

Náhrada urychlovačů ETU/DETU v chloroprenových kaučukových směsích

David Kopřiva

Bakalářská práce
2017

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2016/2017

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: David Kopřiva
Osobní číslo: T14649
Studijní program: B2808 Chemie a technologie materiálů
Studijní obor: Polymerní materiály a technologie
Forma studia: kombinovaná

Téma práce: **Náhrada urychlovačů ETU/DETU v chloroprenových kaučukových směsích.**

Zásady pro vypracování:

- Vypracujte literární rešerši na dané téma
- Připravte kaučukové směsi s urychlovači ETU/DETU a jejich náhradami a srovnajte základní mechanické vlastnosti

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

Vědecké databáze (Knovel, Science direct, SciFinder, Scopus, Web of science) vědecká a odborná literatura.

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Petr Zádrapa, Ph.D.
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce:

2. ledna 2017

Termín odevzdání bakalářské práce:

17. května 2017

Ve Zlíně dne 1. března 2017



doc. Ing. František Buňka, Ph.D.
děkan



doc. Ing. Tomáš Sedláček, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: DAVID KOPŘIVA

Obor: POLYM. MAT.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užit své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považuji se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 10.5.2017

Kopř

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací;

(1) Vysoká škola nevydávalečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) *Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlázení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.*

(3) *Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.*

⁴¹ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) *Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).*

⁴² zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) *Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.*

(2) *Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.*

(3) *Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výděliku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výděliku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.*

ABSTRAKT

Předkládaná bakalářská práce se zabývala studiem možnosti náhrady urychlovačů ETU/DETU v chloroprenových kaučukových směsích. Důvodem je zákaz jejich používání kvůli vzniku toxických nitrosaminů během zpracování.

V teoretické části je popsán chloroprenový kaučuk a vybrané urychlovače. V praktické části byla připravena vzorová receptura, u které se hodnotil a srovnával vliv různých typů urychlovačů s urychlovačem DETU. Nejdříve se srovnaly vulkanizační charakteristiky, kde jako nejlepší náhrada byl vybrán urychlovač Robac SRM 102. Následně se srovnávaly mechanické vlastnosti směsí s urychlovači Robac a DETU. Z výsledků vyplynulo, že směs s daným urychlovačem splňuje požadované vlastnosti.

Klíčová slova:

Urychlovač ETU, DETU, chloroprenový kaučuk, toxicita

ABSTRACT

This bachelor thesis deals about the possibility of the ETU/DETU accelerators replacement in chloroprene rubber compounds. These accelerators are classified as toxic.

In theoretical part, the chloroprene rubber and selected accelerators were described. In practical part, model rubber compound was prepared with various accelerators. Their effect on curing characteristics was compared with DETU. As the most suitable one, the Robac SRM 102 was evaluated. Consequently, the mechanical properties of compounds were studied and the results confirm Robac as a suitable substitute of ETU/DETU accelerators in chloroprene rubber compounds.

Keywords:

ETU, DETU accelerators, chloroprene rubber, toxicity

Poděkování

Úvodem bych chtěl poděkovat vedoucímu bakalářské práce panu Ing. Petru Zádrapovi Ph.D., za odborné vedení, poskytnuté rady a připomínky, které mi pomohly při zpracování mé bakalářské práce.

Dále mé poděkování patří paní Ing. Janě Smiřické za velmi cenné rady z oblasti gumárenství, a také firmě Komponenty, která mi řešení této práce umožnila.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 CHLOROPRENOVÝ KAUČUK	12
1.1 HISTORIE.....	12
1.2 VÝROBA.....	12
1.2.1 Příprava monomeru.....	13
1.2.2 Příprava polymeru.....	13
1.3 VLASTNOSTI.....	14
1.4 VULKANIZACE.....	15
1.5 TYPY CR.....	15
1.5.1 CR pro všeobecné použití.....	16
1.5.2 CR pro adheziva.....	17
1.5.3 Nízkoviskózní CR.....	18
1.5.4 Speciální CR.....	18
1.6 POUŽITÍ CR.....	19
2 URYCHLOVAČE	20
2.1 HISTORIE.....	20
2.2 ROZDĚLENÍ.....	21
2.3 DÁVKOVÁNÍ URYCHLOVAČŮ.....	22
2.4 POMALÉ URYCHLOVAČE.....	22
2.4.1 Hexamethylentetramin (HMT, urotropin).....	22
2.4.2 Difenylguanidin (DPG).....	23
2.5 RYCHLÉ URYCHLOVAČE.....	23
2.5.1 2-merkaptobenzothiazol (MBT).....	23
2.5.2 Bis(2-benzothiazolyl)disulfid (MBTS).....	24
2.5.3 N-cyklohexyl-2-benzothiazolsulfenamid (CBS).....	24
2.5.4 N-terc.butyl-2-benzothiazolsulfenamid (TBBS).....	25
2.6 VELMI RYCHLÉ URYCHLOVAČE.....	25
2.6.1 Tetramethylthiuramdisulfid (TMTD).....	25
2.6.2 Tetraethylthiuramdisulfid (TETD).....	26
2.6.3 Ethylthiomočovina (ETU) a Diethylthiomočovina (DETU).....	26
2.6.4 Diethylthiomočovina (DETU).....	27
2.7 ULTRAURYCHLOVAČE.....	27
2.7.1 Dimethyldithiokarbamát zinečnatý (ZDMDC).....	27
2.7.2 Izopropylxanthát zinečnatý (ZIX).....	28
3 VULKANIZAČNÍ ČINIDLA	29
3.1 TYPY VULKANIZAČNÍCH ČINIDEL.....	29
3.1.1 Síra.....	29
3.1.2 Donory síry.....	30
3.1.3 Peroxidy.....	30
3.1.4 Selen a telur.....	31
3.1.5 Diizokyanatany.....	32
3.1.6 Reaktivní pryskyřice.....	32

3.2	AKTIVÁTORY VULKANIZACE	32
3.2.1	Aktivátory vulkanizace sírou	32
3.2.2	Aktivátory peroxidové vulkanizace	33
3.2.3	Senzibilizátory radiační vulkanizace	33
II	PRAKTICKÁ ČÁST	34
	CÍLE BAKALÁŘSKÉ PRÁCE	35
4	POUŽITÉ MATERIÁLY A POSTUP PŘÍPRAVY.....	36
4.1	RECEPTURA SMĚSI POUŽITÉ V PRAKTICKÉ ČÁSTI	36
4.2	POUŽITÉ MATERIÁLY A PŘÍPRAVA ZÁKLADOVÉ SMĚSI.....	36
4.3	PŘÍPRAVA ZÁKLADOVÉ SMĚSI	37
4.4	MÍCHÁNÍ URYCHLOVAČŮ SE ZÁKLADOVOU SMĚSÍ.....	38
5	MĚŘENÍ VULKANIZAČNÍCH CHARAKTERISTIK.....	39
5.1.1	Hodnocení průběhu vulkanizace	39
5.2	VULKANIZAČNÍ CHARAKTERISTIKY	41
5.2.1	Urychlovač DPG	41
5.2.2	Urychlovač TMTD	42
5.2.3	Urychlovač MBT	42
5.2.4	Urychlovač Robac	43
5.2.5	Urychlovač HMT	44
5.3	PŘÍPRAVA VZORKŮ.....	45
5.3.1	Vzorky pro tahovou zkoušku	46
5.3.2	Vzorky pro ostatní zkoušky	46
6	METODY TESTOVÁNÍ PRYŽE.....	47
6.1	ZKOUŠKA TVRDOSTI.....	47
6.2	MĚŘENÍ HUSTOTY	47
6.3	TAHOVÁ ZKOUŠKA	48
6.4	ZKOUŠKA ODOLNOSTI PROTI BOTNÁNÍ	48
6.5	ZKOUŠKA ODĚRU.....	49
6.5.1	Metoda Bussen-Schlobach	49
6.6	ZKOUŠKA STÁRNUTÍ.....	50
6.6.1	Stárnutí pryže v horkém vzduchu	51
6.7	SROVNÁNÍ VLASTNOSTÍ VULKANIZÁTŮ S URYCHLOVAČI ROBAC A DETU.....	51
6.7.1	Měření tvrdosti	51
6.7.2	Tahová zkouška.....	52
6.7.3	Zkoušky hustoty a oděru	53
6.7.4	Zkouška botnání	53
6.8	TESTOVÁNÍ RŮZNÝCH DÁVKOVÁNÍ ZNO	54
	ZÁVĚR	57
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	59
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	61
	SEZNAM OBRÁZKŮ	62
	SEZNAM TABULEK.....	63
	SEZNAM PŘÍLOH.....	64

ÚVOD

Elastomery neboli kaučuky jsou nedílnou součástí našeho každodenního života. Jsou to polymerní materiály, vyrobené přírodní nebo syntetickou cestou. Vyznačují se vysokou pružností (elasticitou), tedy schopností deformovat se účinkem vnější síly a následně zaujmout svůj původní tvar. Kaučuky jsou základní surovinou pro výrobu pryže, která vzniká vulkanizací, což je teplem nebo urychlovači podporovaná reakce vulkanizačního činidla (většinou síry). Bez těchto aditiv by vulkanizace trvala i několik hodin, proto jejich výzkum je z hlediska gumárenské technologie velice žádoucí.

Jedním z prvních synteticky vyráběných kaučuků byl kaučuk chloroprenový. Je to speciální druh elastomeru, jehož využití nespočívá ve výrobě pneumatik. Své uplatnění si našel zejména ve výrobě hadic, dopravníkových pásů, ale i lisovaných výrobků jako jsou těsnění nebo podešve.

Přídavkem chloru má malou hořlavost a samozhášivost, ale také vynikající odolnost vůči povětrnosti a ozonu. Kvůli chloru je jeho vulkanizace specifická, protože se ve směsi téměř nepoužívá běžné vulkanizační činidlo – síra. Běžně se vulkanizuje přídavkem oxidu zinečnatého a hořečnatého, tudíž i systém urychlovačů musí být odlišný.

Nejčastějším urychlovačem v chloroprenových směsích jsou ETU (ethylthiomočovina) nebo DETU (diethylthiomočovina). Avšak tyto urychlovače jsou z hlediska evropské legislativy (REACH) na seznamu karcinogenních látek. Tudíž je nezbytné, aby za tyto urychlovače byla nalezena adekvátní náhrada.

Náhradou urychlovačů ETU/DETU se zabývá tato bakalářská práce, která srovnává potenciální kandidáty z hlediska vulkanizačních charakteristik a výsledných fyzikálně-mechanických vlastností vulkanizátů.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 CHLOROPRENOVÝ KAUČUK

Chloroprenový kaučuk (CR) je jedním z prvních synteticky vyráběných kaučuků a hrál důležitou roli ve vývoji gumárenského průmyslu. Obchodně, ale i v některé odborné literatuře je často označován jako neopren. [1]

1.1 Historie

CR je komerčně dostupný už téměř století, když byl vynalezen vědci z firmy Du Pont 17. dubna 1931. Bylo to poté, co Dr. E. K. Bolton navštívil přednášku F. J. A. Nieuwlanda, profesora chemie na Univerzitě v Notre Dame, který se zabýval výzkumem acetylenů. Jakmile firma DuPont od univerzity koupila patentová práva, reakcí vinylacetylenů s chlorovodíkem vyrobila první chloropren. CR byl prvním vyráběným syntetickým kaučukem v předválečném Československu firmou Baťa pod obchodním názvem Baťapren a SK-Baťa. Po druhé světové válce byly označovány SK-Svit a nakonec Svitpren. Po explozi reaktoru v roce 1959 byla zahájena výstavba nového národního podniku Duslo Šála, avšak při najíždění provozní výroby došlo k další explozi a na základě těchto zkušeností již výroba nebyla obnovena. CR můžeme najít pod obchodními názvy jako Baypren (Bayer), Butachlor (Disagul) nebo Neoprene (Du Pont). [1, 2]

V posledních letech museli výrobci CR čelit několika výzvám a to zejména: [3, 4]

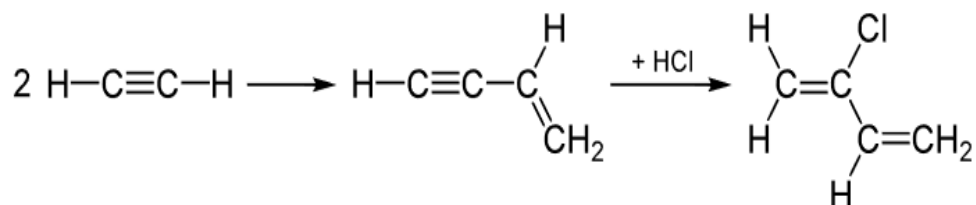
1. Náhrada levnějšími alternativami – např. EPDM kaučuky pro automobilové díly, které nevyžadují odolnost vůči olejům nebo měkčené PVC, kde je vyžadována flexibilita místo vysoké pružnosti
2. Vyšší požadavky, hlavně automobilovým průmyslem, na odolnost vůči teplu a olejům
3. Zdravotní rizika, spojené s nejčastěji používaným organickým urychlovačem (ETU) a jeho přijatelná náhrada
4. Možná karcinogenita zbytkového monomeru

1.2 Výroba

Výroba CR probíhá nejdříve přípravou monomeru, a to buď tzv. acetylenovým způsobem, nebo chlorací 1,3-butadienu. Poté radikálová polymerace monomeru vede ke vzniku polychloroprenu.

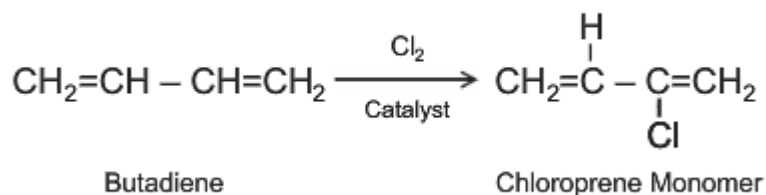
1.2.1 Příprava monomeru

Původně, až do šedesátých let minulého století, se monomer vyráběl tzv. acetylenovým způsobem. Nejprve dimerizací acetylenu za vzniku vinylacetylenu. Poté reakcí s chlorovodíkem vzniká monomer – chloropren, viz Obrázek 1. [1]



Obrázek 1 – Výroba chloroprenu acetylenovým způsobem

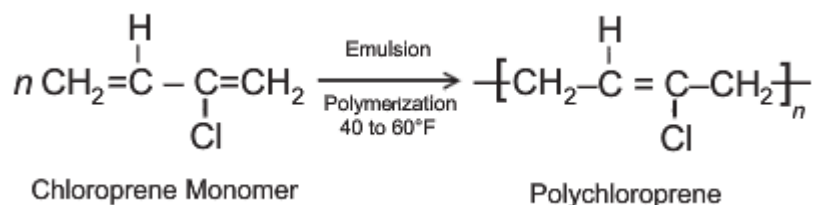
Protože tento proces je energeticky i finančně náročný, přešlo se později ke chloraci 1,3-butadienu, viz Obrázek 2. [1]



Obrázek 2 – Chlorace 1,3-butadienu

1.2.2 Příprava polymeru

Monomer 2-chlor-1,3-butadien, lépe známý jako chloropren, je vyráběn emulzní radikálovou polymerací (Obrázek 3), čímž se získá polymer, který je převážně trans-1,4-polychloropren (asi 85 %), ale obsahuje i cis-1,4 (asi 10 %), cis-1,2 (1,5 %) a cis-3,4 (1 %) struktury. [1]



Obrázek 3 – Výroba polychloroprenu radikálovou polymerací

Polymerace se zastaví činidlem na požadovaném stupni konverze. Poté se latex koaguluje tak, aby vznikla tenká folie. Po promytí a vysušení se tvaruje do tvaru lana, které se následně krájí na hranoly nebo granule. [2]

CR, obchodně označované jako neopreny, jsou k dispozici v několika různých variacích klasifikovaných podle viskozity Mooney, tendence krystalizovat, stupně předběžného zesíťování a podle typu polymeračního procesu. Vzhledem ke své strukturální jednotnosti, mají vulkanizáty CR vyšší pevnost v tahu než vulkanizáty NR. Je možné měnit mnoho přísad při zpracování CR vulkanizátů, které mohou měnit jejich chemické složení. To je velmi užitečné při cílení na danou pevnost v tahu výrobku. [2]

1.3 Vlastnosti

CR je víceúčelový elastomer, který poskytuje vyváženou kombinaci vlastností. Všechny typy disponují těmito základními charakteristikami: [1, 5, 7]

1. Odolností vůči degradaci slunečním zářením nebo ozonu
2. Dobrou odolností vůči olejům a řadě chemikálií, ale také bakteriím a plísním
3. Přijatelnými elektrickými vlastnostmi
4. Použitelností v širokém rozmezí teplot
5. Výbornou houževnatostí
6. Lepší odolností vůči hoření než čistě uhlovodíkové kaučuky

