

Mendelova univerzita v Brně
Agronomická fakulta
Ústav techniky a automobilové dopravy



Degradační procesy elastomerů
Diplomová práce

Vedoucí práce:
Ing. Jiří Votava, Ph.D.

Vypracoval:
Bc. Jiří Hrabčík

Brno 2017

ZADÁNÍ

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem práci: „*Degradační procesy elastomerů*“ vypracoval samostatně a veškeré použité prameny a informace uvádím v seznamu použité literatury. Souhlasím, aby moje práce byla zveřejněna v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách, ve znění pozdějších předpisů, a v souladu s platnou Směrnicí o zveřejňování vysokoškolských závěrečných prací.

Jsem si vědom, že se na moji práci vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., autorský zákon, a že Mendelova univerzita v Brně má právo na uzavření licenční smlouvy a užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona.

Dále se zavazuji, že před sepsáním licenční smlouvy o využití díla jinou osobou (subjektem) si vyžádám písemné stanovisko univerzity, že předmětná licenční smlouva není v rozporu s oprávněnými zájmy univerzity, a zavazuji se uhradit případný příspěvek na úhradu nákladů spojených se vznikem díla, a to až do jejich skutečné výše.

V Brně dne: 13. 4. 2017

.....
podpis

Poděkování

Rád bych poděkoval svému vedoucímu diplomové práce Ing. Jiřímu Votavovi, Ph.D. za cenné rady, odborné konzultace a vstřícnou pomoc, kterou mi při zpracovávání diplomové práce poskytl.

ABSTRAKT

Tato diplomová práce je zaměřena na sledování degradačních procesů elastomerových materiálů při jejich kontaktu s vybranými prostředími. Jsou zde popsány jednotlivé druhy polymerových materiálů společně s jejich vlastnostmi, které vymezují jejich oblasti použití nejen v technické praxi. V experimentální části se práce zabývá analýzou intenzity a důsledků degradačních procesů elastomerových materiálů při jejich kontaktu s určitými uhlovodíkovými palivy. Analýza spočívá v měření rozměrových, hmotnostních a pevnostních charakteristik jednotlivých vzorků s následným zhodnocením důsledků použití měřených druhů elastomerů v daných druzích prostředí.

Klíčová slova: degradace, elastomer, pevnostní charakteristiky, uhlovodíková paliva

ABSTRACT

The diploma thesis is focused on analysis of degradation process of elastomeric materials which come to contact with certain selected environments. The thesis describes all types of polymer materials along with their properties that specify their area of application, not only in technical practice. The experimental part of the thesis analyzes the intensity and effects of degradation processes of elastomeric materials which come to contact with selected hydrocarbon fuels. The analysis is based on measurements of dimensions, weight and strength characteristics of individual samples with subsequent evaluation of the consequences of the application in particular kinds of environments.

Keywords: degradation, elastomer, strength characteristics, hydrocarbon fuels

OBSAH

1	Úvod	9
2	Cíl práce.....	10
3	Rozdělení a charakteritika polymerů používaných ve strojírenské praxi.....	11
3.1	Základní dělení	11
3.1.1	Termoplasty	14
3.1.2	Reaktoplasty	19
3.1.3	Elastomery	21
3.2	Polymerní přísady	23
3.2.1	Plniva.....	24
3.2.1.1	Částicová plniva	24
3.2.1.2	Vyztužující plniva	24
3.2.1.3	Nanoplňiva	24
3.2.2	Sítovací prostředky a urychlovače sítování.....	25
3.2.3	Vulkanizační činidla	25
3.2.4	Antioxidanty	25
3.2.5	Antiozonanty	25
3.2.6	Změkčovadla	26
3.2.7	Plastikační činidla.....	26
3.2.8	Pigmenty.....	26
3.2.9	Pomocné zpracovatelské prostředky	27
3.2.10	Stabilizátory.....	27
3.2.10.1	Světelné stabilizátory	27
3.2.11	Maziva	27
3.2.12	Nadouvadla.....	28
3.2.13	Zvláštní přísady	28
4	výroba polymerů.....	29

4.1	Polosyntetické a syntetické polymery.....	29
4.2	Syntéza polymerů	30
4.2.1	Polymerace	30
4.2.2	Polykondenzace	30
4.2.3	Polyadice	31
4.3	Zpracování plastů.....	31
4.3.1	Vstřikování plastů.....	32
4.3.2	Vytlačování.....	32
4.3.3	Tvarování.....	33
5	Experimentální část	34
5.1	Zkoušený materiál.....	34
5.1.1	SBR.....	34
5.1.2	NBR-SBR	35
5.1.3	EPDM	35
5.1.4	NR.....	36
5.2	Příprava vzorků.....	37
5.3	Experimentální prostředí.....	37
5.3.1	Natural 95	38
5.3.2	Motorová nafta	38
5.3.3	Motorová nafta bez biosložky	38
5.3.4	Ethanol E85	39
5.4	Vyhodnocení degračních procesů z tahové zkoušky	39
5.4.1	Výpočet pevnostních a deformačních charakteristik.....	40
5.4.2	Etalony.....	40
5.4.3	EPDM	42
5.4.4	NBR-SBR	48
5.4.5	NR.....	54

5.4.6 SBR.....	60
6 Diskuze	66
7 Závěr	68
8 Seznam použité literatury	70
Seznam použitých internetových zdrojů.....	70
9 Seznam použitých obrázků.....	73
10 Tabulka použitých označení	74

1 ÚVOD

V současné době je čím dál zřetelnější tendence využívání polymerních materiálů v technické praxi. To je způsobeno zejména velmi dobrou zpracovatelností, korozní odolností, schopností tlumení a nízkou hmotností. Tyto výhody jsou ovšem doprovázeny řadou nevýhod, jako jsou nižší mechanické vlastnosti a zejména jejich časová a teplotní závislost. Podle svých vlastností se polymery dále liší na plastomery a elastomery, které vykazují různé chování závislé na druhu materiálu, ze kterého jsou vyrobeny, na použitých přísadách a na způsobu, jakým vznikají. Výše zmíněné elastomery, jak již název napovídá, jsou vysoce elastické polymery, které lze za běžných podmínek deformovat relativně malou silou. Tato deformace je převážně vratná a probíhá tedy v oblasti elastických deformací. Odlišného chování se dočkáme u tzv. reaktoplastů a termoplastů, které spadají pod zmíněné plastomery. Zatímco termoplasty lze opakovaně ohřevem převádět do viskózního stavu a disponují tak schopností dobré recyklovatelnosti, tak reaktoplasty po vytvrzení ztrácejí svoji schopnost tavitelnosti a recyklace je proto obtížnější než u termoplastů. Na polymery lze nahlížet i podle způsobu, jakým vznikají, což vyúsťuje v jejich dělení na polymery přírodní a syntetické. Obecně známými zástupci přírodních polymerů jsou škrob, celulóza a kaučuk. Zástupci synteticky vyráběných polymerů jsou polypropylen, PVC, PET a mnoho dalších, známých i mezi širokou veřejností. Výroba polymerových součástí je odvozena od materiálu, tvaru a složitosti součástí. Dnes hojně využívanou technologií je vstřikování, nelze ovšem opomíjet technologie jako vytlačování, vyfukování, lisování a další, které vždy disponují určitými výhodami oproti ostatním druhům.

I přes svůj současný nárůst využitelnosti, který započal v moderním slova smyslu až ve 20. století, byly polymery známy již koncem 15. století. Svého uplatnění se ovšem dočkaly teprve o 300 let později ve formě mazací pryže. Rozvoj polymerů poté začal pronikat do dalších odvětví, jako je například elektrotechnika, zejména díky své dobré izolační schopnosti a ceně. V celosvětovém měřítku se produkce polymerních hmot pohybuje přes 300 milionů tun ročně. Z toho Evropa přispívá přibližně 58 tunami za rok. Největším producentem polymerů je Čína, která pokryje přes 27% celosvětové distribuce. Největší část vyrobených polymerů, téměř 40%, je využito pro obalové materiály. Automobilní průmysl se na celosvětové spotřebě podílí necelými 9%. [27]

2 CÍL PRÁCE

Cílem práce je v první části charakterizovat polymery využívané ve strojírenské praxi a popsat je s ohledem na jejich chemické složení a výrobní technologie, které jsou v odvětví plastických hmot využívány. Experimentální část práce je zaměřena na přípravu testovacích vzorků a prostředí, se kterými budou vzorky v kontaktu po dobu testování. Následně je cílem analyzovat intenzitu a důsledky degradačních procesů na vybrané druhy vzorků pomocí měření objemových, hmotnostních a pevnostních charakteristik v průběhu daného časového rozpětí. Poslední část práce je vyhodnocení experimentu a klasifikace důsledků použití elastomerů v měřeném prostředí.

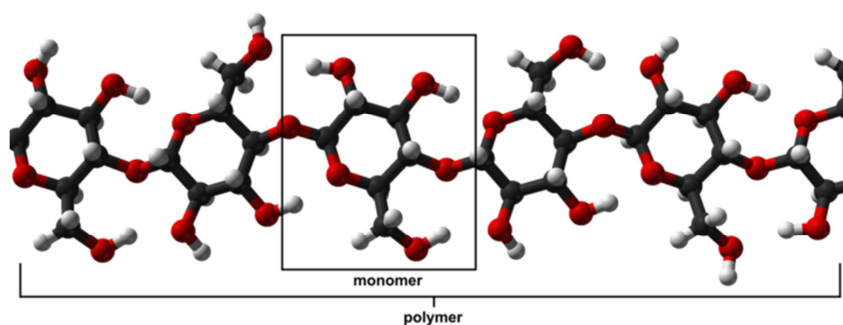
3 ROZDĚLENÍ A CHARAKTERISTIKA POLYMERŮ POUŽÍVANÝCH VE STROJÍRENSKÉ PRAXI

Plasty jsou technické konstrukční materiály, jejichž výroba a využití se v posledních desetiletích prudce rozvinuly. Jsou to makromolekulární látky, tzv. polymery, jež jsou složeny z monomerů. Ty jsou nízkomolekulární sloučeniny a jejich základními prvky jsou uhlík, vodík, kyslík, dusík, fluor, chlor a křemík. Monomery mají dvě, maximálně tři funkční místa. Jsou jimi např. CH, CH₂, CF₂, C₆H₅, CH₃, NH NH₃. [1]

Způsob kombinace chemikálií a způsob výroby dávají obrovské možnosti v ovlivňování výsledných vlastností plastů. Název plast je odvozen od jedné základní vlastnosti těchto materiálů – plasticity a z ní plynoucí tvárnost v určité fázi jejich výroby. Plasticita je mechanickou vlastností plastů a klíčovou vlastností technologickou, která předurčuje způsob jejich zpracování a výroby výrobku z nich. Makromolekula vznikne spojením velkého počtu atomů. Makromolekuly plastů jsou tvořeny minimálně tisíci atomy (u některých plastů až miliony). [2]

3.1 Základní dělení

Díky svým velkým molekulám mají polymery neobvykle širokou škálu vlastností. Vznikají spojením monomerů, často bez vedlejšího produktu. Tyto monomery jsou nízkomolekulární látky a při spojení mnoha těchto jednotek dojde ke vzniku polymeru, jež se vyznačuje novými vlastnostmi. [14]



Obr. 1 Stavební část polymerů [13]

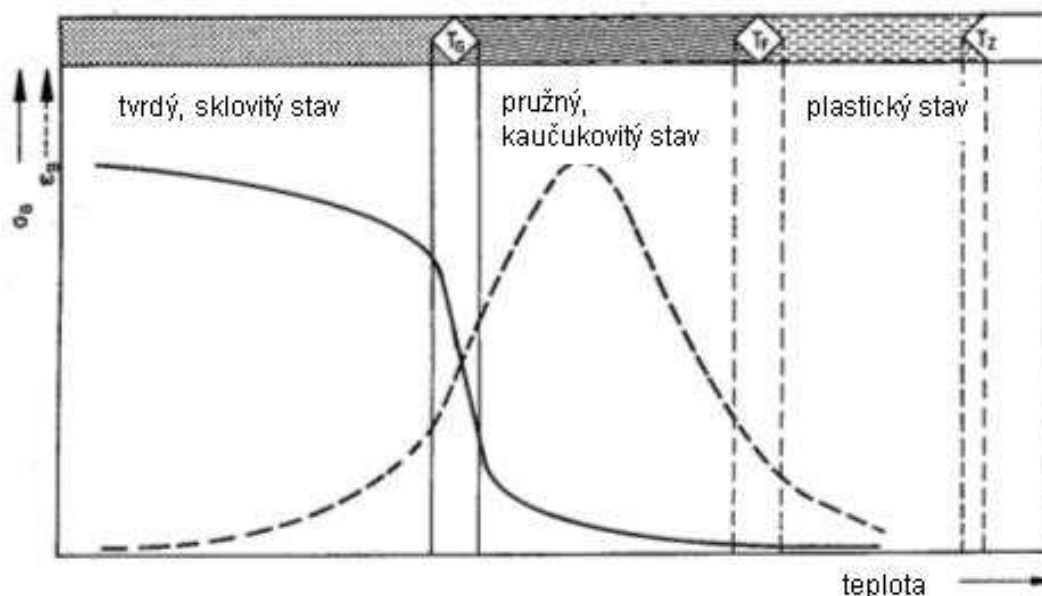
Makromolekuly polymeru mohou vznikat buď z jednoho druhu monomeru, kdy výsledkem je homopolymer, nebo se tvorby zúčastní dva a více monomerů, pak hovoříme o kopolymeraci. Vlastnosti kopolymerů závisí na druhu monomerů, jejich

vzájemnému poměru a na uspořádání v makromolekule. Kopolymery lze rozdělit na alternující blokové, statické a roubované. [4]

Podle chemické povahy struktury makromolekul a podle jejich napěťově deformačního chování se dělí polymery na plasty a elastomery (kaučuky). Plasty se dále dělí na termoplasty a reaktoplasty (termosety, pryskyřice). Termoplasty mají viskoelastické chování a strukturu jak amorfni, tak krystalickou nebo semikrystalickou. Jejich nejdůležitější vlastností je jejich recyklovatelnost, neboť jsou rozpustné za vyšších teplot. Reaktoplasty mohou mít strukturu amorfni nebo smíšenou. Nemají viskoelastické chování a nejsou schopny recyklace. Elastomery jsou makromolekulární látky s extrémně nízkými hodnotami modulu pružnosti a jsou tedy snadno pružně deformovatelné. Polymerní pěny jsou směsi polymeru a plynu, nejčastěji vzduchu. [1]

Důležitým aspektem, ve kterém se mimo jiné polymerní materiály odlišují od jiných materiálů, jsou jejich fázové stavy. Vysoká molekulová hmotnost polymerů způsobuje, že jejich bod varu je ve všech případech vyšší, než je teplota jejich rozkladu (degradace). Z tohoto důvodu, u polymerů neexistuje plynný stav. Polymery se mohou nacházet pouze v kapalném nebo tuhém stavu. Podle uspořádání makromolekulárních řetězců v tuhém stavu rozlišujeme vysoce uspořádaný stav (krystalický) a téměř neuspořádaný stav (sklovitý, amorfni). Na rozdíl od nízkomolekulárních látek je pro polymery charakteristický ještě přechodový stav mezi stavem sklovitým a plastickým, tzv. stav kaučukovitý. [13]

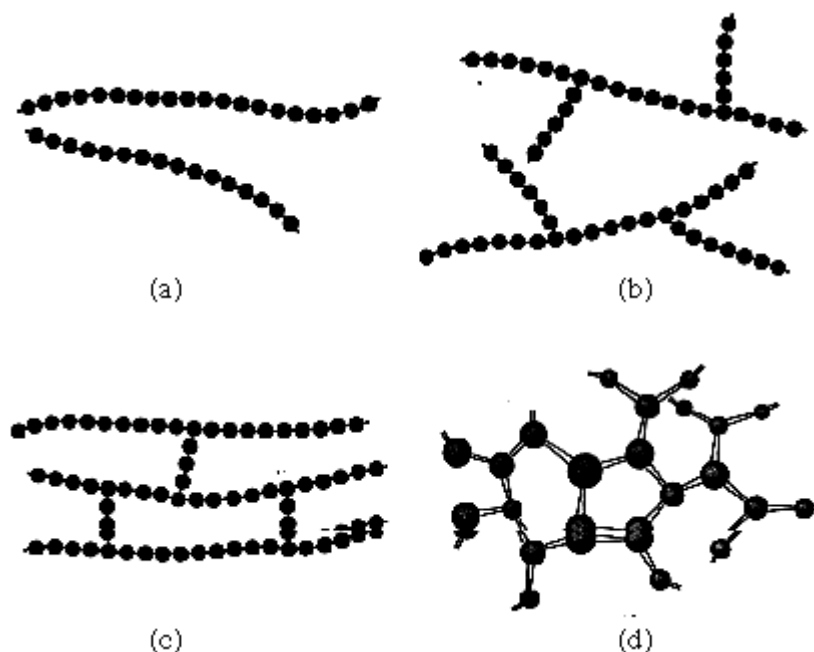
Polymer nelze definovat jako tuhou látku ani jako kapalinu, protože při deformaci dochází k nevratnému toku, který je charakteristický pro stav plastický. Je patrné, že polymery mohou existovat ve čtyřech fázových stavech, a to krystalickém a třech amorfni (sklovitém, kaučukovitým, plastickým). O tom, ve kterém z těchto stavů se polymer nachází, rozhoduje především jeho chemické složení, molekulová hmotnost, struktura a teplota. Z hlediska tepelného chování amorfni polymerů definujeme teploty sklovitého stavu, kaučukovitého stavu a plastického stavu. Oblast plastického (kapalného) stavu je charakteristická pouze pro termoplastické elastomery. U elastomerů a reaktoplastů plastický stav nenastane, neboť další zahřívání vede k rozpadu vazeb a tím k rozkladu polymeru. [8]



Obr. 2 Průběh deformačních vlastností u amorfního plastu [14]

V zásadě existují tři druhy polymerních makromolekul. Jsou jimi lineární, rozvětvené a zesíťované. Lineární molekuly vznikají tak, že se monomerní molekuly řadí vedle sebe. Tyto makromolekuly se mohou více přiblížit jedna ke druhé a vyplnit tak kompaktnější prostor. Tyto polymery mají potom vyšší hustotu, jsou obvykle dobře rozpustné a tavitelné (dobrá pohyblivost makromolekul). Rozvětvené makromolekuly se vyznačují tím, že mají na základním řetězci boční větve. Na rozdíl od lineárních makromolekul se nemohou v důsledku bočních větví jedna ke druhé dostatečně přiblížit, proto se vyznačují nižší hustotou. Rozvětvení zhoršuje i pohyblivost makromolekul a tedy i tekutost v roztaveném stavu. Dochází zde i k poklesu mechanických vlastností vlivem bočních řetězců. Rozvětvené makromolekuly jsou typické pro termoplastické polymery.

Zesíťované makromolekuly jsou tvořeny dalšími vazbami mezi lineárními nebo rozvětvenými řetězci, takže vytvářejí prostorovou síť. Takováto síť vede ke ztrátě tavitelnosti a rozpustnosti polymeru. Takovéto polymery vykazují vysokou tvrdost a tuhost, odolnost proti zvýšené teplotě avšak nízkou odolnost proti rázovému namáhání. Síť mohou být řídké (elastomerní kaučukovité polymery) nebo husté (reaktoplasty). [7]



Obr. 3 Druhy polymerů a) lineární, b) rozvětvené, c) i d) zesíťované [15]

3.1.1 Termoplasty

- Polyvinylchlorid (PVC) – Získává se z vody, uhlí, vápna a kyseliny chlorovodíkové. Z těchto látek se vyrobí vinylchlorid a ten se následně polymeruje na polyvinylchlorid. Vzniká rohovitá, bezbarvá a průhledná hmota, kterou lze libovolně barvit a podle obsahu změkčovadel může dosahovat libovolné tvrdosti. Rozlišuje se tvrdý a měkký PVC. Tvrdý (neměkčený) nese obchodní název novodur a měkčený novoplast (igelit). PVC je také známý jako modelovací hmota modelit, modurit. Tuhne při teplotách 100-150°C.
- Polyvinylacetát (PVAC) – Vzniká polymerací vinylacetátu, jež se vyrábí reakcí acetyleny a kyseliny octové. Při normální teplotě je průsvitně bílý a poměrně elastický. Měkne při teplotě 80°C, je nehořlavý, má výbornou přilnavost k materiálu a je rozpustný v organických rozpouštědlech. Jeho obchodní název je duvilax. Syntetickou nátěrovou hmotou na bázi polyvinylacetátu je obecně známý latex. Používá se na výrobu lepidel.
- Polystyren (PS) – Vzniká polymerací styrenu (vinylbenzenu) a je to čirý plast stejně jako sklo, tvrdý, křehký a do 70°C odolný vůči teplu. Je libovolně barvitelný a je odolný vůči kyselinám, louhům, solím i proti alkoholu. Všechna ostatní rozpouštědla jej však narušují. Smícháním s vhodnými nadouvadly se vyrábí lehčený (pěnový) polystyren. Při jeho lepení se musejí používat speciální lepidla, jinak by docházelo k rozpouštění polystyrenu. [2]

- Polyetylen (PE) – Jedná se o typický plast spadající do skupiny polyolefinů, jehož vlastnosti jsou mimořádně citlivé na jeho strukturu. Právě tato strukturní závislost vlastností je proto základem, pro rozlišení mezi jednotlivými druhy PE a jejich použitelností pro celou škálu aplikací. Podle hustoty PE rozdělujeme na PE s nízkohustotní, středněhustotní, vysokohustotní, lineární nízkohustotní, velmi nízkohustotní, metalocenový lineární nízkohustotní, ultravysokomolekulární a zesíťovaný. Vzrůstající hustota je příčinou vyššího obsahu krystalického podílu, zhoršení zpracovatelnosti, vyšší pevnosti, tuhosti a tvrdosti. Naopak klesá houževnatost a tažnost. Index toku se výrazně nemění, ale dochází ke zvýšení tvarové stálosti za tepla. Chemická odolnost se s vzrůstající hustotou zvyšuje. Obecně mají PE oproti dalším plastům nižší hustotu, vysokou tažnost a houževnatost. Předností je malá nasákavost a dobrá zpracovatelnost a odolnost proti chemickým činidlům.



