

Struktura a vlastnosti gumárenské síry

Michaela Matošková

Bakalářská práce
2011



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2010/2011

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Michaela MATOŠKOVÁ**
Osobní číslo: **T07493**
Studijní program: **B 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Chemie a technologie materiálů**

Téma práce: **Struktura a vlastnosti gumárenské síry**

Zásady pro vypracování:

Cílem bakalářské práce bude ověřit jak se struktura a vlastnosti síry používané v gumárenských směsích promítá do zpracovatelských a finálních vlastností vulkanizátů. Na dané téma bude zpracována literární rešerše. Experiment bude sestávat ze strukturní a termální analýzy komerčně dostupných vzorků gumárenské síry, jejichž zpracovatelnost a účinnost ve směsích byla ověřena v průmyslové praxi.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

Crompton, Roy Determination of Additives in Polymers and Rubbers. Smithers Rapra Technology.

Ciesielski, Andrew (1999). An Introduction to Rubber Technology. Smithers Rapra Technology.

Chandrasekaran, V. C. Essential Rubber Formulary – Formulas for Practitioners. William Andrew Publishing/Plastics Design Library.

Ciullo, P.A.; Hewitt, N. (1999). Rubber Formulary. William Andrew Publishing/Plastics Design Library.

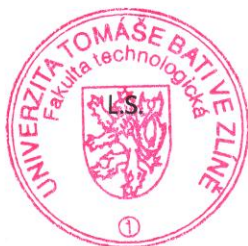
Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.**
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce: **11. února 2011**

Termín odevzdání bakalářské práce: **30. května 2011**

Ve Zlíně dne 11. února 2011

doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: *Matosková Michaela*


Obor: *CHTM/IP*

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 obhajoby¹⁾;
- 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. 3²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ 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 § 60³⁾ 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, považují 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 *25. 5. 2011*


.....

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 nevydělečně 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 nahlížení 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.

²⁾ 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 vzdělávacího zařízení (školní dílo).

³⁾ 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 výdělku 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 výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Cílem práce je zjistit, který z testovaných vzorků síry má lepší vlastnosti pro použití v gumárenském průmyslu (lepší vulkanizační schopnosti, rozpustnost atd.). V teoretické části se zabývám vulkanizací obecně a gumárenským přísadám, dále vlastnostmi síry a její strukturou. Experimentální část je tvořena z řady testů a měření, které ukazují rozdíly mezi jednotlivými vzorky síry. Práce obsahuje vypovídající grafy a výpočty. Výsledky prokázaly patrné rozdíly mezi zdánlivě stejnou látkou. Tyto rozdíly výrazně ovlivňuje kvalitu gumárenské pryže a výrobků z ní vyráběných. Především její zpracovatelnost.

Klíčová slova: síra, saze, vulkanizace, gumárenská směs, krystalická mřížka, pryž,
vulkanizační činidlo

ABSTRACT

The aim is to find out which of the tested samples of sulfur has better properties for use in the rubber industry (better curing ability, solubility, etc.). The theoretical part deals with general and rubber vulcanization ingredients, as well as the characteristics of sulfur and its structure. The experimental part consists of a series of tests and measurements, which show the differences between samples of sulfur. The work includes informative charts and calculations. Results showed marked differences between apparently equally cloth. These differences significantly affect the quality of rubber and rubber products manufactured from it. First of its workability.

Keywords: sulfur, soot, rubber, rubber compounds, crystalline lattice, rubber,
curing agent

Poděkování

Úvodem své práce bych chtěla poděkovat za odborné vedení doc. Ing. Romanu Čermákovi Ph.D., který mi umožnil část bakalářské práce vypracovat ve firmě Continental. A tímto také děkuji za spolupráci celému týmu Continental v Hannoveru a především panu

Prof. Dr. Jorge Lacayo-Pineda. Dále bych chtěla poděkovat panu Petru Konečnému za cenné rady, podporu a čas, který mi věnoval.

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

Moto:

„Pozdě, ale přece.“

„ Better, late then never“

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 GUMÁRENSKÉ VÝROBKY	12
1.1 PŘÍRODNÍ KAUČUK (NR)	12
1.1.1 Získávání kaučuku.....	14
1.1.2 Vlastnosti kaučuku	15
1.2 PŘEMĚNA KAUČUKU NA PRYŽ.....	16
1.3 GUMÁRENSKÁ SMĚS	17
1.3.1 Standardní kaučuk	17
1.3.2 Ztužovadla a plniva	17
1.3.3 Aktivátory vulkanizace.....	23
1.3.4 Urychlovače sírné vulkanizace.....	27
2 VULKANIZACE	31
2.1 ZMĚNY VLASTNOSTÍ KAUČUKOVÉ SMĚSI PŘI VULKANIZACI	35
2.2 VULKANIZACE BEZ SÍRY	37
2.2.1 Vulkanizace organickými peroxidy.....	38
2.2.2 Vulkanizace kovovými oxidy.....	40
2.2.3 Vulkanizace reaktivními pryskyřicemi.....	40
2.3 VULKANIZACE SÍROU.....	41
2.4 SÍRA	42
2.4.1 Pevná síra	43
2.4.2 Kapalná síra.....	44
2.4.3 Vlastnosti.....	44
2.4.4 Výskyt	45
2.4.5 Použití	46
2.4.6 Síra jako gumárenská chemikálie.....	46
II PRAKTICKÁ ČÁST	50
3 PŘÍPRAVA SMĚSÍ	51
3.1 OPTIMÁLNÍ DOBA VULKANIZACE	56
3.2 LISOVÁNÍ DESTIČEK.....	59
3.3 DIFERENCIÁLNÍ SNÍMACÍ KALORIMETRIE	60
3.4 TAHOVÉ ZKOUŠKY.....	62
3.5 ŠIROKOUHLÝ RENTGENOVÝ ROZPTYL.....	65
3.6 ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE.....	66
4 VYHODNOVENÍ EXPERIMENTŮ	69
4.1 OPTIMÁLNÍ DOBA VULKANIZACE	69
4.1.1 Diskuze výsledků	73

4.2	DIFERENCIÁLNÍ SNÍMACÍ KALORIMETRIE	75
4.2.1	Diskuze výsledků	79
4.3	TAHOVÉ ZKOUŠKY.....	80
4.3.1	Diskuze výsledků	83
4.4	ŠIROKOUHLÍ RENTGENOVÝ ROZPTYL	85
4.4.1	Diskuze výsledků	88
4.5	ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE.....	89
4.5.1	Zvětšení vzorků síry	89
4.5.2	Zvětšení povrchu z vulkanizovaných vzorků.....	96
4.5.3	Zvětšení řezu z vulkanizovaných vzorků	106
ZÁVĚR		116
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....		118
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK		120
SEZNAM OBRÁZKŮ		122
SEZNAM TABULEK.....		124
SEZNAM GRAFŮ		125

ÚVOD

Objevení kaučuku a později vyvinutí syntetické pryže, odstartovalo veliký rozvoj gumárenského průmyslu. V tomto odvětví je více než jinde nutný nepřetržitý vývoj směsí.

Nejmarkantnější uplatnění našel kaučuk samozřejmě v automobilovém průmyslu. S rozvojem dopravy musí držet krok i vývoj pneumatik.

Kvalita kaučukové směsi a následné kvality pneumatiky závisí na mnoha parametrech. Můžeme se zaměřit na druh a kvalitu kaučuku, druh plniva a další stabilizátory a přísady.

V této práci jsem se zabývala vlivem a problematikou sirného systému na kaučukovou směs. A především rozdílným chováním a vlastnostmi několika různých sirných vzorků.

Výsledkem této zprávy je zjištění nejvýhodnějšího sirného vulkanizačního činidla pro výrobu gumárenských výrobků.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 GUMÁRENSKÉ VÝROBKY

Výrobky z gumy dělíme na dvě velké skupiny. A to výrobky z přírodního kaučuku a výrobky z kaučuku syntetického. Syntetický kaučuk je mnohem dostupnější a finančně výhodnější. Přírodní kaučuk má však některé specifické vlastnosti, které vyplývají z jeho vzniku a nelze je dost dobře napodobit.

Všeobecně využití pryže je v dnešní době velmi široké. Používá se na nejrůznější těsnění, polotovary, strojírenské díly, hračky, spotřební zboží, apod. Nejmarkantnější spotřebitel pryže je jednoznačně automobilový průmysl.

1.1 Přírodní kaučuk (NR)

Přírodní kaučuk se získává čepováním z kaučukodárných stromů, jichž se vyskytuje asi 500 druhů, při čemž nejznámější je druh *Hevea Brasiliensis*, který je dnes pěstován na odborně vedených plantážích. Ačkoliv první zmínky o přírodním kaučuku se objevují již v 15. století v souvislosti s cestami Kryštofa Kolumba a pak v polovině 18. století s cestami expedice Francouzské akademie na obuv, jeho praktické využití a rozšíření umožnil teprve objev vulkanizace kaučuku.

Kaučukové mléko, zvané latex, se získává tak, že kůra vespělých stromů je nařezána ve tvaru písmene V nebo U a vytékající mléčná kapalina se zachycuje do nádobek a denně sbírá.

Vlastnosti latexu

Přírodní latex je bílá kapalina mající vzhled a konzistenci mléka až husté smetany. Je to koloidní systém, suspenze kaučukových částic ve vodném prostředí — tzv. séru. V séru jsou

rozpuštěny nebo suspendovány různé nekaučukové látky jako proteiny, cukry, alkoholy, mastné kyseliny a malé množství minerálních látek.

Latex jako koloidní systém vykazuje Brownův pohyb, nejmenší částice jsou nejaktivnější. Účinkem zředěných solí se pohyb zpomaluje, až úplně ustává, aniž dojde ke koagulaci, stejný účinek má glycerol, želatina apod. Tyto látky se absorbují na povrchu, částice se zvětšují a pohyb ustává. Toho se využívá při koncentrování latexu rozvrstvováním po přidavku některých rostlinných koloidů (1).

Stabilizace latexu

Obsah jednotlivých složek v latexu není konstantní — závisí na stáří stromu, na způsobu čepování, počasí, ročním období.

Přírodní latex během několika hodin stání samovolně koaguluje. Aby se mohl v tekutém stavu delší dobu uchovávat, koncentrovat, dopravovat a dále zpracovávat, musí se stabilizovat. Nejčastějším způsobem je přidavek amoniaku. Amoniak zvyšuje pH latexu, působí antisepticky tím, že zabraňuje činnosti bakterií a enzymů, a konečně sráží nestabilizující ion Mg^{2+} . Jeho výhodou je, že je těkavý a že jeho obsah lze podle potřeby snížit větráním, také jej lze vázat přidavkem formaldehydu.

Čerstvý latex lze stabilizovat i jinými přísadami. Hydroxid sodný, který je levnější než amoniak, dodává sice latexu dobrou stabilitu, ale má některé nepříjemné průvodní jevy: způsobuje částečnou hydrolýzu proteinů, latex má sklon k tvorbě agregátů a alkalita, která zůstává i ve vysušeném filmu, ovlivňuje průběh vulkanizace, film má větší adsorpci vody a má sklon k lepkavosti.

Velmi účinným stabilizačním činidlem je pentachlorfenolát sodný. Přes svou velkou stabilizační účinnost se nejčastěji kombinuje s malým množstvím amoniaku. Tato kombinace je

levnější než stabilizace samotným amoniakem. Protože se účinně potlačí bakteriální činnost, má latex malý obsah těkavých mastných kyselin a velkou mechanickou stabilitu.

1.1.1 Získávání kaučuku

Tuhý kaučuk se získává z latexu vysrážením, vymrazováním nebo i mechanicky. Na plantážích se kaučuk vyrábí téměř výhradně srážením kyselinou mravenčí nebo kyselinou octovou. Získané bloky se pak propírají vodou a dále zpracovávají na světlou krepu (Pale Crepes) nebo na uzený kaučuk (Smoked Sheets).

Světlá krepa

Při přípravě krepy se sražené bloky perou na několika dvouválcích. Válce jsou pravidelně rýhované a otáčejí se nestejnou rychlostí. Přejedem mezi dvouválci se koagulát trhá, při čemž se vodní sprchou odplavují eventuální nečistoty a vypírají zbytky kyselin a sér. Z posledního dvouválce, jehož válce jsou hladké, vychází kaučuk v podobě tenkého pásu s krepovým povrchem. Pásky se suší 10 až 12 dní při teplotě 30 až 40 °C, nebo několik dní ve vakuových sušárnách.

Uzený kaučuk

Při zpracovávání sražených bloků na uzený kaučuk se bloky protahují také přes dvouválce za stálého propírání sprchou, ale válce jsou hladké, otáčejí se stejnou rychlostí a materiál je jimi jen ždímán a zeslabován. Z posledního dvouválce vycházejí pásy o tloušťce 3,2 mm. Dodržení této tloušťky je důležité pro pravidelný průběh sušení a dosažení stejnoměrného prouzení. Nakonec se listy protáhnou desénovanými válci, které na něm vytvoří charakteristické mřížky. Toto desénování zlepšuje vzhled, usnadňuje sušení a uzení a zabraňuje do jisté míry slepování listů v balících. Listy se v tomto stavu nechají oschnout a rozvěsí se do komor k vyuzení. Udí se 4 až 6 dní při 40 až 50 °C kouřem získaným spalováním dřeva

džunglových stromů, kokosových skořápek apod. Kouř rozvěšené listy suší a zároveň konzervuje, takže kaučuk nepodléhá plísni. Uzení v komorách bývá dnes nahrazováno uzením v tunelových sušárnách (1, 2).

1.1.2 Vlastnosti kaučuku

Kaučuky jsou hmoty značné relativní molekulové hmotnosti. Jejich střední relativní molekulová hmotnost však není konstantní, nýbrž mění se podle toho, jak bylo s kaučukem před zpracováním zacházeno.

Kaučuky se podle povahy monomerů rozpouštějí v některých kapalinách, při čemž vodítkem je polarita kaučuků i rozpouštědel. Přírodní kaučuk se rozpouští v nepolárních kapalinách, například v benzínu.

Teplota skelného přechodu se významně nemění ani přidávkem plniv ani vulkanizací. Podstatně vyšší T_g má ovšem tvrdá pryž. Interval zesklnění lze posouvat k nižším teplotám přidávkem změkčovadel.

Zahříváním na vyšší teplotu kaučuk měkne, stává se lepkavým a při teplotách nad 200 °C dochází k degradaci a konečně k suché destilaci. Některé kaučuky delším zahříváním na vyšší teplotu sítují a tvrdnou. Zvýšená teplota způsobuje tedy ve struktuře hluboké změny, které jsou nevratné.

Technicky nejvýznamnější vlastností kaučuků je schopnost vulkanizace, tj. vytváření pevných chemických vazeb mezi molekulami, čímž se omezuje jejich vzájemný pohyb a vytváří se trojrozměrná síť (1, 2, 7).

1.2 Přeměna kaučuku na pryž

Pryž

Pryž, která vzniká vulkanizací kaučukové směsi vlivem různých vulkanizačních systémů, rozdělujeme do tří hlavních skupin:

- měkká pryž,
- polotvrdá pryž,
- tvrdá pryž.

Měkká pryž obsahuje až 5 hmotnostních dílů vázané síry na 100 hmotnostních dílů kaučuku. V běžných recepturách se obsah síry pohybuje kolem 2 hmotnostních dílů. Je velmi rozšířená ve všech oborech gumárenského průmyslu - při výrobě plátů pneumatik, neboť má vynikající fyzikální vlastnosti.

Polotvrdá pryž obsahuje 12 až 25 hmotnostních dílů vázané síry na 100 hmotnostních dílů kaučuku. Někdy se označuje jako „semiebonit“. Polotvrdá pryž se od měkké liší svým kožovitým charakterem a podstatně horšími vlastnostmi. Má proto jen omezené použití.

Tvrdá pryž obsahuje až 47 hmotnostních dílů vázané síry na 100 hmotnostních dílů kaučuku. Neplněná tvrdá pryž s vulkanizačním koeficientem 47 se nazývá ebonit. Tvrdou pryží se ve speciálním odvětví gumárenského průmyslu obkládají kovové díly, aby se zlepšila odolnost kovů proti agresivnímu prostředí (5).

1.3 Gumárenská směs

Základem gumárenské směsi je přírodní nebo syntetický kaučuk. Další nezbytnou složkou jsou ztužovadla a plniva, nejčastěji saze. V menším množství se pak dodávají aktivátory vulkanizace např. ZnO, které zlepšují vulkanizační proces. Dále, také nezbytné urychlovače vulkanizace, bez kterých by vulkanizace probíhala velmi pomalu. Velmi podstatnou složkou jsou vulkanizační činidla, především síra způsobující žádané zesíťování.

1.3.1 Standardní kaučuk

Jsou určeny především pro výrobu pneumatik, mají vyvážený souhrn vlastností, a to jak mechanických, tak zpracovatelských. Vyrábějí se ve velkém množství, jsou levné. Patří sem přírodní kaučuk, syntetický přírodní kaučuk 1-4cis-izoprenový kaučuk, butadienstyrenový kaučuk, 1-4-cis-butadienový kaučuk, etylén-propylenový kaučuk a zlepšený typ butylkaučuku - brombutylkaučuk (4).

1.3.2 Ztužovadla a plniva

Jako ztužovadla označujeme přísady, které zvyšují houževnatost a odolnost směsi proti opotřebení, její pevnost a odpor proti natržení, a nezhoršují při tom podstatně tažnost a elasticitu. Obecně možno konstatovat, že přísady mají tím větší ztužovací účinek, čím jsou jejich částice jemnější. Z toho vyplývá, že i látky chemicky totožné mohou mít naprosto rozdílné ztužovací účinky (např. aktivní a málo aktivní saze). U většiny gumárenských směsí tvoří cca 30 hmotnostních % plniva.

Plniva jsou přísady, které především snižují cenu směsi, ale zmenšují také její tvrdost a tuhost. Mezi ztužovadla a plniva lze jen obtížně vést přesnou hranici. Absolutně nereaktivní plniva neexistují. Vlastnosti pryže se plněním vždy mění, a to zda k horšímu nebo k lepšímu rozhoduje hledisko, podle kterého je posuzujeme.

Plniva jsou částicové materiály přidávané do gumárenských směsí z důvodu:

- úpravy zpracovatelských vlastností směsí, hlavně snížení elasticity,
- snížení ceny,
- úpravy fyzikálních vlastností vulkanizátů jako je tvrdost, pevnost, tažnost, propustnost pro plyny a páry aj.
- modul elasticity vulkanizátů se plnivem obvykle zvýší proti neplněným vulkanizátům cca desetkrát.

Podle účinku na vlastnosti kaučukové směsi se plniva dělí nejčastěji na:

- Ztužující plniva, která obvykle zvyšují pevnost v tahu, strukturní pevnost a pevnost proti oděru (jemné saze, sražená silika - velikost částic cca 0,01 μm až 0,1 μm).
- Poloztužující plniva, která obvykle zvyšují pevnost v tahu, strukturní pevnost, ale ne odolnost proti oděru (hrubé saze, tvrdý kaolín – velikost částic cca 0,1 μm až 1 μm).
- Neztužující plniva, která vlastnosti vulkanizátů nezlepšují (měkký kaolín, mastek – 1 μm až 10 μm).

Částice nad 10 μm by v kaučukové směsi být neměly, protože velké částice působí ve vulkanizátu jako koncentrátoři napětí a fungují jako místa iniciace vzniku trhlin. Kritický je z tohoto hlediska podíl částic větších než 10 μm .

Rozsah ztužení závisí nejen na velikosti částic, ale i na jeho struktuře a na aktivitě jeho povrchu. Všechny tyto charakteristiky ovlivňují interakci mezi kaučukem a povrchem plniva. Interakce kaučuk/plnivo je závislá i na chemickém složení kaučukových segmentů a na struktuře molekul kaučuku.

Přítomnost ztužujících plniv ve vulkanizátech vede vždy ke vzniku vícefázových systémů se složitou morfologií. U nesnášenlivých směsí kaučuků dochází navíc i k selektivnímu rozdělení plniv do jednotlivých kaučukových fází.

Vlastnosti plněných vulkanizátů závisí také na stupni zamíchání směsi (tj. na dispergaci a distribuci částic plniva). Silnější interakce mezi plnivem a kaučukem usnadňuje dispergaci (tj. rozpad) částic plniva při míchání kaučukové směsi a tím i zvětšení plochy fázového rozhraní mezi kaučukem a plnivem (a větší rozsah změn vlastností vulkanizátu) (13).

Saze

V gumárenském průmyslu jsou jako nejpoužívanější surovina, hned po kaučuku a textilu právě saze. Saze jsou, vzhledem k používání syntetického kaučuku, jednou z nejdůležitějších surovin. Roční světová výrobní kapacita sazí je cca 7, 5 mil. tun.

Vulkanizát ze samotného kaučuku je velmi měkký, poměrně malým zatížením už dochází k velkému stlačení nebo protažení, takže běhouny se vyráběly nízké. Značnou deformací pod zatížením se pryž hodně zahřívala. Proto byla snaha kaučuk naplnit různými plnivy, z nichž se saze projevíly neočekávaně značným zlepšením některých vlastností např. odolnosti proti opotřebení (u pneumatik tak důležité), běhoun neprodělával tak velké deformace při zatížení, mohla být vyráběna silnější a nevyvíjel tolik tepla. Pryž měla lepší dynamické vlastnosti. Černá barva sazí pohlcuje světelné záření, takže saze působí současně i jako účinný UV absorber a chrání gumárenské výrobky proti degradaci slunečním zářením.

Saze se podle výrobních technologií dělí do těchto skupin:

- kanálové saze,
- retortové saze olejové a plynové,
- termické saze,
- lampové a forsunkové saze,
- acetylenové saze.

Kanálové saze

První zpráva o přidání sazí do kaučukových směsí se datuje z roku 1912, kdy jich použil J. Faw a G. Oenslager ke ztužení běhounů u pneumatik. První saze pro gumárenský průmysl se vyráběly v USA kanálovým způsobem (výroba patentována v roce 1892). Byly zakládány sazovny na odlehlých petrolejových polích, kde se unikající zemní plyn nedal jinak využít. Tyto saze byly charakterizovány malými částicemi, velkým povrchem a velkou krycí mohutností. Velmi dobře se uplatnily ve všech druzích přírodního kaučuku.

Retortové saze

Zavedením syntetického kaučuku, který nedosahoval kvality přírodního, protože měl poloviční pevnost, malou strukturní pevnost a rychle se opotřebovával, stouply požadavky na kvalitu sazí. Byla to otázka hlavně zpracovatelská, která si vynutila výrobu tzv. retortových sazí, které se lépe do syntetického kaučuku zamíchávaly a měly především vliv na menší zahřívání. Retortové saze jsou vyráběné kontinuální částečnou oxidací (nejčastěji ze směsi zemního plynu, odpadních olejů a dehtů) zaujímají v současné době více než 95 % celkového objemu výroby a spotřeby gumárenských sazí.

Při výrobě retortových sazí je surovina přehřátá na potřebnou teplotu a nastříknuta do plamene. Obsah kyslíku je natolik nízký, že dochází převážně jen k oxidaci vodíku v molekulách a uhlík zůstává ve formě sazí. Termický rozklad probíhá při 1200 °C až 1800 °C (s rostoucí teplotou klesá velikost primárních částic sazí). Z reakční směsi ochlazené nástřikem vody na 260 °C až 280 °C se oddělí saze od plynných látek. Získají se nekompaktní saze, takzvané fluffy.

Peletizace (granulace) sazí se provádí dvojím způsobem:

- Častější je peletizace tlakem za mokra. Přidává se voda a další přísady. Saze se pak vysuší, velikost pelet je 2 mm až 3 mm.
- Peletizace za sucha probíhá bez tlaku pomocí „efektu sněhové koule“.

Peletizace usnadňuje manipulaci se sazemí. Příliš tvrdé pelety mohou ztížit dispergaci sazí při jejich vmíchávání do kaučuku a zvýšit tak energii potřebnou pro zamíchání kaučukové směsi.

Vlastnosti retortových sazí:

- měrný povrch – 15 až 450 m²/g,
- absorpce DBP – 40 až 180 cm³/100g,
- těžké podíly – 0,5 až 6 %,
- toluenový extrakt – max. 0,5.

Termické saze

Další druh-termické saze, charakterizují velké částice dávající výrobkům vysokou elasticitu a dobré dynamické vlastnosti. Měrný povrch termických sazí je obvykle malý (cca 6 m²/g) a jsou proto málo aktivní. Používají se v případech, kdy je nutný vysoký stupeň plnění a nehrají při tom žádnou roli ani dynamické vlastnosti, ani odolnost proti oděru vulkanizátu.

Termické saze se nejčastěji připravují tepelným rozkladem zemního plynu za nepřítomnosti vzduchu dvoukomorovým způsobem.

Lampové a forsunkové saze

Kromě těchto tří základních druhů se ve větším množství vyrábějí lampové saze a jejich vývojem vzniklé saze forsunkové. Jejich vlastnosti leží někde mezi sazemí retortovými a termickými.

Acetylenové saze

Zvláštní místo zaujímají saze acetylenové, vyráběné v poměrně menším množství tepelným rozpadem acetylenů. V účincích se podobají sazím retortovým, mají však odlišnou strukturu a ve srovnání se sazemi retortovými se vyznačují značně vyšší vyhlazovací schopností a vysokou elektrickou vodivostí. Vyznačují se velkým měrným povrchem částic a vysokým obsahem grafitické struktury.

Vznik sazí

Přepokládá se, že tepelným rozkladem nejprve vznikají radikály C_2 až C_4 , které vzájemnými reakcemi vytváří cyklické struktury v kapalném stavu. Výchozí malé kapičky se postupně spojují ve větší kapalně částice. Dehydrogenací uhlíkatých struktur roste viskozita kapaliny v částicích a tyto přibližně kulovité primární částice se navzájem spékají v agregáty.

Sazové agregáty obsahují různý počet pevně spojených primárních částic, které jsou navzájem různým způsobem uspořádány. Velikost primárních částic, tvar a rozdělení velikosti agregátů se nazývá primární struktura sazí. Primární struktura určuje, jak měrný povrch sazí, tak i jejich strukturu a je důležitá jak z hlediska klasifikace, tak i z hlediska ztužovacího účinku sazí.

Tlakem vznikají ze sazových agregátů aglomeráty. Stupeň rozpadu aglomerátů v kaučukové směsi po jejím zamíchání je charakterizován tzv. stupněm dispergaci.

Klasifikace sazí

Klasifikace sazí je podrobně popsána v normě ASTM D 1765, která doporučuje typ sazí označovat kombinací písmen a čísel. Písmeno charakterizuje vliv sazí na rychlost vulkanizace. Trojmístný kód následující po písmenu má pro gumárenské saze rozsah od 110 do 990. První číslice roste podle ASTM a rostoucí velikostí primárních sazových částic. Další

dvě číslice jsou vždy schvalovány ASTM na základě doporučení výrobců sazí. Rostou obvykle s rostoucí strukturou sazí (4, 13).

1.3.3 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. Nejvíce používaný anorganický aktivátor vulkanizace je ZnO (PbO a MgO už méně).

Do sirných vulkanizačních systémů se nejčastěji používá kombinace ZnO a stearin, které spolu ve směsi reagují a vytvářejí v kaučuku rozpustný stearin zinečnatý. Stearin zinečnatý spolu s urychlovači značně zvyšuje účinnost i rychlost vulkanizace.

Síťovou hustotu peroxidických vulkanizátů zvyšuje přítomnost vícefunkčních monomerů, které vnášejí do směsi dvojnou vazbu. Zvýšení koncentrace dvojných vazeb usnadňuje síťování dvojnými radikály a v některých případech umožňuje snížit koncentraci peroxidu.

Nízkomolekulární vícefunkční monomery snižují viskozitu peroxidem síťovaných kaučukových směsí (zlepšují zpracovatelnost) a současně mohou zlepšit i řadu vlastností vulkanizátů (pevnost, odolnost proti dalšímu trhání za tepla, tepelné stárnutí a trvalou deformaci). Nevýhodou je obvykle snížení zpracovatelské bezpečnosti kaučukových směsí (2, 3).

Zinková běloba ZnO

Tab. 1.: Zinková běloba ZnO

<i>Chemické složení:</i>	
oxid zinečnatý	ZnO
relativní molekulová hmotnost	81,4
<i>Fyzikální vlastnosti:</i>	
finální forma	bílý prášek
Hustota	$5,5 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
obsah ZnO	min. 99,3 %
obsah sloučenin olova	max. 0,1 %
obsah kovového zinku	max. 0,05 %
Vlhkost	max. 0,5 %
obsah mědi	max. 0,001 %
obsah železa	max. 0,003 %
nerozpustný podíl v HCl	max. 0,2 %
<i>Technologické vlastnosti:</i>	
Dispergovatelnost	relativně dobrá
vliv na viskozitu směsi	prakticky žádná
vliv na vulkanizaci	zvyšuje vulkanizační rychlost
<i>Vlastnosti vulkanizátu:</i>	
fyzikálně-chemické	zlepšuje
zbarvování	neovlivňuje
zápach, chuť	neovlivňuje
odolnost proti stearinu	zlepšuje

<i>Použití:</i>	
obecně	ztužuje plnivo s dobrou tepelnou vodivostí vulkanizační činidlo do některých druhů kaučuků
<i>Příklad dávkování:</i>	
jako aktivátor	0,5 dsk až 5,0 dsk
jako vulkanizační činidlo	5,0 dsk až 15 dsk
jako ztužovací plnivo	do 100 dsk

(3).