Vysoký stupeň krystalizace (je možné ji omezit přidávkem BR) způsobuje, že CR je samotužující. Neplněné vulkanizáty dosahují pevnosti v tahu 20–25 MPa, poměrně vysoké hustoty 1230 kg/m^3 a nízké plynupropustnosti. [5]

Vlivem přítomnosti chloru je CR málo hořlavý a samozhášivý, částečně odolává botnání v nepolárních látkách (oleje, tuky). Naproti tomu způsobuje polární chlor zhoršení dielektrických vlastností a vyšší teplotu křehkosti v mrazu ($-43 \text{ }^\circ\text{C}$). Maximální teplota pro dlouhodobé použití je asi $90 \text{ }^\circ\text{C}$, při vyšších teplotách může docházet k odštěpování HCl, a to i při procesu zpracování, ve kterém by se mělo vyhnout teplotám vyšším než $130 \text{ }^\circ\text{C}$ (dokonce se doporučuje nepřekračovat $110 \text{ }^\circ\text{C}$). Proto je žádoucí zpracovatelské zařízení i míchané směsi dobře chladit, aby nedocházelo k navulkanizování. [5, 6, 8]

1.4 Vulkanizace

Způsob vulkanizace CR je specifický, protože na rozdíl od většiny kaučuků v zásadě nemusíme používat síru. Nejjednodušším a dosud nejběžnějším vulkanizačním systémem je kombinace oxidů kovů – zejména ZnO a MgO nejčastěji v koncentracích 5, resp. 4 dsk. Jejich reakce spočívá v odštěpení atomů chloru za vzniku etherových příčných vazeb. Předpokládá se, že ZnO se přímo zúčastňuje síťovacích reakcí, zatímco MgO je spíše akceptorem chloridových iontů. [1, 7, 9]

Vznikající hygroskopické chloridy kovů (ZnCl_2 a MgCl_2) jsou příčinou velké nasákavosti vulkanizátů ve vodě, proto se používaly oxidy olova (PbO , PbO_2 a Pb_3O_4), nicméně kvůli jejich zdravotní zavadlosti jejich užívání kleslo. [8]

Z práce R. Suntaka [10] je patrné, že namísto 5 dsk běžně používané ZnO můžeme použít 3 dsk nano-ZnO při zachování téměř stejných vulkanizačních charakteristik a mechanických vlastností. A to zejména kvůli malé velikosti částic a velkému specifickému povrchu, což vede ke zvýšení stupně zesíťování. Podrobněji se výzkumem nano-ZnO zabývá např. [11].

Studium kolektivu Smejda-Krzewicka, Rzymiski, Kowalski [12] ukazuje novou metodu síťování CR použitím oxidu cínatého. Z hlediska mechanických vlastností vykazuje lepší pevnost v tahu. Optimální dávkování činí 1–2 dsk SnO, což je podstatně nižší než při použití klasického vulkanizačního systému ZnO + MgO.

Zpracovatelskou bezpečnost CR směsí prodlužují alkalické přísady (octan sodný), naopak kyseliny ji zkracují. To je zásadní rozdíl od vulkanizace nenasycených kaučuků sírou, u kterých je odlišný mechanismus reakcí. [9]

1.5 Typy CR

Základní rozdělení typů nebo kombinací závisí na požadovaných vlastnostech směsí, stupni krystalizace nebo výrobním zařízení a můžeme je dělit na:

1. CR pro všeobecné použití
2. CR pro adheziva
3. Nízkoviskózní CR
4. Speciální CR

1.5.1 CR pro všeobecné použití

Tyto elastomery nabízejí širokou škálu fyzikálních vlastností a zpracovatelských podmínek, takže je můžeme vybírat podle specifických požadavků.

Dostupné směsi mohou být modifikovány podle požadavků tak, že jednoduše vyměníme typ použitého CR (např. použitím typu odolného vůči krystalizaci, může být směs vhodnější k aplikaci při nižších teplotách) [7]

G-typy

Příprava probíhá polymerací chloroprenu s přísadou elementární síry, která však není inhibítozem, ale kopolymeruje s chloroprenem za vzniku polysulfidických můstků v řetězci. Vzniká tak vysokomolekulární (molekulová hmotnost od 20 000 do 950 000, s největším podílem 100 000 – mnohem širší rozmezí než W a T-typy) a zesíťovaný polymer. Po ukončení polymerace se převádí na přímo zpracovatelný kaučuk přidáním tetramethylthiuramdisulfidu, který rozštěpí řetězce polymeru v místech polysulfidických můstků. [7]

Značnou výhodou je snadná plastikace, tudíž dobré zpracování při vyšším plnění i s minimálním množstvím změkčovadel. Plastikaci je možno urychlit plastikačními činidly (thioly, dithiokarbamáty nebo guanidiny). Avšak nadměrná plastikace bývá příčinou nalepování na válce a menší srážení, při vytlačování pak menší nárůst za hubicí.

Vulkanizáty mají vyšší strukturní pevnost, elasticitu a tažnost než W-typy. Dávají zvýšenou adhezi k NR a SBR směsím. Také jsou méně náchylné k závadám při lisování (např. rýhy). [5, 7, 8]

W-typy

Jsou to buď homopolymery nebo kopolymery chloroprenu s 2,3-dichlor-1,3-butadienu. Neobsahují elementární síru, thiuramdisulfid ani stabilizátory. Mají výrazně lepší stabilitu při skladování v surovém stavu než G-typy. [7]

Mají poněkud vyšší molekulovou hmotnost, s největším podílem asi 200 000 a mnohem jednotnější distribuci molekulových hmotností než G-typy, což vede ke zlepšení zpracovatelnosti. Mají rovnoměrnější viskozitu, bezpečnost a rychlost vulkanizace, vyžadují však přídavek urychlovače.

Míchání W-typů je rychlejší, poskytují větší rozpětí zpracovatelské bezpečnosti a rychlosti vulkanizace výběrem organických urychlovačů a změnou jejich dávkování. Pro srovnatel-

nou pevnost v tahu a trvalou deformaci v tlaku W-typy dovolují vyšší plnění a tím i nižší cenu směsi než G-typy.

Vulkanizáty mají větší pevnost v tahu, vysokou odolnost vůči stárnutí za tepla, výbornou odolnost trvalé deformaci v tlaku, větší teplotuvzdornost, nižší teplotu křehnutí a tvrdost, mírně vyšší elektrický odpor. [7, 8]

T-typy

Jsou novější skupinou oproti předchozím typům, vyskytují se na trhu od roku 1970. Obsahují vysoce síťované částice mikrogelů. Jejich nástup hlavně zaručil rychlý zpracovatelský postup – vstřikování. [13]

Dostupné jsou následující typy:

1. TW – polymer pro všeobecné použití o viskozitě 50 ML
2. TW-100 – vysokomolekulární verze TW pro kombinaci s jinými CR, regulaci viskozity a pevnosti surových směsí
3. TRT – odolný krystalizaci o viskozitě 50 ML

Srovnání jednotlivých zpracovatelských postupů s typem W:

- Míchání: umožňuje jednostupňové zpracování (směsi se méně zahřívají), lepší zpracování a rychlejší až o 20 %, lepší disperze přísad, stejnoměrnější viskozita
- Lisování: rychlejší roztékání směsí ve formě, lepší vzhled výlisků
- Vstřikování: rychlejší tok
- Přetlačování: snazší vyjímání z forem, menší znečišťování forem
- Vytlačování: při stejném tlaku rychlejší až o 30 %, menší hřetí, přesnější rozměry a hladší povrch profilů, nižší nárůst za hubicí až o 15 %
- Válcování: až o 80 % rychlejší, směs se lépe odděluje od válců, hladší povrch

[7, 8]

1.5.2 CR pro adheziva

Speciálně vyvinuté pro roztoková adheziva jsou rychle krystalizující polymery s označením AC, AD a CG. Na jiné účely se používají jen zřídka.

Typ AC

Polymer se stabilizuje thiuramdisulfidem a stejně jako W-typy neobsahuje síru vázanou v řetězci. Je vyráběn v několika viskozitách, většinou vyšších než u CR pro všeobecné použití. [8]

Typ AD

Podobá se typu AC rychlostí a stupněm krystalizace, ale neobsahuje thiuramdisulfid, takže může být uchováván v kovových nádobách, aniž by zčernal. Ve srovnání s AC je světlejší, při tepelném stárnutí mění méně barvu a má stabilnější viskozitu. Je výhodný jak pro nevulkanizované, tak i pro vulkanizovaná adheziva. [8]

Typ CG

Byl prvním vyráběným typem pro adheziva, používá se jen v malém měřítku. Obsahuje síru i thiuramdisulfid jako stabilizátor. Oproti typům AC a AD krystalizuje pomaleji, protože obsahuje větší množství gelu.[8]

1.5.3 Nízkoviskózní CR*Typy FB a FC*

Při běžných teplotách jsou měkké, krystalické, pevné polymery, které tají při teplotě kolem 54 °C. Působí jako vulkanizovatelná změkčovadla, takže nemigrují a neextrahují se v olejích nebo rozpouštědlech. Hlavní použití je ve velmi tvrdých směsích, kde v důsledku vysokého množství plniv je zpracování problémové.

Typ FC je ze všech typů nejměkčí, vulkanizuje pomaleji než FB, tudíž se používá tam, kde není potřebná rychlá vulkanizace a lepší fyzikální vlastnosti. [8]

Typ KNR

Ze všech uvedených typů má nejnižší viskozitu, což umožňuje přípravu roztoků s vysokým obsahem sušiny, které jsou vhodné pro ochranné povlaky natírané, stříkané, máčené nebo nanášené. [8]

1.5.4 Speciální CR*Typ HC*

Vysoce krystalický polymer (krystalizuje asi 10× rychleji než typy AC a AD) charakteru balaty nebo gutaperči. Má zcela odlišnou zpracovatelnost od ostatních typů CR, a to

zejména kvůli ostrému růstu tvrdosti během několika minut, zatímco typy AC a AD vyžadují několik hodin. [8]

Typ ILA

Kopolymer chloroprenu s akrylonitrilem, spojuje odolnost proti hoření a povětrnostním vlivům s odolností proti palivům. Má poměrně vysokou viskozitu a zpracovává se podstatně hůře než ostatní CR. Křehkost v mrazu je horší než u W-typu. Pro lepší zpracovatelnost se doporučuje použití s typem FC. [8]

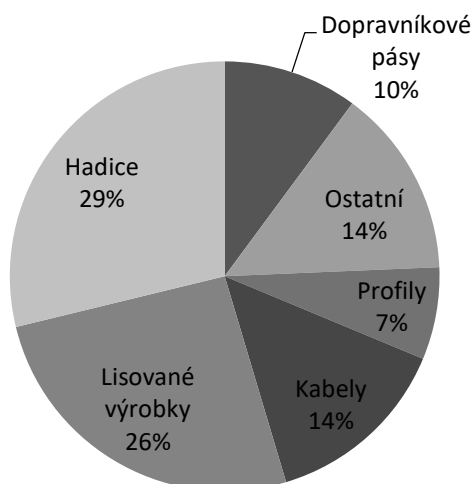
Typ S

Tuhý, vysoce elastický, nekystalizující vysokomolekulární polymer obsahující gel, proto není rozpustný. Používá se hlavně v nevulkanizované formě (např. na podešve odolné oleji). Je stabilizován TMTD a obsahuje nebarvící antioxidant. Při zpracování nemůže být válcován s hladkým povrchem, má krepový vzhled. [8]

1.6 Použití CR

Celosvětová (kromě Ruska a Číny) odhadovaná výroba CR se pohybuje kolem 300 000 tun ročně. Přibližně dvě třetiny spotřeby spadají do běžných kaučukových aplikací, viz Obr. 4.

Užití CR je široké. Své uplatnění našel např. v lepidlech (ochranné nátěry, tmely), automobilovém průmyslu (těsnění, kryty), ve stavebnictví (podložky nebo těsnění pro mosty, vodotěsné membrány), obuvnictví, latexové máčené výrobky (rukavice, meteorologické balóny), obleky pro potápěče nebo při opláštění vodičů. [1, 2]



Obrázek 4 – Rozdělení výrobků z CR

2 URYCHLOVAČE

Jsou to organické látky, jejichž hlavní úlohou je urychlovat síťování řetězců elastomerů a zvyšovat síťovací schopnost síry. Některé typy působí synergicky, jiné zase mají opožděný účinek nebo jsou extrémně rychlé. Jinak řečeno jimi můžeme měnit průběh vulkanizace.

V zásadě urychlovače volíme tak, aby: [8, 13, 14]

- směs měla dostatečnou zpracovatelskou bezpečnost
- rychlost vulkanizace byla co nejvyšší, ale s ohledem na výrobek
- vulkanizát měl dobré vlastnosti
- nebyl jedovatý nebo dráždivý
- směs byla co nejlevnější

2.1 Historie

Objev vulkanizace, která relativně rychle pronikla do praxe a zaznamenala podstatné zkvatnění do té doby používaných výrobků, vyvolala i velký teoretický zájem. Prvním výsledkem zkoumání byl poznatek, že působení síry na kaučuk je chemická reakce, kterou lze urychlit zvýšením teploty a vhodnými katalyzátory.

Později se zjistilo, že vázání síry na kaučuk urychlují některé kovové oxidy, hlavně oxidy olovnatý, vápenatý, hořečnatý a zinečnatý. Prakticky se však jejich pomocí vlastnosti získaného vulkanizátu nezlepšily.

Revolučním objevem se staly organické urychlovače. Roku 1906 George Oenslager přidal do směsi síry, kaučuku a oxidu zinečnatého anilín a po hodinovém zahřívání vznikl vulkanizát. Anilín i přes svou jedovatost byl uveden do výroby a používán až téměř do první světové války.

Poté nastal rychlý vývoj organických urychlovačů, které nejen zkrátily čas vulkanizace z několika hodin na řádově minuty, ale zároveň zlepšily i mnohé vlastnosti kaučuku. Protože urychlovače zvyšují síťovací schopnost, vedlo jejich použití ke snížení dávkování síry, např. dříve bylo potřeba 9 dsk síry, dnes hlavně kvůli urychlovačům nám postačí 0,5 až 3 dsk. [15]

2.2 Rozdělení

Dnes je na trhu více než 100 urychlovačů, nicméně jen několik z nich lze považovat za základní, protože můžeme jejich kombinací vyřešit většinu vulkanizačních problémů.

Většinu urychlovačů můžeme zařadit do některé ze skupin, které se dělí podle chemického složení na aldehydaminy, sulfenamidy, deriváty močoviny, guanidiny, thiazoly, thiuramy, ditiokarbamany a xantogenany.

Avšak pro praktické využití je lepší hodnotit podle rychlosti vulkanizace na:

1. Pomalé (thiocarbanilid)
2. Středně rychlé (guanidiny)
3. Rychlé (thiazoly, sulfenamidy)
4. Velmi rychlé (thiuramy, aminy)
5. Ultraurychlovače (xantogenany, dithiokarbamáty)

Dávkování urychlovačů do směsí závisí hlavně na typu užitého elastomeru, konkrétního složení směsi, množství ZnO a mastných kyselin, rychlost vulkanizace, odolnost vůči degradaci i na funkčních vlastnostech vulkanizátu. Obecně platí, že čím je urychlovač účinnější, tím méně je nutné jej přidávat do směsi a tím méně je potřeba síry k dosažení optimálních vlastností vulkanizátu, viz Tabulka 1. [9, 14]

Tabulka 1 – Rozdělení urychlovačů sírné vulkanizace

Typ urychlovače	Obsah síry [dsk]	Obsah urychlovače [dsk]	Teplota vulkanizace [°C]
Pomalý	2,5 – 4,0	1,0 – 2,0	145–155
Rychlý	1,5 – 3,0	0,5 – 1,5	135–150
Velmi rychlý	1,0 – 2,0	0,2 – 0,5	125–140
Ultraurychlovač	0,5 – 1,5	0,05 – 0,3	100–125

2.3 Dávkování urychlovačů

Optimální vlastnosti mívá pryž při hustotách sítě v oblasti od 120 mol m^{-3} do 150 mol m^{-3} , čemuž odpovídá pravidlo, podle něhož má mít součin koncentrace urychlovače a síry vyjádřený v dsk hodnotu kolem 2. Pro běžné kaučukové směsi platí vztah (1), že:

$$v = 100\sqrt{U \cdot S} \quad (1)$$

kde v – hustota sítě pryže [mol m^{-3}]

U – koncentrace urychlovače [dsk]

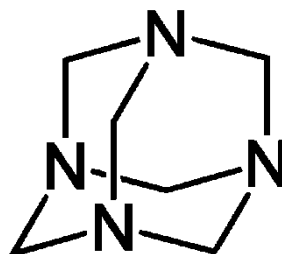
S – koncentrace síry [dsk]

Obecně platí, že čím je urychlovač účinnější, tím nižší může být hodnota součinu. [9]

2.4 Pomalé urychlovače

Zřídka se používají jako primární urychlovače, větší uplatnění najdou v kombinaci s jinými urychlovači, např. k aktivaci thiazolových urychlovačů.

