



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

ANALÝZA PRYŽOVÝCH MATERIÁLŮ OCHRANNÝCH PLYNOVÝCH MASEK

ANALYSIS OF RUBBER MATERIALS OF GAS MASKS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Zuzana Kopřecová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Radka Bálková, Ph.D.

BRNO 2016



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0921/2015	Akademický rok: 2015/2016
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Bc. Zuzana Koporecová	
Studijní program:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (N2820)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808T016)	
Vedoucí práce	Ing. Radka Bálková, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název diplomové práce:

Analýza pryžových materiálů ochranných plynových masek

Zadání diplomové práce:

Určit typ pryže a základní složení několika pryžových materiálů ochranných plynových masek vyrobených v průběhu šestnácti let a posoudit, jestli vlivem skladování mohlo dojít/došlo ke změně složení/struktury.

Termín odevzdání diplomové práce: 6.5.2016

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Zuzana Koporecová
Student(ka)

Ing. Radka Bálková, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2016

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
Děkan fakulty

Abstrakt

Diplomová práca sa zaoberá určením typu, zloženia a štruktúry pryžových materiálov ochranných plynových masiek vyrobených v priebehu šiestnástich rokov. Materiály boli charakterizované s cieľom zistiť či vplyvom skladovania mohlo dôjsť resp. či došlo k zmene zloženia/štruktúry. Vzorky pryží boli podrobené termooxidačnému starnutiu pri teplote 75 °C po dobu 50 dní a pri teplote 105 °C po dobu 28 dní. K charakterizácii bola použitá metóda infračervenej spektroskopie s Fourierovou transformáciou v móde úplného zoslabeného odrazu (FTIR-ATR), termogravimetrická analýza (TGA) a diferenčná kompenzačná kalorimetria (DSC). Termooxidačné starnutie pri 75 °C spôsobilo vo vzorkách NR a BIIR degradáciu aditívneho systému, pri 105 °C došlo aj k chemickej degradácii siete oboch pryží. Táto bola malého rozsahu v prípade BIIR, kedy nedošlo ku zmene teploty skelného prechodu (T_g) a väčšieho u NR (T_g sa s dobou expozície zväčšovala). Sieť NR a BIIR nebola u pôvodných vzoriek štiepená a nabúraný nebol nijak zásadne ani aditívny systém. Zhoršenie mechanických a tým aj úžitkových vlastností ochranných masiek sa tak nepredpokladá a sú doporučené k bezpečnému používaniu.

Abstract

The thesis deals with determination the type, composition and structure of rubber materials coming from gas masks produced withing sixteen years. Rubber materials were tested to determine if storage conditions could influence or caused the change in composition and/or the structure. To judge it rubber specimens were exposed to thermo-oxidative aging at 75 and 105 °C for 50 ad 20 days, respectively, to obtain data for comparison. Termogravimetry Fourier-transform Infrared Spectroscopy with Attenuated Total Reflection and Differential Scanning Calorimetry were used to characterize composition/structure of tested specimens. Thermo-oxidative aging at 75 °C led to degradation of additives in both types of rubber, at 150 °C also to chemical degradation of rubber network especially in case of NR (glass transition temperature increases with aging time). Neither additives or rubber network was degraded in original rubber specimens. Deterioration of mechanical and, thus, utility properties of gass masks are not supposed any they are recommended to safe usage.

Kľúčové slová

Kaučuky, prírodný a brómovaný kaučuk, ochranné plynové masky, termo-oxidačné starnutie, termgravimetrická analýza, infračervená spektroskopia s Fourierovou transformáciou v móde úplného zoslabeného odrazu, diferenčná kompenzačná kalorimetria

Keywords

Natural and brombutyl rubber, gas masks, thermo-oxidative aging, Thermogravimetry, Fourier-transform Infrared Spectroscopy with Attenuated Total Reflection, Differential Scanning Calorimetry

KOPORECOVÁ, Z. *Analýza pryžových materiálů ochranných plynových masek* . Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 57 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Radka Bálková, Ph.D..

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som diplomovú prácu vypracovala samostatne, a že všetky použité literárne zdroje som správne a úplne citovala. Diplomová práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne a môže byť využitá ku komerčným účelom len so súhlasom vedúceho diplomovej práce a dekana FCH VUT.

.....

podpis študenta

POĎAKOVANIE

Týmto by som chcela poďakovať vedúcej diplomovej práce Ing. Radke Bálkovej, Ph.D. za morálnu podporu, odborné vedenie, cenné rady a pomoc pri vyhodnocovaní dát v experimentálnej časti.

1. Úvod.....	6
2. Teoretická časť	8
2.1 Kaučuky.....	8
2.1.1 Prírodný kaučuk.....	8
2.1.2 Syntetické kaučuky	9
2.1.2.1 Styren-butadiénový kaučuk	9
2.1.2.2 Butadiénový kaučuk.....	10
2.1.2.3 Izoprenový kaučuk.....	11
2.1.3 Špeciálne syntetické kaučuky.....	12
2.1.3.1 Oleju vzdorné kaučuky	12
2.1.3.2 Teplovzdorné kaučuky.....	14
2.2 Aditíva a plnivá kaučukov	14
2.2.1 Aditíva kaučukov.....	14
2.2.2 Plnivá kaučukov	16
2.2.2.1 Minerálne plnivá	20
2.3 Vplyv a prejavy starnutia kaučukov.....	22
2.3.1 Odolnosť voči poveternosti.....	23
2.3.2 Odolnosť voči kyslíku	23
2.3.3 Odolnosť voči ozónu	24
2.3.4 Odolnosť voči slnečnému žiareniu.....	25
2.3.5 Odolnosť voči zvýšeným teplotám	25
2.4 Ochranné masky	26
2.5 Metódy testovania kaučukov so zameraním na určenie zloženia.....	28
2.5.1 Infračervená spektroskopia s Fourierovou transformáciou	28
2.5.2 Termogravimetrická analýza	29
2.5.3 Diferenčná kompenzačná kalorimetria	30
3. Experimentálna časť.....	33

3.1	Materiál	33
3.2	Testovacie metódy.....	33
3.2.1	Termogravimetria	34
3.2.2	Infračervená spektroskopia.....	34
3.2.3	Diferenčná kompenzačná kalorimetria	34
4.	Výsledky a diskusia.....	35
4.1	Základné charakteristiky pôvodných vzoriek	35
4.1.1	Infračervená spektroskopia.....	35
4.1.2	Termogravimetria	38
4.1.3	Diferenčná kompenzačná kalorimetria	38
4.2	Termo-oxidačné stranutie pri teplote 75 °C.....	39
4.2.1	Diferenčná kompenzačná kalorimetria	39
4.2.2	Termogravimetria	41
4.2.3	Infračervená spektroskopia.....	43
4.3	Termo-oxidačné starnutie pri teplote 105 °C.....	45
4.3.1	Diferenčná kompenzačná kalorimetria	45
4.3.2	Termogravimetria	47
4.3.3	Infračervená spektroskopia.....	49
5.	Záver.....	52
6.	Literatúra.....	55
7.	Zoznam použitých skratiek a symbolov.....	56

1. Úvod

Ochranné masky majú využitie okrem verejného sektora (vojaci, hasiči, polícia ...), aj v civilnom sektore a to predovšetkým v miestach zamorených priemyselnými exhalátmi, silne zapáchajúcimi látkami, pri práci s možným výskytom škodlivých pár. Degradácia a následné zlyhanie akejkoľvek z častí tejto masky by mohlo mať teda pre človeka fatálne následky, preto je na mieste sa zaoberať myšlienkou či masky, hoci aj nepoužívané, môžu byť po určitom čase skladovania stále využité v prípade núdze. Prevažná časť masky je vyrobená z kaučuku. V minulosti boli masky vyrábané prevažne z prírodného kaučuku, no v dnešnej dobe sa z tohto materiálu vyrábajú viac menej iba malé časti z masiek, ako sú napr. vdychovacie ventily, lícnice sú vyrobené z brómovaného butylkaučuku. Degradácia sa teda týka vybraných typov kaučukov. Bežne sa uvádza, že životnosť lícnice masky je pri správnom skladovaní niekoľko desiatok rokov, gumové membrány vo ventiloch majú životnosť maximálne niekoľko rokov (okolo päť) a potom je nutná ich výmena pre zaistenie spoľahlivej funkcie ventilu. Predložená diplomová práca sa zameriava na testovanie zloženia a štruktúry pryžových častí plynových ochranných masiek, ktoré boli vyrobené v priebehu šesnástich rokov, a to konkrétne vnútornou maskou lícnice (štyri vzorky) a disku vdychovacieho ventilu (tri vzorky). Ani jedna z masiek nebola nikdy použitá, jedna z nich neopustila sklad (reference) a ďalšie boli prevážané z miesta na miesto a uchovávané za rôznych podmienok. Cieľom testovania je zistiť či vplyvom skladovania mohlo dôjsť k zmene zloženia/štruktúry. Pretože masky neboli testované hneď po vyrobení a nie je známa ich štruktúra a zloženie, boli pre posúdenie miery starnutia využité výsledky z termo-oxidačného starnutia jednotlivých vzoriek pryží, pretože iba týmto vplyvom boli pri skladovaní vystavené. Test starnutia bol spravený na vzorkách hrubých asi 3 mm v sušiarňi s nútenou cirkuláciou vzduchu pri teplote 75 °C po dobu 50 dní (odber vzoriek po 10 dňoch) a v sušiarňi s prirodzenou cirkuláciou vzduchu pri teplote 105 °C po dobu 28 dní (odber vzoriek striedavo po 5 a 4 dňoch). Teplota 75 °C bola vybraná ako limitná pre bezpečné dlhodobé použitie výrobkov z prírodného kaučuku (NR) i brómovaného butylkaučuku (BIIR), pretože z NR by mal byť vyrobený disk vdychovacieho ventilu a z BIIR lícnice. Teplota 105 °C bola vybraná ako zástupca nadlimitnej hodnoty použitia pre akcelerované starnutie. Pretože materiálu bolo k dispozícii malé množstvo, bol limitovaný výber meraní. K charakterizácii boli použité tri metódy, pretože žiadna jedna metóda nie je pre charakterizáciu vzoriek absolútna a pre získanie komplexnejšieho pohľadu na vzorky je nutné použitie viacerých metód, ktorých výsledky sa navzájom dopĺňajú. Jedná sa o infračervenú spektroskopiu s Fourierovou transformáciou

v móde úplného zoslabenia odrazu, termogravimetrickú analýzu a diferenčnú kompenzačnú kalorimetriu. Pre komplexné posúdenie vplyvu zloženia bol metódou FTIR-ATR u každej z pryžovej vzorky meraný povrch aj stred.

Teoretická časť diplomovej práce predstavuje základné typy kaučukov, vrátane aditív a plnív, ktoré ovplyvňujú nie len spracovanie, ale taktiež výsledné vlastnosti, vplyv a prejavy starnutia kaučukov v závislosti na vonkajších podmienkach (poveternostné vplyvy, slnko, ozón, kyslík a zvýšená teplota), popisuje zloženie ochranných masiek a predstavuje metódy testovania kaučukov so zameraním na určenie zloženia. Experimentálna časť pryžovej vzorky popisuje a uvádza podmienky testovania. V kapitole Výsledky a diskusia je popísané zloženie a štruktúra pôvodných a termo-oxidácii vystavených vzoriek a miera starnutia je zhodnotená.

2. Teoretická časť

2.1 Kaučuky

Kaučuky sú elastomérne nezosieťované makromolekulárne látky rôzneho chemického zloženia, ktoré sieťovaním dávajú materiály s vysokou elasticitou (pryž). Vysokoelastické vlastnosti nadobúdajú pryže hlavne v dôsledku vytvorenia chemických priečných väzieb medzi makromolekulami kaučuku, ktoré vznikajú chemickými reakciami medzi reaktívnymi funkčnými skupinami sieťovaného kaučuku a vhodným sieťujúcim činidlom. Chemické väzby sa môžu vytvárať aj medzi kaučukom a inými prísadami prítomnými v kaučukovej zmesi (napr. s antidegradantami alebo s plnivami), avšak priečne väzby sa pri týchto reakciách nemusia vytvárať, aj keď ich vznik nemožno vylúčiť s aktívnymi plnivami. Kaučuky sú obvykle amorfné polyméry s nízkou teplotou skelného prechodu (T_g). Sieťovaním (vulkanizáciou) prechádza termoplastická kaučuková zmes v elastický vulkanizát. Vlastnosti vulkanizátu závisia nie len na zložení kaučukových zmesí, ale i na stupni vulkanizácie (tzn. na počte priečných väzieb medzi reťazcami kaučuku) [1, 2].

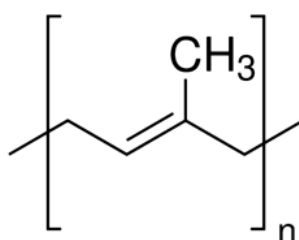
V súčasnosti poznáme veľa druhov kaučukov, ktoré môžeme podľa rôznych kritérií rozdeliť do viacerých skupín (napr. nasýtené a nenasýtené, prírodné a syntetické, polárne a nepolárne, kryštalizujúce a nekryštalizujúce). Nasleduje popis základných typov kaučukov, vrátane ich výroby a vlastností, teda prírodný kaučuk, syntetické kaučuky pre všeobecné použitie (predovšetkým diénové kaučuky, ktorých vlastností sú vyhovujúce požiadavkám viacerých výrobkov, často aj s rozdielnymi vlastnosťami, sú relatívne lacné, vyrábajú a spotrebávajú sa vo veľkom objeme), špeciálne syntetické kaučuky a teplovzdorné kaučuky.

2.1.1 Prírodný kaučuk

Prírodný kaučuk (NR) je obsiahnutý v mliečnej šťave latexu rôznych rastlín rastúcich v rovníkovej oblasti. Najväčší význam má kaučukovník (*Hevea Brasiliensis*), ktorý sa vyskytuje v pásme širokom asi 2000 km pozdĺž rovníku. Kaučuky sa prevažne vyskytujú v juhovýchodnej Ázii, v Afrike a Južnej Amerike. Latex sa získava zo stromu čapovaním, tzn. odrezaním tenkého pásiku kôry šikmým rezom, čím sa narušia steny buniek a latex sa nechá pomaly (2–3 hod.) stekať do nádoby upevnenej pod rezom. Latex sa spracúva buď zahustením, kedy sa zbaví vody a vznikne látka vhodná k výrobe pryžových výrobkov, namáčaním alebo zrážaním pomocou kyseliny mravčej či octovej, kedy vznikajú tenké listy na dne vaničky. Z jedného stromu môžeme získať 5–25 kg kaučuku [3].

Z chemického hľadiska ide o cis-1,4 polyizoprén (obr. 1). Väčšina dodávaných typov NR má v dôsledku vysokej molekulovej hmotnosti vysokú viskozitu a musí byť pred spracovaním najskôr upravená plastifikáciou (tzn. mechanickým odbúraním). Po plastifikácii majú zmesi s NR obvykle dobré spracovateľské vlastnosti, dobrú pevnosť pred vulkanizáciou (angl. green strength), vysokú konfekčnú lepivosť a vysokú rýchlosť vulkanizácie.

Vulkanizáty z NR majú vysokú mechanickú pevnosť, vysokú elasticitu a veľmi dobrú odolnosť voči oderu. Vykazujú veľmi dobré dynamické vlastnosti (napr. nízke hriatie pri opakovaných deformáciách) a sú preto často používané v pneumatikách, pružinách a vibračných uloženiach [1].



Obr. 1 Schéma základnej štruktúrnej jednotky NR [4]

2.1.2 Syntetické kaučuky

2.1.2.1 Styren-butadiénový kaučuk

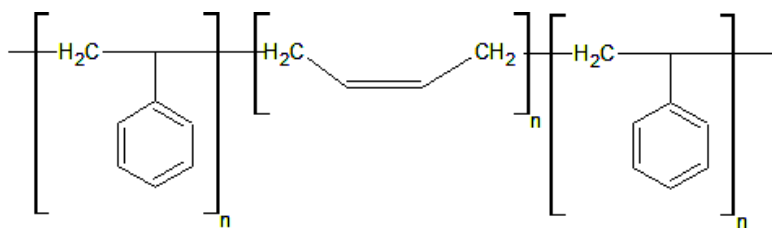
Styren-butadiénový kaučuk (SBR) je kopolymér butadiénu a styrénu (obr. 2), zväčša obsahuje 23 % styrénu, s T_g približne $-55\text{ }^\circ\text{C}$. Jedná sa o najrozšírenejší syntetický elastomér s najväčším objemom výroby. Vlastnosti SBR vulkanizátov sú podobné vlastnostiam vulkanizátov z NR, ich horná teplota aplikácie leží trochu vyššie ako u NR. SBR pokrýva cca polovicu spotreby syntetických kaučukov a je väčšinou používaný pri výrobe pneumatík, kde dopĺňa použitie NR. Cenovo je SBR porovnateľný s NR [1].

Kaučuk SBR sa vyrába s rôznym obsahom styrénu, voľnou radikálovou polymerizáciou v emulzii (E-SBR) alebo v aniónovom roztoku (S-SBR). Pre dosiahnutie dobrých mechanických vlastností musí SBR vulkanizát obsahovať stužujúce plnivá [1, 5].

Štandardné typy E-SBR majú 23,5 % styrénu, sú však i špeciálne typy E-SBR s obsahom 15 až 40 % styrénu. Typy E-SBR s obsahom 60 až 80 % styrénu sa používajú do niektorých gumárenských zmesí ako stužujúce živice. Obsah butadiénových jednotiek v 1,2 pozícii (obsah vinylov) nie je možné u E-SBR regulovať. E-SBR vždy obsahuje emulgátor (až 7 hmot. %) a je vyrábaný pri vyššej teplote (teplý, angl. Hot E-SBR) alebo pri nižšej teplote

(studený, angl. Cold E-SBR). Studený E-SBR dáva vulkanizátom lepšiu odolnosť proti oderu a lepšie dynamické vlastnosti než teplý SBR. Dôvodom je vyššia priemerná molekulová hmotnosť, menší stupeň vetvenia, nižší obsah vinylov v butadiénovej zložke a nižší obsah gélu u studeného E-SBR [1].

Pri výrobe S-SBR je možné riadiť nielen obsah styrénu, ale aj pomer butadiénu zabudovaného v 1,2 a 1,4 pozícii. Napr. teplota zoskelenia S-SBR potom rastie nie len s rastúcim obsahom styrénu, ale aj s rastúcim obsahom vinylových skupín. Štruktúru S-SBR je možné v širokom rozmedzí prispôbiť požiadavkám aplikácií. Teraz je možné na trhu nájsť typy S-SBR, ktoré dodávajú pneumatikám vyššiu odolnosť voči oderu, lepšiu adhéziu k vozovke a nižšie hriatie než E-SBR. Spracovanie S-SBR je však obvykle zložitejšie než spracovanie E-SBR [1].



Obr. 2 Schéma základnej štruktúrnej jednotky SBR [6]

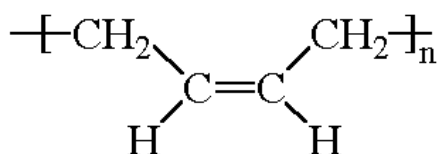
2.1.2.2 Butadiénový kaučuk

Polybutadién (BR), schéma základnej štruktúrnej jednotky na obr. 3 sa vyrába v emulzii roztoku z butadiénu, ktorý je v ňom behom polymerizácie zastúpený v troch možných konfiguráciách: 1,2 (vinyl), cis-1,4; trans-1,4. Vplyvom teploty dochádza ľahko k cis-trans izomerizácii. Vplyvom teploty dochádza k cis-trans izomerácii. Butadiénové kaučuky sú nepolárne, vysoko nenasýtené kaučuky, ale aj napriek veľkej koncentrácii dvojných väzieb má BR lepšiu odolnosť voči oxidácii než ďalšie diénové kaučuky. Zo všetkých kaučukov pre všeobecné použitie má BR najnižšiu T_g . Pri izbovej teplote vykazuje BR veľký studený tok, takže k jeho skladovaniu sú nevyhnutné špeciálne vystužené kontajnery [1].

Okrem nízkej pevnosti je pre SBR charakteristická vysoká odolnosť voči oderu, ktorá sa zvyšuje so zvyšovaním obsahu 1,2 štruktúrnych jednotiek v ich makromolekulách, vysoká elasticita a ohybnosť pri nízkej teplote. Tieto vlastnosti sa zachovávajú aj v zmesiach s inými kaučukmi. Aj keď má BR nižšie hriatie než NR, vykazuje vulkanizát nižšiu odolnosť voči rastu trhlín, menšiu húževnatosť a tým aj nižšiu životnosť za dynamických podmienok.

Prítomnosť komonoméru ako je divinylnbenzén zvýši vetvenie BR kaučuku a zníži jeho studený tok [1, 2].

Viac ako 90 % vyrobených butadiénových kaučukov sa spotrebuje pri výrobe plášťov pneumatík. V týchto výrobkoch sa využíva predovšetkým ich schopnosť znižovať valivý odpor a zlepšovať záberové vlastnosti zimných plášťov. Používajú sa aj v obuvníctve, pri výrobe dopravných pásov a iných technických produktov, pri ktorých sa vyžaduje dobrá odolnosť proti oderu. Homopolyméry butadiénu strednej mólovej hmotnosti od 2 do 10 kg·mol⁻¹ patria medzi tzv. kvapalné kaučuky. V kombinácii s epoxidmi a izokyanátmi sa uplatňujú ako stavebné tmely, lepidlá, tesnenia, spojivá, modifikátory iných polymérov vrátane gumovej drviny z odpadov a pod. Skúmajú sa možnosti realizácie ich použitia na vstrekovaniu technickú gumu [2, 7].



