

# Vliv použité technologie na vlastnosti gumárenských směsí

Bohumil Škutek

---

Bakalářská práce  
2012



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická  
Ústav výrobního inženýrství  
akademický rok: 2011/2012

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bohumil ŠKUTEK**  
Osobní číslo: **T08228**  
Studijní program: **B 3909 Procesní inženýrství**  
Studijní obor: **Technologická zařízení**

Téma práce: **Vliv použité technologie na vlastnosti gumárenských směsí**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární rešerši na dané téma
2. Navrhněte vhodné metody hodnocení gumárenských směsí
3. Provedte měření definovaných vlastností vybraných typů gumárenských směsí

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

**Dle doporučení vedoucího práce**

Vedoucí bakalářské práce:

**doc. Ing. Miroslav Mañas, CSc.**

Ústav výrobního inženýrství

Datum zadání bakalářské práce:

**13. února 2012**

Termín odevzdání bakalářské práce:

**25. května 2012**

Ve Zlíně dne 13. února 2012

  
doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.  
*děkan*



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

Příjmení a jméno: ŠKUTEK BOHUMIL

Obor: TECHNOLOGICKÁ  
ZARÍZENÍ

## 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 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 21.5.2012

Bohumil Škutek

<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 nevydělěčně 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**

Bakalářská práce se zabývá vlivem kaučukových směsí na proces vytlačování a na výsledný produkt tohoto procesu, kterým je profil bočnice. Procesní parametry a parametry profilu jsou statisticky vyhodnoceny a porovnány s vlastnostmi kaučukových směsí, které jsou měřeny na přístroji RPA 2000. V práci je dále popsána základní receptura kaučukových směsí, jednotlivé zpracovatelské procesy od přípravy kaučukových směsí až po vulkanizaci. Jsou zde také uvedeny některé zkušební metody. Všechna měření, procesy a vyhodnocení jsou prováděna ve firmě Barum Continental s r.o. Otrokovice.

Klíčová slova: kaučuková směs, míchání, vytlačování, fyzikálně mechanické vlastnosti, RPA 2000, smykový modul, ztrátový faktor, dynamická viskozita, profil bočnice.

## **ABSTRACT**

The bachelory work looks into an influence of natural rubber mixtures on an extrusion process and on a final product of this process which is a side wall profile. The procedural parameters and profile parameters are statistically evaluated and compared with natural rubber attributes which are measured on a RPA 2000 device. In this work is also a description of a basic natural rubber formula, its procedures from the preparation of nature rubber mixtures to vulcanization. Here are also included some of the test methods. All measurements, procedures and evaluation are performed in a company Barum Continental s r.o. Otrokovice.

Keywords: rubber compound, mixing, extrusion, physical – mechanical properties, RPA 2000, shear modulus, loss factor, dynamic viscosity, sidewall profile.

Děkuji vedoucímu mé bakalářské práce Doc. Ing. Miroslavu Maňasovi CSc., za odborné vedení, ochotně poskytnuté rady a čas, který mi věnoval. Také děkuji firmě Barum Continental s r. o. za možnost vykonání experimentální části bakalářské práce. Zvláště pak panu Ing. Tomáši Vilímkovi za vysoce odborné rady, uvedení do dané problematiky a čas, který mi věnoval, také panu Ing. Jakubu Šenkyříkovi děkuji za odborné rady a čas, který mi věnoval.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské 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 ZÁKLADNÍ ROZDĚLENÍ POLYMERŮ</b> .....	<b>12</b>
1.1 TERMOPLASTY .....	12
1.2 REAKTOPLASTY.....	13
1.3 ELASTOMERY .....	13
1.4 TERMOPLASTICKÉ ELASTOMERY .....	13
<b>2 KAUKČUKY A SMĚSI</b> .....	<b>14</b>
2.1 ZÁKLADNÍ VLASTNOSTI KAUKČUKŮ .....	14
2.1.1 Teplota skelného hřechodu .....	14
2.1.2 Viskozita .....	14
2.1.3 Vulkanizovatelnost.....	14
2.2 ZÁKLADNÍ VLASTNOSTI PRYŽE .....	15
2.3 PŘÍRODNÍ KAUKČUK .....	15
2.4 SYNTETICKÉ KAUKČUKY .....	15
2.4.1 Nejpoužívanější druhy syntetických kaučuků.....	16
2.5 PŘÍSADY KAUKČUKOVÝCH SMĚSÍ .....	17
2.5.1 Plniva.....	17
2.5.2 Změkčovadla .....	20
2.5.3 Zpracovatelské přísady.....	21
2.5.4 Antidegradanty .....	21
2.5.5 Plastikační činidla .....	22
2.5.6 Vulkanizační systémy .....	22
2.5.7 Vulkanizační činidla.....	22
2.5.8 Urychlovače vulkanizace .....	23
2.5.1 Aktivátory vulkanizace .....	24
2.5.1 Retardéry vulkanizace a inhibitory navulkanizace .....	24
<b>3 GUMÁRENSKÉ VÝROBNÍ PROCESY</b> .....	<b>25</b>
3.1 PŘÍPRAVA KAUKČUKOVÝCH SMĚSÍ .....	25
3.1.1 Plastikace.....	25
3.2 MÍCHÁNÍ SMĚSÍ .....	26
3.2.1 Hodnocení směsí .....	26
3.2.2 Míchací proces .....	27
3.2.3 Způsoby míchání kaučukových směsí .....	29
3.3 VYTLAČOVÁNÍ .....	31
3.3.1 Narůstání materiálu za hubicí.....	32
3.3.2 Parametry ovlivňující vytlačovací proces .....	33
3.4 VÁLCOVÁNÍ .....	33
3.4.1 Válcovací stroje.....	34
3.4.2 Plastikace materiálu před válcováním.....	34
3.4.3 Teplota válců .....	35



3.5	KONFEKCE .....	35
3.6	VULKANIZACE.....	35
3.6.1	Technologický postup vulkanizace .....	36
3.6.2	Rychlost vulkanizace .....	36
3.6.3	Teplotní koeficient vulkanizace .....	36
3.6.4	Vulkanizační křivka .....	37
3.6.5	Vyhodnocení vulkanizačních křivek.....	37
<b>4</b>	<b>ZKOUŠENÍ A VLASTNOSTI KAUČUKOVÝCH SMĚSÍ .....</b>	<b>38</b>
4.1	ZÁKLADNÍ DRUHY ZKOUŠEK .....	38
4.1.1	Měření disperze .....	38
4.1.2	Viskozita Mooney .....	39
4.1.3	Zkoušky zpracovatelnosti.....	40
4.1.4	Vulkanizační charakteristiky.....	40
4.1.5	Fyzikálně mechanické zkoušky.....	42
<b>5</b>	<b>CÍLE BAKALÁŘSKÉ PRÁCE .....</b>	<b>45</b>
<b>II</b>	<b>PRAKTICKÁ ČÁST .....</b>	<b>46</b>
<b>6</b>	<b>POSTUP HODNOCENÍ PROCESU .....</b>	<b>47</b>
<b>7</b>	<b>ZKUŠEBNÍ SMĚSI.....</b>	<b>48</b>
<b>8</b>	<b>ZKUŠEBNÍ STROJE.....</b>	<b>49</b>
8.1	RPA 2000 .....	49
8.1.1	Možnost využití RPA 2000 .....	50
8.1.2	Rozsah měření RPA 2000 .....	50
8.1.3	Princip měření RPA 2000 .....	51
<b>9</b>	<b>NAMĚŘENÉ HODNOTY .....</b>	<b>52</b>
9.1	Hodnoty fyzikálně mechanických zkoušek.....	52
9.2	Hodnoty $\tan \delta$ , $G'$ a $\eta$ .....	53
9.3	Procesní data z průběhu vytlačování .....	56
9.4	Hodnoty profilů .....	57
<b>10</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUSE .....</b>	<b>60</b>
10.1	Vyhodnocení procesních dat .....	61
10.2	Vyhodnocení profilů .....	68
	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>73</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>	<b>74</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SIMBOLŮ A ZKRATEK .....</b>	<b>76</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>77</b>
	<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>79</b>
	<b>SEZNAM PŘÍLOH.....</b>	<b>80</b>

## ÚVOD

Výroba pneumatik je hnací silou ve světové průmyslové výrobě elastomerů. Zlepšování kvality, technologie zpracování a množství elastomerů umožňují dosahovat technických cílů jako je zlepšování valivého odporu, adheze, ovladatelnosti, komfortu, bezpečnosti a dalších důležitých vlastností.

Volba typu kaučuku pro výrobu pneumatik závisí na cenových, zpracovatelských a servisních požadavcích. Pneumatiky pro osobní automobily mají obvykle vyšší obsah syntetického kaučuku, kdežto pneumatiky pro nákladní automobily mají naopak vyšší obsah přírodního kaučuku. Obecně platí: čím větší pneumatika – tím vyšší obsah přírodního kaučuku. Velmi důležitou funkci u kaučukových směsí mají přísady, které se do směsi přidávají z důvodu lepší zpracovatelnosti. Přesto, že se do směsi přidávají v relativně malém množství, podstatně ovlivňují její vlastnosti. Složky pneumatik plní různé funkce a běžně se vyrábějí z různých kaučuků a směsí. Stejně tak samotná pneumatika musí plnit řadu funkcí, z nichž některé jsou v protikladu k jiným. Proto prováděné změny jsou vždy jen kompromisem.

Zpracovatelnost zahrnuje pracnost, s níž se kaučuková směs dá míchat, tvarovat a vulkanizovat. Kaučuky zpracováváním přecházejí ze stavu základního materiálu přes početné procesy až k hotovému výrobku. Prvním a nejdůležitějším ze zpracovatelských procesů je proces míchání směsí, které představuje základ gumárenské technologie. Problémy vzniklé špatnou přípravou směsi se postupně přenášejí přes jednotlivé procesy až ke konečnému produktu. Proto je při přípravě směsí velmi důležité sledovat jejich vlastnosti, které musí vyhovovat potřebám dalších výrobních procesů. Kromě reologických a vulkanizačních charakteristik jsou pro kaučukové směsi důležité jejich fyzikálně – mechanické vlastnosti.

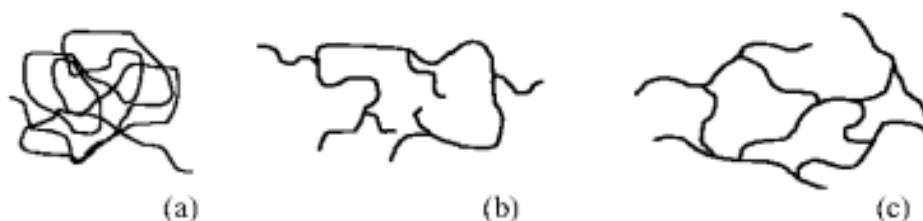
Úkolem této bakalářské práce bylo zjistit, jakým způsobem ovlivňují kaučukové směsi zpracovatelské procesy, zejména pak vytlačování a jaký je jejich vliv na konečný výrobek. Měření se provádělo na čtyřech modifikacích reálných kaučukových směsí, jejichž vlastnosti byly porovnány s procesními daty a profily po vytlačování a výsledky byly poté vyhodnoceny.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 ZÁKLADNÍ ROZDĚLENÍ POLYMERŮ

Polymery jsou látky, které se vyznačují tím, že jejich základními jednotkami jsou extrémně velké molekuly tzv. makromolekuly. Ty přitom vznikají spojením velkého množství opakujících se částí – merů.[1]

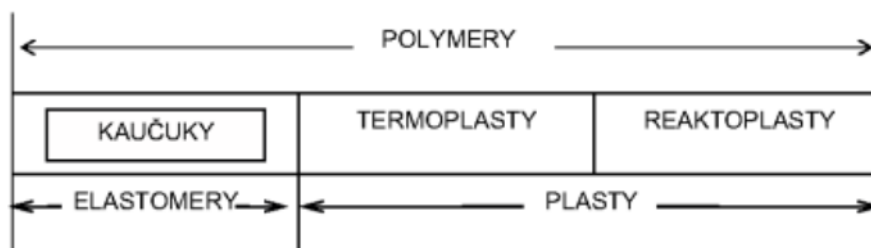
Makromolekulární řetězce mohou být lineární, rozvětvené nebo uspořádané do prostorové sítě.



Obr. 1 Schematické znázornění makromolekul

a) lineární, b) rozvětvené, c) zesít'ované [2]

Polymery jsou ve formě výrobku prakticky v tuhém stavu, ale v určitém stádiu zpracování ve stavu v podstatě kapalném, dovolujícím, většinou za zvýšené teploty a tlaku, udělit budoucímu výrobku nejrůznější tvar, podle předpokládaného použití.



Obr. 2 Základní klasifikace polymerů [3]

Polymery dělíme na elastomery a plasty. Podmnožinou elastomerů jsou kaučuky. Plasty dále dělíme na termoplasty a reaktoplasty.

### 1.1 Termoplasty

Látky, které působením tepla měknou, stávají se plastické, mohou se tvarovat. Po ochlazení opět tvrdnou, aniž se mění jejich chemické složení, přičemž takovéto přeměny jsou vratné.

## 1.2 Reaktoplasty

Látky, které se působením tepla chemicky mění, tvrdnou, po vytvrzení se jejich tvar teplem nemění, do plastického stavu je již nelze převést. Takové přeměny jsou tedy nevratné.

## 1.3 Elastomery

Látky, které působením tepla měknou a lze je tvářet, avšak jen omezenou dobu. Během dalšího zahřívání dochází k chemické reakci – prostorovému zesíťování struktury. Vulkanizací dochází k přeměně kaučuku na pryž.

U elastomerů na bázi termoplastů nedochází ke změnám chemické struktury, proces měknutí a následného tuhnutí lze opakovat teoreticky bez omezení, probíhá zde pouze fyzikální děj. [4]

## 1.4 Termoplastické elastomery

Další skupinou polymerů jsou tzv. termoplastické elastomery, které spojují vlastnosti vulkanizovaných elastomerů se zpracovatelskými výhodami termoplastů. Předností termoplastických elastomerů je, že nevyžadují vulkanizaci. [5]

## 2 KAUČUKY A SMĚSI

Kaučuk byl dovezen do Evropy před více než 200 lety, ale technicky významným materiálem se stal až v roce 1939 po objevení vulkanizace Charlesem Goodyearem. Postupně pak nacházel stále větší uplatnění a pronikal do všech oblastí lidské práce.

Pod pojmem kaučuk se nám vybavuje představa pružné, tažné a ohebné hmoty. Tyto vlastnosti jsou charakteristické pro kaučukovitý stav. Kaučukovité hmoty jsou schopny značně se deformovat i malou silou a po uvolnění vnější síly se rychle vrací do rozměrů blízkých původním.

Podle jiné definice jsou kaučuky makromolekulární látky schopné přecházet vulkanizací ze stavu převážně plastického do stavu převážně elastického. [6]

### 2.1 Základní vlastnosti kaučuků

Nejdůležitějšími vlastnostmi kaučuku jsou:

- teplota skelného přechodu
- viskozita (plasticita)
- vulkanizovatelnost

#### 2.1.1 Teplota skelného přechodu

Všechny kaučuky mají mít schopnost, aby vulkanizáty z nich připravené byly použitelné v rozmezí běžných teplot při nichž pracuje člověk. Proto jejich teplota skelného přechodu bývá podstatně nižší než 0°C.

#### 2.1.2 Viskozita (plasticita)

Charakteristickou vlastností, závislou na molární hmotnosti kaučuku a její disperzitě, je jeho viskozita. Charakterizuje zpracovatelnost kaučuku, tj. schopnost být mechanicky hněten a dále zpracováván. K tomuto účelu se nejčastěji používá viskozita Mooney. [7]

#### 2.1.3 Vulkanizovatelnost

Jedná se o nejvýznamnější vlastnost kaučuků, kdy dochází k vytváření pevných chemických vazeb mezi molekulami, čímž se omezuje jejich vzájemný pohyb a vytváří se trojrozměrná síť.

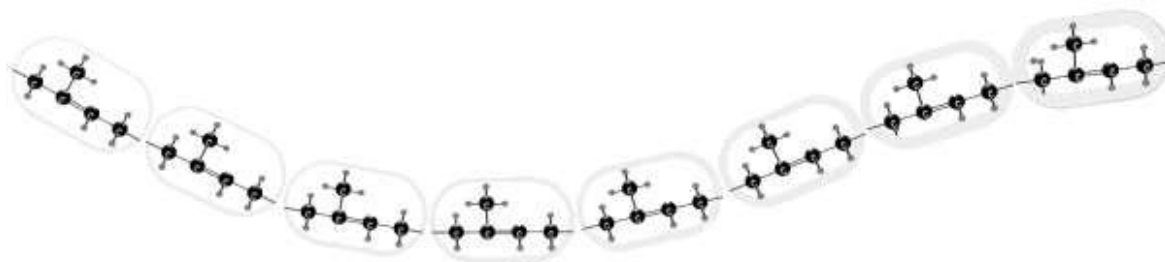
Zpracovatelské vlastnosti kaučuků se dají upravovat též přidavkem olejů tzv. nastavováním a to buď ihned při výrobě, nebo ve zpracovatelských závodech. Jako všechny polymery jsou kaučuky polydisperzní a tvar distribuční křivky má význam především pro jejich zpracování. [6], [8]

## 2.2 Základní vlastnosti pryže

- velká elasticita
- akumulace největší části energie při deformaci
- velká odolnost proti opakovaným deformacím
- malá propustnost pro plyny a vody
- značná chemická odolnost
- elektroizolační vlastnosti [7]

## 2.3 Přírodní kaučuk

Je obsažen v latexu kaučukodárných stromů a keřů. Nejvýnosnější pro průmyslovou výrobu je druh *Hevea Brasiliensis*, pěstovaný na plantážích v okolí rovníku. Výroba kaučuku začíná čepováním latexu, který vytéká z řezu stromu do připravených nádob. Latex obsahuje asi 40% kaučuku, který se z něj získá koagulací neboli vysrážením pomocí kyseliny mravenčí nebo octové. Získané bloky přírodního kaučuku se dále propírají vodou, suší a konzervují uzením. [9]



Obr. 3 Kaučukový řetězec [9]

## 2.4 Syntetické kaučuky

Jsou velmi důležitou surovinou v gumárenském průmyslu, v některých případech nahrazují přírodní kaučuk. Někdy může mít dokonce lepší fyzikálně mechanické vlastnosti. Vyrábějí se s ohledem na budoucí použití výrobku. Základní surovinou k výrobě syntetického kaučuku je ropa.

### 2.4.1 Nejpoužívanější druhy syntetických kaučuků

#### Butadienstyrenové kaučuky – SBR

- nejdůležitější druh syntetického kaučuku,
- objem jejich výroby činí kolem 60% z celkové produkce syntetických kaučuků,
- používají se nejčastěji pro výrobu běhounových směsí.

#### Butadienové kaučuky – BR

- druhý nejpoužívanější druh syntetického kaučuku,
- používají se ve směsi s jinými kaučuky, nejčastěji s přírodním kaučukem a SBR , protože směsi ze samotného polybutadienu jsou obtížně zpracovatelné,
- zlepšují fyzikálně mechanické vlastnosti běhounových směsí.

#### Izoprenové kaučuky – IR

- jejich vlastnosti jsou nejbližší přírodnímu kaučuku,
- používají se nejčastěji v běhounových a kostrových směsích pro výrobu pneumatik pro nákladní automobily,
- nepoužívají se do běhounů pneumatik osobních automobilů, protože jsou méně odolné než SBR.

#### Butylkaučuky – IIR

- nepoužívají se pro výrobu plášťů pneumatik, ani v kombinaci s ostatními kaučuky,
- měly hlavní použití při výrobě duší, před nástupem bezdušových pneumatik,
- v současnosti se používají k výrobě vulkanizačních membrán a výrobků technické pryže. [6]

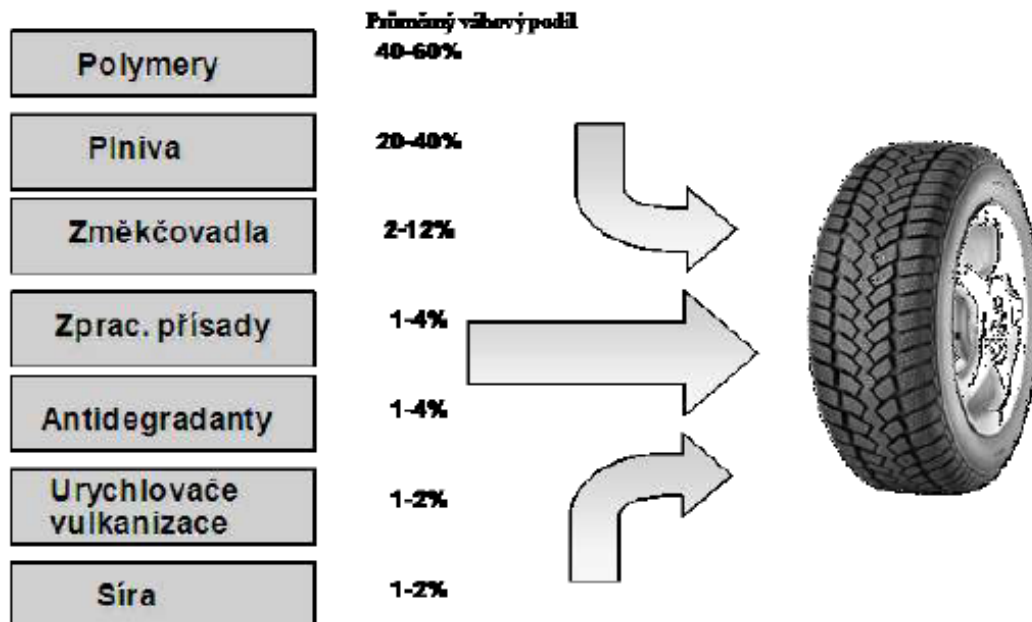
Každý z uvedených polymerů má minimálně jednu vynikající vlastnost, čímž se stává nenahraditelný. Na druhou stranu mají také některé negativní rysy. Proto se často používá směs různých polymerů, aby se těmto negativním rysům zabránilo a bylo dosaženo požadovaných vlastností.

Samozřejmě existuje celá řada dalších druhů syntetických kaučuků, které nacházejí uplatnění v různých oborech průmyslové výroby. Jsou zde uvedeny pouze kaučuky, které mají výrazné uplatnění v pneumatikářském průmyslu při výrobě plášťů pneumatik.



## 2.5 Příspěvy kaučukových směsí

Příspěvy se přidávají do kaučukových směsí za účelem zlepšení jejich zpracovatelnosti, umožňují vulkanizaci a dávají hotovému výrobku požadované vlastnosti.



Obr. 4 Podíl jednotlivých přísad ve finálním výrobku [9]

### 2.5.1 Plniva

Kaučuk, vulkanizační systém a změkčovadlo tvoří základní směs schopnou zpracování a vulkanizace. Základní směsi se však velmi obtížně zpracovávají a pro většinu účelů by byly příliš drahé. Musí se proto požadavkům, které se na ně při použití kladou vhodně přizpůsobovat. To se děje plněním.

Plniva, která zlepšují některé technicky důležité vlastnosti – hlavně vlastnosti destrukční, jako je pevnost v tahu, strukturní pevnost a odolnost proti opotřebení – se nazývají aktivní nebo ztužující plniva. Ostatní plniva se nazývají neaktivní nebo neztužující plniva. [6]

Ze ztužujících plniv jsou nejznámější např. saze ( $C_4$ ) nebo silika ( $SiO_2$ ) z neztužujících plniv jsou to např. křída, kaolín nebo vápenec.

