

Vliv technologie přípravy na mechanické vlastnosti pryžových těles

Bc. Jaroslav Zapletal

Diplomová práce
2017



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav výrobního inženýrství
akademický rok: 2016/2017

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Jaroslav Zapletal**
Osobní číslo: **T14826**
Studijní program: **N3909 Procesní inženýrství**
Studijní obor: **Řízení jakosti**
Forma studia: **kombinovaná**

Téma práce: **Vliv technologie přípravy na mechanické vlastnosti pryzových těles**

Zásady pro výpracování:

1. Výpracování literární rešerše na dané téma.
2. Výroba zkušebních těles.
3. Provedení vybraných mechanických zkoušek.
4. Vyhodnocení naměřených dat.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

Dle vedoucího diplomové práce.

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Adam Škrobák, PhD.

Ústav výrobního inženýrství

Datum zadání diplomové práce:

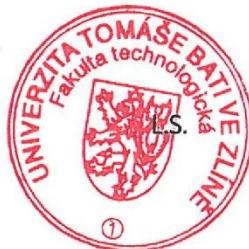
2. ledna 2017

Termín odevzdání diplomové práce:

12. května 2017

Ve Zlíně dne 23. března 2017

doc. Ing. František Buňka, Ph.D.
děkan



prof. Ing. Berenika Hausherová, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: Janoslav Zapletal

Obor: Řízení jakosti

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 obhajoby¹⁾;
- 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. 3²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ 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 § 60³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 1.5.2017

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

(1) Vysoká škola nevýdělečně 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 nahlízení 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 výpis, opisy nebo rozmnoženiny.

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

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

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

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

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek práva na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového dílu udělit svolení bez vůzného 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 zájmami 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 poskytnutí licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolnosti až do jejich skutečné výše; přitom se přihledne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Cílem této diplomové práce je porovnání mechanických vlastností pryžových těles, při různém způsobu přípravy zkušebních těles. Teoretická část se zabývá elastomery a jejich vlastnosti, dále jsou popsány druhy kaučuků, jejich výroba a složení kaučukových směsí a jejich vulkanizace. Zmíněny jsou také procesy jako lisování a vstřikování. Závěr teoretické části definuje mechanické zkoušky a jejich rozdělení. Praktická část se věnuje přípravě zkušebních těles metodou vstřikování, lisování a vysekávání ze vstřikovaných plotniček, dále pak měřením a vyhodnocením naměřených výsledků.

Klíčová slova: Elastomer, kaučuk, kaučuková směs, vulkanizace, zkušební tělesa, vstřikování, mechanické vlastnosti

ABSTRACT

Aim of this thesis is comparing of mechanical properties of rubber samples, made with different technology. The theoretical part describes elastomers and their properties, types of rubbers, their production proces and structure of rubber mixtures and also their vulcanization. Also are mentioned processes like injection molding and stamping. End of theoretical part defines mechanical tests and their distribution. The practical part focuses on the preparation of testing samples, made by inject molding, stamping and their combination. Next part is all about measuring and evaluation of the results and their comparing.

Keywords: Elastomer, rubber, rubber mix, vulkanization, testing samples, injection molding, mechanical properties

Poděkování:

Na tomto místě bych rád poděkoval svému vedoucímu Ing. Adamu Škrobákoví Ph.D za ochotu, odborné rady a připomínky při zpracování této diplomové práce.

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

OBSAH

ÚVOD.....	9
I TEORETICKÁ ČÁST.....	10
1 ELASTOMERY.....	11
1.1 VLASTNOSTI ELASTOMERŮ.....	11
2 KAUČUKY	13
2.1 ZÁKLADNÍ VLASTNOSTI KAUČUKŮ	13
2.1.1 Teplota skelného přechodu	13
2.1.2 Viskozita (plasticita)	14
2.1.3 Vulkanizovatelnost.....	15
2.2 PŘÍRODNÍ KAUČUK (NR)	16
2.3 SYNTETICKÝ KAUČUK	17
2.3.1 Butadien-styrenový kaučuk (SBR)	19
2.3.2 Isoprenový kaučuk (IR).....	20
2.3.3 Butadienový kaučuk (BR).....	21
3 KAUČUKOVÁ SMĚS	23
3.1 SLOŽENÍ GUMÁRENSKÉ SMĚSI	25
3.2 PŘÍPRAVA KAUČUKOVÉ SMĚSI.....	25
3.3 MÍCHÁNÍ KAUČUKOVÝCH SMĚSÍ.....	26
3.4 GUMÁRENSKÉ SMĚSI URČENÉ KE VSTŘIKOVÁNÍ	28
4 VULKANIZACE	29
4.1 VULKANIZAČNÍ FÁZE	30
4.2 VULKANIZAČNÍ KŘIVKA	31
4.3 VISKOZITA MOONEY	33
5 VSTŘIKOVÁNÍ	35
5.1 UZAVÍRACÍ JEDNOTKA.....	36
5.2 VSTŘIKOVACÍ JEDNOTKA	37
5.3 VSTŘIKOVACÍ FORMA A TRYSKY	40
6 MECHANICKÉ ZKOUŠKY.....	43
6.1 STATICKÉ – TAHOVÁ ZKOUŠKA	43
6.1.1 Zkušební tělesa pro tahovou zkoušku	44
6.1.2 Průběh tahové zkoušky	44
6.2 STATICKÉ – ZKOUŠKA STRUKTURNÍ PEVNOSTI	45
6.2.1 Zkušební tělesa pro zkoušku strukturní pevnosti	45
6.2.2 Průběh strukturní zkoušky.....	47
II PRAKTICKÁ ČÁST	48
7 CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE	49
8 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	50

8.1	SMĚSI A JEJICH SLOŽENÍ	50
8.2	PŘÍPRAVA ZKUŠEBNÍCH TĚLES.....	52
8.3	LISOVANÁ ZKUŠEBNÍ TĚLESA	53
8.4	VSTŘIKOVANÁ ZKUŠEBNÍ TĚLESA	55
8.5	PŘÍPRAVA TĚLES VYSEKNUTÍM ZE VSTŘIKOVANÉ PLOTNIČKY	58
9	MĚŘENÍ MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ	60
10	VÝSLEDKY A DISKUZE	61
10.1	TAHOVÉ VLASTNOSTI	61
10.2	STRUKTURNÍ VLASTNOSTI	65
10.3	DISKUZE VÝSLEDKŮ	71
	ZÁVĚR	72
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	73
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	75
	SEZNAM OBRÁZKŮ	76
	SEZNAM PŘÍLOH.....	79

ÚVOD

Význam gumárenských výrobků v technické praxi stále vzrůstá, a proto velmi záleží na jejich jakosti. Úroveň technologie i jakost výrobků bývá do značné míry závislá na zkušebních metodách., jimiž se kontrolují jednotlivé ukazatele. Zkušební metody musí mít na zřeteli především konečný cíl, kterým je výrobek a účel, k němuž ho má být použito. Z těchto důvodů vznikl požadavek, aby bylo vypracováno souhrnné pojednání o zkušebních metodách a zkušební problematice jak u surovin, tak i u samotných kaučuků.

Vstřikování je velmi produktivní technologie výroby, s možností plné automatizace. Jedná se o velmi často používanou technologie pro zpracování termoplastů. Podstata technologie vstřiknout roztavený polymerní materiál do kovové formy vstřikovacího stroje a zifixovat rozměr se na světe používá již přes 50 let. Je také velmi často používána v automobilovém průmyslu, palubní desky automobilů apod. I když je vstřikování hojně využíváno, stále v tomto odvětví dominuje a pravděpodobně bude dominovat technologie lisování, zejména při výrobě pneumatik.

V poslední době se výzkum v gumárenském odvětví začal zabývat problémem, jaký vliv má zvolená výrobní technologie na mechanické vlastnosti pryžových výrobků. Dříve se spíše zabýval samotným složením gumárenské směsi a vlivem technologických podmínek při zpracovávání gumárenské směsi. Nezabýval se však dostatečně vlivem změny celého výrobního procesu.

Odlišnost technologii výroby pryžových výrobků sebou nese, odlišné děje odehrávající se v materiálu během samotného procesu. Při vstřikování zejména při fázi vstřiku působí na směs vlivem velkého tlaku značné smykové deformace ve vtokovém kanále. Dochází tak k odlišným distribucím materiálu v dutině formy než u lisování, kdy je materiál tlakem vyvozeným uzavřením formy přetvářen zdaleka menší smykovou rychlostí.

A právě tyto rozdíly způsobují, že dva totožné výrobky vytvořené odlišnou technologií výroby mají odlišné mechanické vlastnosti. V praxi se mechanické vlastnosti testují za pomocí zkušebních metod, a to na zkušebních tělesech, kde jednotlivé tvary těles, a jejich aplikovatelné pro určité zkušební metody popisují normy. Cílem teda je rozlišit změny mechanických vlastností při použití odlišných technologií a tyto rozdíly graficky vyhodnotit.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 ELASTOMERY

Elastomery se řadí mezi polymery a svými specifickými vlastnostmi jsou považovány za významný konstrukční materiál. Využití elastomerů můžeme vidět ve všech možných výrobních odvětvích. Stejně jako u jiných konstrukčních materiálů je možno tvořit různé elastomerní směsi a používáním vhodných gumárenských surovin získat materiál o potřebných vlastnostech. První elastomery, které lidstvo poznalo a využívalo, byly elastomery, které nám poskytovala sama příroda. K přírodním elastomerům se časem přidaly i elastomery chemické – syntetické, čímž se pro určité obory otevřela úplně nová oblast bádání.

Vysoko zkondenzované plyny, i tak by se daly nazvat elastomery, protože většina dílcích monomerů se totiž vyskytuje v plynné fázi. Polymerizací vznikají dlouhé molekulové řetězce. Molekulová struktura může vzniknout amorfni, semikrystalická nebo krystalická. Typické elastomery mají náhodné uspořádání molekul – jsou amorfni. Krystalické polymery jsou tvrdé a křehké, semikrystalické polymery vytváření pružné deformace, tok i plastické deformace.

Elastomery jsou známé hlavně díky své velké pružné deformaci. V inženýrské praxi je smykový modul G elastomerů definován jako součin v počtu řetězců elastomeru v jednotkovém objemu n , Boltzmannovy konstanty k a teploty T ve stupních Kelvina. Teplota má výrazný vliv na vlastnosti elastomerů. Elastomerní materiály se dále rozdělují do podskupiny přírodní a syntetické. [1]

1.1 Vlastnosti elastomerů

Elastomery charakterizují vlastnosti, které lze rozdělit z hlediska jejich použití pro konstrukční první do dvou skupin. Do první skupiny se řadí fyzikální vlastnosti (mechanická odolnost) a do druhé se řadí chemické vlastnosti (chemická odolnost). Tyto vlastnosti jsou závislé na způsobu výroby elastomerů nebo na parametrech, jako je teplota nebo čas.

Mezi hlavní fyzikální vlastnosti konstrukčních materiálů patří pružnost, plasticita, pevnost, tvrdost a houževnatost. Fyzikálních vlastností materiálů, které jsou vyhodnocovány, je však mnohem více. Pružnost se často popisuje modulem pružnosti v tahu E [MPa], modulem pružnosti ve smyku G [MPa], objemovým modulem pružnosti K [MPa] a koeficientem příčné kontrakce také označovaným jako Poissonovo číslo. Fyzikální vlastnosti se stanovují v průběhu vývoje materiálu. Aby byla zajištěna opakovatelnost zkoušek materiálu, provádí se dle normovaných postupů na pracovištích s normovanými přístroji. Normy vydává státní instituce nebo jimi

pověřené organizace. V České Republice vydává normy český normalizační institut a normy jsou označeny zkratkou ČSN. V zásadě je možné se setkat s dvěma druhy zkoušek; provozními a technologickými, které již probíhají na základě dodavatelsko-odběratelských dohod.

Charakteristickým rysem elastomerů je právě uspořádání řetězců makromolekul a jejich vzájemná reakce v průběhu deformace. Vlastnosti elastomerů lze modifikovat vytvořením příčných (primárních) vazeb mezi makromolekulami, které vznikají při vulkanizaci. U elastomerů existují i sekundární vazebné síly, ale ty jsou závislé na teplotě. Tvar distribuční křivky molekulových hmotností je také velmi důležitým parametrem pro elastomery. Podle šíře distribuce molekulových hmotností lze říci, jak moc bude plasticita elastomerů ovlivnitelná teplotou. Každý výrobek, součást, či konstrukční prvek má určitou životnost. Nutno je si uvědomit, že v elastomerech, zejména v pryžích probíhají určité procesy, které jsou závislé na teplotě, času a prostředí, po celou dobu existence. Tím je technický život součásti či prvku limitován. [1]

2 KAUČUKY

Kaučuky jsou nejdůležitější složkou gumárenských směsí. Existuje velké množství kaučuků, a ještě více modifikací jednotlivých druhů, jejichž vlastnosti se navzájem liší. Výběr kaučuku se provádí na základě jeho vlastností, ale také ceny. Vlastnosti jednotlivých kaučuků jsou uváděny pro vulkanizované směsi. Vlastnosti kaučuků lze ovlivnit přísadami. Přísady většinou ovlivňují současně více než jednu vlastnost směsi. Důležitou charakteristikou vulkanizátu je jeho odolnost vůči tepelnému stárnutí. Vždy je nutno zvážit nejen teplotu, ale i dobu, po kterou bude materiál dané teplotě vystaven. Jako „horní“ teplota použití se uvádí teplota, při které si materiál zachová minimálně 50 % počáteční tažnosti a pevnosti v tahu po 1008 hodinách expozice. Mechanické vlastnosti vulkanizátů závisí na teplotě. Čím vyšší teplota, tím často klesá pevnost v tahu, zatímco s klesající teplotou roste modul. Přestože v současné době existuje stále širší paleta chemicky vytvořených kaučuků, zůstává přírodní kaučuk nadále významnou surovinou pro gumárenský průmysl. Syntetické kaučuky se vyznačují poměrně nízkou cenou a velkou spotřebou. Mají vysokou pevnost a dobrou odolnost proti oděru, ale protože mají špatnou odolnost proti stárnutí za tepla a také nízkou odolnost proti ozónu, často se v těchto směsích používají antidegradanty. [2]

2.1 Základní vlastnosti kaučuků

Nejdůležitějšími vlastnostmi kaučuků jsou:

- teplota skelného přechodu, T_g ,
- viskozita (plasticita), a,
- vulkanizovatelnost (schopnost převedení směsi na pryž).

2.1.1 Teplota skelného přechodu

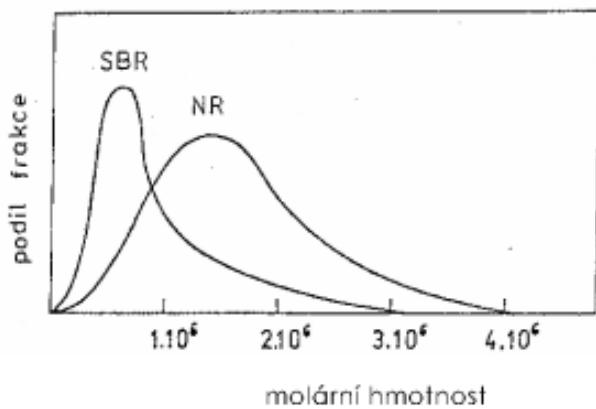
Je charakteristickou teplotou pro polymery, také označována jako teplota zeskelnění. V podstatě se jedná o teplotu přechodu ze stavu kaučukovitého do stavu sklovitého. Všechny kaučuky mají mít schopnost, aby vulkanizáty z nich připravené, byly použitelné v rozmezí běžných teplot, při nichž pracuje člověk. Z toho důvodu je jejich teplota skelného přechodu podstatně nižší než 0°C . Hodnoty T_g běžných kaučuků jsou zobrazeny v následující tabulce. [3]

Tab. 1 Teploty skelného přechodu základních kaučuků

Kaučuk	T _g (°C)
Silikonový kaučuk	-120
Butadienový kaučuk	-100
Butylkaučuk	-80
Přírodní a izoprenový kaučuk	-75
Butadien-styrenový kaučuk	-75

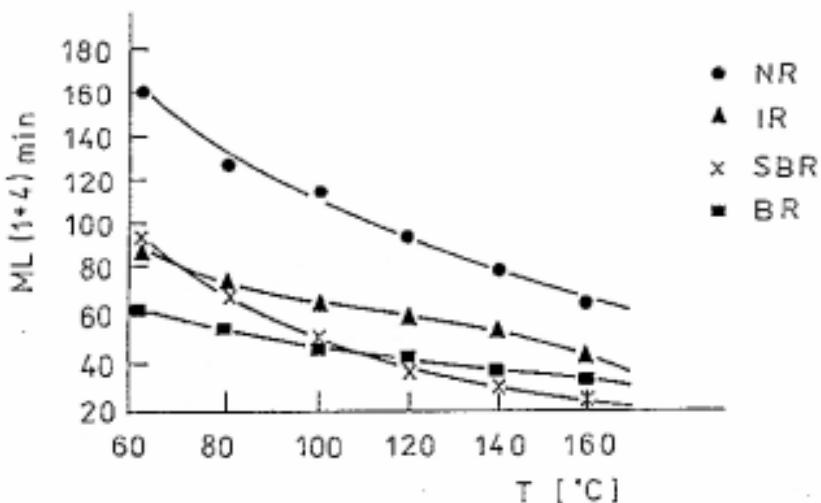
2.1.2 Viskozita (plasticita)

Je základní vlastností kaučuku a je závislá na molární hmotnosti a disperzitě. Charakterizuje úroveň zpracovatelnosti kaučuku, tím je myšlena schopnost být mechanicky hněten a dále zpracováván. Nejčastěji se používá viskozita Mooney. Její hodnota se u běžně zpracovatelných kaučuků pohybuje většinou kolem 50 ML při 100°C. Střední molární hmotnost kaučuku a disperzita hmotnosti jeho makromolekul závisí na způsobu výroby kaučuku a mění se při jeho zpracovávání. Na obrázku níže můžeme vidět typické distribuční křivky molárních hmotností přírodního a butadien-styrenového kaučuku.



Obr. 1 Distribuční křivky molárních hmotností NR a SBR [2]

Viskozita jednotlivých kaučuků závisí na teplotě. Čím vyšší teplota, tím nižší viskozita, a to z důvodu poklesu mezimolekulárních soudržných sil.



Obr. 2 Závislost viskozity Mooney typických kaučuků na teplotě [2]

Snižováním teploty viskozita kaučuku vzrůstá, a to tím více, čím více se blížíme jeho teplotě zeskelnění (T_g). Při pomalém ochlazování snadno krystalizujících kaučuků dochází k jejich samovolné krystalizaci, a tím k tvrdnutí kaučuku nad teplotou skelného přechodu. Ohřátím kaučuk měkne a ochlazením tuhne. Tuto citlivost na teplotu prakticky ztrácí vulkanizací. [3]

2.1.3 Vulkanizatelnost

Přímo zpracovatelné kaučuky a jejich směsi se vyznačují schopností měnit poměrně snad svůj tvar působením napětí. Způsobená deformace má většinou nevratný charakter. Dá se tedy o nich říct, že mají dostatečnou plasticitu, a to zejména při teplotách nad 100 °C.

Výrobky z pryže musí mít stabilní tvar a dobré mechanické vlastnosti, potřebných změn k dosáhnutí těchto vlastností se docílí vulkanizací.

Během vulkanizace se mění prakticky všechny vlastnosti pryže. Ztrácí rozpustnost v rozpouštědlech, pouze v nich bobtná, a to tím více, čím méně se zvulkanaizován. Teplota skelného přechodu se prakticky nemění. Vulkanizací kaučuků se zmenšuje jejich sklon k samovolné krystalizaci, což rozšířuje jejich oblast teplotní použitelnosti. To je pro aplikovatelnost pryží velmi důležité. [3]

2.2 Přírodní kaučuk (NR)

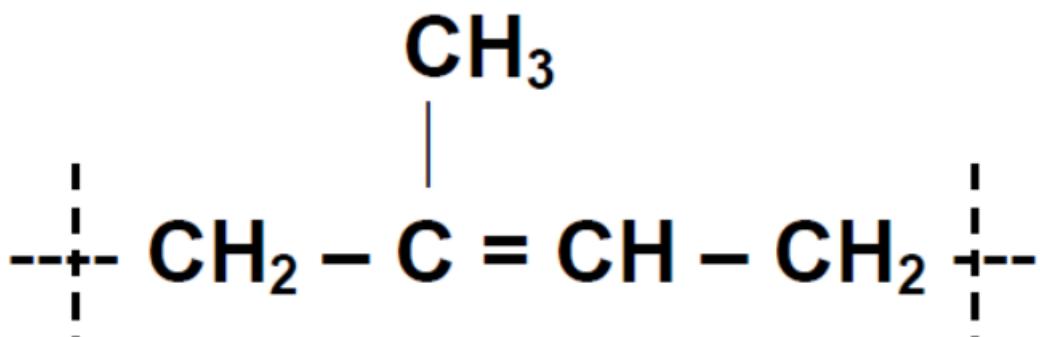
Získává se z rostliny „Hevea Brasiliensis“ v podobně mléčně zbarvené mízy, která se nazývá latex. Mezi největší producenty patří Thajsko, Indonésie a Malajsie. [2]



Obr. 3 Způsob získávání přírodního kaučuku [2]

Latex je koloidní disperze cis - 1,4 - polyisoprenu ve vodném mediu zvaném sérum.

