

# Vliv organojílu na tokové vlastnosti pryže

Bc. František PALACKÝ

---

Diplomová práce  
2009



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická  
Ústav výrobního inženýrství  
akademický rok: 2008/2009

## **ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE**

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. František PALACKÝ**  
Studijní program: **N 3909 Procesní inženýrství**  
Studijní obor: **Konstrukce technologických zařízení**  
Téma práce: **Vliv organojílu na tokové vlastnosti pryže**

Zásady pro vypracování:

**Vypracujte literární rešerži.  
Připravte zkušební směsi.  
Výsledné směsi otestujte.  
Výsledky zhodnoťte.  
Učiňte patřičné závěry.**

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

**I. Franta a kol., Gumárenská technologie I, Gumárenské suroviny, SNTL, Praha 1963**

**I. Franta a kol., Gumárenská technologie II, Zpracování kaučukových směsí, SNTL, Praha 1963**

**Mahovský a kol., Příručka pro gumárenskou praxi, SNTL, Praha, 1974**

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Ondřej Wilczynský, Ph.D.**

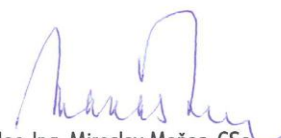
Datum zadání diplomové práce: **20. února 2009**

Termín odevzdání diplomové práce: **20. května 2009**

Ve Zlíně dne 30. dubna 2009



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.  
*děkan*



doc. Ing. Miroslav Maňas, CSc.  
*vedoucí katedry*

## **ABSTRAKT**

Diplomová práce se zabývá vlivem organojílu na tokové vlastnosti pryže. Organojíl byl postupně dávkován v různém množství do pěti směsí. Pro porovnání byly připraveny i dvě směsi se standardními plnivými a jedna směs bez plniv. Tyto směsi byly postupně testovány na viskozitu, zatékavost, mechanické vlastnosti a vulkanizační charakteristiku.

Směsi plněné organojílem vykazují výrazně lepší vlastnosti jak pro vstřikování, tak i pro jiné typy zpracování a použití. Nevýhodou zůstává cena.

Klíčová slova: organojíl, Cloisite 15A, butadien-styren SBR1500, montmorillonit, nanokompozit, vstřikování pryže

## **ABSTRACT**

The diploma thesis deals with effect of organoclay on flow rubber characteristics. Organoclay was progressively batched in various amounts into five mixtures. For comparing reason were prepared two mixtures with standard filler and one mixture without filler. These mixtures were progressively tested on viscosity, fluidity, mechanical characteristics and vulcanize characteristics.

Mixtures filled with organoclay embodied significantly better characteristics for injection and also for other types of processing and uses. The disadvantage is still price.

Keywords: organoclay, Cloisite 15A, Styrene-Butadiene Rubber SBR 1500, montmorillonit, nanocomposit, rubber injection

Touto cestou bych chtěl poděkovat svému vedoucímu diplomové práce Ing. Ondřeji Wilczynskému PhD., za odborné vedení, poskytnuté odborné rady a informace, které jsem v průběhu mé práce využil. Také bych mu chtěl velmi poděkovat za čas a především důvěru v mé schopnosti. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Vladimíru Šumberovi za pomoc a odborné rady při vstřikování. A v neposlední řadě bych rád poděkoval vedení Fakulty technologické za technickou podporu mé diplomové práce.

Největší dík patří také mé rodině a přátelům, bez jejichž podpory by má diplomová práce nevznikla.

Prohlašuji, že jsem na diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků, je-li to uvolněno na základě licenční smlouvy, budu uveden jako spoluautor.

Ve Zlíně dne 18.5.2009

.....  
...

Podpis diplomanta

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>8</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>9</b>
<b>1 KAUČUK A JEHO SMĚSI</b> .....	<b>10</b>
1.1 SYNTETICKÉ KAUČUKY .....	10
1.1.1 Butadien-styrenový kaučuk .....	11
1.2 SMĚSI KAUČUKŮ .....	12
<b>2 PŘÍPRAVA SMĚSÍ</b> .....	<b>13</b>
2.1 KAUČUK .....	13
2.2 PLNIVO .....	14
2.2.1 Saze .....	15
2.2.2 Minerální plniva .....	15
2.2.2.1 Silika – sražený oxid křemičitý SiO <sub>2</sub> .....	16
2.2.3 Nanoplňiva .....	16
2.3 VULKANIZAČNÍ SYSTÉM .....	16
2.3.1 Vulkanizační činidla .....	17
2.3.1.1 Síra .....	17
2.3.2 Urychlovače .....	18
2.3.2.1 Primární urychlovač – N,N'-difenylguanidin (DPG).....	18
2.3.2.2 Sekundární urychlovač – N-cyklohexyl-2-benzosulfenamid (CBS)....	19
2.3.3 Aktivátory vulkanizace.....	20
2.4 MÍCHÁNÍ SMĚSÍ .....	20
2.4.1 Dvouválce.....	21
2.4.2 Postup míchání .....	22
2.4.3 Zpracovatelské přísady .....	22
2.4.4 Homogenita směsi .....	22
<b>3 NANOMATERIÁLY</b> .....	<b>24</b>
3.1 MONTMORILLONIT .....	24
3.2 PŘÍPRAVA POLYMERNÍCH NANOKOMPOZITŮ .....	26
3.3 VÝROBA NANOKOMPOZITŮ .....	27
3.4 PŘÍPRAVA NANOPLNIVA A ELEASTOMERU .....	27
<b>4 VSTŘIKOVÁNÍ KAUČUKŮ</b> .....	<b>28</b>
4.1 FYZIKÁLNĚ MECHANICKÉ ZÁKONITOSTI VSTŘIKOVÁNÍ KAUČUKOVÝCH SMĚSÍ.....	28
4.1.1 Ohřev a plastikace kaučukových směsí při vstřikování .....	28
4.1.2 Tečení – vlastní vstřikování .....	30
4.1.3 Ustálení tvaru a struktury výstřiku .....	31
4.2 TECHNOLOGICKÝ POSTUP VSTŘIKOVÁNÍ KAUČUKOVÝCH SMĚSÍ .....	31
4.2.1 Vlastní vstřikovací cyklus .....	31
4.2.2 Úprava výstřiků .....	33
4.2.3 Vstřikovací stroje .....	33

<b>5</b>	<b>MĚŘÍCÍ PŘÍSTROJE A MĚŘENÉ VELIČINY.....</b>	<b>35</b>
5.1	MĚŘÍCÍ PŘÍSTROJE .....	35
5.1.1	Reometr RPA 2000 .....	35
5.1.2	Tensometr T2000 .....	36
5.1.3	Vstřikování.....	36
5.1.4	Měření hustoty.....	37
5.2	MĚŘENÉ VELIČINY .....	37
5.2.1	Zatékavost do formy.....	37
5.2.2	Viskozita .....	38
5.2.3	Vulkanizační charakteristika .....	38
<b>II</b>	<b>PRAKTICKÁ ČÁST .....</b>	<b>39</b>
<b>6</b>	<b>PŘÍPRAVA SMĚSÍ.....</b>	<b>40</b>
6.1	POPIS PŘÍPRAVY SMĚSÍ .....	40
6.1.1	Směs SM1 .....	41
6.1.2	Směs SM2 .....	41
6.1.3	Směs SM3 .....	41
6.1.4	Směs SM4 – SM8.....	42
<b>7</b>	<b>MĚŘENÍ VLASTNOSTÍ JEDNOTLIVÝCH SMĚSÍ.....</b>	<b>45</b>
7.1	MĚŘENÍ HUSTOTY SMĚSÍ.....	45
7.2	DYNAMICKÁ VISKOZITA .....	46
7.3	VSTŘIKOVÁNÍ SMĚSÍ.....	48
7.4	MECHANICKÉ VLASTNOSTI .....	52
7.4.1	Tvrdost – ShoreA .....	52
7.4.2	Odrzová pružnost .....	53
7.4.3	Tahové zkoušky.....	54
7.4.4	Strukturní pevnost .....	55
7.5	VULKANIZAČNÍ CHARAKTERISTIKA .....	57
7.6	PAYNE EFFECT – DISPERZE PLNIV.....	58
7.7	STRAIN SWEEP – KROUTÍCÍ NAPĚTÍ .....	59
7.8	DISKUSE MĚŘENÍ .....	60
	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>61</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>	<b>62</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK .....</b>	<b>64</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>65</b>
	<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>66</b>
	<b>SEZNAM GRAFŮ .....</b>	<b>67</b>
	<b>SEZNAM PŘÍLOH.....</b>	<b>68</b>

## ÚVOD

Diplomová práce se zabývá vlivem organojílu na tokové vlastnosti pryže. Navazuje na předchozí studium nanokompozitů a jimi modifikovaných kaučukových směsí. Zajímalo mě především chování elastomerů při vstřikování za různých teplot a tlaků. Také jsem řešil vliv stupně plnění na mechanické vlastnosti výsledných vulkanizátů.

Směsi byli podrobeny řadě nejrůznějších testů a zkoušek. Zkoušky byly porovnány a vyhodnoceny. Z výsledků jsem vyčetl hlavní rozdíly mezi klasickými a nano plnivými. A jejich vliv na kvalitu směsí a výsledné vulkanizáty. Pro tyto zkoušky jsem využil nejnovějších technologií od společnosti Alpha Technologies, tyto přístroje urychlily průběh jednotlivých zkoušek a zpřesnily výsledky.

Pro praktickou část byl zvolen jeden typ elastomeru a to butadien styren SBR1500. Jako plniva se použily standardní plniva jako saze N339 a silika SiO<sub>2</sub>. Hlavním plnivem však byl organojíl Cloisite® 15A vyráběný firmou Southern Clay Products (SCP), což je v podstatě modifikovaný montmorillonit kvartérními amoniiovými solemi.

Připravil jsem osm směsí, z nichž jedna byla bez plniv, dvě obsahovaly standardní plniva a zbylých pět se lišilo v obsahu organojílu. Tyto směsi jsme testovali a vzájemně porovnávali.



## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 KAUČUK A JEHO SMĚSI

Kaučuk se k nám dostal již před dvěma stoletími, významnou pozici si však začal získávat až po objevení vulkanizace Charlesem Goodyearem. Dnes máme již více než 30000 výrobků z pryže. Nejvýraznější podíl na vývoji a rozmachu má automobilový průmysl[1].

Kaučuk je pružná, dobře tažná a ohebná hmota. Kaučuk je schopen se značně deformovat již při použití malé síly, a po odstranění této síly se navrácí do původního stavu. Kaučuky také souhrnně nazýváme elastomery. Kaučuk je polymerní materiál přírodního nebo syntetického původu. Molekuly se tvoří pomocí opakování jednoho nebo dvou monomerů[1].

Kaučuky jsou základní a nejdůležitější složkou gumárenských směsí. Máme mnoho typů kaučuků, které se různě liší a rozdělují podle druhů. Výběr se vždy řídí podle požadovaných vlastností budoucího výrobku. Parametry kaučuků jsou dány pro vulkanizát a můžeme je ovlivňovat přísadami. Ty ovlivňují vždy více než jednu vlastnost. Důležitou charakteristikou jak vulkanizátu tak kaučuku je odolnost proti tepelnému stárnutí, musíme proto uvažovat o teplotě a času, po kterou bude materiál takto namáhán. Mechanické vlastnosti jsou na teplotě závislé, i když nedochází k tepelnému stárnutí. S rostoucí teplotou klesá u vulkanizátu pevnost v tahu. Oproti tomu, když teplota klesá, roste modul. V současné době se vyrábí čím dál více syntetických kaučuků, nesmíme však také zapomínat na kaučuky přírodní. Syntetické polydienové kaučuky mají podobné vlastnosti jako přírodní a říkáme jim „syntetické kaučuky pro všeobecné použití“. Tyto kaučuky mají nízkou cenu a jsou spotřebovávány ve velkém objemu. Ve vulkanizátech mají vysokou pevnost a odolnost proti oděru. Mají však špatnou odolnost proti stárnutí a ozonu, přidáváme do jejich směsí antidegradanty.

### 1.1 Syntetické kaučuky

Kaučuk a pryž našly během let tak velké uplatnění, že přírodní kaučuk už nestačí. Dnes se z velké části používá umělý, syntetický kaučuk, který je sice obvykle jiného složení než přírodní kaučuk, ale má podobné vlastnosti. Tyto kaučuky jsou dvou základních druhů: buď doplňují nebo nahrazují přírodní kaučuk, nebo mají speciální vlastnosti[1].

V r. 1860 se Granvilu Williamsovi podařilo z produktu destilace přírodního kaučuku izolovat čistou látku, kterou nazval izopren. O 19 let později francouzský chemik Bouchardat přeměnil izopren zpět na kaučuk a dal tím základ výrobě polyizoprenu, který jako jediný ze

syntetických kaučuků bychom mohli nazvat kaučukem umělým. Jeho výrobu patentovali v r. 1910 Angličané Strong a Mathews a současně s nimi německá firma Bayer[1].

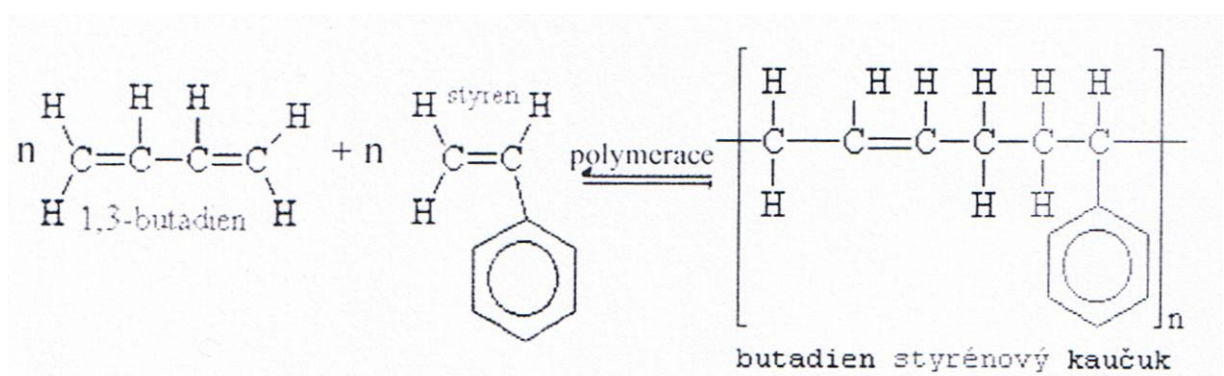
Již předtím však velkého pokroku v syntéze kaučuku dosáhli ruští chemici. V r. 1900 I.L. Kondakov zjistil, že kaučukový produkt poskytuje nejen izopren, ale 1 dimethylbutadien, a to při zahřívání se sodíkem nebo hydroxidem draselným. S. Lebeděv pak r. 1909 prokázal, že schopnost být přeměnitelný na kaučuk mají všechny konjugované dílce[2].

Tato situace umožnila, aby během první světové války v Německu, které v důsledku blokády mělo přírodního kaučuku nedostatek, byla zahájena výroba polydimethylbutadienu - prvního syntetického kaučuku. Pneumatiky se z něj sice dělat nedaly, ale k výrobě ebonitových skříní pro akumulátory do ponorek se hodil dobře. Ve třicátých letech Němci průmyslově zvládli výrobu butadienového, butadien-styrenového a butadien-akrylonitrilového kaučuku. O málo později dochází k prudkému rozvoji syntetických kaučuků v USA.

### 1.1.1 Butadien-styrenový kaučuk

Všeobecně používaný typ kaučuku, který se dodává většinou s 23 – 25% vázaného styrenu. Vyrábí se roztokovou nebo emulzní polymerací. V praxi, hlavně pro jejich široké uplatnění bývají často nastavovány olejem[1].

Syntetický kaučuk se při vulkanizaci chová podobně jako kaučuk přírodní. Vulkanizujeme za použití síry jako vulkanizačního činidla. Syntetické kaučuky typu SBR se velice dobře kombinují s různými typy plniv. Ty velice dobře ztužují daný kaučuk. Náš kaučuk je vyráběn roztočovou polymerací a nazývá se S-SBR.



Obr. 1 Chemický vzorec přípravy S-SBR [9].

## 1.2 Směsi kaučuků

Gumárenská směs obsahuje mnoho nejrůznějších složek. Každá z nich má jinou funkci, zároveň také ovlivňuje vlastnosti výrobku a zpracovatelnost. Počet variant směsí, skombinovaných z různých přísad je nepřehledný[3].

Vliv jednotlivých složek směsi nejčastěji posuzujeme podle tokových vlastností směsi, kinetiky vulkanizace, jednotlivých vlastností vulkanizátu a životnosti v zadaných podmínkách[3].

## 2 PŘÍPRAVA SMĚSÍ

Gumárenské výrobky jsou zesíťované kaučukové směsi. Díky možnosti ovlivnit vlastnosti výrobku pomocí výběru kaučuků, chemikálií a přísad máme široké možnosti použití.

Gumárenské směsi jdou stále dopředu a to díky vývoji surovin, a díky zlepšování technologií výroby.

V gumárenských směsích máme vždy nějakou koncentraci přísad. Tuto koncentraci označujeme jako DSK (díly na sto dílů kaučuku).

Základ každé gumárenské směsi tvoří 100 dílů kaučuku. To usnadňuje dávkování ostatních přísad, protože stejně vyjádříme také jejich hodnotu DSK a tím při různých hmotnostních množstvích směsi dosáhneme vždy stejného poměru.

Při výrobě směsi musíme nejprve podle požadavků na výrobek vybrat vhodný typ kaučuku. Jeho vlastnosti poté modifikujeme přidáním plniv, chemikálií, změkčovadel a jiných přísad.

Kaučukové směsi se vyrábí zamícháním jednotlivých složek směsi. Díky tomu vzniká nový materiál s novými vlastnostmi, oproti těm, které měly jednotlivé složky. Správná směs nesmí negativně ovlivnit životní prostředí, či zdraví a bezpečnost[3].

### 2.1 Kaučuk

Prvním krokem při výrobě směsi, je zvolení správného kaučuku. Tento kaučuk volíme podle požadovaných vlastností budoucí směsi tak, aby se co nevíce blížily. Při výběru musíme dávat pozor především na teploty použití a na látky, které přijdou s daným kaučukem do styku. V potaz také bereme budoucí zpracovatelnost směsi, konfekci a povrchové úpravy konečného výrobku. Jednotlivé vlastnosti kaučuků jsou závislé na průměrné molekulové hmotnosti, distribuci a struktuře. Někdy je pro získání potřebných vlastností směsí nutno použít různých kaučuků. Zpracování směsi dále ovlivňují plniva, změkčovadla a zpracovatelské přísady[1].

## 2.2 Plnivo

Kaučuky díky svým velmi malým kohezním silám mají tu vlastnost, že dokáží absorbovat velké množství plniv a jiných přísad. Plniva se přidávají z důvodu výrazného zlepšení vlastností směsí a vulkanizátů. V dnešní době se v kaučukových směsích bez plniv téměř neobejdeme.

Díky plnivům vznikají ve směsích místa s vysokým třením, kde dochází k disipaci energie, a nedojde tak snadno k narušení materiálu. Největší vliv na pevnostní chování materiálu má specifický povrch plniva, na kterém disipace probíhá. Zbylé vlastnosti směsi jako viskozita, tvrdost, tepelná vodivost a další, jsou ovlivňovány strukturou a koncentrací plniv.

Mezi povrchem částic plniva a kaučukem jsou pevné vazby. Díky těmto vazbám se zvyšuje odpor vulkanizátu proti deformaci. Molekuly kaučuku mají v okolí částic plniva ztížený pohyb. Proto plniva s větším specifickým povrchem nebo jejich vyšší dávkování způsobuje vyšší tuhost materiálu a také odolnost proti oděru, vzniku a rozšiřování trhlin a samozřejmě strukturní pevnost.

