VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

FAKULTA CHEMICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

BRNO, 2016 Mgr. MARIE JANČAŘÍKOVÁ

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

TESTOVÁNÍ PRYŽOVÝCH TĚSNÍCÍCH PRVKŮ PODROBENÝCH RŮZNÝM VNĚJŠÍM VLIVŮM

TESTING OF COMMERCIAL RUBBER SEALING COMPONENTS EXPOSED TO DIFFERENT AMBIENT CONDITIONS

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE Mgr. Marie Jančaříková
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE Ing. Radka Bálková, Ph.D.
SUPERVISOR

BRNO 2016

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

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	**FCH-DIP0919/2015**	Akademický rok:	**2015/2016**
Ústav:	Ústav chemie materiálů		
Student(ka):	**Mgr. Marie Jančaříková**		
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:

Testování pryžových těsnících prvků podrobených různým vnějším vlivům

Zadání diplomové práce:

Nastudovat testy vhodné pro identifikaci pryží a analýzu vlivu stárnutí pryží vystavených různým vnějším podmínkám, především teplotě, tlaku a chemikáliím; vybrané těsnící nepoužité pryžové prvky z nitril-butadienového kaučuku (NBR), o-kroužky a západky, podrobit působení tepla a chemikálií, otestovat je a zhodnotit změnu především ve složení/struktuře; otestovat použité a nefunkční o-kroužky a západky z NBR a na základě znalosti prostředí, kterému byly vystaveny, se vyjádřit k možným příčinám degradace.

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.

- -	- -	- -
Mgr. Marie Jančaříková	Ing. Radka Bálková, Ph.D.	prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Student(ka)	Vedoucí práce	Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2016

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

Abstrakt

Diplomová práce se zabývá studiem účinku teploty (75 a 105 °C) a účinku tří druhů kapalin (silikonový a hydraulický olej a chladicí kapalina) za laboratorní a zvýšené teploty (105 °C) na změnu struktury tří druhů butadien-akrylonitrilového (NBR) těsnění (o-kroužek a 2 druhy západek). Těsnění jsou charakterizována metodami termogravimetrické analýzy, diferenční kompenzační kalorimetrie a infračervené spektroskopie, u o-kroužků je vliv teploty 105 °C navíc hodnocený z hlediska změny tahových vlastností. Největší změny ve složení a struktuře vykázaly o-kroužky a to především vlivem teploty 105 °C, kdy došlo k výraznému snížení tažnosti a zvýšení tuhosti a teploty skelného přechodu. Příčinou je jak rozklad aditivačního systému povrchu i středu, tak oxidace. U západek došlo k rozkladu ochranné povrchové vrstvy a aditiv středu, změna struktury však byla menšího rozsahu. Vystavení teplotě 75 °C mělo za následek postupný úbytek nízkomolekulárních látek, ke změně složení a struktury povrchu však nedošlo. Kapaliny při laboratorní teplotě strukturu těsnících prvků neovlivnily, při 105 °C způsobily úbytek hmotnosti v důsledku rozkladu ochranné povrchové vrstvy a vyplavení aditiv a produktů jejich rozkladu. Kapaliny do středu vzorků nedifundovaly, pouze chladicí kapalina do o-kroužků. Výsledky ukázaly, že praktické používání NBR těsnících prvků je při teplotě 105 °C zcela nevhodné, při 75 °C dochází k postupným změnám, které časem povedou ke zhřehnutí a ztrátě mechanických a těsnících vlastností.

Abstract

Diploma thesis studies the effect of temperature (75 and 105 °C) and the effect of 3 kinds of liquids (silicone and hydraulic oil and coolant) at room temperature and at 105 °C on change of the structure of 3 species butadiene-acrylonitrile (NBR) seals (o-ring and two types of bolts). The seals are inspected by the thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry and infrared spectroscopy, the influence of 105 °C on the o-rings is also evaluated in terms of changes in tensile properties. The greatest changes in the composition and structure are observed on o-rings particularly due to temperature of 105 °C, there was a significant reduction in dilatability and an increase in stiffness and glass transition temperature. The root cause is the surface and centre additive decomposition and oxidation. The bolts have suffered from decomposition of the protective surface layer and the additives in the centre, structural change was minor. Exposure to 75 °C has resulted in a gradual loss of low molecular weight substances. Liquids at room temperature didn‘t affect the structure of the seals, at 105 °C it caused a loss of weight due to decomposition of the protective surface layer and release of additives and the products of their decomposition. Results showed that the common use of the NBR seals at 105 °C is unsuitable, at 75 °C it leads to gradual changes, loss in mechanical and sealing properties.

Klíčová slova

Butadien-akrylonitrilový kaučuk, západky (bolty), o-kroužky, termo-oxidační stárnutí, termogravimetrická analýza, diferenční kompenzační kalorimetrie, infračervená spektroskopie, tahová zkouška, test botnání.

Keywords

Butadiene-acrylonitrile rubber, bolts, o-rings, thermooxidative aging, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, infrared spectroscopy, tensile test, swelling test.

Citace

JANČAŘÍKOVÁ, M. *Testování pryžových těsnících prvků podrobených různým vnějším vlivům.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 70 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Radka Bálková, Ph.D.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci s názvem Testování pryžových těsnících prvků podrobených různým vnějším vlivům vypracovala samostatně, s použitím uvedených zdrojů. Všechny citované použité literární prameny a odborné publikace, ze kterých jsem čerpala, jsou řádně zaznamenány.

……
Marie Jančaříková

Poděkování

Můj největší dík za skvělou spolupráci, užitečné rady, velkou pomoc, precizní odborné vedení a především lidský a přátelský přístup patří paní Ing. Radce Bálkové, Ph.D. Velké poděkování patří Odřejku Kosovi za pomoc s technickou stránkou práce, mému pracovnímu týmu kolegů v laboratoři PHM za usnadnění ukončení studia a všem blízkým a rodině, která mě podporovala po celou dobu studia.

© Marie Jančaříková, 2016
Tato práce vznikla jako školní dílo na Vysokém učení technickém v Brně, Fakultě chemické. Práce je chráněna autorským zákonem a její užití bez udělení oprávnění autorem je nezákonné, s výjimkou zákonem definovaných případů..

OBSAH

Obsah ... 1
1 Úvod ... 3
2 Teoretická část ... 4
2.1 Kaučuky ... 4
2.1.1 Výroba kaučuků ... 4
2.1.2 Přísady a chemikálie kaučukových směsí ... 5
2.1.3 Charakteristické vlastnosti kaučuků ... 7
2.2 Vybrané druhy vulkanizovaných kaučuků ... 9
2.2.1 Přírodní kaučuk ... 9
2.2.2 Butadien-styrenový kaučuk ... 9
2.2.3 Butadienový kaučuk ... 10
2.2.4 Isoprenový kaučuk ... 11
2.2.5 Ethylen-propylenové kaučuky ... 11
2.2.6 Chloroprenový kaučuk ... 12
2.2.7 Silikonové kaučuky ... 13
2.2.8 Butadien-akrylonitrilový kaučuk ... 13
2.3 Těsnící pryžové prvky ... 17
2.3.1 Výroba o-kroužků ... 18
2.4 Stárnutí těsnících prvků z butadien-akrylonitrilového kaučuku ... 19
2.4.1 Oxidační stárnutí ... 20
2.4.2 Tepelné stárnutí ... 21
2.4.3 Stárnutí v agresivních médiích ... 21
2.4.4 Stárnutí působením vodíku ... 22
2.4.5 Ozonové stárnutí ... 22
2.4.6 Stárnutí plynným oxidem uhličitým ... 23
2.4.7 Stárnutí působením radiace ... 23
2.5 Vybrané metody charakterizace těsnících pryžových prvků ... 24
2.5.1 Stanovení účinku kapalných chemikálií při ponoření ... 24
2.5.2 Infračervená spektroskopie ... 24
2.5.3 Diferenční kompenzační kalorimetrie ... 25
2.5.4 Termogravimetrická analýza ... 25
2.5.5 Stanovení tahových vlastností ... 25
2.5.6 Stanovení tvrdosti ... 27
3 Experimentální část ... 28
3.1 Materiál ... 28
3.2 Postup měření ... 31
3.2.1 Termo-oxidační stárnutí ... 31
3.2.2 Stanovení účinku kapalných chemikálií při ponoření ... 31
3.2.3 Infračervená spektroskopie ... 31
3.2.4 Diferenční kompenzační kalorimetrie ... 32

3.2.5 Termogravimetrická analýza ... 32
3.2.6 Tahové vlastnosti ... 32
4 Výsledky a diskuze ... 33
4.1 Termogravimetrická analýza ... 33
4.1.1 Nové vzorky ... 33
4.1.2 Termo-oxidační stárnutí při teplotě 75 °C ... 35
4.1.3 Termo-oxidační stárnutí při teplotě 105 °C ... 37
4.2 Diferenční kompenzační kalorimetrie ... 41
4.2.1 Nové vzorky ... 41
4.2.2 Termo-oxidační stárnutí při teplotě 75 °C ... 41
4.2.3 Termo-oxidační stárnutí při teplotě 105 °C ... 42
4.3 Infračervená spektroskopie ... 45
4.3.1 Nové vzorky ... 45
4.3.2 Termo-oxidační stárnutí při teplotě 75 °C ... 48
4.3.3 Termo-oxidační stárnutí při teplotě 105 °C ... 49
4.3.4 Srovnání teplot termo-oxidačního stárnutí ... 50
4.4 Účinek kapalných chemikálií při ponoření ... 51
4.4.1 Hmotnost a rozměry těsnění ... 51
4.4.2 Složení těsnění ... 54
4.5 Tahové vlastnosti o-kroužků ... 58
5 Závěr ... 60
6 Použitá literatura ... 62
7 Seznam použitých symbolů a zkratek ... 65

1 ÚVOD

Testování těsnících pryžových prvků je a bude aktuální, protože tyto tvoří nedílnou a funkčně velmi podstatnou součást většiny strojních zařízení. Těsnící prvky se často vyrábí z butadien-akrylonitrilového kaučuku (NBR), který má výbornou odolnost a stabilitu vůči olejům, rozpouštědlům, ozonu a stárnutí teplem, vůči korozi aminovými inhibitory, kyselou ropou a pohonným hmotám, takže nachází široké uplatnění v komponentách automobilového průmyslu, pro čerpací hadice nebo oleji vzdorné podrážky. S ohledem na užitné vlastnosti těsnících prvků je jejich testování zaměřeno na poznávání chování, změny složení a struktury po vystavení vnějším vlivům včetně zvýšené a snížené teploty a po expozici různým druhům kapalin a plynů. Předložená diplomová práce je příspěvkem do této oblasti. Předmětem zájmu je studium termo-oxidačního stárnutí tří druhů těsnících prvků (o-kroužek a dva druhy západek) z NBR vystavených teplotě 75 a 105 °C po dobu 40 a 35 dnů a stanovení vlivu tří druhů kapalin (silikonový a hydraulický olej a chladicí kapalina) při laboratorní a zvýšené teplotě (105 °C) po dobu 7 a 14 dnů. Testované těsnící prvky jsou komerčně běžně užívané, např. ve strojních zařízeních firmy IMI International s.r.o., Brno, která je dodala. Vybrané kapaliny byly zvolené jakožto zástupci kapalin, s nimiž těsnící prvky přicházejí ve strojních zařízeních do styku. Teplota 75 °C byla vybraná jako hodnota podlimitního doporučeného užívání, které jsou v praxi těsnící prvky často vystaveny (maximální teplota bezpečného použití NBR je cca 82 °C), a teplota 105 °C jakožto zástupce nadlimitní hodnoty použití. Cílem testování bylo zjistit, jak se mění složení a struktura NBR těsnění, u o-kroužku navíc proměřit změnu tahových vlastností. Termo-oxidační stárnutí při teplotě 75 °C bylo provedeno v sušárně s nucenou cirkulací vzduchu, při teplotě 105 °C v sušárně s přirozenou cirkulací vzduchu. Testované vzorky tvořily čtvrtiny původních o-kroužků a západek (dále boltů), o-kroužky pro tahový test byly použity celé stejně tak jako všechny vzorky pro test účinku kapalin. Pro posouzení změny složení a struktury byla zvolena metoda infračervené spektroskopie v módu úplného zeslabeného odrazu (FTIR-ATR), diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC) a termogravimetrická analýza (TGA). Vzorky vystavené teplotě 75 °C byly pro analýzy odebírány po 10 dnech, teplotě 105 °C střídavě po 4 a 3 dnech. O-kroužky pro tahový test byly odebírány po 7 dnech. Pro komplexní posouzení vlivu složení byl metodou FTIR-ATR u každého z těsnících prvků proměřený povrchu i střed.

Teoretická část diplomové práce představuje problematikou pryžových výrobků s důrazem na těsnící prvky. Představuje fyzikální a chemické vlastnosti vybraných druhů kaučuků se zaměřením na NBR včetně procesním přísad a aditiv pro zlepšení mechanických vlastností. Popsána je výroba o-kroužků, typy stárnutí dle účinků, kterým jsou vystavené (stárnutí oxidační, tepelné, působení agresivních médií, vodíku, ozonu či radiace). Poslední část teorie představuje vybrané metody pro charakterizaci těsnících pryžových prvků, mezi které patří infračervená spektroskopie, DSC, TGA, stanovení tvrdosti a tahových vlastností. Experimentální část představuje základní charakteristiky těsnících prvků a kapalin a uvádí podmínky měření. V kapitole Výsledky a diskuze jsou popsané a zhodnocené základní vlastnosti původních o-kroužků a boltů a tyto jsou srovnané s parametry vzorků vystavených termo-oxidačnímu stárnutí a účinku kapalin.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Kaučuky

Jako kaučuky se označují nesíťované polymery. Kaučuky jsou makromolekulární látky, obvykle amorfní povahy, s nízkou teplotou skelného přechodu (T_g), při níž měknou a stávají se tvárnými. Síťováním (vulkanizací) kaučuků vznikají, za určitých podmínek materiály, které nazýváme elastomery, gumy, vulkanizáty nebo pryže. Postupy přípravy pryžových výrobků popisuje gumárenská technologie. Pryže se vyznačují vysokou elasticitou a odolností vůči oděru. Vysoká elasticita je zapříčiněna řídkou sítí velmi ohebných řetězců. Výsledný materiál je již netvárný. Dalším používaným pojmem je termoplastická kaučuková směs smísená z kaučuků, různých chemikálií a přísad, která teprve zpracováním získává své požadované aplikační vlastnosti. Požadavky aplikací na vlastnosti pryží v některých případech lépe splňuje právě směs dvou i více kaučuků. Tyto směsi jsou proto široce využívány.

Kaučuky dělíme na přírodní a syntetické. První zmínky o přírodním kaučuku pochází z konce 15. století. Původní kaučuk se používal pro výrobu nepromokavých pláten a obuvi. Počátek výroby syntetického kaučuku se datuje do 30. let 20. století. Syntetický kaučuk se nejčastěji získává polymerací butadienu. Vlastnostmi se plně vyrovná kaučuku přírodnímu. Polymery i kopolymery dienů patří mezi syntetické kaučuky. Jsou to měkké materiály, které mají díky vysokému podílu dvojných vazeb velmi špatnou odolnost účinkům světla, ozonu, kyslíku a tepla. Teprve vhodným zpracováním (vulkanizací) se dosáhne požadovaných vlastností, jakou je např. pevnost v tahu, vratná deformace při protažení, nepropustnost, odolnost. Materiál se stává vulkanizací nerozpustným, v rozpouštědlech pouze botná. Výroba a spotřeba syntetických kaučuků rok od roku, díky velké poptávce, roste. Hlavní rozvoj gumárenského průmyslu započal po vynálezu pneumatiky (patent v roce 1845).

V gumárenské technologii se kaučuky používají do kaučukových (gumárenských) směsí, ke kterým se přidávají další mnohá činidla k vylepšení vlastností konečných spotřebních výrobků. Použití mají nesčetné – pro všeobecné domácí použití, inženýrské aplikace, automobilový průmysl, výrobu kabelů a hadic, hygienických pomůcek, hraček, oděvů a sportovních potřeb [1, 2, 3, 4, 5]. Mezi polymerní látky, kromě kaučuků, patří také plasty. Hlavní rozdíl mezi těmito syntetickými materiály je v jejich tažnosti. Americká společnost pro testování a materiály definuje kaučuky jako polymerní materiály, které mohou být za běžné teploty místnosti nataženy na nejméně dvakrát delší než původní délku a po uvolnění napětí se okamžitě vrací do přibližně stejné délky jako před namáháním [6]. Kaučuky jsou s plasty míchány ve velkých objemech. Cílem je modifikace kaučuků nebo zlepšení rázové houževnatosti plastů [1].

2.1.1 Výroba kaučuků

Většina syntetických kaučuků se vyrábí kopolymerací butadienu a styrenu [5]. Příprava kaučuků polymerací je chemický děj, při kterém se spojují monomerní jednotky a přeměňují se na polymer. Mezi nejčastější polymerace, kterými vznikají kaučuky, jsou polymerace roztoková, emulzní, kationtová a kopolymerace radikálová. Pro dobrou vulkanizaci kaučukové směsi je nutné, aby kaučuky byly dostatečně mísitelné. Vzhledem k vysokému obsahu dvojných vazeb mísitelnost obvykle nečiní obtíže [7].

2.1.2 Přísady a chemikálie kaučukových směsí

Kaučukové směsi, aby daly požadované vlastnosti, musí být vulkanizovány a současně při vulkanizaci upraveny příslušnými přísadami. Vulkanizace je možná díky reaktivním místům v řetězci (dvojné vazby), které umožní síťovací reakci. Vulkanizace probíhá při teplotách 140 až 200 °C vulkanizačním činidlem. Vulkanizační směs vzniká smísením kaučuku, vulkanizačního činidla, aktivátory vulkanizace, urychlovače a příměsemi jako jsou např. antidegradanty, antiozonanty, změkčovadla, retardéry hoření, pigmenty, nadouvadla, a další. Do směsi se přidávají také plniva, kam patří např. saze.

Nejběžnějším *vulkanizačním činidlem* je síra, jejíž atomy tvoří příčné vazby mezi lineárními řetězci [1, 8]. Vulkanizace sírou probíhá při teplotách kolem 150 °C. Reakce je pomalá, a proto se často urychluje přídavkem aktivátorů a organických urychlovačů síťovací reakce [5] (viz obr. 1). Vulkanizace probíhá při zahřívání směsi po dobu nutnou k zesíťování. Kromě síry můžeme k síťování použít také peroxidy (viz obr. 2), které mají využití pro vulkanizaci nasycených kaučuků. Nejčastěji se používají dialkylperoxidy nebo t-butyl peroxiketaly. Kromě organických aktivátorů síťování (maleinimidy, allylové sloučeniny, metakryláty, akryláty) se používají i anorganické látky (např. ZnO, PbO) nebo jejich kombinace (např. ZnO se stearanem zinečnatým).

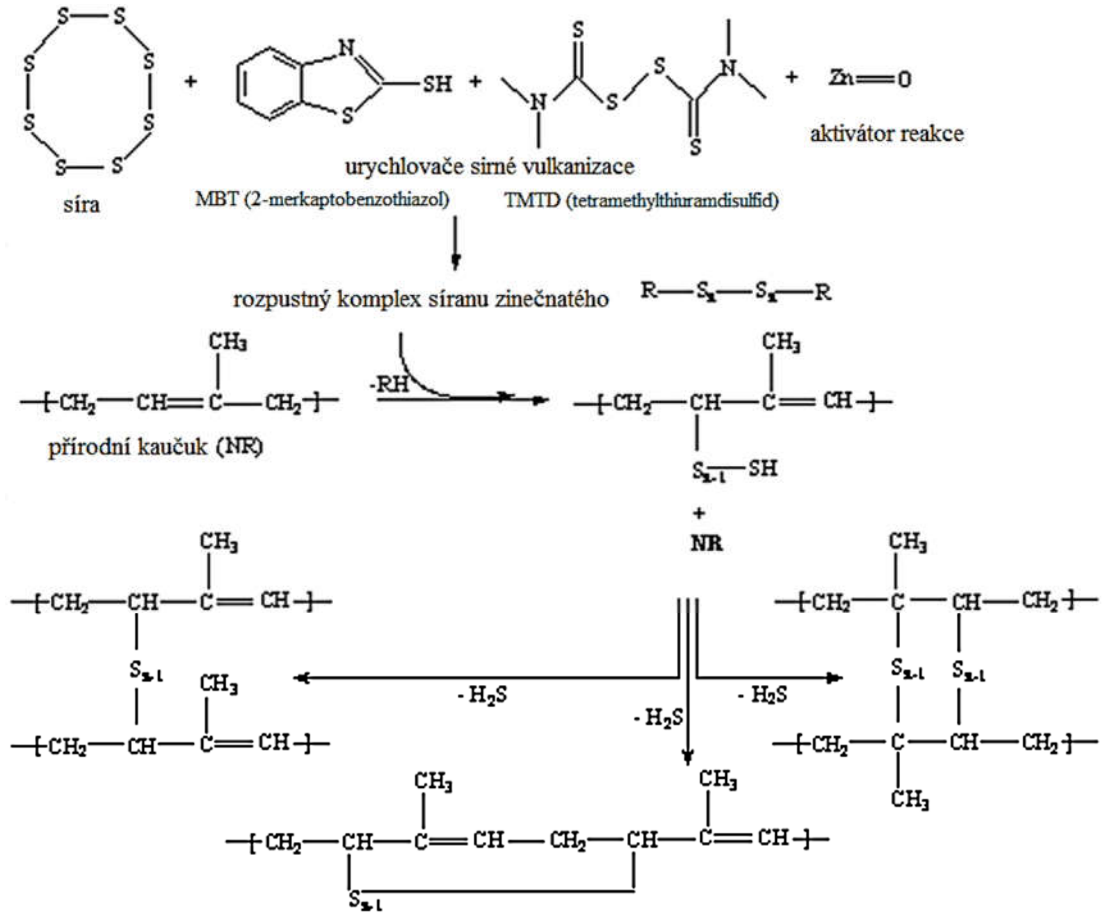
Proti nechtěnému stárnutí pryží, které mění vlastnosti sítě důsledkem oxidačních procesů mechanickým nebo tepelným namáháním, se do směsi přidávají *antidegradanty*, nejčastěji *antiozonanty* a *antioxidanty*. Odolnost kaučuků vůči kyslíku je různá, snadněji jsou napadány kaučuky s dvojnými vazbami v hlavním řetězci. Antidegradanty velmi často mění konečnou barevnost materiálu. Mezi látky tvořící největší skupinu antidegradantů patří fenylendiaminy a fenoly (obojí antioxidanty), pro NBR jsou nejvýznamnější aromatické aminy.

Významnou složku kaučukové směsi tvoří *plniva*, hmotnostně až 30 %. Plniva významně ovlivňují jak zpracovatelnost, tak vlastnosti výrobku, snižují elasticitu, upravují tvrdost, pevnost, tažnost, barvu, adhezi, odolnost nebo propustnost. Nejdůležitějším plnivem gumárenských směsí jsou saze, které svou černou barvou pohlcují světelné záření (jsou UV absorbér), chrání výrobky proti slunečnímu záření. Rozmístění a objem částic sazí ovlivňují v materiálu odolnost proti oděru, napětí při přetržení a modul v tahu. Další skupinou jsou *minerální plniva* se ztužujícím účinkem, mezi které patří silika (SiO_2), kaolin, uhličitan vápenatý ($CaCO_3$) a mastek ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$).

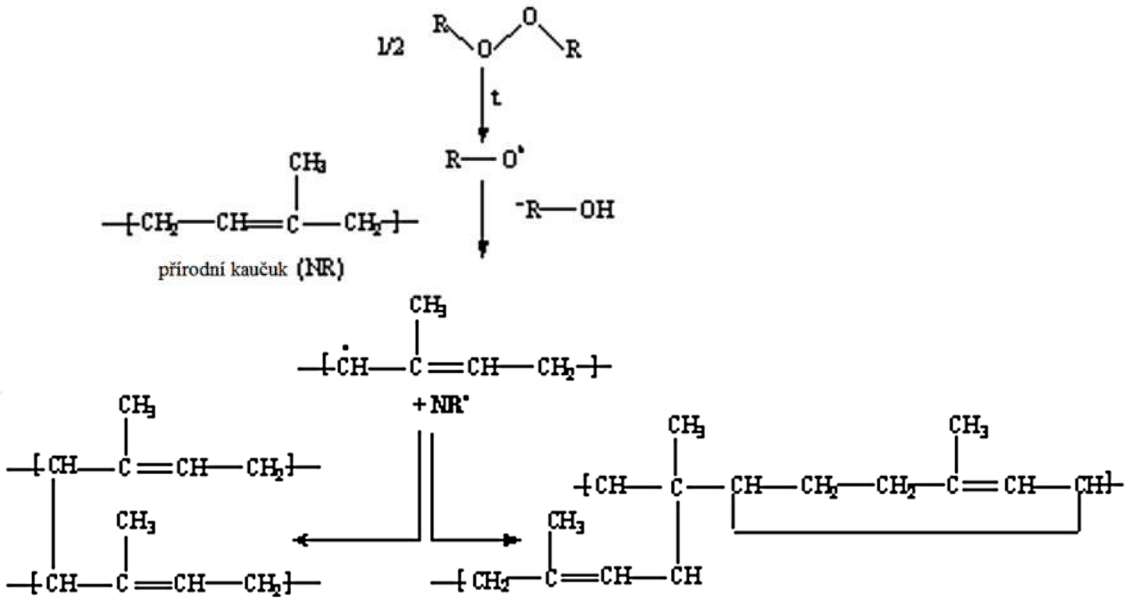
Ke snížení mezimolekulárních sil mezi řetězci se používají *změkčovadla*, která zvyšují plasticitu a usnadňují deformaci. Patří sem parafíny, minerální oleje, estery a ethery [1]. Téměř každá kaučuková směs obsahuje *retardéry hoření*, které snižují hořlavost či zabraňují hoření uhlovodíkových kaučuků. Nejčastější organické retardéry jsou halogenované uhlovodíky (chlorované, bromované). Reaktivní bromované retardéry hoření (BFRs) jsou přidávány již během procesu polymerace a tím jsou nedílnou součástí materiálu. Další typ jsou doplňkové BFRs, které se zabudovávají před nebo po skončení polymerace a jsou bez chemických vazeb k materiálu. Nejpoužívanější anorganický retardér hoření je hydroxid hlinitý ($Al(OH)_3$) [9].

Pro zvýšení adheze ke kovu nebo k textilu se do gumárenských směsí přidávají také *adhesivní* směsi, např. na bázi přírodního kaučuku, kobalt a pryskyřice. Dalšími neméně významnými příměsemi jsou *pigmenty*, které zajišťují barevnost materiálu (např. červený oxid železitý (Fe_2O_3), modrý ultramarin), *nadouvadla* pro výrobu lehčených pryží (vulkanizací se přeměňují na plyny) a *antistatika*, která se pro snížení elektrického odporu přidávají do kaučukovitých směsí plněných světlými plnivy. U směsí

plněných sazemi nejsou antistatika potřeba, protože saze mají sami o sobě dostatečnou elektrickou vodivost [1].



Obr. 1 Reakční schéma mechanismu síťování přírodního kaučuku sírou a urychlovači [10]



Obr. 2 Reakční schéma mechanismu síťování přírodního kaučuku peroxidy [10]

Výroba kaučuků s následnou vulkanizací a modifikací, jako chemický proces obsahující různé chemikálie, příměsi a sirnaté látky, může způsobit únik nebezpečných látek. V průběhu výroby kaučuku se setkáváme se sirouhlíkem (CS_2). Jedná se o nervový jed působící při vyšší koncentraci narkoticky. Chronická otrava způsobuje nechuť k jídlu, bledost, poruchy spánku až celkové postižení centrální nervové soustavy (CNS) [11].

2.1.3 Charakteristické vlastnosti kaučuků

Základní vlastností kaučuků je typické chování, nazývané *kaučuková elasticita*. Elasticita je splněna pouze za předpokladu, že materiál tvoří velmi ohebné polymerní řetězce, které jsou vzájemně svázány do řídké sítě. Další významnou vlastností kaučuků je jejich *vulkanizovatelnost*. Vulkanizací se docílí pevnost, stabilní tvar a dobré mechanické vlastnosti materiálu. Výsledná pryž je nerozpustná. Vulkanizace změní v podstatě všechny vlastnosti materiálu.

Významná vlastnost kaučuků je *viskozita*, která je závislá na molární hmotnosti (MW) a distribuci. Výrazně ovlivňuje zpracovatelnost kaučuku. Molární hmotnost kaučuku závisí na výrobě a mění se v průběhu zpracování (při hnětení se MW i distribuce snižují). Butadien-styrenový kaučuk (SBR) má menší molární hmotnost než přírodní kaučuk (NR). Nižší MW umožňuje lepší zpracovatelnost bez předchozí úpravy hmotnosti. Viskozita kaučuku závisí na teplotě. Pokud teplota stoupá, klesají mezimolekulární soudržné síly a viskozita klesá. Naopak při poklesu teploty viskozita roste a rychlost růstu viskozity se zvyšuje tím více, čím se teplota blíží k teplotě skelného přechodu (T_g).

Další vlastností, popisující již vulkanizované kaučuky, je *teplota skelného přechodu (T_g)*, která je u většiny hluboko v záporných hodnotách teplot (tabulka 1). Kaučuky tak vykazují elastické vlastnosti v širokém rozmezí teplot.