Stearin

Tab. 2.: Stearin

<i>Chemické složení:</i>	
	směs vyšších mastných kyselin, převážně stearinové a palmitové
<i>Fyzikální vlastnosti:</i>	
finální forma	bílé až nažloutlé voskové šupinky
Hustota	$0,84 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
obsah vody (podle Fischera)	max. 0,3 %
obsah popela	max. 0,02 %
nezmýdelnatelné látky	max. 0,4 %
číslo kyselosti	190 až 210 $\text{mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$
číslo zmýdelnatění	192 až 212 $\text{KOH} \cdot \text{g}^{-1}$
jodové číslo	max. 28
teplota tuhnutí	min. 47 °C
obsah Fe_2O_3	max. 0,02 %

těžké kovy	nepřítomny
skladovatelnost	v běžných podmínkách dobrá
<i>Technologické vlastnosti:</i>	
Dispergovatelnost	velmi dobrá, pomáhá dispergovat další složky směsi, zejména plniva
Vliv na viskozitu směsi	v doporučených dávkách prakticky žádný
Vliv na vulkanizaci	aktivuje a pomáhá úplně využít přidávaný urychlovač
<i>Vlastnosti vulkanizátu:</i>	
Fyzikálně-chemické	zlepšuje
Zbarvení	neovlivňuje
zápach, chuť	neovlivňuje
odolnost proti stearinu	zlepšuje
<i>Použití:</i>	
Obecně	aktivátor vulkanizace, který zvyšuje rozpustnost ZnO v kaučuku, přísada zvyšující lepivost směsi na válec a zvyšuje dispergovatelnost plniv
<i>Příklady dávkování:</i>	
Jako aktivátor	0,5 dsk do 3 dsk
Jako přísada zlepšující lepivost směsi	1 až 3 % na plnivo

(2, 3).

1.3.4 Urychlovače sírné vulkanizace

Vulkanizace sírou bez urychlovačů je pomalá a výsledkem je vulkanizát s nevyhovujícím pevnostním chováním a nízkou odolností proti stárnutí. Význam urychlovačů sírné vulkanizace spočívá hlavně v tom, že:

- značně zvyšují rychlost a účinnost síťování,
- dávkováním a kombinacemi urychlovačů je možno řídit průběh síťování,
- kombinace urychlovačů často vykazují synergické efekty,
- kombinace urychlovačů s různou koncentrací síry umožňují řídit vlastnosti sítě a tím i vlastnosti vulkanizátů,
- snížení teploty vulkanizace v přítomnosti urychlovačů umožňuje použít v kaučukových směsích i organická barviva a vyrábět také transparentní výrobky.

Urychlovače sírné vulkanizace jsou organické sloučeniny, které lze rozdělit do několika chemických tříd:

- Merkaptidy (MBT, ZMBT),
- Sulfenamidy (CBS, MBS),
- Sulfenimidy (TBSI),
- Dithiokarbamáty (ZDMC, PPC),
- Dithiokarbamylsulfenamidy (OTOS, OTTBS),
- Xantogenáty (ZIX, ZBX),
- Guanidiny (DPG, DOTG),
- Aminy (BAA, CEA),
- Thiomočoviny (ETU, DPTU),
- Dithiofosfáty (ZBPD, AOPD).

Některé urychlovače na bázi aminů mohou při vulkanizaci kaučukových směsí uvolňovat karcinogenní nitrosaminy. Urychlovače jsou s tohoto hlediska průběžně testovány a použití nebezpečných typů je postupně omezováno.

Z hlediska gumárenské technologie je také možné třídění urychlovačů podle rychlosti vulkanizace kaučukové směsi na:

- pomalé (guanidiny),
- rychlé (sulfenamidy, dithiofosfáty),
- velmi rychlé (thiuramsulfidy),
- ultraurychlovače (xantháty, dithiokarbamáty).

Rychlejší urychlovače obvykle umožňují nižší dávkování síry a nižší teplotu vulkanizace.

Účinnost vulkanizačních systémů a vlastnosti vulkanizátu značně závisí na poměru koncentrace urychlovač (U) ke koncentraci síry (S).

Rozeznáváme systémy:

- konvenční ($U/S \approx 0,2$)...0,5 dsk U + 2,5 dsk S,
- semi EV ($U/S \approx 1$)...dsk U + 1,5 dsk S,
- EV ($U/S \approx 5$ a víc)...5 dsk U + 0,3 dsk S.

S rostoucí účinností vulkanizačního systému roste teplovzdornost vulkanizátů a odolnost proti trvalé deformaci, ale klesá pevnost i tažnost, stejně jako odolnost proti dynamickému namáhání.

Urychlovače je možno používat samostatně nebo v kombinacích. Často se kombinují pomalé urychlovače s rychlými, čímž lze upravit podmínky vulkanizace podle požadavků výroby.

Pneumax MBT-80

Je světlolžlutý prášek nahořklé chuti, rozpustný v acetonu, chloroformu, etanolu a ve zředěných alkalických loužích. Je to středně rychlý urychlovač, vhodný pro přírodní i syntetické kaučuky, ale nehodí se do směsí na výrobky pro potravinářský průmysl. Aby pneumax MBT optimálně účinný, přidává se do směsí kysličník zinečnatý a mastné kyseliny. Tento urychlovač lze kombinovat i s jinými typy urychlovačů, aby se vulkanizace urychlila. Smě-

si urychlené pneumaxem MBT jsou málo odolné k navulkanizování, tj. mají malou bezpečnost.

Tab. 3.: Pneumax MBT-80

<i>Chemické složení</i>	
2-merkaptobenzothiazol	<i>vložit vzorec</i>
relativní molekulová hmotnost	167,3
<i>Fyzikální vlastnost</i>	
finální forma	světle žlutý prášek
Hustota	$1,41 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-3}$
teplota tání	min. 172 °C
obsah vody při 105 °C	max. 0,5 %
obsah nerozpustného zbytku v ethylalkoholu	
Skladovatelnost	v běžných podmínkách šest měsíců
<i>Technologické vlastnosti</i>	
Dispergovatelnost	dobrá bezpečnost při zpracování dobrá, surové směsi naměkčuje, vulkanizace rychlá, vulkanizační křivka plochá, vhodný pro všechny typy vulkanizací
účinný	už při teplotách nad 125 °C, vyžaduje přítomnost ZnO a mastných kyselin, aktivitu zvyšují karbamáty, látky alkalického charakteru (MgO, MgCO ₃) aktivitu snižuje retardéry aktivuje zásadité urychlovače zpomaluje tiuramy, diothiokarbamáty

<i>Vlastnosti vulkanizátu</i>	
modul	Nízký
odolnost proti stárnutí	Výborná
zbarvení	Žádné
chuť	Hořká
zápach	Neovlivňuje
<i>Použití</i>	
všeobecně	pneumatiky, obuv, technické gumy, dopravníkové pásy, hnací řemeny apod.
s přírodním kaučukem	
-pneumatiky (běhouny)	0,6 dsk + 3,0 dsk síra

(3).

Vulkanizační činidla

Vulkanizační činidla jsou látky schopné v nepříliš dlouhém čase chemickými vazbami navzájem spojit (tj. zesíťovat) kaučukové molekuly. Síťováním (vulkanizací) přejde viskosní kaučuková směs schopná tváření ve vysoce elastický vulkanizát.

Vulkanizace se obvykle provádí zahříváním kaučukové směsi s obsahem vulkanizačních činidel po dobu nutnou k zesíťování. Jako vulkanizační činidla lze použít například elementární síru, organické peroxidy, oxidy kovů nebo organické pryskyřice (13, 3).

2 VULKANIZACE

Hlavním předpokladem pro to, aby polymer s chováním kaučuku byl kaučukem, je jeho schopnost vulkanizace. Dnešní název kaučuk již splynul s touto jeho schopností, takže obecně všechny polymery s chováním kaučuku nazýváme elastomery a jen ty z nich, které se dají zvulkanizovat, označujeme jako kaučuky.

Mezi původními lineárními řetězci makromolekul kaučukového uhlovodíku se vytvoří příčné chemické vazby, které celou strukturu spojí v jednu prostorovou síť (4, 14).

Historie

Vulkanizaci objevil roku 1839 Charles Goodyear (1800-1860). Nezávisle na něm učinil týž objev o něco později Thomas Hancock (1786-1865), který mimo to r. 1827 vynalezl mastikaci kaučuku (plastikaci v hnětacím stroji). Tato operace podstatně usnadnila zpracování kaučuku a přispěla k rozvoji gumárenství (1).

Teorie vulkanizace

Možnosti využití přírodního kaučuku před objevením vulkanizace byly minimální, neboť výrobky měly velmi krátkou životnost. Obrat nastal koncem čtyřicátých let, kdy bylo zjištěno, že přírodní kaučuk při zahřívání se sírou mění podstatně své vlastnosti. Tento děj byl později nazván W. Brockedonem vulkanizace.

Vulkanizace je definována jako fyzikálně chemický děj, při němž účinkem vulkanizačních činidel dochází ke strukturním změnám elastomeru. Dochází k přeměně plastické kaučukové směsi v elastickou pryž, která se vyznačuje vratnou deformací, značnou pevností a zlepšenou odolností proti organickým rozpouštědlům.

Vulkanizát jen botná, přičemž si zachovává svůj tvar a mění jen svůj objem (1, 2).

U kaučuku jsou jednotlivé makromolekuly spojeny pouze prostřednictvím fyzikálních vazeb, jejichž počet závisí na stupni rozvětvení a překřížení makromolekul. Menší pevnost těchto vazeb je příčinou velké plasticity a malé elasticity kaučuků a kaučukových směsí (1).

Rychlost vulkanizace

Rychlost vulkanizace je závislá na složení kaučukové směsi, zejména na typu kaučuku, vulkanizačního systému a vulkanizačního zařízení a na teplotě, při které vulkanizace probíhá (5).

Doba vulkanizace

Doba vulkanizace bývá od desítek sekund až do několika hodin. Kromě složení směsi má na dobu vulkanizace vliv teplota vulkanizace a rozměry výrobku, jakož i způsob ohřevu a povaha vulkanizačního prostředí.

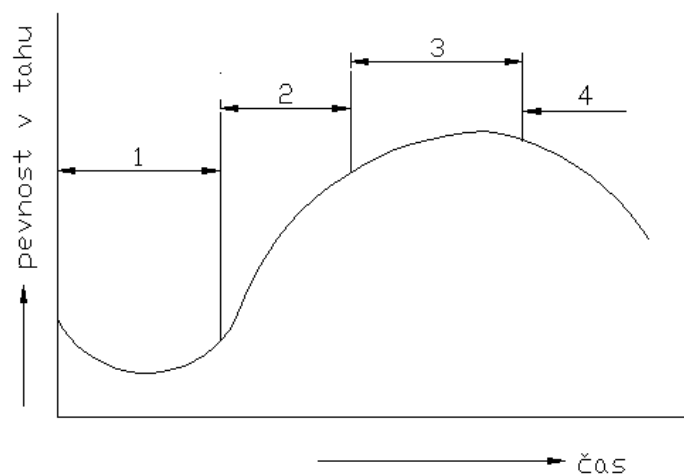
Teplota vulkanizace

Většina kaučukových směsí se vulkanizuje při teplotách 130 – 160 °C. Jsou však případy, kdy vulkanizace probíhá při mnohem nižších teplotách (s použitím ultraurychlovačů i pod 100 °C) nebo naopak při vyšších teplotách, zvláště u výrobků nevelkých rozměrů z kaučuků odolávajících reverzi (10).

Vulkanizační křivka

Z hlediska času je možno rozdělit vulkanizační proces do tří fází, jsou to:

- bezpečnost směsi proti navulkanizování,
- síťová reakce,
- reverze.



Obr. 1.: Vulkanizační křivka

1- bezpečnost směsi proti navulkanizování, 2 – síťování směsi,

3 – optimum vulkanizace, 4 - reverze.

Bezpečnost směsí proti navulkanizování je časový úsek, v němž vlastní síťovací reakce při tepelném zatížení ještě neprobíhá. V praxi lze v této době zpracovat směsi na polotovary (mícháním, válcováním, vytlačováním).

Vlastní síťovací reakce je proces, při kterém se vytvářejí příčné chemické vazby a dochází tak k trojrozměrnému zesíťování kaučuku.

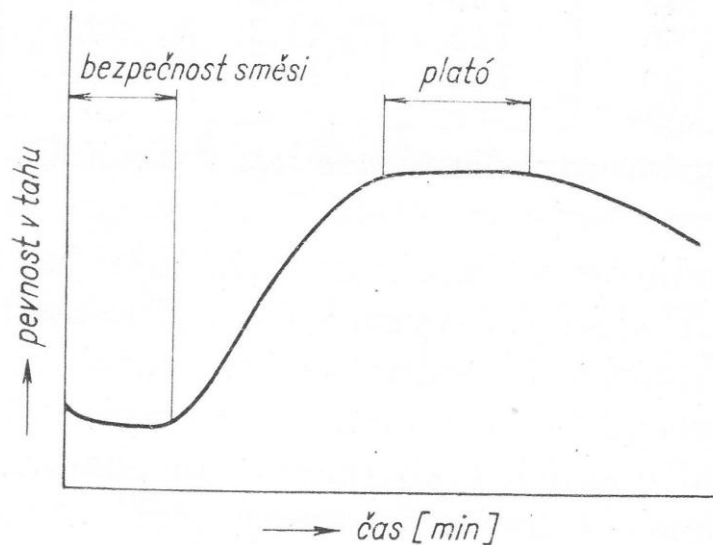
Reverze je jev, který v pryži nastává při delším působení tepla po dosažení optima vulkanizace. Spočívá v destrukci vazeb, poklesu relativní molekulové hmotnosti a zhoršování fyzikálních vlastností. Jde tedy o jev nežádoucí, kterému se v praxi snažíme zabránit. Průběh vulkanizace z hlediska času je znázorněn na tzv. vulkanizační křivce (*Obr. 1.*), kde jsou znázorněny jednotlivé úseky vulkanizace.

Optimum vulkanizace je doba kdy jsou vlastnosti vulkanizátu optimální. Úsek, ve kterém se tyto vlastnosti nemění, označujeme jako vulkanizační plató (1).

Optimální doba vulkanizace

Optimum vulkanizace, vyjadřujeme obvykle v minutách, je oblast, v níž jsou sledované vlastnosti vulkanizátu optimální. Optimum vulkanizace se stanovuje v laboratořích a je základním údajem pro určování vulkanizační doby v technické praxi. Optimum vulkanizace závisí na řadě faktorů, z nichž nejdůležitější je teplota vulkanizace. Zvyšováním teploty se čas potřebný na dosažení optima vulkanizace zkracuje, čímž se zvyšuje produkce a produktivita práce a lze tak uspořit finanční náklady.

Po překročení optima vulkanizace nastává reverze a fyzikální hodnoty pryže se opět zhoršují. V praxi je nežádoucí, aby docházelo k reverzi, a proto jsou sestavovány gumárenské směsi, které po změně v pryž udržují optimální hodnotu určitou dobu nezměněnou-bez reverze. Úsek vulkanizace, ve kterém se optimální hodnoty nemění, se označuje jako plató vulkanizace, které můžeme vidět na *Obr. 2.*



Obr. 2.: Optimální doba vulkanizace (2)

Vyhodnocování směsi a stanovení jednotlivých fází vulkanizačního procesu podle skutečného jeho průběhu v praxi umožňují přístroje, které označujeme jako vulkametry. Tyto přístroje pracují tak, že kaučuková směs se účinkem teploty postupně vulkanizuje a mění se hodnoty struktury přístroj průběžně registruje na papírový pás. Získá se typická křivka (Obr. 2.), z níž lze jednotlivé fáze vulkanizace časově vyhodnotit a podle potřeby určit potřebné úpravy ve skladbě směsi nebo při určování podmínek vulkanizace (5).

2.1 Změny vlastností kaučukové směsi při vulkanizaci

Vulkanizace podstatně ovlivňuje všechny vlastnosti kaučukové směsi, které ovšem závisí i na použitém elastomeru a na skladbě směsi.

Vulkanizací získává plastická kaučuková směs vysokou elasticitu. Pevnost v tahu se během vulkanizace zvětšuje. Po dosažení maxima opět klesá.

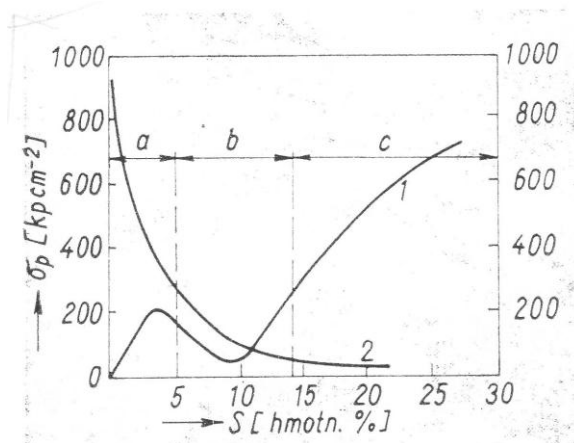
Tažnost (především u vulkanizátů z přírodních kaučuků) rovněž klesá.

Tvrдость vulkanizátu se zvětšuje a po dosažení maximální hodnoty se už prakticky nemění. Strukturální pevnost při vulkanizaci postupně vzrůstá a potom opět klesá.

Bobtnání a rozpustnost se podstatně liší od bobtnání a rozpustnosti kaučukové směsi. Vulkanizáty se již v organických rozpouštědlech nerozpouštějí, nýbrž pouze bobtnají. Bobtnání je závislé na typu elastomeru, na stupni vulkanizace, na složení směsi a na druhu rozpouštědla. Některé změny vlastností kaučukové směsi jsou znázorněny na *Obr. 4*.

Při nízkých teplotách je kaučuk křehký a tuhý, za vyšších teplot plastický a lepkavý se zvýšenou tažností. Vulkanizát je elastický ve velkém rozmezí teplot, ještě při $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ snáší prudké deformace.

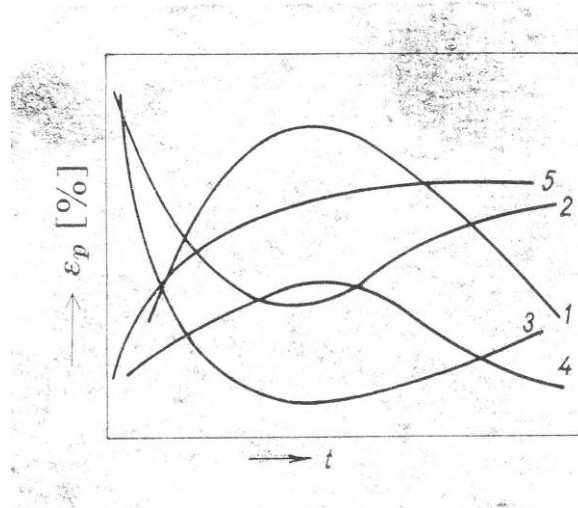
S množstvím vázané síry se mění specifická váha, index lomu, tepelná vodivost a mnoho jiných vlastností, tyto změny můžeme pozorovat v grafu na *Obr. 3*. (2, 4).



Obr. 3.: Vliv obsahu vázané síry na pevnost σ_p

a tažnost ε_p vulkanizátu, 1 – pevnost v tahu,

2 – tažnost.



Obr. 4.: Změna některých vlastností kaučukové směsi při vulkanizaci

1 – pevnost v tahu, 2 – tažnost, 3 – botnáni, 4 – elasticita,

5 – tvrdost (2).

Pevnost vazby

Peroxidy vytvářejí mezi kaučukovými molekulami poměrně pevné vazby C – C (350 kJ/mol). Vazby C – S (285 kJ/mol) nebo S – S (115 až 270 kJ/mol), které vznikají při sírné vulkanizaci, jsou daleko slabší. Slabší vazby zhoršují trvalou deformaci a tepelné stárnutí, vulkanizát má však nižší tažnost, vyšší odolnost proti dalšímu trhání, proti oděru a proti dynamické únavě (13).

2.2 Vulkanizace bez síry

Jiná vulkanizační činidla našel jako první Ostromyslenský v roce 1915 kdy objevil vulkanizační schopnosti několika organických peroxidů a dusíkatých sloučenin (4).

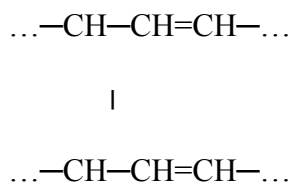
2.2.1 Vulkanizace organickými peroxidy

Peroxid v tomto případě nahrazuje celý sirný vulkanizační systém (nahrazuje tedy kombinaci: síra + ZnO + stearin + urychlovač).

Toto vulkanizační činidlo se uplatňuje při vulkanizaci speciálních kaučuků, jako je na příklad kaučuk silikonový nebo nesyčené elastomery, které není možné vulkanizovat sírou.

Při vulkanizaci organickými peroxidy se nepoužívá ani urychlovačů, ani aktivátorů.

Mechanismus vulkanizace je radikálový (tepelným rozkladem peroxidů vznikají radikály). Příčná vazba má charakter vazby uhlík – uhlík, je tedy dost pevná a vulkanizát má velmi dobrou odolnost proti stárnutí. Jeho pevnost je však malá. Základní jednotku struktury pryže získané vulkanizací peroxidy lze znázornit takto:



Vulkanizací s peroxidy lze vyrábět transparentní vulkanizáty. Používají se například 2,4-dichlórdibenzoylperoxid, dibenzoylperoxid, dikumylperoxid a di-terc. Butylperoxid (3, 4, 5, 6).

Ke zvýšení bezpečnosti jsou peroxidy pro gumárenský průmysl většinou nabízeny na inertním nosiči, jako je uhličitán vápenatý, kaolin nebo vosk. Na trhu jsou také 40% peroxidy dispergované v polymerní matrici jako je EPM, EPDM a EVA, které usnadňují přípravu kaučukových směsí.

Výhodou peroxidické vulkanizace je:

- možnost skladování směsí bez nebezpečí navulkanizace,
- vysoká rychlost vulkanizace při vysokých teplotách (bez reverze),
- vulkanizace obvykle bez zbarvování materiálu a vykvétání přísad,
- jednoduchá kovulkanizace s jinými polymery, reaktivními změkčovadly a monomery,
- nízká trvalá deformace vulkanizátů při vyšších teplotách a jejich vyšší tepelná odolnost,
- dobrá elektrická odolnost (bez reakce vulkanizačního systému s Cu).

Nevýhody peroxidické vulkanizace:

- omezený výběr přísad z důvodů jejich reakce s peroxidy (nelze použít některé anti-oxidanty, změkčovadla, pryskyřice a další),
- obtížné nastavení poměru zpracovatelské bezpečnosti-rychlost vulkanizace,
- dlouhá doba vulkanizace při nižších teplotách,
- citlivost na přítomnost kyslíku,
- obvykle nižší pevnost v tahu, nižší odolnost proti dalšímu trhání a nižší odolnost proti oděru,
- často nepříjemný zápach,
- obvykle vyšší cena než u sirných systémů.

Pro některé aplikace může být vhodná i kombinace sirné a peroxidické vulkanizace.

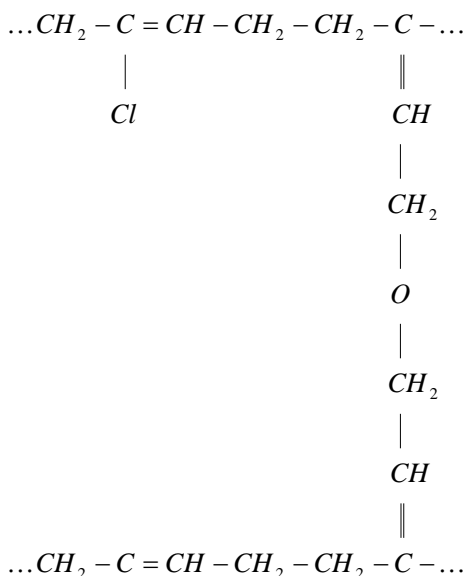
Důležitým kritériem pro výběr peroxidu z hlediska kinetiky vulkanizace je tzv. poločas rozpadu, nejčastěji vyjádřený jako doba, za kterou se při dané teplotě rozpadne polovina peroxidu. Čas stanovený pro 90 %vulkanizace kaučukové směsi (který se u síry nazývá technická doba vulkanizace) odpovídá přibližně čtyřnásobku poločasu rozpadu peroxidu při dané teplotě (13).

2.2.2 Vulkanizace kovovými oxidy

Nejčastěji se používá oxidu zinečnatého (5 dsk ZnO), oxidu hořečnatého (4 dsk MgO), kde ZnO působí jako vulkanizační činidlo a MgO ovlivňuje zpracovatelskou bezpečnost směsi. Oxidy olova (PbO, PbO₂, Pb₂O₃) dávají lepší odolnost vulkanizátů proti vodě.

Tohoto systému se využívá při vulkanizaci chloroprenového kaučuku, který v gumárenském průmyslu slouží na příklad k výrobě nehořlavých dopravníkových pásů, vytlačovaných profilů a pryže odolné vysokým teplotám a povětrnostním podmínkám.

Příčná vazba má charakter vazby uhlík – kyslík – uhlík (C–O–C) (4, 5, 13).



2.2.3 Vulkanizace reaktivními pryskyřicemi

Pro některé kaučuky s nízkou koncentrací dvojných vazeb (např. pro IIR) se jako vulkanizační činidla používají reaktivní pryskyřice (fenolformaldehydové, bromfenolové nebo epoxidové) nejčastěji v koncentraci 7 až 10 phr. Pro zkrácení vulkanizační doby se doporučuje přidávat nějaký s donorů halogenu.

Vulkanizáty jsou velmi odolné proti únavě materiálu vlivem vysokých teplot a vodní páry, jejich použití pomáhá řešit některé závažné technologické problémy.

Příčná vazba má charakter vazby uhlík – uhlík (C – C) v kombinaci s benzenovým kruhem (5, 13).

2.3 Vulkanizace sírou

Elementární síra (v kombinaci s aktivátory a urychlovači) je nejčastěji používaným vulkanizačním činidlem v gumárenské technologii.

Gumárenská síra může mít různou strukturu zrn a může obsahovat i část oleje pro snížení prašnosti nebo pro zlepšení dispergovatelnosti. Síra upravená $MgCO_3$ dává lepší dispergaci v kaučucích jako je NBR. Snížit vykvétání síry na povrch polotovarů nebo výrobků při vyšším dávkování síry (nad 2,5 dsk) je možno použitím polymerní síry, která je v kaučukových směsích nerozpustná. K vulkanizaci kaučukových latexů se často používá koloidní síra s velmi malými částicemi. Cena síry je relativně nízká.

Síra slouží jako vulkanizační činidlo pro řadu nenasycených kaučuků jako je například NR, SBR a NBR. Pro měkkou pryž se obvykle dávkuje cca 0,25 dsk až 5 dsk, pro tvrdou pryž cca 25dsk až 40 dsk síry. Tenkostěnné výrobky z NR je možno síťovat za studena pomocí SCl_2 , získané vulkanizáty však mají špatnou odolnost proti stárnutí.

V praxi se často používá vulkanizace sírou, protože dává:

- rozsáhlé možnosti řízení kinetiky vulkanizace,
- značnou volnost při nastavování receptur, možnost řízení délky vazeb mezi řetězci kaučuků,
- možnost vulkanizace v přítomnosti kyslíku,

- dobré vlastnosti vulkanizátů za dynamického namáhání,
- ekonomické výhody.

Síra se váže na kaučuk a to v množství až 32 hmotn. %, což odpovídá složení $[C_5H_8S]_n$.

Experimentálně bylo dokázáno, že síra se v průběhu vulkanizace skutečně váže na kaučuk a že se při tom snižuje počet dvojných vazeb, což vedlo k tzv. teorii příčných vazeb, podle níž vytváří síra mezi makromolekulami kaučuku příčné vazby – sírné můstky, a tím vzniká prostorová struktura vulkanizátu. Při vulkanizaci kaučuku sírou mohou vznikat volné radikály z molekul kaučuku nebo z molekul síry, která má strukturu osmičlenného kruhu – S₈. Zvýšenou teplotou se tento kruh otvírá a vzniklé radikály síry reagují s molekulami kaučuku tak, že se vážou na dvojně vazby elastomeru nebo reagují s vodíkem metylénové skupiny kaučuku, což vede k tvorbě příčných vazeb. Reakce mezi sírou a kaučukem pokračuje dále za vzniku prostorové struktury (2).

2.4 Síra

Nekovový chemický prvek ze skupiny chalkogenů. Má čtyři stabilní izotopy: ³²S, ³³S, ³⁴S, ³⁶S a dalších šest izotopů je radioaktivních. Další důležitá specifika:

- protonové číslo: 16,
- relativní atomová hmotnost: 32,066,
- elektronegativita: 2,58,
- elektronová konfigurace: $[Ne] 3s^2, 3p^4, 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^4$,
- teplota tání: 388,36 K; 115,21 °C,
- teplota varu: 717,87 K; 444,72 °C,
- skupenství při 20 °C: pevné,
- oxidační čísla ve sloučeninách: -II, II, IV, VI.

Je to biologický prvek, který se vyskytuje v bílkovinách. Také se vyskytuje jako volná, v blízkosti sopek a vázaná ve sloučeninách ve formě sulfidů a síranů.

2.4.1 Pevná síra

Pevná síra se vyskytuje v několika alotropických modifikacích.

Kosočtverečná síra (α)

Kosočtverečná síra (α) je stálá modifikace, na kterou postupně přecházejí ostatní modifikace. Je to žlutá látka nerozpustná ve vodě, ale rozpustná v sirouhlíku, v ethanolu nebo ethenu. Kosočtverečná síra je dobrý tepelný a elektrický izolant. Její molekula je monocyklická, oktaatomická. Při teplotě 95,3 °C přechází na modifikaci jednoklonnou (β).

Jednoklonná síra (β)

Jednoklonná síra (β) se připraví krystalizací kapalně síry při teplotě 100 °C rychlým ochlazením na teplotu cca 20 °C.

Jednoklonná síra (γ) neboli perleťová

Připravuje se pomalým ochlazením taveniny síry z teploty nad 150 °C, její molekuly jsou cyklické, uspořádání je těsnější než u β -modifikace a pomalu přechází do formy α .