Obr. 4 Kanistr z vysokohustotního polyetyleny [16]

- Polypropylen (PP) – Jedná se o klasický představitel komoditních polymerů. Jeho vzhled a vlastnosti jsou blízké polyetylenu. Kvůli methylové skupině má nízkou pohyblivost řetězce a tím se stává křehkým, pozitivní vlastností je jeho jednoduchá recyklovatelnost. I přes jeho značnou chemickou podobnost k PE, odlišuje se PP v některých podstatných aspektech. Zejména se jedná o nižší hustotu, podstatně vyšší teplotu sklovitého přechodu, lepší tepelné vodivosti a stálosti za tepla. Mezi nejvýznamnější aplikace PP patří vlákna, obalová technika, díly automobilů atd. V poslední době jeho význam narůstá, zejména díky nově vyvinutým modifikacím a kompozitům. Z hlediska molekulární

struktury jsou možné tři odlišné typy polypropylenu: Izotaktický, syndiotaktický a ataktický. [5]

- Polymethylmethakrylát (PMMA) – Občas též nazývaný akrylátové sklo nebo plexisklo (též organické sklo), je polymer, jehož nejtypičtější vlastností je čírost a naprostá bezbarvost i v tlustých vrstvách. Jako materiál se pohybuje mezi plasty běžnými a konstrukčními. Jeho nespornou výhodou je odolnost proti povětrnostním podmínkám (zde předčí všechny běžné termoplasty), má vynikající tvarovou paměť, propustnost světla (až 92% v celém rozsahu spektra), dobré mechanické a elektroizolační vlastnosti, odolnost vůči vodě, zředěným alkáliím a kyselinám. Má dobrou obrobiteľnosť a tepelnou odolnosť bez zatížení okolo 80°C. Nevýhodou PMMA je, že neodolává koncentrovanejším kyselinám a hydroxidům a má nízku povrchovou tvrdost. Nachází uplatnění při zasklívání oken dopravních prostředků, při výrobě strojů a jejich krytů. [4]



Obr. 5 PMMA prášek před polymerací [17]

- Polyamid (PA) – Hlavní surovinou pro výrobu polyamidů je uhlí a vznikají procesem polykondenzace. Nebarvené PA jsou mléčně bílé až nažloutlé a jsou velmi nepoddajné a odolné proti otěru. Mají dobrou odolnost proti běžně užívaným rozpouštědlům a chemikáliím s výjimkou kyselin a louhů. Lze je dobře obrábět, lepit a svařovat. Používají se zejména na výrobu mechanicky velmi namáhaných nábytkových doplňků (západky, kluzáky), textilních vláken aj. Polyamidové tkaniny se používají jako ploché textilní řemeny, polyamidové provazy jako vložky do klínových řemenů. Vstřikováním se vyrábí různé technické výlisky jako ozubená kola, samomazná ložiska aj., nebo se využívají

ve formě polotovarů (desky, tyče, trubky). Polyamid 66, který dostal název nylon, spustil prudký vývoj uměle připravených vláken. Dále se také objevuje pod názvem silon. [2]

- Polykarbonát (PC) – Patří do skupiny polyesterů a je to polykondenzační produkt s lineární makromolekulou. Má vynikající mechanické vlastnosti, zejména houževnatost, která je nejvyšší ze všech plastů (dokonce vyšší než Zn nebo Al). Dále vykazuje vysokou rázovou houževnatost, pevnost, tuhost a tvrdost. Tyto mechanické vlastnosti si zachovává v rozmezí teplot od -150°C do 135°C . Jeho nevýhodou je náročnost na zpracování a podléhání korozi pod napětím. Tyto uvedené vlastnosti jsou zapříčiněné speciální strukturou makromolekuly polykarbonátu, která má několik charakteristických znaků. Zejména se jedná o její linearitu a pravidelnost, která ovšem neumožňuje krystalizovat. Tím pádem je polykarbonát amorfním polymerem. Díky svojí makromolekulární struktuře má PC vysoko položenou teplotu sklovitého přechodu a též tvarovou stálost. Má také velmi dobré optické vlastnosti (propustnost světla 85 - 90 %). Při dlouhodobém styku s teplou vodou (nad 80°C) dochází k výraznému zhoršení fyzikálních vlastností. To je způsobeno hydrolýzou benzenových jader. [5]
- Polytetrafluorethylen (PTFE) – Vzniká polymerací tetrafluorethylenu. Je to jeden z termicky i chemicky nejodolnějších plastů. Tvoří bílou hmotu, která má vzhled parafínu. Je odolný proti vodě, organickým rozpouštědlům, kyselinám i zásadám. Je fyziologicky nezávadný. Je narušován pouze roztavenými alkalickými kovy. Je trvale použitelný v rozmezí teplot -100 až $+200^{\circ}\text{C}$. Pružnost je zachována v rozmezí teplot -270 až $+260^{\circ}\text{C}$. To je největší teplotní odolnost z termoplastů. Má velmi nízký koeficient tření a snadno se odírá. Je jedním z nejtěžších plastů (hustota 2200 kg/m^3). Používá se na výrobu trvanlivých samomazných ložisek a ochranných povlaků. Velmi rozšířené je kuchyňské nádobí, na kterém je nanesena vrstva teflonu a vypálená při teplotě 400°C . Vlákná z polytertrafluorethylenu se používají na speciální izolace kosmických raket a tvoří důležitou součást obleku kosmonautů. [2]



Obr. 6 Bronzové kluzné ložisko s PTFE povlakem [18]

- Polyestery (PES) - Mohou být semikrystalické nebo amorfní. Mají vynikající odolnost proti abrazi, dobrou chemickou odolnost, odolnost proti korozi a vysokým teplotám. Mají vysokou rázovou pevnost. Mezi základní druhy polyesterů patří například polyethyltereftalát a polykarbonát. Polyestery tvoří velkou skupinu polymerů, jejichž společným znakem je přítomnost esterových vazeb v hlavním makromolekulárním řetězci. Lze je klasifikovat na dva základní typy: polyestery termoplastické, lineární a polyestery reaktoplastické, rozvětvené a v konečném stádiu zpracování zesíťované. Z lineárních polyesterů se pro obalovou techniku vyrábějí především fólie, jasně průhledné, nejpevnější z plastických fólií, s dobrou tepelnou odolností (od -60 do 120 °C) i dobrou odolností chemickou. Také propustnost vůči vodní páře a plynům obecně je velmi nízká. [4]
- Deriváty celulózy – Celulóza se vyrábí zejména z jehličnatých a v menší míře také z listnatých stromů. Z chemického hlediska jde o polysacharid a vyrábí se sulfítovou metodou. Proces spočívá v zahřívání dřevěných štěpků (120 až 150°C) při tlaku 0,6 MPa po dobu 10 - 15 hodin. Po odpuštění odpadního louhu zůstává jemná vláknitá celulóza. Mezi deriváty celulózy spadají: nitrát celulózy, acetát celulózy, acetobutylát celulózy, xantát celulózy a hydrát celulózy. Nitrát celulózy vzniká za působení kyseliny dusičné. Nitráty s obsahem dusíku kolem 13 % jsou velice hořlavé a při iniciaci úderem explodují. Nitráty s nižším obsahem dusíku se používají k výrobě celuloidu. Acetát celulózy se vyrábí

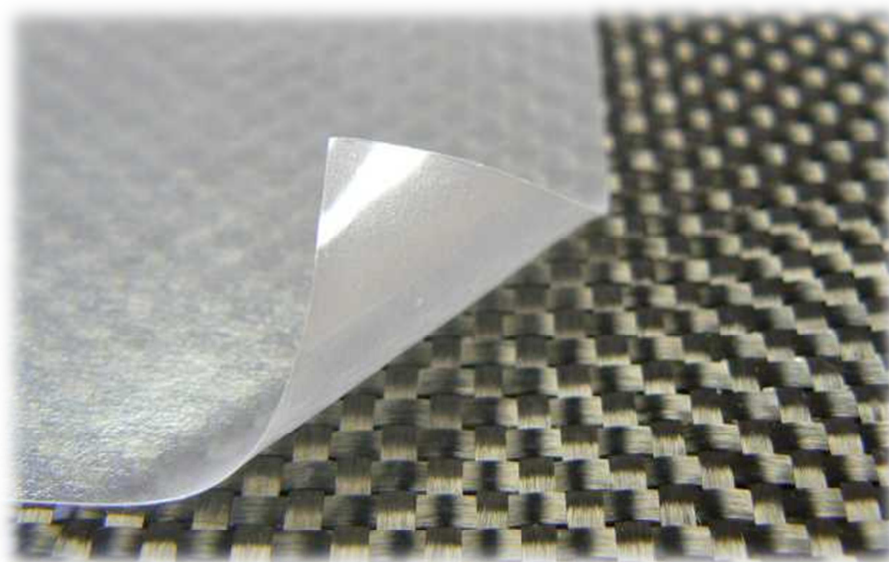
působením kyseliny octové a máselné za přítomnosti kyseliny sírové. Neodolává koncentrovaným kyselinám a zásadám. Používá se na výrobu vláken, nátěrových hmot, lepidel a filmových pásků. Acetobutylát celulózy vzniká působením kyseliny octové a máselné a má podobné vlastnosti jako acetát celulózy. Lépe odolává povětrnostním i tropickým podmínkám. Xantát celulózy vzniká působením sirouhlíku a dalšími technologiemi se vyrábí viskosa a celofán. Používá se v textilním průmyslu a k výrobě kordů do pneumatik. Hydrát celulózy se vyrábí vedením pásu celulózy zahřátým, koncentrovaným roztokem chloridu zinečnatého nebo zředěnou kyselinou sírovou. Po odlisování nadbytečných roztoků se upravená celulóza za tepla lisuje na desky, které jsou důkladně vymývány vodou, sušeny a opět lisovány. Vzniklá hmota zvaná vulkánfibr nemá vlastnosti termoplastu. Je odolná proti olejům a kyselinám a bobtná ve vodě. Používá se na výrobu kufrů, součástí elektrických přístrojů, těsnění apod.

3.1.2 Reaktoplasty

Mezi významné reaktoplasty (duroplasty, termosety) patří fenolové pryskyřice, močovinnové a melaminové pryskyřice, nenasyčené polyesterové pryskyřice, epoxidové pryskyřice a polyuretany. [2]

- Fenolové pryskyřice – Kondenzací fenolů a některých příbuzných látek s aldehydy, především s formaldehydy, vznikají fenolové pryskyřice. Patří mezi vůbec nejstarší plasty. Mezi fenolové pryskyřice patří například novolaky nebo rezoly, které spolu s některými plnivými (například dřevěnou moučkou) jsou základem lisovacích hmot.
- Močovinoformaldehydové a melaminové pryskyřice – Oba druhy pryskyřic spadají pod aminoplasty a připravují se kondenzací močoviny, případně melaminu s vodním roztokem formaldehydu v alkalickém až slabě kyselém prostředí. Při zvýšené teplotě dochází k síťování vzniklých pryskyřic a výsledkem jsou nerozpustné a netavitelné materiály. Oba druhy pryskyřic patří mezi nejtvrďší ze všech polymerových materiálů. Při pokojové teplotě jsou křehké a jejich křehkost se při snižující teplotě dále nezvyšuje. Mohou se kombinovat s dřevěnou moučkou a výsledné materiály mají tepelnou odolnost okolo 130 °C, dobře odolávají vlhkosti i ultrafialovému záření. [5]

- Nenasycené polyesterové pryskyřice – Vznikají polymerací nenasyceného polyesteru se styrenem. Když se nenasycený polyester rozpustí ve styrenu a zahřeje nebo smíchá s tvrdidlem, polymerují obě látky na duroplastické pryskyřice. Pryskyřice je v čirém stavu tvrdá, křehká, průhledná jako sklo a netavitelná. Je odolná vůči chemikáliím a rozpouštědlům. Lze ji dobře barvit a leštit. Používá se jako lak na povrchové úpravy. Zesílená skleněnými vlákny má velmi dobrou pevnost. Používá se k obkladům, zastřešování, výrobě nádrží a karoserií. Používá se také jako lepidlo, hlavně k lepení kovů.
- Epoxidové pryskyřice – Tyto pryskyřice vznikají polyadicí. Výchozími látkami jsou acetylen a fenol, které se vyrábí z uhlí a vápna za přítomnosti vzduchu. Čistá je medově žlutá. V kapalném stavu je jedovatá. Vytvrzená pryskyřice je bez chuti a zápachu a není jedovatá. Ostatní vlastnosti jsou velmi podobné jako u polyesterových pryskyřic. Má velmi vysokou přilnavost především na kovy a používá se jako kvalitní lepidlo na kovy. Po vytvrzení jsou spoje kovů svou pevností rovnocenné se spoji pájenými. Jsou vysoce odolné vůči vodě, většině chemikálií a rozpouštědlům. Teplotní zatížení snášejí do 160°C. Tyto pryskyřice se osvědčily i jako suroviny pro výrobu vypalovacích laků a nátěrových hmot. Tyto nátěry dávají velmi tvrdý povrch a jsou mimořádně odolné proti odírání. [2]



Obr. 7 Foliová epoxidová pryskyřice pro suché laminování [19]

- Polyuretany – Vznikají reakcí isokanátů a polyalkoholů. Jedná se o polyadiční reakci. V průmyslové praxi nacházejí stále větší uplatnění, neboť zahrnují širokou škálu materiálů od tvrdých, až po různě napěněné. [4]

Jedná se o látky s dobrou tlumící schopností a ořevzdorností. Používají se na tlumící prvky jako silentbloky a na těsnění a manžety pro vodu a olej do 80 °C. Lehčený polyuretan se vyrábí o různé tuhosti. Tvrdý se používá na tepelnou izolaci, zvukovou izolaci a na sendvičové desky pro konstrukce letadel. Měkčí lehčené druhy se používají na opěradla, bezpečnostní obložení ve vozidlech aj. Jako široce použitelný konstrukční materiál se vyrábějí měkké a tvrdé integrální polyuretanové pěny, které mají tuhý kompaktní povrch a přecházejí plynule v pěnové jádro. [3]

3.1.3 Elastomery

Jedná se o plasty, které mají elastické vlastnosti. Je možné je snadno tvarovat a je-li odlehčeno napětí, zaujmou svůj původní tvar. Od ostatních plastů se liší tím, že jejich elasticita nezávisí z velké části na teplotě. Mezi nejdůležitější elastomery patří syntetické kaučuky jako butylkaučuk, polysulfidový kaučuk, polyuretanový kaučuk a silikonový kaučuk. U některých umělých kaučuků je zesíťování vláknitých molekul, potřebného pro elastické chování, dosaženo vulkanizací.

- Butylkaučuk (IIR) – Jedná se o polymer z izobutylenu a izoprenu (hlavní složka přírodního kaučuku). Lze jej vulkanizovat a používá se jako elastická měkká pěna na výrobu těsnících pásek a hmot na utěšňování spár. [2]
- Polybutadienový kaučuk (BR) – Začal se prodávat jako blokový polymer pod označením BUNA rozlišený čísly podle molárních hmotností. Podobně jako SBR se vyrábí v emulzi i roztoku. BR má ze všech kaučuků pro všeobecné použití nejnižší teplotu zesíťování. Při pokojové teplotě vykazuje velký studený tok, takže k jeho skladování jsou nezbytné speciálně vyztužené kontejnery. S rostoucí koncentrací BR v kaučukových směsích se snižuje koeficient tření pneumatik na mokré vozovce. Maximální koncentrace BR ve směsích pneumatik je proto omezená. Jednou z možností přizpůsobení BR aplikacím představuje regulace obsahu vinylů. S rostoucím obsahem vinylových jednotek ve vinylpolybutadienech se snižuje odolnost proti oděru a elasticita a zlepšuje se adheze pneumatik na mokré vozovce. [6]

- Polysulfidový kaučuk (SR) – Tento kaučuk se vyrábí jako jedno i dvousložková hmota. Jsou známe pod svým surovinovým názvem thiokol. Používají se hlavně k těsnění dilatačních spár mezi stavebními díly z betonu, dřeva, oceli a skla.
- Polyuretanový kaučuk (PUR) – Polyuretanový kaučuk se skládá z polotovarů desmofenu a desmoduru. Ty se spolu mísí v určitém poměru a slučují se polyadící na polyuretanový kaučuk. Čistý plast má nahnědlou barvu, je velmi odolný vůči oděru a stárnutí. Odolává rozpouštědlům, louhům a solím. Velký význam mají elastické polyuretanové pěny. Lze je lehce řezat a lepit. Zpracovávají se zejména v čalounickém průmyslu. [2]



Obr. 8 Kolo s poluretanovým pláštěm [20]

- Silikonový kaučuk (Q) – Patří do skupiny silikonů. Jeho hlavní složkou jsou atomy křemíku a kyslíku. Silikony jsou odolné vůči vodě (mají nesmáčivý povrch), teplu a olejům. Také odpuzují lepidla. Silikonový kaučuk se používá na výrobu hadic a těsnění, která jsou vystavena velkým teplotním výkyvům. Lze ho také využívat na výrobu trvale elastické těsnicí hmoty, která je vhodná např. k zasklívání oken. [2]
- Chloroprenový kaučuk (CR) – Polychloropren si díky velké elasticitě, malé hořlavosti a velmi dobré odolnosti vůči povětrnostnímu stárnutí pryží z něj vyrobených stále zachovává významné postavení mezi syntetickými kaučuky. Původně byl připravován blokovou polymerací iniciovanou ultrafialovým světlem. Dnes se vyrábí výhradně emulzní polymerací. CR se využívají pro širokou škálu výrobků např. při výrobě lepidel, v kabelářském průmyslu jako

povrchové vrstvy odolné vůči ozonu a atmosférickému stárnutí. Další využití nachází při výrobě technické pryže, hřídelových těsnění, pogumování technických tkanin, pásy dopravníků atd. Polychloropren byl prvním synteticky vyráběným kaučukem v předválečném Československu firmou Baťa.

- Isoprenový kaučuk (IR) – Je jediný kaučuk, který lze označit jako umělý. Člověk nedokáže ani v laboratoři připravit tak čistý izomer jako přírodní a také je jeho výroba dražší, než produkce z přírody. Tento kaučuk je tedy ze všech průmyslově vyráběných kaučuků nejvíce se blížící přírodním, pokud jde o lepidlost směsí, velkou pevnost neplněné pryže, velkou odrazovou pružnost a malou hysterizi a dobrou strukturní pevnost za tepla. Průmyslově vyráběné polyisopreny nejsou zcela identické s přírodním kaučukem, ale úpravami receptury a zpracováním nedosáhnou toho, že izoprenový kaučuk je schopen nahradit přírodní kaučuk i ve směsích pro nákladní pneumatiky. Největší část polyisoprenových kaučuků se používá v běhounových a kostrových směsích pro výrobu pneumatik nákladních automobilů, letadel a traktorů, kde se využívá jejich dobrých hysterizních vlastností. Další použití je při výrobě technické pryže, obuvi, výrobky využívané v potravinářství a lékařství. Polyizoprenové kaučuky se nepoužívají do běhounů pneumatik pro osobní automobily, protože jsou méně odolné proti opotřebení než levnější SBR. [4]
- Přírodní kaučuk (NR) – viz Experimentální část.
- Nitrilkaučuk (NBR) – viz Experimentální část.
- Butadienstyrenový kaučuk (SBR) – viz Experimentální část.
- Blokované kopolymery styren-butadien-styren (SBS) – Patří mezi tzv. termoplastické elastomery (TPE). Styrenové bloky jsou za pokojové teploty tuhé a tvoří uzly sítě mezi butadienovými bloky, které jsou při pokojové teplotě vysoce elastické. Styrenové bloky za zvýšené teploty měknou, takže SBS mají za pokojové teploty vlastnosti podobné vulkanizátům a za zvýšené teploty jsou zpracovatelné plastikářskými technologiemi. [6]
- Etylenpropylenové kaučuky (EPM, EPDM) – viz Experimentální část

3.2 Polymerní přísady

Vlastnosti polymerů lze měnit procesy jako je kopolymerace, míšení polymerů nebo přidáváním přísad. Mezi přísady spadají plniva, změkčovadla, barviva, stabilizátory, maziva, nadouvadla. [3]

Koncentrace přísad v polymerní směsi se obvykle vyjadřuje ve hmotnostních dílech přísady připadající na 100 hmotnostních dílů polymeru a označuje se dsp (dílů na sto polymerů), v případě kaučukových směsí dsk (dílů na sto kaučuků). V anglosaské literatuře se používá ekvivalent českého dsk, tj. phr. (parts per hundred of rubber). [4]

3.2.1 Plniva

Prášková plniva mění podle potřeby fyzikální vlastnosti polymeru, např. zvětšují tepelnou vodivost a snižují tepelnou roztažnost (břidlicová, křemičitá moučka), zmenšují tření (grafit, sirník molybdeničitý) aj. U houževnatých hmot zhoršují tažnost a rázovou houževnatost. Vlákenná plniva vyztužují hmotu a podstatně zvyšují její pevnost. Jsou to stříhaná vlákna, rouno, textilní ústřížky nebo vrstvené souvislé tkaniny, bavlněné a zejména skleněné. Hmoty plněné skleněnými a některými speciálními (grafitovými, borovými) vlákny tvoří už samostatnou skupinu vyztužených plastů, které dosahují mimořádných tepelných odolností a po pevnostní stránce se vyrovnávají kovům nebo je předčí. [3]

3.2.1.1 Částicová plniva

Zvyšují viskozitu taveniny, zvyšují tvrdost, tuhost a tepelnou odolnost. Některá zlepšují kluzné vlastnosti (grafit, MoS_2), další snižují povrchový a vnitřně izolační odpor, zvyšují tepelnou vodivost (uhlíková vlákna, kovová vlákna, aj.).

3.2.1.2 Vyztužující plniva

Zvyšují v kompozitu jeho pevnost, tuhost, tvarovou stálost, odolnost k toku za studena a naopak snižují jeho ohebnost, tažnost, smrštění a kluzné vlastnosti s výjimkou uhlíkových vláken. Největší uplatnění mají skleněná vlákna, dále oxidy kovů a karbidů, vlákna z titanitu alkalických kovů, vlákna z aromatických polyamidů minerální vlna a další. Kompozity s dlouhými vlákny mají oproti těm s krátkými vlákny lepší mechanické vlastnosti, vyšší vrubovou houževnatost, méně tečou za studena, mají sníženou průtažnost a jsou velmi stálé za vyšších teplot i ve vlhkém a teplém klimatu.

3.2.1.3 Nanopliva

Díky své velikosti se řádově blíží velikosti molekul termoplastické matrice. To umožňuje velmi blízké spojení matrice a plniva, přičemž interakce mezi částicí a molekulou vytváří na povrchu částice spojenou oblast, která znemožní pohyb příslušné polymerní matrice. Nanočástice tedy zlepšují mechanické vlastnosti polymerní matrice, mohou redukovat obsah přísad nutných k dosažení požadovaných výhod

kompozitních materiálů a tím jejich použití vede i k redukci hmotnosti konkrétního výrobku v porovnání s tradičními plněnými plasty. [4]

3.2.2 Síťovací prostředky a urychlovače síťování

Do této skupiny přísad jsou zařazeny látky, které se účastní síťovacích reakcí, tj. spojování lineárních nebo rozvětvených makromolekulárních řetězců příčnými vazbami do struktury prostorové sítě.

Pro urychlení síťovací reakce se využívají urychlovače sírné vulkanizace (guanidiny, thiazoly, sulfonamidy, thiuramsulfidy, dithiokarbamáty, xanáty) nebo urychlovače vytvrzovací (soli kovů organických kyselin, aminy, zásady připravené reakcí fenolů, formaldehydu a dimethylaminu aj.)

3.2.3 Vulkanizační činidla

Slouží k vyvolání chemických reakcí mezi řetězci kaučukového uhlovodíku příčné vazby. V praxi se osvědčily látky jako je síra, selen, telur, reaktoplastické pryskyřice, některé peroxidy, diamanty s blokovanými aminoskupinami a oxidy kovů.



Obr. 9 Přírodní krystalická síra [21]

3.2.4 Antioxidanty

Slouží k ochraně polymerů proti tepelně-oxidačnímu stárnutí. Spočívá v zabránění řetězového průběhu oxidace, která má u nechráněného polymeru autokatalytický průběh. Dělí se na dvě skupiny, kde první slouží k přerušení autooxidační reakce a druhá zabraňuje iniciaci řetězové reakce.

3.2.5 Antiozonanty

Ozon napadá prakticky pouze pryže a to jen ty, které jsou vyrobeny z nenasycených kaučuků. Ze všech degradačních faktorů má však největší účinek. I přes to, že ozon

degraduje pouze povrch pryže, poškodí ji mechanicky stále rostoucími prasklinami, jež se následně šíří kolmo ke směru působení napětí. Látky bránící praskání pryže působením ozonu se nazývají právě antiozonanty.

3.2.6 Změkčovadla

Přidávají se k některým tvrdým polymerům pro získání měkkosti a ohebnosti. [3]

Obecně jde o málo těkavé organické látky, které poskytují mimo měkkosti a ohebnosti dále tvárnost, vláčnost a snižují teplotu zeskelnatění a viskozitu jejich taveniny. Pro nepolární kaučuky se používají olejové produkty rafinace ropy, nebo vedlejší produkty zpracování uhelných dehtů. Pro polární kaučuky to jsou syntetická změkčovadla, nejčastěji estery dikarboxylových kyselin. Do termoplastů (hlavně polárních) se užívají změkčovadla jako ftaláty, adipáty, sebakáty. [4]

3.2.7 Plastikační činidla

Tyto přísady usnadňují první zpracování kaučuku, tzv. plastikaci, tj. úpravu intenzivním hnětením. Plastikační činidla zvětšují účinnost a rychlost plastikace, protože usnadňují štěpení makromolekul kaučuku, způsobené hnětením, stabilizací přechodně vzniklých radikálů. Proto se používají také při zpracování odpadní pryže, tzv. regenerátu. [4]

3.2.8 Pigmenty

Slouží k dosažení žádaného barevného tonu u neprůhledných a průhledných hmot. [3]



Obr. 10 Syntetický ultramarínový pigment [22]

Jedná se o barevné prášky nerozpustné v polymerech. Rozdělují se na anorganické (křída, sádrovec, grafit, litopon, saze, ultramarín, stabilní chláty kovů, aj.), organické a bronzy (práškové kovy). [4]

3.2.9 Pomocné zpracovatelské prostředky

Tento pojem zahrnuje téměř výhradně přísady do kaučuku. Jsou to látky, které přidáváme v relativně nízké koncentraci do kaučukové směsi, zlepšují její zpracovatelnost bez negativního ovlivnění užitečných vlastností pryžového výrobku. Další významnou technologickou výhodou je převážně snížení viskozity kaučukových směsí. Nižší viskozita kaučukové směsi při její výrobě má za následek zlepšení fyzikálních vlastností pryže a umožňuje použít vyšších rychlostí tváření pryže při vytlačování.

