní váha – dvě po sobě následující vážení v intervalu 60 minut sušení nesmí mít větší rozdíl jak 0,001g,
- po ochlazení v exsikátoru na teplotu okolí byla zavřená váženka se vzorkem zvážena ( $m_3$ ).
- výsledek se vypočítal ze vzorců:

$$S = \frac{(m_3 - m_1) \cdot 100}{m_E} \quad (1)$$

$$Z_S = \frac{(m_2 - m_3) \cdot 100}{m_E} \quad (2)$$

S - sušina (%)

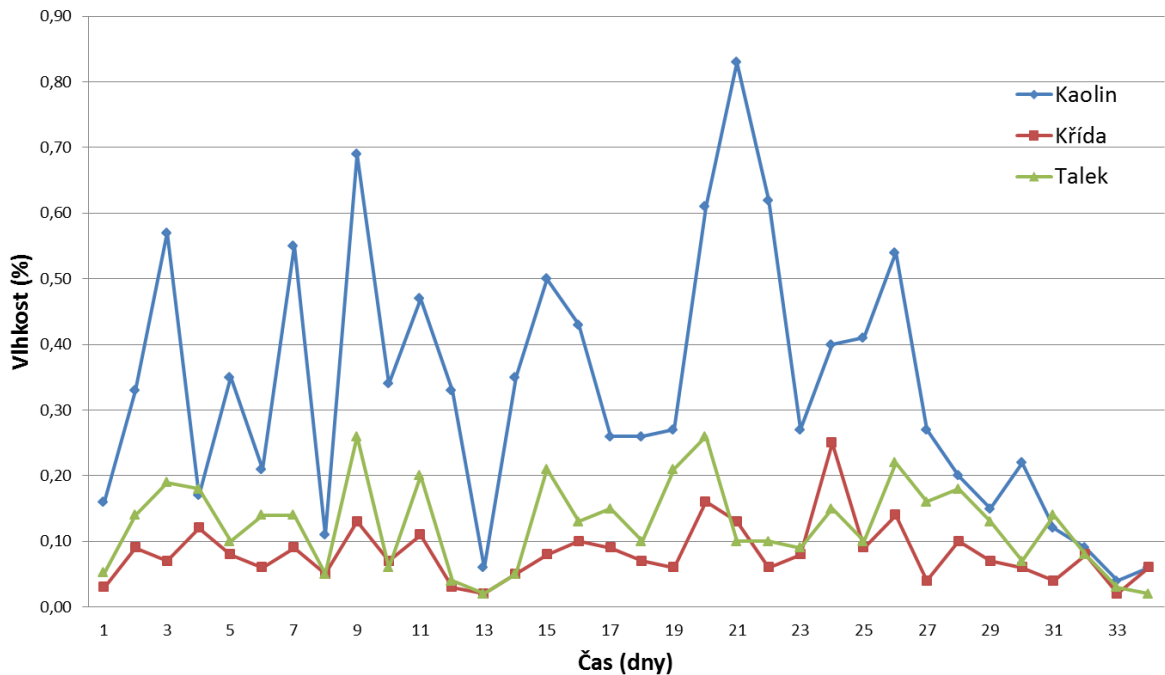
$Z_S$  - ztráta sušením (%)

$m_1$  - hmotnost prázdné váženky (g)

$m_2$  - hmotnost váženky a vzorku před sušením (g)

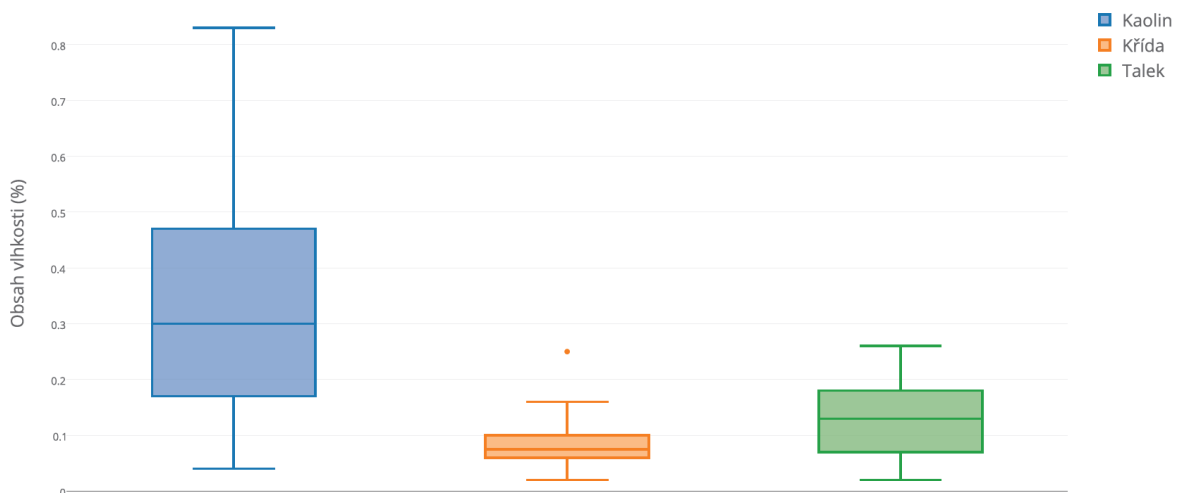
$m_3$  - hmotnost váženky a vzorku po sušení (g)

$m_E$  - hmotnost vzorku (g)

*Průběh navlhavosti plniv*

Obr. 32 Změna vlhkosti plniv

Z obrázku je na první pohled zřejmé, že u všech plniv je průběh změn vlhkosti stejný. To znamená, že procento vlhkosti roste i klesá ve stejné dny, pouze variabilita vlhkostí je u každého plniva jiná viz Obr. 33.



Obr. 33 Variabilita % vlhkosti plniv

Krabicový graf zobrazuje variabilitu procenta vlhkosti jednotlivých plniv. U kaolinu byla naměřena nejvyšší vlhkost 0,83 % a nejnižší 0,04 %, což je poměrně velká variabilita, pokud to porovnáme například z křídou, která měla variabilitu nejnižší a jejíž hodnoty se pohybovaly od 0,02 % do 0,25 %. U talku byla nejnižší vlhkost 0,02 % a nejvyšší 0,26 %.