Homolocyklická síra

Homolocyklická formy jsou tvořeny kruhy, které obsahují šest až dvacet atomů. Tato polysíra se vyskytuje v mnoha formách — kaučukovitá síra, plastická síra, vláknitá, polymerní, nerozpustná, bílá, supersublimovaná síra. Tyto metastabilní alotropické směsi se připravují sražením síry z roztoku nebo ochlazením horké kapalně síry z teploty okolo 400 °C.

Obsahují šroubovice, cyklo-S₈ a další molekulové formy. Všechny tyto formy přecházejí na S α .

Rychlým ochlazením par síry vzniká *sírný květ*.

2.4.2 Kapalná síra

Síra taje při teplotě 114 °C za vzniku žluté průhledné kapaliny. Při zvýšení teploty nad 160 °C kapalina hnědne, stává se viskóznější a při teplotě 444,5 °C vře a uvolňuje oranžové páry, které jsou tvořeny z osmi- a šestiatomových molekul. Ty se s rostoucí teplotou rozpadají na čtyř- a dvouatomové molekuly. Samostatné molekuly se vyskytují až při teplotě 2000 °C.

2.4.3 Vlastnosti

Síra je poměrně reaktivní prvek, přímo se slučuje se všemi prvky kromě vzácných plynů, dusíku, teluru, jodu, iridia, platiny a zlata. Při teplotě 120 °C velmi pomalu reaguje s vodíkem. V atmosféře plynného fluoru se vznítí za vzniku SF₆. Reakce s dalšími halogeny probíhá při normální teplotě klidně. S čistým kyslíkem síra za normální teploty nereaguje, stejně jako s dusíkem. Ostatní nekovy reagují se sírou až za zvýšené teploty. Přechodné prvky lanthanoidy a aktinoidy se sírou reagují živě za vzniku podvojných sulfidů.

Síra na vzduchu hoří modrým plamenem za vzniku oxidu siřičitého (SO₂) a v malých množstvích i oxidu sírového (SO₃).

2.4.4 Výskyt

Síra tvoří přibližně 0,03 – 0,09 % zemské kůry, v mořské vodě se její koncentrace pohybuje kolem 900 mg/l. Ve vesmíru připadá 1 atom síry na 60 000 atomů vodíku.

Jako čistý prvek se vyskytuje především v oblastech bohatou vulkanickou činností nebo v okolí horských minerálních pramenů. Hlavními oblastmi těžby síry jsou Polsko, Povolží, Kazachstán a USA.

Velmi významný je výskyt síry v různých rudách na bázi sulfidů. K nejvýznamnějším patří sulfid zinečnatý – sfalerit, disulfid železnatý – pyrit, sulfid olovnatý – galenit, sulfid rtuťnatý – cinabarit (rumělka) a chalkopyrit – směsný sulfid mědi a železa. Nejznámějším minerálem na bázi síranů je sádrovec – dihydrát síranu vápenatého.

Síra se v poměrně značném množství vyskytuje v horninách biologického původu – v uhlí a ropě.

V atmosféře je síra přítomná ve formě svých oxidů, především siřičitého, ale i sirného. Způsobuje to především nekontrolovatelné spalování fosilních paliv s vysokým obsahem síry, ale i vulkanická činnost: při erupci sopek dochází k emisi značných množství sloučenin síry.

Síra je podstatnou složkou biologických materiálů a vyskytuje se v různých bílkovinách jako aminokyselina cystein či metionin, přítomných prakticky ve všech živých organizmech. Dále tvoří v proteinech Fe – S struktury, je součástí koenzymu A různých vitamínů. Vyskytuje se v glutathionu, který dokáže inaktivovat různé toxiny. Glutathion je složkou fytochelatinů, které dokáží vyvolat z půdy těžké kovy. Zajímavostí je, že glutathion nevzniká běžným procesem proteosyntézy na ribosomech, ale činností speciálních enzymů, aktivovaných těžkými kovy. Existují bakterie, které jako zdroj energie využívají sloučeniny síry namísto kyslíku.

Rostliny přijímají síru v půdy ve vodném roztoku jako iont sulfátu SO_4 se třemi protony H^+ . Příjem síry je pro rostlinu energeticky náročný. Síra je po rostlině transformována buď ve formě SO_4 , jako redukovaný sulfid S , nebo vázaný v aminokyselinách či sulfolipidech.

2.4.5 Použití

Síra byla známa již v dávnověku a např. ve starověké Číně sloužila jako jedna ze složek střelného prachu. Jako součást různých výbušnin a zábavné pyrotechniky se síra používá dodnes, i když po vynálezu dynamitu význam těchto směsí značně poklesl.

V chemickém průmyslu se elementární síra používá především pro vulkanizaci kaučuku. Množství síry přidané do směsi pak určuje tvrdost získaného produktu. Dále je elementární síra základní surovinou pro výrobu kyseliny sírové.

Síra je významnou složkou různých fungicidů, tedy prostředků působících proti růstu hub a plísní. Síření sklepů i sudů pro uchování vína či piva efektivně brání množení nežádoucích plísní a mikroorganismů.

2.4.6 Síra jako gumárenská chemikálie

Gumárenská síra může mít různou velikost zrn a může obsahovat i část oleje pro snížení prašnosti nebo pro zlepšení dispergovatelnosti. Síra upravená MgCO_3 dává lepší dispergaci v kaučucích jako je NBR. Snížení vykvétání síry na povrch polotovarů nebo výrobků při vyšším dávkování síry (nad 2,5 dsk) je možno použitím polymerní síry, která je v kaučukových směsích nerozpustná. K vulkanizaci kaučukových latexů se často používá koloidní síra a velmi malými částicemi. Cena síry je relativně nízká.

Síra v gumárenských směsích chemicky reaguje s řetězci nenasycených kaučuků a vytváří mezi nimi příčné vazby (tzv. sírné můstky) různé délky. Síťované kaučukové směsi jsou pak elastické, rozměrově stálé a jejich vlastnosti daleko méně závisí na teplotě než vlastnosti nevulkanizované směsi.

Síra slouží jako vulkanizační činidlo pro řadu nenasycených kaučuků jako např. NR, SBR, NBR. Pro měkkou pryž se obvykle dávkuje cca 0,25 až 5 dsk, pro tvrdou pryž cca 25 až 40 dsk síry. Tenkostěnné výrobky z NR je možno síťovat za studena pomocí SCl_2 , získané vulkanizáty však mají špatnou odolnost proti stárnutí.

V praxi se často používá vulkanizace sírou, protože dává:

- rozsáhlé možnosti řízení kinetiky vulkanizace,
- značnou volnost při sestavování receptur,
- možnost řízení délky vazeb mezi řetězci kaučuků,
- možnost vulkanizace v přítomnosti kyslíku,
- dobré vlastnosti vulkanizátů za dynamického namáhání,
- ekonomické výhody (13, 14).

Mletá síta (suchá)

Tab. 4.: Mletá síra (suchá)

<i>Chemické složení:</i>	
elementární síra	S ₈
relativní molekulová hmotnost	256,0
<i>Fyzikální vlastnosti:</i>	
finální forma	žlutý prášek
Hustota	2,07 · 10 ³ · kg m ⁻³
Vlhkost	max. 0,3 %
obsah popela	max. 0,1 %
nerozpustný zbytek v CS ₂	max. 0,1 %
obsah volného H ₂ SO ₄	max. 0,01 %
obsah Fe ³⁺	max. 0,003 %
obsah Cu ²⁺	max. 0,003 %
obsah Mn ²⁺	max. 0,003 %
obsah arsenu	Nepřítomen
Skladovatelnost	v běžných podmínkách velmi dobrá
<i>Technologické vlastnosti:</i>	
Dispergovatelnost	relativně dobrá
vliv na:	
-viskozitu směsí	neovlivňuje, ale dlouhým skladováním se viskozita zvyšuje
-na konfekční lepivost	lepivost může zvyšovat
-vulkanizaci	umožňuje vulkanizaci, vyžaduje aktivaci a urychlení

<i>Vlastnosti vulkanizátu:</i>	
-fyzikálně-mechanické	ovlivňuje v rozhodující míře
-zbarvení	Neovlivňuje
-zápach, chuť	Neovlivňuje
-odolnost proti stárnutí	ovlivňuje v rozhodující míře
<i>Použití:</i>	vulkanizační činidlo do nenasycených kaučuků, kovulkanizační činidlo do speciálních syntetických kaučuků
<i>Příklad dávkování:</i>	
do měkké gumy	0,2 až 3,5 dsk
do tvrdé gumy	nad 25 dsk

(3).

II. PRAKTICKÁ ČÁST

3 PŘÍPRAVA SMĚSÍ

Směsi byly zpracovány v hnětacím stroji a kalandrovacím stroji laboratorního typu - dvouválec. Poměry složek směsí byly předem vypočítány na objem hnětacího stroje. Jejich hodnoty jsou vypsány v *Tab. 5.* a *Tab. 6.* (první tabulka obsahuje hodnoty pro směs obsahující saze, druhá tabulka hodnoty počítané bez obsahu sazí). V *Tab. 7.* jsou vypsány podmínky pro hnětič, podle kterých se vypočítal celkový doporučený objem směsi.

Receptura

Tab. 5.: Receptura směsi obsahující saze

složka	[měr.hmt.]	[dsk]	[%]	[%]	hm. příspěvek	hmotnost [g]
SMR	0,92	100,00	60,02	69,29	0,582	261,63
SBR 1723	0,96	0,00	0,00	0,00	0,000	0,00
R 300	1,80	50,00	30,01	31,65	0,570	130,81
olej	0,90	0,00	0,00	0,00	0,000	0,00
ZnO	5,57	5,00	3,00	3,16	0,176	13,08
stearin	0,85	3,00	1,80	1,90	0,016	7,85
teor. ρ směsi					1,344	
hmotnost[g]					413,4	
				100		
MBTS		0,60	0,36			1,57
DPG		0,00	0,00			0,00
CBS		0,00	0,00			0,00
Síra		8,00	4,80			20,93
		166,60	100			435,87

Tab. 6.: Receptura směsi bez sazí

složka	[měr.hmt.]	[dsk]	[%]	[%]	hm.příspěvek	Hmotnost [g]
SMR	0,92	100,00	85,76	92,59	0,852	322,69
SBR 1723	0,96	0,00	0,00	0,00	0,000	0,00
R 300	1,80	0,00	0,00	0,00	0,000	0,00
olej	0,90	0,00	0,00	0,00	0,000	0,00
ZnO	5,57	5,00	4,29	4,63	0,258	16,13
stearin	0,85	3,00	2,57	2,78	0,024	9,68
teor. ρ směsi					1,130	
hmotnost[g]					348,5	
				100		
MBTS		0,60	0,36			1,94
DPG		0,00	0,00			0,00
CBS		0,00	0,00			0,00
Síra		8,00	4,80			25,81
		166,60	100			376,25

Tab. 7.: Podmínky pro hnětič

objem hnětiče [l]	0,41
stupeň plnění [...]	0,75
efektivní obj. hnětiče [l]	0,3075

Přesnost navážky

Tolerance v navážce přísad ve směsi by měla být menší než 1 %, avšak v přísadě síry a urychlovačů maximálně 0,02 g (pro velmi malé navážky směsí maximálně 0,002 g). Celková hmotnost směsi by se od teoretické hmotnosti neměla lišit o více než +0,5 % až 1,5 %.

Plniva se doporučuje před použitím vysušit (8).

Podmínky zpracování

Při práci a manipulaci s hnětacím a kalandrovacím strojem dbáme pravidel bezpečnosti práce.

Na hnětači zpracováváme suroviny bez vulkanizačního systému. Hněteme každou směs přibližně 10 minut při 30 otáčkách/minutu a teplotě $50\text{ °C} \pm 5\text{ °C}$.

Směs na kalandru válcujeme mezi dvěma válci. Štěrbina při zpracovávání materiálu by měla mít cca $3\text{ mm} \pm 0,01\text{ mm}$ a těsně před dokončením zpracování cca 2,5 mm. Poměr rychlostí válců by měl být 1:1,4.

Zařízení

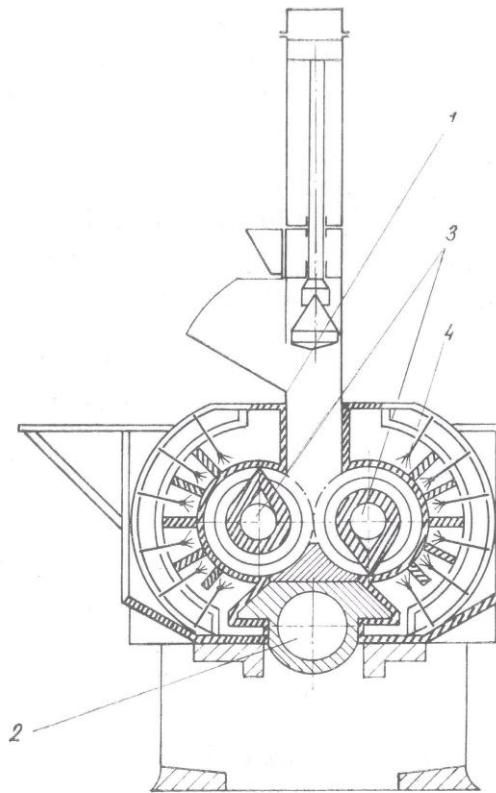
Vnitřní hnětič

Přístroj, který obsahuje dva válce rotující proti sobě, jejichž tvar zajišťuje příčný pohyb materiálu (rotory). Rotory jsou uzavřeny v ocelové komoře s výstupem v spodní části, schéma můžeme vidět na *Obr. 5*.

Vnitřní hnětič ve srovnání s dvouválcem míchá rychleji a čistěji (méně praší).

Průběh míchání silně závisí na teplotě míchaného materiálu, proto musí být všechny části hnětiče chlazeny vodou.

Vnitřní hnětič má objem jednoznačně určený velikostí míchací komory, hustoty jednotlivých složek směsi a tzv. plnicího faktoru (stupeň plnění), tyto parametry můžeme vidět v Tab.7. (9).



Obr. 5.: Schéma hnětacího stroje

1 – horní přitlačný trámec, 2 – spodní přitlačný rámeček,

3 – hnětadla, 4 – chlazení (1).

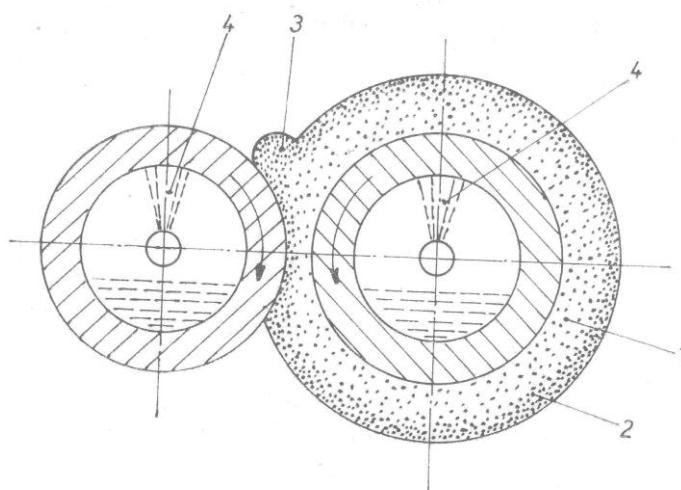
Dvouválcový kalandr

Míchání na dvouválcí je nejstarší způsob přípravy kaučukových směsí, který se používá již od vzniku gumárenského průmyslu.

Dvouválcové sestávají ze dvou masivních horizontálních navzájem rovnoběžných kovových válců, které se otáčejí proti sobě. K temperaci válců se používá voda. Vzdálenost mezi po-

vrchy válců (tzv. štěrbin) a rychlost válců jsou nastavitelné. Jednoduché schéma dvouválcce vidíme na *Obr. 6*.

Při průchodu materiálu mezi válci dochází k míchání materiálu za vysokých smykových rychlostí. Zadní válec se obvykle pohybuje rychleji než přední válec, což dále zvyšuje smyk ve zpracovávaném materiálu. Zpracovávaný materiál nejčastěji vytváří pás na předním, pomalejším válci.



Obr. 6.: Princip míchání směsi na dvouválci

1, 2 – vrstva směsi s různou hustotou dispergovaných přísad, 3 – návalek,

4 – chlazení resp. ohřev válců

Zpracování směsí

Gumárenská směs byla připravena podle výše uvedeného předpisu-gumárenské receptury *Tab. 5. Tab. 6. a Tab. 7*. Podstatné bylo správné navážení všech surovin a jejich dostatečné homogenizování. Na hnětači byl zpracován přírodní kaučuk spolu se sazemi, oxidem zinečnatým a stearinem. První byl do hnětací hlavy vkládán přírodní standardní vietnamský kaučuk, po té ostatní suroviny a jako poslední saze. Po dokončení míchání směsi na hnětači, bylo pokračováno ve zpracování na kalandrovacím stroji. Na něm byla směs opět promíchána mezi dvouválcem. Poté byla postupně přidávána přímo na válcovanou směs předem vypočítané množství vulkanizačního systému. Ten byl složen se síry a MBT-80.

Hmotnost vulkanizačního systému byla dopočítána až po zpracování hnětacím strojem. Uhnětená směs byla zvážena a podle její hmotnosti byl přidán správný poměr vulkanizátu. Hmotnosti směsí by se mohly lišit, i když navážka byla stejná. Je to způsobeno ztrátami surovin v hnětači a podobně. Po dokončení zpracování, byl vyválcovaný plát směsi označen číslem a umístěn na plechovou podložku.

Příprava vzorků

Pro měření bylo zapotřebí kromě uválcovaných směsí také zvulkanizovaná směs-destičky. Těchto vzorků je celkem devět, sedm vzorků obsahujících saze a vzorky OT 33 – C a OT 33 – F, které jsou i bez sazí.

Další měření bylo zaměřeno pouze na síru (bylo zadáno 7. druhů-vzorků).

3.1 Optimální doba vulkanizace

Vulkanizační doba, při které dosahuje pryž optimálních vlastností, se nazývá optimální vulkanizační doba. Pro zjištění optimální vulkanizační doby se sestavují vulkanizační křivky. Vulkanizační křivka má tři části – tzv. pásma: pásmo podvulkanizování, pásmo optimální vulkanizace a pásmo převulkanizování. Přivulkanizovaná směs má podstatně horší fyzikální vlastnosti.

U směsí z přírodního kaučuku nastává v této oblasti reverze – depolymerace elastomeru, které se projevuje lepením a měknutím vulkanizátu (2).

Měření bylo provedeno v souladu s normou ISO 3417 (16).

Zařízení

Optimální dobu vulkanizace měříme na stroji Reometr monsanto 100 (UTB Zlín) a SIS-V50 (Continental Hannover).

Reometr

Vulkanometr Monsanto 100 je založen na principu změn smykového modulu kaučukové směsi v průběhu vulkanizace. Po vložení vzorků do dutiny formy a jejím uzavření se spustí měření. Oscilační pohyb rotoru vyvozuje excentr usazený na hřídeli motoru, který má 100 oscilací/minutu=1,67 Hz. Síla (krouticí moment) potřebná k vychylování disku, jež vyvolává smykové napětí na měřeném vzorku, je elektricky měřena pomocí tenzoru. Takto získaný signál se vynáší do grafu v závislosti na čase (12).

Přístroj SIS-V50 pracoval za stejných podmínek, jedná s jen o novější typ přístroje na měření optima vulkanizace.

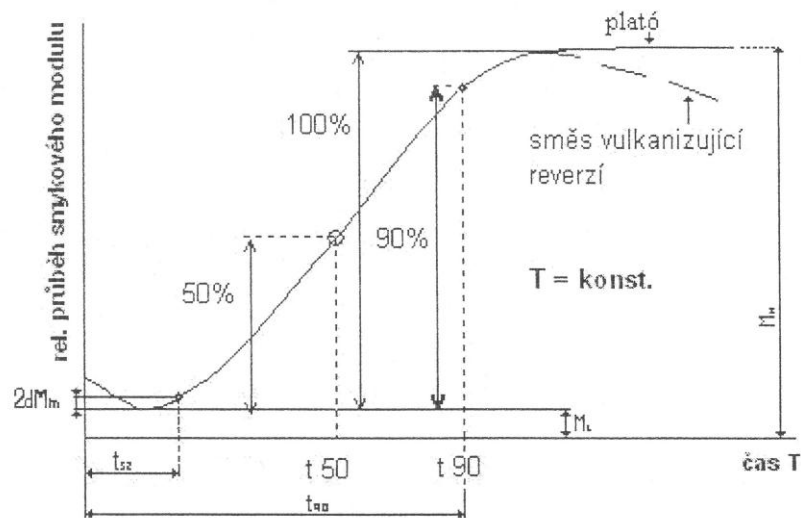
Podmínky měření

Na stroji Reometru Monsanto 100 byla teplota měření 150 °C. Na stroji SIS-V50 měření za teploty 160 °C. Teploty byla přizpůsobena výrobním podmínkám ve firmě Continental.

Postup měření

Z vyválcovaných plátů připravených směsí vyrazíme kolečka o velikosti cca 2,5 cm. Ty jsou za potřebí jako vzorek do měřicího přístroje. Hmotnost jeho vzorku by měla být přibližně 5 gramů.

Stroj necháme vytemperovat na požadovanou teplotu. Po té vložíme připravený vzorek směsi a zpustíme měření. Přístroj nám na základě působení na vzorek vytvoří graf vulkanizační křivky. Z tohoto grafu můžeme vyčíst optimální dobu vulkanizace (t_{90} což je čas, za který daná směs bude zesíťovaná z 90%). Čas t_{90} odpovídá krouticímu momentu M_{90} . Ukázkou vulkanizační křivky a způsob zjištění t_{90} můžeme vidět na *Obr.7.* a výsledné grafy ve výsledcích měření.



Obr. 7.: Optimální doba vulkanizace (7).

Zpracování naměřených dat

Naměřená data byla zaznamenána do grafu přímo při měření. Na Grafech byla vyhodnocena závislost změna smykového modulu kaučukové směsi na čase. Z grafu jsem dále vyčetla a vypočítala optimální dobu vulkanizace t_{90} (čas za který směs z vulkanizuje z 90%) a krouťící moment M_{90} .

$$M_{90} = M_L + 0,9(M_H - M_L),$$

kde M_L minimální hodnota smykového modulu dané směsi, udána v $\text{dN}\cdot\text{m}$, M_H je maximální hodnota smykového modulu dané směsi, udána v $\text{dN}\cdot\text{m}$ (12).

3.2 Lisování destiček

Zařízení

Vulkanizaci destiček provádíme na hydraulickém (automatickém) lisu.

Počet zhotovení

Od každé směsi byly zhotoveny vždy tři destičky o rozměrech 125x125 mm a tloušťce cca 2,5 mm.

Podmínky zpracování

Vulkanizujeme při teplotě $150\text{ °C} \pm 0,5\text{ °C}$. Čas vulkanizace byl různý u každé směsi a byl předem určen měřením na vulkanometru. K určené době vulkanizace byly přičteny vždy 2 minuty z důvodu prohřátí lisovacích desek.

Postup práce

Z vyválcované kaučukové směsi byly vystříhnuty čtverce o požadované velikosti, o cca 5 mm menší než rám. Lis byl vytemperován na požadovanou teplotu.

Vzorek byl vložen mezi lisovací ocelové destičky do rámu. Po té byl vložen do lisu.

Po uplynutí vulkanizační doby byl vzorek vyjmut z lisu a odstraněn z lisovacího rámu. Vy-lisovaná destička byla prudce zchlazena a byl na ní označen směr válcování. Po ochladnutí destičky byly odstraněny přetoky a provedeno označení druhu směsi. Takto připravené pryžové destičky vzorků byly připraveny k dalším testům.

3.3 Diferenciální snímací kalorimetrie

Diferenciální snímací kalorimetrie je nejpoužívanější zkušební metoda v laboratoři tepelných vlastností. Při této metodě se vzorek podrobuje lineárnímu ohřevu a rychlost tepelného toku ve vzorku, která je úměrná okamžitému měrnému teplu, se plynule měří. Teplota vzorku je udržována izotermní se vzorkem srovnávacím dodáváním tepla do vzorku srovnávacího. Toto množství, potřebné k udržení izotermních

podmínek, je zapisováno v závislosti na čase nebo teplotě. Umožňuje stanovení významných termodynamických parametrů testovaných materiálů. Pracuje v tepelných intervalech $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $+500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Je schopna určit:

- teploty tání a krystalizace,
- teplotu zesklnění,
- entalpie jednoduchých fyzikálních přechodů,
- hodnoty krystalizace,
- hodnoty tepelné kapacity.

Dále také snímá:

- kinetiku krystalizace,
- síťování a vytvrzování,
- termooxidační stabilitu (18).

Zkoušený materiál

Tato zkouška byla provedena na vzorcích samotné síry. Vzorky nebyly před měřením nijak upravované.

Zařízení

Hliníkové mystičky a víčka na uzavření vzorku, pinzeta, navážky s přesností na šest desetiných míst, lisovačka.

Lisovačka

Pákový přístroj na zalisování hliníkového víčka na mističku.

Diferenciální snímací kalorimetr

DSC měří v inertní atmosféře zabezpečené dusíkem. Je to přístroj, který je schopen zaznamenat změny způsobené exotermním a endotermním chováním daného vzorku při nastaveném růstu teploty. To se projeví v grafu jako pík (maximální hodnota) nebo minimum. V těchto grafech pak velmi přesně vidíme, v kolika °C probíhají endotermní a exotermní děje, což je v praxi velmi podstatné pro určení ideálních podmínek zpracování, nebo správné volby materiálu.

Počet zkoušení

Byla provedena nejprve zkouška, kdy byla síra ponechána působení teploty až do 400 °C, přičemž došlo k jejímu vypaření.

U vzorků síry byl proveden vždy jeden pokus měření. U zvlukanizovaných směsí byla provedena také jedna zkouška u každého vzorku.

Podmínky zkoušení

Teplota pro zkoušení vzorků byla nastavena podle výsledku zkoušky na 200 °C. Dobu měření si přístroj určil sám podle nastavené rychlosti. Měření bylo prováděno za inertní atmosféry dusíku.

Postup měření

Malé množství vzorku bylo zalisováno do hliníkových kalíšků. Po té byl jeden ze vzorků pinzetou přenesen do prostoru pro vzorek v přístroji. K tomuto vzorku byl přidán ještě hliníkový kalíšek, který neobsahoval žádný vzorek. Byl zde z důvodu odečtení tepelných vlastností samotného kalíšku. Ve výsledcích se proto objevily pouze vlastnosti zkoumaného vzorku a nebudou nijak ovlivněny vlastnostmi kalíšku.

Po dokončení měření byl odměřený vzorek vyjmut a na jeho místo byl vložen další vzorek.

Zpracování naměřených dat

Hodnoty měření zaznamenával počítač, který v průběhu měření zobrazoval grafickou závislost měrného tepla na teplotě. Viditelné rozdíly byly dále zpracovány.

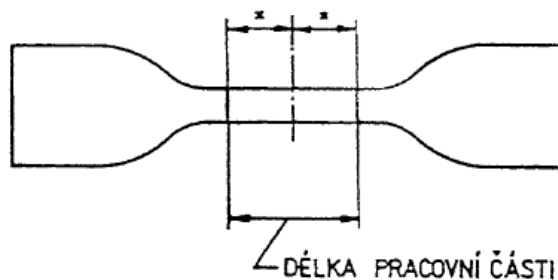
3.4 Tahové zkoušky

Tahové zkoušky byly prováděny podle příslušné normy ISO 527 na trhacím stroji. Byla použita standardní tělíska ve tvaru oboustranných lopatek. Tělíska byla protahována na trhacím stroji konstantní rychlostí (16).

Zkušební tělíska

Zkušební tělíska byla vysekávána ze zvulkanizovaných destiček devíti připravených směsí. Každý druh pryže byl zastoupen čtyřmi zkušebními tělísy ve tvaru oboustranných lopatek. Tloušťka zúžené části vzorku byla přibližně 2 mm, šířka 6 mm a délka pracovní části 25 mm. Tvar zkušebního tělíska vidíme na *Obr. 8.* (10).

Zkušební tělísko je protahováno ve směru své hlavní podélné osy konstantní rychlostí zkoušení do jeho porušení nebo do okamžiku, kdy napětí v tahu (zatížení) nebo protažení (poměrné prodloužení) dosáhnou předem zvolené hodnoty. Během zkoušky se měří zatížení působící na zkušební tělísko a prodloužení.



Obr. 8.: Zkušební tělísko-oboustranná lopatka (10).

Zařízení

Vysekávací stroj

Všechny vysekávací nože odpovídají normě ISO 4661-1 (16).

Tloušťkoměr

Přístroj používaný na měření tloušťky vzorku, tvaru oboustranných lopatek odpovídal metodě A ISO 4648 (16).

Trhací stroj

Trhací stroj vyhovoval požadavkům ISO 5893 (16).

Podmínky měření

Zkouška všech vorků byla provedena v laboratorní teplotě. Rychlost prodloužení byla u všech tělísek 500 mm/min.

Postup práce

Z připravených zvulkanizovaných destiček byly vysekány tělíska ve tvaru oboustranných lopatek. Od každého vzorku vždy čtyři lopatky.

Na tloušťkoměru byla zaznamenána tloušťka zkoušeného materiálu v zúženém místě. Počítačem byla vypočítána průměrná tloušťka vzorku.

Zkušební tělísko bylo vloženo do trhacího stroje. Bylo upnuto za lopatkovou část do kleští tak aby zúžená část byla kolmá přibližně uprostřed obou kleští. Na zúženou část tělíska byl připevněn mechanismus průtahoměru. Po té byl zpuštěn test a na počítači byly zaznamenávány hodnoty změn napětí v závislosti na prodloužení (s přesností na $\pm 2\%$).

U všech tělísek zkoušených vzorků proběhlo přetržení vždy ve zkoušecí části.