Obr. 3 Schéma základnej štruktúrnej jednotky SBR [8]

2.1.2.3 Izoprénový kaučuk

Izoprénový kaučuk (IR) je typom umelého kaučuku, ktorý je pripravený ako analóg prírodného kaučuku. Syntetický polyizoprén možno kombinovať s prírodným kaučukom, nie však neobmedzene. Lítiové typy možno asi do 20 %, novšie zieglerovské do 50 %, výnimočne aj viac. Drahšie izoprénové kaučuky môžu prírodný kaučuk nahradiť prakticky vo všetkých použitíach [7].

Syntetický IR s vysokým obsahom cis-1,4 má podobné vlastnosti ako prírodný polyizoprén. V dôsledku stabilnejších hodnôt molekulovej hmotnosti má IR o niečo stabilnejšie spracovateľské vlastnosti, aj rýchlosť vulkanizácie a pred spracovaním odpadá potreba plastifikácie. Teplota zoskelenia je u IR, rovnako ako u NR cca -70 °C [1].

Nepravidelnosť v štruktúre znižuje tendenciu IR kaučukov ku kryštalizácii (sklon ku kryštalizácii je u IR vždy nižší než u NR) a vulkanizáty preto majú v porovnaní s NR o niečo nižšiu štruktúrnu pevnosť. Vykazujú užšiu distribúciu molekulových hmotností a roziel je i v cene oboch kaučukov (IR je minimálne dvakrát drahší než NR) [1].

2.1.3 Špeciálne syntetické kaučuky

Špeciálne syntetické kaučuky boli vyvinuté s cieľom odstrániť nedostatky, ktoré mali kaučuky pre všeobecné využitie. Okrem základných kaučukových vlastností majú aspoň jednu špeciálnu vlastnosť, napr. odolnosť proti starnutiu, odolnosť proti chemikáliám, odolnosť proti napučievaniu v nepolárnych olejoch, odolnosť proti vysokým alebo nízkym teplotám, odolnosť proti horeniu a iné. Spravidla sa vyrábajú a spotrebávajú v menšom objeme ako kaučuky pre všeobecné použitie a sú tiež podstatne drahšie [2].

2.1.3.1 Oleju vzdorné kaučuky

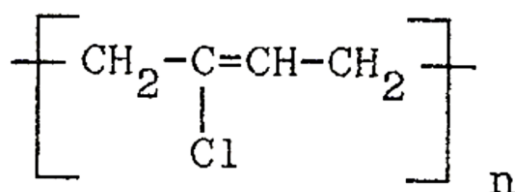
Tieto kaučuky sa od kaučukov na všeobecné použitie líšia predovšetkým svojou polaritou. V ich odolnosti voči olejom sú však veľké rozdiely. Čím polárnejší olej, tým polárnejší musí byť kaučuk, z ktorého vyrobená pryž (guma) má oleju odolávať. Na nepolárne oleje sa používa chloroprénový kaučuk s výhodou veľkej odolnosti voči poveternostnému starnutiu. Pre polárnejšie prostredie sa používajú butadiénakrylonitrilové kaučuky (vyrábané v širokej palete druhov s rôznym obsahom akrylonitrilu) a drahšie typy, začínajúc akrylátovými, cez chlór-sulfónovaný polyetylén a končiac kaučukmi fluorouhlíkovými, ktoré odolávajú prakticky všetkým mazivám a tekutým palivám a dokonca aj zriedeným kyselinám oxidačnej povahy, sú však najdrahšie. Pretože vynikajú v odolnosti voči dlhodobému pôsobeniu vysokých teplôt, bývajú považované predovšetkým za reprezentantov kaučukov teplovzdorných. Najväčšiu odolnosť voči olejom vykazujú gummy z polysulfidových kaučukov, nie sú však teplovzdorné [7].

Chloroprénový kaučuk

Chloroprénový kaučuk (CR, polychloroprén) je emulzný polymér 2-chlórbutadiénu (obr. 4) s T_g okolo $-50\text{ }^\circ\text{C}$. Polychloroprén si vďaka veľkej elasticite, malej horľavosti a veľmi dobrej odolnosti voči poveternostnému starnutiu gummy z neho vyrobenej stále zachováva významné postavenie medzi syntetickými kaučukmi [5, 7].

Studenou polymerizáciou pri teplote $10\text{ }^\circ\text{C}$ sa získajú málo rozvetvené druhy, ktoré sa označujú ako „rýchlo kryštalizujúce“. Hlavné použitie majú pri výrobe lepidiel, ktoré sa vyznačujú veľkou pevnosťou spoja, aj keď film lepidla ešte nezvulkanizoval. Kaučuky so „strednou rýchlosťou kryštalizácie“ majú najlepšie mechanické vlastnosti, ale horšiu spracovateľnosť v porovnaní s tzv. teplými druhmi „pomaly kryštalizujúcich“ CR, polymerizovaných pri $45\text{ }^\circ\text{C}$. Tie majú zlepšenú spracovateľnosť (kalandrovanie,

vytlačovanie) a používajú sa hlavne v káblovom priemysle ako povrchné vrstvy odolné voči ozónu a atmosférickým vplyvom (prirodzené starnutie) [7].



Obr. 4 Schéma základnej štruktúrnej jednotky CR [7]

Butadiénakrylonitrilový kaučuk

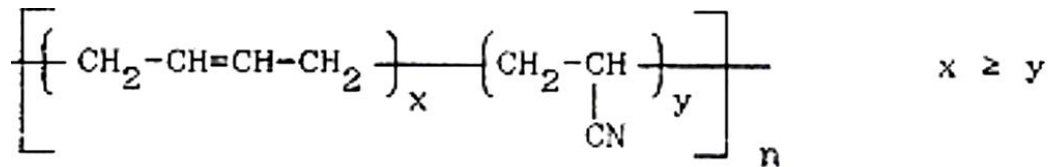
V butadiénakrylonitrilových kaučukoch (nitrilkaučuky, NBR; vid' obr. 5) v súčasnosti prevažujú studené typy polymerizované pri teplotách okolo 5 °C. Kopolyméry butadiénov s akrylonitrilom môžeme rozdeliť na tri skupiny podľa obsahu viazaného akrilonitrilu:

- s nízkym obsahom NBR (18–26 %)
- so stredným obsahom NBR (30–35 %)
- s vysokým obsahom NBR (40–50 %)

Obsah akrilonitrilu ovplyvňuje predovšetkým olejvzdornosť. Čím väčší podiel akrylonitrilu kaučuk obsahuje, tým je olejvzdornejší. Súčasne s tým sa však menia aj ďalšie vlastnosti. S obsahom akrylonitrilu klesá mrazuodolnosť (rastie T_g) a zväčšuje sa odolnosť voči zvýšenej teplote a nepriepustnosť pre plyny [5, 7].

Odolnosť voči starnutiu za tepla (dlhodobé použitie až do cca 107 °C) je u NBR lepšia ako u CR. Odolnosť voči poveternosti je zlá podobne ako u NR a SBR, ale je možné ju zlepšiť prídavkom PVC (na úkor ohybnosti z nízkych teplôt). Dobré mechanické vlastnosti má len NBR vulkanizát s aktívnymi plynmi (podobne ako u BR a SBR) [1].

Kaučuky z nitrilkaučuku nie sú vhodné na výrobky, ktoré prichádzajú do styku s ketónmi a s chlórovanými uhl'ovodíkmi, pretože práve v týchto rozpúšťadlách silno napučievajú. Sú to látky s podobnou hodnotou medzimolekulárnych súdržných síl, preto sú dobré rozpúšťadlá pre nitrilkaučuky. Použitie nitrilkaučukov je dané hlavne ich odolnosťou proti olejom, benzínu a ďalším palivám, brzdovým kvapalinám a pod. Vyrábajú sa z nich predovšetkým hadice, tesnenia a membrány, ale aj klinové remene a dopravné pásy [7].



Obr. 5 Schéma základnej štruktúrnej jednotky NBR [7]

2.1.3.2 Teplovzdorné kaučuky

Hlavnými predstaviteľmi teplovzdušných kaučukov popri fluorouhlíkových sú kaučuky silikónové, ktoré môžeme súčasne označiť aj za mrazuvzdorné. Ich špeciálne typy sú použiteľné pri výrobe produktov aplikovaných v teplotnom rozmedzí od $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, pričom vlastnosti gummy sa s teplotou menia len veľmi málo. Neodolávajú však vlhkému prostrediu, v ktorom podliehajú hydrolyze [7].

Silikónový kaučuk

Špecifickou vlastnosťou silikónového kaučuku je malá závislosť fyzikálnych vlastností od teploty vo veľmi širokom rozmedzí. Používa sa bežne od $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $180\text{ }^{\circ}\text{C}$. Veľmi malá medzimolekulárna súdržnosť reťazcov silikónového kaučuku, ktorá toto správanie podmieňuje, však spôsobuje relatívne horšie fyzikálne vlastnosti vulkanizátov v porovnaní s vlastnosťami vulkanizátov uhl'ovodíkových kaučukov (pri bežných teplotách). Preto sa silikónová guma uplatňuje pri teplotách nad $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Do $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ vykazuje špeciálna silikónová guma dlhodobú odolnosť v suchom prostredí. Vo vlhku za zvýšených teplôt a hlavne v pare degradujú silikónové kaučuky v dôsledku hydrolyzy základného reťazca. Sú čiastočne odolné voči napučievaniu v olejoch. Používajú sa v káblovom priemysle na izoláciu teplotne namáhaných vodičov, teplotne namáhané súčiastky v strojárstve a v automobilovom priemysle. Ďalej v elektrotechnike a elektronike, v stavebníctve ako zalievacie hmoty a tmely, v chemickom, potravinárskom a farmaceutickom priemysle. Pre dobrú znášanlivosť s ľudským organizmom sa často používajú v zdravotníctve ako implantáty a tiež ako membrány [7].

2.2 Aditíva a plnivá kaučukov

2.2.1 Aditíva kaučukov

Väčšina druhov kaučukov sa vulkanizuje pomocou síry, ktorú je možné nahradiť donormi síry. Iné sa vulkanizujú organickými peroxidmi, oxidmi kovov, syntetickými živícami [16].

Nastavenie a reguláciu vulkanizačného procesu umožňujú *urýchľovače vulkanizácie*, ktoré sa podľa účinku delia na: pomalé (aminy, guanidiny), stredné, rýchle (tiazoly, sulfonamidy), veľmi rýchle (ultraurýchľovače; ditiokarbamáty, xantogentáty) a urýchľovače s oneskoreným účinkom. Výber druhov urýchľovačov má vplyv na ekonomiku výroby a výsledné vlastnosti pryže. Všeobecne platí, že čím aktívnejší je urýchľovač, tým menšie množstvo sa ho pridáva do zmesi a tým menšie množstvo síry vyžaduje [16, 17].

Účinnosť urýchľovačov zlepšujú *aktivátory vulkanizácie*. Sú to prevažne oxidy kovov (zinková beloba – ZnO) a organické látky (stearin alebo stearát zinočnatý) [17].

Vulkanizačnú rýchlosť svojou kyslou povahou znižujú *retardéry vulkanizácie*, ktoré sa tiež nahradzujú urýchľovačmi s oneskoreným účinkom, akými sú napr. kyselina benzoová, anhydrid kyseliny ftalovej ai. [17].

Spracovateľnosť a elastické vlastnosti výrobkov zlepšujú *zmäkčovadla*. Sú to látky ako kvapalné, tak aj tuhé, ktoré musia mať dobrú miešateľnosť s kaučukom, nízku viskozitu a malú závislosť viskozity na teplote, chemickú a tepelnú stabilitu pri spracovaní zmesi, nízku prchavosť, nízku cenu a nesmú byť jedovaté. Zmäkčovadlá spôsobujú zvýšenie plasticity zmesi, ľahšiu spracovateľnosť bez nebezpečenstva navulkanizovania (zníženie teplôt pri spracovaní), zvyšujú lepivosť (uľahčujú konfekciu), zlepšujú mrazuvzdornosť a dovoľujú upravovať tvrdosť vulkanizátu v širokom rozmedzí. U oleju vzdorných pryží zvyšujú odolnosť proti bobtnaniu a mrazu. Z hľadiska tokových vlastností nemá rozhodujúci vplyv druh použitého zmäkčovadla, dôležité je predovšetkým jeho množstvo. Ako zmäkčovadla sa používajú látky ropného pôvodu (ozokerin, ceresin, parafín, minerálne oleje), látky rastlinného pôvodu (kalafuna, smrekový decht, faktis), syntetické živice (estery, kvapalné polyméry, živice) a organické estery (dibutylftalát, dibutylsebakát, dioktylftalát). Tuhé parafíny prenikajú po vulkanizácii na povrch vulkanizátu, kde tvoria slabú vrstvu, ktorá chráni výlisok pred starnutím [16, 17].

Dôležitým aditívom kaučukových zmesí sú *antidegradanty*, ochranné látky proti starnutiu a únave, ktoré predstavujú jeden z dvoch základných spôsobov stabilizácie polymérnych materiálov, ďalším je cielený výber polymérov, ktorý v predpokladaných podmienkach najmenej starne. Starnutie elastomérov a vulkanizátov má mnoho príčin. Úlohou stabilizácie je spomaliť alebo dočasne úplne zastaviť priebeh starnutia. Antidegradanty môžeme rozdeliť do týchto hlavných skupín: antioxidanty a antionizanty; UV absorbéry; ochranné vosky; prísady potlačujúce hydrolyzu funkčných skupín a akceptory rozkladných produktov [16].

Farbivá a pigmenty sa využívajú na výrobu farebných zmesí. Pôvodne boli iba minerálne pigmenty, ktoré umožňovali len obmedzený rozsah farebných odtieňov. Zavedením

organických pigmentov necitlivých k vulkanizačnej teplote a síre sa možnosti vyfarbovania pryže rozšírili a zvýšila sa účinnosť vyfarbovania. Moderné organické pigmenty, aj keď drahšie, postupne vytlačujú anorganické pigmenty. Medzi pigmenty patria napr. červeň H, kadmiová žltá, citrónová žltá (minerálny a anorganický pigment). Podmienky kladené na pigmenty sú tieto: dobrá dispergácia, nerozpustnosť, odolnosť voči vulkanizačnej teplote v prítomnosti síry a bežných prísad kaučukových zmesí, farebná stálosť voči priamym účinkom pary, odolnosť voči poveternostným vplyvom a to bez nepriaznivého účinku na fyzikálne vlastnosti a starnutie pryže [16].

Pre výrobu hubovej alebo mechovej pryže a pri vulkanizácii dutých predmetov (lopty, hračky) sa do zmesi pridávajú *nadúvadlá*. Sú organického alebo anorganického pôvodu – vysoké teploty ich rozkladajú na plynné látky [17].

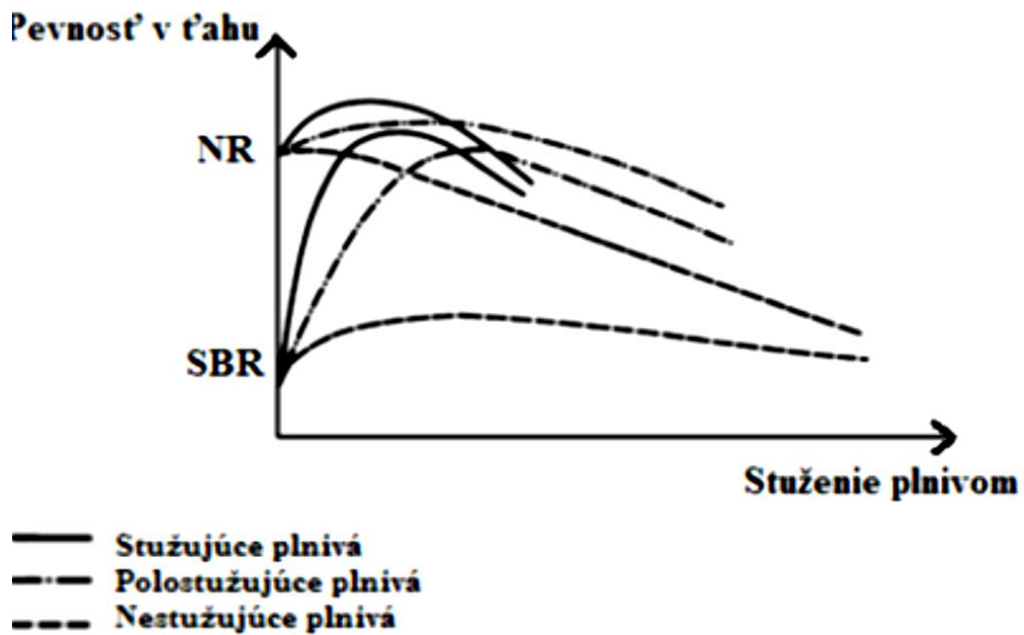
Lepeniu kaučukov a jeho zmesi pri manipulácii a skladovaní zamedzujú separačné prostriedky nazývané *práškovadla*. Tieto pri vulkanizácii bránia spojeniu dvoch zmesí alebo prílepení zmesi na formu. Ako práškovadla sa používajú: mletý mastek, krieda (mikromletý vápeneč), sľuda, stearan zinočnatý, škrob alebo brusný prach z pryže príslušnej skupiny [17].

Dôležitou spracovateľskou prísadou, ktorá nie len uľahčuje spracovateľský proces, ale často zlepšuje mnohé vlastnosti výrobkov, napr. vzhľad povrchu, tepelnú a svetelnú stabilitu a odolnosť voči poveternostným podmienkam sú *mazivá*. Podľa účinku sa mazivá delia na mazivá s vonkajším a vnútorným účinkom. Mazivá s vonkajším účinkom sú látky málo rozpustné v polyméri a preto vystupujú na jeho povrch a vytvárajú na ňom vrstvu, ktorá uľahčí oddelenie výrobku od pracovného povrchu spracovateľského zariadenia; mazivá s vnútorným účinkom sú dobre rozpustné v polyméri a preto znižujú viskozitu jeho taveniny a navyše do určitej miery znižujú množstvo tepla vznikajúceho trením pri spracovaní polymérnej zmesi [17].

2.2.2 Plnivá kaučukov

Plnivá tvoria približne 30 % gumárenských zmesí. Pridávajú sa preto, že majú vplyv ako na spracovateľnosť kaučukových zmesí, tak aj na cenu a aplikačné vlastnosti výrobku (často zvyšujú pevnosť a odolnosť voči oderu pryže, ale taktiež tvrdosť a modul). Niektoré vlastnosti sa menia jednotvárne s rastúcim obsahom plniva ako tvrdosť a odrazová pružnosť, iné sa vylepšujú do určitého maxima, potom sa s ďalším prídavkom plniva zhoršujú ako napr. pevnosť (obr. 6). Plnivá, ktoré zlepšujú pevnostné charakteristiky vulkanizátov (energiu potrebnú na pretrhnutie) sa nazývajú aktívne resp. stužujúce plnivá [1, 11, 15, 22].

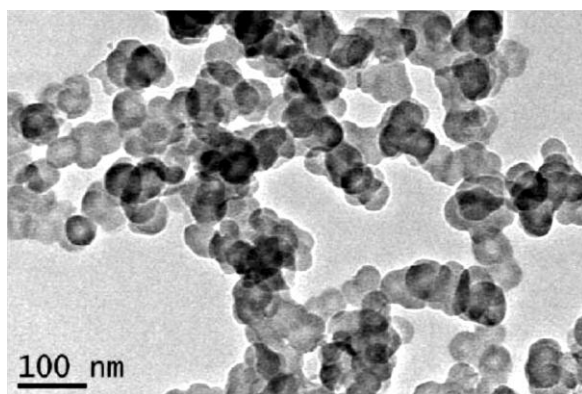
Základným typom plniva gúm sú rôzne druhy sadzí (kanálové sadze, retortové sadze, termické sadze, lampové či vodivé sadze). Pre biele a svetlo zafarbené výrobky sa používajú anorganické plnivá ako sú napr. špeciálne typy oxidu kremičitého, kremelina, mletý kremeň, kaolín a ďalšie [9].



Obr. 6 Ťahové krivky NR a SBR v závislosti na obsahu typu plniva [10]

Sadze

Sadze (obr. 7) sú najdôležitejším plnivom pre gumárenské zmesi. Väčšina gumárenských výrobkov je preto čierna. Čierna farba sadzí pohlcuje svetelné žiarenie, takže sadze pôsobia súčasne i ako účinný UV absorber a chráni gumárenské výrobky proti degradácii slnečným žiarením.



Obr. 7 Snímok sadzí syntetizovaných plameňovou metódou z transmisného elektrónového mikroskopu (TEM) [12]

Sadze sa vyrábajú čiastočným spaľovaním organických látok v plynnej fáze. V závislosti na použitých surovinách, prísadách a podmienkach výroby vznikajú sadze s rôznou veľkosťou častíc a s rôznou morfológiou sadzových agregátov (rôzne druhy sadzí). Sadzové agregáty obsahujú rôzny počet pevne spojených primárnych častíc, ktoré sú navzájom rôznym spôsobom usporiadané (majú rôznu „štruktúru“). Veľkosť primárnych častíc, tvar a rozdelenie veľkosti agregátov sa nazýva primárna (alebo permanentná) štruktúra sadzí. Primárna štruktúra určuje ako merný povrch sadzí, tak i ich „štruktúru“ a je dôležitá ako z hľadiska klasifikácie, tak i z hľadiska stužujúceho účinku sadzí [1].