### 8.3 Stanovení sušící křivky plniv

Sušící křivka je závislost měrné vlhkosti materiálu  $u$  na čase  $t$  v průběhu procesu sušení,  $u=u(t)$ . Měrná vlhkost (též jen vlhkost) je definována poměrem hmotnosti vlhkosti v materiálu  $m_w$  k hmotnosti absolutně suchého materiálu  $m_{as}$ .

$$u_{as} = \frac{m_w}{m_{as}} \quad (-) \quad (3)$$

Vzhledem k tomu, že absolutně suchá hmotnost je problematická hodnota, zavádí se suchá hmotnost  $m_{us}$ , která se získá vysušením materiálu při běžných podmínkách, např. sušením plniv při 105 °C. Měrná vlhkost je potom:

$$u = \frac{m_w}{m_{us}} \quad (-) \quad (4)$$

#### *Analyzátor vlhkosti*

Pro změření měrné vlhkosti v materiálu byl použit analyzátor vlhkosti, viz *Obr. 34*. Analyzátor vlhkosti KERN pracuje na principu termogravimetrie. Po nastavení parametrů sušení, jako je teplota, rychlost ohřevu nebo doba ohřevu se přístroj vynuluje a poté je již připraven k navažování vzorku. Po navažení vzorku a ustálení váhy se automaticky spustí sušení. Na display přístroje můžeme pozorovat buď okamžitou vlhkost v materiálu nebo úbytek hmotnosti v g/čas.



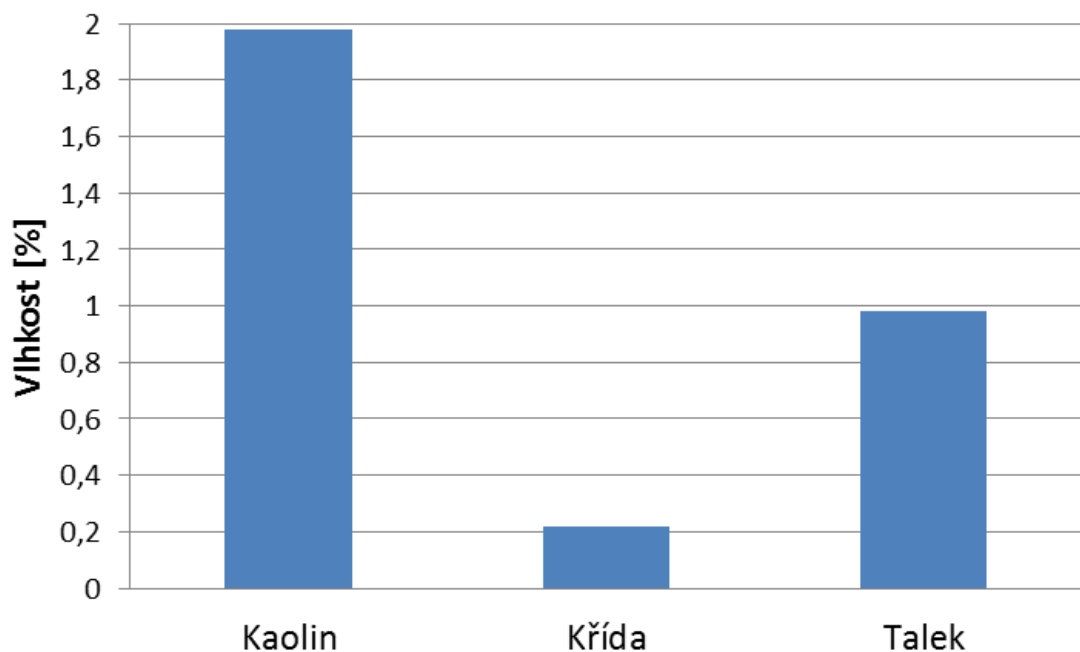
*Obr. 34* Navažování vzorku

Obvyklá metoda pomocí sušárny pracuje na stejném principu, až na to, že při této metodě je doba měření několikanásobně delší. Proto, aby se mohla z měřených hodnot sestavit sušicí křivka, je potřeba zaznamenávat změnu hmotnosti v častějších intervalech, v našem případě každou minutu.



Obr. 35 Kondicionování plniv

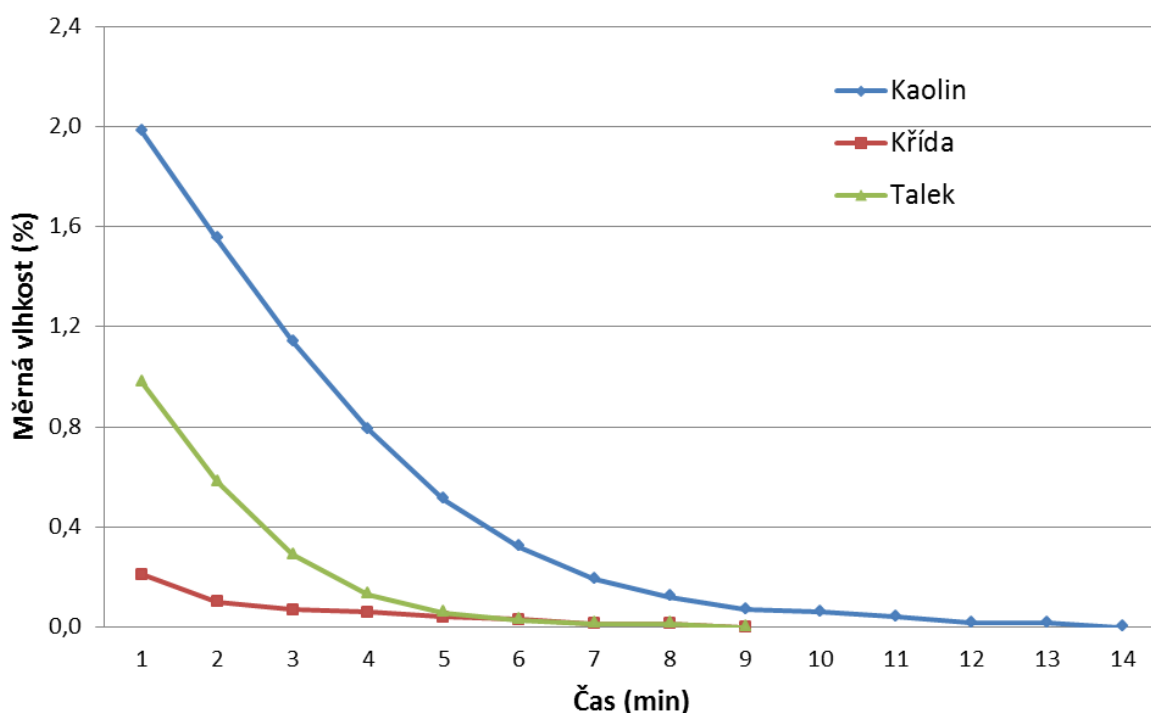
Plniva byla umístěna na 24 hodin do exsikátoru s vodou a dána do sušárny na teplotu 40 °C viz Obr. 35. Teplota, při analýze vlhkosti byla nastavena pro všechna plniva na 65 °C. Kaolin dosáhl po 24 hodinách v exsikátoru vlhkosti téměř dvě procenta, talek necelé jedno procento a křída absorbovala vlhkost v množství dvě desetiny procenta, tyto hodnoty jsou graficky zaznamenány na Obr. 36.