Zpracování naměřených dat

Naměřena data byla zaznamenávána počítačem. Program zaznamenal napětí při přetržení, maximální prodloužení, pevnost v tahu a napětí při protažení 50 %, 100 %, 300 %. Program graficky znázornil závislost napětí na protažení pro každý vzorek. Hodnoty i grafy jsou dále zpracovány v části výsledků.

3.5 Širokouhlý rentgenový rozptyl

Rentgenová difrakce je základní metodou k určování struktury pevných látek, každá krystalická látka má jedinečný difraktogram, podle kterého jsme schopni ji identifikovat.

Charakteristické rentgenové záření

Charakteristické rentgenové záření se používá v analytické chemii, protože jeho energie nezávisí na anodovém napětí, ale jen na materiálu anody. Takové rentgenové záření je charakteristické pro konkrétní prvek, jeho energie je tím vyšší, čím vyšší je protonové číslo materiálu anody. Rychle letící elektron v tomto případě odevzdá svou kinetickou energii a elektronu vnitřní slupky atomového obalu materiálu anody, až dojde k jeho excitaci nebo ionizaci. Následný návrat do základního energetického stavu je spojen s vyzářením charakteristického rentgenového záření (19).

Počet zkoušení

Měření bylo provedeno na vzorcích síry.

Zpracování naměřených dat

Z naměřených výsledků byly vytvořeny grafy (*Graf 22. – 28.*) a dále vyhodnoceny výsledky.

3.6 Elektronová mikroskopie



Obr. 9.: Vzorčky v elektronovém mikroskopu

Mikroskopie byla provedena na vzorcích samotné síry, na povrchu z vulkanizovaných destiček a na řezu z vulkanizovaných destiček (16).

Zařízení

Měření bylo prováděno na elektronovém mikroskopu typu EVO MA 10 and LS 10. Tento mikroskop má urychlující napětí 0,2 – 30 kW. Jeho zvětšení je 7 – 1 000 000x, zorné pole 6 mm v analytické pracovní vzdálenosti. Tlakové rozmezí je 10 – 400 Pa a maximální výška vzorku 100 mm (17).

Podmínka měření

Měření bylo provedeno za laboratorní teploty. U mikroskopie vzorků síry bylo zvětšení 500x a 1 500x. Povrchu z vulkanizovaných destiček byly zvětšeny 21x a 200x. Řezy z vulkanizovaných destiček byly zvětšeny 50x a 200x.

Počet měření

Od každého vzorku byly zhotoveny dvě fotky v rozdílných zvětšeních.

Postup práce

Vzorky byly připraveny a umístěny na podložku. Takto připravené byly vloženy do prostor mikroskopu, to můžeme vidět na *Obr. 9*. Byla nastavena velikost zvětšení. Vzorky byly prokoumány a po té vyfoceny. U zvětšení sirných vzorků byla zaznamenána velikost některých krystalů v μm , tu vidíme na *Obr. 18. – 23*.

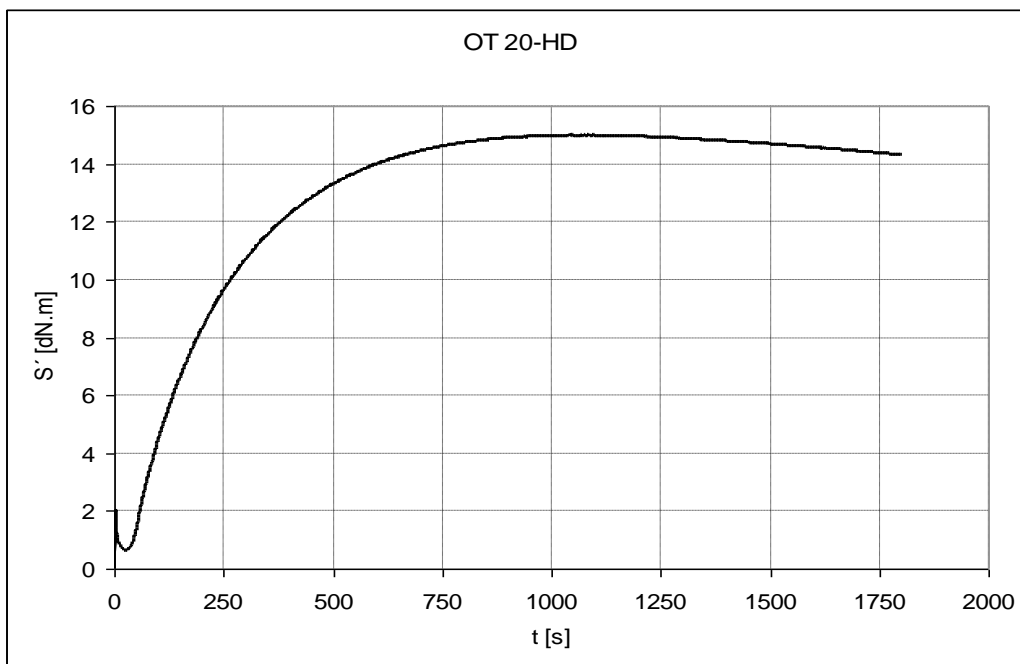
Zpracování naměřených dat

Výsledkem elektronové mikroskopie jsou fotky zvětšených vzorků, které byly dále zpracovány ve vyhodnocení.

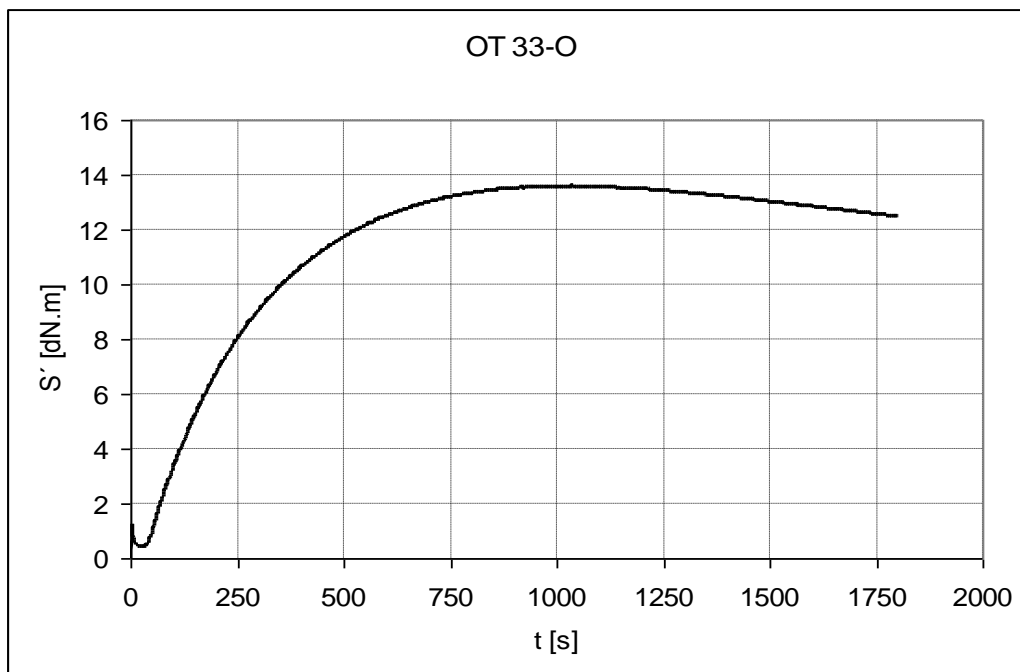
4 VYHODNOVENÍ EXPERIMENTŮ

4.1 Optimální doba vulkanizace

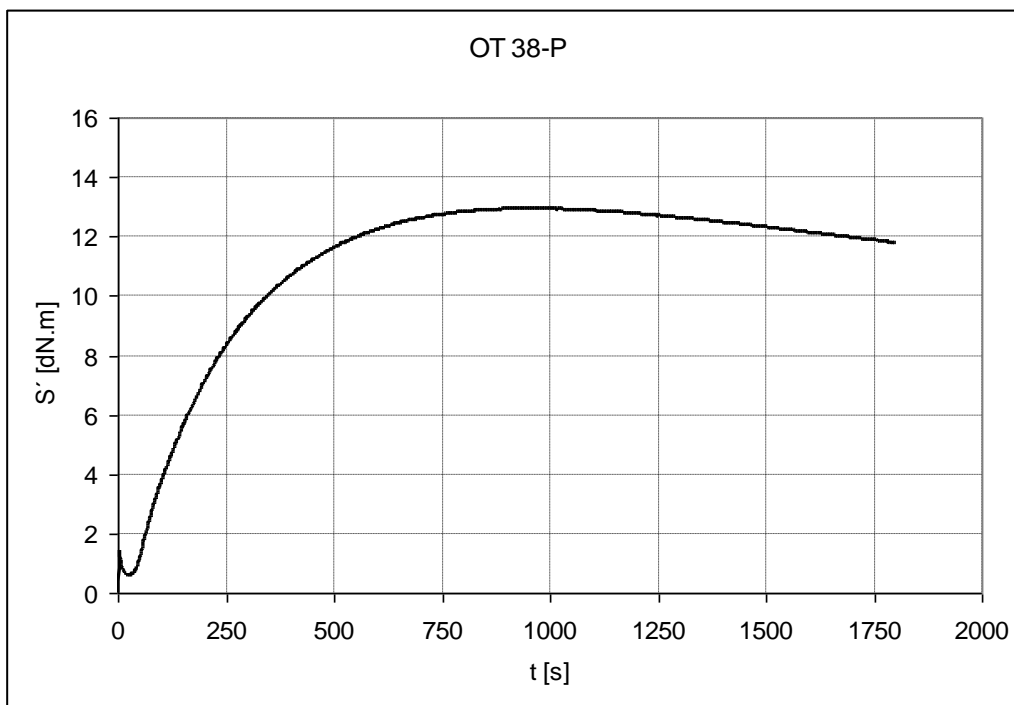
Graf. 1.: Optimum vulkanizace OT 20 – HD



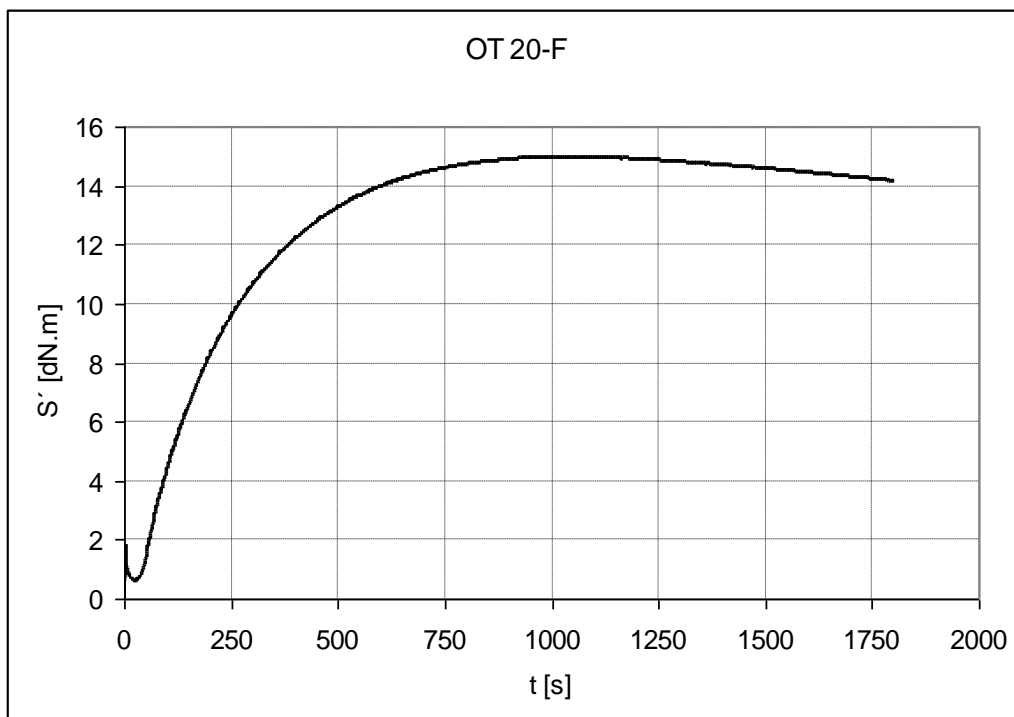
Graf. 2.: Optimum vulkanizace OT 33 – O



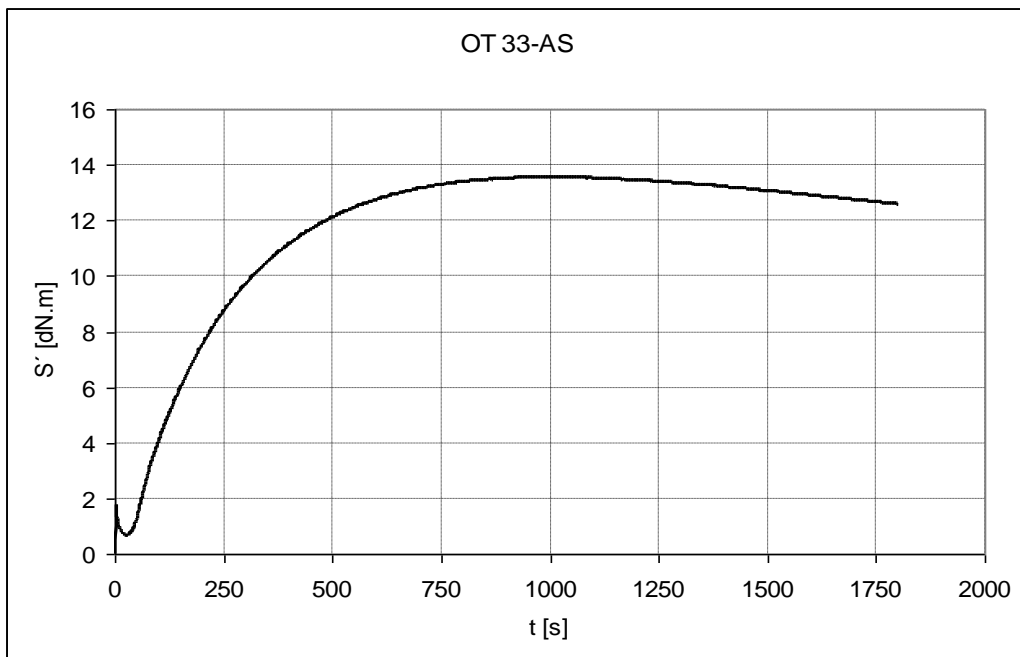
Graf. 3.: Optimum vulkanizace OT 38 – P



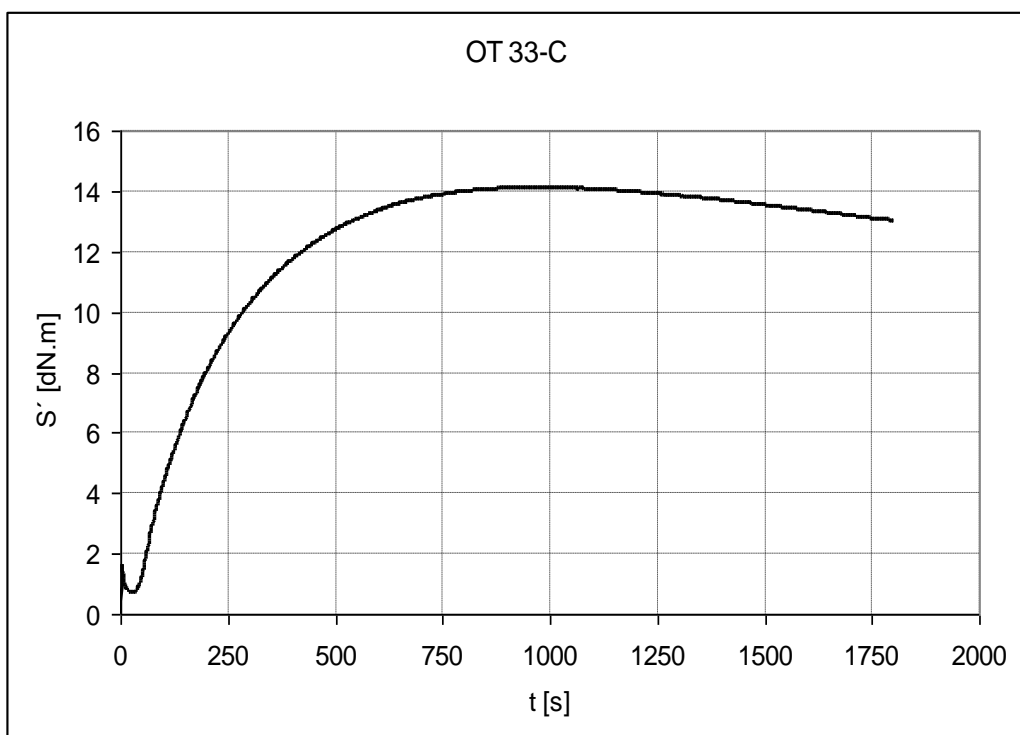
Graf. 4.: Optimum vulkanizace OT 20 – F



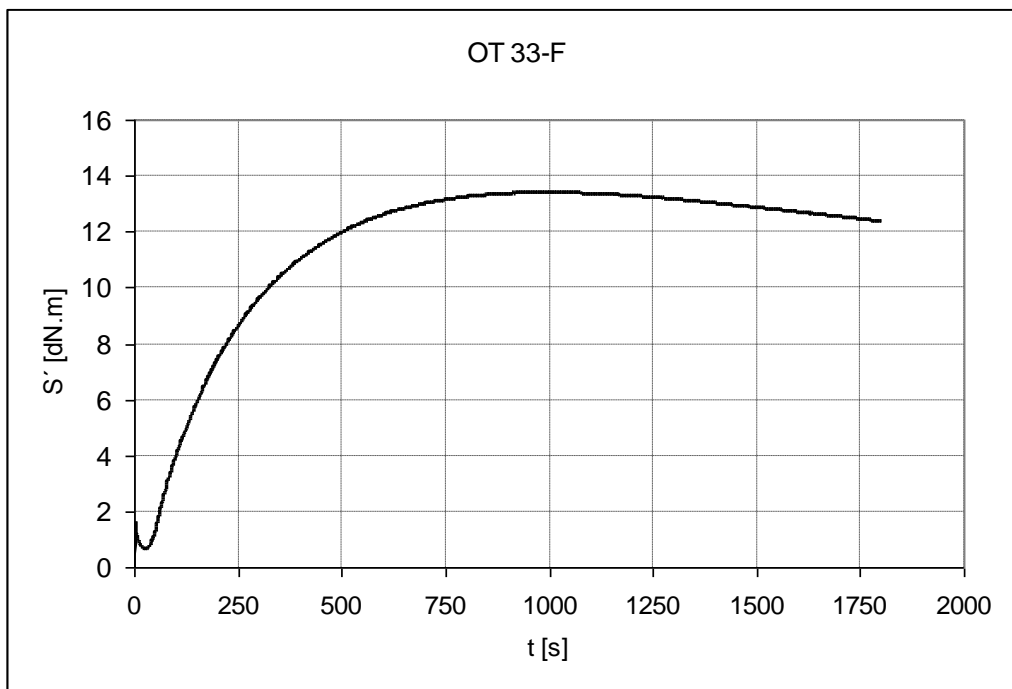
Graf. 5.: Optimum vulkanizace OT 33 – AS



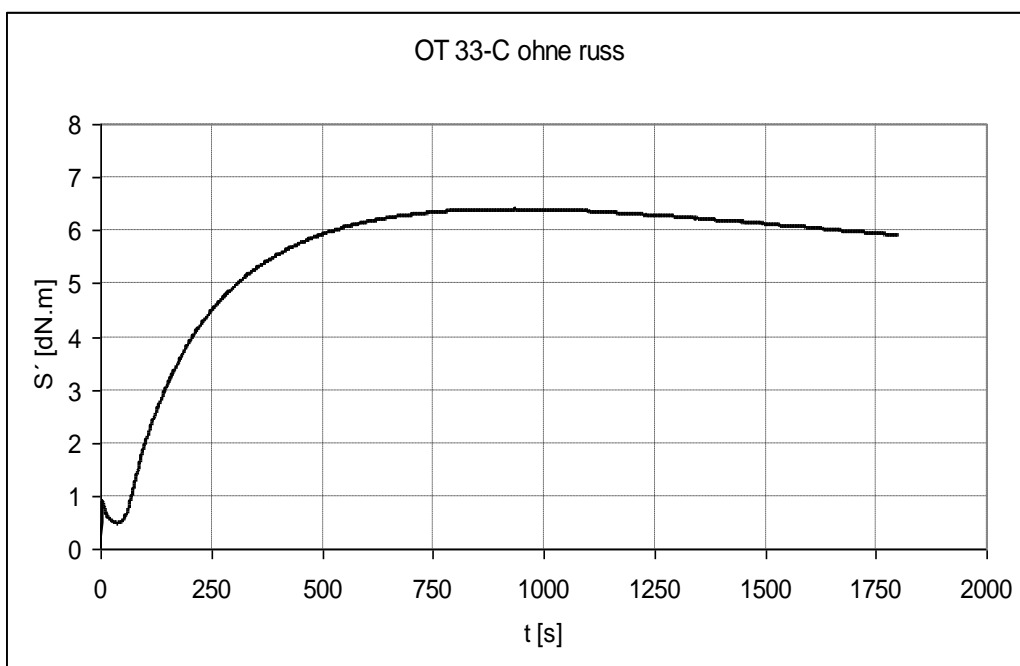
Graf. 6.: Optimum vulkanizace OT 33 – C



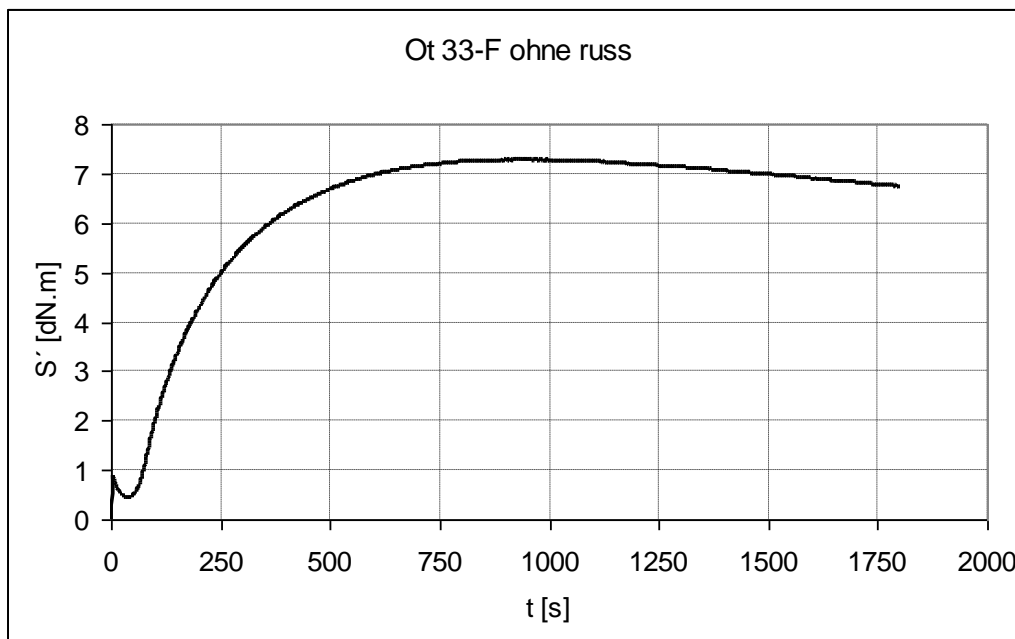
Graf. 7.: Optimum vulkanizace OT 33 – F



Graf. 8.: Optimum vulkanizace OT 33 – C bez sazí



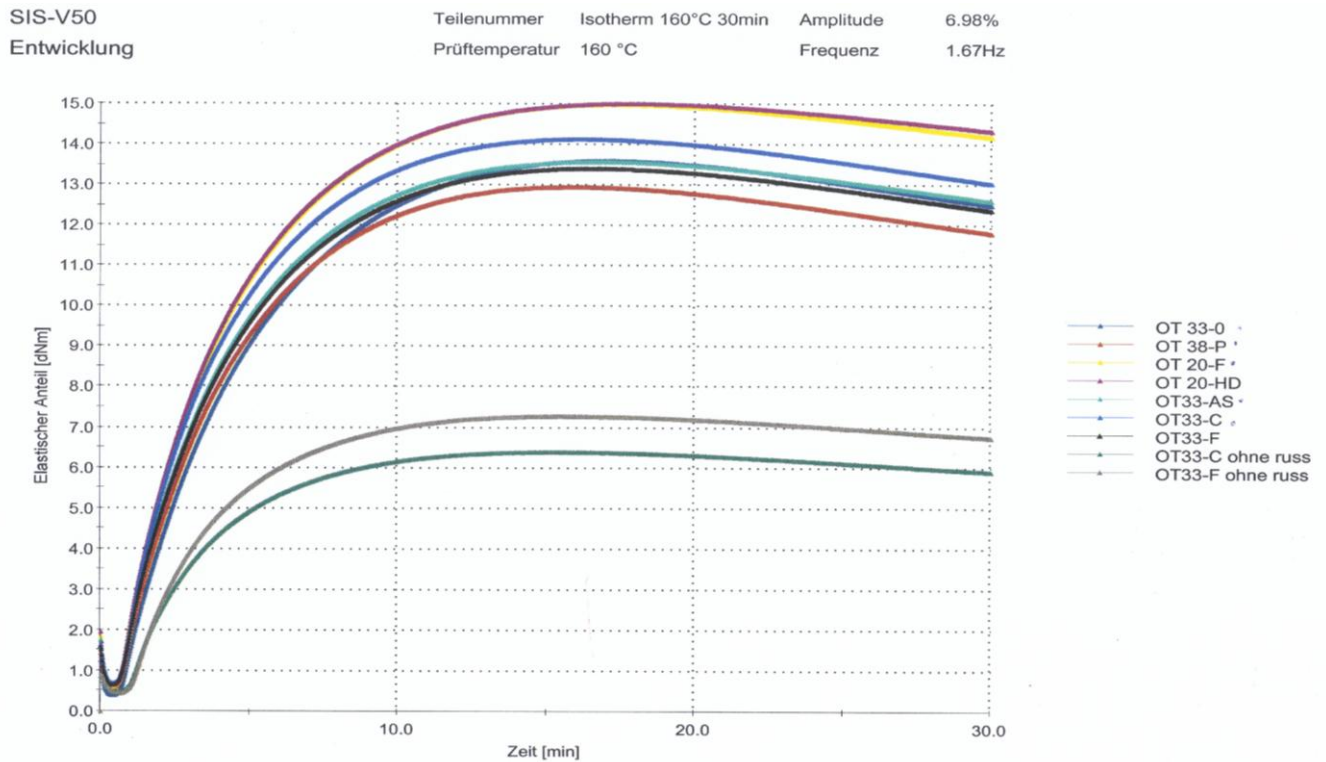
Graf. 9.: Optimum vulkanizace OT 33 – F bez sazí



4.1.1 Diskuze výsledků

Tab. 8.: Doba vulkanizace jednotlivých vzorků

Název vzorku	150 °C;	160 °C;
	[min.]	[min.]
OT 33 – O	25,5	9,45
OT 38 – P	23,5	8,50
OT 20 – F	26,0	8,87
OT 20 – HD	25,5	8,86
OT 33 – AS	25,5	8,65
OT 33 – C	24,0	8,44
OT 33 – F	25,5	8,64
OT 33 – C bez sazí	24,0	7,69
OT 33 – F bez sazí	23,5	7,92



Graf. 10.: Srovnání optima vulkanizace

Poz.: k délce vulkanizace jsou započítány i 2 minuty, které jsou nutné k prohřevu ocelových desek v lisu (2 mm tloušťka).

Optimum vulkanizace bylo zjišťováno pro teplotu 150 °C a byl zřejmý rozdíl mezi jednotlivými vzorky. Nejnižší vulkanizační doba byla u vzorku OT 38 – P a OT 33 – F bez sazí, a to 23,5 min. Vzorek OT 33 – C měl optimální čas vulkanizace 24 min., tohoto času dosáhl i vzorek OT 33 – C bez sazí. Vzorky, neobsahující saze nemůžeme brát v potaz, jelikož se v praxi používají jako plnivo výhradně saze. Naopak nejvyšší dobu vulkanizace měl vzorek OT 20 – F s hodnotou 26 min.