Podle chemického složení lze pomocné zpracovatelské prostředky rozdělit do dvou základních skupin, na mastné kyseliny a jejich deriváty a dále na pryskyřičné produkty. Mastné kyseliny a jejich soli se používají jako aktivátory sirné vulkanizace. Pryskyřičné produkty byly původně vyvinuty ke zlepšení vzájemné mísitelnosti kaučuků s různou polaritou a ke zvýšení tzv. konfekční lepivosti kaučukových směsí. [4]

3.2.10 Stabilizátory

Zlepšují odolnost polymerů proti zvýšeným teplotám, oxidaci, ultrafialovému záření a povětrnosti. Někdy mírně zhoršují houževnatost polymeru. [3]

3.2.10.1 Světelné stabilizátory

Uplatňují se jako přísady, které absorbují ultrafialové záření, tzn. tu část světelného spektra, jejíž energie způsobuje degradaci polymeru. Proto jsou někdy nazývány absorbery ultrafialového záření. [4]

3.2.11 Maziva

Přidávají se někdy za účelem lepšího tečení roztavené hmoty při tváření. [3]

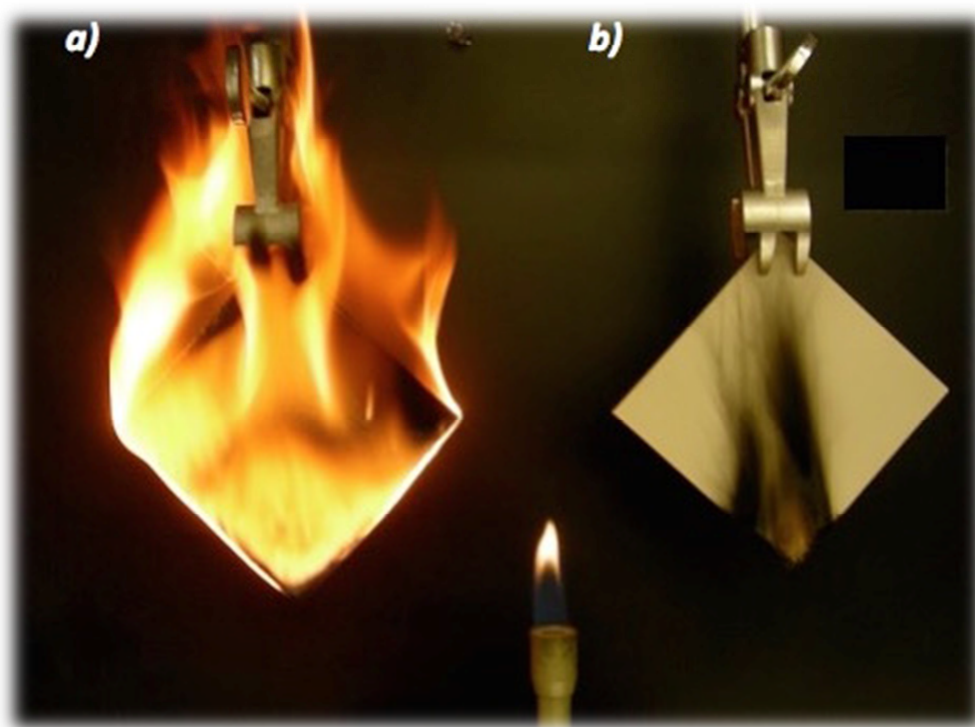
Používají se právě u obtížně zpracovatelných plastů (PVC, PS, PTFE, aj.), ale také zlepšují mnohé vlastnosti výrobku, např. vzhled povrchu, tepelnou a světelnou stabilitu, odolnost vůči povětrnosti. Dle chemického složení maziva dělíme na uhlovodíky, mastné kyseliny, vosky, těžké alkoholy a vícesytné alkoholy. [4]

3.2.12 Nadouvadla

Uvolňují při zpracování plyny a vytvářejí pěnovou strukturu hmoty. Tyto tzv. lehčené hmoty mohou být tvrdé až ohebné a měkké. Mohou mít otevřené dutinky (pórovité, voda se do nich vsákne) nebo uzavřené (nenasákavé). [3]

3.2.13 Zvláštní přísady

- antistatické přísady – zvýšení vodivosti proti elektrostatickému nabíjení polymerních materiálů
- faktisy – zlepšují hladkost povrchu a dodržování tvaru např. při vytlačování
- adhezivní prostředky – řeší problémy soudržnosti polymerů k plnivům a vyztužovadlům.
- Retardéry – neboli prostředky snižující hořlavost, používají se nejčastěji k výrobě nehořlavých nátěrových hmot [4]



Obr. 11 Vzorky a) s přítomností b) bez přítomnosti retardéru hoření [23]

4 VÝROBA POLYMERŮ

V menší míře se vyrábějí plasty modifikací přírodních makromolekulárních látek, na něž se chemicky vážou některé nízkomolekulární sloučeniny (tj. sloučeniny s malými molekulami). Například modifikací celulózy se vyrobí acetát nebo nitrát celulózy, modifikací přírodního kaučuku se získá chlórkaučuk. Převážně jsou však plasty vyráběny synteticky. Základními surovinami jsou hlavně ropa, uhlí a z nich získaný etylén, propylen, butylen, butadien, benzen, xylen, fenol. Dále dusík, vodní plyn, sůl kamenná jako zdroj chlóru, acetylén vyrobený ze zemního plynu a vápna aj. Z těchto surovin se složitými procesy vyrábějí nízkomolekulární látky – monomery, které jsou výchozími látkami pro výrobu makromolekulárních látek – polymerů. Slučování monomerů na polymery se děje tzv. polyreakcemi. [3]

Polyreakce jsou v podstatě velmi jednoduché chemické reakce, které se mnohokrát opakují, takže původní nízkomolekulární monomer přechází ve vysokomolekulární polymer. Plastem se polymer stává poté, co ho smícháme a smísíme s nezbytnými přísadami a převedeme do formy vhodné k dalšímu technologickému zpracování, např. do formy granulí, prášků, tablet, apod. Obecný termín polymer představuje chemickou látku, zatímco plast je technický materiál, který musí mít vhodné vlastnosti. [7]

4.1 Polosyntetické a syntetické polymery

Polymery lze podle výchozích surovin dělit na polosyntetické a syntetické. Polosyntetické polymery jsou připraveny chemickou nebo fyzikální přeměnou z přírodních polymerů jako jsou přírodní kaučuk, celulóza, kasein, kafr apod. Přírodní kaučuk je produktem z přírodního latexu – bílé mlékovité šťávy, vytékající po nařiznutí z kaučukových rostlin. Jedná se o výchozí látku k výrobě gumařských směsí. Celulóza je základní stavební složkou rostlinných tkání. Průmyslově se získává především ze stromových dřevin (smrku a topolu). Kasein neboli sýrovina je bílkovina, která patří do skupiny fosfoproteidů. Získává se z mléka srážením kyselinami nebo syřidlem. Kasein je výchozí surovinou zejména k výrobě lepidel. Plně syntetické polymery jsou vyrobené výše zmíněnou polymerační syntézou nízkomolekulárních organických sloučenin. Tento způsob výroby se promítá do názvů mnoha synteticky vyráběných plastů, které většinou nesou předponu poly. [2]



Obr. 12 Získávání přírodního kaučuku [24]

4.2 Syntéza polymerů

4.2.1 Polymerace

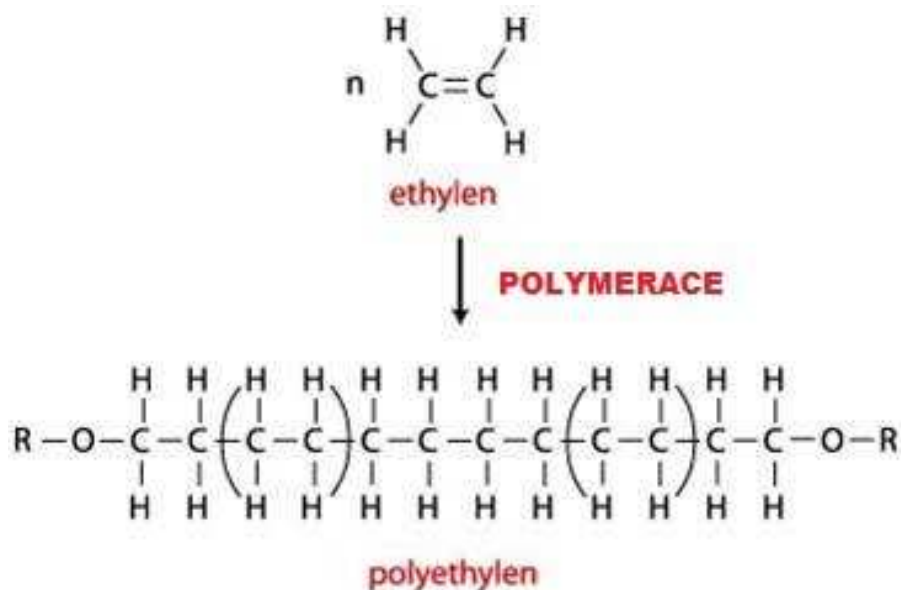
Jedná se o řetězovou chemickou reakci velkého počtu molekul monomeru, při níž vznikají dlouhé makromolekuly polymeru. Produktem polymerace je makromolekulární, který narůstá do své délky ve velmi krátké době, takže v reakční směsi se nacházejí nezreagované molekuly monomeru a makromolekuly polymeru ve své konečné velikosti. Podle charakteru růstového místa se polymerační reakce dělí na radikálové, iontové a polykondenzační.

4.2.2 Polykondenzace

Je to reakce, při níž reagují dva stejné nebo různé monomery, které obsahují dvě nebo více reakčních funkčních skupin a dochází k postupnému nárůstu molekulové hmotnosti. V průběhu reakce nevzniká pouze polymer, ale i nízkomolekulární produkt. Jedná se tedy o reakci, při níž ze dvou nízkomolekulárních látek vzniká polymer a nízkomolekulární látka (voda, metanol, amoniak). Na rozdíl od polymerace nemá produkt stejné chemické složení jako původní monomer, ze kterého produkt vznikl. Zastavení růstu makromolekul je způsobeno významným snížením koncentrace funkčních skupin a pohyblivostí makromolekul v důsledku zvýšení viskozity reakčního prostředí. Významným produktem polykondenzačních reakcí jsou polyestery nebo polyamidy (např. PET, Nylon 66, Bakelit, Tesil)

4.2.3 Polyadice

Sloučeniny, jejichž molekuly obsahují násobné vazby nebo jsou tvořeny kruhy s malým počtem členů, mohou být mimo vzájemné spojování (řetězení) schopny adičních reakcí se sloučeninami, jejichž molekuly obsahují vhodné funkční skupiny. Mají-li tyto sloučeniny ve svých molekulách alespoň dvě funkční skupiny, může mnohonásobnou adicí vzniknout polymer. Polyadice je reakce, při které reagují dva různé monomery s různými funkčními skupinami. Jeden monomer musí obsahovat proton, který může uvolnit ze své funkční skupiny. Tento uvolněný proton se přesune na druhý monomer a tím dojde ke spojení obou monomerů, tento děj se neustále opakuje. Na rozdíl od polymerace poskytuje polyadice strukturu základního článku polymeru odlišnou od struktury výchozích látek. Příkladem polyadice je např. vznik polyuretanů, které se používají na výrobu molitanu, umělých kůží (barex), ale také jako textilní vlákna. [4]



Obr. 13 Polymerace [25]

4.3 Zpracování plastů

Plasty obecně nelze bezprostředně zpracovávat v hotové výrobky, nejdříve musí projít technologiemi přípravného zpracování, kdy se do plastů přidávají různé přísady, nebo se odstraňují těkavé podíly, voda, apod. Dochází k ovlivnění fyzikální a chemické struktury plastů. Polymerům musí být také dán tvar pro další zpracování (granulát, prášek, kaše, atd.). Tyto technologie se potom označují jako technologie přídatného zpracování a představují mezistupeň mezi výrobou polymeru a vlastním zpracováním.

Patří sem technologie míchání a hnětení, tabletování, recyklace a sušení a doprava materiálu.

K samotnému zpracování plastů se používá řada technologií. Použitelnost způsobu zpracování plastů je závislá jednak na technologických vlastnostech zpracovávaného plastu, a také na tvaru a funkci výrobku, kterou má během své životnosti plnit. Podle vztahu mezi plastem vstupujícím do procesu a výsledkem tohoto procesu lze technologie rozdělit do skupin tvářecích technologií (vstřikování, vytlačování, lisování atd.), tvarovacích technologií (tvarování desek, výroba dutých těles, obrábění plastu atd.) a doplňkových technologií (míchání, sušení, předehřev potiskování, recyklace atd.). [7]

4.3.1 Vstřikování plastů

Z tvářecích technologií je pro velkosériovou výrobu polymerních výrobků dominantní technologie vstřikování. Jedná se o poměrně složitý tepelně-mechanický proces tváření, na kterém se podílí výchozí materiál, ze kterého se vyrábí požadovaná součást. Dalším faktorem je výrobní cyklus, který umožňuje přípravu taveniny a její dopravu za určitých podmínek do formy a nakonec samotná forma jako nástroj pro vlastní tváření taveniny na součást. Všechny uvedené faktory ovlivňují užité vlastnosti a kvalitu vyrobené součásti. Princip vstřikování polymerů spočívá v jejich plastifikaci, což je uvedení polymeru do stavu viskosního toku a následného vstříknutí do chlazené uzavřené dutiny formy. Polymer v podobě granulí je nasypán do násypky, z níž je odebrán pracovní částí vstřikovacího stroje (šnekem, pístem), která hmotu dopravuje do tavicí komory, kde za současného účinku tření a topení polymer taje a dostává se do stavu viskosního. Po vstříknutí taveniny do dutiny kovové formy, tato formu zcela zaplní a zaujme její tvar. Plast předává formě teplo a ochlazením ztuhne ve finální výrobek. Poté se forma otevře, výrobek je vyhozen a celý cyklus se opakuje. [4]

4.3.2 Vytlačování

Jedná se o technologickou operaci, při které je tavenina plastu kontinuálně vytlačována přes profilovací zařízení (vytlačovací hlavu) do volného prostoru. Technologie vytlačování slouží k výrobě buď konečných tvarů, nebo k výrobě polotovarů. Podle tvaru konečného výrobku nebo tvaru polotovaru se technologie vytlačování mohou rozdělit do tří základních skupin, kterými jsou výroba trubek, výroba fólií a desek a ostatní způsoby.

Tyto technologické způsoby využívají hlavně šnekové vytlačovací stroje, které však nepracují samostatně, ale jsou součástí výrobních linek, kde ostatní stroje a zařízení zajišťují odťah, kalibraci, doplňkovou úpravu tvaru nebo povrchu, apod. [7]

Od vstřikování se vytlačování liší kontinuitou procesu, kde vytlačování je technologie s nepřetržitým procesem. Základem je šnekový vytlačovací stroj s vytlačovací hlavou a tryskou ve tvaru profilu zařazeného do linky, která kontinuálně vytlačovaný profil posouvá, kalibruje rozměry, případně upravuje povrch a na závěr navíjí na bubny, nebo rozřezává na požadovanou délku. V případě vytlačování reaktoplastů musí být do linky zařazena navíc průběžná pec pro vytvrzování. Konstrukce linek na vytlačování se různí podle toho, zda chceme vytlačovat trubky a profily, fólie a desky, pásy, vlákna apod.

4.3.3 Tvarování

Tvarování je výrobní postup, u kterého polotovar ve tvaru desky nebo fólie mění svůj tvar bez většího přemísťování částic hmoty. Většinou se provádí za tepla, kromě výjimečných případů. Tvarováním lze zpracovávat desky téměř všech termoplastů. [4]



Obr. 14 Vakuové tvarování polymerů [26]

Při tvarování se musí plast zahřát na teplotu, při níž hmota vykazuje dobrou tvarovatelnost. Pro tloušťky desek pod 3 mm se ohřívá z jedné strany, nad 3 mm z obou stran (vliv špatné tepelné vodivosti plastů). Důležité je stejnoměrné prohřátí desky ve všech místech, které se zúčastní tvarování. Tažnost hmoty dosahuje maxima v určité oblasti teplot, která závisí na druhu plastu. Tato teplota leží u amorfních termoplastů těsně pod teplotou viskózního toku, kdy se hmota nachází v kaučukovitě elastickém stavu, u krystalických plastů těsně nad teplotou tání. Amorfní plasty se ohřívají kratší dobu, než semikrystalické. [28]

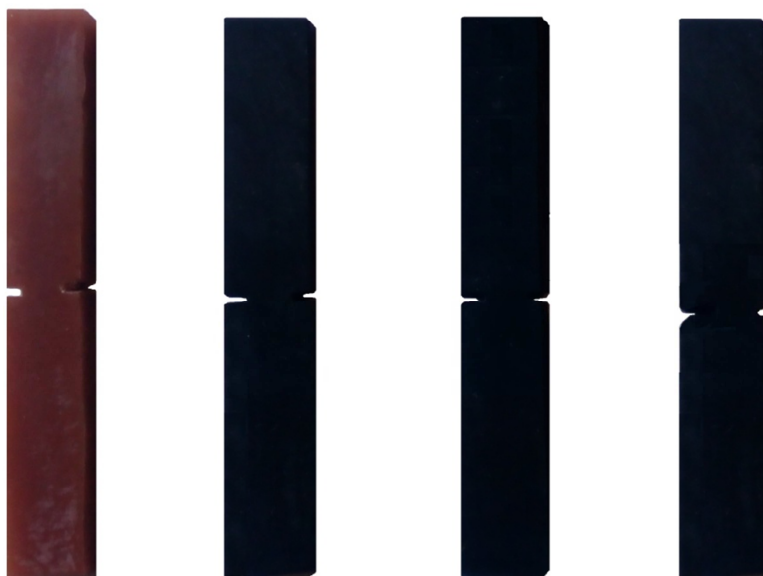
5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část je zaměřena na míru degradace elastomerových vzorků ponořených do různých druhů prostředí. Konkrétně se jedná o elastomery EPDM, NR, NBR a směs NBR/SBR. Prostředí jsou zvolena z řady nejpoužívanějších paliv a to benzín N95, čistá nafta, běžná směsná nafta a bioethanol E85.

Z každého elastomerového polotovaru byly zhotoveny vzorky o určitých rozměrech, které byly následně vloženy do jednotlivých prostředí. Ve třech časových úsecích byly vzorky odebírány a podrobovány analýze, ať už destruktivní nebo nedestruktivní, s ohledem na změnu rozměrů, tvrdosti, pevnosti a nasákavosti. Výsledky byly následně vyhodnoceny a interpretovány.

5.1 Zkoušený materiál

Zkoušenými materiály byly zvoleny elastomery, které jsou globálně využívány ve všech technických odvětvích včetně automobilového průmyslu. Zejména se jedná o těsnění, o-kroužky, silentbloky, gufera, průchodky, pneumatiky a další.



Obr. 15 Vzorky (zleva) NR, SBR, NBR/SBR a EPDM

5.1.1 SBR

Butadienstyrenový kaučuk neboli SBR patří jednoznačně k nejdůležitějším syntetickým kaučukům. Chemicky se jedná o kopolymery butadienu se styrenem a vyrábějí se nejčastěji studenou polymerací. Český SBR má obchodní značku Kralex.

V automobilovém průmyslu se tento kaučuk používá zejména pro běhounové směsi, protože má výbornou odolnost proti oděru, při teplotách nad 70°C pomaleji stárne a je odolnější proti vzniku trhlin. Ve srovnání s přírodním kaučukem má horší dynamické vlastnosti jako je menší odrazová houževnatost, větší hystereze a větší vývoj tepla při opakovaných deformacích. Jsou jedním z nejrozšířenějších kaučuků vůbec, nejvíce používaných při výrobě pneumatik. Dále se z něj vyrábí hadice, dopravní pásy, kabely, silentbloky, těsnění, většina vytlačované a lisované pryže atd. [4]

Deklarované mechanické vlastnosti vzorku jsou:

- Pevnost v tahu 3MPa
- Tvrdost 80°Sh
- Tažnost 100%

5.1.2 NBR-SBR

NBR neboli butadien-akrylonitrilový kopolymer se vyrábí emulzní polymerací, podobně jako butadien-styrenové kaučuky. Nejsou vhodné pro výrobky, které přicházejí do styku s karoteny a s chlorovanými uhlovodíky, protože v těchto rozpouštědlech bobtnají. Vyrábějí se z něj především hadice, těsnění a membrány, ale i klikové řemeny a dopravní pásy. [4]

Právě obsah akrylonitrilu je stěžejní složkou ovlivňující polaritu řetězců a tím odolnost proti kapalným uhlovodíkům. NBR je zároveň nejlevnější olejivzdorný elastomer, který si díky své polaritě drží dobrou odolnost proti polárním rozpouštědlům. Přítomnost alkoholů například v benzínu značně zvyšuje bobtnání vulkanizátů z tohoto materiálu. Dominantní použití tohoto materiálu je na ropných polích ale často nachází své využití i v automobilovém průmyslu. [6]

Deklarované mechanické vlastnosti vzorku jsou:

- Pevnost v tahu 7MPa
- Tvrdost 65°Sh
- Tažnost 250%

5.1.3 EPDM

Ethylenpropylenový kaučuk EPDM se vyrábí roztokovou kopolymerací za přítomnosti Zieglerových–Nattových katalyzátorů. Řetězce jeho makromolekul obsahují

monomerní jednotky staticky nahodile rozložené, jsou zcela nasycené, a proto velmi dobře odolné vůči degradaci. Používají se například k opláštění kabelů, střešní krytiny, apod., kde se vyžaduje vysoká odolnost vůči stárnutí. V oblasti technické pryže zase na vysoce teplovzdorné a přitom zdravotně nezávadné výrobky, těsnění sterilizátorů v potravinářském průmyslu nebo v lékařství. Velice často se s tímto materiálem setkáme v automobilním průmyslu ve formě nejrůznějších druhů těsnění nebo hadic pro topení apod. [4]

EPDM má nízkou odolnost proti nepolárním kapalným uhlovodíkům, ale vyznačuje se dobrou odolností proti povětrnosti a ozónu. Ve směsi s přírodním kaučukem NR vykazuje odolnost proti ozónovému praskání což je možno využít ve směsích pro bočnice pneumatik. [6]

Deklarované mechanické vlastnosti vzorku jsou:

- Pevnost v tahu 9MPa
- Tvrdost 70°Sh
- Tažnost 200%

5.1.4 NR

NR je globálně využívanou zkratkou pro přírodní kaučuk. Řada rostlin obsahuje mléčně zbarvenou mízu, která se nazývá latex. Pro gumárenské aplikace se většinou používá latex z plantáží stromu *Hevea brasiliensis*. Tři největší producenti jsou nyní Thajsko, Indonésie a Malajsie. Čerstvý latex je koloidní disperze, kde kaučuk je přítomen ve formě částic o průměru 0,05 až 5 μm . Latex obsahuje cca 30 % kaučuku, 1 % lipidů, 1 % uhlohydrátů a řadu dalších látek v menších množstvích. Příprava NR vede přes čepování latexu k nejčastěji používané koagulaci kyselinou mravenčí, kde se poté koagulát zpracovává např. mezi válci na fólie tloušťky cca 2 až 3 mm. Většina dodávaných typů NR má v důsledku vysoké molekulové hmotnosti vysokou viskozitu a musí být před zpracováním nejprve upravena plastikací (mechanickým odbouráním). Po plastikaci mají směsi NR obvykle dobré zpracovatelské vlastnosti, dobrou pevnost před vulkanizací, vysokou konfekční lepivost a vysokou rychlost vulkanizace. Vulkanizáty mají vysokou mechanickou pevnost, vysokou elasticitu a velmi dobrou odolnost proti otěru. Vykazují velmi dobré dynamické vlastnosti a jsou proto často používány v pneumatikách, pružinách a vibračních uloženích. Je však málo odolný proti UV záření, ozónu a zvýšené teplotě. Přídavkem sazí lze odolnost proti UV záření zvýšit. Antiozonanty a vosky zlepšují ozonuvzdornost.

Jelikož je NR nepolární vulkanizát tak vykazuje nízkou odolnost proti benzínu a naftě, které jsou nepolárními látkami. I přesto se přírodního kaučuku využívá například jako materiálu pro silentbloky. [6]

Deklarované mechanické vlastnosti vzorku jsou:

- Pevnost v tahu 25MPa
- Tvrdost 35°Sh
- Tažnost 600%

5.2 Příprava vzorků

Z polotovaru ve tvaru pásu o rozměrech 1400 mm x 150 mm a tloušťce 5 mm byly pomocí rychlootáčkové brusky zhotoveny polotovary o rozměrech 75 mm x 10 mm a tloušťce 5 mm. Ve střední části každého vzorku byly zhotoveny 2 vruby tak, aby nejmenší vzdálenost mezi jejich vrcholy byla 5 mm. Tím bylo zajištěno místo iniciace trhliny pro zkoušku pevnosti v tahu a bylo dosaženo konstantního průřezu v místě vrubů 25 mm² pro všechny vzorky. Vzorky určené k měření nasákavosti byly zváženy a barevně odlišeny, aby byla zachována přehlednost při větším počtu vzorků.



Obr. 16 Vzorky v uzavřených nádobách

5.3 Experimentální prostředí

Prostředí pro experimentální měření, jejichž vliv na elastomerové vzorky je zjišťován, byla vybrána z řady nejpoužívanějších a běžně dostupných kapalných paliv. Lázně s palivy byly uloženy v nádobách o objemu 250 ml. Nádoby byly vzduchotěsně

uzavřeny a uloženy do temného prostředí, aby nedocházelo k urychlení degradačních procesů v palivech.

5.3.1 Natural 95

Jedním z prostředí pro testování elastomerů byl zvolen bezolovnatý benzín Natural 95 třídy A, také značený BA 95 Super. Jedná se o směs kapalných uhlovodíků určených pro zážehové motory. Stěžejní je dodržení definovaného složení daného normou ČSN EN 228. [9]

Parametry bezolovnatého benzínu, co se týče obsahu prvků, jsou:

- Síra max. 10 mg/kg
- Aromatické uhlovodíky max. 35 %
- Benzen max. 1 %
- Bioethenol max. 5 %
- Kyslík max. 2,7 %
- Olovo max. 5 mg/l (běžně do 1 mg/l)

5.3.2 Motorová nafta

Dalším prostředím určeným pro testování byla motorová nafta třídy B. Jedná se o směs ropných kapalných uhlovodíků, vroucích převážně v rozmezí 150 až 360 °C. Používají se jako paliva pro vznětové motory, případně pro některé typy plynových turbín. Může obsahovat přísady ke zlepšení užitečných vlastností. Je definována normou ČSN EN 590.

Parametry motorové nafty co se obsahu látek týče, jsou max. 10 mg/kg síry a obsah metylesterů mastných kyselin (FAME) max. 7 %.

5.3.3 Motorová nafta bez biosložky

Nafta bez biosložky (FAME), označená jako optimal diesel, se opět drží požadavků dle normy ČSN EN 590. V důsledku nepřítomnosti FAME v tomto palivu je deklarována menší náročnost na skladovatelnost a náchylnost k tvorbě úsad na tryskách při spalování. Obsah FAME se pohybuje většinou do 0,2 % a je tedy toto palivo označováno jako „bez biosložky“. [11]



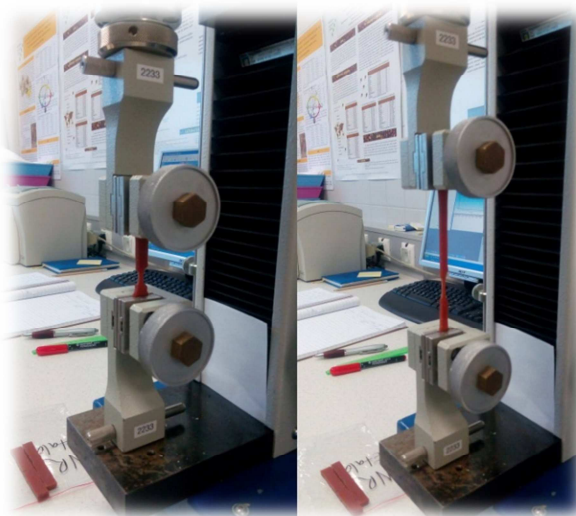
Obr. 17 Vzorky NR v prostředí čisté nafty

5.3.4 Ethanol E85

Posledním prostředím pro měření degradace byl etanol E85, také nazývaný jako bioethanol. Jedná se o 85% směs etanolu a 15 % benzínu. Obsah etanolu musí být vyšší než 50 %, jak je definováno normou ČSN P CEN/TS 15293 (656512). [12]

5.4 Vyhodnocení degradačních procesů z tahové zkoušky

Díky velkému množství vzorků a naměřených dat bylo možné hodnotit změny vlastností materiálů z několika hledisek. Jednou z možností bylo porovnat působení jedné látky na všechny vzorky a získat tím informaci o důsledku působení této látky na námi zvolené spektrum elastomerů. Další možností bylo hodnotit vždy jeden druh vzorků s ohledem na působení různých látek a získat tím informace o změně mechanických vlastností u konkrétního materiálu při působení různých látek.



Obr. 18 Měření pevnostních charakteristik na trhacím stroji TIRA

S ohledem na zaměření práce na degradaci elastomerů byl zvolen druhý způsob vyhodnocování degradačních procesů.