Obr. 36 Vlhkost plniv

### *Sušicí křivky světlých plniv*

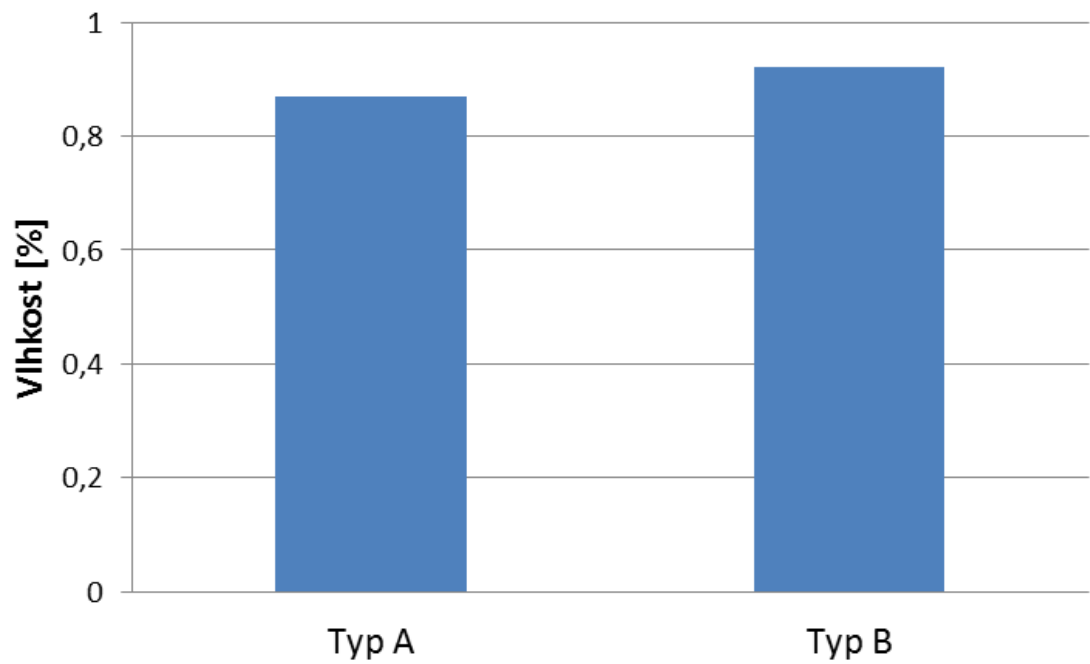
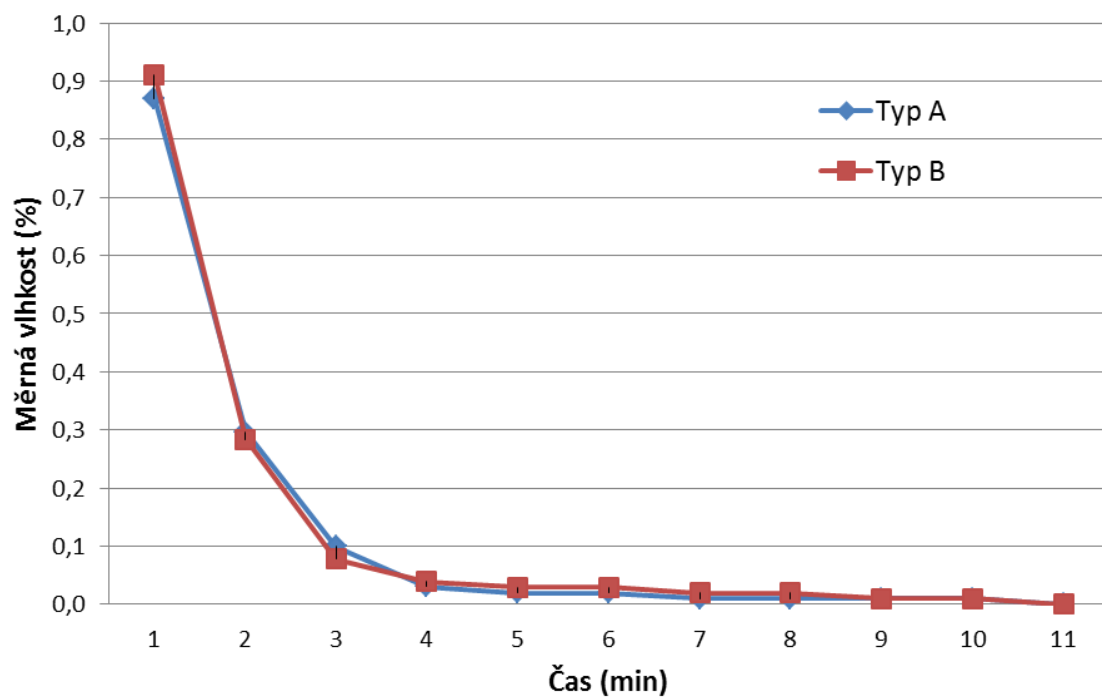
Sušicí křivky *Obr. 37* ukazují, jak se v čase mění poměr hmotnosti vlhkosti v materiálu k hmotnosti suchého materiálu. Sušicí křivky se stanovily u materiálů, které byly umístěny na 24 hodin do exsikátoru s vodou, to znamená, že byly den kondicionovány za stejných podmínek, které byly extrémní, protože se relativní vlhkost pohybovala nad 95 %. U světlých plniv se pouze potvrdilo, že kaolin je nejvíce navlhavým materiálem. Naopak nejnižší navlhavost se opět projevila u křída, zatímco talek se pohyboval mezi těmito dvěma plnivy.