#### Saze

Saze jsou nejdůležitějším plnivem u gumárenských směsí. Skládají se z jemných částic obsahujících 90 až 99% uhlíku, při čemž zbytek tvoří organické skupiny a sloučeniny.

Zlepšují zpracovatelnost směsí a upravují fyzikálně mechanické vlastnosti a také podstatně snižují cenu výrobku.

### **Hlavní vlastnosti gumárenských sazí**

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 především 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. [7]

### **Světlá plniva**

Pod pojmem světlá plniva zahrnujeme nesazová plniva s nejrůznější chemickou stavbou a některými společnými fyzikálními znaky. U světlých plniv jsou rozdíly v chemickém složení a struktuře i v způsobu výroby větší a výraznější než u sazí. Světlá plniva mají větší rozsah velikosti částic než saze. Velikost částic je klasifikačním kritériem, který je základním parametrem charakterizujícím každé plnivo. Na tomto principu se dají klasifikovat světlá plniva podle jejich ztužujícího účinku v kaučuku:

1. Plniva s průměrnou velikostí částic větší než  $5\mu\text{m}$  jsou velmi hrubá a podstatně zhoršují mechanické vlastnosti vulkanizátu, používají se jen výjimečně.
2. Plniva s velikostí částic mezi  $1 - 5\mu\text{m}$  nezvyšují pevnost, ale též ji při větším plnění ani nezhoršují, dají se nazvat též zřed'ovadla. Patří sem např. křída, vápenec, kaolín.
3. Plniva s průměrnou velikostí částic do  $1\mu\text{m}$  zlepšují mechanické vlastnosti. Můžeme je charakterizovat jako poloztužující plniva. Nejdůležitější jsou tvrdý kaolín a srážený uhličitan vápenatý.
4. Plniva s průměrnou velikostí částic menší než  $0,1\mu\text{m}$  už podstatně zvyšují pevnost vulkanizátu a zlepšují i ostatní mechanické vlastnosti. Dají se charakterizovat jako ztužující plniva. Patří sem např. velmi jemné typy sráženého uhličitanu vápenatého, křemičitan hlinitý, křemičitan vápenatý atd. [6]

### Fyzikální vlastnosti světlých plniv

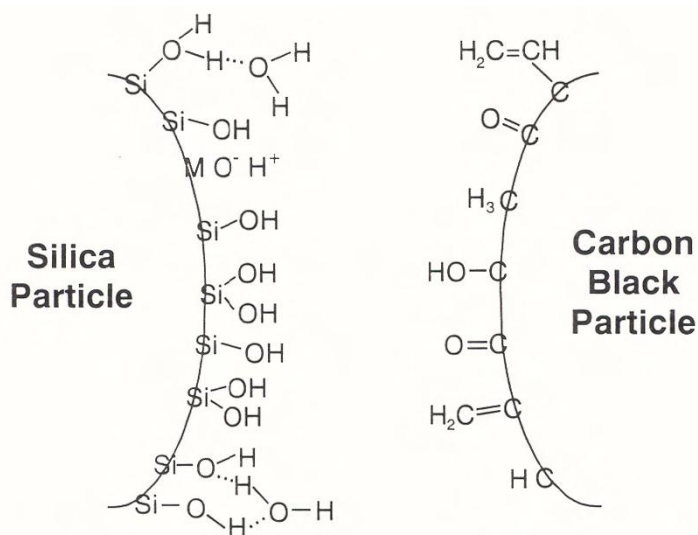
Nejdůležitější vlastnosti určující chování světlých plniv v kaučukové směsi nebo vulkanizátu jsou podobné jako u sazí:

- velikost částic a jejich distribuce, měrný povrch plniva,
- stupeň sekundární struktury a tvar částic,
- pórovitost částic. [6], [8]

### Srážený oxid křemičitý (silika)

Toto světlé plnivo je spjaté s moderní technologií, zvláště s výrobou osobních pláštů. Velká část jde především do běhounů osobních pláštů, kde v směsích založených na roztocích SBR (Michelin Patent) zlepšuje valivý odpor a adhezi za mokra. Protože jeho použití zlepšuje strukturální pevnost vulkanizátů, používá se v směsích, které pracují v extrémních podmínkách. Silika je charakteristická velikostí primárních částic, strukturou a velikostí měrného povrchu. Primární částice mají průměr okolo 15 nm v případě aktivních typů používaných při výrobě pláštů, měrný povrch se pohybuje okolo  $175 \text{ m}^2/\text{g}$ . Struktura je vyšší než u sazí.

V souvislosti se „zelenými plášti“ (Michelin Patent) se na trhu objevili speciální druhy sráženého  $\text{SiO}_2$  určené pro použití v běhounech osobních pláštů. [8]



Obr. 5 Rozdíl mezi povrchem částic u siliky a u sazí [10]

### Vliv plniv na vlastnosti pryže

Všechna plniva mění hlavně fyzikální vlastnosti pryže. Jsou to především:

- tvrdost,
- modul,
- pevnost,
- odolnost proti oděru,
- odolnost proti botnání.

### 2.5.2 Změkčovadla

Jsou to molekulární látky, většinou kapalné oleje. Jejichž úkolem je:

- zlepšit zpracovatelnost kaučukových směsí,
- snížit tvrdost vulkanizátů a jejich modul,
- současně snižují teplotu skelného přechodu použitého kaučuku,
- většinou zlevňují kaučukovou směs a tím i výrobek.

Nejpoužívanějšími změkčovadly jsou olejové produkty odpadající při zpracování ropy nebo uhelných dehtů jako destilační zbytky. [7]

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

- koncentrace změkčovadla ve směsi,
- jeho relativní molekulová hmotnost,
- chemická struktura. [6]

Při přípravě směsi vniká změkčovadlo snadno do polymeru, zbotnává jej a tvoří s ním směs, která je z hlediska makroskopického i molekulárního homogenní. Přídavkem změkčovadla do směsi se zmenší její odpor proti deformaci a to hlavně z těchto důvodů:

1. zmenší se obsah kaučuku v objemové jednotce směsi,
2. zmenší se koncentrace fyzikálních uzlů polymeru, protože ve zředěném systému jsou polymerní řetězce vzájemně méně propleteny,
3. molekuly změkčovadla fungují mezi polymerními řetězci jako mazivo a zmenšují tak vnitřní tření při jejich vzájemných přesunech, tj. při toku.

Přídavek změkčovadla ve vhodném stádiu míchání směsi dovoluje zamíchat plniva v kratší době a s menší spotřebou energie.

I když se změkčovadla přidávají do směsi převážně k usnadnění zpracovatelnosti, nevyhnutelně působí i na vlastnosti vulkanizátů. [6]

### 2.5.3 Zpracovatelské přísady

Zpracovatelské přísady jsou chemické látky, které se přidávají v malém množství do kaučukových směsí, zlepšují jejich zpracovatelnost bez negativního vlivu na fyzikálně mechanické vlastnosti. Mezi jejich největší pozitiva patří:

- zlepšují tokové vlastnosti kaučukových směsí,
  - zkracují dobu operačních cyklů míchání,
  - snižují teplotu v průběhu míchání,
  - snižují spotřebu energie v procesu míchání,
  - působí jako dispergátory aktivních plniv a jiných práškových materiálů v kaučuku.
- [8]

### 2.5.4 Antidegradanty

Pryže podobně jako ostatní materiály mění časem své mechanické vlastnosti, převládají přitom změny negativní, které můžeme souhrnně označit pod názvem stárnutí. Stárnutím se nevratně mění řada významných vlastností jako je pevnost, tažnost, modul a tvrdost a projevují se i změny povrchu. Proto se do směsi přidávají přísady, kterým souhrnně říkáme antidegradanty, které mají uvedené změny zpomalovat. Samy přitom žádné určité vlastnosti nevytvářejí. [6]

Antidegradanty chrání výrobek před působením slunečního světla, kyslíku nebo ozonu a proto je můžeme rozdělit na:

- antioxidanty a
- antiozonanty.

#### **Antioxidanty**

Jsou látky, které zpomalují tepelně – oxidační účinek stárnutí polymerů. Antioxidanty se při svém ochranném působení mění na produkty, které jsou buď bezbarvé, nebo různě, většinou tmavě zbarvené.

### **Antiozonanty**

Ozon napadá prakticky pouze pryže, a to jen vyrobené z nenasycených kaučuků. Ze všech degradačních faktorů má však na pryž největší účinek. Přísady, které chrání pryž před účinky ozonu nazýváme antiozonanty. [3]

Všeobecně se antioxidanty dávkuje v množství 1 až 2 dsk, antiozonanty pak 2 až 5 dsk.

#### **2.5.5 Plastikační činidla**

Plastikační činidla jsou přísady usnadňující první operaci zpracování kaučuku, tzv. plastikaci, tj. úpravu kaučuku intenzivním hnětením. Plastikační činidla, nebo též peptizátory, zvětšují účinnost a rychlost plastikace, protože usnadňují štěpení makromolekul kaučuku, způsobené hnětením, stabilizací přechodně vzniklých radikálů. Nejpoužívanější plastikační činidla jsou Peptazin, Renacit.

Plastikační činidla se dávkuje pro plastikaci přírodního a izoprenového kaučuku v množství 0,05 až 0,2 dsk. [3]

#### **2.5.6 Vulkanizační systémy**

Do skupiny přísad, které tvoří vulkanizační systém, můžeme zařadit vulkanizační činidla, urychlovače vulkanizace, aktivátory a retardéry vulkanizace, případně i inhibitory navulkanizace.

#### **2.5.7 Vulkanizační činidla**

Vulkanizační činidlo je základní složkou vulkanizačního systému. Nejběžnějším a zároveň nejdůležitějším vulkanizačním činidlem je síra. Používají se však také jiná vulkanizační činidla, jako reaktivní pryskyřice nebo oxidy kovů.

#### **Síra**

Pro gumárenské účely se používá mletá síra krystalická, nebo v menší míře polymerní forma, tzv. síra nerozpustná.

Mletá krystalická síra je žlutý prášek o čistotě 99,0 až 99,8%; maximální přípustné množství popela je 0,05%. Její rozpustnost v kaučuku závisí na typu kaučuku a na teplotě. Malá rozpustnost síry v kaučuku je příčinou tzv. sírování směsí, tj. vystupování síry na povrch směsí v podobě bělavého povlaku, který má nepříznivý vliv na konfekční lepivost směsí. Sírování lze omezit pomalým ochlazováním směsí, při němž se síra vylučuje v podobě

hrubších krystalků, které jen pomalu difundují na povrch směsi; při rychlém ochlazení vznikají jemné krystalky vystupující na povrch rychleji, určitý vliv na rychlost vystupování má také elastomer. Sírování lze také zamezit použitím tzv. nerozpustné síry.

Nerozpustná síra je nerozpustná v rozpouštědlech i v kaučuku. Musí se zpracovávat při teplotě do 110°C; při vyšších teplotách a během vulkanizace se mění na síru rombickou. Její použití má tyto výhody:

- nevykvétá na povrch směsi a nesnižuje tedy konfekční lepivost,
- nepřestupuje z vrstvy do vrstvy u složených výrobků,
- nezhoršuje zpracovatelskou bezpečnost směsi při skladování.

### **Reaktivní pryskyřice**

Vulkanizací pomocí reaktivních pryskyřic se získávají pryže odolné proti vysokým teplotám; používají se hlavně pro vulkanizaci butylkaučuku. [6], [7]

### **2.5.8 Urychlovače vulkanizace**

Urychlovače spolu s vulkanizačními činidly podstatně ovlivňují průběh vulkanizace i vlastnosti vulkanizátů. Jejich hlavním úkolem je urychlovat síťování řetězců elastomerů a zvyšovat síťovací účinnost síry.

V technické praxi se velmi často hodnotí podle aktivity ve vulkanizačním procesu. Podle toho se dělí na:

1. pomalé urychlovače,
2. rychlé urychlovače,
3. velmi rychlé urychlovače,
4. ultraurychlovače. [8]

Urychlovače se do kaučuku přidávají v podobě prášků, snadno dispergovatelných roubíků, nebo granulí apod. Do směsi se dávkuje přímo nebo v podobě béců.

Urychlovače mají při sirné vulkanizaci tyto hlavní účinky:

- podstatně zvětšují rychlost vulkanizace,
- zvyšují síťovací účinnost,
- zlepšují odolnost vulkanizátů proti stárnutí,
- umožňují upravovat vulkanizační systémy podle požadavků technologie a současně i podle požadovaných fyzikálních vlastností vulkanizátů. [6], [7]

### 2.5.9 Aktivátory vulkanizace

Je to skupina anorganických a organických látek, které ve směsích aktivují účinek vulkanizačních činidel. Bez aktivátoru by daný vulkanizační systém vyžadoval k dosažení stejného stupně zesíťování podstatně větší koncentraci vulkanizačního činidla.

Rozlišujeme tři typy aktivátorů:

- aktivátory vulkanizace sírou,
- aktivátory peroxidové vulkanizace,
- senzibilizátory radiační vulkanizace.

Sírové vulkanizační systémy obsahují prakticky vždy kysličník zinečnatý (zinkovou bělobu) jako aktivátor vulkanizace. Aktivační účinek kysličníku zinečnatého spočívá v tom, že:

- ovlivňuje rychlost síťovací reakce, a tím i rychlost vázání síry na kaučuk,
- podstatně zvyšuje účinnost síťovací reakce. [6], [7]

### 2.5.10 Retardéry vulkanizace a inhibitory navulkanizace

V řadě případů je třeba zvýšit zpracovatelskou bezpečnost kaučukových směsí, neboť při jejich zpracování často vznikají problémy s jejich předčasným navulkanizováním. Proto byly vyvinuty urychlovače se zpožděným účinkem a hledány přísady, které v malých dávkách prodlužují zpracovatelskou bezpečnost.

První skupinou těchto přísad jsou tzv. retardéry vulkanizace, které zvětšují zpracovatelskou bezpečnost tím, že zpomalují průběh vulkanizace. S prodloužením zpracovatelské bezpečnosti tedy zároveň zmenšují rychlost vlastní síťovací reakce. Jsou to látky vesměs kyselé povahy. Druhou skupinu těchto přísad tvoří tzv. inhibitory navulkanizace, které podstatně prodlužují zpracovatelskou bezpečnost již ve velmi malých koncentracích a přitom nezpůsobují zpomalení vlastní síťovací reakce. [7]



### 3 GUMÁRENSKÉ VÝROBNÍ PROCESY

#### 3.1 Příprava kaučukových směsí

Příprava a míchání kaučukových směsí je jedním z nejdůležitějších procesů gumárenské technologie.

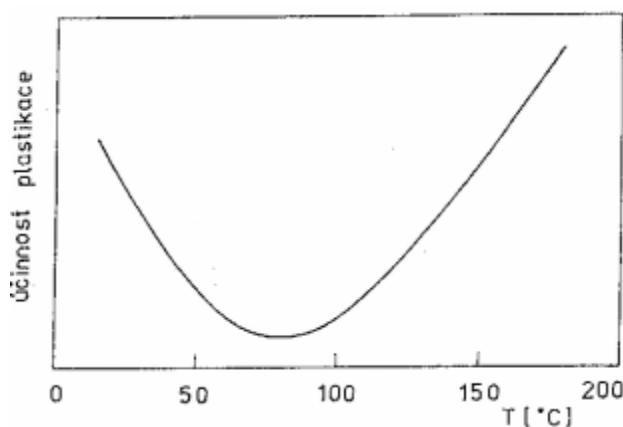
Vzájemná mísitelnost kaučuku a přísad nacházejících se převážně v práškovém stavu, bude záviset na jejich velikosti, tvaru a povrchu částic. Jednotlivé přísady se přidávají v malých množstvích, mají však velký vliv na fyzikálně – mechanické vlastnosti vulkanizátu, proto musí být ve směsi dokonale homogenně rozptýlené – dispergované.

Před samotnou přípravou kaučukových směsí je potřebné zlepšit zpracovatelnost některých kaučuků, ať už přírodních nebo některých druhů syntetických, které jsou delší dobu skladované. Tento proces se nazývá plastikace kaučuku. [8]

##### 3.1.1 Plastikace

Plastikací nazýváme postup, při němž se plasticita kaučuku zvýší na hodnotu nutnou pro míchání a další zpracování směsí. Plasticita se definuje jako schopnost materiálu podržet si tvar, který mu byl udělen deformací i po odstranění deformační síly. [11]

Proces plastikace se běžně provádí při přípravě směsi hnětením mezi staženými válci dvouválce po dobu pěti až třiceti minut, podle požadovaného stupně polámání kaučuku. Plastikace přírodního kaučuku je významně závislá na teplotě.



Obr. 6 Závislost účinnosti plastikace přírodního kaučuku na teplotě [7]

Hlavní faktory, které ovlivňují výslednou plasticitu kaučuku při plastikaci na dvouválci jsou:

1. množství kaučuku na válcích,
2. průměr válců,
3. obvodová rychlost válců,
4. skluzový poměr,
5. šířka štěrbin mezi válci,
6. teplota kaučuku,
7. druh a koncentrace plastikačního činidla,
8. osobní vlivy (doba prořezávání apod.),
9. doba plastikace.

Podobně při plastikaci v hnětiči se uplatňují tyto faktory:

1. rozměry hnětiče,
2. geometrie hnětadel,
3. šířka štěrbin mezi hřbety rotorů a stěnou komory,
4. stupeň zaplnění hnětiče,
5. tlak na horní uzávěr,
6. otáčky hnětadel,
7. teplota kaučuku,
8. druh a koncentrace plastikačního činidla,
9. doba plastikace. [5]

## 3.2 Míchání směsí

Míchání směsí je základní a nejdůležitější proces v gumárenské technologii. Gumárenská směs obsahuje kromě výchozího kaučuku průměrně asi dalších deset složek. Každá z těchto složek má svůj specifický úkol, a proto účelem míchání je zajistit co nejstejnější jejich rozptýlení čili disperzi v kaučukové směsi. [11]

### 3.2.1 Hodnocení směsí

Směsi mohou obecně obsahovat částice nejen různě prostorově rozložené, ale i různé velikosti, proto pro jejich hodnocení je vhodné použít více ukazatelů. Může to být např. koncentrace sledované složky (a její pravděpodobný rozptyl) a střední velikost částic (a její rozptyl). Jako ukazatel koncentrace sledované složky může být brán stupeň promíchání.

Jedná se o statistickou veličinu, která závisí též na odběru vzorků jejich vhodné velikosti. Ta musí být volena tak, aby byla dostatečně reprezentativní a současně výrazně neovlivňovala objem směsi.

U odběru  $N$  vzorků je určena koncentrace sledované látky  $c_i$ . Jsou-li v daném souboru velké rozdíly, směs ještě nedosáhla dobré homogenity, či vzorky byly odebrány nesprávným způsobem. Pravděpodobný rozptyl  $S^2$  při normálním rozdělení je dán vztahem:

$$S^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (c_i - c)^2$$

Pak stupeň promíchání  $d$ , lze vyjádřit několika způsoby, z nichž nejjednodušší je poměr:

$$d = \frac{S_{\infty}^2}{S^2} \quad \text{kde} \quad S_{\infty}^2 = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (c_i - c)^2$$

nabývá hodnot 0 až 1. Čím je hodnota blíže jedné, tím je směs více homogenní.

Obdobně lze hodnotit i velikost částic, pak ukazatelem je stupeň dispergace. [12]

### 3.2.2 Míchací proces

Míchání je proces, při kterém je dva nebo více různých materiálů vneseno do míchacího prostoru, kde se materiály rozptylují tak, aby bylo dosaženo požadované rovnoměrnosti rozložení jednotlivých komponent v promíchávané hmotě. Mícháním jsou částice jedné látky zanášeny mezi částice druhé látky, přičemž v průběhu míchání je výchozí poměr komponent dosahován ve stále menších objemech. Čím bude tento objem menší, tím bude proces míchání složitější. [12]

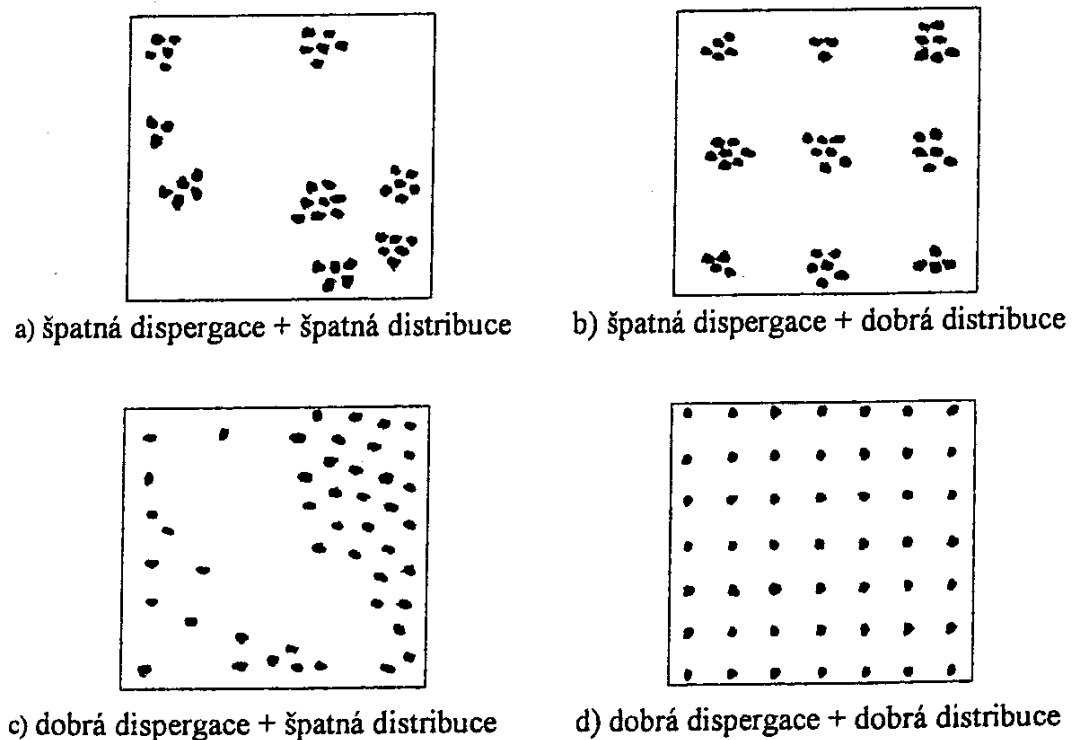
Míchání bývá zpravidla rozdělené na tři části:

- Přeprava surovin a jejich přísad s potřebným navažováním.
- Míchací proces (příprava směsi).
- Zpracování připravené směsi (válcování, chlazení, skladování, balení). [8]

Proces míchání můžeme rozdělit z fyzikálního hlediska na tyto děje:

- **plastikace** – je děj, při kterém dochází k redukci molekulové délky kaučuku. Trháním polymerního řetězce se snižuje střední molekulová hmotnost a mění se vlastnosti. Dochází k redukci viskozity tj. zlepšení tokových a následně zpracovatelských vlastností kaučuku.