Sadze môžeme rozdeliť podľa spôsobu výroby: rétorové, kanálové, termické, lampové, vodivé. *Retortové sadze* (angl. furnace carbon black) sú vyrábané kontinuálne čiastočnou oxidáciou (najčastejšie zo zmesi zemného plynu, odpadných olejov a dechtov). V súčasnosti zaujímajú viac než 95 % celkového objemu výroby a spotreby gumárenských sadzí. Pri výrobe retortových sadzí je surovina predhriata na potrebnú teplotu nastreknutá do plameňa. Obsah kyslíku je natoľko nízky, že dochádza prevažne len k oxidácii vodíku v molekulách a uhlík zostáva vo forme sadzí. Spálenie časti suroviny pritom zaisťuje udržanie zvolenej teploty termického rozkladu. Tepelný rozklad prebieha pri 1200 až 1800 °C (s rastúcou teplotou klesá veľkosť primárnych častíc sadzí). Z reakčnej zmesi ochladenej nástrekom vody na 26 až 280 °C sa oddelia sadze od plyných látok (cyklón, filter). Získané nekompaktné sadze (angl. fluffy) o sypnej hmotnosti len cca 0,05 g/cm³ sa zhutnia na 0,3 až 0,5 g/cm³. Vlastnosti retortových sadzí sú uvedené v tabuľke 1 [1].

Tabuľka 1: Najdôležitejšie vlastnosti retortových sadzí

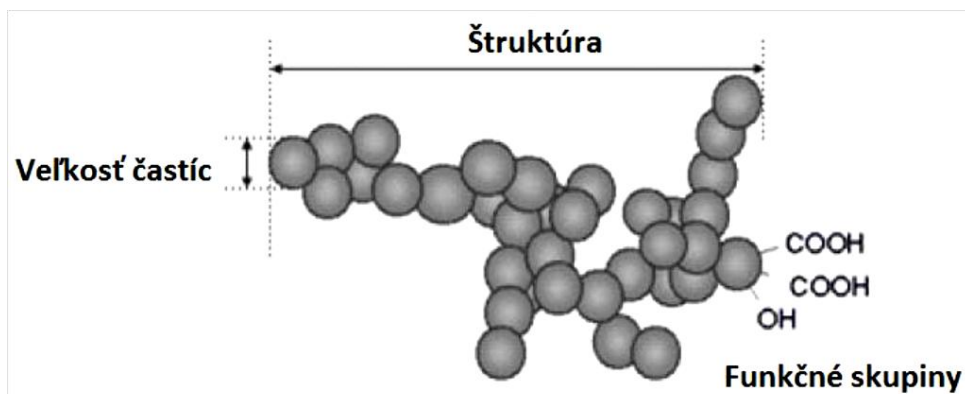
Vlastnosť	jednotky	rozsah
Merný povrch	(m ² /g)	15 až 450
Absorpcia DBP	(cm ² /100 g)	40 až 180
Prchavé podiely	(%)	0,5 až 6
Toluénový extrakt	(%)	max. 0,5

Termické sadze sa najčastejšie pripravujú tepelným rozkladom zemného plynu bez prítomnosti vzduchu dvojkomorovým spôsobom. Majú ďaleko užšiu oblasť použitia v gumárenských zmesiach než sadze retortové a to pre malý merný povrch (cca 6 m²/g), ktorý je príčinou malej aktivity. Používajú sa v prípadoch, kde je nutný vysoký stupeň plnenia a nehrajú pritom dôležitú úlohu ani dynamické vlastnosti, ani odolnosť voči oderu vulkanizátu.

Acetylénové sadze sa pripravujú tepelným rozkladom acetylénu. Vyznačujú sa veľkým merným povrchom častíc s vysokým obsahom grafitickej štruktúry. Používajú sa pre vulkanizáty s vysokou elektrickou vodivosťou.

Tepelným rozkladom zemného plynu v plazme sa získavajú sadze, ktoré sa pri rovnakom špecifickom povrchu značne odlišujú od retortových sadzí svojou aktivitou. I tu je oblasť použitia predovšetkým v elektrovodivých vulkanizátoch [1].

Väčšina sadzí pre gumárenský priemysel obsahuje približne 98 % uhlíka, pričom zvyšok tvorí kyslík, dusík, vodík a síra. Popol vyjadruje obsah anorganických látok a jeho obsah býva veľmi nízky (pod 1 %). Na povrchu sadzí sa nachádzajú hlavne tieto kyslíkaté skupiny: fenoly, karboxyly, ketóny, chinóny a laktóny (obr. 8). Na ich množstve a charaktere závisí kyslosť vodného výluhu sadzí (pH sadzí). Žihaním na 950 °C bez prístupu vzduchu sa stanovuje obsah prchavých látok. Týmto spôsobom sa odštiepujú organické funkčné skupiny, ale aj organické látky adsorbované na povrchu len fyzikálne [13].



Obr. 8 Schéma štruktúry a funkčných skupín sadzí [14]

Označenie sadzí sa robí podľa klasifikačného systému ASTM (tabuľka 2). Pre identifikáciu sa využíva štvormiestny kód, ktorý pozostáva z jedného písmena a troch čísiel. Písmeno označuje rýchlosť vulkanizácie pre danú zmes plnenú týmto plnivom. Písmeno N označuje normálnu vulkanizáciu a písmeno S pomalú. Prvá číslica v názve udáva rozsah veľkosti častíc, čo je merný povrch. Ďalšie dve číslice udávajú rozdiely v špecifickom povrchu, (napr. jódomá absorpcia at.) a prideluje ich komisia ASTM. Ak majú sadze štandardnú štruktúru, tak druhá číslica je rovnaká ako prvá. Ak majú štruktúru vyššiu ako štandardnú, tak je druhá číslica väčšia ako prvá, a ak je štruktúra nižšia, je druhá číslica menšia ako prvá [13].

Tabuľka 2: Klasifikácia niektorých sadzí podľa ASTM S 1765-93 [13].

ASTM značenie	Typ	Jódová absorpcia (mg/g)	DBP* absorpcia (ml/100 g)
N 110	SAF	145	113
N 115	SAF	160	113
N 121	SAF – VHS	121	132
N 125	SAF - LM	117	104

*DBP, dibutyl ftalát

2.2.2.1 Minerálne plnivá

Minerálne plnivá predstavujú skupinu gumárenských plnív rôzneho chemického zloženia s rôznym stužujúcim účinkom. Stužujúci účinok plniva závisí v prvom rade na veľkosti merného povrchu (v m^2/g) a na interakcii medzi plnivom a polymérou matricou. Plnivá s väčším merným povrchom (s menšou veľkosťou častíc) bývajú obvykle drahšie. Tvar častíc

a distribúcia veľkosti častíc hraje ďalšiu podstatnú úlohu. Plnivá s väčším tvarovým faktorom (aspect ratio), ako je napr. kaolín alebo mastek, dávajú väčší stužujúci účinok než plnivá s guľovými časticami. Plnivá so širokou distribúciou veľkosti častíc majú možnosť sa v matrici lepšie usporiadať a dávajú preto pri rovnakom dávkovaní kaučukovú zmes s nižšou viskozitou než plniva s úzkou distribúciou.

Chémia povrchu minerálnych plnív má z hľadiska stuženia kaučukových zmesí významnú úlohu. Spojenie medzi kaučukom a plnivom môže byť realizované rôznym typom väzieb. Môže dochádzať i k chemickým reakciám medzi povrchom minerálneho plniva a ďalšími zložkami zmesi, ako sú napr. oxidy kovov, sieťovadlá a antioxidanty. Častice minerálnych plnív s neupraveným povrchom majú tendenciu medzi sebou vytvárať pomerne pevné väzby. Zlepšenie vlastností mnohých zmesí s minerálnymi plnivami môže priniesť úprava povrchu plnív pomocou organosilanov. Jedná sa predovšetkým o siliku, kaolín, sľudu, mastek a kalcium silikát.

Dôvod použitia minerálnych plnív (okrem farebnej rozdielnosti od výrobkov plnených sadzami) je napr. to, že minerálne plnivá s nižšou aktivitou sa používajú tam, kde je okrem farby požadovaná dobrá spracovateľnosť, nízka viskozita zmesi a dobrá trvalá deformácia (pre vytlačované farebné tesnenia, profily, hadice atď.) [1].

Medzi minerálne plnivá patrí napr. mastek, uhličitan vápenatý alebo silika.

Mastek je veľmi mäkký hydratovaný kremičitan horečnatý s doštičkovitou štruktúrou. Pretože sa doštičky mastku môžu za toku orientovať je možné vytlačovať hladké profily z kaučukových zmesí aj pri vysokých rýchlostiach. Používa sa v aplikáciách, pre ktoré je rozhodujúci vzhľad povrchu (ako sú napr. výrobky pre automobilový priemysel) alebo nízka priepustnosť pre plyny. Silanom modifikovaný mastek dáva obvykle kaučukové zmesi so zlepšenou spracovateľnosťou (nižšou viskozitou) a vulkanizáty s lepšou mechanickou pevnosťou a vyššou odolnosťou voči starnutiu za tepla ako v horúcom vzduchu, tak aj v oleji [1].

Uhličitan vápenatý (CaCO_3) je používaný prevažne ako mletý a triedený. Je to neaktívne plnivo, ktoré slúži obvykle k zľaveniu, k zvýšeniu tvrdosti a k matovaniu vulkanizátov kaučukových zmesí. Sám o sebe môže vykazovať slabý retardačný účinok. Znižuje ale účinnosť halogenovaných retardérov horenia a preto je lepšie ho v tomto smere nepoužívať. Zrazený CaCO_3 vzniká rozpustením vápenca v kyseline a vyzrážaním CaCO_3 v roztoku oxidom uhličitým alebo sódou. Typická veľkosť častíc je od 0,02 do 2 μm . Zrazený CaCO_3 pôsobí v kaučukovej zmesi ako semiaktívne plnivo. Ako mletý, tak aj zrazený CaCO_3 môže byť povrchovo upravený (najčastejšie kyselinou steárovou) [1].

Silika sa používa do rôznych gumárenských zmesí ku zlepšeniu štruktúrnej pevnosti, odolnosti proti dynamickej únave (tzn. odolnosti voči vzniku a rastu trhlín) a proti tepelnému starnutiu. Zrážana silika sa obvykle vyrába zrážaním vodného roztoku vodného skla (kremičitan sodný) kyselinou soľnou. V procese zrážania vznikajú najprv približne guľovité primárne častice (priemer od 5 do 50 nm), ktoré následne vytvárajú v dôsledku interakcie silanolových skupín agregáty (priemer až 500 nm) a aglomeráty (priemer až 100 µm). Rozsah aglomerácií primárnych častíc vyjadruje pojem štruktúra siliky, ktorá sa charakterizuje absorpciou DBP (pre nízke špecifické povrchy siliky sa osvedčil triethanolamin). Podobne ako u sadzí je možno siliku pripraviť s väčšími alebo s menšími primárnymi časticami a s úzkou alebo vysokou štruktúrou. Aglomeráty častíc siliky sa behom miešania v kaučukových zmesiach čiastočne rozpadnú. Pre gumárenské výrobky sa najčastejšie používa silika s merným povrchom 25 až 220 m²/g [1].

Povrch siliky obsahuje, mimo obvyklých 4 až 8 % adsorbovanej a viazanej vody, siloxanové skupiny Si-O-Si a silanolové skupiny Si-O (tieto sú reaktívne). Praktický význam majú zatiaľ len ich modifikačné reakcie s organosilanmi [1].

Častice siliky v kaučukovej matrici vytvárajú ďaleko pevnejšiu časticovú sieť než častice sadzí. Pevnejšia časticová sieť siliky sa v nesieťovanej kaučukovej zmesi prejavuje vyššou viskozitou (porovnateľná koncentrácia a veľkosťou povrchu plniva) [1].

Silika má nízky index lomu a preto sa môže pridávať do transparentných zmesí. Povrchovú energiu tvorí disperzná a špecifická zložka. Disperzná zložka určuje vzájomné pôsobenie, ktoré vzniká medzi plnivom a kaučukom. Prejavuje sa hlavne pri stredných a veľkých deformáciách. Polárna zložka udáva vzájomné pôsobenie medzi časticami plniva a je významná pri malých deformáciách. Častice siliky v kaučukovej matrici vytvárajú pevnejšiu časticovú sieť ako častice sadzí vďaka veľkej medzičasticovej interakcii. Pretože ale silika ovplyvňuje priebeh sírovej vulkanizácie je ťažké odlíšiť účinok stuženia od zmeny sieťovej hustoty [15].

2.3 Vplyv a prejavy starnutia kaučukov

Polymérne materiály vrátane kaučukov sú v priebehu používania vystavované podmienkam prírodného prostredia, v ktorom sú atakované mnohými degradačnými faktormi, ako napr. atmosférický kyslík, ozón, UV žiarenie a mikroorganizmy. Uplatňujú sa taktiež aj ďalšie poveternostné vplyvy ako striedanie teplôt, dážď atď. Intenzita pôsobenia jednotlivých faktorov prírodného prostredia je rôzna podľa meniacich sa podmienok, ako je napr. zmena ročného obdobia, zemepisnej polohy, nadmorskej výšky, spôsobu skladovania a používania

daného výrobku. Zhrnutie všetkých nežiaducich zmien polyméru sa označuje ako starnutie [17].

2.3.1 Odolnosť voči poveternosti

Ak sú výrobky z polymérov vystavené poveternostnému účinku, pozorujeme na nich po určitej dobre zmeny vzhľadu aj mechanických vlastností. Hodnotenie poveternostnej odolnosti polymérov nie je jednoduché. Skúšky tzv. prirodzeného starnutia sú veľmi zdĺhavé a majú len obmedzenú vypovedaciu schopnosť preto sa často robia tzv. skúšky urýchleného, umelého (akcelerované) starnutia, ktoré sa robia v tzv. vetromeroch. Sú to prístroje, v ktorých na polymér pôsobí v predpísaných časových úsekoch ultrafialové svetlo, vodná sprcha, zvýšená teplota, poprípade ďalšie vplyvy. Tieto výsledky sa ale nedajú jednoznačne prepočítať na prírodné podmienky.

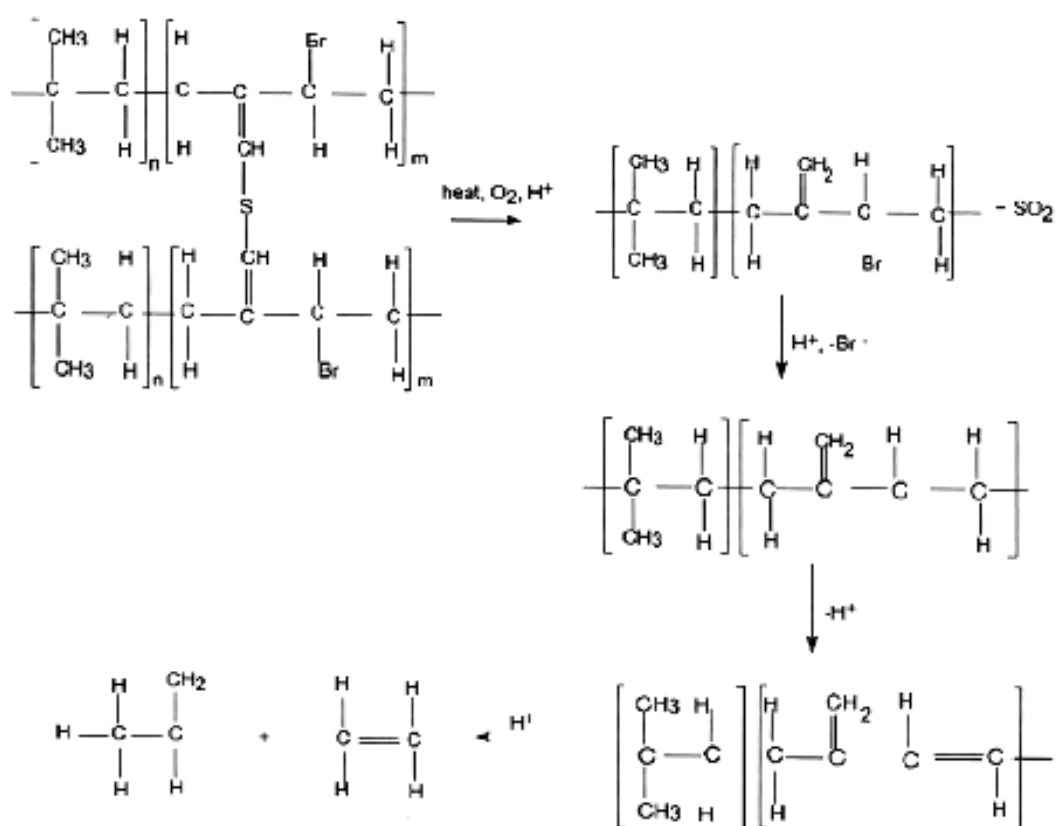
Polyméry z hľadiska poveternostnej odolnosti delíme do štyroch skupín. Prvú skupinu tvoria polymérne materiály odolávajúce účinkom poveternosti dlhodobo (polytetrafluoretylén, polymetylmetakrylát), druhou polyméry odolávajúce poveternosti cca pol roka (propionát celulózy, fenolformaldehydové a maleinformaldehydové živice), treťou polyméry znehodnotenú po krátkodobom pôsobení poveternosti (nitrocelulóza, polystyrén, polyvinylalkohol, polyamid) a štvrtú skupinu tvoria polyméry, ktorých odolnosť voči poveternosti výrazne závisí na prísadách (polyvinylacetát, prírodný a syntetický kaučuk, resp. pryže z nich vyrobené) [17].

2.3.2 Odolnosť voči kyslíku

Vzdušný kyslík, ktorý oxiduje organické nízkomolekulárne zlúčeniny, najmä za zvýšených teplôt, oxiduje za podobných podmienok aj polyméry podobného chemického zloženia. Na zmeny ich fyzikálnych vlastností má však mnohonásobne väčší nepriaznivý účinok. Jedná sa o polyolefíny, styrenové polyméry, polykarbonáty a najmä o pryže z nenasýtených kaučukov (degradačný mechanizmus bróm-butyl kaučuku (BBR) vid' obr. 9). Popri chemickom zložení má na odolnosť polyméru voči kyslíku významný vplyv difúzia a rozpustnosť kyslíku v polyméri, ktorú možno súhrne charakterizovať priepustnosťou polyméru pre kyslík (tabuľka 3) [17].

Tabuľka 3: Prieupustnosť (P) niektorých polymérov pre kyslík pri teplote okolia 30 °C [17]

Polymér	P · 1019 [m ² · s ⁻¹ · Pa ⁻¹]
Polyvinylchlorid	9
Polyamidy	3
Prírodný kaučuk	1 730
Butadiénstyrénový kaučuk	1 300
Butadiénový kaučuk	1 440
Chloroprénový kaučuk	300
Butadiénakrylonitrilový kaučuk	300



Obr. 9 Degradálny mechanizmus BBR behom termickej oxidácie [18]

2.3.3 Odolnosť voči ozónu

Ozón je prirodzenou zložkou zemskej atmosféry. Vytvára sa v jej horných vrstvách rozkladom kyslíka žiarením. Difúziou preniká do nižších vrstiev. V prízemných vrstvách sa jeho obsah vo vzduchu pohybuje od jednej do desiatich milióntin percenta. Aj taká nepatrná koncentrácia však môže spôsobiť starnutie polymérov a najmä pryží z nenasýtených kaučukov. Ozón sa aduje na dvojné väzby makromolekulových reťazcov. Reaguje hneď na

povrchu pryžového výrobku, ktorý pokrýva tvrdou a hlavne krehkou vrstvou ozonidu kaučuku. Pri používaní výrobku potom táto krehká povrchová vrstva praská a odhaľuje nový povrch pryže, ktorý sa zasa pokrýva vrstvou ozonidu a prasklina rastie, až nakoniec dôjde k mechanickému porušeniu výrobku. Praskliny vznikajú v smere kolmom na smer deformačnej sily. U pryže nenamáhanej v jednom smere je smer praskliny rôzny. Optický efekt, ktorý vzniká u pryže silne poškodenej ozónom, sa často označuje ako „slonia koža“.

Najväčší sklon reagovať s ozónom majú pryže z kaučukov s najväčšou koncentráciou dvojných väzieb v hlavnom makromolekulárnom reťazci (NR, SBR, NBR, IR ai.). Podstatné zmenšenie koncentrácie dvojných väzieb vedie k výraznému zväčšeniu odolnosti voči ozónu. Najväčšiu odolnosť voči ozónu majú kaučuky z nenasýteným hlavným reťazcom [17].

2.3.4 Odolnosť voči slnečnému žiareniu

Aj napriek tomu, že iba asi 5 % všetkého slnečného svetla dopadajúceho na zemský povrch leží v oblasti vlnových dĺžok od 300 do 400 nm, teda v oblasti ultrafialového žiarenia spôsobujúceho degradáciu polymérov, je to jeden z najúčinnějších činiteľov ich prirodzeného starnutia. Štiepenie chemických väzieb v polymére iniciuje UV žiarenie a to ich fotolýzu, ale aj reakciou s inými látkami, napr. kyslíkom (fotooxidácia). Iniciuje teda reakcie, ktoré v tme prebiehajú veľmi pomaly. Keď UV žiarenie dopadne na povrch polyméru môže byť z časti odrazené, rozptýlené alebo absorbované. Chemické zmeny v makromolekule spôsobuje tá časť žiarenia, ktorá je v polymére absorbovaná. Schopnosť absorpcie žiarenia polymérom závisí na vlnovej dĺžke žiarenia a na chemickej štruktúre polyméru [17].