Kaučuk je přítomen ve formě částic o průměru 0,05 až 5 μm . Složení latexu je cca 30 % kaučuku, 1 % proteinů, 1 % lipidů, 1 % uhlohydrátů a další látky ve velmi malém množství. [2]



Obr. 4 Chemický vzorec přírodního kaučuku [2]

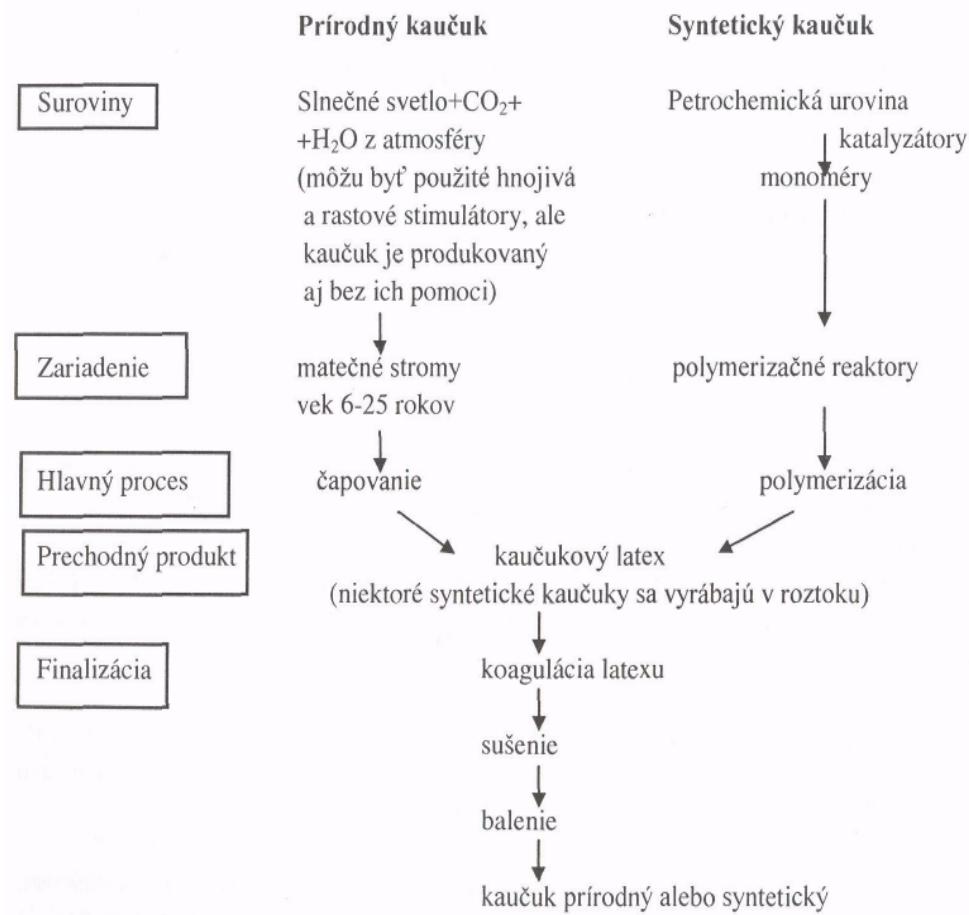
Výroba přírodního kaučuku začíná na plantážích latexem, který může být dále zpracován různými způsoby. Nejčastěji se používá koagulace s kyselinou mravenčí nebo octovou.

Přírodní kaučuk se nabízí v mnoha jakostech. Mezi populární patří RSS (Ribbed Smoked Sheet), SMR (Standard Malaysian Rubber) a SIR (Standard Indonesien Rubber). Tyto kaučuky se dělí podle obsahu nečisto na RS 1-5 a SMR 5, 10, 20 a 50. Čím nižší je číslo, tím čistější a dražší je NR. Dodávané typy NR mají vysokou molekulovou hmotnost, a tím i vysokou viskozitu a musí být před zpracováním nejprve upraveny plastikací (tj. mechanickým odbouráním). Po této úpravě mají směsi s NR obvykle dobré zpracovatelské vlastnosti, dobrou pevnost před vulkanizací, vysokou konfekční lepivost a vysokou rychlosť vulkanizace. Vulkanizáty vyrobené z přírodního kaučuku se vyznačují vysokou mechanickou pevností a vysokou elasticitou, také velmi dobře odolávají oděru. Jsou často využívány v pneumatikách, pružinách a vibračních uloženích. Přírodní kaučuk je málo odolný proti UV záření, ozonu a zvýšené teplotě. Proto se do směsi přidávají saze, ty zvyšují odolnost vůči UV záření, dále se přidávají antiozonanty a vosky zlepšující ozonuvzdornost, antioxidanty se přidávají z důvodu zlepšení odolnosti proti zvýšeným teplotám. Dlouhodobé použití vulkanizátů z přírodního kaučuku je obvykle možné od -57 do +75°C. Odolnost přírodního kaučuku proti rozpouštědlům závisí na jejich polaritě. Přírodní kaučuk je málo odolný vůči benzínu a naftě, z důvodu své nepolarity, zatímco vůči alkoholům a ketonům je mnohem lepší. [2]

2.3 Syntetický kaučuk

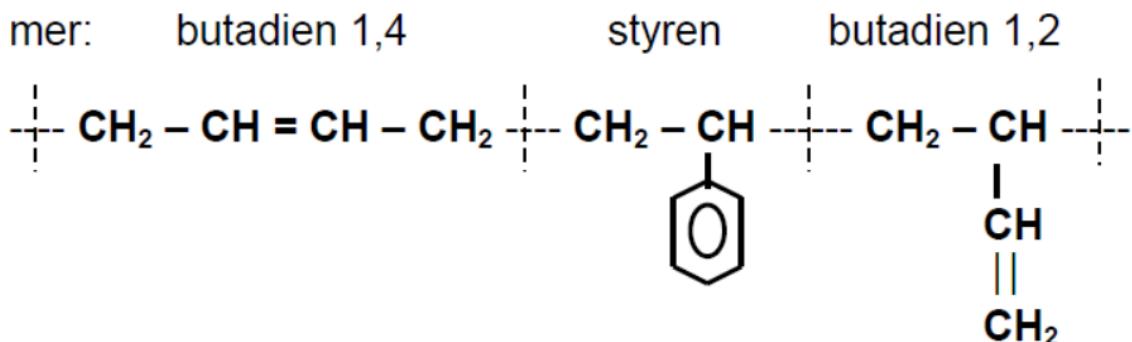
Hlavním rozdílem mezi přírodním a syntetickým kaučukem je v technologii výroby. U NR se jedná o přírodní proces uskutečňovaný přírodou uvnitř stromu, kaučukovník začíná produkovat až po 6 letech růstu. Výroba syntetického kaučuku potřebuje výrobu monomerů,

nejčastěji z petrochemických surovin, následně na to je nutno provést polymerizaci. Od tohoto bodu je technologie pro různé druhy syntetických kaučuků podobná. [4]



Obr. 5 Schéma výroby prírodného a syntetického kaučuku [4]

2.3.1 Butadien-styrenový kaučuk (SBR)



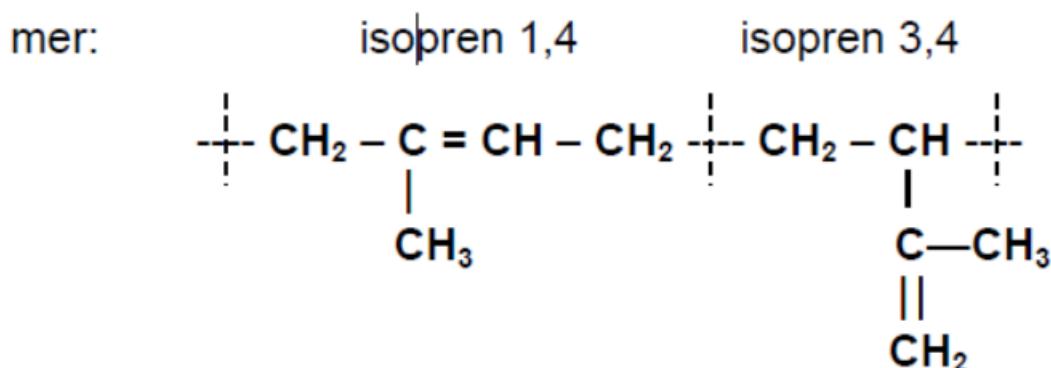
Obr. 6 Chemický vzorec SBR [2]

SBR se vyrábí z ropy, jedná se o kopolymer butadienu a styrenu. Vyrábí se s různým obsahem styrenu, v emulzi (E-SBR) i v roztoku (S-SBR). Jsou dodávány i olejem nastavené typy. K dosažení dobrých mechanických vlastností musí vulkanizát SBR obsahovat ztužující plniva. Standardní typy E-SBR mají 23,5 % styrenu, existují i speciální typy SBR s obsahem 15-40 % styrenu. Typy E-SBR s obsahem 60-80 % styrenu se používají do některých gumárenských směsí jako ztužující pryskyřice. Obsah butadienových jednotek v 1, 2 pozici (obsah vinylů) nelze u E-SBR regulovat (jejich obsah je zde cca 20 %). E-SBR je vyráběno ve dvou variantách. Při vyšší teplotě (Hot SBR) nebo při nižší teplotě (Cold SBR). Studený SBR dává vulkanizátům lepší odolnost proti oděru, lepší dynamické vlastnosti než teplý SBR, a to z důvodu vyšší průměrné molekulové hmotnosti a menšího stupně větvení. Jestliže se před E-SBR latexu před koagulací přidá olej, vzniknou olejem nastavené typy označované jako O-SBR (Oil Extended). U výroby E-SBR se lze řídit nejen obsahem styrenu, ale i poměrem butadienu uloženého v 1,2 a 1,4 pozicích. Teplota zeskelnění S-SBR tím pádem roste nejen s rostoucím obsahem styrenu, ale také s rostoucím obsahem vinylových skupin. S-SBR má široké rozmezí aplikací. Nejčastěji se s nimi setkáme v pneumatikách, kterým zlepšují odolnost proti oděru a lepší adhezi k vozovce. Zpracovávání S-SBR je obvykle obtížnější než zpracovávání E-SBR. Dá se říct, že vlastnosti SBR jsou podobné vlastnostem přírodního kaučuku, jejich horní teplota aplikace je však poněkud vyšší než u přírodního kaučuku. Cenově je SBR srovnatelné s přírodním kaučukem. [2]

2.3.2 Isoprenový kaučuk (IR)

Dlouhodobá snaha vyrobit syntetický kaučuk s vlastnostmi velmi podobnými jako má přírodní kaučuk byla korunována úspěchem v roce 1955. S použitím stereo specifických katalyzátorů se podařilo vyrobit syntetické polyizopreny s velkým obsahem CIS 1,4 struktury. Tato struktura se ze všech průmyslově vyráběných kaučuků nejvíce podobá přírodnímu kaučuku. [4]

Isoprenové kaučuky se vyrábí ve dvou základní druzích, lišící se obsahem adice CIS 1,4. Historicky nejstarší je 92 % adice, se vyráběl roztokovou polymerací katalyzovanou alkylolithiovými sloučeninami. Výroba zahájila firma Shell v roce 1960 v Holandsku a prodával se pod označením Cariflex IR. Dražším druhem byla kaučuk s 96 % adice CIS 1,4, a ten byl na trh uveden firmou Goodyear v roce 1962 pod obchodním označením Natsyn. Vysokou strukturní čistotu zajišťovali stereospecifické katalyzátory Ziegler-Nattova typu (komplexy trialkylaluminia). Lze vyrobit i polymer s 98 % procentní adicí CIS 1,4 za použití extrémně čistého izoprenu ale jedná o poměrně drahou záležitost. Zieglerovský izopren se dodnes vyrábí v Rusku pod označením SKI-3. [3]



Obr. 7 Chemický vzorec Isoprenového kaučuku [2]

IR lze doporučit pro podobné aplikace jako u přírodního kaučuku, kde jsou zvýšené nároky na zpracovatelnost směsi a kde současně hodnoty konfekční lepivosti spolu s pevností za studena mohou být nižší než u přírodního kaučuku. Isoprenový kaučuk také lze vytlačovat za větší rychlosti než přírodní kaučuk, a to při zachování hladkého povrchu výtlačku. Aplikace ve zdravotnictví přichází v úvahu u lidí, co trpí na alergie na proteiny a další nečistoty obsažené v přírodním kaučuku. Zápach IR ve srovnání s přírodním kaučukem je také menší.

[2]

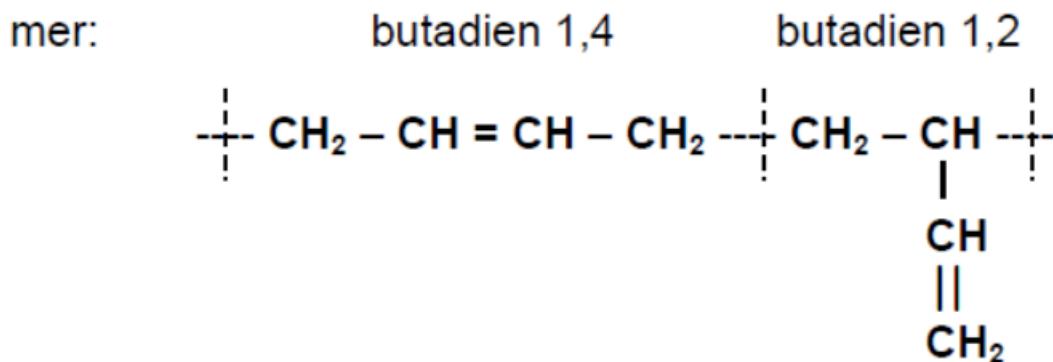
Typické hodnoty molekulovej hmotnosti pre prírodný a syntetický kaučuk

	M_w [g/mol]	M_n [g/mol]	M_w/M_n
Prírodný kaučuk	1 700 000	333 000	6,4
Natsyn 2200 (Goodyear)	763 000	333 000	2,3
Nipol 2200 (Nippon Zeon)	775 000	233 000	3,3
Carom 2230 (Rumunsko)	330 000	98 000	3,3
Cariflex IR 305 (Shell)	1 048 000	253 000	4,1

Obr. 8 Srovnání hodnoty molekulové hmotnosti u syntetických kaučuku a NR [4]

2.3.3 Butadienový kaučuk (BR)

Roztokové polybutadieny zaujímají z hlediska svého významu druhé místo mezi syntetickými kaučuky pro pneumatiky. Můžeme je najít téměř ve všechny gumárenských směsích, často smíchané s jinými kaučuky, protože samotný BR je těžko zpracovatelný. [4]



Obr. 9 Chemický vzorek butadienového kaučuku [2]

Butadienové kaučuky se v dnešní době vyrábějí nejčastěji roztokovou polymerací za přítomnosti Zieglerových-Nattových katalyzátorů. Obsahují většinou od 95 % do 98 % monomerálních jednotek vázaných v konfiguraci CIS 1,4 a 1 až 2 % monomerních jednotek vázaných v konfiguraci 1,2 a to vede k tvorbě bočních vinylových skupin na hlavním makromolekulárním řetězci polymeru. Tyto vulkanizáty mají vysokou odolnost vůči oděru, proto se také používají do směsí pro běhouny pneumatik. Polybutadien také zlepšuje mrazuvzdornost pryže, protože má nižší teplotu skleného přechodu než SBR a NR (pod -100 °C). [3]

Mikroštruktura vybraných BR typov				
Použitý katalyzátor	cis 1,4 obsah [hm.%]	trans 1,4 obsah [hm.%]	1,2 obsah [hm.%]	T _g [°C]
Nd (Buna CB 22)	97	2	1	-109
Co (Taktene 1203)	96	2	2	-107
Li (Buna CB 55 NF)	38	52	10	-93
Ti	92	4	4	-105
Ni	96	2	2	-107

Obr. 10 Porovnání mikrostruktur vybraných typů BR [4]

3 KAUČUKOVÁ SMĚS

Kaučukových směsí je nepřeberné množství. Směsi jsou tvořeny kaučukem, přírodním nebo syntetickým, a dalšími gumárenskými surovinami, které určitým způsobem upravují celkové vlastnosti směsi. V gumárenských směsích se obvykle koncentrace přísad označuje dsk (díly na sto dílů kaučuku). Při vývoji receptury je nutno podle požadavků uvažované aplikace nejprve vybrat vhodný kaučuk, ten poté modifikovat pomocí přísad a chemikálií. [5]

Základní gumárenskou směs tvoří:

- **Kaučuky**

Kaučuků ve směsích může být 5 až 95 %. Směsi mohou obsahovat buď jeden, nebo více druhů kaučuků, a to jak přírodních, tak syntetických. Avšak nelze vyrábět kaučukové směsi z libovolných typů kaučuků.

- **Plniva**

Dělí se na aktivní a pasivní. Ovlivňují zejména vlastnosti vulkanizátu, cenu směsi a v neposlední řadě zpracovatelské vlastnosti směsi. Mezi aktivní plniva patří saze a silika, a mezi pasivní patří minerální plniva, nejčastěji přírodniny (mimo siliku).

- **Vulkanizační činidla**

Jedná se o chemické látky nebo přírodniny, se schopností spojit jednotlivé kaučukové makromolekuly pomocí vazeb v relativně krátkém čase. Pro urychlení vzniku chemických vazem se nejčastěji využívají aktivátory a urychlovače. Nejznámějším vulkanizačním činidlem je elementární síra, organické peroxidy, oxidy kovů nebo pryskyřice.

- **Aktivátory nebo urychlovače, retardéry**

Aktivátory dělíme na organické a anorganické, zvyšují účinnost síťování. Urychlovače zkrajují dobu vulkanizace a pozitivně ovlivňují fyzikální vlastnosti směsi. Retardéry snižují vulkanizační aktivitu směsi.

- **Antidegradanty**

Brání narušování vytvořené sítě v důsledku oxidačních procesů, tepla, světla a mechanického namáhání.

- **Antioxidanty**

Zpomalují oxidaci a také stárnutí vulkanizátu.

- **Antiozonanty**

Ozonuvzdornost směsi je nutná pro výrobky vystavené expozici slunečního světla a tepla při jejich napětí. Aktivní působí v hmotě, pasivní vytváří na povrchu vulkanizátu ochrannou vrstvu.

- **Změkčovadla**

Patří sem různé kapaliny, oleje, nízkomolekulární pryskyřice. Snižují tvrdost směsi, zvyšují plasticitu a také pružnost, ve většině případů jsou změkčovadla karcinogenní.

- **Zpracovatelské přísady**

Patří sem řada chemikálií, zejména ke snížení molekulové hmotnosti kaučuku, a tím usnadnění jeho zpracovatelnosti.

- **Pryskyřice**

Zvyšují konfekční lepivost.

- **Faktisy**

Zlepšují zpracovatelnost, a to zejména při vytlačování a válcování tenkých folií, usnadňují vulkanizační schopnost směsi.

- **Retardéry hoření**

Přísada snižující hořlavost a samozhášivost směsi.

- **Pigmenty**

Barviva do nesazových směsí, dělí se na organické a anorganické. [6]

- **Regenerát**

Používá se jako náhrada kaučuku do méně kvalitních směsí. Vyrábí se regenerací staré pryže.

3.1 Složení gumárenské směsi

Základ gumárenské směsi vždy tvoří 100 dílů kaučuku. Pokud je použitý kaučuk nastaven olejem nebo sazemi, musí se jeho dávkování zvýšit, aby i v takové směsi bylo 100 dílů kaučuku.

Použití 100 dílů kaučuku jako základ směsi usnadňuje dávkování nekaučukových přísad, protože vyjádření jejich koncentrace stejnou hodnotou dsk zajišťuje stejný poměr kaučuk/přísada pro různé kaučukové směsi.