Plniva tvoří velkou část kaučukových směsí, asi tak 30%. Z toho důvodu mají velký vliv na zpracovatelnost směsí a konečné vlastnosti vulkanizátu. Plniva mají částicový charakter a do gumárenských směsí je přidáváme z několika důvodů:

- úprava zpracovatelských vlastností, především elasticity,
- úprava fyzikálních vlastností konečného vulkanizátu, jako tvrdost, pevnost, barva atd.

Plnivo zvyšuje také odolnost proti oděru a modul elasticity u vulkanizátů. Zlepšení kterého docílíme přidáním plniv do vulkanizátu se nazývá ztužení. Jsou to všechny změny, ke kterým v materiálu dojde a mají na něj kladný vliv. Kromě sazí mají ztužující účinek také silika či organojíly. Plniva se proto nepřidávají do směsí jen kvůli snížení ceny.

Jednotlivé plniva mají na směsi různý vliv, podle kterého je rozdělujeme do tří základních skupin: ztužující plniva, poloztužující plniva a neztužující plniva. Nejdůležitější parametr pro jejich roztrídění je velikost zrn, která se pohybuje od 0,01  $\mu\text{m}$  až po 10  $\mu\text{m}$ . Větší částice jsou nepřijatelné z důvodu kondenzace napětí na jejich povrchu a následné iniciace vzniku trhlin.

Kvalita ztužení však nezávisí jen na velikosti částic plniva, ale také na struktuře a kvalitě jeho povrchu. Velikostí částic plniva, při stejném stupni dispergace, je určena plocha fázového rozhraní mezi kaučukem a plnivem. V gumárenském průmyslu jsou nejčastějším plnivem saze, protože zlepšují tvrdost, modul elasticity, pevnost, oděruvzdornost atd. Když použijeme jako plnivo siliku, dojde mezi molekulami i k chemickým reakcím a navázání.

### 2.2.1 Saze

V gumárenských směsích převažují stále jako plniva saze, proto jsou výrobky hlavně černé. Černá barva pohlcuje světelné záření. Tím saze pomáhají vulkanizát chránit proti degradaci. Vyrábíme je částečným spalováním organických látek v plynné fázi z různých surovin a za různých podmínek. Pomocí této metody vznikají různé velikosti částic sazí s různou morfologií. Saze se dělí na retortové a termické. Při výrobě retortových sazí nastříkujeme přehřátý materiál do plamene. Při této výrobě je obsah kyslíku natolik malý, že se většina materiálu přemění na saze a jen malé množství se spálí. Mezi typy sazí patří i námi použité saze N339. Saze klasifikujeme podle normy ASTM D1765, která označuje typy sazí kombinací písmen a čísel. Písmeno určuje, jaký vliv mají saze na rychlost vulkanizace. Písmeno N označuje saze, které se chovají normálně, takže zásadně rychlost síťování neovlivňují. Trojčíferné číslo za písmenem je v rozsahu od 110 do 990. První číslo určuje velikost základních částí sazí. S rostoucí velikostí částí číslo roste. Další číslice jsou ovlivněny například strukturou a chováním sazí a jsou domlouvány mezi výrobcí a ASTM. N339 jsou vyráběny novou vylepšenou technologií a mají vyšší oděruvzdornost, než saze vyráběné normálně.

### 2.2.2 Minerální plniva

Minerální plniva jsou z přírodních materiálů a mají různé ztužující vlastnosti. Tyto materiály se pouze těží a melou na požadovanou velikost a to buď za sucha nebo za mokra. U těchto plniv závisí ztužující účinek nejen na velikosti, ale také na tvaru a distribuci velikosti částic. Některá minerální plniva jsou vyráběna srážením roztoků za předem stanovených podmínek. Vznikají tak částice nejrůznějších tvarů, od kulového až po tvar trubičkovitý. Některé minerální plniva vytváří mezi sebou silné vazby, proto upravujeme jejich povrch pomocí organosilanů.

### 2.2.2.1 Silika – sražený oxid křemičitý $SiO_2$

Silika je vysoce aktivní plnivo, které v kombinaci s organosilany dosahuje velice kvalitních vlastností směsi. Dokonce lepších, než směsi se saze. Nevýhodou je vyšší cena. Silika se používá do směsí na výrobu pneumatik. Velice zlepšuje strukturní pevnost, odolnost proti dynamické únavě a výdrž proti tepelnému stárnutí.

Sražený oxid křemičitý se vyrábí z vodního skla srážením kyselinou sodnou. Vznikají nejdříve primární částice s kulovým tvarem a malým povrchem. Siliku můžeme připravit v celé škále velikostí částic, stejně jako saze. Povrchu siliky je pokryt siloxanovými skupinami Si-O-Si a silanolovými skupinami Si-OH. Druhé jmenované skupiny jsou reaktivní.

Silika a saze jsou si svými ztužujícími vlastnostmi velice podobné, rozdíl je pouze z kvantitativního hlediska. Částice siliky vytvářejí například mnohem pevnější síť v kaučukové matici než saze, čímž kaučuková směs získá vyšší viskozitu.

### 2.2.3 Nanoplňiva

Velikost částic nanoplňiv se pohybuje od 1nm až po několik set nm. Tyto částice jsou tak malé, že je nedokážeme připravit mletím, a tak se musí vyrábět pomocí složitějších postupů, jako je příprava z plynné fáze. Nanoplňiva mají tvar destiček a jeden z jejich rozměrů je řádově v nm. Proto se tyto plňiva, po předchozím rozšíření vzdáleností mezi jednotlivými vrstvami, snadno rozptylují v kaučucích. Nanoplňivo se dokáže v kaučucích rozpadnout až na jednotlivé vrstvy. Vlastnosti kaučukových kompozitů poté velmi závisí na vlastnostech a modifikaci plňiva, a na složení a podmínkách zpracování směsi.

## 2.3 Vulkanizační systém

Vulkanizační systém se skládá ze tří základních skupin: vulkanizačního činidla, urychlovačů a aktivátorů. Každá tato skupina má specifický úkol.

Vulkanizační činidlo má na starosti síťování kaučuků za pomoci chemických reakcí. Po zesíťování se z plastického kaučuku stane elastický vulkanizát.

Urychlovače zvyšují a řídí rychlost síťovacích reakcí. Urychlovačů může být v jedné směsi i několik. Například primární a sekundární.



Aktivátory zlepšují účinnost urychlovačů i vulkanizačních činidel. Oproti tomu, inhibitor vulkanizaci brání a prodlužuje zpracovatelskou bezpečnost.

Bez vulkanizačních činidel bychom nebyli schopni vytvořit vazby mezi polymerními řetězci kaučuku. Máme dva základní typy činidel (sirné a bezsilné) a podle nich pojmenované typy vulkanizace. Sirná vulkanizace má několik přechodových stupňů. Správné vulkanizační rychlosti dosáhneme jen díky přidání urychlovače. Naším cílem je vyrobit takovou směs síry s urychlovači a aktivačním systémem, abychom splnily podmínky zpracování směsi a vlastnosti vulkanizátu. Problémem při použití sirných systémů je nelineárně rostoucí rychlost vulkanizace, podle koncentrace jednotlivých složek. Při správné koncentraci a kombinaci urychlovačů můžeme získat širokou škálu teplot a časů, za kterých se bude moci kaučuková směs zpracovávat. Jestliže však dochází k předčasnému navulkanizování, musíme do směsi přidat inhibitor, který prodlouží čas vulkanizace, ale také ovlivní fyzikální vlastnosti materiálu.

### 2.3.1 Vulkanizační činidla

Vulkanizační činidla jsou látky, které v relativně krátkém čase spojí pomocí chemických vazeb kaučukové molekuly. Síťováním se stane z viskózního kaučuku elastický vulkanizát. Vulkanizace je zahřátí kaučukové směsi a vulkanizačního činidla na dobu nezbytně nutnou pro nesíťování. Mezi vulkanizační činidla patří například elementární síra, či organické peroxidy a další. Elementární síra je nejčastějším vulkanizačním činidlem v gumárenství[1].

#### 2.3.1.1 Síra

Síra má různé velikosti zrn a její součástí mohou být také oleje kvůli lepší dispergovatelnosti. V gumárenských směsích síra chemicky reaguje s řetězci nenasycených kaučuků za vzniku příčných vazeb. Síťované kaučuky jsou díky tomu elastické, rozměrově stálé a na teplotě oproti směsím skoro nezávislé[1].

Jako vulkanizační činidlo používáme síru například pro NR, SBR a NBR. Nás nejvíc zajímá SBR. Dávkování síry je zhruba od 0,25 do 5 dsk pro měkkou pryž.

Vulkanizace sírou je v praxi velice populární, a to z několika důvodů:

- rozsáhlé možnosti řízení kinetiky vulkanizace,

- značnou volností při sestavování receptur,
- možnosti řízení délky vazeb mezi kaučuky,
- možnost vulkanizace na kyslíku,
- dobré vlastnosti vulkanizátu při dynamickém namáhání[13].

### 2.3.2 Urychlovače

Samotná vulkanizace za použití síry je velmi zdlouhavá a vulkanizát má nízkou odolnost proti stárnutí a špatné pevnostní vlastnosti. Urychlovače sirné vulkanizace jsou důležité hlavně kvůli značně zvyšující rychlosti a účinnosti síťování. Pomocí jejich dávkování můžeme řídit průběh síťování. Kombinace urychlovačů má synergické efekty a díky urychlovačům se snižuje teplota vulkanizace a můžeme přimíchávat například i organická barviva.

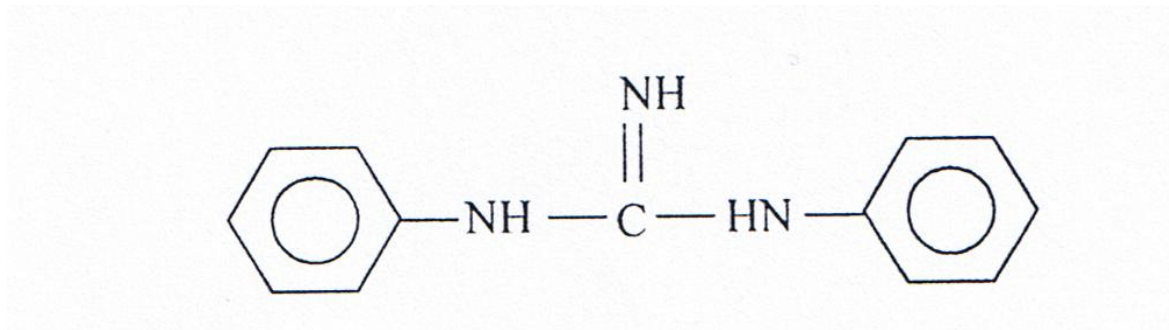
Urychlovače, které se používají při sirné vulkanizaci, jsou organické a rozdělují se do několika tříd. Urychlovače můžeme také rozdělovat podle použití při vulkanizaci na primární a sekundární. Čím rychlejší máme urychlovače, tím menší dávky síry a nižší teplotu vulkanizace potřebujeme. Používáme je jak samostatně, tak v kombinacích, nejčastěji pomalé s rychlými, a tím upravujeme podmínky vulkanizace. Rychlost samotného síťování je zapotřebí nastavit tak, aby se docílilo dostatečné zpracovatelské bezpečnosti, vysoké rychlosti vulkanizace, dobrých vlastností konečného výrobku a hlavně nízké ceny.

V našem případě jsme jako primární urychlovač použili guanidin s názvem DPG (difenyguanidin). A jako sekundární urychlovač jsme vybrali sulfenamid, a to konkrétně CBS (N-cyklohexyl-2-benzothiazosulfenamid).

#### 2.3.2.1 Primární urychlovač – *N,N'*-difenyguanidin (DPG)

Tento typ urychlovače patří do skupiny pomalu působících urychlovačů, které reprezentují především guanidiny. Běžně se používá v kombinaci s rychlejšími urychlovači. Některé, z těchto druhů urychlovačů, se mohou používat do kaučukových směsí sloužících pro výrobu tvrdé pryže. Primární pomalé urychlovače nejsou vhodné pro použití při vulkanizaci v horkém vzduchu. Říkáme jim také urychlovače zásadité. *N,N'*-Difenyguanidin je jejich hlavním představitelem. Jedná se o bílý až nažedlý prášek. Ve směsích výborně disperguje. DPG je zásaditý, pomalý a bezpečný urychlovač s širokou vulkanizační křivkou. Pracuje v rozmezí teplot mezi 135° a 160°C[10].

Kombinujeme-li DPG s jinými urychlovači, lze plynule regulovat vulkanizační rychlost celého procesu ve značném rozsahu. Směsi jsou následně bezpečně zpracovatelné a výsledné vulkanizáty mají dobré mechanické vlastnosti, i dobrou odolnost proti stárnutí[11].



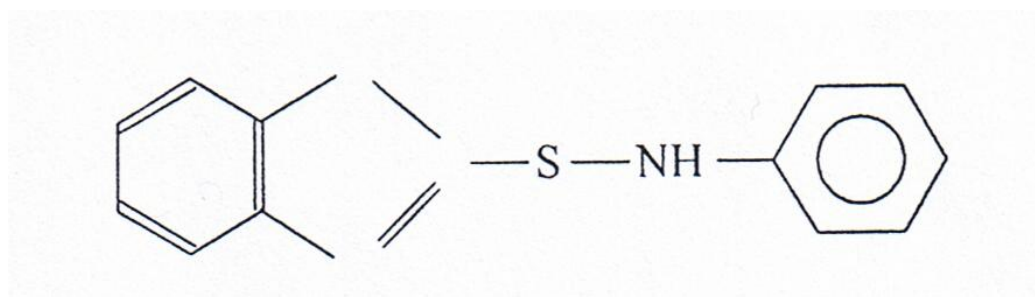
Obr. 2 N,N'-difenylyguanidin (DPG) [11]

### 2.3.2.2 Sekundární urychlovač – N-cyklohexyl-2-benzosulfenamid (CBS)

CBS je sulfonamid a řadí se mezi rychlé urychlovače. Je to skupina velmi důležitých urychlovačů. Pro jejich účinnost musí být ve směsi zajištěna přítomnost oxidu zinečnatého a kyseliny stearové. CBS pracuje za teplot 135° až 150°C.

CBS je nažloutlý prášek slabého zápachu s mírně hořkou chutí. Díky nízkému bodu tání výborně disperguje v kaučukových směsích. Je to rychlý, vysoko modulovaný urychlovač se zpožděným účinkem. Je velmi aktivní při teplotách nad 135°C. Vulkanizační křivka CBS je plochá, díky níž je směs výborně odolná proti stárnutí. Při vulkanizaci však způsobuje nežádoucí zbarvení materiálu[10].

I k tomuto urychlovači je zapotřebí zajistit přítomnost oxidu zinečnatého a mastných kyselin. CBS se v hojné míře používá právě v kombinaci s SBR[11].



Obr. 3 N-cyklohexyl-2-benzothiazosulfenamid (CBS) [11]

### 2.3.3 Aktivátory vulkanizace

Aktivátory vulkanizace zajišťují vyšší účinnost při síťování za stejných podmínek vulkanizace dále zvyšují koncentraci příčných vazeb mezi kaučuky. Jsou to buďto anorganické nebo organické chemikálie. Nejvíce používaný anorganický aktivátor je ZnO.

Do vulkanizačních systémů které obsahují síru se hodí právě kombinace ZnO a stearan, ve směsi pak dochází k jejich reakci a vytvoří se stearan zinečnatý, který je v kaučuku rozpustný.

## 2.4 Míchání směsí

Kaučuky a jejich směsi se v průběhu celého procesu zpracování jeví jako viskoelastické kapaliny. Při míchání se do kaučuku přidávají přísady, chemikálie a plniva. Vznikne nezesíťovaná kaučuková směs. Tato směs dále prochází řadou výrobních procesů, na jejímž konci dochází k vulkanizaci[7].

Jednou z nejvýznamnějších částí přípravy vulkanizátu je míchání. Na kvalitě míchání závisí vlastnosti výrobku a hlavně kvalita směsi. Vulkanizát jako takový je ovlivněn i množstvím jednotlivých složek a podmínkami následného zpracování. Míchání musí hlavně zabezpečit rovnoměrné rozložení složek v celém objemu směsi. Díky velmi rozdílným vlastnostem jednotlivých složek směsi je míchání problematické. Kaučuky mají za normální teploty vlastnosti stejné jako podchlazené kapaliny. Při míchání se chovají viskoelasticky a jsou velmi ovlivnitelné teplotou. Plnivy jsou oproti kaučukům prášky, které po vmíchání ovlivňují tokové vlastnosti směsí. V průběhu míchání se rozpadnou na menší částice. Ty se následně rozmísťují po celém objemu směsi[3].

Jednotlivé složky směsi nejsou v sobě neomezeně rozpustné, což velice komplikuje samotnou přípravu. Mnohé přísady mají zcela odlišný parametr rozpustnosti než kaučuk, se kterým se mají rozpouštět a míchat. Syntetické kaučuky jsou naštěstí vyráběny s velkou distribuční molekulových hmotností a viskozitou. Tyto vlastnosti jsou vhodné pro požadavky na zpracování a následnou vulkanizaci[7].

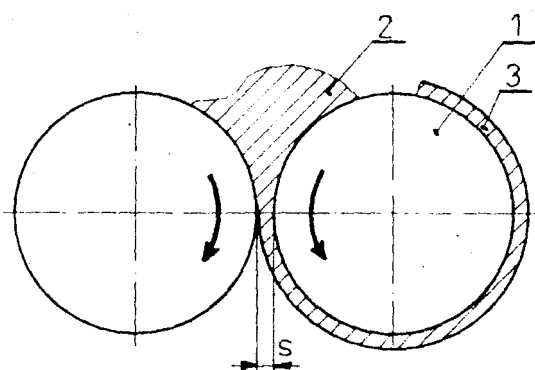
V ideální směsi jsou velmi malé, homogenně rozložené domény kaučuku v matici druhého polymeru. I plnivo je velmi dobře rozděleno do obou fází polymeru.

Míchání směsí probíhá na mnoha zařízeních. Výběr stroje závisí na množství připravované směsi, tak aby došlo k dostatečnému promíchání za doporučené teploty a při nejkratší možné době.

#### 2.4.1 Dvouválce

Míchání kaučukových směsí je díky rozdílům viskozity mezi jednotlivými složkami velmi komplikované. Musíme používat velkých smykových sil a udržovat teplotu jen v úzkém rozmezí[5].

Nejstarší způsob jak připravit směs je míchání na dvouválci. Tento způsob se používá dodnes. Namíchání jedné dávky směsi je však pomalé a množství, které jsou dvouválce schopny vyrobit, je malé.



Obr. 4 Příprava směsi na dvouválci: 1 - válec, 2 - návalek, 3 - pásání

Dvouválce se skládají ze dvou mohutných horizontálně a rovnoběžně položených kovových válců, které rotují v opačných směrech (proti sobě). Tyto válce jsou temperovány pomocí vody nebo páry. Mezi válci je jen malá vzdálenost, kterou nazýváme štěrbinou. Tuto vzdálenost stejně jako rychlost otáčení můžeme nastavit.

K míchání dochází při průchodu materiálu štěrbinou a to díky značným smykovým rychlostem. Válce se pro zlepšení míchání otáčejí různou rychlostí (zadní válec rychleji). Zpracovávaný materiál se přichycuje na předním válci. Poměr otáčení mezi jednotlivými válci se nastavuje nejčastěji 1:1,05 až 1:1,2. Čím větší je poměr mezi otáčkami, tím více se v materiálu disipuje energie ve formě tepla a směs se zahřívá. Adhezi válců můžeme upravit i pomocí jejich teploty[5].