Tabulka 1 Hodnoty skelných přechodů vybraných pryží [1, 3]

Kaučuk	**T_g [°C]**
Silikonový kaučuk (QR)	-120
Butadienový kaučuk (BR)	-100
Butylkaučuk (IIR)	-80
Přírodní (NR) a izoprenový kaučuk (IR)	-75
Butadien-styrenový kaučuk (SBR) s 23 % styrenu	-60
Butadien-styrenový kaučuk (SBR) s 53 % styrenu	-14

Mezi ostatní vlastnosti pryžových materiálů se řadí jejich vysoká akumulace energie při deformaci, velká odolnost při opakovaných deformacích (pneumatiky), elektroizolační vlastnosti (kabely a vodiče), zanedbatelná propustnost pro plynné látky a vodu (tabulka 2), vysoká chemická odolnost kyselinám, zásadám a látkám oxidační povahy [3].

Tabulka 2 Rozpustnost a propustnost vybraných pryží ve vybraných plynech [12]

Plyn	Pryž	Teplota [K]	Rozpustnost ϕ [m^3 (STP)/m^3 atm]	Propustnost [m^3 (STP)/m^2 sec (atm/m)]
H_2	Vulkanizovaná pryž	300	ϕ=0,040	$0,34 \cdot 10^{-10}$
	Vulkanizovaný chloropren	290	ϕ=0,051	$0,053 \cdot 10^{-10}$
	Silikonová pryž	300		$4,2 \cdot 10^{-10}$
	Přírodní pryž	300		$0,37 \cdot 10^{-10}$
He	Silikonová pryž	300		$2,3 \cdot 10^{-10}$
	Přírodní pryž	300		$0,24 \cdot 10^{-10}$
O_2	Vulkanizovaná pryž	300	ϕ=0,070	$0,15 \cdot 10^{-10}$
	Silikonová pryž	300		$3,8 \cdot 10^{-10}$
	Přírodní pryž	300		$0,18 \cdot 10^{-10}$
N_2	Vulkanizovaná pryž	300	ϕ=0,035	$0,054 \cdot 10^{-10}$
	Silikonová pryž	300		$1,9 \cdot 10^{-12}$
	Přírodní pryž	300		$0,062 \cdot 10^{-10}$
CO_2	Vulkanizovaná pryž	300	ϕ=0,090	$1,0 \cdot 10^{-10}$
	Silikonová pryž	290		$21 \cdot 10^{-10}$
	Přírodní pryž	300		$1.0 \cdot 10^{-10}$
H_2O	Silikonová pryž	310		$0,91 - 1,8 \cdot 10^{-10}$

Rozpustnost ϕ = objem plynu rozpuštěné látky (při 0 °C, 1 atm) v jednotce objemu pevné látky.

Propustnost $P_{12}=D_{12}\phi$.

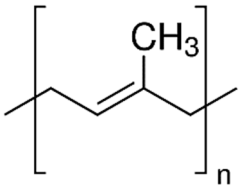
Mechanické vlastnosti se výrazně zlepšují přídavkem výztuží (minerálních plniv kam patří např. kaolin, mastek, uhličitan vápenatý), sazí nebo oxidem křemičitým (srážený, pyrogenní a mletý krystalický). Tvrdost kaučuků se dá zlepšit přidáním jílů [1, 13].

Viskozita kaučukové směsi se vyhodnocuje z hodnoty kroutícího momentu metodou Mooney. Přibližně charakterizuje průměrnou molekulovou hmotnost kaučuku, stupeň zamíchání a kvalitu kaučukové směsi. Měření se provádí při teplotě 100 °C, pokud je k testování použita příliš tuhá směs, pak při 125 °C. Hodnota kroutícího momentu se odečítá dvakrát, po 1 min předehřívání a po 4 min měření [1].

2.2 Vybrané druhy vulkanizovaných kaučuků

2.2.1 Přírodní kaučuk

Přírodní kaučuk (NR, angl. natural rubber) se získává jako mléčná míza (latex) z tropických stromů oblastí Thajska, Indonésie, Malajsie. Čerstvý latex je koloidní disperze cis-1,4-polyisoprenu ve vodném médiu. Hlavní složky latexu jsou cca 30 % kaučuku, 1 % lipidů, 1 % proteinů a 1 % uhlohydrátů. Schematický vzorec přírodního kaučuku je zobrazen na obr. 3.



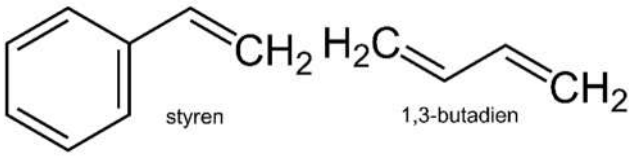
Obr. 3 Schematický vzorec přírodního kaučuku (polyisopren) [14]

Nejčastějším postupem výroby NR je koagulace latexu kyselinou mravenčí nebo kyselinou octovou. Vulkanizace NR se provádí pomocí síry. Měkká pryž obsahuje od 1 do 4 % síry, zatímco tvrdá pryž obsahuje ve své struktuře až 25 % síry. Plná vulkanizace, obsah 45 % síry, poskytuje ebonit. Přírodní kaučuky jsou finančně nákladnější na výrobu než syntetické, které je často nahrazují.

Přírodní kaučuk vykazuje vynikající vlastnosti, např. pevnost v tahu. Některé jeho vlastnosti, jako modul pružnosti, odolnost oděru nebo *tvrdost*, je potřeba vylepšovat. Pro NR je typická vysoká mechanická pevnost a elasticita. Je špatně odolná vůči pohonným hmotám, lepší odolnost vykazuje vůči alkoholům. Odolnost proti opotřebení NR se zvyšuje přídavkem plniv, především sazí, SiO_2, jílu a dřevěné moučky. Tvrdost Shore vykazuje NR v rozmezí 30 až 90. Z přírodního kaučuku se vyrábí pneumatiky, pružiny, trubky, těsnění, anti-vibrační upevnění, hadice nebo pásy. Výrobky jsou bezpečně použitelné od teploty -55 °C do 82 °C [1, 5, 12, 15].

2.2.2 Butadien-styrenový kaučuk

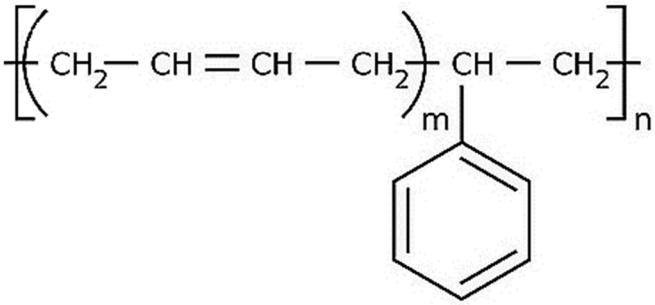
Butadien-styrenový kaučuk (SBR) je kopolymerem butadienu a styrenu, viz obr. 4 (poměr styrenu je většinou 23–25 %). Surovinou pro výrobu SBR (schematický vzorec na obr. 5) je ropa. Laboratorně jej lze připravit roztokovou kopolymerací s alkyllithiovými katalyzátory. Tímto způsobem se připravují vysoko-styrenové SBR, které ve své struktuře obsahují 40 až 80 % styrenu. Vulkanizuje se sírou. Kromě poměru butadienu a styrenu sledujeme při výrobě také poměr 1,2-butadienu a 1,4-butadienu (obsah vinylových skupin). S rostoucím obsahem styrenu i vinylových skupin roste T_g.



Obr. 4 Schematický vzorec styrenu a butadienu

Vlastnosti SBR se podobají vlastnostem NR, avšak SBR vyniká lepší teplotní odolností. Mechanické vlastnosti jsou zase naopak horší. Tvrdost Shore má SBR v rozsahu 40 až 80 a teplota použití této pryže

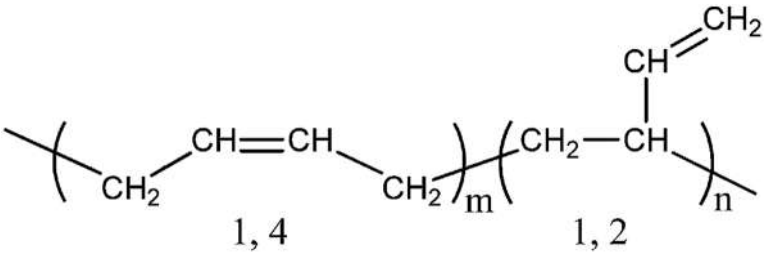
je v rozmezí 50 až 82 °C. SBR je univerzální kaučuk, který pokrývá až 60 % světové výroby syntetických kaučuků. Nelze jej použít na teplovzdorné materiály. Uplatnění SBR nachází při výrobě běhounů pneumatik a pro tzv. technickou pryž. Další využití nachází v hydraulických systémech automobilů jako hadičky pro různé druhy kapalin, řemeny, těsnění nebo anti-vibrační úchytky [1, 5, 12, 15].



Obr. 5 Schematický vzorec SBR [16]

2.2.3 Butadienový kaučuk

Butadienový kaučuk (BR), viz obr. 6, je homopolymerem butadienu (polybutadien). Při výrobě BR z butadienu se butadien objevuje a zabudovává ve třech různých konfiguracích, jako cis-1,4-butadien, trans-1,4-butadien a 1,2-butadien (vinyl). Nadbytek vinylu je možno zvýšit při roztokové polymeraci butadienu přídavkem polárního rozpouštědla přímo do kapalného uhlovodíku. Tímto můžeme zvýšit obsah vinylu až na 90 %. Výroba probíhá nejčastěji roztokovou polymerací za přítomnosti Ziegler-Natta katalyzátorů. Lze vyrábět i v emulzi.



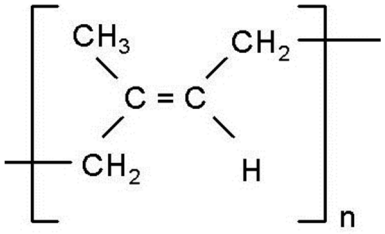
Obr. 6 Schematický vzorec BR [17]

Polybutadien má z kaučuků pro všeobecné použití nejnižší T_g, která se zvyšuje s rostoucím obsahem vinylu (komerční polymery s obsahem vinylu cca 70 % dosahují T_g jen asi -25 °C). Vulkanizáty BR mají výbornou odolnost vůči oděru. Protože se kaučuková směs zpracovává velmi obtížně, často se BR kombinuje s NR nebo SBR. Z dienových kaučuků má nejlepší odolnost proti oxidaci. Tvrdost Shore u BR se pohybuje v rozmezí od 40 do 90 a teplotní odolnost pryže je -100 až 93 °C.

Hlavní oblast použití je při výrobě pneumatik a houževnatého polystyrenu (PS). Čím více je vinylových jednotek v řetězci BR, tím je lepší adheze pneumatik na mokré vozovce. Současně se ale snižuje odolnost proti oděru a elasticita [1, 5, 12, 15].

2.2.4 Isoprenový kaučuk

Isoprenový kaučuk neboli polyisopren (IR), viz obr. 7, je homopolymerem isoprenu. Vyrábí se roztokovou polymerací. Syntetický IR se v praxi kombinuje s NR nebo se jím dá pro velmi podobné vlastnosti zcela nahradit, náklady na výrobu jsou však vyšší. Největší podobnost s NR má syntetický IR obsahující vysoký podíl cis-1,4-isoprenu. Teplota zeskelnění se pohybuje kolem -70 °C, teplotní rozmezí použití je -50 až 82 °C. Tvrdost Shore se pohybuje v rozmezí 40 až 80.



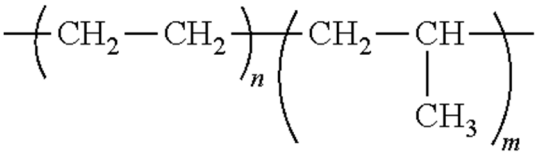
Obr. 7 Schematický vzorec IR [18]

Isoprenový kaučuk nachází uplatnění v některých zdravotnických aplikacích, kde je možnost výskytu alergických reakcí pacientů na proteiny a další nečistoty v NR. Ve srovnání s NR méně zapáchá [1, 3, 12].

2.2.5 Ethylen-propylenové kaučuky

Ethylen-propylenové kaučuky (EPR) jsou kopolymery (popsáno níže) obzvlášť odolné vůči povětrnostním vlivům, stárnutí teplem, mnoha rozpouštědlům, páře, horké vodě, zředěným kyselinám i zásadám a ketonům, ne však vůči benzínu a minerálním olejům. Tvrdost Shore pro EPR se pohybuje od 40 do 90. Teplota použití je obecně v rozmezí cca -50 až 177 °C [12].

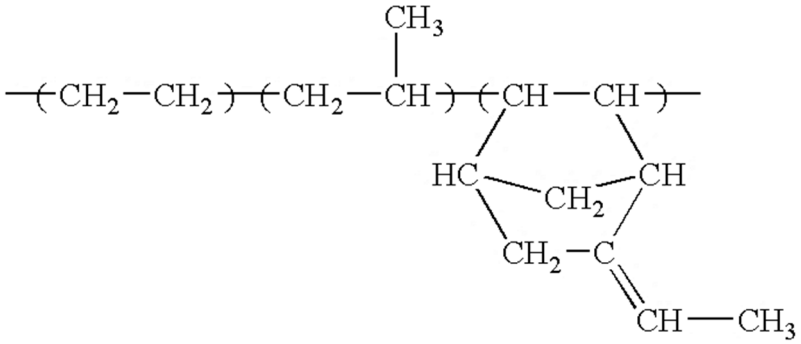
Základní typ EPR je *kopolymer ethylenu s propylenem (EPM)*. Zcela nasycené řetězce makromolekul s nahodile rozmístěnými monomerními jednotkami, viz obr. 8, nelze síťovat sírou, ale peroxidy nebo radiací. Poměr hmotnosti ethylenu ku propylenu se pohybuje od 1:1 do 3:1, což ovlivňuje vlastnosti spolu s molekulární hmotností. Využití EPM nachází jako modifikátor rázové houževnatosti plastů, přísada ke zlepšení viskozitního indexu mazacích olejů, oplášťování kabelů, střešní krytiny, na výrobu obuvi apod. [6].



Obr. 8 Schematický vzorec EPM [19]

Dalším zástupcem EPR je *terpolymer ethylenu a propylenu s nekonjugovaným dienem (EPDM)*, který obsahuje dvojné vazby vyskytující se pouze na postranních substituentech (obr. 9). Díky nasycenému řetězci leží jeho odolnost vůči stárnutí mezi EPM a BR (odolává dobře ozonu a povětrnosti). EPDM obsahuje zpravidla 5 až max. 10 % dienu (obvykle ethylidennorbornen), s jehož

obsahem vzrůstá rychlost vulkanizace, která probíhá sírou. S rostoucím obsahem ethylenu roste krystalinita kaučuku.

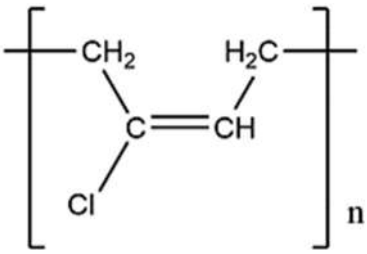


Obr. 9 Schematický vzorec EPDM [19]

Maximální teplota použití EPDM je 126–150 °C. Má nízkou odolnost vůči nepolárním uhlovodíkům, odolává ale působení alkoholů a ketonů. Ve srovnání s kaučuky NR a SBR odolává lépe kyselinám a zásadám. Využití EPDM je podobné jako u EPM. Vyrábí se z něho kabeláže, krytiny, střešní folie, těsnění oken, hadice pro automobilový průmysl a uplatnění nachází i v lékařství a v potravinářském průmyslu [1, 15].

2.2.6 Chloroprenový kaučuk

Chloroprenový kaučuk (CR), který se vyrábí emulzní polymerací, patří mezi oleji vzdorné gumy. Mezi syntetickými kaučuky má významné postavení díky unikátním vlastnostem polychloroprenu, kterými jsou vysoká elasticita, dobrá odolnost povětrnostním vlivům, ozonu, či odolnost vůči stárnutí. S výhodou se tak CR (obr. 10) používá jako ochranná povrchová vrstva. Díky unikátní chemické struktuře má kaučuk velký sklon k samovolné krystalizaci, která zlepšuje dynamické vlastnosti a pevnost kaučuku. Tvrdost Shore se pohybuje od 40 do 95. Spodní teplota použití je -18 °C (pod touto teplotou již tuhne a pod -40 °C křehne), horní teplota použití je 90-115 °C.

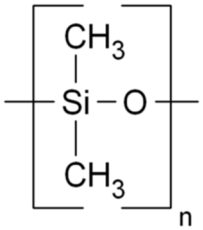


Obr. 10 Schematický vzorec CR [20]

Pokud CR srovnáme s ostatními syntetickými kaučuky pro všeobecní použití, pak všechny typy CR vynikají lepší odolností proti stárnutí, ozonu i slunečnímu záření, mají lepší odolnost vůči olejům i řadě dalších chemikálií, mají vynikající houževnatost a zvýšenou odolnost proti hoření. I když jsou chloroprenové kaučuky jedny z nejlepších univerzálních syntetických kaučuků, jejich použití v poslední době klesá – je snaha je nahrazovat nechlorovanými elastomery podobných vlastností. Pro zajímavost, CR byl v předválečném Československu prvním vyráběným syntetickým kaučukem. Vyráběla ho společnost Baťa pod obchodním názvem Baťapren [5, 12, 15].

2.2.7 Silikonové kaučuky

Silikonové kaučuky (QR) jsou chemickou strukturou lineární polysiloxany (obr. 11), které se vulkanizují peroxidy za vysokých teplot. Patří mezi ně všechny organokřemičité sloučeniny obsahující v hlavním řetězci vazbu –Si–O–Si–. Silikonové kaučuky vykazují malou závislost fyzikálních vlastností na teplotě. Mohou fungovat v rozmezí teplot od -60 °C do 180 °C, kde mohou pobývat i dlouhodobě. Krátkodobě snáší teplotu až 300 °C. Běžné horní teplota použití je 150 °C pro velmi malou mezimolekulární soudržnost řetězců oproti uhlovodíkovým kaučukům při běžných teplotách. Silikony jsou taky málo pevné, ale pevnost se v širokém rozmezí teplot příliš nemění. Tvrdost Shore pro QR je 30 až 90.

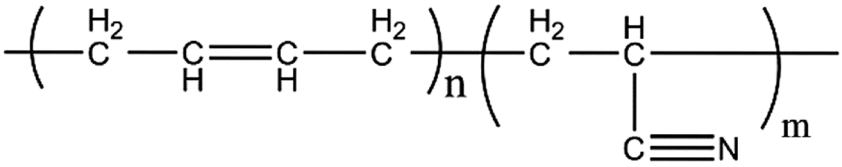


Obr. 11 Schematický vzorec QR [21]

Silikonové kaučuky se používají pro výrobu kabelů, jako izolace tepelně namáhaných vodičů, tepelně namáhané součástky ve strojírenství nebo v automobilovém průmyslu. Jejich dobrá snášenlivost s lidským tělem jim umožňuje využití také ve zdravotnictví jako kontaktní čočky nebo implantáty. Odolávají povětrnostním vlivům a plísním. Špatnou odolnost vykazují vůči působení kyselin, zásad, vůči palivům a minerálním olejům. Za vysokých teplot může silikony hydrolyzovat i vzdušná vlhkost. Pro svoji vysokou tepelnou odolnost a velkou ohebnost za nízkých teplot se používají také v letectví a kosmonautice, např. jako těsnění ve dveřích letadel [1, 5, 12, 15].

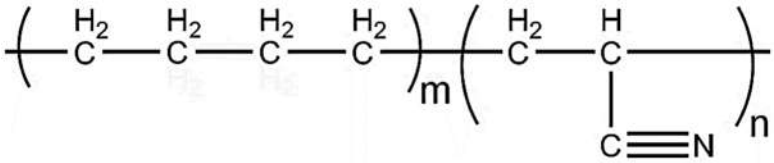
2.2.8 Butadien-akrylonitrilový kaučuk

Butadien-akrylonitrilový kaučuk (NBR) se stejně jako ostatní nitrilové kaučuky vyrábí radikálovou emulzní kopolymerací butadienu s 18 až 49 % akrylonitrilu (AN). Nejčastější obsah AN je mezi 28 a 33 %. Pevnost v tahu, T_g a tvrdost roste se stoupajícím obsahem AN, současně však klesá elasticita a nasákavost v pohonných hmotách a mazivech (PHM) [5]. Butadien dodává NBR plasticitu, možnost síťování, flexibilitu při nízkých teplotách, AN zase dodává kaučuku unikátní vlastnosti. S rostoucím obsahem AN roste polarita kaučukových řetězců a odolnost proti kapalným uhlovodíkům, zlepšuje se stárnutí za tepla a klesá ohebnost řetězců za nízkých teplot. Při obsahu AN 33 % má NBR (obr. 12) dobrou odolnost proti olejům a ohebnost do -40 °C.



Obr. 12 Schematický vzorec NBR [22]

Butadien-akrylonitrilový kaučuk uvedli ke komerčnímu použití poprvé v Německu, roku 1937, pod názvem Buna N. Od té doby byl NBR různě chemicky modifikován, kvůli předcházení stárnutí a zachování jeho vlastností. Nejdůležitější chemicky upravené nitrilové kaučuky jsou karboxylovaný NBR (XNBR) a hydrogenovaný NBR (HNBR), viz obr. 13 [23]. Katalytická hydrogenace NBR se komerčně rozvinula již před pár desítkami let. Hnací silou k tomuto činu byl fakt a zjištění, že HNBR (obr. 13) je více rezistentní vůči chemikáliím, oxidačnímu a tepelnému stárnutí než NBR a hydrogenace NBR způsobuje zvýšení T_g [24]. Tvrdost Shore se pohybuje v rozmezí 40 až 95. Teplotní rozsah použití je -55 až 82 °C [12].



Obr. 13 Schematický vzorec hydrogenovaného NBR [22]

Radikálovou emulzní polymerací jsou monomery emulzifikovány ve vodě a přidaný katalyzátor podněcuje tvorbu radikálů a iniciuje polymeraci. Jako emulzifikátory se používají např. anionty alkalických solí, mastných karboxylových kyselin a sulfátů. Katalyzátor reakce může být ve vodě rozpustný organický peroxid nebo hydroperoxid. Růst polymerního řetězce iniciuje reakce monomeru s radikálem, který je tvořen rozkladem katalyzátoru. Ke konci procesu je polymer koagulován ve vodném roztoku anorganické soli. Gumová drť je následně promývána vodou a několikrát sušena horkým vzduchem. Zpracovatelské vlastnosti NBR jsou ovlivněny hlavně plasticitou materiálu a podílem gelu, což určuje viskozitu. Obsah gelové složky v NBR je obvykle 0 až 80 %, vzrůstající viskozita složek směsi zvyšuje dobu zpracování. Gel obsažený v NBR nebo zesítění NBR má vliv na pevnost v tahu, tažnost i odolnost proti oděru, viz tabulka 3 [23].

Tabulka 3 Vybrané vlastnosti NBR dle obsahu AN ve struktuře [23]

Obsah AN v NBR [%]	Viskozita Mooney ML 1 + 4 [100 °C]	Prodloužení [%]	Pevnost v tahu [MPa]	Modul pružnosti 100 % [MPa]
29	65	460	16,6	7,9
24	55	440	20,0	8,8
31	53	500	24,0	9,8
34	50	520	27,0	10,5
40	50	460	26,0	12,1
45	50	600	23,5	8,2
50,5	75	420	24,5	15,7

Díky své výborné stabilitě vůči olejům a rozpouštědlům, a také díky jejich nízké propustnosti pro plynné látky, je NBR nejčastěji používaná pryž pro výrobu těsnících prvků, o-kroužků, čerpacích hadic a membrán palivových čerpadel v automobilovém a ropném průmyslu nebo jako oleji vzdorné podrážky (složení NBR pro výrobu těsnění viz tabulka 4) [12, 25]. Velmi dobře NBR slouží jako změkčovadlo v plastových výrobcích (např. polyvinylchlorid), ze kterých se vyrábí izolace pro drátky a kabely [26].

Najdeme ho také v mnoha částech pracích praček [6]. Těsnění z NBR je velmi oblíbené díky vynikající odolnosti vůči ropným produktům v širokém teplotním rozmezí. NBR je typický druh hyper-elastického materiálu. Elasticitu a napínání NBR lze popsat jako funkci *hustoty deformační energie* namísto křivky elasticko-plastické odezvy, jako je tomu u jiných pryžových materiálů [27, 28].

Tabulka 4 Složení směsi pro výrobu NBR těsnění [29]

Složka pryže NBR	Množství [%]
Kaučuk (polymer)	39,0
Plniva	35,1
Změkčovadla	19,4
Pomocné zpracovatelské látky	1,2
Činidla prevence stárnutí	1,5
Síťovací činidlo (síra)	0,8
Aktivátor (organický produkt)	0,7
Dispergátor (kyselina stearová)	0,8
Síťovací aktivátor (oxid zinečnatý)	1,5
Celkem směs NBR	**100,0**

Izolační účinek o-kroužku je založen na pružné deformaci jeho průřezu, která nastává při vnějším napětí v přiměřeně navrženém prostoru nebo otvoru, kde je o-kroužek instalován. Kruhový průřez kroužku se napínáním deformuje, stává se elipsou, která uzavírá mezery mezi kontaktními plochami. Celý proces je doprovázen povrchovou kompresí, která je nezbytná k dosažení izolačního účinku. Kompresní faktor se uvádí jako procento, o které se průřez těsnění, o-kroužku, sníží při stlačení. V případě, že o-kroužek těsní uzavřené médium pod tlakem, dodatečný tlak působící na o-kroužek je pro jeho účinnost výhodný a ještě tuto účinnost zvyšuje [29].

2.2.8.1 Stabilita butadien-akrylonitrilového kaučuku

Charakteristickou vlastností vulkanizovaného NBR je stabilita vůči *nasákavosti/botnání* v organických kapalinách a udržení unikátních vlastností po delší dobu ve středně zvýšené teplotě. NBR je stabilní vůči lubrikačním olejům, což je jeho nejdůležitější praktická vlastnost, zatímco SBR a butyl nejsou. Všechny tři uvedené kaučuky jsou stabilní vůči methanolu. Stabilita NBR vůči botnání je závislá na obsahu AN v kaučuku, obsahu plniv a na hustotě zesítění. Vůči botnání ve vysoce polárních sloučeninách, jako jsou estery, ketony nebo aromatické uhlovodíky, je NBR nestabilní, protože sám je polární. Stabilita vůči botnání v pohonných hmotách velmi závisí na aromatickém charakteru kapaliny. Stabilita vůči botnání v PHM se radikálně snižuje, když je aromatická pohonná hmota modifikována alkoholy.

Nitrilové kaučuky vykazují dobrou *odolnost vůči plynům*, ačkoliv propustnost NBR je výrazně nižší než u NR nebo SBR. Propustnost plynům se zvyšuje s rostoucí teplotou a snižuje s přibývajícím obsahem AN vazeb. Vulkanizáty NBR jsou velmi stabilní také vůči pronikání benzínových výparů a freonů.

Díky polárním efektům nitrilových skupin ve struktuře je NBR polovodičem, a proto nemůže být využíván jako *elektrický izolant*. Tento nedostatek však významně snižuje modifikace struktury vodivými sazemi. Modifikace přídavkem fenolické pryskyřice umožňuje NBR použít jako oleji vzdorný elektrický izolant. *Tepelná vodivost* a koeficient tepelné roztažnosti NBR vulkanizátů je téměř shodný s ostatními pryžemi. Rozsah hodnot závisí na vazbě akrylonitrilu a na přidaných příměsích v pryži.

Ve srovnání s NR a BR byl NBR dlouho uznáván stabilnějším vůči *stárnutí účinkem tepla a ozonu*, ale dvojné vazby v hlavním řetězci způsobují vyšší citlivost na teplo, ozon a světlo. Tento nedostatek je řešen mísením NBR s EPDM (jejich srovnání s CR v tabulce 5), která díky svému nasycenému charakteru hlavního řetězce vykazuje výbornou *odolnost vůči ozonu a napadání kyslíkem*. Sloučeniny NBR dokáží absorbovat za dynamických podmínek více energie, než odpovídající sloučeniny přírodních kaučukových směsí. V rámci lepší stability NBR na dynamické namáhání, generují teplo rychleji než NR. *Odolnost oděru* je lepší než u SBR. Při nízkých teplotách vykazuje NBR dobrou stabilitu. *Tepelná stabilita* je obecně u NBR ovlivněna obsahem AN ve struktuře. NBR vykazuje lepší odolnost stárnutí než CR.

Přidáváním bílých plniv do struktury pryže je možno zajistit lepší rezistenci vůči stárnutí katalytickou destrukcí. Problémem NBR při stárnutí je vytěkávání antioxidantů na povrch materiálu. *Odolnost vůči povětrnosti* je špatná, podobně jako u NR nebo SBR, lze ji vylepšit přídavkem PVC, což je ale na úkor ohebnosti za nízkých teplot. NBR vyniká *odolností proti korozi* aminovými inhibitory a kyselou ropou obsahující H_2S na naftových polích. Stejně tak se používá HNBR, který vyniká ještě lepší odolností než NBR [1, 23, 30].