Typická gumárenská směs pro sírou síťované nenasycené kaučuky obsahuje na 100 dsk kaučuku: [7]

Složka	Množství [DSK]
Kaučuk	100
Vulkanizační činidla	0-4
Aktivátory vulkanizace	5
Zpracovatelské přísady	5
Urychlovače vulkanizace	0,5-3
Antidegradanty	1-3
Plniva	0-150
Změkčovadla	0-150

Obr. II Příklad složení směsi

3.2 Příprava kaučukové směsi

Komplikovanost přípravy kaučukové směsi spočívá v tom, že jednotlivé složky směsi obvykle nejsou navzájem neomezeně rozpustné. Mnohé přísady rozptýlené během míchání v kaučukové směsi mají jiný parametr rozpustnosti než použitý kaučuk. To je důvodem, proč po ochlazení mohou, ale také nemusí začít migrovat na povrch. Toto tzv. vykvétání přísad může působit problémy při zpracování směsi, nebo také negativně ovlivnit vzhled výrobku. Vykvetání se běžně pozoruje u síry, antioxidantů, urychlovačů, olejů atd. Při vývoji směsí se musí přihlížet i k vzájemné rozpustnosti kombinací různých přísad. [2]

Příprava kaučukových směsí, a zvláště jejich míchání je jedním z nejdůležitějších procesů v gumárenském průmyslu. Gumárenské směsi je možno připravovat na dvouválcích, v hnětičích, či kontinuálních hnětičích. [1]

3.3 Míchání kaučukových směsí

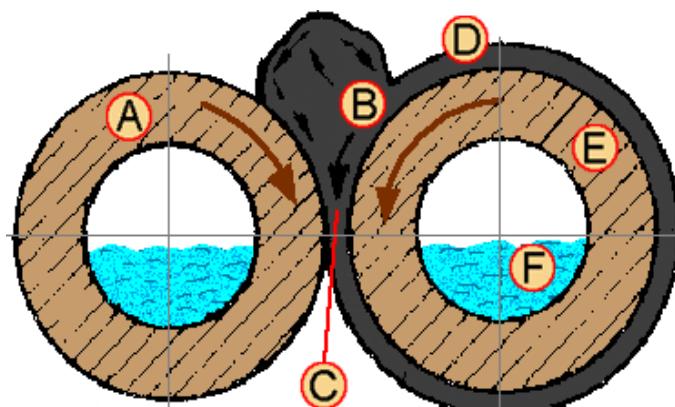
Míchání je základní proces gumárenské technologie. Směs pro výrobu plášťů pneumatik obsahuje kromě kaučuku zhruba deset složek. Účelem míchání je zajistit co nejlepší homogenizaci kaučukové směsi. Nedokonalé rozptýlení některých přísad, obzvláště sazí, může mít za následek zhoršení mechanických vlastností pryže až o 30 %.

Způsoby míchání kaučukových směsí

Kaučukové směsi se míchají v hnětičích nebo na dvouválcích. Dvouválce se většinou používají pro výrobu barevných směsí nebo pro menší série zkušebních směsí. Pro přípravu polotovaru jsou výhodnější hnětiče. Jejich hlavní výhodou je možnost jejich zařazení do výrobních linek a částečně nebo úplně tak automatizovat celý výrobní cyklus míchání. Hnětiče lze také považovat za méně nebezpečné než dvouválec. Mají vyšší produktivitu a minimalizují negativní vlivy na životní prostředí.

a) Míchání směsi na dvouválcí

Používá se jen výjimečně, především pro laboratorní nebo speciální účely. Dvouválec není vhodný pro míchání vysoce plněných směsí, zejména sazemi, a to z hlediska znečištění pracovního prostředí. Míchání směsi na dvouválcí je navíc značně neekonomické, zdlouhavé, s vysokým rizikem úrazu.



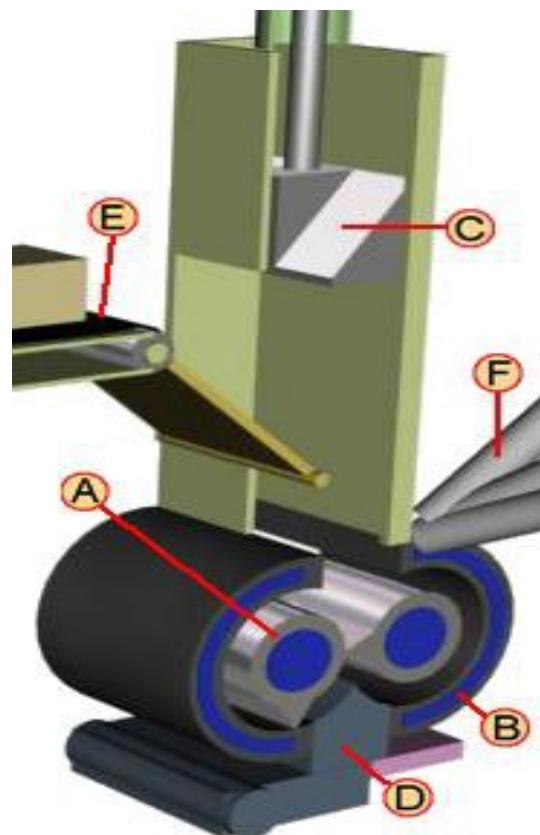
Obr. 12 Schéma dvouválce [8]

Hlavní části dvouválce

- A. zadní válec
- B. návalek
- C. místo vtírání (míchání)
- D. opásaná směs
- E. přední válec
- F. chlazení vodou

b) Míchání směsi v hnětiči

Hnětací stroje jsou v dnešní době nejužívanějšími strojními zařízeními pro přípravu kaučukových směsí. Míchání je většinou zcela automatické, řízené počítačem. Povely řídícího počítače ovládají činnost posuvu pásové váhy, otvírání a zavírání dveřní násypky, přívodu sazí, chemikálií, změkčovadel, pohyb horního klínu a spodního uzávěru. Většinou lze přepnout do ručního provozu. Hlavní výhody míchání směsi v hnětičích jsou vyšší produktivita, hygiena práce, menší úrazovost, vyšší kvalita promíchání jednotlivých komponentů. Nevýhody jsou vícestupňové míchání (vulkanizační činidla nemůže dávkovat do základové směsi z důvodu vyšších teplot míchání), více základových míchacích cyklů u směsí s velkým obsahem komponentů (postupné dávkování sazí nebo siliky). [8]



Obr. 13 Schéma hnětiče

Hlavní části hnětacího stroje*A. hnětadla (rotory), uložena v hnětací komoře**B. hnětací komora se zařízením pro vstřikování tekutých přísad**C. horní přítlačný klín**D. spodní uzávěr**E. váhový dopravník**F. násypka*

3.4 Gumárenské směsi určené ke vstřikování

Tyto směsi se zejména liší průběhem vulkanizačních křivek. Je požadována přiměřená indukční perioda s konstantní plasticitou a taktéž vysoká rychlosť vulkanizace. K získání směsi o takovýchto vlastnostech je potřeba zvolit vhodnou kombinaci urychlovačů a retardérů vulkanizace pro daný vulkanizační systém. Při vstřikování kaučuků se používají šnekové plastikační jednotky, mají poměrně dobrou schopnost homogenizace materiálu. Materiál se používá buď ve tvaru pásků nebo granulátu. Vzhledem k vlastnostem gumárenských směsí přispívá k plastikaci materiálu ve šneku disipovaná energie. Plastikovaný materiál se často dopravuje do vstřikovacího válce, ze kterého se pak vstřikuje do dutinky formy. Při plnění formy materiál teče i v povrchové vrstvě, protože teplota formy je vyšší než teplota vstřikovaného materiálu. Pro ideální tok materiálu ve formě je potřeba dostatečných průřezů vtokových kanálů i dutiny formy, forma musí být dokonale odvzdušněna. Vyhazovací systém musí brát ohled na vysokou pružnost a malou pevnost hotových výstřiků. [7]

4 VULKANIZACE

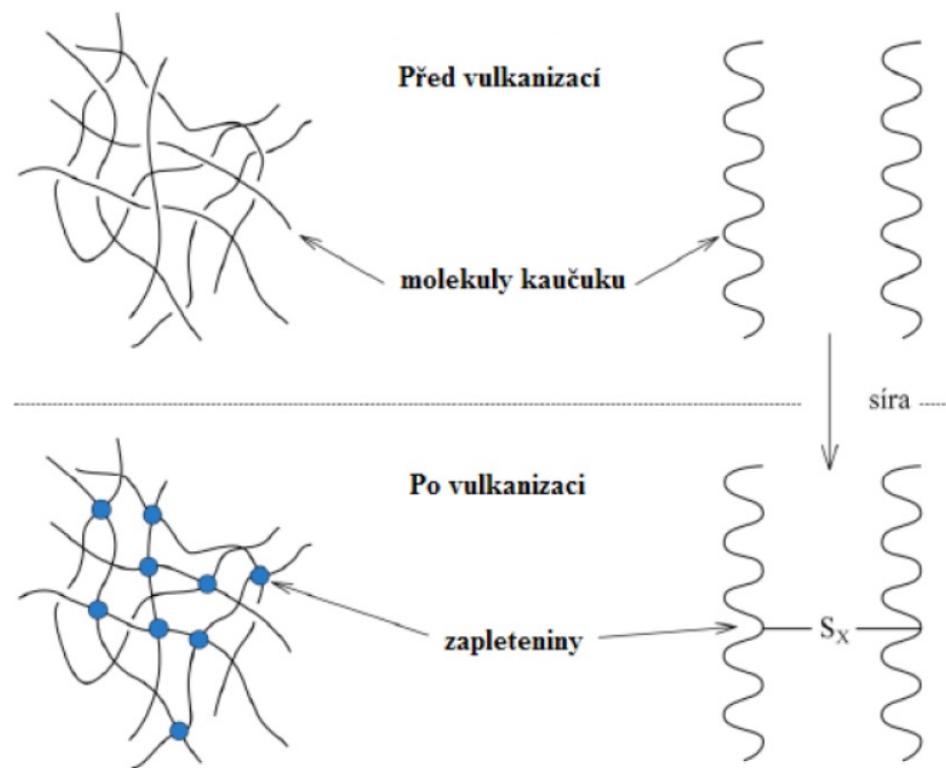
Vulkanizace je považována za jednu z nejdůležitějších reakcí kaučuku s ostatními složkami vulkanizačního systému. Z toho důvodu je začátek gumárenské výroby úzce spjatý s objevením samotného procesu vulkanizace. Vulkanizaci objevil americký vědec Ch. Goodyear, který zjistil, že zahříváním kaučuku obsahujícího síru dochází k podstatným, a přitom velmi žádaným změnám z hlediska jeho fyzikálně-mechanických vlastností. [9]

Princip vulkanizace

Zahříváním kaučukové směsi na určitou teplotu, např. $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ dojde za určitou dobu k její vulkanizaci. Probíhají při ní chemické reakce mezi kaučukem a ostatními složkami směsi a dochází ke vzniku chemických přímých vazeb. Koncentrace vulkanizačního činidla (síry, aj.) přitom postupně klesá, téměř až na nulovou hodnotu. Probíhající chemické reakce se řídí stejnými zákonitostmi, jako v oblasti nízkomolekulárních sloučenin a jejich roztoků.

Gumárenské směsi se téměř vždy vulkanizují při tlaku. Ten není důležitý z hlediska chemických reakcí, ale zabraňuje vzniku nežádoucích pórů ve výrobku, a to v důsledku vývoje plynných látek, zejména vypařování vody ze směsi. Proto je vhodné volit tlak na směs větší, než je odpovídající tenze páry při vulkanizační teplotě, např. při $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ je tenze vodní páry $0,42\text{ MPa}$, proto se používají tlaky převyšující $0,5\text{ MPa}$. Při vulkanizaci v kotli (autoklávu) je teplota vulkanizace limitována pracovním tlakem kotle. Výsledkem vulkanizace je vulkanizát neboli pryž. Tato pryž má své charakteristické vlastnosti, které jí předurčují pro nejrůznější aplikace ve všemožných oborech. Základní vlastností pryže je její schopnost být bez poškození a prakticky vratně vysoce deformovatelná, a to při poměrně nízké hodnotě modulu pružnosti.

Reakcí vulkanizačního činidla s kaučukovým uhlovodíkem se totiž podle současných představ vytváří prostorová síť, v níž jsou původní makromolekuly lineárního kaučukového uhlovodíku, spojeny chemickými vazbami, které nazýváme příčné vazby.



Obr. 14 Schéma vzniku příčných vazeb [10]

Vulkanizační systém, který řídí průběh a stav vulkanizace se skládá z vulkanizačního činidla, urychlovače a aktivátoru, vulkanizační činidlo umožní vulkanizaci a prací urychlovače a aktivátoru je upravování průběhu vulkanizace, a také i výsledné mechanické vlastnosti vulkanizátu. [3]

4.1 Vulkanizační fáze

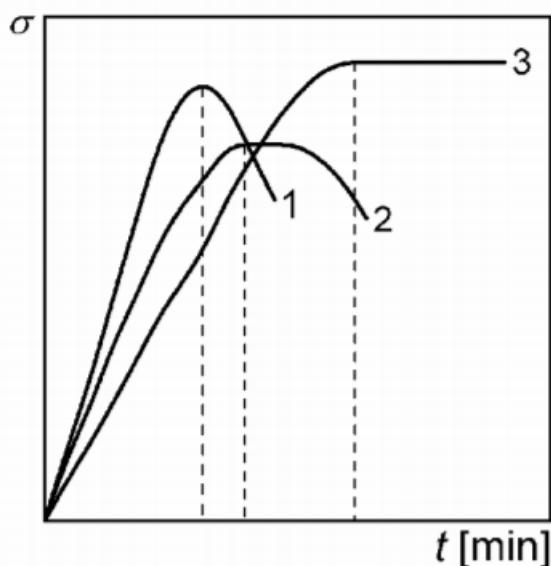
Podle současných podložených názorů se při vulkanizaci uplatňují především reakce řetězové, jejíž průběh má charakteristické rysy. Při podrobnějším studiu vulkanizace rozlišujeme následující fáze: [9]

- Indukční perIODA vulkanizace** – jedná se o období zpracovatelské bezpečnosti. Při této fázi dochází k reakci vulkanizačních činidel s kaučukem, a vzniku meziproduktů rozpustných v kaučuku. Po celou dobu trvání indukční perIODY lze se směsí bezpečně manipulovat. Ke konci této fáze začínají vznikat příčné vazby.

- b) **Vlastní síťovací reakce** – v této fázi je rychlosť vzniku příčných vazeb nejvyšší. Klesá až s postupným úbytkem vulkanizačních činidel. Také lze pozorovať nárůst pevnosti.
- c) **Změny ve struktuře vytvořené sítě** – jde o poslední fázi vulkanizačního procesu. V této fázi je tvorba sítě téměř u konce. Pokud se již pevnost vulkanizátu dále nemění, jedná se o tzv. vulkanizační plató. Pokud naopak pevnost klesá, můžeme mluvit o reverzi, jenž je typická pro přírodní kaučuk. Co se týče syntetických kaučuků, pevnost roste nad všechny meze, čemuž se v odborné literatuře nazývá „kráčející modul“. [6]

4.2 Vulkanizační křivka

Průběh vulkanizace charakterizuje vulkanizační křivka, která znázorňuje závislost sledovaného parametru (modul, pevnost tahu, pružnost) na době vulkanizace při konstantní teplotě. Na této křivce je vyznačeno vulkanizační optimum, které odpovídá bodu, kdy sledovaná veličina dosahuje maximální hodnoty.

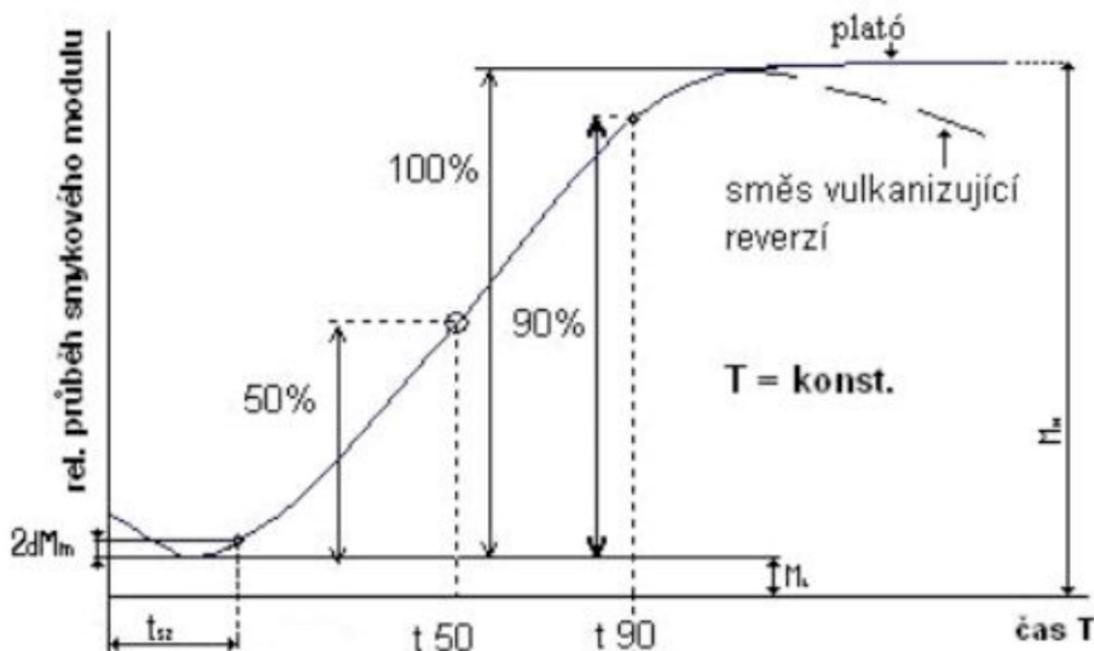


Obr. 15 Stanovení vulkanizačního optima na základě pevnosti v tahu.
Vulkanizační křivka s reverzí (1), vulkanizační křivka se širokým platem a zpožděnou reverzí (2) a vulkanizační křivka bez reverze (3)

Optimum vulkanizace je vhodné vyhodnocovat zejména z mechanických vlastností, protože mají přímou souvislost ke koncentraci příčných vazeb v materiálu. Vulkanizační křivka se nejčastěji měří na speciálních vulkametrech, které umožňují souvislé měření tuhosti směsi za podmínek vulkanizace. Pracují na principu malých oscilací, kdy snímají veličiny úměrné změně snykového napětí při konstantní deformaci. [11]

Jakmile směs obsahuje všechny složky vulkanizačního systému a dosáhne požadované teploty, spustí se proces působení systému. Nejdříve vzniká aktivní mezi produkt a poté příčné vazby. V momentě, kdy tvorba příčných vazeb dosáhne určité úrovně, začnou se měnit zpracovatelské vlastnosti indikované změnou plasticity. Doba potřebná k dosažení této změny se nazývá bezpečnost směsi. Nejčastěji se určuje vulkanometrem Mooney, u přírodního kaučuku při teplotě 120 °C. Pro směsi ze syntetického kaučuku je vhodnější teplota 140 °C. V praxi se považuje teplota 20 min. při 120 °C za spolehlivě bezpečnou. Hodnota 10 min. je brána jako limitní při dobré kontrole teploty, hodnota 8 min. je již považována za špatnou a vede k nezpracovatelnosti směsi. Ekonomická teplota se pohybuje někde mezi 15 a 20 min.

Změna viskozity se prakticky shoduje s momentem začátku vulkanizace. Samotný průběh vulkanizace se sleduje vulkanizační křivkou. Následující graf (Obr. 16) se skládá z úseku bezpečnosti směsi a z úseku vulkanizační křivky. Bezpečnost směsi je označena jako celková doba t_{s2} . Doba bezpečnosti směsi musí být nejméně tak dlouhá, aby po veškerém nutném přípravném zpracování zůstal ještě podíl nutný pro tok a vyrovnání tlaku ve formě, provádí-li se vulkanizace v lisu. Musí navíc být bráno v potaz rozdílné složení směsi a různé homogenitě směsi mezi jednotlivými dávkami. Časový úsek vulkanizační křivky od konce doby bezpečnosti do dosažení optima M_H je čistou dobou vulkanizace. Obecně můžeme říci, že průběh vulkanizace lze sledovat závislostí jakékoli vlastnosti na čase, v praxi se nejčastěji používá pevnost. [12]



Obr. 16 Vulkanizační křivka [1]

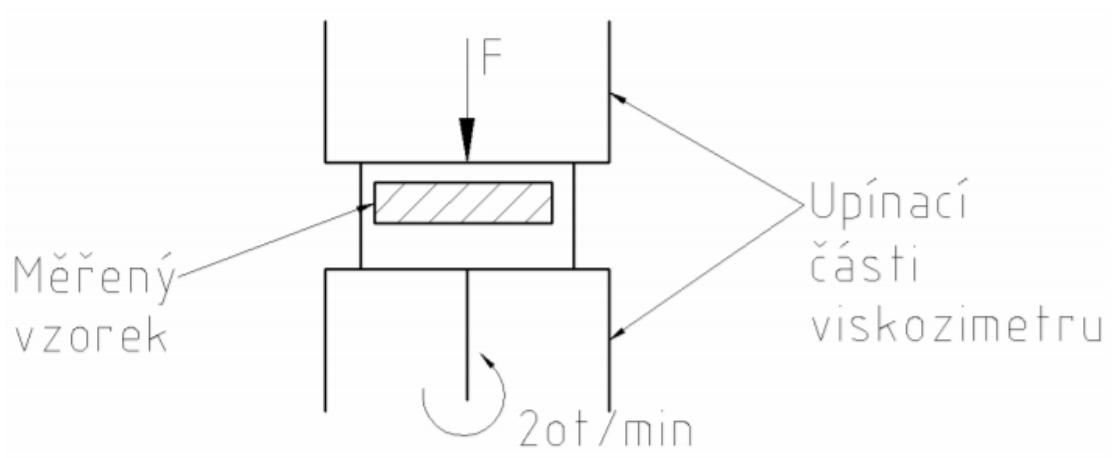
Legenda: t_{s2} – doba bezpečnosti t_{50} – 50 % vulkanizace materiálu (50 % příčných vazeb) t_{90} – 90 % vulkanizace materiálu (výrobek se vytahuje z formy) M_L – minimální krouticí moment M_H – maximální krouticí moment

4.3 Viskozita Mooney

Mooney viskozita materiálu se stanovuje tak, že materiál se předehřeje při teplotě 100 °C po dobu jedné minuty, a poté následuje otáčení rotoru viskozimetru rychlostí 2 otáčky za minutu po dobu čtyř minut, kdy probíhá vyhodnocení a měření Mooney viskozity.