2.4.1 Hexamethylenetetramin (HMT, urotropin)

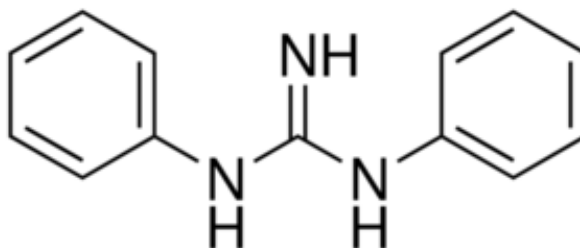


Obrázek 5 – Chemický vzorec HMT

Zásaditý, nízkomodulový urychlovač s vysokou zpracovatelskou bezpečností. Kvůli svojí pomalosti je jen zřídka užíván jako primární urychlovač. Používá se však k aktivaci thiazolů a thiuramů. Své uplatnění si našel při vulkanizaci CR, kde je velmi účinný.

Špatně ve směsích disperguje, barví vulkanizáty žlutě a je třeba přidávat do směsi antioxidanty, neboť není dostatečně odolný proti stárnutí. [9]

2.4.2 Difenylguanidin (DPG)



Obrázek 6 – Chemický vzorec DPG

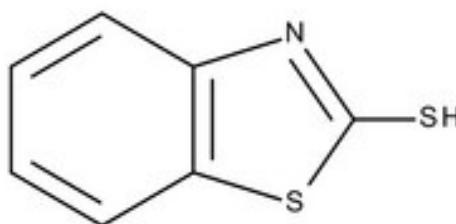
Zásaditý, pomalý a poměrně bezpečný urychlovač s širokou vulkanizační křivkou. Zvyšuje modul pryže a dodává jí vysokou pevnost a dobré dynamické vlastnosti. Používá se zejména jako sekundární urychlovač (občas anglicky nazýván „kicker“), při užití s thiazoly a sulfenamidy lze značně regulovat rychlost vulkanizace. Směsi jsou pak bezpečně zpracovatelné a vulkanizáty mají dobré mechanické vlastnosti.

DPG dobře disperguje a zabarvuje směsi do šeda až hněda. Kvůli své malé odolnosti proti stárnutí se musí přidávat účinné antidegradanty. Nevýhodou je jeho toxicita. [9]

2.5 Rychlé urychlovače

Tento typ urychlovačů se vyznačuje kratší zpracovatelskou bezpečností i optimální dobou vulkanizace.

2.5.1 2-merkaptobenzothiazol (MBT)



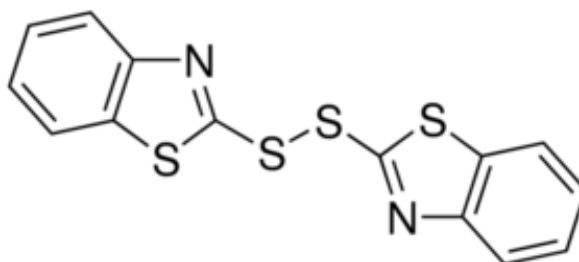
Obrázek 7 – Chemický vzorec MBT

Je to kyselý, středně rychlý urychlovač s nízkým modulem, který je vhodný jak pro přírodní, tak i syntetické kaučuky. Vyznačuje se plochou křivkou a vulkanizátům dává dobrou odolnost proti stárnutí. Má sklon k navulkanizaci při zpracování i skladování směsi (zejména u NR).

Má dobrou skladovatelnost a snadno se disperguje ve směsích, ale předává vulkanizátu typický zápach.

V kombinaci s DPG dosahuje velmi rychlé vulkanizace a zvýšení modulu a pevnosti. [9]

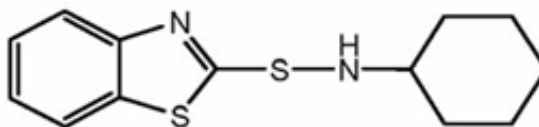
2.5.2 Bis(2-benzothiazolyl)disulfid (MBTS)



Obrázek 8 – Chemický vzorec MBTS

Má stejné vlastnosti jako MBT, ale je bezpečnější při zpracování kvůli vyšší kritické teplotě. MBT a MBTS se vzájemně neaktivují, ale kombinací lze upravit sklon k navulkanizaci. [9]

2.5.3 N-cyklohexyl-2-benzothiazolsulfenamid (CBS)

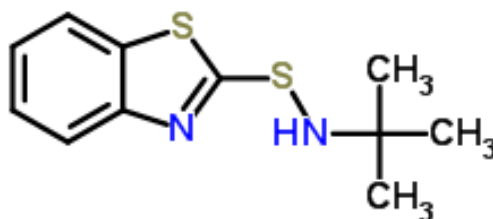


Obrázek 9 – Chemický vzorec CBS

Je rychlým, bezpečným, vysokomodulovým urychlovačem se zpožděným účinkem. Pro svou nízkou teplotu tání se výborně disperguje, ale světlé směsi se při vulkanizaci zbarvují. Vulkanizát má velmi dobrou odolnost vůči stárnutí a výborné dynamické vlastnosti.

Kvůli své účinnosti (zejména pro SBR, NBR nebo NR) je velmi používaným urychlovačem i z ekonomického hlediska. [9]

2.5.4 N-terc.butyl-2-benzothiazolsulenamid (TBBS)



Obrázek 10 – Chemický vzorec TBBS

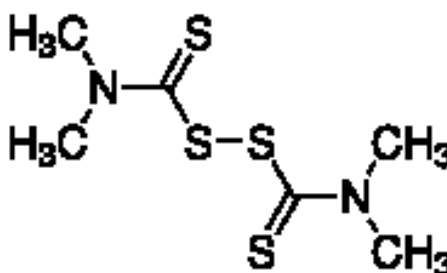
Je to rychlý, ekonomický, vysokomodulový urychlovač se zpracovatelskou bezpečností a aktivitou blízký CBS.

Ze všech sulfenamidů se nejlépe zpracovává, dobře se vmíchává, ale slabě zabarvuje vulkanizát. Lze jej použít jako primární urychlovač nebo může být aktivován guanidiny, thiuramsulfidy nebo dithiokarbamáty. [9]

2.6 Velmi rychlé urychlovače

Mezi tento typ urychlovačů patří nepočtená, ale mnohostranně použitelná skupina urychlovačů thiuramsulfidových, které se jen zřídka používají jako primární urychlovače, protože mají malou zpracovatelskou bezpečnost a ostrou vulkanizační křivku. Své uplatnění našli v aktivaci pomalejších urychlovačů, často do bezsírových směsí.

2.6.1 Tetramethylthiuramdisulfid (TMTD)



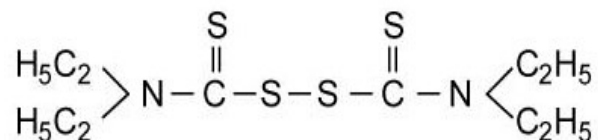
Obrázek 11 – Chemický vzorec TMTD

Velmi rychlý, středně modulový urychlovač s ostrou vulkanizační křivkou ve směsích s normálním dávkováním síry, s velmi plochou křivkou u nízkosírových a bezsírových.

Dobrá skladovatelnost, ve směsích dobře disperguje a nezbarvuje vulkanizáty.

Sám nevyžaduje aktivaci, ale je dobrým aktivátorem pro guanidiny, thiazoly nebo aldehydaminy. [9]

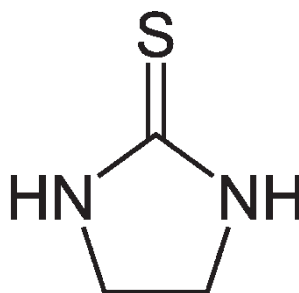
2.6.2 Tetraethylthiuramdisulfid (TETD)



Obrázek 12 – Chemický vzorec TETD

Má stejné vlastnosti i vulkanizační křivky jako TMTD. Bezpečnost při zpracování je poněkud lepší než u TMTD a jeho účinnost nižší vzhledem k jeho vyšší molekulové hmotnosti. [9]

2.6.3 Ethylthiomočovina (ETU) a Diethylthiomočovina (DETU)



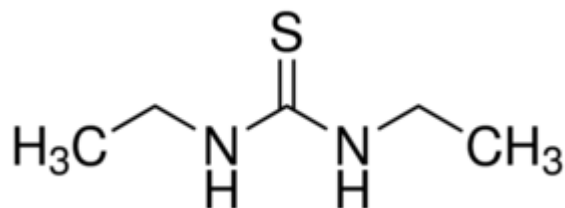
Obrázek 13 – Chemický vzorec ETU

Velmi rychlý primární urychlovač s dobrou bezpečností a hustotou síťování, který je užíván zejména u CR nebo speciálních halogenovaných kaučuků.

Dobře skladovatelný, směsi nezbarvuje.

Jeho spotřeba během posledních let klesá, protože je mutagenní a karcinogenní. Proto se používá v enkapsulované formě k omezení vdechnutí prachových částic při výrobě. [18]

2.6.4 Diethylthiomočovina (DETU)



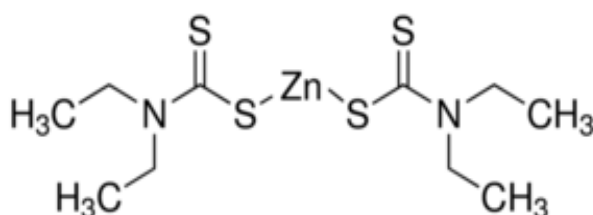
Obrázek 14 – Chemický vzorec DETU

Velmi rychlý primární urychlovač s dobrou bezpečností, který se stejně jako ETU používá zejména v CR směsích.

2.7 Ultraurychlovače

Tato skupina i přes malý celkový objem obsahuje velké množství urychlovačů, zejména dithiokarbamáty. V běžných směsích jich lze použít k aktivaci pomalejších urychlovačů pro krátké vulkanizace. Velmi časté je užití ve směsích latexových.

2.7.1 Dimethyldithiokarbamát zinečnatý (ZDMDC)

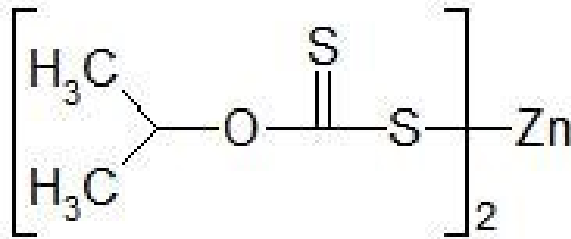


Obrázek 15 – Chemický vzorec ZDMDC

Středně modulový ultraurychlovač, ve směsích z NR vyžaduje velmi opatrné zpracování, v SBR je bezpečnější. Velmi aktivní je při teplotách 90–100 °C. Není nutná přítomnost ZnO, avšak doporučuje se pro dosažení maximálních vlastností. Aktivuje urychlovače guanidinové, thiazolové a aldehydaminové.

Má dobrou skladovatelnost, dobře disperguje ve směsích a nezbarvuje vulkanizát. V latexu nezpůsobuje navulkanizaci a neovlivňuje stabilitu. [9]

2.7.2 Izopropylxanthát zinečnatý (ZIX)



Obrázek 16 – Chemický vzorec ZIX

Ultraurychlovač vulkanizující již za běžné teploty, velmi aktivní při teplotách 40–100 °C, při vyšších teplotách se rozkládá. Vulkanizuje i bez použití ZnO.

Skladovatelný pouze v dobře uzavřených obalech, suchu a chladnu. Vulkanizát nezbarvuje a je odolný vůči stárnutí. [9]

3 VULKANIZAČNÍ ČINIDLA

Pojmem vulkanizace se označují chemické reakce kaučuku, jejichž výsledkem je vznik chemických (kovalentních) vazeb mezi makromolekulami. Tyto příčné vazby se vytvářejí nejčastěji pomocí různých vulkanizačních činidel a podílí se u dalších reakcí, které souhrnně nazýváme „zráním“ (angl. maturing), jež určují strukturu sítě i vlastnosti vulkanizátu – pryže. Vytvořením prostorové sítě se zamezí volné pohyblivosti původních makromolekul kaučukového uhlovodíku a tím také toku ve hmotě. [15]

To se projeví typickými změnami vlastností zejména:

- Mízí rozpustnost polymeru, pouze botná v rozpouštědlech
- Významně vzrůstá pevnost kaučuku i tzv. strukturální pevnost (odpor proti dalšímu trhání porušeného vzorku)
- Zlepšuje se odolnost proti trvalé deformaci

Nejběžnějším způsobem vulkanizace nezesíťovaných elastomerů je vulkanizace sírou, kterou téměř současně a nezávisle na sobě objevil Charles Goodyear (1839) v USA a Thomas Hancock (1843) v Anglii. Když se kaučuk ohřívá se sírou za vyšších teplot, podstatně se mění jeho vlastnosti. Materiál, který byl předtím rozpustný a lepivý, ztrácí lepivost a stává se nerozpustným, zlepší pevnost i odolnost vůči vyšším teplotám. I přes to, že objev sírné vulkanizace je téměř 200 let starý a objevily se mnohé jiné látky schopné vulkanizovat kaučuk, z hlediska celkové rovnováhy vlastností směsí a vulkanizátů nebyla síra překonána. [15]

3.1 Typy vulkanizačních činidel

3.1.1 Síra

V současnosti se na vulkanizaci zejména používá elementární síra v mleté formě, méně často v polymerní formě, tzv. síra nerozpustná. Síra v gumárenských směsích chemicky reaguje s řetězcí nenasycených kaučuků a vytváří mezi nimi příčné vazby (tzv. sírné můstky). [16]

Užití vulkanizace sírou zejména kvůli:

- Rozsáhlým možnostem řízení kinetiky vulkanizace
- Značné volnosti při sestavování receptur
- Možnosti řízení délky vazeb mezi řetězci kaučuků
- Možnosti vulkanizace v přítomnosti kyslíku
- Dobrým vlastnostem vulkanizátů za dynamického namáhání
- Ekonomickým výhodám

Rozpustná síra

Rozpustnost síry v elastomerech je důležitou veličinou, protože ovlivňuje vmíchávání síry do kaučuku, její rovnoměrné dispergování v celém objemu směsi a tvorbu povrchových výkvětů, které se vytvářejí při postupném chladnutí směsí skladováním. Velmi nežádoucí je přítomnost nečistot a v dnešní době se dosahuje čistoty 99,0 až 99,8 % při maximálním přípustném množství popela 0,05 % [15]

Nerozpustná síra

Je lineární polymer o střední relativní molekulové hmotnosti 100 000 až 300 000. Proto se dobře snáší s kaučuky a ve směsi tak nemigruje na povrch. Při vulkanizační teplotě rychle depolymeruje na rozpustnou síru.

Zpracovatelnost, případně dispergovatelnost nerozpustné síry se obvykle upravuje přidáním olejů a změkčovadel. [9]

3.1.2 Donory síry

Některé urychlovače jsou schopny poskytnout síru ze svého chemického složení, takže potřeba elementární síry může být snížena nebo úplně vyloučena. Tyto látky označujeme jako donory síry.

Většinou se jedná o organické disulfidy a tetrasulfidy, které mají na kaučuk podobný efekt jako elementární síra. Pryž má dobrou odolnost proti zvýšeným teplotám a nevytváří výkvěty. [7]

3.1.3 Peroxidy

Užívají se zejména u speciálních nasycených elastomerů, kde nelze vulkanizovat sírou (např. EPM). Jejich vulkanizační působení se zakládá na schopnosti peroxidické vazby homolyticky se rozpadat na volné radikály, které odtrhnutím vodíků z polymerního řetězce

vytvářejí makroradikály, které vzájemnou rekombinací vytvářejí příčné vazby typu C-C. Poločas rozpadu peroxidu a rychlost vulkanizace závisí na charakteru prostředí a teploty, přičemž počáteční koncentrace nemá vliv. Proto při určité teplotě je zásadní volit takový vulkanizační čas, aby stačil na úplný rozpad peroxidu, viz Tabulka 2. Efektivní čas vulkanizace je asi čtyřnásobek poločasu rozpadu peroxidu, při kterém se rozpadne asi 95 % množství peroxidu. [15, 16]

Tabulka 2 – Závislost vulkanizační teploty na čase u kumylperoxidu

Vulkanizační teplota [°C]	Vulkanizační čas [min]
160	40
170	15
180	6
190	2,5
200	1,2
210	0,5
220	0,25

V tomto případě peroxid nahrazuje nejen síru, ale celý vulkanizační systém (síra + ZnO + stearin + urychlovač). Pro gumárenský průmysl se většinou užívá peroxid na inertním nosiči např. uhličitan vápenatý nebo kaolin. [9].