- **vmíchání přísad** – je operace, při které jsou kaučuk a plniva formovány pomocí rotorů hnětiče nebo válců v koherentní masu.
- **distribuce** – homogenizace, je proces, při kterém se jednotlivé přísady v potřebném množství rozloží rovnoměrně v určitém objemu směsi.
- **disperze** – je děj, při kterém jsou plniva redukovány na jejich mezní velikost částic. Rozpad aglomerátů z původních 10 – 100 $\mu$ m na velikost menší než 1 $\mu$ m. [8]



Obr. 7 Znázornění dispergačního a distribučního míchání [12]

Míchání obvykle probíhá v několika stupních:

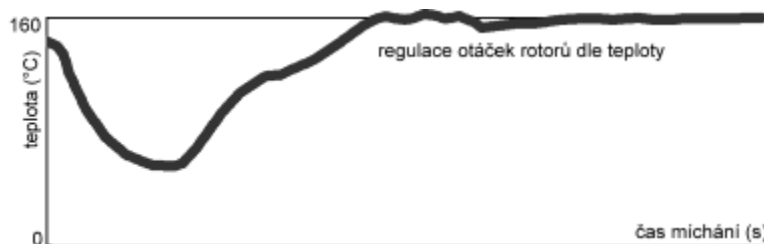
- **Jednostupňové míchání** – směs je ve vnitřním hnětiči zpracována jen jednou. Do kaučukové směsi jsou při tom přidávány všechny složky včetně vulkanizačního systému a vulkanizačního činidla. Po vypuštění z hnětiče je směs zchlazena na dvouválci a rozřezána. Tento způsob míchání se používá jen výjimečně, jen pro směsi, které se příliš nezahřívají.
- **Dvoustupňové míchání** – zahrnuje dvojnásobné zpracování v hnětiči. První stupeň míchání zahrnuje přípravu plněné předsměsi, která je vypuštěna a zchlazena na dvouválci. Předsměs je po odležení znovu vrácena do vnitřního hnětiče, kde je přidán vulkanizační systém. Finální směs je pak znovu ochlazena na dvouválci a rozřezána, aby byla připravena k dalšímu zpracování.

- **Tandemové míchání** – je varianta dvoustupňového míchání, při které je předsměs z prvního stupně míchání vypuštěna přímo do druhého hnětače. Druhý hnětič má větší objem, aby asi během dvou minut zajistil zchlazení předsměsi na 105 až 110°C. Zde je pak přimíchán vulkanizační systém, směs je vypuštěna na dvouválec, zchlazena a rozřezána. Hlavní nevýhodou tandemového míchání je ztráta výrobní kapacity obou hnětičů, pokud jeden z nich nefunguje. Z tohoto důvodu se tandemové míchání v praxi příliš nerozšířilo.
- **Třístupňové míchání** – se používá pokud, z nějakého důvodu není možno připravit kvalitní předsměs s dobře dispergovaným plnivem hned v prvním kroku. V tomto případě se přerušuje míchání při dosažení určité maximální teploty a k zajištění potřebné disperze je použit další stupeň míchání předsměsi. [13]

Dvoustupňovým mícháním se získává dobrá disperze, jednak proto, že se zde navíc projevuje vliv zrání při skladování základu, jednak proto, že mezi prvním a druhým stupněm dochází k ochlazení, tím materiál klade při druhém stupni větší odpor a zvýšené namáhání ve stříhu vede k lepší disperzi. [11]

### Míchání silika směsí

U silika směsí se místo části aktivního plniva sazí používá oxid křemičitý ( $\text{SiO}_2$ ). Za silikovou označujeme směs pokud obsahuje alespoň 25 dsk siliky. Zatímco při míchání sazové směsi dochází pouze k mechanickému promíchání chemikálií, při míchání silikové směsi dochází k chemické reakci (silanizaci) mezi kaučukem a silikou.



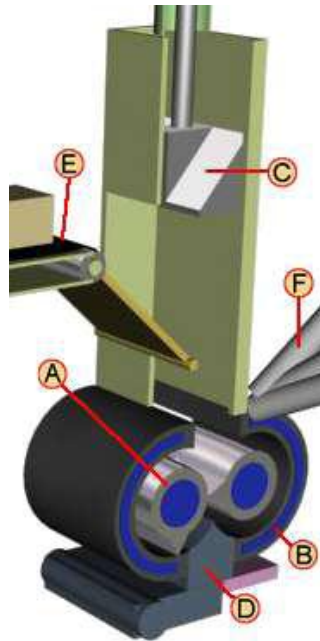
Obr. 8 Průběh teploty při míchání silika směsí [9]

### 3.2.3 Způsoby míchání kaučukových směsí

V současné době se používají pro míchání kaučukových směsí převážně hnětací stroje tzv. hnětiče, které nahradily míchání na dvouválcích z důvodů jejich neekonomičnosti, zdlouhavosti práce a znečišťování prostředí. Hnětiče naopak zvyšují produktivitu práce, jsou bezpečnější a minimalizují negativní vlivy na životní prostředí.

### Míchání směsi v hnětiči

Hnětiče jsou robustní stroje na míchání a plastikaci vysoce viskózních materiálů hnětacími profilovanými rotory, otáčejícími se v uzavřeném prostoru.



Obr. 9 Hlavní části hnětiče [9]

Hnětič se skládá z váhového dopravníku (E), míchací komory (B), ve které se otáčejí protiběžné rotory (A). Komora se uzavírá shora klátem (C) a vyprazdňuje spodním uzávěrem (D). Materiál se plní násypkou (F) s využitím odklápěcích dvířek. Prostor násypky je napojen na odsávání. Materiál je hněten jednak mezi rotory, jednak mezi rotory a stěnami komory. Tlak vyvolávaný klátem hnětení zintenzivňuje. Ovládání, včetně navažování je plně řízeno počítačovou jednotkou. [14]

### Rotory hnětiče

#### Intermix

- oběžné dráhy rotorů se protínají – výstupky jednoho rotoru zapadají do prohlubní druhého – oba rotory mají stejné otáčky,
- k míchání směsi dochází zejména v prostoru mezi rotory,
- jedná se o rotory, které byly vyvinuty pro míchání základových silika směsí, ale osvědčily se i pro základové sazové směsi, finálové míchání, nebo tandemové hnětiče,
- efektivnější, ale dražší typ rotorů.

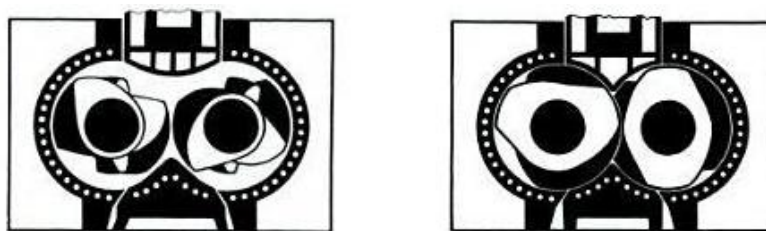
### Tangenciální

- oběžné dráhy rotorů se neprotínají,
- k míchání směsi dochází zejména v prostoru mezi břitzy rotorů a vnitřní plochou komory.

Dle otáček mohou pracovat ve dvou režimech:

- s fricí – rozdílné otáčky pravého a levého rotoru,
- bez frické – stejné otáčky obou rotorů.

Dle tvaru rotorů rozlišujeme dvoubřité a čtyřbřité.



Obr. 10 Rotory hnětiče: vlevo tangenciální, vpravo intermix [15]

### 3.3 Vytlačování

Vytlačování je jedna z nejproduktivnějších metod zpracování kaučukových směsí. Rozumí se tím proces, při kterém je kaučuková směs rozpracována mezi šnekem a pláštěm vytlačovacího stroje a přes šablonu je vytlačována do volného prostoru. Tlak lze přerušovaně vyvozovat pístem nebo kontinuálně šnekem. V praxi se používá pouze druhý případ.

Šnekové vytlačovací stroje rozdělujeme na:

- Stroje zásobované teplou, rozpracovanou směsí na ohřívacím dvouválci.
- Stroje zásobované studenou směsí přímo z palety.



Obr. 11 Šnekový vytlačovací stroj [9]

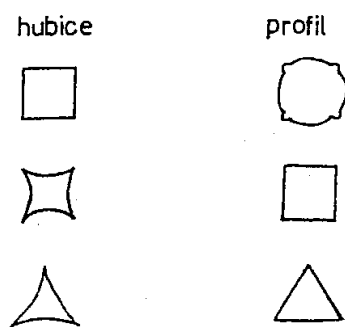
A – násypka, B – směs, C – šnek, D – vytlačovací hlava, E – šablona, F – vytlačený profil, G – motor s převodovkou, H – plášť.

Vytlačovací proces se uplatňuje v následujících oblastech výroby:

- Dokončení dispergace přísad po smíchání kaučukové směsi v hnětacím stroji a jeho zpracování do vhodného tvaru pro další operaci.
- Kontinuální míchání směsi ve strojích se speciálně konstruovanými šneky spojených s vytlačováním a v kombinaci s dvouválcem.
- Pasírování směsi přechodem přes síta umístěné v hlavě vytlačovacího stroje.
- Příprava náloží pro lisování.
- Pogumování kovových materiálů.
- Vytlačování profilů.
- Zahřívání směsi pro jiné technologické zařízení. [8]

### 3.3.1 Narůstání materiálu za hubicí

Do hlav vytlačovacích strojů se upínají hubice, které dávají směsi žádaný průřez. Tvar a rozměry vycházejícího profilu neodpovídají průřezu hubice, protože profil po opuštění hubice především vlivem elastického podílu směsi narůstá. Narůstání je s výjimkou kruhového průřezu nepravidelné a nelze je předem přesně určit. Výsledný profil můžeme ovlivnit úpravou šablony (viz obrázek). [11]



Obr. 12 Narůstání materiálu za hubicí [12]

Faktory ovlivňující narůstání za hubicí:

- složení směsi
- způsob přípravy směsi
- strojní zařízení
- podmínky zpracování [8]



### 3.3.2 Parametry ovlivňující vytlačovací proces

Kaučukové směsi jsou výrazně neneutronovské materiály, tj. jejich koeficient viskozity je závislý na tečném napětí, průběh deformace ve stříhu není v poměru k namáhání ve stříhu, s rychlostí namáhání rychle stoupá odpor. Při daném zatížení rychlost deformace s teplotou stoupá. Tok závisí na čase, kaučuk jeví thixotropii, což se zvláště projevuje u směsí se ztužujícími plnivými.

Pohyb materiálu ve vytlačovacím stroji je výslednicí čtyř tokových pochodů. Jsou to:

- Příčný tok – probíhající přibližně v rovině kolmé k ose šneku, neovlivňuje postupný tok v plášti, ale způsobuje cirkulační vratný pohyb důležitý pro promíchávání a vyrovnávání teploty.
- Posuvný výtlačný tok – způsobený dopravou materiálu směrem k hlavě.
- Zpětný tlakový tok – způsobený odporem v hlavě, působící proti výtlačnému toku.
- Zpětný tok – způsobený vůlí mezi šnekem a povrchem pláště.

Každou kaučukovou směs nelze vytlačovat, již její složení musí být k tomu zaměřeno. Za předpokladu, že elastomer byl k tomuto účelu vhodně zvolen, bude rozhodující:

- viskozita směsi,
- sklon k deformaci,
- elastický podíl,
- navulkanizování,
- průběh vulkanizace.

Při vytlačování se směs poměrně usilovně mechanicky zpracovává, při čemž vzniká přeměnou teplo ; čím tužší bude směs, tím větší bude vznikající teplo ; příliš plastická směs klade vytlačování malý odpor, výkon je malý a profil se po opuštění hubice bude deformovat. [11]

## 3.4 Válcování

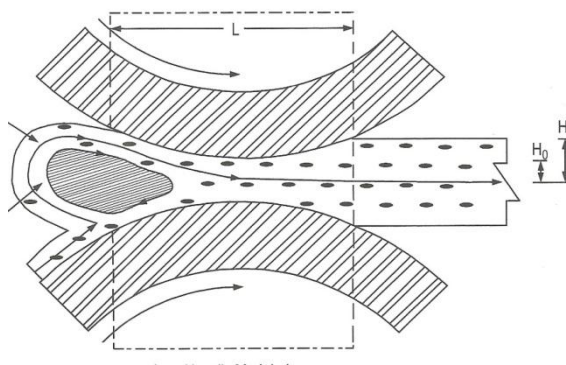
Válcování se v gumárenské technologii používá k přípravě přesně dimenzovaných plošných útvarů různé tloušťky, k pogumování technických textilií a k nanášení vrstev kaučukové směsi na textil.

### 3.4.1 Válcovací stroje

Válcovací stroje jsou určeny k tváření kaučukových směsí mezi otáčejícími se válci. Vlastní tváření probíhá v úzké štěrbině – ve skusu, mezi sousedními válci. Válcovací stroje lze rozlišovat podle různých hledisek. Podle počtu válců na dvouválce a víceválce. Dvouválce se používají k ohřívání, rozpracování, nebo míchání směsí. Často slouží jako ohřívací a zásobovací dvouválce pro víceválcové stroje. K výrobě profilů, fólií, pásů a nanášení se používají tříválce, čtyřválce popřípadě pětiválce.

Pro funkci dvouválců je důležitým údajem poměr obvodových rychlostí válců, který se nazývá skluzový poměr – skluz. Pohybuje se v poměru 1:1 až 1:2. Zpravidla bývá přední válec pomalejší. Velikost skluzu souvisí s druhem zpracovávaného materiálu. Při větším skluzu se zvyšuje jeho smykové namáhání, což ovlivňuje jednak dobu míchání a dispergační účinek, jednak spotřebu energie. Míchací dvouválce mají skluz obvykle v poměru 1:1,2 až 1:1,3. [16]

Úzkou štěrbinou mezi válci veškerý materiál nemůže protéct, což se projeví i tokem ve směru kolmém, tj. podél válců a materiál postupně zaplňuje celou štěrbinu. Pohyb materiálu mezi válci je znázorněn na obrázku.



Obr. 13 Proudění v roliče a ve štěrbině mezi válci kalandru [17]

### 3.4.2 Plastikace směsi před válcováním

Pro zásobování víceválců se směsí nejdříve plastikují – ohřívají. Při ohřívání je třeba volit podle druhu kaučuku správnou teplotu. Směsi z přírodního kaučuku se plastikují na válcích 60 - 70°C teplých ; na chladnějších válcích by docházelo k další plastikaci.

Nedostatečně zplastikovaný materiál způsobuje nepravidelnou tloušťku materiálu při válcování, kolísavou kvalitu povrchu a nestejněměrné srážení. Příliš plastický může způsobit

vat lepení na válcích, zachycování vzduchu ve fólii nebo v nánosu, malý výkon při vytlačování, deformaci profilů apod.

### 3.4.3 Teplota válců

Teplota válců pro většinu druhů kaučuků klesá od prvního válce k poslednímu odbíracímu, který je nejchladnější. Teplotu válců nelze přesně předepsat, mění se s použitým elastomerem, ale záleží také na složení směsi – typ sazí, obsah sazí, urychlovací systém, lze však přece formulovat některé základní zásady:

- Čím má směs větší gumovitou, tj. čím méně plniv obsahuje, tím teplejších válců je třeba použít ; plněné směsi se naopak zpracovávají na válcích chladnějších.
- Zachycuje-li při zpracování směs vzduch, je teplota válců příliš vysoká.
- Objeví-li se na povrchu fólie tzv. léta, je teplota válců nízká.
- Čím jsou válce chladnější a směs gumovitější, tím více se fólie po válcování sráží.

[11]

## 3.5 Konfekce

Polotovary připravené z kaučukových směsí se často při operaci zvané konfekce před vulkanizací sestavují ve složitější útvary. Metody konfekce se pro různé výrobky (např. pneumatiky, hadice, pásy atd.) značně liší.

Pro úspěšnou konfekci je vždy požadován určitý stupeň konfekční lepivosti směsí, která zaručí dostatečnou pevnost spojů v polotovaru. Směsi z přírodního kaučuku obvykle z tohoto hlediska nečiní problémy. U směsí se syntetickým kaučukem je možno konfekční lepivost zvýšit přidávkem pryskyřice nebo oleje. Povrch směsí před lepením je také možno očistit pomocí rozpouštědel nebo lepivost zvýšit pomocí kaučukového roztoku. [13]

## 3.6 Vulkanizace

Vulkanizace je považována za jednu z nejdůležitějších reakcí kaučuku s ostatními složkami vulkanizačního systému. Je definována jako chemický proces, při kterém působením složek vulkanizačního systému a teploty dochází k tvorbě chemických příčných vazeb mezi kaučukovými řetězci. Koncentrace složek vulkanizačního systému přitom klesá až téměř na nulovou hodnotu. V průběhu vulkanizace se mění lineární struktura kaučukových řetězců na prostorovou strukturu vulkanizátu, přitom se významně mění jeho fyzikálně - mechanické vlastnosti a kaučuk přechází ze stavu plastického do stavu elastického.

Vulkanizát se vyznačuje především vysokou vratnou deformací při poměrně nízké hodnotě modulu pružnosti, což souvisí právě se vznikající prostorovou strukturou vulkanizátu. [18]

Vytvořením prostorové sítě se omezí pohyblivost původních makromolekul kaučuku, což se projeví zejména:

- nerozpustností zesíťovaného polymeru, vulkanizát pouze nabobtnává,
- vulkanizací vzrůstá pevnost polymeru až na určitou hodnotu. Po překročení optimálního stupně z vulkanizování jeho pevnost klesá, vzrůstá však modul a tvrdost,
- se vzrůstajícím stupněm vulkanizace se zlepšuje odolnost proti trvalé deformaci. [18]

### 3.6.1 Technologický postup vulkanizace

Technologický postup vulkanizace má tyto čtyři základní fáze:

- tvarování elastomerní směsi do tvaru výrobku,
- zahřívání na vulkanizační teplotu,
- výdrž na vulkanizační teplotě – vulkanizace,
- vyjmutí výrobku z formy.

### 3.6.2 Rychlost vulkanizace

Rychlost vulkanizace kaučukových směsí je jedním z hlavních činitelů ovlivňujících produktivitu výroby pryže, protože náklady spojené s vulkanizací jsou poměrně vysoké. Rychlost vulkanizace se řídí stejnými zákonitostmi jako ostatní chemické reakce. Při podrobnějším studiu vulkanizace musíme rozlišovat tyto základní fáze:

- indukční periodu vulkanizace,
- vlastní síťovací reakce,
- změny ve struktuře vytvořené sítě.

Vlastní rychlost vulkanizace je ovlivňována pouze druhou fází vulkanizace a celková doba vulkanizace je dána součtem první a druhé fáze. [11]

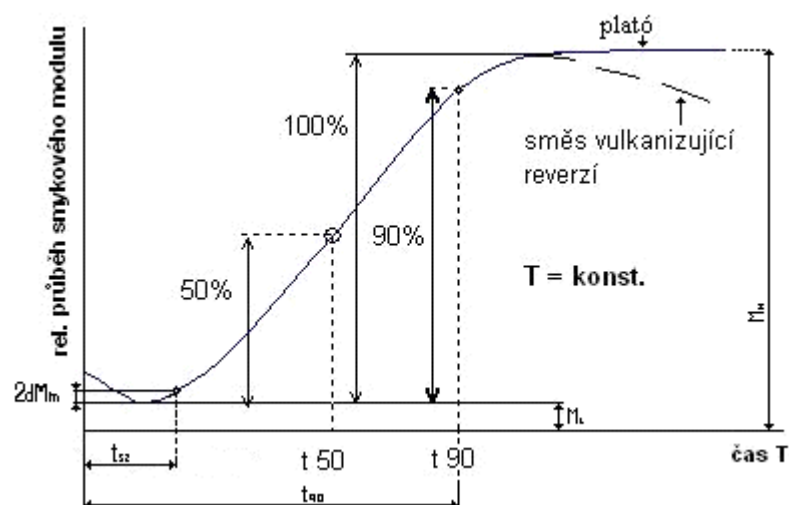
### 3.6.3 Teplotní koeficient vulkanizace

Vzájemný vztah teploty a doby vulkanizace vyjadřuje – teplotní koeficient vulkanizace. Ten udává vzrůst rychlosti vulkanizace při zvýšení teploty o 10°C. Jeho hodnoty jsou 1,8 – 2,5 v závislosti na skladbě elastomerní směsi. Teplota vulkanizace je funkcí i typu kaučuku

a volí se v rozmezí 140 – 200°C. Vyšší teplota – zkrátí se vulkanizační čas, zvýší se teplotní spád se všemi důsledky. [19]

### 3.6.4 Vulkanizační křivka

Vulkanizační křivky jsou objektivním a velmi názorným prostředkem k vyjádření průběhu vulkanizace. Současně však umožňují stanovit optimální technologické podmínky v provezech nebo přesně kontrolovat směsi.



Obr. 14 Příklad vulkanizační křivky [19]

Principy přístrojů pro plynulý záznam vulkanizačních křivek spočívají v periodickém namáhání vzorků směsí a v zaznamenávání síly potřebné ke konstantní deformaci, nebo v zaznamenávání deformace způsobené konstantním napětím při vulkanizaci. Deformace prochází oběma směry přes nulovou hodnotu, takže nedochází k trvalým přesunům hmoty a přístroje registrují přímou nebo nepřímou závislost dynamického modulu ve smyku na době zahřívání směsi v přístroji.

### 3.6.5 Vyhodnocení vulkanizačních křivek

Pro provozní účely jsou vulkanizační křivky zajímavé zejména z hlediska:

- zpracovatelské bezpečnosti,
- optimální doby vulkanizace,
- odolnosti proti reverzi.

Všechny tyto údaje se mohou současně s plasticitou směsi přímo odečítat z vulkanizačních křivek. [11]

## 4 ZKOUŠENÍ A VLASTNOSTI KAUČUKOVÝCH SMĚSÍ

Před začátkem zpracování kaučuku nebo před dalším zpracováním zamíchané kaučukové směsi lisováním, vytlačováním nebo válcováním je nutno ověřit, zda kaučuk nebo kaučuková směs má předepsané vlastnosti a potřebnou jakost. Zkoušky kaučuků a kaučukových směsí jsou nezbytné proto, aby se mohli v určitých mezích zaručit jejich stálé zpracovatelské vlastnosti. [13]

Gumárenské zkušebnictví můžeme dělit na vlastní kontrolu surovin, a to především kaučuků, dále pomocných přísad, včetně kontroly meziproductů, tj. surových zamíchaných směsí před vulkanizací. Dále pak problematikou fyzikálně mechanického hodnocení hotových vulkanizovaných kaučukových směsí jak se zřetelem ke zkouškám statickým, tak ke zkouškám dynamickým, problematikou zrychleného stárnutí, odolností proti chemikáliím apod. [20]

### 4.1 Základní druhy zkoušek

Rozlišujeme tyto základní typy zkoušek:

1. Zkoušky k určení, jak dobře byla směs promíchána (disperze, distribuce),
2. Zkoušky, určující základní vlastnosti směsi (viskozita Mooney),
3. Zkoušky zpracovatelnosti (míchatelnost, válcovatelnost, vytlačovatelnost),
4. Vulkanizační charakteristiky (rychlost a průběh vulkanizace),
5. Zkoušky na z vulkanizovaných zkušebních vzorcích (fyzikálně mechanické zkoušky pryže). [19]

#### 4.1.1 Měření disperze

Nejstarší metody k odhadu disperze byly založeny na pozorování čerstvě vytvořeného povrchu (řezem nebo roztržením) pomocí lupy. Čím hladší povrch – tím lepší disperze. Tento základní princip se používá dodnes.

Většina metod používaných k určování disperze plniv je založena na mikroskopických pozorováních povrchu, což znamená, že je zkoumána jen velmi malá část vzorků. Tyto metody jsou použitelné i pro určování distribuce plniv, pro tento účel je však potřeba proměřit velký počet vzorků. Mikroskopické metody jsou v zásadě schopny určit velikost a tvar agregátů a aglomerátů všech plniv. Dobré výsledky v oblasti makrodisperze dává světelná mikroskopie, v oblasti mikrodisperze je to mikroskopie elektronová.