Jednotka Mooney viskozity je °MU= stupeň Mooney jednotek. [13]

Vzorec: °MU $(1+4)^{100}$



Obr. 17 Schéma měření Mooney viskozity [13]

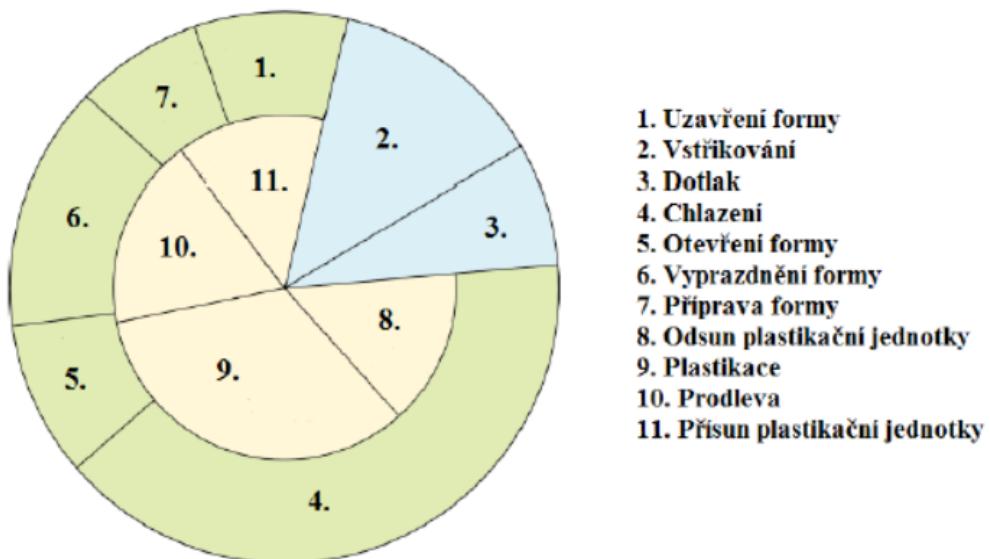
5 VSTŘIKOVÁNÍ

Na vstříkovacích strojích lze zpracovávat plasty i kaučukové směsi. Vstříkování zaznamenalo v poslední době velký rozvoj. Na vstříkovacích strojích lze vyrábět velmi složité tvary výrobků, a to o velmi nízkých tolerancích. Vstříkované výrobky nacházejí uplatnění vše možných oborech.

Vstříkování je zpracovávání polymerů, při kterém se dávka roztopeného materiálu vstříkuje do dutiny uzavřené formy a v ní se ochladí. Tvar výrobku se zafixuje ve formě. [14]

Princip vstříkování

Tavenina se připravuje v tavící komoře vstříkovací jednotky vstříkovacího stroje, poté je vstříknuta do formy, kde zatuhne.



Obr. 18 Vstříkovací cyklus [7]

V první kroku dojde k uzavření vstříkovací formy, vstříkovací jednotka je ve výchozí poloze. V dalším kroku dojde k přísunu vstříkovací jednotky a dosednutí na vstříkovací formu. Po dosednutí nastává okamžik vstříkování do formy a následně dotlak. Ve formě pokračuje tuhnutí bez tlaku. Následuje odsun vstříkovací jednotky do výchozí polohy a po úplné zchlazení výrobku ve formě, se forma otevře a vyhazovače vyhodí výrobek. Mezitím ve vstříkovací jednotce probíhá příprava taveniny.

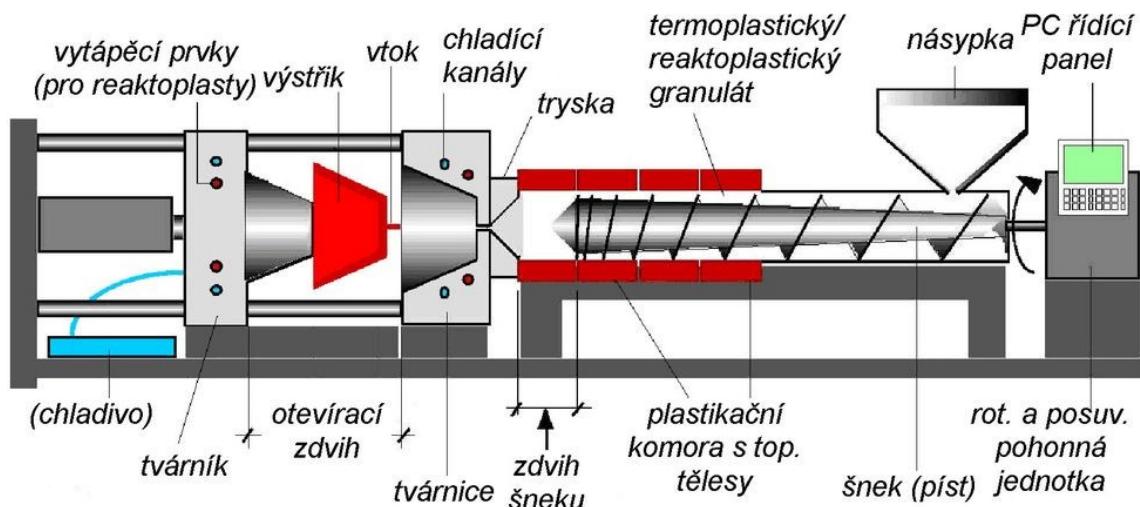
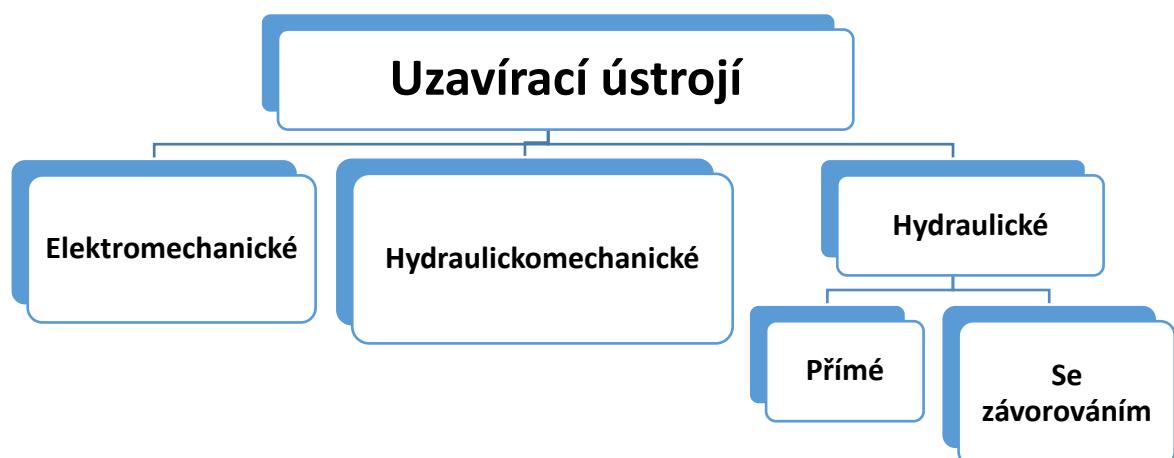


Schéma vstříkovacího stroje

Obr. 19 Vstříkovací stroj

5.1 Uzavírací jednotka

Bezpečné otevření a zavření formy zajišťuje uzavírací ústrojí. Potřebná síla k uzavření logicky záleží na velikosti stroje, resp. na velikosti průřezu výstříku v dělící rovině a na velikosti potřebného vstříkovaného tlaku. Rozložení a tuhost uzavíracího mechanismu má rozdrující vliv na těsnost formy. Podle druhu pohonu lze rozdělit uzavírací jednotku dle obrázku.



Obr. 20 Rozdělení uzavíracích ústrojí

Hydraulická uzavírací ústrojí mají uzavírací rychlosť řízenou uspořádáním a ovládáním hydraulického obvodu. U hydraulicko-mechanického ústrojí bude rychlosť uzavírání dána kinematickým rozložením mechanismu, což umožnuje docílení minimálních dosedacích rychlosťí. Při konstrukci elektromechanických uzavíracích ústrojí se využívá zkušeností z konstrukce obráběcích strojů. Jejich výhodou je jednoduché ovládání a příznivá spotřeba energie.

5.2 Vstřikovací jednotka

Úkolem vstřikovací jednotky je zajistit dokonalou plastikaci a homogenizaci taveniny, vhodný vstřikovací tlak. Vstřikovací jednotky se rozlišují podle způsobu plastikace.

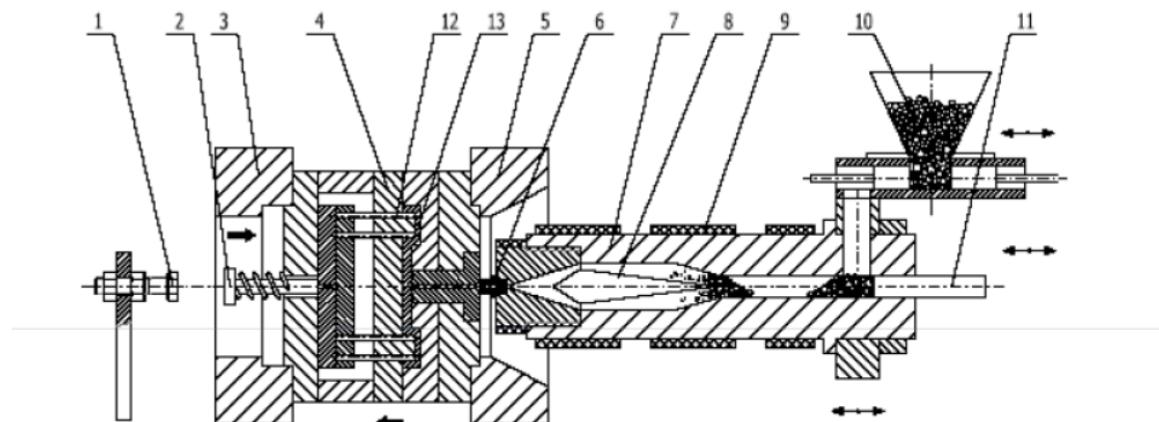


Obr. 21 Rozdělení vstřikovacích jednotek

Vstřikovací jednotka bez předplastikace

Plastikace u vstřikovací jednotky bez předplastikace probíhá v tavicí komoře nebo v pracovním válci.

Při **pístové** plastikaci se dávkuje zpracovávaný materiál dávkovacím zařízením do tavicí komory, a to buď objemově, nebo hmotově. V tavicí komoře se materiál roztopí a tavenina se vstříkne pístem do formy. Materiál je ohříván na teplotu vstřikování pomocí topných těles.

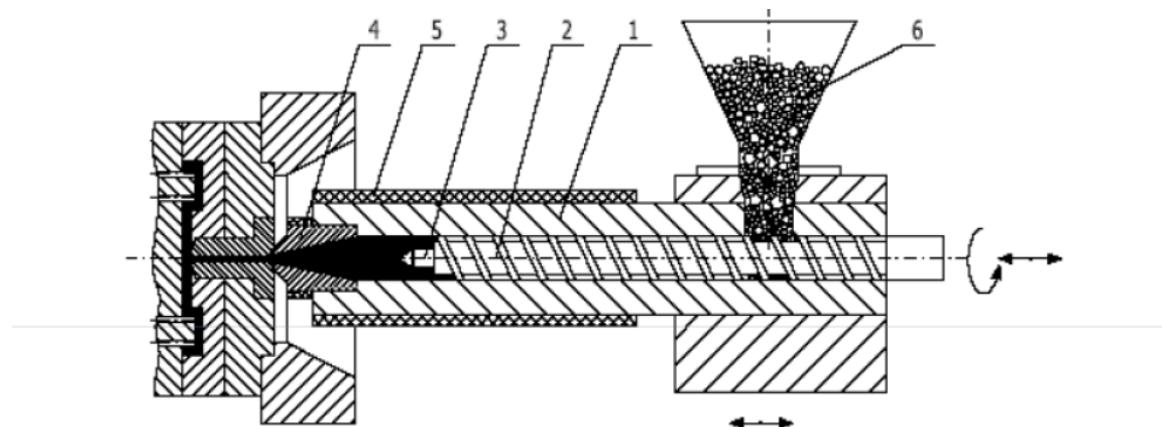


Obr. 9. Pístová plastikace [3]

1 – vyzazovací doraz, 2 – tyč vyzazovače, 3 – zadní upínací deska, 4 – dělená vstřikovací komora, 5 – přední upínací deska, 6 – vstřikovací tryska, 7 – tavící komora, 8 – torpédo, 9 – topné těleso, 10 – dávkovací zařízení, 11 – vstřikovací píst, 12 – vyzazovače, 13 – výstřík

Obr. 22 Pístová plastikace

Při **šnekové** plastikaci vstupuje zpracovávaný materiál z násypky do pracovního válce. Při průchodu pracovním válcem a šnekem se materiál homogenizuje, plastikuje a dopravuje před špici šneku. Po zplastikování potřebného množství se materiál axiálním pohybem šneku vstříkne přes vstřikovací trysku do formy. Pracovní válec je vybaven topnými pásy. Přímočarý rotační pohyb šneku zajišťuje většinou elektromotor. Aby bylo možné vykonat axiální pohyb je hnací kolo i hřídel šneku opatřeno drážkováním. Šneková plastikaci dává větší výkony než pístová. Také z pohledu prohřevu a homogenizace taveniny je výhodnější šneková plastikace.

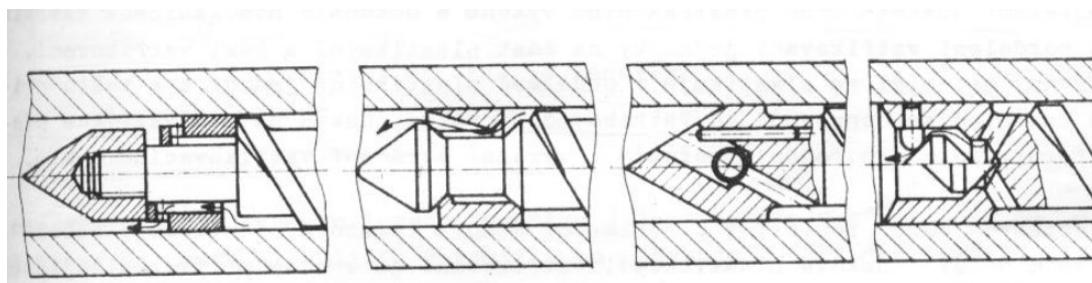


Obr. 10. Šneková plastikace [3]

1 – pracovní šnek, 2 – šnek, 3 – zpětný uzávěr, 4 – vstřikovací tryska, 5 – topné těleso, 6 - násypka

Obr. 23 Šneková plastikace

Nízkohustotní materiály mají při vstřiku tendenci se vracet zpět do šnekového kanálu, z toho důvodu je na čele šneku zabudován zpětný uzávěr. Zpětné ventily umožňují dosažení vysokých vstřikovacích tlaků a zaručují dostatečnou dobu setrvání materiálu ve šnekovém kanálu. Teplotní režim a geometrie šneku závisí na druhu zpracovávaného materiálu.

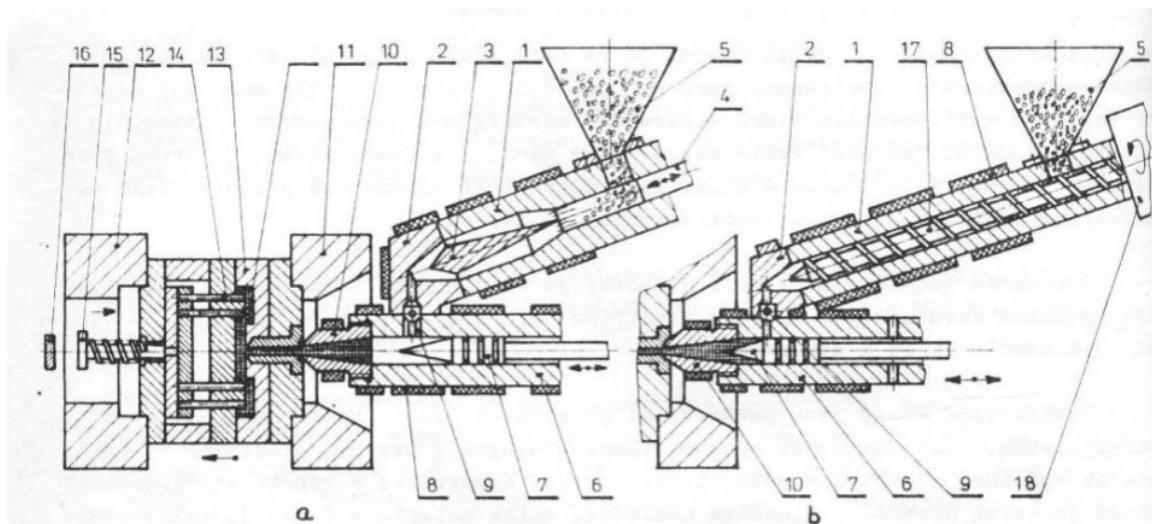


Obr. 24 Zpětné uzávěry

Vstřikovací jednotka s předplastikací

Zajištění dostatečného vstřikovacího výkonu a dokonalé homogenizace taveniny vedly k rozdelení vstřikovacích jednotek na část plastikační a část vstřikovací. Zpracovávaný materiál se plastikuje odděleně a takto připravená tavenina se dopravuje do vstřikovacího válce,

odkud se pak vstříkne pístem do formy. Takto uspořádaná vstříkovací jednotka umožňuje výrazné zkrácení vstříkovacího cyklu.



Obr. 4.23 Vstříkovací jednotka s předplastikací

a - pístová předplastikace, b - šneková předplastikace

1 - tavicí komora, 2 - hlava tavicí komory, 3 - torpédo, 4 - plastikační píst,
5 - násypka, 6 - vstříkovací válec, 7 - vstříkovací píst, 8 - topení, 9 - uzávěr,
10 - vstříkovací tryska, 11,12 - upínací desky, 13 - forma, 14 - vyhazovače,
15,16 - doraz vyhazovače, 17 - plastikační šnek, 18 - pohon plastikačního šneku

Obr. 25 Vstříkovací jednotka s před plastikací

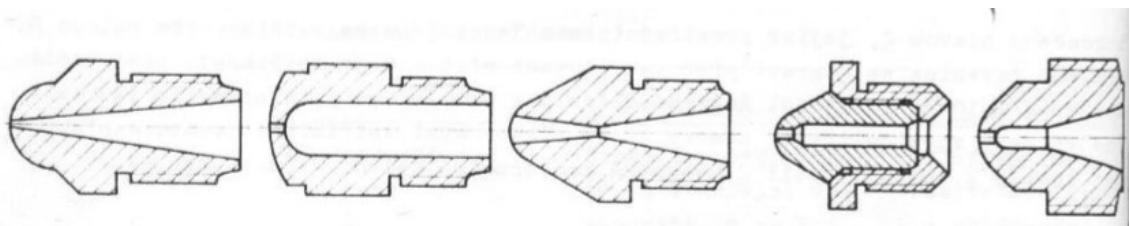
5.3 Vstříkovací forma a trysky

Součástí uzavírací jednotky je vstříkovací forma. Forma dává tavenině tvar, čímž vzniká výrobek (výstřík). Ve formě se výrobek chladí až do stavu, kdy nemůže dojít k deformacím. Poté je výrobek vyhozen z formy. Vstříkovací forma je poměrně složité zařízení, které musí odolávat vysokým tlakům a teplotě. Musí umožňovat výrobu přesných a tvarově složitých výrobků, proto lze říct, že konstrukce a výroba forem je velmi náročná technicky i finančně. Volba materiálu formy je ovlivňována mnoha parametry, např. životnost, přesnost a členitost.