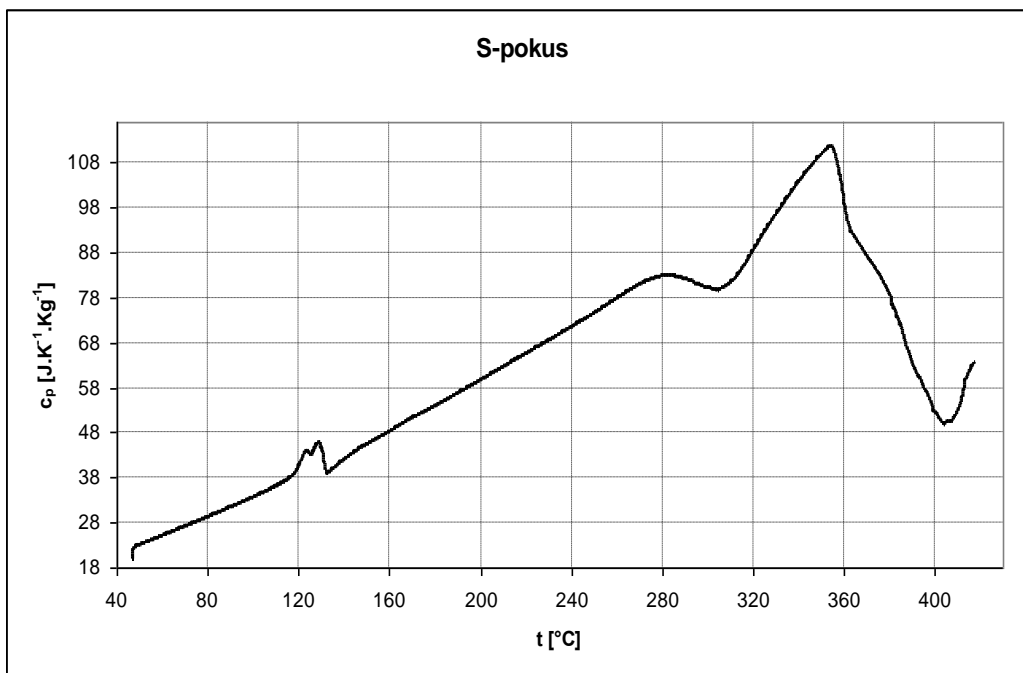
Pro počáteční podmínky 160 °C byly zjištěny nejnižší hodnoty opět u vzorků bez sazí:

OT 33 – F bez sazí 7,69 min. a OT 33 – C bez sazí 7,92 min. Krátký čas měl i vzorek

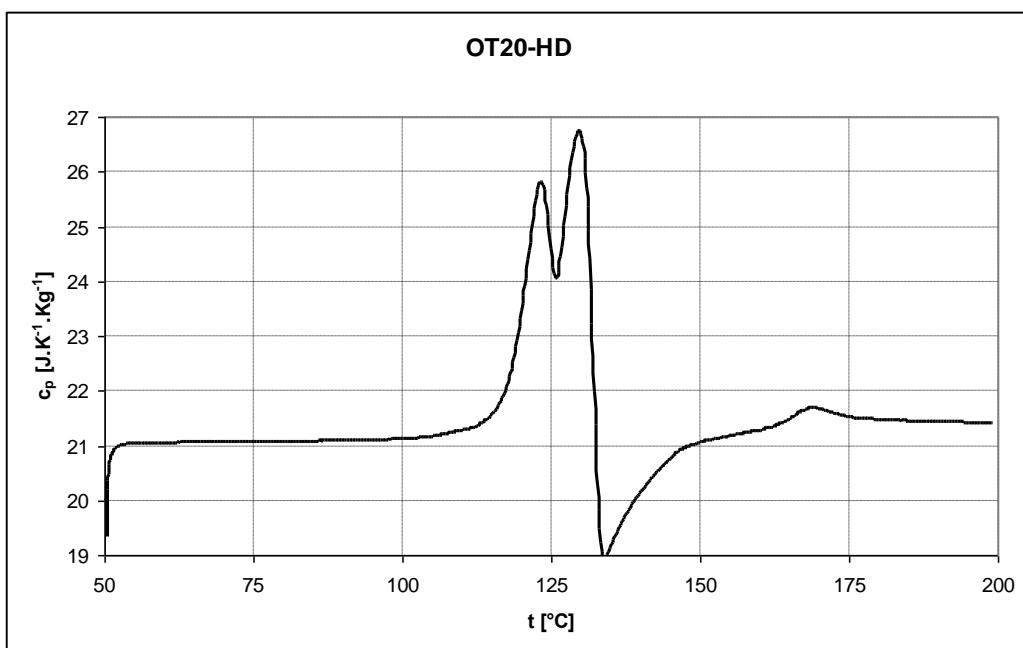
OT 33 – C a to 8,44 min. Tento vzorek měl přijatelný čas i při počátečních podmínkách 150 °C. Vzorky OT 33 – C a OT 38 – P jsou z hlediska optimální doby vulkanizace nejvhodnější. Srovnání optima vulkanizace jednotlivých vzorků vidíme v *Grafu 10*.

4.2 Diferenciální snímací kalorimetrie

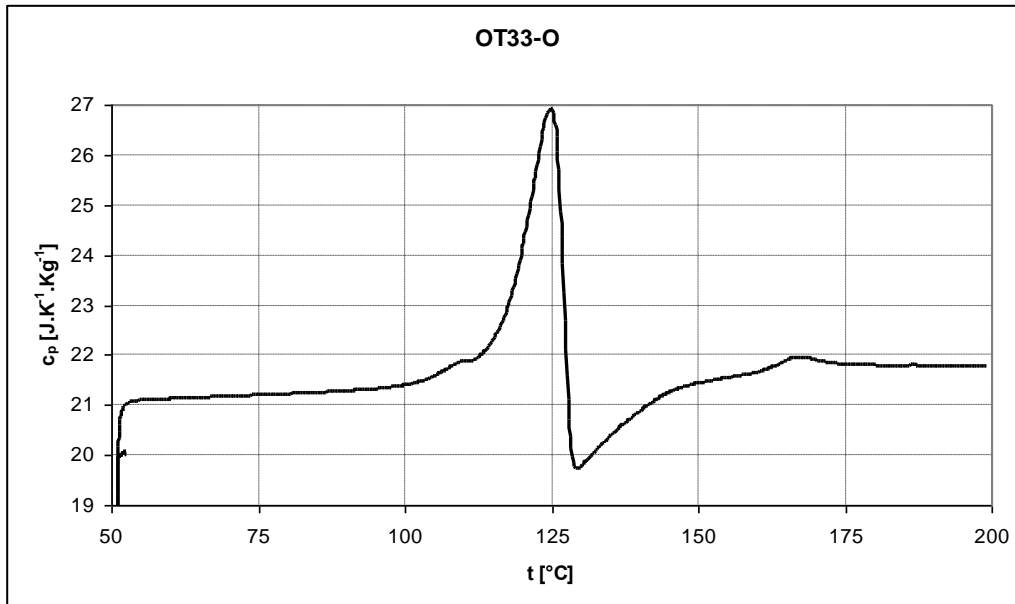
Graf. 11.: Zkušební test DSC síry



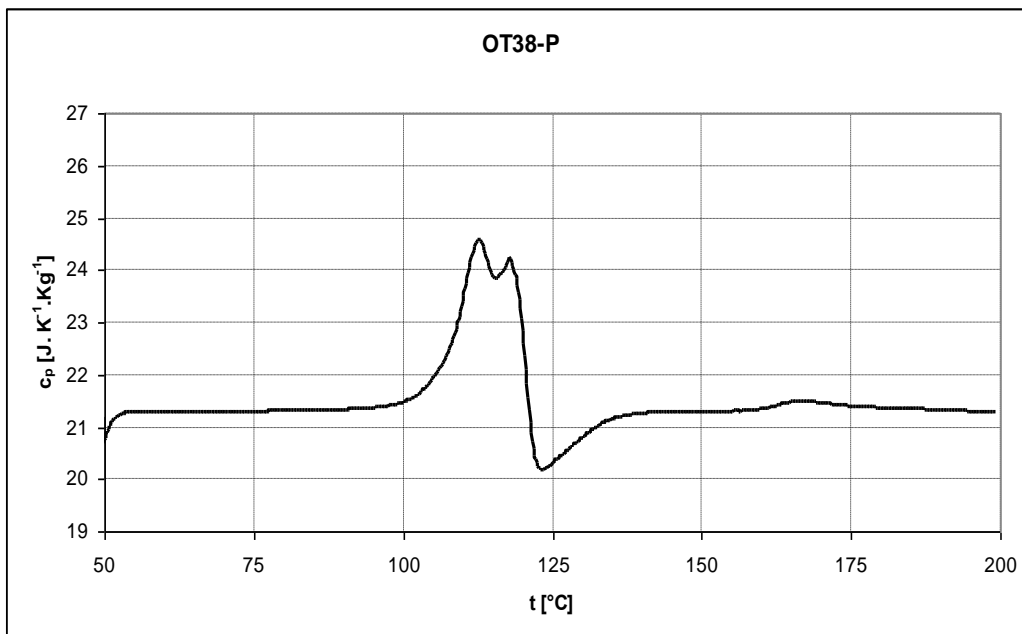
Graf. 12.: DSC OT 20 – HD



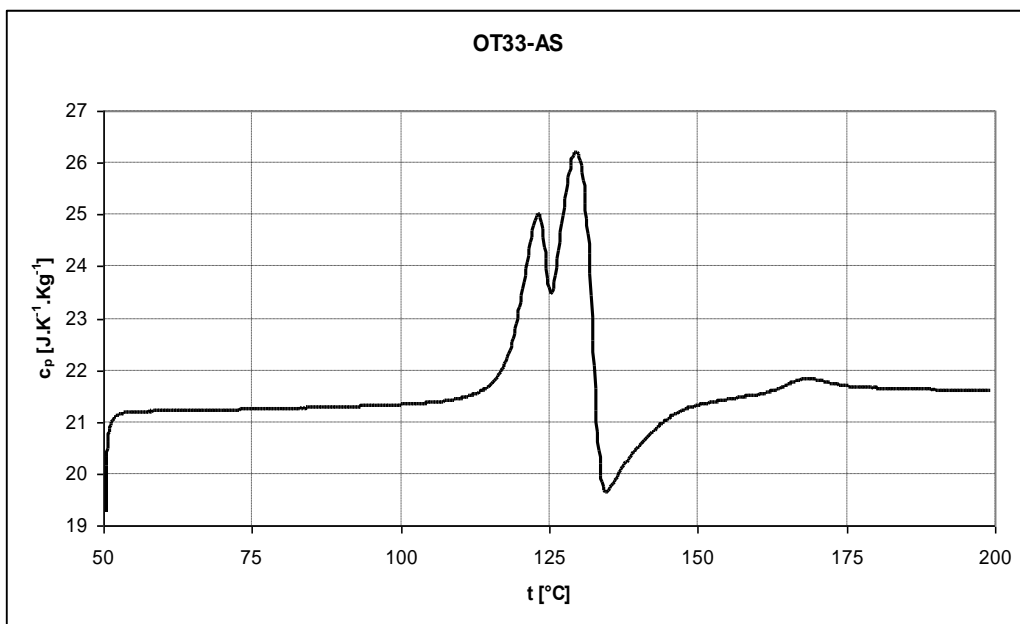
Graf. 13.: DSC OT 33 – O



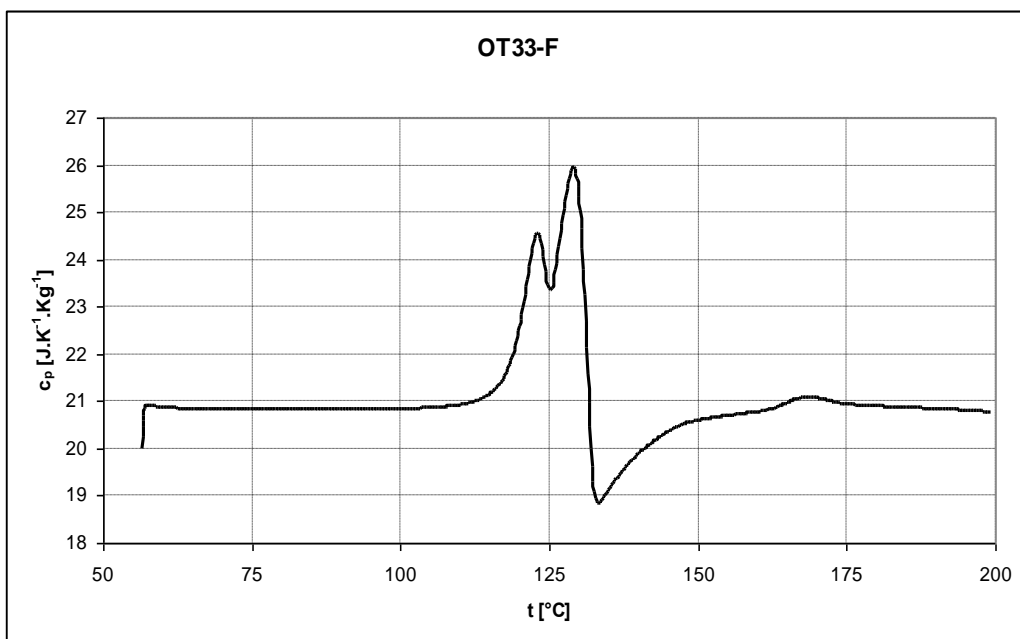
Graf. 14.: DSC OT 38 – P



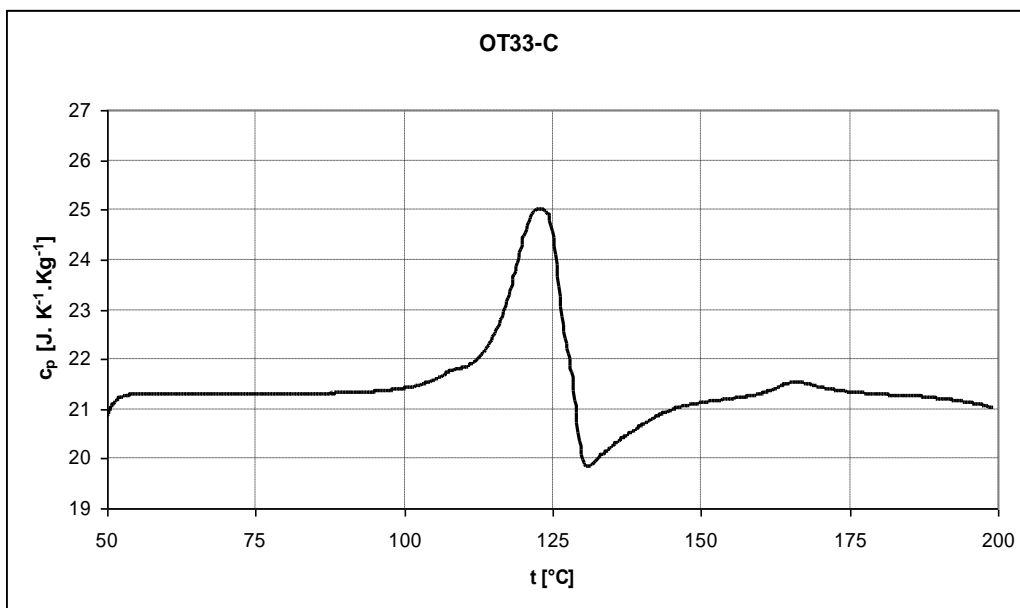
Graf. 15.: DSC OT 33 – AS



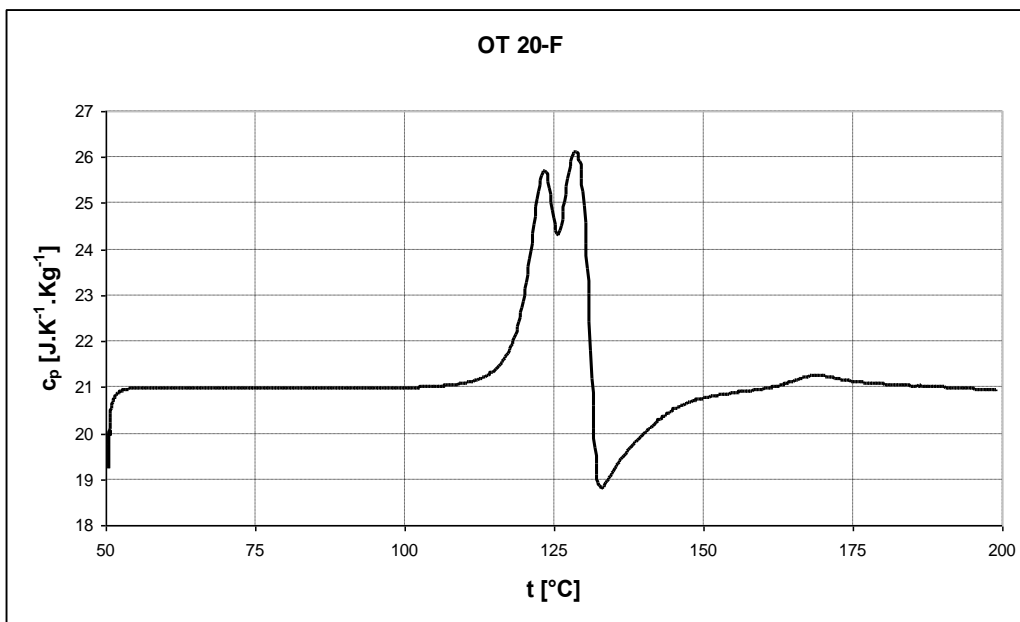
Graf. 16.: DSC OT 33 – F



Graf. 17.: DSC OT 33 – C

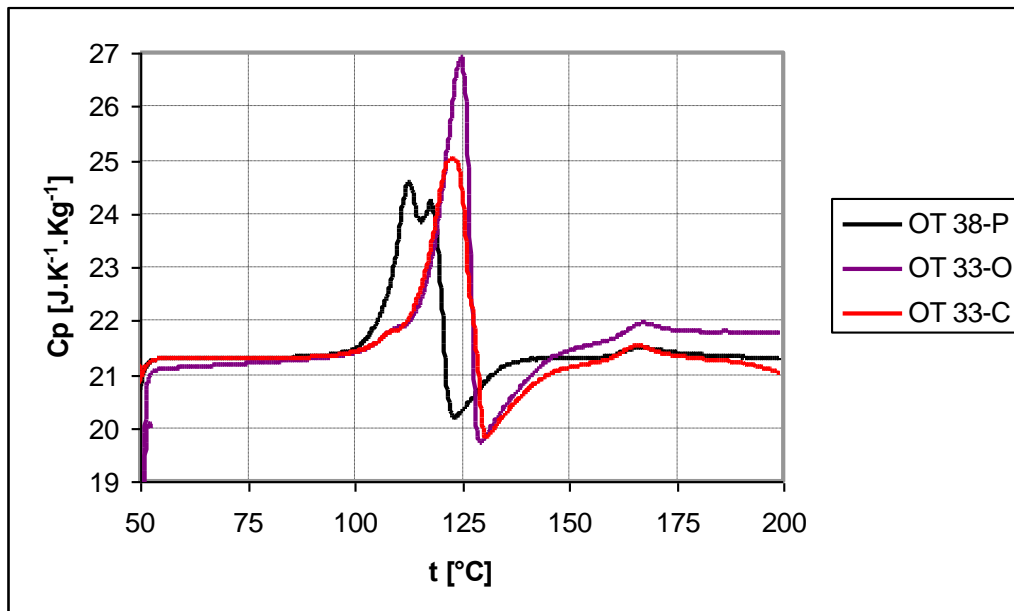


Graf. 18.: DSC OT 20 – F

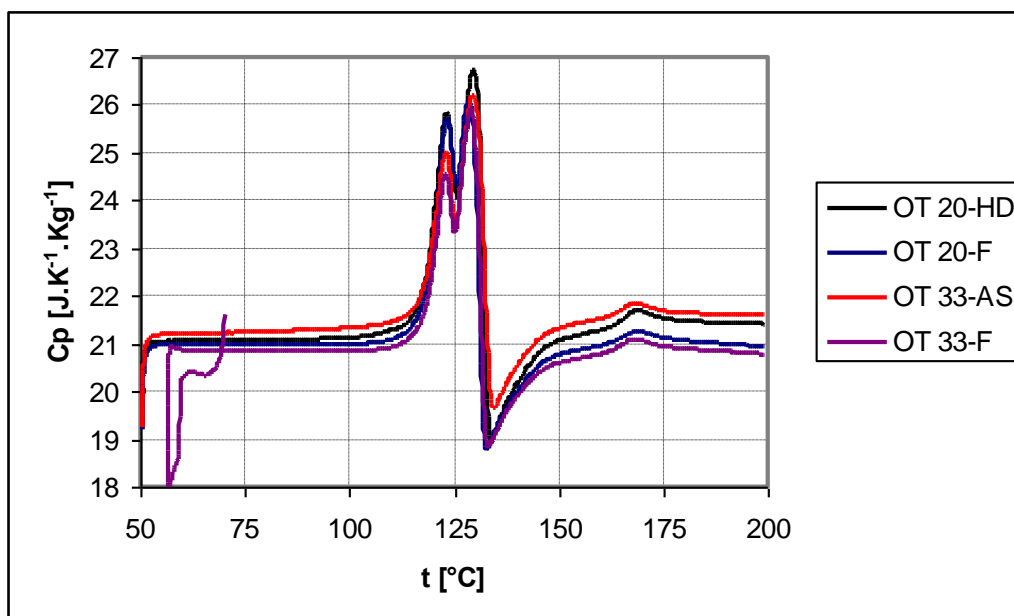


4.2.1 Diskuze výsledků

Graf. 19.: Srovnání OT 38 – P, OT 33 – O, OT 33 – C



Graf. 20.: Srovnání OT 20 – HD, OT 20 – F, OT 33 – AS a OT 33 – F



Testování pomocí diferenciální snímací kalorimetrie přineslo zajímavé porovnání vzorků, které se prokazatelně chovají rozdílně. Na grafech vidíme maxima (píky) ze kterých určíme krystalitu a následný propad určuje tání vzorků. Zajímavý rozdíl byl vidět u vzorků

OT 33 – O a OT 33 – C, které měly pouze jeden pík (srovnání *Graf 19.*), což dokazuje pouze jednu krystalickou modifikaci. Tyto vzorky jsou méně stabilní, a proto jsou lépe zpracovatelné do gumárenské směsi. U zbývajících vzorků byly vidět píky dva. U vzorku OT 38 – P byla z *Grafu 14.* odečtena teplota tání $T_m=120$ °C při měrné kapacitě $24,6 \text{ J.K}^{-1}.\text{Kg}^{-1}$. Ve 130 °C měl teplotu tání vzorek OT 33 – C při měrné kapacitě $25 \text{ J.K}^{-1}.\text{Kg}^{-1}$.

Ostatní vzorky měly teplotu tání 135 °C a vyšší.

4.3 Tahové zkoušky

Tab. 9.: Tahové zkoušky OT 33 – O

	σ_p [MPa]	ε [%]	Pev. v tahu [MPa]	Md.50 % [MPa]	Md.100 % [MPa]	Md.300 % [MPa]
Vzorek 1	19,912	427,90	19,912	1,458	2,659	12,524
Vzorek 2	19,851	435,90	19,851	1,412	2,583	12,184
Vzorek 3	19,289	340,20	19,289	1,337	2,399	11,760
Vzorek 4	18,763	410,30	18,763	1,383	2,515	12,258

Tab. 10.: Tahové zkoušky OT 38 – P

	σ_p [MPa]	ε [%]	Pev. v tahu [MPa]	Md.50 % [MPa]	Md.100 % [MPa]	Md.300 % [MPa]
Vzorek 1	18,627	445,00	18,627	1,209	2,151	10,620
Vzorek 2	11,207	312,30	11,207	1,209	2,126	10,556
Vzorek 3	17,720	427,90	17,720	1,201	2,141	10,551
Vzorek 4	17,629	430,00	17,629	1,223	2,163	10,466

Tab. 11.: Tahové zkoušky OT 20 – F

	σ_p [MPa]	ε [%]	Pev. v tahu [MPa]	Md.50 % [MPa]	Md.100 % [MPa]	Md.300 % [MPa]
Vzorek 1	18,984	403,80	18,984	1,460	2,757	13,070
Vzorek 2	19,260	410,70	19,260	1,379	2,571	12,892
Vzorek 3	20,226	436,20	20,226	1,437	2,678	12,750
Vzorek 4	16,109	362,10	16,109	1,436	2,682	12,614

Tab. 12.: Tahové zkoušky OT 20 – HD

	σ_p [MPa]	ε [%]	Pev. v tahu [MPa]	Md.50 % [MPa]	Md.100 % [MPa]	Md.300 % [MPa]
Vzorek 1	18,755	393,40	18,755	1,455	2,765	13,348
Vzorek 2	18,055	387,00	18,055	1,464	2,806	13,298
Vzorek 3	20,917	435,60	20,917	1,561	2,955	13,635
Vzorek 4	10,766	260,50	10,766	1,472	2,793	*****

Tab. 13.: Tahové zkoušky OT 33 – AS

	σ_p [MPa]	ε [%]	Pev. v tahu [MPa]	Md.50 % [MPa]	Md.100 % [MPa]	Md.300 % [MPa]
Vzorek 1	20,858	473,00	20,858	1,321	2,422	11,493
Vzorek 2	20,659	473,10	20,659	1,321	2,382	11,402
Vzorek 3	15,982	378,60	15,98	1,262	2,304	11,559
Vzorek 4	4,250	161,10	4,250	1,270	2,319	*****

Tab. 14.: Tahové zkoušky OT 33 – C

	σ_p [MPa]	ε [%]	Pev. v tahu [MPa]	Md.50 % [MPa]	Md.100 % [MPa]	Md.300 % [MPa]
Vzorek	21,325	464,90	21,325	1,337	2,498	12,230
Vzorek 2	21,731	473,00	21,731	1,397	2,594	12,211
Vzorek 3	23,578	511,10	23,578	1,429	2,677	12,243
Vzorek 4	23,650	527,20	23,650	1,407	2,619	11,800

Tab. 15.: Tahové zkoušky OT 33 – F

	σ_p [MPa]	ε [%]	Pev. v tahu [MPa]	Md.50 % [MPa]	Md.100 % [MPa]	Md.300 % [MPa]
Vzorek 1	20,988	467,30	20,988	1,305	2,399	11,777
Vzorek 2	19,117	424,60	19,117	1,338	2,442	12,073
Vzorek 3	19,889	461,40	20,301	1,295	2,360	11,505
Vzorek 4	21,854	501,30	21,854	1,317	2,405	11,300

Tab. 16.: Tahové zkoušky OT 33 – C bez sazí

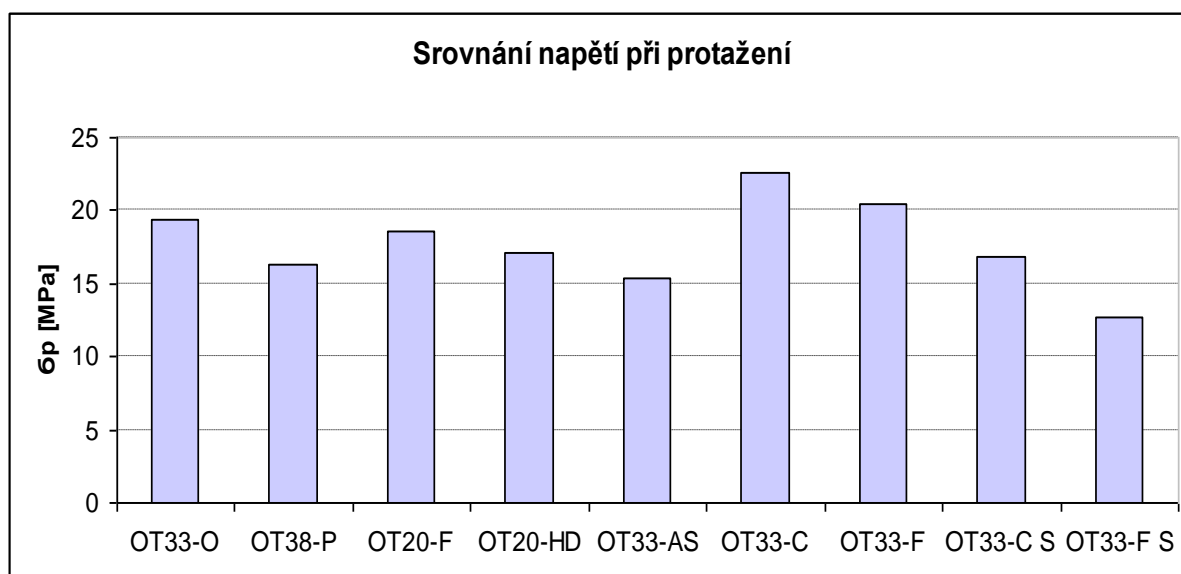
	σ_p [MPa]	ε [%]	Pev. v tahu [MPa]	Md.50 % [MPa]	Md.100 % [MPa]	Md.300 % [MPa]
Vzorek 1	18,186	684,10	18,211	0,591	0,864	2,070
Vzorek 2	19,089	708,60	19,089	0,549	0,852	2,043
Vzorek 3	14,967	667,80	14,967	0,575	0,850	2,014
Vzorek 4	14,974	657,10	14,974	0,578	0,856	2,061

Tab. 17.: Tahové zkoušky OT 33 – F bez sazí

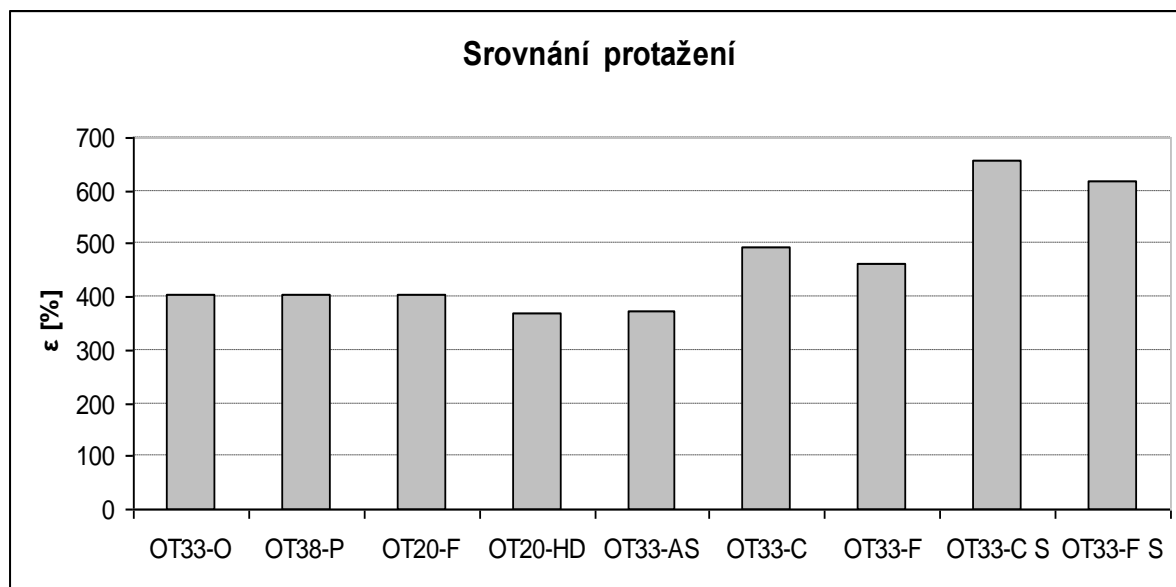
	σ_p [MPa]	ε [%]	Pev. v tahu [MPa]	Md.50 % [MPa]	Md.100 % [MPa]	Md.300 % [MPa]
Vzorek 1	13,698	653,90	14,491	0,520	0,783	1,959
Vzorek 2	12,034	595,10	12,034	0,604	0,892	2,269
Vzorek 3	12,289	602,60	12,289	0,585	0,881	2,216
Vzorek 4	*****	*****	*****	*****	*****	*****

4.3.1 Diskuze výsledků

Graf. 21.: Srovnání vzorků napětí při protažení



Graf. 22.: Srovnání vzorků při protažení



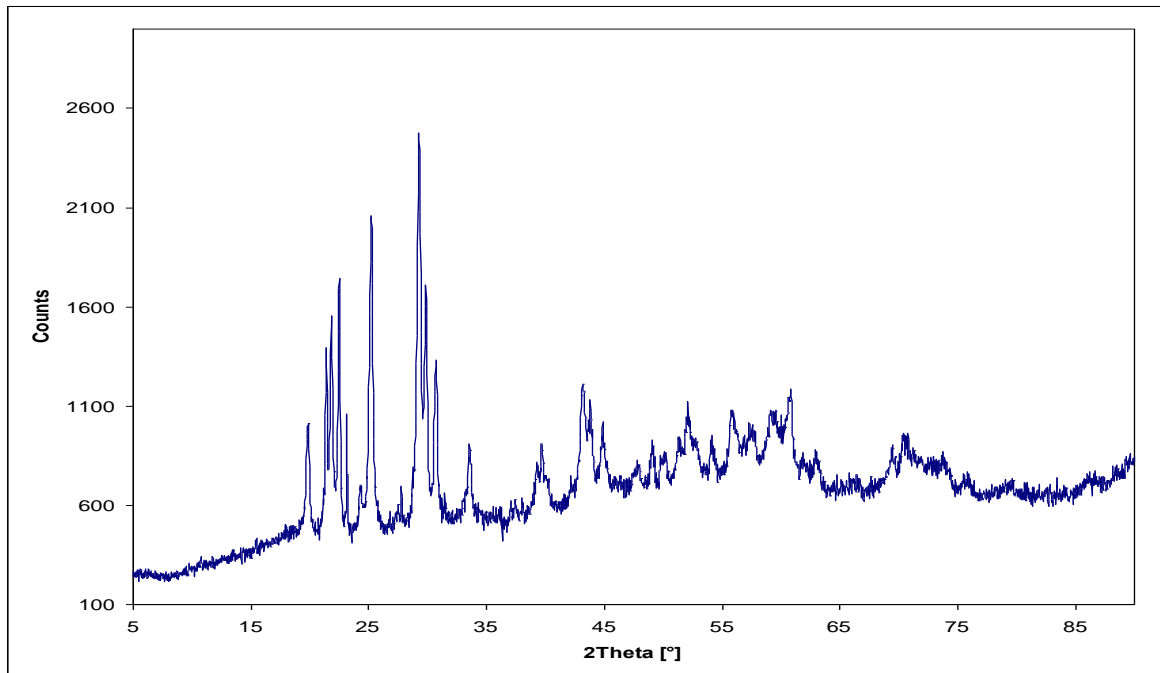
Tahové zkoušky určily hodnoty napětí při protažení, prodloužení, pevnost v tahu atd., které můžeme vidět v *Grafech 6. – 14.* Zaměřila jsem se na srovnání jednotlivých vzorků v protažení (*Graf. 21.*) a na napětí při protažení (*Graf. 22.*).

