



POSÚDENIE STARNUTIA TESNIACEJ DOSKY NA BÁZE KAUČUKU

Juraj MICHÁLEK - Lenka BLINOVÁ - Veronika KVORKOVÁ

AGEING ASSESSMENT OF RUBBER-BASED SEALING PLATE



ENVIRONMENTAL POLICY TOOLS 2020

ABSTRAKT

Kaučuky, ktoré patria do skupiny polymérov sú makromolekulové látky prírodného alebo syntetického pôvodu. Ich vulkanizáciou vzniká produkt – guma, ktorý vďaka svojim skvelým vlastnostiam (elasticita, odolnosť voči opakovaným deformáciám a pod.) nachádza uplatnenie vo všetkých odvetviach. Podobne ako všetky ostatné materiály, tak aj guma stráca postupom času svoje pôvodné vlastnosti. Zmeny týchto vlastností podporujú hlavne vplyvy prostredia, ako napríklad vysoká teplota, UV žiarenie, ozón, agresívne médiá, či mechanické namáhanie. Vystavením gumeným týmto vplyvom sa urýchljuje proces ich starnutia – dochádza k ich poškodeniu a stávajú sa odpadom. Tento článok sa zaoberá posúdením zmien tvrdosti a vzhľadu tesniacej dosky na báze butadiénakrylonitrilového kaučuku (NBR) v rôznych prostrediach.

KLÚČOVÉ SLOVÁ: guma, starnutie, tvrdosť

ABSTRACT

Rubbers belonging to the group of polymers are macromolecular substances of natural or synthetic origin. Their vulcanization creates a product – rubber, which due to its excellent properties (elasticity, resistance to repeated deformations, etc.) finds application in all industries. Like all other materials, rubber loses its original properties over time. Changes in these properties are mainly supported by environmental influences, such as high temperature, UV radiation, ozone, aggressive media, or mechanical stress. Exposing rubber to this effect speeds up the aging process – they are damaged and become waste. This paper deals with the assessment of changes in the hardness and appearance of a nitrile rubber (NBR) sealing plate in different environments.

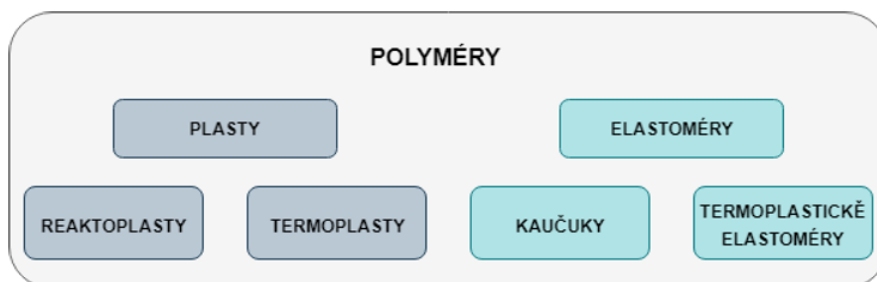
KEYWORDS: rubber, ageing, hardness

ÚVOD

Rozvoj priemyslu polymérov je podmienený rôznymi technickými vlastnosťami týchto látok, ich mimoriadnou schopnosťou kombinácie a variácie, účinnými metódami spracovania, ako aj veľkou surovinovou základňou (ropa, zemný plyn, uhlie). História polymérov je oveľa staršia, než väčšina z nás predpokladá. Rozvoj syntetických polymérov v modernom zmysle nastal síce až v dvadsiatom storočí, no niektoré polymérne materiály (najmä prírodného charakteru) boli známe a využívané už oveľa skôr, napr. kaučuk. Kaučuk je v Európe známy už od roku 1496, kedy sa Krištof Kolumbus vrátil zo svojej druhej cesty do Nového sveta. Trvalo však ďalších takmer tristo rokov, než kaučuk našiel prvé uplatnenie. V roku 1770 sa začali kaučukové kocky používať na gumovanie. Významnejšie bolo použitie prírodného kaučuku k impregnácii bavlnenej tkaniny na výrobu nepremokavých plášťov, na výrobu lepidla rozpustením v terpentíne alebo na výrobu gumených pomocou vulkanizácie sírou. [1]



Polyméry sú chemické látky s rôznymi vlastnosťami, obsahujúce vo svojich molekulách väčšinou atómy uhlíka, vodíka, kyslíka a často aj dusíka, chlóru a iných prvkov. Vo forme výrobkov sú prakticky v tuhom stave, ale v určitom štádiu spracovania, väčšinou za zvýšenej teploty a tlaku (v podstate kvapalnom stave), je možné udeliť budúcim výrobkom podľa ich predpokladaného použitia najrôznejšie tvary. Polyméry možno rozdeliť podľa niekoľkých kritérií, napr. podľa pôvodu, chemickej reakcie ich prípravy, chemickej príbuznosti, zloženia, podľa usporiadania makromolekúl. Základnými skupinami sú však plasty a elastoméry (Obr. 1). [1, 2]



Obr. 1: Rozdelenie polymérov [1]