Smyk ve šterbině má za následek dispergaci přísad a zajistí přilnutí směsi k válci. Válce musíme ve většině případů chladit, abychom zajistili vysokou viskozitu materiálu v průběhu míchání. Promíchanou směs z dvouválce seřezáváme postupně ve formě pásku nebo ručně ve formě plachet. Díky relativně malé ploše působnosti smykové síly na dvouválcích můžeme zajistit nižší teplotu a vyšší viskozitu směsi než v hnětači[5].

V gumárenské technologii se dvouválce nejčastěji používají k plastikaci kaučuku, míchání směsí, chlazení směsí a předeřevu směsí. Neméně důležitou oblastí použití dvouválců je příprava kompletních směsí v laboratořích. Ovšem pouze v omezeném množství.

#### **2.4.2 Postup míchání**

Nejprve mezi dvouválce vložíme kaučuk, na tak dlouho, aby získal požadovanou viskozitu. Syntetické a některé typy přírodních kaučuků můžeme přímo míchat. Po chvíli začne za nízké teploty válců probíhat plastikace kaučuku s nebo bez plastikačních činidel. Jako první se k rozpracovanému kaučuku začnou přidávat plniva a změkčovadla. Plniva se přidávají po částech. V průběhu přidávání příměsí musíme rozšiřovat šterbinu. Vulkanizační systém přidáme do směsi až na konci míchání, z důvodu zabránění navulkanizování. Nejdříve vmícháme urychlovače, síru dodáváme až jako poslední přísadu. Urychlovače i síru musíme vkládat po celém obvodu válců, tak aby došlo k vmíchání do celého objemu. Po vmíchání poslední přísady prořezáváme a překládáme materiál, tak aby došlo ke zvýšení homogenity směsi[13].

#### **2.4.3 Zpracovatelské přísady**

Zpracovatelské přísady musí být v polymerech částečně rozpustné, aby měli účinek při míchání. Zároveň tyto přísady urychlují dispergaci plniv do kaučuku a tím snižují spotřebu energie a času při míchání. Máme základní typy přísad, jako jsou saze, minerální plniva, dispergační a vazebná činidla[2].

#### **2.4.4 Homogenita směsi**

Vlastnosti kaučukových směsí a následně vulkanizátu jsou velmi závislé na dávkování plniv a jejich poměru. Vmíchání plniv do kaučuku je velmi energeticky náročné a je nutné tento proces v průběhu míchání optimalizovat.

Při míchání dochází převážně k dispergaci a distribuci složek, tak aby směs byla maximálně homogenní. Dispergace je proces, kdy se pevná fáze rozkládá na malé částice, a zvětšuje se plocha dotyku mezi kaučukem a pevnou fází. Distribuce poté zajišťuje rovnoměrné rozložení všech látek ve směsi a získání stejných vlastností ve všech místech materiálu[13].

Stav a kvalita směsi po zamíchání závisí jak na vlastnostech surovin, tak i na geometrii míchacího zařízení, zpracovatelských podmínkách a míchacím postupu.

Průběh míchání směsí se rozděluje do čtyř základních stupňů:

- ohřev a rozpracování kaučuku,
- vmíchání plniv a změkčovade,
- odbourání aglomerátů plniva – dispergace,
- rozmíchání a homogenizace – distribuce.

K rozložení a zhutňování plniva dochází už při dávkování do směsi. V průběhu míchání pak dochází k vytlačování vzduchu z prostor mezi částicemi, čímž dojde ke zmenšení objemu směsi. Poté následuje plastikace směsi, při které dochází k poklesu viskozity. Po jejím skončení je směs homogenní a má ve všech místech stejné reologické vlastnosti.

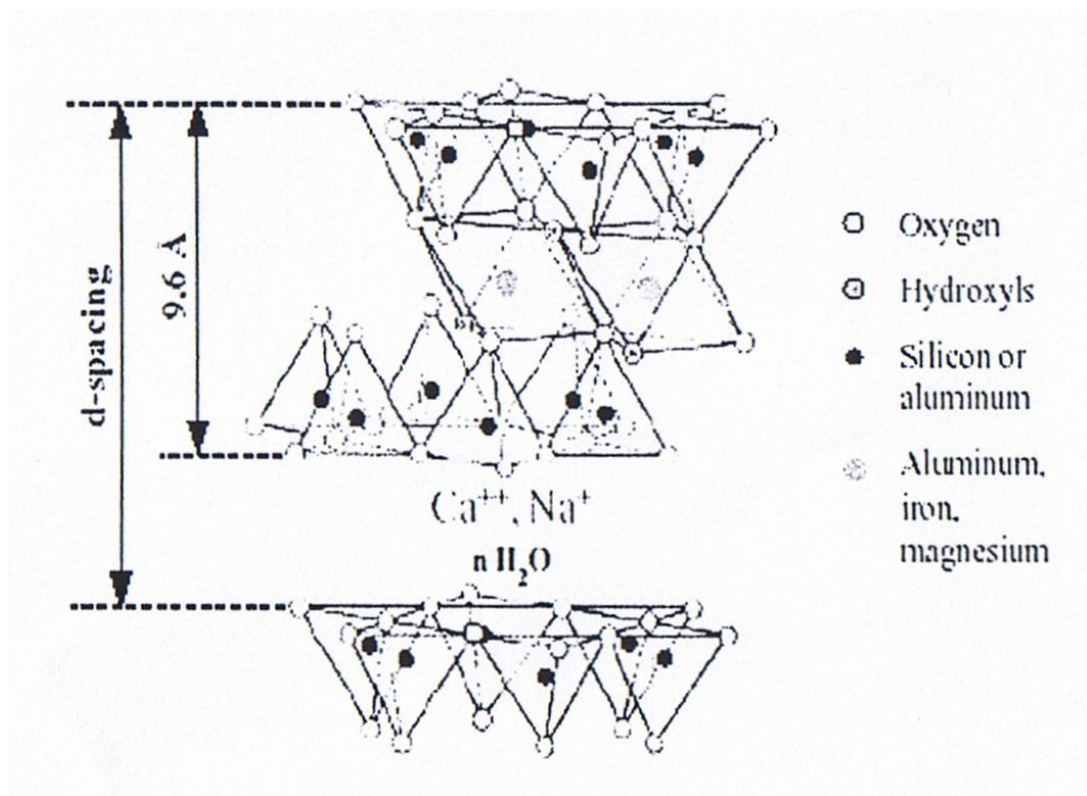
### 3 NANOMATERIÁLY

Pod pojmem nanomateriály si můžeme představit základní stavební jednotku s definovanými vlastnostmi jako jsou rozměr, tvar, atomová struktura, krystalinita nebo chemická struktura. Rozměry nanomateriálů jsou limitovány v oblasti od molekul k pevným částicím menším než 100 nm[9].

Tyto stavební jednotky mohou být různě uspořádané a jejich částice vytvářejí nanodrátky, nanotrubičky, nanokompozity, keramické nebo jiné tenké filmy či vrstvy. Jako nanomateriály můžeme tedy klasifikovat ty, jejichž nové vlastnosti jsou určeny charakteristickými znaky a jsou v rozměrech 1-100 nm, přinejmenším ve dvou rozměrech[10].

#### 3.1 Montmorillonit

Montmorillonit je vrstevnatý aluminosilikát, který patří do skupiny smektitů. Minerál se skládá ze dvou vrstev s tetraedry  $\text{SiO}_4$  a jedné vrstvy oktaedrů  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$  v sendvičovém uspořádání. Toto seskupení se u minerálu periodicky opakuje. Mezi opakujícími se trojvrstevnými je mezivrstevní prostor[10].

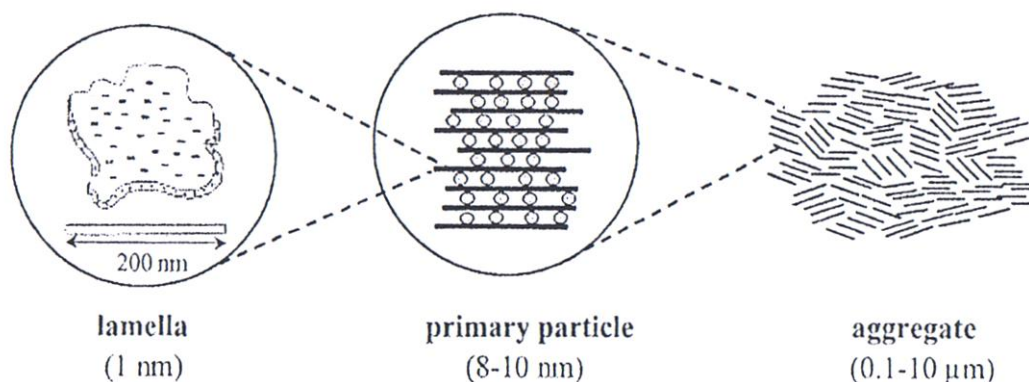


Obr. 5 Ideální montmorillonit [10]



Mezivrstva je z hlediska obecných i speciálních přeměn montmorillonitu velmi zajímavá. Jak prostorem pro cílené umístění anorganických i organických struktur, tak i možností své expanze i smršťování. Velkou roli zde hraje i přítomná voda a vodíkové vazby[1].

Jednotlivé vrstvy montmorillonitu jsou lamely o velikosti okolo 100-200 nm v průměru s tloušťkou asi 1 nm. 5-10 lamel tvoří primární částice. Tyto se dále shlukují v nepravidelné agregáty, kterým říkáme taktoidy[14].



Obr. 6 Morfologie montmorillonitu [10]

Montmorillonit je bílý jemný prášek, který se vyskytuje v podobě jemnozrnných agregátů. Je dokonale štěpný. Tvrdost 1-2, hustota 2-3 g/cm<sup>3</sup>. Je běžnou složkou jílovitých hornin a půd. Může vznikat i zvětráváním čedičových tufů a společných popelů, či skel. Má velmi široké uplatnění[15].

Montmorillonit je charakteristický svými vlastnostmi:

- dobrá iontová výměna s organickými a anorganickými kationy,
- velký měrný povrch,
- dobrá adsorpce,
- aktivní místa na povrchu, schopné reakce,
- pravidelná destičková struktura jílu.

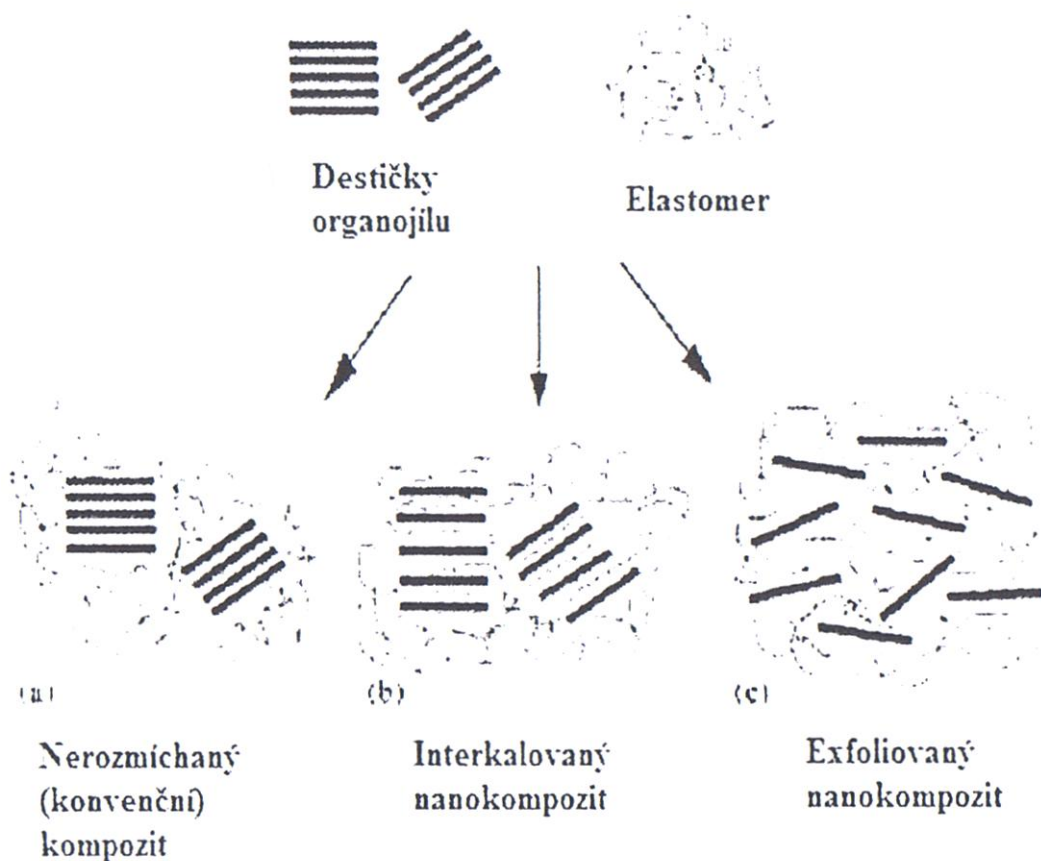
### 3.2 Příprava polymerních nanokompozitů

Struktura materiálů závisí jak na vlastnostech jednotlivých komponentů, tak na míchacím postupu. Při dispergaci vrstevnatých silikátů můžeme získat tři základní typy kompozitů[10].

První typ vzniká vždy, když polymer není schopen interkalace mezi elastomerem a vrstevnou strukturou jílu. Destičky organojílu se nedostanou mezi řetězce kaučuku.

Druhý typ je již nanokompozit interkalovaný. V tomto případě se již kaučuk dostal mezi vrstvy organojílu, ten však ještě drží pohromadě a tvoří ve směsi shluky.

V třetím typu také dochází k interkalaci kaučuku mezi organojíl. Jednotlivé destičky jsou již rovnoměrně rozprostřeny po celém materiálu. Získáváme tak nejlepší vlastnosti. Takovýto nanokompozit se jmenuje exfoliovaný.

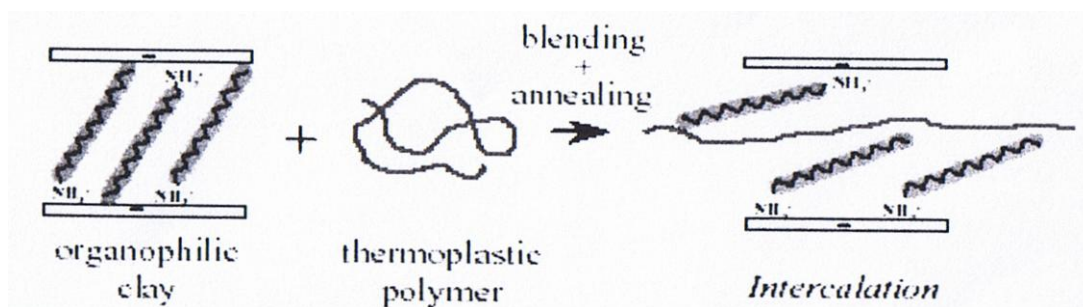


Obr. 7 Typy rozvrstvení nanokompozitu [10]

### 3.3 Výroba nanokompozitů

Známe základní tři typy výroby nanokompozitů na bázi polymer-jíl. Jsou to: roztoková metoda, polymerace *In-situ* a námi použité míchání v tavenině.

Výroba pomocí míchání roztaveného polymeru a nanoplňiva je pro nás nejjednodušší a dostupná. Provádí se za stanovené teploty a podmínek. Polymer se při tomto míchání vmísí do mezer v nanoplňivu a dochází k interkalaci či exfolikaci. Toto míchání se provádí například na dvouválci.



Obr. 8 Míchání nanokompozitu [9]

### 3.4 Příprava nanoplňiva a elastomeru

Při zpracování gumárenských směsí je velmi důležitým faktorem disperze plniva v kaučukové matici. Tento faktor má velký vliv na výsledné fyzikálně-mechanické vlastnosti pryžových výrobků. Proto je míchací postup a příprava pro vlastní míchání velmi důležitá[10].

Jedním z prvních kroků přípravy, hned po navážení jednotlivých složek směsi, je smíchání nanoplňiva s aktivátorem v laboratorním mixéru. Materiály se dokonale suše promíchají.

## 4 VSTŘIKOVÁNÍ KAUČUKŮ

### 4.1 Fyzikálně mechanické zákonitosti vstřikování kaučukových směsí

Kaučukové směsi pro vstřikování musí mít dobré tokové vlastnosti, protože mají při vstřikovací teplotě vždy větší viskozitu než termoplasty[2].

Volba a výše dávkování ztužujících plniv je omezena, neboť čím vyšší je obsah ztužujících plniv ve směsi, tím tužší je směs a tím horší má tokové vlastnosti. Zvláštní nároky jsou kladeny na vulkanizační systém směsi. Požaduje se dostatečně dlouhá bezpečnost směsi a vysoká rychlost vulkanizace.

To znamená, že směs může při plastikaci setrvat relativně delší dobu při zvýšené teplotě až 100°C, aniž dojde k navulkanizování. A naopak po vstříknutí do formy musí proběhnout velmi rychle vulkanizace při teplotách až 200°C. Kaučuková směs se proto osazuje vhodnou kombinací urychlovačů a retardérů vulkanizace. Ne každá kaučuková směs má pro vstřikování předpoklady. Některé směsi nelze vstřikováním zpracovávat.

Tyto podmínky vyžadují, aby forma byla dokonale izolována od vstřikovacího zařízení (není tedy součástí vstřikovací jednotky), aby nedocházelo ani ke ztrátám tepla a kolísání teploty[6].

V současné době se pro vstřikování používají převážně šnekové vstřikovací stroje pracující jako šnekopíst (otáčení šneku a posun jako píst).

#### 4.1.1 Ohřev a plastikace kaučukových směsí při vstřikování

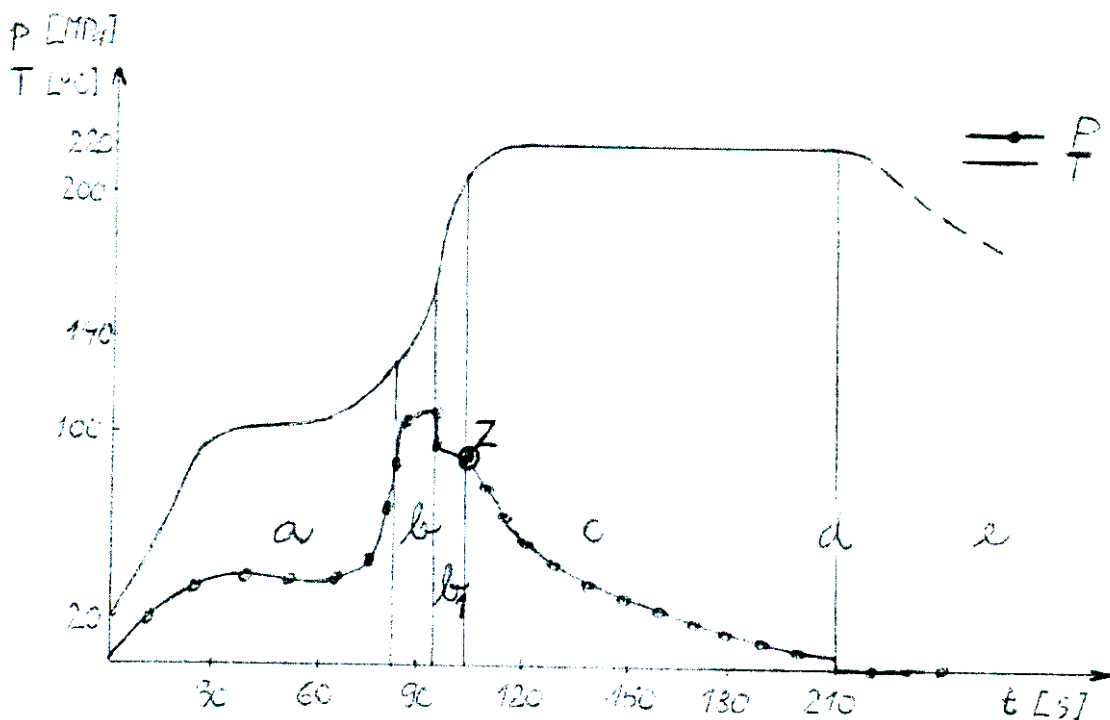
Ohřev a plastikace kaučukových směsí při vstřikování probíhá téměř shodně jako u vytlačování kaučukových směsí. Teploty se však pohybují řádově o 10-20°C výše. Kaučukové směsi se pro vstřikování přivádí ve tvaru pásku, případně ve formě drtě (granulátu).