Kaučuky, které můžeme síťovat peroxidy, jsou EPDM, SBR, NR, BR i CR. Nelze síťovat NBR, protože peroxid způsobuje degradaci kaučuku. [17]

3.1.4 Selen a telur

Účinek těchto prvků je ve srovnání se sírou poněkud slabší. Selen a telur se může přidávat v menším množství k síře nebo k donorům síry. Obsah síry pak může být podstatně snížen. Takto vulkanizovaná pryž vykazuje zvláště dobrou teplovzdornost v horkém vzduchu a páře a má vysoké tahové vlastnosti. Je však třeba upozornit na jedovatost selenu a teluru. [15]

3.1.5 Diizokyanatany

Užití zejména u polyuretanových elastomerů, pro které jsou diizokyanatany jednou ze základních surovin. Můžeme je rozdělit do dvou skupin:

- Vysokomolekulové polymery zpracovatelné na běžných gumárenských přístrojích (dvouválec, hnětič), ze kterých je možné získat vulkanizáty s vysokou pevností jen vytvořením příčných vazeb
- Kapalné systémy s relativně malými molekulami, které je nutné nejprve prodloužit a poté zesíťovat, aby vzniklý vulkanizát měl použitelné vlastnosti. [15]

3.1.6 Reaktivní pryskyřice

Pro některé kaučuky se jako vulkanizační činidla používají fenolické pryskyřice, např. bromfenol a alkyfenol, které dávají vzniklé pryži odolnost vůči vysokým teplotám nebo epoxidové pryskyřice užívané hlavně k vulkanizaci kapalných kaučuků s karboxylovými skupinami a k vulkanizaci flourohílkových kaučuků kvůli odolnosti vůči trvalé deformaci za tepla. [9]

3.2 Aktivátory vulkanizace

Aktivátory vulkanizace jsou anorganické nebo organické chemikálie, které zvyšují účinnost síťování, tj. za stejných podmínek vulkanizace zvyšují koncentraci příčných vazeb mezi molekulami kaučuku ve vulkanizátu. [5]

Z celkové spotřeby gumárenských chemikálií připadá na aktivátory více než 50 %, protože se relativně vysoko dávkují, velmi často nevhodně. [15]

Rozlišujeme tři druhy:

- Aktivátory vulkanizace sírou
- Aktivátory peroxidové vulkanizace
- Senzibilizátory radiační vulkanizace

3.2.1 Aktivátory vulkanizace sírou

Nejdůležitějším aktivátorem sírné vulkanizace kaučuku je oxid zinečnatý, který se používá vždy v kombinaci s mastnou kyselinou, např. zejména s kyselinou stearovou nebo méně často, kvůli její vysoké ceně, kyselinou laurovou. Několikanásobně zvětšuje síťovací účinnost v polyizoprenech (přírodní kaučuk a syntetický izoprenový kaučuk). Často je označo-

ván jako „zinková běloba“, protože se dříve používal jako gumárenský pigment. V dnešní době má využití v transparentních směsích nebo v latexu.

Pro speciální účely (např. teplovzdorná pryž) se užíval oxid kademnatý v kombinaci s dithiokarbamanem kademnatým, který se již pro zdravotní rizika nepoužívá. [9]

3.2.2 Aktivátory peroxidové vulkanizace

Účinnost peroxidové vulkanizace je možné zvýšit přidáním tzv. kovulkanizačních činidel, nejčastěji polynenasycených sloučenin, které se během vulkanizace vážou na polymerní řetězce a poskytují jim dostatečné místo pro další příčné vazby. Jsou to zejména látky obsahující allylové, akrylové nebo metakrylové sloučeniny. Užívají se hlavně u EPDM nebo PVC. [9, 15, 16]

3.2.3 Senzibilizátory radiační vulkanizace

Senzibilizátory radiační vulkanizace se dostaly do popředí zejména kvůli relativně nově vyvinuté radiační vulkanizaci. Jsou to esterové a další podobné monomery např. diallylftalát nebo divinylbenzen, které působí jako aktivátory, ale vžil se název senzibilizátory, protože činí kaučukovou směs citlivější vůči záření o vysoké energii (mikrovlnné, radioaktivní nebo proud urychlených elektronů). Po ozáření směsi se díky větší koncentraci volných radikálů získá podstatně větší množství příčných vazeb.

Používá se na částečné síťování pneumatik před jejich konfekcí. [15]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

CÍLE BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Cílem mojí bakalářské práce je:

1. Vypracování literární rešerše zaměřené na chloroprenový kaučuk a urychlovače
2. Připravit kaučukovou směs s urychlovači ETU/DETU a jejich náhradami
3. Připravit vzorky pro zkoušení různých fyzikálně–mechanických vlastností
4. Vyhodnotit dané zkoušky a interpretovat výsledky

4 POUŽITÉ MATERIÁLY A POSTUP PŘÍPRAVY

4.1 Receptura směsi použité v praktické části

V praktické části mojí práce byla nejprve navržena základní receptura CR směsi, která vychází z reálné receptury pro podešve firmy Komponenty, a.s. ve Zlíně. Je upravena tak, aby nebylo porušeno osobní vlastnictví firmy.

Tato směs byla zamíchána podle receptury v Tabulce 3. Je to masterbatch, který neobsahuje urychlovače. Ty byly přidávány do menšího množství základní směsi. S urychlovačem DETU byly srovnány v různém dávkování následující typy: TMTD, Robac, DPG, MBT a HMT, které byly vybrány po konzultaci s jejich dodavateli.

4.2 Použité materiály a příprava základové směsi

Hlavní složkou směsi byl chloroprenový kaučuk Bayprene 110 (výrobce Lanxess) s velmi nízkou rychlostí krystalizace, hustotou $1,23 \text{ g/cm}^3$ a viskozitou Mooney 49 ± 5 , viz technický list Příloha 1. Další složkou směsi byl polybutadienový kaučuk Buna cis 132 (výrobce Dow) s vysokým podílem cis-izomeru (95 %) a viskozitou Mooney 45, viz technický list Příloha 2.

Další přísady:

Hercotac 205 – alifatická uhlovodíková pryskyřice, plastikační činidlo

Stearin – mastná kyselina, převážně stearová nebo palmitová, výrobce Brenntag, aktivátor vulkanizace

Silanogran Si 69/GR – parafinový plastifikátor/aktivátor sírné vulkanizace, výrobce Kettlitz

PEG 4000 – Polyethylenglycol, aktivátor vulkanizace

Polymag Ultra – prášek s obsahem 60 % MgO, vulkanizační činidlo, výrobce Van Mannekus & CO

ZnO – v CR směsích se jedná o vulkanizační činidlo, označení ZnO zlatá pečeť

(min 99,9 % ZnO) výrobce Brenntag

Vulkanox BHT – antioxidant, výrobce Bayer

Edenol 888 – změkčovadlo – olej

Perkasil KS-408 – plnivo obsahující syntetický SiO₂, výrobce Grace GmbH

Použité urychlovače: Perkacit TMTD, Perkacit MBT, Rhenogran DETU 80, Denax DPG, Robac SRM 102, Rhenogran Hexa 80. Chemické vzorce a vlastnosti těchto urychlovačů můžeme najít v teoretické části bakalářské práce, kromě Robac SRM 102, který je pravděpodobně „know how“ firmy Robinson Brothers.

4.3 Příprava základové směsi

Všechny suroviny v uvedené receptuře (Tabulka 3) byly postupně naváženy na digitální váze s přesností $\pm 0,1$ g v samostatných nádobách.

Tabulka 3 – Receptura základové směsi

Typ	Surovina	Dsk
CR	Bayprene 110	100
BR	Buna cis 132	
Plastifikátor	Hercotac 205	2,5
Plastifikátor/Aktivátor	Silanogran Si 69 GR	4
Aktivátor	Stearin	0,5
Aktivátor	PEG 4000	2
Vulkanizační činidlo	Polymag Ultra	6
Vulkanizační činidlo	ZnO	7
Antioxidant	Vulkanox BHT	1
Změkčovadlo – olej	Edenol 888	5
Plnivo	KS-408	42
	Celkem	170

Příprava základové směsi – masterbatche probíhala na laboratorním dvouválci Baťa o rozměrech válců 300 × 600 mm při 20 otáčkách za minutu na pracovním válci. Válce byly zahřáty na teplotu 60 °C měřenou na vpichovém digitálním teploměru.

V prvním kroku proběhla plastikace kaučuků s pryskyřicí, ve druhém byly postupně přimíchány ostatní přísady s postupným zvětšováním mezery mezi válci dle potřeby. Směs byla míchána 20 min při vypouštěcí teplotě 85 °C.

4.4 Míchání urychlovačů se základovou směsí

Vážení přimíchávaných urychlovačů do základové směsi proběhlo na digitální váze Sartorius s přesností $\pm 0,01$ g. Množství urychlovačů v Tabulce 4 bylo vždy smícháno se 100 g základové směsi.

Základová směs s urychlovači byla míchána na menším dvouválci Baťa o rozměrech 150×400 při 22 otáčkách za minutu na pracovním válci. Délka míchání každé směsi byla asi 5 min.

Tabulka 4 – Dávkování urychlovačů do základové směsi

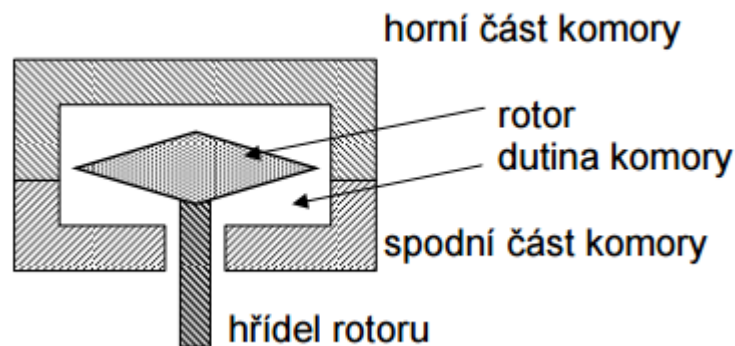
Urychlovač	DETU	DPG	TMTD	MBT	Robac 102	HMT
Množství [g]	0,8	1	0,8	2	0,8	2
		2,5	1,6	3	1,6	3
		5	3,2		2,4	5

5 MĚŘENÍ VULKANIZAČNÍCH CHARAKTERISTIK

Znalost průběhu vulkanizace je velmi důležitá jak z technického hlediska konečných vlastností pryže, tak z hlediska ekonomického. Vulkanizace je energeticky náročný proces, jehož trvání určuje produktivitu výroby, a proto je snaha vulkanizaci zkracovat na minimální dobu přípustnou z technického hlediska. Znalost průběhu vulkanizace je prvořadým předpokladem reprodukovatelnosti kvality, zvláště při automatizaci výroby pryžových výrobků. [19]

5.1.1 Hodnocení průběhu vulkanizace

Průběh vulkanizace se vyhodnocuje z tzv. vulkanizační křivky, což je grafický záznam závislosti stupně vulkanizace na vulkanizační době. Přístroje zaznamenávající vulkanizační křivky se v gumárenské praxi nejčastěji nazývají vulkametry. Tvar komory a rotoru je zkonstruován tak, aby zajišťoval konstantní smykové napětí a smykovou deformaci v celém objemu komory (viz Obrázek 17). Povrch rotoru i komory je rýhován, aby se zabránilo klouzání materiálu po styčných plochách. [9, 19]

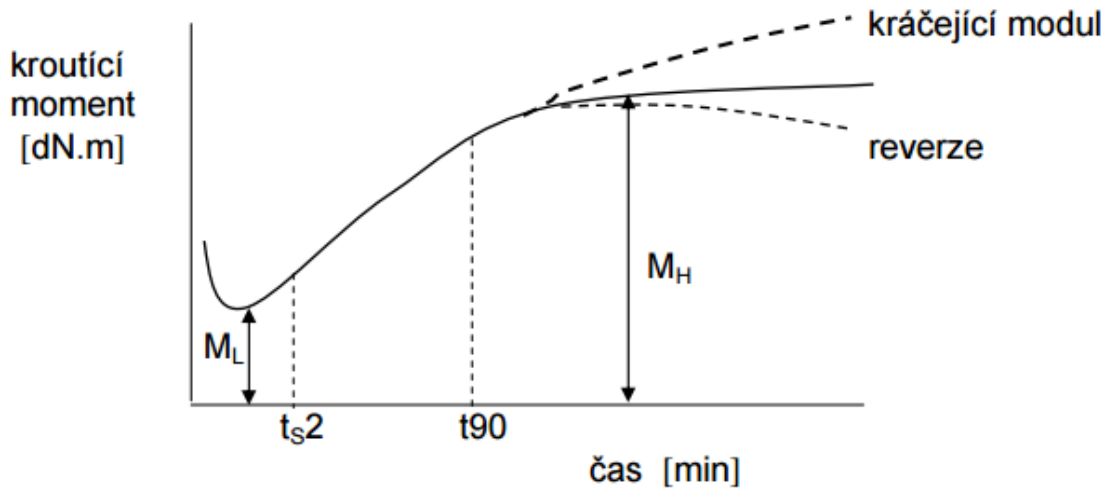


Obrázek 17 – Schéma vulkametru

Princip vulkametru spočívá v periodickém namáhání vzorku kaučukové směsi malými rotačními oscilacemi a v zaznamenávání síly, potřebné ke konstantní deformaci, nebo v zaznamenávání deformace, způsobené konstantním napětím při vulkanizaci. Deformace prochází oběma směry přes nulovou hodnotu, takže nedochází k trvalým přesunům hmoty.

Na Obrázku 18 můžeme vidět, že vulkanizační křivka může mít v zásadě trojí průběh. Buď se již modul vulkanizátu s vulkanizační dobou nemění, a pak mluvíme o vulkanizačním

plató (normal cure), nebo opět klesá a dochází k reverzi (reversion), anebo modul stále pomalu roste, což se nazývá kráčeující modul (marching cure).



Obrázek 18 – Typy vulkanizačních křivek

Z vulkanizačních křivek lze odečíst údaje důležité pro provozní účely. Mezi tyto údaje patří zejména zpracovatelská bezpečnost kaučukové směsi t_2 , optimální doba vulkanizace t_{90} , odolnosti proti reverzi, plasticita (počáteční viskozita) M_{\min} směsi, rychlost vulkanizace a maximální stupeň vulkanizace ($M_{\max} - M_{\min}$) [9].

Vulkanizační křivky vzorků kaučukových směsí u jednotlivých urychlovačů s různým dávkováním byly měřeny na vulkametru Pioneer od firmy Alpha Technologies. Po skončení zkoušky byly z vulkametru vyhodnoceny softwarem vulkanizační charakteristiky t_{10} , t_{50} , zpracovatelská bezpečnost t_{s1} , t_{s2} , optimum vulkanizace t_{90} , minimální kroučící moment M_L a maximální kroučící moment M_H .

Rychlost vulkanizace u_x jsem určil pro každý vzorek podle vzorce (2):

$$u_x = \frac{1}{t_{90} - t_{s2}} \quad (2)$$

kde t_{90} – optimum vulkanizace [min]

t_{s2} – zpracovatelská bezpečnost [min]

Záznamy a vyhodnocení vulkanizačních křivek jednotlivých vzorků kaučukových směsí jsou uvedeny v příloze práce.

Podrobný postup měření, způsob přípravy vzorků a vyhodnocení vulkanizačních charakteristik na vulkametru s kmitajícím rotorem můžeme najít v normě ČSN ISO 3417 [20].

5.2 Vulkanizační charakteristiky

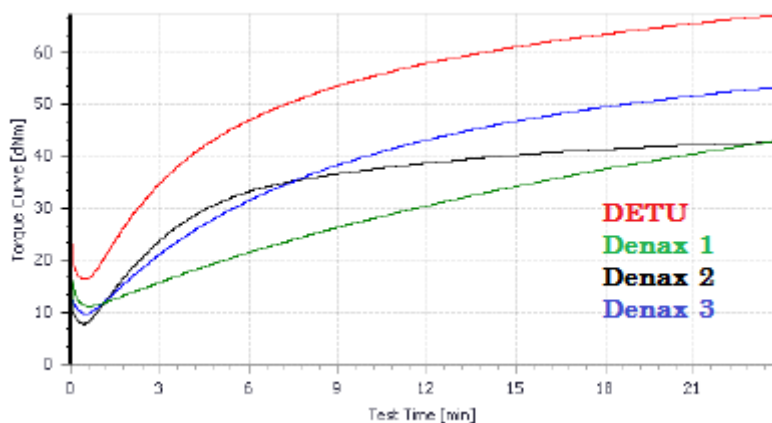
Ke zjištění vhodné náhrady za urychlovač DETU byly nejdříve měřeny vulkanizační charakteristiky směsi s urychlovači TMTD, Robac, DPG, MBT a HMT. Tyto údaje jsou potřebné ke vhodnému lisování směsí.