2.3.5 Odolnosť voči zvýšeným teplotám

Účinok zvýšenej teploty sa môže u polymérov prejavovať dvojakým spôsobom (i) polymér mäkne, (ii) poprípade sa prijatým teplom zvýši kinetická energia makromolekulárneho reťazca do takej miery, že prekoná príťažlivé sily a polymér sa začne prejavovať ako kvapalina a dochádza k zmene štruktúry polyméru. Niektoré makromolekulárne látky sa štiepia na nízkomolekulárne produkty, eventuálne až na monomér bez toho aby sa zmenilo ich chemické zloženie – depolymerujú. Iné odštepujú nízkomolekulárne splodiny, pričom dochádza ku zmene chemického zloženia deštruujujú. Deštrukcia sa môže prejavovať hlavne v záverečnej fáze procesu vznikom priečných väzieb medzi reťazcami – také polyméry sieťujú. Vo všetkých prípadoch hovoríme o degradácii polyméru [17].

Medzné teploty dlhodobej použiteľnosti pryží ukazuje tabuľka 4.

Tabuľka 4: Medzné teploty dlhodobej použiteľnosti pryží

Polymér	Medzná teplota [°C]
Pryže z prírodného kaučuku	70
Pryže z butadienstyrenového kaučuku	80
Pryže z butadiénového kaučuku	80
Pryže z etylenpropylenového kaučuku	120 až 140
Pryže z butylkaučuku	100 až 140
Pryže z chloroprenového kaučuku	90
Pryže zo silikónového kaučuku	180 až 200

2.4 Ochranné masky

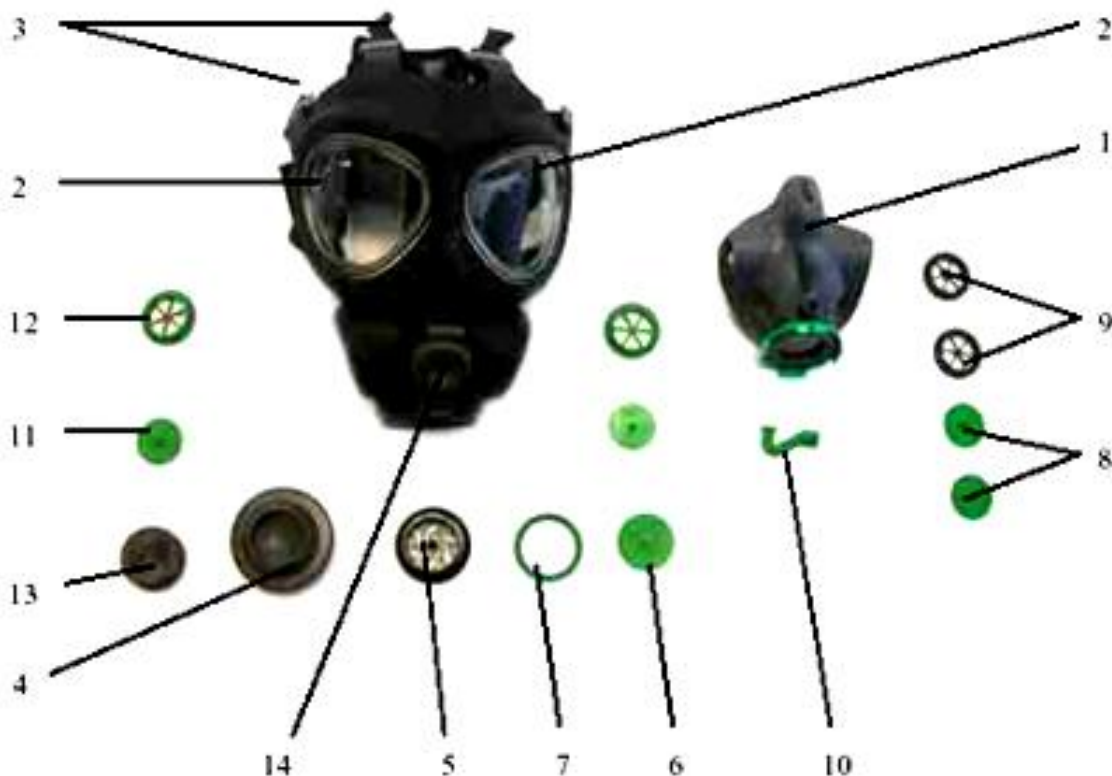
Ochranné masky s vhodným filtrom chránia oči a dýchacie orgány človeka pred účinkami toxických plynov, pár a aerosólov, rádioaktívneho prachu a biologických škodlivín nezávisle na meteorologických podmienkach. Ochranné masky majú využitie okrem verejného sektora (vojaci, hasiči, polícia ...), aj v civilnom sektore a to predovšetkým v miestach zamorených priemyselnými exhalátmi, silne zapáchajúcimi látkami, pri práci s možným výskytom škodlivých pár. Degradácia a následné zlyhanie akejkoľvek z častí tejto masky by mohlo mať teda pre človeka fatálne následky [25].

Jednou z najdostupnejších ochranných masiek v Českej a Slovenskej republike pre ochranu obyvateľstva je ochranná maska CM-4. Táto maska je zložená z vonkajšej časti tvorenej lícnicou NBC M 95 (angl. Nuclear Biological and Chemical), ochranným NBC filtrom OF-99, nastavcom na príjem tekutín s redukciou na polnú fľašu a z vnútornej masky. Lícnicou je vyrobená z hygienicky nezávadného materiálu bróm-butyl kaučuku. Vdychovacie ventily sú vyrobené zo silikónového kaučuku. Materiál lícnice je odolný voči mechanickému namáhaniu, poveternostným vplyvom, toxickým chemickým látkam, zavedeným zmesiam na dekontamináciu a čistiacim prostriedkom na báze tenzidov [25].

Snímka vonkajšej masky (lícnicou) je spolu s detailom a popisom jednotlivých komponent uvedená na obr. 10. Vymeniteľné komponenty lícnice ochrannej masky sú farebne odlišené zelenou farbou. Vnútornej masky je umiestnená nad vydychovacím ventilom. Konštrukcia vnútornej masky redukuje mŕtvu objem na minimum a zabraňuje vniknutiu vlhkého vydychovaného vzduchu do priestoru okolo zorníkov. Na oboch stranách vnútornej masky sú zabudované sedlá riadiacich ventilov vnútornej masky a disky vdychovacích ventilov, ktoré usmerňujú prúdenie vdychovaného vzduchu pred zorníky a tým zabraňujú ich zaroseniu aj v extrémnych podmienkach. V strede vnútornej masky je umiestnená ústna hadička zariadená

pre príjem tekutín. Výstupok na vonkajšej strane vnútornej masky umožňuje nasadenie okuliarovej vložky.

Životnosť lícnice masky je pri správnom skladovaní niekoľko desiatok rokov no gumové membrány vo ventiloch majú životnosť maximálne niekoľko rokov (okolo päť) a potom je nutná ich výmena pre zaistenie spoľahlivej funkcie ventilu. Ochranné masky je možné použiť v teplotnom rozsahu -30 až 50 °C [25].



Obr. 10 Snímka lícnice NBC M 95 ochrannej masky spolu s popisom: vnútorná maska (1), dva polyamidové zorníky (2), upínací šesťramenný systém (3), vydychovací ventil (4–7) tvorený krytom vydychovacieho ventilu (4), sedlom vydychovacieho ventilu (5), diskom vydychovacieho ventilu (6), tesnením sedla vydychovacieho ventilu – „O“ krúžok (7), disk vydychovacieho ventilu vnútornej masky (8), sedlo disku vdychovacieho ventilu vnútornej masky, ústna hadička (10), disk vdychovacieho ventilu (11), sedlo disku vdychovacieho ventilu (12), priezvučná vložka (13), zariadenie pre príjem tekutín, nárazuvzdorná prepážka, kryt zariadenia pre príjem tekutín (14) [26]

2.5 Metódy testovania kaučukov so zameraním na určenie zloženia

2.5.1 Infračervená spektroskopia s Fourierovou transformáciou

Infračervená spektroskopia (IR) je metóda, ktorá sa zaoberá interakciou elektromagnetického žiarenia zo strednej infračervenej oblasti $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ s molekulou alebo časťou molekuly. Princípom je absorpcia infračerveného žiarenia, ktorá vedie ku zmene rotačných a predovšetkým vibračných stavov molekuly, za súčasnej zmeny dipólového momentu. Nastáva tak zmena dĺžky väzby alebo väzbového uhlu. Infračervená spektroskopia sa využíva pre identifikáciu a štruktúrnu charakterizáciu organických, ale aj anorganických látok možné je sledovať degradačné zmeny v štruktúre skúmaných vzoriek.

K praktickému rozšíreniu IR došlo po rozvoji výpočtovej techniky a vývoji jednolúčových interferometrov, ktoré spracovávajú interferogram modulového zväzku žiarenia po prechode vzorkou pomocou Fourierovej transformácie. Hovoríme potom o IR s Fourierovou transformáciou (FTIR). Pre meraní na detektor dopadá vždy celý zväzok modulového zväzku žiarenia, čo umožňuje aj experimenty s vysokými energetickými stratami, teda je možné merať látky, ktoré silne absorbujú elektromagnetické žiarenie a to v pevnom alebo v kvapalnom stave [19,20]. Metóda je veľmi rýchla.

Princíp metódy IR vychádza z predstavy o pohybe atómov v molekulách a zmene ich pozícií po absorpcii infračerveného žiarenia. Molekuly sú flexibilné, pohybujúce sa skupiny atómov. Atómy v molekulách konštantne oscilujú okolo svojich pozícií. Väzby medzi atómami v molekulách rôznych zlúčenín nie sú pevné, správajú sa skôr ako pružinky, ktorí spájajú jednotlivé atómy, ktoré potom môžu oscilovať okolo stabilnej polohy. Dĺžka väzby a uhly väzby sa neustále menia vďaka vibráciám (tabuľka 5). Okrem toho dochádza ešte k rotácii atómov alebo skupín atómov okolo jednoduchej väzby, ktorá pôsobí ako os otáčania. Všetky tieto pohyby môžeme zahrnúť do kategórie molekulových vibrácií [20].

Tabuľka 5: Typy vibračných stavov

Typy vybraných stavov	Valenčné (mení sa dĺžka väzby)	Symetrické	
		Asymetrické	
	Deformačné (mení sa uhol väzby)	Rovinné	Nožnicové Kyvadlové
		Mimorovinné	Vejárovité Krútiace

Keď molekula rotujúca na určitej frekvencii absorbuje fotón infračerveného žiarenia, začne rotovať na vyššej frekvencii a teda absorbované žiarenie spôsobí vznik rotačného pásu molekuly. U väčšiny molekúl sa tieto pásy vyskytujú pri dlhých vlnových dĺžkach ($\lambda \geq 50 \mu\text{m}$). Zmena rotačného stavu nastáva aj pri kratších vlnových dĺžkach, ale prejavuje sa súčasne so zmenami vibračných stavov, tzn. získané spektrum potom nie je prejavom len zmeny rotácie, ale je výsledkom interakcie rotačného a vibračného pohybu. Rotačno-vibračné spektrum pozorujeme v oblasti 2 až 50 μm [21].

Vzhľadom na časovú náročnosť a na presnosť si vyžadujúcu prípravu vzoriek je dnes rozšírená metóda zoslabenej úplnej reflektancie ATR (z angl. Attenuated Total Reflection). Infračervená spektroskopia s ATR technikou je založená na princípe jedného alebo viacnásobného úplného odrazu IR žiarenia na fázovom rozhraní meranej vzorky a meraného kryštálu (Ge, diamant). Prienik IR žiarenia pod povrch je u tejto techniky 0,5–5 μm , pričom najmenšia je u krátkych vlnových dĺžok, kedy záleží na tesnom kontakte vzorky a kryštálu. Najdrahší, ale najodolnejší je diamantový kryštál, ktorý sa používa u jedno odrazovej metódy a je vhodný pre väčšinu pevných látok vrátane minerálov, ale aj kvapalín. Získané spektrum má nízky šum. Germániový kryštál má lepšiu chemickú odolnosť, takže je vhodný pre meranie slabých kyselín a zásad. Oproti diamantovému kryštálu má väčší index lomu. Takže efektívna hĺbka prieniku je približne 1 μm , čo vedie k slabému spektru, ale je vhodný na analýzu absorbujúcich materiálov, ako sú napr. sadzami plnené pryže [21].

2.5.2 Termogravimetrická analýza

Termogravimetrická analýza (TGA) je metóda využívaná na určenie termickej stability materiálu na základe sledovania úbytku hmotnosti vzorky pri jeho ohreve v závislosti na teplote alebo čase. K zmene hmotnosti môže dochádzať napr. pri degradácii, desorpcii, absorpcii, vyparovaní, oxidácii, redukcii, ai. Meranie sa robí v definovanej atmosfére, najčastejšie v inertnej (dusík, argón, hélium) alebo v oxidačnej atmosfére (kyslík, vzduch).

Typ atmosféry, tvar a veľkosť vzoriek a rýchlosť ohrevu sú parametre, ktoré výsledky merania ovplyvňujú najviac.

Metódou sa merajú najčastejšie vzorky v pevnom skupenstve (polyméry, kompozitné materiály, aditíva, pôdy, íly, keramika, polovodiče), ktoré môžu mať tvar objemovej vzorky, práškového materiálu alebo vlákien, ale aj kvapaliny, gély alebo viskóznejšie taveniny.

Výstupom meraní je grafická závislosť zmeny hmotnosti na teplote alebo čase. Závislosť býva málo kedy jednostupňová. U viacstupňového rozkladu nebývajú ostré prechody k ich odlíšaniu sa využíva derivovaná krivka. Bodom odlíšenia je teplota odpovedajúca najnižšej hodnote úbytku hmotnosti medzi dvoma krokmi.

Termogravimetria slúži k štúdiu rozkladných procesov vrátane kinetiky. V oblasti polymérnych materiálov je to najmä stanovenie počtu rozkladných krokov stanovenia frakcií prchavého podielu a obsahu plniva a výstuže ako sú sklenené vlákna, uhlíkové vlákna, vápenec, sadze, montmorillonit atď. Pomocou TGA je možné preukázať degradáciu a vplyv vonkajšieho prostredia na materiály. Dôkazom chemickej degradácie sú predovšetkým nižšie teploty rozkladných procesov.

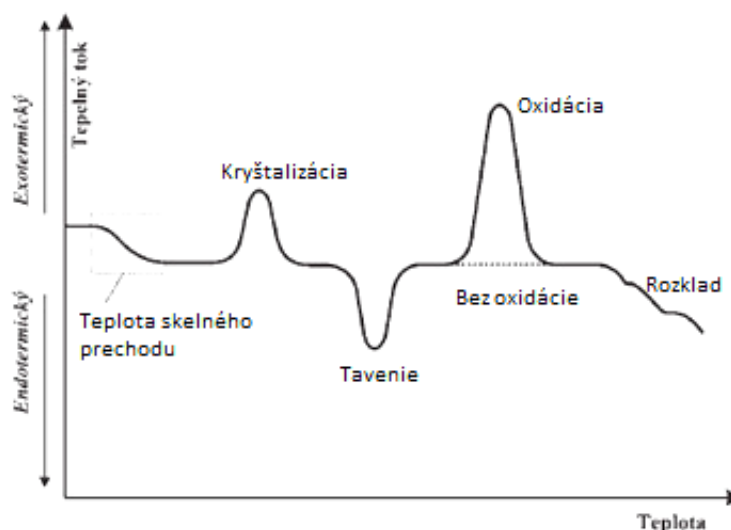
Okrem kontinuálneho ohrevu je u nových typov prístrojov možné robiť aj krokovú rozkladnú analýzu, kde sa dajú rozlíšiť po sebe rýchlo nasledujúce rozkladné procesy alebo analýzu s vyhodnotením aktivačnej energie rozkladu. Identifikácia plastov nie je možná. Podrobnejšie štúdium rozkladných procesov je dnes možné vďaka iným analytickým metódam, ktoré umožňujú priamu analýzu prchavých podielov, pripojením k TGA. Jedná sa o kombináciu s infračervenou (FTIR/TGA) a hmotnostnou (MS/TGA) spektroskopiou [22].

2.5.3 Diferenčná kompenzačná kalorimetria

Diferenčná kompenzačná kalorimetria (DSC) je metódou termickej analýzy, ktorá slúži k určeniu množstva tepla absorbovaného alebo uvoľneného za konštantného tlaku vzorkou pri jeho ohreve alebo chladení ako odozvy fyzikálnej alebo chemickej zmeny. Teplo sa uvoľňuje pri tzv. exotermických dejoch a spotrebováva sa pri endotermických dejoch. Meranie sa robí v zariadení s názvom kalorimeter v inertnej (dusík, argón, hélium) alebo oxidačnej atmosfére (kyslík, vzduch). Oxidačné prostredie sa používa pre meranie oxidačnej stability a účinnosti antioxidantov hodnotených pomocou oxidačného indexu. Kalorimeter je buď typ s kompenzáciou výkonu (angl. power-compensation), kde sa meria priamo tepelný tok alebo s tepelným tokom (angl. heat-flux), kde sa meria teplota vzorky a referenčného materiálu a tepelný tok sa počíta z rozdielu teplôt. Merať je možné vzorky v pevnom aj kvapalnom

stave. Z parametrov ovplyvňujúcich meranie sa jedná predovšetkým o hmotnosť vzorky a rýchlosť ohrevu a chladenia [22].

Výstupom z merania je kalorimetrická krivka, čo je závislosť tepelného toku na teplote alebo čase (obr. 11). Entalpické zmeny sa prejavujú ako odchýlky od základnej čiary (angl. baseline). Tvar krivky ihneď prezradí či došlo k fázovej premene prvého alebo druhého druhu, k chemickej reakcii alebo degradácii. K degradácii vzorky by pri kalorimetrickom meraní dôjsť nemalo – hrozí poškodenie cely. Fázovou premenou prvého druhu je zmena skupenstva (vyparovanie, topenie), premena kryštalických fáz vrátane kryštalizácie a vznik siete, čo sa prejavuje vznikom rôzne širokého píku. Skokom sa mení vnútorná energia, merný objem a tým aj hustota. Fázové prechody druhého druhu sú spojité prechody, pri ktorých sa skokom mení merná tepelná kapacita, koeficient teplotnej rozťažnosti, stlačiteľnosť α_i . U polymérov je týmto prechodom skelný prechod; na DSC krivke sa prejavuje stupňovitým poklesom tepelného toku (obr.11) [23].



Obr. 11 DSC krivka zobrazujúca základné entalpické zmeny pri ohreve a chladení [24]

Uplatnenie metódy DSC v oblasti plastov je veľmi široké, pomocou DSC je možné stanovenie teploty topenia, kryštalizácie, skelného prechodu alebo mernej tepelnej kapacity. Ďalej je možné určenie stupňa kryštalinity, stanovenie podmienok vytvrdzovania, stupňa vytvrdzovania termosetov, rčenie tepelnej histórie vzorky, ako aj štúdium degradácie, oxidácie, starnutia atď.

Pri ohreve vzorky je dôležité si uvedomiť, že prvý ohrev vedie k eliminácii termickej a mechanickej histórii vzorky a k poznaniu charakteristických vlastností materiálu. Druhý ohrev slúži iba k určeniu charakteristických vlastností materiálu [22].

Teplotu skelného prechodu (T_g) ovplyvňuje chemická štruktúra, miera rozvetvenia, zosilnenia, orientácia a stupňa kryštalinity. Teplota topenia (T_m) závisí na termickej a mechanickej histórii vzorky. Tvar kalorimetrickej krivky odráža rôznu hrúbku lamel a stupeň dokonalosti kryštálov. Teplotu kryštalizácie (T_c) značne ovplyvňuje nadmolekulárna štruktúra polyméru [22].

U niektorých typov polymérov sa vyskytuje tzv. studená kryštalizácia, kedy k usporiadaniu molekúl do kryštalickej štruktúry dochádza v priebehu ohrevu materiálu.

3. Experimentálna časť

3.1 Materiál

Kaučukové filmy čiernej farby vyrezané z lícnice ochrannej masky o priemere cca 5 cm a hrúbke cca 0,5 cm vyrobené z brómovaného butylkaučuku (BIIR) a disky vdychovacích ventilov lícnice béžovej farby vyrobené z prírodného kaučuku (NR). Jedna strana BIIR filmov bola matná a strieborného vzhľadu, hrúbka NR spodnej kruhovej časti ventilu bola cca 1 mm. Komponenty lícnic pochádzajú z masiek vyrobených v rôznych rokoch. Ich značenie je uvedené v tabuľke 6. Vzorky s označením PŽ a PČ pochádzajú z masiek, ktoré boli celú dobu po výrobe umiestnené v sklade, ostatné masky, ktoré sklad opustili boli uchovávané na rôznych miestach, ale neboli použité.

Pretože materiálu bolo k dispozícii malé množstvo, bol limitovaný výber meraní. Komponenty lícnic boli pre základnú charakterizáciu štruktúry a zloženia a jej prípadné zmeny po termo-oxidačnom starnutí pri 75 a 105 °C po dobu 50 a 28 dní podrobené TGA, FTIR a DSC analýze.

Tabuľka 6: Označenie testovaných vzoriek

BIIR	NR	BIIR (75 °C) exponované napr. 10 dní	NR (75 °C) exponované napr. 10 dní	BIIR (105 °C) exponované napr. 5 dní	NR (105 °C) exponované napr. 5 dní
BIIR-02	NR-02	BIIR-02_10 dni	NR-02_10 dni	BIIR-02_5 dni	NR-02_5 dni
BIIR-06	NR-14	BIIR-06_10 dni	NR-14_10 dni	BIIR-06_5 dni	NR-14_5 dni
BIIR-14	NR-PŽ	BIIR-14_10 dni	NR-PŽ_10 dni	BIIR-14_5 dni	NR-PŽ_5 dni
BIIR-PČ		BIIR-PČ_10 dni		BIIR-PČ_5 dni	

3.2 Testovacie metódy

Termo-oxidačné starnutie bolo spravené na vzorkách o šírke asi 0,5 cm pri 75 °C v sušiarňi s nútenou cirkuláciou vzduchu po dobu 50 dní a pri 105 v sušiarňi s prirodzenou cirkuláciou vzduchu po dobu 28 dní. Vzorky exponované 75 °C boli odoberané v desať denných intervaloch, vystavené 105 °C v päť denných intervaloch. Test termo-oxidačného starnutia bol spravený v temperačnom bloku 5049621, Liebisch Labortechnik.