Tabulka 5 Srovnání vybraných vlastností pryží NBR, EPDM a CR [31]

Vlastnost	**NBR**	**EPDM**	**CR**
Hustota	1,0	0,86	1,23
Tvrdost, Shore A	45-100	40-95	40-90
Pevnost v tahu, MPa			
- Sazemi neplněné pryže	velmi nízká	velmi nízká	21
- Sazemi plněné pryže	17	>21	21
Pracovní teplota, °C	20 až 120	50 až 150	40 až 120
Tepelná odolnost	průměrná	vysoká	poměrně vysoká
Odolnost vůči chladu	nízká až průměrná	průměrná	poměrně vysoká
T_g, °C	-20	-45	-45
Odolnost vůči protržení	průměrná	průměrná	vysoká
Obecné stárnutí	průměrné	velmi vysoké	vysoké
Odolnost vůči korozi	průměrná	velmi vysoká	poměrně vysoká až vysoká
Odolnost vůči alifatickým olejům	vysoká	nízká	průměrná až vysoká
Odolnost elektrickému odporu	průměrná	vysoká	průměrná
Vazba na substráty	velmi vysoká	průměrná	velmi vysoká

2.3 Těsnící pryžové prvky

Pryž obecně, je široce používána pro výrobu součástek „v pohybu“, jako jsou např. gumová ložiska, těsnění, automobilové pneumatiky a brzdové špalíky. Pryžová těsnění jsou „kritickou“ komponentou hydraulických a pneumatických systémů, jako jsou písty, ventily, kompresory, těsnění čerpadel a míchadel, protože mají za úkol zabránit úniku plynného nebo tekutého média do okolí a současně mají zabránit znečištění a narušení prostředí strojních zařízení. Během provozu jsou pryžová těsnění vystavena třecím silám a dochází tak k nevyhnutelnému poškození materiálu, vzniku trhlin důsledkem nukleace a růstu nukleí. K rychlému opotřebení těsnění dochází zejména v dynamickém prostředí, kde se těsnění instaluje mezi dva pohybující se povrchy. Z tohoto důvodu by měla mít pryžová těsnění vynikající mechanické, chemické i fyzikální vlastnosti. Velký důraz na bezvadné vlastnosti těsnění je kladený např. pro nádoby na radioaktivní odpad, kde by měla být životnost těsnění několik desítek let, protože výměna těsnění není zcela jednoduchá a degradované těsnění (ztráta pružnosti) vede k úniku látek uvnitř [28, 32, 33]. Je zřejmé, že životnost pryžového těsnění velmi často určuje životnost zařízení a přístrojů. Je důležité vědět, že životnost pryžových těsnění zajišťuje stabilní a bezpečný provoz přístrojů [34].

Jedním z nejvíce užívaných těsnících materiálů jsou *o-kroužky*, které jsou často používány jako těsnění při mechanickém namáhání [27, 28]. Díky své jednoduché konstrukci a vynikající těsnící vlastnosti se o-kroužky používají v průmyslu ropy a zemního plynu. V posledních desetiletích, s vývojem kyselých plynů a prohlubování vrtů, dochází k rychlejšímu stárnutí pryže, protože je vystavena vysokým teplotám i tlakům, kyselým médiím jako sirovodík, oxid uhličitý, vodní pára či kyseliny. Urychlené stárnutí pryží a selhání funkčnosti těsnění ohrožuje procesy probíhající v přístrojích, kde jsou pryžová těsnění použita.

V posledních letech (informace z roku 2016) se většina studií týkajících se těsnících prvků zaměřuje na těsnící a třecí charakteristiky mechanických těsnění s posuvnou povrchovou strukturou, na těsnící materiály z koncových ploch, na teplotní pole těsnících o-kroužků a na spojené analýzy kapaliny-teploty nebo analýzy teploty-napětí [32]. Dělení pryžových těsnění je uvedeno na obr. 14.

Obr. 14 Rozdělení druhů pryžových těsnění dle oblasti použití [35]

Mezi nejpoužívanější pryže pro výrobu těsnících prvků patří následující materiály, které jsou uvedeny včetně zaměření a oblasti použití.

EPDM: izolace vodních nádrží, různá těsnění pro radiátory a topení v automobilových aplikacích.

Akrylátové kaučuky (ACM): hlavní aplikační oblastí jsou těsnění pro automobilové motory, protože díky polární akrylátové skupině mají vynikající odolnost proti ropným olejům a palivům a to i za zvýšených teplot, při použití v horkém vzduchu mají lepší odolnost než NBR.

Ethylen-akrylátové kaučuky (AEM): těsnění v automobilech při použití s motorovým olejem a dalšími kapalinami pro vynikající odolnost vůči zvýšené teplotě a olejům a použitelnosti v horkých alifatických uhlovodících, hlavně v automobilech - v motorovém oleji velmi málo botnají.

QR: různá těsnění, o-kroužky na ropných polích. *Fluorosilikony* síťované pomocí peroxidů mají dobrou odolnost vůči kapalinám a vynikající chování za nízkých teplot.

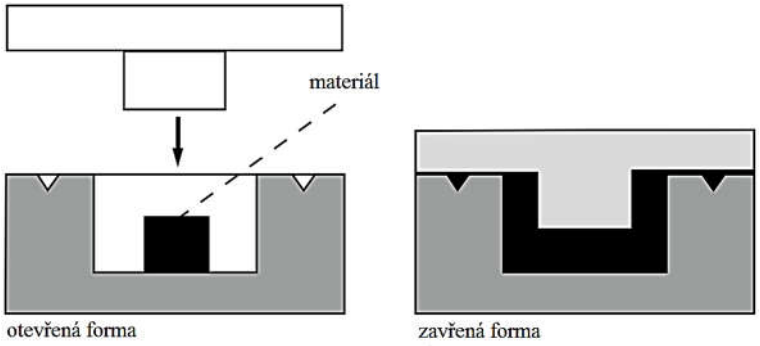
Fluorokaučuky (FKM): oleji vzdorné těsnění pro automobily vyrobené z kopolymeru tetrafluorethylenu a propylenu, odolnost proti kapalinám roste s rostoucí koncentrací fluoru.

Polyuretanové kaučuky: různé válečky, těsnění, o-kroužky, které vynikají odolností vůči olejům a rozpouštědlům, ovšem pouze do teploty 100 °C – pak se jejich vlastnosti značně zhoršují [1].

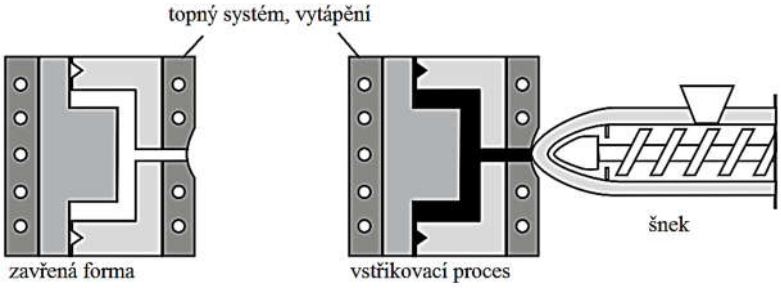
NBR: různá těsnění a o-kroužky v automobilovém průmyslu pro palivové systémy.

2.3.1 Výroba o-kroužků

Obecně se těsnící prvky, konkrétně o-kroužky, dají vyrobit dvěma způsoby. Prvním z nich je lisování pod tlakem a druhým způsobem výroby je injekční vstřikování. V procesu *lisování pod tlakem* je materiál manuálně vložen do formy a rozlisován horní přítlačnou částí formy (obr. 15). Proces lisování je časově velmi náročný, a proto je vhodný spíše pro výrobu menšího množství těsnění větších rozměrů. Při *injekčním vstřikování* je materiál automaticky vstřikován dávkovačem do nástroje, který obsahuje několik dutin pro těsnění, o-kroužky (obr. 16). Druhý způsob výroby těsnění je vhodný pro velké množství menších výrobků [29].



Obr. 15 Schéma lisování o-kroužků pod tlakem [29]



Obr. 16 Schéma injekčního vstřikování o-kroužků [29]

2.4 Stárnutí těsnících prvků z butadien-akrylonitrilového kaučuku

Stárnutí pryží je kombinovaný proces mezi pryžovým materiálem a různými faktory prostředí, jako je např. tlak, teplota okolí, vlhkost, ultrafialové záření, kyslík, ozon, mechanické namáhání, atd. (tabulka 6). Pod T_g ztrácejí kaučuky svoji pružnost a mechanickou odolnost vůči namáhání. Tento proces je vratný. Horní limitní teplotu užití určují působící média. Trvale vyšší teplota, než je pro použití kaučuku určená, vede ke zničení materiálu a změna je nevratná. U NBR o-kroužků byly kromě mechanických vlivů, teploty a vlhkosti studovány také vlivy jako jsou typ plniva, tvar a rozměry o-kroužků, obsah sazí v materiálu a různé typy životního prostředí. Vliv ultrafialového záření a různých typů životního prostředí nejsou pro NBR těsnění kritické, protože se používají uvnitř přístrojů [34]. Plynné médium může po průniku do pryže interagovat s molekulami sítí nebo ji jen roztahovat a způsobit tak změnu vlastností, jako je pevnost v tahu, v tvrdosti a interakce může vést až k lomu materiálu [36]. Vliv přítomnosti plniva (sazí) v NBR byl testován pro účely použití v prostředí plynného vodíku pod tlakem 10 MPa. Neplněný materiál byl plynem degradován mnohem závažněji, z čehož vyplývá velký význam plniv při výrobě těsnění [32].

Stárnutí, všeobecně, způsobují procesy fyzikální a chemické. *Fyzikální procesy* vedou hlavně ke změně objemu pryžového výrobku (botnání nebo smršťování) v nějakém médiu. Pryž je schopna médium nasát, botnat, a tím se mění její fyzikální vlastnosti. Může dojít ke snadnějšímu přetržení pro sníženou mechanickou odolnost. Ke smrštění pryže může vést např. vymytí nebo vytěkání směsi složek, třeba změkčovadla, z média (minerální olej). Mezi *chemické procesy*, způsobující stárnutí pryžového těsnění, patří štěpení polymerního řetězce pryže po styku s médiem, které vede k celkové destrukci materiálu. Díky štěpení řetězců se materiál stává tvrdým a křehkým a ztrácí své elastické vlastnosti [29].

Faktory prostředí ovlivňují mechanické vlastnosti a tvrdost, takže měření těchto vlastností slouží k posouzení procesu stárnutí a tím stanovení doby pro bezpečné používání o-kroužků. U pryžových materiálů se ale nejdříve hodnotí *změna objemu* (i-iii) a *změna povrchu materiálu* (iv-vi) a to jako důsledek (i) oxidačního stárnutí, (ii) urychleného oxidačního stárnutí a (iii) tepelného stárnutí bez přítomnosti kyslíku a (iv) únavy materiálu, (v) vzniku puklin a (vi) změny lesku povrchu [1].

Tabulka 6 Faktory ovlivňující stárnutí pryží [37]

Faktor stárnutí	Typ stárnutí.
Teplota	Termo-oxidační, migrace aditiv.
UV záření	Foto-oxidace.
Ionizující záření	Radio-oxidace, síťování.
Vlhkost	Hydrolýza.
Kapaliny, plyny	Chemická degradace, botnání.
Mechanické zatížení	Únava, tečení, relaxace napětí, komprese.

2.4.1 Oxidační stárnutí

Díky přítomnosti nenasycených dvojných vazeb v monomerních jednotkách butadienu se NBR stává v důsledku termických oxidačních procesů tvrdým a křehkým a materiál často praská. Praskliny vznikají v důsledku převládajících oxidačních a síťovacích reakcí. Atomy uhlíku sousedící s dvojnými vazbami jsou snadněji atakovány díky přesunu elektronů, čímž tvoří radikály, které následně iniciují termální oxidaci a síťování v průběhu stárnutí. Proces oxidačního stárnutí urychluje zvýšená teplota.

Zhao, J. a spol. testovali oxidační stárnutí vulkanizovaného NBR (plněný sazemi, vulkanizáty, silanem, plastifikátory a antioxidanty) v peci s nucenou cirkulací při teplotách 60, 80, 100 a 125 °C. Vzorky (předem nasekány na tvary „dogbone“) byly v peci vertikálně pověšeny a nataženy v ohybu, aby byly vzduchem exponovány ze všech stran. Zkouška byla zaměřena na tahové napětí a měření návratnosti a zotavení z ohybu. Doba testování byla dlouhá, od 48 do 1000 h. Modul pružnosti testovaných vzorků narůstal s časem stárnutí. Při teplotě 125 °C narostl modul pružnosti dramaticky, zejména po 500 h expozice, čímž se prokázal rapidní nárůst síťování materiálu a výraznější účinky vyšší teploty. Pryž ztratila téměř 75 % ze své schopnosti vrátit se do původního stavu - po 1000 h již nebyl pozorován téměř žádný návrat z ohybu materiálu do původního stavu.

Hustota zesítění rostla konstantně při teplotách 60 a 80 °C. Při teplotě 100 °C bylo dosaženo maxima síťování již po 500 h a následně se hustota již pomalu snižovala. U teploty 125 °C byl růst hustoty rychlý a maxima dosáhl po 168 h, poté již hustota klesala. Analýza dokazuje následující procesy:

- Síťování, oxidace, štěpení řetězců indukované oxidací.
- Snižování hustoty prokazuje proces štěpení řetězců.
- Úbytek parafinů a antioxidantů urychlující stárnutí.
- Síťování nejvíce přispívá ke zhoršení elasticity. [38].

Budrugeac P. a spol. testovali oxidační stárnutí NBR při teplotách 80, 90 a 105 °C v peci s nucenou cirkulací. Analýza ukázala, že při postupném procesu nastávají následující procesy:

- Ztráta změkčovadel a dalších přísad.
- Interakce s O_2 vedoucí k tvorbě pevných produktů (pravděpodobně hydroperoxidy).
- Rozklad pevných produktů nebo jejich interakce s O_2 vedoucí k tvorbě těkavých látek.
- Exponenciální pokles poměrného prodloužení při přetržení v čase [39].

Oxidační indukční čas (OIT) je široce využívaný parametr pro oxidační stabilitu pryží, jedlých olejů a maziv a je definován jako čas potřebný k počátku oxidace zkušebního vzorku, který je vystaven

oxidačnímu působení plynu za zvýšené teploty. OIT se obvykle používá jako nástroj kontroly kvality materiálů nebo k zařazení účinnosti různých inhibitorů oxidace přidávaných do uhlovodíků. Analytická přesnost stanovení OIT i jeho průměrné hodnoty jsou závislé na velké počtu experimentálních parametrů, jako jsou zkušební teplota, hmotnost vzorku a jeho povrchová plocha, průtok profukovaného plynu nebo katalytické příměsi a nečistoty [40].

2.4.2 Tepelné stárnutí

Za absence silného oxidačního činidla nebo oxidačního katalyzátoru, jako je např. měď, se stává hlavní příčinou degradace, a zkrácení doby životnosti pryžových těsnění, tepelné namáhání. Tepelné stárnutí gumových těsnění obvykle probíhá dvěma významnými jevy. Prvním jevem je *pokles koncentrace plastifikátorů* v důsledku jeho odpařování nebo vytěkávání ven z materiálu. Druhým jevem tepelného stárnutí je *zvyšování nebo snižování hustoty zesítění* díky štěpení molekulových vazeb a opětovnému spojování řetězců [34].

Vlivem zvýšené teploty bez přítomnosti kyslíku, probíhá tepelné stárnutí materiálu např. ve vodní páře nebo v oleji. Mezi chemické reakce, které v materiálu probíhají, patří termické odbourávání struktury sítě a hydrolýza vazeb, které jsou citlivé na vodu, čímž dochází k měknutí materiálu a to v důsledku rychlého štěpení vazeb (-C-N-), pokračující síťování způsobuje tvrdnutí. Při tepelném stárnutí probíhají chemické reakce, při kterých dochází ke změnám pozic uzlů sítě bez toho, aniž by se měnil jejich počet. Ačkoliv jsou saze dobrým posilujícím plnivem, mají negativní efekt na termální stabilitu NBR [38].

2.4.3 Stárnutí v agresivních médiích

Kapaliny a plyny způsobují *botnání* vulkanizátů, poškození struktury a ovlivňují pevnost. Segmenty kaučukových molekul jsou vysoce pohyblivé, a proto nízkomolekulární látky (kapaliny, plyny) snadno pronikají do struktury kaučuků a ty následkem průniku do matrice botnají. Jde často o fyzikální jev, závislý na polaritě kapaliny i pryže, a po odstranění příčiny botnání a vysušení pryže, je často možný návrat k původním vlastnostem [1].

Zhu Lei a spol. hodnotili NBR pryže pro jejich stabilitu vlastností v různých palivech a olejích (motorová nafta, použitý olej na vaření, palmový olej, sójový olej a pět esterů mastných kyselin). Testování pro všechna média se prováděla při laboratorní teplotě (25 ºC) po dobu 168 h. Před hodnocením výsledných vlastností, po testu botnání, byly vzorky osušeny. Zjišťovány byly změny v hmotnosti, objemu, tvrdosti, pevnosti v tahu, protažení materiálu a síla potřebná k roztržení. Změna hmotnosti, stejně jako saturace médii, byla mnohem znatelnější u esterů nenasycených mastných kyselin než u nenasycených paliv. Estery způsobily zvýšení hmotnosti NBR až o 32 %. V bionaftě má NBR tendenci botnat nebo degradovat. Polární část bionafty (přítomná v esterech) interaguje s polární částí NBR prostřednictvím interakcí dipól-dipól a to způsobuje botnání. Tato dipólová interakce je silnější v bionaftě, oproti motorové naftě, právě díky vyšší polaritě esterů mastných kyselin. NBR ponořená do bionafty (polárnější médium) má na svém povrchu více jamek a nerovností, ale méně prasklin než NBR ponořená do motorové nafty. Ponoření NBR materiálu v bionaftě dává také vzniku nových funkčních vazeb na dvojných vazbách (-C=C-) v důsledku reakcí mezi bionaftou a methylenovými (-CH) nebo vinylovými (=CH) skupinami v akrylonitrilové časti NBR. Uvedené strukturální změny mohou probíhat současně na více aktivních místech a vedou ke zhoršení mechanických vlastností [41].

Škodlivé působení bionafty na pryžové o-kroužky, hadice a těsnění v palivovém systému automobilů, způsobuje vážné přetrvávající problémy s ucpáváním palivového filtru, s únikem paliva nebo působí poruchy palivového čerpadla. Po delší době skladování ve vysokých teplotách se bionafta, vyrobená transesterifikací rostlinných olejů na methylestery mastných kyselin, snadno oxiduje na allylové hydroperoxidy, které jsou nestálé a rozkládají se na korozivní sloučeniny jako aldehydy, ketony, alkoholy a karboxylové kyseliny. Absorpce methylesterů mastných kyselin a jejich oxidačních produktů způsobuje zhoršení kvality pryží vylučováním příměsí, jako jsou změkčovadla a stabilizátory, ven z materiálu, čímž je podporována oxidace [42].

2.4.4 Stárnutí působením vodíku

Od vodíku se v budoucnu očekává, že bude nosičem energie, který by pomohl vyřešit současný problém s nedostatkem energie a klimatickými změnami. Pro praktické aplikace je potřeba plynný vodík pod vysokým tlakem a s vysokou hustotou energie. Pryžové o-kroužky, a další pryžová těsnění, mohou být vystaveny vysokému tlaku a dekompresním cyklům s plynným vodíkem až do 90 MPa. Pryže, po působení vysokotlakému vodíku, zvětšují svůj objem v důsledku jeho rozpouštění, po eliminaci vodíku svůj objem pryže zmenšují. Na pryžovém o-kroužku, vystaveném působení vodíku o tlaku 100 MPa, vznikají vybouleniny a trhliny, zatímco je o-kroužek stlačován vůči jeho hraně nebo tehdy, když zvětšuje svůj objem právě rozpouštěním vodíku v pryži. V důsledku těchto změn je důležité, za účelem porozumění degradace, vyhodnotit chemické proměny v materiálu, které mají vliv na mechanické vlastnosti. Zejména jde o modul pružnosti, který je hlavním faktorem, který ovlivňuje těsnící vlastnosti o-kroužků.

Bylo zjištěno, že po jediné expozici NBR o-kroužku tlakem vodíku 100 MPa nebyla chemická struktura změněna. Měření zhoršení materiálu po cyklické expozici zatím není dostatečně zmapováno. Má se ale za to, že změnu struktury vyvolává hlavně opakovaná objemová expanze v důsledku rozpouštění a vylučování plynného vodíku v pryži. Skupinou Fujiwary H. a spol. bylo prokázáno, že během 20 min po dekompresi vzorků tlakem vodíku 90 MPa při teplotě 30 ºC byl objem NBR zvýšen cca o 70 až 90 %. Do původní velikosti se vzorky vrátily během 20 h. Struktura NBR se změnila u vzorků plněných silikou (zhoršení modulu pružnosti). Známým faktem je, že mez pevnosti zcela hydrogenovaného HNBR je 12 krát vyšší než u NBR, také pružnost HNBR je vyšší než u NBR [43].

2.4.5 Ozonové stárnutí

Již nízká koncentrace ozonu v atmosféře může mít silný vliv na stárnutí pryžových materiálů, což vede k výraznému stárnutí a destrukci chemické struktury vulkanizované pryže. Materiál může být poškozen i v průběhu skladování ještě před jeho použitím. Hlavní produkty ozonizace NBR jsou aldehydické a ozonidové skupiny. Přítomnost těchto skupin v NBR je možno zjistit pomocí protonové nukleární magnetické rezonance (NMR) nebo pomocí infračervené spektroskopie (FTIR). Ozonizace NBR snižuje molekulární hmotnost pryže. Pokud je NBR pryž vystavena ozonové atmosféře, dochází k formování značného množství nízkomolekulárních látek. Rozměr makromolekul hraje při degradačním procesu velmi důležitou roli, pokud k reakci dochází v roztoku. Čím jsou makromolekuly větší, tím větší je podíl dvojných vazeb vystavených působení ozonu. Reakce ozonu s nitrilovou vazbou je velmi pomalá, a proto je téměř nemožné získat produkty této reakce [23, 44].

Nakagawa a kol. v roce 1992 zkoumali účinky hydrogenačního procesu na odolnost HNBR proti ozonu. Při výzkumných studiích zjistili, že stupeň hydrogenace má na odolnost proti ozonu pozitivní vliv. Xing a kol. studovali odolnost materiálu vyrobeného ze směsi NBR a HNBR vůči působení ozonu a závěr zkoušky byl, že odolnost ozonu zvyšuje obsah HNBR obsažený ve směsi pryže [44].

2.4.6 Stárnutí plynným oxidem uhličitým

Účinek oxidu uhličitého (CO_2) na botnání a tribologické vlastnosti ve vodě jsou stále neznámé, i když chování pryží ve vodě již bylo zkoumáno. Skupina Xiaoren, L. a kol. provedla výzkum působení plynného CO_2 ve vodě na NBR a pro experiment využila tři různé vzorky NBR s obsahem akrylonitrilu 18 %, 26 % a 41 % hm. Tvrdost vulkanizovaných vzorků byla cca 75 Shore A. Během pokusu byl vzorek NBR uložen v deionizované vodě s konstantním proudem plynu (od 0 po 80 ml/min) při laboratorní teplotě i tlaku. Po určité době trvání experimentu byly vzorky vysušeny na vzduchu a měřila se jejich tvrdost a změna hmotnosti.

Nasákavost pryže v kapalině se současným působením plynu je vyšší, než nasákavost pouze v kapalině. Bublinky plynu přiváděného do kapaliny vedou ke snížení hustoty zesítění kaučuku a ve vzorcích způsobují vznik otoků s velkým množstvím trhlin. Pryž s hustější sítí, tedy NBR s vyšším obsahem akrylonitrilu (více intermolekulárních vazeb), botná a je poškozována méně. Na použitých testovaných materiálech byly povrchy vzorků poškozeny velkým množstvím trhlin. Morfologie povrchů testovaných vzorků NBR přímo ukázala, že plyn ve vodě ničil síť pryže a svým působením tvořil povrchové vady. Závěrem provedeného experimentu je poučení, že pokud je pryž používána jako třecí těsnění, průnik kapaliny nebo plynu do její molekulární sítě je snadná a zvyšuje její hmotnost a objem [36].

2.4.7 Stárnutí působením radiace

Informace o životnosti pryžových materiálů, které jsou vystaveny ionizujícímu záření, je důležitý aspekt pro použití pryží do hydrauliky strojů nebo u elektrických kabelů. Vysokou radiací jsou významně měněny mechanické vlastnosti pryží důsledkem zesítění nebo degradace polymerního řetězce. Vlastnosti jako pevnost v tahu, tvrdost, modul pružnosti nebo prodloužení při přetržení se vlivem důsledku štěpení řetězce snižují, zatímco síťování má vliv opačný.

Závažný problém stárnutí pryží působí převážně gama-záření, které se běžně používá při sterilizaci. Gordana M. a kol. měřili dopad gama-záření na pryžovou směs NBR/chlorosulfonátový polyethylen (CSM) obsahující jako plnivo saze a siliku. Ozařování dávkou nižší než 200 kGy způsobuje v makromolekulární struktuře pryže pouze malé změny. Ozařování dávkou 200 a 400 kGy již způsobilo závažnou chemickou modifikaci struktury. Jako produkt ozařování byl potvrzen vznik různé směsi alkoholů, etherů, anhydridů, esterů a karboxylových kyselin. Na základě infračerveného spektra se předpokládá tvorba kratších polyenových řetězců a aromatických kruhů. Po ozařování byla potvrzena snížená tepelná stabilita materiálu [45].

2.5 Vybrané metody charakterizace těsnících pryžových prvků

V posledních letech se testování degradace pryžových o-kroužků zaměřuje převážně na těsnící a třecí charakteristiky těsnících prvků, které jsou v pohyblivém styku s materiály, na materiály čelních ploch, na teplotní rozsahy těsnících o-kroužků a vliv teplotního namáhání na mechanické vlastnosti a namáhání v kapalině při zvýšené teplotě [28].

Stárnutí NBR je zdlouhavý a složitý proces, jehož výsledkem je kombinované působení vnitřních i vnějších faktorů. Rychlou informaci o vznikající degradaci sítě nám umožňuje test urychleného stárnutí. Výzkum prováděný Schochem naznačil, že nejblíže přirozeným podmínkám stárnutí se blíží jeho urychlení v peci/sušárně za zvýšené teploty s nucenou cirkulací vzduchu. Zkouška má pro zjištění vlastností pryže při jejím urychleném stárnutí dominantní postavení.

Vliv urychleného stárnutí na strukturu a vlastnosti těsnících pryžových prvků se prokazuje měřením příslušných parametrů před a po testu stárnutí. Významný je test botnání, změna struktury se s výhodou prokazuje metodou infračervené spektroskopie (FTIR) a diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC), změnu teplotní stability je možné prokázat termogravimetrickou analýzou (TGA) a z mechanických vlastností se měří především namáhání v tahové oblasti a tvrdost [1, 44].

2.5.1 Stanovení účinku kapalných chemikálií při ponoření

Princip testů botnání pryží v kapalinách je založen na kompletním ponoření testovaného materiálu v kapalině při dané teplotě a času. Vlastnosti testovaného materiálu jsou popsány před testem, po vytáhnutí z kapaliny, a také po vysušení (pokud je materiál použitelný). Při zkoušce se hodnotí změny v hmotnosti, ihned po vyjmutí z kapaliny, stejně jako po vysušení. Hodnotí se změny fyzikálních vlastností, mechanické, optické, termální a množství absorbované kapaliny v pryži. Preferované teploty experimentů, dle normy ČSN ISO 175 (640242) z roku 2011, jsou ±23 ºC a ±70 ºC. Ve výzkumných praxích, pro zhodnocení charakterizace materiálu ze zvýšených teplot v kapalinách, se často používají teploty od 90 ºC, obvyklé jsou teploty nad 100 ºC, horní hranice bývá 120 ºC. Vhodná doba pro test botnání je 24 h (krátký test), 1 týden (standardní test) a 16 týdnů (dlouhodobé testování) [46].

2.5.2 Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie patří mezi optické metody a slouží k identifikaci a strukturní charakterizaci organických sloučenin, protože poskytuje informaci o složení vzorku. Slouží k měření vzorků pevných, kapalných i plynných. Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) pracuje na principu interference spektra při průchodu svazku záření vzorkem. Technika spočívá v pohlcení infračerveného záření o určité vlnové délce analyzovaným materiálem, v němž dochází ke změně rotačně vibračních energetických stavů. Projevují se pouze takové vibrační přechody, při kterých dochází ke změně dipólového momentu. Největší význam pro určování chemické struktury analyzovaných materiálů má střední infračervená spektroskopie s rozsahem vlnočtů 4000 až 200 cm^{-1}. Absorpční pásy v rozsahu 4000 až 1500 cm^{-1} patří valenčním vibracím a pásy od 1500 do 400 cm^{-1} deformačním vibracím (oblast otisku palce).

Lepší kvalitu spektra a snížení času měření umožňuje infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací zeslabeného úplného odrazu (ATR-FTIR). Tato metoda pracuje na principu jednoho nebo vícenásobného úplného odrazu paprsku na fázovém rozhraní měřeného vzorku a měřícího krystalu. Umožňuje měření pevných a kapalných vzorků. Výstupem měření je infračervené spektrum, závislost

absorbance/transmitance záření na vlnočtu. Spektrum je složeno ze souboru pásů, které přísluší jednotlivým funkčním skupinám analyzovaného vzorku [47].

2.5.3 Diferenční kompenzační kalorimetrie

Diferenční kompenzační kalorimetrie patří mezi termo-analytické metody, kdy je měřena změna tepelné energie na základě rozdílů příkonu potřebných pro ohřev vzorku a reference (prázdný nosič) v závislosti na času nebo teplotě. Měření pevných vzorků probíhá v inertní atmosféře a konstantní rychlosti ohřevu či chlazení. Výstupem z měření je závislost tepelného toku na času nebo teplotě. Tvar kalorimetrické křivky ukazuje typ fázové přeměny, kterou je nejčastěji vypařování, tání, krystalizace nebo skelný přechod.

Měření může ovlivňovat příprava vzorku a/nebo jeho hmotnost, rychlost ohřevu a chlazení, typ a rychlost průtoku plynu, teplotní rozsah měření, referenční materiál či kalibrace přístroje. Rostoucí rychlost ohřevu posunuje charakteristické teploty k vyšším hodnotám a zvýrazňuje intenzitu přechodů, nízká rychlost ohřevu může způsobit studenou krystalizaci.