*Obr. 37* Sušicí křivky plniv

### *Sušicí křivky sazí*

Vlhkost sazí po 24 hodinách v exsikátoru, umístěných v sušárně na 40 °C byla u obou typů podobná. U sazí typ A byla naměřena vlhkost 0,87 %, u sazí typ B 0,92 % viz *Obr. 38*. Z toho plyne, že i sušicí křivky obou typů sazí *Obr. 39*, budou podobné. To znamená, že průběh změny vlhkosti v čase lze považovat za stejný.

*Obr. 38 Vlhkost sazí**Obr. 39 Sušící křivky sazí*

## 9 HODNOCENÍ KAUČUKOVÝCH SMĚSÍ

U kaučukových směsí bylo třeba stanovit množství vody v nich obsažené. Jedním z projevů vlhkosti směsí je takzvaná porozita, dále může docházet ke změně jejich hustoty.

### *Hustota a porozita kaučukových směsí*

Porozita vytlačených směsí je definovaná jako podíl rozdílů hustot z vulkanizovaného a nezvulkanizovaného vzorku k hustotě z vulkanizovaného vzorku. Níže je popsána standardní metodika měření porozity směsí v podniku.

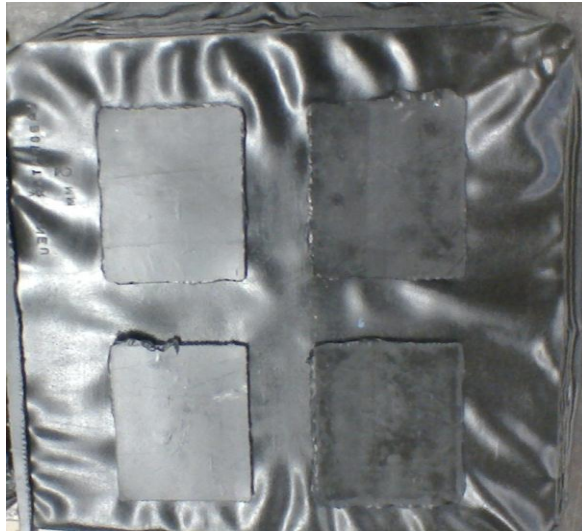
### *Příprava vzorků*

- odřezala se část směsí po míchání,
- tyto směsi se podélně rozřezaly na 3 stejně silné pásy *Obr. 40*,



*Obr. 40* Rozřezané směsi

- dále se odebral pás směsí po vytlačování,
- silně deformované nebo jinak mechanicky poškozené vzorky se vyřadili, aby se zabránilo neodpovídajícím výsledkům,
- od každé směsí se získali 3 nezvulkanizované vzorky po míchání a 3 vzorky nezvulkanizovaných směsí po vytlačování,
- dále se připravili od každé směsí 3 vzorky z vulkanizovaných směsí a 3 vzorky vytlačených z vulkanizovaných směsí *Obr. 41*,



*Obr. 41* Vylisované směsi

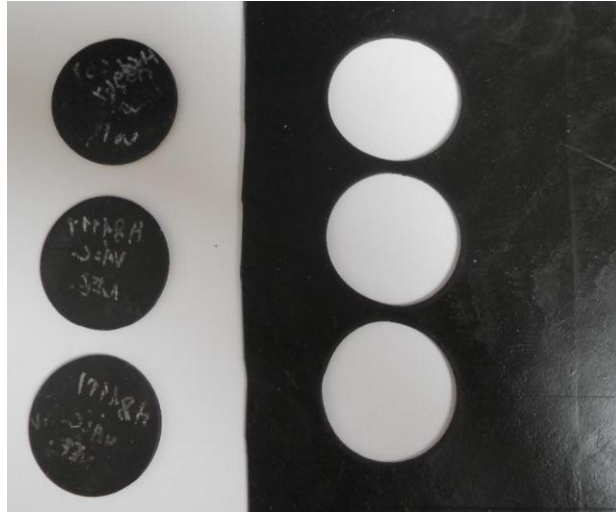
- vulkanizace probíhala při 160 °C a doba vulkanizace pro směsi do osobních pláštíků byla 15 minut a pro směsi do nákladních pláštíků potom 20 minut. V *Obr. 42* je znázorněn vulkanizační lis, kde byly připraveny vzorky.



*Obr. 42* Vulkanizační lis



- všechny vzorky se vysekaly kruhovým vysekávacím nožem a řádně se označily  
*Obr. 43,*
- celkem bylo připraveno 48 vzorků (12 vzorků od každé směsi).



*Obr. 43* Směsi připravené k měření hustoty

#### ***Stanovení hustoty vulkanizátu metodou vytlačování***

- nezvulkanizované vzorky musely být změřeny v čase  $180 \pm 10$  minut od průchodu profilu chladicí vanou,
- zvulkanizované vzorky se testovaly po standardní době klimatizace,
- výpočet hustoty se provedl na 4 desetinná místa.

Hustota  $\rho$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) materiálu je vyjádřena poměrem:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (5)$$

m - hmotnost vzorku (g)

V - objem vzorku v ( $\text{cm}^3$ )

#### ***Zařízení***

Přesné váhy a digitální display s přesností 0,5 mg, horní deska, košík s háčkem, 1 pohárek, teploměr s přesností 0,5 °C, pinzeta, zkušební kapalina - destilovaná voda, která může obsahovat až 1 % detergentu usnadňující odstranění vzduchových bublin.

Tab. 5 Hustota  $\rho_{\text{voda}}$  v závislosti na teplotě T

T (°C)	$\rho_{\text{voda}}$ (g/cm <sup>3</sup> )
20	0,99823
21	0,99797
22	0,99772
23	0,99746
24	0,99721
25	0,99695
26	0,99669
27	0,99644
28	0,99618
29	0,99593

### **Princip**

Stanovení hustoty je prováděno na základě Archimedova zákona: Objem tělesa ponořeného do kapaliny je úměrný váze vody vytlačené tímto tělesem. Zkoušení by mělo být prováděno při 23 °C. V případě odchylky musí být hustota vody Tab. 5 vzata v úvahu.

### **Provedení zkoušky**

Pohárky se naplnily destilovanou vodou a přidala se jedna kapka detergentu. Pohárek se umístil pod otevřený košík váhy. Háček musel být přiměřeně ponořen do vody a nesměl se dotýkat stěny nádoby. Poté se vytáročovala váha. Zkušební vzorek musel být čistý a suchý. Měření hustoty vzorku je znázorněno na Obr. 44.