5.2.1 Urychlovač DPG

Nízkomodulový urychlovač DPG je jen zřídka užíván jako primární urychlovač, to ukazuje i Tabulka 5 a Obrázek 19, kde můžeme vidět, že křivky s urychlovačem DPG mají plochý průběh a mnohem nižší hodnoty krouticích momentů jak M_L , tak i M_H u všech dávkování. Zpracovatelská bezpečnost T_{S2} se s vyšším dávkováním DPG snižovala až na hodnotu odpovídající DETU, ovšem optimální doba vulkanizace byla mnohem kratší. Urychlovač DPG je jako náhrada DETU nevyhovující.

Tabulka 5 – Vulkanizační charakteristiky DPG

Vzorek	m [g]	M_L [dNm]	M_H [dNm]	T_{S1} [min]	T_{S2} [min]	T_{10} [min]	T_{50} [min]	T_{90} [min]	$u_x \cdot 10^{-2}$ [min ⁻¹]
DETU	0,8 g	16,26	67,23	0,76	0,89	1,23	4,45	16,29	6,49
Denax - 1	1 g	11,07	43,12	1,28	1,76	2,33	9,58	20,44	5,35
Denax - 2	2,5 g	9,58	53,39	0,85	1,06	1,52	6,02	17,45	6,10
Denax - 3	5 g	7,73	42,68	0,71	0,86	1,06	3,31	12,93	8,29



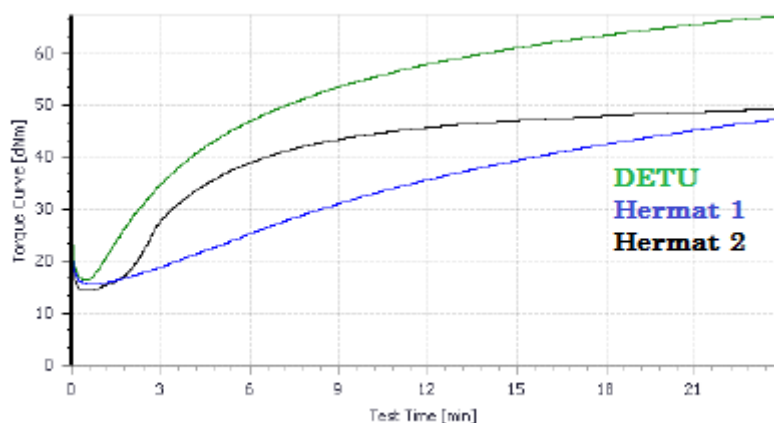
Obrázek 19 – Vulkanizační křivka DPG

5.2.2 Urychlovač TMTD

TMTD je středně modulovým urychlovačem a v Tabulce 6 můžeme vidět, že s vyšším dávkováním jen nepatrně mění krouticí momenty M_L a M_H , a také zpracovatelskou bezpečnost T_{S2} . Ovšem s vyšším dávkováním se výrazně mění optimální dobu vulkanizace T_{90} . Na Obrázku 20 vidíme, že při vyšším dávkování TMTD má podobný nástup vulkanizace jako DETU, ale nedosahuje takových hodnot krouticích momentů. Urychlovač TMTD se jeví v CR směsích jako dobrý urychlovač, nicméně ne jako náhrada DETU.

Tabulka 6 – Vulkanizační charakteristiky TMTD

Vzorek	m [g]	M_L [dNm]	M_H [dNm]	T_{S1} [min]	T_{S2} [min]	T_{10} [min]	T_{50} [min]	T_{90} [min]	$u_x 10^{-2}$ [min ⁻¹]
DETU	0,8 g	16,26	67,23	0,76	0,89	1,23	4,45	16,29	6,49
Hermat - 1	0,8 g	15,54	47,44	1,69	2,31	2,96	9,26	19,96	5,67
Hermat - 2	3,2 g	14,32	49,29	1,16	1,57	1,91	3,77	12,21	9,39



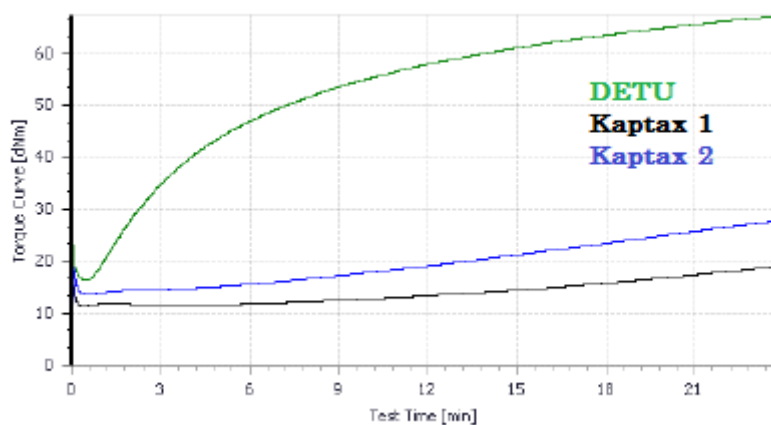
Obrázek 20 – Vulkanizační křivka TMTD

5.2.3 Urychlovač MBT

Tento typ je jako samostatný urychlovač nepoužitelný, což můžeme vidět na Obrázku 21, kde je názorně vidět, že urychlovač MBT má velmi plochou vulkanizační křivku. V Tabulce 7 můžeme vidět velmi nízké oba krouticí momenty v porovnání s DETU. Velmi dlouhou zpracovatelskou bezpečnost i mnohem delší optimální dobu vulkanizace. Urychlovač MBT je v CR velmi neefektivní, a tudíž nevhodný jako náhrada DETU.

Tabulka 7 – Vulkanizační charakteristiky MBT

Vzorek	m	M_L	M_H	T_{S1}	T_{S2}	T_{10}	T_{50}	T_{90}	$u_x \cdot 10^{-2}$
	[g]	[dNm]	[dNm]	[min]	[min]	[min]	[min]	[min]	[min ⁻¹]
DETU	0,8	16,26	67,23	0,76	0,89	1,23	4,45	16,29	6,49
Kaptax - 1	2	13,55	27,95	3,26	6,01	4,66	14,42	22,09	6,22
Kaptax -2	3	11,34	19,10	8,70	12,13	7,76	16,88	22,73	9,43



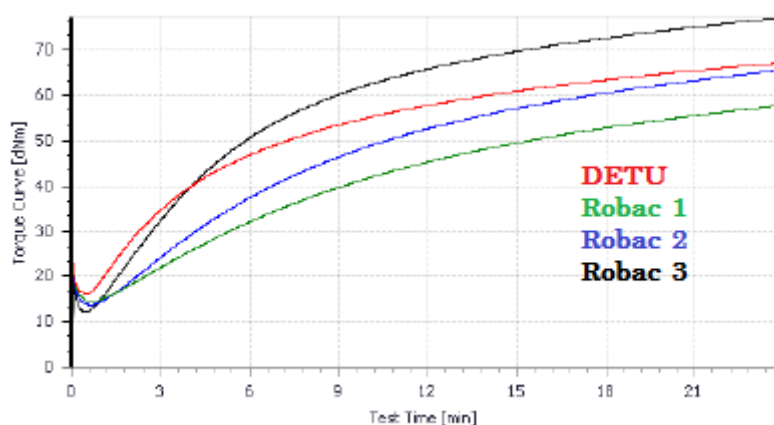
Obrázek 21 – Vulkanizační křivka MBT

5.2.4 Urychlovač Robac

Robac je středně modulový urychlovač, což můžeme vidět v Tabulce 8. Krouticí moment M_L je s vyšším dávkováním nižší, zatímco M_H výrazně narůstá. Zpracovatelská bezpečnost T_{S2} je u nejvyššího dávkování prakticky stejná jako u DETU, a totéž můžeme říci i o optimální době vulkanizace T_{90} . Na Obrázku 22 vidíme, že urychlovač Robac vykazuje velmi podobný tvar vulkanizační křivky jako DETU, ale má mírně strmější nástup vulkanizace. Z těchto hodnot a křivky můžeme usoudit, že urychlovač Robac se jeví jako dobrá náhrada za urychlovač DETU.

Tabulka 8 – Vulkanizační charakteristiky Robac

Vzorek	m [g]	M_L [dNm]	M_H [dNm]	T_{S1} [min]	T_{S2} [min]	T_{10} [min]	T_{50} [min]	T_{90} [min]	$u_x \cdot 10^{-2}$ [min ⁻¹]
DETU	0,8 g	16,26	67,23	0,76	0,89	1,23	4,45	16,29	6,49
Robac - 1	0,8 g	14,45	57,91	1,18	1,50	2,15	7,50	18,74	5,80
Robac - 2	1,6 g	13,70	65,70	1,07	1,32	1,99	6,65	17,93	6,02
Robac - 3	2,4 g	12,23	77,24	0,73	0,88	1,41	4,81	15,91	6,65



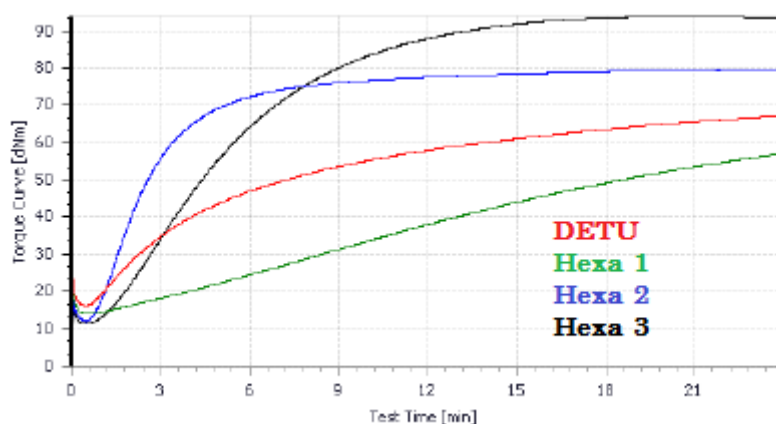
Obrázek 22 – Vulkanizační křivka Robac

5.2.5 Urychlovač HMT

HMT je v běžných směsích nízkomodulový urychlovač s vysokou zpracovatelskou bezpečností jen zřídka užívaný jako primární urychlovač. Nicméně na Obrázku 23 je zřejmé, že při vulkanizaci CR je velmi účinný. Zde můžeme vidět velmi strmou vulkanizační křivku při vyšších dávkování HMT. Ve srovnání s DETU (Tabulka 9) vykazuje totožný krouticí moment M_L , ale se zvyšujícím se dávkování velmi roste M_H . Zpracovatelská bezpečnost odpovídá hodnotám DETU, ale při vyšším dávkování je výrazně rychlejší, a proto rapidně klesá optimální doba vulkanizace. Urychlovač HMT je velmi rychlý v CR směsích, ale jako náhrada DETU nevhodný.

Tabulka 9 – Vulkanizační charakteristiky HMT

Vzorek	m [g]	M _L [dNm]	M _H [dNm]	T _{S1} [min]	T _{S2} [min]	T ₁₀ [min]	T ₅₀ [min]	T ₉₀ [min]	u _x 10 ⁻² [min ⁻¹]
DETU	0,8 g	16,26	67,23	0,76	0,89	1,23	4,45	16,29	6,49
Hexa – 1	2 g	14,09	57,06	1,36	1,90	3,12	10,92	20,48	5,38
Hexa – 2	3 g	11,30	79,45	0,87	1,04	1,76	4,65	10,87	10,17
Hexa - 3	5 g	12,02	93,77	0,68	0,77	1,06	2,31	6,22	18,35



Obrázek 23 – Vulkanizační křivka HMT

5.3 Příprava vzorků

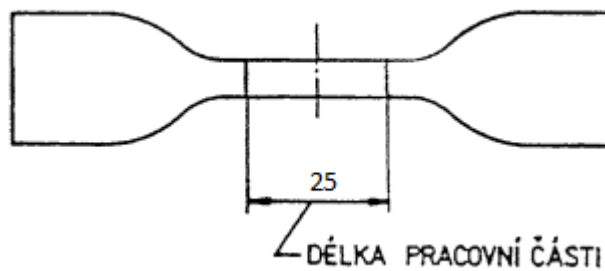
Během měření vulkanizačních charakteristik a jejich vyhodnocování byly všechny vzorky směsí s urychlovači uchovávány v laboratoři při teplotě 23 °C. Dle výsledků z měření vulkanizačních křivek byla vybrána pro další testování směs obsahující pouze urychlovač Robac, a to v koncentraci 2,4 g /100 g základové směsi, protože tato směs vykazovala nejbližší hodnoty vulkanizačních charakteristik v porovnání s DETU. Výsledky zkoušek byly srovnávány s pryží, ve které byl jako urychlovač použit DETU.

Lisování vzorků proběhlo na laboratorním lisu při teplotě 170 °C a tlaku 20 MPa. Doba vulkanizace byla zvolena podle vulkanizačních křivek, a to na 17 min.

Z výsledných měření jednotlivých zkoušek byl vždy proveden aritmetický průměr jejich hodnot.

5.3.1 Vzorky pro tahovou zkoušku

Pro každý vzorek byly vylisovány plotýnky o velikosti 240×240×3 mm, ze kterých byla následně vyseknuta 3 zkušební tělíska po směru a 3 tělíska ve směru kolmém na tažení z dvouválce. Pracovní část tělíska činila 25 mm, přičemž velikost a tvar (Obrázek 24) tzv. oboustranných lopatek byly zvoleny podle normy ČSN ISO 37[24].



Obrázek 24 – Zkušební tělísco – oboustranná lopatka

5.3.2 Vzorky pro ostatní zkoušky

Z každého vzorku byla vylisována kolečka o průměru 65 mm a tloušťky 5 mm.

Z vylisovaných koleček byla pro zkoušku oděru vyseknuta 2 tělíska ve tvaru kolečka o průměru 16 mm, ze kterých bylo provedeno i stanovení hustoty vzorku.

Na zkoušku botnání byla vyseknuta 3 tělíska ve tvaru válečku o rozměrech 25 × 7 mm.

6 METODY TESTOVÁNÍ PRYŽE

6.1 Zkouška tvrdosti

Zkoušky tvrdosti pryže jsou založeny na měření odporu materiálu proti vniknutí jiného, tvrdšího tělesa. Pro měření tvrdosti pryže se v gumárenské praxi všeobecně ujala metoda Shore s jednoduchou stupnicí tvrdosti 0–100, kde hrot má tvar komolého kužele (Shore A) nebo jehlanu (Shore D). Přítlačná síla je vyvozována pružinou nebo závažím (1 kg).

Alternativní metodou k Shore je měření tvrdosti pryže IRHD, která se měří kuličkovým tvrdoměrem. Jako vnikající těleso se používají ocelové kuličky přesného průměru. Zatížení je vyvozováno závažím a celá konstrukce tvrdoměru je uzpůsobena tak, aby se výsledky měření co nejméně lišily od tvrdostní škály Shore A. Proměnná je hloubka vniku kuličky do zkoušeného materiálu měřená výškovým indikátorem. [19]

Tvrdost byla měřena 24 hod. po vylisování na kapesním tvrdoměru výrobce Zwick, a to ve stupnici Shore A.

Postup a podmínky měření včetně rozměrů zkušebních těles pro měření Shore lze najít v ČSN ISO 7619-1 [21] a pro IRHD v ČSN ISO 7619-2 [22].

6.2 Měření hustoty

Měření hustoty je důležité pro kontrolu kvality kaučukových směsí a při výpočtu potřebného množství kaučukové směsi na vytvoření daného objemu vulkanizátu.

Hustota je definována jako hmotnost jednotkového objemu pryže při stanovené teplotě a lze ji podle normy ČSN 62 1405 [23] měřit dvěma metodami, A a B.

U metody A se na analytických vahách s podstavcem nejprve váží zkušební těleso na vzduchu a následně ve vodě. Hmotnost při ponoření do vody je menší než hmotnost při vážení na vzduchu o hmotnost vytlačené vody, objem vytlačené vody se rovná objemu zkušebního tělesa.