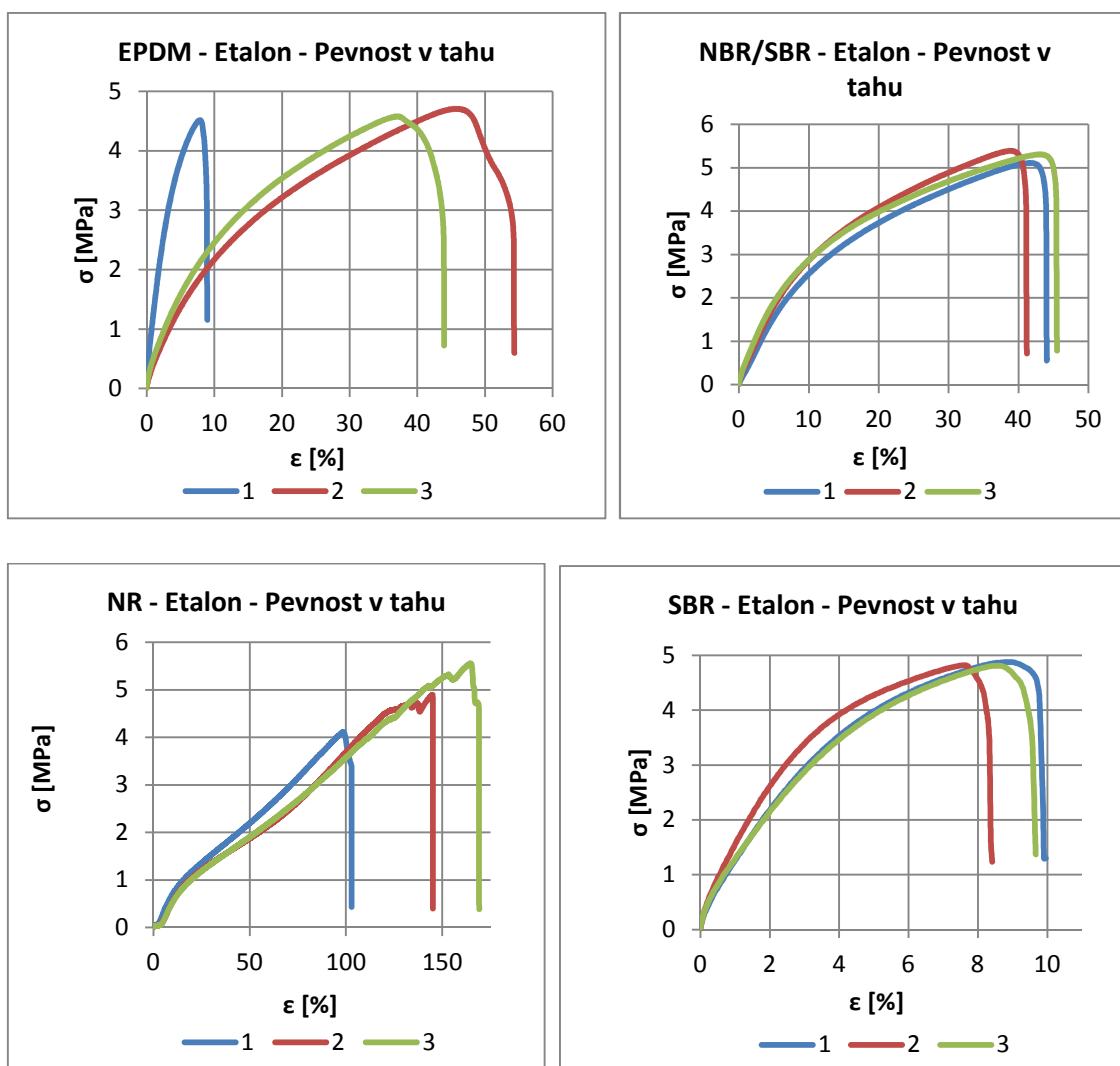
5.4.1 Výpočet pevnostních a deformačních charakteristik

Pomocí níže uvedených rovnic R1 a R2 byl proveden výpočet pevnostní charakteristiky σ_m , nazývané mez pevnosti v tahu a deformační charakteristiky ε , nazývané poměrné prodloužení, přeneseně tažnost A, udávající poměrné prodloužení vzorku po přetržení v procentech.

$$\sigma_m = \frac{F_m}{S_0} \text{ [MPa]} \quad (\text{R1})$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \text{ [-]} \quad (\text{R2})$$

5.4.2 Etalony



Obr. 19 Pevnostní charakteristiky etalonů

Výše uvedené křivky graficky znázorňují pevnostní charakteristiky jednotlivých etalonů. Cílem bylo ověření deklarovaných vlastností použitých materiálů a stanovení počátečních hodnot pro následné porovnávání s naměřenými hodnotami.

Průměrná hodnota meze pevnosti u EPDM byla stanovena na $\bar{\sigma}_m = 4,7$ MPa při tažnosti $A = 41,4$ %. Deformační křivka etalonu 1 byla vyřazena z důvodu nestandardního chování při tahové zkoušce. Tyto hodnoty jsou v rozporu s hodnotami deklarovanými výrobcem, který udává $\bar{\sigma}_m = 9$ MPa při $A = 200$ %. Tento značný rozdíl hodnot může být způsoben narušením stability vlastností, které jsou závislé na prostředí při skladování u výrobce příp. distributora.

U etalonu z materiálu NBR/SBR byla stanovena hodnota $\bar{\sigma}_m = 5,27$ MPa při $A = 41,7$ %. Deklarované hodnoty výrobcem jsou $\bar{\sigma}_m = 7$ MPa při $A = 250$ %.

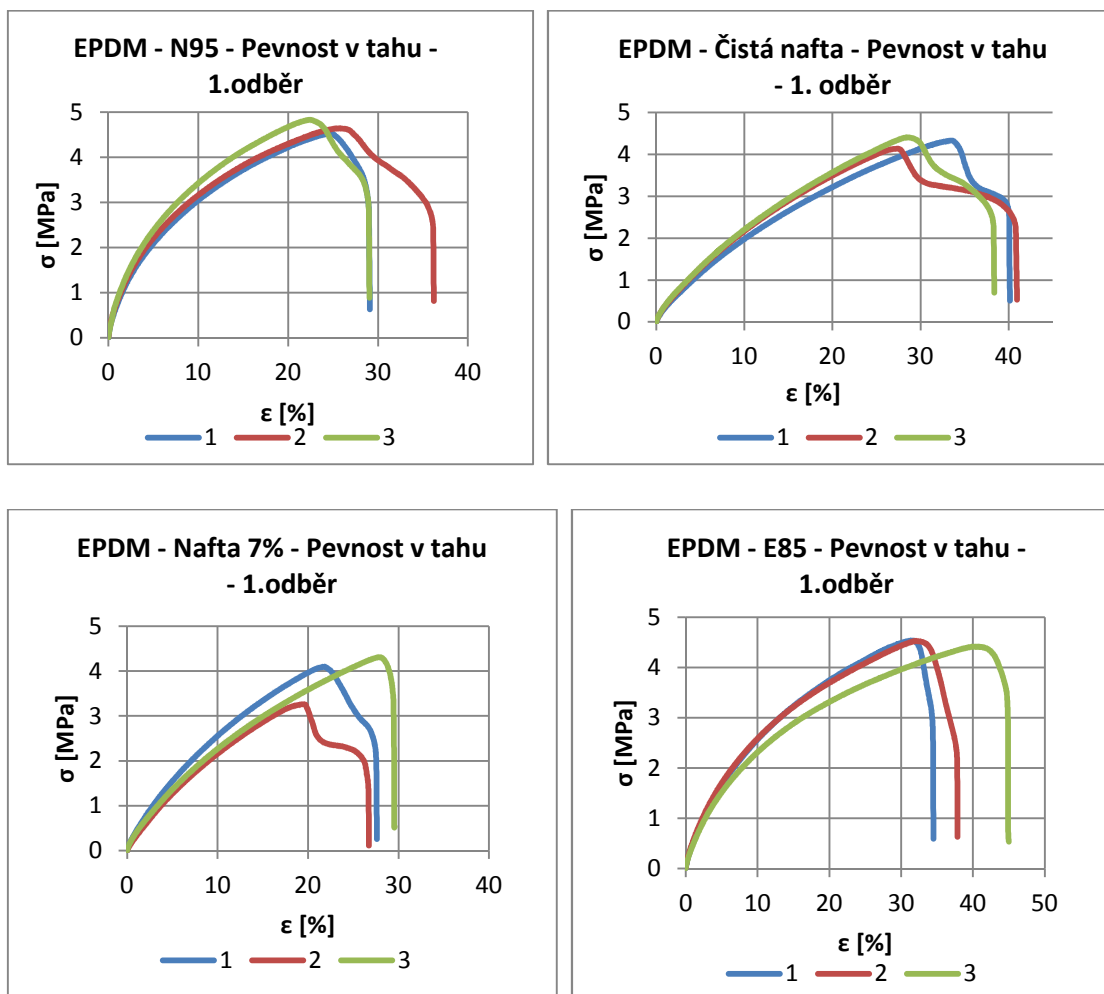
Měření pevnosti v tahu u materiálu NR se ukázalo jako značná komplikace, zejména kvůli velké tažnosti materiálu, která s sebou nese i značné poměrné zúžení vzorku. Toto zúžení způsobovalo nutnost silnějšího uchycení vzorku v čelistech a bylo také důvodem nezdařeného měření u vzorku 1. Průměrná hodnota $\bar{\sigma}_m = 5,23$ MPa při tažnosti $A = 155,3$ %. Deklarované hodnoty výrobcem jsou $\bar{\sigma}_m = 25$ MPa při $A = 600$ %. Oproti ostatním materiálům je zřejmý rozdíl ve velké tažnosti, ale ani zde nebylo dosaženo deklarovaných hodnot.

Materiál SBR dosahoval hodnot $\bar{\sigma}_m = 4,84$ MPa při $A = 8,4$ %. Deklarované hodnoty jsou $\bar{\sigma}_m = 3$ MPa při $A = 100$ %. Zde dosahovaly pevnostní charakteristiky etalonů vyšších hodnot, než je uváděno výrobcem.



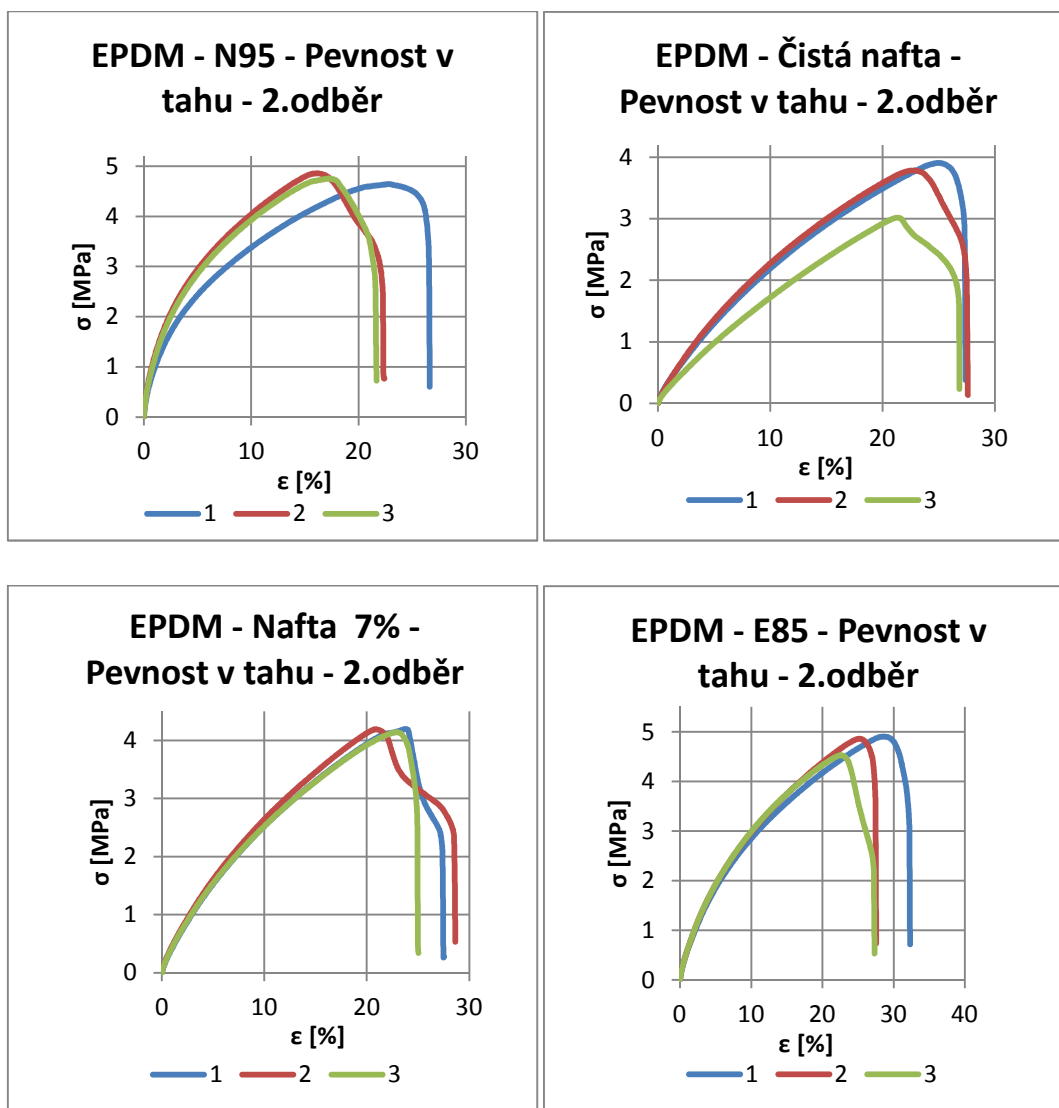
Obr. 20 Analogový tvrdoměr Shore A

5.4.3 EPDM



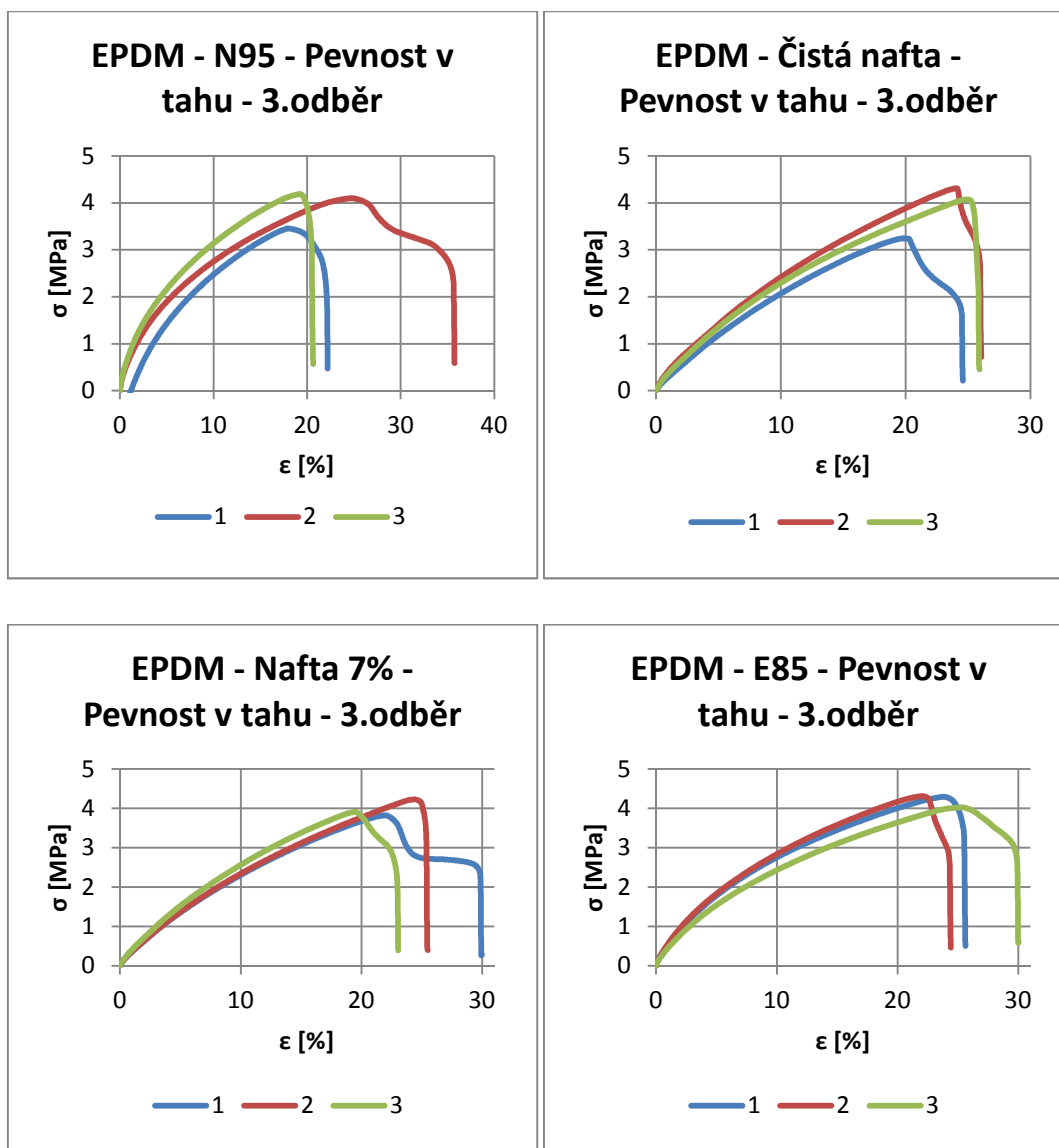
Obr. 21 Pevnostní charakteristiky EPDM po 1. odběru

Při zjišťování působení jednotlivých prostředí na elastomerový vzorek z EPDM po době působení 1 měsíc bylo zjištěno, že palivo N95 snižuje pevnost v tahu pouze o malé hodnoty v řádech desetin MPa. Této pevnosti bylo ovšem dosahováno u nižších hodnot tažnosti, jejíž průměrná hodnota je $A = 24,5 \%$ a vykazuje tedy snížení o 17 %. Prostředí složené z čisté nafty způsobilo snížení σ_m na 4,27 MPa a A na 29,7 %. Nafta se 7 % podílem MEŘA způsobila pokles σ_m na 4,20 MPa a A na 23,3 %, což vypovídá o značném ovlivnění mechanických vlastností tohoto elastomeru při přítomnosti methylesterů v prostředí. Vzorek číslo 2 musel být vyřazen z důvodu neplatného měření. Co se týče působení paliva E85 na vzorky, tak byl zaznamenán pouze malý pokles pevnostních vlastností srovnatelných s působením N95, pokles tažnosti byl ale v tomto případě méně intenzivní a zmíněné pevnosti bylo dosaženo při $A = 35 \%$, což odpovídá 7% poklesu.



Obr. 22 Pevnostní charakteristiky EPDM po 2. odběru

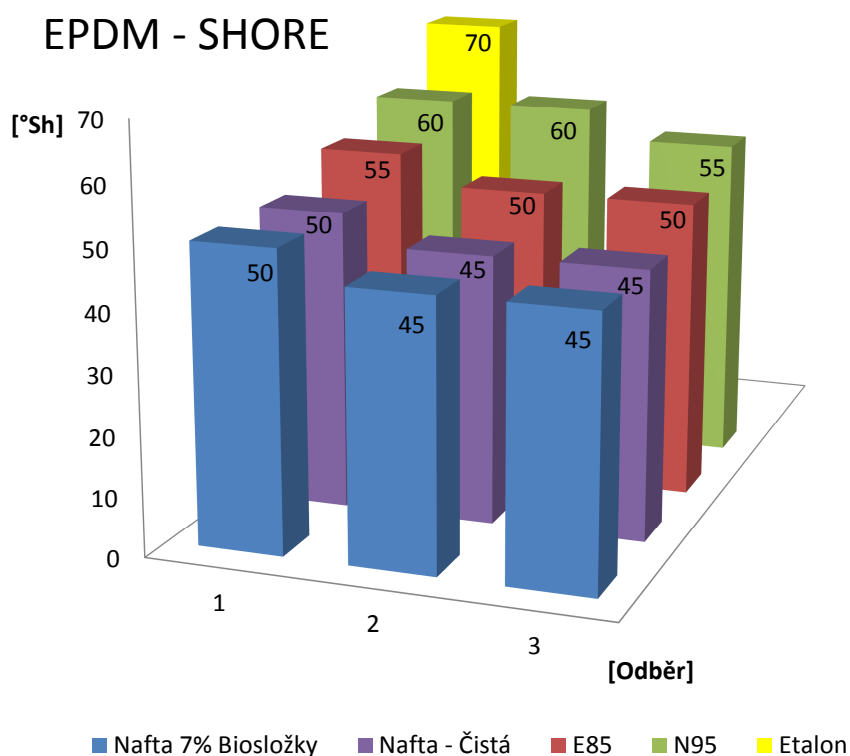
Po měření pevnostních charakteristik vzorků EPDM, které byly odebrány po 2 měsících působení různých prostředí, byly opět zjištěny rozdíly hodnot σ_m a A . Působením benzínu N95 na vzorek nedošlo ke změně tahové pevnosti, ale byl zaznamenán rozdíl v tažnosti, při které došlo k porušení vzorku. Průměrná hodnota tažnosti $A = 17,2$ %, což odpovídá poklesu o 7,2 % oproti stavu po prvním odběru. Čistá nafta nezpůsobila, co se týče hodnoty pevnosti v tahu, žádné snížení. Hodnota tažnosti poklesla o 6 % na hodnotu $A = 23,7$ %. Vzorek číslo 3 byl vyřazen z důvodu neplatného měření. Na vzorku, který byl ve styku s naftou o 7 % podílu MEŘA nebyl zaznamenán pokles hodnoty σ_m a hodnota tažnosti A se snížila pouze v řádech desetin procenta na 22,8 %. Bioethanol E85 způsobil snížení tažnosti na 25,5 %, což je o 9,5 % nižší hodnota, než po 1. odběru vzorků. Vliv E85 na hodnotu σ_m nebyl pozorován.



Obr. 23 Pevnostní charakteristiky EPDM po 3. odběru

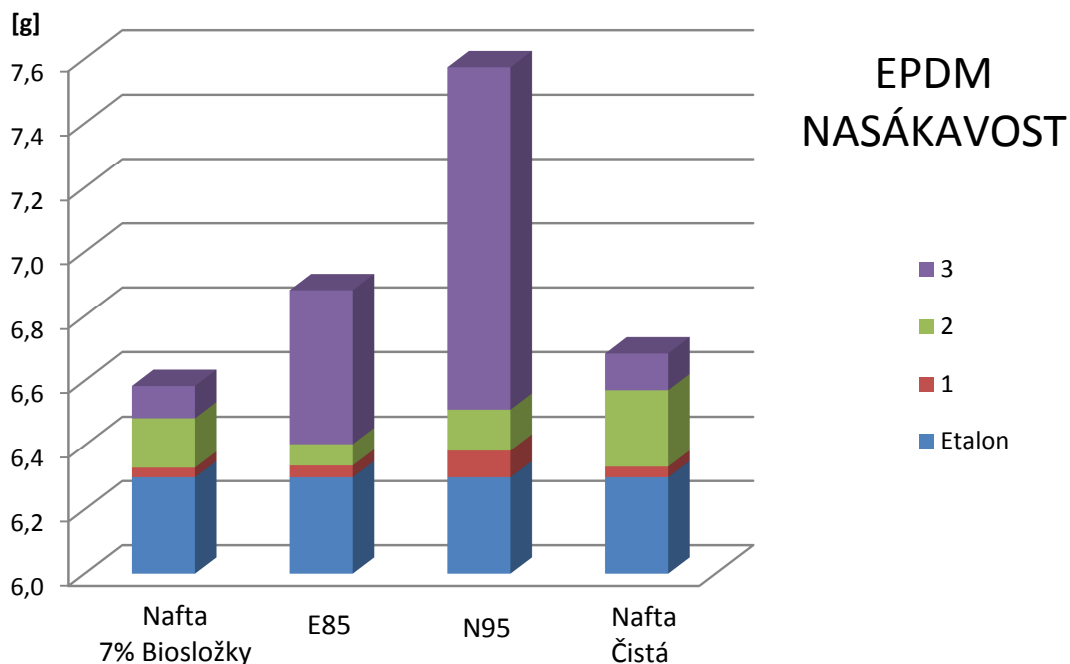
Po třetím odběru vzorků a následném měření pevnostních charakteristik bylo zjištěno, že pevnost vzorku, který byl ve styku s palivem N95, se snížila na $\bar{\sigma}_m = 3,84$ MPa při tažnosti $A = 21,2$ % a vykazuje tedy snížení pevnosti o 18 % při nepatrně zvýšené tažnosti. Vzorky v prostředí čisté nafty vykázaly snížení pevnosti na hodnotu $\bar{\sigma}_m = 3,83$ MPa při tažnosti $A = 22,7$ %. Vykazuje tedy stejnou tendenci poklesu pevnosti při minimální změně tažnosti, stejně jako u vzorku měřeného po vytažení z lázně benzínu N95. Obdobně působila na vzorky i nafta se 7% podílem biosložky. Pevnostní charakteristiky těchto vzorků dosahovaly hodnot $\bar{\sigma}_m = 4,01$ MPa při tažnosti $A = 21,2$ %. Prostředí bioethanolu E85 přispívalo ke snižování pevnosti a tažnosti EPDM nejméně. Pevnost v tahu zde poklesla na $\bar{\sigma}_m = 4,20$ MPa při tažnosti

A = 23,4 % což vykazuje pouze mírný pokles těchto hodnot a vypovídá o malé intenzitě degradačního procesu oproti ostatním prostředím pro elastomer EPDM.