3.2.1 Termogravimetria

Teplotná stabilita a obsah plniva bol u vzoriek pryží stanovený z rozkladných kriviek ohrevom materiálu v inertnej dusíkovej atmosfére (60 ml/min) na prístroji Q 500 a Discovery (TA Instruments). Teplotný program bol pre jednotlivé skupiny vzoriek odlišný kvôli rôznemu typu a obsahu plnív. U materiálu NR (6,6–12,5 mg) bol ohrev vykonávaný z laboratórnej teploty do 650 °C rýchlosťou 20 °C/min, u materiálu BIIR (9,6–13,8 mg) do 500 °C rýchlosťou 10 °C/min, po ktorom nasledovalo chladenie na 300 °C rýchlosťou 10 °C/min potom prepnutí atmosféry na vzduch a ohrev do 750 °C rýchlosťou 10 °C/min.

Nerозložený zvyšok bol testovaný iba po prvom meraní pomocou infračervenej spektrometrie, čo znamená že materiál obsahoval anorganické plnivá a aditíva.

3.2.2 Infračervená spektroskopia

Infračervená spektrometria bola robená v móde zoslabenej úplnej reflektancii (ATR, angl. Attenuated total reflectance) na spektrometre Tensor 27 (Bruker) s použitím germániového kryštálu v spektrálnej oblasti 4000–600 cm^{-1} pri rozlíšení 4 cm^{-1} ; koncové spektrum bolo získané z 32 skenov. Vzorky boli merané za maximálneho prítlaku. Pôvodné vzorky boli zmerané tri krát z oboch strán rovnako tak aj prierez (stred). Vzorky podrobené akcelerovanému starnutiu boli zmerané pri každom odbere jeden krát z jednej strany a zmeraný bol aj stred vzorky. Rovnakou metódou bol zmeraný aj nerozložený podiel po TGA analýze pôvodných vzoriek.

3.2.3 Diferenčná kompenzačná kalorimetria

Kalorimetrické meranie bolo spravené na kalorimetre 204 F1 (Netzsch) a Discovery (TA Instruments). Vzorky boli zalisované do štandardných hliníkových nosičov a boli podrobené dvom ohrevom. Meranie bolo robené v inertnej atmosfére dusíku (70 ml/min).

Teplotný program pre NR (5,5–10,5 mg): (i) chladenie na teplotu -85 °C rýchlosťou 5 °C/min, (ii) 10 min výdrž (iii) ohrev na 115 °C rýchlosťou 20 °C/min, (iv) chladenie na -45 °C rýchlosťou 10 °C/min, (v) chladenie na -85 °C rýchlosťou 5 °C/min, (vi) po 10 min výdrže druhý ohrev na 130 °C rýchlosťou 20 °C/min a (vii) chladenie na 20 °C rýchlosťou 20 °C/min. Teplotný program pre NR a BIIR (7,7–11,5 mg) bol rovnaký, líšil sa iba v druhom ohreve, kde bol BIIR ohriaty na 115 °C rýchlosťou 20 °C/min.

4. Výsledky a diskusia

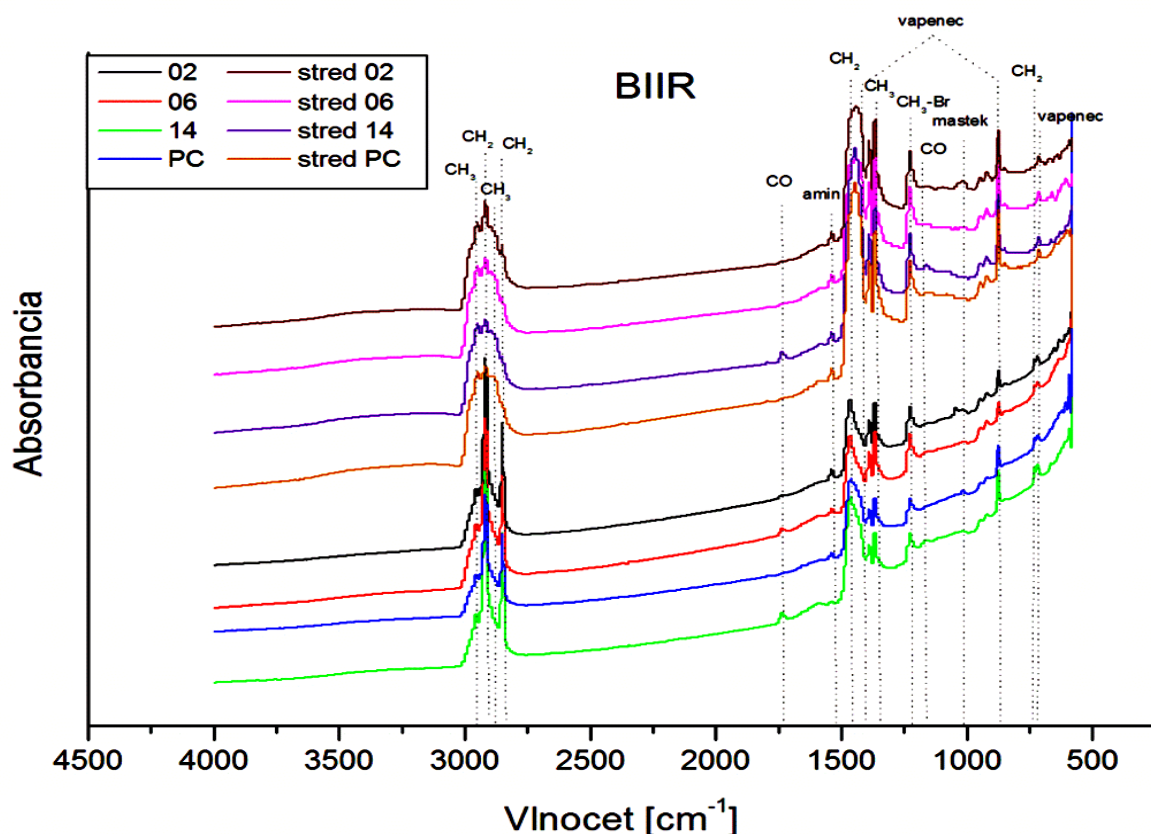
4.1 Základné charakteristiky pôvodných vzoriek

4.1.1 Infračervená spektroskopia

Infračervené spektra pôvodných vzoriek BIIR, ich povrch a stred, vidíme na obr. 12 spolu s označenými charakteristickými pásmi. Zvyšné pásy prislúchajú aditívačnému systému: vápenec predstavujú pásy 1145, 874 a 712 cm^{-1} , ďalším aditívam prislúchajú pásy 1794, 1734, 1538 a 1151. Je zrejme, že povrchy a stredu pryží sa od seba líšia, ich rozdiel však nie je v chemickom zložení, ale v intenzite pásov, čo svedčí o rôznom zastúpení látok a/alebo o odlišnej štruktúre. Zásadný rozdiel je v intenzite valenčných a deformačných pásov, ktoré prislúchajú predovšetkým CH_2 skupinám v alifatickom reťazci (2917, 2850, 1463 a 728 cm^{-1}), ktorých je viditeľne menej v strede vzoriek, a v intenzite pásov vápenca. Odozva CH_2 a CH_3 skupín stredu vzoriek odráža štruktúru samotného BIIR, zvýšené množstvo CH_2 skupín na povrchu prislúcha povrchovej ochrannej vrstve, veľmi pravdepodobne mikrovoskom. Ako v strede, tak aj na povrchu vzoriek BIIR je viditeľná odozva $\text{CH}_3\text{-Br}$ charakteristická pre brómovaný butylkaučuk (1228 cm^{-1}). Vápenec je v omnoho väčšej miere zastúpený v strede vzoriek. Ďalším aditívom, ktoré je prítomné na povrchu aj v strede je amín alebo imín (1538–1660 cm^{-1}), ktorý sa do pryží pridáva ako antidegradačné činidlo. Prítomný je u niektorých vzoriek taktiež ester, ketón alebo amid, ktorého prítomnosť potvrdzuje C=O skupina (1794, 1734 a 1160). Prítomný je veľmi pravdepodobne aj ester karboxylovej kyseliny, súčasť kaučukovej zmesi. Spektra stredu sa v rámci jednej vzorky nelíšia, spektra povrchu sa líšia iba v intenzite pásov prislúchajúcim aditívam, čo svedčí o ich nehomogénnom rozložení. Šedá farba jedného z povrchov je spôsobená prítomnosťou mastku.

Rozdiel v zložení stredov vzoriek BIIR z rôznych rokov výroby je minimálny. Vzorka BIIR-14 ako jediná vykázala vyššiu intenzitu pásu, ktorý prináleží funkčnej skupine CO (1735 cm^{-1}), u ostatných vzoriek boli iba mierne alebo žiadne náznaky tohto pásu, čo svedčí o nehomogénnom rozložení. U všetkých vzoriek, okrem BIIR-PČ je pravdepodobne prítomné malé množstvo mastku (najvýraznejší pás u BIIR-02), ktorý signalizuje pás 1016 cm^{-1} . Prítomnosť kremičitanov potvrdzuje analýza zvyšku po TGA.

Rozdiel v zastúpení aditív, okrem mastku na povrchu medzi vzorkami z rôznych rokov výroby nie je zásadný – zmeny odpovedajú zmenám v rámci jednej vzorky. Výraznejší rozdiel je v obsahu vápenca a skupiny CO.



Obr. 12 FTIR-ATR spektra povrchu a stredu vzoriek BIIR v spektrálnej oblasti 4000–600 cm^{-1}

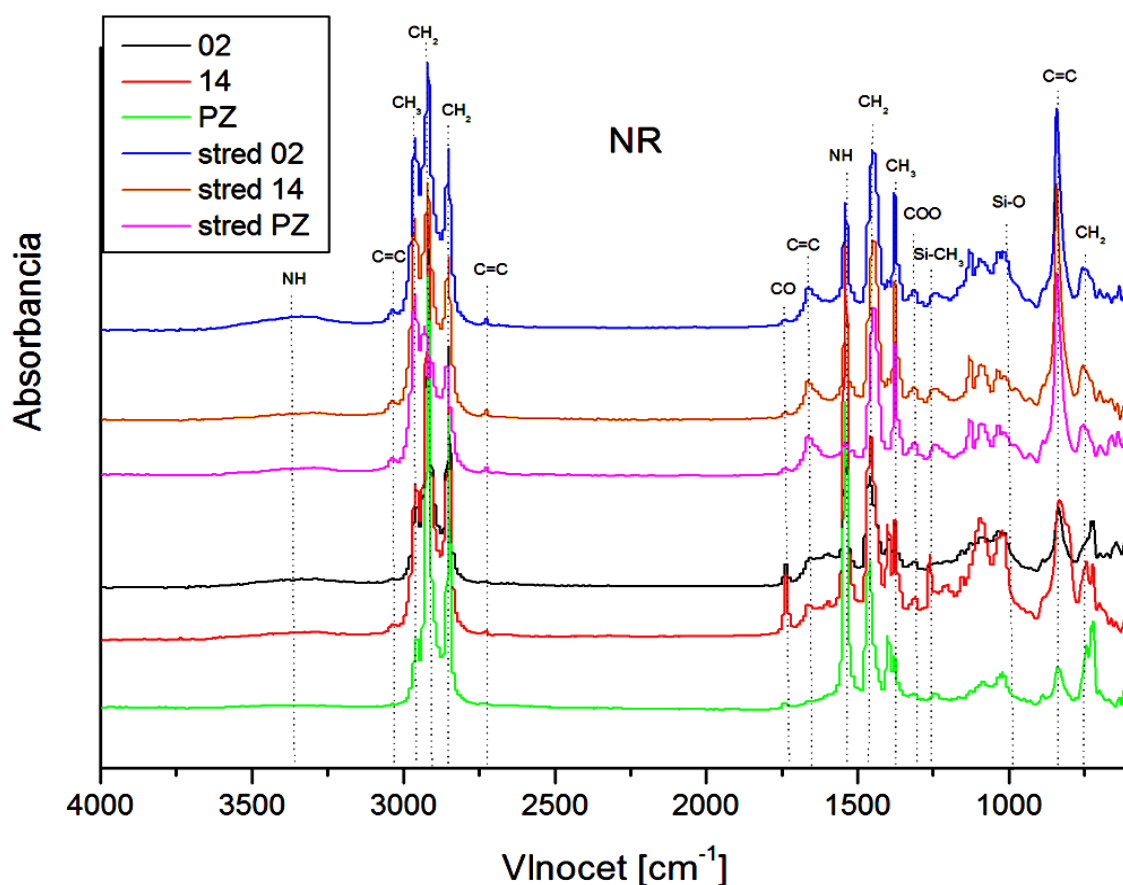
Infračervené spektra pôvodných vzoriek NR, ich povrchu a stredu, vidíme na obr. 13 spolu s označenými charakteristickými pásmi. Zvyšné pásy prislúchajú aditívačnému systému, ktorý je pre všetky vzorky rovnaký. Jedná sa predovšetkým o amíny/imíny (odozva a tým aj obsah je vysoký), v menšom množstve potom ester a amid. Bežné minerálne plnivá, ako mastek alebo vápenec, nie sú prítomné.

Chemické zloženie stredov sa v rámci jednej vzorky ani vzoriek z rôznych rokov výroby nelíši; líši sa ale zastúpenie aditív. Toto je rovnaké v rámci jedného typu vzorky až na NR-02, kde kolíše obsah estereu (1740 cm^{-1}). Pri porovnaní vzoriek medzi sebou vykázala iba vzorka NR-PŽ nižší obsah amínu/imínu (nižšia intenzita pásov 1541 cm^{-1}).

Základný rozdiel medzi spektrami povrchov a stredov vzoriek NR je v tom, že (i) v strede vzoriek je intenzita pásov samotnej NR nižšia, predovšetkým pásy dvojnej väzby ($3038, 2725, 1664$ a 842 cm^{-1}), (ii) v strede vzoriek je vyššia intenzita a tým i zastúpenie amínu/imínu, (iii) vzorka NR-14 je pokrytá látkou na báze silikónu a (iv) rozdielna je intenzita skupiny CO.

Intenzita pásu 1539 cm^{-1} , ktorá prevyšuje intenzitu valenčnej asymetrickej odozvy CH_2 (1461 cm^{-1}), svedčí o veľkom zastúpení látky chrániacej povrch. Látku na báze silikónu preukazuje jasná prítomnosť pásov Si-CH_3 (1261 a 804 cm^{-1}) a Si-O (1098 a 1018 cm^{-1}). Môže sa jednať o silikónový olej. Z analýzy spektier je možné sa domnievať, že silikón nebol súčasťou pôvodného materiálu, ale pochádza z vonkajšieho prostredia. Všetky vzorky pravdepodobne obsahujú malý podiel kremečitanov, ktoré boli identifikované vo zvyšku po TGA. Pokiaľ sú prítomné v malom množstve, nie sú ich pásy odlišiteľné od pásov prírodného kaučuku.

Zastúpenie skupiny CO (1736 cm^{-1}) klesá v poradí NR-14, NR-02 a NR-PŽ. Jedná sa o ester popripade ketón, alebo amid, ktorého prítomnosť potvrdzujú pásy 1660 a 1579 cm^{-1} , ktorých intenzita vykazuje rovnaký trend poklesu.



Obr. 13 FTIR-ATR spektra povrchu a stredu vzoriek NR v spektrálnej oblasti $4000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$

4.1.2 Termogravimetria

Vzorky BIIR podrobené termogravimetrickej analýze (TGA) vykazujú päť stupňov rozkladu. Prvý rozkladný krok s teplotou najrýchlejšieho úbytku podielu vzorky (T_i) okolo 299 °C a úbytkom hmotnosti okolo 6 % prináleží rozkladu nízkomolekulárnych látok, ktorými sú predovšetkým aditíva ako plastifikátory, stabilizátory a oleje (tabuľka 7). Vzorky sú plnené sadzami a vápencom, ktorým prináležia dva posledné rozkladné kroky. Obsah vápenca, ktorý sa rozkladá pri okolo 622 °C je asi 2,6 %, obsah sadzí sa pohybuje v priemere okolo 18 % (najmenšie množstvo bolo namerané u BIIR-14). Nerozložený zvyšok o obsahu do 8 % prislúcha prevažne kremičitanom a CaO po rozklade vápenca.

Rozkladné krivky vzoriek pryží NR sú takmer identické a vykazujú trojstupňový rozklad. Hlavný rozkladný krok s T_i pri cca 372 °C prináleží samotnej pryži, rovnako ako aj malý následný krok s teplotou okolo 524 °C. Úbytok hmotnosti do 4,5 % pred hlavným rozkladným krokom prislúcha rozkladu nízkomolekulárnych látok, ktorých obsah je najmenší u vzork NR-PŽ (2,8 %). Nerozložený zvyšok (cca 5,4 %), prináleží predovšetkým kremičitanom, ktoré u všetkých okrem NR-PŽ pochádzajú z látky na báze silikónu.

Tabuľka 7: Teploty rozkladu a úbytku hmotností pryží vyhodnotených z TGA analýzy

TGA	Nízkomolek. látka [%]	T_i [°C]	Obsah sadzí [%]	Obsah vápenca [%]	Nerozložený zvyšok [%]
BIIR-02	6,0 ± 0,2	409,2 ± 7,6	18,9 ± 3,6	2,5 ± 0,4	7,2 ± 0,3
BIIR-06	6,3 ± 0,2	408,9 ± 7,0	18,2 ± 3,0	2,8 ± 0,1	7,8
BIIR-14	5,5 ± 0,4	409,3 ± 5,2	14,0 ± 6,1	2,8	7,8
BIIR-PČ	5,4 ± 0,5	408,3 ± 6,1	20,6 ± 5,3	2,45	7,4 ± 0,1
NR-02	4,4 ± 0,4	371,5 ± 4,0	-	-	5,6
NR-14	4,2 ± 0,6	375,0 ± 0,3	-	-	5,5 ± 0,3
NR-PŽ	2,8 ± 0,5	369,9 ± 0,9	-	-	5,3 ± 0,1

4.1.3 Diferenčná kompenzačná kalorimetria

Charakteristické entalpické dáta sú uvedené v tabuľke 8. Obe vzorky pri ohreve vykázali skelný prechod pri teplote asi -60 °C a dva endotermické prechody pri teplote okolo 25 a 98 °C. Tieto prechody veľmi pravdepodobne prislúchajú topeniu nízkomolekulárnych aditív, výraznejší u oboch vzoriek je druhý pík topenia. Hodnoty T_g a T_m sa po druhom ohreve nezmenili, u vzoriek NR sa už neobjavilo druhé topenie. U vzoriek BIIR bol pík druhého

topenia menší, pričom u vzoriek BIIR-PČ a BIIR-06 je pred druhým topením viditeľná slabá studená kryštalizácia, to svedčí o tom, že príslušné aditívum sa pri podmienkach chladenia nestíha kompletne vykryštalizovať, k čomu došlo taktiež u vzorky NR.