Nejvyššího napětí při protažení dosáhly vzorky OT 33 – C = 22,57 MPa a OT 33 – F s hodnotou 20,46 MPa. Naopak nejmenší napětí měl vzorek OT 33 – F bez sazí a to 12,67 MPa, což se dalo předpokládat. Malého napětí při protažení dosáhl také vzorek OT 33 – AS a to 15,1 MPa.

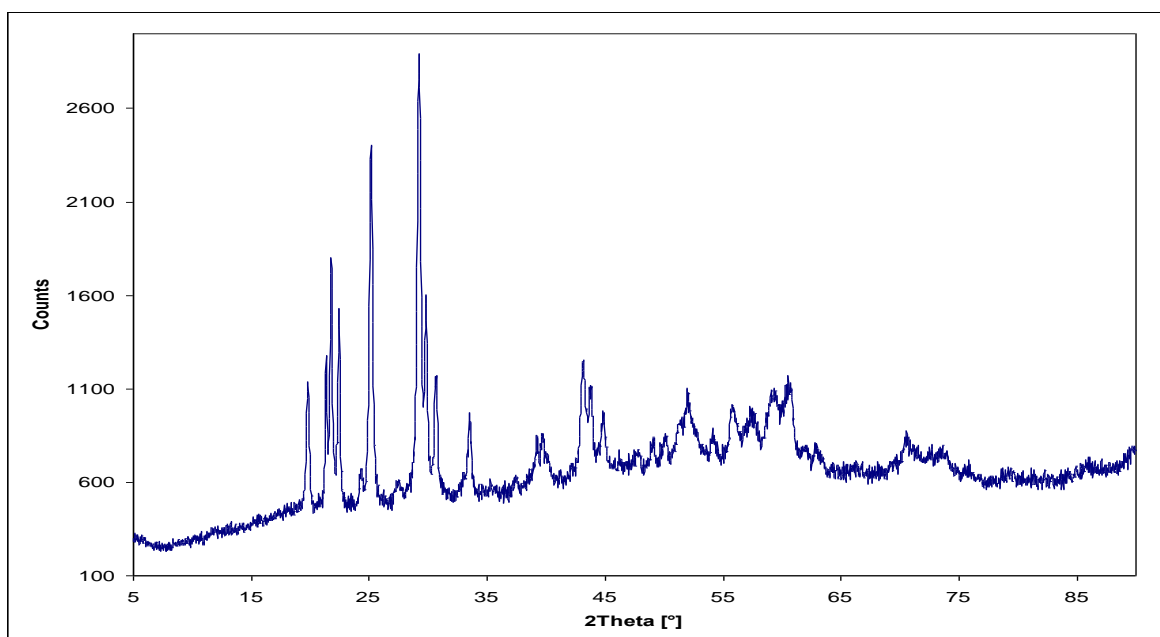
Největšího protažení ze všech dosáhly vzorky bez sazí, což je způsobeno nepřítomností plniva. Dobrý výsledek měl i vzorek OT 33 – C = 494,1 %. Nejnižší hodnotu měl vzorek OT 20 – HD. Zbývající vzorky měly výsledky přibližně stejné.

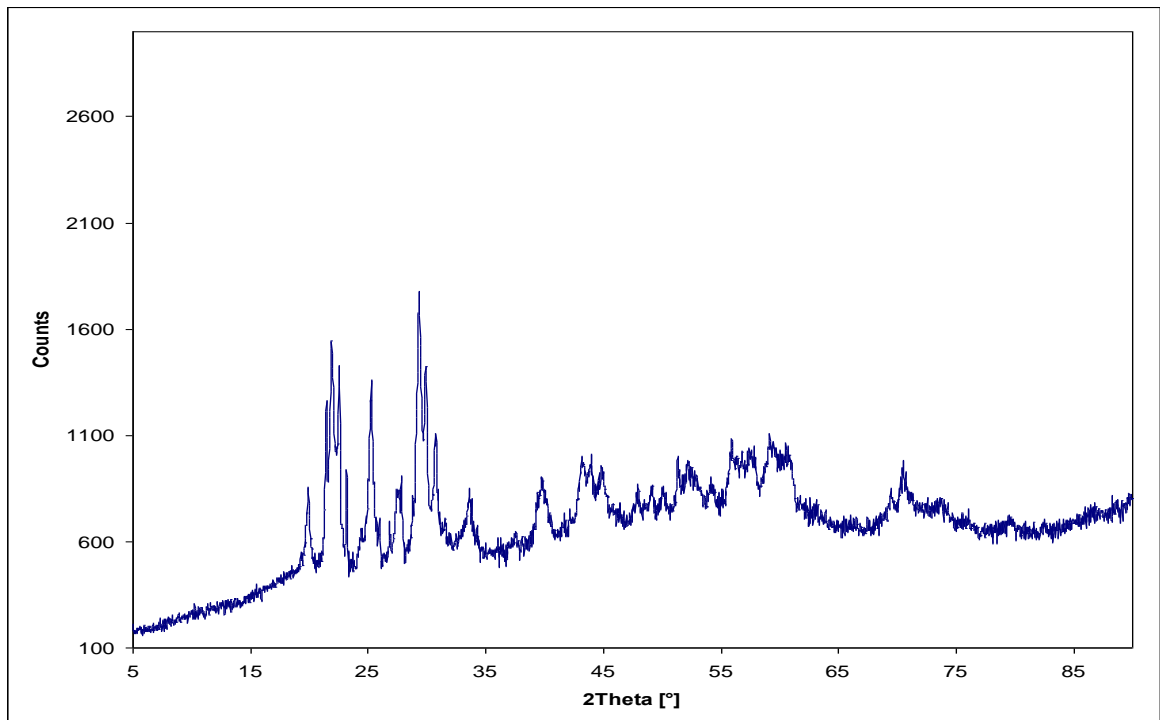
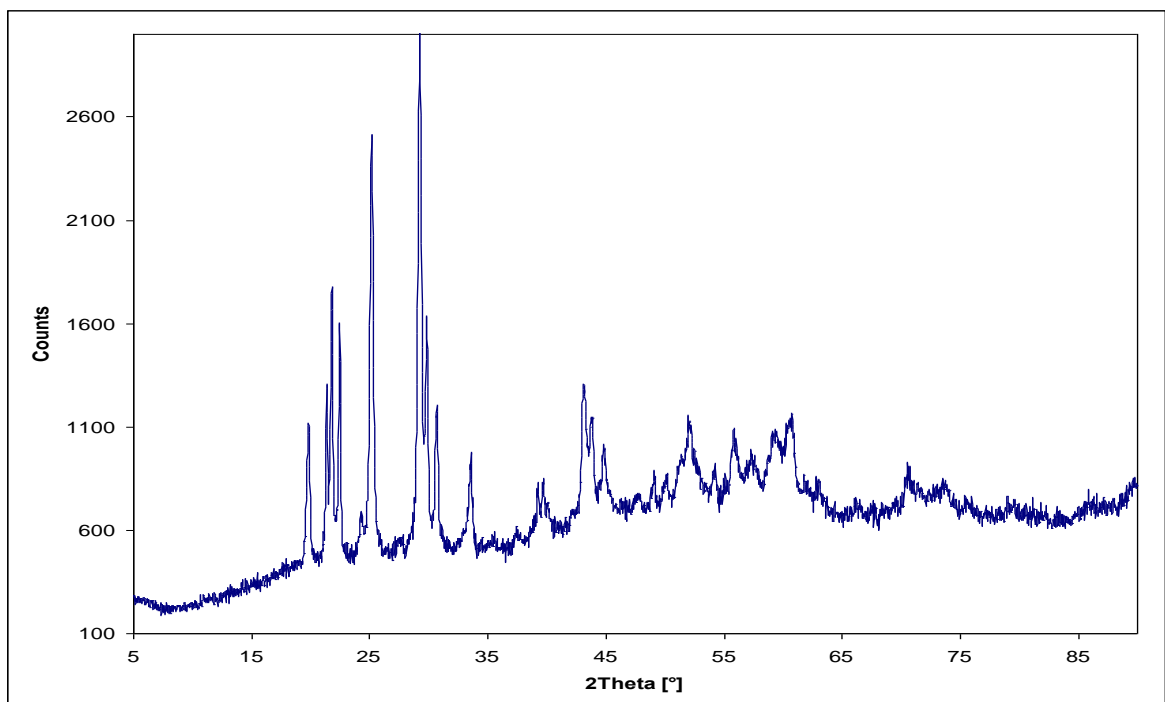
4.4 Širokoúhlí rentgenový rozptyl

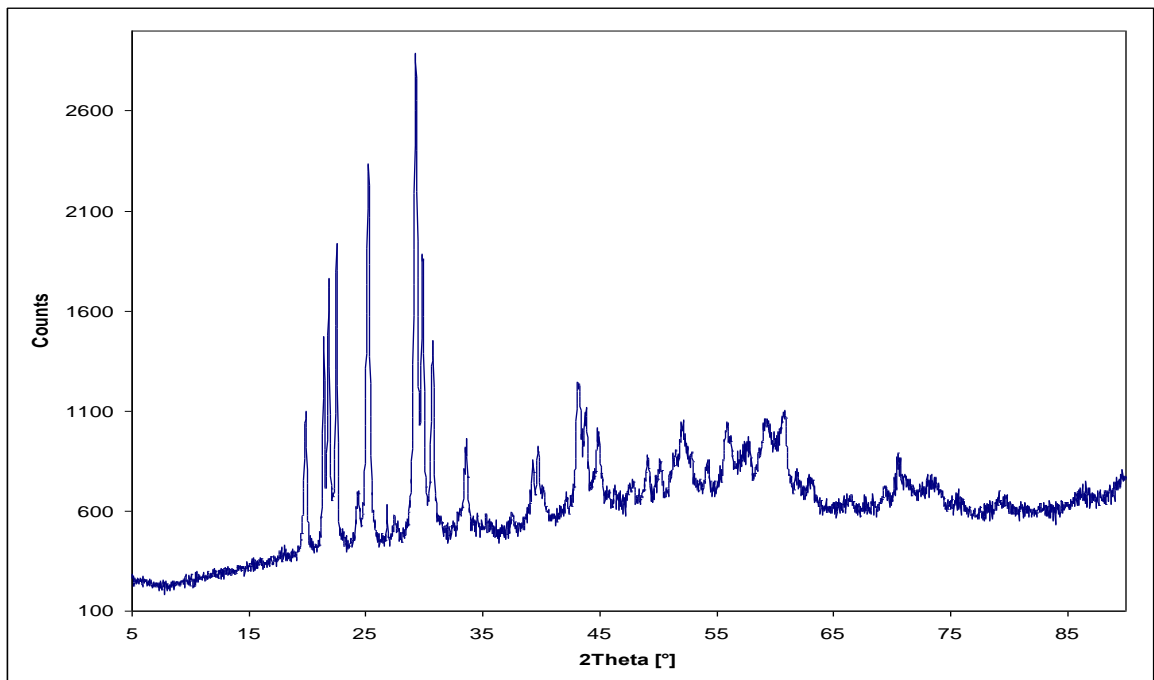
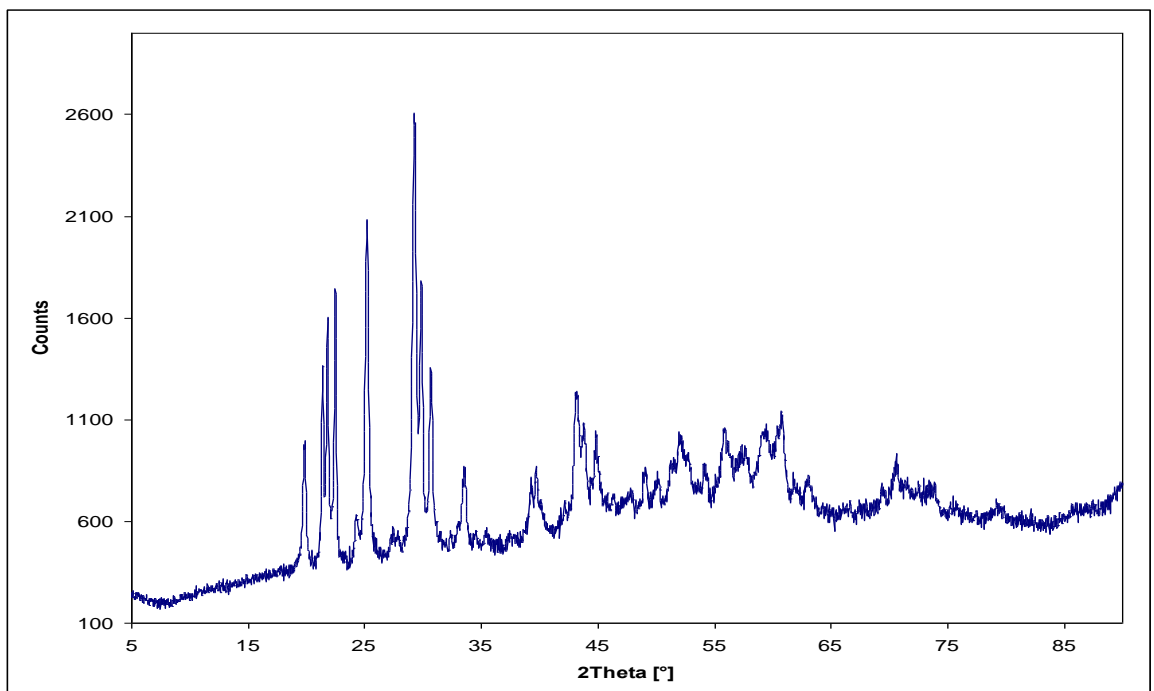
Graf. 23.: Rentgen vzorku OT 38 – P



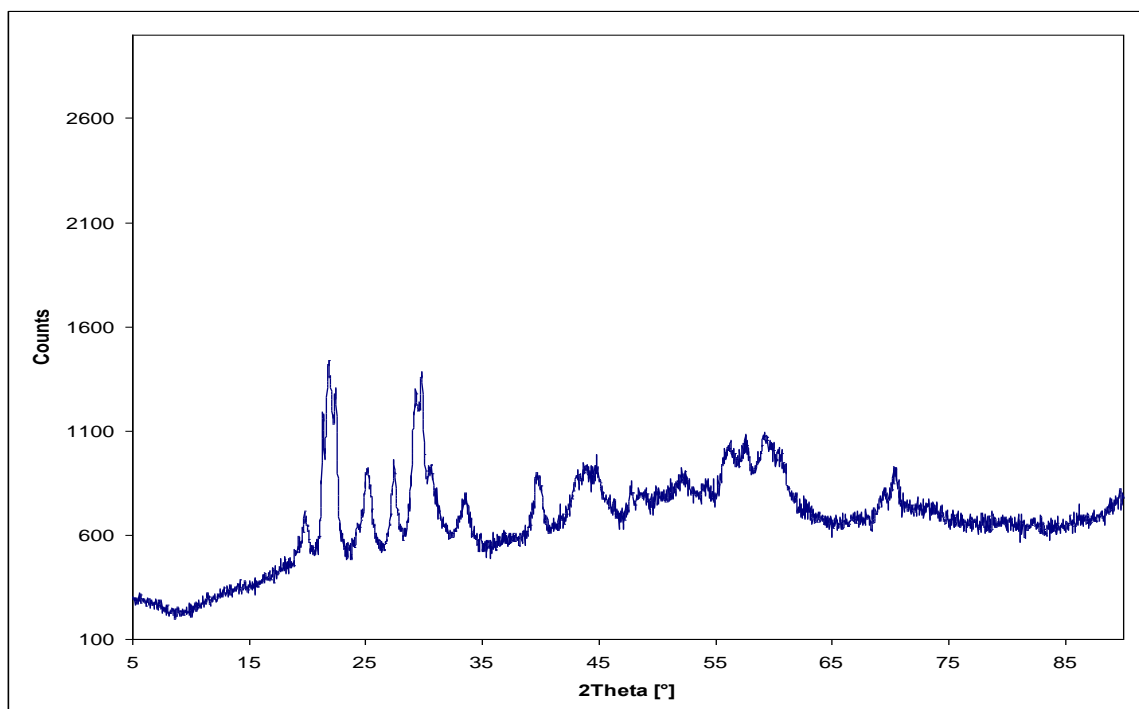
Graf. 24.: Rentgen vzorku OT 33 – F



Graf. 25.: Rentgen vzorku OT 33 – C*Graf. 26.: Rentgen vzorku OT 33 – AS*

Graf. 27.: Rentgen vzorku OT 20 – HD*Graf. 28.: Rentgen vzorku OT 20 – F*

Graf. 29.: Rentgen vzorku OT 33 – O

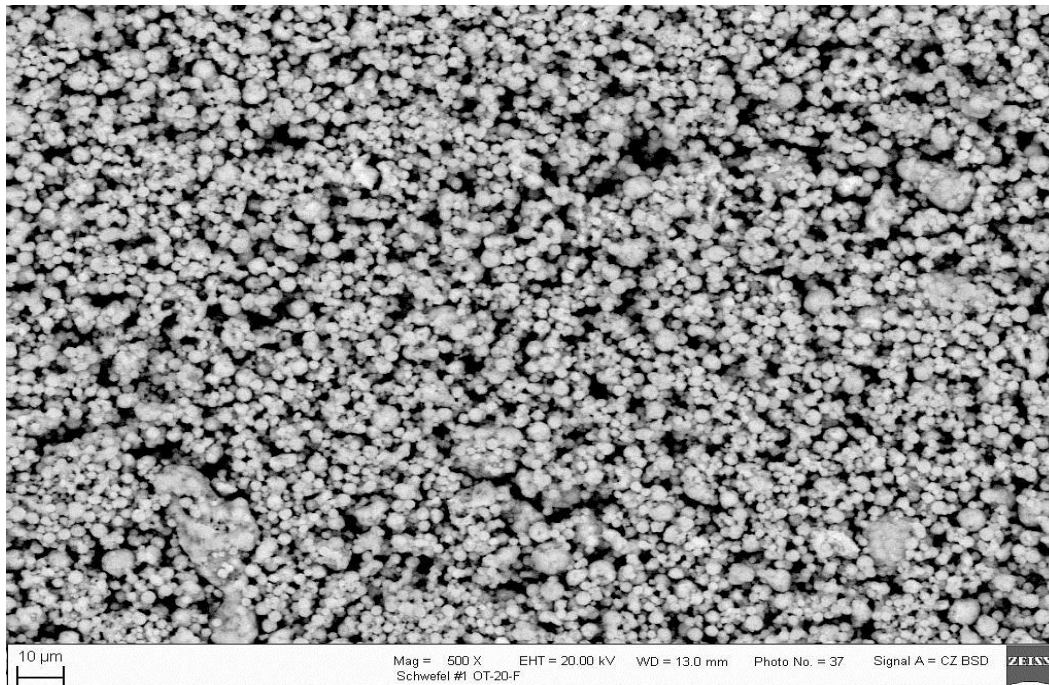


4.4.1 Diskuze výsledků

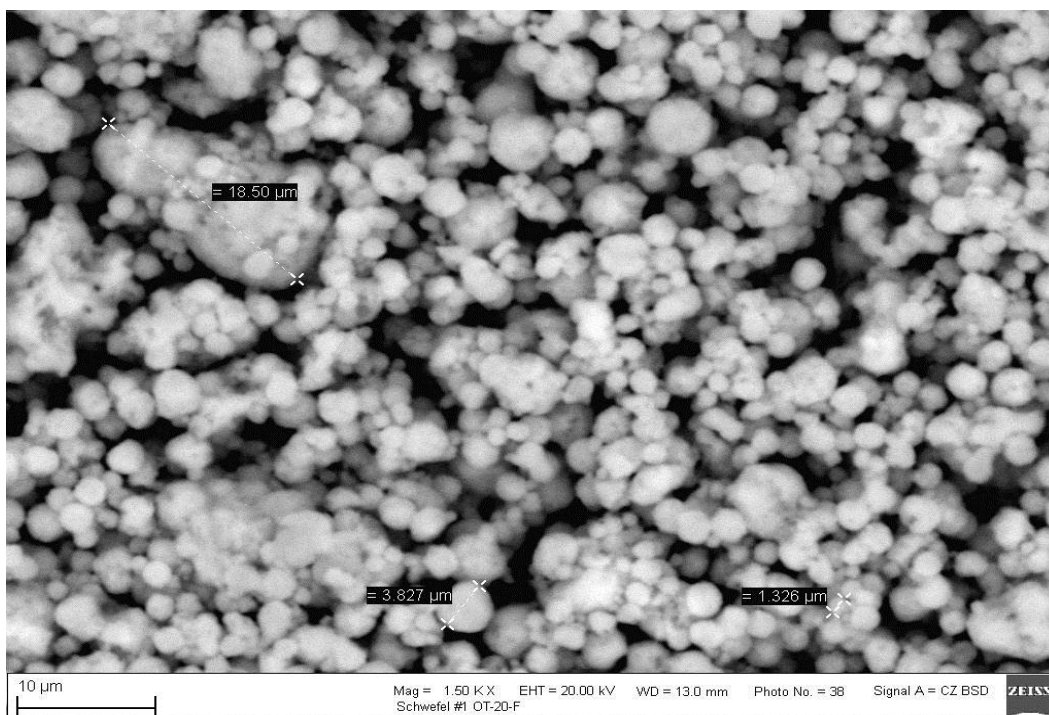
Rentgenografie prokázala výrazný rozdíl sirných vzorků OT 33 – C a OT 33 – O od zbývajících vzorků. Tyto dva vzorky měly výrazně kratší a širší píky, které poukazují na nedokonalou krystalickou strukturu vzorků. Toto nedokonalé uspořádání umožňuje kvalitnější zpracovatelnost síry do gumárenské směsi. Zbývajících vzorky měly píky mnohem vyšší a ostřejší, a příliš se od sebe nelišily (Grafy 23. – 29.). Tyto krystalické struktury jsou mnohem dokonalejší a proto hůře zpracovatelné.