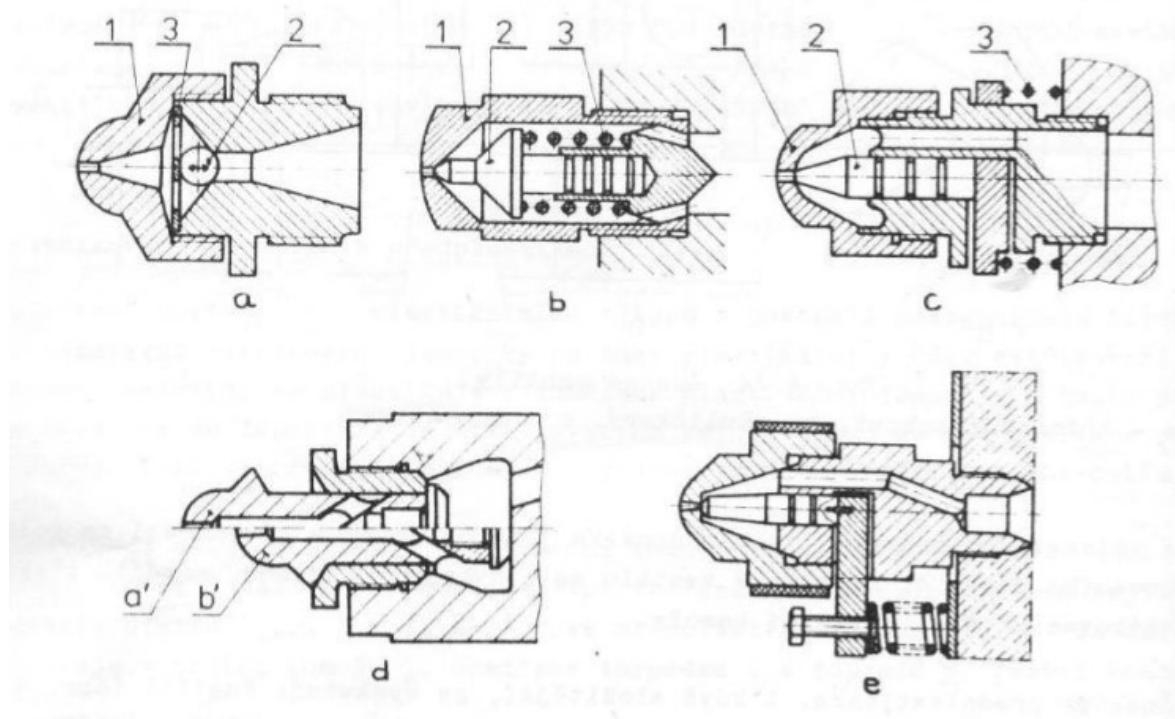


Obr. 26 Forma

Tryska při vstřikování zajišťuje dočasné spojení vstřikovací jednotky s formou. Spojení musí být dokonale těsné bez jakýchkoliv úniků, špatná těsnost by měla za následek tlakovou nestabilitu vstřikování. Konstrukční provedení trysek stejně jako u forem závisí na druhu zpracovávaného materiálu. Rozdělují se na volně průtočné nebo uzavíratelné. Volně průtočné se používají pro krátké vstřikovací cykly a materiály s vyšší viskozitou taveniny. Uzávíratelné trysky se používají pro nízkoviskozní materiály, a to zejména při vertikálním uspořádání vstřikovací jednotky. Funkce trysek jsou ovládány dosednutím na formu nebo mechanismem umístěným vevnitř nebo vně trysky. Jejich funkce je patrná z obrázku.



Obr. 27 Volně průtočné trysky



Obr. 28 Uzavíratelné trysky [15]

1 – Hlava trysky

2 – Uzavírací jehla (kulička)

3 – Pružina

6 MECHANICKÉ ZKOUŠKY

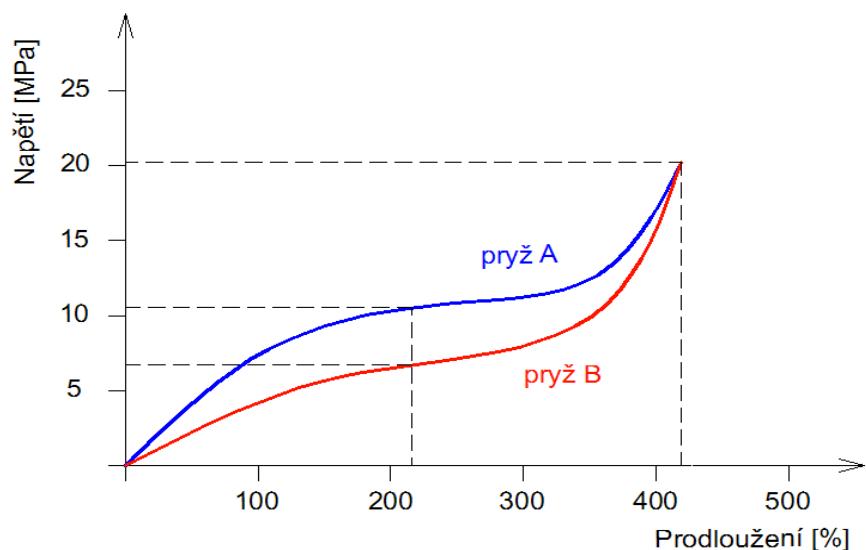
Rostoucí význam plastických hmot vyžaduje, aby byly k dispozici nejen postupy ke zpracovávání a výrobě plastických hmot, ale také možnost zkoumat a vyhodnocovat vlastnosti těchto materiálů, poznatků o jejich struktuře a schopnost analýzy. Mechanické vlastnosti materiálů lze hodnotit kvantitativně za působení, např. vnějších sil nebo i dalších vlivů. Obecně lze říct, že zkušebnictví těchto materiálů je nezbytné pro jakost výrobků a k hodnocení úrovně technologie výroby. Základní mechanické zkoušky lze rozdělit na:

- statické,
- dynamické.

Pro zabezpečení porovnatelnosti a reprodukovatelnosti jednotlivých zkoušek bylo provedeno normování těchto zkoušek. Normy obsahují celý postup zkoušky, tvar zkušebního tělíska atd. [16]

6.1 Statické – tahová zkouška

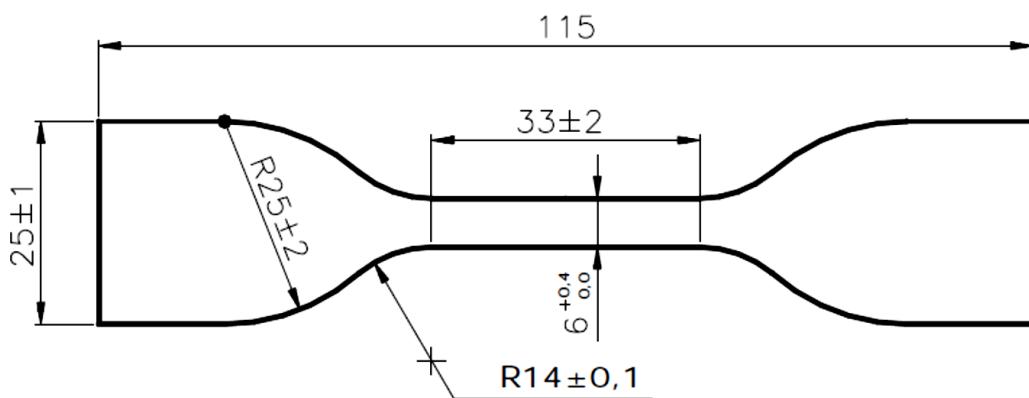
Tahové zkoušky poskytují hrubý obraz o vlastnostech materiálu. Mimo jiné se jimi kontroluje pravidelnost technologických postupů, jako je např. stupeň vulkanizace. Zjednodušeně bychom mohli říct, že se jedná o závislost zatížení materiálu na jeho prodloužení. Tyto hodnoty jsou pro každý materiál charakteristické. Pomocí této zkoušky lze zjistit pevnost materiálu, konečné prodloužení, tzn. tažnost a v neposlední řadě také modul. U pryží se vyhodnocují moduly u různých protažení (100 %, 300 %, 500%). [17]



Obr. 29 Závislost prodloužení na napětí [7]

6.1.1 Zkušební tělesa pro tahovou zkoušku

Zkušební tělesa jsou normalizovaná. Rozeznáváme základní tři druhy zkušebních těles pro tahovou zkoušku. Liší se od sebe jak rozměry, tak tvarem. První typ je znázorněn na obrázku, připravuje se pomocí vysekávacího nože, jehož ostrý je broušeno do úhlu 15°. Používá se pro měkké plastické hmoty (měkčené PVC) nebo pro plastické hmoty s vysokou tažností. Tloušťka zkušebního tělesa se pohybuje od 1-2 mm.



Obr. 30 Vysekávané zkušební tělesko pro tahovou zkoušku [19]

U desek tlustějších než 2 mm se zkušební tělesa připravují strojným obráběním na tvar znázorněný na obrázku. Tloušťka tělesa je dána tloušťkou desky, nesmí však být tlustější než 10 mm. Je-li přece jen tloušťka vzorku širší než 10 mm, musí se tloušťka upravit. Zkušební tělesa připravovaná vstřikováním mají rozměry stejné, ale tloušťka má být v rozmezí 4 mm ± 0,4 mm. Používají se pro materiály o střední roztažnosti.

6.1.2 Průběh tahové zkoušky

Za předpokladu, že zkoušený materiál je izotropní, je napětí v tahu rozloženo po celém průřezu tělesa rovnoměrně. Tento ideální stav však v praxi neexistuje. V důsledku anizotropie se vlastnosti plastické hmoty v různých místech liší a při tahovém namáhání je napětí v tahu rozloženo po průřezu nerovnoměrně. Tím vznikají smyková napětí. Průběh zkoušky lze shrnout do následujících bodů:

- zkušební těleso upneme do čelistí zkušebního stroje,

- při konstantní rychlosti 500 mm/min se těleso natahuje, odečítají se hodnoty síly a prodloužení,
- okamžik přetržení
- vyhodnocované veličiny, pevnost v tahu, tažnost a modul při prodloužení.

Ovlivňujícím faktorem naměřených výsledků je orientace, ta může ovlivňovat naměřené hodnoty v závislosti na tom, jestli během měření byla osa lopatek souběžná se směrem orientace, nebo zda na něj byla kolmá. [16]

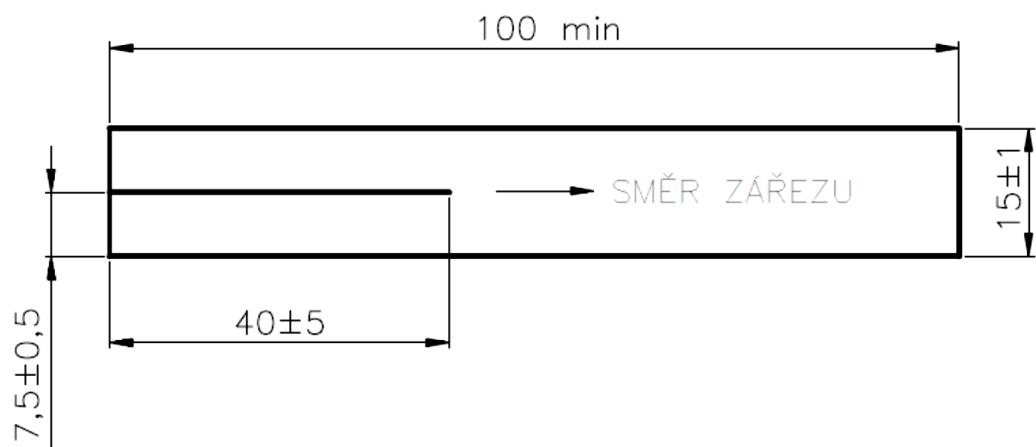
6.2 Statické – zkouška strukturní pevnosti

Spolu se stanovením odolnosti proti oděru patří tato zkouška ke strukturním. Princip spočívá v tahovém namáhání vhodného zkušebního tělesa. Výběr vhodného tělesa je velmi důležitý pro zkoušku. Zjednodušeně lze říci, že strukturní pevnost ukazuje, jak materiál odolává vzniku a růstu trhlin. Namáhání zkušebních těles probíhá v čelistech trhacího stroje. Měřenou veličinou jsou kN/m. Zkoušku definuje norma ISO 34-1. V závislosti na tom, který typ zkoušky je měřen se může měřit odpor proti vytvoření trhliny a odolnost proti růstu trhliny. Strukturní pevnost se vypočítá jako podělení aplikované síly na tloušťce materiálu. Materiál s nízkou strukturní pevností bude mít menší odolnost proti oděru, když se poškodí, rychle praskne. [18]

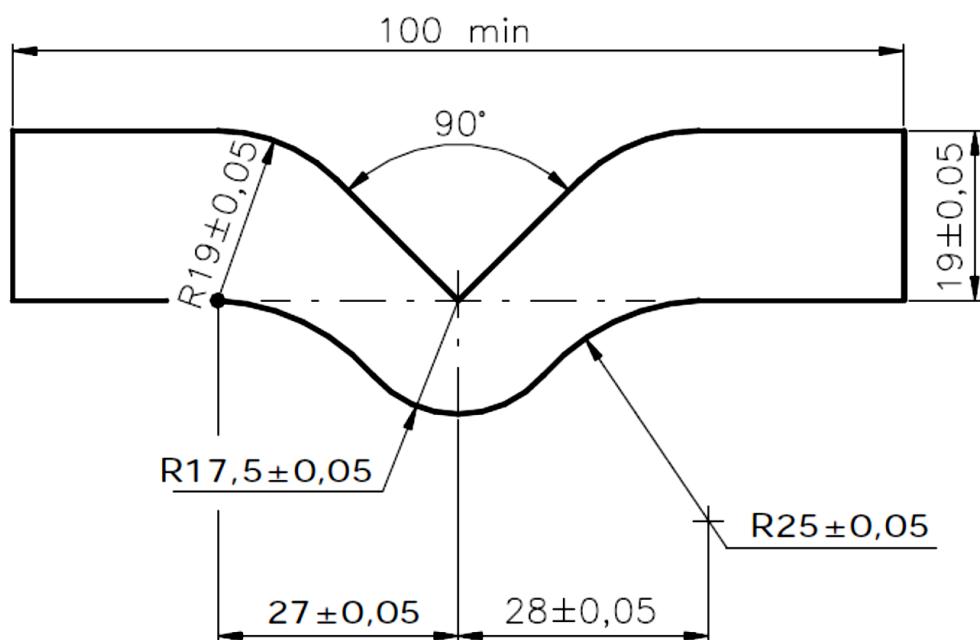
6.2.1 Zkušební tělesa pro zkoušku strukturní pevnosti

Pro tuto zkoušku se používají následující druhy zkušebních těles:

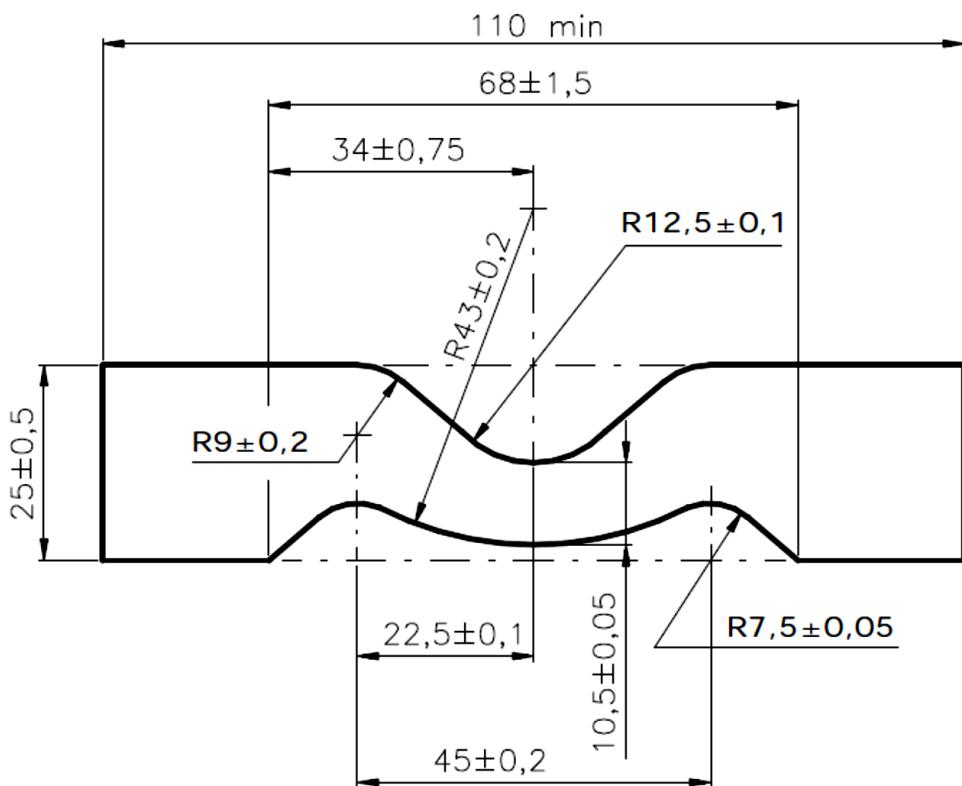
- Crescent (bez zářezu),
- Graves (se zářezem nebo bez zářezu),
- Trouser.



Obr. 31 Zkušební tělíska – Trousers [19]



Obr. 32 Zkušební tělíska – Graves [19]



Obr. 33 Zkušební tělíska – Crescent [19]

Použitý typ zkušebního tělíska se předepisuje normami pro pryž a pryžové výrobky. Výsledky jednotlivých zkoušek stanovených na různých typech zkušebních těles nelze srovnávat. Zkušební tělesa se vysekávají ze zvulkанизovaných plotniček dle ST SEV 983-78, aby bylo možno strukturní pevnost stanovit ve dvou vzájemně kolmých směrech shodných se směrem anizotropie pryže. [9]

6.2.2 Průběh strukturní zkoušky

Zkouška probíhá téměř totožně s tahovou zkouškou, provádí se na trhacím stroji, rychlosť deformace u těles Crescent a Graves je dle normy 500 mm. min^{-1} . Výsledek se vyjadřuje jako síla potřebná na roztrhnutí vzorku s danou tloušťkou v kN/m . U tělíska Trouser se používá rychlosť deformace 100 mm. min^{-1} . [9]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

7 CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem této diplomové práce je studium vlivu technologie přípravy na mechanické vlastnosti jednotlivých pryžových těles. Jedná se o zkušební tělesa vytvořená vstřikováním, lisováním a kombinací vstřikování a lisování. Z jednotlivých směsí byly vysekány z plotniček připravených jedním ze zmíněných způsobů zkušební tělesa, na kterých se poté prováděla tahová zkouška a zkoušky strukturních pevností. Práce zachycuje vliv technologie přípravy právě na tyto zmíněné vlastnosti.

Postup řešení diplomové práce:

- vypracování literární rešerše na dané téma,
- výroba zkušebních těles,
- provedení vybraných mechanických zkoušek,
- vyhodnocení naměřených dat.

8 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Tato část popisuje zvolené kaučukové směsi a jejich složení. Podrobný postup výroby zkusebních těles, druhy zkusebních těles, postupy měření, tahové zkoušky a zkoušky strukturní pevnosti a jejich vyhodnocení.

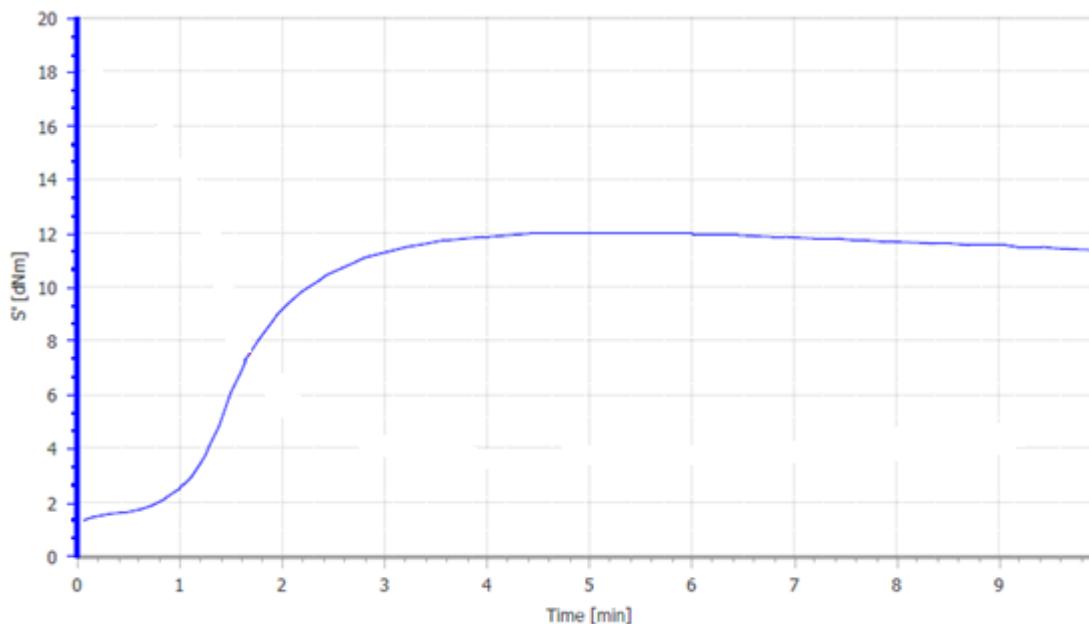
8.1 Směsi a jejich složení

V této diplomové práci byly vybrány směsi s označením **51A-47BF1 (dále jen 51A)**, **51M-6573 (dále jen 51M)**, **ML17 – 7140 (dále jen ML17)**. Směsi disponují dobrou zatékavostí a dostatečnou dobou bezpečnosti vulkanizace. Tyto směsi jsou primárně určeny ke vstřikování, jsou vhodné např. pro výrobu tlumících a těsnicích prvků v automobilovém průmyslu.