Kaučuky sú polymérne materiály, ktoré môžu byť prírodného alebo syntetického pôvodu (základnou surovinou je ropa). Ide o vulkanizovateľné elastoméry, ktoré majú spravidla dlhé a pravidelné reťazce makromolekúl bez objemných substituentov s priestorovo orientovanými štruktúrnymi jednotkami. To je dôvod, prečo sú ich segmenty pohyblivé a schopné otáčať sa okolo jednotlivých chemických väzieb aj pri nízkych teplotách, čo sa prejavuje na ich nízkej teplote skleného prechodu T_g . Okrem tejto vlastnosti patrí medzi najdôležitejšie vlastnosti kaučukov aj viskozita (charakterizuje spracovateľnosť kaučuku) a vulkanizovateľnosť (docieli sa ňou pevnosť, stabilný tvar, dobré mechanické vlastnosti a nerozpustnosť). [1–3]

V dnešnej dobe je na trhu mnoho kaučukov, ktoré sa dajú rozdeliť podľa rôznych kritérií do viacerých skupín (napr. nasýtené a nenasýtené, prírodné a syntetické, polárne a nepolárne, kryštalizujúce a nekryštalizujúce).

Podľa použitia a základných vlastností možno kaučuky rozdeliť na [3]:

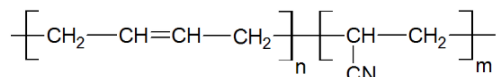
- *kaučuky pre všeobecné použitie* – ich vlastnosti vyhovujú požiadavkám viacerých výrobkov; sú lacné; ich výroba a spotreba je vysoká; ide hlavne o diénové kaučuky – prírodný, butadiénový, butadiénstyrenový a syntetický izoprénový kaučuk;
- *kaučuky pre špeciálne aplikácie* – okrem základných vlastností majú aspoň jednu špeciálnu vlastnosť (napr. odolnosť voči chemikáliám, odolnosť voči oderu, odolnosť proti napučianiu v nepolárnych olejoch, odolnosť voči vysokým alebo nízkym teplotám, odolnosť voči horeniu); sú drahšie a ich výroba a spotreba je nižšia ako všeobecné kaučuky.

Kaučukové materiály možno riedkym zosieťovaním previesť na **gumu**. Proces sieťovania nazývame vulkanizácia. Medzi najčastejšie používané vulkanizačné techniky patrí vulkanizáciu sírou a vulkanizácia peroxidmi. Surový kaučuk je za tepla lepkavý, za studena tuhý a nepružný. Preto je procesom vulkanizácie upravovaný a získava charakteristické vlastnosti vulkanizovaných kaučukov ako sú napr. [2–4]:

- veľká elasticita v širokom rozmedzí teplôt,
- akumulácia najväčšej časti energie pri deformácii,
- veľká odolnosť voči opakovaným deformáciám,
- malá priepustnosť pre plyny a vody,
- značná chemická odolnosť,
- elektroizolačné vlastnosti.



Butadiénakrylonitrilové kaučuky (NBR), tiež ako nitrilové kaučuky, sú kopolyméry butadiénu a akrylonitrilu. Prvýkrát boli syntetizované v roku 1930. Používajú sa kvôli svojej dobrej odolnosti voči olejom, palivám a tukom. NBR sa vyrába emulznou polymerizáciou. Štruktúrna jednotka butadiénakrylonitrilového kaučuku je znázornená na nasledujúcom obrázku.



Obr. 2: Štruktúrna jednotka butadiénakrylonitrilového kaučuku [5]

Kopolyméry butadiénov s akrylonitrilom možno podľa obsahu viazaného akrylonitrilu rozdeliť na tri skupiny:

- s nízkym obsahom akrylonitrilu (18 % až 26 %),
- so stredným obsahom akrylonitrilu (30 % až 35 %),
- s vysokým obsahom akrylonitrilu (40 % až 50 %). [6, 7]

Obsah akrylonitrilu ovplyvňuje predovšetkým olejovzdornosť. Čím väčší podiel akrylonitrilu kaučuk obsahuje, tým je olejovzdornejší. Súčasne s tým sa však menia aj ďalšie vlastnosti. So stúpajúcim obsahom akrylonitrilu klesá mrazuodolnosť (rastie T_g) a zväčšuje sa odolnosť voči zvýšenej teplote a nepriepustnosť pre plyny. Kaučuky z nitrilkaučuku nie sú vhodné na výrobky, ktoré prichádzajú do styku s ketónmi a s chlórovanými uhlíkovodíkmi, pretože práve v týchto rozpúšťadlách silno napučiavajú. Sú to látky s podobnou hodnotou medzimolekulárnych súdržných síl, preto sú dobrými rozpúšťadlami nitrilkaučukov. 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. [6, 7]