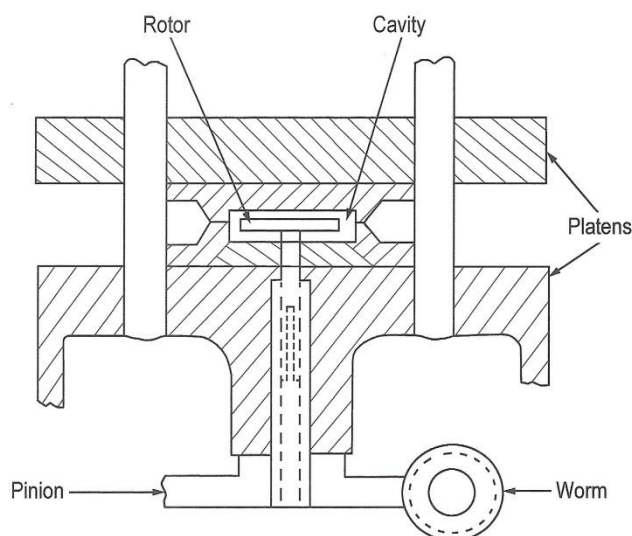
Metody z oblasti optické mikroskopie jsou založeny na skutečnosti, že aglomeráty sazí působící defekty v kaučukové směsi absorbují světlo více, než oblasti s lépe dispergovanými sazelemi. Tím vzniká kontrast potřebný k rozlišení lépe dispergovaných a hůře dispergovaných oblastí. Tohoto efektu využívá např. testovací metoda DIAS (Dispersion Index Analysis System)

K charakterizaci disperze plniv ve směsi je možno použít i metod založených na hodnocení povrchové nerovnosti vzorků. Profil povrchu získaný měřením je hodnocen pomocí software, který umožňuje vypočítat drsnost vzorků. Takto získaná drsnost představuje objektivní hodnotu, která nezávisí na povaze nedispergovaných aglomerátů, ale pouze na disperzi.

Disperzi sazí lze také určit měřením elektrické vodivosti vzorků. Kaučuky mají obvykle velmi malou elektrickou vodivost, která roste se zvyšující se koncentrací sazí. Při ideální disperzi je každý agregát sazí obalen izolační vrstvou kaučuku, která vodivost snižuje. Při špatné disperzi může dotyk mezi částicemi sazí způsobit zvýšení elektrické vodivosti. [13]

#### 4.1.2 Viskozita Mooney

Viskozimetr nebo též plastometr Mooney je zařízení k měření plasticity 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, označovaných M. Přičemž je nutno rozlišovat odpor, stanovený na větším kolečku ML, nebo na menším MS. [21]



Obr. 15 Schéma viskozimetru Mooney [17]

### 4.1.3 Zkoušky zpracovatelnosti

Zpracovatelnost je poněkud nepřesný a špatně definovaný pojem, ale obvykle se předpokládá, že se týká všech aspektů materiálového chování, které přispívají k výrobě vyhovující směsi a k jejímu zpracování na vyhovující výrobek.

Základním předpokladem pro charakterizaci zpracovatelnosti je měření viskoelastického chování kaučukových směsí za toku a zjištění jejich vulkanizačních charakteristik.

Prvním testem zpracovatelnosti gumárenských materiálů byla zkouška plasticity. Časem se ukázalo, že k charakterizaci komplikovaného tokového chování kaučukových směsí plasticita nestačí a jsou nezbytné další zkoušky.

K dosažení lepší korelace laboratorních zkoušek s chováním kaučukových směsí při zpracování je třeba použít zkoušky, které zahrnují i vyšší smykové rychlosti a měření nejen plastické, ale i elastické složky napětí.

#### Míchatelnost

Zkouška míchatelnosti se provádí na laboratorních hnětičích vybavených zařízením na měření a řízení procesu. Z výsledků takových laboratorních zkoušek je možno udělat závěry platné pro zpracování na provozním zařízení. Při těchto zkouškách se obvykle sleduje krouticí moment potřebný k otáčení rotorů, který je mírou efektivní viskozity.

#### Vytlačovatelnost

K této zkoušce jsou určeny malé vytlačovací stroje vybavené potřebným měřením. Nejznámější hubicí používanou k tomuto účelu je tzv. hubice Garvey, která byla zkonstruována, aby se na ní projevíly typické vady, které se mohou u kaučukových směsí se špatnou vytlačovatelností vyskytnout. [13]

### 4.1.4 Vulkanizační charakteristiky

Při vulkanizaci existují určité hranice, maxima a stupně, na jejichž dodržení závisí úspěch technologického procesu. Ke zjištění těchto hodnot byla vyvinuta řada metod, určujících bezpečnost materiálu při zpracování, rychlost vulkanizace a křivky průběhu fyzikálně mechanických hodnot při různých vulkanizačních stupních.

Jednou z nejčastěji používaných metod pro stanovení vulkanizačních schopností je zkouška bezpečnosti a rychlosti vulkanizace na viskozimetru Mooney. [20]



### Rychlost vulkanizace

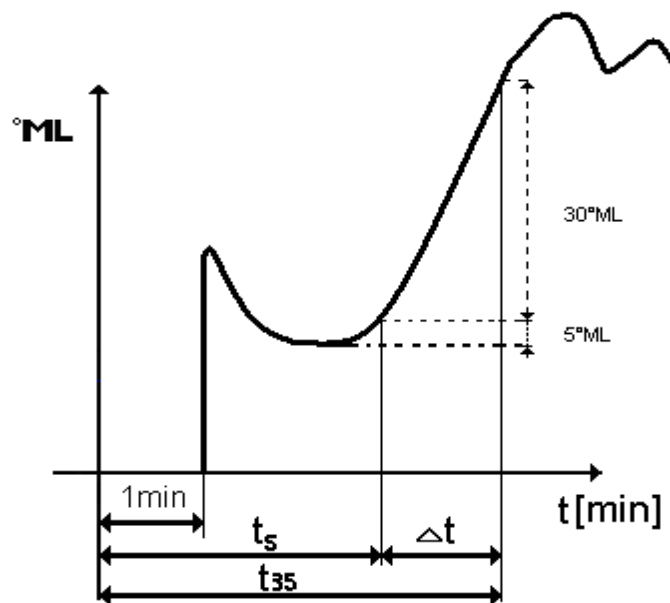
Jestliže je teplota dutiny viskozimetru dostatečně vysoká, začne se v ní materiál vulkanizovat. Toto se projeví narůstáním krouticího momentu v důsledku vzniku intramolekulárních příčných vazeb. Rychlost vulkanizace je definována jako podíl 30 jednotek Mooney a rozdílu času potřebného ke zvýšení krouticího momentu z 5°ML na 35°ML.

$$\text{Střední rychlost vulkanizace: } u = \frac{30}{\Delta t} \text{ [°ML/min]}$$

Kde 30 – smluvený vzestup plasticity v jednotkách ML

$\Delta t$  – čas v minutách, potřebný ke zvýšení plasticity z 5°ML na 35°ML

Bezpečnost je doba potřebná ke změně viskozity vlivem navulkanizování zkoušeného materiálu při dané teplotě o 5°ML nad nejnižší naměřenou hodnotu krouticího momentu.

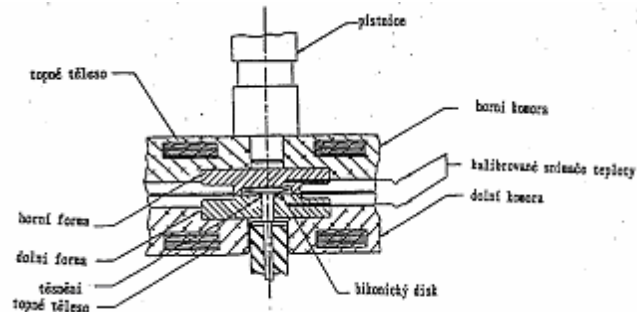


Obr. 16 Stanovení rychlosti vulkanizace Mooney [19]

### Vulkametr Monsanto 100

Vulkametr Monsanto 100 je založen na principu změn smykového modulu kaučukové směsi v průběhu vulkanizace. Po vložení vzorků do dutiny formy a jejím uzavření se spustí měření. Oscilační pohyb rotoru vyvozuje excentr usazený na hřídeli motoru, který má 100 oscilací za minutu = (1,67 Hz).

Krouticí moment potřebný k vychylování disku, jež vyvolává smykové napětí na měřeném vzorku, je elektricky měřená pomocí tenzometru. Takto získaný signál se vynáší do grafu v závislosti na čase.



Obr. 17 Zkušební komora vulkametru [19]

### Vulkanizační optimum

K vyhodnocení průběhu vulkanizace je možno použít kromě pevnosti v tahu i jiných fyzikálně mechanických vlastností, jako je tvrdost, elasticita, modul apod.

K vyhodnocení vulkanizačního optima se používá tzv. postupné vulkanizace. Získají se tak vzorky materiálu vulkanizované při určité teplotě (145°C) a v prodlužujících se časových intervalech (5, 10, 20, 30, 40, 80 a 160 minut). Z této série se zhotovují zkušební tělíska, která se podrobí fyzikálně mechanickým zkouškám.

Stanovení vulkanizačního minima má velký význam nejen provozní, ale i laboratorní.

Všechny fyzikálně mechanické zkoušky pryže se mají totiž provádět na zkušebních tělesech vulkanizovaných do optima, jinak jsou výsledky nepřesné. [20]

#### 4.1.5 Fyzikálně mechanické zkoušky

Fyzikálně mechanické vlastnosti pryže se laboratorně zkoušejí na speciálně konstruovaných zkušebních přístrojích, které mají splňovat tyto podmínky:

- mají být jednoduché,
- výsledky mají být dobře reprodukovatelné,
- zkouška má být rychlá, a její výsledky v korelaci s odpovídajícími praktickými hodnotami.

### Zkoušky tvrdosti

Měření tvrdosti je jednoduchý způsob, jak zjistit modul elasticity. Při měření tvrdost se do materiálu definovanou silou vtlačuje těleso definovaného tvaru. Čím větší je hloubka průniku při stejné síle, tím menší je tvrdost vulkanizátu.

Pro válcovitý indentor je hodnota vtlačení přímo úměrná zatížení a nepřímo úměrná jeho průměru. Hloubka vniknutí  $h$  je dána vztahem:

$$h = K \cdot \frac{P}{d}$$

kde  $K$  je konstanta zahrnující modul pružnosti,

$P$  je tlakové zatížení,

$d$  je průměr válcovitého indentoru.

Tvrdost pryže závisí na množství a druhu elastomeru, na druhu plniva, stavu vulkanizace a stáří vzorku.

Nejrozšířenějším přístrojem pro zkoušení tvrdosti je tvrdoměr Shore A. Tímto tvrdoměrem se měří materiály téměř všech běžných technických typů z měkké pryže. Měrnou jednotkou je dílek Shoreovy stupnice. Vyšší číslo značí tvrdší pryž. Podstatou stanovení tvrdosti metodou Shore A je měření odporu proti vtlačení ocelového hrotu do zkoušeného pryžového materiálu. [20]

### Tahové zkoušky

Tahová zkouška je hned po zkoušce tvrdosti nejběžnější zkouškou v gumárenském průmyslu. Slouží především jako obecný ukazatel kvality vulkanizátů, protože její výsledky jsou citlivé na obsah změkčovadel a plniv, stejně jako na účinnost míchání a vulkanizace.

K těmto zkouškám se používá zkušebních těles tvaru kroužku, nebo oboustranných lopatek. Tloušťka kroužku bývá 4 mm, tloušťka oboustranných lopatek 2 mm. Měření na oboustranných lopatkách se více přibližuje namáhání v praktických podmínkách.

Po upevnění do upínacích čelistí trhacího stroje se zkušební těleso plynule napíná konstantní rychlostí 500 mm/min. Během zkoušení se zaznamenávají údaje zatížení a prodloužení. [20]

### **Strukturní pevnost**

Vysoká koncentrace ve vulkanizátu s trhlinou nebo jiným defektem může vést k dalšímu růstu trhliny nebo k jeho porušení. Odolnost proti růstu trhlín charakterizuje strukturní pevnost, která se stanoví podobně jako pevnost v tahu tahovým namáháním vzorku.

Při zkoušce strukturní pevnosti je tahové napětí záměrně koncentrováno na uměle vytvořené poruše nebo ostré trhlíně. Měří se síla potřebná ke vzniku nového povrchu.

Strukturní pevnost není materiálovou charakteristikou a přímo porovnávat výsledky laboratorních zkoušek s chováním výrobku v aplikaci je obtížné.

Vznik a růst trhlín je velmi důležitý proces z hlediska životnosti gumárenských výrobků, protože na něm závisí průběh únavových procesů a děr výrobku, stejně jako katastrofický růst různých zářezů působením napětí. [13]

### **Dynamické zkoušky**

Deformační vlastnosti pryže, zjišťované ze statických podmínek zkoušení, nejsou pro praktické používání pryžových výrobků v provozních podmínkách tak důležité, jako zkoušky prováděné za dynamického namáhání.

Existují dva základní druhy cyklického pohybu:

- volné kmity, kde je vzorek vychýlením z rovnovážné polohy uveden do cyklického pohybu, jehož amplituda postupně klesá v důsledku tlumení,
- nucené kmity, kde je pomocí vnější síly udržována stálá amplituda deformace.

Vulkanizát je viskoelastický materiál a při namáhání se projeví jak elastická, tak i viskosní složka jeho chování. V důsledku přítomnosti viskosní složky se při každém cyklu část mechanické energie přemění na teplo.

Nejjednodušší způsob jak charakterizovat dynamické vlastnosti vulkanizátů je vložit na měřený vzorek sinusovou deformaci nebo napětí a měřit odpověď materiálu. Např. pro smykovou deformaci je tak možno z naměřených hodnot získat amplitudu smykového napětí, amplitudu smykové deformace a fázový posun. [13]

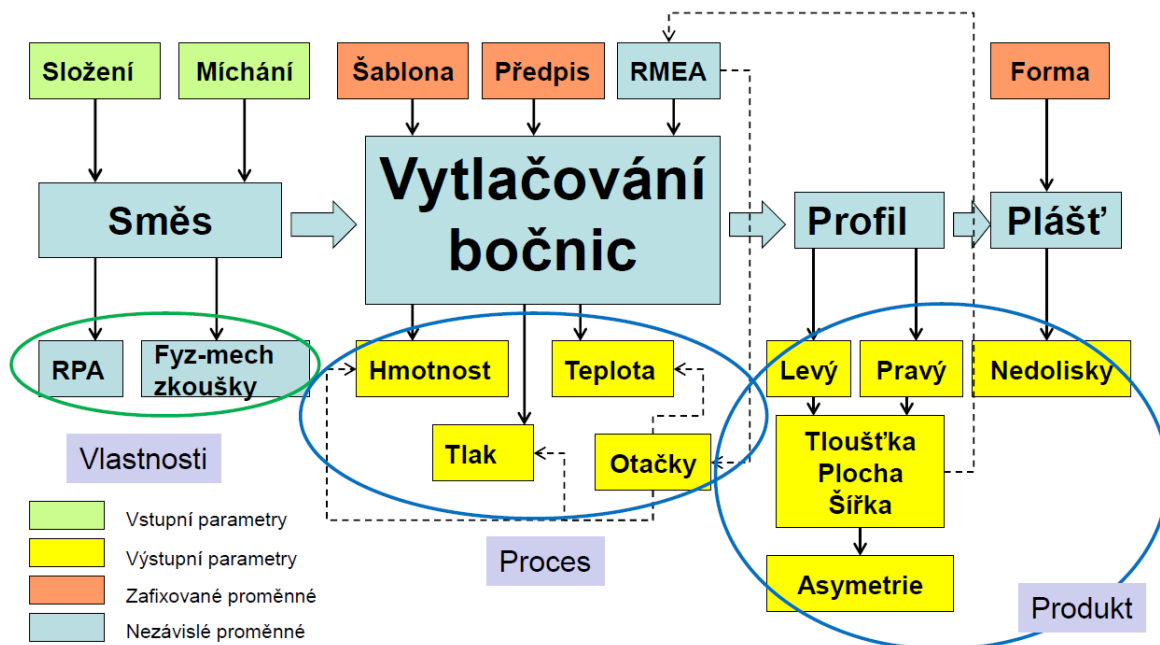
## 5 CÍLE BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Cílem bakalářské práce je napsat literární rešerši na dané téma. V praktické části provést potřebná měření na reálných kaučukových směsích na přístroji RPA 2000. Výsledky zkoušek porovnat s vytlačovacími parametry a profily po vytlačování. A vysvětlit vliv vlastností kaučukových směsí na stabilitu vytlačování a výsledný profil.

## **I. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 6 POSTUP HODNOCENÍ PROCESU

Na obrázku je znázorněno schéma, které popisuje, jakým způsobem se postupovalo při hodnocení procesu.



Obr. 18 Schéma hodnocení procesu

Nejprve se určila směs a její modifikace – jejich složení a způsoby míchání, což jsou vstupní parametry. Poté byly měřeny jejich fyzikálně mechanické vlastnosti a dynamické vlastnosti na stroji RPA 2000.

Finální směsi byly vytlačovány na vytlačovací lince na výrobu bočnic. Vytlačovací šablona a předpis se neměnily. Data z průběhu vytlačování – hmotnost, teplota, tlak, otáčky jsou výstupní veličiny – ty se statisticky zpracovaly.

Z vytlačování se získal profil bočnice, u kterého se hodnotily zejména plocha pravé a levé bočnice a jejich asymetrie, což jsou též výstupní veličiny.

Nakonec lze získat informace o hotovém výrobku a vlivu jednotlivých směsí na jeho kvalitu.

## 7 ZKUŠEBNÍ SMĚSI

Pro praktickou část bakalářské práce byl vybrán jeden typ kaučukové směsi používané na bočnice plášťů pneumatik, který byl připraven ve čtyřech různých modifikacích.

Z důvodu utajení receptury směsí jsou uvedeny pouze hrubé charakteristiky přípravy zkoušených směsí.

Směs A je sériová, míchána dvoustupňově, ostatní směsi jsou její modifikace. Popis jednotlivých směsí je znázorněn v tabulce, kde jsou u každé směsi navíc uvedeny hodnoty viskozity Mooney.

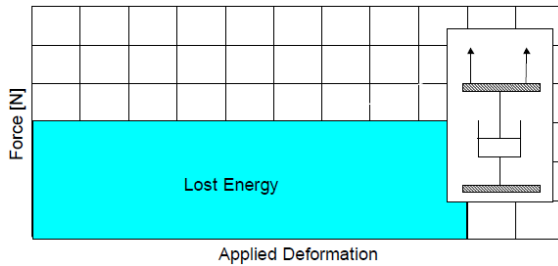
SMĚS	POPIS	MÍCHÁNÍ	MOONEY [ML]
Směs A	Sériová	M1 + FMF	43,4
Směs B	+ 3dsk RAE oleje	M1 + FMF + zkrácené míchání	48,4
Směs C	+ Peptizátor	M1 + FMF	40,8
Směs D	+ Peptizátor	M1 + R1 + FMF	34,7

Tab. 1 Specifikace jednotlivých směsí



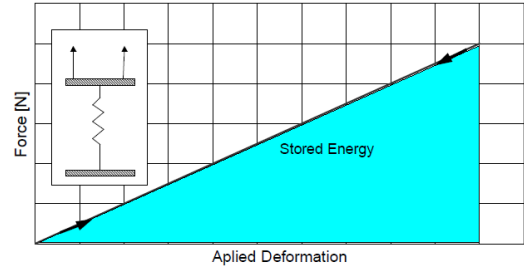
## 8 ZKUŠEBNÍ STROJE

Zkoušky kaučukových směsí provádíme ke zjištění, jak se bude směs chovat v dalším zpracovatelském kroku. Jedná se o viskoelastické materiály, to znamená, že mohou vykazovat jak viskózní, tak elastické chování.



*Obr. 19* Viskózní složka  $G''$

Energie se mění na teplo [23]



*Obr. 20* Elastická složka  $G'$

Energie se absorbuje [23]

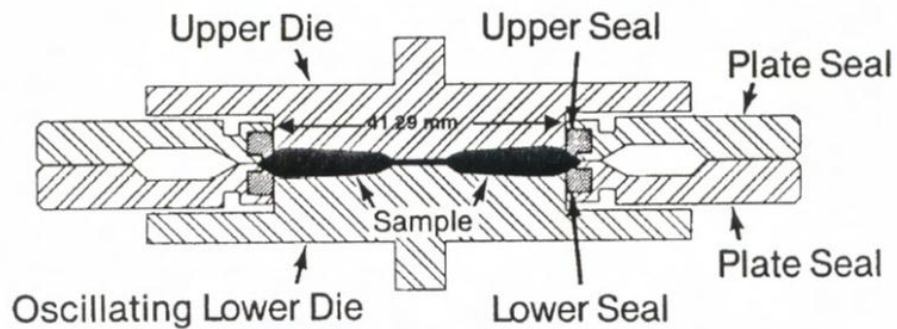
Všechny zkoušky a měření byly prováděny ve firmě Barum Continental s r.o. na přístrojích Alpha Technologies.

### 8.1 RPA 2000 (Rubber Process Analyzer)

Jedním z nejmodernějších přístrojů sloužících k měření dynamických vlastností polymerních materiálů je přístroj od společnosti Alpha Technologies oscilační reometr RPA 2000 (Rubber Process Analyzer).



*Obr. 21* Stroj RPA 2000 [24]



Obr. 22 Průřezový pohled na přístroj RPA 2000 [22]

### 8.1.1 Možnosti využití RPA 2000

Měření vstupních surovin:

- Dynamická viskozita
- Komplexní modul vs. Frekvence a úhel deformace

Měření nevulkanizovaných směsí:

- Kvalita míchacího procesu
- Disperze použitých plniv
- Zpracovatelnost

Měření vulkanizačních charakteristik:

- Isotermní vulkanizace
- Vulkanizační charakteristiky

Měření vlastností výsledných vulkanizátů:

- Tuhost
- Hysterezní ztráty

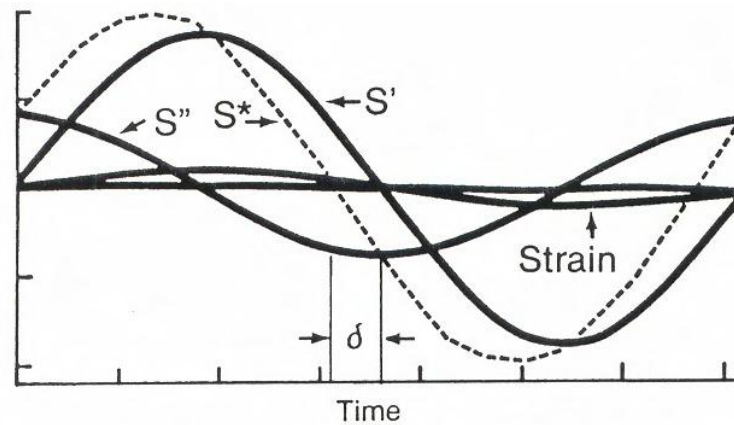
### 8.1.2 Rozsah měření RPA 2000

	✓ from 0.02 ° (0.3 %) to 90 ° (1255 %)
	✓ from 0.0015 Hz to 33.33 Hz
	✓ from 30 °C to 230 °C
	✓ from 0.01 min to 9999.99 min

Obr. 23 Rozsah měření na RPA 2000 [23]

### 8.1.3 Princip měření RPA 2000

RPA 2000 měří krouticí moment pomocí sinusové deformace vyvinuté na neztvrdlý vzorek v uzavřené a utěsněné komoře. [22]



Obr. 24 Závislost smykového napětí a smykové deformace na čase [22]

Kde  $S'$  - elastická složka krouticího momentu,

$S''$  - viskosní složka krouticího momentu,

$S^*$  - komplexní krouticí moment,

$\delta$  - fázový posun mezi  $S^*$  a napětím.