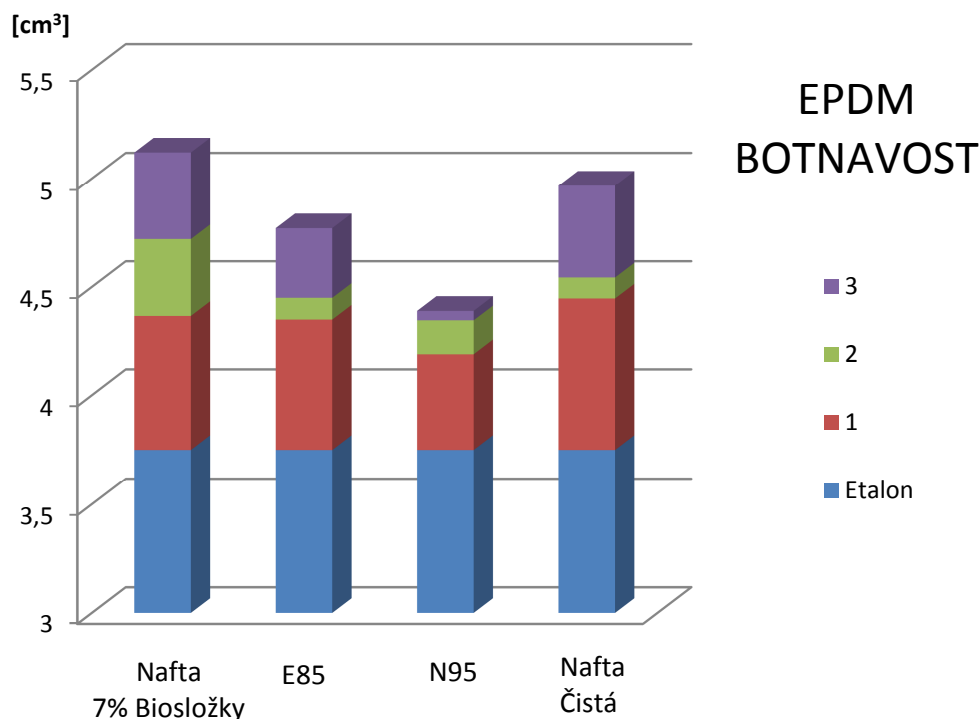
Obr. 24 Průběh tvrdosti EPDM

Při měření tvrdosti Shore u elastomeru EPDM byla nejdříve potvrzena deklarovaná tvrdost etalonu 70 °Sh. Nejmenší úbytek tvrdosti byl změřen u vzorků, které byly ve styku s lázní benzínu N95. Zde poklesla tvrdost přibližně o 15 % při prvním i druhém odběru na hodnotu 60 °Sh. Po třech měsících působení prostředí na vzorek se tvrdost snížila o 21 % oproti etalonu na hodnotu 55 °Sh. Prostředí bioethanolu E85 zapříčinilo snížení tvrdosti na hodnotu 55 °Sh, tedy o 21 % po jednom měsíci působení. Po druhém odběru došlo ke snížení na 50 °Sh, tedy o 29 % oproti původní hodnotě. Tuto tvrdost si materiál držel až do konce měření. Účinek nafty byl totožný pro čistou naftu i pro naftu se 7% podílem biosložky. Po prvním měsíci měření působení na vzorek se tvrdost snížila na 50 °Sh. Po druhém měsíci v lázni se tvrdost snížila na 45 °Sh, tedy o 36 % oproti etalonu a po třetím měsíci testování již nedošlo k měřitelnému poklesu.



Obr. 25 Průběh nasákavosti EPDM

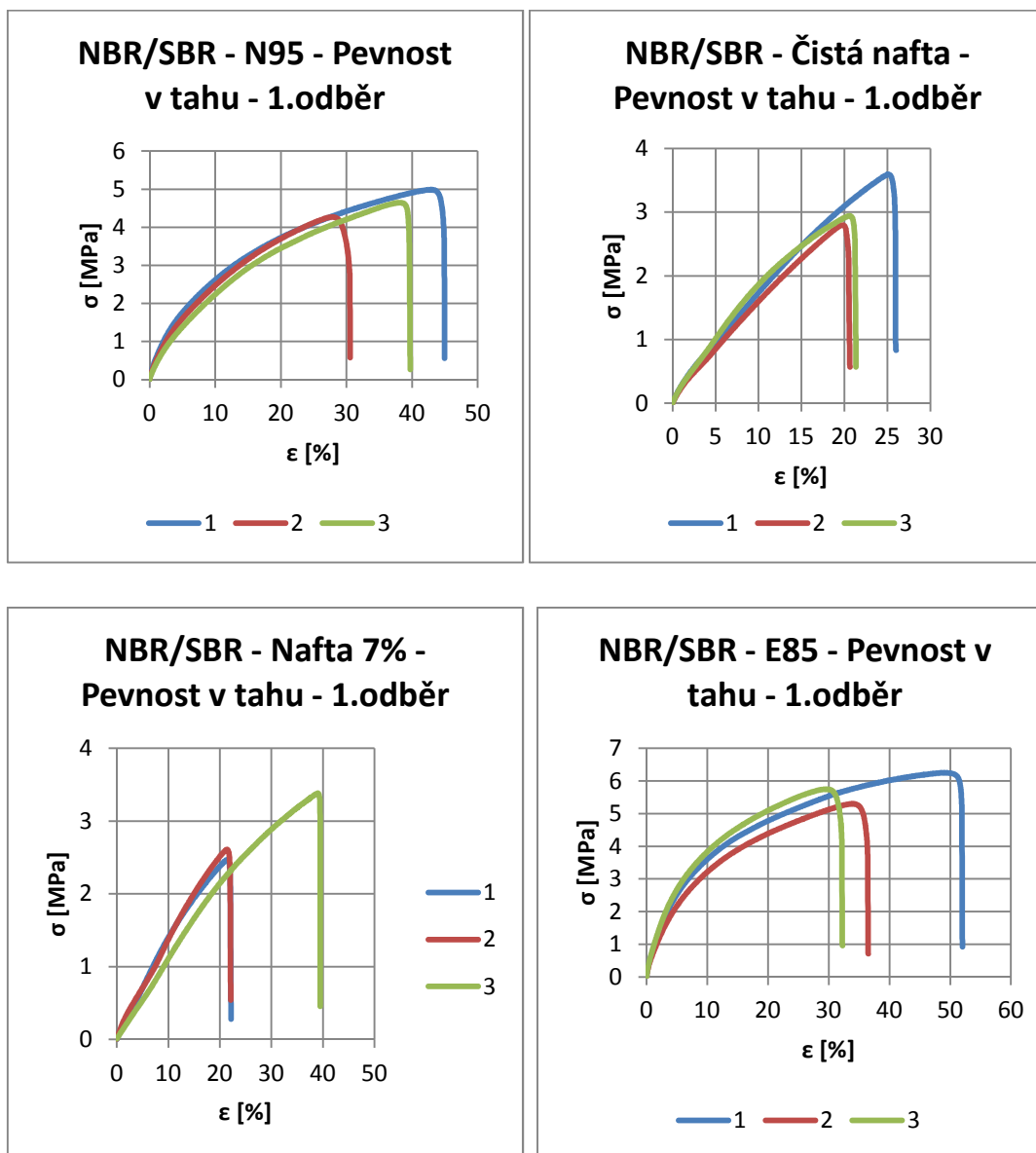
Při měření nasákavosti vzorků bylo zjištěno, že intenzita přijímání kapaliny z okolí vzorkem je různá jak pro druh kapaliny, tak i pro dobu, po kterou je vzorek v kontaktu s kapalinou. Největší tendence k nasákavosti byla zjištěna u benzínu N95. Po prvním měsíci materiál EPDM pojal 0,08 g kapaliny. Intenzita nasákavosti se s časem zvyšovala a po druhém měsíci se hmotnost zvýšila o 0,13 g. Na konci měření byla intenzita nejvyšší a materiál nasákl 1,06 g. Tedy celková hmotnost vzorku byla 7,46 g oproti původním 6,30 g. Prostředí bioethanolu E85 vykázalo méně intenzivní tendenci pronikat do vzorku a po prvním měsíci měření došlo k nárůstu hmotnosti o 0,04 g. Po dvou měsících byla hmotnost vyšší o 0,07 g a na konci měření o 0,48 g. Celkově se tedy vzorek EPDM pojal 0,59 g paliva E85. Nejmenší tendenci k nasákavosti měly vzorky v prostředí čisté nafty a nafty se 7% podílem biosložky. Po prvním měsíci se hmotnost vzorků v obou prostředích zvýšila o 0,03 g. Po dvou měsících testování narostla hmotnost u vzorku nafty se 7% podílem biosložky o 0,15 g a po třech měsících měření o dalších 0,1 g. Celkem se tedy hmotnost zvýšila o 0,28 g. U čisté nafty došlo po dvou měsících k nárůstu hmotnosti o 0,24 g a po třech měsících o 0,11 g. Celkový nárůst zde tedy byl o 0,38 g oproti počáteční hmotnosti vzorku.



Obr. 26 Graf nárůstu objemu EPDM

Poslední ze sledovaných parametrů u vzorků byla bobtnavost, tedy zvětšování objemu při styku s kapalinou. Počáteční objem byl u všech vzorků $3,75 \text{ cm}^3$. U elastomeru přítomného v N95 došlo k nejintenzivnější změně objemu, stejně jako u všech ostatních prostředí, po prvním měsíci měření, kde došlo ke zvětšení objemu o $0,44 \text{ cm}^3$. Po dvou měsících měření objem vzrostl o $0,16 \text{ cm}^3$ a po třech měsících o $0,04 \text{ cm}^3$. Celkově tedy vzorek zvětšil objem o $0,64 \text{ cm}^3$, což odpovídá nárůstu objemu o 17 %. Bioethanol E85 zapříčinil nárůst o $0,60 \text{ cm}^3$ po prvním měsíci měření. Po druhém měsíci došlo ke značnému snížení intenzity bobtnání a nárůst byl pouze o $0,10 \text{ cm}^3$. Na konci měření narostl objem o $0,32 \text{ cm}^3$ a celkově tedy vzorek nabobtnal o $1,02 \text{ cm}^3$, tedy o 27,2 % oproti počáteční hodnotě. Největší nárůst objemu u elastomeru EPDM byl u prostředí složeného z nafty. Čistá nafta způsobila intenzivní bobtnání po prvním měsíci styku se vzorkem, kde došlo k vzrůstu objemu o $0,70 \text{ cm}^3$. Po druhém měsíci proces značně ztratil na intenzitě a došlo k nárůstu o $0,10 \text{ cm}^3$. Na konci měření byl naměřen nárůst objemu o dalších $0,42 \text{ cm}^3$. Celkem tedy vzorek nabyl na objemu o $1,22 \text{ cm}^3$, což odpovídá nárůstu o 32,5 %. Nafta se 7% podílem biosložky se ukázala jako látka nejvíce zapříčiňující bobtnání elastomeru EPDM. Po prvním měsíci byl zaznamenán nárůst o $0,62 \text{ cm}^3$, po druhém měsíci o $0,35 \text{ cm}^3$ a na konci měření o $0,40 \text{ cm}^3$. Celkový objem vzrostl o $1,37 \text{ cm}^3$, což odpovídá nárůstu o 36,5 %.

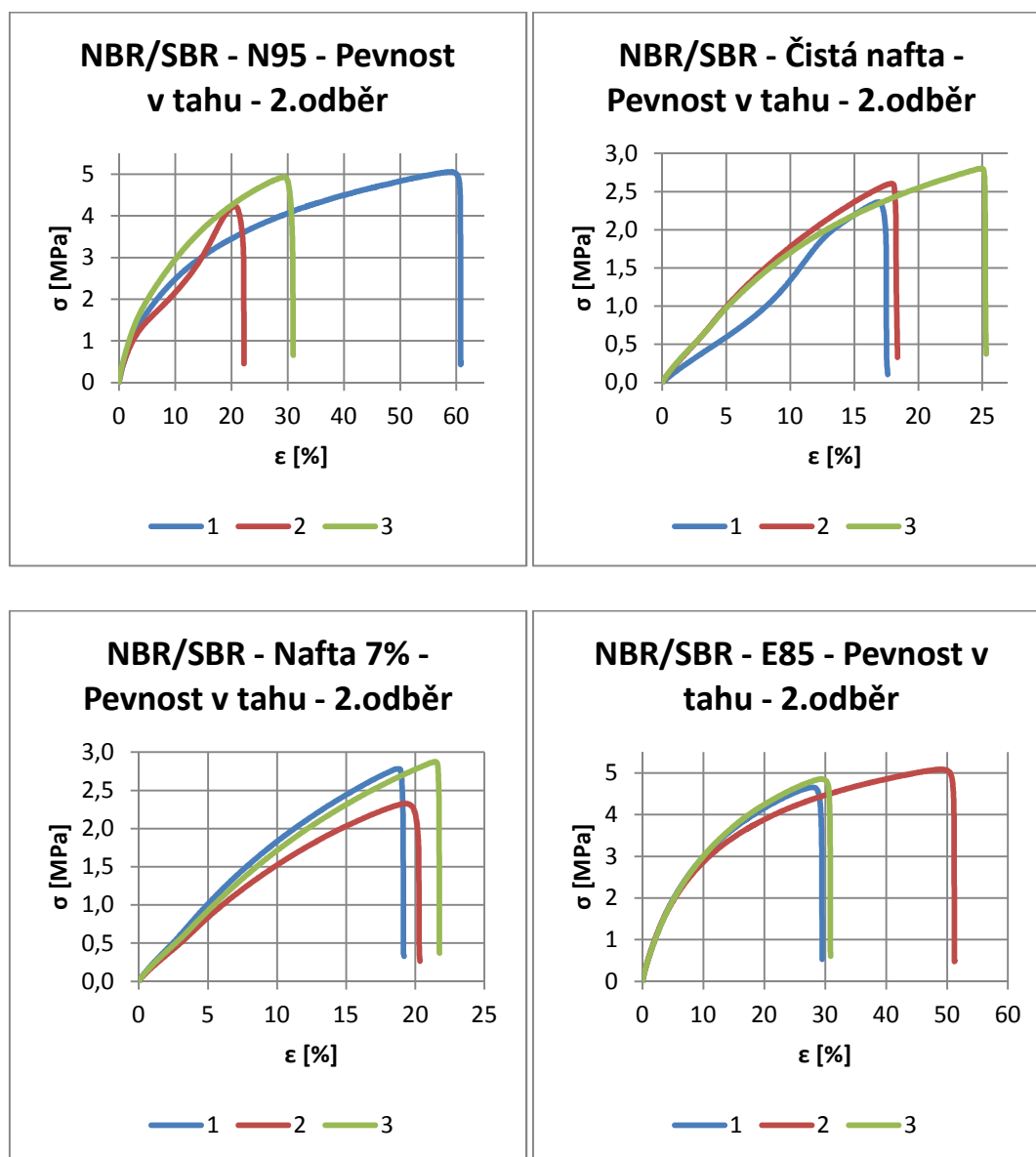
5.4.4 NBR-SBR



Obr. 27 Pevnostní charakteristiky NBR/SBR po 1. odběru

U vzorků z elastomeru NBR/SBR bylo zjištěno, že po jednom měsíci testování palivo N95 snižuje pevnost v tahu průměrně o 12,1 %, tedy na 4,63 MPa. Této pevnosti bylo dosahováno u průměrných hodnot tažnosti $A = 36,9$ % a vykazuje tedy snížení o 11,5 %. Prostředí složené z čisté nafty způsobilo snížení σ_m na 3,08 MPa a A na 22 %. Nafta se 7% podílem MEŘA způsobila pokles σ_m na 2,81 MPa a tažnost A na 27,4 %, což vypovídá o značném ovlivnění mechanických vlastností tohoto elastomeru při přítomnosti methylesterů v prostředí. Konkrétně došlo k poklesu σ_m o 46,7 %. Co se týče paliva E85, tak byl zaznamenán nárůst pevnostních vlastností na $\sigma_m = 5,77$ MPa při mírném snížení tažnosti na $A = 38,1$ %. Je tedy možné konstatovat,

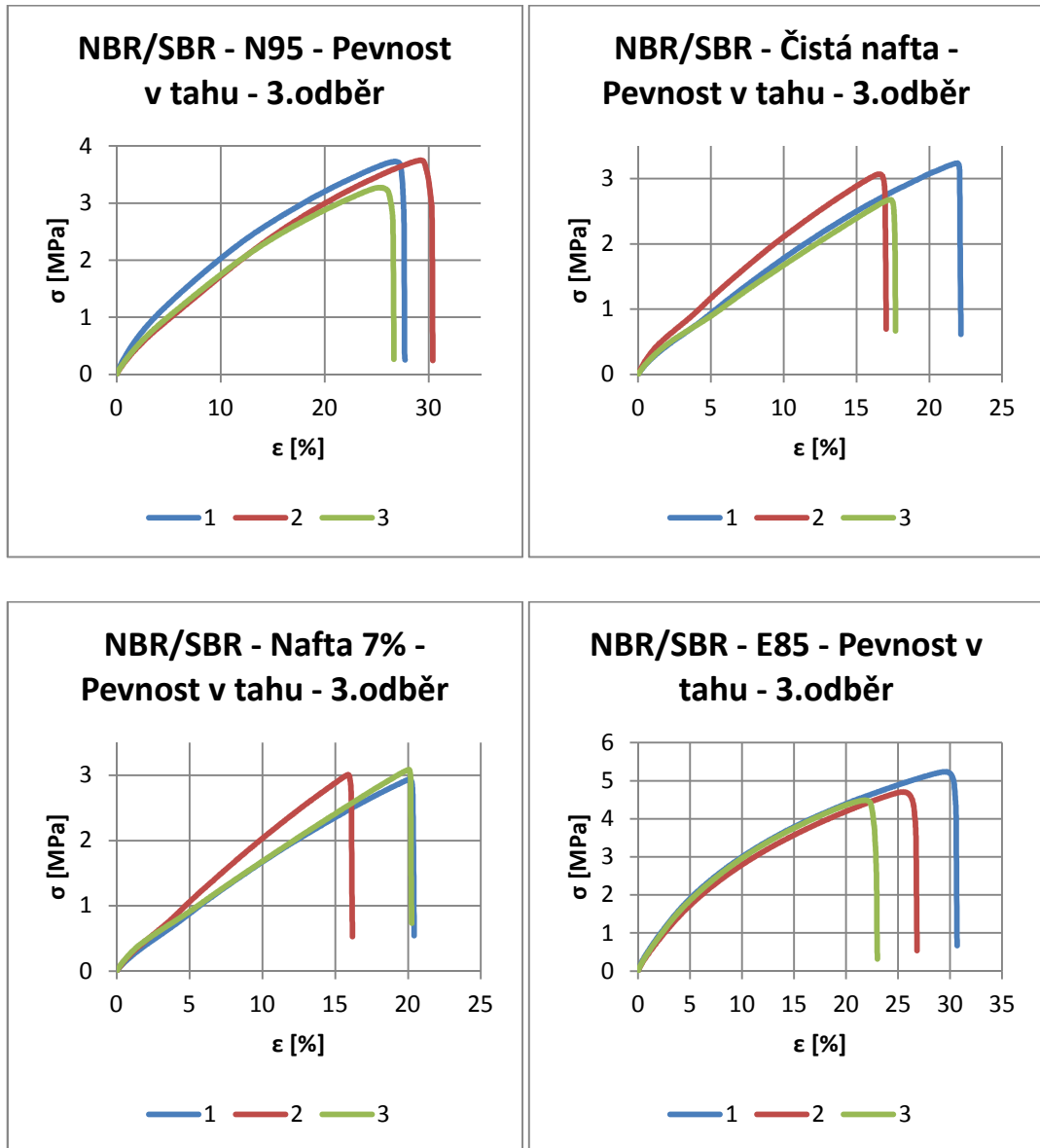
že pro zachování mechanických vlastností tohoto elastomeru, je bioethanol E85 nejvhodnějším druhem prostředí, se kterým by měl být tento druh pryže ve styku.



Obr. 28 Pevnostní charakteristiky NBR/SBR po 2. odběru

U pevnostních charakteristik vzorků, při působení benzínu N95 po dobu 60 dní, došlo k nárůstu tahové pevnosti a mírnému snížení tažnosti, při které došlo k porušení vzorku. Průměrná hodnota pevnosti v tahu $\bar{\sigma}_m = 4,74$ byla zjištěna při tažnosti $A = 35,8$ %. Nárůst $\bar{\sigma}_m$ byl tedy pouze o 2,4 % a byl doprovázen poklesem tažnosti o 3 % oproti hodnotě po prvním měsíci působení N95. U prostředí čisté nafty došlo ke snížení pevnosti v tahu o 16,2 % oproti předchozí hodnotě, tzn. na $\bar{\sigma}_m = 2,58$ MPa a to při tažnosti $A = 19,8$ %. U vzorku, který byl ve styku s naftou o 7% podílu MEŘA, byl zaznamenán pokles pevnosti na $\bar{\sigma}_m = 2,65$ MPa a při tažnosti $A = 19,8$ %. Bioethanol

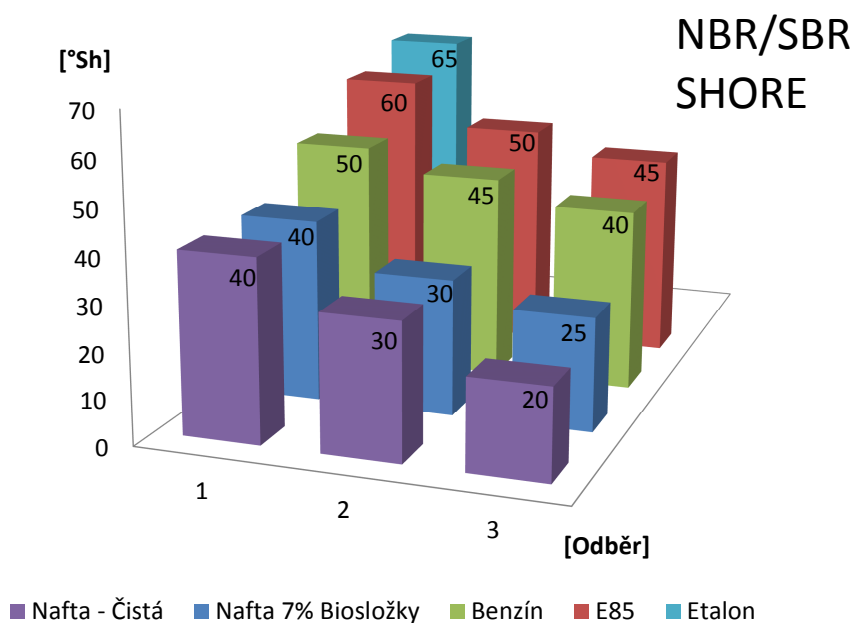
E85 způsobil snížení tahové pevnosti na $\bar{\sigma}_m = 4,78$ MPa při tažnosti $A = 35,9$ %. Tyto hodnoty jsou obdobné jako u N95 při dvou měsících testování elastomeru NBR/SBR.



Obr. 29 Pevnostní charakteristiky NBR/SBR po 3. odběru

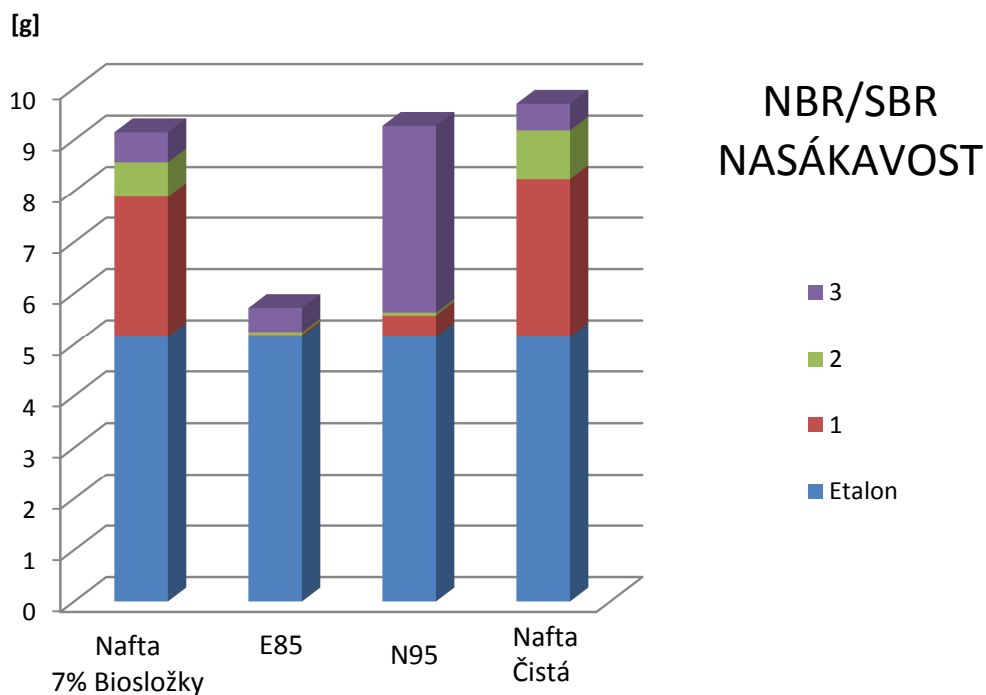
Třetí odběr vzorků a následné měření pevnostních charakteristik ukázalo, že pevnost vzorku, který byl ve styku s palivem N95, se snížila na $\bar{\sigma}_m = 3,58$ MPa při tažnosti $A = 27,1$ % a vykazuje tedy snížení pevnosti o 24,5 % a tažnosti o 27,1 %. Vzorky v prostředí čisté nafty vykázaly zvýšení pevnosti na hodnotu $\bar{\sigma}_m = 2,99$ MPa při tažnosti $A = 18,7$ %. Obdobně působila na vzorky i nafta se 7% podílem biosložky. Pevnostní charakteristiky těchto vzorků dosahovaly hodnot $\bar{\sigma}_m = 3,01$ MPa při tažnosti $A = 18,7$ %. Je tedy možné tvrdit, že při dlouhodobějším styku pryže NBR/SBR s naftou se 7% podílem MEŘA dosáhneme obdobných hodnot tažnosti

a pevnosti jako u prostředí složeného z čisté nafty. Prostředí bioethanolu E85 přispívalo ke snižování pevnosti a tažnosti NBR/SBR nejméně. Pevnost v tahu zde mírně vzrostla na $\sigma_m = 4,80$ MPa při tažnosti $A = 25,7$ %, což vykazuje pokles o 28,5 % oproti hodnotě z druhého měření v tomto prostředí.