Polymérne materiály, vrátane tých prírodných, patria k materiálom veľmi citlivým na zmeny v chemickej štruktúre vplyvom vonkajších podmienok. Ich pôsobením možno v materiáloch pozorovať zmeny najmä vo fyzikálno-mechanických a chemických vlastnostiach. Medzi najvýznamnejšie faktory spúšťajúce reťazový mechanizmus chemických zmien v polymérnom materiáli sú UV žiarenie, teplo, prítomnosť kyslíka a najmä ozónu. Mechanické namáhanie a prítomnosť chemikálií, najmä organických rozpúšťadiel prispieva k urýchleniu chemických degradačných procesov. Vplyvom týchto faktorov na polymér sa odohrávajú deje, ktoré sa všeobecne nazývajú **degradácia (starnutie)**, pričom po iniciačnej fáze degradácie dochádza k postupnému znižovaniu molekulovej hmotnosti a v prípade prítomnosti kyslíka alebo ozónu i k naoxidovaniu polymérnych makromolekúl. Takéto zmeny sa považujú za nežiaduce, pretože znehodnocujú polymér. Jedným z typov degradácie je biodegradácia. Pri biodegradácii vznikajú degradačné procesy vyvolané pôsobením mikroorganizmov a vedú k čiastočnej alebo úplnej deštrukcii polyméru. Môže nastať aj úplná metabolická premena polymérov na nízkomolekulové produkty. Okrem degradácie, iniciovanej svetlom, teplom, resp. biologickým prostredím, môže dochádzať v polyméroch k zmenám vplyvom chemického alebo fyzikálno-chemického pôsobenia prostredia. Tieto procesy sa všeobecne nazývajú korózia polymérov. Zmeny v kaučukoch spôsobené vystavením teplu, svetlu, kyslíku alebo ozónu môžu mať dramatický vplyv na ich životnosť a vlastnosti. Negatívnym prejavom starnutia elastomérov možno predísť alebo ho spomaliť len pridaním UV stabilizátorov, antiozonantov a antioxidantov. Z aplikačného hľadiska sú dôležité parametre (napr. nasiakavosť, priepustnosť – plynov aj kvapalín, rozpustnosť a napučiavanie zosieťovaných polymérov) väčšinou silne ovplyvnené pôsobením chemikálií. Preto je žiaduce poznať účinok týchto vplyvov a tomu ich prispôbiť pri konkrétnej aplikácii. [7, 8]

V nasledujúcej tabuľke sú uvedené typy starnutia kaučukov zodpovedajúce konkrétnym ovplyvňujúcim faktorom.



Tab. 1: Faktory ovplyvňujúce starnutie kaučukov [7,9]

Faktory	Typ starnutia
Teplota	Termo-oxidácia, migrácia aditív
UV žiarenie	Foto-oxidácia
Ionizujúce žiarenie	Rádio-oxidácia, zosieťovanie
Vlhkosť	Hydrolyza
Kvapaliny, plyny, pary	Chemická degradácia, napučiavanie
Mechanické namáhanie	Únava, tečenie, relaxácia napätia, kompresia

Termo-oxidačné starnutie

Vzdušný kyslík pri zvýšenej teplote značne urýchľuje starnutie kaučukov. Tomuto starnutiu podliehajú najmä kaučuky s veľkou koncentráciou dvojitych väzieb, pričom vznikajú hydroperoxydy, ktoré sa postupne rozpadajú na voľné radikály. Tie potom reagujú s kaučukovým uhlíkovodíkom reťazovými reakciami. Dochádza tak k viazaniu kyslíka na kaučuk. V závislosti od mikroštruktúry kaučuku môže spôsobiť oxidačná degradácia buď vytvrdnutie alebo zmäkčenie a pozorujú sa aj ďalšie viditeľné zmeny, ako je praskanie, zuhoľnatenie a vyblednutie farby. Hoci je všeobecný mechanizmus autooxidácie dobre pochopený, skutočné štiepenie reťazca a kroky siet'ovania sú často neznáme. Závisí to od zloženia kaučuku vrátane koncentrácie urýchľovačov, aktivátorov a plnív, ako aj teploty a zloženia atmosféry. [2,8]

Ozónové starnutie

Ozón a slnečné žiarenie rýchlo napádajú nechránené polyméry a môžu tak výrazne znížiť ich životnosť. Ozón reaguje s nasýtenými polymermi, ale pri relatívne pomalšej rýchlosti. Oveľa dostupnejšie sú najmä nenasýtené polyméry (t. j. kaučuky), ktoré si vyžadujú ochranu proti degradácii (prísadu antidegradantov). Dvojité väzby v nenasýtených polyméroch ľahko reagujú s ozónom, čo spôsobuje štiepenie reťazca. Ozón napáda dvojité väzby za vzniku krehkého ozonidu, ktorý je nestabilný a štiepi sa pri väzbe O-O s tvorbou zwitteriónu. Vzniká tiež aldehyd alebo ketón. Elastoméry sú obzvlášť náchylné na napadnutie ozónom, najmä tie, ktoré majú bočné skupiny, ktoré dodávajú elektróny (napr. metylové skupiny v izopréne), zatiaľ čo kaučuky s bočnými skupinami odoberajúcimi elektróny (napr. chlór v neopréne) sú výrazne menej citlivé na napadnutie ozónom v dôsledku deaktivujúceho účinku (halogén na dvojitej väzbe). [2, 20, 21] Štiepenie reťazca a oxidácia spôsobujú zníženie hustoty zosieťovania a zmeny v zložení (oxidácia). Výsledkom je viac-menej stabilný pokles mechanických vlastností. Pri pôsobení ozónu na povrch gumy možno pozorovať vznik charakteristických trhlín (kolmo v smere na aplikované napätie). Pri pomerne nízkych hodnotách napätia tesne nad kritickou hodnotou sa pozorujú dlhé a hlboké trhliny, zatiaľ čo pri vysokých hodnotách namáhania sa ozónové trhliny stávajú čoraz početnejšími a majú menšiu veľkosť. Vznikom trhlín dochádza k obnažovaniu ešte nenapadnutej gumy a pôvodné malé trhliny rastú opakovaním cyklu vytvorenia ozonidu – vznik trhliny. [10]