Materiál je v plastikačním válci zahříván jednak temperováním – sdíleným teplem a jednak valivým pohybem částic kaučukových směsí, které uvádí do pohybu otáčecí se šnek vstřikovacího stroje. Šnek je po celé délce taktéž temperován (chlazen), neboť čím větší rozdíl teplot šneku a pláště komory, tím více je směs plastikována.

Sdílený teplotní spád je tu obdobný jako u vstřikování termoplastů – stoupá od vstupu směrem k výstupu – směrem k vstřikovací trysce, od 70°C do 100°C v komoře až po vstřikovací hlavu a od 100°C po 150°C od vstřikovací hlavy až po vstřikovací trysku[12].

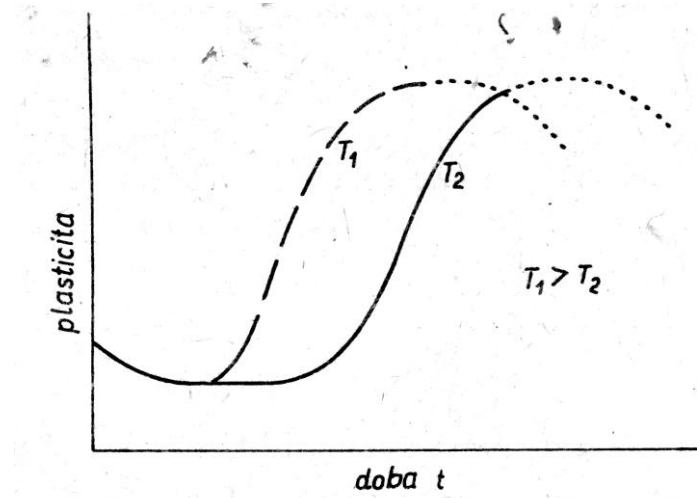
Při použití vstřikovacího stroje probíhá plastikace právě při přípravě vstřikování další dávky a vulkanizaci předešlé dávky ve formě. Otáčením šneku se směs dopravuje a dávkuje do prostoru před špičkou šneku, čímž se plastikuje a současně se šnek posouvá do zadní polohy. Přitom současně přetlačuje zplastikovaný a ohřátý materiál do tlakové komory umístěné mezi čelním koncem šneku a vstřikovací tryskou. Jakmile je tlaková vstřikovací komora naplněna směsí, začne se šnek pohybovat ve směru zdvihu (axiálně) pomocí hydraulicky ovládaného pístu.

Zatímco směs ve formě vulkanizuje, plastikuje se další materiál a vtačuje se do tlakové komory vlivem rotačního pohybu šneku. Velikost dávky je obvykle dána počtem otáček šneku ( $i$  gramůž dávky). Doba plastikace tak trvá řádově desítky sekund a je odvislá od doby vulkanizace.



Obr. 9 Průběh teploty a tlaku v průběhu vstřikování

Obrázek 9 popisuje průběh vstřikování kaučukových směsí ve stavu pásků. Jednotlivé fáze jsou: a-fáze ohřevu a plasti-kace, b-vstřikování (plnění formy), b1-dotlak formy, c-vulkanizace, d-vyjímání vulkanizátu, e-chlazení, Z-bod zatuhnutí směsi



Obr. 10 Závislost plasticity na době při různých teplotách vulkanizace

#### 4.1.2 Tečení – vlastní vstřikování

Materiál se vstřikuje do formy rovnoměrně prohřátý na teplotu 100 až 150°C tlakem asi 100 až 250 MPa. Této teploty je dosaženo na konci tlakové komory působením vyhřívání ve vstřikovací hlavě a dokončenou plastikací. Vstřikovací tlaky jsou zde relativně vysoké s ohledem na vysoce viskózní stav kaučukových směsí v porovnání například s termoplasty.

Vlastní vstřikování začíná okamžikem, kdy se šnek pohybuje vpřed jako píst, kdy vykonává zdvih (axiální posuv) a hrne před sebou téměř tekutý materiál, který je protlačován přes trysku a vtokový otvor formy, do rozvodného systému formy. Tento pohyb trvá 2 až 10 sekund. V tomto čase je nutné, aby celá dávka pod vysokým tlakem zaplnila tvářecí dutinu formy. Vzhledem k tomu, že se používá vícenásobných forem, je velmi důležité správné rozložení rozvodného vstřikovacího systému, tj. od ústí vtoku až po rozvodné kanálky a jednotlivé dutiny formy[12].

U menších výstřiků je běžně až 20-ti násobná forma, naopak u větších a tlustších výstřiků bývá forma jednonásobná.

Tečení zde bývá usnadňováno, na rozdíl od termoplastů, právě zvýšenou teplotou formy. Ta je vyhřívána v podstatě na teplotu vulkanizace. Směs je vháněna proto tak vysokým tlakem, aby zatekla bez problémů do všech částí tvářecích dutin formy, a to v tak krátkém

čase, jinak hrozí předčasnou navulkanizací a nedotečením výstříků. Vyšších tlaků se používá pro tužší směsi (tvrdá pryž).

#### 4.1.3 Ustálení tvaru a struktury výstříku

Tato třetí fáze probíhá v již předem vyhřívané a vyhřáté vstřikovací formě. Teplota vulkanizace z důvodu zkrácení celého cyklu vstřikování se volí obecně vyšší než u lisování stejných kaučukových směsí, čímž se dle známé zákonitosti zkracuje doba vulkanizace řádově o desítky sekund až minut.

Obvykle se teploty pohybují v rozsahu 150 až 200°C. Tím se doba vulkanizace pohybuje od půl minuty až do tří minut. Vzhledem k použitým vysokým plnicím tlakům a malého rozdílu teploty vstřikování a stabilizace je projev změny objemu (smrštění v důsledku sítování) menší než u lisování. Důsledkem toho jsou taktéž příznivější fyzikálně mechanické hmoty výstříků.

## 4.2 Technologický postup vstřikování kaučukových směsí

Technologický postup vstřikování kaučukových směsí s ohledem na vysoce produktivní činnost a použité zařízení s automatickým chodem se rozděluje na:

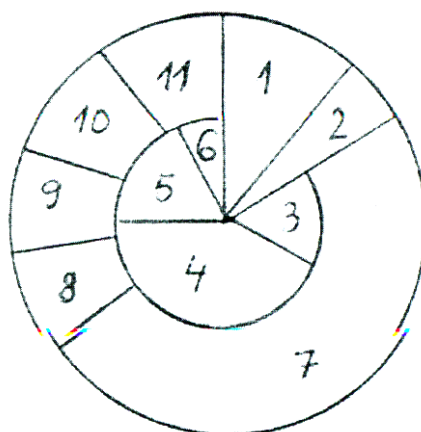
- 1) vlastní vstřikovací cyklus a
- 2) úprava výstříků.

### 4.2.1 Vlastní vstřikovací cyklus

- a) Příprava vstřikovacího stroje (spouštěním stroje a vyhřátím na předepsané teploty a nastavení požadovaných hodnot technologického režimu), kontrola funkce stroje (odzkoušení prvních výstříků),
- b) opatření formy nánosem separačního prostředku (obvykle několik cyklů dopředu),
- c) uzavírání krytu stroje a spuštění vstřikování, přísun vstřikovací jednotky a vlastní vstřikování, dotlak, vracení plastikační jednotky a plastikace kaučukové směsi,
- d) probíhající vulkanizace,
- e) otevření formy a vyhození nebo vyjmutí výstříku, příprava formy a uzavření formy,
- f) kontrola výstříku.

Příprava vstřikovacího stroje se provádí vždy při počátku vstřikování nebo po odstavení stroje v důsledku poruchy stroje. V této fázi je vstřikovací stroj řízen ručně tak, že se zapne hlavní vypínač stroje a zkontroluje se, zda jsou zapnuty vypínače na regulátorech teploty topné desky. Otevře se ventil tlakového okruhu a ventil přívodu vody do chladicího okruhu, zapne se řídicí okruh a čerpadlo, čímž se vstřikovací stroj otevře. Zkontroluje se, zda přepínač je v poloze „ruční ovládání“ a pro plastikační jednotku v poloze pracovní. Zapne se spínač pro chod šneku vstřikovacího stroje, stroj se uzavře. Uvede se do pohybu šnek a začne se otáčet. Materiál ve tvaru pásku navinutého na cívce se ručně zavede do plnicího otvoru komory a vlivem otáčení šneku se ohřívá a plastikuje. Po ohřátí a plastikaci se vstřikovací stroj otevře, čímž se současně zařízení blokuje proti vstříknutí směsi ze stroje. Po uzavření vstřikovacího stroje se odstříkne připravená horká a zplastikovaná směs nejdříve do volného prostoru (aby nedošlo k možnému ucpání vtokového systému formy, z důvodu navulkanizované směsi, a pak se v další fázi přepne přepínač programového přístroje na automatický chod a následuje vlastní vstřikování do forem[12].

V průběhu pracovního procesu je nutné neustálé chlazení olejem ve vstřikovacím stroji a kontrola regulace teploty v plastikačním válci i ve formě. Pokud pracovní proces končí, je nutné zbytek směsi ze vstřikovacího stroje odstříknout, aby nedošlo k jeho zvlukanizování a k ucpání šnekové části, popřípadě dalších částí stroje, včetně odstranění vtoků.



Obr. 11 Časový průběh vstřikovacího cyklu kaučukových směsí.

Na obrázku 12 vidíme Časový průběh vstřikovacího cyklu kaučukových směsí, který se skládá z následujících částí: 1-vstřikování 2-doplňování, 3-vracení plastikační jednotky, 4-plastikace, 5-prodleva, 6-přísun plastikační jednotky, 7-vulkanizace, 8-otevření formy, 9-vyprázdnění formy,10-příprava formy, 11-uzavření formy[6].



#### 4.2.2 Úprava výstřiků

Po vstříknutí a otevření formy dojde k odstřížení vtokového ústí. Následuje zabroušení vtoku diamantovým kotoučem, aby nedošlo k oxidaci povrchu a případnému působení ozónu a tím k předčasnému stárnutí výstřiku. V některých případech se používá zažehlení rozžhaveným drátem, čímž se povrch uhladí a zacelí. Ostatní úpravy jsou obdobné jako u výlisků[5].

#### 4.2.3 Vstříkovací stroje

Vstříkovací stroje jsou tvářecí stroje, jimiž vzniká pryžový výrobek ve vstříkovacích formách, odděleně od stroje samého (vstříkovací jednotky), průchodem kaučukové směsi přes trysku, tedy vstříkovaním a následnou vulkanizací této dávky směsi. Jsou to stroje, ve kterých musí proběhnout plastifikace a ohřev směsi, převedení směsi do tekutého stavu (viskózního) a předávání této směsi do tvářecího místa – dutiny formy. Svou stavbou a řešením jsou velmi blízké strojům vlačovacím[6].

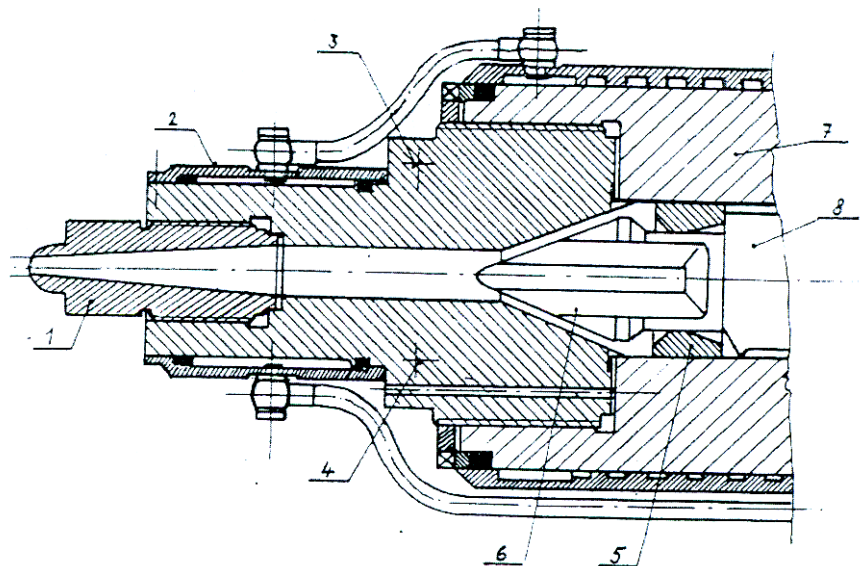
Obecně se vstříkovací stroje pro kaučukové směsi člení dle: druhu plnicí a vstříkovací jednotky, velikosti vstříkovacího tlaku, počtu vstříkovacích stanic, dle počtu vstříkovacích jednotek, dle objemu vstříkované dávky atd.

Vstříkovací stroje pro kaučukové směsi jsou řešeny téměř totožně jako pro vstříkování plastů a skládají se z těchto základních částí:

1. Vstříkovací a plastikační jednotka, jenž je tvořena násypkou nebo vstupním otvorem, dávkovacím zařízením, plastikační a vstříkovací komorou (válcem) s pístem nebo šnekem, tryskou a ohřevem.
2. Nosná a uzavírací jednotka formy tvořená uzavíracím mechanismem, nosným zařízením s upínáním formy a vstříkovací forma samotná.
3. Příslušenství vstříkovacího stroje k němuž patří pohon a energetické zdroje pro ovládání a temperaci pracovních ústrojí a ovládání a řízení stroje.

Převažují vstříkovací stroje se šnekopístem. Šnek bývá řešen s ohledem na větší viskozitu taveniny jako mohutnější v průměru a kratší s ohledem na větší kroutící momenty a také pro dosažení vyšších vstříkovacích tlaků, jež jsou několika násobně vyšší než pro plasty. Poměr délky šneku k průměru se pohybuje od 10 do 14. Protože kaučuková směs při vyš-

ších teplotách vulkanizuje, nesmí být při plastikaci a vstřikování příliš namáhána na smyk. Volí se tedy záměrně menší otáčky šneku a jsou používány šneky s menším kompresním poměrem od 1,4 do 1,8. Při menším kompresním poměru se zhoršuje homogenita taveniny, při vyšším hrozí navulkanizace v plastikačním válci. Šnek je zakončen kuzelem se zpětným ventilem a opatřen po celé délce chlazením[12].



Obr. 12 Tryska a zakončení šneku u vstřikovacích strojů pro kaučukové směsi.

Obrázek 13 popisuje trysku a zakončení šneku u vstřikovacích strojů pro kaučukové směsi, který se skládá z: 1-otevřené trysky, 2-topení trysky, 3,4-čidla teploměru a regulátoru teploty, 5-zpětného ventilu, 6-špička šneku, 7-tělesa plastikačního válce a 8-šneku[6].

Plastikační válec je temperován zejména v kompresní a plnicí části a je zakončen otevřenou tryskou.

Vstřikovací šneky jsou řešeny v podstatě obdobně jako pro vytlačování kaučukových směsí a liší se jen svými hodnotami v porovnání se vstřikovacími šneky pro vstřikování plastů.

Vstřikovací tryška s ohledem na zpracovávaný materiál a technologický režim se volí většinou jako otevřená s různým tvarem (průřezem) ústí. Převažuje kuželový tvar se zúžením kvůli větším tlakům a menším tlakovým ztrátám[12].

## 5 MĚŘÍCÍ PŘÍSTROJE A MĚŘENÉ VELIČINY

Nejdůležitější částí celé mé práce jsou přístroje pro měření vlastností jednotlivých směsí a následné zpracování údajů. Nejprve je však nutné se s přístroji a měřenými veličinami seznámit po teoretické stránce.

### 5.1 Měřicí přístroje

#### 5.1.1 Rheometr RPA 2000

RPA (Rubber Process Analyzer) je pokročilý testovací přístroj, navržený k tomu, aby měřil vlastnosti polymerních a pryžových sloučenin před, v průběhu a po vulkanizaci. U RPA se setkáváme s kompletním sortimentem testovaných požadavků v průběhu celého výrobního procesu:

- testy přichozích surovin,
- testování hlavní dávky,
- zkoušení konečné sloučeniny,
- testování vulkanizovaného materiálu[17]



Obr. 13 RPA 2000

Vysoká citlivost RPA umožňuje odhalení malých změn v druzích a úrovních přísad a následujících změn vlastností sloučeniny. Celkový rozsah a flexibilita RPA dovoluje racionalizaci tradičních laboratorních zkoušek a vybavení, snižování testovací složitosti a dobu testování[17].

RPA je navržený s řadou proměnných zkušebních parametrů k tomu, aby umožnily široký okruh fyzikálních vlastností testovaného materiálu. Mezi proměnné parametry patří: teplota, kmitočet, napětí/rozkyv, čas. Vzorek je vložený do zapečetěné zkušební dutiny vyvinuté Alpha Technologies. Dvě přímo vyhřáté kuželovité formy, mezi které se vzorek vlisuje, dají okamžitou teplotní odezvu. Požadovaná teplota pro test je stanovena automaticky. V průběhu se může měnit a proto se i v průběhu může forma vyhřívat nebo chladit vzduchem. RPA je vybaven servomotorem, který umožňuje měnit úhel kmitání od  $0,05^\circ$  po  $90^\circ$  a frekvenci od 0,03 po 33Hz[17].

### 5.1.2 Tensometr T2000

Tensometr 2000 poskytuje plný testovací systém výslovně určený pro gumu a plastový průmysl. S flexibilitou, za použití osobního počítače, mohou být testy konfigurovány k tomu, aby se hodily národním nebo mezinárodním normám nebo požadavkům zákazníka. Průtahoměr je vybaven dvěma čelistmi a servomotorem pro rychlý posuv a přesné určení tahu a napětí. Testování jednotlivých vzorků proto zabere minimum času a celý proces se urychlí. Na tomto stroji se provádí tahové a strukturní zkoušky[18].



Obr. 14 tensometr T2000

### 5.1.3 Vstřikování

Vstřikování probíhá na vertikálním vstřikovacím stroji značky REP. Vertikální stroj je vhodnější pro snadnější přístup k formě a lepší manipulaci obsluhy. Není vhodný pro sériovou výrobu. Design REP vstřikovací jednotky umožňuje snadné vstřikování elastomerů s různou viskozitou a tvrdostí. Snadno se plní materiálem. Oddělení plastikace a vstřikování včetně řídicího a topného systému velice usnadňuje a urychluje vstřikování. Také je tím velice zlepšena homogenita materiálu a přesnost vstříknutého objemu[19].

Vstřikujeme do dutiny formy, která má tvar spirály. V této spirále jsou umístěny stupně zatékavosti, které jsou v rozmezí 50mm. Přesný odpočet zatečení provádíme na přiloženém pravítku. Výstřik musíme odformovat ručně, bez porušení jeho celistvosti.