4.5 Elektronová mikroskopie

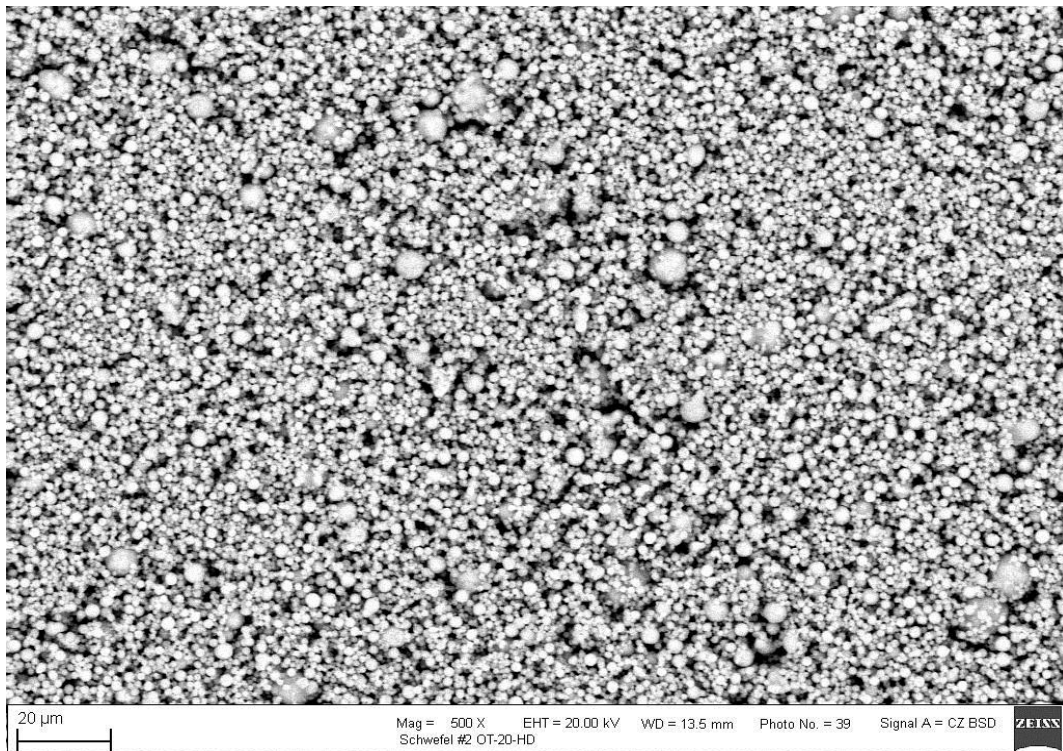
4.5.1 Zvětšení vzorků síry



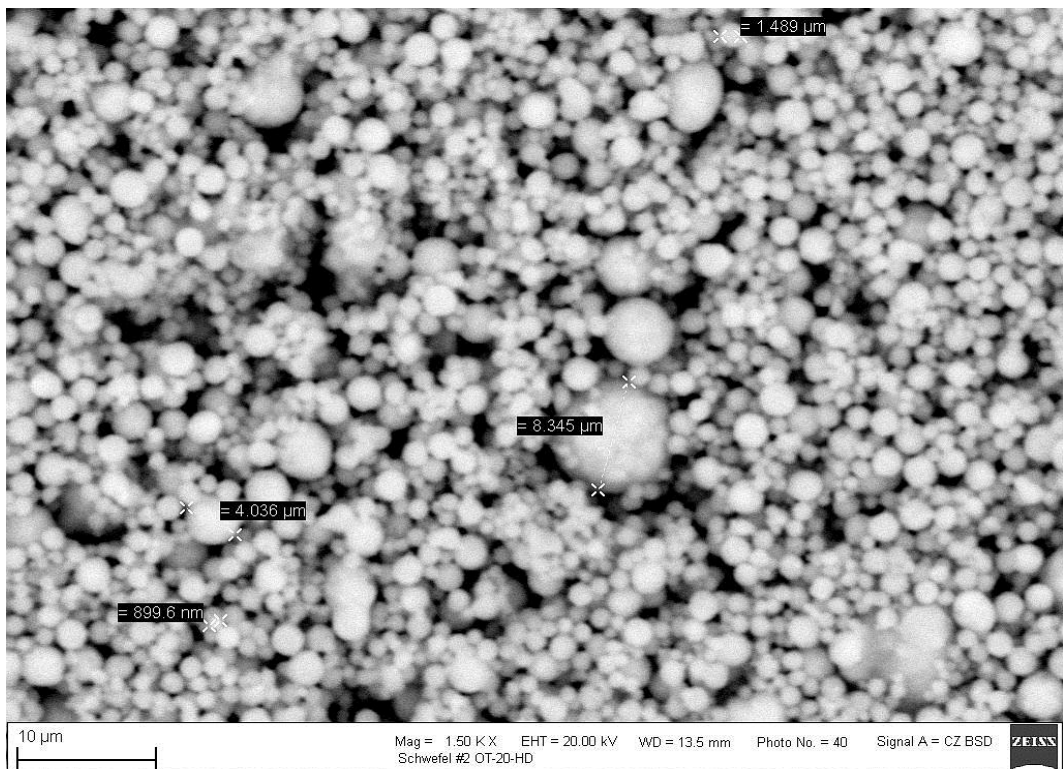
Obr. 10.: Mikroskopie síry OT 20 – F (zvětšení 500x)



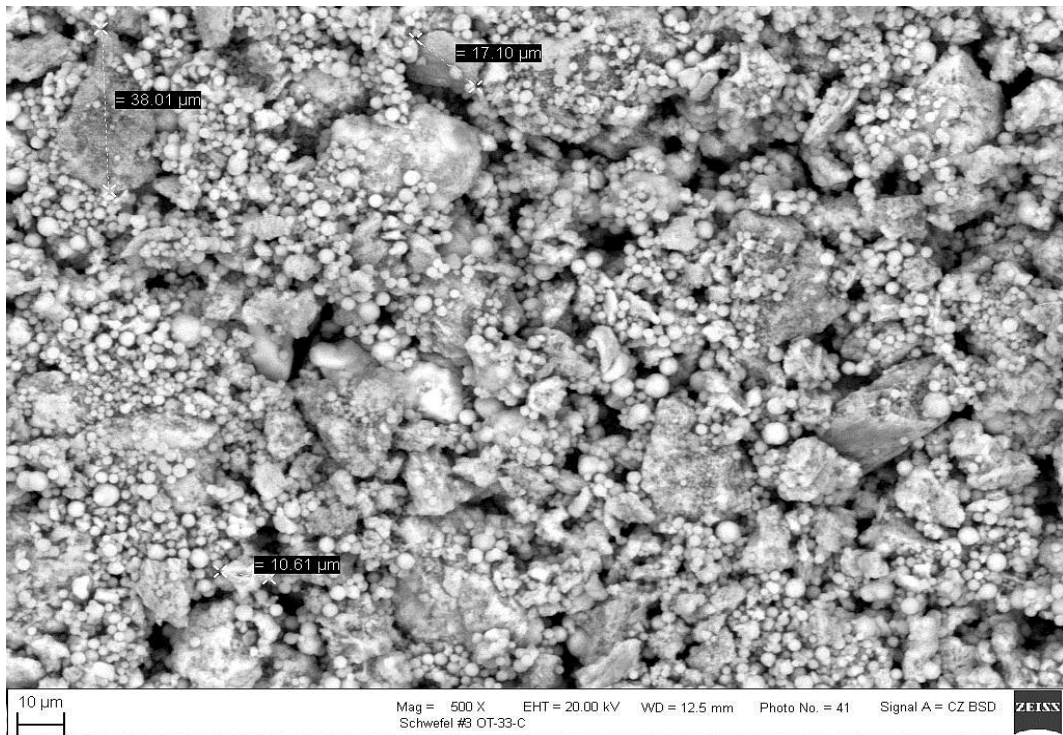
Obr. 11.: Mikroskopie síry OT 20 – F (zvětšení 1500x)



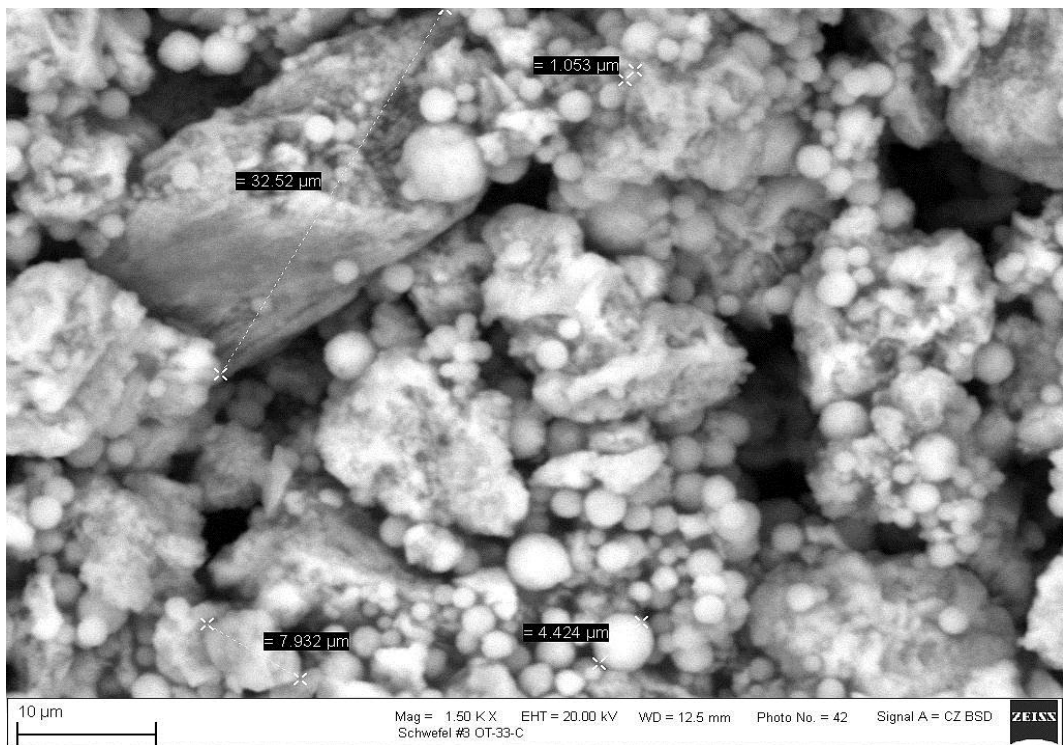
Obr. 12.: Mikroskopie síry OT 20 – HD (zvětšení 500x)



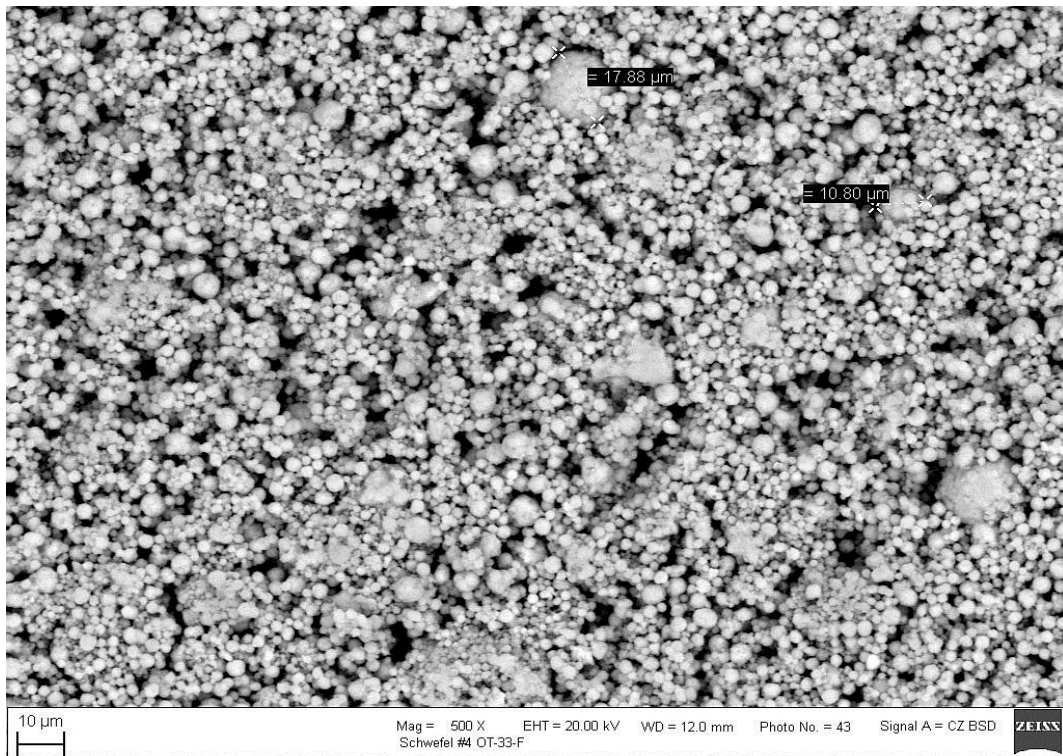
Obr. 13.: Mikroskopie síry OT 20 – HD (zvětšení 1500x)



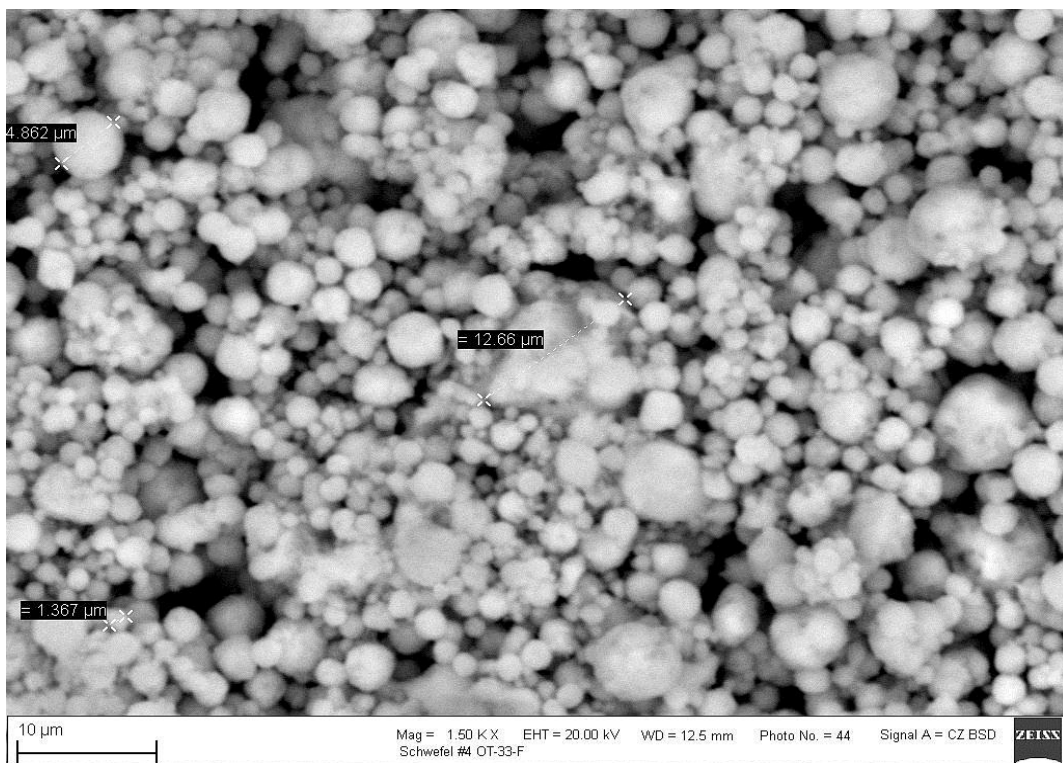
Obr. 14.: Mikroskopie síry OT 33 – C (zvětšení 500x)



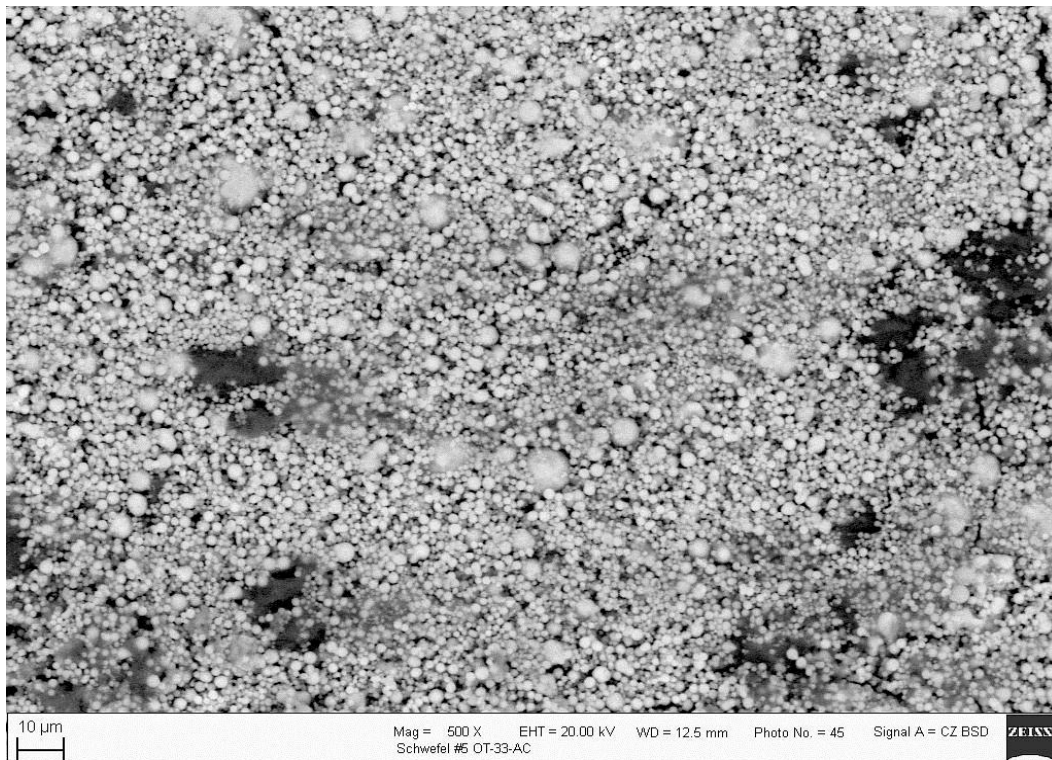
Obr. 15.: Mikroskopie síry OT 33 – C (zvětšení 1500x)



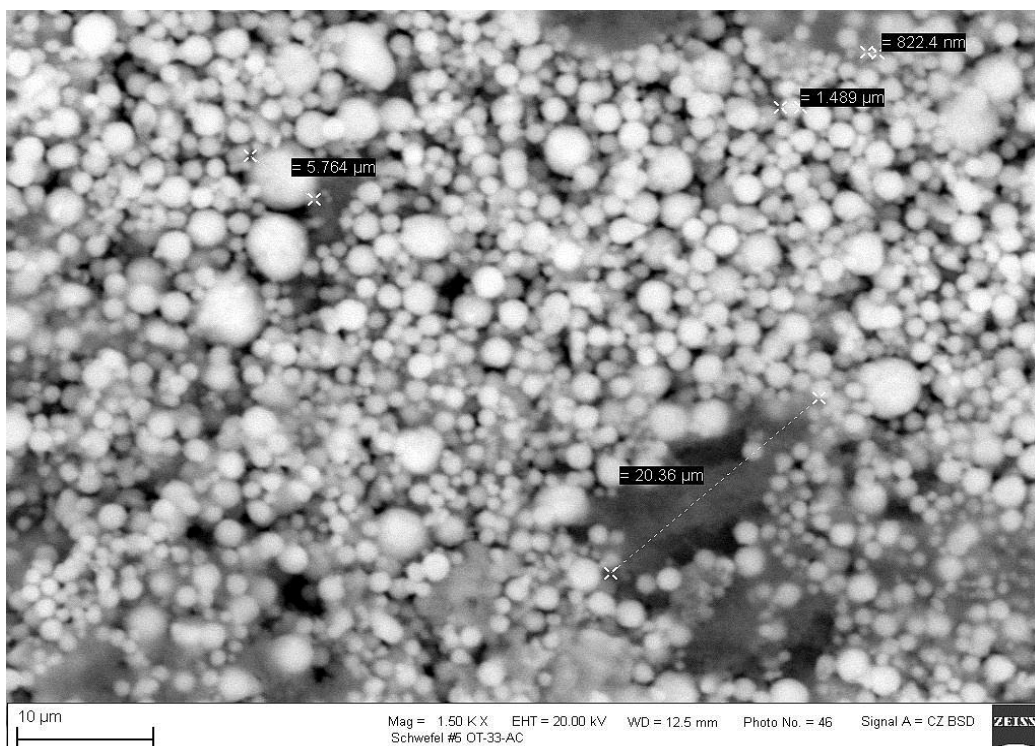
Obr. 16.: Mikroskopie síry OT 33 – F (zvětšení 500x)



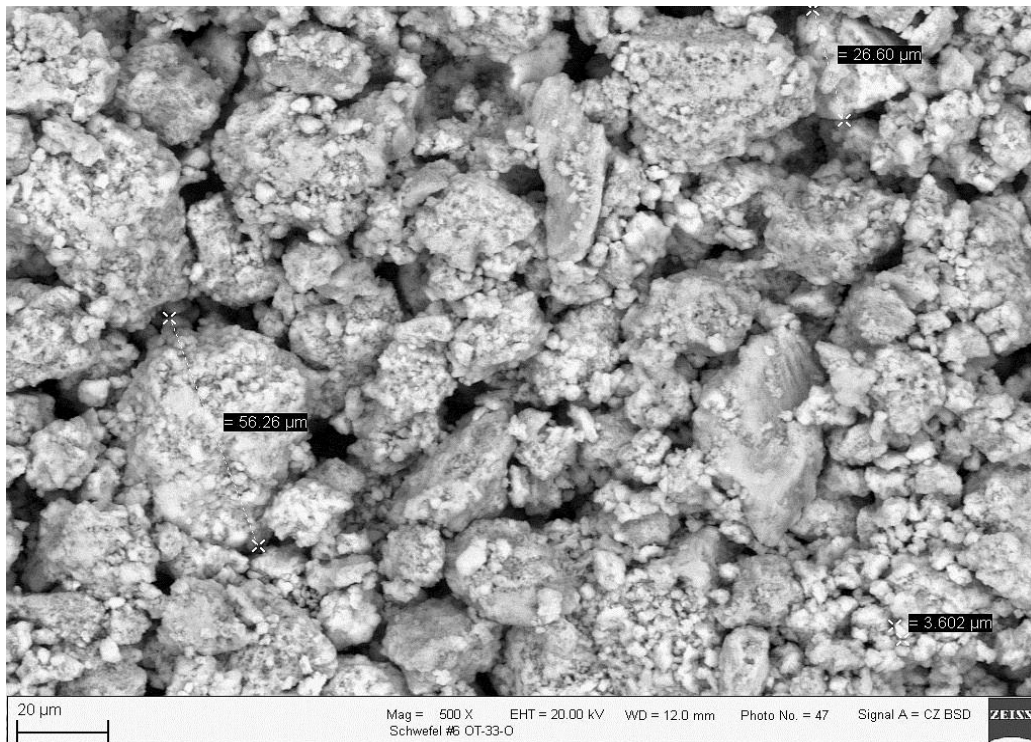
Obr. 17.: Mikroskopie síry OT 33 – F (zvětšeno 1500x)



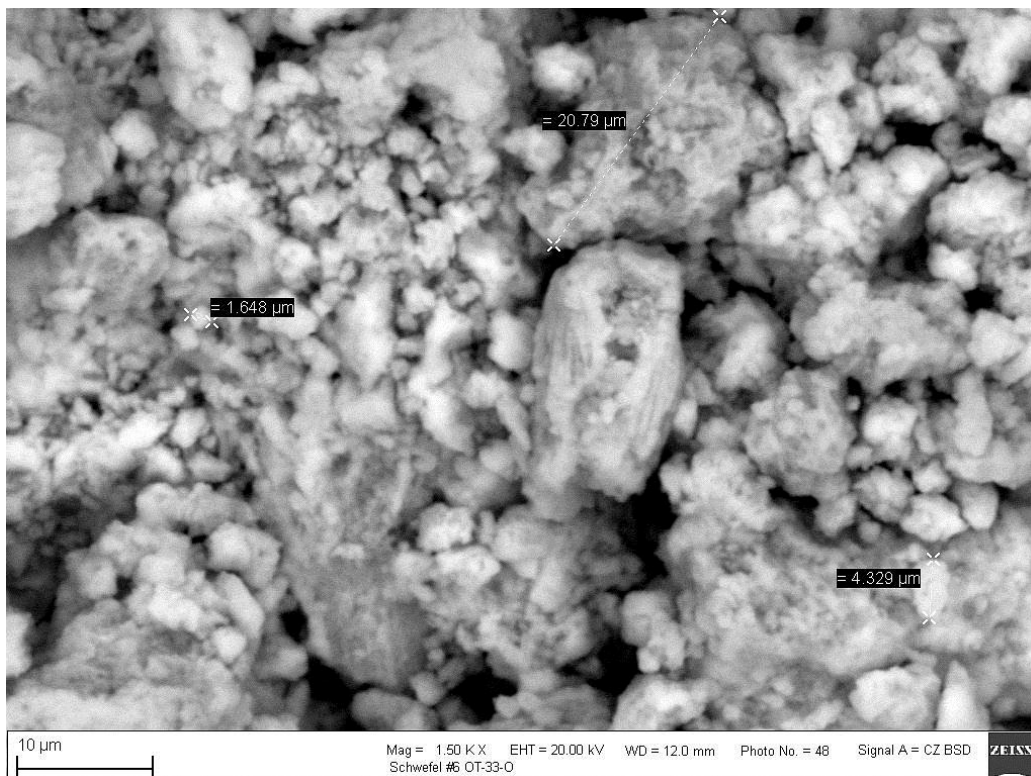
Obr. 18.: Mikroskopie síry OT 33 – AS (zvětšení 500x)



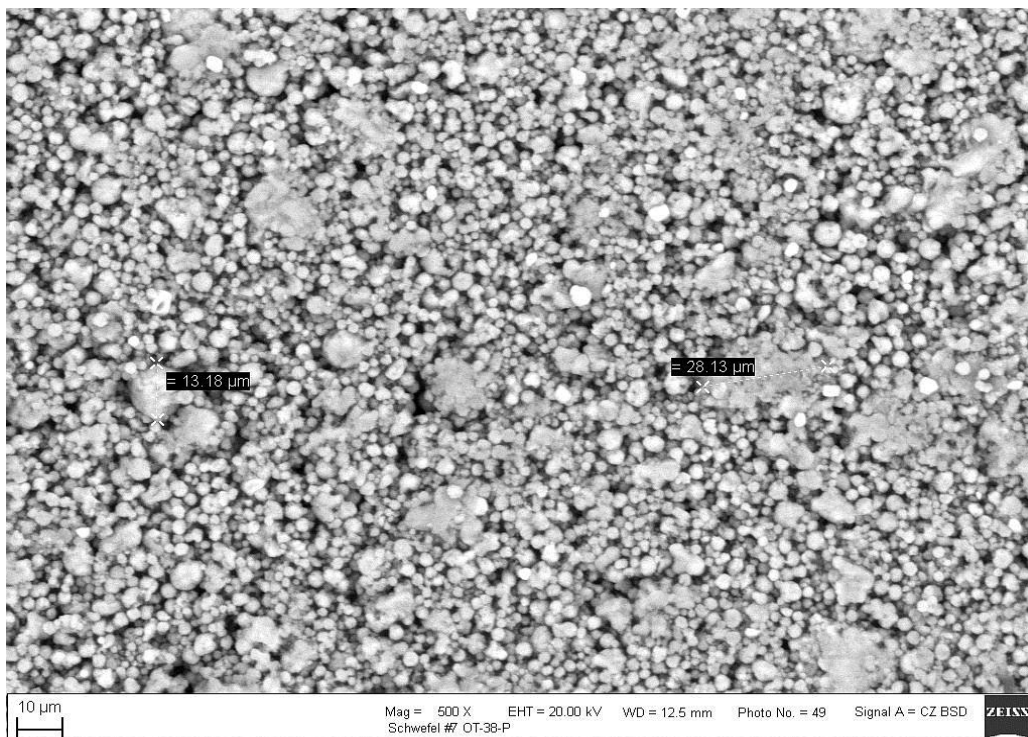
Obr. 19.: Mikroskopie síry OT 33 – AS (zvětšeno 1500x)



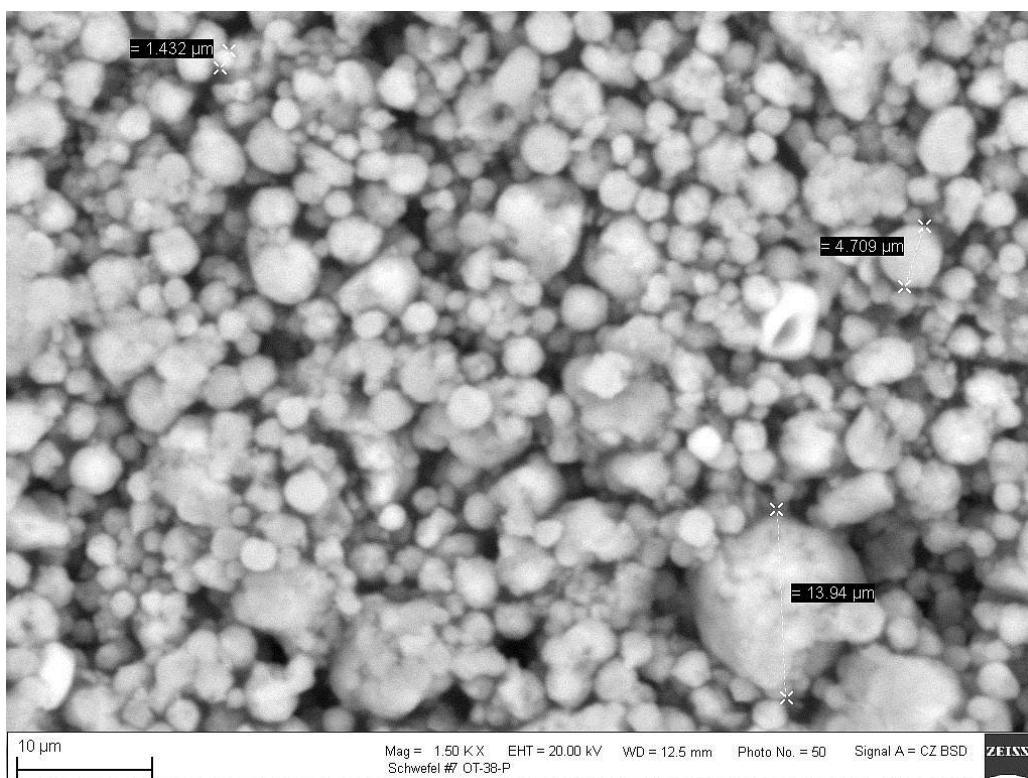
Obr. 20.: Mikroskopie síry OT 33 – O (zvětšeno 500x)



Obr. 21.: Mikroskopie síry OT 33 – O (zvětšeno 1500x)



Obr. 22.: Mikroskopie síry OT 38 – P (zvětšení 500x)

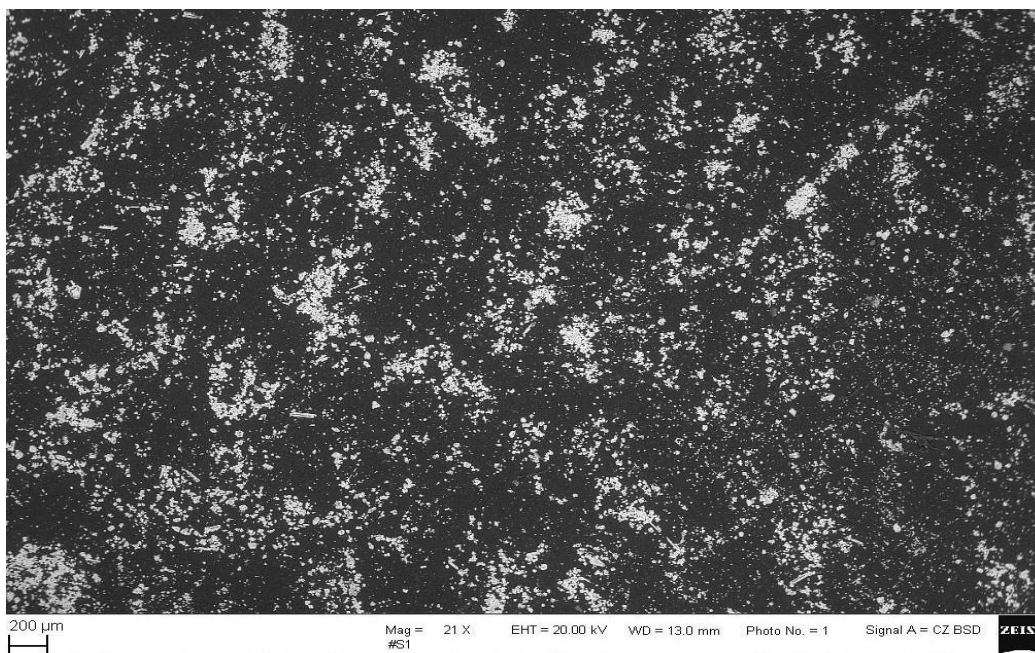


Obr. 23.: Mikroskopie síry OT 38 – P (zvětšení 1500x)

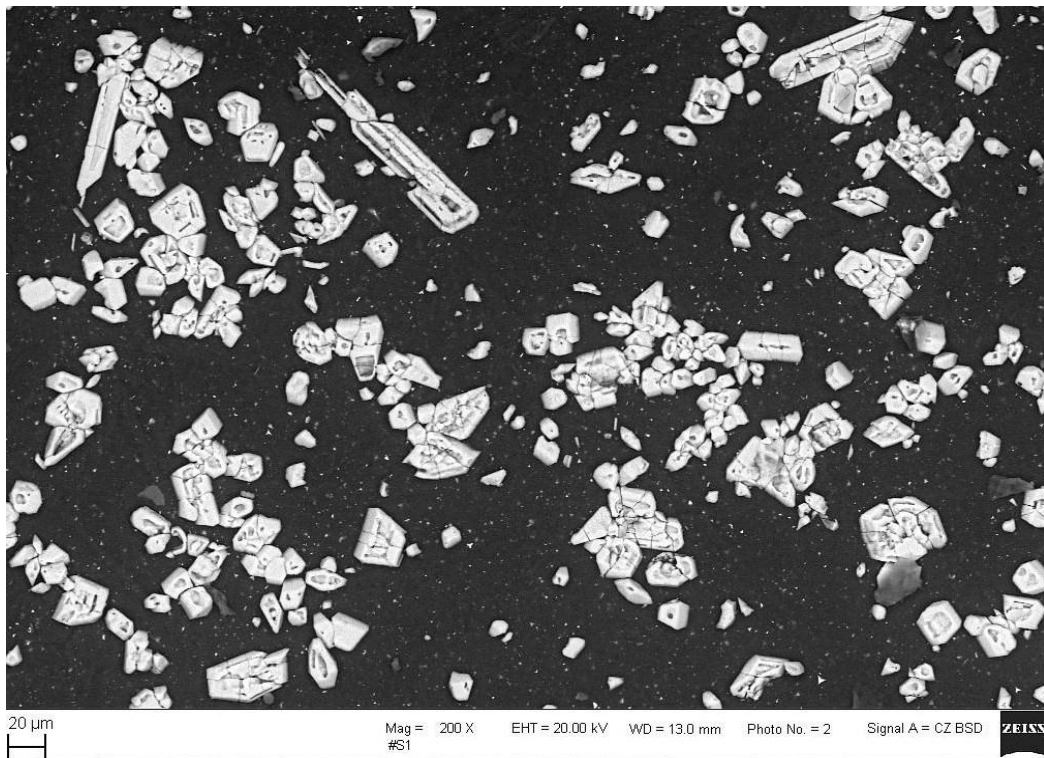
Diskuze výsledků

Elektronová mikroskopie síry ukázala, že vzorky OT 33 – C a OT 33 – O mají výrazně větší krystaly. U těchto vzorků můžeme vidět síru ve dvou modifikacích jako síru mletou a síru vysráženou. Ukázka velikosti krystalů je vložena do obrázku, jsou uvedeny v μm . Vzorek OT 33 – C má krystal velký např. 35,52 μm , OT 33 – O zase krystal o velikosti 56,26 μm . Vzorek OT 33 – AS má nejdrobnější krystalky a to 822,4 nm. Zbývající vzorky mají krystaly o velikosti jednotkách μm . Obecně by mělo platit, že čím jsou krystalky síry menší tím by měla být lépe zpracovatelné.