Starnutie v agresívnych médiách

Nevulkanizovaný kaučuk sa ponorením v rozpúšťadle stáva roztokom, naopak, vulkanizovaný elastomér len napučiava (mení objem). Rozsah napučania závisí od množstva absorbovaného rozpúšťadla, ktoré zase závisí od koncentrácie zosieťovania a typu rozpúšťadla. Segmenty kaučukových molekúl sú vysoko pohyblivé, a preto nízkomolekulárne látky (kvapaliny, plyny) ľahko prenikajú do štruktúry kaučukov a tie následkom prieniku do matrice napučiavajú. Často ide o fyzikálny jav, závislý na polarite kvapaliny i gumy. Po odstránení príčiny napučiavania a vysušení gumy, je často možný návrat k pôvodným vlastnostiam. Napučiavanie obvykle vyvolá zmenu

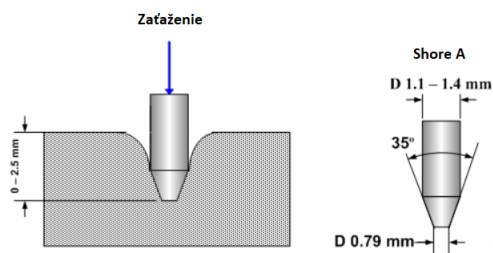
fyzikálnych a chemických vlastností gumy, takže sa mení najmä pevnosť, ťažnosť a tvrdosť gumy. Podobne sa môže prejavovať aj pôsobenie kvapaliny na gumu a to tromi spôsobmi:

- absorpciou kvapaliny gumou,
- extrakciou rozpustných zložiek gumy (najmä zmäkčovadiel a antidegradantov),
- chemickou reakciou kvapaliny s gumou. [7,11,12]

Tvrdosť je dôležitou mechanickou charakteristikou vyjadrujúcou odpor povrchu testovaného materiálu proti vnikaniu iného, tvrdšieho materiálu. Najvyššiu tvrdosť z polymérov vykazujú reaktoplasty, najnižšiu tvrdosť vykazujú kaučuky a to v závislosti od hustoty zosieťovania, množstva a typu prísad. Čím hustejšie bude zosieťovaný materiál počas vulkanizácie, tým tvrdší bude konečný tvarovaný diel. Princípom merania tvrdosti je vtlačovanie vnikajúceho telieska rôzneho tvaru (gulička, kužeľ) predpísanou silou do povrchu testovaného materiálu. Meria sa hĺbka vniknutia telieska do polyméru po definovanej dobe a spravidla pri zaťažení, pretože v materiáli pri odľahčení nemožno merať deformácie (dochádza k elastickému zotaveniu). V technickej praxi sa najčastejšie používajú nasledovné metódy pre meranie tvrdosti polymérov: Metóda vtlačovania guličky, Metóda Rockwell, Metóda Rockwell α , Metóda Shore, Metóda IRHD. Tieto sa medzi sebou líšia v tvare vnikajúceho telieska a jeho materiálu, ale tiež veľkosťou a dobou zaťaženia, či spôsobom ich aplikácie (pri zaťažení, po odľahčení). [1,13]

Meranie tvrdosti vzoriek možno uskutočniť podľa:

- Norma *Guma, vulkanizovaný alebo termoplastický elastomér. Stanovenie tvrdosti (tvrdosť od 10 IRHD do 100 IRHD) (STN ISO 48)* určuje štyri metódy pre stanovenie tvrdosti gumy v rozpätí od 10 do 100 IRHD (Metóda N – normálna skúška, Metóda H – skúška pre vysoké tvrdosti, Metóda L – skúška pre nízke tvrdosti, Metóda M – mikroskúška). Metódy sa od seba odlišujú priemerom vtlačovanej guľôčky a veľkosťou vtlačovacej sily. Princíp skúšky spočíva v meraní rozdielu hĺbky vtlačenia guľôčky pri malej kontaktnej sile a následne podstatne väčšej celkovej sile. Na základe tohoto rozdielu sa tvrdosť v stupňoch IRHD určí buď pomocou prevodových tabuliek, resp. grafov, alebo sa priamo odčíta zo stupnice prístroja.
- Norma *Guma, vulkanizovaný alebo termoplastický elastomér. Stanovenie tvrdosti vtlačaním. Časť 1: Metóda merania tvrdomerom (tvrdosť Shore) (STN ISO 7619-1)* definuje konštrukčné časti, pričom predpisuje skúšobné telesá s minimálnou hrúbkou 6 mm, môže byť dosiahnutá aj zložením viacerých vrstiev, avšak žiadna vrstva nesmie byť tenšia ako 2 mm. Ostatné rozmery telesa musia zabezpečiť, aby sa mohlo merať minimálne 12 mm od ktoréhokoľvek okraja telesa. Povrch telesa prichádzajúci do styku s tvrdomerom musí byť rovný. Na nasledujúcom obrázku je zobrazené meranie tvrdosti pre tvrdomer typu Shore A. [7]