Při experimentálních činnostech se používají vždy dva ohřevy analyzovaného materiálu. Prvním ohřevem se projeví a nenávratně zruší termická i mechanická historie vzorku, druhým ohřevem určujeme charakteristické vlastnosti materiálu. DSC metoda umožňuje stanovení teploty tání (T_m), krystalizace (T_c) a skelného přechodu (T_g), stanovení měrné tepelné kapacity materiálu (C_p), stupně krystalinity, podmínek tvrzení, OIT a tepelnou historii vzorku včetně degradace [47].

2.5.4 Termogravimetrická analýza

Termogravimetrická analýza (TGA) je metoda k určení termické stability materiálu a stanovení frakcí těkavých a plynných podílů na základě úbytku hmotnosti vzorku při jeho ohřevu. Úbytek hmotnosti se sleduje v závislosti na času nebo teplotě. Změnu hmotnosti měřeného vzorku způsobuje rozkladný proces materiálu, chemické reakce, sublimace nebo vypařování materiálu. Měření probíhá v atmosféře inertní (dusíkové) nebo oxidační (kyslíkové) v termováhách. Výstupem z měření je křivka závislosti změny hmotnosti na času nebo teplotě. Měření může být ovlivněno přípravou vzorku, jeho hmotností, rychlostí ohřevu, měřící atmosférou a rychlostí průtoku plynu, tvarem a materiálem pánvičky nebo typem termováh.

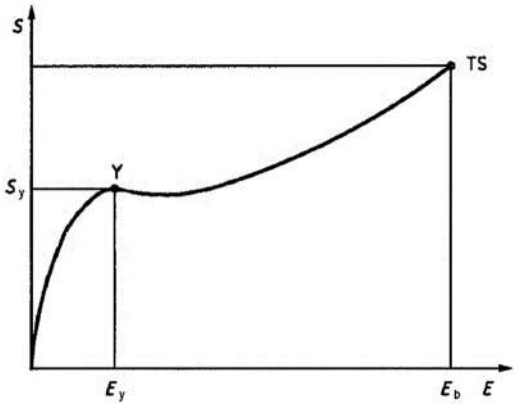
V oblasti polymerních materiálů se TGA využívá pro stanovení rozkladných procesů, stanovení obsahu plniva (saze, silika, vápenec, atd.), ke studiu rychlosti rozkladných procesů i ke kvantifikaci složení. Pro stanovení např. sazí v pryžích je potřeba použít oxidační atmosféru, neboť v inertní atmosféře se saze nerozkládají. Při stanovení obsahu plniv se rovněž nesmí zapomenout na možný obsah pyrolytického uhlíku, který se rovněž rozkládá pouze v oxidační atmosféře [47].

2.5.5 Stanovení tahových vlastností

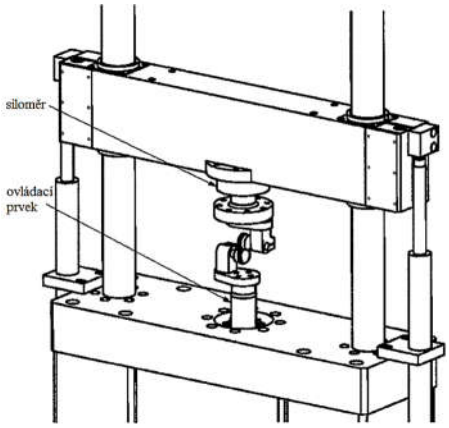
Tahová zkouška slouží ke zjištění pevnosti v tahu, tažnosti, napětí při daném prodloužení, prodloužení při daném napětí, meze kluzu a poměrného prodloužení na mezi kluzu. Při zkoušce jsou pryžová tělesa (v našem případě o-kroužky) na zkušebním stroji vhodně upnuta v čelistech nebo jiných geometriích. Výsledky měření se mohou u jednotlivých vzorků měnit v souvislosti s různým rozložením napětí na příčném průřezu o-kroužku. Hlavními parametry zkoušky pro o-kroužky jsou pevnost v tahu (TS), tažnost (E_b) a poměrné prodloužení (E_y) při daném napětí (E) a napětí při daním prodloužení (obr. 17).

Z takové křivky vyčteme navíc tahové napětí (*S*) a mez kluzu (*Y*). Hodnota tahového napětí pryže je při malých deformacích úměrná počtu příčných vazeb vzniklých mezi molekulami pryže.

Zkušební zařízení pro tahovou zkoušku o-kroužků znázorňuje obr. 18. Pro zkoušku je důležité použít minimálně 3 zkušební tělesa. O-kroužky se umístí na kladky a průběžně se zaznamenává vzdálenost mezi kladkami a zvyšování napětí. Běžně se měření provádí za laboratorní teploty a po celou dobu zkoušky musí být stejná [48].



Obr. 17 Tahová křivka [48]

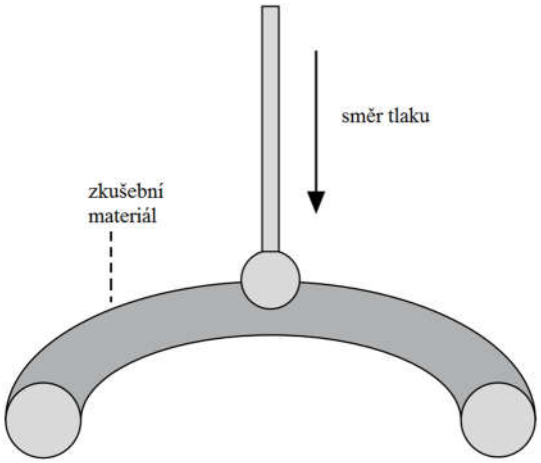


Obr. 18 Schéma testovací geometrie pro tahovou zkoušku o-kroužků [48]

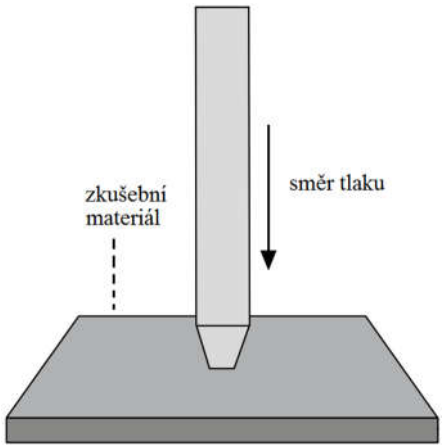
2.5.6 Stanovení tvrdosti

Dle Mezinárodní organizace pro normalizaci (ISO) existují pro elastomery dva typy testů pro stanovení tvrdosti. Jeden využívá sférického vtlačovacího tělíska a druhý zkráceného válce (*test tvrdosti Shore* – obr. 19) [49]. Tvrdost pryží je možné měřit také kapesním tvrdoměrem (*IRHD*, International rubber hardness degree – obr. 20). Odezva závisí na viskoelastických vlastnostech pryže, modulu pružnosti, tloušťce tělesa, použitém tlaku, atd.

Tvrdost Shore se dělí na skupiny dle tvrdosti pryží. Typ Shore A značí pryže s běžnou tvrdostí (20 až 90 Shore A), typ D tvrdé pryže, typ AO pryže s malou tvrdostí a lehčené pryže, typ AM značí tenká tělesa s běžnou tvrdostí [50].



Obr. 19 Schéma měření tvrdosti Shore A [29]



Obr. 20 Schéma měření tvrdosti IRDH [29]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Materiál

V experimentu byly použity tři druhy nového NBR pryžového těsnění, o-kroužek (obr. 21) a dva druhy západek (dále bolty 404 na obr. 22 a bolty 527 na obr. 23), dodaných po 50 ks od společnosti IMI Precision Engineering, Modřice (IMI Norgren). Vzorky NBR těsnění byly dodány uzavřené v plastových sáčcích a stejně byly uchovávány po celou dobu měření. Všechny vzorky byly černé barvy s hladkým lesklým povrchem bez viditelných vad. Základní informace o vzorcích jsou uvedené v tabulce 7. Hodnoty hmotnosti a rozměrů byly průměrovány z deseti náhodně vybraných kusů. Vzorky byly řádně zváženy na analytických vahách, změřeny na milimetrovém papíru a důkladně prohlédnuty kvůli stavu povrchu na případné nerovnosti či vady.

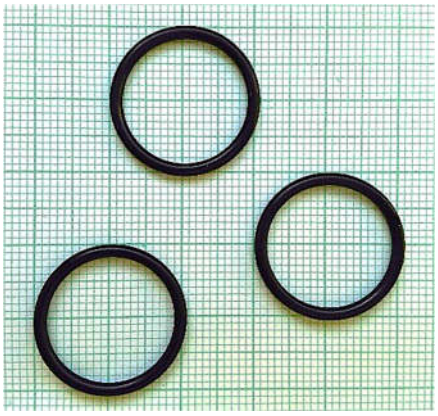
Tabulka 7 Vlastnosti použitých vzorků

Popis vzorku	O-kroužek	Bolt 404	Bolt 527
Průměrná hmotnost [mg]	187,6 ± 2	173,2 ± 2,8	102,3 ± 0,4
Tvrdost [Shore A]	70	80	80
Průměr [mm]	20,5-21,0	7,9-8,0	6,0
Tloušťka [mm]	1,8-2,0	3,0± 0,1	3,0 ± 0,1

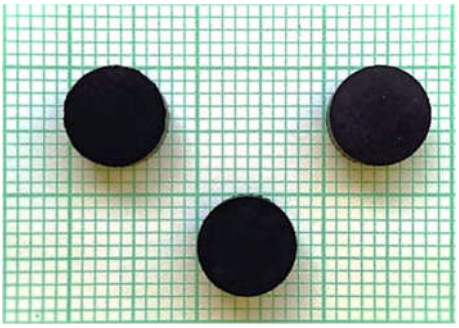
Společnost IMI Norgren navrhuje technická řešení a nabízí široký sortiment v oblasti průmyslových odvětví, jako jsou např. výrobky pro řízení pneumatiky a hydrauliky – pneumatické pohony, zařízení pro přípravu a vedení vzduchu, vysoce těsná pneumatická šroubení s minimálními úniky a pneumatické i hydraulické regulační ventily pro řadu aplikací. Firma na svých webových stránkách mimo jiné doporučuje kapaliny, které smějí být bezpečně používány v jejich zařízení.

Nové vzorky, vždy po dvou kusech, byly pro základní charakterizaci změřeny metodou TGA, FTIR, DSC a na tah, stejně tak jako vzorky exponované termo-oxidačně a vybraným kapalinám pro zjištění změny vlastností. Jednotlivé vzorky (o-kroužek, bolt 404, bolt 527) byly pro termo-oxidační měření rozkrájeny žiletkou na čtvrtiny a umístěny ve skleněných miskách v sušárnách (výrobce ECOCELL, BMT, Brněnská medicínská technika a.s.) při teplotě 75 °C a 105 °C, kde bylo navíc přidáno 18 ks o-kroužků v celku pro zkoušku tahem. Tloušťka o-kroužků pro tahové vlastnosti vyhodnocená měřením jejich poloměrů (10 ks) na optickém polarizačním mikroskopu BX50, Olympus byl 1,77 ± 0,01 mm. Vnitřní průměr o-kroužků vyhodnocený na milimetrovém papíru byl 17,5 ± 0,5 mm.

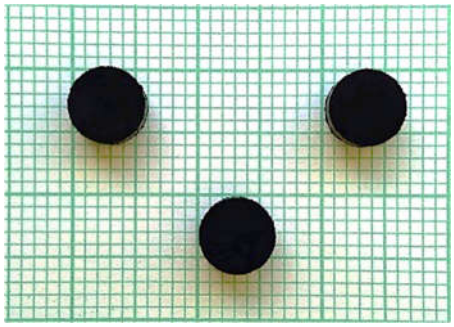
Testování oxidační stability vzorků na TGA, FTIR a DSC bylo uskutečňováno vždy bezprostředně po skončení zahřívání v sušárně. Se vzorky se manipulovalo vždy pomocí pinzety, aby nedošlo ke znečištění a ovlivnění výsledků. Příprava vzorků pro stanovení účinku kapalin zahrnovala zvážení každého kusu těsnění na analytických vahách (výrobce Kern a Sartorius, Sartalex, spol. s r.o.) a změření velikosti na milimetrovém papíru, metoda měření byla vybrána díky zachování původním tvaru těsnění při měření, oproti měření, např. šuplerou, kdy dochází k deformaci materiálu. Vzorky byly v kapalině exponovány v alkoholem vymytých skleněných miskách. Po měření byly vždy v co nejkratším časovém intervalu vráceny zpět do sušárny, aby zbytečně nedocházelo k jejich chladnutí na vzduchu. Vzorky, pokud po provedených měřeních zbyly, byly uchovány v popsaných plastových sáčcích.



Obr. 21 Snímek o-kroužků použitých pro měření



Obr. 22 Snímek boltů 404 použitých pro měření



Obr. 23 Snímek boltů 527 použitých pro měření

Hmotnosti nových vzorků, použitých pro DSC měření, měly hmotnost: o-kroužek 15,7 ± 0,8 mg, bolt 404 16,4 ± 1,1 mg a bolt 527 15,4 ± 2,5 mg. Hmotnosti vzorků po termo-oxidačním stárnutí (75 °C) byly: o-kroužek 14 ± 2,4 mg, bolt 404 14 ± 3 mg a u bolt 527 měl hmotnosti 8 ± 1 mg. Pro teplotu stárnutí 105 °C byly použity hmotnosti: o-kroužek 13 ± 4 mg, bolt 404 14 ± 6 mg a bolt 527 12,2 ± 4 mg. Hmotnosti nových vzorků pro měření TGA byly 25 ± 0,2 mg, pro termo-oxidační stárnutí při teplotě 75 °C pro o-kroužek 16,6 ± 1 mg, pro bolt 404 17 ± 4,5 mg, pro bolt 527 14 ± 4,5 mg a pro teplotu 105 °C byly hmotnosti: o-kroužek 16 ± 2 mg, bolt 404 17 ± 4 mg a bolt 527 16,7 ± 8,4 mg.

Naměřená infračervená spektra byla zpracována v programu OMNIC Software, kde byly vyhodnoceny charakteristické funkční pásy skupin materiálu. Vyhodnocení DSC bylo provedeno v softwaru NETZSCH Analyzing & Testing a TA Universal Analysis. Z fázových přechodů (T_i) byla metodou DSC určena T_g a T_m NBR materiálu. Měřením DSC byly vyhodnoceny změny ve fázových přechodech vzorků a z nich plynoucí změny ve struktuře materiálu v závislosti na čase při podmínkách termo-oxidačního stárnutí. Termogravimetrická analýza posloužila k charakterizaci látky, na základě úbytků hmotností ke stanovení jednotlivých frakcí, ke stanovení sazí nebo pyrolytického uhlíku vzorků nových termo-oxidačně namáhaných. Vyhodnocení rozkladných procesů bylo zpracováno v softwaru Ta Universal Analysis pomocí druhé derivace hmotnosti materiálu v závislosti na teplotě ohřevu.

Pro stanovení účinku kapalných chemikálií na ponořené NBR těsnění byly vybrány kapaliny podle podobnosti s kapalinami, které IMI Norgren doporučuje pro styk s NBR těsněním. Jedná se o celou řadu

různě viskózních olejů a kapalin. Mezi lehčími mazivy s nižším viskozitním indexem (10-22) a použitím pro malé vzduchové zařízení se objevují minerální hydraulické oleje (např. s označením *HLP-HM 10*) zajišťující termální, hydrolytickou a oxidační stabilitu. Těžší maziva s vyšším viskozitním indexem (32-68) pro standardní vzduchové zařízení a válce zastupují hydraulické minerální oleje (např. *HLP-HM-32, HLP-HM 46*), kam patří náš testovací hydraulický olej HM 32. Těžší oleje se vyznačují odolností vůči korozi, oxidaci, pěnění a okolním podmínkám. V zařízeních, která používají stlačený vzduch, jsou povoleny silikonové (i nesilikonové) oleje. Silikonové oleje jsou doporučeny také pro použití v nízkých teplotách (pod -29 °C) se stlačeným vzduchem nebo pro aplikace s jídlem a pitnou vodou, do této skupiny patří naše druhá testovací kapalina silikonový olej M 15. Nemrznoucí kapalina do chladících zařízení je společností IMI Norgren doporučena od výrobce CASTROL. Naše chladicí kapalina je od výrobce MORAVIACHEM.

- *Olej silikonový M 15*, Výrobce: Lučební závody a.s., Kolín ČR.

Silikonový olej M 15 je určen pro celoroční použití v různých technických zařízeních, např. pro lisování a odlévání pryží, mazací prostředek součástí z kaučuků, hydraulické a tlumící kapaliny a leštění povrchů. Silikonový olej M 15 je vyroben ze 100% polydimethylsiloxanové kapaliny katalytickou ekvilibrací z dimethyldichlorsilanu, kdy se získává methylsilikonový olej o potřebné délce řetězce. Olej má dobrou stabilitu při nízkých i vysokých teplotách, dobrou oxidační stabilitu do 150 ºC, malé povrchové napětí, vysokou stlačitelnost bez nebezpečí ztuhnutí, silné dielektrické vlastnosti nezávislé na teplotě a odolnost vůči vodě a stárnutí vlivem atmosférických podmínek. Vůči pryžím je inertní, avšak v případě obsahu plastifikátorů v pryži může při dlouhodobém ponoření docházet k extrakci z materiálu a tvrdnutí.

- *Olej hydraulický HM 32*, Výrobce: Chevron Belgium nv (Global lubricants), Gent BE.

Hydraulický olej HM 32 je určen pro celoroční použití ve vysoce mechanicky a tepelně namáhaných hydraulických a hydrodynamických mechanismech, pro široké rozmezí teplot, ale nesmí být používán v systémech, kde se vyžaduje vysoká protipožární stabilita. Olej se vyrábí z vhodně rafinovaného minerálního oleje. Základový olej se upravuje funkčními aditivy pro zlepšení oxidační stability, zvýšení viskozitního indexu, zlepšení nízkoteplotních vlastností, odolnost proti oděru, korozi a pěnivosti.

Snášenlivost s elastomery, jejich změnu objemu a tvrdosti Shore se zkouší přímo na vzorcích pryže typu NBR při teplotě 100 ºC po dobu 7 dní. Změna objemu při této zkoušce může být 0 až +12 %. Změna tvrdosti může poklesnout od 0 do -7.

- *Kapalina chladicí*, Výrobce: MORAVIACHEM abrasives s.r.o., Brno ČR.

Použití nemrznoucí kapaliny výrobce MORAVIACHEM do chladících zařízení je celoroční, jako náplň chladicích soustav motorů pozemní techniky s kapalinovým chlazením k ochraně před poškození mrazem a proti koroznímu napadení kovových materiálů. Kapalinu tvoří 1,2-ethylenglykol, voda, inhibitory koroze, přísady snižující pěnivost a barviva. Chladicí kapalina je čirá, lehce sirupovitá a má modrozelenou barvu.

Ze své podstaty nesmí chladicí kapalina negativně působit na pryžové materiály. Snášenlivost kapaliny s pryží se zkouší na vzorcích EPDM pro změnu objemu, změnu tvrdosti Shore A, změnu

tažnosti. Snášenlivost chladicí kapaliny s NBR se testuje na změnu objemu, v rozmezí -1 až +10 %. Zkouška probíhá při působení 50% vodného roztoku na pryž po dobu 21 dní při teplotě 90 ºC.

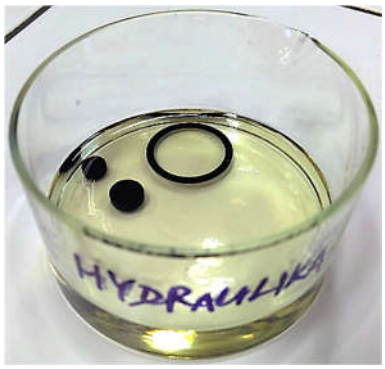
3.2 Postup měření

3.2.1 Termo-oxidační stárnutí

Termo-oxidační stárnutí bylo provedeno při teplotě 75 °C po dobu 40 dní v sušárně s nucenou cirkulací vzduchu, ze které byly vzorky odebírány po 10 dnech a při teplotě 105 ºC po dobu 35 dní v sušárně s přirozenou cirkulací vzduchu, ze které byly odebírány střídavě po 4 a 3 dnech a navíc zde byly exponovány celé o-kroužky, které se po expozici horkým vzduchem (odběr 3 ks po 7 dnech) testovaly na tahové vlastnosti. Teplota 75 °C je ještě v mezích bezproblémového mechanického provozu NBR těsnění, teplota 105 ºC už není. Při této teplotě, která byla vybraná dle dostupných odborných publikací a výzkumů pryží za vysokých teplot, se již očekává stárnutí pryže doprovázené výraznějšími změnami v chemické struktuře.

3.2.2 Stanovení účinku kapalných chemikálií při ponoření

Stanovení účinku vybraných kapalin na NBR těsnění bylo provedeno nejprve za laboratorní teploty (cca 24 °C) po dobu 7 dní a při teplotě 105 °C po dobu 14 dní. Průběh spočíval v kompletním ponoření celých těsnění do testovacích kapalin (obr. 24). V každé kapalině byl testován vždy jeden kus od každého druhu vzorku. Vzorky byly průběžně, po určitých časových intervalech, po vyjmutí a osušení buničitou vatou měřeny a váženy na analytických vahách a poté vráceny zpět do kapaliny. V průběhu experimentu při teplotě 105 °C docházelo k postupnému vypařování chladicí kapaliny a bylo nutné ji v půlce měření doplnit. Vzorky byly na konci experimentu po vysušení (při botnání na laboratorní teplotě byly sušeny cca 5 dní ve stejném prostředí, při termo-oxidačním stárnutí při 105 °C byly sušeny v sušárně o teplotě 80 °C 24 h), analyzovány i s původními kapalinami metodou FTIR.



Obr. 24 Proces účinku hydraulického oleje na NBR těsnící prvky při laboratorní teplotě

3.2.3 Infračervená spektroskopie

Měření infračervenou spektroskopií bylo provedeno na přístroji infračervený spektrometr s Fourierovou transformací Tensor 27, výrobce Bruker (dále jen Tensor 27) v módu ATR (zeslabený úplný odraz) za použití germaniového krystalu s maximálním přítlakem vzorku v rozsahu vlnočtů 4000 až 600 cm^{-1} a

počtu skenů 32. Krystal z germania byl vybrán proto, že umožňuje na rozdíl od diamantového krystalu pozorovat trojné vazby, které se v NBR vyskytují. Povrch germaniového krystalu se v průběhu měření čistil isopropylalkoholem. Měření bylo provedeno na povrchu vzorků a v jejich středu, který byl připraven rozříznutím těsnění pomocí žiletky.

3.2.4 Diferenční kompenzační kalorimetrie

Diferenční kompenzační kalorimetrie byla provedená v inertním prostředí dusíku při ohřevu rychlostí 10 °C/min v teplotním rozsahu -70 °C až 100 °C oproti referenci (prázdný nosič vzorku) na diferenciálních skenovacích kalorimetrech DSC 204 F1 Phoenix, výrobce Netzsch (dále jen kalorimetr Phoenix) a DSC Discovery, výrobce TA Instruments. Vzorky byly před samotným měřením nařezány na menší kousky, zváženy a uzavřeny do hliníkové pánvičky s víčkem. Přesný teplotní program měření na kalorimetru Phoenix je tento: (i) chlazením do teploty -45 °C rychlostí 10 °C/min, (ii) chlazení do teploty -70 °C rychlostí 5 °C/min s výdrží 10 min a ohřev na teplotu 100 °C rychlostí 10 °C/min. Celý proces chlazení a ohřevu proběhl dvakrát, chlazení na konečnou teplotu 20 °C (ze 100 °C) rychlostí 20 °C/min. Prvním ohřevem se projevila a nenávratně zrušila termická i mechanická historie vzorku, druhý ohřev slouží k určení charakteristických vlastností materiálu.

3.2.5 Termogravimetrická analýza

Měření termogravimetrické analýzy proběhlo na termogravimetrických analyzátorech TGA Q500 (dále Q500) a TGA Discovery (dále Discovery), výrobce TA Instruments. Vzorky byly měřeny na platinových pánvičkách. Měření NBR těsnění začínalo v inertní atmosféře dusíku ohřevem vzorku do teploty 625 °C, následovalo chlazení na teplotu 300 °C, přepnutí na oxidační atmosféru vzduchu s ohřevem vzorku do teploty 750 °C. Oxidační atmosféra byla použita pro zjištění obsahu sazí a pyrolytického uhlíku, které v dusíkové atmosféře nejsou stanovitelné.

3.2.6 Tahové vlastnosti

Pro stanovení tahových vlastností o-kroužků byl využit trhací stroj 3366 INSTRON výzkumné a výrobní organizace Polymer Institute Brno. Tahový test byl provedený za laboratorní teploty v modifikovaném geometrickém uspořádání zobrazeném na obr. 18 rychlostí posuvu příčníku 150 mm/min. Počáteční vzdálenost kruhových háků o průměru 5 mm byla 19,5 mm. Testováno bylo 5 ks vzorků referenčních a 3 ks vzorků vystavených teplotě 105 °C po dobu 7, 14, 20, 28 a 35 dnů.

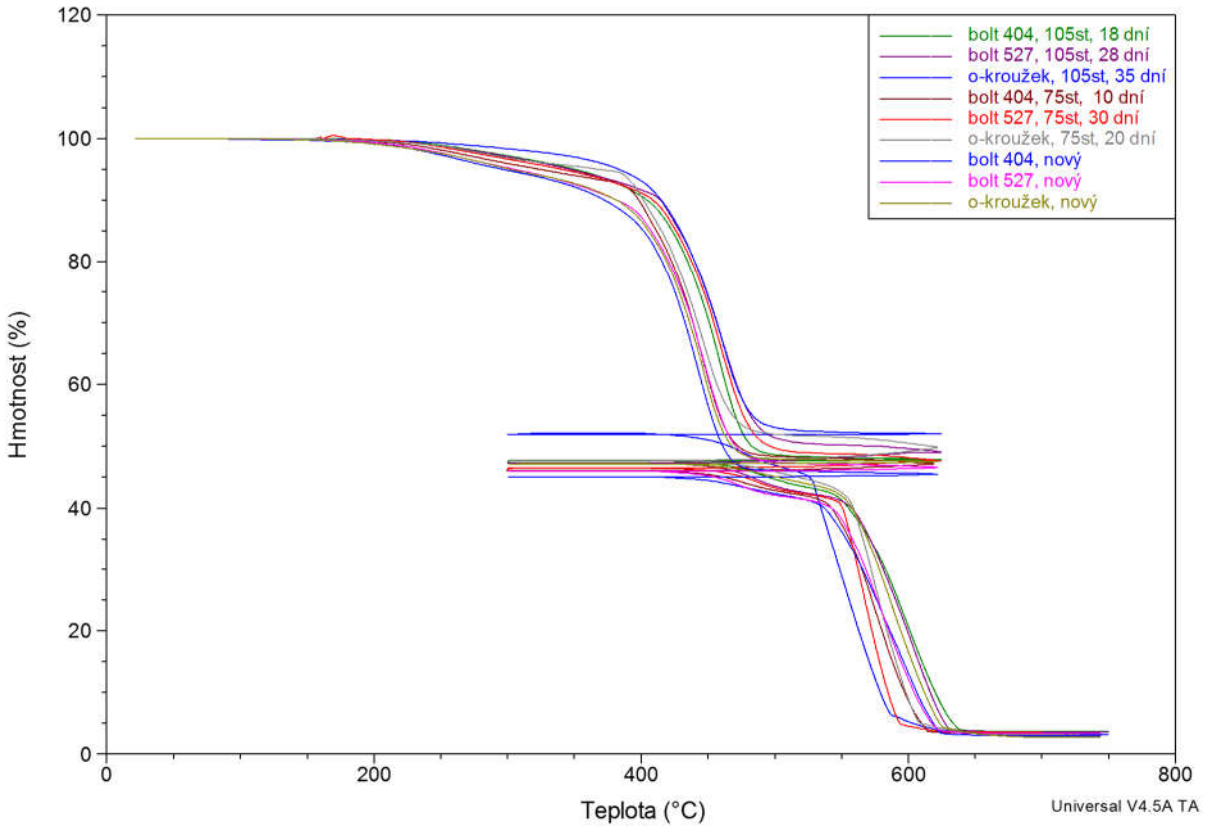
Tažnost a pevnost byla spočítaná na základě doporučení normy ČSN EN 17, modul M100 byl vyhodnocený jako nominální napětí potřebné k deformaci vzorku o 100 %.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Termogravimetrická analýza

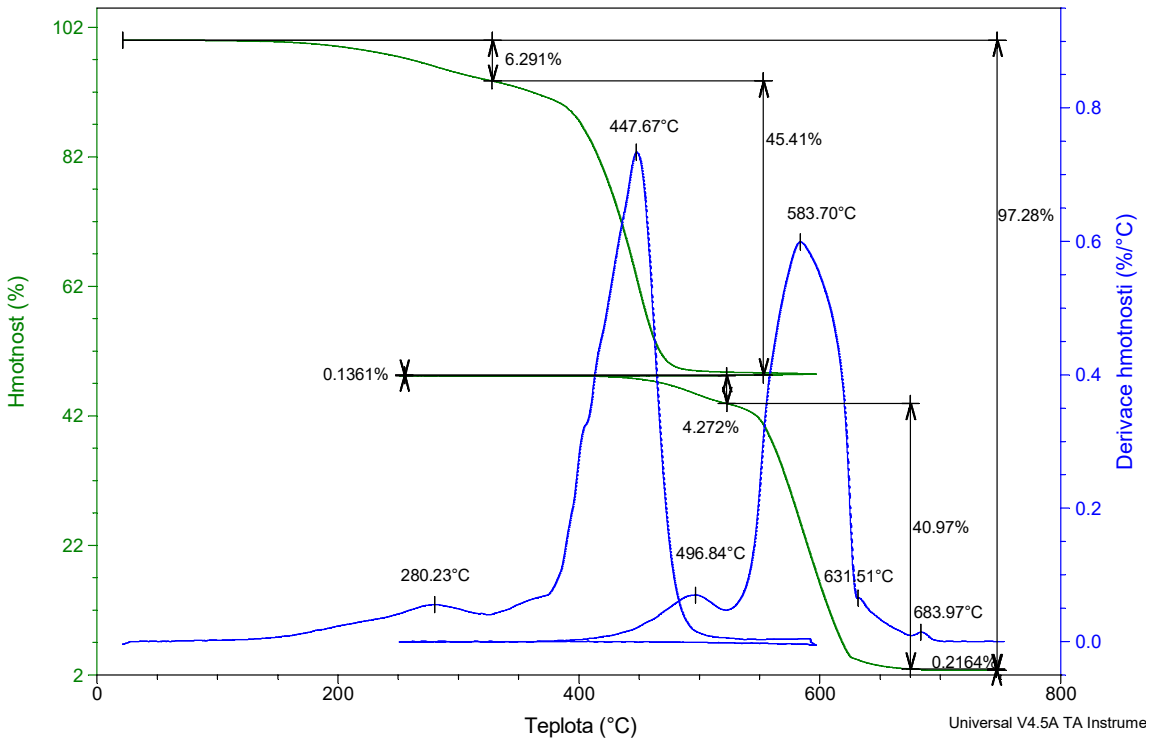
4.1.1 Nové vzorky

Tvar rozkladných křivek byl u všech vzorků, nezávisle na prostředí, stejný (obr. 25).