Hustota ρ daného vzorku pryže se vypočítá podle vzorce (3):

$$\rho = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \rho_0 \quad (3)$$

kde m_1 – hmotnost zkušebního vzorku [g]

m_2 – hmotnost zkušební vzorku zmenšená o hmotnost stejného objemu vody, stanovená vážením vzorku ve vodě při standardní teplotě [g]

ρ_0 – hustota zkušební kapaliny při standardní teplotě [mg m^{-3}]

Metoda B se používá v případě, kdy je nutné rozřezat zkušební vzorek na malé kousky z důvodu odstranění vzduchových prostorů, jako např. kousky hadic malých průměrů, izolace elektrických kabelů. K měření se používá váha a pyknometr. [19]

Měření hustoty proběhlo na analytické váze Scaltec SBC 32 s přesností $\pm 0,0001$ g.

Postup měření hustoty pryže, včetně tvarů a rozměrů zkušebních těles podrobně popisuje ČSN 62 1405 [23].

6.3 Tahová zkouška

Tahová zkouška byla jednou z prvních, podle které se hodnotila pevnost materiálu. Na zkušební těleso působí stále se zvyšující síla, až dojde po určité deformaci k přetržení, tzn. destrukci zkušebního tělesa. Pevnost v tahu je vyjádřena silou, vztaženou na jednotkový průřez – tedy napětí potřebné k přetržení zkušebního tělesa.

Na zkoušky se používají zkušební trhací přístroje, které snímají během namáhání zkušebního tělesa napětí, délku protažení a deformace. Z naměřených hodnot je zpracován grafický záznam ve formě pracovních diagramů, kde tahová křivka poskytuje širokou a přesnou informaci o deformačním chování materiálu za různých podmínek zkoušení.

Pro tahové zkoušky se používají dva typy zkušebních těles, a to ve tvaru oboustranné lopatky nebo ve tvaru kroužku. [19]

Tahová zkouška byla provedena na trhacím stroji Shopper při rychlosti 500 mm/min.

Postup pro stanovení tahových vlastností pryže, včetně přípravy, tvarů a rozměrů zkušebních těles a způsobu vyhodnocení podrobně popisuje ČSN ISO 37 [24].

6.4 Zkouška odolnosti proti botnání

Zkoušky botnání jsou z hlediska průmyslových aplikací pryže velmi důležité, neboť poskytují informace o vhodnosti pryže pro použití ve styku s danou kapalinou, hlavně oleji. Aplikační technik musí při navrhování typu pryže do určité aplikace počítat s tím, že na základě výsledků zkoušek ještě nelze jednoznačně posuzovat chování pryžových výrobků

v provozních podmínkách, protože tyto zkoušky nezahrnují vliv mechanického namáhání, stupně vulkanizace, působení povětrnostních vlivů atd.

Podstatou zkoušky je stanovení objemu, hmotnosti a hodnot fyzikálně-mechanických vlastností na zkušebních tělesech před a po botnání v předepsané kapalině za podmínek zkoušky. Výsledkem zkoušky je stanovení změny uvedených veličin a vlastností v procentech původních hodnot.

Jako zkušební tělesa se používají destičky pravoúhlého tvaru o různých rozměrech, nejčastěji vysekávané z desek. Doba a teplota, při které se zkouška provádí je závislá na účelu zkoušky a typu zkoušeného materiálu [19].

Zkušební tělíska byla ponořena do baňky s roztokem izooktanu tak, aby se nedotýkala navzájem, a ani stěn baňky. Baňka byla poté vložena na místo bez přístupu světla po dobu 24 hod.

Postup provádění zkoušky odolnosti pryže proti botnání a způsob vyhodnocení naměřených hodnot je podrobně popsán v ČSN ISO 1817 [25].

6.5 Zkouška oděru

Zkouškami opotřebení se zjišťuje odolnost různých materiálů vůči odírání a rozumí se tím změna povrchu materiálu a jeho úbytek v závislosti na podmínkách, při kterých jsou zkoušky opotřebení prováděny. Odolnost vzorku zkoušeného materiálu proti odírání se porovnává se standardem a dle ČSN je odstupňována v rozsahu 20–400 %, vezme-li se odolnost standardu jako základ se 100 %.

Pro zkoušky opotřebení byla vyvinuta celá řada laboratorních přístrojů a každý pracuje na určitém principu, který má napodobovat praktické podmínky výrobků. Pro hodnocení dopravníkových pásů a podešví je nejvhodnější metoda Bussen-Schlobach a duPont-Grasseli s konstantním tlakem. [19]

6.5.1 Metoda Bussen-Schlobach

Zkušební zařízení se skládá z vodorovného otočného válce. Válec je opásán odíracím prostředkem (smirkové plátno s textilní vložkou). Na kyvadlovém jezdcí je objímka, ve které je uchyceno pouzdro. Do pouzdra se vkládá zkušební těleso ve tvaru válečku. Kyvadlový jezdec s pouzdem je opatřen ozubeným kolečkem, které umožňuje během zkoušky pojíž-

dění po válci podélně. Mimo to se pouzdro se zkušební tělesem v průběhu zkoušky buď otáčí kolem své osy (metoda B), nebo se neotáčí (metoda A).

U metody A se zjišťuje úbytek objemu zkoušené pryže v mm^3 po odírání odíracím prostředkem vztažený na standardní pryž, která vykazuje úbytek hmotnosti 200 mg při stanovených podmínkách (odírací dráha 40 m, zatížení 10 N). Výsledkem zkoušky je relativní úbytek objemu zkušební tělesa ΔV , který se vypočítá podle vztahu (4):

$$\Delta V = V_t \frac{200}{m_s} \quad (4)$$

kde V_t – úbytek objemu zkoušené pryže [mm^3]

m_s – úbytek hmotnosti standardní pryže [mg]

Naměřený úbytek hmotnosti standardní pryže se má pohybovat od 180 do 220 mg. Čím vyšší je relativní úbytek objemu zkoušené pryže, tím nižší je odolnost proti odírání. [19]

U metody B se zjišťuje poměr úbytku objemu standardní pryže k objemu úbytku zkoušené pryže stanovený za stejných podmínek jako u metody A, vyjádřený v procentech. Výsledkem zkoušky je index odolnosti proti oděru ARI, který se vypočítá podle vztahu (5):

$$\text{ARI} = \frac{V_s}{V_t} 100 \quad (5)$$

kde V_s – úbytek objemu standardní pryže [mm^3]

V_t – úbytek objemu zkoušené pryže [mm^3]

Postup provádění zkoušek odolnosti proti odírání na přístroji s otáčivým bubnem, včetně tvarů a rozměrů zkušebních těles podrobně popisuje ČSN 62 1466. [26]

Zkouška odírání proběhla metodou A na vodorovném otočném válci.

6.6 Zkouška stárnutí

Pojmem stárnutí jsou souhrnně označovány nevratné změny polymerů, vyvolané fyzikálními, chemickými, biologickými a jinými vlivy v delším časovém úseku. Zkoušky stárnutí jsou založeny na zintenzivnění některého z faktorů stárnutí (teplo, vzduch, světlo, ozon atd.) a vystavení zkoušeného materiálu jeho působení, čímž se výrazně zkracuje doba potřebná k degradaci materiálu. [19]

6.6.1 Stárnutí pryže v horkém vzduchu

Při zkoušce stárnutí se využívá uměle zesíleného vlivu působení horkého vzduchu, čímž se značně zkracuje doba potřebná k degradaci materiálu. Stárnutí se provádí na zkušebních tělesech, jejichž tvar závisí na vlastnosti, podle které bude vliv stárnutí hodnocen. Většinou se používají tělesa ve tvaru proužků nebo oboustranných lopatek, určená pro tahové zkoušky a klapky určené pro hodnocení změny tvrdosti. Před stárnutím se nejprve musí u posuzovaných vzorků stanovit fyzikálně-mechanické hodnoty. Během procesu zrychleného stárnutí jsou zkušební tělesa v laboratorní sušárně vystavena účinku cirkulujícího vzduchu o předem nastavené teplotě a po uplynutí požadované doby se opět stanoví jejich fyzikálně-mechanické hodnoty. Zkoušky se provádí nejdříve 6 hodin a nejpozději 48 hodin po vyjmutí ze sušárny. Odolnost materiálu proti stárnutí se posuzuje z rozdílů hodnot pevnosti, tažnosti a tvrdosti zjištěných po zkoušce a před ní a z celkového vzhladu zkušebních těles [19].

Zkoušené vzorky byly po dobu 72 hod. vloženy do horkovzdušné sušárny přehřáté na teplotu 75 °C.

Postup provádění zkoušky zrychleného stárnutí pryže v horkém vzduchu, včetně tvarů a rozměrů zkušebních těles a způsobu vyhodnocení je podrobně popsán v ČSN 62 1522 [27].

6.7 Srovnání vlastností vulkanizátů s urychlovači Robac a DETU

Na základě vulkanizačních charakteristik a křivek byl jako vhodný kandidát vybrán urychlovač Robac. Po vylisování směsi s urychlovačem Robac a směsi s DETU byly hodnoceny další zkoušky.

6.7.1 Měření tvrdosti

Výsledné hodnoty můžeme vidět v Tabulce 10, ze které je patrné, že tvrdost u směsi s urychlovačem Robac je o 2 ShA vyšší než s DETU. To může být způsobeno tím, že je směs tužší, což můžeme vidět i podle vyššího krouticího momentu M_H z vulkanizační křivky. Ale i přes vyšší tvrdost směs vyhovovala stanoveným požadovaným hodnotám.

Tabulka 10 – Hodnoty zkoušky tvrdosti

Veličina	Pož. hodnota	DETU		Robac	
		Po 24 hod	Po stárnutí	Po 24 hod	Po stárnutí
Tvrdość [ShA]	77 ± 3	76	75	78	76

6.7.2 Tahová zkouška

V Tabulce 11 jsou uvedeny hodnoty pevnosti a tažnosti, a to jak u zkoušení 24 hod. po vylisování, tak i po zkoušce stárnutí v horkovzdušné sušárně při 75 °C po dobu 72 hod.

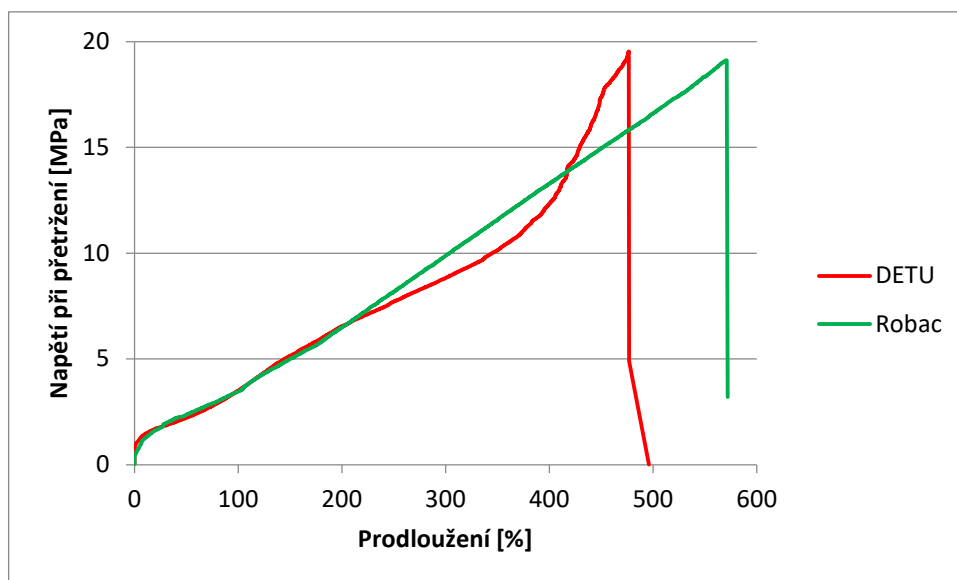
Tabulka 11 – Hodnoty tahové zkoušky

Veličina	Pož. hodnota	DETU		Robac	
		po 24 h	po stárnutí	Po 24 h	Po stárnutí
Pevnosť [MPa]	min. 15	19,52	17,95	19,11	17,09
Tažnosť [%]	min. 400	496,2	471,7	572,9	486,7

Můžeme zde vidět, že vzorek s urychlovačem Robac vykazoval prakticky stejné hodnoty napětí při přetržení jako vzorek s DETU, tudíž splnil minimální požadovanou hodnotu 15 MPa. Hodnota tažnosti byla dokonce vyšší, takže také splnila požadovanou podmínku.

Degradace materiálu se mírně projevila. Vulkanizát po zkoušce stárnutí vykazoval nižší hodnoty napětí při přetržení i hodnoty tažnosti, ale splnil požadované hodnoty.

Na Obrázku 25 je znázorněno grafické srovnání napětí při přetržení a prodloužení u směsi s urychlovačem Robac a DETU. Obě směsi vykazují téměř stejné hodnoty napětí při přetržení, ale směs s urychlovačem Robac má větší prodloužení.



Obrázek 25 – Grafické zobrazení tahové zkoušky směsi s Robac a DETU

6.7.3 Zkoušky hustoty a oděru

V Tabulce 12 jsou zobrazeny hodnoty zkoušek oděru a hustoty, kde můžeme vidět, že hustota vulkanizátů je velmi vysoká, což může být dobrým indikátorem kvality výsledné směsi. Hustoty obou vzorků jsou prakticky stejné, přičemž urychlovač Robac výrazně ovlivňuje oděr vulkanizátu, ale stále splňuje požadované hodnoty.

Tabulka 12 – Hodnoty zkoušky oděru a hustoty

Veličina	Pož. hodnota	DETU	Robac
Hustota [g cm^{-3}]	$1,40 \pm 0,03$	1,407	1,400
Oděr [mm^3]	max 200	145,8	170,3

6.7.4 Zkouška botnání

V Tabulce 13 můžeme vidět, že směs s urychlovačem Robac vykazuje nižší příbytek hmotnosti. To znamená, že směs je více odolná vůči působení izooktanu, který je důležitou složkou benzínu.

Tabulka 13 – Hodnoty zkoušky botnání

Veličina	Pož. hodnota	DETU	Robac
Botnání [%]	max 12	10,3	9,8

6.8 Testování různých dávkování ZnO

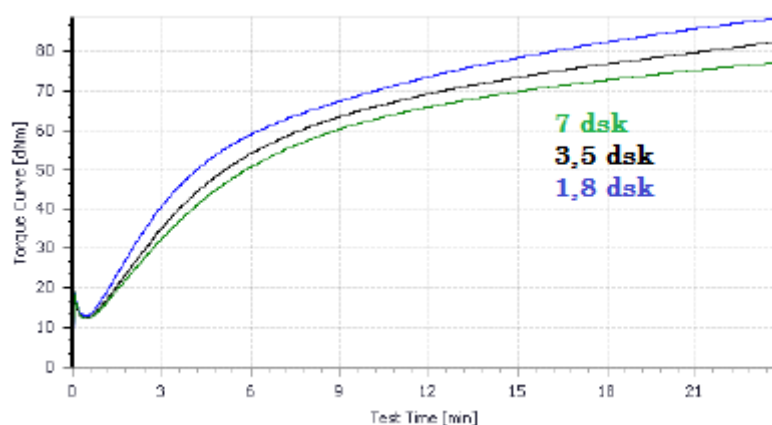
Z materiálového listu od dodavatele urychlovače Robac byla zjištěna možnost nižšího dávkování ZnO.

V Tabulce 14 jsou uvedeny hodnoty vulkanizačních charakteristik směsí s různým dávkováním ZnO, přičemž dávkování urychlovače Robac bylo zachováno. Je patrné, že s nižším dávkováním ZnO se zvyšují oba krouticí momenty M_L i M_H . Zpracovatelská bezpečnost T_{S2} je takřka neměnná, ale prodlužuje optimální dobu vulkanizace T_{90} . Protože ZnO působí v CR směsích jako vulkanizační činidlo, značně ovlivňuje vulkanizační charakteristiky.

Tabulka 14 – Vulkanizační charakteristiky různého dávkování ZnO

ZnO [dsk]	M_L [dNm]	M_H [dNm]	T_{S1} [min]	T_{S2} [min]	T_{10} [min]	T_{50} [min]	T_{90} [min]	$u_x \cdot 10^{-2}$ [min ⁻¹]
7	12,23	77,24	0,73	0,88	1,41	4,81	15,91	6,65
3,5	12,37	82,55	0,7	0,84	1,38	4,68	16,85	6,25
1,8	12,98	88,51	0,67	0,78	1,26	4,31	16,93	6,19

Vulkanizační křivky na Obrázku 26 vykazují téměř identický průběh vulkanizace, ale s nižším dávkováním roste krouticí moment M_H i optimální doba vulkanizace.