## 9 NAMĚŘENÉ HODNOTY

### 9.1 Hodnoty fyzikálně-mechanických zkoušek

Z fyzikálně-mechanických zkoušek byly provedeny tyto:

**Viskozita Mooney** je hodnota na křivce při teplotě 100°C odečtená po čtyřech minutách od spuštění rotace rotoru.

**Tvrdoost Shore A** je měření hloubky vniknutí zkušební hrotu vtlačovaného do materiálu za specifických podmínek.

**Pevnost v tahu** je zatížení potřebné k přetržení zkušební tělesa. Stanoví se ze zatížení při přetržení, vztaženého na původní průřez.

**Modul** je poměrné napětí, při kterém se dosáhne určitého předem zvoleného prodloužení pracovní části zkušební tělesa. Modul se stanoví podle jakosti zkoušeného materiálu při různých prodlouženích.

**Tažnost** je prodloužení při přetržení a je dána rozdílem délky pracovní části zkušební tělesa při přetržení k původní délce pracovní části.

**Odrážová pružnost** je definována jako poměr energie vrácené k energii dodané při rázu vyjádřená v procentech.

<b>Fyzikálně - mechanické zkoušky</b>							
	<b>Hustota</b> g/cm <sup>3</sup>	<b>Viskozita</b> <b>Mooney</b>	<b>Pevnost</b> (Mpa)	<b>Tažnost</b> (%)	<b>Modul</b> <b>300%</b> (Mpa)	<b>Tvrdoost</b> (Shore A)	<b>Odrážová</b> <b>pružnost</b> (%)
<b>Cíl</b>	1,058		12	520	5	50	52
<b>max Tol.</b>	1,068				7	55	57
<b>min Tol.</b>	1,048		8	440	3	45	47
<b>Směs A</b>	1,066	43,4	10,4	502,0	5,4	51,0	49,3
<b>Směs B</b>	1,068	48,4	11,1	508,0	5,6	52,7	49,6
<b>Směs C</b>	1,066	40,8	12,1	505,0	5,9	52,0	53,8
<b>Směs D</b>	1,070	34,7	13,4	592,3	4,7	48,9	52,8
<b>Minimum</b>	1,066	34,700	10,40	502,000	4,7	48,90	49,300
<b>Maximum</b>	1,070	48,400	13,40	592,300	5,9	52,70	53,800
<b>Průměr</b>	<b>1,068</b>	<b>41,825</b>	<b>11,75</b>	<b>526,825</b>	<b>5,4</b>	<b>51,15</b>	<b>51,375</b>
<b>Sm. Odch.</b>	0,002	5,702	1,303	43,719	0,51	1,654	2,263

Tab. 2 Hodnoty fyzikálně – mechanických zkoušek

## 9.2 Hodnoty $\tan \delta$ , $G'$ a $\eta$

### Ztrátový faktor $\tan \delta$

$\tan \delta$  se pohybuje v intervalu hodnot  $<0;1>$ , kde hodnota 0 znamená dokonale viskózní těleso a hodnota 1 představuje dokonale elastické těleso. Přičemž mezní hodnoty v praxi nenastávají.

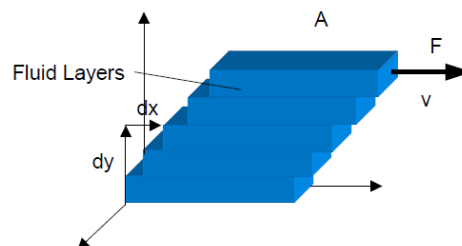
Měření  $\tan \delta$  probíhá tak, že je zkoušený vzorek nejprve zvlukanizován, poté se ochladí na teplotu  $60^\circ\text{C}$  nakonec je namáhán v proměnlivých deformacích od 0 do 100%. Vyhodnocuje se poměr viskózní a elastické složky krouticího momentu.

### Elastická složka smykového modulu $G'$

Reálná část smykového modulu, elastický člen charakterizující tu část energie, která je při cyklických deformacích vratně uložena v materiálu.

### Dynamická viskozita $\eta$

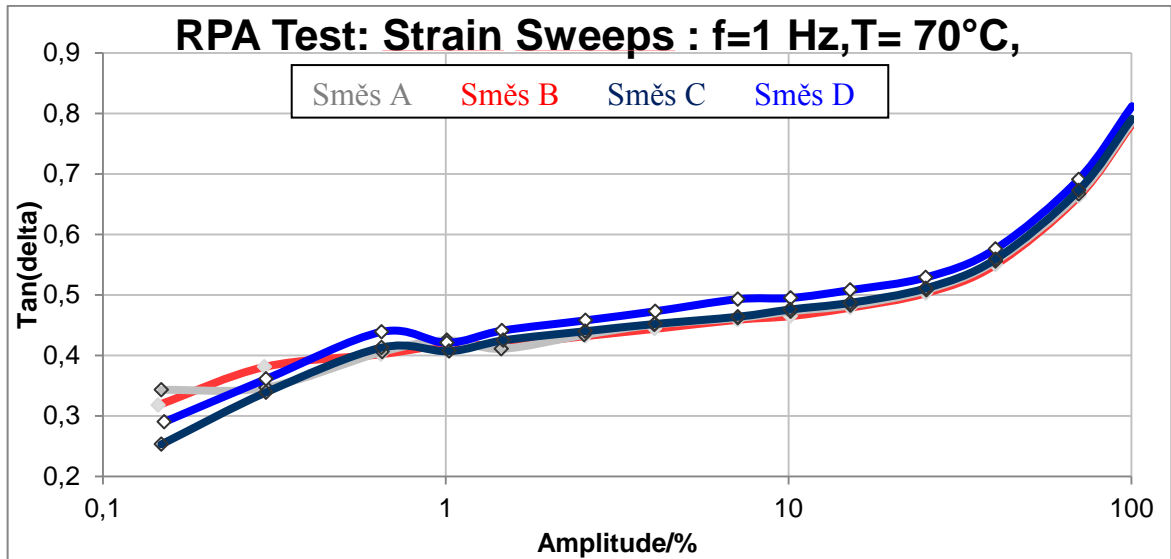
Tok materiálu v závislosti na změně frekvence smykové deformace.



Obr. 25 Dynamická viskozita

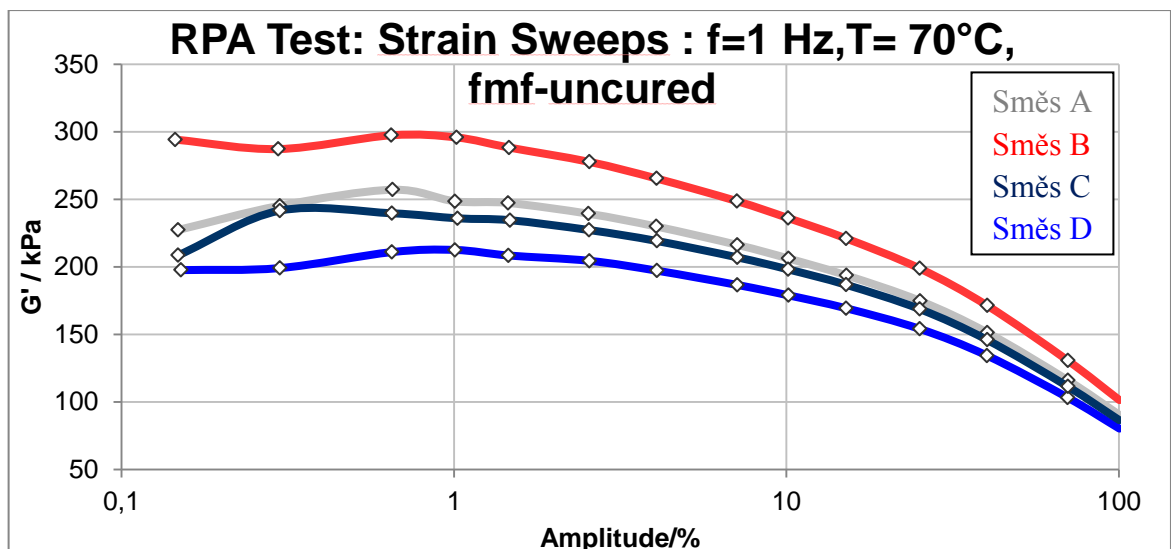
$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} - \text{dynamická viskozita}$$

Při vytlačování kaučukových směsí je nutnost udržet profil v určitých mezích. Platí zásada, že čím vyšší hodnoty  $\tan \delta$  a  $G'$  tím stabilnější profil.

Obr. 26 Průběh tan  $\delta$  před vytlačováním

Hodnoty tan  $\delta$  ukazují míru zastoupení elastické složky vůči viskózní složce v materiálu. Naměřené hodnoty v grafu jsou u finálních směsí před procesem vytlačování. Z grafu je zřejmé, že průběh tan  $\delta$  je u všech směsí velmi podobný. Nepatrně vyšší hodnoty jsou naměřeny u směsi D. K žádným výraznějším rozdílům však nedochází, to znamená, že průběh tan  $\delta$  nebude mít vysokou vypovídací hodnotu.

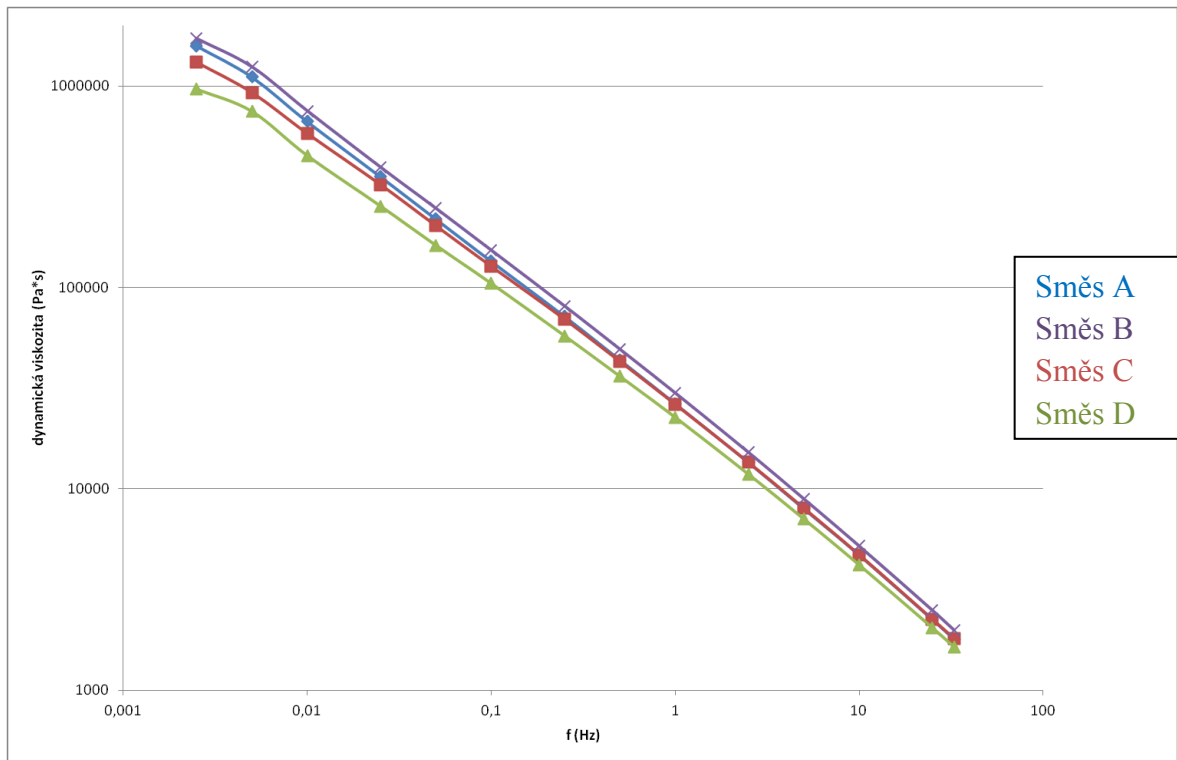
Mnohem větší rozdíl je patrný u elastické složky smykového modulu  $G'$  v následujícím grafu.

Obr. 27 Smykový modul  $G'$  před vytlačováním

Při pohledu na graf je zřejmé, že hodnoty  $G'$  nám řeknou mnohem víc o vliv jednotlivých směsí na proces vytlačování.

Směs B má v tomto grafu nejvyšší hodnoty  $G'$ , to znamená, že proces vytlačování by měl být u této směsi nejstabilnější. Naopak nejméně stabilní proces se předpokládá u směsi D, která nabývá nejmenších hodnot  $G'$ .

Tento předpoklad nám potvrzuje i graf znázorňující dynamickou viskozitu.



Obr. 28 Průběh dynamické viskozity

### 9.3 Procesní data z průběhu vytlačování

Vytlačování probíhalo na vytlačovací lince na výrobu bočnic plášťů. Pro tento případ byla zhotovena asymetrická šablona z důvodu pýchování materiálu více na jednu stranu vlivem otáčení šneku na tuto stranu.

Proces vytlačování ovlivňuje řada faktorů, které mohou mít vliv na jeho průběh. Mezi hlavní faktory ovlivňující vytlačovací proces u různých směsí patří teplota, tlak a rychlost vytlačování.

V tabulce jsou znázorněny procesní data z průběhu vytlačování u jednotlivých směsí. Hodnoty jsou uvedeny v takové rozsahu, ve kterém se při vytlačování pohybovaly.

Parametry vytlačovacího procesu				
Parametr	Směs A	Směs B	Směs C	Směs D
Otáčky bočnice [ot/min]	40,6 - 41,3	40,4 - 41	39,1 - 40,9	39,1 - 41
Otáčky patky [ot/min]	15,6 - 16,2	15,1 - 15,9	15,4 - 17	14,5 - 15,9
Rychlost linky [m/min]	9,9 - 10	9,9 - 10	9,9 - 10,3	9,9 - 10
Úseková hmotnost OS [g]	1171 - 1296	1153 - 1298	1139 - 1296	1129 - 1298
Úseková hmotnost DS [g]	1109 - 1245	1102 - 1257	1139 - 1301	1078 - 1218
Teplota kazety 1 [°C]	104 - 111	106 - 112	104 - 110	109 - 110
Teplota kazety 2 [°C]	109 - 111	102 - 108	109 - 111	109 - 112
Teplota směsi bočnice [°C]	94 - 96	95 - 98	92 - 94	91 - 93
Teplota pláště bočnice [°C]	79 - 80	79 - 81	79 - 80	79 - 80
Teplota šneku bočnice [°C]	64 - 65	64 - 65	63 - 66	64 - 65
Teplota směsi patka [°C]	89 - 92	88 - 92	89 - 93	88 - 92
Teplota pláště patka [°C]	79 - 80	79 - 80	79 - 80	79 - 80
Teplota šneku patka [°C]	64 - 65	64 - 65	64 - 65	64 - 65
Tlak na vstupu bočnice [kPa]	42 - 56	42 - 59	30 - 56	27 - 57
Tlak uprostřed bočnice [kPa]	63 - 68	67 - 72	57 - 65	54 - 62
Tlak v hlavě bočnice [kPa]	80 - 83	85 - 87	75 - 78	72 - 75
Tlak na vstupu patka [kPa]	49 - 56	47 - 57	47 - 55	44 - 54
Tlak uprostřed patka [kPa]	84 - 90	82 - 91	82 - 89	80 - 92
Tlak v hlavě patka [kPa]	110 - 118	108 - 117	106 - 115	107 - 120
Teplota hlavy horní [°C]	89 - 90	89 - 90	89 - 90	89 - 90
Teplota hlavy spodní [°C]	89 - 90	89 - 90	89 - 90	89 - 90

Tab. 3 Rozsahy procesních dat

Abychom mohli posoudit nakolik je proces stabilní u různých směsí, museli jsme pro hodnocení vybrat parametry, které mají vysokou vypovídací hodnotu. Proto byly vybrány tyto parametry – tlak uprostřed bočnice, úsekové hmotnosti a jejich asymetrie.



## 9.4 Hodnoty profilů

Dalšími parametry vypovídajícími o vlivu jednotlivých směsí jsou parametry profilu. Profily byly snímány bezprostředně po vytlačování v určitých časových úsecích.

Hodnoty profilů po vytlačování jsou uvedeny v následujících tabulkách. Každá tabulka ukazuje hodnoty profilů jednotlivých směsí. Jsou zde uvedeny tyto hodnoty: plocha levé a pravé bočnice, šířka levé a pravé bočnice, tloušťka bočnice a tloušťka patky. Dále je zde uvedena asymetrie (rozdíl levé a pravé bočnice) plochy a asymetrie šířky.

	Strana bočnice	Plocha [mm <sup>2</sup> ]	Šířka [mm]	Tloušťka bočnice [mm]	Tloušťka patky [mm]	Asymetrie plochy	Asymetrie šířky
1	L	1120,2	209,2	6,5	6,5	64,9	0,8
	R	1055,3	208,4	6,2	5,9		
2	L	1136,4	209,6	6,6	6,5	85,7	1,6
	R	1050,7	208	6,1	5,9		
3	L	1139,9	209,6	6,7	6,5	96,9	1,8
	R	1043	207,8	6,1	6		
4	L	1113,2	209,6	6,4	6,5	56,5	1,2
	R	1056,7	208,4	6,1	6		
5	L	1112	208,8	6,4	6,5	60,7	0,6
	R	1051,3	208,2	6,1	5,9		
6	L	1106,4	208,4	6,4	6,5	57,7	0,4
	R	1048,7	208	6,1	5,9		
7	L	1115,8	209,4	6,4	6,6	67,4	1,4
	R	1048,4	208	6	5,9		
8	L	1126,5	210	6,5	6,5	71	1,4
	R	1055,5	208,6	6,1	5,9		
9	L	1126,5	210	6,5	6,5	71	1,4
	R	1055,5	208,6	6,1	5,9		
10	L	1144,9	210	6,6	6,5	76,9	1,2
	R	1068	208,8	6,2	5,8		
11	L	1117,9	209,6	6,4	6,5	68,2	1,4
	R	1049,7	208,2	6	5,9		

Tab. 4 Hodnoty profilů při vytlačování – Směs A

	Strana bočnice	Plocha [mm <sup>2</sup> ]	Šířka [mm]	Tloušťka bočnice [mm]	Tloušťka patky [mm]	Asymetrie plochy	Asymetrie šířky
1	L	1112,3	210,4	6,4	6,4	54,2	0,0
	R	1058,1	210,4	6,2	5,8		
2	L	1116,8	210	6,4	6,5	57,5	0,0
	R	1059,3	210	6,1	5,9		
3	L	1114,1	209,6	6,4	6,5	65,8	0,0
	R	1048,3	209,6	6	5,9		
4	L	1117,3	210	6,4	6,5	62,1	0,0
	R	1055,2	210	6,1	5,9		
5	L	1111,5	210	6,4	6,5	62,4	0,0
	R	1049,1	210	6	5,8		
6	L	1107,9	210	6,3	6,5	55,1	0,4
	R	1052,8	209,6	6	5,9		
7	L	1109,7	209,6	6,4	6,5	60,5	0,2
	R	1049,2	209,4	6	5,9		
8	L	1109,9	210	6,4	6,5	56,9	0,4
	R	1053	209,6	6	5,9		
9	L	1102,6	210	6,3	6,5	55,8	0,4
	R	1046,8	209,6	6	5,9		
10	L	1102	209,6	6,4	6,5	49,0	0,0
	R	1053	209,6	6,1	5,8		
11	L	1116,9	210,4	6,3	6,5	61,3	0,4
	R	1055,6	210	6	5,9		

Tab. 5 Hodnoty profilů při vytlačování – Směs B

	Strana bočnice	Plocha [mm <sup>2</sup> ]	Šířka [mm]	Tloušťka bočnice [mm]	Tloušťka patky [mm]	Asymetrie plochy	Asymetrie šířky
1	L	1057,3	211,2	6,2	6,2	-16,1	0,6
	R	1073,4	210,6	6	6,2		
2	L	1037,3	211,4	6	6	-38,0	0,6
	R	1075,3	210,8	6,1	6,1		
3	L	1046	210,8	6	6,2	-13,8	0,4
	R	1059,8	210,4	6	6,2		
4	L	1058,5	211,2	6,2	6	-11,6	0,8
	R	1070,1	210,4	6	6,2		
5	L	1051	211,2	6	6,3	-20,0	0,0
	R	1071	211,2	5,9	6,4		
6	L	1046,6	211	6	6,3	-18,2	0,2
	R	1064,8	210,8	5,9	6,4		
7	L	1053,3	211,4	6	6,3	-16,3	0,6
	R	1069,6	210,8	6	6,3		
8	L	1053,6	211,2	6	6,3	-22,2	0,4
	R	1075,8	210,8	6,1	6,4		
9	L	1039,2	211,2	5,9	6,3	-30,6	-0,4
	R	1069,8	211,6	5,9	6,4		
10	L	1034,7	210,4	5,9	6,3	-23,2	0,0
	R	1057,9	210,4	5,9	6,3		
11	L	1043,8	210,6	6	6,3	-9,6	0,6
	R	1053,4	210	5,9	6,3		

Tab. 6 Hodnoty profilů při vytlačování – Směs C

	Strana bočnice	Plocha [mm <sup>2</sup> ]	Šířka [mm]	Tloušťka bočnice [mm]	Tloušťka patky [mm]	Asymetrie plochy	Asymetrie šířky
1	L	1013,1	211,2	6	5,8	28,7	2,4
	R	984,4	208,8	5,9	5,5		
2	L	1015,7	211	6	5,8	30,0	1,8
	R	985,7	209,2	5,9	5,6		
3	L	1014,1	210,8	6,1	5,8	27,0	1,6
	R	987,1	209,2	5,9	5,5		
4	L	1021,2	211,2	6,1	5,8	26,1	2,4
	R	995,1	208,8	6	5,4		
5	L	1003,3	210,4	6	5,7	22,9	2,4
	R	980,4	208	5,8	5,4		
6	L	1010	210,8	6	5,7	7,4	1,2
	R	1002,6	209,6	6	5,4		
7	L	1019,9	211,4	6,1	5,8	17,6	1,4
	R	1002,3	210	6	5,4		
8	L	1004,5	210,8	6	5,8	4,3	1,4
	R	1000,2	209,4	6	5,5		
9	L	1012	210,4	6	5,8	32,5	1,6
	R	979,5	208,8	5,8	5,5		
10	L	1018,5	211,2	6,1	5,8	31,4	2,4
	R	987,1	208,8	5,9	5,4		
11	L	1021	211,2	6,2	5,8	21,5	1,8
	R	999,5	209,4	6	5,5		

Tab. 7 Hodnoty profilů při vytlačování – Směs D

K hodnocení profilů byly vybrány parametry: plocha pravé a levé bočnice a jejich asymetrie.