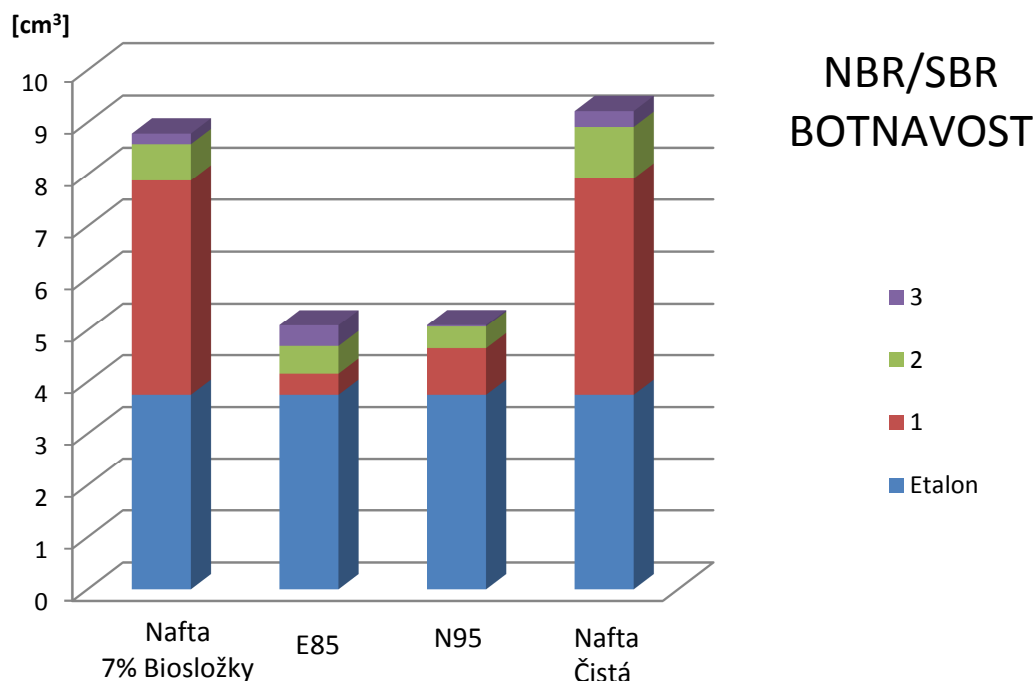
Obr. 30 Průběh tvrdosti NBR/SBR

Tvrdot etalonu NBR/SBR dosahovala hodnot deklarovaných výrobcem, tedy 65° Sh. Nejméně intenzivní úbytek tvrdosti byl zjištěn u vzorků testovaných v lázni bioethanolu E85. Zde poklesla tvrdost na 60 °Sh při prvním odběru. Při druhém odběru byla hodnota stanovena na 50 °Sh a při třetím odběru na 45 °Sh. Celkově tedy došlo k poklesu o 30,7% oproti počáteční tvrdosti. Prostředí benzínu N95 zapříčinilo snížení tvrdosti na hodnotu 50 °Sh po jednom měsíci působení. Po druhém odběru došlo ke snížení na 45 °Sh. Stejný trend poklesu odpovídal i hodnotě tvrdosti po třech měsících působení a to na hodnotu 40 °Sh, což odpovídá poklesu o 38,5 % oproti počáteční hodnotě. Účinek nafty pro první dvě měření byl totožný pro čistou naftu i pro naftu se 7% podílem biosložky. Po prvním měsíci měření působení na vzorek se tvrdost snížila na 40° Sh a po druhém měsíci v lázni na 30° Sh. Nafta s bioložkou po třech měsících způsobila pokles na 25° Sh, tedy o 61,5 % oproti etalonu. Vzorek přítomný v čisté naftě měl finální tvrdost 20 °Sh, tedy o 69,2 % méně oproti počáteční hodnotě.



Obr. 31 Průběh nasákavosti NBR/SBR

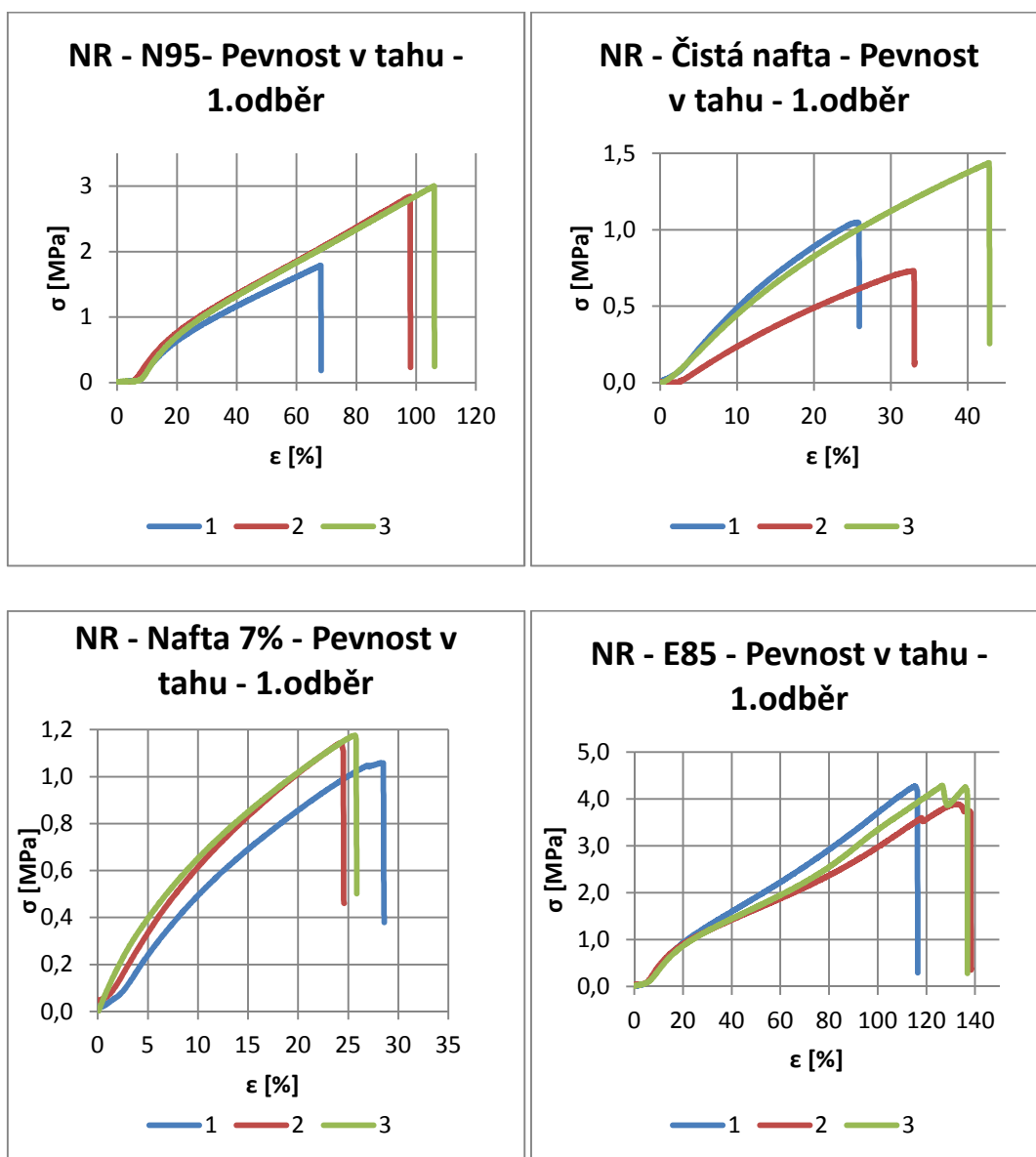
Nasákavost NBR/SBR se podstatně lišila od hodnot naměřených u vzorků EPDM. Nejmenší tendenci k pronikání do materiálu mělo prostředí složené z bioethanolu E85. Po prvním měření byl zjištěn nárůst hmotnosti o 0,03 g, po druhém měsíci o 0,06 g a na konci měření 0,47 g, což odpovídá celkovému nárůstu hmotnosti o 11 % na 5,72 g oproti počátečním 5,15 g. U paliva N95 došlo po měsíci ke zvýšení o 0,42 g. Po dvou měsících v lázni se hmotnost zvýšila pouze mírně o 0,06 g oproti třetímu měsíci, kdy byl naměřen nárůst o 3,65 g. Celkově tedy hmotnost vzrostla průměrně na 9,28 g, tzn. o 80,2 % oproti počátku. Nasákavost u prostředí složeného z nafty měla obdobný trend u obou druhů nafty, ale intenzivnější nasákavost byla zjištěna u nafty bez biosložky. Vzorky přítomné v naftě s biosložkou měly po prvním měsíci průměrný nárůst hmotnosti o 2,74 g. Po druhém měsíci o 0,68 g a třetím měsíci o 0,58 g. Celkově tedy hmotnost vzrostla o 77,7 % na 9,15 g. Čistá nafta vykazovala největší tendenci pronikat do materiálu NBR/SBR a po prvním měsíci vzorek zvýšil hmotnost o 3,09 g. Po dvou měsících testování byl naměřen nárůst o 0,95 g a na konci měření o 0,52 g. Výsledná hmotnost 9,71 g odpovídá nárůstu o 88,5 % oproti hmotnosti etalonu.



Obr. 32 Graf nárůstu objemu NBR/SBR

Měření změny objemu vzorků přineslo následující informace. Prostředí složené z bioethanolu i benzínu N95 mělo za následek stejnou změnu objemu pro vzorek z NBR/SBR. U N95 byl zaznamenán vyšší počáteční nárůst hmotnosti o $0,9 \text{ cm}^3$ oproti $0,41 \text{ cm}^3$ u E85. Ve druhém měsíci testování došlo ke snížení intenzity bobtnání u N95 přibližně o polovinu a objem vzrostl o $0,42 \text{ cm}^3$. U E85 byl zaznamenán nárůst o $0,54 \text{ cm}^3$ ve druhé fázi testování a ve třetí fázi o $0,40 \text{ cm}^3$. Vzorek v N95 na konci testování zvětšil objem pouze o $0,03 \text{ cm}^3$. Výsledný objem vzorků pro obě prostředí byl $5,10 \text{ cm}^3$, což odpovídá nárůstu o 36 % oproti počátečním $3,75 \text{ cm}^3$. Nafta se 7% podílem biosložky způsobila po prvním měsíci v lázni silnou změnu objemu o $4,13 \text{ cm}^3$. Poté intenzita bobtnání klesla, protože nárůst ve druhém měsíci dosahoval $0,70 \text{ cm}^3$ a ve třetím měsíci $0,20 \text{ cm}^3$. Objem od počátku měření do konce vzrostl na $8,78 \text{ cm}^3$ neboli o 134 %. Čistá nafta se ukázala jako nejsilnější činitel při změně objemu. Po prvním měsíci vzrostl objem o $7,92 \text{ cm}^3$, po druhém měsíci o $0,99 \text{ cm}^3$ a třetím měsíci o $0,30 \text{ cm}^3$. Konečný objem vzorků byl průměrně $9,21 \text{ cm}^3$, tedy o 145,6 % vyšší, než na počátku měření.

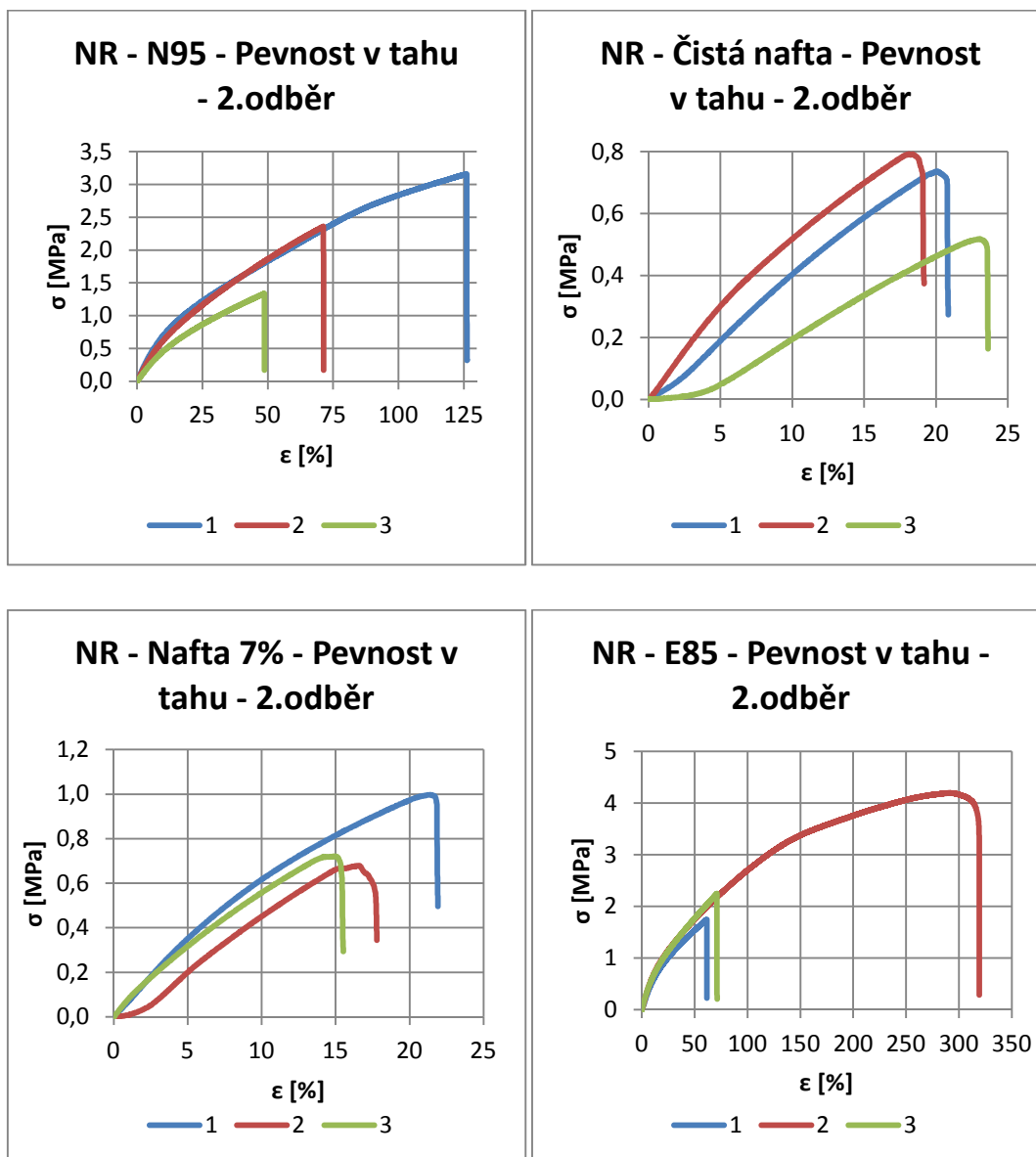
5.4.5 NR



Obr. 33 Pevnostní charakteristiky NR po 1. odběru

U pryže NR bylo zjištěno, že po jednom měsíci testování palivo N95 snižuje pevnost v tahu průměrně o 38,7 %, tedy na $\sigma_m = 2,88$ MPa. Této pevnosti bylo dosahováno u průměrných hodnot tažnosti $A = 101,3$ % a vykazuje tedy snížení o 34,8 %. Prostředí složené z čisté nafty způsobilo snížení σ_m na 1,06 MPa a A na 34,1 %. Nafta se 7% podílem MEŘA způsobila pokles σ_m na 1,12 MPa a tažnost A na 26,1 %. Tyto hodnoty vypovídají o značném ovlivnění mechanických vlastností tohoto elastomeru při přítomnosti nafty v prostředí. Co se týče paliva E85, tak byl zaznamenán pokles pevnostních vlastností na $\sigma_m = 4,18$ MPa při tažnosti $A = 129,4$ %. Stejně jako

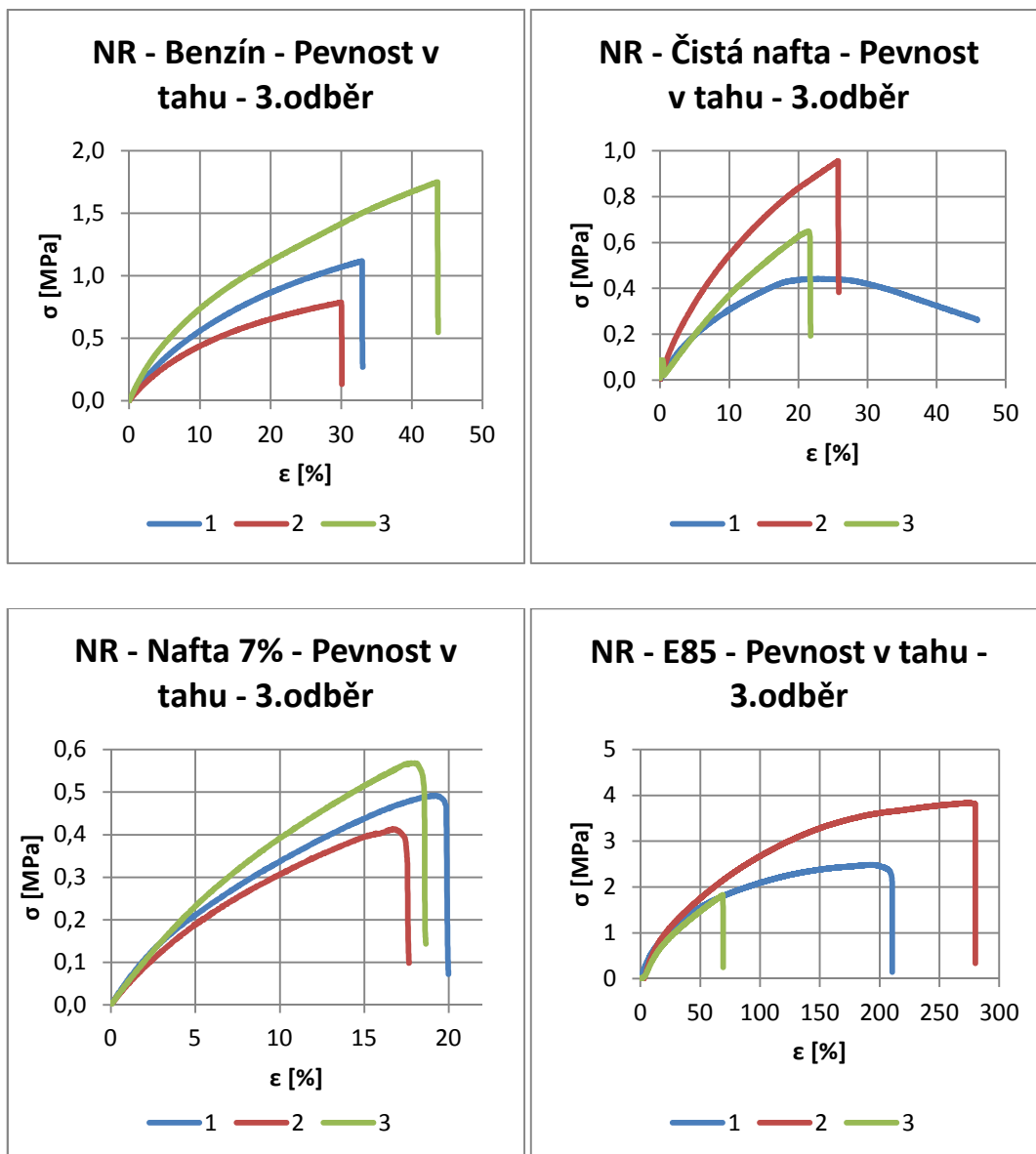
u elastomeru NBR/SBR platí, že pro udržení mechanických vlastností tohoto elastomeru, je bioethanol E85 nejvhodnějším druhem prostředí z námi testovaného spektra paliv.



Obr. 34 Pevnostní charakteristiky NR po 2. odběru

U pevnostních charakteristik po druhém odběru při působení benzínu N95 došlo k poklesu tahové pevnosti i tažnosti, při které došlo k porušení vzorku. Průměrná hodnota pevnosti v tahu $\bar{\sigma}_m = 2,29$ MPa byla zjištěna při tažnosti $A = 81,1$ %. Pokles $\bar{\sigma}_m$ o 20,5 % byl tedy doprovázen poklesem tažnosti o 20 % oproti hodnotě po prvním měsíci působení N95. U prostředí čisté nafty došlo ke snížení pevnosti v tahu o 35,9 % oproti předchozí hodnotě, tzn. na $\bar{\sigma}_m = 0,68$ MPa a to při tažnosti $A = 20,5$ %. U vzorku, který byl ve styku s naftou o 7% podílu MEŘA, byl zaznamenán pokles pevnosti na $\bar{\sigma}_m = 0,80$ MPa a při tažnosti $A = 17,6$ %. Bioethanol E85 způsobil snížení tahové

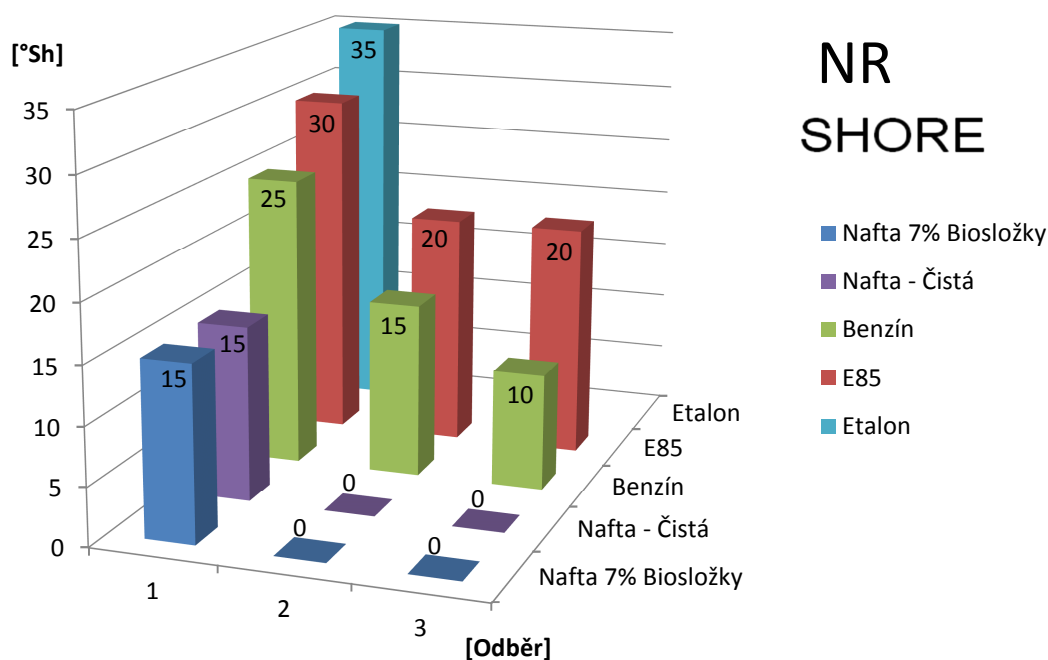
pevnosti na $\sigma_m = 1,98 \text{ MPa}$ při tažnosti $A = 66,3 \%$, načež vzorek číslo 2 bylo nutné vyřadit z důvodu neplatného měření. Tyto hodnoty vypovídají o tom, že pro zachování pevnostních charakteristik NR není vhodný dlouhodobější kontakt s jakýmkoli druhem námi testovaného paliva, včetně E85.



Obr. 35 Pevnostní charakteristiky NR po 3. odběru

Třetí odběr vzorků a následné měření ukázalo, že pevnost vzorku, který byl ve styku s palivem N95, se snížila na $\sigma_m = 1,22 \text{ MPa}$ při tažnosti $A = 35,5 \%$ a vykazuje tedy snížení pevnosti o dalších 52,7 % a tažnosti A o 56,3 %. Vzorky v prostředí čisté nafty vykázaly zvýšení pevnosti na hodnotu $\sigma_m = 0,80 \text{ MPa}$ při tažnosti $A = 23,3 \%$. Pevnostní charakteristiky vzorků z nafty se 7% podílem biosložky dosahovaly hodnot $\sigma_m = 0,49 \text{ MPa}$ při zvýšené tažnosti $A = 17,9 \%$.

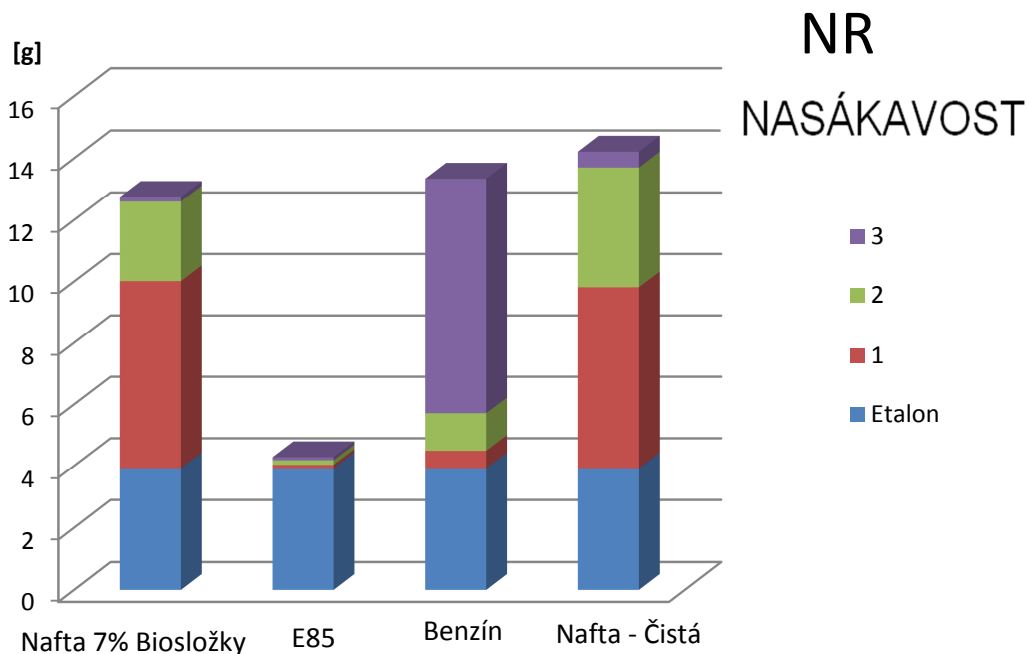
Při dlouhodobějším styku pryže NR s naftou lze předpokládat, že dojde k silné degradaci elastomeru a tedy k velmi rapidnímu snížení pevnostních charakteristik oproti výchozím hodnotám. Pro NR v prostředí E85 je obtížné stanovit jeho vzorec chování při dlouhodobém vystavení tomuto prostředí. Pevnost v tahu, po třech měsících testování, vzrostla na $\bar{\sigma}_m = 2,69\text{MPa}$ při tažnosti $A = 178,1\%$. Vykazuje tedy nárůst A o 14,7 % oproti etalonu.