Obr. 15 Vstřikovací stroj

### 5.1.4 Měření hustoty

Hustotu jednotlivých směsí určíme pomocí principu dvojího vážení. Nejprve se vzorek směsi zváží na vzduchu, poté se ponoří do kapaliny, v našem případě jde o líh. Pomocí vzorce pro přepočet pak získáme hustotu jednotlivých směsí.



Obr. 16 laboratorní váhy

$$\text{hustota směsi} = \frac{\text{hmotnost směsive vzduchu}}{\text{hmotnost směsive vzduchu} - \text{hmotnost směsive líhu}} \times \text{hustota líhu}$$

## 5.2 Měřené veličiny

Měřené veličiny jsou v našem případě zaměřeny převážně na zjištění tokových vlastností směsí a jejich chování při vstřikování. Soustředili jsme se na viskozitu a zatékavost směsí při různých teplotách a tlacích. Vzhledem k tomu, že se jedná o elastomery je pro nás důležitý i průběh vulkanizace a vlastnosti vulkanizátu, proto zjišťujeme vulkanizační charakteristiku a na vulkanizátech provádíme tahové a strukturní zkoušky, stejně jako měření tvrdosti a odrazové pružnosti.

### 5.2.1 Zatékavost do formy

Vstřikování patří mezi nejrozšířenější technologie zpracování polymerů. Hlavní fází vstřikování je transport roztaveného polymeru do formy, kde polymer tuhne a získává tvar požadovaného výrobku. Vstřikování probíhá za neizotermních podmínek, kdy dochází k procesu tuhnutí taveniny ovlivněným souborem reologických vlastností polymerů. Zabýváme se vlivem plniv na zatékavost do dutiny formy. Zjišťujeme jaký tokový odpor, charakterizovaný délkou zatečení v definovaném kanálu, má elastomer při různých vstřikovacích tlacích [12].

### 5.2.2 Viskozita

Viskozita je fyzikální veličina, udávající poměr mezi tečným napětím a změnou rychlosti v závislosti na vzdálenosti mezi sousedními vrstvami při proudění skutečné kapaliny. Viskozita je veličina charakterizující vnitřní tření a závisí především na přitažlivých silách mezi částicemi. Kapaliny s větší přitažlivou silou mají větší viskozitu, větší viskozita znamená větší odpor proti pohybu kapaliny nebo těles v kapalině [20]. Pozorujeme vliv plniv na zvyšování nebo snižování odporu směsí proti tečení.

### 5.2.3 Vulkanizační charakteristika

Vulkanizace je fyzikálně chemický proces, při němž působením vulkanizačního činidla nebo energie dochází k strukturním změnám elastomeru. Elastomer (kaučuk) s lineární strukturou makromolekul se mění v pryž s prostorovou strukturou makromolekul. Během vulkanizace se mezi lineárními řetězci tvoří příčné vazby neboli můstky, které způsobí zesíťování struktury látky. Podle použitého vulkanizačního činidla mohou být příčné vazby tvořeny jednoduchou chemickou vazbou (např. vazbou mezi atomy uhlíku jednotlivých řetězců nebo jedním ale i více atomy síry) nebo dokonce objemnými řetězci fenolformaldehydové pryskyřice. Vlastnosti vulkanizátu jsou závislé na koncentraci příčných vazeb, na pravidelnosti jejich rozložení a na jejich stabilitě[20].

Vulkanizační charakteristika je závislá také na vlastnostech výrobního procesu, jako je teplota, čas a tlak. Charakteristika nám potom řekne, jak se zachovali jednotlivé směsi, a jaký vliv na ně nastavené podmínky měly.

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 6 PŘÍPRAVA SMĚSÍ

Příprava směsí proběhla v laboratorních podmínkách, směsi byly naváženy s přesností na setiny gramu. Jako první bylo provedeno promíchání organojílu a stearanu zinečnatého v laboratorním mixéru. Následně proběhlo míchání směsí na laboratorním dvouválci o rozměrech 150x400mm při teplotě 40-60°C. Po promíchání směsí se nechaly tyto směsi uležet po dobu 48 hodin. Poté se začali připravovat na jednotlivé typy zkoušek.



Obr. 17 příprava směsí

### 6.1 Popis přípravy směsí

Směsi obsahují různé plniva, podle nichž se mění jejich vlastnosti. Jednotlivé směsi jsme pro přehlednost pojmenovali:

směs	název	plnivo
1	SM1	bez plniva
2	SM2	saze
3	SM3	silika
4	SM4	organojil2
5	SM5	organojil4
6	SM6	organojil6
7	SM7	organojil8
8	SM8	organojil10



### 6.1.1 Směs SM1

První směs neobsahuje žádná plniva a je vyrobena pouze pro porovnání vlastností plněných a neplněných směsí.

Tabulka 1 Receptura SM1

SMĚS SM1	DSK	m [g]
SBR 1500	100	462,53
Stearan zinečnatý	4,6	21,28
DPG	0,3	1,39
CBS	0,8	3,70
Síra	2,4	11,10
	<b>108,1</b>	<b>500,00</b>



Obr. 18 Čistá směs kaučuku

### 6.1.2 Směs SM2

Druhá směs už má v sobě i plnivo, konkrétně saze N-339. Tento typ plniva se přidal v poměru 6 DSK. Zajímá nás převážně vliv sazí na zatékavost směsi.

Tabulka 2 Receptura SM2

SMĚS SM2	DSK	m [g]
SBR 1500	100	438,21
Saze N-339	6	26,29
Stearan zinečnatý	4,6	20,16
DPG	0,3	1,32
CBS	0,8	3,51
Síra	2,4	10,52
	<b>114,1</b>	<b>500,00</b>



Obr. 19 Směs se sazezi

### 6.1.3 Směs SM3

Třetí směs už má v také plnivo, konkrétně siliku. Tento typ plniva se přidal v poměru 6 DSK. Obsah plniva je tedy stejný jako u sazí. Budem porovnávat jejich jednotlivé rozdíly.

Tabulka 3 Receptura SM3

SMĚS SM3	DSK	m [g]
SBR 1500	100	438,21
Silika	6	26,29
Stearan zinečnatý	4,6	20,16
DPG	0,3	1,32
CBS	0,8	3,51
Síra	2,4	10,52
	<b>114,1</b>	<b>500</b>



Obr. 20 Směs se silikou

#### 6.1.4 Směs SM4 – SM8

Posledních pět směsí obsahuje jako příměs organojíl Cloisite15A. Objem organojílu se ve směsích podle jejich pořadí zvětšuje, od 2DSK až po 10DSK. Jde nám o porovnání jak jednotlivých směsí s Cloisitem15A mezi sebou, tak o porovnání s běžnými plnivými.

Tabulka 4 Receptura SM4

SMĚS SM4	DSK	m [g]
SBR 1500	100	454,20
Cloisite 15A	2	9,09
Stearan zinečnatý	4,6	20,89
DPG	0,3	1,37
CBS	0,8	3,64
Síra	2,4	10,90
	<b>110,1</b>	<b>500</b>



Obr. 21 Směs s Cloisitem15A2DSK

Tabulka 5 Receptura SM5

<b>SMĚS SM5</b>	<b>DSK</b>	<b>m [g]</b>
SBR 1500	100	446,83
Cloisite 15A	4	17,84
Stearan zinečnatý	4,6	20,52
DPG	0,3	1,37
CBS	0,8	3,57
Síra	2,4	10,71
	<b>112,1</b>	<b>500</b>



Obr. 22 Směs s Cloisitem15A4DSK

Tabulka 6 Receptura SM6

<b>SMĚS SM6</b>	<b>DSK</b>	<b>m [g]</b>
SBR 1500	100	438,21
Cloisite 15A	6	26,29
Stearan zinečnatý	4,6	20,16
DPG	0,3	1,32
CBS	0,8	3,51
Síra	2,4	10,52
	<b>114,1</b>	<b>500</b>



Obr. 23 Směs s Cloisitem15A6DSK

Tabulka 7 Receptura SM7

<b>SMĚS SM7</b>	<b>DSK</b>	<b>m [g]</b>
SBR 1500	100	430,66
Cloisite 15A	8	34,46
Stearan zinečnatý	4,6	19,81
DPG	0,3	1,29
CBS	0,8	3,45
Síra	2,4	10,34
	<b>116,1</b>	<b>500</b>



Obr. 24 Směs s Cloisitem15A8DSK

Tabulka 8 Receptura SM8

<b>SMĚS SM8</b>	<b>DSK</b>	<b>m [g]</b>
SBR 1500	100	423,37
Cloisite 15A	10	42,34
Stearan zinečnatý	4,6	19,48
DPG	0,3	1,27
CBS	0,8	3,39
Síra	2,4	10,16
	<b>118,1</b>	<b>500</b>



Obr. 25 Směs s Cloisitem15A10DSK

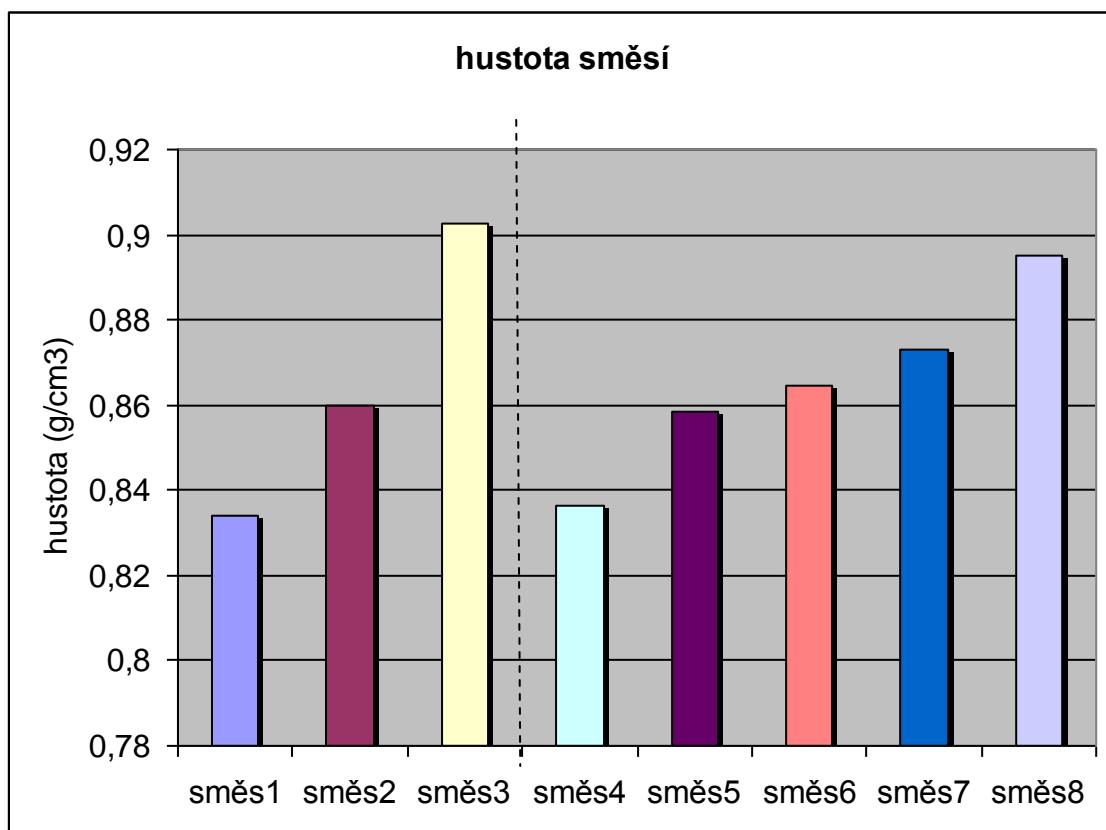
## 7 MĚŘENÍ VLASTNOSTÍ JEDNOTLIVÝCH SMĚSÍ

### 7.1 Měření hustoty směsí

Jako první se provádělo měření hustoty směsí na laboratorních vahách metodou dvojího vážení, na vzduchu a v kapalině. Výsledky se dosadily do přepočtového vzorečku a zjistila se hustota směsí.

Tabulka 9 hustota směsí

	směs1	směs2	směs3	směs4	směs5	směs6	směs7	směs8	
<b>hmotnost na vzduchu</b>	0,8677	0,6690	0,6431	0,3548	0,4135	0,5132	0,4219	0,4447	<b>m2 (g)</b>
<b>hmotnost v líhu</b>	0,0553	0,0614	0,0866	0,0236	0,0400	0,0462	0,0445	0,0569	<b>m1 (g)</b>
<b>hustota směsí</b>	<b>0,8341</b>	<b>0,8599</b>	<b>0,9025</b>	<b>0,8366</b>	<b>0,8646</b>	<b>0,8583</b>	<b>0,8730</b>	<b>0,8949</b>	<b><math>\rho</math> (g/cm<sup>3</sup>)</b>



Graf 1 hustoty jednotlivých typů směsí

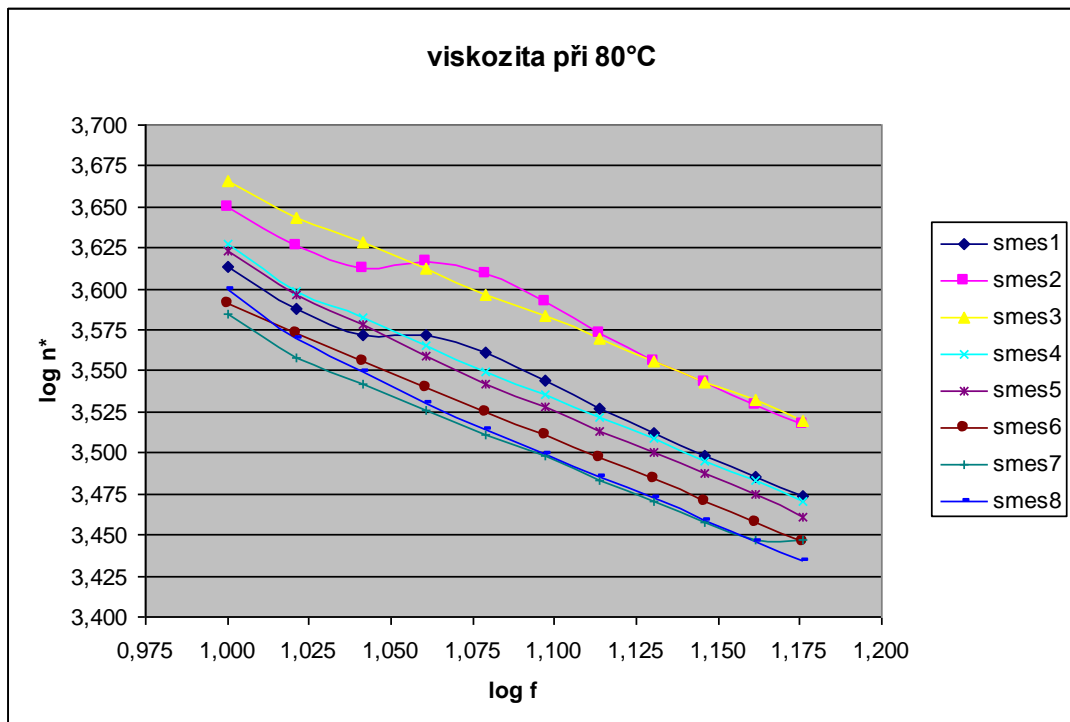
Podle grafu č.1 hustotu směsí nejvíce ovlivňuje silika ve směsi SM3, organojíl ani s objemem 10DSK nedosáhl stejné hustoty.

## 7.2 Dynamická viskozita

Dynamickou viskozitu jsme zjišťovali na RPA 2000. Pro každou směs jsme vytvořili vzorky, který byly podrobeny testům za různých teplotních podmínek, hodnoty jsou uvedeny v přílohách. Jednotlivé výsledky jsem pro srovnání vyhodnotil ve dvou grafech, a to pro teplotu 80°C a 100°C.

Tabulka 10 viskozita směsí při teplotě 80°C

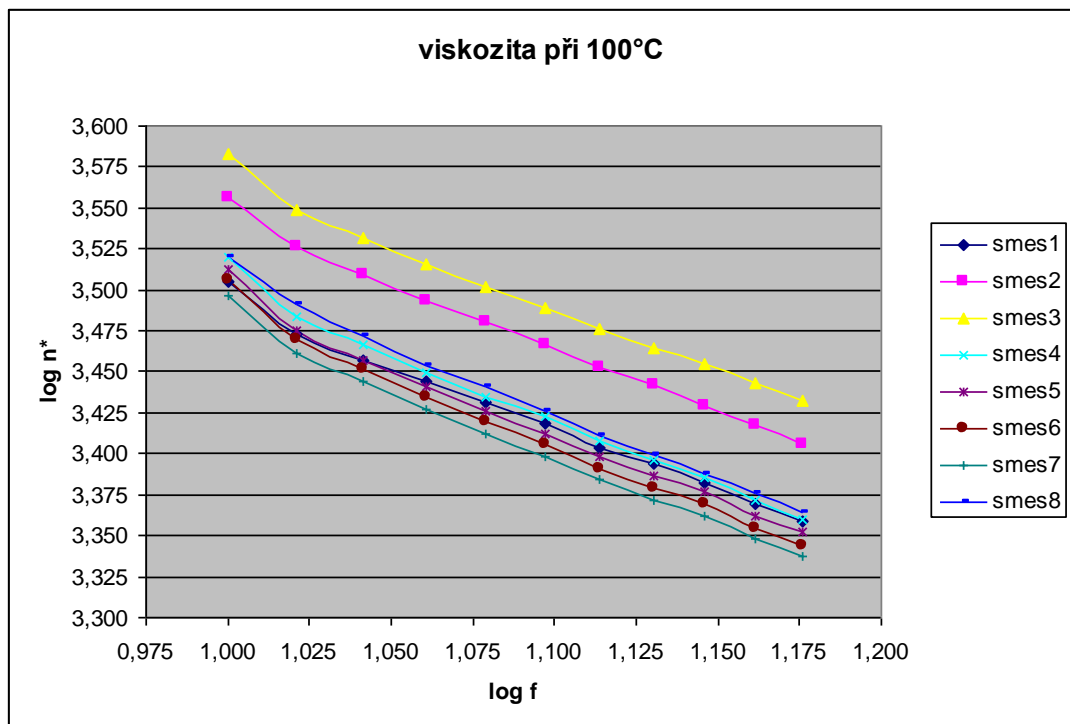
teplota 80°C		smes1	smes2	smes3	smes4	smes5	smes6	smes7	smes8
f (Hz)	n*	n*	n*	n*	n*	n*	n*	n*	n*
10,0	4105	4460	4635	4237	4201	3900	3845	3975	
10,5	3869	4226	4403	3968	3946	3742	3617	3711	
11,0	3736	4092	4246	3822	3787	3599	3483	3543	
11,5	3732	4136	4094	3675	3619	3467	3356	3394	
12,0	3638	4066	3953	3545	3485	3353	3246	3270	
12,5	3500	3910	3833	3433	3373	3247	3146	3160	
13,0	3362	3742	3709	3324	3262	3142	3043	3057	
13,5	3255	3600	3600	3226	3165	3047	2951	2966	
14,0	3150	3488	3493	3128	3071	2957	2867	2878	
14,5	3058	3382	3404	3040	2982	2871	2796	2794	
15,0	2978	3291	3311	2955	2893	2791	2797	2718	



Graf 2 závislost viskozity při 80°C na typu směsi

Tabulka 11 viskozita směsí při teplotě 100°C

f (Hz)	teplota 100°C							
	smes1	smes2	smes3	smes4	smes5	smes6	smes7	smes8
10,0	3198	3599	3830	3314	3252	3203	3134	3308
10,5	2973	3357	3538	3045	2988	2953	2891	3097
11,0	2867	3228	3399	2926	2865	2832	2779	2966
11,5	2778	3117	3277	2817	2762	2722	2671	2846
12,0	2703	3020	3174	2723	2668	2625	2581	2762
12,5	2619	2926	3085	2644	2586	2542	2502	2666
13,0	2535	2836	2994	2557	2503	2460	2421	2575
13,5	2479	2764	2917	2487	2432	2391	2355	2507
14,0	2413	2686	2850	2429	2380	2339	2300	2443
14,5	2339	2612	2775	2352	2302	2261	2231	2375
15,0	2285	2546	2707	2291	2248	2206	2174	2313



Graf 3 závislost viskozity při 100°C na typu směsi

Jak je vidět na grafu č.2, při teplotě 80°C dochází u směsi SM1 a SM2 v oblasti 11,5Hz k překmitu a ke zvýšení viskozity. Směsi SM2 a SM3 každopádně zvyšují viskozitu a tím zvětšují odpor proti tečení. Oproti tomu směs SM4 až SM8 viskozitu snižují a tím výrazně zlepšují tokové vlastnosti. U všech směsí se zvyšující se frekvencí viskozita klesá.