Obr. 44 Měření hustoty vzorku

Nejprve se stanovila hmotnost  $W_1$  na vzduchu s přesností 1 mg. Pak se vzorek namočil v prvním pohárku s vodou. Tam se pomocí pinzety protřepal, až zmizely všechny vzduchové bubliny na povrchu vzorku. Pak se vzorek zavěsil na držák košíku, aniž by se dotýkal stěny pohárku. Hmotnost  $W_2$  se změřila s přesností 1 mg. Muselo být zajištěno, že vzorek je kompletně ponořen a nejsou na něm bubliny vzduchu. Ty musely být odstraněny protřepáním. Z každého vzorku materiálu se zkoušely tři vzorky.

Výpočet se provedl podle následujícího vzorce:

$$\rho = \left( \frac{W_1}{W_1 - W_2} \right) \cdot \rho_{voda} \quad (6)$$

$W_1$  - hmotnost vzorku (g) na vzduchu

$W_2$  - hmotnost vzorku (g) v kapalině

$\rho_{voda}$  - hustota kapaliny ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

#### **Výpočet porozity z rozdílů hustot**

- Porozita  $P$  [%] se vypočítá podle následujících vzorců:

$$\overline{\rho_u} = \frac{1}{2} (\rho_u^1 + \rho_u^2) \quad (7)$$

$$\overline{\rho_c} = \frac{1}{2} (\rho_c^1 + \rho_c^2) \quad (8)$$

$$P = \frac{\overline{(\rho_c)} - \overline{(\rho_u)}}{\overline{\rho_c}} \cdot 100 \quad (9)$$

$\rho_u$  – hustota nezvulkanizovaného vzorku

$\rho_c$  – hustota zvulkanizovaného vzorku

#### **Vypočtená porozita směsí**

Měření porozity kaučukových směsí mělo potvrdit, že pokud je směs plněna kaolinem, bude naměřená hodnota porozity vyšší než u směsi plněné talkem nebo křídou. Při měření porozity u standardních směsí se tento předpoklad nepotvrdil. Hodnoty porozity byly u všech směsí naměřeny podobné, okolo 3 % až 4 %. Pokud se měřila porozita u směsí, které byly vytlačovány, naměřily se hodnoty, které korelovaly s hodnotami navlhavosti plniv.

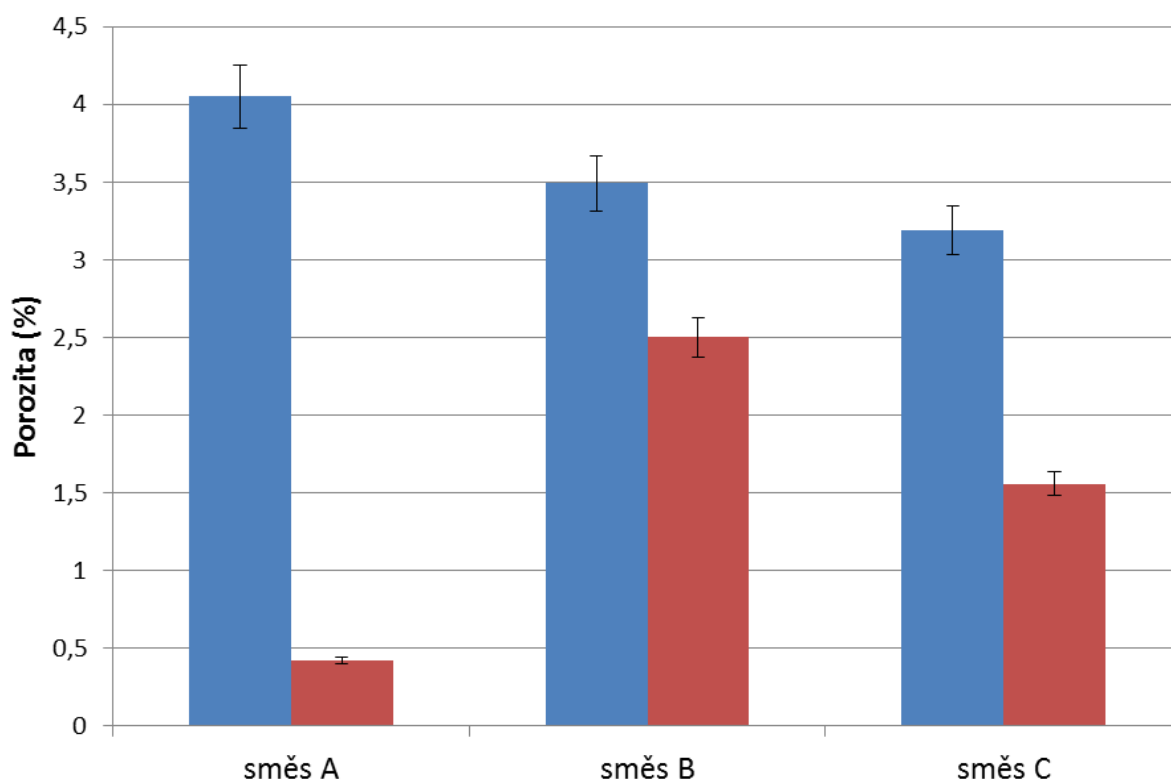
*Tab. 6* znázorňuje změřené a vypočtené hodnoty hustoty a porozity u standardních směsí po míchání, *Tab. 7* zobrazuje hodnoty hustoty a porozity u směsí vytlačených.

Tab. 6 Hustota a porozita směsí po míchání

Směs	Před vulkanizací (g/cm <sup>3</sup> )	Po vulkanizaci (g/cm <sup>3</sup> )	Porozita (%)
A	1,235	1,287	4,05
B	1,208	1,252	3,49
C	1,254	1,295	3,19

Tab. 7 Hustota a porozita vytlačených směsí

Směs	Před vulkanizací (g/cm <sup>3</sup> )	Po vulkanizaci (g/cm <sup>3</sup> )	Porozita (%)
A	1,283	1,288	0,42
B	1,221	1,253	2,50
C	1,283	1,304	1,56