Obr. 36 Průběh tvrdosti NR

Tvrdość shore elastomeru NR dosahovala hodnot 35 °Sh a byly tím potvrzeny hodnoty deklarované výrobcem. Tento materiál byl, obecně vzato, nejvíce náchylný na úbytek tvrdosti při kontaktu s námi testovanými palivy. Nejméně intenzivní úbytek tvrdosti byl zjištěn u vzorků, které byly v kontaktu s bioethanolem E85. Zde poklesla tvrdost po prvním odběru na 30 °Sh. Při druhém odběru byla hodnota stanovena na 20 °Sh a tuto tvrdost si materiál držel až do konce testování. Celkově tedy došlo k poklesu o 42,9 % oproti počáteční tvrdosti. Prostředí benzínu N95 zapříčinilo snížení tvrdosti na hodnotu 25 °Sh po jednom měsíci působení. Po druhém odběru došlo k dalšímu snížení na 15 °Sh. Pokles tvrdosti byl zjištěn i po třech měsících působení a to na hodnotu 10 °Sh, což odpovídá poklesu o 71,4 % oproti počáteční hodnotě. Účinek nafty pro všechny časové horizonty testování tvrdosti byl totožný pro čistou naftu i pro naftu se 7% podílem biosložky. Po prvním měsíci měření působení na vzorek se tvrdost snížila na 15 °Sh. Po druhém i třetím měsíci v lázni byly hodnoty tvrdosti natolik nízké,

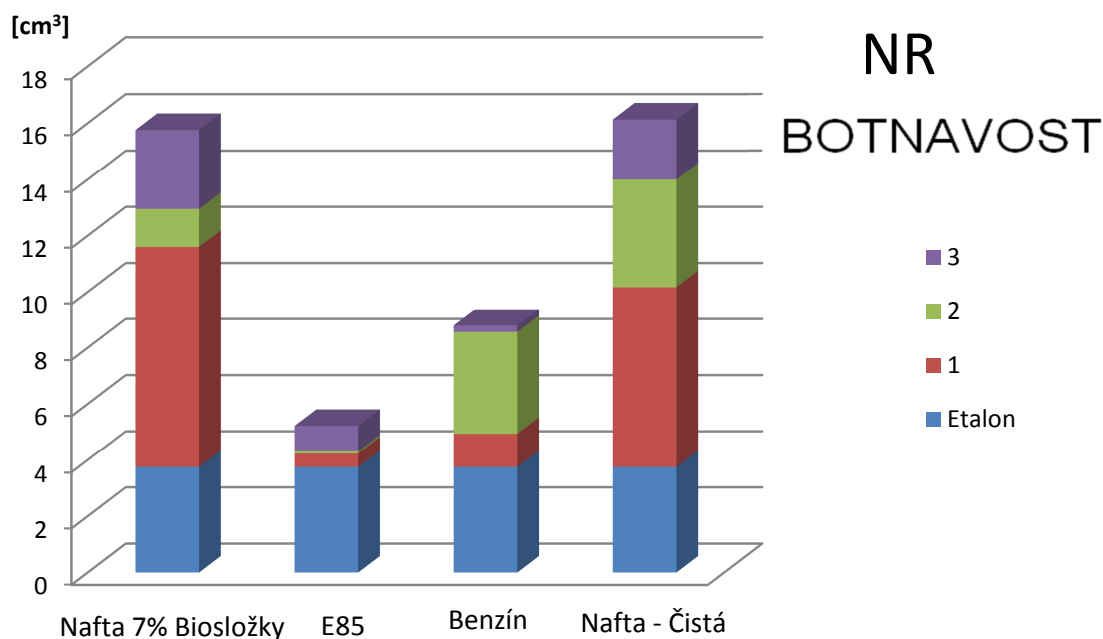
že nebylo možné je dostupnými měřicími přístroji změřit. Nafta tedy po prvním měsíci způsobila pokles tvrdosti shore o 57,1 % a v následujících měsících přišel materiál NR zcela o svoji schopnost odolávat vnikání cizích těles.



Obr. 37 Průběh nasákavosti NR

Míra nasákavosti NR vykazovala výrazné rozdíly s ohledem na prostředí, kterými bylo působeno na testované vzorky a na celkovou dobu, kterou strávil vzorek v prostředí. Nejmenší tendenci k pronikání do materiálu mělo prostředí bioethanolu E85. Po prvním měření byl zjištěn nárůst hmotnosti o 0,11 g, po druhém měsíci o 0,15 g a na konci měření 0,10 g, což odpovídá celkovému nárůstu hmotnosti o 9,2 % na 4,28 g oproti počáteční 3,92 g. U paliva N95 došlo po měsíci ke zvýšení o 0,57 g. Po dvou měsících v lázni nárůst hmotnosti zintenzivnil a nabyl hodnot o 1,22 g. V třetím měsíci, došlo k enormnímu zvýšení hmotnosti, a to o 7,63 g. Celkově tedy hmotnost vzrostla průměrně na 13,34 g, tzn. o 240,3 % oproti počáteční hmotnosti před testováním. Nasákavost u prostředí složeného z nafty měla obdobný průběh u obou druhů nafty. Nejsilnější nasákavost byla zjištěna u nafty bez biosložky. Vzorky přítomné v naftě s biosložkou měly po prvním měsíci průměrný nárůst hmotnosti o 6,09 g. Po druhém měsíci o 2,52 g a po třetím měsíci o 0,15 g. Celkově tedy hmotnost vzrostla o 225,3 % na 12,75 g. Čistá nafta vykazovala největší tendenci pronikat do materiálu NR a po prvním měsíci vzorek zvýšil hmotnost o 5,89 g. Po dvou měsících testování byl naměřen nárůst

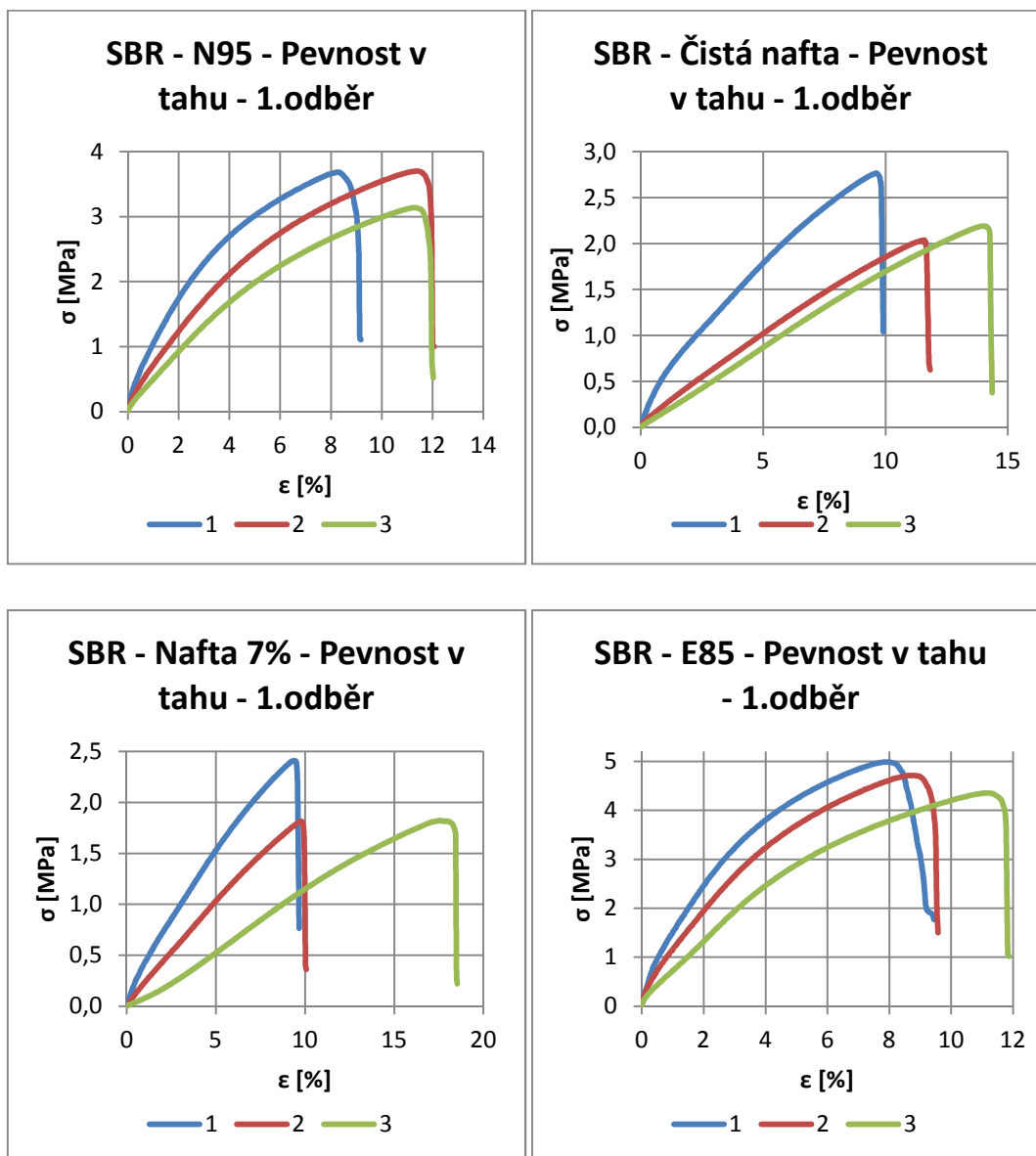
o 3,89 g a na konci měření o 0,51 g. Výsledná hmotnost 14,21 g odpovídá nárůstu o 262,5 % oproti hmotnosti etalonu.



Obr. 38 Graf nárůstu objemu NR

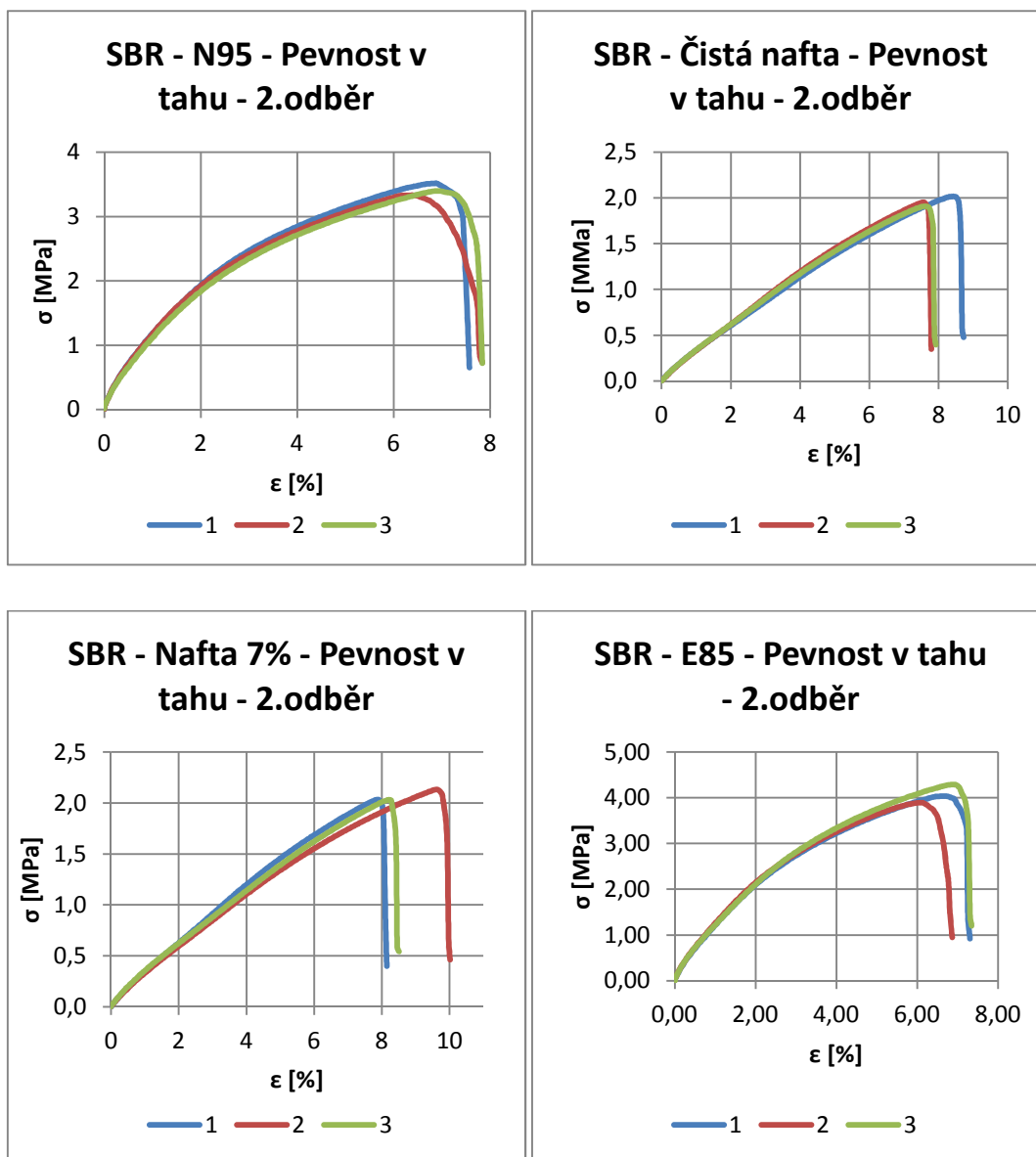
Při měření bobtnavosti bylo zjištěno, že prostředí složené z bioethanolu má nejslabší účinky na změnu rozměrů vzorků. Prostředí benzínu způsobilo nárůst objemu přibližně na poloviční hodnotu oproti prostředí nafty. U N95 byl tedy zaznamenán počáteční nárůst objemu o 1,18 cm³ oproti 0,48 cm³ u E85. Ve druhém měsíci testování došlo ke zvýšení intenzity bobtnání u N95 a objem vzrostl o 3,63 cm³. U E85 byl zaznamenán nárůst o 0,08 cm³ ve druhé fázi testování a ve třetí fázi o 0,91 cm³. Vzorek v N95 na konci testování zvětšil objem pouze o 0,23 cm³. Výsledný objem vzorků byl 8,79 cm³ pro N95 a 5,22 cm³ pro E85. Nafta se 7% podílem biosložky způsobila po prvním měsíci v lázni silnou změnu objemu o 7,85 cm³. Poté intenzita bobtnání klesla, protože nárůst ve druhém měsíci dosahoval 1,36 cm³ a ve třetím měsíci 2,80 cm³. Objem od počátku měření do konce vzrostl na 15,76 cm³ neboli o 320,3 %. Čistá nafta se i zde ukázala jako nejsilnější činitel při změně objemu. Po prvním měsíci vzrostl objem o 6,41 cm³, po druhém měsíci o 3,84 cm³ a třetím měsíci o 2,13 cm³. Konečný objem vzorků byl průměrně 16,13 cm³, tedy o 330,1 % vyšší než na počátku měření.

5.4.6 SBR



Obr. 39 Pevnostní charakteristiky SBR po 1. odběru

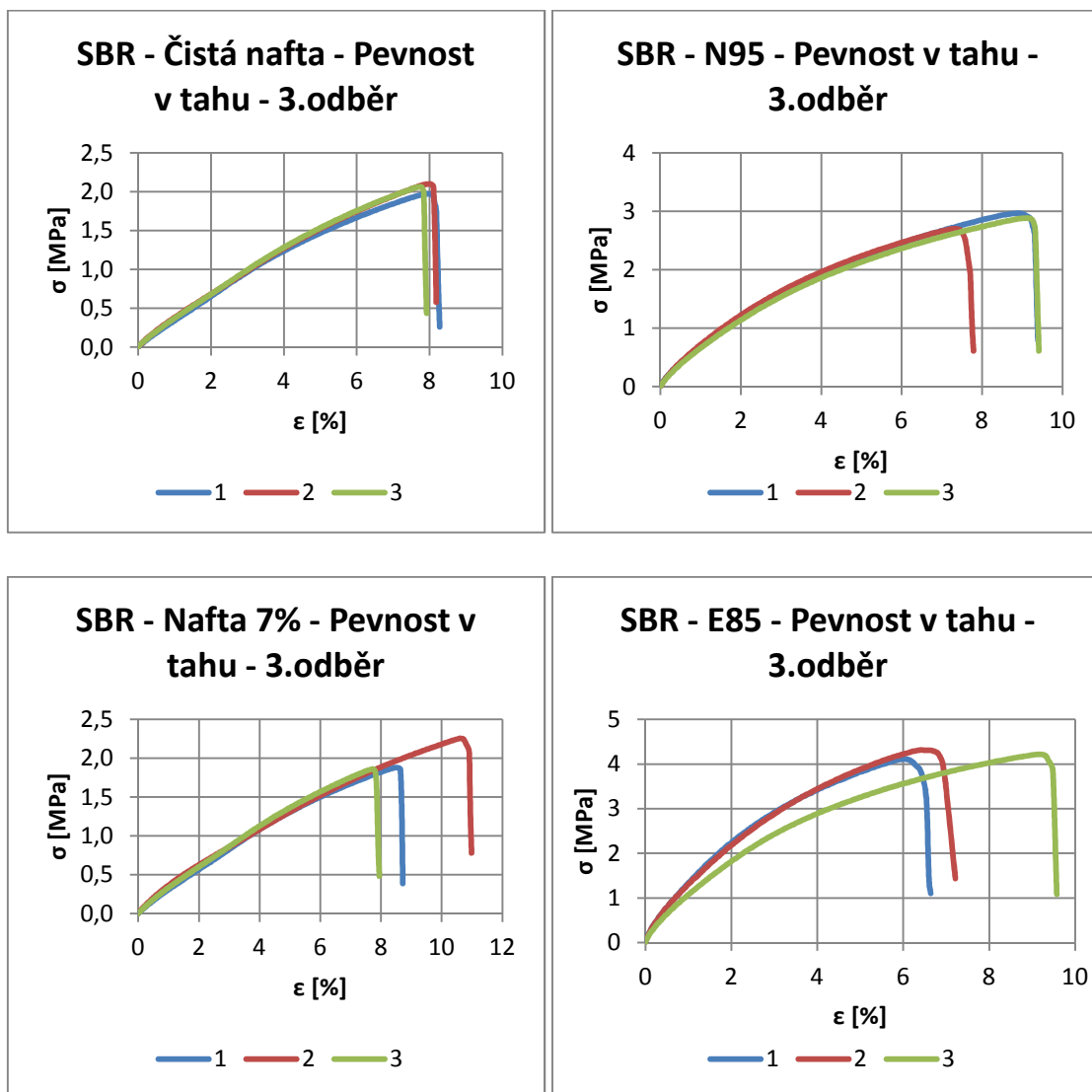
Při zjišťování působení jednotlivých prostředí na elastomerový vzorek z SBR po době působení 1 měsíc bylo zjištěno, že palivo N95 způsobilo snížení pevnost v tahu na 3,51 MPa. Této pevnosti bylo ovšem dosahováno u vyšších hodnot tažnosti, jejíž průměrná hodnota je $A = 10,3 \%$ a vykazuje tedy zvýšení o 22,5 %. Prostředí složené z čisté nafty způsobilo snížení $\bar{\sigma}_m$ na 2,33 MPa též při zvýšené tažnosti A na 11,6 %. Nafta se 7% podílem MEŘA způsobila pokles $\bar{\sigma}_m$ na 2,01 MPa a zvýšení A na 12,3 %. Co se týče působení paliva E85 na vzorky, tak byl zaznamenán pouze mírný pokles pevnostních charakteristik na $\bar{\sigma}_m = 4,68$ MPa. Ke zvýšení tažnosti došlo i zde na hodnotu $A = 9,4 \%$, což odpovídá 11,7% nárůstu.



Obr. 40 Pevnostní charakteristiky SBR po 2. odběru

Po měření pevnostních charakteristik SBR, které byly odebrány po 2 měsících působení různých prostředí, byly opět zjištěny rozdíly hodnot σ_m a A . Působením benzínu N95 na vzorek došlo k mírné změně tahové pevnosti na 3,40 MPa při průměrné hodnotě tažnosti $A = 6,7 \%$, což odpovídá poklesu o 34,7 % oproti stavu po prvním odběru. Čistá nafta způsobila, co se týče hodnoty pevnosti v tahu, snížení na $\sigma_m = 1,94$ MPa. Hodnota tažnosti A poklesla o 31,4 % na hodnotu $A = 7,9 \%$. Na vzorku, který byl ve styku s naftou o 7% podílu MEŘA, nebyl zaznamenán pokles hodnoty σ_m , zatímco hodnota tažnosti A se snížila na 8,5 %, což je stále nad hodnotou tažnosti

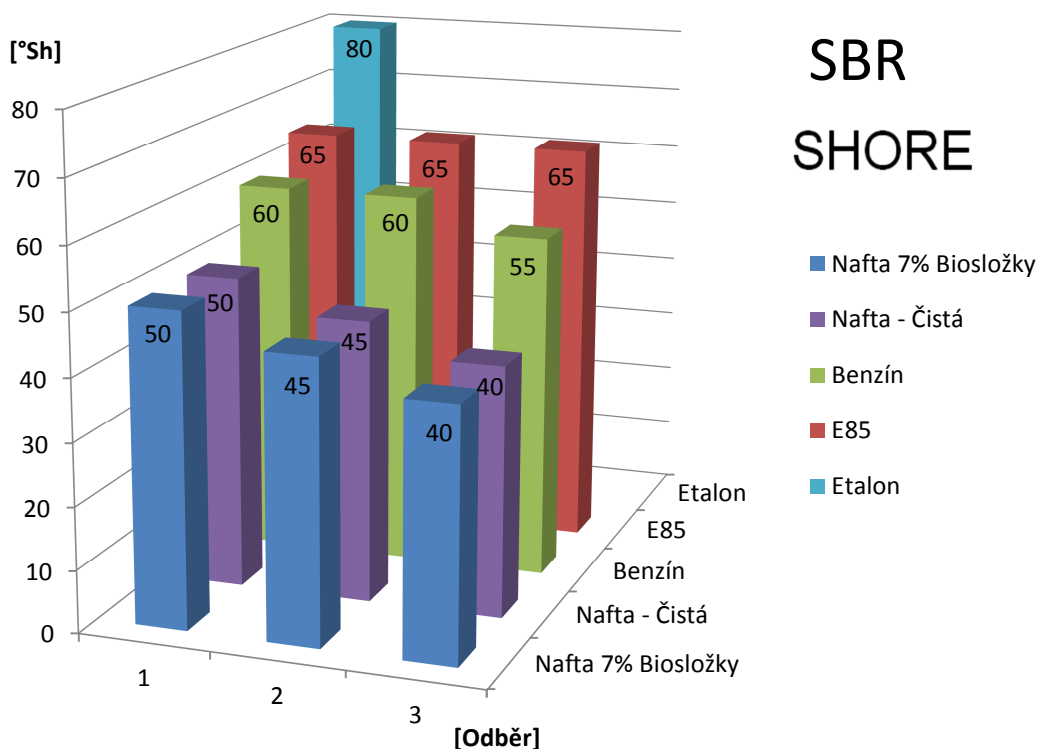
etalonu. Bioethanol E85 způsobil snížení tahové pevnosti na $\bar{\sigma}_m = 4,06\text{MPa}$ při tažnosti 6,5 %, což je o 30,4 % nižší hodnota oproti tažnosti po 1 měsíci testování.



Obr. 41 Pevnostní charakteristiky SBR po 3. odběru

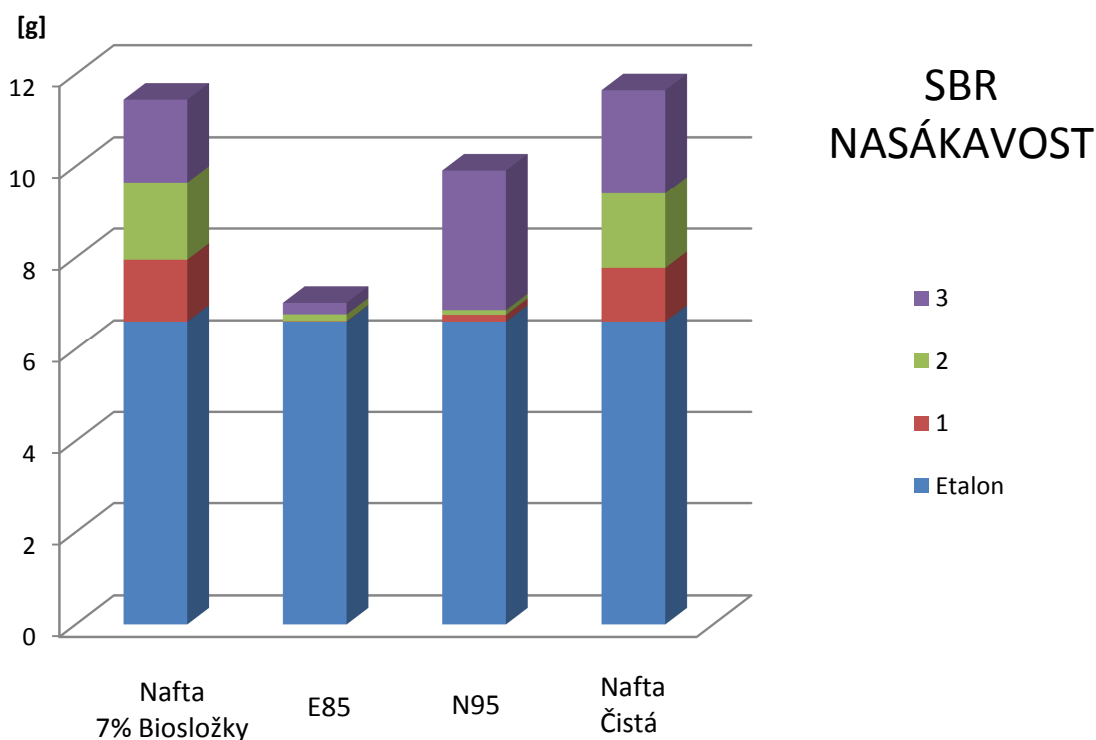
Po třetím odběru vzorků a následném měření pevnostních charakteristik bylo zjištěno, že pevnost vzorku, který byl ve styku s palivem N95, se snížila na $\bar{\sigma}_m = 2,81\text{ MPa}$ při tažnosti $A = 8,4\%$ a vykazuje tedy snížení pevnosti o 18 % při zvýšené tažnosti o 24 %. Vzorky v prostředí čisté nafty vykázaly zvýšení pevnosti na hodnotu $\bar{\sigma}_m = 2,04\text{ MPa}$ při nezměněné tažnosti $A = 7,9\%$. Protichůdnou tendenci změny hodnot měly vzorky testované v prostředí nafta se 7% podílem biosložky. Pevnostní charakteristiky těchto vzorků dosahovaly hodnot $\bar{\sigma}_m = 2,00\text{ MPa}$ při tažnosti $A = 8,9\%$. Došlo tedy k navýšení tažnosti o 4,3 % bez měřitelné změny tahové pevnosti $\bar{\sigma}_m$. Prostředí bioethanolu E85 způsobilo nárůst obou hodnot pevnostních charakteristik.