Obr. 25 Křivka závislosti změny hmotnosti na teplotě o-kroužků a boltů z vybraných měření

Závislost změny hmotnosti na teplotě je spolu s derivovanou křivkou uvedená na příkladu vzorku nového o-kroužku na obr. 26, kde vidíme 5 hlavních stupňů rozkladu. V prvním kroku se rozkládají nízkomolekulární látky, ve druhém kroku pryž, část materiálu se rozkládá ve třetím kroku v inertní atmosféře během chlazení, čtvrtý krok rozkladu patří pyrogennímu uhlíku a pátý krok jsou saze. Mezi prvním a druhým rozkladným krokem se v některých případech vyskytuje navíc jeden krok, patrně důsledek různé homogenity odebraného vzorku. Teplota 280 °C charakterizuje první rozkladný krok olejů a stabilizátorů v inertní atmosféře, teplota 448 °C charakterizuje druhý rozkladný krok NBR pryže, teplota 497 °C charakterizuje třetí rozkladný krok pyrogenního uhlíku (dále pyrogenní C) a 584 °C čtvrtý stupeň rozkladu sazí. Data vyhodnocená z rozkladných křivek nových vzorků jsou uvedená v tabulce 8 a 9. Většina vzorků po termo-oxidačním stárnutí a všechny nové vzorky, obsahovaly také popel (zbytky po rozkladu pryže a dalších chemikálií), který se rozkládal hned po sazích v kyslíkové atmosféře.



Obr. 26 Křivka závislosti změny hmotnosti na teplotě a křivka derivovaná nového o-kroužku s vyhodnocenými rozkladnými kroky

V nových vzorcích NBR těsnění tvořila samotná pryž v o-kroužcích 46 %, v boltech 404 i v boltech 527 cca 42 %. Obsah nízkomolekulárních látek (olejů a stabilizátorů) byl u všech těsnících prvků velmi podobný, kolem 6-8 %. Ve všech vzorcích byl v menším množství, kolem 3-4 %, přítomen pyrogenní C, sazí bylo největší množství v o-kroužcích (cca 41 %), v boltech kolem 38 %. Celkový úbytek hmotnosti všech vzorků se pohyboval kolem 97 %. Procentuální objem popele nových vzorků dosahoval max. kolem 0,2 %.

Teploty nejrychlejších úbytků hmotností jednotlivých rozkladných kroků (T_i) představuje tabulka 9. Rozklad nízkomolekulárních látek probíhal u o-kroužků při teplotě cca 283 °C, u boltů při teplotě nižší, cca 255 °C. Teplota rozkladu pryží byla u všech vzorků zhruba 444 °C a rozklad sazí probíhal kolem teploty 580 °C. Nerozložený podíl (kolem 3 %) přísluší anorganickým aditivům, především mastku a oxidům. T_i nízkomolekulárních látek a pyrogenního C je u o-kroužků oproti oběma typům boltů vyšší.

Tabulka 8 Úbytek hmotnosti rozkladných kroků nových o.kroužků a boltů

Vzorek	Úbytek hmotnosti [%]						
	Inertní atmosféra				Oxidační atmosféra		Celkem
	Oleje, stabilizátory		Pryž	Chlazení	Pyrogenní C	Saze	
o-kroužek	6,1 ± 0,2		46 ± 0,5	0,1	3,8 ± 0,6	41,1 ± 0,3	97,3
bolt 404	6,7 ± 1,1	7,6 ± 0,3	42,6 ± 6	1,8 ± 1	3,6 ± 0,6	38,5 ± 0,7	96,9 ± 0,2
bolt 527	6 ± 0,7	7,5 ± 0,5	42,4 ± 5,4	1,7 ± 0,6	4,1 ± 0,2	38,4 ± 0,1	96,7

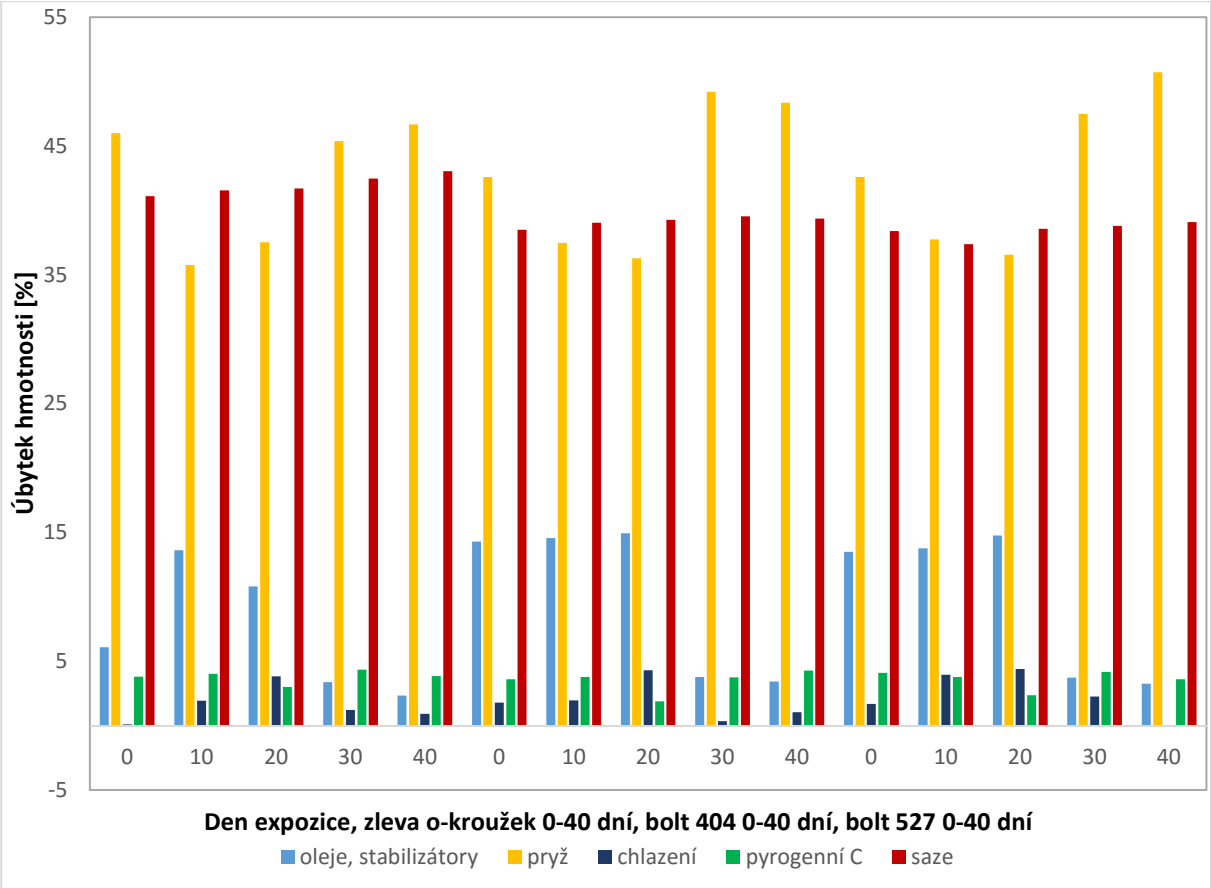
Tabulka 9 Měření teploty rozkladných kroků nových vzorků

T_i [°C]						
	Inertní atmosféra			Oxidační atmosféra		
Vzorek	Oleje, stabilizátory		Pryž	Pyrogenní C	Saze	
o-kroužek	283 ± 4		446 ± 2	498 ± 3	584 ± 2	682 ± 2
bolt 404	256 ± 4	401 ± 1	441 ± 2	476 ± 2	583 ± 4	652 ± 3
bolt 527	257 ± 3	402 ± 1	444 ± 2	474 ± 2	583 ± 2	647 ± 4

4.1.2 Termo-oxidační stárnutí při teplotě 75 °C

Termo-oxidační stárnutí při teplotě 75 °C je shrnuto na obr. 27, kde jsou oleje a stabilizátory sečteny dohromady v jednom sloupci. Z naměřených dat je patrný postupný úbytek nízkomolekulárních látek v čase. Po 10 a 20 dnech byl u všech materiálů zaznamenán třístupňový malý rozkladný krok při T_i cca 360 °C, který svědčí o změně složení a od 30. dne měření opět shodně u všech vzorků chyběl. Třístupňový krok u nových vzorků nebyl. Pyrogenního C a sazí, které se rozložily v kyslíkové atmosféře, bylo přibližně stejné množství. Největší zastoupení pyrogenního C a sazí, avšak bez většího náskoku, obsahovaly o-kroužky. Celková rozložená hmotnost všech vzorků byla přibližně stejná, mezi 96 a 97 %.

Teploty z měření shrnuje tabulka 10. U všech vzorků je pozorován do poloviny měření trend snižování T_i nízkomolekulárních látek v čase, v druhé polovině trend zvyšování a na konci měření (40. den) nárůst na vyšší teplotu než na začátku měření. Teploty jsou vyšší ve srovnání s novými vzorky. Při této teplotě se již nerozkládají původní nízkomolekulární látky, ale látky nové. Teplota rozkladu pryže má s časem expozice také rostoucí charakter. Nejvyšších teplot dosahují o-kroužky. Hodnoty úbytku hmotností uhlíku i sazí mají stejný, s časem rostoucí charakter.



Obr. 27 Úbytek hmotnosti rozkladných kroků o-kroužku a boltů po termo-oxidačním stárnutí při 75 °C ve srovnání s novými vzorky

Tabulka 10 Měření teploty rozkladných kroků vzorků namáhaných teplotou 75 °C

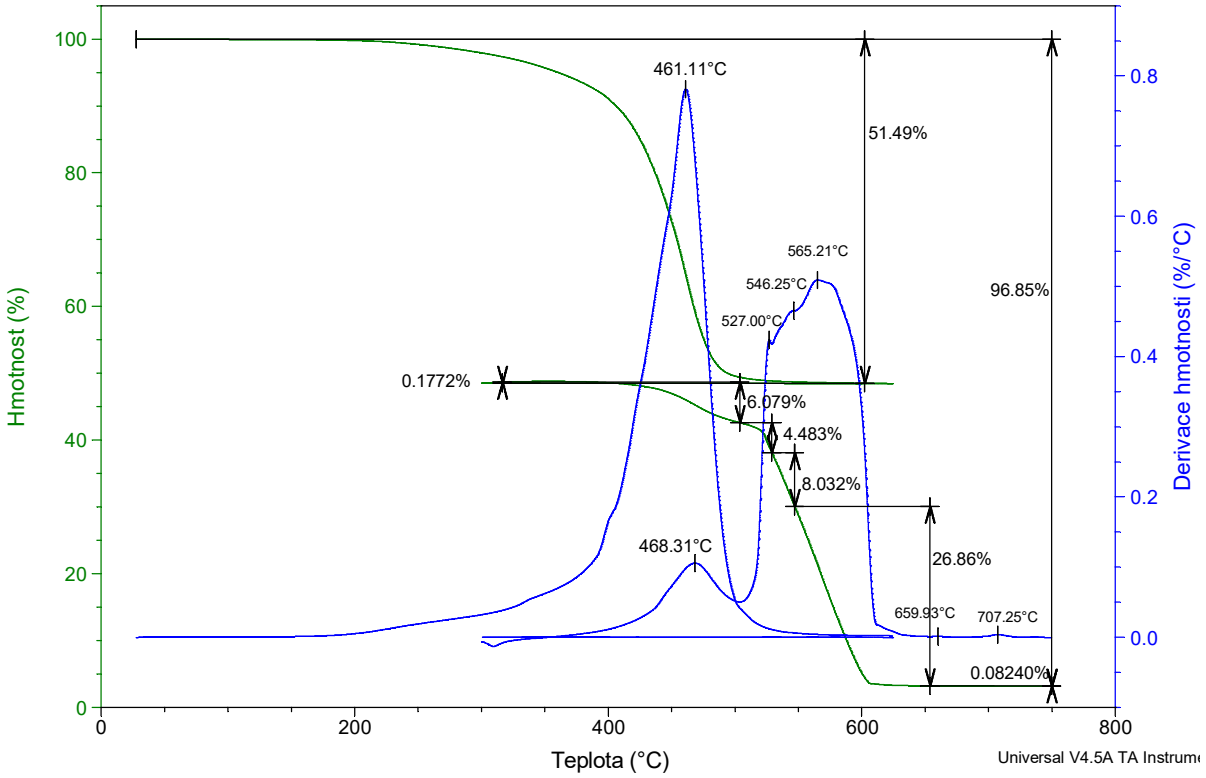
		T_i [°C]						
		Inertní atmosféra				Oxidační atmosféra		
Vzorek	Dny	Oleje, stabilizátory			Pryž	Pyrogenní C	Saze	
o-kroužek	10	279,6	359,5	402,9	448,1	502,4	580,5	621,0
	20	272,2	366,1	401,7	446,1	507,8	575,7	617,0
	30	272,7			463,6	501,8	589,9	632,3
	40	293,8			461,6	506,9	588,3	628,6
bolt 404	10	266,8	363,7	410,0	442,8	478,7	573,4	639,7
	20	262,1	362,4	402,6	442,3	477,3	570,1	636,5
	30	274,4			457,6	488,7	589,6	647,9
	40	284,9			460,5	485,1	580,1	651,8
bolt 527	10	277,1	349,5	404,9	441,2	472,9	556,9	642,5
	20	270,5	375,2	400,2	442,1	476,2	571,2	
	30	273,2			458,4	487,6	563,4	601,1
	40	299,1			456,7	486,8	580,6	643,5

4.1.3 Termo-oxidační stárnutí při teplotě 105 °C

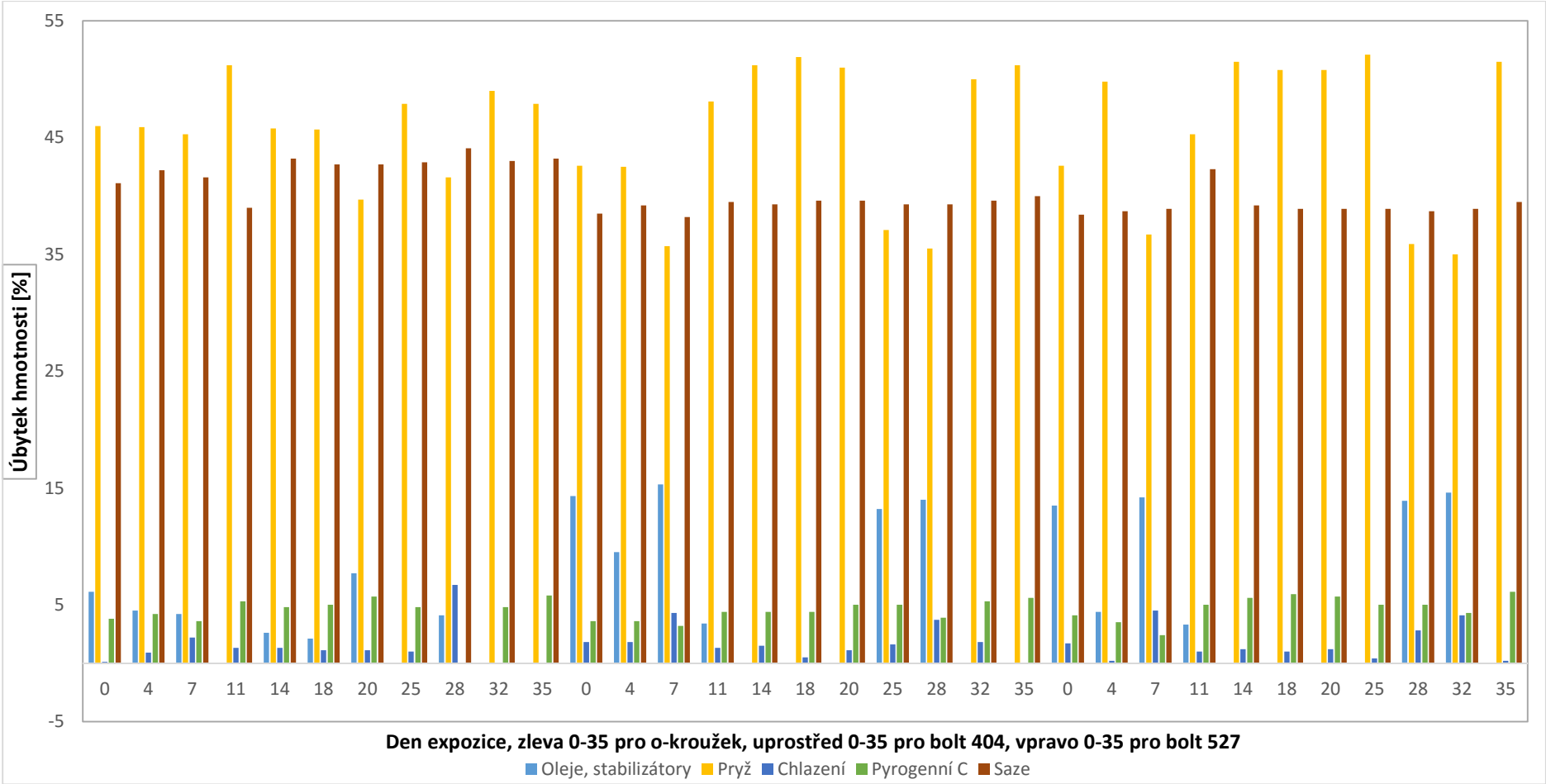
Termo-oxidační stárnutí při teplotě 105 °C je shrnuto na obr. 29. Úbytek a hodnoty nízkomolekulárních látek se lišil více, než u teploty 75 °C. V prvních třech měřeních prokázaly TGA křivky o-kroužků i boltů přítomnost nízkomolekulárních látek, v dalších měřeních již byly nepravidelně. O-kroužky měly úbytek a výskyt nízkomolekulárních látek častější, průměrně kolem 2 až max. 6 % a obecně měly hodnoty klesající tendenci. U boltů bylo rozpětí vyšší a jejich úbytek i výskyt měl skokové hodnoty. Obsah pryže měly o-kroužky i bolty velmi podobný (v průměru 46 %). Procentuální obsah pryže při teplotě 105 °C neměl klesající ani rostoucí tendenci. U všech vzorků, kromě jediného (o-kroužek po 28 dnech namáhání nezaznamenal pyrogenní C), byl zaznamenán úbytek a rozklad pyrogenního uhlíku i sazí. Pyrogenní C byl oproti novým vzorkům ve struktuře zastoupen méně, což svědčí o změně struktury NBR pryže. Během posledního měření, po 35 dnech expozice, byl obsah pyrogenního C nejvyšší, rozložil se v nižším intervalu teplot a rozkladný krok sazí byl rozseparován do více zjevných kroků (obr. 28). Ve vzorcích už také nebyl zaznamenán rozklad nízkomolekulárních látek a třetí rozkladný krok v inertní atmosféře měl minimální hmotnosti. Nejvíce sazí bylo ve vzorcích o-kroužků, méně pak v boltech 404 a dále v boltech 527, stejně tomu bylo i u nových vzorků. Oba bolty měly velmi podobné rozkladné křivky. Celkový procentuální obsah rozložené hmotnosti vzorku se pohyboval podobně, kolem 96-97 %.

Tabulka 11 shrnuje výsledky T_i. Teploty nemají viditelně charakter vzestupu nebo poklesu, na posun rozkladných kroků může mít rozptyl hmotností použitých vzorků. Z celkového experimentu je patrné, že za zvýšené teploty postupně strukturu NBR materiálu opouštějí nízkomolekulární látky prvního rozkladného kroku a s rostoucí dobou expozice při teplotě 105 °C se postupně snižuje jejich množství v pryži. Srovnání termo-oxidačních stárnutí teplotou 75 °C a 105 °C ve 20. den odběru ukazuje např. vyšší hmotnostní zastoupení nízkomolekulárních látek při nižší teplotě. U boltů po 14. dni stárnutí při teplotě 105 °C již nebyly ve struktuře nízkomolekulární látky, neboť vysoká teplota je rozložila, na konci měření tomu bylo stejně. Procentuální zastoupení hmotnosti samotné pryže po 20 dnech stárnutí je u všech tří vzorků vyšší při teplotě 105 °C. Procentuální obsah sazí při namáhání teplotou 75 °C stoupá, u teploty 105 °C klesá. Při termo-oxidačním stárnutí NBR těsnění teplotou 75 °C byla zaznamenána vyšší procenta hmotnosti popele než při stárnutí teplotou 105 °C, nejvíce popele bylo detekováno u vzorků o-kroužků, kde hmotnost přesahovala hodnotu 2 %. U boltů bylo naměřeno v průměru 0,15 % a méně, což se od nových vzorků nelišilo. Při zahřívání na 105 °C byl procentuální obsah popele nejvyšší u vzorků o-kroužků, kde jej bylo průměrně rozloženo 1,5 %, oba druhy boltů měly procentuální hodnoty hmotnosti popele max. do 0,3 %, spíš nižší. Teplota rozkladu popele byla (s jedinou výjimkou o-kroužku po 35 dnech při 105 °C) vždy nad 600 °C.

Začátek rozkladu vzorků je při teplotě 75 °C u všech vzorků posunutý k vyšším teplotám stejně jako T_i pryže, pravděpodobně z důvodu uvolnění určitého podílu nízkomolekulárních látek a dosíťování, zbylé hodnoty jsou v rámci rozptylu dat stejné. Rostoucí doba expozice při teplotě 105 °C má na bolt 404 vliv zvyšující se T_i rozkladného kroku pryže.



Obr. 28 Křivka závislosti změny hmotnosti na teplotě a křivka derivovaná boltu 527 vystaveného při 105 °C 35 dní s vyhodnocenými rozkladnými kroky



Obr. 29 Úbytek hmotnosti rozkladných kroků o-kroužku a boltů po termo-oxidačním stárnutí při 105 °C ve srovnání s novými vzorky

Tabulka 11 Měření teploty rozkladných kroků vzorků namáhaných teplotou 105 °C

T_i [°C]										
		Inertní atmosféra				Oxidační atmosféra				
Vzorek	Dny	Oleje, stabilizátory			Pryž	Pyrogenní C	Saze			
o-kroužek	4	281,6			460,7	508,3			593,4	635,6
	7	273,3			452,3	507,4			573,7	623,5
	11				458,4	488,1			601,7	661,1
	14	284,1			462,6	507,7			586,0	631,1
	18	280,8			463,6	505,3			586,2	627,7
	20	287,4	408,0		463,8	503,6			580,7	630,3
	25				461,9	502,1			580,7	624,7
	28	382,1			461,1				583,6	
	32				459,8	493,6			580,4	623,9
	35				462,0	476,4	533,5	543,1	595,2	
bolt 404	4	272,8	404,6		454,7	486,2			561,2	611,1
	7	304,7	409,3		445,6	482,4			577,0	643,9
	11	289,6			457,9	486,4			591,8	
	14				460,6	488,0			594,9	648,0
	18				458,9	489,1			596,1	
	20				461,2	486,9			598,3	654,9
	25		425,9		458,0	490,2			588,8	
	28		425,6		458,2	489,8			588,1	647,3
	32				458,9	486,3			588,0	652,8
	35				460,6	471,7	529,1	550,5	563,2	672,8
bolt 527	4	270,8			453,4	482,9			570,2	
	7	287,6	408,0		446,4	476,1			570,9	
	11	280,7			462,6	507,1			585,1	
	14				461,8	488,5			586,7	
	18				460,1	490,2			609,4	657,8
	20				460,4	489,0			606,1	657,8
	25				457,3	489,7			618,2	
	28		424,2		459,3	485,8			604,4	657,0
	32	328,4	384,7	418,8	458,0	487,2			596,9	648,3
	35				461,1	468,3	527,0	546,3	565,2	659,9

4.2 Diferenční kompenzační kalorimetrie

4.2.1 Nové vzorky

Kalorimetrické křivky ve vybraném teplotním intervalu testování zobrazují sledované endotermické pochody – skelný přechod a tání. Výsledky T_g a T_m nových vzorků NBR těsnění jsou uvedeny v tabulce 12. Hodnoty T_g prvního i druhého ohřevu o-kroužků (cca -30 °C) byly nejvyšší, rozdíl mezi ohřevy byl v rámci 1 °C zanedbatelný. Bolty 527 ohřevem dosáhly nejnižších hodnot T_g (cca -17 °C) s vyšším rozptylem jednotlivých ohřevů, pravděpodobně způsobený úbytkem nízkomolekulárních látek, díky mírnému úbytku hmotností do 100 °C, který je u ostatních vzorků zanedbatelný a téměř neprobíhá. Hmotnostní obsah nízkomolekulárních látek, naměřených metodou TGA, měly oba druhy boltů přibližně stejně. Tání bylo zaznamenáno pouze u vzorků o-kroužků s teplotami kolem 60 °C pro první i druhý ohřev a 80 °C pro první ohřev. Tání NBR materiálu lze připsat aditivům, při 60 °C voskům, které se táním nerozkládají, a tání při 80 °C připisujeme aditivu, které se ohřevem pravděpodobně rozložilo, protože ve druhém ohřevu již není.

Tabulka 12 Měření teplot fázových přechodů nových vzorků

	T_g [°C]		T_m [°C]		
Vzorek	1. ohřev	2. ohřev	1. ohřev		2. ohřev
o-kroužek	-29 ± 1,2	-30,3 ± 0,6	62,8 ± 0,5	84,5 ± 2,4	62 ± 1
bolt 404	-21,7 ± 0,6	-21,3 ± 0,3			
bolt 527	-16,6 ± 0,1	-18 ± 0,5			

4.2.2 Termo-oxidační stárnutí při teplotě 75 °C

Termo-oxidačním namáháním při teplotě 75 °C došlo k mírným změnám charakteristických teplot, které představuje tabulka 13. Při stárnutí již docházelo k malým strukturním změnám, u vzorků o-kroužků a boltů 404 je zřetelná mírná tendence rostoucích hodnot T_g se vzrůstající dobou teplotního namáhání, což může způsobit dosíťovávání systému. O-kroužky na konci měření vykazovaly růst T_g oproti novým vzorkům o cca 10 °C, T_m se příliš neměnila, zaznamenán byl pouze mírný nárůst teplot. Po termo-oxidačním namáhání ve vzorku o-kroužku již nebyla přítomná aditiva (kolem teploty 80 °C), která se projevila v prvním ohřevu nových vzorků. Díky zvýšení teploty T_m došlo k odpaření aditiv.

Vzorky boltů nedosáhly tak velkého rozptylu hodnot jako o-kroužky, nejmenší změny se projevily u boltů 527, které měly s bolty 404 podobné výsledky malých rozptylů, ale s nižšími teplotami. Hodnoty T_g i T_m vzorků neměly jednoznačně a postupně rostoucí charakter, což souvisí s tím, že byly vystaveny teplotě vyšší než T_m, a mohlo dojít k přeuspořádání struktury vosků vedoucí ke zvýšení T_m. U o-kroužků ke zvýšení T_m došlo, u boltů se tání spíše nevyskytovalo, až s pozdějším teplotním namáháním, kdy byla již pozměněna struktura materiálu díky zahřívání. Zvyšující se T_g boltů charakterizuje rovněž dosíťování systému. Plastifikátory zůstaly ve struktuře materiálu po celou dobu stárnutí.

Tabulka 13 Měření teplot fázových přechodů termo-oxidačně namáhaných vzorků (75 °C)

		T_g [°C]		T_m [°C]			
Vzorek		1. ohřev	2. ohřev	1. ohřev		2. ohřev	
o-kroužek	10 dní	-26,0	-26,6		60,4		61,1
	20 dní	-21,2	-23,8		62,3		62,1
	30 dní	-23,9	-22,0		63,9		64,6
	40 dní		-20,3				65,4
bolt 404	10 dní	-20,8	-21,1	36,4	60,5	32,2	61,2
	20 dní	-21,2	-20,8		75,6		72,5
	30 dní	-23,9	-20,3				
	40 dní	-18,1	-20,3	31,6	57,2	42,0	
bolt 527	10 dní	-19,5	-19,7	34,8	54,4		
	20 dní	-18,3	-17,0				
	30 dní	-18,1	-18,1				
	40 dní	-18,0	-18,9	49,4	74,1		

4.2.3 Termo-oxidační stárnutí při teplotě 105 °C

Tabulka 14 shrnuje termo-oxidační stárnutí vzorků NBR těsnění při teplotě 105 °C. Od 25. dne měření musel být kvůli poruše přístroje použit jiný, proto je v tomto čase patrný výkyv hodnot. Z měření ale vyplývá, že stejně jako u termo-oxidačního stárnutí při teplotě 75 °C, i zde dochází k postupnému zvyšování T_g v čase. Na konci měření, po 35 dnech expozice, jsou T_g vzorků o-kroužků o 15 °C vyšší, než před samotným termo-oxidačním namáháním. U boltů nejsou rozdíly tak markantní. T_m dosáhly u o-kroužků mírného zvýšení v čase a díky tomu docházelo k odpařování aditiv.