Tabuľka 8: Entalpické dáta prvého a druhého ohrevu vyhodnotené z DSC

DSC	T_{g1} [°C]	T_{g2} [°C]	T_{m11} [°C]	T_{m21} [°C]	T_{m12} [°C]	T_{m22} [°C]
NR-02	-59,7	-59,7	23,1	-	89,7	-
NR-14	$-59,2 \pm 1,3$	$-59,5 \pm 1,3$	-	29,6	87,7	-
NR-PZ	-58,1	-58,2	29,5	-	97,3	-
BIIR-02	-60,4	-60,4	24,1	30,6	98,3	98,4
BIIR-06	-60,7	-60,7	24,2	29,5	98,7	96,9
BIIR-14	$-60,6 \pm 0,3$	$-60,5 \pm 0,2$	25,9	-	99,2	98,3
BIIR-PC	-59,6	-60,4	25,0	23,4	98,2	95,8

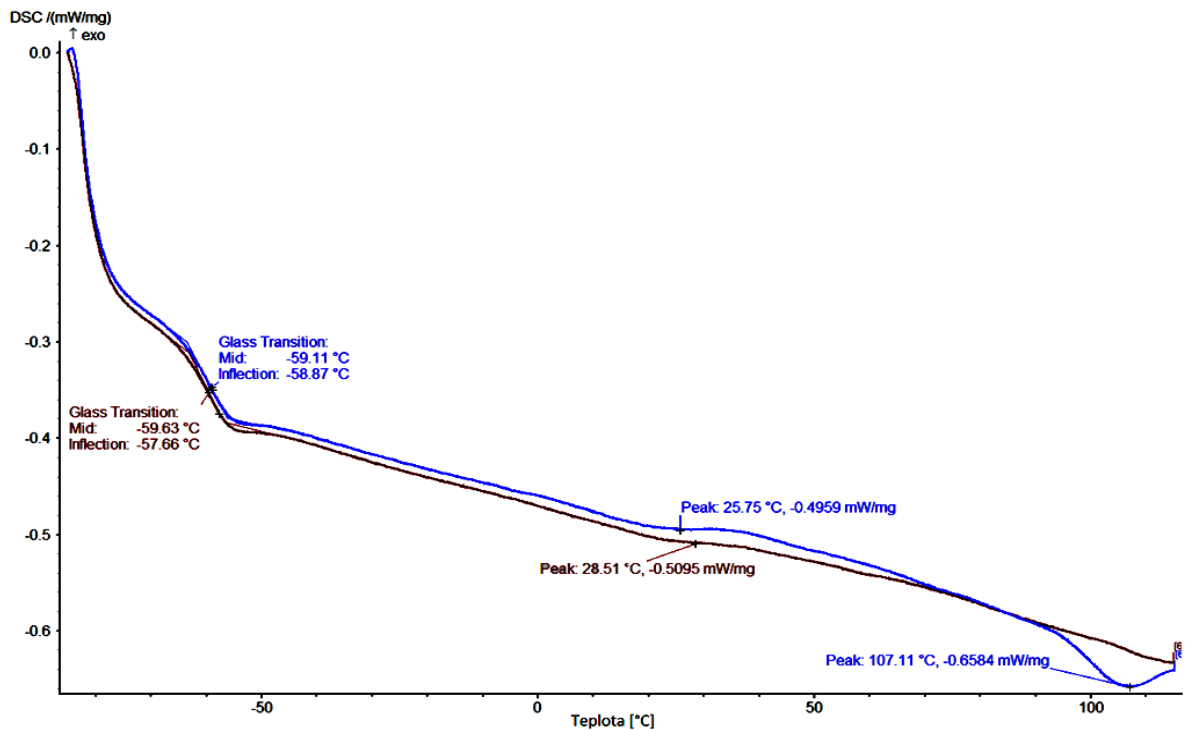
4.2 Termo-oxidačné stranutie pri teplote 75 °C

4.2.1 Diferenčná kompenzačná kalorimetria

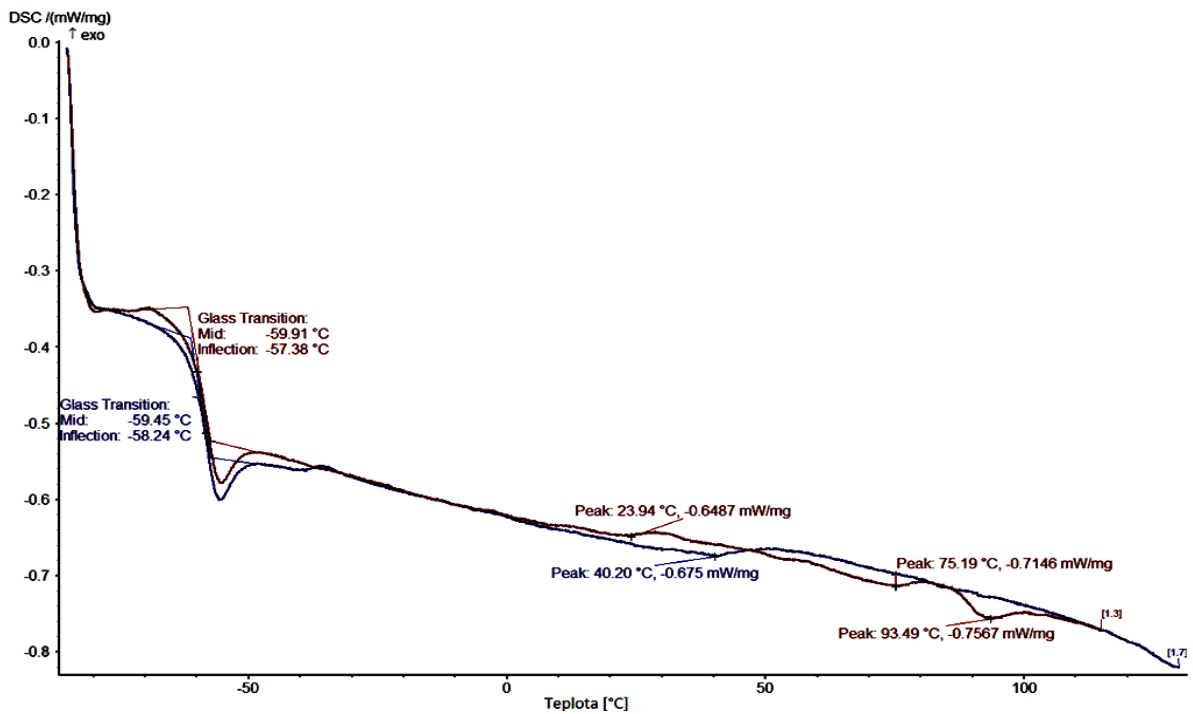
Pri teplote 75 °C s časom nedošlo k zmene T_g , u väčšiny vzoriek došlo k zníženou kryštalického podielu aditív predovšetkým pre druhý pík topenia (T_{m12}), prvého ohrevu. Teplota topenia prvého píku (T_{m11}) sa u vzoriek BIIR zvýšila na 30 °C, okrem vzoriek po 30 dňoch starnutia kde bola T_{m11} asi 27 °C. zvýšenie T_{m11} je možné pripísať vzniku väčších kryštalických domén – látka bola pri expozícii v kvapalnom stave. Teplota druhého píku topenia sa zvýšila u všetkých vzoriek BIIR na 103–106 °C po 10 dňoch expozície, po 20 dňoch na 107 °C a ďalej sa nemenila, toto svedčí o zväčšení kryštalických domén (dokryštalizácia). Výnimkou je vzorka BIIR-02, ktorá druhý pík topenia nevykázala. Kalorimetrická krivka prvého a druhého ohrevu vzorky BIIR-14_30 dni spolu s vyznačenými entalpickými dejmi je na obr. 14.

U vzoriek NR došlo u kryštalickej látky vykazujúcej topenie k zmene štruktúry a to ako dôsledok čiastočného topenia a dokryštalizovania. Namiesto jedného píku topenia vznikli dva. T_{m12} bola nižšia oproti pôvodnému, T_{m13} (tretia teplota topenia po prvom ohreve) bola vyššia u vzorky NR-PŽ po celú dobu expozície, u ostatných dvoch vzoriek sa teplota topenia s dobou expozície zvyšovala. Teplota skelného prechodu sa ani u jednej z pryží pri druhom ohreve nezmenila. Prvá teplota topenia sa vo väčšine prípadov mierne zvýšila už po 10 dňoch a potom sa nemenila, druhý pík topenia sa neobjavil. Zmeny vykázal aditívny systém.

Kalorimetrická krivka prvního a druhého ohřevu vzorky NR-02_30 dní spolu s vyznačenými entalpickými ději je na obr. 15.



Obr. 14 Kalorimetrická krivka prvního (modrá) a druhého (bordová) ohřevu vzorky BIIR-14_30 dní



Obr. 15 Kalorimetrická krivka prvního (bordová) a druhého (modrá) ohřevu vzorky NR-02_30 dní

4.2.2 Termogravimetria

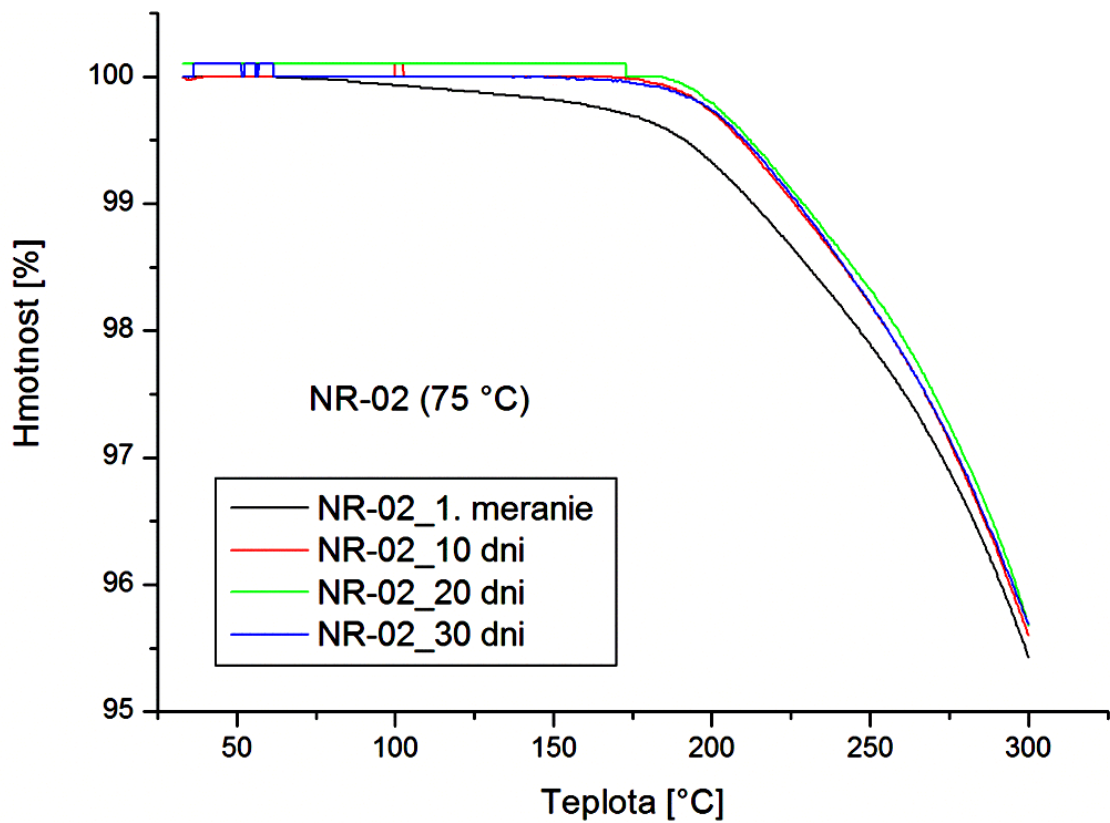
Teplota 75 °C nemá vplyv na počet rozkladných krokov a výraznejší vplyv má iba na T_i rozkladného kroku pryži, u vzoriek NR mierne zvyšuje nerozložený podiel, u niektorých vzoriek BIIR T_i sadzí.

Pri teplote 75 °C došlo bez ohľadu na dobu expozície u všetkých NR k úbytku asi 0,3 % nízkomolekulárnych látok, ako je zrejmé z obr. 16. U referencie došlo k nárastu obsahu nízkomolekulárnych látok o 30 % po 10 dňoch, ktorý na konci expozície dosiahol rovnaké hodnoty ako u ostatných NR. Počet rozkladných krokov sa nezmenil. Rozkladné krivky pryže NR-02 v priebehu expozície sú na obr. 17. Ako môžeme vidieť v tabuľke 9 trend úbytku hmotností nízkomolekulárnych látok je u vzoriek NR približne rovnaký, vyššiu hodnotu oproti pôvodnej vzorke vykazuje iba NR-PŽ.

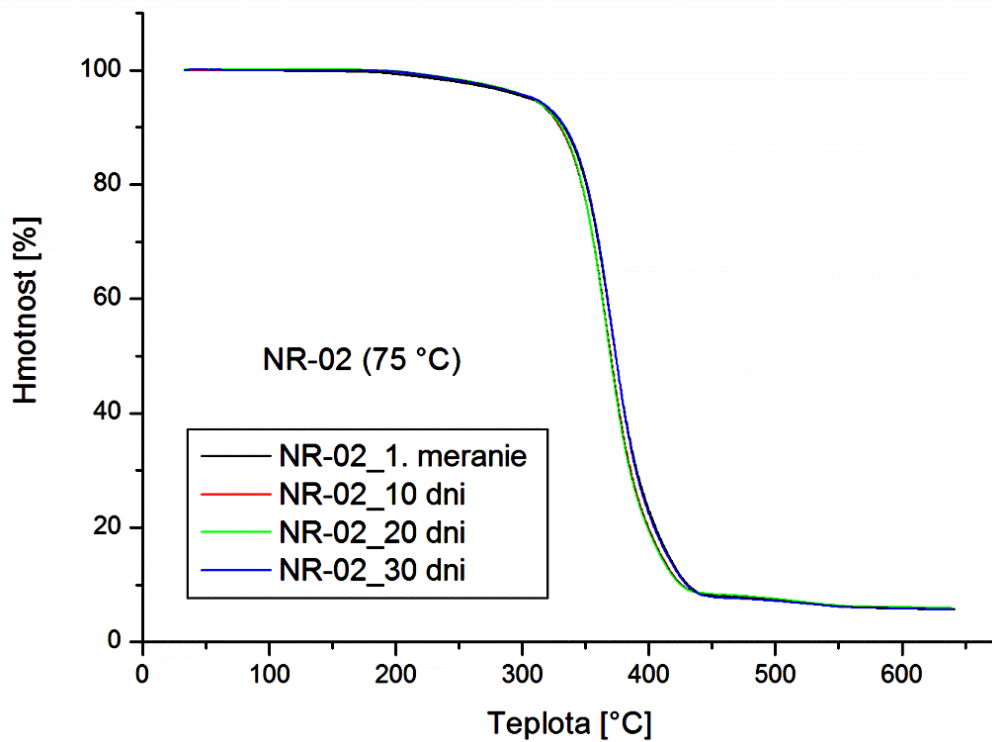
Rozkladné krivky BIIR sa až na úbytok určitej frakcie nízkomolekulárnych látok od pôvodných vzoriek nelíšia. U všetkých vzoriek došlo k úbytku hmotnosti o 0,3 % bez ohľadu na dobu starnutia. Na obr. 18 sú rozkladné krivky vzorky BIIR-02 v priebehu expozície pri 75 °C. Je zrejmé, že v priebehu expozície kolíše hmotnostný úbytok sadzí.

Tabuľka 9: Teplota rozkladu najrýchlejšieho úbytku materiálu a úbytky hmotností (m_i) pryží vystavenej termo-oxidačnému starnutiu pri 105 °C

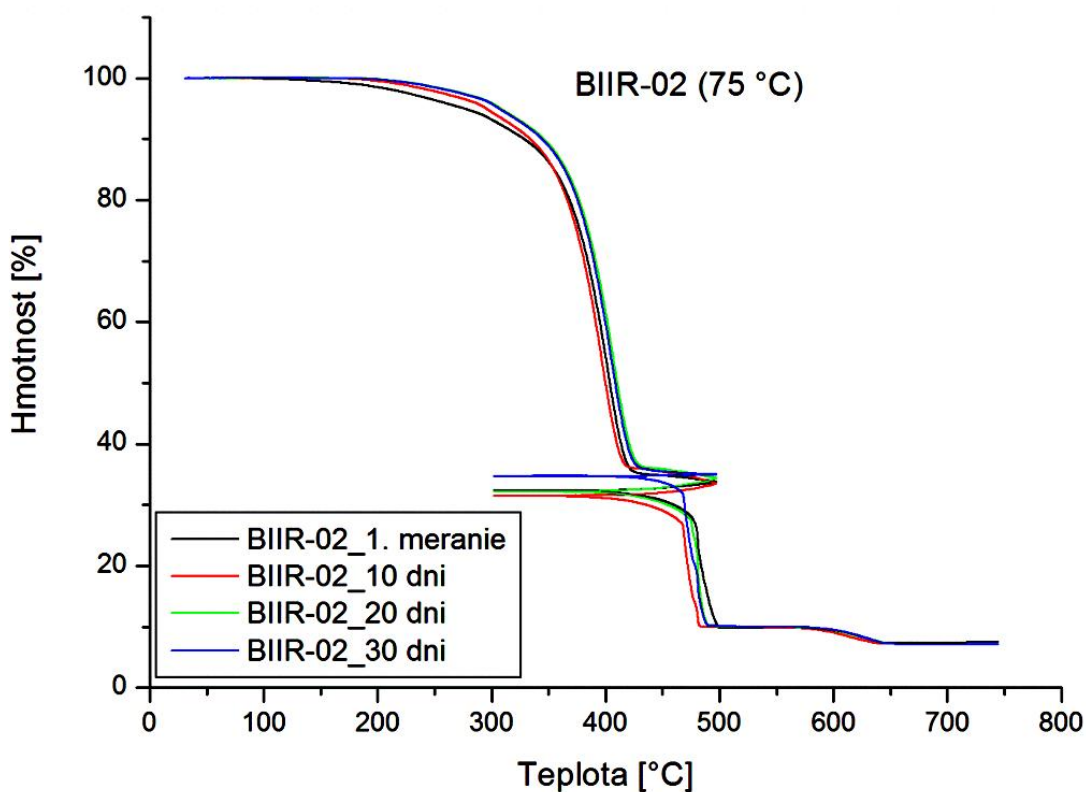
Vzorka NR	Doba starnutia [deň]	Nízkomolek. látky [%]	T_i [°C]	m_i [%]
NR-02	0	4,4 ± 0,4	371,5	87,8
	10	4,1	368,6	87,5
	20	4,4	369,4	87,3
	30	4,2	373,2	88,0
NR-14	0	4,2	375,0	89,4
	20	3,8	370,0	88,6
	30	4,1	368,6	87,5
	40	3,9	368,7	88,0
NR-PŽ	0	2,8	369,9	90,0
	10	3,6	371,6	89,0
	20	3,4	371,4	89,2
	30	3,7	372,5	88,8
	40	3,8	369,5	88,7
	50	3,9	369,5	88,3



Obr. 16 Schéma rozkladu nízkomolekulárných látok pryži NR-02 v priebehu expozície pri 75 °C



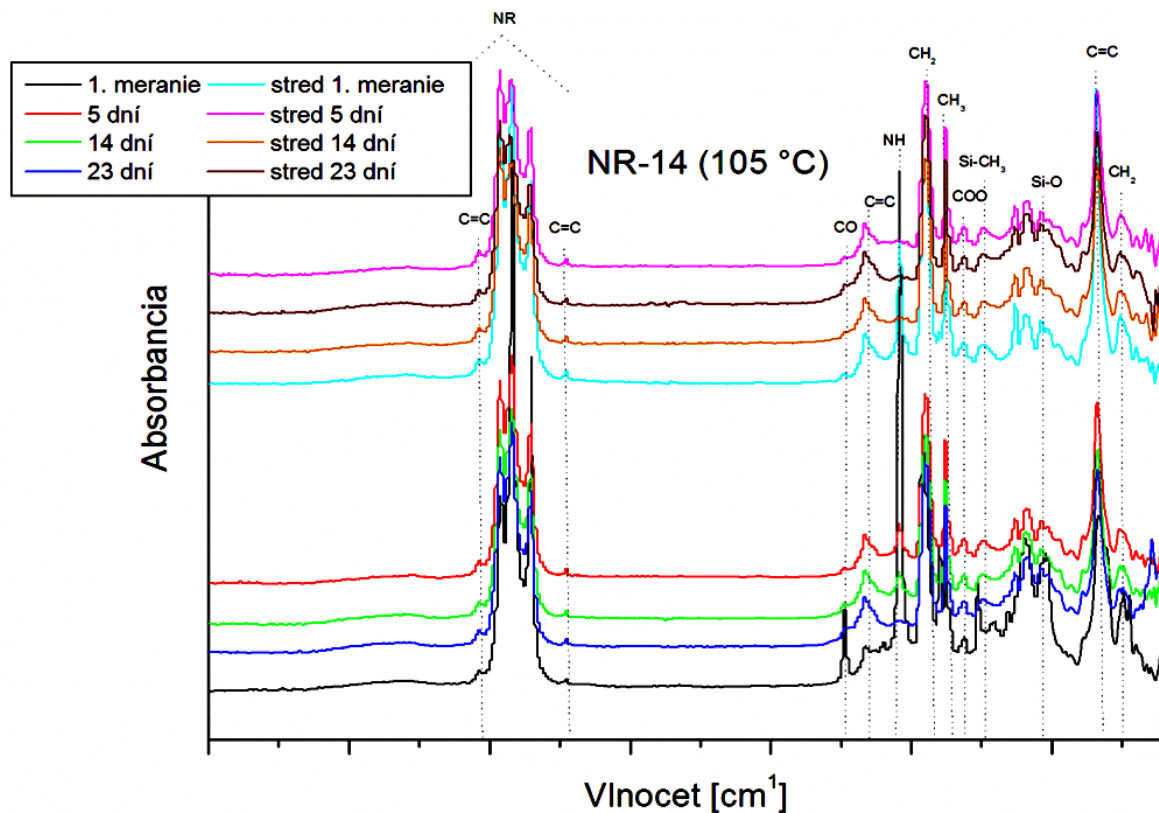
Obr. 17 Rozkladné krivky pryže NR-02 v priebehu expozície pri 75 °C



Obr. 18 Rozkladné krivky pryže BIIR-02 v priebehu expozície pri 75 °C

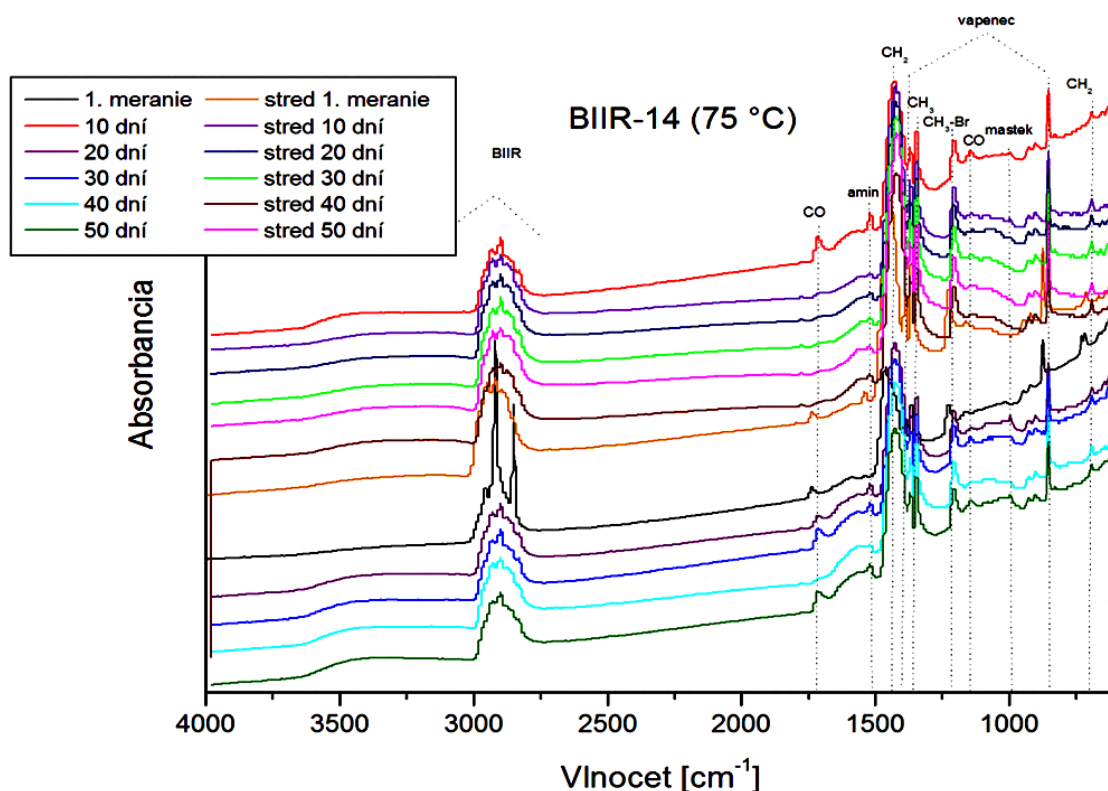
4.2.3 Infračervená spektroskopia

Pri teplote 75 °C nedošlo u vzoriek NR k výraznejším zmenám v spektrách, ako v stredoch, tak aj na povrchoch látok. Štruktúra pryží zostala rovnaká ako u pôvodných vzoriek, menila sa intenzita aditívneho systému, až na NR-02 (stred aj povrch) kde došlo k zmene intenzity pásov samotnej NR, zmena nesúvisí s dobou expozície. Na povrchu vzorky NR-02 došlo taktiež k zníženou pásu CO, k tejto zmene došlo aj u vzorky NR-14 (povrch). Spektrum povrchu NR-14 (obr. 19) vykazuje iba zvyšky silikónu, štruktúra povrchu je rovnaká ako štruktúra stredy. Zmeny v strede NR-14 nastali iba v kolísaní intenzity (obsahu) CO a NH (amín/imín) bez návaznosti na dobu expozície. Vzorka NR-PŽ (povrch) vykazuje celkové zvýšenie intenzity s dobou expozície, v spektre pre stred vzorky došlo k zvýšeniu intenzity amín/imín po 30 dňoch, všetky dni expozície oproti pôvodnému vykazujú vyššiu intenzitu spektra.