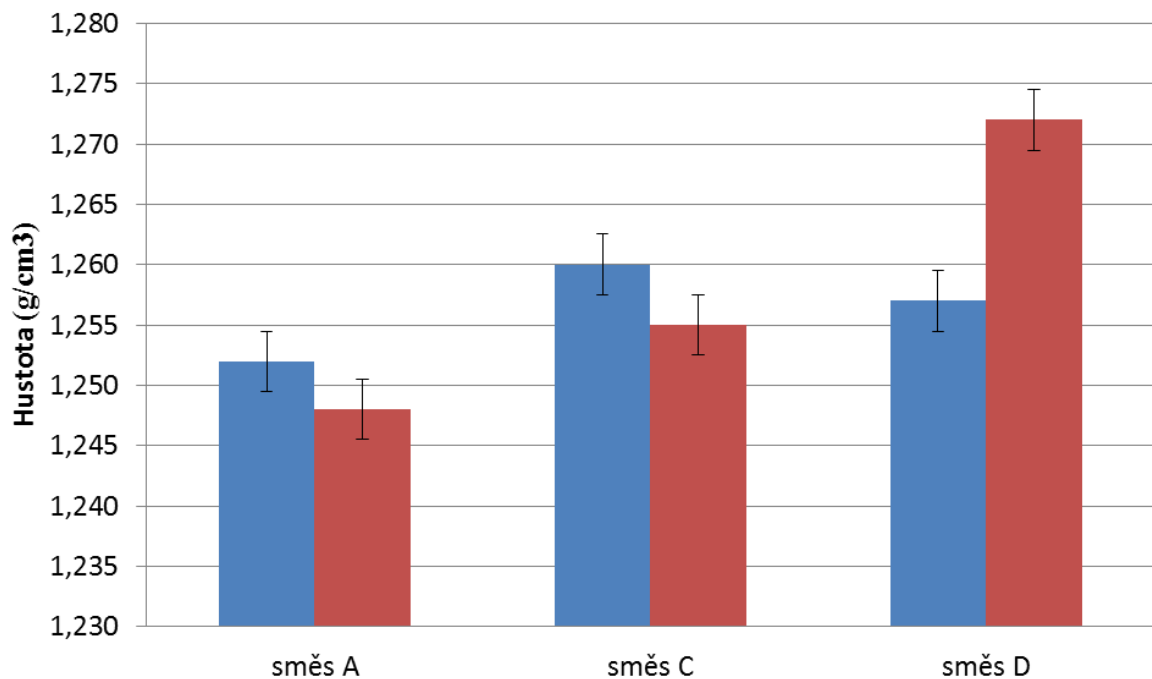


Obr. 45 Porozita směsí

***Hustota směsí umístěných v exsikátoru***

Byla porovnávána hustota směsí Obr. 46, které byly kondicionovány za standardních podmínek 23 °C po dobu 24 hodin a směsí, které byly 24 hodin v exsikátoru s vodou umístěny do sušárny na 40 °C. Zatímco u směsí A (křída) a C (talek) byla naměřená hustota nižší u vzorků, které byly umístěny v exsikátoru. U směsi D (kaolin) byla výsledná hustota vzorku z exsikátoru naopak výrazně vyšší 1,272 g/cm<sup>3</sup> oproti vzorku skladovanému za standardních podmínek, kde bylo naměřeno 1,257 g/cm<sup>3</sup>.

Z tohoto výsledku je patrné, že směs D nasála vyšší množství vlhkosti, proto byl vzorek těžší, tím pádem i naměřená hustota byla vyšší.



Obr. 46 Hustota směsí

## 10 DISKUSE VÝSLEDKŮ

Sledovaly se podmínky ve skladu surovin, kde byla umístěna světlá plniva. U světlých plniv bylo zajímavé sledovat zejména změnu jejich navlhavosti v závislosti na okolních podmínkách. Trend změny vlhkosti u těchto plniv byl velmi podobný, ale variabilita vlhkostí ukázala velké rozdíly mezi jednotlivými plnivami. Pro všechny typy plniv byly naměřeny sušící křivky, poté co se plniva nechala kondicionovat 24 hodin v exsikátoru s vodou. U obou typů sazí byla naměřena výsledná vlhkost okolo 0,9 % a sušící křivky byly téměř stejné. U kaolinu se projevila větší hydrofilita, když po 24 hodinách v exsikátoru nasál vlhkost téměř 2 %, čímž potvrdil, že do směsí, ve kterých se používá, se dostává větší množství vlhkosti. Křída měla vlhkost pouze 0,2 % a talek byl mezi těmito dvěma hodnotami 0,98 %.

Provedlo se měření distribučních křivek velikostí částic pro jednotlivá plniva, aby se zjistilo, zda tento parametr koreluje s absorpcí plniv. Což se v tomto případě nepotvrdilo.

Vlhkost u kaučukových směsí se může projevovat například změnou jejich hustoty. Z hustoty se pak vypočítá porozita směsí, jako rozdíl hustot z vulkanizované a nezvulkanizované směsi. Čím má kaučuková směs vyšší obsah vlhkosti, tím více je poréznější. Porozita byla hodnocena pouze u směsí A, B a C, avšak neukázala zásadní rozdíl u standardních směsí, který by znamenal zvýšený obsah vlhkosti ve směsi. Z těchto směsí byly také připraveny vzorky po vytlačování. Při hodnocení těchto směsí byly naměřeny výsledky, které korelovaly s hodnotami navlhavosti plniv použitých u těchto směsí. To znamená, že směs A plněná křídou měla průměrnou hodnotu porozity 0,42 %, směs B plněná kaolinem 2,50 % a směs C obsahující plnivo talek pak 1,56 %. To, že se porozita projevila právě u vytlačených směsí, je dáno především podmínkami vytlačování. Teplota uvnitř vytlačovacího stroje se pohybuje v rozmezí 120 ° až 140 °C a tlak 80 až 120 barů. Voda je v kapalném stavu, ale hned po extruzi v důsledku poklesu tlaku se změní v plynný stav, tím pádem se ve vytlačené směsi vytvoří póry.

Dalším zajímavým zjištěním bylo porovnání hustot směsí, které byly 24 hodin skladovány za standardních podmínek, to je při teplotě 23 °C a relativní vlhkosti okolo 30 % a směsí, které se na 24 hodin umístily do exsikátoru s vodou. Tato hustota se porovnávala pouze u směsí A, C a D. Zatímco předpoklad byl, že ve směsi se po 24 hodinách v exsikátoru vytvoří určité množství pórů, tím pádem bude výsledná hustota nižší.

Směs A a směs C měly hustotu u vzorků, které byly umístěny v exsikátoru opravdu nižší. Naopak u směsi D plněné kaolinem hustota vzrostla o více než 1 %. Směs D nasála větší množství vlhkosti, proto byl vzorek těžší. To se poté projevilo zvýšením hustoty.