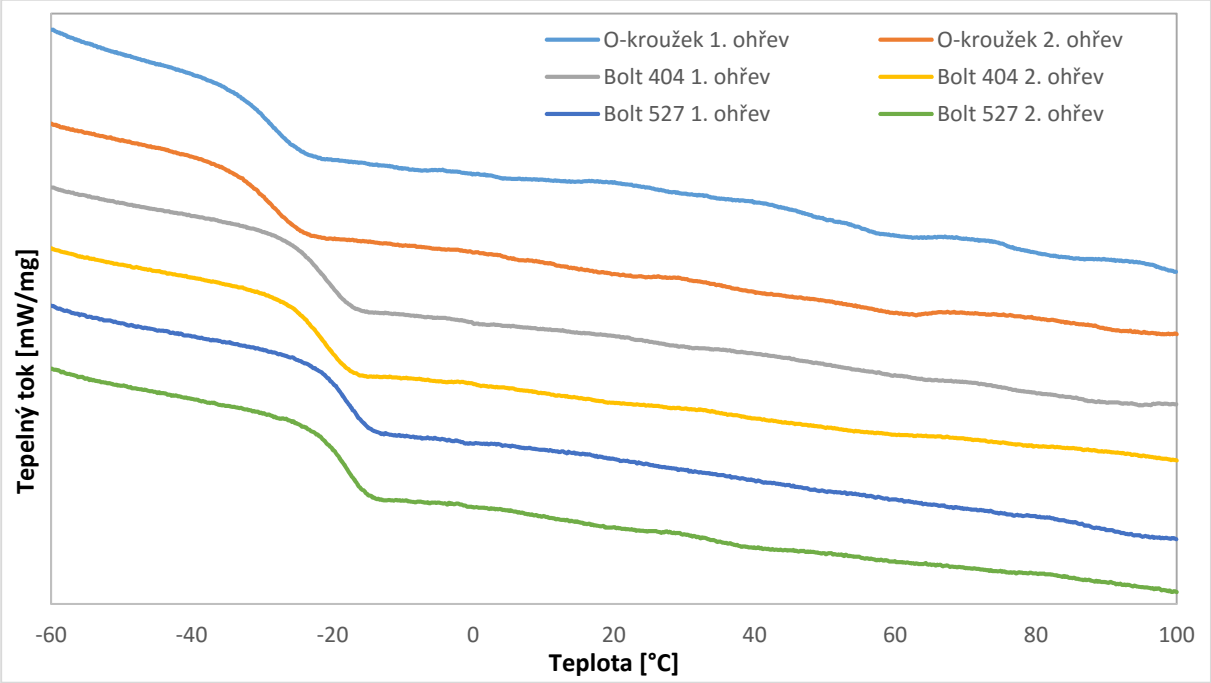
Vzorky boltů dosáhly pouze velmi mírného rozptylu T_g, souvisí to i s větší tvrdostí boltů a jejich hustější strukturou sítě. Mírný nárůst T_g boltů 404 byl jednoznačný a charakterizuje dosíťování systému, bolty 527 neměly kontinuální růst. Vzorky byly vystaveny teplotě vyšší než jejich T_m, a tím mohlo dojít k přeuspořádání struktury vosků vedoucí ke zvýšení T_m, ke vzniku produktů degradace aditivačního systému a k uvolnění produktů štěpení. S pozdějším teplotním namáháním boltů, kdy byla již pozměněna struktura materiálu díky zahřívání, se objevovalo tání. Plastifikátory zůstaly ve struktuře materiálu po celou dobu.

Porovnáním obou termo-oxidačních namáhání jsme zjistili, že změny ve struktuře nastávají v obou případech, teplota 105 °C působí na NBR těsnění s větší razancí a způsobuje větší změny ve struktuře. Největších změn dosahovaly o-kroužky, což koresponduje s nižší tvrdostí oproti boltům a ukazuje na elastičtější řetězce ve struktuře materiálu, řidší zešítění a slabší mezimolekulární síly, a také to souvisí s mírně rozdílným procentuálním složením materiálu ověřeným metodou TGA. T_g je závislá rovněž na stupni vulkanizace (čím vyšší procento konverze, tím vyšší T_g) nebo obsahu polymeru, kterého měly nové o-kroužky, dle měření TGA, procentuálně nejvíce.

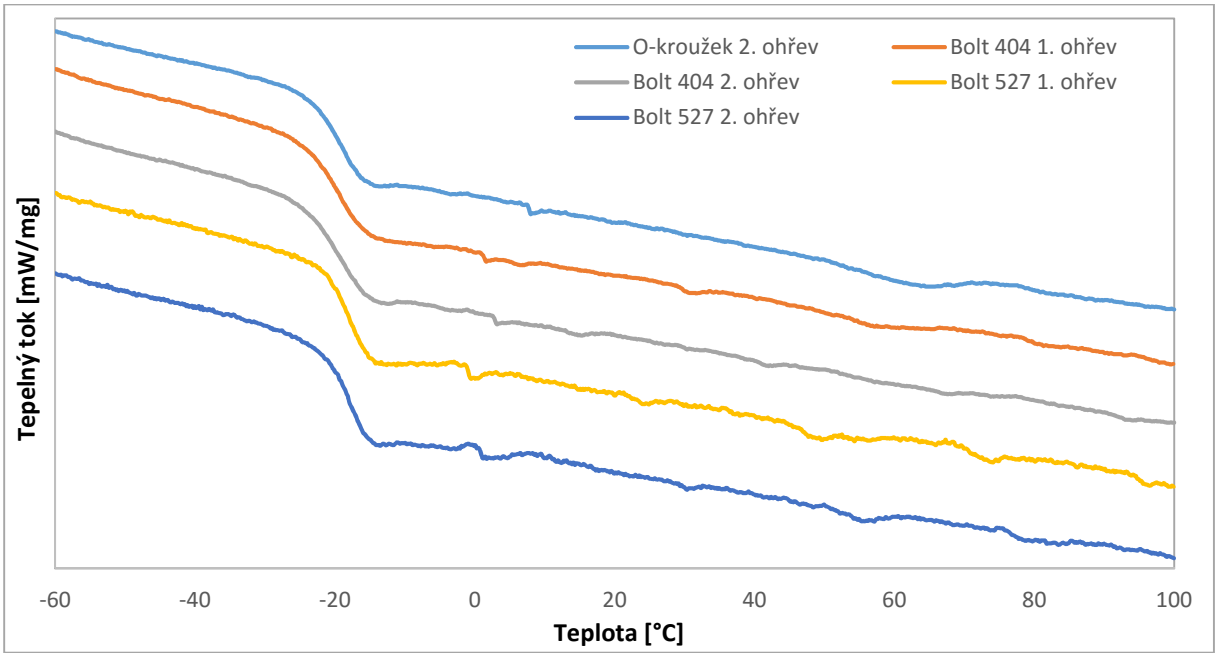
Tabulka 14 Měření teplot fázových přechodů termo-oxidačně namáhaných vzorků (105 °C)

		T_g [°C]		T_m [°C]			
Vzorek		1. ohřev	2. ohřev	1. ohřev		2. ohřev	
o-kroužek	4 dny	-24,9	-25,9	61,6		60,6	
	7 dní	-23,0	-24,3	65,1		64,7	
	11 dní	-20,9	-20,3	63,2		65,8	
	14 dní	-18,1	-20,3	64,3		62,6	
	18 dní	-18,1	-18,1	63,7		64,5	
	20 dní	-18,1	-18,9	52,0	74,9	64,6	
	25 dní	-19,7	-18,5	62,4		63,5	
	28 dní	-18,8	-18,6	62,2		64,1	
	32 dní	-15,3	-15,7	62,3		64,8	
	35 dní	-16,4	-15,1	64,1		64,5	
bolt 404	4 dny	-21,0	-20,8				
	7 dní	-20,6	-18,9				
	11 dní	-20,2	-19,9				
	14 dní	-18,1	-20,1				
	18 dní	-18,1	-23,7				
	20 dní	-19,0	-20,3	59,4	83,3	57,1	81,7
	25 dní	-21,3	-22,2				
	28 dní	-20,0	-20,9	55,8		57,3	
	32 dní	-20,2	-20,6	54,3			
	35 dní	-20,0	-18,7				
bolt 527	4 dny	-18,0	-18,1				
	7 dní	-16,7	-17,0	67,1			
	11 dní	-18,1	-18,9				
	14 dní	-18,1	-18,9			55,9	
	18 dní	-18,1	-16,9				
	20 dní	-18,1	-17,5	41,6		42,7	
	25 dní	-19,1	-18,6				
	28 dní	-19,1	-17,7	51,4		51,7	
	32 dní	-17,1	-17,0	51,5		52,8	
	35 dní	-18,2	-17,7				

Na obr. 30 jsou vyobrazeny kalorimetrické křivky všech nových vzorků, úseky na ose y mezi křivkami jsou posunuty. O-kroužek (2. ohřev) odpovídá rozdílu od svých původních hodnot -0,05 mW/mg, bolt 404 (1. ohřev) rozdílu -0,08 mW/mg, bolt 404 (2. ohřev) rozdílu -0,12 mW/mg, bolt 527 (1. ohřev) rozdílu -0,18 mW/mg a bolt 527 (2. ohřev) odpovídá rozdílu od svých původních hodnot o -0,22 mW/mg. Obr. 31 zobrazuje termo-oxidační stárnutí po 40 dnech při 75 °C, na ose y jsou zvětšeny rozestupy od boltu 404 (2. ohřev) -0,03 mW/mg, -0,06 pro 1. ohřev boltu 527 a -0,1 mW/mg pro 2. ohřev. 1. ohřev o-kroužku chybí, kalorimetr jej nezpracoval správně.



Obr. 30 Kalorimetrické křivky nových vzorků



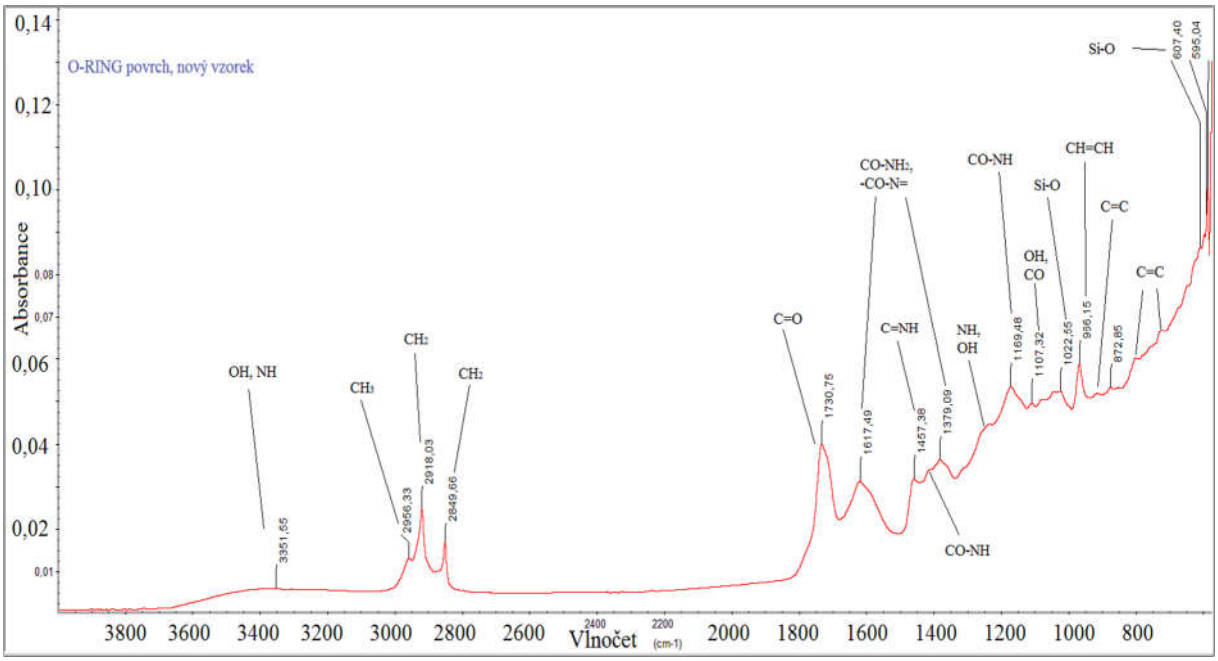
Graf 1 Kalorimetrické křivky vzorků namáhaných teplotou 75 °C po 40 dnech expozice

4.3 Infračervená spektroskopie

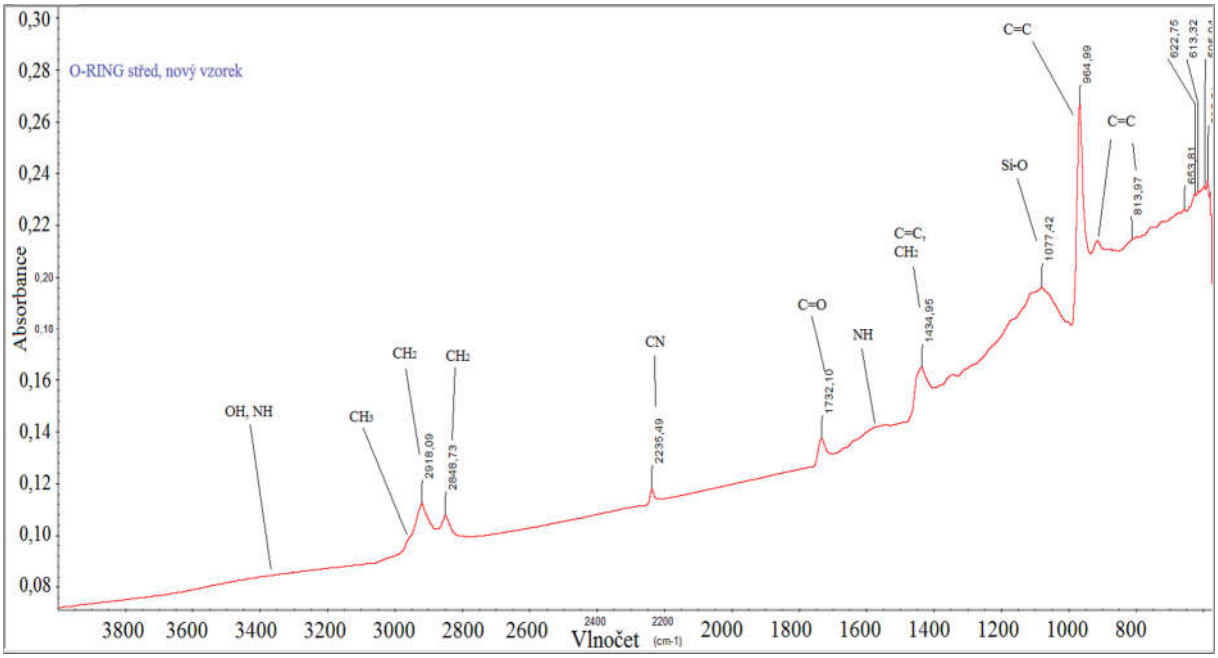
4.3.1 Nové vzorky

Rozdíly ve spektrech povrchů a středů všech vzorků obecně nejsou, až na sporadický výskyt NH (amin/imin) a CO/keto skupin. Pokud je různá intenzita, pak se projeví u celého spektra. Zvednuté pozadí oblasti otisku palce je důsledkem přítomnosti sazí ve vzorcích. Oba povrchy boltů (více bolt 404) jsou z velké míry pokryty mastkem.

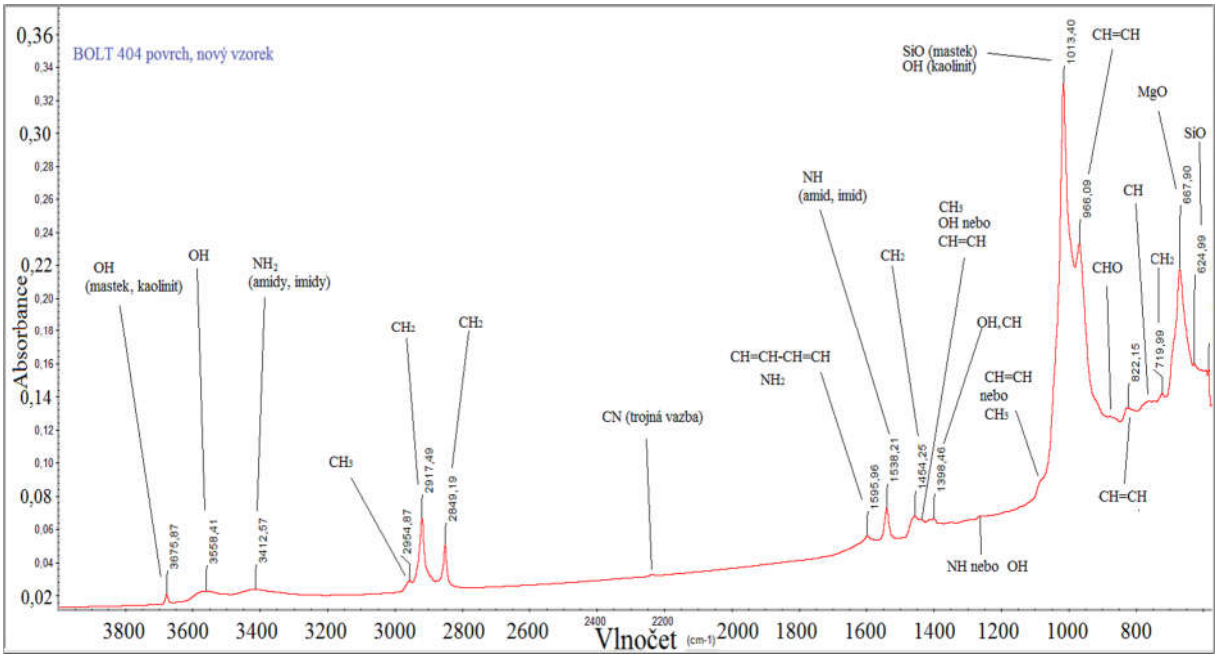
Infračervené spektra (dále IR spektra) středů a povrchů nových vzorků těsnění jsou prezentována na obr. 31-36. Ve spektrech byly detekovány tyto funkční skupiny a vazby: volná OH vazba absorbuje při nejvyšších vlnočtech kolem a nad 3600 cm^{-1}. Signály NH vazeb aminů s OH vazbami mastku se mohou překrývat (viz střed i povrch o-kroužků), avšak pásy NH vazeb nebývají tak intenzivní a jsou ostřejší, jelikož NH vazby netvoří tak silné vodíkové můstky. CH_2 vazby absorbují intenzivně a ostře okolo vlnočtů 2950-2850 cm^{-1}, vazby CH_3 méně intenzivně. Vlnočet kolem 2230 cm^{-1} je oblastí absorpce trojných vazeb, která je charakteristická pro NBR pryže, nepřítomnost nitrilového pásu ve spektru ale nemusí znamenat nepřítomnost nitrilové skupiny. Výrazné pásy poskytují karbonylové skupiny CO, které jsou u boltů překryty mastkem. Pás 1457 cm^{-1} přísluší CH_2 a pravé rameno CH_3 skupině, pás 1379 cm^{-1} hlavně CH_3 skupině, 1169 cm^{-1} také esteru.



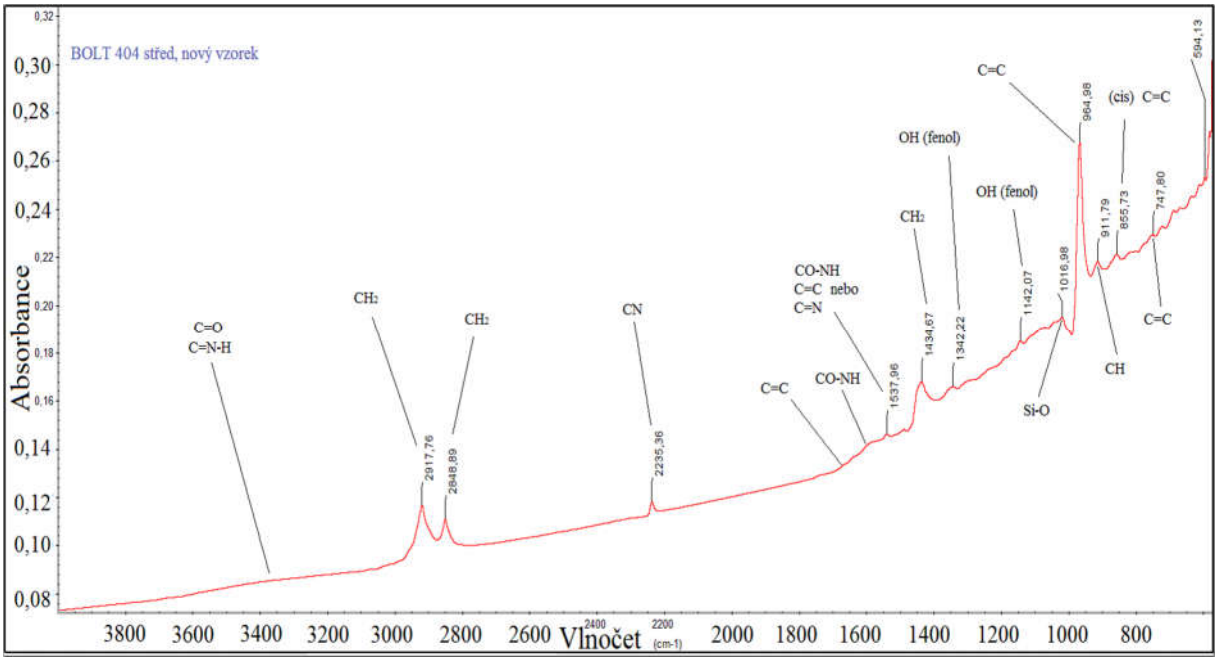
Obr. 31 IR spektrum povrchu o-kroužku s charakteristickými pásy



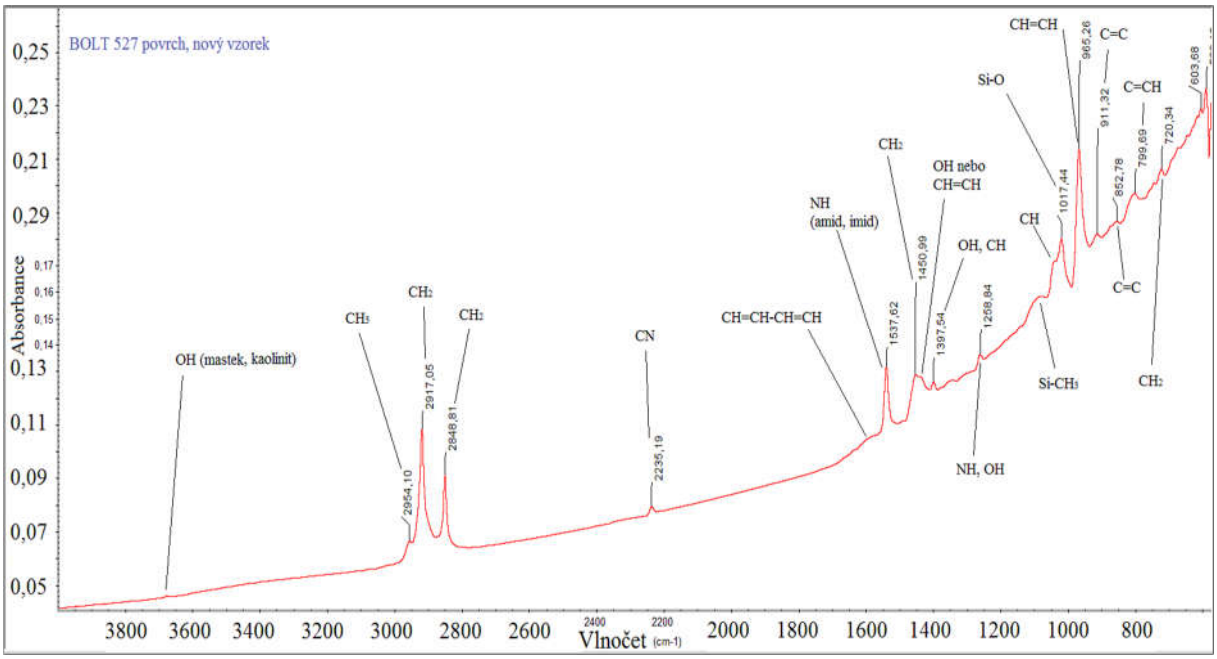
Obr. 32 IR spektrum středu o-kroužku s charakteristickými pásy



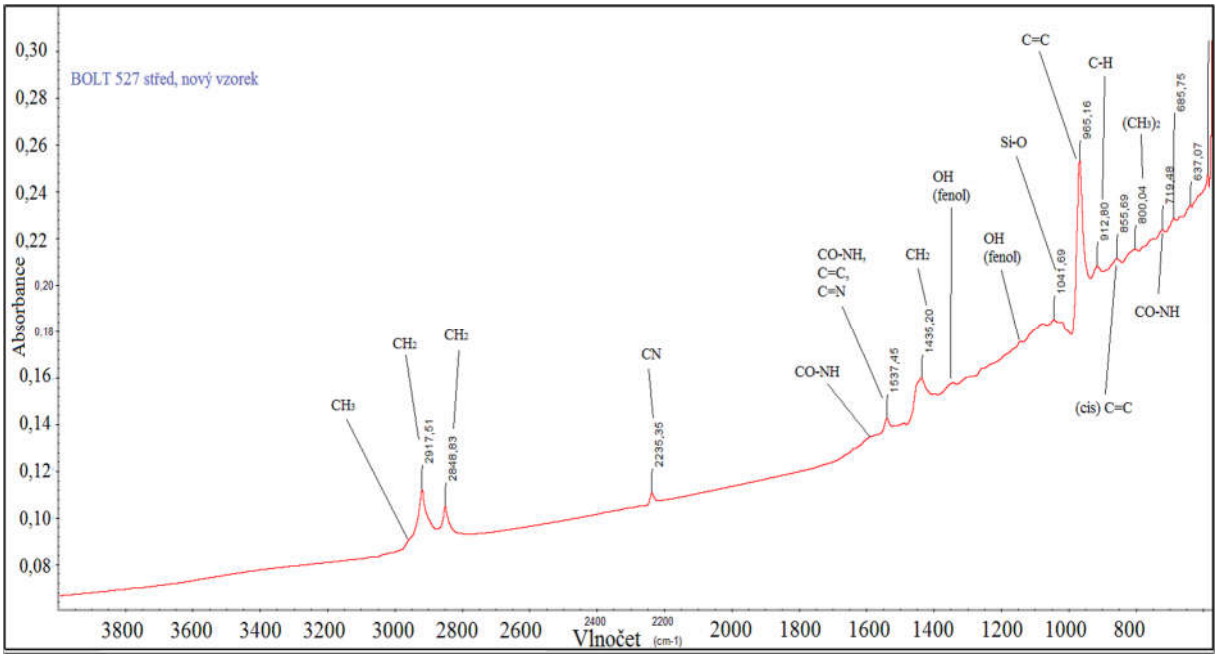
Obr. 33 IR spektrum povrchu boltu 404 s charakteristickými pásy



Obr. 34 IR spektrum středu boltu 404 s charakteristickými pásy



Obr. 35 IR spektrum povrchu boltu 527 s charakteristickými pásy



Obr. 36 IR spektrum středu boltu 527 s charakteristickými pásy

4.3.2 Termo-oxidační stárnutí při teplotě 75 °C

Pro posouzení degradace NBR těsnění byla sledována a hodnocena odezva pásů charakteristických skupin oproti novým vzorkům. V tabulce 15 jsou uvedeny výšky pásů vybraných charakteristických skupin po termo-oxidačním stárnutí při 75 °C.

O-kroužky zaznamenaly, jak ve středu, tak na povrchu, rozdíly intenzit charakteristických pásů CO a CH_2, vyšší rozdíly náležely povrchu vzorku. Signály CO a CH_2 vazeb postupně s dobou namáhání snižovaly intenzitu. Na povrchu nového o-kroužku má v IR spektru nitrilová vazba CN o vlnočtu cca 2235 cm^{-1} téměř neměřitelnou intenzitu, která postupně narůstala s termo-oxidačním stárnutím. Ve středu o-kroužků měla CN vazba mnohem intenzivnější odezvu pásu a v průběhu tepelného stárnutí intenzita odezvy nenarůstala. Ve středu o-kroužku byl zaznamenán po 40 dnech mírný nárůst intenzity amidové skupiny NH s odezvou vlnočtu 1539 cm^{-1}, z čehož lze předpokládat, že delším tepelným stárnutím by mohl její růst pokračovat.

U boltů se objevily rozdíly hlavně v odezvě intenzivní skupiny NH, které na površích i ve středech vzorků postupně s časem a teplotou narůstala intenzita. Intenzita charakteristických skupin CH_3 a CH_2 absorbujících v rozmezí vlnočtů 2960-2850 cm^{-1} se časem příliš neměnila. Nitrilová skupina CN na povrchu boltů 404 s časem mírně zvyšovala intenzitu, ve středu těsnění ke změně nedošlo (stejně jako u o-kroužků). Oproti novým vzorkům došlo termo-oxidací ve středech boltů 404 i 527 ke zviditelnění a nárůstu intenzity pásu o vlnočtu 1398 cm^{-1} (OH, CH), na povrchu nových těsnění boltů 404 i 527 měly vazby intenzivní odezvu a stárnutím se neměnila. Signály OH, NH vazeb absorbující ve vlnočtech 1259 cm^{-1} na povrchu boltu 527 i 404 snižovaly intenzitu, u boltu 404 byla intenzita signálu nižší.