## 10 VÝSLEDKY A DISKUSE

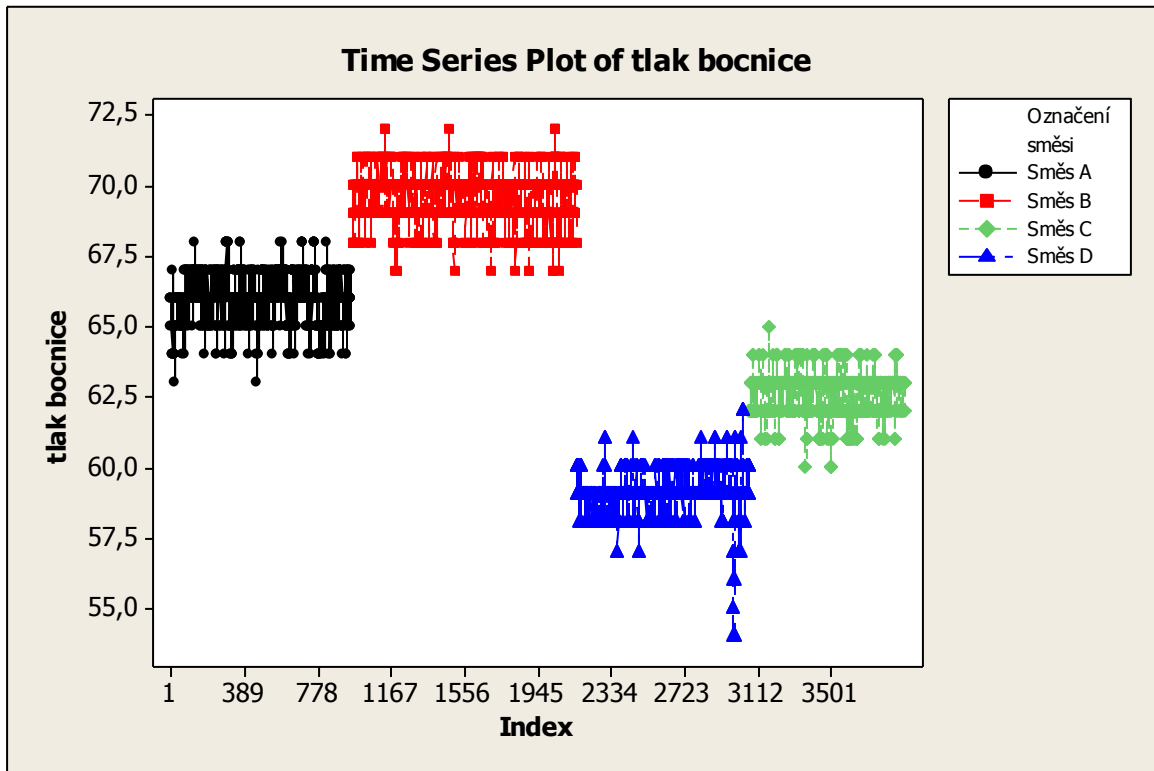
Pro praktickou část byly připraveny čtyři modifikace kaučukové směsi, na kterých bylo provedeno měření základních fyzikálně-mechanických vlastností, pro bližší specifikaci jednotlivých směsí.

Dynamické vlastnosti byly měřeny na stroji RPA 2000 a byly vyhodnoceny průběhy ztrátového faktoru  $\tan \delta$ , elastické složky smykového modulu  $G'$  a dynamické viskozity  $\eta$ . Kde zejména  $G'$  vykazovala největší rozdíly u jednotlivých směsí. Měření se provádělo jak u základových, tak i finálních směsí. Pro hodnocení vlivu na stabilitu vytlačování však postačily pouze průběhy u finálních směsí před vytlačováním.

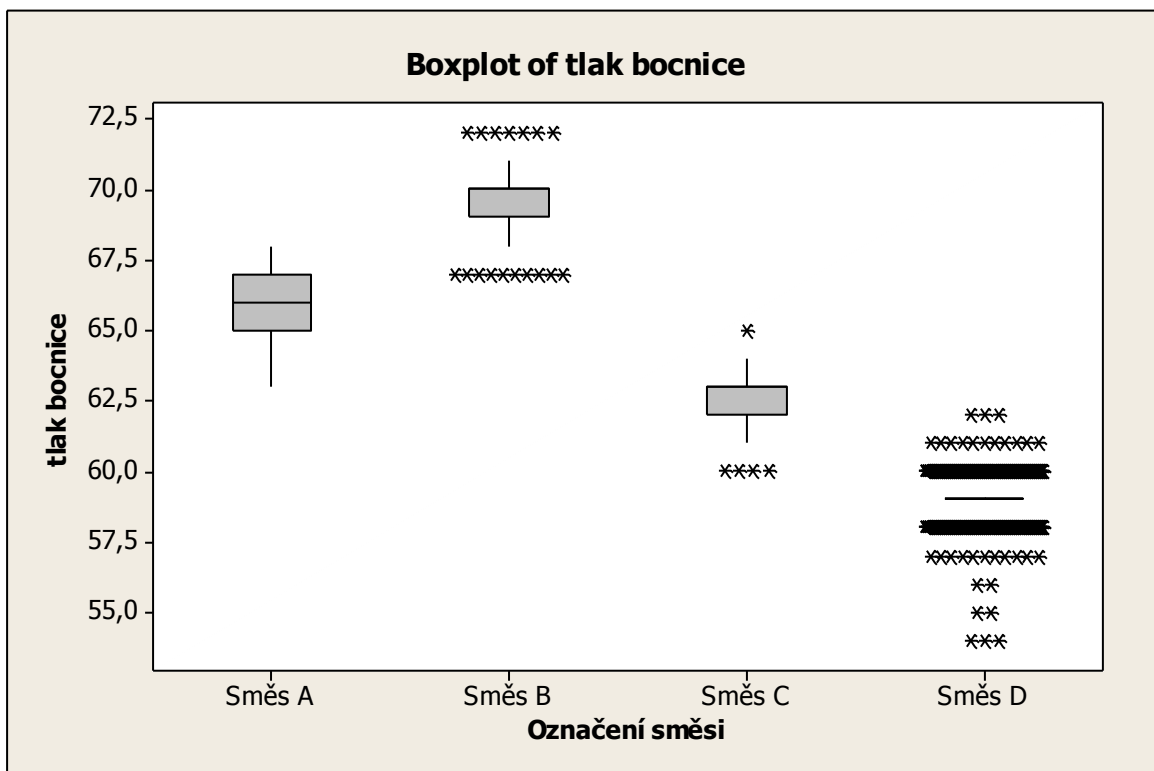
Dalším krokem bylo vyhodnotit procesní data samotného vytlačování. Směrodatné byly zejména úsekové hmotnosti a tlaky bočnice. U profilů byly nejdůležitější pravá a levá plocha bočnice a jejich asymetrie.

Procesní data a profily byly statisticky vyhodnoceny v programu Minitab. Zatímco procesní data nevykazovala normální rozdělení, u profilů bylo dosaženo normálního rozdělení.

### 10.1 Vyhodnocení procesních dat



Obr. 29 Průběh tlaku bočnice



Obr. 30 Krabicový diagram tlaku bočnice

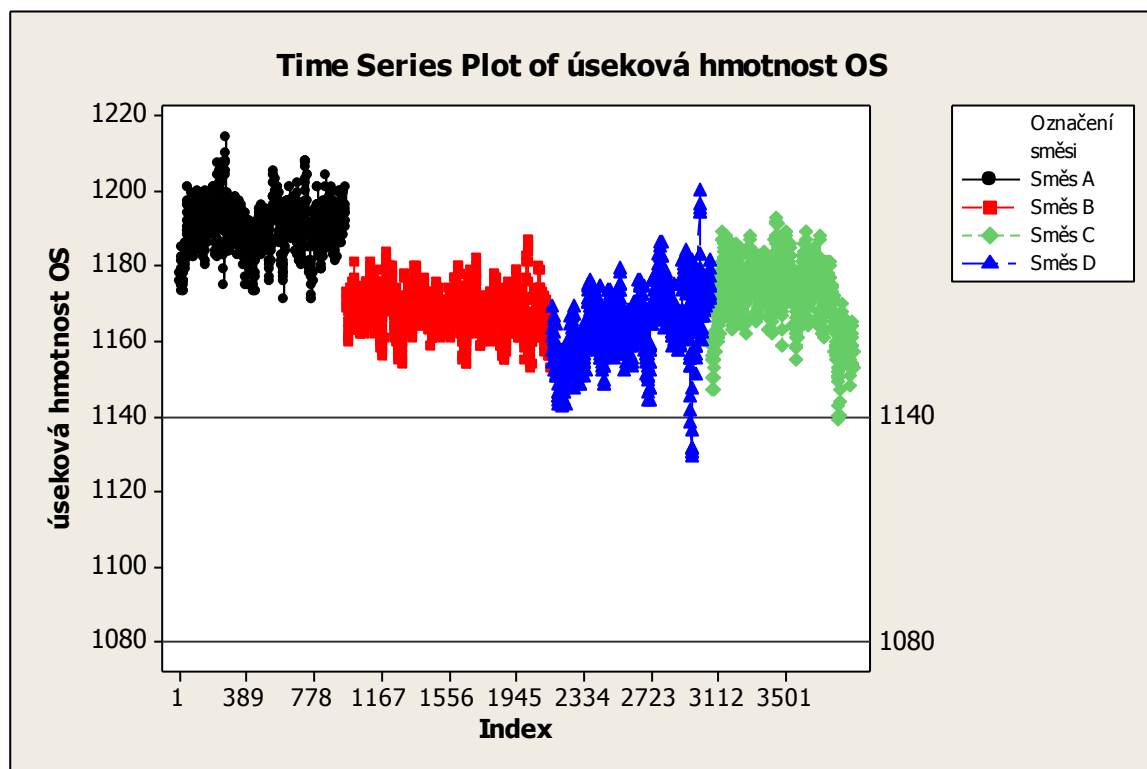
Prvním vyhodnocovaným parametrem je tlak bočnice, který má u různých směsí různé hodnoty.

V grafu je znázorněn časový průběh tlaku bočnice. Na první pohled je zřejmé, že nejméně stabilní průběh tlaku se pohyboval u směsi D. Ostatní směsi mají průběh tlaku podobný. Jen každá směs se pohybuje v jiném rozsahu hodnot. Největší rozdíl je u směsi B, kde hodnoty tlaku se pohybují v nejvyšších hodnotách a naopak u směsi D jsou hodnoty tlaku nejnižší.

Krabicový graf nám potvrzuje výsledky z grafu předešlého. Jsou zde uvedeny rozsahy tlaků u jednotlivých směsí. Nejhůře dopadla směs D, v tomto případě nejsou hodnoty tlaku rovnoměrně rozloženy, ale je zde spousta hodnot, které jsou odlehlé.

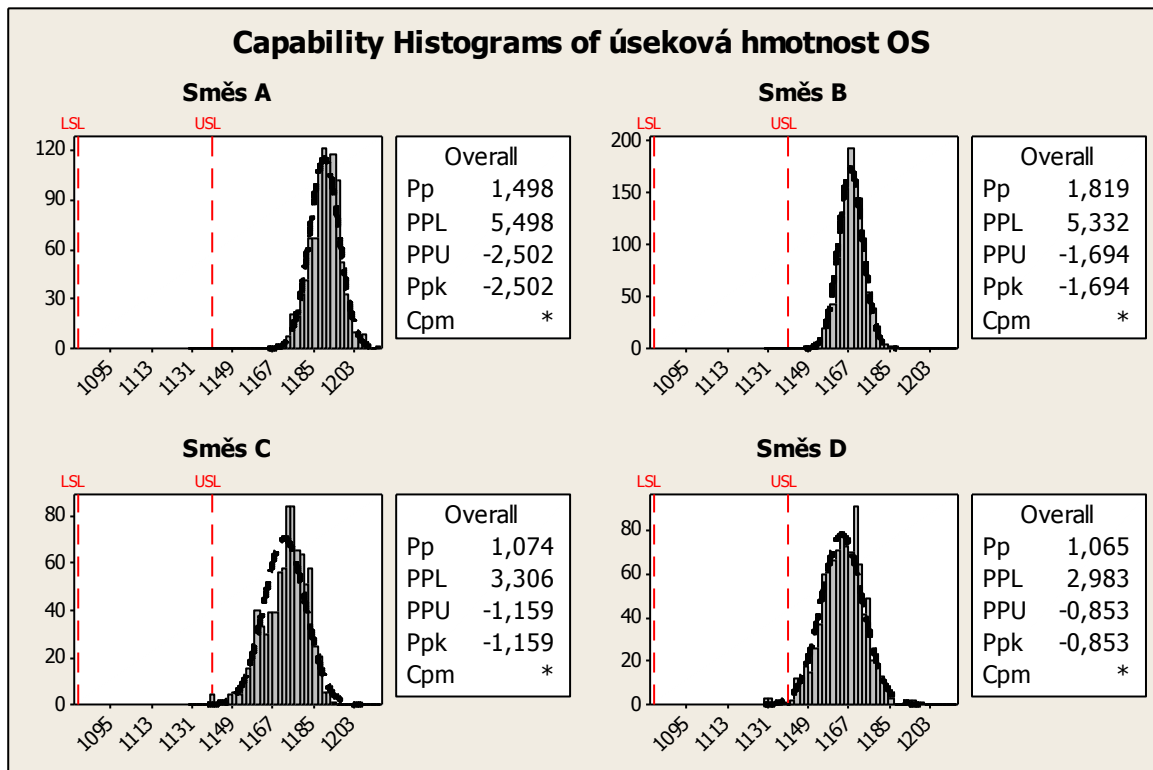
Nejlépe dopadly směsi B a C, jejichž hodnoty leží v úzkém rozsahu, jen několik málo hodnot je odlehlých.

Dalším vyhodnocovaným parametrem je úseková hmotnost bočnice, jejíž hodnoty by se měly pohybovat podle předpisu v rozmezí od 1080 gramů do 1140 gramů.



Obr. 31 Průběh úsekové hmotnosti OS

Hodnoty všech měřených směsí se pohybují mimo rozmezí, které je dáno technologickým předpisem. Směrodatné je, ale jak jednotlivé směsi kolísají v průběhu vytlačování. Opět je vidět, že směs B má nejstabilnější průběh úsekové hmotnosti, kdežto směs D je nejméně stabilní.



Obr. 32 Histogram úsekové hmotnosti OS

Způsobilost procesu nám vypovídá o nastavení procesu do takového stavu, že může trvale poskytovat produkty v požadované kvalitě. V Minitabu lze provést hodnocení způsobilosti pomocí histogramu. Histogram zobrazuje četnost a rozdělení zjištěných dat pro grafickou analýzu výrobní stability, což pomáhá zjistit vyváženost procesu a četnosti odchylek.

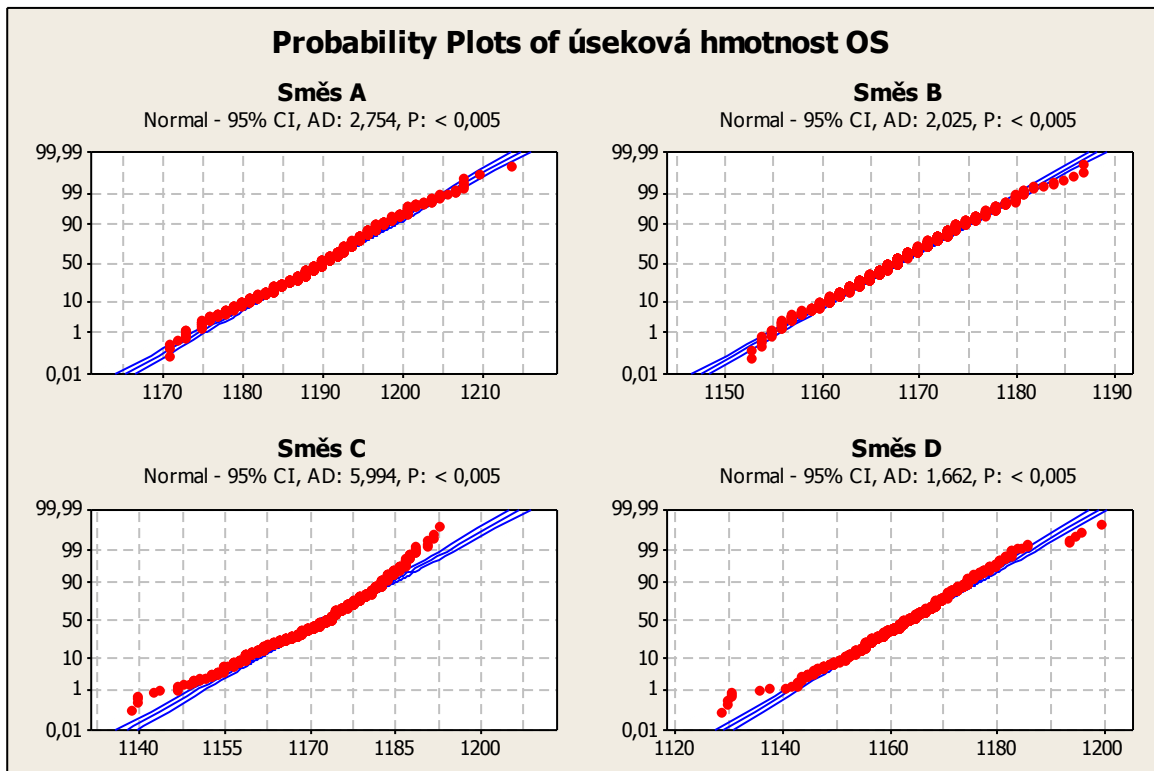
Within – je pro celkovou směrodatnou odchylku.

Overall – je pro odchylku mezi skupinami hodnot po sobě jdoucích.

Pro vyhodnocení histogramů bylo použito pouze zobrazení Overall.

V histogramu jsou dále vypsány koeficienty způsobilosti a výkonnosti Pp a PPL. Informace o procesu je vyjádřena číselnou hodnotou a platí, že čím vyšší hodnota indexu způsobilosti, tím je proces lépe způsobilý.

Podle indexů způsobilosti zobrazených v histogramu je nejvíce způsobilý proces u směsi A a B, naopak nejméně způsobilý je u směsi C a D.

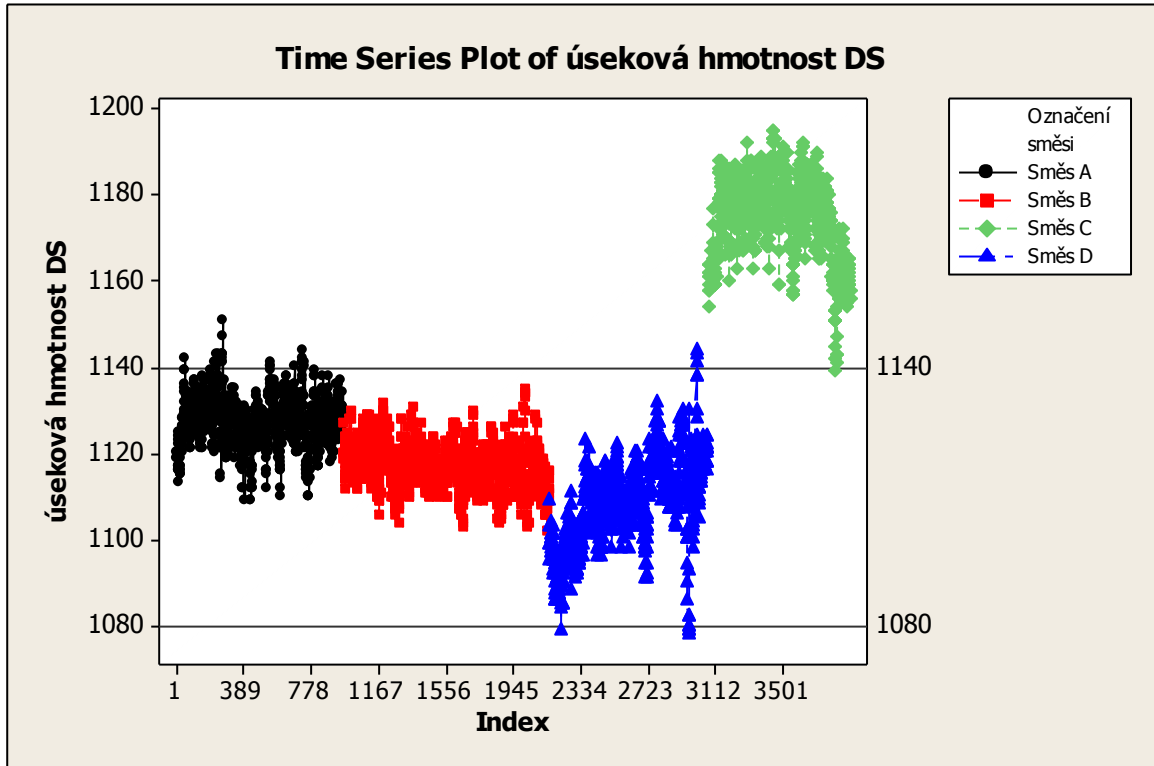


*Obr. 33* Test normality úsekové hmotnosti OS

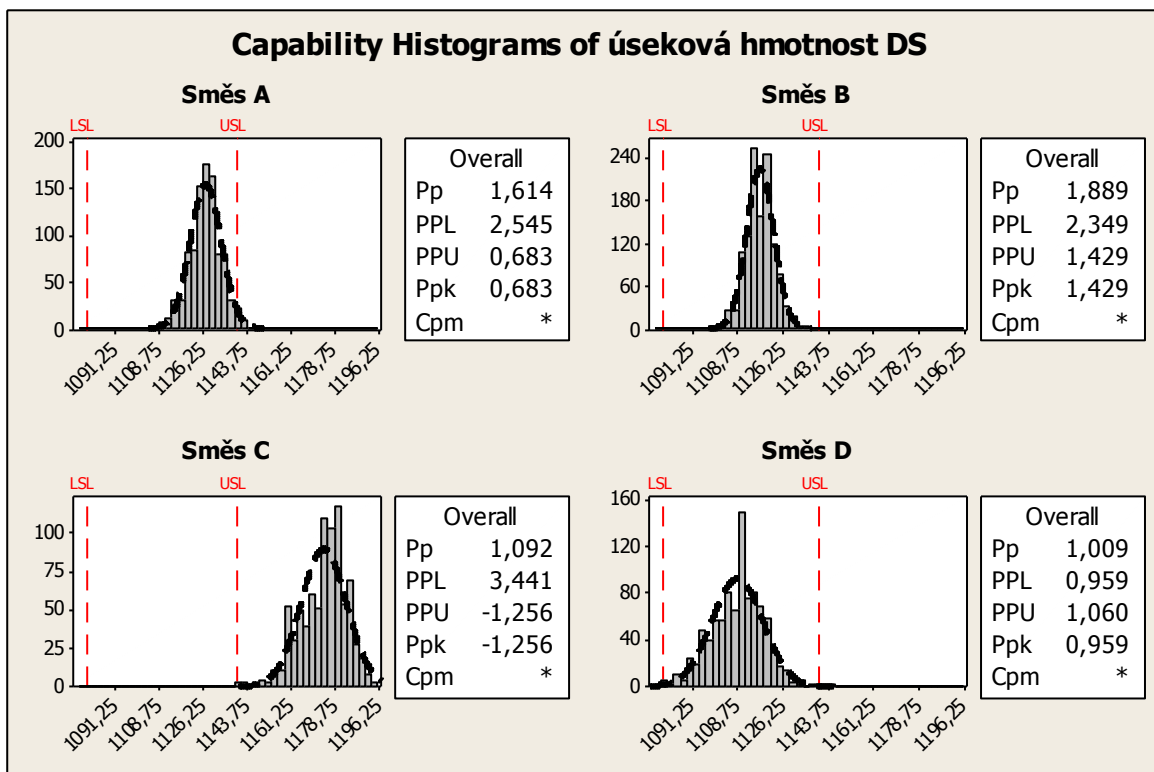
Graf ukazuje, že se nejedná o normální rozdělení. P – hodnota je ve všech případech menší než 0,005.

Průběh úsekové hmotnosti DS znázorněném na dalším grafu je obdobný jako průběh úsekové hmotnosti OS s tím rozdílem, že naměřené hodnoty se kromě směsi C pohybují v rozsahu hodnot daného technologickým předpisem. Stejně jako v předchozím případě se směs B chová nejstabilněji, naproti tomu směs D je nejméně stabilní.