Všechna tato měření prokázala, že tzv. kaolinové směsi, v našem případě směs B a směs D jsou nejvíce citlivé na změny okolních podmínek. Což v důsledku může vést ke zhoršení fyzikálně mechanických vlastností, horší zpracovatelnosti a tím pádem vyššímu výskytu vadných výrobků.

## ZÁVĚR

Náplní diplomové práce je zjišťování vlivu podmínek prostředí na změnu navlhavosti plniv a vlastnosti kaučukových směsí.

Pro praktickou část byly vybrány čtyři kaučukové směsi na výrobu vnitřní gumy. Tyto směsi se používají v sériové výrobě ve firmě Continental Barum s r.o. V letních měsících dochází ke zvýšené zmetkovitosti, většinou u směsí, které jsou plněny kaolinem. Do směsí na výrobu vnitřní gumy se zde používají dva typy sazí, u kterých se neprojevil větší rozdíl v hygroskopičnosti.

Jedním z návrhů na snížení vadné produkce vlivem takzvané sezónnosti je nahrazení kaolinu jiným typem plniva. Samozřejmě by bylo nutné provést technologické zkoušky, kdy by se ověřila vhodnost konkrétního plniva v dané směsi. Případně provést změnu v receptuře a její vyladění vzhledem k povaze použitého plniva.

Další možností je častější sledování podmínek ve skladu těchto surovin v kritických měsících. Pokud by docházelo k zásadním výkyvům teplot a relativní vlhkosti, muselo by se na tyto podmínky operativně reagovat. Případně tyto suroviny umístit do skladu, který by byl klimatizován případně temperován, tak aby bylo dosaženo optimálních podmínek. Dalším rizikovým místem je navažování těchto surovin na válcovně. Muselo by se najít takové vhodné řešení, aby zde nezůstávaly delší dobu nezpracované suroviny, protože pak vzniká riziko jejich kontaminace vlhkostí

V neposlední řadě může být problém u již namíchaných směsí, které jsou delší dobu skladovány. Bylo prokázáno, že u směsí je přímá úměra mezi dobou skladování a procentem porozity ve směsi, která samozřejmě s dobou skladování roste. Což má za následek zhoršení jejich fyzikálně mechanických vlastností.

Při samotném zpracování směsí také může docházet k absorpci vlhkosti, například při vytlačování. Toto bylo popsáno u měření porozity, kdy směs po vytlačení má vyšší hodnoty porozity vlivem podmínek ve vytlačovacím stroji než standardní směs po míchání.



**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] FRANTA, Ivan: *Gumárenská technologie II: Zpracování kaučukových směsí a vlastnosti pryže*. 2. vydání, Praha 1969, SNTL 04-626-69. 540 s.
- [2] KOLEKTIV AUTORŮ: *Učební texty: Gumárenské technologie v Barum Continental spol. s r.o.* Otrokovice 2011. 94 s.
- [3] FRANTA, Ivan: *Gumárenská technologie I: Gumárenské suroviny*. 3. vydání, Praha 1979, SNTL 04-618-79. 608 s.
- [4] DUCHÁČEK, Vratislav; HRDLIČKA, Zdeněk: *Gumárenské suroviny a jejich zpracování*. 4. vydání. Praha, 2009. 200 s. ISBN 978-80-7080-713-2.
- [5] ŠPAČEK, Josef: *Technologie gumárenská a plastikářská II.*: vydavatel VUT Brno. SNTL Praha 1987. 200 s. 05-014-87.
- [6] Získávání latexu z kaučukovníku [online]. Dostupný z WWW: <http://www.quote.cz/slovník/1639-kaucuk>.
- [7] DVOŘÁK, Zdeněk: *ZPRACOVATELSKÉ PROCESY GUMÁRENSKÉ: pro konstrukční směry*. Zlín, FT UTB 2011. 182 s. Dostupné z [http://web.ft.utb.cz/cs/docs/T8ZPG\\_zpracovatelske\\_procesy\\_gumarenske.pdf](http://web.ft.utb.cz/cs/docs/T8ZPG_zpracovatelske_procesy_gumarenske.pdf).
- [8] MALÁČ, Jiří: *Gumárenská technologie*. Zlín, FT UTB 2005. 258 s. Dostupné z <http://www.home.karneval.cz/0323339201/>.
- [9] PREKOP, Štefan: *Gumárska technológia I*. TU Žilina: EDIS vydavateľství TU 1998. 282 s. ISBN 80-7100-483-9.
- [10] LEBLANC, L., Jean: *Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds*. Université P. & M. Curie Paris 6, France. 2002 Elsevier Science Ltd. 61s. PII: S0079-6700(01)00040-5.
- [11] DICK, John. S.: *Rubber Technology: Compounding and testing for Performance*. Cincinnati: Hanser Gardner Publications Inc., 2001. 569 s. ISBN 1-56990-278-X.
- [12] Surface of silica [online]. Dostupný z WWW: <http://hplccourse.com/Silicasurface.php>
- [13] Rubber [online]. Dostupný z WWW: <http://www.newworldencyclopedia.org/entry/Rubber>

- [14] Stanovení vulkanizačních charakteristik kaučukových směsí [online]. Dostupný z WWW: [http://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM\\_04.pdf](http://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_04.pdf)
- [15] KUBÍK, Josef; ZYTKA, Arnošt: *Gumárenská technologie V: Zkušební metody v gumárenství*. Praha, SNTL 1962. 300 s. 04-618-62.
- [16] SCHÄTZ, Miroslav: *Zkoušení kaučuků a plastických hmot I. díl*. VŠCHT Praha. SNTL 1971. 150 s. 05-100-71.
- [17] Viskozimetr Mooney [online]. Dostupný z WWW: <http://www.alpha-technologies.com/mv-2000-mooney-viscometer>
- [18] PREKOP, Štefan: *Gumárska technológia II*. GC TECH s TU A. Dubčeka, Trenčín 2003. 374 s. ISBN 80-88914-85-x.
- [19] FEXA, Josef; ŠIROKÝ, Karel: *Měření vlhkosti*. Praha, SNTL 1983. 264 s. 04-601-83.
- [20] Měření vlhkosti vzduchu [online]. Dostupný z WWW: <http://www.micro.feld.cvut.cz/home/X34SES/cviceni/Navody%20na%20cviceni/07.Mereni%20vlhkosti.pdf>
- [21] SOUKUP, Josef; SKOČILAS, Jan: *Technická měření*. FVTM Univerzita J. E. Purkyně v Ústí nad Labem 2008. 185 s. ISBN 978-80-7414-002-0.
- [22] Analyzátor vlhkosti [online]. Dostupné z WWW: [http://cs.mt.com/cz/cs/home/products/Laboratory\\_Weighing\\_Solutions/moisture-analyzer.tabs.publications.html](http://cs.mt.com/cz/cs/home/products/Laboratory_Weighing_Solutions/moisture-analyzer.tabs.publications.html).
- [23] Sušení [online]. Dostupný z WWW: <http://lat.zshk.cz/vyuka/suseni.aspx>.
- [24] Navlhavost a sušení plastů [online]. Dostupný z WWW: <http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/Intech/Suseni.pdf>.