Obr. 3: Meranie tvrdosti s tvrdomerom a rozmery vtlačovanej časti Shore A [14]

MATERIÁL A METÓDY

Testované vzorky

V experimentoch boli použité vzorky vyrobené z materiálu NBR. Boli zakúpené vo firme RELING Trnava, s. r. o., ktorá sa zaoberá predajom doplnkov autokozmetiky, žiaroviek, hadíc, mazív, tesnení,



klinových remeňov, reťazí, tmelov a technických kvapalín. Išlo o výrezy z gumenej technickej tesniacej dosky (ďalej ako „výrez z tesniacej dosky“), ktoré boli z pôvodnej gumenej tesniacej dosky s hladkým povrchom s rozmermi $250 \times 320 \times 7$ mm narezané na rozmery $40 \times 40 \times 7$ mm. Takáto guma sa používa na rôzne účely, napr. ako podlaha alebo na výrobu rôznych tesnení alebo odpružení proti vibráciám.

Použité zariadenia a prístroje

Pre uskutočnenie jednotlivých experimentov sa použili nasledovné prístroje a tiež potrebné OOPP: ozonizátor SANDER S 500 s čerpadlom Aqua Forte V-20, digestor, váhy RADWAG AS 310/C/2, tvrdomer Sauter HDA 100-1 na stojane Sauter TI-AC, potrebné laboratórne sklo.

Podmienky experimentu

Pre hodnotenie vplyvu prostredia na starnutie testovaných vzoriek boli experimenty rozdelené na 2 experimenty. V experimentoch sa testovalo starnutie vo vybraných kvapalných médiách a ozónové starnutie. Pre vzorky výrezov z tesniacej dosky sa pre všetky experimenty použili 3 vzorky (na spriemerovanie hodnôt), pretože po meraní tvrdosti nedošlo k ich poškodeniu, mohli byť znovu vrátené do prostredia, ktorému boli vystavované. Pred každým experimentom boli povrchy vzoriek riadne ošetrované destilovanou vodou a buničinou pre odstránenie nečistôt, následne boli vzorky kondicionované približne 2 hodiny v laboratórnom prostredí. Ešte pred vystavením vybraným vplyvom boli vzorky odvážané a boli zmerané hodnoty ich tvrdosti. Zmeny hmotnosti a tvrdosti boli merané bezprostredne po vybratí z testovaného prostredia do 5 minút.

Experiment 1

Pri starnutí v kvapalných médiách sa vzorky po odkondicionovaní vložili do misiek vhodných rozmerov, ktoré boli naplnené vybranými kvapalinami. Množstvo kvapaliny bolo volené tak, aby hladina bola vždy aspoň 3 cm od horného povrchu vzoriek. Vzorky boli kontinuálne po 1, 2, 4 a 8 dňoch vyberané pinzetou a pred meraním hmotnosti a tvrdosti zľahka ošetrované buničinou pre odstránenie zvyškových kvapalín z povrchu vzorky. Experiment prebiehal pri laboratórnej teplote (približne 23°C).

Vzorky tesniacej dosky vystavené vybraným kvapalným médiám:

- *Rastlinný olej Vénusz*, ktorý je vhodný na pečenie, varenie, fritovanie, do šalátov a majonéz. Ide o jednodruhový olej vyrobený zo slnečnicových semien.
- *Hydraulický olej Hyspin AWS 32 (zn. Castrol)*, ktorý je navrhnutý špeciálne pre použitie v hydraulických systémoch vyžadujúcich protioderovú ochranu, ale môže byť rovnako použitý ako prevodový olej v mierne zaťažených prevodovkách alebo ako ložiskový olej. Je kompatibilný s elastómerovými materiálmi bežne používanými pre statické i dynamické tesnenia, ako sú nitrilové, silikónové a fluórované (napr. Viton) tesniace materiály. [15]
- *Bionafta* vyrobená z odpadového kuchynského oleja procesom transesterifikácie v laboratórnych podmienkach Ústavu integrovanej bezpečnosti MTF STU so sídlom v Trnave.

Experiment 2

Pre ozónové starnutie vzoriek bol použitý ozón, ktorý je silným oxidačným činidlom. V nepatrných množstvách sa nachádza v atmosfére, najmä po búrke. V stratosfére absorbuje UV lúče a bráni im v dopade na zemský povrch. Pre svoje špecifické vlastnosti sa využíva pri výrobe pitnej vody a úprave minerálnych vôd, čistení odpadových vôd, riešení ekologických problémov, čistení a dezodorizácii vzduchu a v ďalších aplikáciách vrátane ozónoterapie. [16, 17]