Na grafu č. 3 je vidět vliv rostoucí teploty. Viskozita oproti nižší teplotě klesla. Nedošlo již ani k překmitu u směsí SM1 a SM2. Organojily opět výrazně snížili odpor proti tečení.

### 7.3 Vstřikování směsí

Při vstřikování jsem měřil délku zatečení směsi do testovací formy v podobě spirály. Vstřikovali jsme při teplotě formy 175°C, teplotě vstřikovací jednotky a plastikační jednotky 80°C. Tlak při vstřikování se pohyboval v rozmezí 150 až 250 kPa, konkrétně: 150kPa, 200kPa, 250kPa. Každý vzorek jsme ze statistických důvodů vstřikovali minimálně pětkrát.



Obr. 26 Otevřená spirálová forma se vstříknutým vzorkem

Tabulka 12 naměřené hodnoty při vstřikování

teplota	80 °C								
<b>směs 1</b>	<b>tlak (kPa)</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>průměr</b>	<b>odchylka</b>	
směs 1	150	588	585	598	595	577	<b>589</b>	<b>7</b>	(mm)
směs 1	200	724	764	767	743	731	<b>746</b>	<b>16</b>	(mm)
směs 1	250	916	904	907	878	907	<b>902</b>	<b>12</b>	(mm)
<b>směs 2</b>	<b>tlak (kPa)</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>průměr</b>		
směs 2	150	485	482	499	512	510	<b>498</b>	<b>11</b>	(mm)
směs 2	200	626	634	630	637	626	<b>631</b>	<b>4</b>	(mm)
směs 2	250	745	780	778	751	795	<b>770</b>	<b>17</b>	(mm)
<b>směs 3</b>	<b>tlak (kPa)</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>průměr</b>		
směs 3	150	515	475	481	463	490	<b>485</b>	<b>16</b>	(mm)
směs 3	200	634	629	598	622	620	<b>621</b>	<b>11</b>	(mm)
směs 3	250	730	746	747	734	745	<b>740</b>	<b>6</b>	(mm)
<b>směs 4</b>	<b>tlak (kPa)</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>průměr</b>		
směs 4	150	585	584	582	587	584	<b>584</b>	<b>1</b>	(mm)
směs 4	200	749	752	747	745	751	<b>749</b>	<b>2</b>	(mm)
směs 4	250	899	908	932	954	968	<b>932</b>	<b>24</b>	(mm)

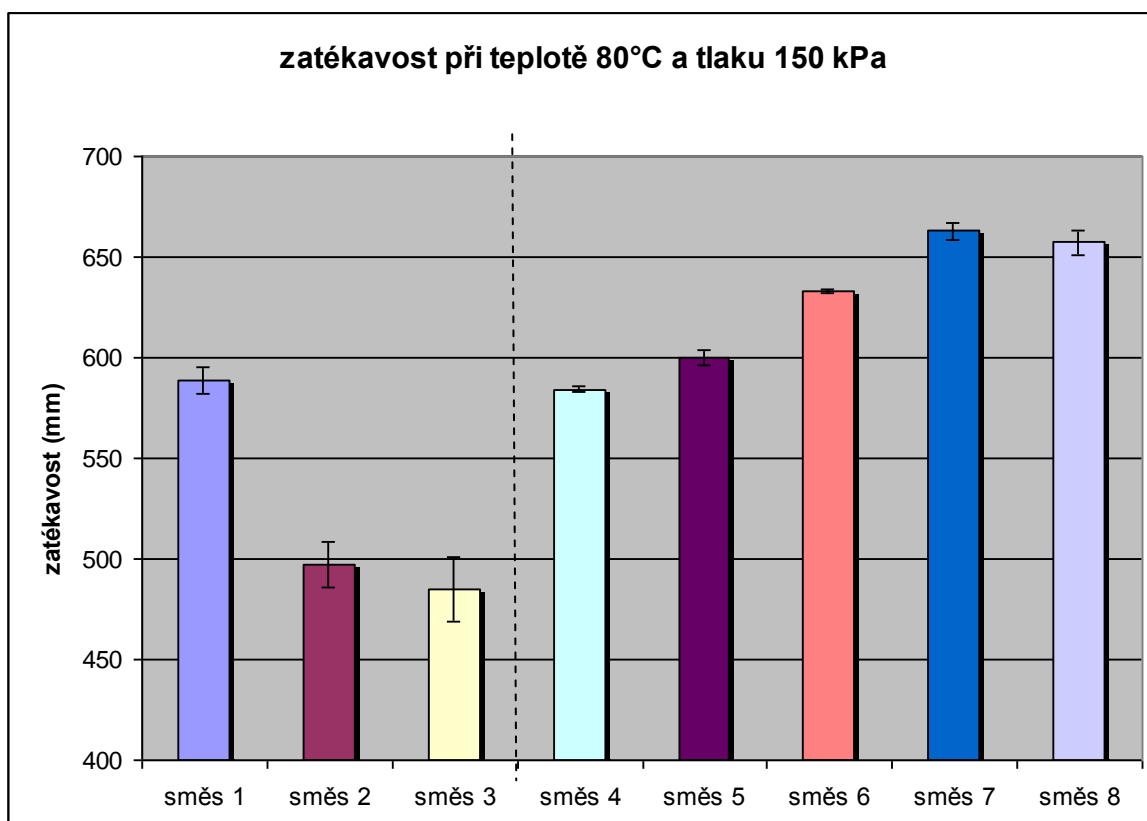


směs 5	tlak (kPa)	1	2	3	4	5	průměr	
směs 5	150	595	608	598	600	600	<b>600</b>	4 (mm)
směs 5	200	765	767	766	768	762	<b>766</b>	2 (mm)
směs 5	250	920	918	918	916	919	<b>918</b>	1 (mm)

směs 6	tlak (kPa)	1	2	3	4	5	průměr	
směs 6	150	634	635	633	632	632	<b>633</b>	1 (mm)
směs 6	200	810	816	816	815	814	<b>814</b>	2 (mm)
směs 6	250	974	965	969	972	970	<b>970</b>	3 (mm)

směs 7	tlak (kPa)	1	2	3	4	5	průměr	
směs 7	150	659	672	661	664	658	<b>663</b>	5 (mm)
směs 7	200	838	834	837	838	834	<b>836</b>	2 (mm)
směs 7	250	991	994	993	995	991	<b>993</b>	1 (mm)

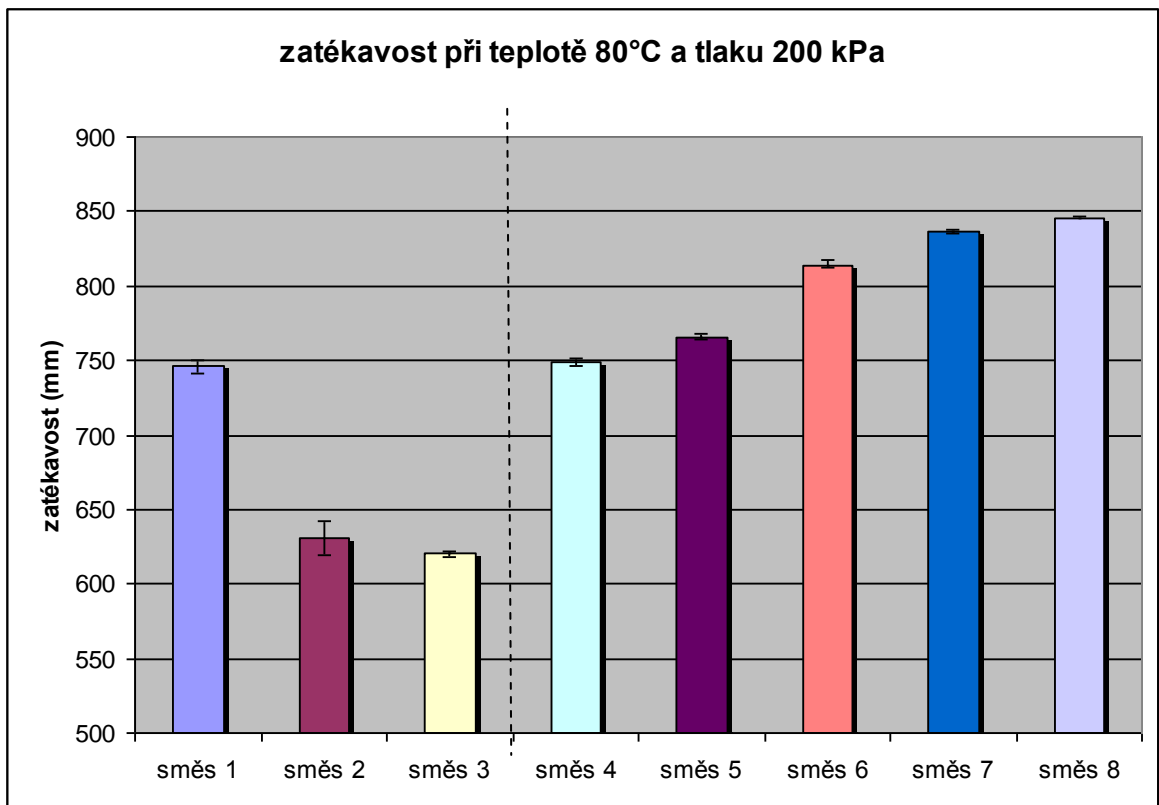
směs 8	tlak (kPa)	1	2	3	4	5	průměr	
směs 8	150	658	645	657	662	664	<b>657</b>	6 (mm)
směs 8	200	846	843	846	844	845	<b>845</b>	1 (mm)
směs 8	250	1002	998	987	992	1004	<b>997</b>	6 (mm)



Graf 4 Vyhodnocení zatékavosti při tlaku 150 kPa



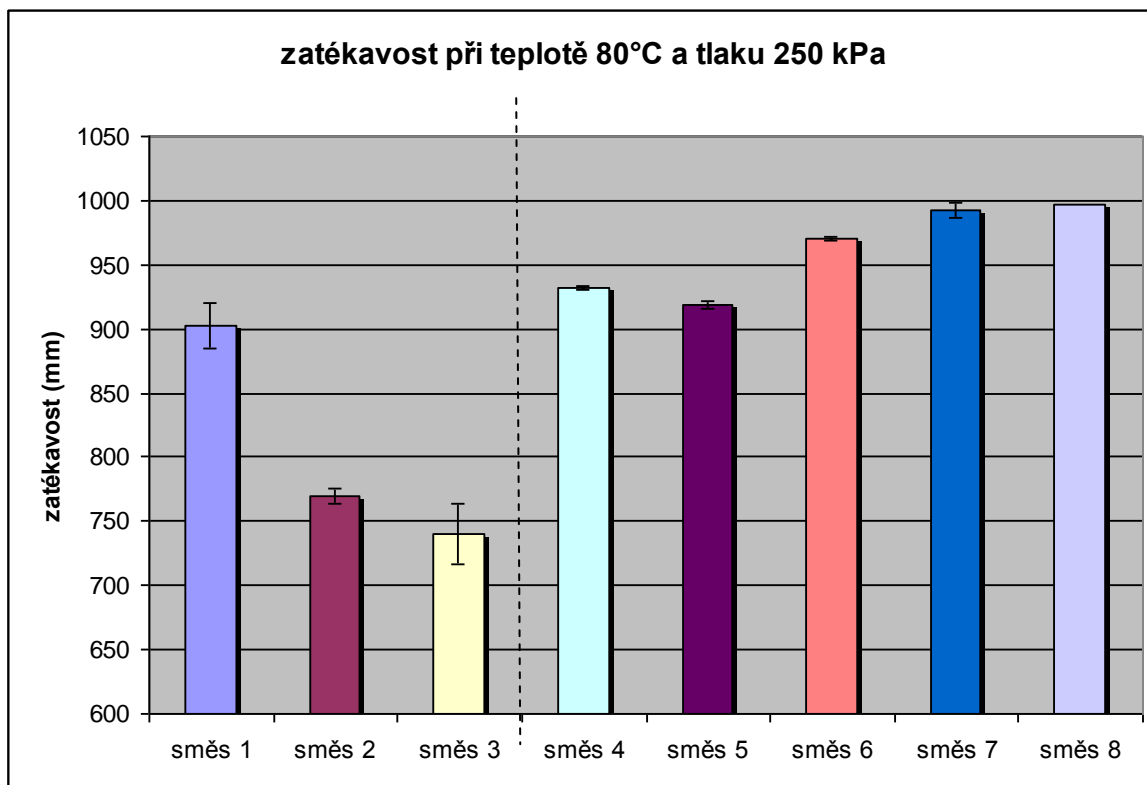
Obr. 27 Natažený spirálový vzorek



Graf 5 Vyhodnocení zatékavosti při tlaku 200 kPa



Obr. 28 Měření délky spirály



Graf 6 Vyhodnocení zatékavosti při tlaku 250 kPa

Jak je vidět z grafu č. 2, při tlaku 150kPa má největší zatékavost směs SM7. Z porovnávaných vzorků je vidět, že samotný syntetický kaučuk má mnohem větší zatékavost, než když směsi obsahují plniva typu: saze, silika. Oproti tomu, při plnění organojílem dochází již při malém dávkování ke zlepšení tokových vlastností u směsi. Při takto nízkém vstřikovacím tlaku je nárůst zatékavosti u směsi s organojílem v důsledku zvyšujícího se obsahu organojílu značný.

Jak je vidět z grafu č. 3, při tlaku 200kPa má největší zatékavost směs SM8. Která však jen minimálně převyšuje zatékavost směsi SM7. I v tomto grafu je vidět značný rozdíl mezi standardními plnivými a organojílem. Při stejném obsahu plniv, v našem případě 6DSK je zatékavost směsi SM5 s organojílem o třetinu vyšší oproti směsím SM2 a SM3. Vliv obsahu organojílu se však postupně vyrovnává a rozdíly v zatékavosti již nejsou tak značné, jako při tlaku 150kPa.

Jak je vidět z grafu č. 4, při tlaku 250kPa má největší zatékavost směs SM8 společně se směsí SM7. Proto při vstřikování při vysokých tlacích můžeme směs plnit menším množstvím organojílu a tím šetřit peníze. Směsi SM4 až SM8 jsou svou zatékavostí velmi blíz-

ké, dokonce směs SM4 má zatékavost lepší než směs SM5 a také rozptyl délky jednotlivých vzorků je minimální oproti směsím SM1, SM2 a SM3.

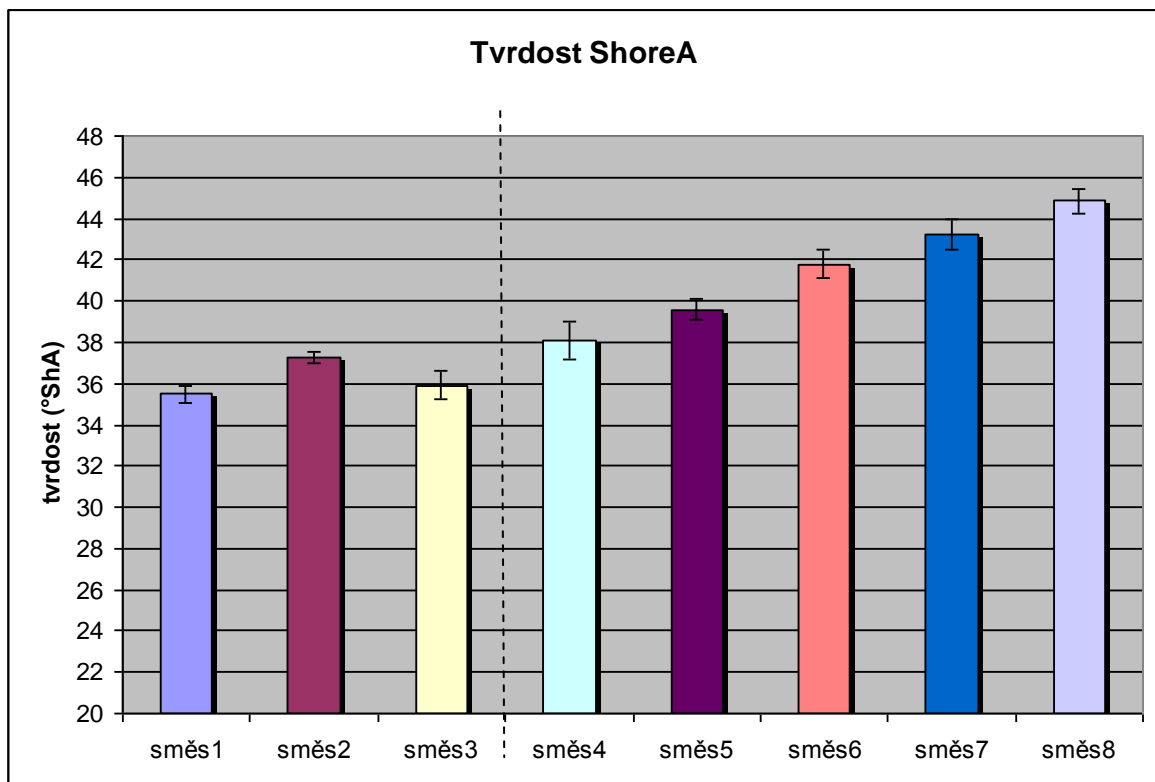
## 7.4 Mechanické vlastnosti

### 7.4.1 Tvrdość – ShoreA

Zkouška je založena na měření odporu zkoušeného materiálu proti vtlačení ocelového hrotu. Zkušební vzorek musí ležet na dokonale hladké podložce a hrot musí směřovat kolmo na vzorek, který musí být tlustý nejméně 6mm.