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

dsk	Díly na sto dílů kaučuku
$T_g$	Teplota skelného přechodu
NR	Přírodní kaučuk
SBR	Butadienstyrenový kaučuk
BR	Butadienový kaučuk
IR	Izoprenový kaučuk
IIR	Butylkaučuk
CR	Chloroprénový kaučuk
NBR	Butadienakrylonitrilový kaučuk
EPM a EPDM	Etylénpropylénový kaučuk
Si O <sub>2</sub>	Srážený oxid křemičitý
Ca CO <sub>3</sub>	Srážený uhličitan vápenatý
Zn O	Kysličník zinečnatý
MS	Jednotka viskozity Mooney
FIFO	First in first out (první do skladu, první ze skladu)
BET	(Brunauer – Emmet – Teller) – metoda stanovení měrného povrchu
CTAB	(hexadecyltrimethylamonium bromid) – metoda stanovení měrného povrchu
DBP	(dibutylftalát) – metoda stanovení olejové adsorpce
$\Phi$	Absolutní vlhkost
$\varphi'$	Relativní vlhkost
$m'$	Měrná vlhkost
V	Objem vlhkého plynu
w	Měrná vlhkost

---

VG	Vnitřní guma
$D_x (10)$	Dolní decil
$D_x (50)$	Medián
$D_x (90)$	Horní decil
RH	Relativní vlhkost
$u_{as}$	Měrná vlhkost (k poměru absolutně suchého materiálu)
$u$	Měrná vlhkost (k poměru suchého materiálu)
$\rho$	Hustota
$\rho_w$	Hustota kapaliny
$\rho_u$	Hustota nevulkanizovaného vzorku
$\rho_c$	Hustota vulkanizovaného vzorku
P	Porozita

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

<i>Obr. 1</i> Podíl jednotlivých přísad ve finálním výrobku [2].....	12
<i>Obr. 2</i> Získávání latexu z kaučukovníku [6] .....	13
<i>Obr. 3</i> Klasifikace plniv podle velikosti částic [10] .....	17
<i>Obr. 4</i> Chemické skupiny na povrchu oxidu křemičitého [12] .....	18
<i>Obr. 5</i> Síťování kaučuku pomocí síry [13] .....	21
<i>Obr. 6</i> Zpracovatelská bezpečnost Mooney [14] .....	23
<i>Obr. 7</i> Identifikační průvodka.....	25
<i>Obr. 8</i> Způsob skladování světlých plniv .....	26
<i>Obr. 9</i> Termohygrograf.....	27
<i>Obr. 10</i> Schéma viskozimetru Mooney [17].....	29
<i>Obr. 11</i> Detail spodní části komory a rotoru [17].....	30
<i>Obr. 12</i> Lom světla na rozhraní dvou prostředí .....	32
<i>Obr. 13</i> Vlasový vlhkoměr .....	36
<i>Obr. 14</i> Karl Fischer titrátor [22].....	38
<i>Obr. 15</i> Halogenový analyzátor [22] .....	39
<i>Obr. 16</i> Princip halogenového analyzátoru vlhkosti [22] .....	39
<i>Obr. 17</i> Skříňová sušárna.....	40
<i>Obr. 18</i> Řez pláštěm pneumatiky.....	46
<i>Obr. 19</i> Separace vnitřní gumy .....	47
<i>Obr. 20</i> Trend vady separace vnitřní gumy.....	47
<i>Obr. 21</i> Vzorčky směsí .....	48
<i>Obr. 22</i> Saze v big bagu.....	49
<i>Obr. 23</i> Světlá plniva – zleva kaolin, křída, talek.....	50
<i>Obr. 24</i> Laserový analyzátor velikosti částic .....	51
<i>Obr. 25</i> Distribuční křivka – kaolin.....	52
<i>Obr. 26</i> Distribuční křivka – křída.....	53
<i>Obr. 27</i> Distribuční křivka – talek .....	53
<i>Obr. 28</i> Distribuce velikosti částic .....	54
<i>Obr. 29</i> Zkouška navlhavosti plniv.....	55
<i>Obr. 30</i> Změna teploty prostředí.....	56
<i>Obr. 31</i> Změna vlhkosti prostředí.....	56

---

<i>Obr. 32</i> Změna vlhkosti plniv .....	58
<i>Obr. 33</i> Variabilita % vlhkosti plniv .....	58
<i>Obr. 34</i> Navažování vzorku.....	59
<i>Obr. 35</i> Kondicionování plniv .....	60
<i>Obr. 36</i> Vlhkost plniv .....	60
<i>Obr. 37</i> Sušící křivky plniv.....	61
<i>Obr. 38</i> Vlhkost sazí.....	62
<i>Obr. 39</i> Sušící křivky sazí.....	62
<i>Obr. 40</i> Rozřezané směsi .....	63
<i>Obr. 41</i> Vylisované směsi.....	64
<i>Obr. 42</i> Vulkanizační lis.....	64
<i>Obr. 43</i> Směsi připravené k měření hustoty .....	65
<i>Obr. 44</i> Měření hustoty vzorku.....	66
<i>Obr. 45</i> Porozita směsí.....	68
<i>Obr. 46</i> Hustota směsí .....	69

**SEZNAM TABULEK**

<i>Tab. 1</i> Základní složení směsí.....	48
<i>Tab. 2</i> Fyzikálně – mechanické vlastnosti směsí .....	49
<i>Tab. 3</i> Vlastnosti sazí.....	49
<i>Tab. 4</i> Vlastnosti světlých plniv.....	50
<i>Tab. 5</i> Hustota $\rho_{\text{voda}}$ v závislosti na teplotě T .....	66
<i>Tab. 6</i> Hustota a porozita směsí po míchání.....	68
<i>Tab. 7</i> Hustota a porozita vytlačených směsí.....	68