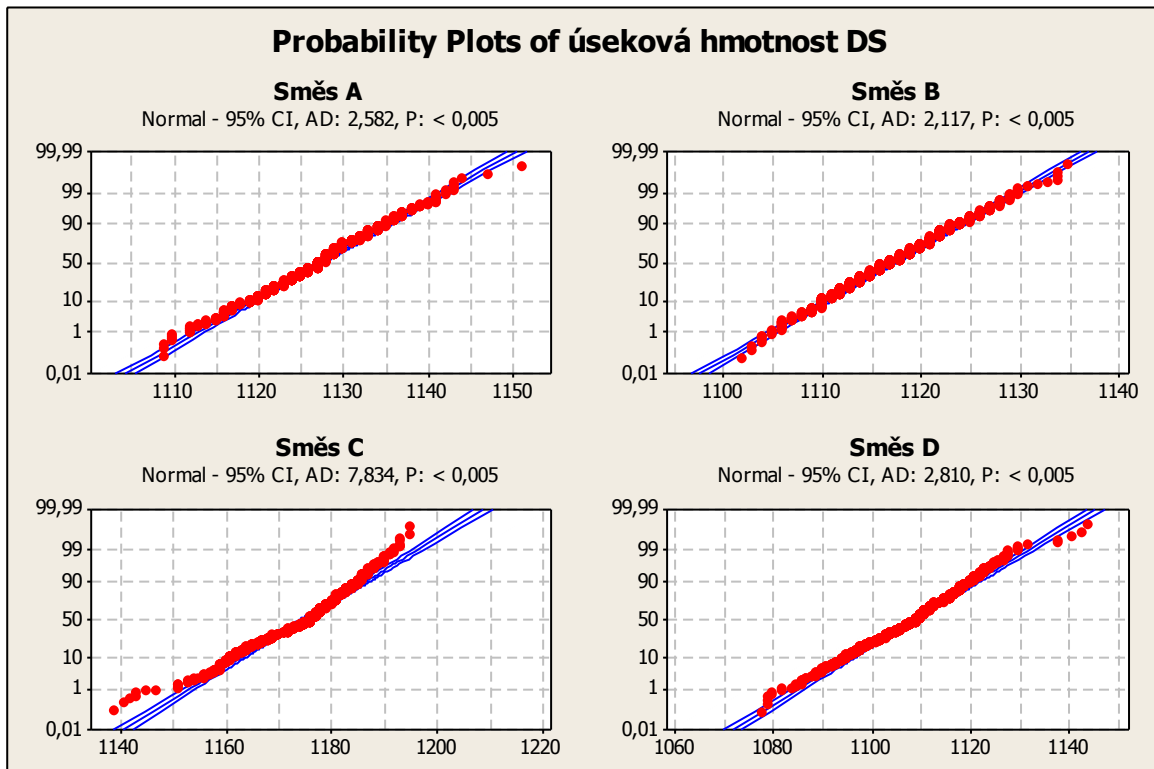


Obr. 34 Průběh úsekové hmotnosti DS



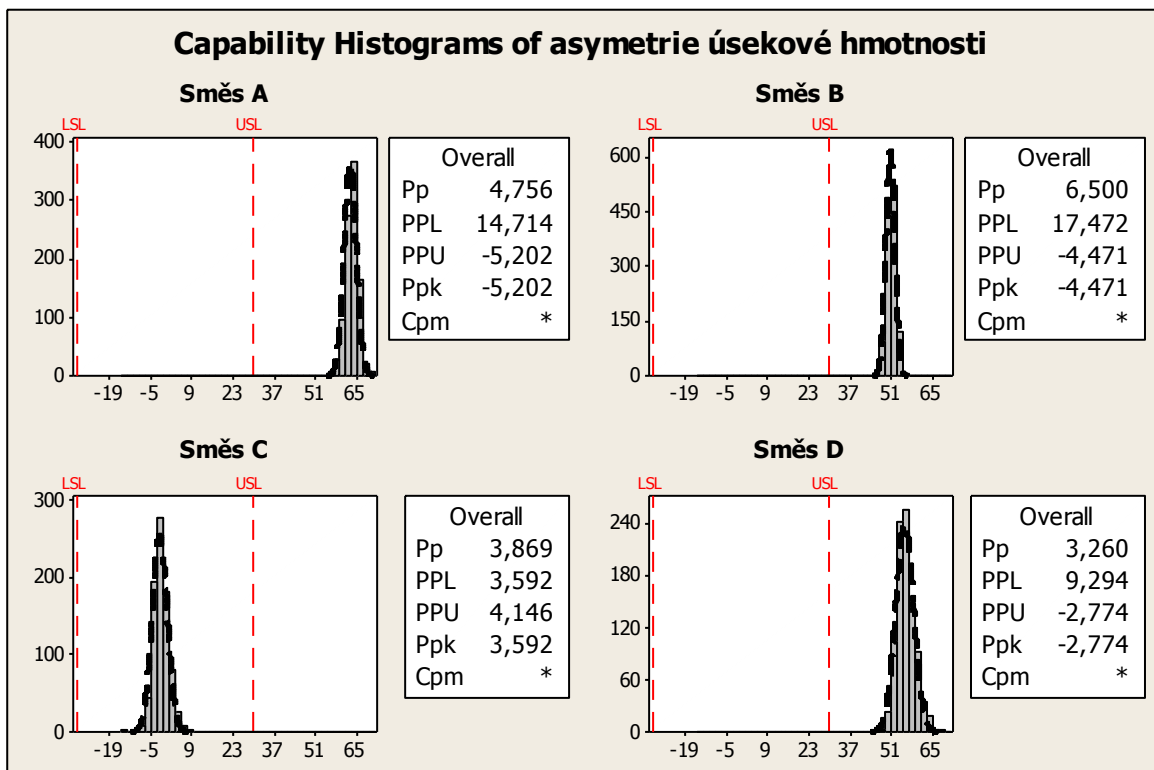
Obr. 35 Histogram úsekové hmotnosti DS

Z indexů způsobilosti zobrazených v histogramu pro úsekovou hmotnost DS se opět potvrzuje, že nejvíce způsobilý je proces u směsi A a B, nejméně pak u směsi C a D.

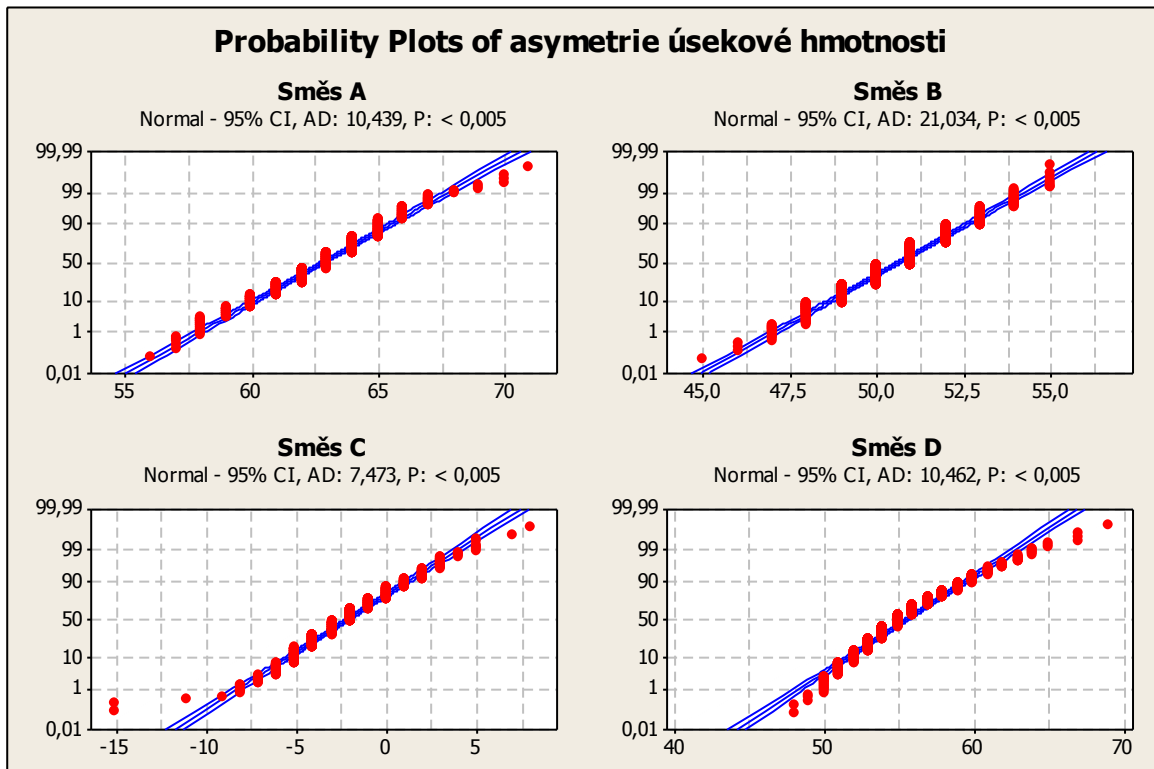


Obr. 36 Test normality úsekové hmotnosti DS

Asymetrie úsekové hmotnosti udává rozdíl mezi úsekovou hmotností OS a úsekovou hmotností DS.



Obr. 37 Histogram asymetrie úsekové hmotnosti

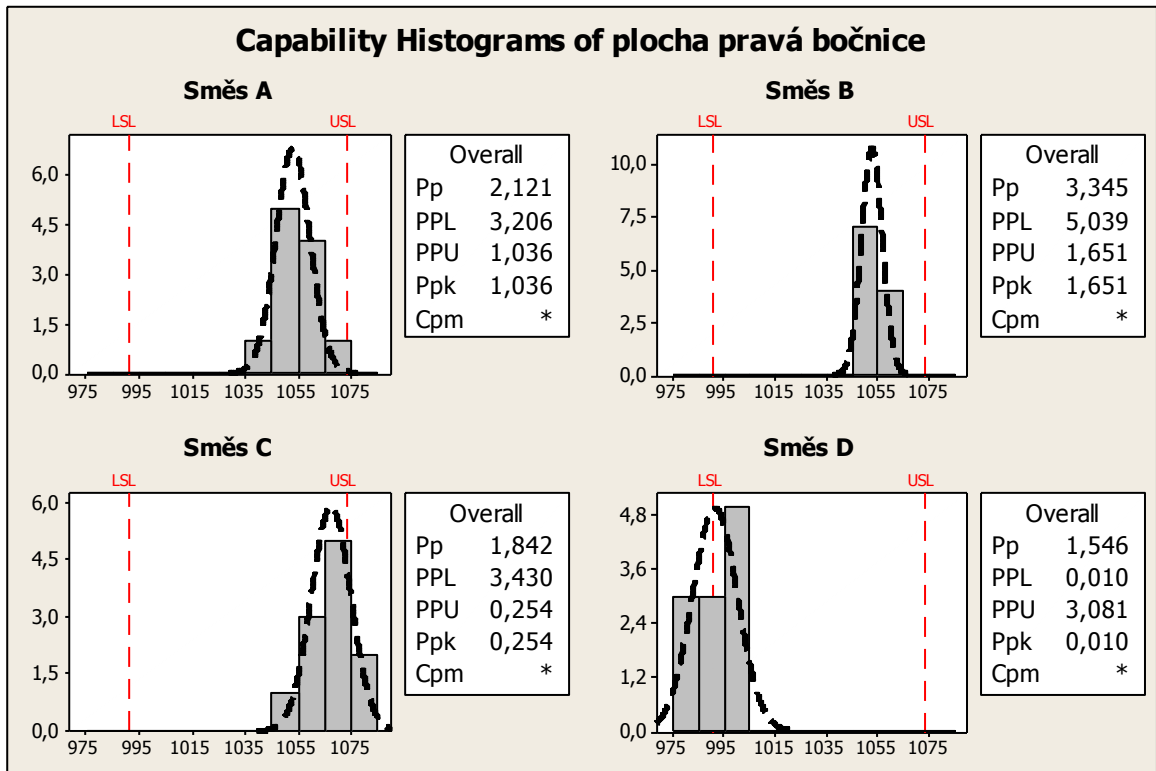


Obr. 38 Test normality asymetrie úsekové hmotnosti

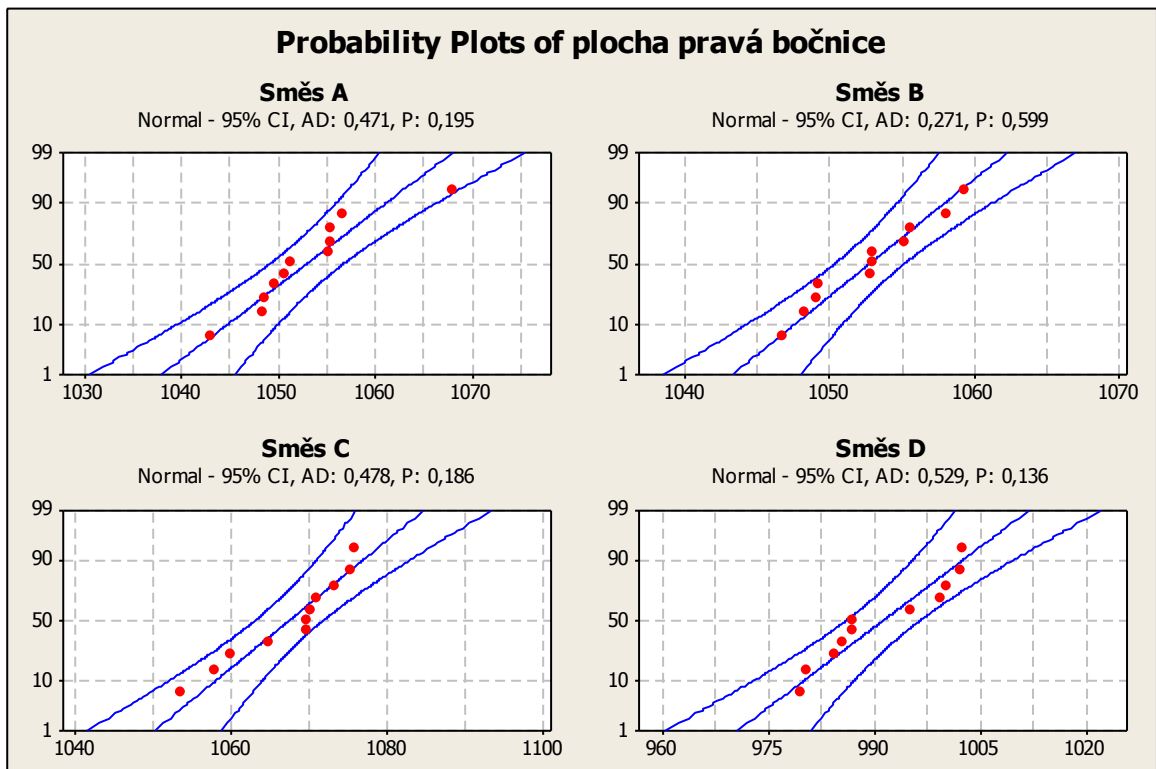
P – hodnoty ukazují, že ani v jednom případě nebylo dosaženo normálního rozdělení.

Prakticky všechny hodnocené parametry ukazují, že nejlepšími výsledky v průběhu vytlačování dosahovala směs B, která měla zvláště u úsekových hmotností nejmenší stupeň variability. Poměrně dobré výsledky vykazovala i směs A, která se ukazovala jako poměrně stabilní. Naopak směs D měla nejvyšší variabilitu a ve všech měřených aspektech dopadla nejhůře.

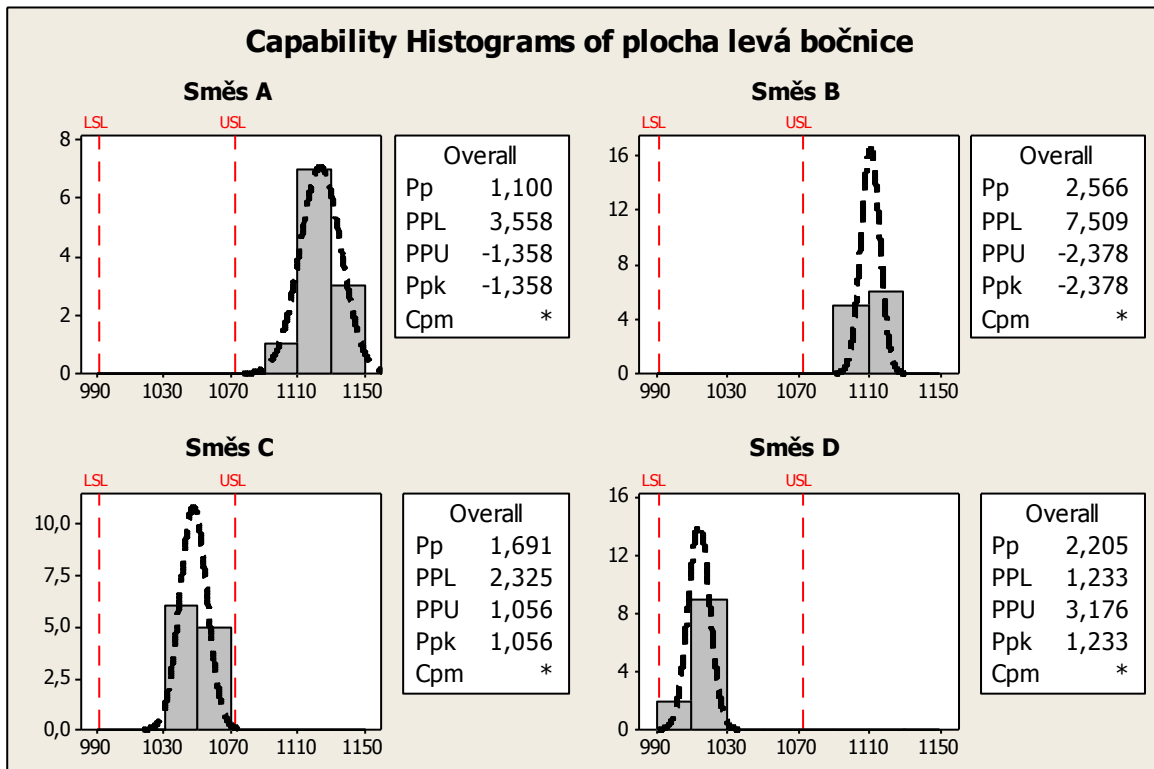
### 10.2 Vyhodnocení profilů



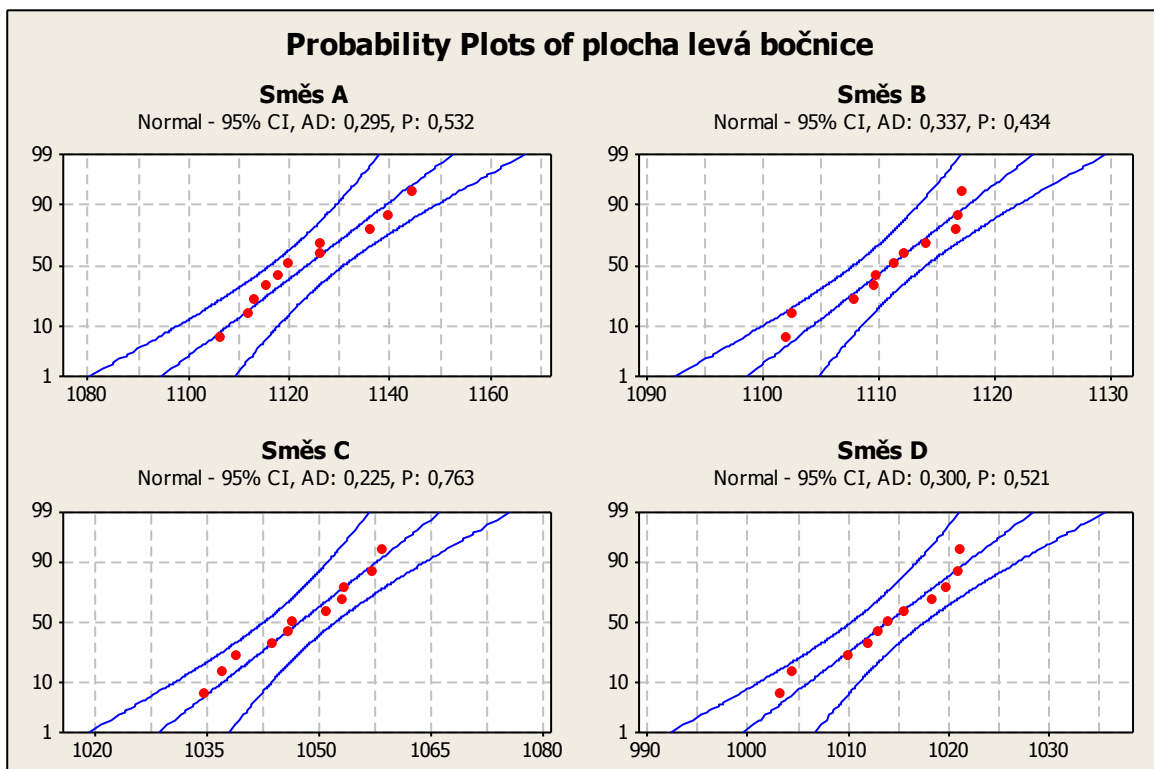
Obr. 39 Histogram plocha pravé bočnice



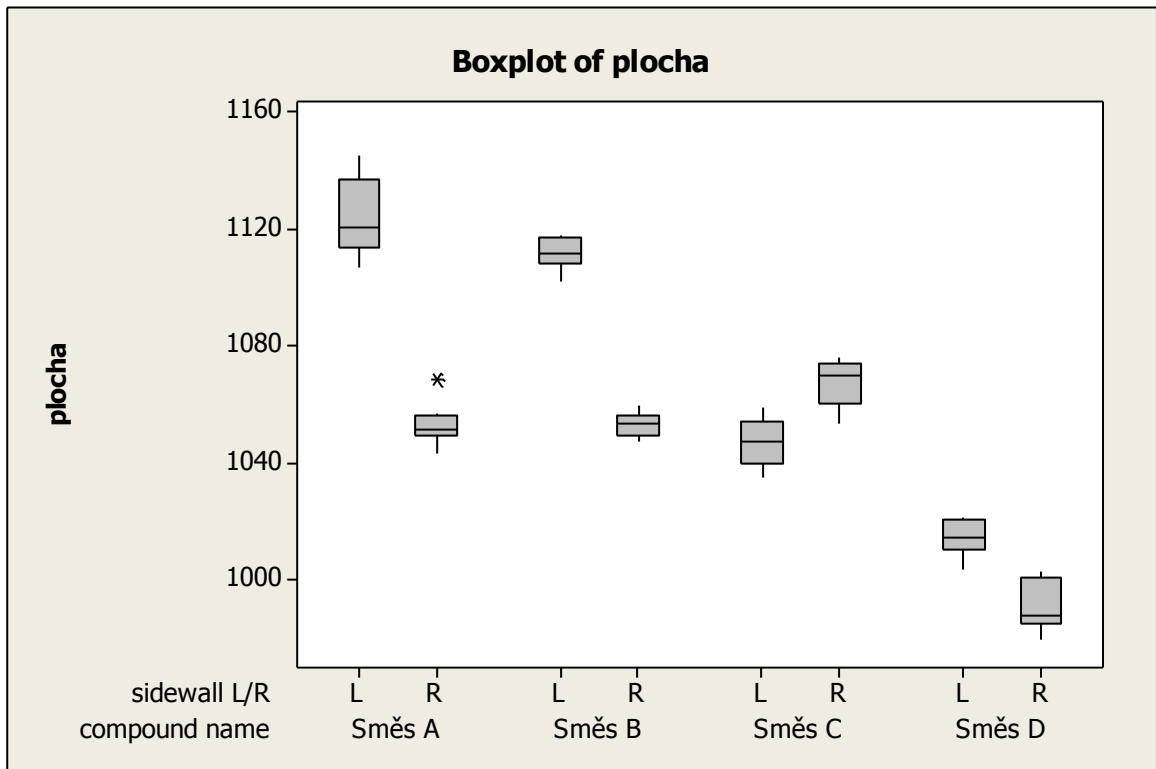
Obr. 40 Test normality plochy pravé bočnice