Tabulka 13 Tvrdość ShoreA

	Tvrdość ShoreA								
	směs1	směs2	směs3	směs4	směs5	směs6	směs7	směs8	
průměr	35,48	37,24	35,92	38,06	39,56	41,8	43,22	44,84	°ShA
odchylka	0,4	0,25	0,71	0,91	0,51	0,73	0,71	0,56	°ShA



Graf 7 závislost tvrdosti ShoreA na typu směsi

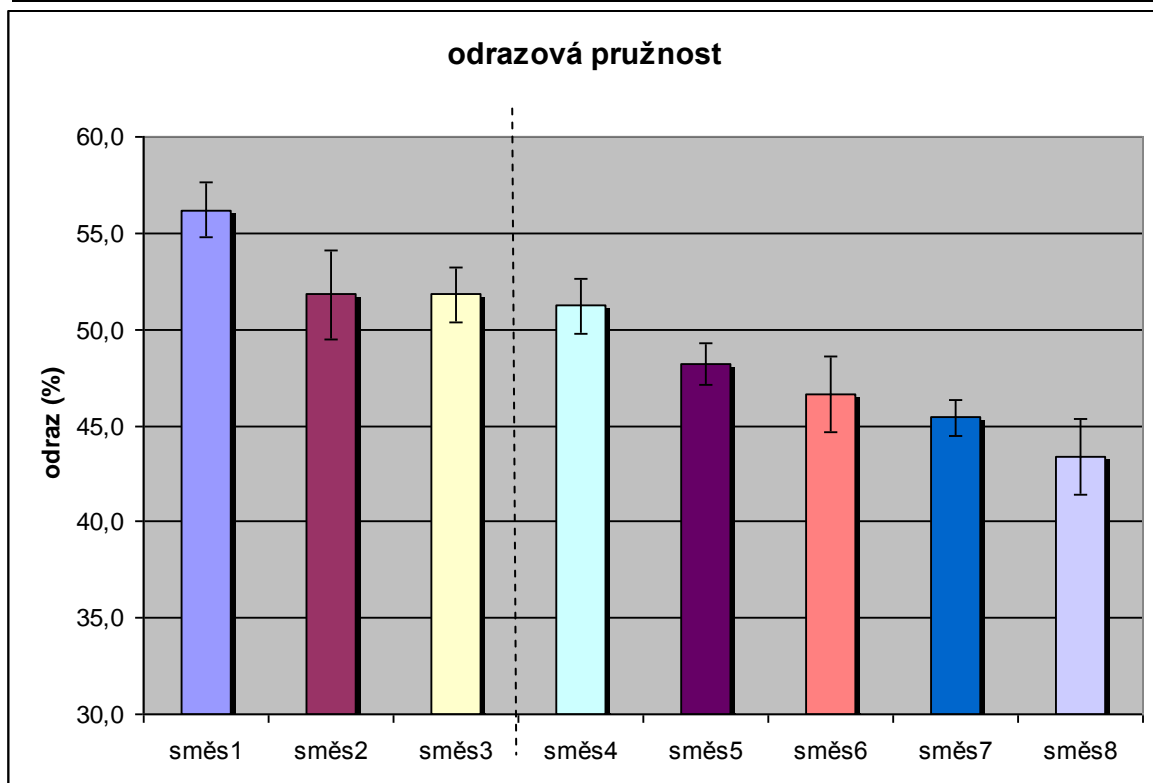
Jak je vidět z grafu č. 5, organojíl zlepšuje nejen tokové vlastnosti, ale také zvětšuje tvrdost směsi. Již při minimálním obsahu organojílu je směs tvrdší než směs neplněná nebo plněná sazemí a silikou.

#### 7.4.2 Odrazová pružnost

Pro vulkanizáty je velice důležité, dokázat absorbovat nárazy. Proto se měří odrazová pružnost. Tato mechanická vlastnost je v nepřímé úměře s tvrdostí.

Tabulka 14 naměřené hodnoty odrazové pružnosti

odrazová pružnost		směs1	směs2	směs3	směs4	směs5	směs6	směs7	směs8	
		58,0	56,0	50,0	50,0	48,0	49,0	47,0	44,0	%
		56,0	52,0	54,0	50,0	47,0	48,0	46,0	45,0	%
		54,0	48,0	52,0	54,0	50,0	48,0	44,0	40,0	%
		58,0	52,0	50,0	52,0	49,0	44,0	45,0	42,0	%
		55,0	51,0	53,0	50,0	47,0	44,0	45,0	46,0	%
<b>střed. hod.</b>		<b>56,2</b>	<b>51,8</b>	<b>51,8</b>	<b>51,2</b>	<b>48,2</b>	<b>46,6</b>	<b>45,4</b>	<b>43,4</b>	%
<b>odchylka</b>		1,46	2,34	1,46	1,46	1,06	1,97	0,93	1,97	



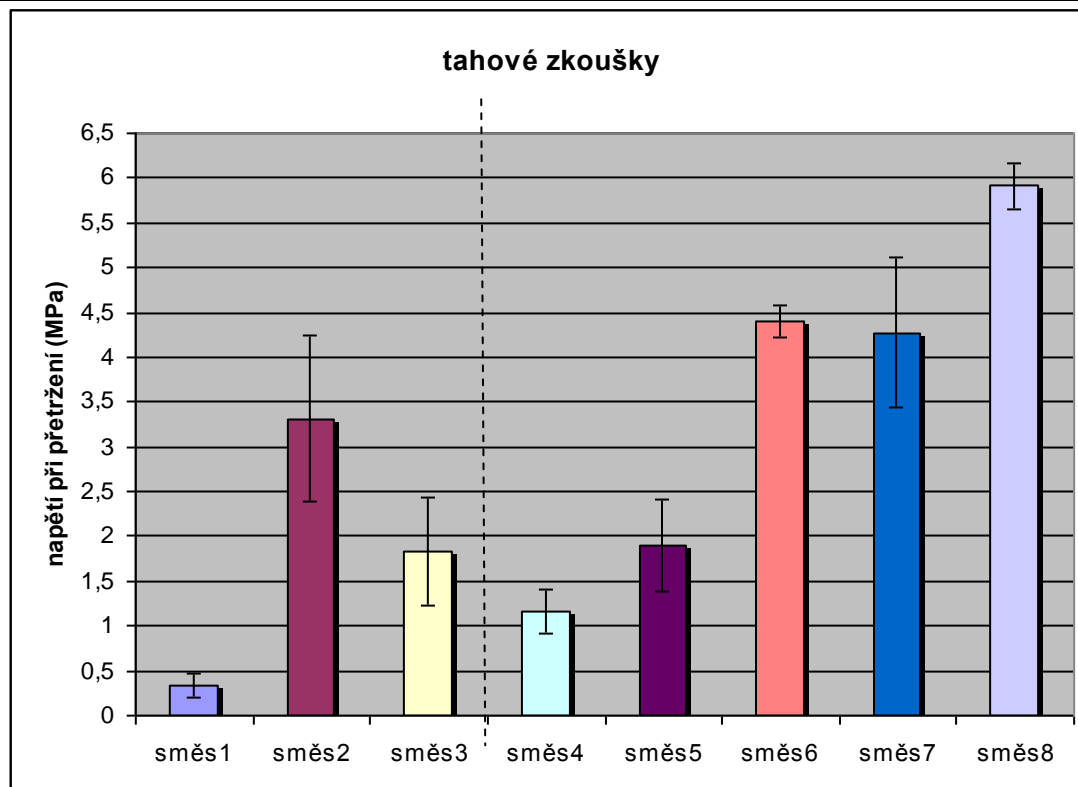
Graf 8 závislost odrazové pružnosti na typu směsi

Nejlepší odrazové pružnosti dosahuje směs SM1, tudíž neplněný kaučuk. Jakékoli plnivo odrazovou pružnost zhoršuje. Organojíl oproti klasickým plnivům zhoršuje pružnost velice výrazně.

### 7.4.3 Tahové zkoušky

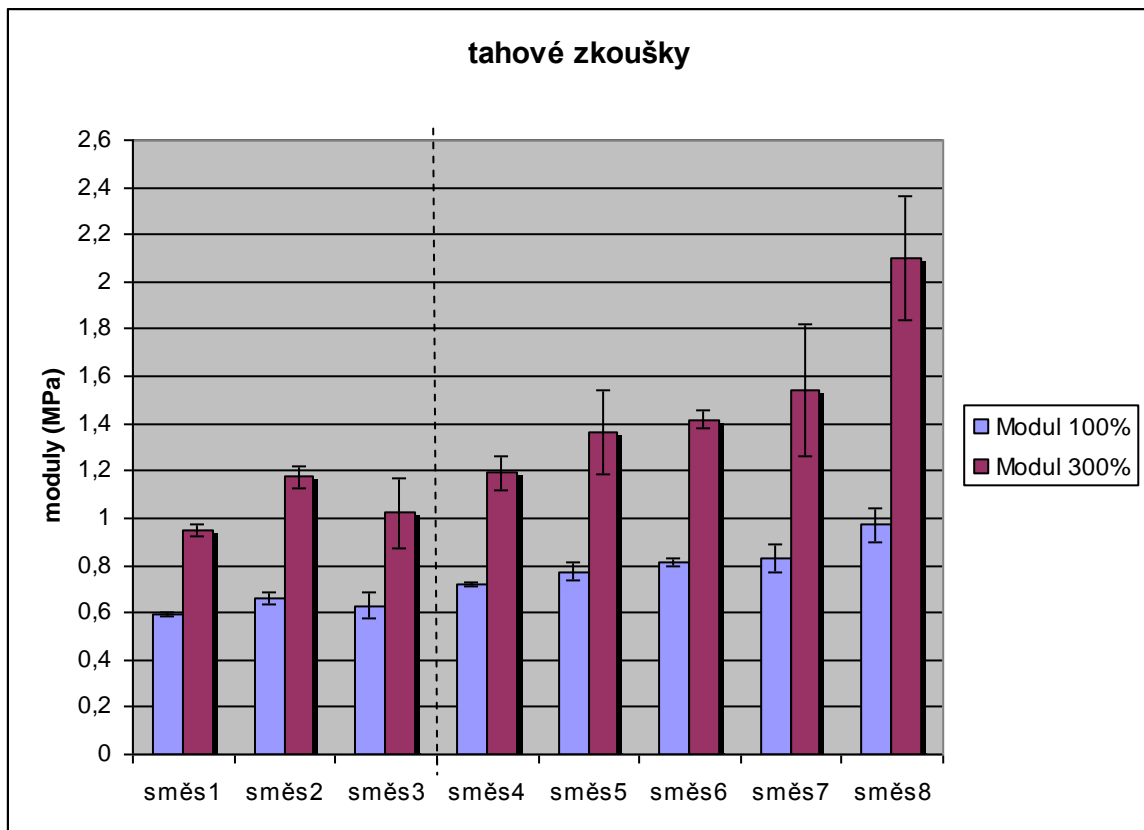
Tabulka 15 výsledky tahových zkoušek

	tahové zkoušky								
	směs1	směs2	směs3	směs4	směs5	směs6	směs7	směs8	
napětí $\sigma$	0,335667	3,315	1,832	1,162	1,892	4,396	4,272	5,915	MPa
odchylka	0,12542	0,932	0,593	0,238	0,513	0,1796	0,837	0,255	MPa
modul 100%	0,593	0,662	0,63	0,718	0,774	0,812	0,831	0,97	MPa
odchylka	0,011	0,023	0,054	0,009	0,039	0,0147	0,058	0,07	MPa
modul 300%	0,951	1,173	1,022	1,19	1,363	1,418	1,539	2,098	MPa
odchylka	0,026	0,045	0,147	0,074	0,176	0,0376	0,281	0,261	MPa



Graf 9 závislost napětí na typu směsi

Pro přetržení musíme působit na vzorek SM6 daleko větší silou než na vzorky SM2 a SM3, které se přetrhnou již při menším napětí. Organojíl pozitivně ovlivňuje tažnost materiálu a velikost protažení.



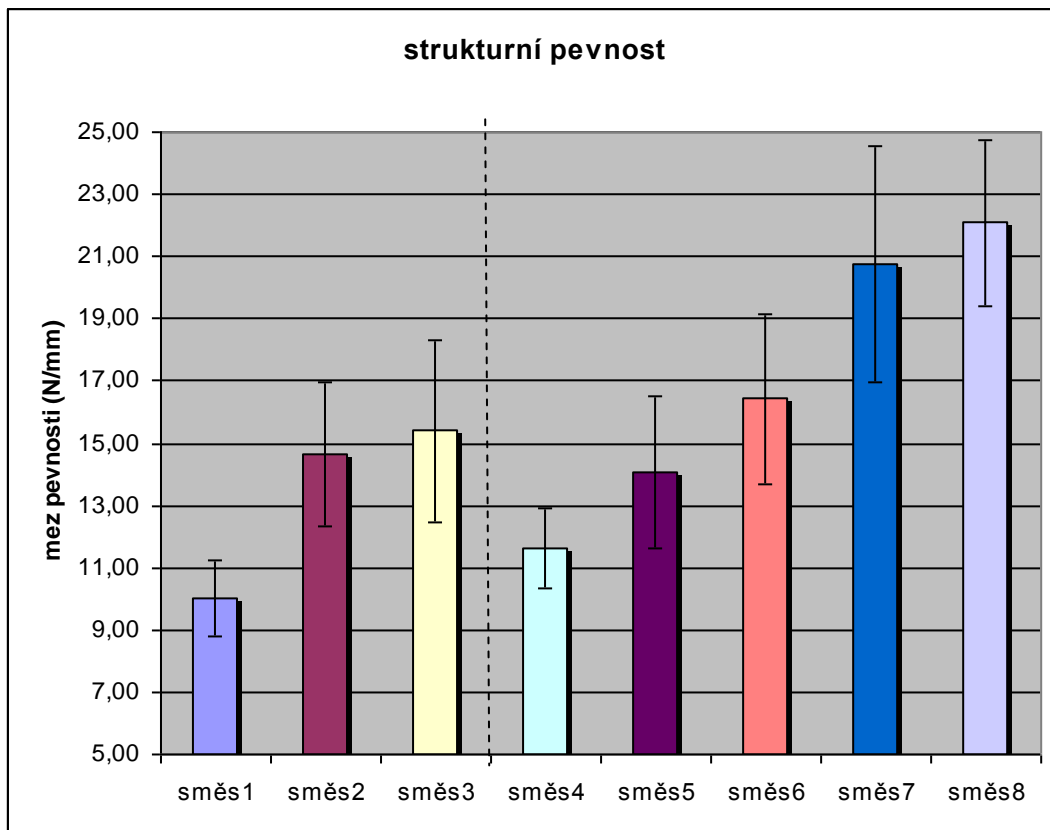
Graf 10 závislost modulů na typu směsi

Modul M300 nám charakterizuje míru ztužení. Jak lze odečíst z grafu č. 10 organojíl má výrazně lepší ztužující účinky, i při menším dávkování jsou směsi tužší, ale zároveň lépe tečou.

#### 7.4.4 Strukturní pevnost

Tabulka 16 výsledky strukturní pevnosti

	strukturní pevnost			mez pevnosti					
	směs1	směs2	směs3	směs4	směs5	směs6	směs7	směs8	
<b>vzorek1</b>	10,21	18,76	18,12	10,39	12,17	13,04	17,62	24,20	N/mm
<b>vzorek2</b>	10,86	11,63	12,28	13,57	13,53	17,49	27,86	22,64	N/mm
<b>vzorek3</b>	11,25	14,34	11,96	10,09	11,91	14,29	17,32	16,99	N/mm
<b>vzorek4</b>	7,71	13,81	19,19	12,43	18,70	20,89	20,25	24,47	N/mm
<b>průměr</b>	<b>10,01</b>	<b>14,64</b>	<b>15,39</b>	<b>11,62</b>	<b>14,08</b>	<b>16,43</b>	<b>20,76</b>	<b>22,08</b>	N/mm
<b>odchylka</b>	1,23	2,32	2,94	1,29	2,45	2,72	3,80	2,70	N/mm



Graf 11 závislost meze pevnosti na typu směsi

Strukturní pevnost je závislá na objemu plniv ve směsích. S rostoucím objemem se zvětšuje. U směsí obsahujících organojíl, je mez pevnosti, při stejném objemu plniva, o málo větší než u směsí s klasickými plnivy, jak je vidět na grafu č. 11 u směsí SM2, SM3 a SM6.



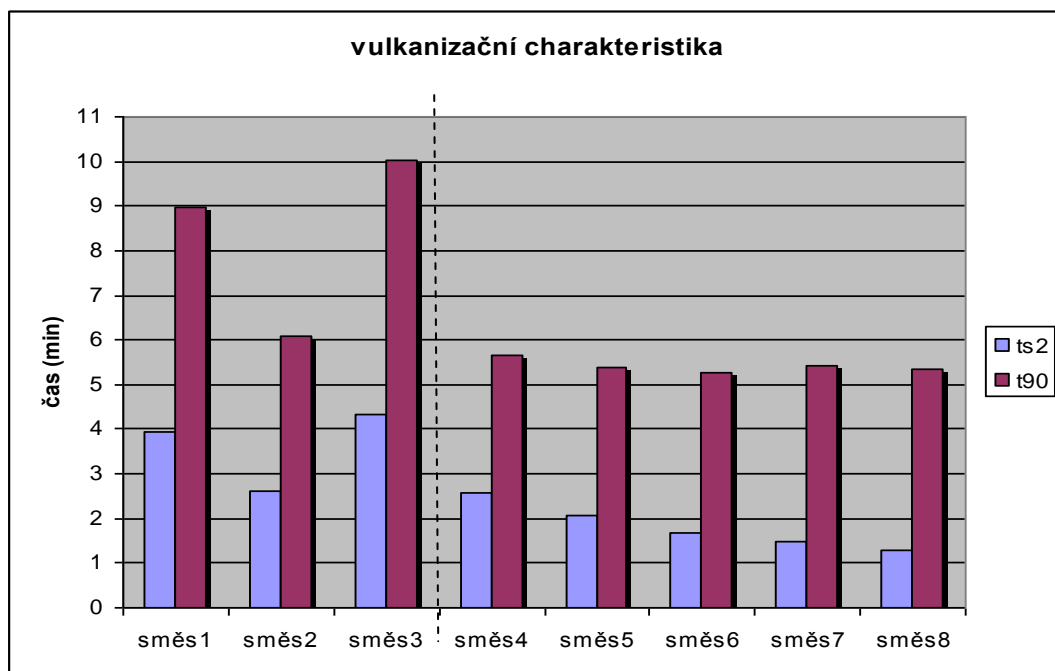
Obr. 29 Testovací vzorek pro strukturní pevnost