Ozónové starnutie prebiehalo na vzduchu a v destilovanej vode, pričom výstup z ozonizátora bol nastavený na maximálnu hodnotu (500 mg h^{-1}). Pri ozónovom starnutí na vzduchu boli vzorky vložené do kadičky s objemom 2 litre a hadička, ktorou prúdil ozón bola umiestnená približne do štvrtiny objemu kadičky. Pri ozónovom starnutí v destilovanej vode bol do kadičky s objemom 2 litre



pridaný liter destilovanej vody. Pre rovnomerné nasýtenie vody ozónom bol použitý perlátor, cez ktorý prúdil ozón do roztoku v kadičke. Perlátor bol umiestnený asi do štvrtiny objemu kadičky. Popri starnutí v ozonizovanej destilovanej vode bol meraný aj blank (vzorka namočená v destilovanej vode) a to pre porovnanie účinku ozonizovanej destilovanej vody a samotnej destilovanej vody. Experiment pri oboch typoch ozónového starnutia trval 4 hodiny. Kadička bola pre udržanie ozónovej atmosféry uzavretá hliníkovou fóliou. Zmeny hmotnosti a tvrdosti sa merali každú hodinu. Teplota, pri ktorej prebiehal experiment bola približne 23 °C.

Meranie tvrdosti

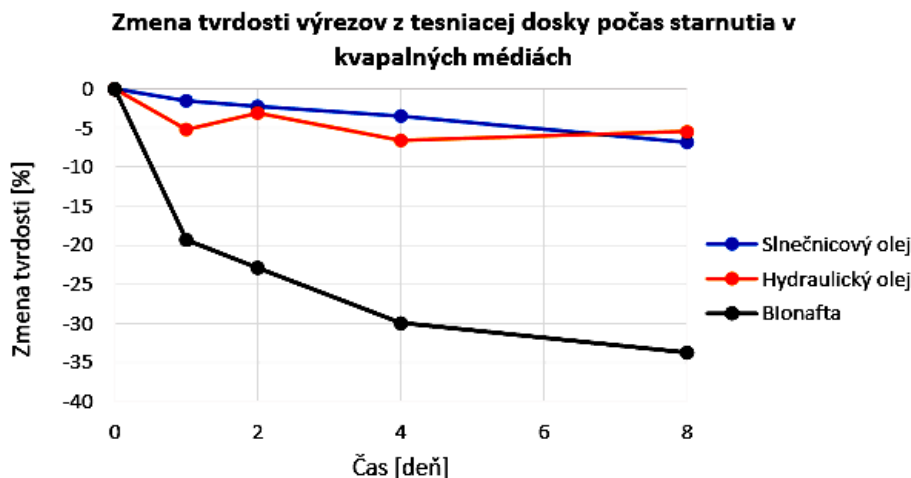
Na meranie tvrdosti vzoriek bol použitý digitálny tvrdomer Sauter HDA 100-1 na stojane Sauter TI-AC, ktorý sa používa na meranie tvrdosti gumy, plastických látok a iných nekovových materiálov. Použitie prístroja je veľmi jednoduché, prístroj sa priloží na skúšobnú vzorku a hrot vnikne do materiálu pod tlakom pružiny definovanou silou. Nameraná hodnota v rozsahu 0 – 100 jednotky Shore A sa ihneď zobrazí na displeji.

Meranie tvrdosti vzoriek výrezov z tesniacej dosky sa vykonávalo vo všetkých experimentoch vždy do 5 minút od vybratia z testovaného prostredia, pričom sa meralo na piatich meracích bodoch. Meranie tvrdosti sa uskutočňovalo podľa normy STN ISO 7619-1:2010. Hodnota tvrdosti vzoriek výrezov z tesniacej dosky v materiálovom liste bola 70 ± 5 Shore A. Pre naše vzorky, ktoré neboli vystavené žiadnym vplyvom, boli z desiatich náhodných vzoriek namerané hodnoty tvrdosti $72 \pm 0,6$ Shore A.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Vulkanizovaný butadiénakrylonitrilový kaučuk je druh syntetického kaučuku získaného nízkoteplotnou polymerizáciou butadiénu a akrylonitrilu. Okrem vynikajúcej odolnosti voči olejom, odolnosti voči oderu a tepelnej odolnosti majú nitrilové kaučuky aj ďalšie výhody, ako je dobrá odolnosť voči vode, vzduchotesnosť a vynikajúce spojovacie vlastnosti. Nitrilový kaučuk sa používa hlavne na výrobu gumených výrobkov odolných voči olejom, ktoré sa široko používajú v automobilovom, leteckom, kozmickom, ropnom, petrochemickom, textilnom a potravinárskom priemysle. Na základe týchto skutočností je vhodné sledovať správanie týchto materiálov v rôznych prostrediach. [18]