Všechny středy exponovaných boltů 527 obsahovaly určité množství mastku, kromě odběru v 10. den měření. Mastek nebyl evidován ve struktuře (střed vzorku) žádného z nových vzorků, a proto je zřejmé, že při zvýšené teplotě difunduje z povrchu do středu. Intenzita pásů mastku zahříváním roste s časem.

Tabulka 15 Změna intenzit vybraných pásů v průběhu termo-oxidačního stárnutí teplotou 75 °C

Vzorek	Skupina	σ [cm^{-1}]	Intenzita pásu				
			nový	10 dní	20 dní	30 dní	40 dní
o-kroužek povrch	CH_2	2920	0,030	0,013	0,012	0,012	0,005
o-kroužek povrch	CO	1732	0,015	0,017	0,014	0,010	0,007
o-kroužek střed	CO	1730	0,010	0,005	0,002	0,001	0,000
o-kroužek střed	C=C, CH_2	1435	0,014	0,014	0,001	0,010	0,007
bolt 404 povrch	NH	1538	0,020	0,018	0,018	0,013	0,010
bolt 404 střed	NH	1538	0,001	0,001	0,011	0,016	0,020
bolt 404 střed	CH_2	2920	0,013	0,014	0,018	0,023	0,028
bolt 527 povrch	NH	1539	0,020	0,018	0,025	0,028	0,030
bolt 527 střed	NH	1538	0,002	0,010	0,012	0,014	0,013

4.3.3 Termo-oxidační stárnutí při teplotě 105 °C

Tabulka 16 představuje výšky pásů vybraných charakteristických skupin po termo-oxidačním stárnutí při teplotě 105 °C. Častým jevem při termo-oxidačním stárnutí teplotou 105 °C byla situace, kdy po prvních dnech expozice vzorků docházelo k růstu intenzity charakteristických skupin a následně k poklesu intenzit.

V IR spektru o-kroužků byl nejvíce intenzivní a nejostřejší pás CO vazby svědčící o přítomnosti dvojné vazby v ketonu, ve středu vzorku i na jeho povrchu a v obou případech postupně s časem tepelné expozice intenzita pásu klesala. Intenzivněji se CO vazba o-kroužku projevila na povrchu, kde signalizuje přítomnost esteru, vinyl esteru nebo vinyl ketonu. Signály vazeb CH_3 a CH_2 v rozmezí vlnočtů 2960-2850 cm^{-1} na povrchu o-kroužku, nepravidelně s postupem času, ztrácely na intenzitě pásů, ve středu těsnění ke snižování ani změně intenzit nedocházelo.

Bolty projevily největší změnu intenzit v signálech amidových vazeb NH a ve vazbách CH_2. Signál NH pásu boltu 527 má intenzivnější pokles, který po 35 dnech expozice mizí, než při termo-oxidaci teplotou 75 °C. V menší míře se aminová skupina projevila také ve středu vzorků. Na povrchu boltů 404 postupně s časem klesaly intenzity pásů vazeb CH_3 a CH_2 o vlnočtu 2960-2850 cm^{-1}, na povrchu boltů 527 signály vazeb mírně a v menším rozsahu snižovaly intenzitu. Změna intenzit ve středu vzorků obou boltů byla zanedbatelná. Na povrchu boltů 527 postupem času intenzity signálů NH (vlnočet 1398 cm^{-1}) a OH vazeb (vlnočet 1259 cm^{-1}) klesly k neměřitelné hodnotě, u boltů 404 byla změna intenzity méně výrazná. Povrch boltů byl pokrytý aditivačními skupinami mastku Si-O o vlnočtu cca 1018 cm^{-1} a zakrýval část NBR charakteristických skupin. Ve středu boltu 527 se ukázal náznak růstu intenzity skupiny mastku po 14 dnech expozice s časem.

Tabulka 16 Změna intenzit vybraných pásů v průběhu termo-oxidačního stárnutí teplotou 105 °C

Vzorek	**o-kroužek povrch**	**o-kroužek střed**	**bolt 404 povrch**	**bolt 404 střed**	**bolt 404 střed**	**bolt 527 povrch**	**bolt 527 povrch**	**bolt 527 střed**
Skupina	CO	CO	NH	CH_2	NH	CH_2	NH	NH
σ [cm^{-1}]	1730	1730	1538	2918	1538	2917	1538	1538
				Intenzita pásu				
nový	0,015	0,010	0,020	0,013	0,001	0,034	0,020	0,002
4 dny	0,015	0,006	0,003	0,020	0,080	0,015	0,008	0,002
7 dní	0,014	0,004	0,001	0,020	0,009	0,017	0,007	0,008
11 dní	0,012	0,002	0,012	0,010	0,004	0,016	0,008	0,013
14 dní	0,011	0,002	0,011	0,022	0,012	0,021	0,008	0,014
18 dní	0,008	0,001	0,008	0,027	0,012	0,020	0,006	0,011
20 dní	0,015	0,001	0,003	0,019	0,005	0,020	0,007	0,001
25 dní	0,013	0,000	0,004	0,019	0,003	0,017	0,004	0,004
28 dní	0,009	0,002	0,003	0,018	0,001	0,017	0,004	0,001
32 dní	0,008	0,000	0,002	0,013	0,001	0,016	0,003	0,001
35 dní	0,008	0,000	0,000	0,013	0,001	0,013	0,000	0,001

4.3.4 Srovnání teplot termo-oxidačního stárnutí

U vzorků o-kroužků (ve středu) při teplotách 75 °C i 105 °C byl přítomný intenzivní pás o vlnočtu 1732 cm^{-1} charakterizující dvojnou vazbu v ketonu nebo v chlorem substituovaném vinylidenu. S dobou expozice pás ztrácel intenzitu při obou teplotách, po 10 dnech expozice měl již velmi nízkou intenzitu, po 14 dnech expozice byly přítomné pásy střední intenzity pro aromatickou sloučeninu. Amin/imin byl přítomný ve vzorcích po 10 dnech při teplotě 105 °C a po 40 dnech (poslední den expozice) při teplotě 75 °C. Zbytek pásu se neměnil a v žádném měření nebyla zaznamenána přítomnost mastku.

Na povrchu o-kroužku lze intenzivní pásy vlnočtů 1730, 1616 a 1176 cm^{-1} přiřadit přítomnosti (vinyl) esteru, vinyl ketonu, aminu/iminu s vazbou C=O nebo C=C. Ukázal se zvýšený obsah CH_3 skupin s vysokými intenzitami pásů při 2960, 1383 a 1176 cm^{-1}. Na povrchu o-kroužku byly přítomné také křemičitany (možný mastek) s dvojpásem 1041 a 1019 cm^{-1}. Při 75 °C je spektrum téměř beze změny, s časem se snížila intenzita celého spektra. Při 105 °C je spektrum beze změny do 7. dne, pak dochází nekontinuálně ke snižování pásů skupiny CO. Látka s C=O vazbou jakoby zanikala a opět vznikala, což to mohlo být způsobeno migrací nebo rozkladem aditiva s touto skupinou a v pozdější fázi stárnutím s oxidací některého z aditiv nebo pryže samotné (pravděpodobný proces degradace). Po 14 dnech se v o-kroužku objevil aromát.

Středy boltů 404 obsahovaly malé množství mastku kromě prvního odběru po 10 dnech při 75 °C, protože zvýšenou teplotou a delší dobou expozice docházelo k difundování z povrchu. Intenzita pásů mastku se při 75 °C s časem zvyšuje, při 105 °C je různá. Na rozdíl od původního vzorku se u obou teplot objevil intenzivní pás aminu/iminu (1538 cm^{-1}) s nejvyšší intenzitou po 10 dnech při teplotě 75 °C, která s časem klesá a při 105 °C po 32 dnech mizí. S výskytem aminu/iminu se zvyšuje intenzita valenčních pásů CH_2, která je vyšší při teplotě 75 °C.

Povrch boltu 404 je ve velké míře pokrytý mastkem (vlnočty 3675, 1013 a 668 cm^{-1}) a ochrannou vrstvou aminu/iminu (1595 a 1538 cm^{-1}). Při 75 °C není ve spektrech povrchů výrazný rozdíl, při 105 °C s dobou expozice výrazně klesá intenzita NH vazby, která po 35 dnech expozice zcela mizí a to svědčí o rozkladu povrchové vrstvy.

Ve středu boltu 527 je detekován mastek pouze při 105 °C od 14. dne expozice. Signál NH vazby má při teplotě 75 °C velmi intenzivní pás, který s dobou mírně klesá, při 105 °C je pokles intenzivnější a po 35 dnech intenzita signálu mizí. V malé míře je amin přítomný i ve středu nových vzorků. Signál amidové vazby (1745 a 1599 cm^{-1}) se projevil po 10 dnech při 75 °C, při 105 °C byl signál viditelný do 11. dne expozice a v menší míře po 35 dnech (poslední den expozice).

Na povrchu boltu 527 byl zaznamenán signál vazby NH (1538 cm^{-1}) a křemičitanů (dvojpás 1041 a 1019 cm^{-1}), patrně mastku. Pás s nízkou intenzitou o vlnočtu 1259 cm^{-1} vyskytující se pouze u nových vzorků a vzorků exponovaných teplotou 75 °C může příslušet vazbě $Si\text{-}CH_3$, fosfátu nebo jiné látce. Spektra při 75 °C mají intenzivnější odezvy pásů než spektra nových vzorků, jinak nejsou výrazné změny, pouze u NH vazby (1538 cm^{-1}) došlo po 40 dnech ke snížení intenzity. Při 105 °C intenzita pásu NH vazby s časem klesá a po 35 dnech mizí.

4.4 Účinek kapalných chemikálií při ponoření

4.4.1 Hmotnost a rozměry těsnění

Při stanovení účinku vybraných kapalin na NBR těsnění při laboratorní teplotě nedošlo k žádným výrazným změnám v hmotnosti a rozměry těsnění zůstaly zcela na původních hodnotách. Chladicí kapalina vzhledem k hmotnosti vzorků neměla žádný vliv, ani po konečném vysušení vzorků. Silikonový i hydraulický olej u o-kroužku a boltu 404 po konečném vysušení mírně snížily hmotnost těsnění. Pro silikonový olej, u o-kroužku, jde o pokles hmotnosti o 1,2 %, u boltu 404 o 0,3 %. Hydraulický olej u o-kroužku způsobil pokles hmotnosti o 1,1 % a u boltu 404 o 0,3 %. Na bolt 527 měly kapaliny při laboratorní teplotě zanedbatelný vliv.

Expozice vzorků v kapalinách při teplotě 105 °C již zaznamenala mírné a postupné změny rozměrů těsnění, které se týkaly o-kroužku v silikonovém oleji, kde bylo měřitelné zmenšení průměru o 2,4 % a boltu 404 v silikonovém oleji se zmenšením průměru o cca 5 % a boltu 404 v hydraulickém oleji se zmenšením průměru o 2,5 %. Ostatní rozměry zůstaly nezměněny.

V hmotnostech těsnění po expozici při teplotě 105 °C byly výraznější změny s převážně klesajícím trendem. V silikonovém oleji ztratil na konci měření o-kroužek na své původní hmotnosti 4,1 % a po vysušení celkem 4,5 %, boltu 404 se snížila hmotnost na konci expozice o 4,7 % a s vysušením se již neměnila a bolt 527 snížil svoji hmotnost při konečném měření o 4,7 % a po vysušení se již dálě nesnižovala.

Expozicí v hydraulickém oleji o-kroužek přišel o 3 % své hmotnosti, po vysušení celkem o 3,3 %, bolt 404 v hydraulickém oleji ztratil celkem 3,7 % hmotnosti a bolt 527 3,3 %. Hydraulický olej zabránil nízkomolekulárním látkám difundovat ven na povrch.

Chladicí kapalina při teplotě 105 °C měla na všechny vzorky účinek prvotního nabývání hmotnosti a po 170 hodinách expozice následný pokles. O-kroužek v konečný den měření (14. den) nabyl na

hmotnosti 2,1 % a po vysušení došlo naopak ke ztrátě hmotnosti oproti původnímu vzorku o 4 %. Bolt 404 v konečný den měření přibyl na hmotnosti necelé 1 % a po vysušení ztratil oproti původnímu vzorku 3,3 %. Bolt 527 měl ze všech vzorků nejnižší výkyvy hmotnosti s nárůstem po skončení měření o 1 % a konečným poklesem po vysušení vzorku oproti původní hmotnosti o 3 %.

Ke snižování hmotností vzorků těsnění mohlo docházet uvolňováním povrchových látek nebo u olejů také mechanickým otíráním/sušením vzorků před každým vážením. Při laboratorní teplotě byl účinek kapalin na těsnění zanedbatelný (velikost se neměnila vůbec) a dá se předpokládat, že ke změně struktury materiálu po 7 dnech testování nedocházelo a kapaliny nedifundují dovnitř těsnění ani neovlivňují strukturu.

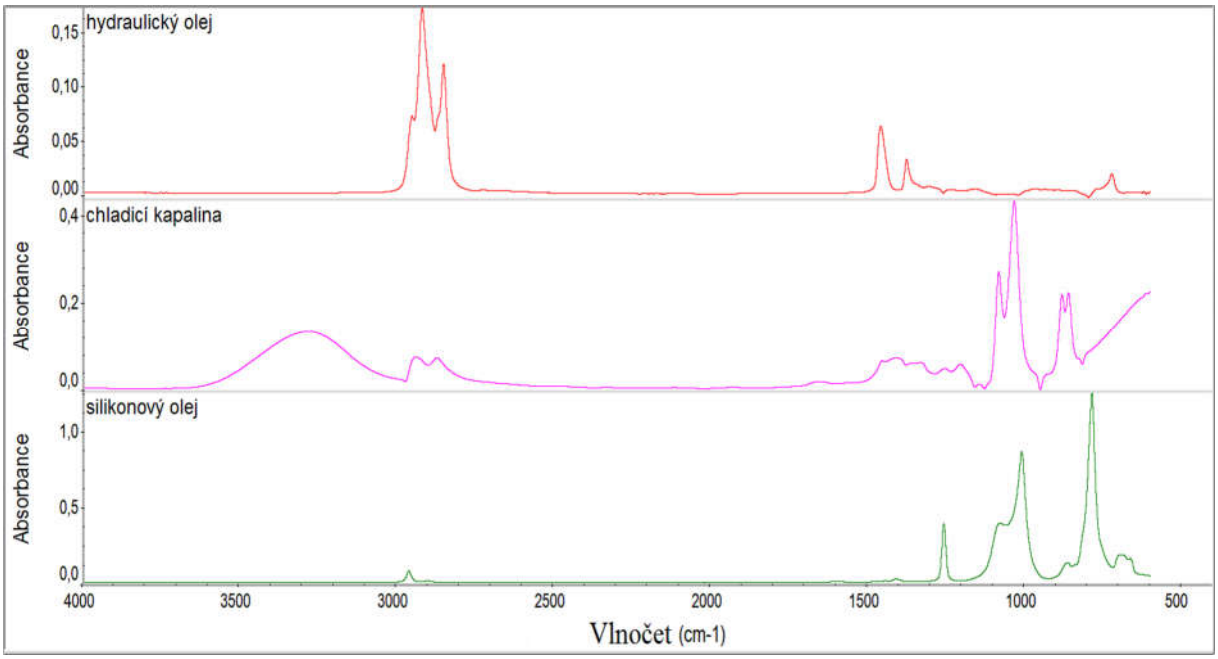
Sledováním účinků kapalin na těsnění při teplotě 105 °C, byly po 14 dnech již sledovány mírné změny hmotností i velikostí NBR těsnění. Silikonový a hydraulický olej způsobily u všech vzorků úbytek hmotnosti. Největší vliv na snížení hmotnosti namáhaného těsnění měl silikonový olej s průměrným poklesem o 4,6 %. Vzorky v hydraulickém oleji průměrně ztratily 3,5 % ze své původní hmotnosti. Ke snižování hmotnosti těsnění mohlo dojít v souvislosti s mechanickým otíráním vzorků nebo možným uvolněním nízkomolekulárních látek, které z povrchu vzorku odchází již pod teplotou 105 °C. Oleje do vzorku patrně nedifundují, chladicí kapaliny do nich lehce vniká. Chladicí nemrznoucí kapalina měla na všechny vzorky vliv nárůstu hmotnosti a po vysušení snížení hmotnosti.. Souhrnná naměřená data jsou uvedena v tabulce 17.

Tabulka 17 Změna hmotností těsnění způsobená účinkem kapalin

Laboratorní teplota				Teplota 105 °C			
	S. olej	H. olej	Ch. kap.		S. olej	H. olej	Ch. kap.
Čas	m [mg]	m [mg]	m [mg]	Čas	m [mg]	m [mg]	m [mg]
O-kroužek							
0	186,0	186,5	186,7	0	189,0	189,6	187,6
10 min	186,1			1 h	187,5	187,5	191,6
30 min	186,1	187,4	187,3	6 h	183,1	184,3	191,3
1 h	186,8	186,6	187,3	48 h	181,2	183,2	189,7
2 h	187,1	187,0	187,3	72 h	180,9	183,3	189,8
3 h	187,3	187,1	187,4	96 h	181,4	183,3	190,4
5 h	187,6	187,1	187,1	170 h	181,2	183,3	191,0
7 h	187,3	187,3	187,2	193 h	181,1	183,5	190,3
24 h	187,9	186,5	187,6	216 h	180,8	183,4	190,2
48 h	187,5	185,3	187,6	240 h	181,2	183,5	190,2
168 h	185,6	185,0	187,4	336 h	181,2	183,9	191,5
po vysušení	183,7	184,4	186,5	po vysušení	180,5	183,3	180,2
Bolt 404							
0	172,2	170,5	171,7	0	171,4	173,5	172,1
10 min	172,2			1 h	170,9	172,9	173,2
30 min	172,4	170,8	171,9	6 h	169,5	171,4	174,8
1 h	172,4	170,6	171,9	48 h	165,9	168,7	174,0
2 h	172,5	170,7	172,1	72 h	165,3	168,1	173,7
3 h	172,5	170,6	171,8	96 h	164,8	167,8	173,3
5 h	172,5	170,6	172,1	170 h	164,0	167,4	173,2
7 h	172,3	170,6	172,0	193 h	163,9	167,4	172,8
24 h	172,4	170,5	171,9	216 h	163,8	167,4	172,8
48 h	172,3	170,3	172,4	240 h	163,7	167,3	172,8
168 h	171,9	170,2	172,2	336 h	163,5	167,3	173,3
po vysušení	171,6	170,0	171,7	po vysušení	163,3	167,1	166,4
Bolt 527							
0	101,9	101,9	102,5	0	102,3	102,4	102,0
10 min	101,9			1 h	102,1	102,0	102,8
30 min	102,0	102,9	102,3	6 h	101,1	101,2	103,7
1 h	102,0	102,7	102,5	48 h	99,1	99,5	103,5
2 h	102,0	102,7	102,5	72 h	98,3	99,3	103,3
3 h	102,0	102,8	102,5	96 h	98,1	99,1	103,0
5 h	102,1	102,8	102,3	170 h	97,7	99,0	103,2
7 h	102,1	102,8	102,3	193 h	97,7	99,0	102,9
24 h	102,0	102,7	102,5	216 h	97,8	99,0	102,9
48 h	101,9	102,7	102,8	240 h	97,9	99,0	102,8
168 h	102,0	102,9	102,5	336 h	97,6	99,0	103,1
po vysušení	101,6	102,4	102,3	po vysušení	97,5	98,9	98,8

4.4.2 Složení těsnění

Na obrázku 37 jsou IR spektra použitých kapalin s intenzitami odezev jejich charakteristických skupin.



Obr. 37 IR spektra použitých kapalin pro zkoušku botnání s charakteristickými pásy

O-kroužky namáhané silikonovým olejem při laboratorní teplotě ve svých středech nezaznamenaly žádné změny intenzit pásů v porovnání s novými vzorky. Při teplotě 105 °C u středů o-kroužků došlo k jediné změně, a to ke snížení intenzity C=O vazby o vlnočtu 1732 cm^{-1} oproti novému vzorku. Největší změnu intenzity CO vazby zaznamenal o-kroužek v silikonovém oleji, kdy látka s touto skupinou byla pravděpodobně rozložena a vyplavena z těsnění. Do středu o-kroužku pravděpodobně silikonový olej vůbec nedifundoval.

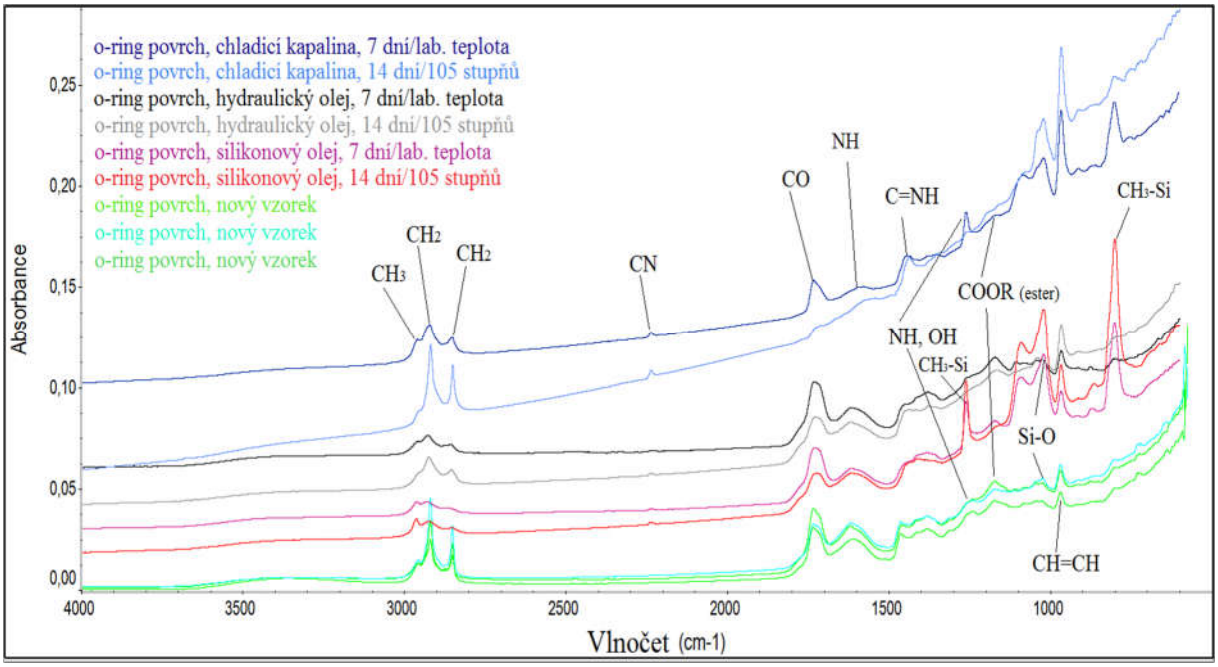
Silikonový olej zůstal a projevil se v IR spektru na povrchu vzorku, kde zakryl odezvu signálů samotné pryže. Změny ve snížení intenzit na povrchu o-kroužků v oblasti vlnočtů 2960-2840 cm^{-1}, kde se projevují signály vazeb CH_3 a CH_2 mohou příslušet odezvě silikonového oleje (viz intenzivní odezva silikonového oleje v této oblasti na obr. 38) nebo mohlo dojít při 105 °C k přeuspořádání struktury a volné řetězce CH_2 vazeb se mohly schovat dovnitř. Kromě oblasti CH vazeb mohl silikonový olej ovlivnit také signály v oblasti otisku palce. Dvojné vazby účinkem silikonového oleje dosáhly větší intenzity odezvy než v nových vzorcích, stejně tak se zvýšil signál pásu vazby CN. Signál amin/iminu vlnočtu 1538 cm^{-1} měnil účinkem silikonového oleje svoji intenzitu svoji intenzitu, při teplotě 105 °C se snižovala.

Chladicí kapalina způsobila ve středu o-kroužků při teplotě 105 °C úplné snížení intenzity CO vazby na minimum, stejně tak se snížila intenzity vazby CH_2 (2900 cm^{-1}). Na povrchu o-kroužků zůstalo přítomno malé množství chladicí kapaliny. Signál vazby CO, na povrchu o-kroužku, po namáhání v chladicí kapalině teplotou 105 °C zmizel a při laboratorní teplotě se oproti novému vzorku snížil. Při laboratorní teplotě se ve spektru projevuje snížení intenzity odezvy CH_2 skupiny (2900 cm^{-1}) a současně

vazby NH (1538 cm^{-1}). Chladicí kapalina, stejně jako silikonový olej, na povrchu o-kroužku zvýrazňuje intenzity dvojných vazeb i CN skupiny.

Hydraulický olej ve středu o-kroužků způsobil změnu intenzity CO vazby, její mírné snížení, u teploty 105 °C je pokles znatelnější. Do středu vzorků se kapalina nedostala. Na povrchu o-kroužků hydraulický olej nezůstal, signály CN i dvojných vazeb olej zvýšil. Odezva CH_2 skupiny (2900 cm^{-1}) je po účinku hydraulického oleje na povrchu vzorku méně intenzivnější. Velký nárůst intenzity zaznamenal pás CO vazby při laboratorní teplotě, s čímž souvisí také změna v pásu skupiny CO-NH o vlnočtu 1173 cm^{-1}, která se mohla vyplavit na povrch vzorku.

Úbytek hmotnosti těsnění, potvrzený účinkem kapalin při 105 °C o zhruba 4 %, ukazuje na možnou migraci nízkomolekulárních látek na povrch a ven z materiálu. Každý vzorek na svém povrchu mohl mít také zastoupení různého množství kapaliny, pokud ulpěla. Povrchy vzorků o-kroužků obecně zaznamenaly větší změny v intenzitách pásů než jejich středy, jejich spektra v porovnání se třemi novými vzorky (kvůli rozpětí intenzit) ukazuje obr. 35. Skupiny CH_2 vykazovaly ve spektrech nižší intenzity pásů při teplotě laboratoře než při 105 °C. Největší rozdíly v intenzitách pásů způsobila na povrchu o-kroužku chladicí kapalina, např. vazba CN která byla nejintenzivnější nebo vazba CO, která naopak při 105 °C přišla o téměř všechnu svoji intenzitu.



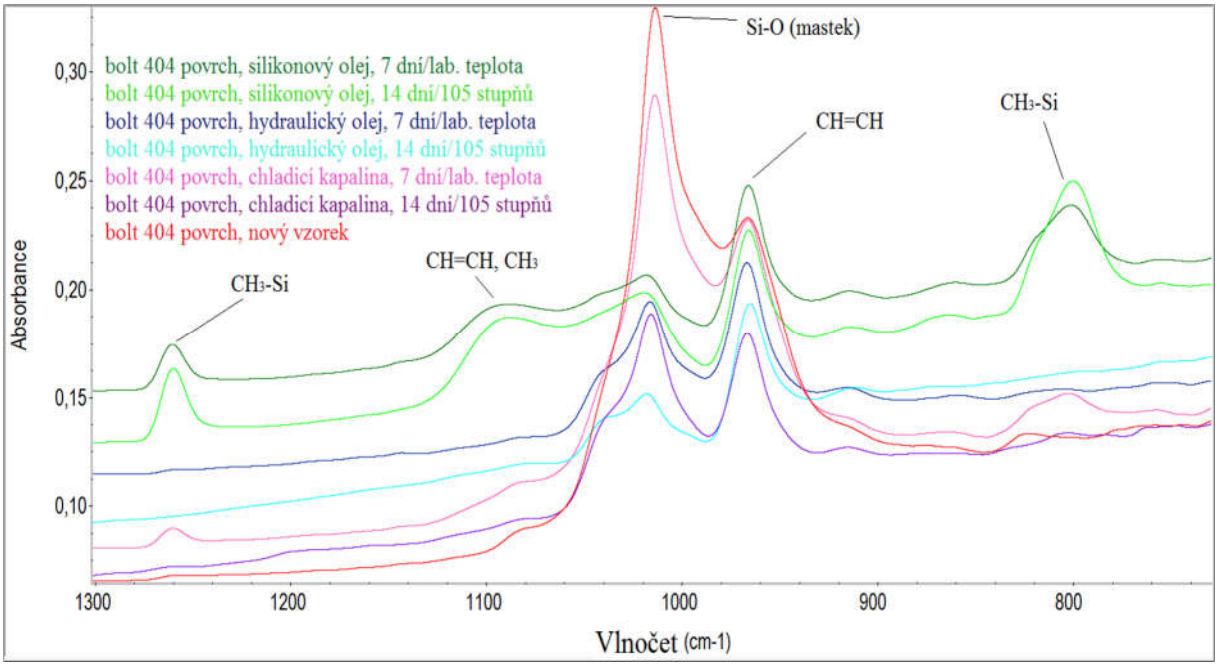
Obr. 38 IR spektra v módu ATR povrchu nových a kapalinám vystavených o-kroužků

Střed NBR těsnění boltů 404 byl po účinku silikonového oleje při laboratorní teplotě beze změny spektra, což může být způsobeno tloušťkou a mnohem větší robustností boltu oproti o-kroužku a tím znesnadnění průniku kapalin do vzorku. Na povrchu boltu 404 byl ve spektru zaznamenán silikonový olej, v němž došlo ke zvýraznění intenzit vazeb dvojných a CN. Signál vazby CH_2 o vlnočtu 2900 cm^{-1} v silikonovém oleji klesal, nicméně pokles intenzity byl nižší než u o-kroužku. Pás vlnočtu 1432 cm^{-1} prošel změnou snížení intenzity díky úbytku amidu/imidu. Struktura povrchu boltu 404 byla účinkem oleje pozměněna, mezi změnami intenzit pásů při laboratorní teplotě a 105 °C (v silikonovém oleji) jsou menší rozdíly než u o-kroužků, a také než u jiných kapalin. Nižší intenzity pásů prokázalo spektrum při 105 °C. Došlo k lehkému přetvoření, přeuspořádání struktury povrchu boltu 404, což potvrzuje změnu v podobě a intenzitě pásu o vlnočtu 1458 cm^{-1}, která se vyskytuje u všech kapalin. Povrch a střed boltu jsou si podobné.