Složení jednotlivých směsí je následující, modrá křivka popisuje průběh vulkanizace:

- **51A**

- NR – 43%
- BR – 30%
- Saze – 14%
- ZnO – 4,5%
- Další aditiva – 8,5%



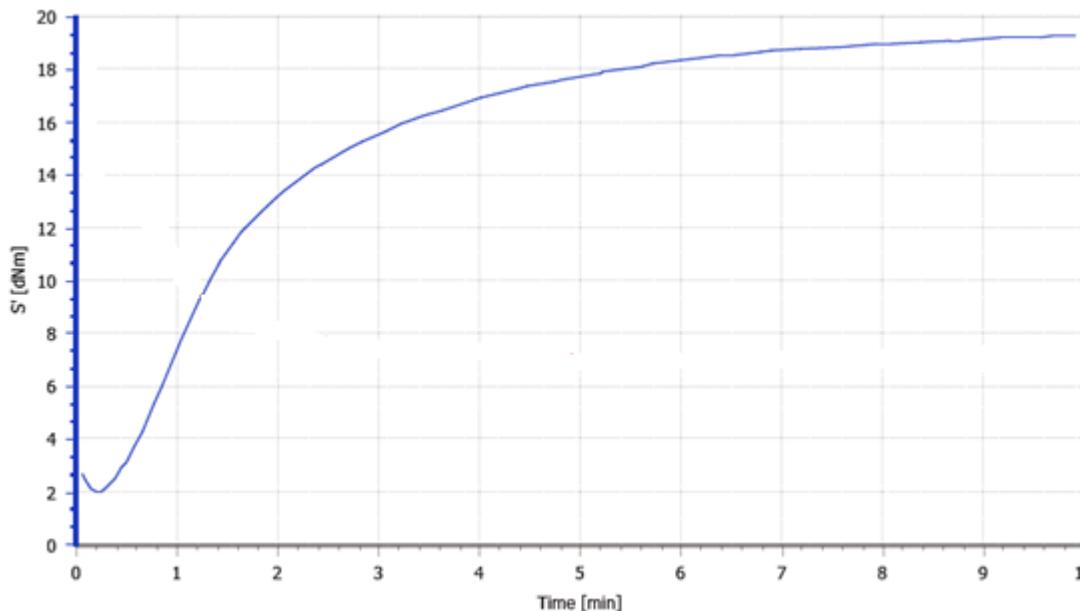
Obr. 34 Vulkanizační křivka směsi 51A při 160 °C

Tab. 2 Charakteristické hodnoty směsi 51A

Min S'	Max S'	ts1	t'10	t'50	t'90
1,367 dNm	12,002 dNm	1 min	0,97 min	1,57 min	2,73 min

- **51M**

- EPDM – 45%
- Surový petrolej – 13,5%
- Saze – 31%
- ZnO – 2%
- Další aditiva – 8,5%



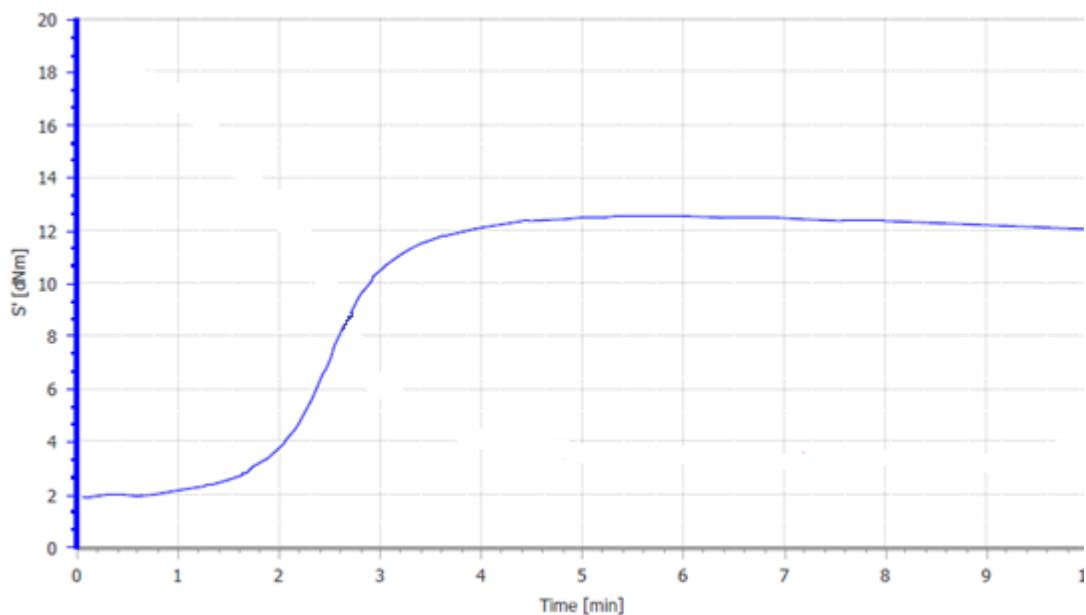
Obr. 35 Vulkanizační křivka směsi 51M při 180 °C

Tab. 3 Charakteristické hodnoty směsi 51M

Min S'	Max S'	ts1	t'10	t'50	t'90
1,982 dNm	19,258 dNm	0,5 min	0,58 min	1,42 min	4,76 min

- **ML17**

- NR – 69%
- Saze – 18%
- SiO₂ – 4%
- ZnO – 3,5%
- Další aditiva – 5,5%



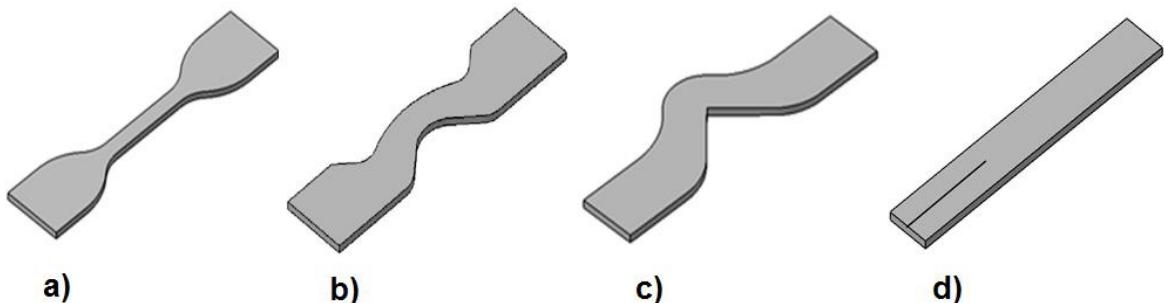
Obr. 36 Vulkanizační křivka směsi ML17 při 170 °C

Tab. 4 Charakteristické hodnoty směsi ML17

Min S'	Max S'	ts1	t'10	t'50	t'90
1,867 dNm	12,527 dNm	1,75 min	1,73 min	2,51 min	3,40 min

8.2 Příprava zkušebních těles

Pro měření mechanických vlastností byla zvolena standardizovaná zkušební tělesa o předepsaném tvaru a rozměru. Pro tahovou zkoušku bylo použito zkušební těleso Dumbbell – typ 1, pro stanovení strukturních vlastností bylo použito těles Crescent, Graves (bez zářezu) a Trousers.



Obr. 37 Zkušební tělesa a) Dumbbell – typ 1, b) Crescent, c) Graves (bez zářezu)
d) Trousers [7]

Pro každou směs byly připraveny čtyři typy zkušebních těles (v počtu min 12 ks) třemi technologiemi výroby, a to ve čtyřech vulkanizačních dobách (dle použité směsi).

8.3 Lisovaná zkušební tělesa

První série těles byla vyrobena standardním způsobem dle ISO 23529, což je norma popisující postup vysekávání zkušebních těles z vylisované plotničky. Poté byly vyseknuty polotovary, které se vložily do předehřátého vulkanizačního lisu a vylisovaly se plotničky o rozmeru 120 x 120 mm, tloušťce 2 mm při daných procesních podmínkách.

Tab. 5 Podmínky lisování

Směs	Teplota lisování (°C)	Lisovací tlak (MPa)	Doba vulkanizace (Min)
ML17	170	20	3,4,5,6
51A	160	20	2,3,4,5
51M	180	20	3,4,5,6



Obr. 38 Vulkanizační lis



Obr. 39 Vylisované destičky s označeným směrem válcování

Samotná zkušební tělesa byla vyseknuta pomocí standardizovaných nožů, a to vždy ve směru válcování, aby nedošlo k záměně směru anizotropie.



Obr. 40 Vysekávání zkušebních těles z lisované destičky

8.4 Vstříkovaná zkušební tělesa

Ke vstříknutí těles byla využita univerzální vstříkovací forma, která díky své konstrukci umožňuje vkládání jednotlivých tvarových desek pro vstříknutí daného tvaru zkušebního tělesa. Materiál formy je slitina je hliníku Cortal. Výhodou tohoto materiálu je poměrně nízká cena, dobrá tepelná vodivost a nižší hmotnost. Forma je vyhřívána vedením tepla od upínacích desek vstříkovacího stroje a lze ji regulovat pomocí teplotních čidel v tvarových deskách. Forma neobsahuje vyhazovače a z toho důvodu se vyjímání z formy provádí ručně.



Obr. 41 Jednotlivé výměnné tvarové desky vstříkovací formy

Vstřikování proběhlo na vertikálním vstříkovacím stroji REP V27/Y125, kterým disponuje Ústav výrobního inženýrství.

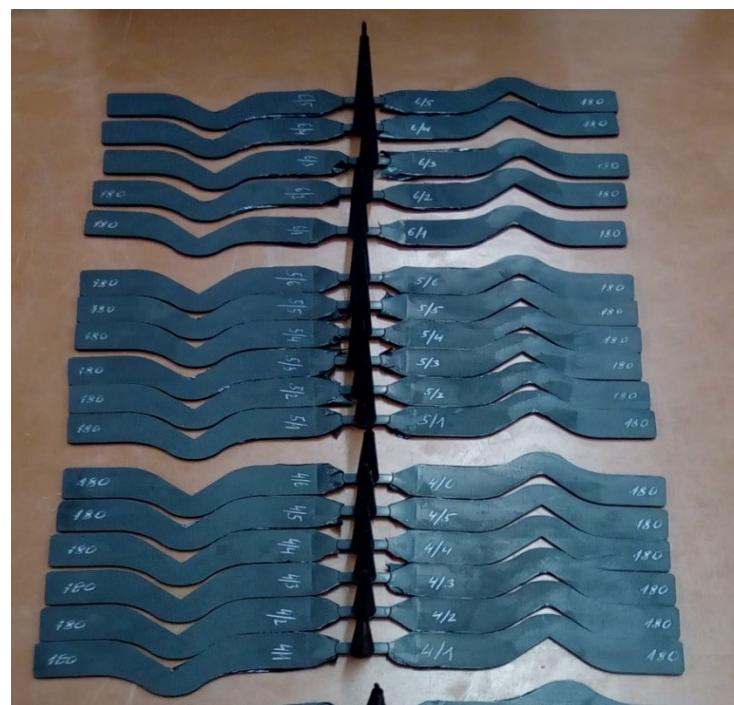
Tab. 6 Základní parametry vstříkovacího stroje

Uzavírací síla	Max. Vstříkovací objem	Max. Vstříkovací tlak	Průměr šneků	Průměr pístu
500 kN	125 cm ³	200 Bar	20 mm	40 mm

K plnění plastikační jednotky vstříkovacího stroje byly použity nařezané pásky z dané na-válcované směsi o přibližné tloušťce cca 4,5 mm a šířce 5 mm. Tělesa byla vstříkována při daných procesních parametrech a teplotách jako u lisovaných těles, což je samozřejmě kvůli možnosti porovnání jednotlivých technologií přípravy. Všechna zkušební tělesa byla vyrobena z jedné materiálové šarže.



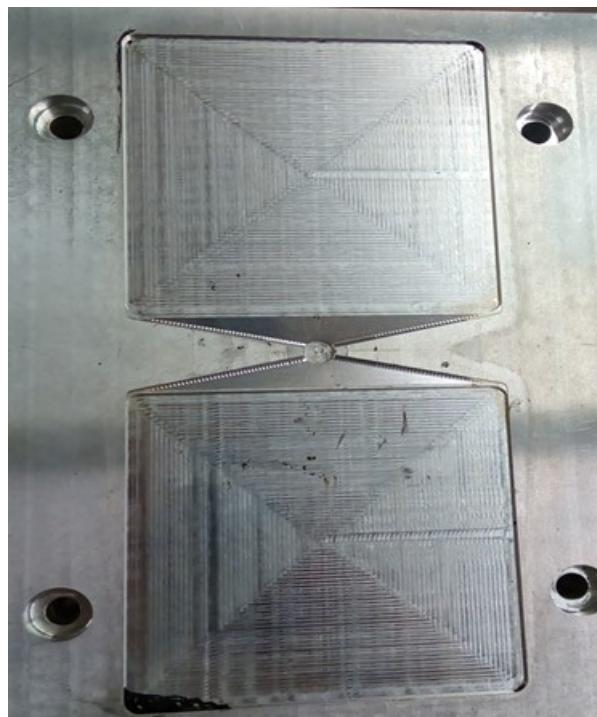
Obr. 42 Vstřikovací stroje REP V27/Y125



Obr. 43 Vstříkovaná zkušební tělesa

8.5 Příprava těles vyseknutím ze vstřikované plotničky

Pro vstříknutí destičky bylo potřeba navrhnout a vyrobit výměnou tvarovou desku shodnou s tvarem plotničky určené pro následné vyseknutí zkušebního tělesa, podobně jako u předchozího způsobu přípravy. Plotničky byly vstřikovány podle naprosto stejných parametrů jako při přípravě vstřikováním, plotničky měly stejné rozměry jako v případě lisování. Následně byly z těchto plotniček pomocí tvarových nožů nasekány zkušební tělesa.



Obr. 44 Forma pro výrobu plotniček



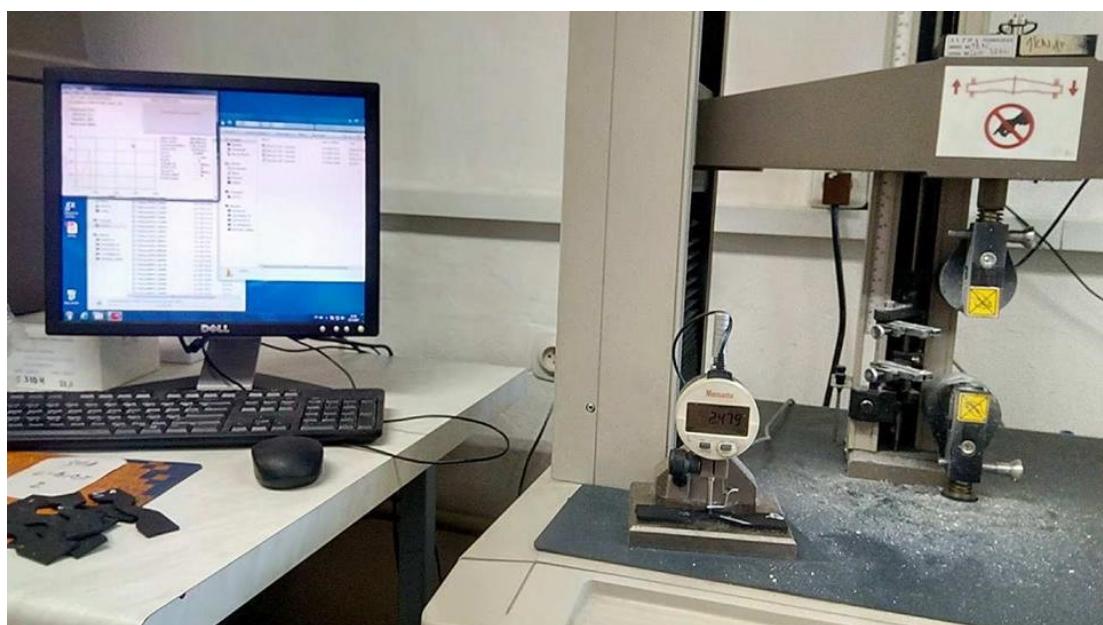
Obr. 45 Postup přípravy zkušebních těles ze vstřikované plotničky vysekáváním

9 MĚŘENÍ MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ

Po dokončení všech zkušebních těles, bylo nutno přejít ke měření. Byla provedena tahová zkouška dle normy ISO 37 a také zkoušky strukturní pevnosti, které popisuje norma ISO 34-1. Samotné měření probíhalo v laboratoři společnosti Alpha Technologies, na přístroji Tensometer 2000.

Jednotlivá tělesa se upínala do pneumatických čelistí. Rychlosť napínání jednotlivých těles byla stanovena na 500 mm/min, a to pro tělesa Dumbbell, Crescent a Graves, pro tělesa Trouser byla použita rychlosť nižší 100 mm/min. V případě tahových vlastností byla naměřena data tahového napětí, prodloužení a jednotlivých modulů pružnosti v tahu při 100 %, 200 % a 300 % prodloužení. V případě strukturních vlastností se měřila strukturní pevnost jednotlivých vzorků.

U každé směsi byly čtyři druhy zkušebních těles (Crescent, Graves, Trouser, Dumbbell) s různou dobou vulkanizace a to od 2 do 6 minut a také různým způsobem přípravy, měřilo se s opakovatelností deseti těles na sérii. Před vložením tělesa do pneumatických čelistí bylo nutné změřit tloušťku jednotlivých těles kvůli kalibraci výsledků. Výstupem z měření byla zpráva ve formátu PDF, ze které byla poté data převedena do programu Excel, ve kterém následně probíhalo vyhodnocení aritmetických průměrů hodnot a směrodatná odchylka a také tvorba grafů.

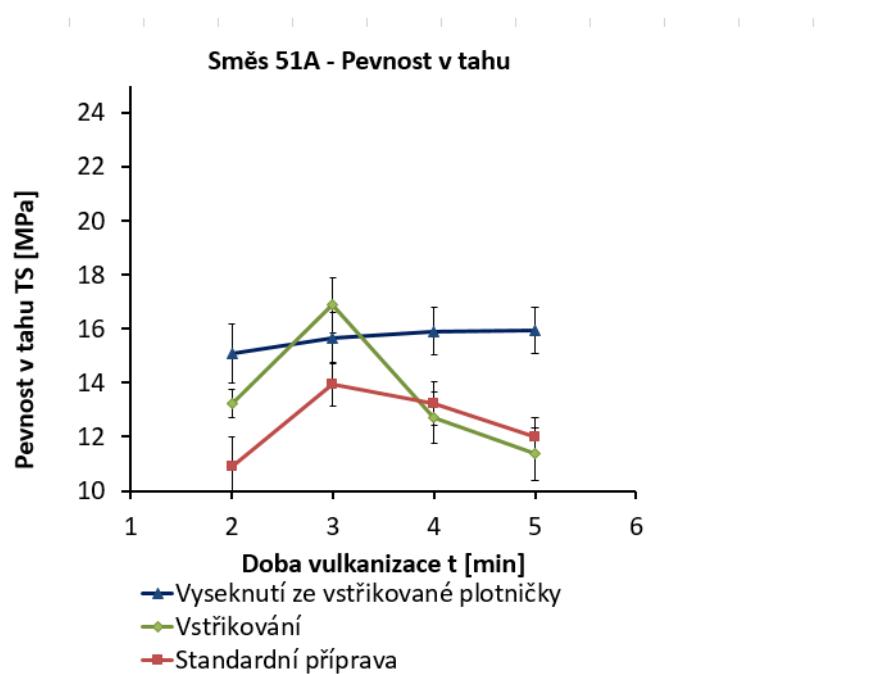


Obr. 46 Měřící přístroj Tensometer 2000

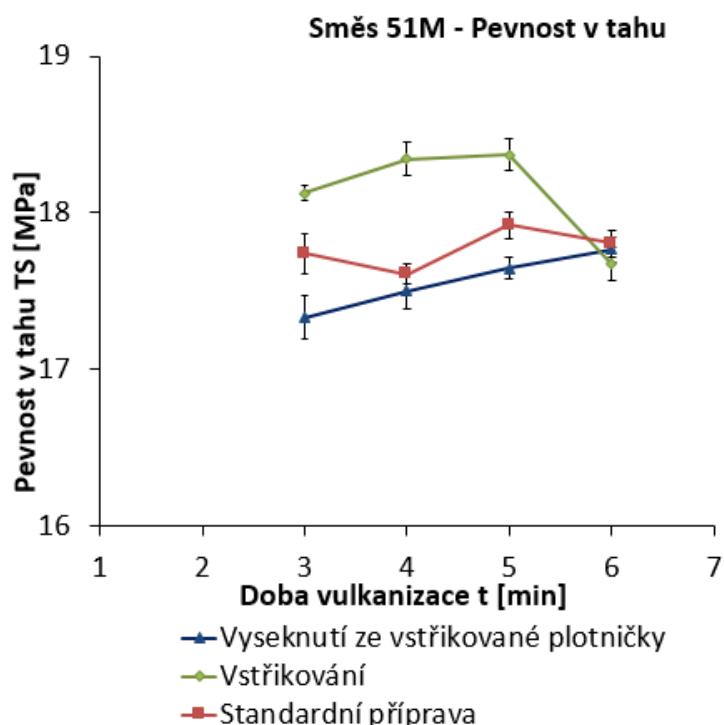
10 VÝSLEDKY A DISKUZE

10.1 Tahové vlastnosti

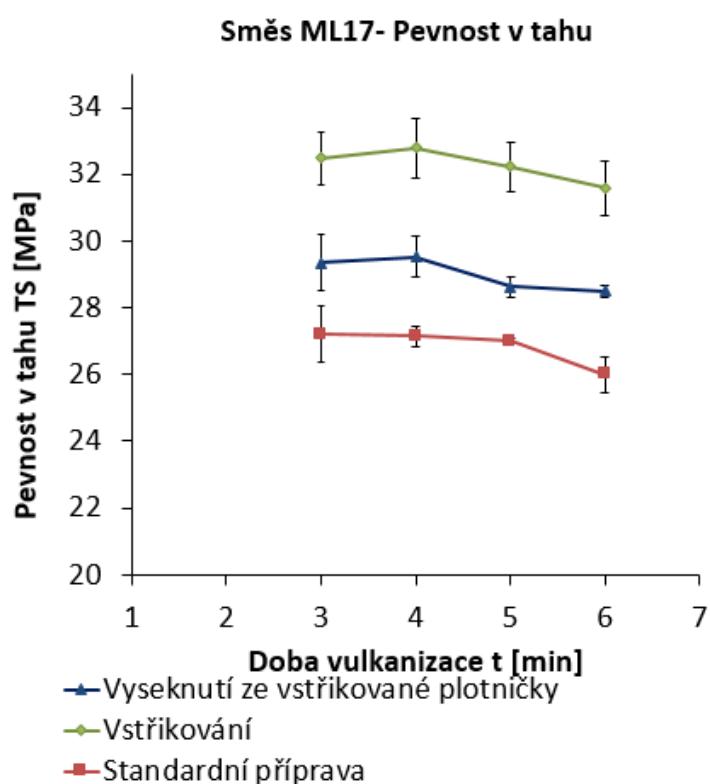
Na základě naměřených výsledků z tahové zkoušky lze říct, že technologie vstřikovaní dosahovala největších hodnot pevnosti v tahu, rozdíl mezi hodnotami byl až 10 %. Ostatní dvě technologie dosahovaly podobných výsledků, až na pár výjimek. Se zvyšující se dobou vulkanizace rostlo i napětí potřebné k přetřhnutí zkušebního tělesa, ale pouze do optimální doby vulkanizace. Poté se zdá, jako by docházelo k degradaci a hodnoty pevnosti v tahu začínaly klesat, v některých případech dosti rapidně. U tělesa vyrobeného kombinací vstřikované plotničky a vyseknutí, docházelo ke zvyšování pevnosti i po překročení t_{90} . U směsi 51A a 51M byly výsledky téměř srovnatelné, ale u směsi ML17 byly naměřené hodnoty vyšší. Za tento jev pravděpodobně může samotné složení této směsi, hlavně pak její velký obsah přírodního kaučuku, cca 69 %.