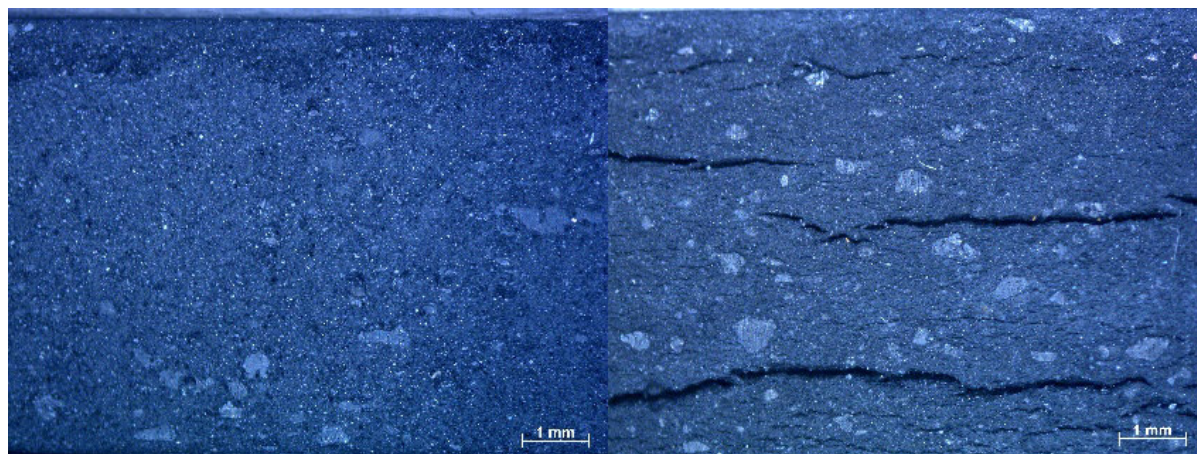
V prvom experimente bolo cieľom sledovať vplyv pôsobenia vybraných kvapalných médií (rastlinný olej, hydraulický olej, bionafta) počas 8 dní na výrezy z tesniacej dosky. Z nameraných hodnôt možno pozorovať, že nárast hmotnosti bol najväčší pri vzorkách v bionafte. Po 8 dňoch sa zvýšila hmotnosť výrezov z tesniacej dosky až o 24,77 %, pričom v rastlinnom a hydraulickom oleji to bolo o necelé 4 %. U vzoriek v slnečnicovom a hydraulickom oleji nenastal tak výrazný pokles tvrdosti ako u bionafty (Obr. 4). Po 8 dňoch zmäkli vzorky v bionafte až o 33,75 % voči nevystavenej vzorke. Zmeny sa dali pozorovať aj v rozmeroch vzoriek po napučívaní v bionafte, pričom vzorka bola viditeľne rozmerovo väčšia. Bionafta pravdepodobne kvôli svojim vlastnostiam lepšie preniká do pórov gumy, čím dochádza k väčšiemu napučívaniu a preto jej aplikácia v prostredí materiálu NBR nie je vhodná.



Obr. 4: Zmena tvrdosti vzoriek počas starnutia v kvapalných médiách

Druhý experiment bol zameraný na hodnotenie vplyvu ozónu a ozonizovanej vody na nami testované vzorky, ktoré boli testované počas štyroch hodín.

Po tejto dobe neboli sledované výrazné zmeny hmotnosti ani tvrdosti, avšak, ako možno pozorovať na obrázku 5, u vzoriek výrezov z tesniacej dosky po ozónovom starnutí vo vzduchu vznikli ozónové trhliny v miestach ich rezu.



Obr. 5 Vznik trhlín u výrezov z tesniacej dosky po ozónovom starnutí (vľavo: vzorka pred, vpravo: vzorka po 4 hodinách)

ZÁVER

Polyméry sú neoddeliteľnou súčasťou nášho každodenného života. Stretávame sa s nimi v domácnosti, v práci, ale aj pri športovaní, či cestovaní. Vybranými procesmi ich spracovávame na materiály vybraných vlastností (napr. plasty, kaučuky, termoplastické elastoméry). Guma (vulkanizovaný kaučuk) je materiál, z ktorého sa vyrábajú rôzne výrobky, ako napríklad izolácie elektrických káblov, opasky, pneumatiky, hadice, tesnenia, rukavice, podlahy. Pôsobením rôznych vplyvov prostredia sa urýchľuje proces jej starnutia, pričom zmeny pôvodných vlastností môžu mať v niektorých prípadoch nežiadúce následky, napríklad pri poškodení tesnenia, ktoré je súčasťou hydraulického alebo pneumatického systému, kedy môže dôjsť k úniku média, ktoré môže mať



nebezpečné vlastnosti. Poškodenie tesniacich prvkov môže mať katastrofálne následky aj v dopravnom priemysle. Guma teda vplyvom času a faktorov prostredia prestáva spĺňať svoje požadované funkcie a skončí buď na skládke odpadov alebo môže byť zhodnocovaná (recykláciou alebo spaľovaním za účelom získavania energie).

Tento príspevok sa zaoberal posúdením zmien tvrdosti výrezu z gumenej technickej tesniacej dosky na báze kaučuku NBR. Vzorky boli vystavené rôznym vplyvom, ako je ozón a vybrané kvapalné médiá. Z výsledkov možno pozorovať, že vybrané faktory mali značný vplyv na zmenu tvrdosti a to hlavne vplyvom kvapalných médií. Hydraulický a slnečnicový olej nemali značný vplyv na vzorky, kdežto bionafta spôsobila výrazné zvýšenie hmotnosti, zníženie tvrdosti a zväčšenie rozmerov vzoriek. Ozón spôsobil na vzorkách niekoľko milimetrové trhliny v mieste, kde boli rezané, čo možno pripísať chemickým zmenám materiálu v prítomnosti ozónu.