Obrázek 26 – Vulkanizační křivky různých dávkování ZnO

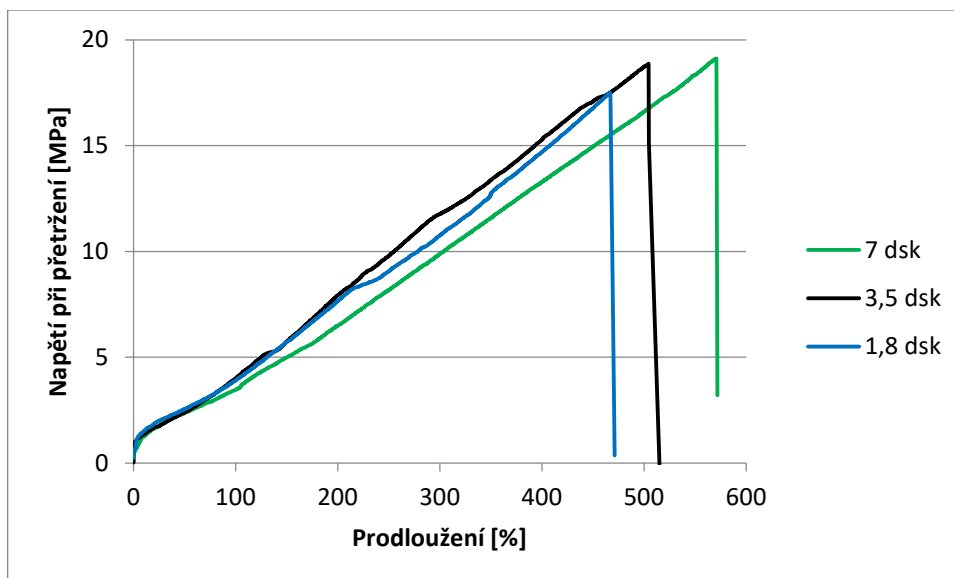
V Tabulce 15 můžeme vidět hodnoty fyzikálně mechanických zkoušek. Hustota vulkanizátů se snižujícím se dávkováním ZnO zůstává prakticky neměnná, protože dávkování ZnO

nebylo vysoké. Tvrdost se zvýšila, přičemž pevnost při přetržení i tažnost vulkanizátů postupně klesala. Hodnoty oděru se výrazně snížily a botnání vulkanizátů se snížilo je nepatrně.

Tabulka 15 – Fyzikálně-mechanické hodnoty při použití různých disků ZnO

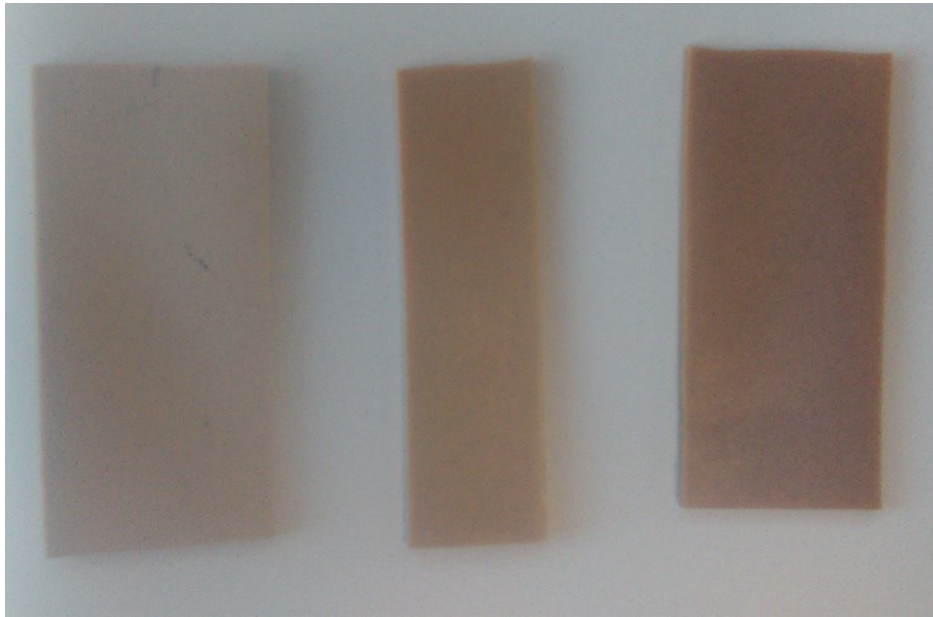
Veličina	Pož. hodnota	ZnO [dsk]		
		7	3,5	1,8
Hustota [g cm^{-3}]	$1,40 \pm 0,03$	1,400	1,391	1,397
Tvrdost [ShA]	77 ± 3	77	79	80
Pevnost [MPa]	min. 15	19,11	18,9	17,2
Tažnost [%]	min. 400	572,1	504,6	471,4
Oděr [mm^3]	max. 200	170,3	165,2	145,3
Botnání [%]	max. 12	9,8	9,6	9,6

Na Obrázku 27 můžeme vidět grafické znázornění tahové zkoušky. Vykazují postupně snižující se hodnoty napětí při přetržení i prodloužení vulkanizátů.



Obrázek 27 – Grafické zobrazení tahové zkoušky při použití různého dávkování ZnO

Na Obrázku 28 můžeme vidět, jak se změnila barva vulkanizátů. S nižším dávkováním ZnO je materiál výrazně tmavší. To je způsobeno tím, že ZnO je bílý prášek a značně ovlivňuje barvu. U černých nebo tmavých směsí by to nebyl problém, ovšem v transparentních ano.



Obrázek 28 – Výsledná barva vulkanizátů s různým dávkováním ZnO

ZÁVĚR

Tato bakalářská práce se v teoretické části zabývá charakterizací chloroprenového kaučuku. Je popsána historie, možnosti výroby, vlastnosti i jeho specifická vulkanizace. Další kapitola pojednává o urychlovačích, a to jejich rozdělení podle urychlení výsledné směsi nebo dávkování. V poslední kapitole teoretické části jsou popsány typy vulkanizačních činidel.

Praktická část porovnává vliv vybraných urychlovačů na vulkanizaci ve směsi na bázi chloroprenového kaučuku a srovnává je s urychlovačem DETU.

Nejdříve byla zamíchána základová směs bez urychlovačů – tzv. masterbatch. Do které byly přimíchány urychlovače Perkacit TMTD, Perkacit MBT, Robac SRM 102, Rhenogran DETU 80, Denax DPG a Rhenogran Hexa 80.

U připravených směsí se nejdříve testovaly vulkanizační charakteristiky. Výsledky ukázaly, že nejpodobnější vulkanizační parametry ke směsím s urychlovačem DETU vykazuje urychlovač Robac. Proto směsi s tímto urychlovačem byly vybrány pro další testování na mechanické zkoušky. Výsledky urychlovače Robac vykazovaly mírně vyšší hodnoty krouticích momentů M_L a M_H , ale velmi podobnou zpracovatelskou bezpečnost T_{S2} i optimální dobu vulkanizace T_{90} jako směs s urychlovačem DETU.

Následně byly ze směsí s urychlovači připraveny zkušební tělíska pro mechanické zkoušky.

Zkoušky vulkanizátu s urychlovačem Robac ve srovnání s DETU vykazují mírně vyšší hodnoty tvrdosti (o 2 ShA), oděru (o 24,5 mm³) i odolnosti vůči botnání (o 0,5 %), avšak nižší hodnoty pevnosti v tahu (o 1,48 MPa) i tažnosti (o 20 %). I přes tyto rozdíly směs splnila všechny předem stanovené požadované hodnoty.

Z těchto zkoušek můžeme usoudit, že urychlovač Robac má velmi podobný vliv na fyzikálně-mechanické hodnoty jako urychlovač DETU.

Z technických listů urychlovače Robac byla zjištěna možnost nižšího dávkování ZnO při jeho použití ve směsi. Po provedení mechanických zkoušek vulkanizát s nižším dávkováním splňoval všechny požadované hodnoty. Avšak ZnO je bílý prášek, tudíž velmi ovlivňuje výslednou barvu vulkanizátů, což je velká nevýhoda, pokud směs neobsahuje tmavé přísady.

Z výsledků této práce vyplývá, že náhradou urychlovačů ETU/DETU může být urychlovač Robac SRM 102. V tomto případě se doporučuje testování na skutečných výrobních směsích.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Klingender, R., 2008. *Handbook of Specialty Elastomers*, CRC Press,
ISBN: 978-1-57444-676-0
- [2] Wypych, G., 2016. *Handbook of Polymers (2nd Edition)*, ChemTec Publishing,
ISBN: 978-1-895198-92-8
- [3] Brydson, J. 1999. *Plastics Materials (7th Edition)*, Elsevier,
ISBN: 978-0-7506-4132-6
- [4] Himmelstein, M., Baan, R., Albertini, R., Bird, M., 2007. *International Symposium on the Evaluation of Butadiene and Chloroprene Health Risks*, Chemico-Biological Interactions, Volume 166, Issues 1–3, p. 1-9
- [5] Maláč, J., 2005. *Gumárenská technologie* [online]. Zlín
- [6] Limper, A., 2012. *Mixing of Rubber Compounds: Mixing Characteristics of Polymers in an Internal Mixer*, Hanser Publishers. ISBN: 978-1-56990-458-9
- [7] Dick, John S., 2009. *Rubber Technology – Compounding and Testing for Performance (2nd Edition)*, Hanser Publishers, ISBN: 978-1-56990-465-7
- [8] Špaček, J., 1987. *Technologie gumárenská a plastikářská II (2. Vyd.)*, Vysoké Učení Technické v Brně
- [9] Ducháček, V., Hrdlička, Z., 2009. *Gumárenské Suroviny a Jejich Zpracování (4. Vyd.)*, Praha: VŠCHT. ISBN: 978-80-7080-713-2
- [10] Suntako, R., 2015. *Effect of Zinc Oxide Nanoparticles Synthesized by a Precipitation Method on Mechanical and Morphological Properties of the CR Foam*, Indian Academy of Sciences, Volume 38, p. 1033-1038
- [11] Sabu, T., Jithin, J., Chin Han, C., 2014. *Natural Rubber Materials, Volume 2 - Composites and Nanocomposites*, Royal Society of Chemistry, ISBN: 978-1-84973-631-2
- [12] Smejda-Krzewicka, A., Rzymiski, W.M., Kowalski, D., 2015. *Tin oxide cross-linking of chloroprene rubber*, Polimery/Polymers, Volume 60, Issue 3, p. 186-191
- [13] Čermák, R., Makromolekulární chemie III, přednášky, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Zlín, 2017

- [14] Erman, Burak; Mark, James E.; Roland, Michael C., 2013. *Science and Technology of Rubber (4th Edition)*, Elsevier, ISBN: 978-0-12-394584-6
- [15] Orlík, I., 1979. *Gumárské chemikálie*, Alfa
- [16] Kruželák, J., Sýkora, R. & Hudec, 2016. *Sulphur and Peroxide Vulcanisation of Rubber Compounds – Overview*. Chemical Papers, str. 1533-1555.
- [17] Ciesielski, A., 1999. *An Introduction to Rubber Technology*, Smithers Rapra Technology, ISBN: 978-1-85957-150-7
- [18] Dick, J., Rader, Ch., 2014. *Raw Materials Supply Chain for Rubber Products – Overview of the Global Use of Raw Materials, Polymers, Compounding Ingredients, and Chemical Intermediates*, Hanser Publishers, ISBN: 978-1-56990-537-1
- [19] Schatz, M., Vondráček, P., 1988. *Zkoušení polymerů. (2. Vyd.)*, Praha: VŠCHT
- [20] ČSN ISO 3417 *Kaučuky a pryže. Stanovení vulkanizačních charakteristik na vulkometru a kmitajícím diskem*, Dostupné z: <http://www.technicke-normy-csn.cz/>
- [21] ČSN ISO 7619-1 *Pryž, vulkanizovaný nebo termoplastický elastomer – Stanovení tvrdosti vtlačováním – Část 1: Stanovení tvrdoměrem (tvrdost Shore)*, Dostupné z: <http://www.technicke-normy-csn.cz/>
- [22] ČSN ISO 7619-2 *Pryž, vulkanizovaný nebo termoplastický elastomer – Stanovení tvrdosti vtlačováním – Část 2: Metoda měření kapesním tvrdoměrem IRHD*, Dostupné z: <http://www.technicke-normy-csn.cz/>
- [23] ČSN 62 1405 *Pryž. Stanovení hustoty*, Dostupné z: <http://www.technicke-normy-csn.cz/>
- [24] ČSN ISO 37 *Pryž, vulkanizovaný nebo termoplastický elastomer – Stanovení tahových vlastností*, Dostupné z: <http://www.technicke-normy-csn.cz/>
- [25] ČSN ISO 1817 *Pryž, vulkanizovaný nebo termoplastický elastomer – Stanovení účinku kapalin*, Dostupné z: <http://www.technicke-normy-csn.cz/>
- [26] ČSN 62 1466 *Pryž. Stanovení odolnosti proti odírání na přístroji s otáčivým bubnem*, Dostupné z: <http://www.technicke-normy-csn.cz/>
- [27] ČSN 62 1522 *Pryž. Metoda stanovení urychleného tepelného stárnutí ve vzduchu*, Dostupné z: <http://www.technicke-normy-csn.cz/>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

NR	Přírodní kaučuk
SBR	Butadien-styrenový kaučuk
CR	Chloroprenový kaučuk
BR	Butadienový kaučuk
NBR	Nitrilový kaučuk
EPDM	Etylen-propylen-dienový kaučuk
dsk	Dílů na sto dílů kaučuku
PVC	Polyvinylchlorid
HCl	Kyselina chlorovodíková
ZnO	Oxid zinečnatý
MgO	Oxid hořečnatý
SnO	Oxid cínatý
PbO	Oxid olovnatý
PbO ₂	Oxid olovičitý
Pb ₃ O ₄	Oxid olovnato-olovičitý
SiO ₂	Oxid křemičitý
MgCl ₂	Chlorid hořečnatý
ZnCl ₂	Chlorid zinečnatý
DPG	Diphenylguanidin
ETU	Etylthiomočovina
DETU	Diethylthiomočovina
TMTD	Tetramethylthiuramdisulfid
AB	Anilínový bod
min	Minimum, minimálně
max	Maximum, maximálně

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 – Výroba chloroprenu acetylenovým způsobem	13
Obrázek 2 – Chlorace 1,3-butadienu	13
Obrázek 3 – Výroba polychloroprenu radikálovou polymerací	13
Obrázek 4 – Rozdělení výrobků z CR	19
Obrázek 5 – Chemický vzorec HMT	22
Obrázek 6 – Chemický vzorec DPG	23
Obrázek 7 – Chemický vzorec MBT	23
Obrázek 8 – Chemický vzorec MBTS	24
Obrázek 9 – Chemický vzorec CBS	24
Obrázek 10 – Chemický vzorec TBBS	25
Obrázek 11 – Chemický vzorec TMTD	25
Obrázek 12 – Chemický vzorec TETD	26
Obrázek 13 – Chemický vzorec ETU	26
Obrázek 14 – Chemický vzorec DETU	27
Obrázek 15 – Chemický vzorec ZDMDC	27
Obrázek 16 – Chemický vzorec ZIX	28
Obrázek 17 – Schéma vulkametru	39
Obrázek 18 – Typy vulkanizačních křivek	40
Obrázek 19 – Vulkanizační křivka DPG	41
Obrázek 20 – Vulkanizační křivka TMTD	42
Obrázek 21 – Vulkanizační křivka MBT	43
Obrázek 22 – Vulkanizační křivka Robac	44
Obrázek 23 – Vulkanizační křivka HMT	45
Obrázek 24 – Zkušební tělísko – oboustranná lopatka	46
Obrázek 25 – Grafické zobrazení tahové zkoušky směsí s Robac a DETU	53
Obrázek 26 – Vulkanizační křivky různých dávkování ZnO	54
Obrázek 27 – Grafické zobrazení tahové zkoušky při použití různého dávkování ZnO	55
Obrázek 28 – Výsledná barva vulkanizátů s různým dávkováním ZnO	56

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 – Rozdělení urychlovačů sírné vulkanizace	21
Tabulka 2 – Závislost vulkanizační teploty na čase u kumylperoxidu	31
Tabulka 3 – Receptura základové směsi	37
Tabulka 4 – Dávkování urychlovačů do základové směsi	38
Tabulka 5 – Vulkanizační charakteristiky DPG	41
Tabulka 6 – Vulkanizační charakteristiky TMTD	42
Tabulka 7 – Vulkanizační charakteristiky MBT	43
Tabulka 8 – Vulkanizační charakteristiky Robac	44
Tabulka 9 – Vulkanizační charakteristiky HMT	45
Tabulka 10 – Hodnoty zkoušky tvrdosti	52
Tabulka 11 – Hodnoty tahové zkoušky	52
Tabulka 12 – Hodnoty zkoušky oděru a hustoty	53
Tabulka 13 – Hodnoty zkoušky botnění	53
Tabulka 14 – Vulkanizační charakteristiky různého dávkování ZnO	54
Tabulka 15 – Fyzikálně-mechanické hodnoty při použití různých dsk ZnO	55