Obr. 47 Závislost pevnosti v tahu na době vulkanizace pro směs 51A



Obr. 48 Závislost pevnosti v tahu na době vulkanizace pro směs 51M

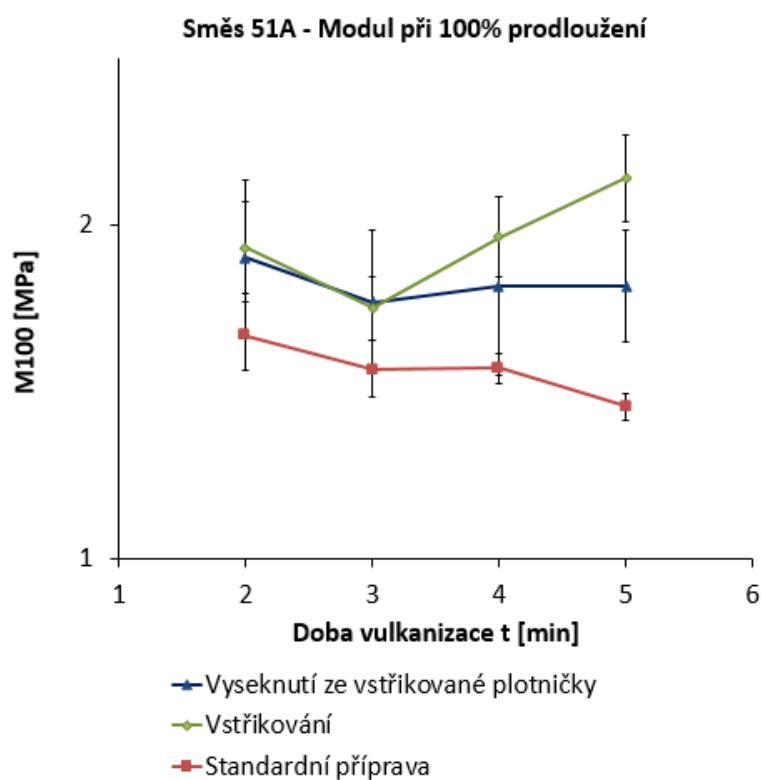


Obr. 49 Závislost pevnosti v tahu na době vulkanizace pro směs ML17

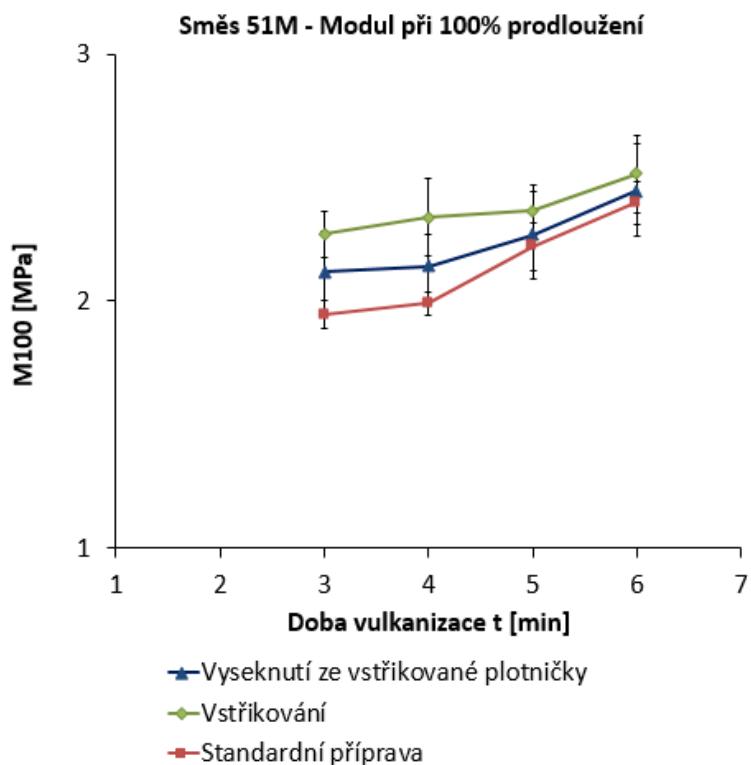
Hodnoty modulu pružnosti při 100 % prodloužení u směsi 51A nasvědčovaly tomu, že technologie vstřikování dosahuje nejlepších výsledků. Na rozdíl od technologií lisování a vyseknutí ze vstřikované plotničky se u vstřikovaných těles modul pružnosti zvyšoval s dobou vulkanizace, a to výrazně (jak je patrno z Obr. 53)

U směsi 51M byly naměřené hodnoty téměř totožné a vliv technologie přípravy byl minimální. Modul u všech třech technologií stoupal s dobou vulkanizace. Vstřikovaná tělesa opět vykazovala nejvyšší hodnoty.

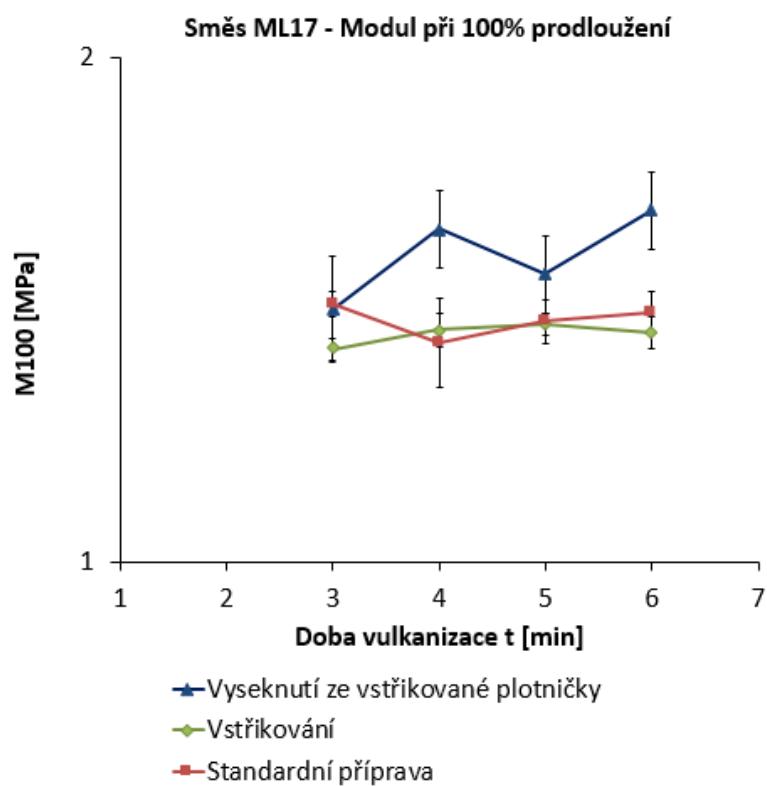
Opakem toho byly výsledky měření modulu pružnosti u směsi ML17, kde nejvyšších hodnot dosahovala technologie kombinovaná. Technologie vstřikování zde vyšla jako nejhorší. Na základě těchto výsledků můžeme říct, že na měření a mechanické vlastnosti nemá vliv pouze technologie přípravy, ale také samotné složení směsi. Nejlepších výsledků pravděpodobně dosáhneme při správném zkombinování technologie a složení pryžové směsi. O této skutečnosti vypovídají samotné grafy.



Obr. 50 Závislost napětí při 100 % prodloužení na čase vulkanizace pro směs 51A



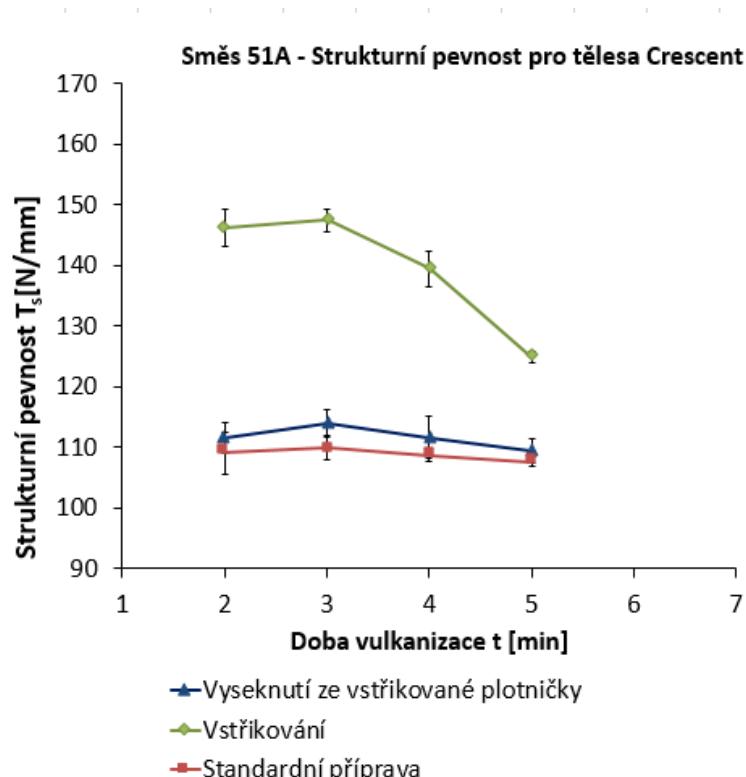
Obr. 51 Závislost napětí při 100 % prodloužení na čase vulkanizace pro směs 51M



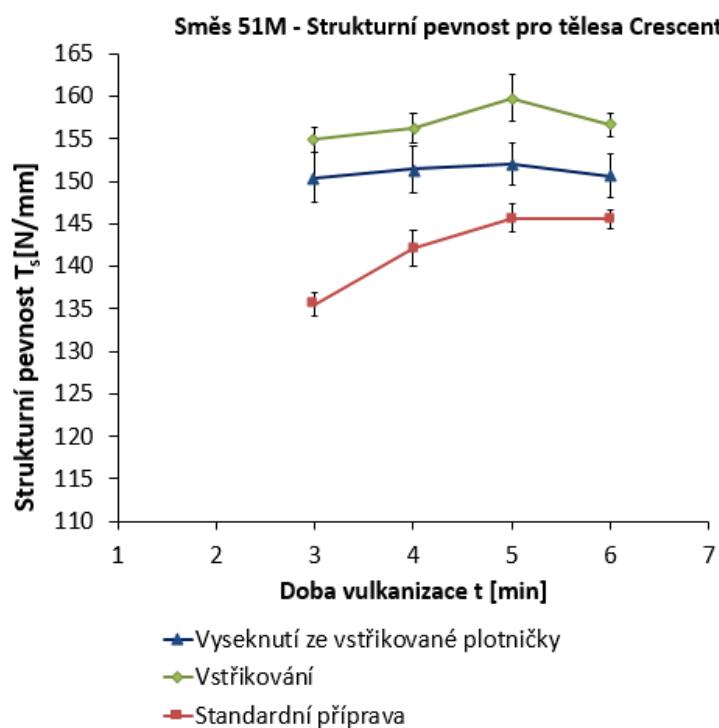
Obr. 52 Závislost napětí při 100% prodloužení na čase vulkanizace pro směs ML17

10.2 Strukturní vlastnosti

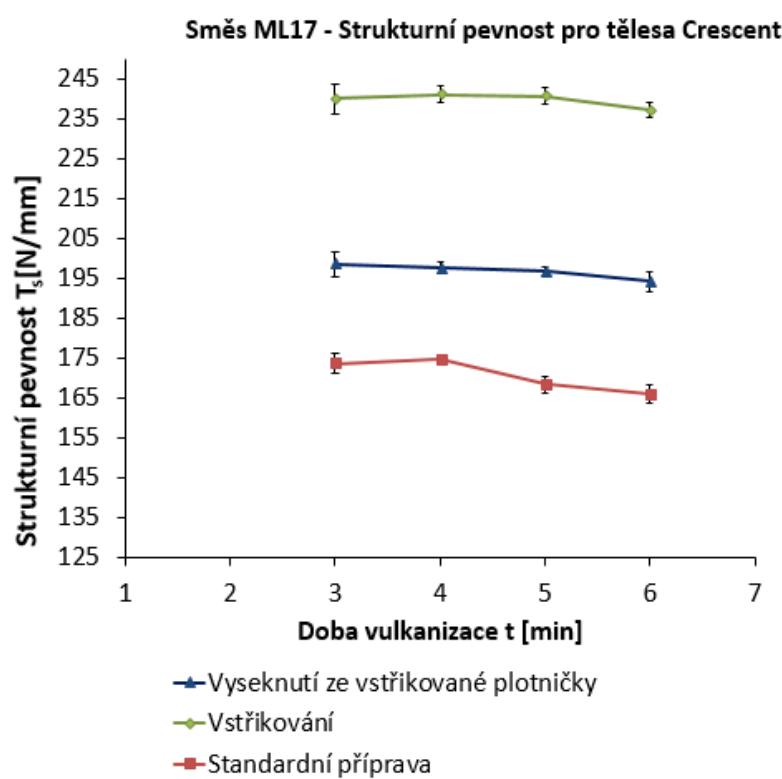
Naměřené výsledky zkoušky strukturní pevnosti pro tělesa Crescent ukazují, že zkušební tělesa vyrobené technologií vstřikováním mají největší strukturní pevnost, rozdíl činí až cca 27 % u směsi ML17, a zde je rozdíl, oproti ostatním způsobům příprav největší. Tento výsledek je stejný u všech třech směsí. Nejhůře vycházejí zkušební tělesa vytvořené lisováním. Také lze říct, že se zvětšující se dobou vulkanizace strukturní pevnost plošně u všech vzorků klesala.



Obr. 53 Výsledky strukturní zkoušky zkušebního těleska Crescent pro směs 51A

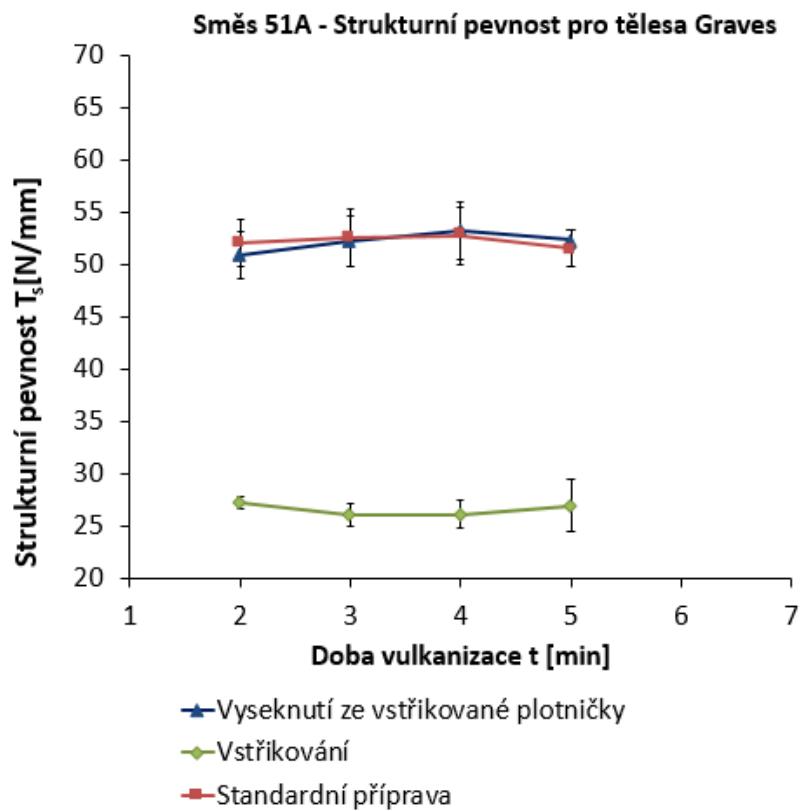


Obr. 54 Výsledky strukturní zkoušky zkušebního těleska Crescent pro směs 51M

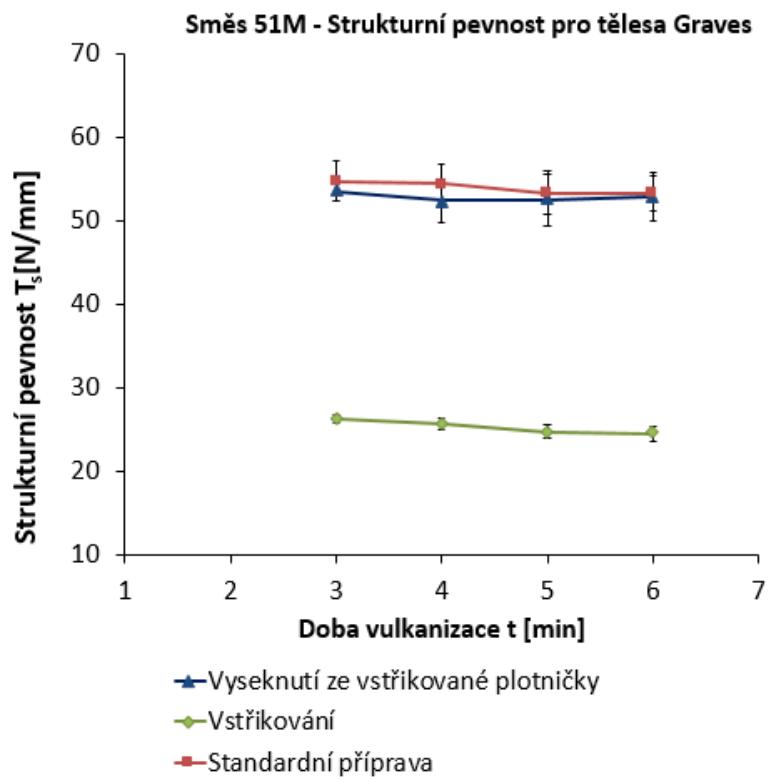


Obr. 55 Výsledky strukturní zkoušky zkušebního těleska Crescent pro směs ML17

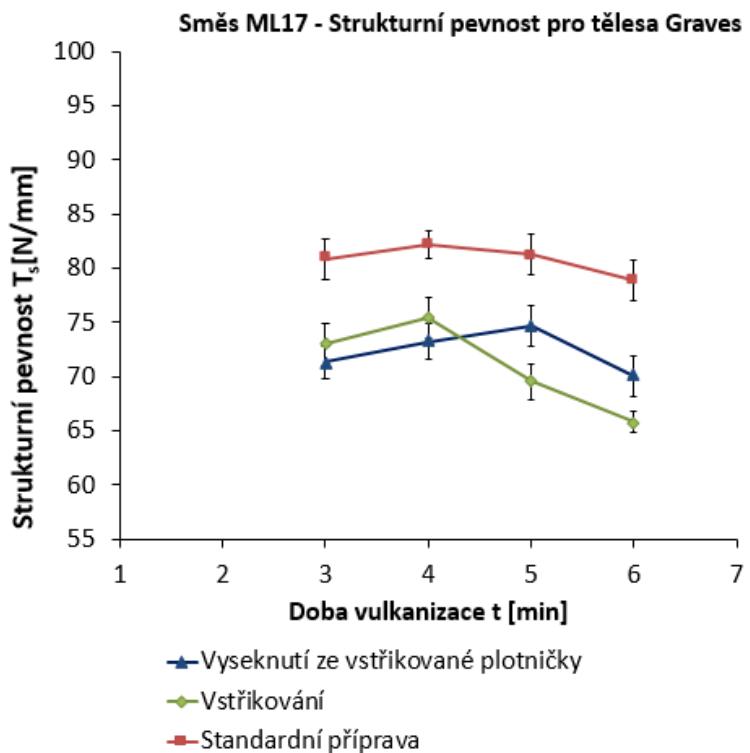
U těles Graves došlo k zajímavé změně, vstříkovaná tělesa vykazovala nízké hodnoty strukturní pevnosti oproti ostatním způsobům přípravy, hlavně pak u směsí 51A a 51M. Tyto směsi dosahovaly téměř až dvojnásobných hodnot, což je pravděpodobně způsobeno rozdílným vnitřním uspořádáním makromolekul materiálu vlivem vstříkování. U směsi ML17 již nebyl takový velký rozdíl mezi jednotlivými technologiemi, lisovaná tělesa u této směsi dosáhla největších hodnot strukturní pevnosti. Podobně jako u těles Crescent, se zvyšující dobou vulkanizace se strukturní pevnost snižovala, nejvýrazněji pak u směsi s největším podílem přírodního kaučuku ML17.