Chladicí kapalina do středu boltu 404 nepronikla, ve spektru nejsou viditelné žádné změny. Na povrchu těsnění kapalina neulpěla, ale způsobila mírné změny v uspořádání struktury. V boltech je na povrchu zřetelný mastek, více intenzivní je při účinku chladicí kapalina za laboratorní teploty. Intenzita NH pásů (1538 cm^{-1}) na povrchu boltu se velmi výrazně snížila, až téměř zmizela, stejně tak u všech ostatních kapalin. Spektrum vzorku v chladicí kapalině při laboratorní teplotě se podobá spektru nového vzorku. V chladicí kapalině došlo lehce ke zvýraznění signálů dvojných vazeb a CN vazby.

Hydraulický olej neulpěl ve středu boltu 404 ani na jeho povrchu. Ve středu vzorku nejsou pozorovány žádné rozdíly v intenzitách pásů. Na povrchu došlo ke zvýšení intenzit dvojných i trojných (CN) vazeb. Po namáhání došlo ke zmizení intenzity pásu vazby NH (1538 cm^{-1}). Na povrchu boltu je detekovatelný mastek Si-O (cca 1020 cm^{-1}), který účinkem oleje ztratil na intenzitě, došlo k jeho uvolnění a při 105 °C je intenzita nižší než při laboratorní teplotě. Struktura povrchu je podobná středu.

Působením olejů s teplotou postupně docházelo k vymývání skupin mastku (např. 3675 nebo 1020 cm^{-1})z povrchu těsnění. Všechny tři kapaliny, při teplotě laboratoře i při 105 °C, zvýraznily na povrchu těsnění intenzitu pásu skupiny CN (2250 cm^{-1}), pravděpodobně díky vymývání nízkomolekulárních látek z povrchu. U žádného povrchu namáhaných boltů 404 již nebyla ve spektru detekována intenzita pásů amidu NH_2 (1595 cm^{-1}) a aminu NH (1538 cm^{-1}), která byla u nových vzorků intenzivní. Výrazný nárůst intenzit na povrchu boltu 404 zaznamenaly dvojné vazby vlnočtů 1085 cm^{-1}, 966 cm^{-1} a 822 cm^{-1}. Spektrální změny intenzit na povrchu boltů 404 představuje výřez IR spektra na obr. 39.



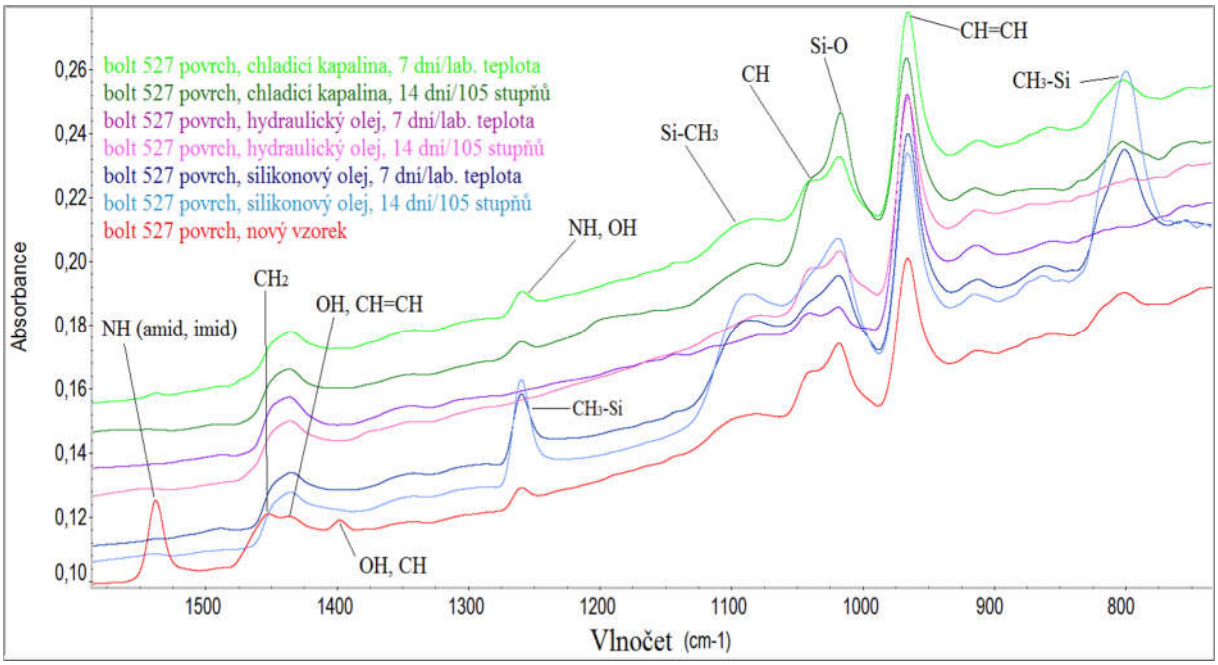
Obr. 39 Výřez IR spektra v módu ATR povrchu nových a kapalinám vystavených boltů 404

Silikonový olej do středu boltů 527 nevnikal, nedošlo k žádným změnám v IR spektru, na povrchu boltů olej zůstal. Všem boltům 527 zvýšil silikonový olej na povrchu intenzity dvojných vazeb a CN skupiny. V silikonovém oleji klesá boltu 527 odezva od CH_2 skupiny (2900 cm^{-1}), stejně tak klesá, až mizí intenzita NH vazby (1538 cm^{-1}), klesá intenzita CO vazby (1732,1 cm^{-1}), která se z povrchu těsnění pravděpodobně vyplavuje a rozkládá. V silikonovém oleji dochází na povrchu boltu 527 ke změně uspořádání struktury, ale ne složení. Po změně morfologie povrchu se spektrum podobá středu.

Chladicí kapalina na střed boltu 527 nemá žádný vliv, struktura je beze změny. Na povrchu boltu kapalina nebyla přítomná, došlo ke zvýraznění povrchové struktury NBR a stále byla velmi intenzivní odezva mastku. Signály vazeb CN a dvojných vazeb v chladicí kapalině zvýšily intenzitu, odezva od CH_2 skupiny (2900 cm^{-1}) při 105 °C, stejně jako v silikonovém oleji, účinkem kapaliny klesá, při laboratorní teplotě má intenzita stejnou odezvu jako ve spektru nového vzorku. Při teplotě laboratoře i 105 °C mizí z povrchu vazba NH, při laboratorní teplotě je úbytek intenzity markantnější. Ve spektru povrchu boltu 527 došlo účinkem chladicí kapaliny při 105 °C ke změně a zvýšení intenzity skupiny mastku Si-O o vlnočtu 1018 cm^{-1}.

Hydraulický olej neulpíval ve středu ani na povrchu boltů 527. Ve středu těsnění byla pozorovatelná lehce intenzivnější odezva celého spektra od NBR oproti novému vzorku, změny ve struktuře nebyly zaznamenány. Z povrchu vzorku zmizela povrchová úprava signálu vazby NH, dvojné vazby a CN skupina byla účinkem hydraulického oleje na povrchu vzorku intenzivnější, rozdíly mezi laboratorní teplotou a 105 °C byly zanedbatelné. Obecně byla intenzita NBR při 105 °C nižší než při laboratorní teplotě.

Obecně u boltů 527 kapaliny zvýraznily dvojné vazby a CN skupinu, signál vazby CH_2 o vlnočtu 2900 cm^{-1} se snižoval. Ve všech kapalinách zcela nebo téměř mizela odezva signálu vazby NH (1538 cm^{-1}), která měla v nových boltech 527 ostrý a velmi intenzivní pás (obr. 40).



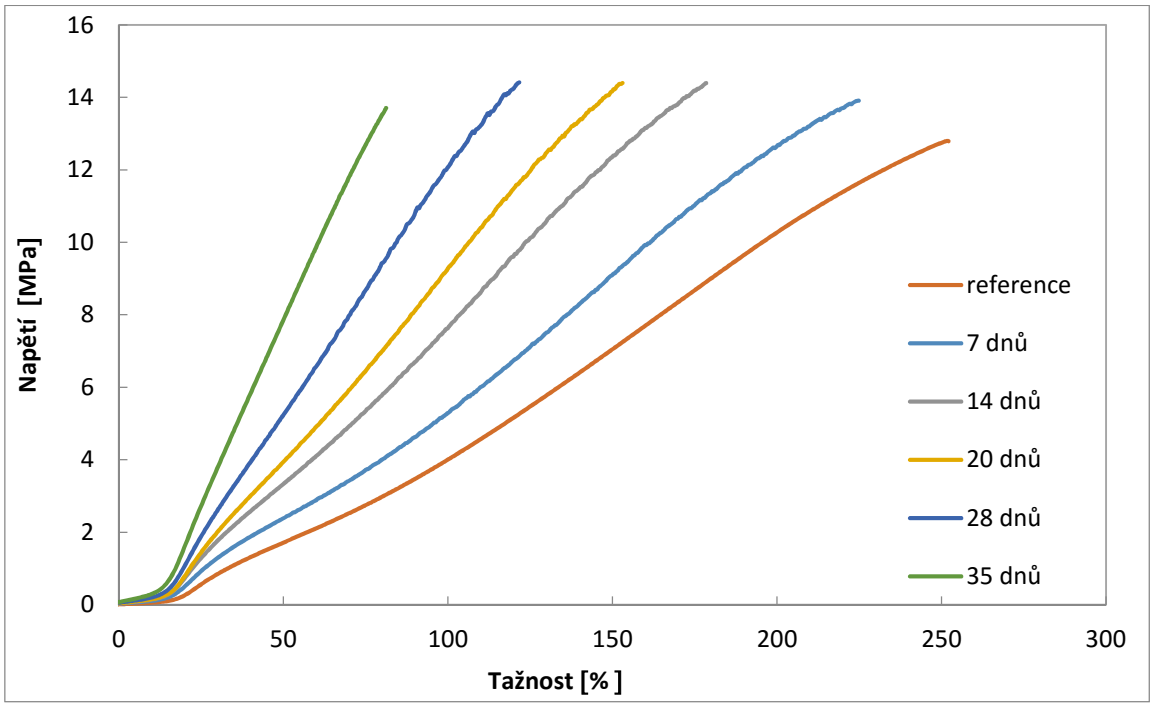
Obr. 40 Výřez IR spektra v módu ATR povrchu nových a kapalinám vystavených boltů 527

4.5 Tahové vlastnosti o-kroužků

Tahové křivky o-kroužků jsou uvedené na obr. 41, hodnoty pevnosti, tažnosti a modulu M100 jsou v tabulce 18. Z výsledků je zřejmé, že s dobou expozice při 105 °C klesala tažnost o-kroužků a rostla jejich tuhost (M100) – o-kroužky postupně křehly. O téměř 50 % klesla tažnost již po třech týdnech expozice, a protože pevnost o-kroužků vzrostla po 7 dnech a dál se neměnila, lze tuto skutečnost připsat změně struktury v důsledku štěpení řetězců a tvorbou husté sítě. Na konci expozice poklesla tažnost pod 100 % (pokles o 68 %).

Tabulka 18 Pevnost, tažnost a modul M100 o-kroužků vystavených teplotě 105 °C

	Doba expozice při 105 °C [den]					
	0	7	14	20	28	35
Pevnost v tahu [MPa]	12,5 ± 0,3	13,8 ± 0,1	14,0 ± 0,5	13,7 ± 0,6	13,7 ± 1,0	13,8 ± 0,6
Tažnost při přetržení [%]	255 ± 10	213 ± 10	170 ± 7	143 ± 9	109 ± 11	82 ± 6
M100 [MPa]	4,0 ± 0,2	5,6 ± 0,3	7,7 ± 0,3	9,4 ± 0,2	12,6 ± 0,5	



Obr. 41 Tahové křivky o-kroužků vystavené 105 °C po dobu 35 dní

5 ZÁVĚR

Každé z prostředí, jemuž byly těsnící prvky z NBR vystavené, mělo na strukturu a složení vliv. K největším změnám došlo při teplotě 105 °C, při porovnání těsnících prvků u o-kroužků, které mají oproti boltům značně větší poměr povrchu k objemu a také jinou strukturu, protože jsou vyrobené z NBR70, zatímco bolty z NBR80. Těsnící prvky jsou charakterizované teplotou skelného přechodu (T_g), která je -29 °C pro o-kroužky, -22 °C pro bolt 404 a -17 °C pro bolt 527. Těsnění při ohřevu vykazují pět hlavních stupňů rozkladu (nízkomolekulární látky, pryž, aditiva, pyrogenní uhlík a saze). Oba typy boltů obsahují o polovinu více nízkomolekulárních látek (stabilizátory, plastifikátory, oleje), které jsou složením odlišné od těch v o-kroužcích, protože se rozkládají ve dvou rozkladných krocích při jiné teplotě. Část aditiv má krystalickou strukturu s teplotou tání kolem 65 a 85 °C (výše tající pouze v o-kroužku). O-kroužky obsahují asi o 3 % více sazí. Povrch boltů 404 je pokrytý mastkem, který je v malé míře také na povrchu boltu 527. Další rozdíl ve složení je v aditivačním systému povrchu a středu. Povrch boltů velmi pravděpodobně pokrývá ochranná vrstva aminů/iminů, která je přítomná i na povrchu o-kroužků, kde jsou navíc přítomné i estery a/nebo amidy. Vnitřní část (střed) o-kroužků vykazuje přítomnost esteru a/nebo amidu a nějakého křemičitanu, může jít o siliku, středy boltů vykazují přítomnost aminu/iminu.

Termo-oxidační namáhání při 75 °C způsobilo postupný úbytek nízkomolekulárních látek, které se rozkládají do 300 °C, ve všech těsněních, což vedlo k tomu, že se těsnění chovala jako teplotně stabilnější (pryž se po 40. dnu expozice rozkládala při teplotě o 15 °C vyšší než neexponovaná). Postupná migrace a pravděpodobně i rozklad nízkomolekulárních látek se projevil zvýšením počtu rozkladných kroků na tři po 10. dnu expozice a poklesem na jeden po 20. dnu (s tím souvisí i snižování rozkladného kroku aditiv po rozkladném kroku pryže), což koreluje se změnou ve složení zaznamenanou ve středech vzorků (složení povrchu o-kroužků i boltů bylo beze změny). Postupný úbytek aditiv a pravděpodobné dosíťování struktury vedlo u o-kroužků a boltů 404 ke zvýšení T_g (o 7 °C a 4 °C), u boltů 527 došlo k mírnému snížení.

Termo-oxidační namáhání při 105 °C vedlo ve srovnání s teplotou 75 °C k větším strukturním změnám především u o-kroužků, což se projevilo zvýšením T_g o 16 °C, značným snížením tažnosti (o téměř 50 % po 3 týdnech a o 68 % na konci expozice) a zvýšením tuhosti. S dobou expozice se snižoval obsah nízkomolekulárních látek, jejichž odezva vymizela po 20 dnech u o-kroužků a 11 dnech u boltů. Materiály se chovaly jako teplotně stabilnější, po 28 dnech se však před hlavním rozkladným krokem pryže objevil nový rozkladný krok, který velmi pravděpodobně přísluší nízkomolekulárním látkám vzniklým jako důsledek štěpení aditiv i NBR. U o-kroužků o tom na povrchu vzorků svědčí vymizení a opětovná přítomnost karbonylové skupiny, která je původně součástí adivit, s postupem času jako důsledek oxidace NBR, a postupné snižování intenzity ochranné povrchové vrstvy. Ve středu o-kroužků se složení aditivačního systému mění také. U obou boltů došlo k vymizení/rozkladu povrchové ochranné vrstvy, ve středu boltů se objevuje a s časem zase mizí dusíkaté látky. Změna struktury není tak intenzivní – T_g se mění stejně jako při expozici při 75 °C.

Kapaliny do těsnění při laboratorní teplotě nedifundovaly a po expozici v nich nedošlo ke změně rozměrů a u boltů ani ke změně hmotnosti. U o-kroužků došlo k mírnému úbytku hmotnosti po expozici

v silikonovém a hydraulickém oleji, což mohlo být způsobeno uvolněním a stěrem popř. odplavením ochranné povrchové vrstvy aminů/iminů, což bylo prokázáno po působení chladicí kapaliny byť beze změny hmotnosti. Vymizení odezvy aminu/iminu bylo zaznamenáno také u boltu 527. Ponořením ve všech kapalinách došlo k přeuspořádání povrchové struktury NBR (spektrální odezva stejná jako u středu). Složení i struktura středů zůstala beze změny u všech vzorků.

Po expozici do kapalin při 105 °C byl u všech vzorků zaznamenán pokles hmotnosti (v silikonovém oleji asi o 5 %, v hydraulickém oleji o 3,5 % a v chladicí kapalině o 3 %), u o-kroužků a boltů 404 došlo k mírnému snížení vnějšího průměru po expozici v silikonovém a hydraulickém oleji. Pokles hmotnosti je způsobený migrací a velmi pravděpodobně i rozkladem aditiv ze vzorku a uvolněním/rozkladem povrchové ochranné vrstvy, která byla zcela porušená na povrchu obou boltů a u o-kroužků po expozici v chladicí kapalině (jak amin/imin, tak ester/amid). Nárůst hmotnosti o-kroužků během expozice do chladicí kapaliny svědčí o její difúzi do středu vzorku, kde byla zaznamenána změna složení a to vymizení odezvy esterových aditiv. Složení středu boltů se nezměnilo.

Laboratorní teplota při účinku kapalin na těsnění, či teplota 75 °C neměla na vzorky v časovém měřítku 40 dní významný vliv, v jejich středu ke změnám prakticky nedocházelo, na povrchu však k minimálně fyzikální degradaci při 75 °C již dochází. Teplota 105 °C měla na NBR těsnění výraznější vliv a byla potvrzena změna povrchové struktury a počáteční degradace. Pro krátkodobé testování či používání se NBR materiál při teplotě vyšší než 82 °C dá využít, nicméně k pomalým postupným změnám struktury sítě dochází, delší uplatnění při tepelném namáhání těsnění je již nevhodné a pro tyto účely je potřeba použít jiných teplotně odolnějších pryží. Po skončení experimentů a analýz byl povrch těsnících prvků stejného vzhledu jako na začátku, nedošlo k viditelné změně barvy nebo lesku, na povrchu nebyly patrné vady ani skvrny. Nedá se ale soudit, že delším namáháním by zůstal povrch stále neměnný.

6 POUŽITÁ LITERATURA

[1] MALÁČ, Jiří. *Gumárenská technologie*. 1. vyd. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2005. 156 s.

[2] McMURRY, John. *Organická chemie*. Brno: Vysoké učení technické v Brně – Nakladatelství VUTIUM, 2007. ISBN 978-80-214-3291-8.

[3] DUCHÁČEK, Vratislav, HRDLIČKA, Zdeněk. *Gumárenské suroviny a jejich zpracování.* Praha: Vydavatelství VŠCHT v Praze, 2009. ISBN 978-80-7080-713-2.

[4] JANOVEC, Jan. *Technické materiály v primárním a preprimárním vzdělávání.* Ústí nad Labem: Univerzita J. E. Purkyně v Ústní nad Labem, 2013. ISBN 978-80-7414-596-4.

[5] PETRŮJ, Jaroslav. *Polymery.* Brno, 2005. Skripta. Vysoké učení technické v Brně.

[6] BRADY, G. S., et al. *Materials handbook.* 14. vyd. McGraw-Hill, 1997. ISBN 0-07-007084-9.

[7] PROKOPOVÁ, Irena. *Makromolekulární chemie.* Praha, Vydavatelství VŠCHT v Praze, 2007. ISBN 978-80-7080-662-3.

[8] MACEK, Karel, ZUNA, Petr a kol. *Strojírenské materiály.* Praha: Vydavatelství ČVUT v Praze, 2003. EAN 9788001027981.

[9] JANČAŘÍKOVÁ, Marie. *Hodnocení vytěkávacích toků bromovaných zpomalovačů hoření z materiálů a spotřebních výrobků.* Brno, 2013. Diplomová práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Centrum pro výzkum toxických látek v prostředí RECETOX.

[10] STELESCU, M. D., et al. Intech. *Aspects regarding radiation crosslinking of elastomers.* 2012. ISBN 978-953-51-0739-2.

[11] RUSEK, Vlastimil. *Základy toxikologie.* Pardubice, 2001. Univerzita Pardubice, Ústav ochrany životního prostředí.

[12] KREITH, Frank, et al. *THE CRC Handbook of Mechanical Engineering.* 2. vyd. CRC Press, 2004. ISBN 978-0-8493-0866-6.

[13] RATTANASOM, N., et al. Polymer testing (28). *Comparison of the mechanical properties at similar hardness level of natural rubber filled with various reinforcing-fillers.* Thailand, 2009. Institute of science and technology, p. 8-12.

[14] Polyisoprene, trans [online]. Dostupný na: http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/182168?lang=en&region=CZ.

[15] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery – výroba, vlastnosti, zpracování, použití.* 2. vyd. Praha: Vydavatelství VŠCHT v Praze, 2006. ISBN 80-7080-617-6.

[16] SBR [online]. Dostupné na: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:SBR.svg.

[17] XIFEI, Liu, et al. RSC Advances (14). *Cross-linking proces of cis-polybutadiene rubber with peroxides studied by two-dimensional infrared correlation spectroscopy: a detailed tracking.* 2005. DOI: 10.1039/C4RA13502D.

[18] World of chemicals [online]. *Chemical makeup of sports equipments.* Dostupný na: http://www.worldofchemicals.com/446/chemistry-articles/chemical-makeup-of-sports-equipments.html.

[19] STRICKLER, F., et al. Patent US 7713539 B2. *Medical devices containing radiation resistant block copolymer.* 2010.

[20] PUERTA, D., et al. Patent US 8362175 B2. Beta-amino ester compounds and uses thereof. 2013.

[21] Silicones 7. Polymer chemistry, Thermochemistry and kinetics [online]. *Heat and chemical resistant silicone rubber.* Dostupný na: http://chemwiki.ucdavis.edu/Under_Construction/Core_Construction/ChemCases/Heat_and_C

hemical_Resistant_Silicone_Rubber/Silicones_7._Polymer_Chemistry,_Thermochemistry_and_Kinetics.

[22] NBR [online]. https://en.wikipedia.org/wiki/Nitrile_rubber#/media/File:Nitrile_Butadiene_Rubber.png.

[23] BHATTACHARJEE, Susmita, et al. Elastomer technology handbook. *Properties and degradation of nitrile rubber.* USA, Florida, 2000. CRC Press, Inc., 2000, p. 520-554. ISBN 0-8493-4401-8.

[24] MARTIN, P., et al. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical (126). *A detailed study of the hydrogenation of nitrile-butadiene rubber and other substrates catalyzed by Ru(II) complexes.* Canada, 1997. Department of Chemical engineering , University of Waterloo, p. 115-131.

[25] XUAN, Liu, et al. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis (113). *Volatile components changes during thermal aging of nitrile rubber by flash evaporation of Py-GC/MS.* China, Beijing, 2014. Key laboratory of advanced materials, Department of chemical engineering, p. 193-201.

[26] MACIEL, A. D., et al. Fuel (113). *The effect of temperature on the properties of the NBR/PVC blend exposed to ethanol fuel and different gasolines.* Brazil, 2013. Department of chemistry, Universidade federal de Minas Gerais, Brazil, p. 679-689.

[27] SHEN, Ming-xue, et al. Tribology International (93). *Fretting wear behavior of acrylonitrile-butadiene rubber (NBR) for mechanical seal applications.* China, 2016. Tribology research institute, p. 419-428.

[28] CHEN, Zhi, et al. Tribology International (97). *The effect of the O-ring on the end face deformation of mechanical seals based on numerical simulation.* China, 2016. Dostupný na: http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2016.01.038.

[29] Materiálová zpráva C. Otto Gehrckens GmbH & Co. KG Dichtungstechnik. Pinneberg (DE). O-ring basics – Everything about O-ring seals. COG. Dostupné na: http://www.cog.de/fileadmin/downloads/O-Ring_basic_EN_2012.pdf.

[30] ABOU ZEID, M. European Polymer Journal (43). *Radiation effect on properties of carbon black filled NBR/EPDM rubber blends.* Egypt, 2007. Radiation Chemistry Department, National Center for Radiation Research and Technology, p. 4415-4422.

[31] MARK, H. F. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology.* 15 Volume Set, 4th Edition. 2014, 12344 p. ISBN: 978-1-118-63389-2.

[32] ZENG, Dezhi, et al. Corrosion Science. *Corrosion mechanism of hydrogenated nitrile butadiene rubber O-ring under simulated wellbore conditions.* China, 2016. Dostupný na: http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2016.02.028.

[33] KÖMMLING, Anja, et al. Polymer Degradation and Stability (126). *Effects of heterogeneous aging in compressed HNBR and EPDM O-ring seals.* Germany, 2016. Dostupný na: http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.01.012.

[34] NUMATA, Kaori, et al. Polymer testing. *Evaluation of sealability for aged rubber seals by spin-spin relaxation time.* Japan, 2016. Dostupný na: http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2015.11.005.

[35] GUAN, H., et al. Materials and Design (32). *Study on evaluation index system of rubber materials for sealing.* China, 2011.

[36] XIAOREN, L., et al. Journal of materials science & technology. *Effect of CO_2 gas on the swelling and tribological behaviors of NBR rubber in water.* China, 2015. Dostupný na: http://dx.doi.org/10.1016/j.jmst.2015.09.014.

[37] CHANG, S. W., et al. Engineering failure analysis. *Useful lifetime prediction of rubber component.* Republic of Korea, 2011. Dostupný na: 10.1016/j.engfailanal.2011.01.003.

[38] ZHAO, J., et al. Rubber chemistry and technology (86). *Changes of chemical structure and mechanical property levels during thermo-oxidative aging of NBR.* China, The Netherlands, 2013.

[39] BUDRUGEAC, P., et al. Journal of thermal analysis (37). *Thermooxidative degradation of nitrile-butadiene rubber.* Romania, 1991.

[40] BLAINE, R. L., et al. TA Instruments (233). *A proposed reference materiál for oxidative induction time by differential scanning calorimetry.* New Castle, 1997.

[41] ZHU, L., et al. Fuel (158). *Compatibility of different biodiesel composition with acrylonitrile butadiene rubber (NBR).* China, 2015. Dostupný na: http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.05.054.

[42] AKHLAGHI, S., et al. Polymer degradation and stability (123). *Degradation of carbon-black-filled acrylonitrile butadiene rubber in alternative fuels: Transesterified and hydrotreated vegetable oils.* Sweden, 2016. Dostupný na: http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.11.019.

[43] FUJIWARA, H. et al. International Journal of hydrogen energy (40). *Degradation behavior of acrylonitrile butadiene rubber after cyclic high-pressure hydrogen exposure.* Japan, 2015. Dostupný na: http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.11.106.

[44] QINGYUM, T., et al. Advances in chemical engineering and advanced materials IV. *Environmental factors on aging of nitrile butadiene rubber (NBR).* China, 2014. ISSN 1662-8985.

[45] MARKOVIĆ, G., et al. Composites: Part B. Part B. *Gamma irradiation aging of NBR/CSM rubber nanocomposites.* Serbia, 2012. Dostupný na: 10.1016/j.compositesb.2011.11.056.

[46] ČSN ISO 175 (640242): 2011. Plasty – Stanovení účinku kapalných chemikálií při ponoření. Český normalizační institut, 2011. 36 s.

[47] BÁLKOVÁ, R. Struktura a vlastnosti polymerních materiálů [online]. Dostupné na: https://moodle.vutbr.cz/enrol/index.php?id=160436.

[48] ČSN ISO 37 (621436): 2012. Pryž, vulkanizovaný nebo termoplastický elastomer – Stanovení tahových vlastností. Český normalizační institut, 2012. 32 s.

[49] SIDDIQUI, A., et al. Dental materials (26). *An experimental and theoretical study of the effect of sample thickness on the Shore hardness of elastomers.* London, 2010. Dostupný na: http://dx.doi.org/10.1016/j.dental.2010.02.

[50] ČSN ISO 7619-1 (621432): 2011. Pryž, vulkanizovaný nebo termoplastický elastomer – Stanovení tvrdosti vytlačováním – Část 1: Stanovení tvrdoměrem (tvrdost Shore). Český normalizační institut, 2011. 16 s.

7 SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

ACM	akrylátový kaučuk
AEM	ethylen-akrylátový kaučuk
AN	akrylonitril
ATR	zeslabený úplný odraz
BR	butadienový kaučuk, polybutadien
CSM	chlorosulfonátový polyethylen
CR	chloroprenový kaučuk
DSC	diferenční kompenzační kalorimetrie
EPDM	ethylen propylen dien terpolymer
EPM	kopolymer ethylen propylen
EPR	ethylen-propylenové kaučuky
FKM	fluorokaučuky
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
IR	isoprenový kaučuk, polyisopren
ISO	Mezinárodní organizace pro normalizaci
MW	molární hmotnost
NBR	butadien-akrylonitrilový kaučuk
NMR	protonová nukleární magnetická rezonance
NR	přírodní kaučuk (cis-1,4-polyisopren)
OIT	oxidační indukční čas
PHM	pohonné hmoty a maziva
PS	polystyren
QR	silikonové kaučuky
SBR	butadien-styrenový kaučuk
TGA	termogravimetrická analýza
T_c	teplota krystalizace
T_g	teplota skelného přechodu
T_m	teplota tání