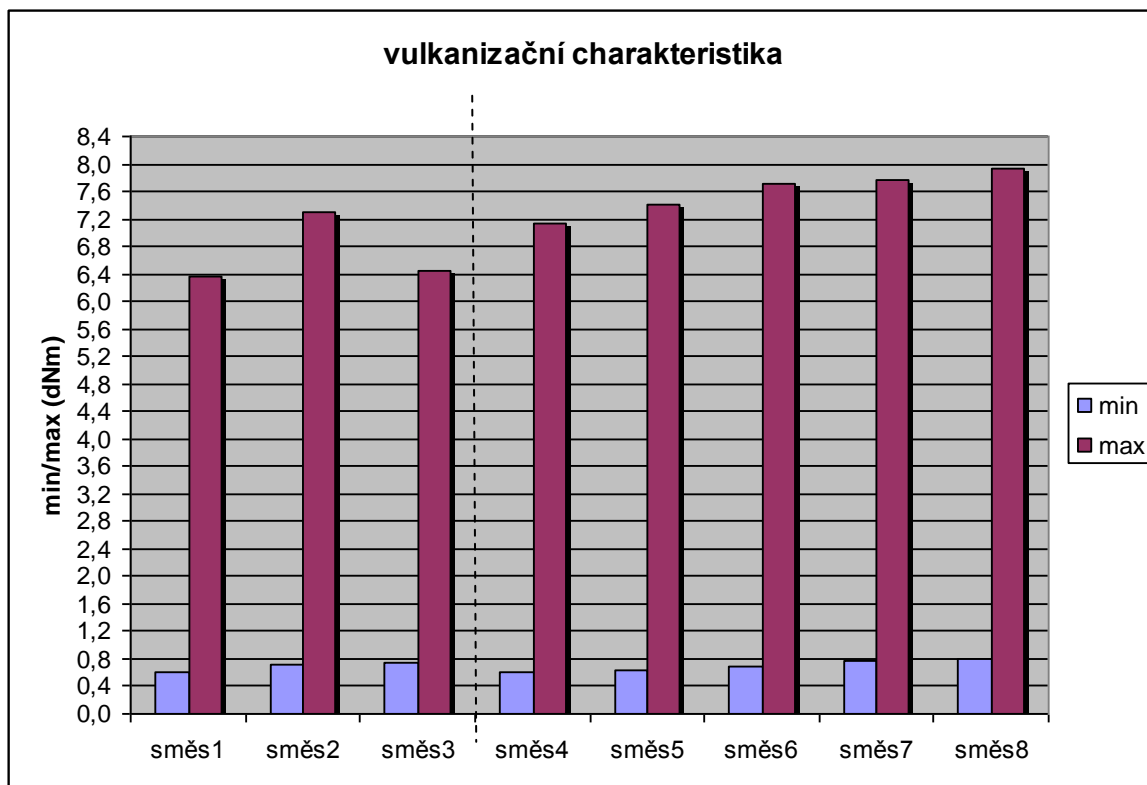
## 7.5 Vulkanizační charakteristiky

Tabulka 17 výsledky vulkanizační charakteristiky

vulkanizační charakteristika									
	směs1	směs2	směs3	směs4	směs5	směs6	směs7	směs8	
ts2	3,95	2,63	4,34	2,57	2,05	1,69	1,49	1,3	min
t90	8,97	6,08	10,01	5,67	5,38	5,28	5,42	5,33	min
min	0,598	0,719	0,748	0,598	0,639	0,700	0,762	0,798	dNm
max	6,364	7,301	6,437	7,131	7,395	7,718	7,775	7,920	dNm



Graf 12 závislost času vulkanizace na typu směsi



Graf 13 závislost

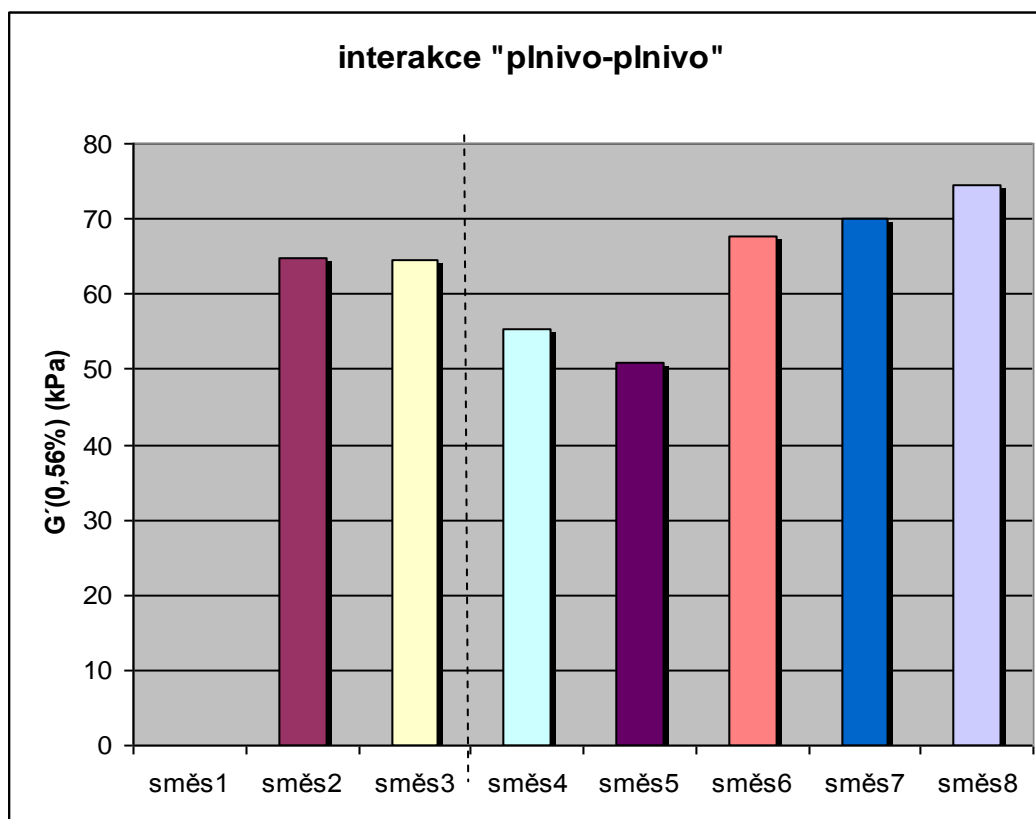
Z grafu č. 12 je vidět, že směsi s organoílem snižují dobu bezpečnosti, a čas který potřebujeme na vulkanizaci. Cloisite 15A se chová jako urychlovač. I proto je vhodný do směsí pro vstřikování, aby se zrychlila doba jednoho vstřikovacího cyklu. Tyto časy však nejsou závislé na množství plniva, ale jen na typu plniva.

## 7.6 Payne effect – disperze plniv

Při testu na payne effect se zjišťuje disperze plniv ve směsi. Při  $G'0,56\%$  se zjišťuje interakce mezi jednotlivými částicemi plniva, a při  $G'20\%$  určujeme interakci mezi plnivem a eleastomerem. Obě tyto interakce jsou důležité při míchání směsí, odporu proti tečení a následně ovlivňují vlastnosti vulkanizátu.

Tabulka 18 disperze plniv

	směs1	směs2	směs3	směs4	směs5	směs6	směs7	směs8	
$G' 0,56\%$	0	64,78	64,65	55,47	50,87	67,72	70,16	74,37	kPa
$G' 20,00\%$	0	72,59	75,69	61,72	62,03	66,26	68,38	70,15	kPa



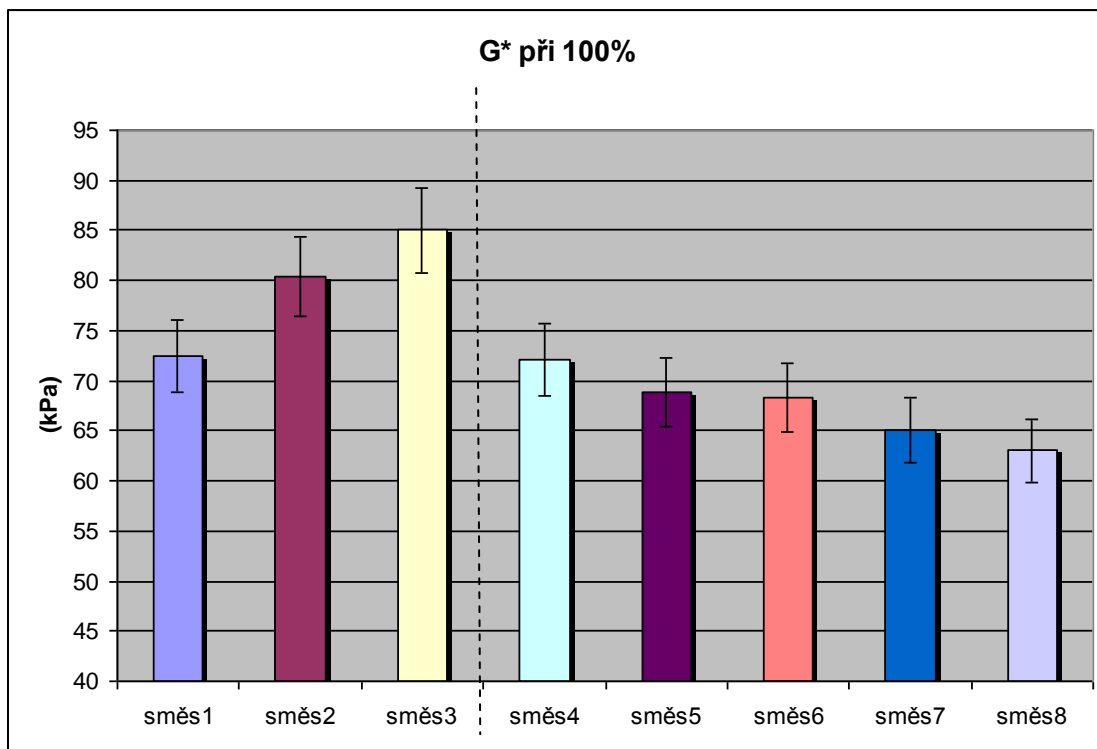
Graf 14 závislost interakce P-P na typu směsi

Disperze plniv je důležitá při navazování vazeb právě mezi plnivou a eleastomery. Na grafu č. 14 je vidět, že čím je větší množství plniva, tím víc stoupá interakce mezi částicemi plniva, a hůř dochází k jejich promíchání s eleastomerem. SM1 má v grafu nulovou hodnotu, protože neobsahuje žádnou příměs. Za povšimnutí stojí také nižší interakce mezi částicemi plniva směsi SM5 oproti SM4. Což znamená, že se SM5 lépe mísí i s vyšším obsahem plniv.

## 7.7 Strain sweep – krouťící napětí

Tabulka 19  $G^*$  při 100%

	směs1	směs2	směs3	směs4	směs5	směs6	směs7	směs8	
$G^*$ při 100%	72,51	80,41	85,06	72,07	68,89	68,26	64,98	63,04	kPa

Graf 15 závislost  $G^*$  při 100% na typu směsi

## 7.8 Diskuse měření

Při měření jsem postupoval systematicky. Nejdříve jsem měřil viskozitu, ze které vyšli najevo pozitivní vlivy organojílu na odpor proti tečení. Směsi SM4 až SM5 mají nižší viskozitu při obou teplotách měření. Po viskozitě následovalo měření zatékavosti, kde jsem předpokládal ověření výsledků z předchozího testu. K tomuto ověření došlo pro jednu teplotu. Zatékavost směsi s organojílem pro tři různé tlaky byla vyšší než zatékavost prvních tří směsí. Potvrdil se tedy pozitivní vliv organojílu při vstřikování. U klasických plniv se při zlepšení tokových vlastností zhoršují vlastnosti mechanické a fyzikální. V dalších testech jsem proto podrobil směsi mechanickým zkouškám například na trhačce. Z těchto výsledků, a po jejich porovnání vyšlo najevo, že organojíl naopak pozitivně ovlivňuje i mechanické vlastnosti směsí jako například, tvrdost, tažnost, pevnost a další.

## ZÁVĚR

Při přípravě jednotlivých směsí bylo dbáno na co nejlepší promíchání a přesné receptury. Každá směs byla podrobena sérii měření.

Z provedených měření vyplynulo, že při použití modifikovaného organojílu Cloisite 15A se podstatně zlepšily fyzikálně mechanické vlastnosti směsí. Pro nás nejdůležitější jsou vlastnosti a chování směsí při vstřikování. Proto jsem zjišťoval jakou viskozitu mají směsi při různých teplotách. Zjistil jsem, že organojíly pozitivně ovlivňují viskozitu, která díky nim klesá. Směsi se tedy lépe vstřikují a mají delší zatékavost do formy. Tento jev je pravděpodobně způsobem charakterem použitých plniv. Plniva mají destičkový charakter, tudíž po sobě kloužou a tím způsobují lepší tokové vlastnosti směsí. Zároveň jsem však zjistil, že i když směsi dobře tečou mají také lepší mechanické a fyzikální vlastnosti.

Jedinou nevýhodou organojílu zůstává příprava a hlavně cena, která je ve srovnání s klasickými plnivy mnohem vyšší.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] FRANTA, I. a kol. Gumárenská technologie I : gumárenské suroviny. SNTL, Praha 1963
- [2] FRANTA, I. a kol. Gumárenská technologie II : zpracování kaučukových směsí. SNTL, Praha 1963
- [3] TOMIS, František. Gumárenská a plastikářská technologie : zpracovatelské procesy. VUT Brno : [s.n.], 1987. 289 s.
- [4] ŠPAČEK, Josef. Technologie gumárenská a plastikářská.. VUT Brno : [s.n.], 1980. 199 s.
- [5] MAŇAS, Miroslav, TOMIS, František. Výrobní stroje a zařízení : gumárenské a plastikářské stroje I. VUT Brno : [s.n.], 1987. 254 s
- [6] MAŇAS, Miroslav, HELŠTÝN, Josef. Výrobní stroje a zařízení : gumárenské a plastikářské stroje II. VUT Brno : [s.n.], 1990. 199 s.
- [7] Mahovský a kol., Příručka pro gumárenskou praxi, SNTL, Praha, 1974
- [8] WILCZYNSKI, Ondřej. Nanokompozity na bázi stereoregulárních elastomerů. [s.l.], 2003. 66 s. FT UTB. Diplomová práce.
- [9] WILCZYNSKI, Ondřej. Nanokompozity na bázi stereoregulárních elastomerů. [s.l.], 2006. 152 s. Dizertační práce.
- [10] MUŠINSKÝ, Martin. Nanokompozity na bázi roztokového SBR . [s.l.], 2006. 118 s. Dizertační práce.
- [11] MĚŘÍNSKÁ, Dagmar. Polymer nanocomposites based on organophilized clays . [s.l.], 2002. 150 s. Dizertační práce.
- [12] PALACKÝ, František. Vstřikování kaučukových směsí. [s.l.], 2007. 20 s. Seminární práce.
- [13] MALÁČ, Jiří. Gumárenská technologie. [s.l.], 2005. 120 s. Oborová práce.
- [14] KORNMAN X.: Synthesis and Characterisation of Thermoset-Clay Nanocomposites. Internet site of Lulea University Sweden, Division of Polymer Engineering, 2000

- [15] KALEDOVÁ A.: Polymer/Clay nanocomposites, Doctoral Thesis (2005)
- [16] KOVÁŘOVÁ L.: The study of components interaction in an polymer environment, Doctoral Thesis Summary
- [17] RPA2000 [online]. [2005] [cit. 2008-05-01]. Dostupný z WWW: <<http://www.alpha-technologies.com/instruments/rpa.htm?rheo>>.
- [18] Tensile testing T2020 [online]. [2005] [cit. 2008-05-01]. Dostupný z WWW: <<http://www.alpha-technologies.com/instruments/t2020.htm>>.
- [19] REP : injection machine [online]. 2004 , 2006 [cit. 2008-05-01]. Dostupný z WWW: <<http://www.rep.tm.fr/uk/index.htm>>.
- [20] Wikipedia [online]. 2001 [cit. 2008-05-01]. Dostupný z WWW: <[http://cs.wikipedia.org/wiki/Hlavní\\_strana](http://cs.wikipedia.org/wiki/Hlavní_strana)>.

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

ASTM	American Society for Testing and Materials ( Americké sdružení pro testování a materiál)
DSK	Díly na sto dílů kaučuku.
SBR	Syntetický kaučuk.
NBR	Přírodní kaučuk.
CBS	N-cyklohexyl-2-benzothiazosulfenamid
DPG	N,N'-difenylguanidin
RPA	The Rubber Process Analyzer
SM1	směs 1
SM2	směs 2
SM3	směs 3
SM4	směs 4
SM5	směs 5
SM6	směs 6
SM7	směs 7
SM8	směs 8



**SEZNAM OBRÁZKŮ**

Obr. 1 Chemický vzorec přípravy S-SBR [9].	11
Obr. 2 N,N'-difenyguanidin (DPG) [11]	19
Obr. 3 N-cyklohexyl-2-benzothiazosulfenamid (CBS) [11]	19
Obr. 4 Příprava směsi na dvouválcí: 1 - válec, 2 - návalek, 3 - pásání	21
Obr. 5 Ideální montmorillonit [10]	24
Obr. 6 Morfologie montmorillonitu [10]	25
Obr. 7 Typy rozvrstvení nanokompozitu [10]	26
Obr. 8 Míchání nanokompozitu [9]	27
Obr. 9 Průběh teploty a tlaku v průběhu vstřikování	29
Obr. 10 Závislost plasticity na době při různých teplotách vulkanizace	30
Obr. 11 Časový průběh vstřikovacího cyklu kaučukových směsí.	32
Obr. 12 Tryska a zakončení šneku u vstřikovacích strojů pro kaučukové směsi	34
Obr. 13 RPA 2000	35
Obr. 14 tensometr T2000	36
Obr. 16 laboratorní váhy	37
Obr. 18 Čistá směs kaučuku	41
Obr. 19 Směs se sazemi	41
Obr. 20 Směs se silikou	42
Obr. 21 Směs s Cloisitem15A2DSK	42
Obr. 22 Směs s Cloisitem15A4DSK	43
Obr. 23 Směs s Cloisitem15A6DSK	43
Obr. 24 Směs s Cloisitem15A8DSK	43
Obr. 25 Směs s Cloisitem15A10DSK	44
Obr. 26 Otevřená spirálová forma se vstříknutým vzorkem	48
Obr. 27 Natažený spirálový vzorek	50
Obr. 28 Měření délky spirály	50
Obr. 29 Testovací vzorek pro strukturní pevnost	56

**SEZNAM TABULEK**

Tabulka 1 Receptura SM1 .....	41
Tabulka 2 Receptura SM2 .....	41
Tabulka 3 Receptura SM3 .....	42
Tabulka 4 Receptura SM4 .....	42
Tabulka 5 Receptura SM5 .....	43
Tabulka 6 Receptura SM6 .....	43
Tabulka 7 Receptura SM7 .....	43
Tabulka 8 Receptura SM8 .....	44
Tabulka 9 hustota směsí.....	45
Tabulka 18 viskozita směsí při teplotě 80°C .....	46
Tabulka 19 viskozita směsí při teplotě 100°C .....	47
Tabulka 10 naměřené hodnoty při vstřikování .....	48
Tabulka 11 Tvrdost ShoreA.....	52
Tabulka 12 naměřené hodnoty odrazové pružnosti .....	53
Tabulka 13 výsledky tahových zkoušek.....	54
Tabulka 14 výsledky strukturní pevnosti .....	55
Tabulka 15 výsledky vulkanizační charakteristiky .....	57
Tabulka 16 disperze plniv .....	58
Tabulka 17 G* při 100%.....	59

**SEZNAM GRAFŮ**

Graf 1 hustoty jednotlivých typů směsí .....	45
Graf 2 závislost viskozity při 80°C na typu směsi .....	46
Graf 3 závislost viskozity při 100°C na typu směsi .....	47
Graf 4 Vyhodnocení zatékavosti při tlaku 150 kPa .....	49
Graf 5 Vyhodnocení zatékavosti při tlaku 200 kPa .....	50
Graf 6 Vyhodnocení zatékavosti při tlaku 250 kPa .....	51
Graf 7 závislost tvrdosti ShoreA na typu směsi .....	52
Graf 8 závislost odrazové pružnosti na typu směsi .....	53
Graf 9 závislost napětí na typu směsi .....	54
Graf 10 závislost modulů na typu směsi .....	55
Graf 11 závislost meze pevnosti na typu směsi .....	56
Graf 12 závislost času vulkanizace na typu směsi .....	57
Graf 13 závislost .....	58
Graf 14 závislost interakce P-P na typu směsi .....	59
Graf 15 závislost $G^*$ při 100% na typu směsi .....	60

## SEZNAM PŘÍLOH

- P1: Protokoly o zkoušce: Stanovení dynamické viskozity při 80°C
- P2: Protokoly o zkoušce: Stanovení dynamické viskozity při 100°C
- P3: Protokoly o zkoušce: Tahové zkoušky
- P4: Protokoly o zkoušce: Stanovení pevnosti
- P5: Protokoly o zkoušce: Stanovení vulkanizačních charakteristik
- P6: Protokoly o zkoušce: Stanovení dispergace plniv
- P7: Protokoly o zkoušce: Stanovení krouťících napětí