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1 – Materiálový list Baypren 110.....	66
Příloha 2 – Materiálový list BUNA cis 132.....	67
Příloha 3 – Vulkanizační křivky HMT	68
Příloha 4 – Vulkanizační křivky ROBAC	69
Příloha 5 – Vulkanizační křivky TMTD.....	70
Příloha 6 – Vulkanizační křivky DPG	71
Příloha 7 – Vulkanizační křivky MBT	72
Příloha 8 – Vulkanizační křivky robac 160 °C.....	72
Příloha 9 – Vulkanizační křivky robac 155 °C.....	73

PŘÍLOHA 1 – MATERIÁLOVÝ LIST BAYPREN 110

Product Data Sheet

LANXESS

BAYPREN[®] 110 MV 49±5

Product Description Poly (2-chlorobutadiene-1,3), mercaptan grade with very slight crystallization tendency

Supply Form Ivory-colored chips, talc-coated

Raw Material Properties

Property	Nominal Value	Unit	Test Method
Mooney Viscosity ML(1+4) 100°C	49 ± 5	MU	ISO 289/ASTM D 1646
Volatile matter 105°C, 3h	max. 0.5	wt %	ISO 248/ASTM D 5668

Other Product Features

Property	Typical Value
Specific gravity	1.23
Total Ash	max. 1.0 wt % ISO 247, Meth.C
Solubility	Soluble, e.g. in aromatic solvents
Cure Characteristics	*Test formulation according to ISO 2475-1990 (based on carbon black IRB 7) Rheometer Monsanto MDR 2000 150 °C/30 min
ts02	1.7 ± 0.6 min PC Test method A 420
t10	1.8 ± 0.7 min PC Test method A 420
t80	13.2 ± 2.2 min PC Test method A 420
Smax	23.2 ± 2.6 dNm PC Test method A 420

PŘÍLOHA 2 – MATERIÁLOVÝ LIST BUNA CIS 132

Styron Synthetic Rubber
Technical Information



Characteristic Properties of BUNA™ cis 132 - Schkopau

Chemical and Physical Data

Property	Test method	Unit	Value
Mooney viscosity ⁽¹⁾	ASTM D 1646	MU	45
Cis-1,4 content	SM ⁽²⁾ (FTIR)	%	95
Volatile matter ⁽³⁾	ASTM D 5668	% mass	0.25
Total ash	ASTM D 5667	% mass	0.05
Gel content	SM ⁽²⁾	%	0.1
Specific gravity	SM ⁽²⁾	g/cm ³	0.91

1. ML 1+4 (100°C)
2. Supplier Method
3. 1 h at 105 °C in a hot air oven, 5 g sample

Test Formulation (ASTM D 3189 based on IRB7 black)

	Parts by Mass
Polymer	100.0
IRB7 industry reference oil furnace carbon black	60.0
Plasticiser	15.0
Zinc oxide	3.0
Sulphur	1.5
Stearic acid	2.0
N-tert-butyl-2-benzothiazole sulphenamide (TBBS)	0.9

Rheometer^{a) b)}

Property	Test method	Unit	Value
t ₂	ASTM D5289 ⁽⁴⁾	min	5.2
t _d (50)	ASTM D5289	min	7.0
t _d (90)	ASTM D5289	min	10.4
ML	ASTM D5289	dNm	2.9
MH	ASTM D5289	dNm	17.4

Vulcanisate Data^{a) b)}

Property	Test method	Unit	Value
Tensile strength	ASTM D412 ⁽⁵⁾	MPa	17.6
Elongation at break	ASTM D412	%	503
Modulus 300%	ASTM D412	MPa	9.2

4. Test temperature 160 °C
5. Cure: 35 minutes at 145 °C

⁽⁴⁾ Material properties are typical properties and do not constitute a sales specification.
⁽⁵⁾ All figures are based on the test procedures of the Schkopau test lab.

PŘÍLOHA 3 – VULKANIZAČNÍ KŘIVKY HMT

Komponenty a.s.



25.4.2017 10:49:40

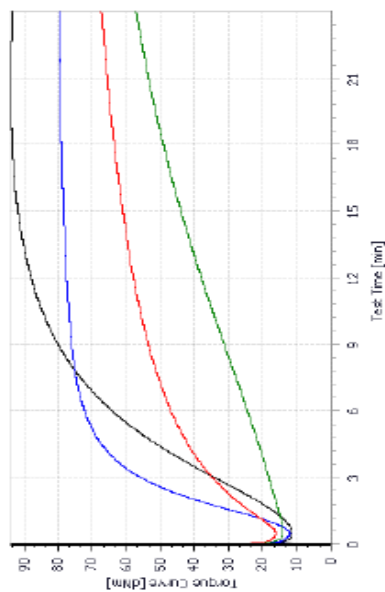
Overview Results

Page 1 of 1

Compound: 9064-605

Test: Komponenty 170

Order	Batch	Test date	Status	Test Time min	Test Temp C	ML dNm	MH dNm	TS1 dNm min	TS2 dNm min	T10 min	T50 min	T90 min
16.3.17	2	03.20.2017	Completed	24,00	170,00	16,26	67,23	0,76	0,89	1,23	4,45	16,29
16.3.17	12	03.24.2017	Completed	24,00	170,00	14,09	57,06	1,36	1,90	3,12	10,92	20,48
16.3.17	14	03.30.2017	Completed	24,00	170,00	12,02	79,45	0,68	0,77	1,06	2,31	6,22
16.3.17	15	04.04.2017	Completed	24,00	170,00	11,30	93,77	0,87	1,04	1,76	4,65	10,87
Number of measurements :				4	4	4	4	4	4	4	4	4
Minimum				24,00	170,00	11,30	57,06	0,68	0,77	1,06	2,31	6,22
Maximum				24,00	170,00	16,26	93,77	1,36	1,90	3,12	10,92	20,48
Average				24,00	170,00	13,42	74,38	0,92	1,15	1,79	5,68	13,47
Standard deviation				0,000	0,000	2,234	15,841	0,305	0,512	0,934	3,713	6,229
Cp												
CpK												



PŘÍLOHA 4 – VULKANIZAČNÍ KŘIVKY ROBAC

Komponenty a.s.



25.4.2017 10:45:56

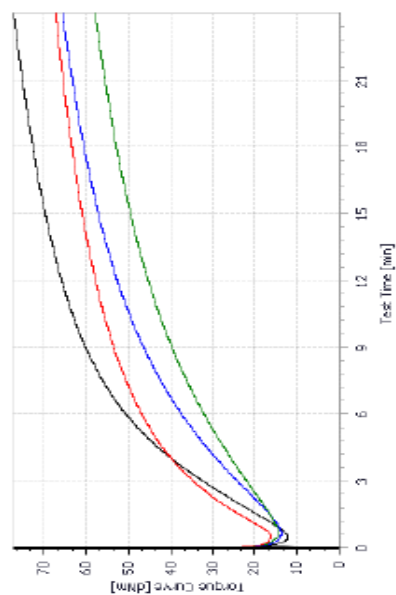
Overview Results

Page 1 of 1

Compound: 9064-605

Test: Komponenty 170

Order	Batch	Test date	Status	Test Time min	Test Temp C	ML dNm	MH dNm	TS1 dNm min	TS2 dNm min	T10 min	T50 min	T90 min
16.3.17	2	03.20.2017	Completed	24,00	170,00	16,26	67,23	0,76	0,89	1,23	4,45	16,29
16.3.17	3	03.21.2017	Completed	24,00	170,00	14,45	57,91	1,18	1,50	2,15	7,50	18,74
16.3.17	4	03.21.2017	Completed	24,00	170,00	13,70	65,70	1,07	1,32	1,99	6,65	17,93
16.3.17	5	03.21.2017	Completed	24,00	170,00	12,23	77,24	0,73	0,88	1,41	4,81	15,91
Number of measurements : 4												
Minimum 12,23												
Maximum 77,24												
Average 14,16												
Standard deviation 1,676												
Cp 0,000												
CpK 0,224												



PŘÍLOHA 5 – VULKANIZAČNÍ KŘIVKY TMTD

Komponenty a.s.



25.4.2017 10:48:12

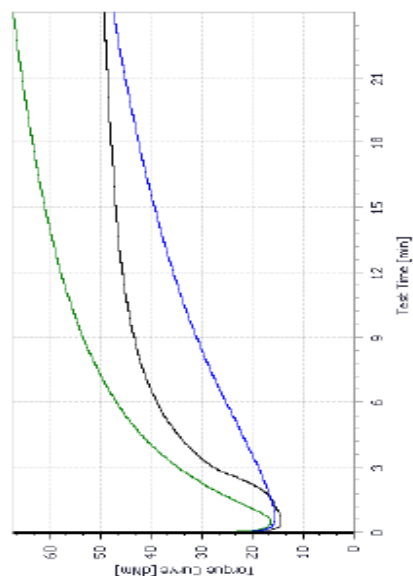
Overview Results

Page 1 of 1

Compound: 9064-605

Test: Komponenty 170

Order	Batch	Test date	Status	Test Time min	Test Temp C	ML dNm	MH dNm	TS1 dNm min	TS2 dNm min	T10 min	T50 min	T90 min
16.3.17	2	03.20.2017	Completed	24,00	170,00	16,26	67,23	0,76	0,89	1,23	4,45	16,29
16.3.17	11	03.24.2017	Completed	24,00	170,00	15,54	47,44	1,69	2,31	2,96	9,26	19,96
16.3.17	13	03.30.2017	Completed	24,00	170,00	14,32	49,29	1,16	1,57	1,91	3,77	12,21
Number of measurements :												
Minimum												
Maximum												
Average												
Standard deviation												
Cp												
CpK												



PŘÍLOHA 6 – VULKANIZAČNÍ KŘIVKY DPG

Komponenty a.s.



25.4.2017 10:47:40

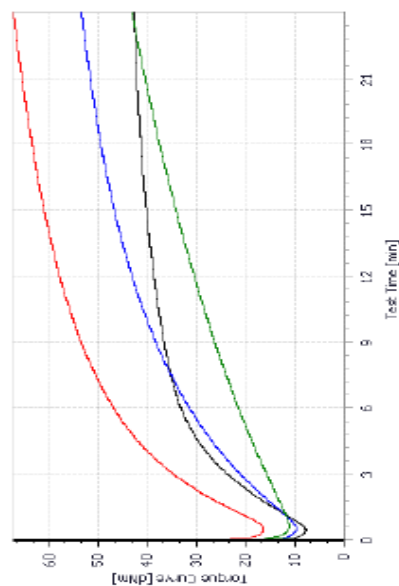
Overview Results

Page 1 of 1

Compound: 9064-605

Test: Komponenty 170

Order	Batch	Test date	Status	Test Time min	Test Temp C	ML dNm	MH dNm	TS1 dNm min	TS2 dNm min	T10 min	T50 min	T90 min
16.3.17	2	03.20.2017	Completed	24,00	170,00	16,26	67,23	0,76	0,89	1,23	4,45	16,29
16.3.17	8	03.23.2017	Completed	24,00	170,00	11,07	43,12	1,28	1,76	2,33	9,58	20,44
16.3.17	9	03.23.2017	Completed	24,00	170,00	9,68	53,39	0,85	1,06	1,52	6,02	17,45
16.3.17	10	03.23.2017	Completed	24,00	170,00	7,73	42,68	0,71	0,86	1,06	3,31	12,93
Number of measurements :				4	4	4	4	4	4	4	4	4
Minimum				24,00	170,00	7,73	42,68	0,71	0,86	1,06	3,31	12,93
Maximum				24,00	170,00	16,26	67,23	1,28	1,76	2,33	9,58	20,44
Average				24,00	170,00	11,16	51,61	0,90	1,14	1,54	5,84	16,78
Standard deviation				0,000	0,000	3,664	11,532	0,260	0,421	0,563	2,730	3,104
Cp												
CpK												



PŘÍLOHA 7 – VULKANIZAČNÍ KŘIVKY MBT

Komponenty a.s.



25.4.2017 10:50:19

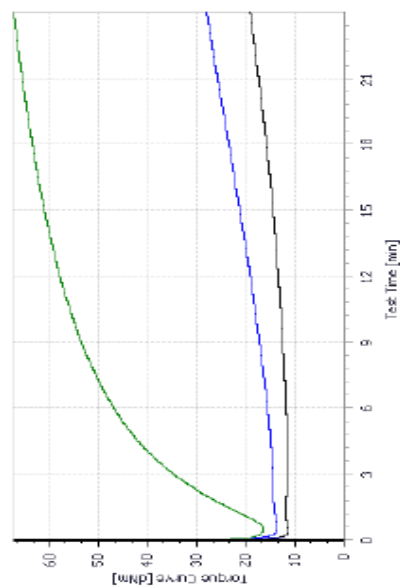
Overview Results

Page 1 of 1

Compound: 9064-605

Test: Komponenty 170

Order	Batch	Test date	Status	Test Time min	Test Temp C	ML dNm	MH dNm	TS1 dNm min	TS2 dNm min	T10 min	T50 min	T90 min
16.3.17	2	03.20.2017	Completed	24,00	170,00	16,26	67,23	0,76	0,89	1,23	4,45	16,29
16.3.17	16	04.04.2017	Completed	24,00	170,00	13,55	27,95	3,26	6,01	4,66	14,42	22,09
16.3.17	17	04.04.2017	Completed	24,00	170,00	11,34	19,10	8,70	12,13	7,76	16,88	22,73
Number of measurements :												
Minimum	3											
Maximum	3											
Average	3											
Standard deviation	3											
Cp	0,000											
CpK	2,464											



PŘÍLOHA 8 – VULKANIZAČNÍ KŘIVKY ROBAC 160 °C

Komponenty a.s.



25.4.2017 10:44:41

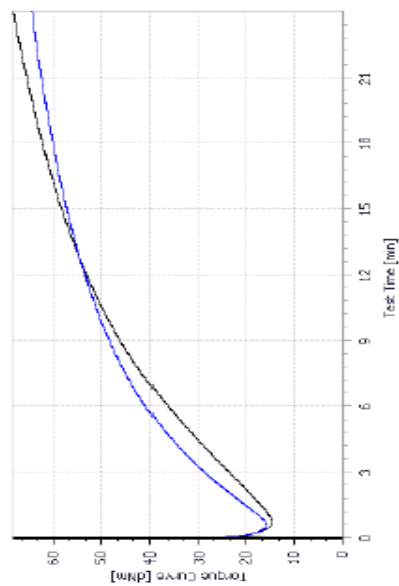
Overview Results

Page 1 of 1

Compound: 9064-605/1

Test: Komponenty 160

Order	Batch	Test date	Status	Test Time min	Test Temp C	ML dNm	MH dNm	TS1 dNm min	TS2 dNm min	T10 min	T50 min	T90 min
16.3.17	2	03.30.2017	Completed	24,00	160,00	15,95	64,59	0,92	1,10	1,57	5,80	17,49
16.3.17	5	03.30.2017	Completed	24,00	160,00	14,68	68,45	1,13	1,39	2,18	7,47	18,62
Number of measurements :												
Minimum				2	2	2	2	2	2	2	2	2
Maximum				24,00	160,00	14,68	64,59	0,92	1,10	1,57	5,80	17,49
Average				24,00	160,00	15,95	68,45	1,13	1,39	2,18	7,47	18,62
Standard deviation				0,000	0,000	0,898	2,729	0,148	0,205	0,431	1,181	0,799
Cp												
CpK												



PŘÍLOHA 9 – VULKANIZAČNÍ KŘIVKY ROBAC 155 °C

Komponenty a.s.

25.4.2017 10:45:25



Page 1 of 1

Overview Results

Compound: 9064-605/2

Test: Komponenty 155

Order	Batch	Test date	Status	Test Time min	Test Temp C	ML dNm	MH dNm	TS1 dNm min	TS2 dNm min	T10 min	T50 min	T90 min
16.3.17	2	03.30.2017	Completed	24,00	155,00	16,04	60,75	1,19	1,46	2,02	7,02	18,42
16.3.17	5	03.30.2017	Completed	24,00	155,00	14,56	61,93	1,41	1,82	2,75	9,13	19,63
Number of measurements :												
Minimum	2											
Maximum	2											
Average	2											
Standard deviation	2											
Cp	0,834											
CpK	0,255											