Obr. 56 Výsledky strukturní zkoušky zkušebního tělíska Graves pro směs 51A

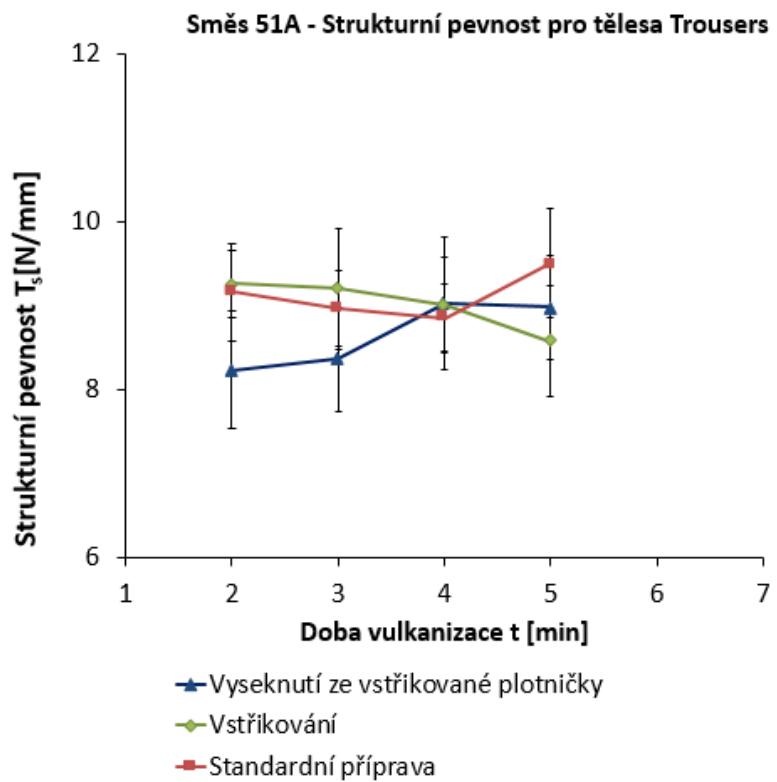


Obr. 57 Výsledky strukturní zkoušky zkušebního těleska Graves pro směs 51M

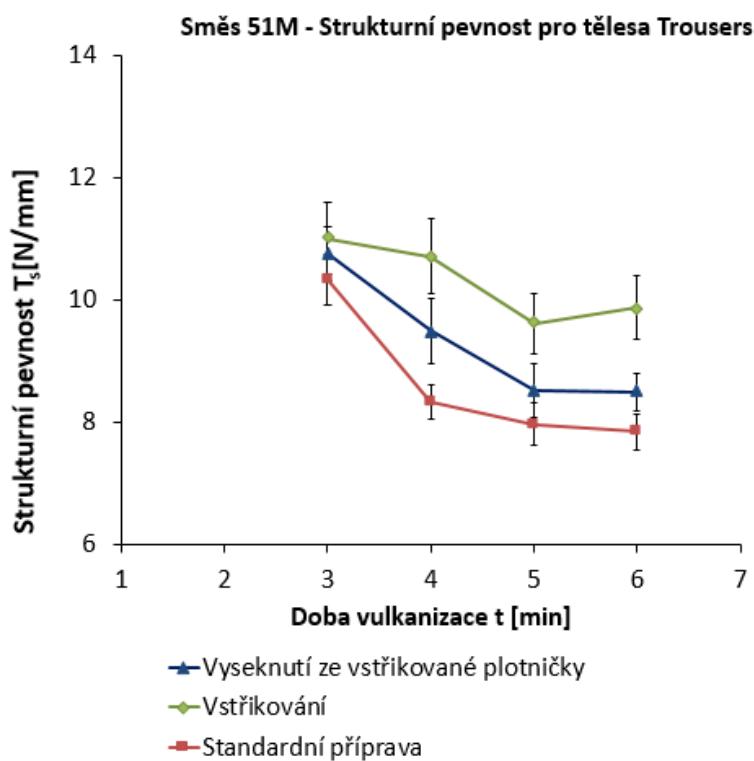


Obr. 58 Výsledky strukturní zkoušky zkušebního těleska Graves pro směs ML17

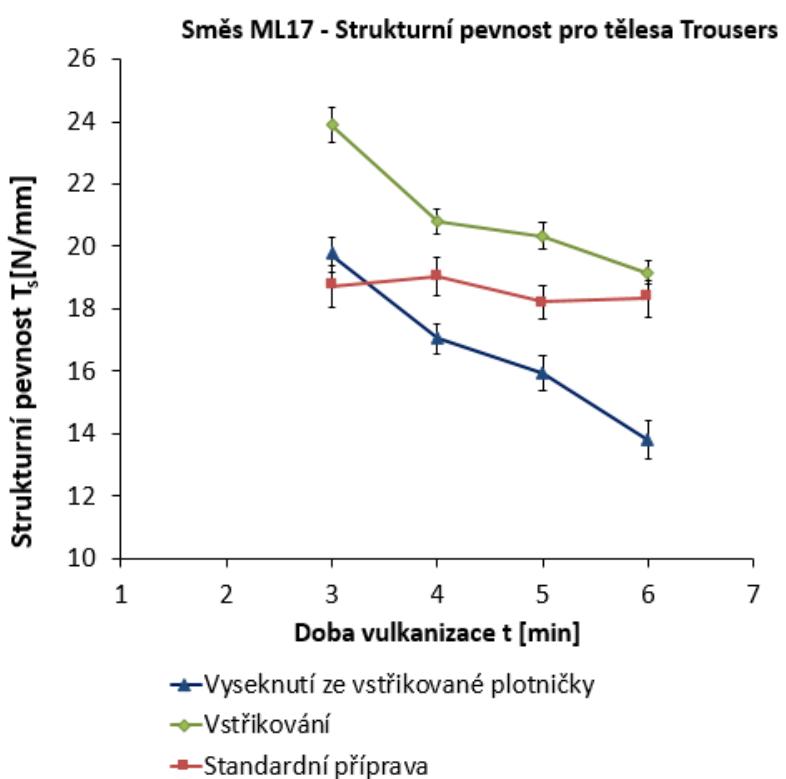
Výsledky strukturní pevnosti u těles Trouser, opět dokázaly, že vstřikovaná tělesa dosahují nejlepších výsledků. Jako již u ostatních těles se hodnota pevnosti snižuje, se zvyšující se dobou vulkanizace, výjimkou jsou pouze lisovaná tělesa u směsi 51A.



Obr. 59 Výsledky strukturní zkoušky zkušebního tělíska Trouser pro směs 51A



Obr. 60 Výsledky strukturní zkoušky zkušebního těleska Trouzers pro směs 51M



Obr. 61 Výsledky strukturní zkoušky zkušebního těleska Trouzers pro směs ML17

10.3 Diskuze výsledků

Z naměřených a vyhodnocených výsledků lze konstatovat, že u těles vytvořených vstřikováním jsme dosahovali vyšších hodnot pevnosti v tahu, a také modulu pružnosti při 100 % prodloužení. Zbylé dvě technologie dosahovaly podobných hodnot, až na občasné výkyvy. Obecně se dá říct, že z výsledků vychází, že se zvyšující se dobou vulkanizace dochází k poklesu jak pevnosti v tahu modulu i strukturní pevnosti. K poklesu dochází zejména za hranic časové hodnoty odpovídající optimálnímu zvulkanizování. Z toho lze vyvodit, že vzhledem k užitným vlastnostem není vhodné danou směs vulkanizovat déle než do okamžiku jejího stoprocentního zvulkanizování, jelikož poté je velká pravděpodobnost vzniku degradace materiálu směsi. Tím může docházet ke ztrátě očekávaných mechanických vlastností směsi.

Při měření strukturní pevnosti u těles Trouser a Crescent měla nejlepší výsledky tělesa vyrobená vstřikováním. U těles Graves došlo k opačnému jevu. Vstřikovaná tělesa měla zhruba poloviční hodnoty, na rozdíl od těles lisovaných a těles vysekávaných ze vstřikovaných plotniček. Pravděpodobným důvodem této situace je samotná podstata použité technologie a rozdílné uspořádání makromolekul ve struktuře materiálu vlivem vstřikování. Lisovaná tělesa v této kategorii vycházela nejlépe. Ty největší rozdíly byly pravděpodobně způsobeny odlišným plněním dutiny formy směsi při výrobě tělesa. Při vstřikování dochází k jednostrannému postupnému vyplňování dutiny a těleso se tak stává ve směru plnění anizotropní.

Naproti tomu, při lisování nedochází k tak velkému přeskupení směsi a orientace makromolekul ve struktuře tělesa je z většiny dána směrem k válcování. Co se týče strukturní pevnosti tělesa Crescent, vstřikovaná tělesa vykazovala největší strukturní pevnost nejspíše z důvodu podobnosti tvaru tělesa tělesu Dumbbell. Tzn. že větší část zatěžující síly se spotřebovala na deformaci tělesa, nikoli na šíření trhliny.

ZÁVĚR

Tato diplomová práce si klade za cíl zjistit případný vliv technologie přípravy pryžových těles na jejich mechanické vlastnosti. Mezi sledované mechanické vlastnosti patří pevnost v tahu, strukturní pevnost a modul pružnosti při 100 % prodloužení. Použité technologie jsou: lisování (standardní příprava), vyseknutí tělesa ze vstřikované plotničky a vstřikování. K samotnému experimentu byla použita univerzální vstřikovací forma pro vstřikování základních typů zkušebních těles. Pro zpracování této práce byly použity tři kaučukové směsi a z těchto směsí byly již zmiňovanými způsoby připraveny zkušební tělesa (Dumbbell, Crescent, Graves a Trousers).

Vyrobená zkušební tělesa byla podrobena mechanickým zkouškám dle platných norem, tj. zkoušce tahových vlastností dle ISO 37, zkoušce strukturních vlastností dle ISO 34-1. Z výsledků bylo zjištěno, že technologie vstřikování má vliv na mechanické vlastnosti, a to v pozitivním smyslu, až na výjimky, a to např. u zkoušky strukturní pevnosti, kde u tělesa Graves došlo ke dvojnásobnému zmenšení naměřených hodnot pro všechny směsi, oproti zbývajícím technologiím. Tento nečekaný pokles hodnot přisuzujeme rozdílnému uspořádání makromolekul ve struktuře materiálu vlivem vstřikování.

Obecně lze z výsledků vyvodit, že čím více se zvyšuje doba vulkanizace, tím více dochází (od momentu optimálního zvulkanizování) k poklesu jak pevnosti v tahu modulu, tak i strukturní pevnosti. K tomuto poklesu dochází pravděpodobně z důvodu počínající degradace materiálu.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] DVOŘÁK, Z., JAVOŘÍK, J. *Konstrukční materiály elastomerní* Zlín, 2008. 101 s.
- [2] MALÁČ, J. *Gumárenská technologie*, Elektronická skripta UTB FT
- [3] DUCHÁČEK, V., HRDLIČKA, Z. *Gumárenské suroviny a jejich zpracování*. [Skripta]. 4.vyd. Praha 2009 – Vysoká škola chemicko-technologická v Praze.
- [4] PREKOP, Štefan. *Gumárska technológia I.* Žilina: Žilinská univerzita, 1998, 282 s. ISBN 8071004839.
- [5] FRANTA, Ivan. *Skladba směsí*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1966, 82 s.
- [6] DVOŘÁK, Z. *Zpracovatelské procesy gumárenské* Zlín, 2009. 129 s.
- [7] HANÁKOVÁ, Martina. *Mechanické vlastnosti vstřikovaných pryžových zkušebních těles*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2015, 78 s.
- [8] RAK, Martin. *Zanechali jsme stopu: 20-40-80 let výroby pneu*. Otrokovice: Barum Continental, 2012, 69 s.
- [9] PREKOP, Štefan. *Gumárska technológia II.* Trenčín: GC TECH Ing. Peter Gerši, 2003, 370 s. ISBN 808891485X.
- [10] EIRICH, F, Burak ERMAN a James E MARK. *Science and technology of rubber*. 3rd ed. Amsterdam: Elsevier Academic Press, 2005, xvii, 743 s. ISBN 0124647863
- [11] DVOŘÁK, Z., JAVOŘÍK, J. *Konstrukce výrobků, konstrukční materiály elastomerní a formy pro jejich výrobu*. 1. vyd. Zlín, 2009. 145 s
- [12] TOMIS, F. *Základy gumárenské a plastikářské technologie*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1975. 374 s. ISBN 414-33580
- [13] WILCZINSKY, O. *Konstrukční polymery* 3. Zlín: UTB, 2009. Technologická fakulta, zápisky z přednášek
- [14] ČERNÝ, František. *Technológia spracovania kaučukov a plastov pre 1. a 2. ročník SOU*. Bratislava: Alfa, 1988, 207 s. Edícia chemickej literatúry.
- [15] MAŇAS, Miroslav, František TOMIS a Josef HELŠTÝN. *Výrobní stroje a zařízení: gumárenské a plastikářské stroje*. Díl 2. Brno: VUT, 1990, 199 s. ISBN 802140213X.
- [16] RYBNIKÁŘ, František. *Analýza a zkoušení plastických hmot*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1965, 418 s. Řada chemické literatury.

- [17] KUBÍK, Josef a Arnošt ZYTKA. *Zkušební metody v gumárenství*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1962, 297 s. Řada chemické literatury.
- [18] *Mechanické vlastnosti a odolnost proti degradaci u pryže*. [online]. [cit. 2017-04-03]. Dostupné z WWW: http://www.utb.cz/file/36227_1_1/download/
- [19] ŠKROBÁK, Adam. *Konstrukce vstříkovací formy pro vstříkování elastomerů*. Zlín, 2010. diplomová práce (Ing.). Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

G	Smykový modul.
E	Modul pružnosti v tahu či tlaku
K	Objemový modul pružnosti
k	Boltzmanova konstanta
T _g	Teplota skelného přechodu
dsk	Díly na sto dílů kaučuku
ts2	Doba bezpečnosti
t ₅₀	50 % vulkanizace materiálu
t ₉₀	90 % vulkanizace materiálu
M _L	Minimální kroutící moment
M _H	Maximální kroutící moment
n	Jednotkový objem
T	Teplota
mm	Milimetr
m	Metr
g	Gram
s	Sekunda
%	Procento
°C	Stupeň Celsia

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Distribuční křivky molárních hmotností NR a SBR [2]	14
Obr. 2 Závislost viskozity Mooney typických kaučuků na teplotě [2]	15
Obr. 3 Způsob získávání přírodního kaučuku [2]	16
Obr. 4 Chemický vzorec přírodního kaučuku [2]	17
Obr. 5 Schéma výroby přírodního a syntetického kaučuku [4]	18
Obr. 6 Chemický vzorec SBR [2]	19
Obr. 7 Chemický vzorec Isoprenového kaučuku [2]	20
Obr. 8 Srovnání hodnoty molekulové hmotnosti u syntetických kaučuku a NR [4] ..	21
Obr. 9 Chemický vzorek butadienového kaučuku [2]	21
Obr. 10 Porovnání mikrostruktur vybraných typů BR [4]	22
Obr. 11 Příklad složení směsi	25
Obr. 12 Schéma dvouválce [8]	26
Obr. 13 Schéma hnětiče	27
Obr. 14 Schéma vzniku příčných vazeb [10]	30
Obr. 15 Stanovení vulkanizačního optima na základě pevnosti v tahu. Vulkanizační křivka s reverzí (1), vulkanizační křivka se širokým platem a zpožděnou reverzí (2) a vulkanizační křivka bez reverze (3)	31
Obr. 16 Vulkanizační křivka [1]	33
Obr. 17 Schéma měření Mooney viskozity [13]	34
Obr. 18 Vstřikovací cyklus [7]	35
Obr. 19 Vstřikovací stroj	36
Obr. 20 Rozdelení uzavíracích ústrojí	36
Obr. 21 Rozdelení vstřikovacích jednotek	37
Obr. 22 Pístová plastikace	38
Obr. 23 Šneková plastikace	39
Obr. 24 Zpětné uzávěry	39
Obr. 25 Vstřikovací jednotka s před plastikací	40
Obr. 26 Forma	41
Obr. 27 Volně průtočné trysky	41
Obr. 28 Uzavíratelné trysky [15]	42
Obr. 29 Závislost prodloužení na napětí [7]	43
Obr. 30 Vysekávané zkušební tělíska pro tahovou zkoušku [19]	44

Obr. 31 Zkušební tělíska – Trousers [19]	46
Obr. 32 Zkušební tělíska – Graves [19].....	46
Obr. 33 Zkušební tělíska – Crescent [19]	47
Obr. 34 Vulkanizační křivka směsi 51A při 160 °C	50
Obr. 35 Vulkanizační křivka směsi 51M při 180 °C	51
Obr. 36 Vulkanizační křivka směsi ML17 při 170 °C	52
Obr. 37 Zkušební tělesa a) Dumbbell – typ 1, b) Crescent, c) Graves (bez zářezu) d) Trousers [7]	53
Obr. 38 Vulkanizační lis	54
Obr. 39 Vylisované destičky s označeným směrem válcování.....	54
Obr. 40 Vysekávání zkušebních těles z lisované destičky.....	55
Obr. 41 Jednotlivé výmenné tvarové desky vstříkovací formy	56
Obr. 42 Vstříkovací stroje REP V27/Y125	57
Obr. 43 Vstříkovaná zkušební tělesa	57
Obr. 44 Forma pro výrobu plotniček	58
Obr. 45 Postup přípravy zkušebních těles ze vstříkované plotničky vysekáváním	59
Obr. 46 Měřící přístroj Tensometer 2000	60
Obr. 48 Závislost pevnosti v tahu na době vulkanizace pro směs 51A	61
Obr. 49 Závislost pevnosti v tahu na době vulkanizace pro směs 51M.....	62
Obr. 50 Závislost pevnosti v tahu na době vulkanizace pro směs ML17	62
Obr. 51 Závislost napětí při 100 % prodloužení na čase vulkanizace pro směs 51A .63	
Obr. 52 Závislost napětí při 100 % prodloužení na čase vulkanizace pro směs 51M 64	
Obr. 53 Závislost napětí při 100% prodloužení na čase vulkanizace pro směs ML17	64
Obr. 54 Výsledky strukturní zkoušky zkušebního tělíska Crescent pro směs 51A65	
Obr. 55 Výsledky strukturní zkoušky zkušebního tělíska Crescent pro směs 51M ...66	
Obr. 56 Výsledky strukturní zkoušky zkušebního tělíska Crescent pro směs ML17 .66	
Obr. 57 Výsledky strukturní zkoušky zkušebního tělíska Graves pro směs 51A.....67	
Obr. 58 Výsledky strukturní zkoušky zkušebního tělíska Graves pro směs 51M68	
Obr. 59 Výsledky strukturní zkoušky zkušebního tělíska Graves pro směs ML17....68	
Obr. 60 Výsledky strukturní zkoušky zkušebního tělíska Trousers pro směs 51A69	
Obr. 61 Výsledky strukturní zkoušky zkušebního tělíska Trousers pro směs 51M ...70	
Obr. 62 Výsledky strukturní zkoušky zkušebního tělíska Trousers pro směs ML17.70	

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Teploty skelného přechodu základních kaučuků	14
Tab. 2 Charakteristické hodnoty směsi 51A	51
Tab. 3 Charakteristické hodnoty směsi 51M	51
Tab. 4 Charakteristické hodnoty směsi ML17	52
Tab. 5 Podmínky lisování	53
Tab. 6 Základní parametry vstřikovacího stroje	56

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha I: CD DP – Jaroslav Zapletal