Obr. 19 FTIR-ATR spektra povrchu a stredy vzoriek NR-14 v priebehu expozície pri 75 °C

Pri teplote 75 °C všetky povrchy vzoriek vykázali zmenu v chemickú štruktúru stredy. Vzorka BIIR-02 (povrch) vykazuje v 40 a 50 dňoch expozície pás 1013 cm⁻¹ čomu odpovedá aj zmena v oblasti 1139–970 cm⁻¹, stred tejto vzorky zostal nezmenený oproti pôvodnému. Vzorka BIIR-06 (stred) vykazuje zníženie intenzity pásu 1458 cm⁻¹ (minoritná zmena pozície CH₂–CH₃). V spektre vzorky BIIR-14 (obr. 20) (stred) došlo k vymiznutiu pásu CO (1736 cm⁻¹), na povrchu tejto vzorky intenzita CO kolísala (1732 cm⁻¹). Vzorka BIIR-PČ (stred) vykázala miernu zmenu intenzity amín/imín.



Obr. 20 FTIR-ATR spektra povrchu a stredu vzoriek BIIR-14 v priebehu expozície pri 75 °C

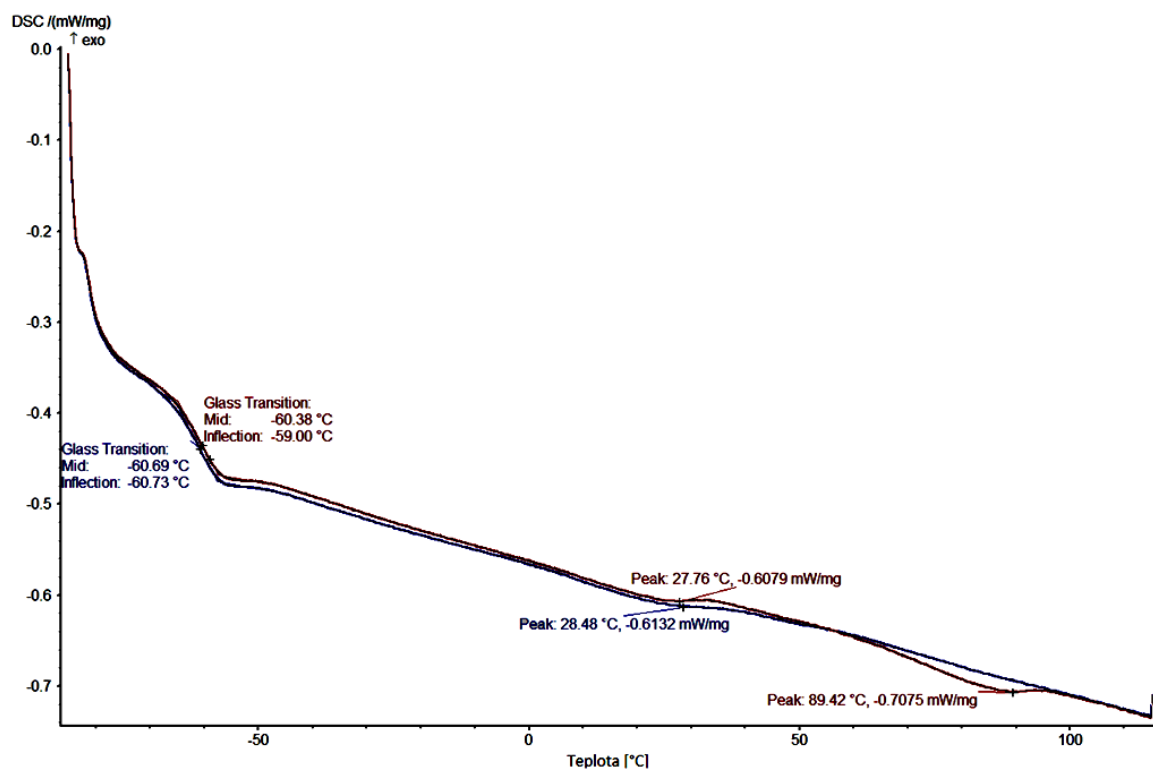
4.3 Termo-oxidačné starnutie pri teplote 105 °C

4.3.1 Diferenčná kompenzačná kalorimetria

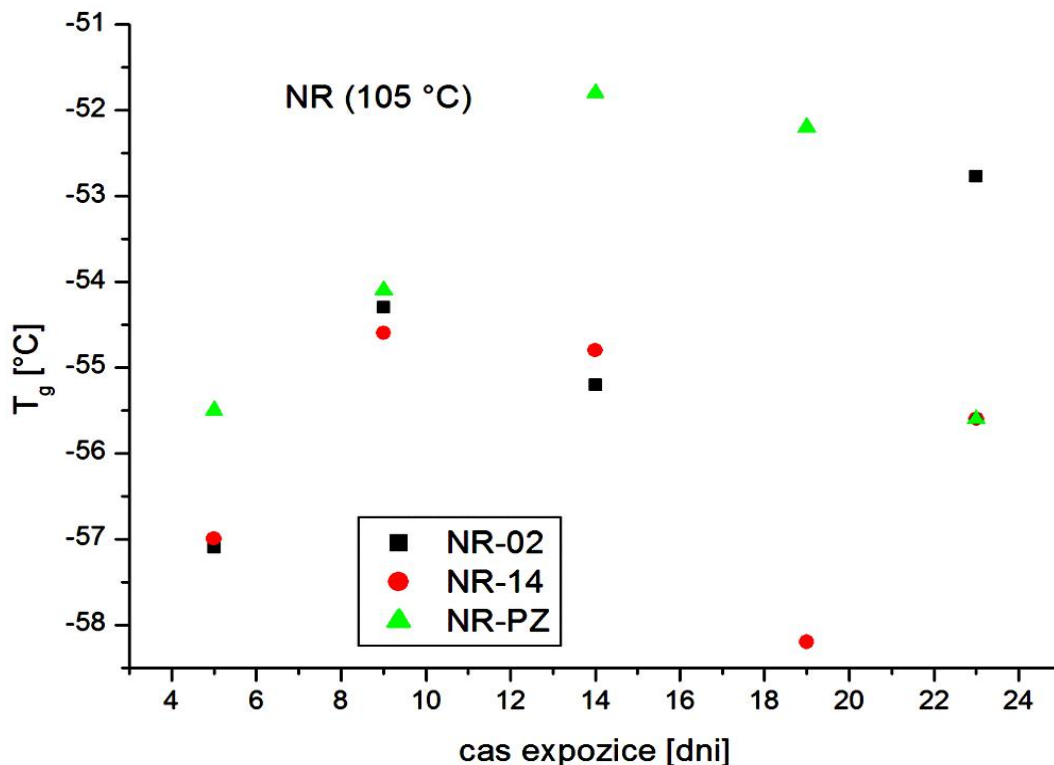
Teplota 105 °C nemala na T_g vzoriek BIIR s dobou expozície vplyv, zostala rovnaká ako u pôvodných vzoriek pre prvý aj druhý ohrev. U vzoriek BIIR došlo k zvýšeniu T_{m11} o 5 °C pre vzorku BIIR-PČ, o 2–3 °C pre ostatné vzorky – T_{m11} sa s dobou expozície nezmenila. Po prvom chladení došlo k zdokonaleniu kryštalického systému, pretože T_{m21} (prvá teplota topenia po druhom ohreve) zvýšila už po 5 dňoch a ďalej sa s dobou expozície nemenila. Intenzita topenia sa u druhej látky veľmi znížila, hodnota T_{m12} zostala rovnaká – u druhého ohrevu sa druhý pík topenia neobjavil, látka sa pravdepodobne rozložila. Aj keď aditívny systém vykázal zmenu v štruktúre a zložení, skelný prechod materiálu BIIR neovplyvnil. Kalorimetrická krivka prvého a druhého ohrevu vzorky BIIR-PC_14 dni spolu s vyznačenými entalpickými dejmi je na obr. 21.

U vzoriek NR sa T_g s dobou expozície zvyšovala, ako je zrejmé z obr. 22. Najväčšie zvýšenie vykázala vzorka NR-PŽ. Kalorimetricky sa prejavila taktiež zmena aditívneho

systému a to látky pôvodne topiace sa okolo 89 a 97 °C. Intenzita aj teplota topenia sa rapidne znížila (T_{m12} o 10–12 °C) až do vymiznutia po 23 dňoch. Dôvodom zvýšenia T_g je pravdepodobne dosieťovanie systému, vrátane migrácie a rozkladu nízkomolekulárnych látok (plastifikátory, oleje), čo preukázala i TGA analýza. Hodnota T_g druhého ohrevu zostala v porovnaní s prvým ohrevom rovnaká, teplota topenia prvého píku sa zvýšila, ďalšie topenie nebolo prítomné.



Obr. 21 Kalorimetrická krivka prvého (bordová) a druhého ohrevu (modrá) vzorky BIIR-PC_14 dni

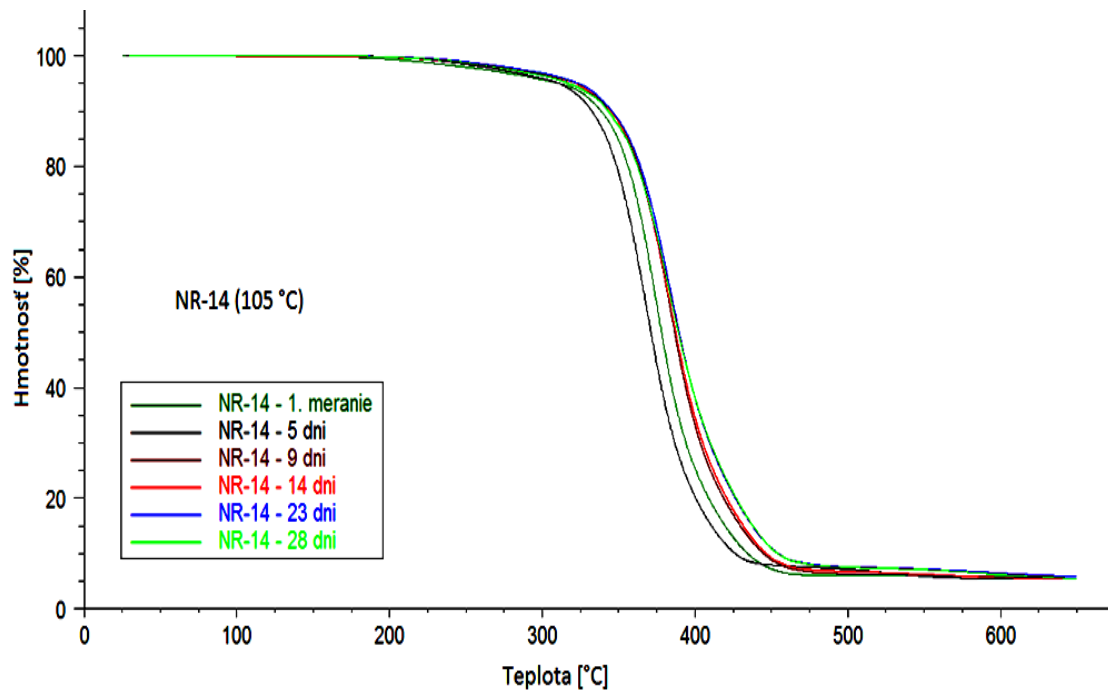


Obr. 22 Zmena T_g s dobou expozície u vzoriek NR pri 105 °C

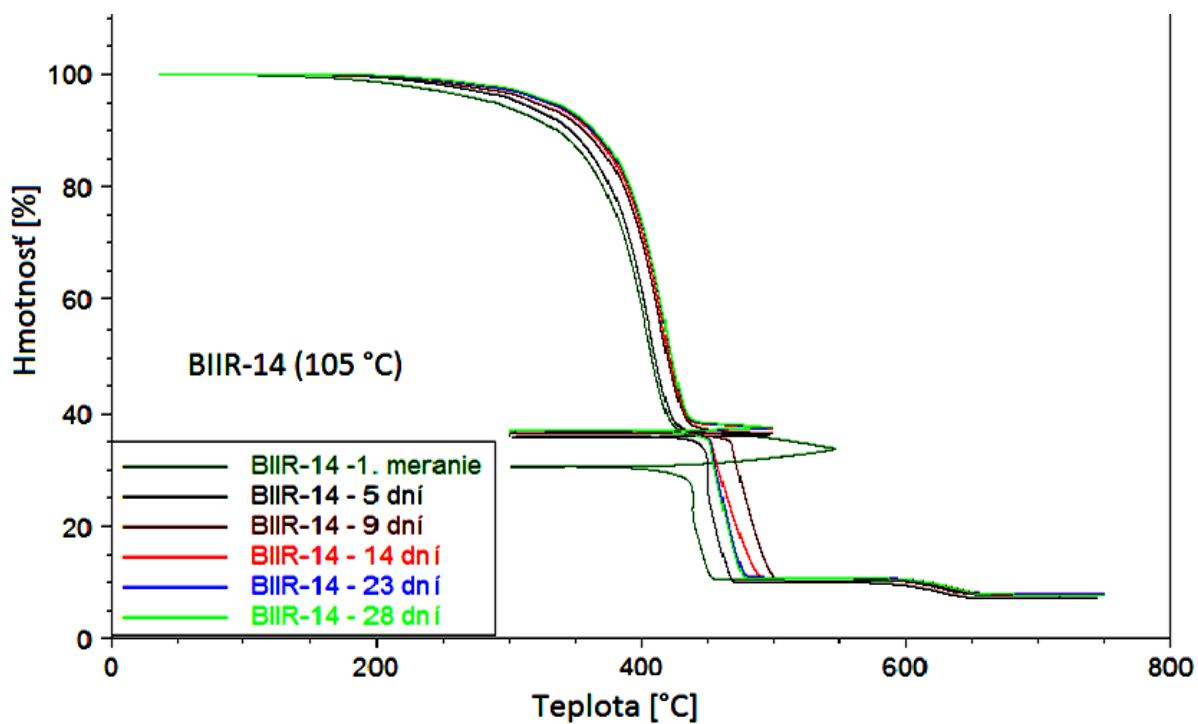
4.3.2 Termogravimetria

Pri teplote 105 °C sa vzorky NR chovajú ako teplotne stabilnejšie – T_i sa posúva k vyšším teplotám. Po 28 dňoch dochádza k zníženiu teplotnej stability vzorky u NR-02 oproti pôvodnej vzorke a k nárastu nerozloženého podielu, tento sa zvýšil po 23 dňoch expozície, dôvodom je zmena štruktúry pryže v dôsledku dosieťovania alebo iných degradačných procesov. Zmena rozkladu kriviek NR-14 (obr. 23) je veľmi podobná NR-02, s tým rozdielom, že nie je taký veľký rozdiel v hodnotách T_i a taktiež nerozložený podiel sa tak nezvýšil.

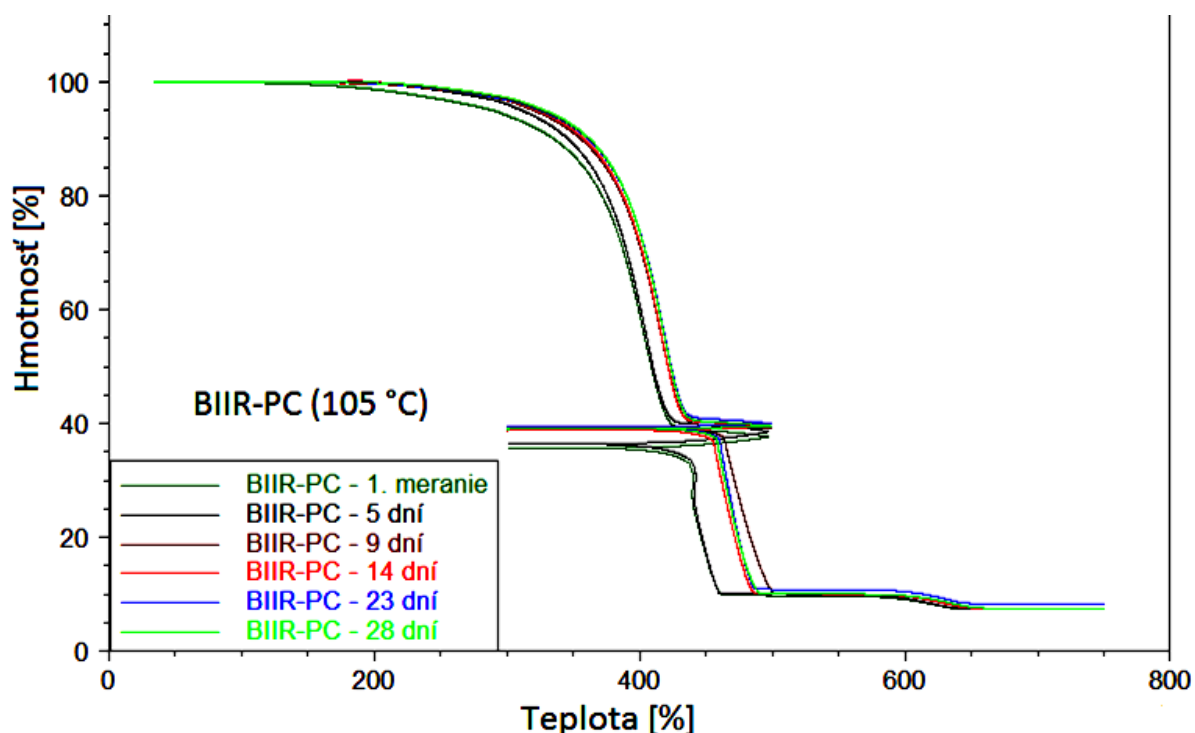
Rozkladné krivky vzoriek BIIR exponovaných pri 105 °C vykazujú spoločné rysy: (i) úbytok určitého množstva nízkomolekulárnych látok už po 5 dňoch expozície, (ii) rozkladná krivka sa po 5 dňoch expozície od T_i pôvodnej vzorky nelíši, (iii) po tejto dobre dochádza k zvýšeniu T_i rozkladného kroku pryže asi o 5 °C, (iv) na minimum sa znižuje rozkladný krok v inertnej atmosfére po rozklade pryže a (v) obsah vápenca a nerozloženého zvyšku zostáva rovnaký. Rozdiel je v úbytku hmotnosti plniva, najmä sadzí. Na obr. 24 a obr. 25 sú rozkladné krivky pryží BIIR-14 a BIIR-PC v priebehu expozície pri 105 °C