Obr. 41 Histogram plocha levé bočnice



Obr. 42 Test normality plochy levé bočnice

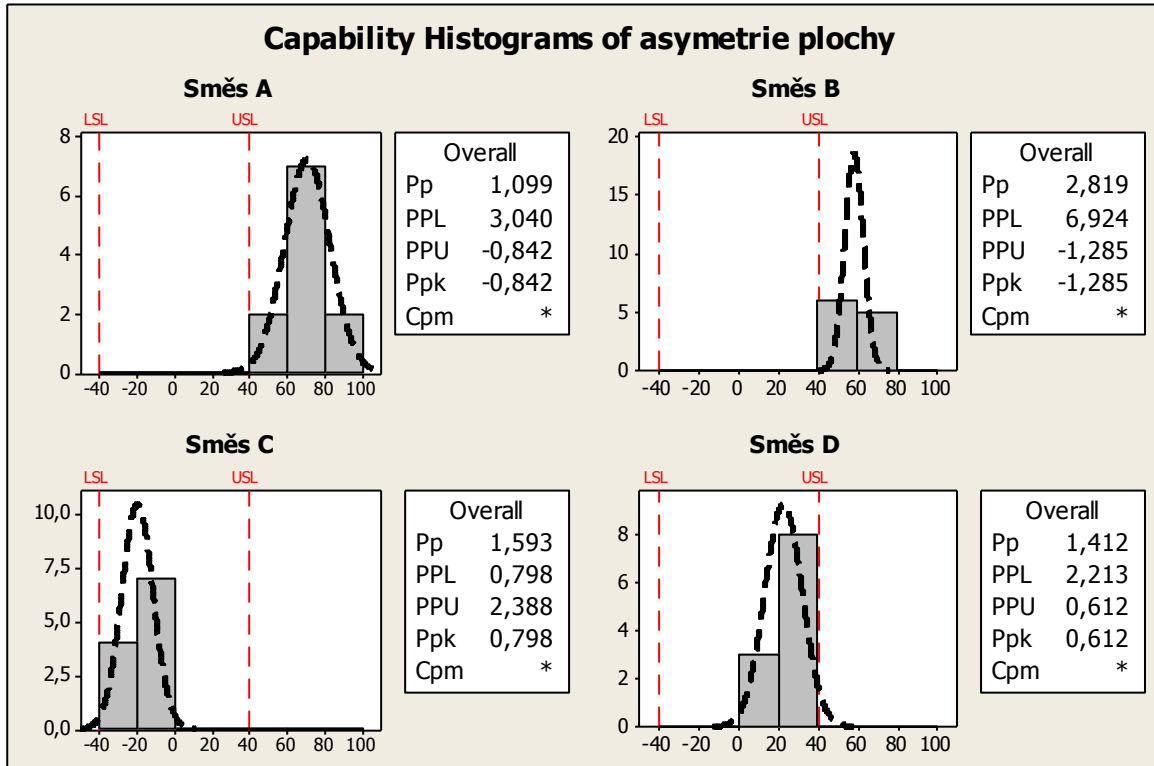


Obr. 43 Krabicový diagram levé a pravé plochy

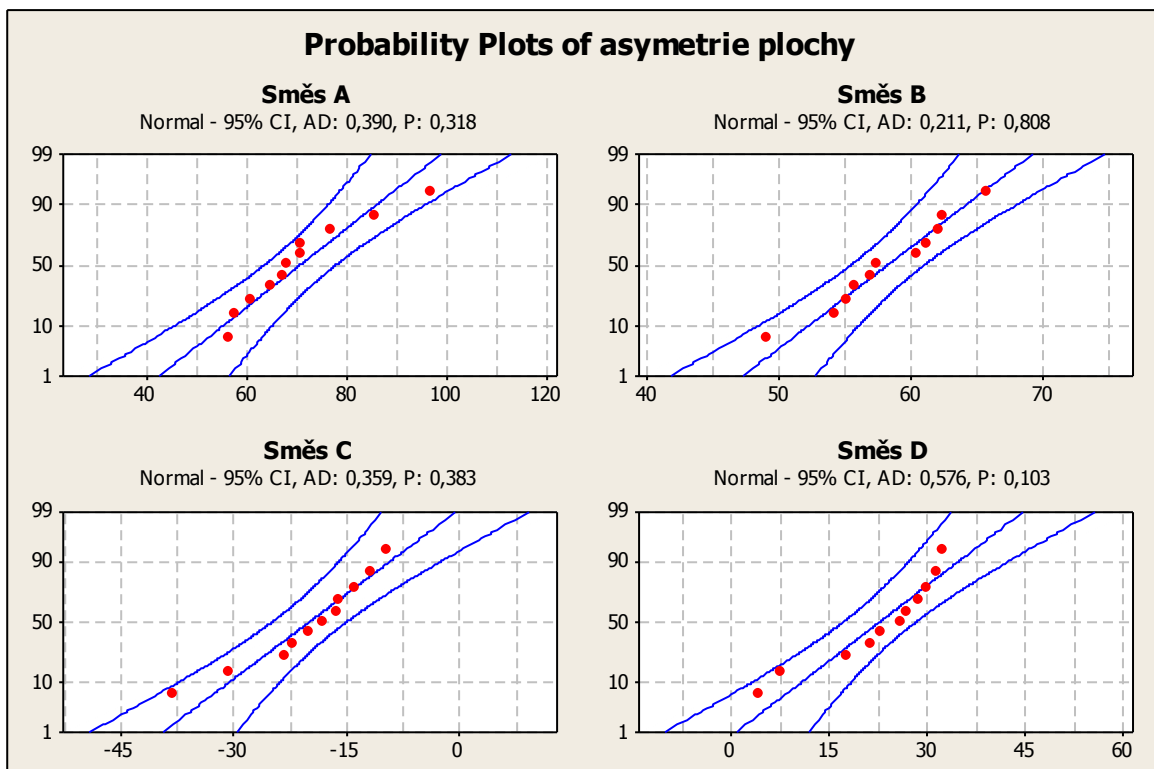
V histogramu pro vyhodnocení způsobilosti jsou uvedeny hodnoty ploch profilů pravé a levé bočnice. Lze vypořádat souvislost mezi procesními daty a profily. Opět se jako nejvíce způsobilá ukazuje směs B. Nejvyšší variabilita byla u směsi D, tudíž je tato směs nejméně způsobilá.

Probability Plots zobrazuje, že bylo u profilů dosaženo normálního rozdělení.

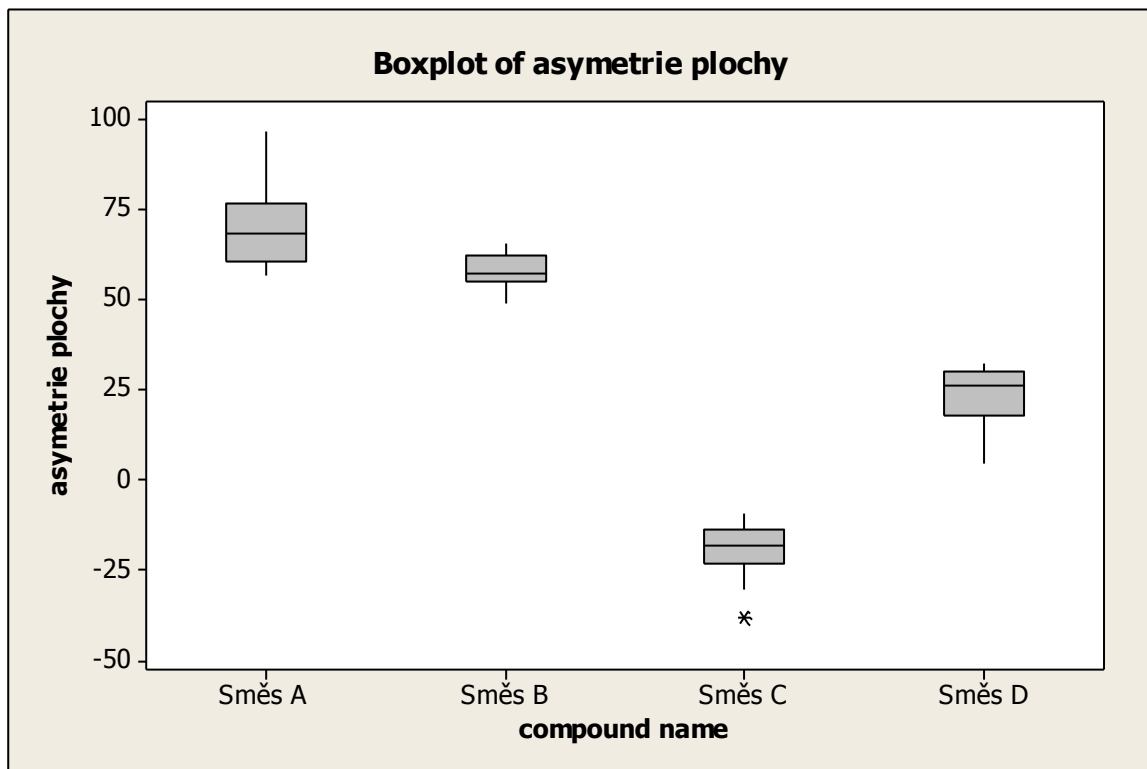
Krubicový diagram zobrazuje rozsahy hodnot, ve kterých se jednotlivé plochy pohybovaly. Hodnoty ploch levé bočnice značně převyšují hodnoty ploch pravé bočnice s výjimkou směsi C.



Obr. 44 Histogram asymetrie plochy



Obr. 45 Test normality asymetrie plochy



Obr. 46 Krabicový diagram asymetrie plochy

Asymetrie plochy, tedy rozdíl pravé a levé bočnice jen potvrzuje dosavadní výsledky o způsobilosti jednotlivých směsí.

V krabicovém diagramu pro asymetrii plochy by se měly hodnoty u všech směsí co nejvíce přibližovat nule. Směs C je tomuto požadavku nejbližší, jako jediná má vyšší hodnoty ploch na pravé straně. Ostatní směsi mají vyšší hodnoty levých ploch.

Což je způsobeno modifikací jednotlivých směsí, která se projevila na jedné straně, právě vlivem otáčení vytlačovacího šneku.



## ZÁVĚR

Bakalářská práce se zabývá vlivem kaučukových směsí na vytlačovací proces a výsledný profil, který má vliv na hotový výrobek.

Pro praktickou část byla vybrána sériová směs používaná u reálných bočnicových směsí. Z této směsi pak byly připraveny další tři modifikace, do kterých byly přidány zpracovatelské přísady, nebo byl přidán míchací cyklus.

Dále byly změřeny a porovnány fyzikálně mechanické vlastnosti u jednotlivých směsí. Zvláště hodnoty viskozity Mooney, ukazovaly souvislost při hodnocení procesních dat a profilů. Směsi, které měly vyšší hodnoty viskozity Mooney se chovaly v průběhu vytlačování nejstabilněji.

Z dynamických vlastností, které byly měřeny na stroji RPA 2000, byly pro hodnocení procesu důležité hodnoty ztrátového faktoru  $\tan \delta$ , elastická složka smykového modulu  $G'$  a dynamická viskozita  $\eta$ . Snahou bylo potvrdit předpoklad, že směsi, které mají vyšší hodnoty těchto vlastností, se chovají v průběhu vytlačování stabilněji. Hodnoty  $\tan \delta$  byly v poměrně úzkém rozsahu, čili měli malou vypovídací hodnotu. Při vytlačování se projevil zejména vliv  $G'$  a dynamické viskozity. Směsi B a A, které měly nejvyšší hodnoty těchto vlastností, se opravdu v průběhu vytlačování chovaly nejstabilněji. Toto se potvrdilo i při hodnocení profilů, kde tyto směsi dosáhly nejlepších výsledků. Směs D byla ve všech hodnocených parametrech nejhorší.

Vyhodnocení dále ukázalo, že pro každou modifikaci směsi by bylo třeba měnit vytlačovací šablonu. Pro vytlačování v tomto případě byla použita jedna vytlačovací šablona, aby se daly u všech směsí správně interpretovat všechny výsledky.

U procesních dat nebylo dosaženo normálního rozdělení. Pokud bychom chtěli použít transformaci na jiný typ rozdělení, byla by přesáhnuta náplň této práce. Pro hodnocení, které bylo použito v této práci, jsou výsledky dostačující.

Další fáze zkoumání, se může zabývat vlivem směsí na některé vady hotového výrobku, jako jsou například nedolisky v bočnici.

## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] STOKLASA, Karel: *Makromolekulární chemie I*. Zlín: FT UTB, 2005. 106 s. – [online] – Dostupné z <http://vitani-prvnacku.ic.cz/skola.html> .
- [2] PROKOPOVÁ, Irena: *Makromolekulární chemie* [online]. Version 1.0. Praha : VŠCHT Praha, 2007 [cit. 2012-01-03]. 207 s. ISBN 978-80-7080-662-3. Available from www: < [http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_isbn-978-80-7080-662-3/pages-img/](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-978-80-7080-662-3/pages-img/) >.
- [3] DUCHÁČEK, Vratislav: *Polymery - výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. 2. vyd. 2006. 280 s. ISBN 80-7080-617-6.
- [4] DVOŘÁK, Zdeněk: *ZÁKLADY VÝROBNÍCH PROCESŮ I: Konstrukční materiály polymerní a kompozity*. Zlín: FT UTB, 2008. 64 s. Dostupné z [http://web.ft.utb.cz/cs/docs/T1PR\\_konstrukcni\\_materialy\\_polymerni.pdf](http://web.ft.utb.cz/cs/docs/T1PR_konstrukcni_materialy_polymerni.pdf)
- [5] ŠPAČEK, Josef: *Technologie gumárenská a plastikářská II.*: vydavatel VUT Brno. SNTL Praha 1987. 200 s. 05-014-87.
- [6] FRANTA, Ivan: *Gumárenská technologie I: Gumárenské suroviny*. 3. vydání, Praha 1979, SNTL 04-618-79. 608 s.
- [7] DUCHÁČEK, Vratislav; HRDLIČKA, Zdeněk: *Gumárenské suroviny a jejich zpracování*. 4. vydání. Praha, 2009. 200 s. ISBN 978-80-7080-713-2.
- [8] PREKOP, Štefan: *Gumárska technológia I*. ŽU Žilina: EDIS vydavateľství ŽU 1998. 282 s. ISBN 80-7100-483-9.
- [9] KOLEKTIV AUTORŮ: *Učební texty: Gumárenské technologie v Barum Continental spol. s r.o.* Otrokovice 2011. 94 s.
- [10] DICK, S., John: *Applications of the Rubber Process Analyzer in Characterizing the Effects of Silica on Uncured and Cured Compound Properties*. Flexsys America L.P. American Chemical Society Montreal, Canada. 4. – 8. May 1996. 37 s. Online version available at: <http://www.alpha-technologies.com/alpha-technologies-technical-papers>.
- [11] FRANTA, Ivan: *Gumárenská technologie II: Zpracování kaučukových směsí a vlastnosti pryže*. 2. vydání, Praha 1969, SNTL 04-626-69. 540 s.
- [12] KUTA, Antonín: *Technologie a zařízení pro zpracování kaučuků a plastů*. Praha 2007. Vydavatelství VŠCHT Praha. 203 s. ISBN 80-7080-367-3.

- [13] MALÁČ, Jiří: *Gumárenská technologie*. Zlín, FT UTB 2005. 258 s. Dostupné z <http://www.home.karneval.cz/0323339201/>.
- [14] MAŇAS, Miroslav; STANĚK, Michal; MAŇAS, David: *VÝROBNÍ STROJE A ZAŘÍZENÍ I: Stroje gumárenské a plastikářské I*. Zlín, FT UTB 2007. 264 s. ISBN 978-80-7318-596-1.
- [15] DICK, John. S.: *Rubber Technology: Compounding and testing for Performance*. Cincinnati: Hanser Gardner Publications Inc., 2001. 569 s. ISBN 1-56990-278-X. Online version available at: [http://books.google.cz/books?id=4B6ALZ-Mc5YC&printsec=frontcover&dq=rubber+compounding&hl=cs&sa=X&ei=xOsCT\\_eEAYm7hAfd9IzQAQ&ved=0CEEQ6AEwAg#v=onepage&q=rubber%20compounding&f=false](http://books.google.cz/books?id=4B6ALZ-Mc5YC&printsec=frontcover&dq=rubber+compounding&hl=cs&sa=X&ei=xOsCT_eEAYm7hAfd9IzQAQ&ved=0CEEQ6AEwAg#v=onepage&q=rubber%20compounding&f=false).
- [16] TOMIS, František; RULÍK, František: *Gumárenské a plastikářské stroje II*. vydavatel VUT Brno. SNTL Praha 1981. 216 s. 05-105-81.
- [17] JOHNSON, S., Peter: *Rubber Processing An Introduction*. Mnichov, Hanser Gardner Publications Inc. 2001. 145 s. ISBN 3-446-21578-6.
- [18] PREKOP, Štefan: *Gumárska technológia II*. GC TECH s TU A. Dubčeka, Trenčín 2003. 374 s. ISBN 80-88914-85-x.
- [19] 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).
- [20] KUBÍK, Josef; ZYTKA, Arnošt: *Gumárenská technologie V: Zkušební metody v gumárenství*. Praha, SNTL 1962. 300 s. 04-618-62.
- [21] SCHÄTZ, Miroslav: *Zkoušení kaučuků a plastických hmot I. díl*. VŠCHT Praha. SNTL 1971. 150 s. 05-100-71.
- [22] DICK, S., John: *Effective Processability Measurements of Acrylonitrile Butadiene Rubber Using Rubber Process Analyzer Tests and Mooney Stress Relaxation*. Alpha Technologies U.S., LP. American Chemical Society Cleveland, Ohio. October 21. – 24. 1997. 34 s. Online version available at: <http://www.alpha-technologies.com/alpha-technologies-technical-papers>.
- [23] WILCZYNSKY, Ondřej: *RPA 2000 Srdce „Hi-Tech“ produktů*. Přednášky. 23 s.
- [24] Alpha Technologies [online] Dostupné z <http://www.alpha-technologies.com/>.

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

NR	Přírodní kaučuk
SBR	Butadienstyrenový kaučuk
BR	Butadienový kaučuk
IR	Izoprenový kaučuk
IIR	Butylkaučuk
dsk	Dílů na sto dílů kaučuku
ML	Jednotky Mooney
RPA	Rubber Process Analyzer
M1	Základové míchání
FMF	Finální míchání
R1	Přidán míchací stupeň
$G^*$	Komplexní smykový modul
$G''$	Viskózní složka smykového modulu
$G'$	Elastická složka smykového modulu
$S^*$	Komplexní krouticí moment
$S''$	Viskózní složka krouticího momentu
$S'$	Elastická složka krouticího momentu
$\delta$	Fázový posun mezi $S^*$ a napětím
$\tan \delta$	Ztrátový faktor
$\eta$	Dynamická viskozita
Pp a PPL	Indexy způsobnosti

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

<i>Obr. 1</i> Schematické znázornění makromolekul.....	12
<i>Obr. 2</i> Základní klasifikace polymerů.....	12
<i>Obr. 3</i> Kaučukový řetězec.....	15
<i>Obr. 4</i> Podíl přísad ve finálním výrobku.....	17
<i>Obr. 5</i> Rozdíl povrchu částic u siliky a u sazí.....	19
<i>Obr. 6</i> Závislost účinnosti plastikace přírodního kaučuku na teplotě.....	25
<i>Obr. 7</i> Znázornění distribučního a dispergačního míchání.....	28
<i>Obr. 8</i> Průběh teplota při míchání silika směsí.....	29
<i>Obr. 9</i> Hlavní části hnětiče.....	30
<i>Obr. 10</i> Rotory hnětiče: tangenciální a intermix.....	31
<i>Obr. 11</i> Šnekový vytlačovací stroj.....	31
<i>Obr. 12</i> Narůstání materiálu za hubicí.....	32
<i>Obr. 13</i> Proudění v roliče a ve šterbině mezi válci kalandru.....	34
<i>Obr. 14</i> Vulkanizační křivka.....	37
<i>Obr. 15</i> Schéma viskozimetru Mooney.....	39
<i>Obr. 16</i> Stanovení rychlosti vulkanizace Mooney.....	41
<i>Obr. 17</i> Zkušební komora vulkametru.....	42
<i>Obr. 18</i> Schéma hodnocení procesu.....	47
<i>Obr. 19</i> Viskózní složka smykového modulu.....	49
<i>Obr. 20</i> Elastická složka smykového modulu.....	49
<i>Obr. 21</i> Stroj RPA 2000.....	49
<i>Obr. 22</i> Průřezový pohled na přístroj RPA 2000.....	50
<i>Obr. 23</i> Rozsah měření na RPA 2000.....	50
<i>Obr. 24</i> Závislost smykového napětí a smykové deformace na čase.....	51
<i>Obr. 25</i> Dynamická viskozita.....	53

---

<i>Obr. 26</i> Průběh $\tan \delta$ před vytlačováním.....	54
<i>Obr. 27</i> Smykový modul $G'$ před vytlačováním.....	54
<i>Obr. 28</i> Průběh dynamické viskozity.....	55
<i>Obr. 29</i> Průběh tlaku bočnice.....	61
<i>Obr. 30</i> Krabicový diagram tlaku bočnice.....	61
<i>Obr. 31</i> Průběh úsekové hmotnosti OS.....	62
<i>Obr. 32</i> Histogram úsekové hmotnosti OS.....	63
<i>Obr. 33</i> Test normality úsekové hmotnosti OS.....	64
<i>Obr. 34</i> Průběh úsekové hmotnosti DS.....	65
<i>Obr. 35</i> Histogram úsekové hmotnosti DS.....	65
<i>Obr. 36</i> Test normality úsekové hmotnosti DS.....	66
<i>Obr. 37</i> Histogram asymetrie úsekové hmotnosti.....	66
<i>Obr. 38</i> Test normality asymetrie úsekové hmotnosti.....	67
<i>Obr. 39</i> Histogram plocha pravé bočnice.....	68
<i>Obr. 40</i> Test normality plochy pravé bočnice.....	68
<i>Obr. 41</i> Histogram plocha levé bočnice.....	69
<i>Obr. 42</i> Test normality plochy levé bočnice.....	69
<i>Obr. 43</i> Krabicový diagram levé a pravé plochy bočnice.....	70
<i>Obr. 44</i> Histogram asymetrie plochy.....	71
<i>Obr. 45</i> Test normality asymetrie plochy.....	71
<i>Obr. 46</i> Krabicový diagram asymetrie plochy.....	72

**SEZNAM TABULEK**

<i>Tab. 1</i> Specifikace jednotlivých směsí.....	48
<i>Tab. 2</i> Hodnoty fyzikálně mechanických zkoušek.....	52
<i>Tab. 3</i> Rozsahy procesních dat.....	56
<i>Tab. 4</i> Hodnoty profilů při vytlačování – Směs A.....	57
<i>Tab. 5</i> Hodnoty profilů při vytlačování – Směs B.....	58
<i>Tab. 6</i> Hodnoty profilů při vytlačování – Směs C.....	58
<i>Tab. 7</i> Hodnoty profilů při vytlačování – Směs D.....	59

## SEZNAM PŘÍLOH

### PI Disk CD:

- Bakalářská práce ve formátu pdf.
- Hodnoty fyzikálně mechanických zkoušek a hodnoty zkoušek z RPA 2000
- Procesní data z průběhu vytlačování