Pevnost v tahu zde vzrostla na $\bar{\sigma}_m = 4,21$ MPa při tažnosti $A = 7,26$ %, což přeneseně znamená nárůst $\bar{\sigma}_m$ o 3,7 % a A o 11,2 %. Elastomer SBR tedy vykázal lepší tendenci zachovávat svoji tažnost, než ostatní testované vzorky.



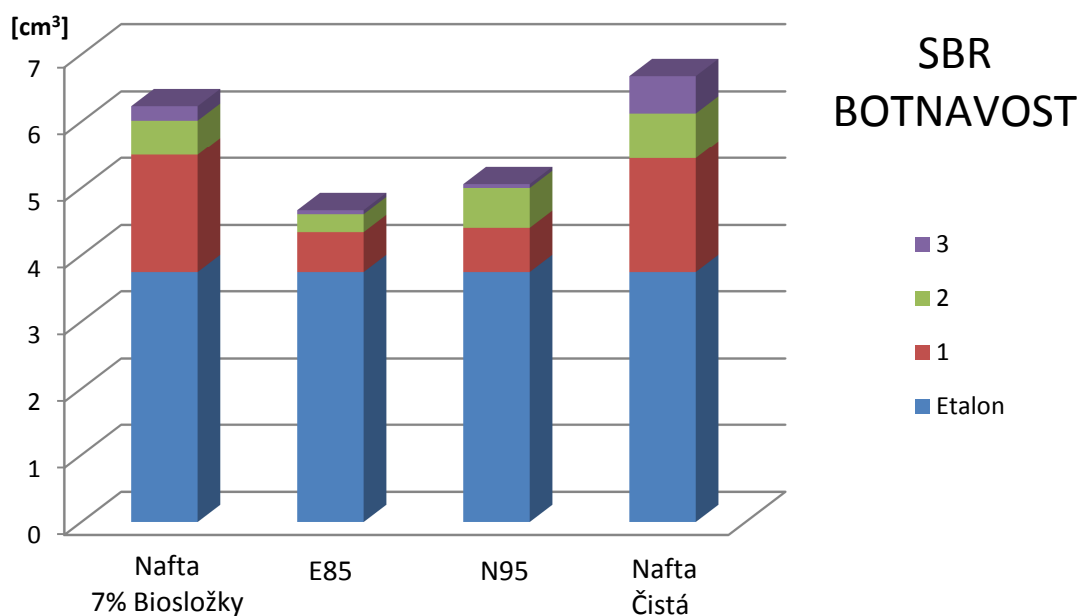
Obr. 42 Průběh tvrdosti SBR

Při měření tvrdosti Shore u vzorků SBR byla i zde potvrzena deklarovaná tvrdost etalonu 80 °Sh. Nejmenší úbytek tvrdosti byl změřen u vzorků, které byly ve styku s lázní bioethanolu E85. Zde poklesla tvrdost přibližně o 18,8 % po prvním měsíci testování, tedy na 60 °Sh. Při následných měřeních již nedošlo ke změně této hodnoty. Prostředí benzínu N95 zapříčinilo snížení tvrdosti na hodnotu 60 °Sh, tedy o 25 % po prvním i druhém měsíci působení. Po třetím odběru došlo k dalšímu snížení na 55 °Sh, tedy o 31,3 % oproti původní hodnotě. Účinek nafty byl totožný pro čistou naftu i pro naftu se 7% podílem biosložky. Po prvním měsíci měření působení na vzorek se tvrdost snížila na 50 °Sh. Po druhém měsíci v lázni tvrdost poklesla na 45 °Sh, tedy o 36 % oproti etalonu a po třetím měsíci na hodnotu 40 °Sh, tzn. o 20 % méně, než byla hodnota před testováním.



Obr. 43 Průběh nasákavosti SBR

Při testování nasákavosti bylo zjištěno, že největší tendence k přijímání kapaliny byla zjištěna u nafty bez podílu biosložky. Po prvním měsíci v tomto prostředí materiál SBR pojal 1,17 g kapaliny. Intenzita nasákavosti se s časem zvyšovala a po druhém měsíci se hmotnost zvýšila o 1,63 g. Na konci měření byla intenzita nejvyšší a materiál nasákl 2,25 g. Tedy celková hmotnost vzorku byla 11,65 g oproti původním 6,60 g. Prostředí bioethanolu E85 vykázalo podstatně méně intenzivní tendenci pronikat do vzorku a po prvním měsíci měření došlo k nárůstu hmotnosti o 0,01 g. Po dvou měsících byla hmotnost vyšší o 0,15 g a na konci měření o 0,25 g. Celkově tedy vzorek SBR pojal 0,41 g paliva E85. Vzorek přítomný v benzínu N95 zpočátku zvýšil svoji hmotnost pouze o 0,15 g a následně o 0,1 g. Po třetím měsíci testování došlo k podstatnému zvýšení nasákavosti a vzorky zvýšily hmotnost průměrně o 3,05 g, což odpovídá nárůstu o 46,2 %. Co se týče vzorků v naftě se 7 % MĚŘA, tak po prvním měsíci se hmotnost vzorků zvýšila o 1,35 g. Po dvou měsících testování narostla hmotnost o 1,69 g a po třech měsících měření o dalších 1,81 g. Celkem se tedy hmotnost zvýšila o 4,85 g, neboli o 73,5 %.



Obr. 44 Graf nárůstu objemu SBR

Počáteční objem před zahájením měření bobtnavosti stejný jako v předchozích případech $3,75 \text{ cm}^3$. U elastomeru SBR přítomného v čisté naftě došlo k nejintenzivnější změně objemu po prvním měsíci měření, kde došlo ke zvětšení objemu o $1,70 \text{ cm}^3$. Po dvou měsících měření objem vzrostl o $0,67 \text{ cm}^3$ a po třech měsících o $0,56 \text{ cm}^3$. Celkově tedy vzorek zvětšil objem o $2,93 \text{ cm}^3$, což odpovídá nárůstu objemu o 44,4 %. V případě prostředí E85 došlo k nárůstu o $0,59 \text{ cm}^3$ po prvním měsíci měření. Po druhém měsíci došlo ke snížení intenzity bobtnání a nárůst byl o $0,27 \text{ cm}^3$. Na konci měření narostl objem o $0,06 \text{ cm}^3$ a celkově tedy vzorek nabobtnal o $0,92 \text{ cm}^3$, tedy o 24,5 % oproti počáteční hodnotě. Nafta se 7% podílem biosložky se ukázala jako látka, která značně ovlivňuje proces nárůstu objemu u elastomeru SBR, zejména po prvním měsíci testování. Zde byl zaznamenán nárůst o $1,75 \text{ cm}^3$. Po druhém měsíci byl nárůst o $0,52 \text{ cm}^3$ a na konci měření o $0,22 \text{ cm}^3$. Celkový objem vzrostl na $6,24 \text{ cm}^3$, což odpovídá nárůstu o 66,4 %. Největší nárůst objemu u elastomeru SBR byl u prostředí složeného z čisté nafty. Čistá nafta způsobila vzrůst objemu o $1,7 \text{ cm}^3$. Po druhém měsíci proces bobtnání snížil intenzitu a došlo k nárůstu o $0,67 \text{ cm}^3$. Na konci měření byl naměřen nárůst objemu o dalších $0,56 \text{ cm}^3$. Celkem tedy vzorek nabobtnal na objem $6,68 \text{ cm}^3$ což odpovídá nárůstu o 78,1 %.

6 DISKUZE

Experimentální část této práce je rozdělena na několik částí. V první části jsou rozebírány testované materiály s ohledem na jejich složení a obecně deklarované mechanické vlastnosti, včetně oblasti jejich použití. Tímto způsobem byly popsány všechny čtyři druhy vzorků, kterými jsou: pryž odolná povětrnostním vlivům EPDM, přírodní kaučuk pro speciální aplikace NR, olejivzdorná pryž NBR-SBR a elastomer pro všeobecné použití SBR.

Další část je věnována experimentálním prostředím, která byla v kontaktu se vzorky testovaných elastomerů. Tato prostředí byla vybrána ze škály nejčastěji používaných a běžně dostupných paliv jako benzín N95, bioethanol E85, čistá nafta a nafta s příměsí biosložky.

Poslední částí práce bylo vyhodnocení následků degradačních procesů působících na jednotlivé vzorky dle prostředí, se kterým byly v kontaktu po dobu 30, 60 a 90 dní. Každý vzorek byl vyhodnocen podle svojí tahové pevnosti a tažnosti na zkušebním trhacím stroji TIRA. Tomuto měření předcházelo změření rozměrů a hmotnosti pro stanovení změny objemu a nasákavosti každého vzorku. Na závěr byla změřena tvrdost pomocí analogového testeru tvrdosti Shore A. Kombinace nashromážděných dat a z nich interpretovaných výsledů poskytly informace o širokém spektru změn a kombinaci těchto změn, kterých mohou testované materiály dosahovat. Důležitým zjištěním bylo, že u žádného z testovaných materiálů nelze prosazovat všestrannou dominanci odolnosti proti degradaci v námi testovaných prostředích.

Při hodnocení tvrdosti vykazaly všechny materiály bez výjimky klesající tendenci. Dobrou stabilitu tvrdosti zde vykázal elastomer SBR, u něhož došlo k nejmenšímu poklesu o 19 % v prostředí bioethanolu. Toto prostředí bylo nejslabším činitelem degradace u všech námi testovaných materiálů. Největší vliv na tvrdost byl zjištěn u materiálu NR přítomného v prostředí nafty. Pokles tvrdosti byl zde natolik intenzivní, že nebylo možné pomocí námi dostupných měřících přístrojů tvrdost měřit a byla tedy stanovena na 0 °Sh. U tohoto materiálu byl zároveň zjištěn největší pokles tahové pevnosti i tažnosti. Pevnost se zde snížila o 91 % za obdobně intenzivního propadu tažnosti o 88 %. Těchto hodnot bylo dosaženo v prostředí nafty s podílem biosložky, přičemž pokles pevnosti a tažnosti u NR v čisté naftě se intenzitou velmi blížil. Přesně inverzní účinky na NR byly naměřeny u bioethanolu E85, kde došlo ke zvýšení tažnosti

o 15 % oproti jeho počáteční hodnotě. Největší stabilitu pevnosti vykázal materiál NBR/SBR testovaný v bioethanolu E85, kde i po 90 dnech v tomto prostředí došlo ke snížení pouze o 9 %.

Při měření objemové roztažnosti se opakovaně ukázal jako nejnáchylnější elastomer NR, jehož objem byl po 90 dnech v čisté naftě o 330 % vyšší, než původní objem etalonu. Naopak nejlepší rozměrovou stabilitu vykázal materiál EPDM v kontaktu s benzínem N95, jehož hodnota byla vyšší o 17 % oproti počátku. Nasákavost materiálu byla nejvyšší opět u NR v prostředí čisté nafty s hodnotou nárůstu o 263 %. Naproti této hodnotě stojí materiál EPDM s 1% navýšením hmotnosti při kontaktu s naftou.

Obecně lze tedy stanovit, že u materiálu EPDM lze očekávat obdobnou intenzitu degradačních procesů v případě, že dojde ke kontaktu s jakýmkoli námi testovaným druhem prostředí. Na opačné straně, s ohledem na stabilitu pevnostních a rozměrových charakteristik, stojí elastomer NR, který zejména při styku s naftou vykazoval velmi nízkou odolnost proti degradačním účinkům. Elastomery SBR a NBR/SBR vykazovaly relativně dobrou stabilitu vůči degradačním účinkům prostředí. Je nutné zdůraznit, že hodnoty měřených veličin u těchto dvou materiálů se značně lišily v závislosti na prostředí, které na testované vzorky působilo.

7 ZÁVĚR

V současné době jsou polymery velmi oblíbeným materiálem, který se v mnoha případech stává náhradkou tradičně využívaných konstrukčních materiálů, jako je ocel nebo litina. Mechanické vlastnosti jsou silně závislé jak na způsobu výroby a složení polymeru, tak na prostředí, se kterým přicházejí do kontaktu. Míra degradace promítnutá do mechanických vlastností se silně liší podle doby, po kterou je součástí kontaktu právě s tímto prostředím. Z výsledků experimentálního měření elastomerů, které spadají pod konstrukční materiály obecně nazývané jako polymery, vyplývá, že prostředí paliv je značným činitelem působícím na stabilitu rozměrových i mechanických vlastností elastomerů. Hojně využívaným elastomerem je EPDM, právě díky svojí deklarované odolnosti vůči degradaci. Mechanické vlastnosti tohoto materiálu vykazovaly nejnižší rozptyl při porovnání výsledků, kterých tento elastomer dosahoval v různých druzích prostředí. Vykazoval také nízkou tendenci k nárůstu objemu a nasákavosti. Tento materiál tedy lze doporučit při použití u součástí, u kterých nelze predikovat přesnou oblast jejich použití. Velmi význačným materiálem je kopolymer butadienu a styrenu, označovaný jako SBR, který je díky deklarované dobré odolnosti proti oděru hojně používaný v běhounových směsích. Tento materiál vykazoval nejnižší pokles tvrdosti ze všech testovaných materiálů a lze tedy potvrdit jeho dobrou odolnost proti oděru i při kontaktu s námi testovanými palivy. Co se týče dalších charakteristik, jako je pevnost, tažnost, nasákavost a objemová stálost, tak nelze jednoznačně doporučit jeho využití, neboť byla prokázána značná závislost na druhu prostředí, který na tento elastomer působí. Další testovaný kopolymer NBR/SBR je pověstný svojí odolností proti kapalným uhlovodíkům a měl by proto vykazovat dobrou stabilitu vlastností při kontaktu s námi použitými palivy. Tuto vlastnost nelze potvrdit, neboť výsledky získané měřením vypovídají o poklesu mechanických vlastností obdobně jako u obou předchozích materiálů a nelze tedy tento materiál stavět do pozice nevhodnější alternativy při používání v prostředí paliv. Posledním materiálem byl přírodní kaučuk označovaný také jako NR. Jedná se o elastomer určený pro všeobecné použití s velmi značnou tažností v porovnání s ostatními materiály. Co se týče využívání tohoto materiálu v prostředích se zvýšeným výskytem uhlovodíkových paliv, tak nelze tento elastomer doporučit. Výsledky měření vypovídají o silné degradaci tohoto materiálu, která při interpretaci pomocí mechanických a rozměrových charakteristik vyústila téměř v 90% znehodnocení mechanických vlastností a naopak ve velmi intenzivní objemovou roztažnost a nasákavost. Z konstrukčního hlediska se tedy

jedná o značně nestabilní materiál v prostředích obsahujících kapalné uhlovodíky. Při hodnocení z pohledu agresivity jednotlivých prostředí lze tvrdit, že nejméně vhodným materiálem pro styk s námi testovanými elastomery je jak nafta s podílem biosložky, tak nafta čistá. Prostředí benzínu N95 dosahovalo nižší intenzity degradačních účinků na elastomery, než již zmíněné druhy nafty, ale nedosahovalo takové pasivity v porovnání s prostředím bioethanolu E85. Ten se svými účinky na mechanické, hmotnostní i rozměrové charakteristiky jevil jako nejméně agresivní s ohledem na ostatní testovací prostředí.

8 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] HRUBÝ, Vojtěch. Přehled materiálového inženýrství. Vyd. 1. Ostrava: Kovosil, 2010, 220 s. ISBN 978-80-903694-5-0.
- [2] PECINA, Pavel a Josef PECINA. Materiály a technologie – plasty. 1. vyd. Brno: Masarykova univerzita, 2006, 54 s. ISBN 80-210-4100-5.
- [3] HLUCHÝ, Miroslav a Jan KOLOUCH. Strojírenská technologie 1. 4., rev. vyd. Praha: Scientia, 2007, 266 s. ISBN 978-80-86960-26-5.
- [4] WEISS, Viktorie a Elena STŘIHAVKOVÁ. Polymery. Vyd. 1. Ústí nad Labem: Univerzita J.E. Purkyně, Fakulta výrobních technologií a managementu, 2014, 150 s. ISBN 978-80-7414-738-8.
- [5] KNIEWALD, Dušan. Náuka o plastoch. Vyd. 1. Košice: TU v Košiciach, Strojnícka fakulta, 2007. ISBN 978-80-8073-815-0.
- [7] LENFELD, Petr. Technologie II. Vyd. 1. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2006. ISBN 80-7372-037-X.
- [9] MATĚJOVSKÝ, Vladimír. Automobilová paliva. Praha: Grada, 2005. ISBN 80-247-0350-5.
- [12] Motorová paliva – Ethanol E85. 2011-06-01. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2011.
- [13] KRONBERG, Bengt, Krister HOLMBERG a Björn LINDMAN. Surface chemistry of surfactants and polymers. Chichester: Wiley, 2014. ISBN 978-1-119-96124-6.
- [14] UTRACKI, Leszek A. a C. A. WILKIE. Polymer blends handbook. 2nd ed. New York: Springer, c2014. ISBN 978-94-007-6063-9.

Seznam použitých internetových zdrojů

- [6] Kaučuky. *Gumárenská technologie*. [online]. [cit. 2016-03-30]. Dostupné z: <http://www.home.karneval.cz/0323339201/text/kaucuky.pdf>
- [8] Polymery stručně. *Vysoká škola chemicko-technologická*. [online]. [cit. 2016-04-13]. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/ipl/osobni/svorcik/Polymery.pdf>

- [10] Automobilový benzin. Česká asociace petrolejářského průmyslu a obchodu. [online]. 2012 [cit. 2016-11-09]. Dostupné z: <http://www.cappo.cz/res/archive/000067.pdf?seek=1333112071>
- [11] Nafta motorová. Čepro. [online]. [cit. 2016-11-21]. Dostupné z: <https://www.ceproas.cz/nafta-motorova>.
- [13] Types of Biological Macromolecules. *Boundless.com* [online]. [cit. 2017-02-13]. Dostupné z: <https://www.boundless.com/biology/textbooks/boundless-biology-textbook/biological-macromolecules-3/synthesis-of-biological-macromolecules-53/types-of-biological-macromolecules-293-11426/>
- [14] PLASTY A JEJICH ZPRACOVATELSKÉ VLASTNOSTI. *Technická univerzita Liberec* [online]. [cit. 2017-02-13]. Dostupné z: http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/01.htm
- [15] POLYMERS. *MDME: MANUFACTURING, DESIGN, MECHANICAL ENGINEERING* [online]. [cit. 2017-02-13]. Dostupné z: <http://www.learneasy.info/MDME/MEMmods/MEM30007A/polymers/polymers.html>
- [16] Sheron plastový kanystr na PHM 10 l 269011 černý. *Zbozi.cz* [online]. [cit. 2017-02-13]. Dostupné z: <https://www.zbozi.cz/vyrobek/sheron-plastovy-kanystr-na-phm-10-l-269011/fotogalerie/>
- [17] PMMA powder. *Methong plastics* [online]. [cit. 2017-02-13]. Dostupné z: <http://www.methong.com.hk/products.html>
- [18] Bronze based self-lubricating bearing. *PVB* [online]. [cit. 2017-02-13]. Dostupné z: <http://www.oilesbearing.com/bronze-based-self-lubricating-bearing.html>
- [19] LF TECHNOLOGY. *5M* [online]. [cit. 2017-02-13]. Dostupné z: <http://www.5m.cz/cz/lf-technology/>
- [20] Polyurethane-coated wheel. *Direct Industry* [online]. [cit. 2017-02-13]. Dostupné z: <http://www.directindustry.com/prod/bs-rollen-gmbh/product-157072-1635818.html>
- [21] Sulphur. *Etsy* [online]. [cit. 2017-02-13]. Dostupné z: <https://www.etsy.com/listing/493020280/sulphur-30-g?ref=market>

- [22] Pigments. *Farbica* [online]. [cit. 2017-02-13]. Dostupné z: <http://www.farbica.com/resources/pigments-en.html>
- [23] Tepelné vlastnosti polymerů. *Publi* [online]. [cit. 2017-02-13]. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/13.html>
- [24] Sourcing. *Astrabeds* [online]. [cit. 2017-02-13]. Dostupné z: <https://www.astrabeds.com/sourcing>
- [25] Addition (Chain-Growth) Polymers. *Chiral Publishing Company* [online]. [cit. 2017-02-13]. Dostupné z: http://preparatorychemistry.com/Bishop_Addition_Polymers.htm
- [26] Gum Rubber Vacuum Forming Membrane. *Desertcart* [online]. [cit. 2017-02-13]. Dostupné z: <https://www.desertcart.ae/products/7054252-latex-vacuum-forming-bladder-membrane-48-wide-1-16-thick>
- [27] Plastics – the Facts 2016. *PlasticsEurope* [online]. [cit. 2017-03-06]. Dostupné z: http://www.plasticseurope.org/documents/document/20161014113313-plastics_the_facts_2016_final_version.pdf
- [28] Tvarování termoplastů. *Katedra tváření kovů a plastů* [online]. [cit. 2017-03-07]. Dostupné z: http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/08.htm

9 SEZNAM POUŽITÝCH OBRÁZKŮ

Obr. 1 Stavební část polymerů [13]	11
Obr. 2 Průběh deformačních vlastností u amorfního plastu [14]	13
Obr. 3 Druhy polymerů a) lineární, b) rozvětvené, c) i d) zesíťované [15]	14
Obr. 4 Kanystř z vysokohustotního polyetyleny [16]	15
Obr. 5 PMMA prášek před polymerací [17]	16
Obr. 6 Bronzové kluzné ložisko s PTFE povlakem [18]	18
Obr. 7 Foliová epoxidová pryskyřice pro suché laminování [19]	20
Obr. 8 Kolo s poluretanovým pláštěm [20]	22
Obr. 9 Přírodní krystalická síra [21]	25
Obr. 10 Syntetický ultramarínový pigment [22]	26
Obr. 11 Vzorky a) s přítomností b) bez přítomnosti retardéru hoření [23]	28
Obr. 12 Získávání přírodního kaučuku [24]	30
Obr. 13 Polymerace [25]	31
Obr. 14 Vakuové tvarování polymerů [26]	33
Obr. 15 Vzorky (zleva) NR, SBR, NBR/SBR a EPDM	34
Obr. 16 Vzorky v uzavřených nádobách	37
Obr. 17 Vzorky NR v prostředí čisté nafty	39
Obr. 18 Měření pevnostních charakteristik na trhačím stroji TIRA	39
Obr. 19 Pevnostní charakteristiky etalonů	40
Obr. 20 Analogový tvrdoměr Shore A	41
Obr. 21 Pevnostní charakteristiky EPDM po 1. odběru	42
Obr. 22 Pevnostní charakteristiky EPDM po 2. odběru	43
Obr. 23 Pevnostní charakteristiky EPDM po 3. odběru	44
Obr. 24 Průběh tvrdosti EPDM	45
Obr. 25 Průběh nasákavosti EPDM	46
Obr. 26 Graf nárůstu objemu EPDM	47
Obr. 27 Pevnostní charakteristiky NBR/SBR po 1. odběru	48
Obr. 28 Pevnostní charakteristiky NBR/SBR po 2. odběru	49
Obr. 29 Pevnostní charakteristiky NBR/SBR po 3. odběru	50
Obr. 30 Průběh tvrdosti NBR/SBR	51
Obr. 31 Průběh nasákavosti NBR/SBR	52
Obr. 32 Graf nárůstu objemu NBR/SBR	53
Obr. 33 Pevnostní charakteristiky NR po 1. odběru	54

Obr. 34 Pevnostní charakteristiky NR po 2. odběru	55
Obr. 35 Pevnostní charakteristiky NR po 3. odběru	56
Obr. 36 Průběh tvrdosti NR	57
Obr. 37 Průběh nasákavosti NR	58
Obr. 38 Graf nárůstu objemu NR	59
Obr. 39 Pevnostní charakteristiky SBR po 1. odběru	60
Obr. 40 Pevnostní charakteristiky SBR po 2. odběru	61
Obr. 41 Pevnostní charakteristiky SBR po 3. odběru	62
Obr. 42 Průběh tvrdosti SBR	63
Obr. 43 Průběh nasákavosti SBR	64
Obr. 44 Graf nárůstu objemu SBR	65

10 TABULKA POUŽITÝCH OZNAČENÍ

Označení	Veličina	Popis
A	%	Tažnost
ϵ	-	Poměrné prodloužení
F_m	N	Síla na mezi pevnosti
L_0	mm	Původní délka vzorku
S_0	mm ²	Průřez vzorku
ΔL	mm	Prosté prodloužení
σ_m	MPa	Mez pevnosti v tahu