Obr. 23 Rozkladné krivky pryže NR-14 v priebehu expozície pri 105 °C



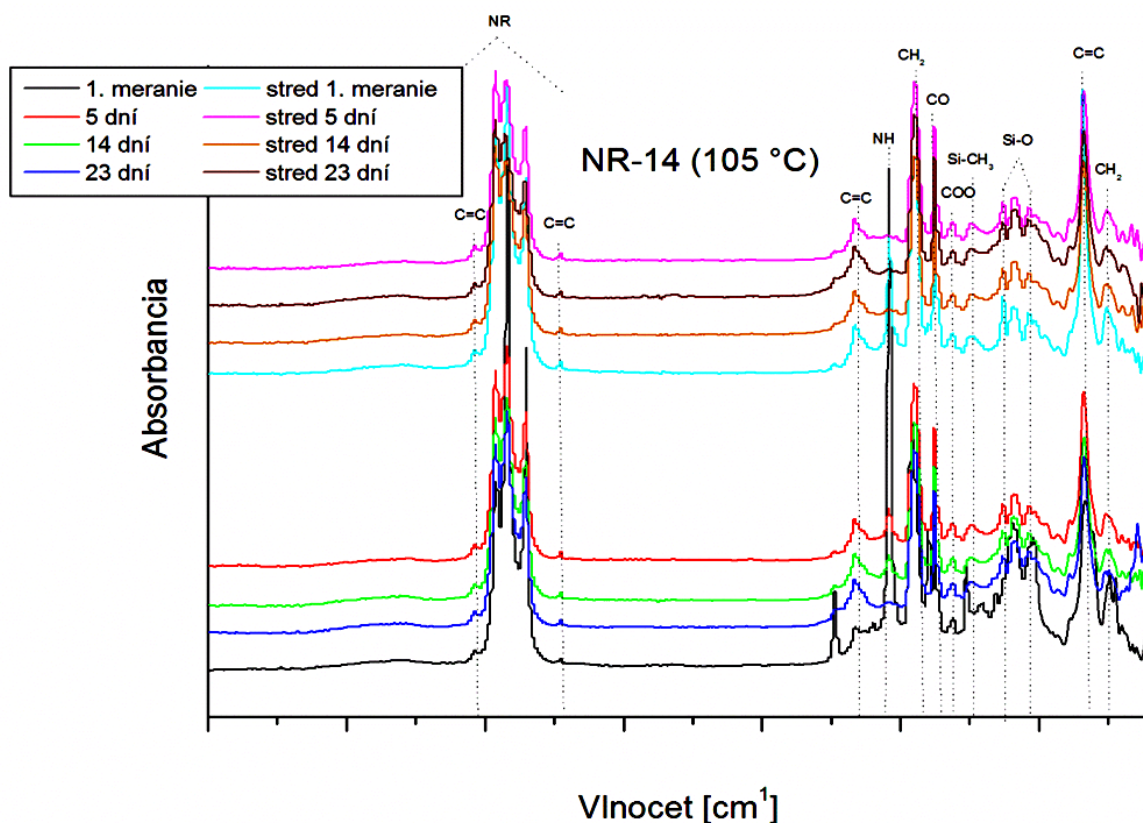
Obr. 24 Rozkladné krivky pryže BIIR-14 v priebehu expozície pri 105 °C



Obr. 25 Rozkladné krivky pryže BIIR-PC v priebehu expozície pri 105 °C

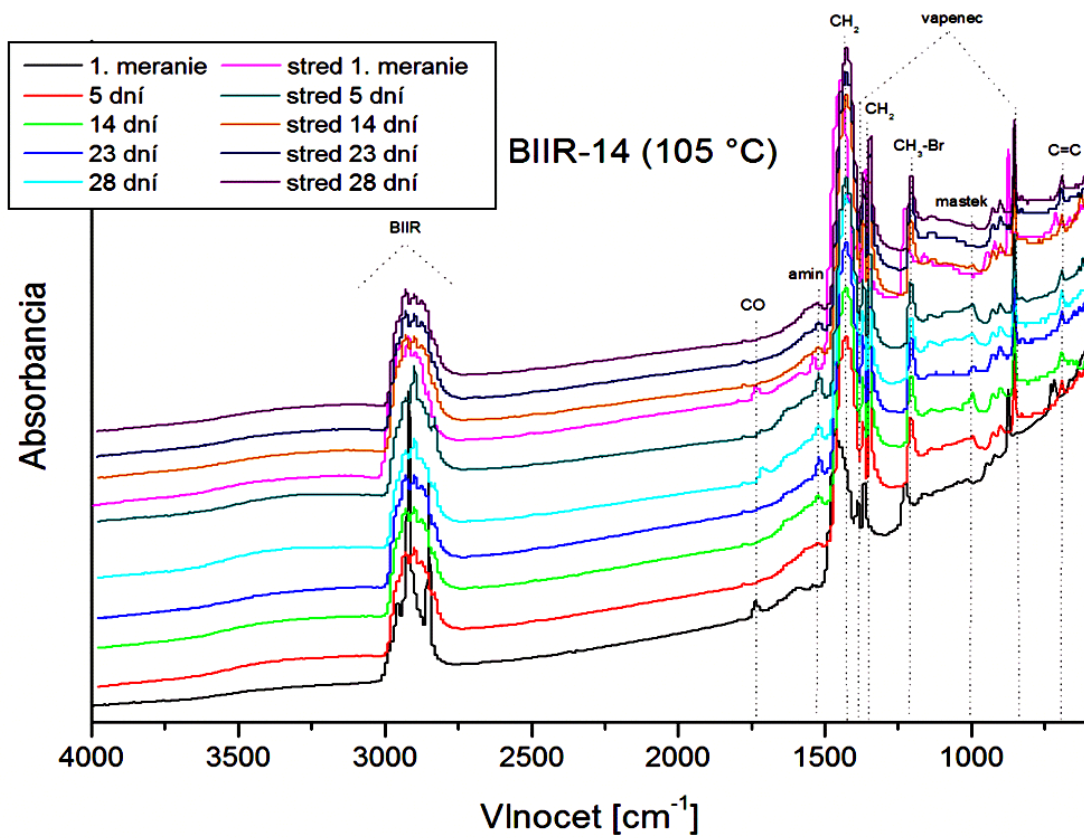
4.3.3 Infračervená spektroskopia

Pri teplote 105 °C vykazujú vzorky NR (povrch) tieto spoločné znaky: (i) vznik alebo nárast viacerých intenzít pásov C=C, (ii) zvýšenie intenzity CH₃ a CH₂ skupín patriacich samotnej pryži, (iii) pokles, zánik (NR-PŽ_23 dní) intenzity pásu amín/imín a (iv) zánik pásu 1397 cm⁻¹ prislúchajúceho CO. Vzorky NR-14 (obr. 26) a NR-PŽ vykazovali vznik nového pásu C(CH₃)₂ (1126 cm⁻¹) na povrchu, vzorka NR-PŽ vykazovala aj zníženie intenzity tohto pásu v strede vzorky. Vzorka NR-02 vykazovala nárast intenzity pásu Si-O s dobou expozície, taktiež aj nárast odozvy CO (1735 cm⁻¹). Okrem vzorky NR-PŽ (stred), stredy vzoriek vykazovali nižšiu intenzitu amín/imín. Pokles C=C (840 cm⁻¹) vykazujú stredy všetkých vzoriek okrem NR-02, tá naopak vykazuje nárast odozvy skupiny CO (najviac pri 28 dňoch), ostatné vzorky zaznamenali pokles, resp. zánik (NR-14, NR-PŽ_23 dní).



Obr. 26 FTIR-ATR spektra povrchu a stredu vzoriek NR-14 v priebehu expozície pri 105 °C

Pri teplote 105 °C všetky povrchy vzoriek BIIR vykázali zmenu v štruktúru stredu. Všetky vzorky BIIR-02 (stred), okrem expozície v 23 dňoch vykázali zníženú intenzitu mastku oproti pôvodnej vzorke. Exponované vzorky BIIR-02 majú vyššiu intenzitu spektra ako pôvodná vzorka, okrem odoziev CH₂ skupiny (2917 a 2849 cm⁻¹). Spektrum povrchu vzorky BIIR-02 vykazuje vyššiu intenzitu pásu CH₂ (728 cm⁻¹) a v 14 dňoch aj vyššiu odozvu mastku (1015 cm⁻¹). Vo vzorkách BIIR-06 a BIIR-14 (obr. 27) ako pod povrchom, tak aj v strede kolíše intenzita amínu/imínu, najviac kolíše po 5 dňoch expozície. Intenzita mastku na povrchu vzoriek sa zvyšuje (1015 cm⁻¹). V strede všetkých vzoriek, okrem BIIR-02 vznikajú pásy C=C (645 cm⁻¹). Celkové spektrum vzoriek BIIR-14 (povrch) vykazuje vyššiu odozvu. Stred vzoriek BIIR-14 a BIIR-PČ vykazuje zvýšenú intenzitu pásu CH₃ (1445 cm⁻¹).



Obr. 27 FTIR-ATR spektra povrhu a stredu vzoriek BIIR-14 v priebehu expozície pri 105 °C

5. Záver

Pryžový materiál odobraný z vnútornej masky lícnice štyroch ochranných masiel označený ako BIIR je vyrobený z brómovaného butylkaučuku, materiál disku vdychovacieho ventilu pochádzajúco u troch ochranných masiek označený ako NR je vyrobený z prírodného kaučuku. Obe vzorky vykázali skelný prechod pri $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ a dva endotermické prechody pri teplote okolo 25 a $98\text{ }^{\circ}\text{C}$, ktoré prislúchajú topeniu nízkomolekulárnych aditív, pravdepodobne vosky. Výraznejší je u oboch vzoriek druhý pík topenia.

Vzorky NR nie sú plnené sadzami ani bežnými minerálnymi plnivami ako sú mastek alebo vápenec. Identifikované boli iba funkčné skupiny prislúchajúce aditívačnému systému (amín/imín a ester) a to ako na povrchu (premenlivé množstvo), tak v strede materiálu. Povrch NR bol z jednej strany pokrytý látkou na báze silikónu, ktorá pravdepodobne pochádza z vonkajšieho prostredia, pretože referencie ňou pokrytá nebola. Rozdiely medzi vzorkami z rôznych rokov výroby sú čo sa týka zloženia minimálne a prislúchajú odzve aditívačného systému, predovšetkým zastúpeniu esterov, poprípade amidu alebo ketónu na povrchu. Najmenšia je odzva po referencii, čo ale koreluje s najnižším zastúpením celkového množstva nízkomolekulárnych látok (2,8 %), ktoré je tu o polovicu nižšie než pre NR z rokov 2002 a 20014.

Vzorky BIIR sú plnené sadzami a vápencom, matná strana povrchu je pokrytá masťkom, ktorý je v malej miere prítomný taktiež v strede. Z aditívačného systému boli na povrchu i strede detegované amíny/imíny, miestami estery a v strede vzoriek malé množstvo kremičitanov. Rozdiely medzi vzorkami z rôznych rokov výroby sú, čo sa zloženia týka, minimálne a prislúchajú zastúpeniu aditív. Najvýraznejší rozdiel predstavuje intenzívna odzva esteru u najmladšej vzorky BIIR (rok 2014) na povrchu aj v strede a u vzorky z roku 2006 v strede. Celkový obsah nízkomolekulárnych látok je tu ale rovnaký ako u referencie (5,5 %), u BIIR z rokov 2002 a 2006 je vyšší o 15 %.

Vzorky podrobené termo-oxidačnému starnutiu nevykázali s časom zmenu T_g ani pri jednej z teplôt. Zmeny v zložení vykazuje predovšetkým aditívačný systém.

U vzoriek NR pri $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ došlo, bez ohľadu na dobu starnutia, k úbytku hmotnosti o 0,3 % a u referencie k nárastu obsahu nízkomolekulárnych látok o 30 % po 10 dňoch, ktorý na konci expozície dosiahol rovnaké hodnoty ako u ostatných NR. S tým súvisí zvýšenie teploty druhého píku topenia (T_{m12}) po 10 dňoch za súčasného zníženia kryštalického podielu. U všetkých vzoriek došlo k zvýšeniu spektrálnej odzvy NR na povrchu. U NR z roku 2002 a 2014 sa nekontinuálne s časom menila odzva aditív v strede vzoriek, na povrchu klesala

odozva esterov. Toto svedčí o preusporiadaní štruktúry pryže na povrchu, o rozklade ochrannnej povrchovej vrstvy predovšetkým u NR 2002 a 2014 a ďalej degradácii a migrácii aditív zo stredu. Vzorky NR z roku 2002 a 2014 sa od referencie líšia väčším množstvom nízkomolekulárnych látok, ktoré buď boli v systéme od začiatku vo väčšom množstve alebo sa zo systému vplyvom skladovania uvoľnili. Zdá sa, že vzorky boli mimo sklad uchovávané pri teplote nižšej ako 75 °C.

Vzorky BIIR vykázali pri expozícii 75 °C podobné zmeny ako vzorky NR. U všetkých vzoriek došlo k úbytku hmotnosti o 0,3 % bez ohľadu na dobu starnutia, k zvýšeniu T_{m12} a zníženiu kryštalického podielu, pravdepodobne voskov, ku kolísaniu odozvy na prítomnosť aditív a k preusporiadaní štruktúry pryže na povrchu (odozva podobná ako u stredu vzoriek). Výraznejšia je zmena odozvy aditív. Vzorka BIIR 2002 vykázala na povrchu známky oxidácie, u vzoriek 2014 s časom klesla odozva na prítomnosť esteru, v strede odozva esteru kolísala. Referencia vykázala iba zmenu odozvy na amin/imin. Pretože sa, v porovnaní s pôvodnými vzorkami, nemenil celkový obsah nízkomolekulárnych látok, sú zmeny pripísané predovšetkým zmene kryštalickej štruktúry aditív, ktoré sú pri teplote starnutia v kvapalnom stave, ich migrácii a preusporiadávaní.

Expozícia pri 105 °C po dobu 5 dní viedla u všetkých vzoriek BIIR k zníženiu hmotnosti vplyvom rozkladu a migrácii nízkomolekulárnych látok doprevádzanej u kryštalických aditív zvýšením T_{m11} a znížením T_{m12} . Úbytok nízkomolekulárnych látok s časom nepokračoval (vymizla odozva aditív) a nemenili sa ani teploty topenia, došlo však k zvýšeniu rozkladnej teploty pryže o 5 °C (vyššia teplotná stabilita) a vymyznutiu rozkladného kroku po rozklade pryže. Oba parametre zostali od 14. dňa expozície do jej konca rovnaké. Vyššia rozkladná teplota pryže svedčí o zmene štruktúry siete BIIR z dôvodu štiepenia väzieb (výskyt dvojnej väzby a zvýšená odozva koncových skupín CH_3) a dosieťovaní a druhej o úplnom rozklade nízkomolekulárnych látok. Zmena štruktúry siete ale nie je veľká, pretože sa neprejavila v zmene T_g .

U vzoriek NR vystavených 105 °C došlo k výraznej štruktúrnej zmene siete, ktorá sa prejavila v postupnom zvyšovaní T_g , teploty rozkladného kroku pryže a zmenou posledného rozkladného kroku. Kalorimetrická odozva na aditivačnom systéme vymizla po 9 dňoch expozície. Degradácia siete aditivačného systému bola potvrdená spektrometricky (zníženie odozvy $C=C$ väzieb pôvodných a vzniku nových a to ako na povrchu, tak v strede vzoriek; vzorky NR 2002 vykázali produkty oxidácie).

Termooxidačné starnutie pri 75 °C spôsobilo vo vzorkách NR a BIIR degradáciou aditívneho systému, pri 105 °C došlo aj k chemickej degradácii siete oboch pryží. Táto bola malého rozsahu v prípade BIIR a väčšieho u NR.

Výsledky meraní vedú k záveru, že sieť NR ani BIIR nebola u pôvodných vzoriek štiepená a nabúraný nebol nijak zásadne ani aditívny systém. Zhoršenie mechanických a tým úžitkových vlastností ochranných masiek sa tak nepredpokladá a sú doporučené k bezpečnému používaniu. Pre doplnenie výsledkov by ale bolo veľmi dobré keby sa u vzoriek premerali mechanické vlastnosti a tieto sa porovnali so vzorkami podrobenými termo-oxidačnému starnutiu.

6. Literatúra

- [1] Maláč J. Gumárenská technologie. Dostupný z World Wide Web <http://www.home.karneval.cz/0323339201/>.
- [2] ŠARIŠSKÝ, Dávid. *Kompozitné materiály na báze elastomérov s magnetickými plnivami*. Bratislava, 2010. Diplomová práca. STU-FCHPT.
- [3] ŠPAČEK, Josef. *Technologie gumárenská a plastikářská II* [Skripta]. 1. vyd. Brno 1980. Vysoké učení technické v Brno, Fakulta technologická.
- [4] [online]. [cit. 2016-03-26]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/182168?lang=en&ion=SK>
- [5] GENT Alan N. *Engineering with rubber: how to design rubber components*. 3rd ed. Cincinnati: Hanser Publishers, c2012, xviii, 433 p. ISBN 15-699-0508-8.
- [6] [online]. [cit. 2016-04-07]. Dostupné z: http://www.mojechemie.cz/Organick%C3%A1_Chemie:Makromolekul%C3%A1rn%C3%A1_D_1%C3%A1tky#Butadien-styrenov.C3.BD_kau.C4.8Duk_SBR
- [7] LIPTÁKOVÁ, Tatiana, Pavol ALEXÝ, Ernest GONDÁR a Viera KHUNOVÁ. *Polymérne konštrukčné materiály: Odborná publikácia*. 2012. Dostupné také z: <http://kmi2.uniza.sk/wp-content/uploads/2009/10/POLYMERY-Po-RECENZII.pdf>
- [8] [online]. [cit. 2016-04-13]. Dostupné z: <http://pslc.ws/macrog/pb.htm>
- [9] [online]. Dostupné také z: <http://www.ateam.zcu.cz/download/pryz.pdf>
- [10] WYPYCH, G.: *Handbook of Fillers*. 3. vyd. ChemTec Publishing, 2010. 840s. ISBN 978-1-895198-41-6.
- [11] FRANTA, I. A KOLEKTIV: *Gumárenská technologie II – Zpracování kaučukových směsí a vlastnosti pryže*. 2. vyd. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1969. 540 s.
- [12] PARTICLEANDFIBRETOXICOLOGY: [online]. [cit. 2016-04-10]. Dostupný z WWW: < <http://www.particleandfibretoxicology.com/content/6/1/4/figure/F2> >.
- [13] PREKOP, Š., VÁRKOLY, L., KUČERA, A., ĎURIŠ, Š., FEDOROVÁ, E., METUŠČINOVÁ, A., MICHÁLEK, J.: *Gumárenská technológia I*. 1. vyd. Žilina: EDIS vydavateľstvo ŽU, 1998. 282 s. ISBN 80-7100-483-9.
- [14] COVILLE, NJ.: *A review of shaped carbon nanomaterials*. Vol. 107, No 3/4, South African Journal of Science 2011. [online]. [cit. 2016-04-11]. Dostupný z WWW: < <http://www.sajs.co.za/sites/default/files/publications/pdf/418-4523-4-PB.pdf> >.
- [15] KLÚČIK, Peter. *Vplyv bielych plnív na vlastnosti kaučukových zmesí*. Zlín, 2011. Bakalárska práca. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí práce Ing. Petr Zádřapa.

- [16] ŠPAČEK, Josef. *Technologie gumárenská a plastikářská: určeno pro posl. fak. technologické*. 1. vyd. Brno: Vysoké učení technické, 1980. Učební texty vysokých škol.
- [17] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006. ISBN 80-708-0617-6.
- [18] KANNAN, G.K., L.V. GAIKEWAD, L. NIRMALA a N.S. KUMAR. Thermal ageing studies of bromo-butyl rubber used in NBC personal protective equipment. *Journal of Scientific & Industrial Research*. 2010, (vol. 69), 841-849.
- [19] HOLLAS, J. *Modern spectroscopy*. 4th ed. Chichester: John Wiley, 2004, 452 s. ISBN 04-708-4416-7.
- [20] KALOUS, V. *Jak moderní chemie zkoumá strukturu molekul*. Praha : SNTL, 1983. 152 s.
- [21] KOVÁČ, Štefan a Ján LEŠKO. *Spektrálne metódy v organickej chémii*. 1. vyd. Bratislava: Alfa, 1980. Edícia chemickej literatúry (Alfa).
- [22] EHRENSTEIN, Gottfried W, Gabriela RIEDEL a Pia TRAWIEL. *Thermal analysis of plastics: theory and practice*. Cincinnati: Hanser Gardner Publications [distributor], c2004. ISBN 34-462-2673-7.
- [23] *Diferenčná kompenzačná kalorimetria (DSC)* [online]. [cit. 2016-03-02]. Dostupné z: <https://moodle.vutbr.cz/mod/resource/view.php?id=9297>
- [24] [online]. [cit. 2016-04-15]. Dostupné z: <http://www.dps-az.cz/mereni/id:5219/moznosti-vyuziti-strukturalnich-analyz-pri-diagnostice-epoxidovych-laminatu>
- [25] *Ochranná maska CM-4* [online]. In: . [cit. 2016-03-16]. Dostupné z: http://www.komarno.sk/sk/ochranna-maskaa--cm---4_2799.html

7. Zoznam použitých skratiek a symbolov

NR	prírodný kaučuk
SBR	styren-butadiénový kaučuk
T _g	teplota skelného prechodu
BR	butadiénový kaučuk
IR	izoprenový kaučuk
CR	chloroprenový kaučuk
NBR	butadiénakrilonitrilový kaučuk
DBP	dibutyl ftalát
CaCO ₃	Uhlíčan vápenatý
SiO ₂	Oxid kremičitý (silika)

ZnO	Oxid zinočnatý (zinková beloba)
FTIR	Infračervená spektroskopia s Fourierovou transformáciou
TGA	Termogravimetrická analýza
DSC	Diferenčná kompenzačná kalorimetria
ΔH	entalpická zmena
T	teplota
Q	tepelný tok
v_h	rýchlosť ohrevu
m	hmotnosť vzorky
T_m	teplota topenia
T_c	teplota kryštalizácie
$\tilde{\nu}_0$	vlnočet
NBC	jadrový, biologický a chemický
TEM	transmisný elektrónový mikroskop
ATR	zoslabená úplná reflektancia
Ge	germánium
CaO	oxid vápenatý
T_i	teplota najrýchlejšieho úbytku materiálu