ZOZNAM BIBLIOGRAFICKÝCH ODKAZOV

- [1] BĚHÁLEK, L. Polymery. 2016. ISBN 978-80-88058-68-7. [online]. [cit 2020-02-11]. Dostupné na internete: <<https://publi.cz/books/180/Cover.html>>.
- [2] DUCHÁČEK V., HRDLÍČKA Z. 2009. Gumárenské suroviny a jejich zpracování. 4th ed. Praha : VŠCHT Praha, 2009. 199 s., ISBN 978-80-7080-713-2.
- [3] KYSELÁ, G. a kol. 2010. Výroba a spracovanie kaučukov a gumy. Bratislava, Vazovova 5: Nakladateľstvo STU, 2010. 269 s., ISBN 978-80-227-3324-3.
- [4] KRUŽELÁK a kol. 2016. Sulphur and peroxide vulcanisation of rubber compounds – overview. In: Chemical papers 70, 2016, s. 1533-1555, <doi: 10.1515/chempap-20160093>.
- [5] PolymerPropertiesDatabase. A-Z Index of elastomers. [online]. [cit 2020-04-13]. Dostupné na internete: <<http://polymerdatabase.com/Elastomers/NBR.html>>.
- [6] HANHI K. a kol. VERT. Elastomeric materials. [online]. [cit 2020-02-13]. Dostupné na internete: <https://laroverket.com/wp-content/uploads/2015/03/Elastomeric_materials.pdf>.
- [7] LIPTÁKOVÁ T. a kol. 2012. Polymérne konštrukčné materiály, EDIS vydavateľstvo Žilinskej univerzity, Žilina, 2012, ISBN 978-80-554-0505-6.
- [8] PolymerPropertiesDatabase. Thermal-oxidative degradation of rubber. [online]. [cit 2012-02-20]. Dostupné na internete: <<http://polymerdatabase.com/polymer%20chemistry/Thermal%20Degradation%20Elastomers.html>>.
- [9] CHANG, S. W., a kol. 2011. Engineering failure analysis. Usefullifetime prediction of rubber component. Republic of Korea, 2011. <doi: 10.1016/j.engfailanal.2011.01.003>.
- [10] PolymerPropertiesDatabase. Ozonization reactions and ozone cracking in elastomers. [online]. [cit 2020-03-04]. Dostupné na internete: <<https://polymerdatabase.com/polymer%20chemistry/Ozone.html>>.
- [11] OHTAKE, Y. 2007. Degradation of Vulcanised Rubber Products – Problems and Solutions (Degradation by Residual Chlorine in Tap Water, Metals and Ozone Due to Deterioration in the Global Environment), International Polymer Science and Technology, 34(4), s. 57–67. 2007. <doi: 10.1177/0307174X0703400412>.
- [12] MALÁČ, J. 2005. Gumárenská technologie. 1. vyd. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2005. 156 s.
- [13] New Deal Seals. The World's Best O-Ring Handbook. [online]. [cit 2020-03-07]. Dostupné na internete: <<https://newdealseals.com/app/uploads/2018/06/NewDealSeals-O-Ring-Handbook-2014.pdf>>.
- [14] KOPELIOVICH, D. Substech. Shore (Durometer) hardness test. [online]. [cit 2020-04-10]. Dostupné na internete: <http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=shore_durometer_hardness_test>.
- [15] Castrol. Castrol Hyspin AWS-produktové informácie. [online]. [cit 2020-04-13]. Dostupné na internete: <<http://www.istrexoil.sk/files/documents/hyspin%20aws.pdf>>.
- [16] Merriam-webster. Definition of ozone. [online]. [cit 2012-04-13]. Dostupné na internete: <<http://www.istrexoil.sk/files/documents/hyspin%20aws.pdf>>.



- [17] WANG, L.K. a kol. 2005. Physicochemical Treatment Processes. Totowa, New Jersey : Humana Press Inc. 723 s. ISBN 1-59259-820-X.
- [18] DING M. a kol. 2011. Tensile fracture characteristics of nitrile rubber after aging at different temperatures, The Proceedings of 2011 9th International Conference on Reliability, Maintainability and Safety, Guiyang, 2011, s. 1257-1261. <doi: 10.1109/ICRMS.2011.5979462>.

ADRESY AUTOROV

Juraj MICHÁLEK, Ing.

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Materiálovotechnická fakulta Trnava, Ústav integrovanej bezpečnosti, Botanická 49, 917 01 Trnava, Slovenská republika
e-mail: >juraj.michalek@stuba.sk<

Lenka BLINOVÁ, Ing., PhD.

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Materiálovotechnická fakulta Trnava, Ústav integrovanej bezpečnosti, Botanická 49, 917 01 Trnava, Slovenská republika
e-mail: >lenka.blinova@stuba.sk<

Veronika KVORKOVÁ, Ing.

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Materiálovotechnická fakulta Trnava, Ústav integrovanej bezpečnosti, Botanická 49, 917 01 Trnava, Slovenská republika
e-mail: >veronika.kvorkova@stuba.sk<



RECENZIA TEXTOV V ZBORNÍKU

Recenzované dvomi recenzentmi, členmi vedeckej rady konferencie. Za textovú a jazykovú úpravu príspevku zodpovedajú autori.

REVIEW TEXT IN THE CONFERENCE PROCEEDINGS

Contributions published in proceedings were reviewed by two members of scientific committee of the conference. For text editing and linguistic contribution corresponding authors.