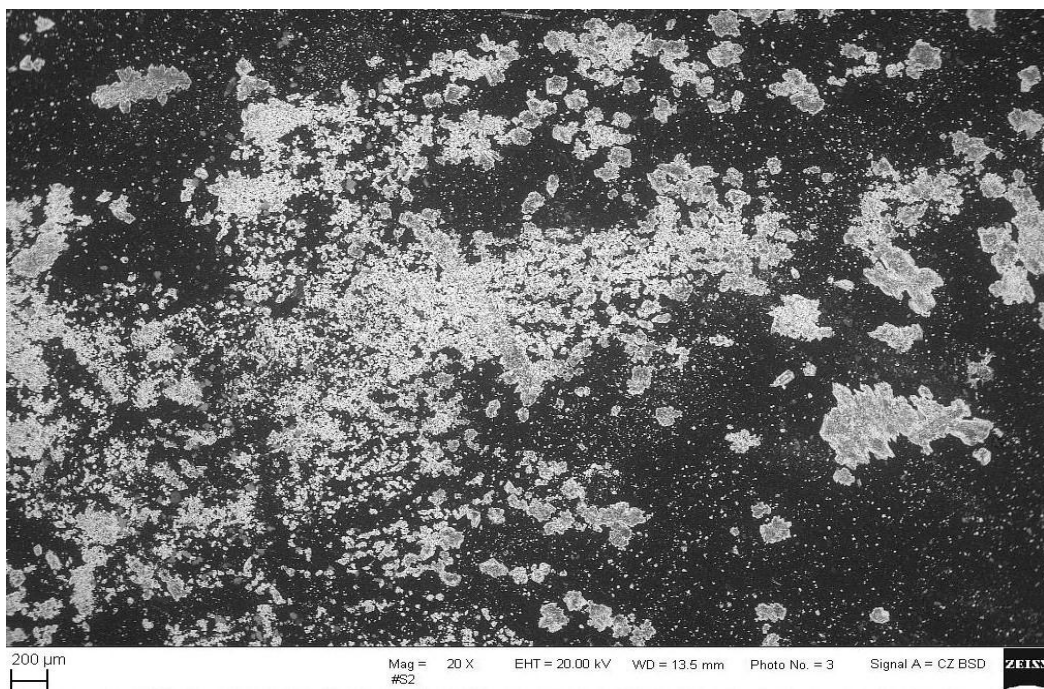
4.5.2 Zvětšení povrchu z vulkanizovaných vzorků



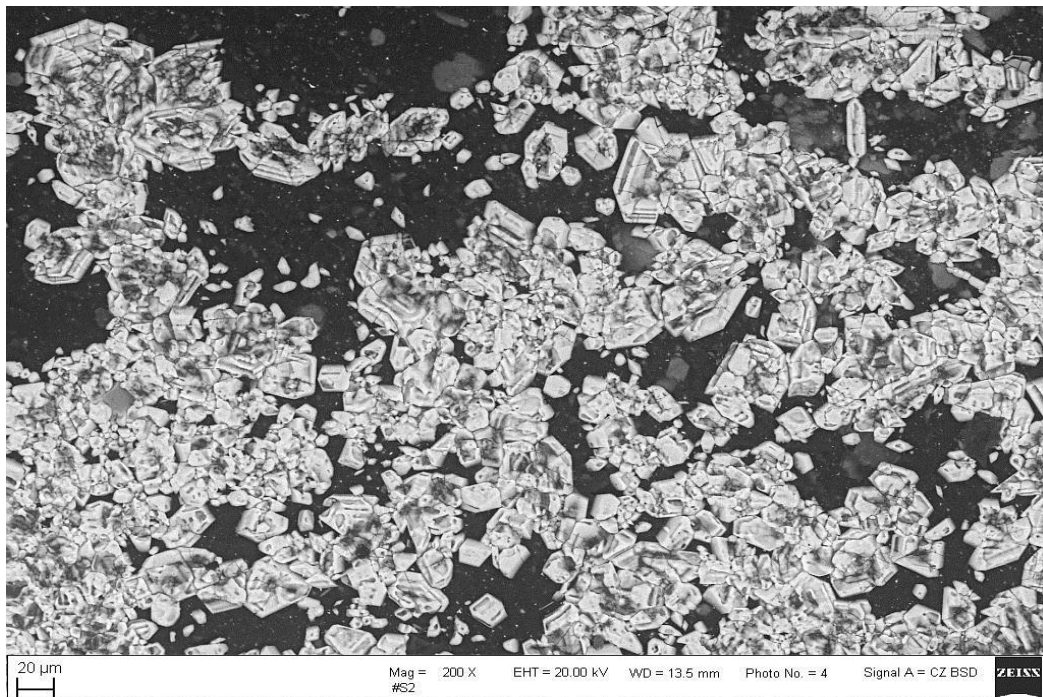
Obr. 24.: Mikroskopie povrch vzorku OT 20 – F (zvětšení 21x)



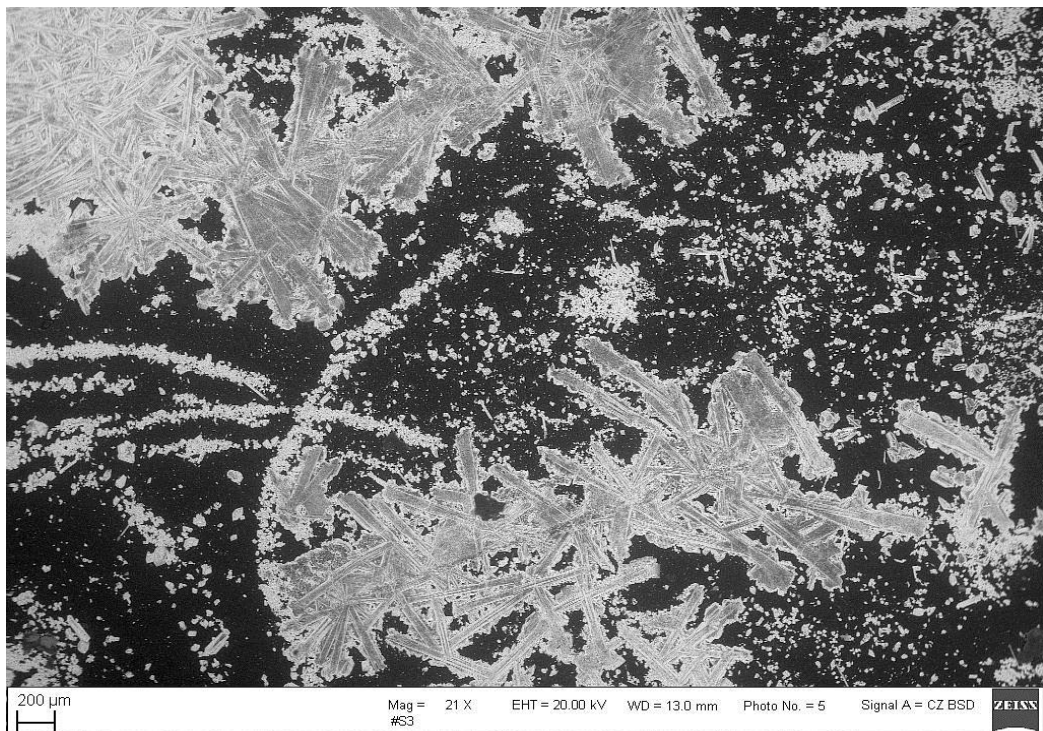
Obr. 25.: Mikroskopie povrch vzorku OT 20 – F (zvětšení 200x)



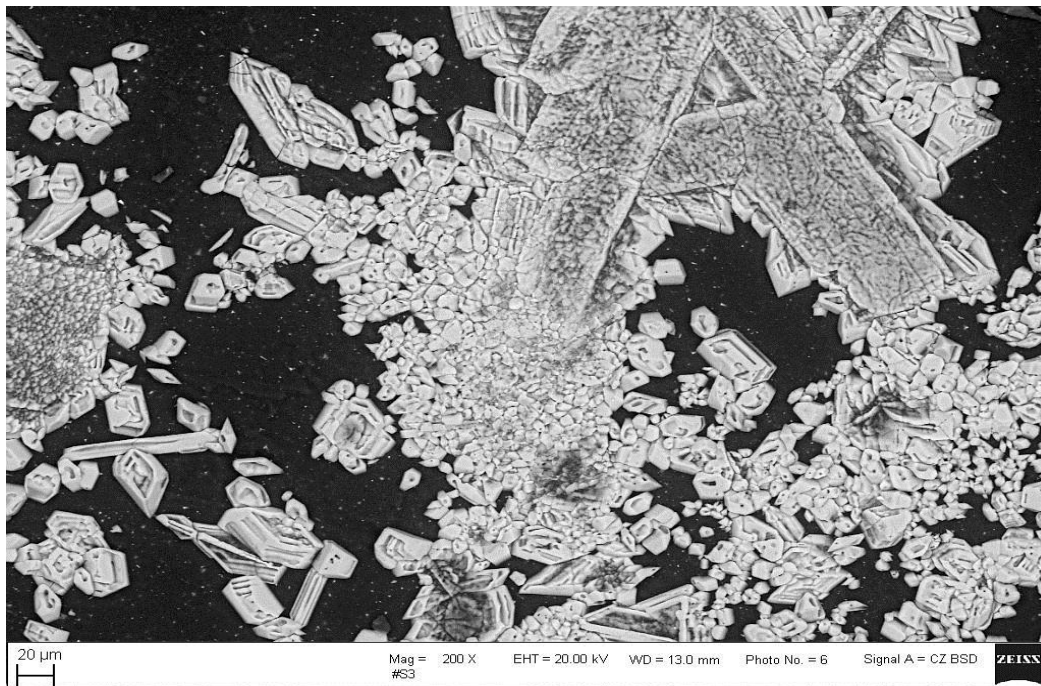
Obr. 26.: Mikroskopie povrch vzorku OT 20 – HD (zvětšení 20x)



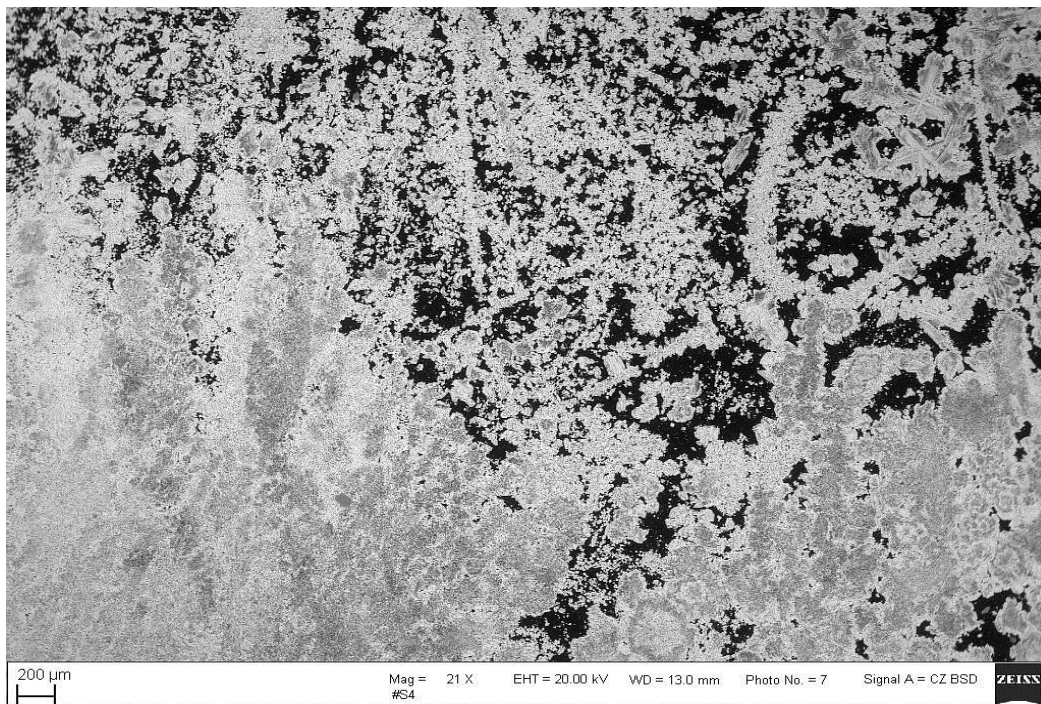
Obr. 27.: Mikroskopie povrch vzorku OT 20 – HD (zvětšení 200x)



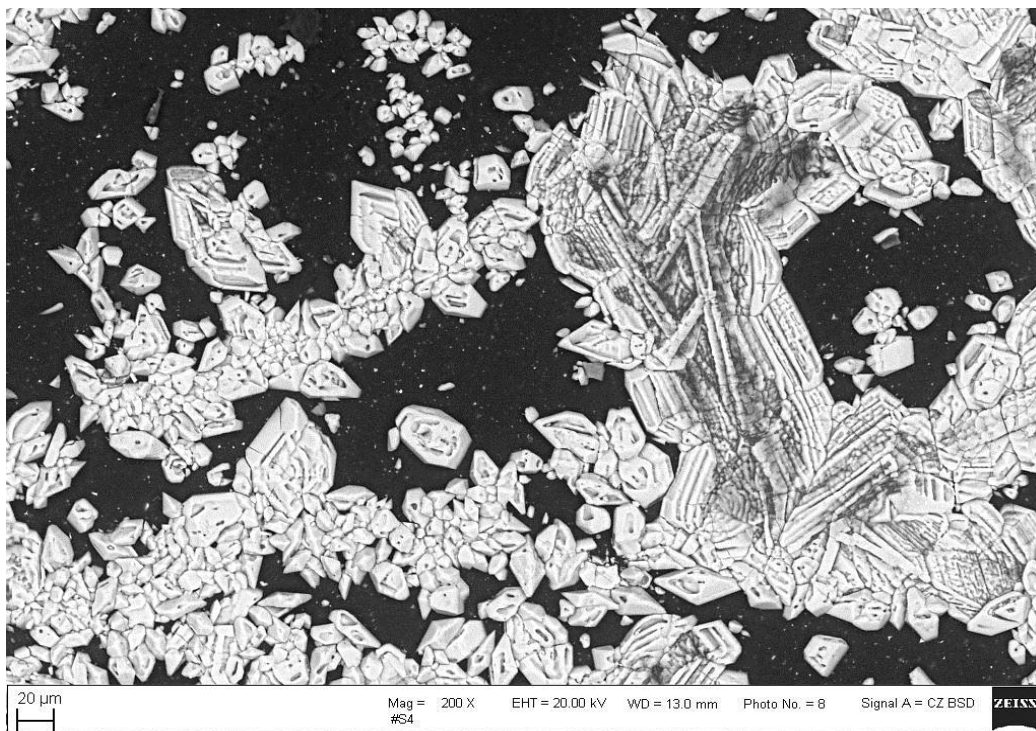
Obr. 28.: Mikroskopie povrch vzorku OT 33 – C (zvětšení 21x)



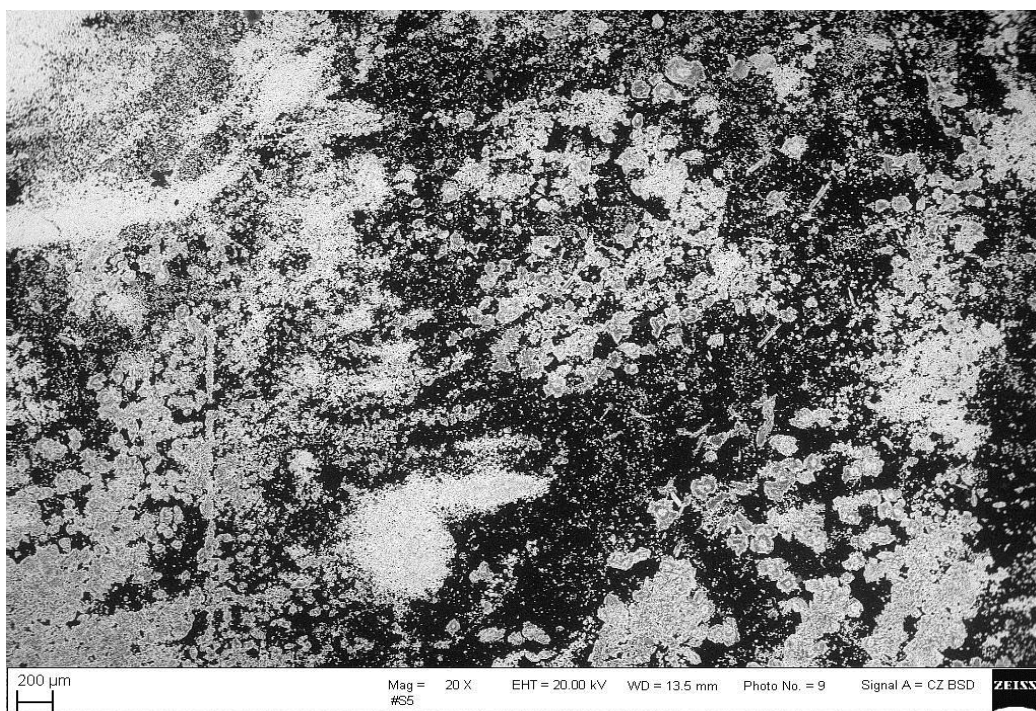
Obr. 29.: Mikroskopie povrch vzorku OT 33 – C (zvětšení 200x)



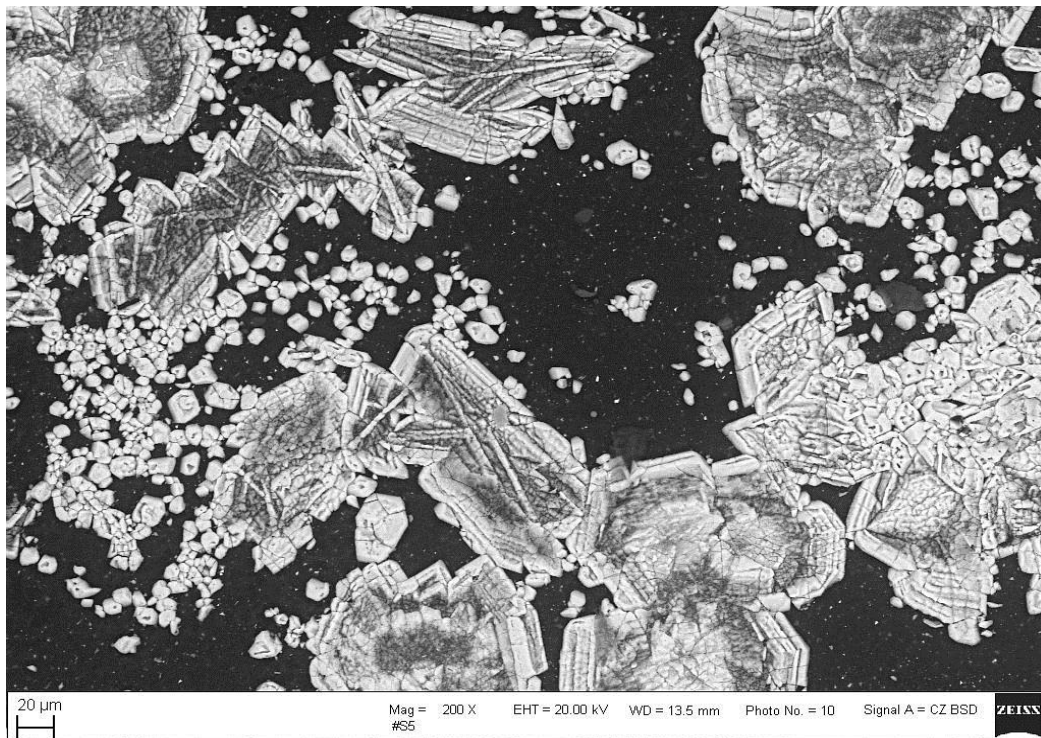
Obr. 30.: Mikroskopie povrch vzorku OT 33 – F (zvětšení 21x)



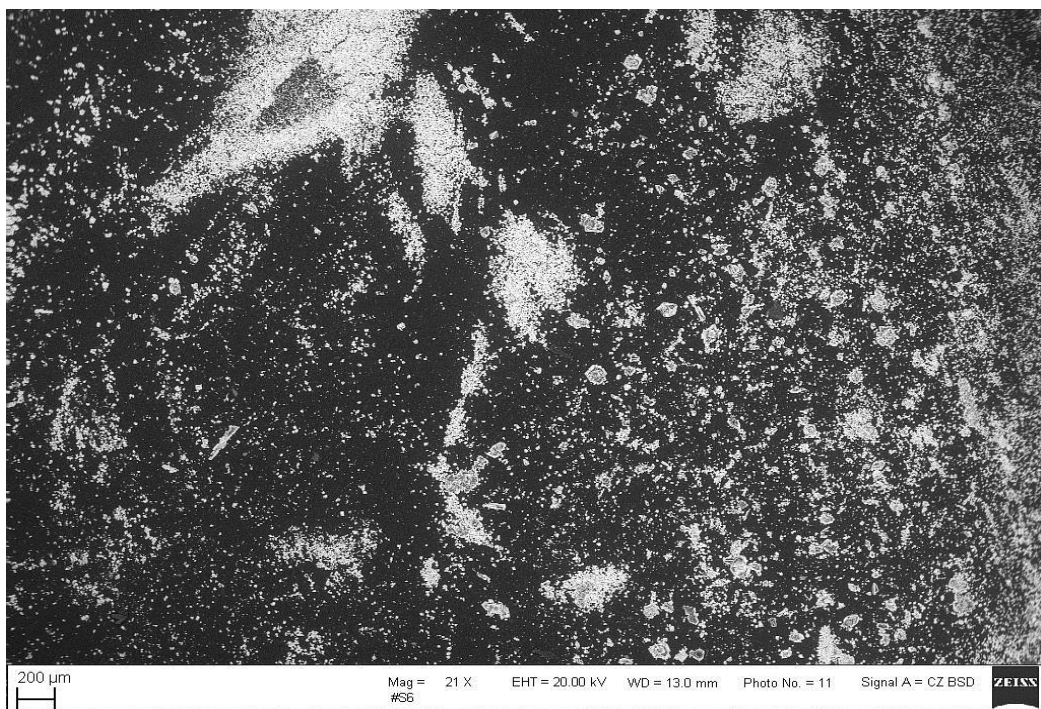
Obr. 31.: Mikroskopie povrch vzorku OT 33 – F (zvětšení 200x)



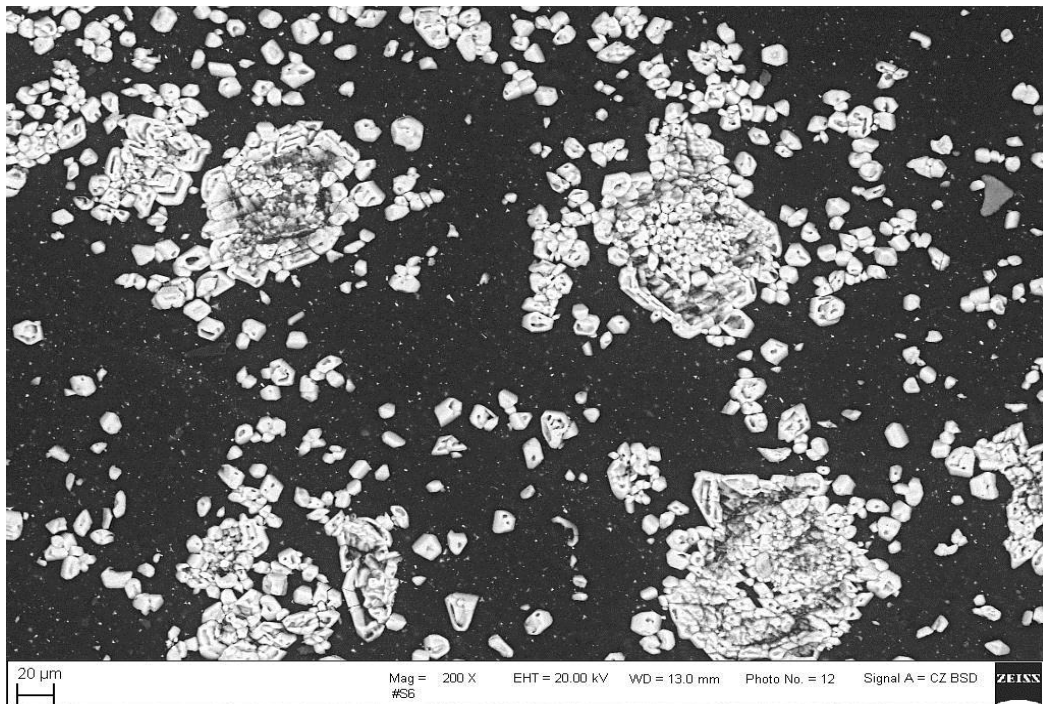
Obr. 32.: Mikroskopie povrch vzorku OT 33 – AS (zvětšení 21x)



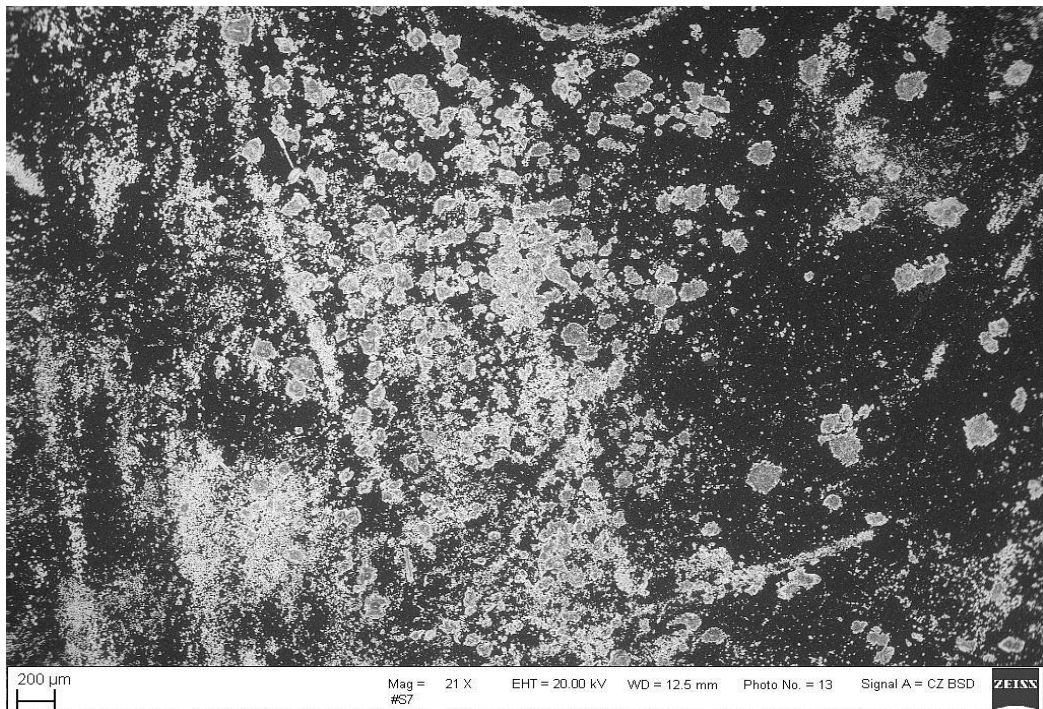
Obr. 33.: Mikroskopie povrch vzorku OT 33 – AS (zvětšení 200x)



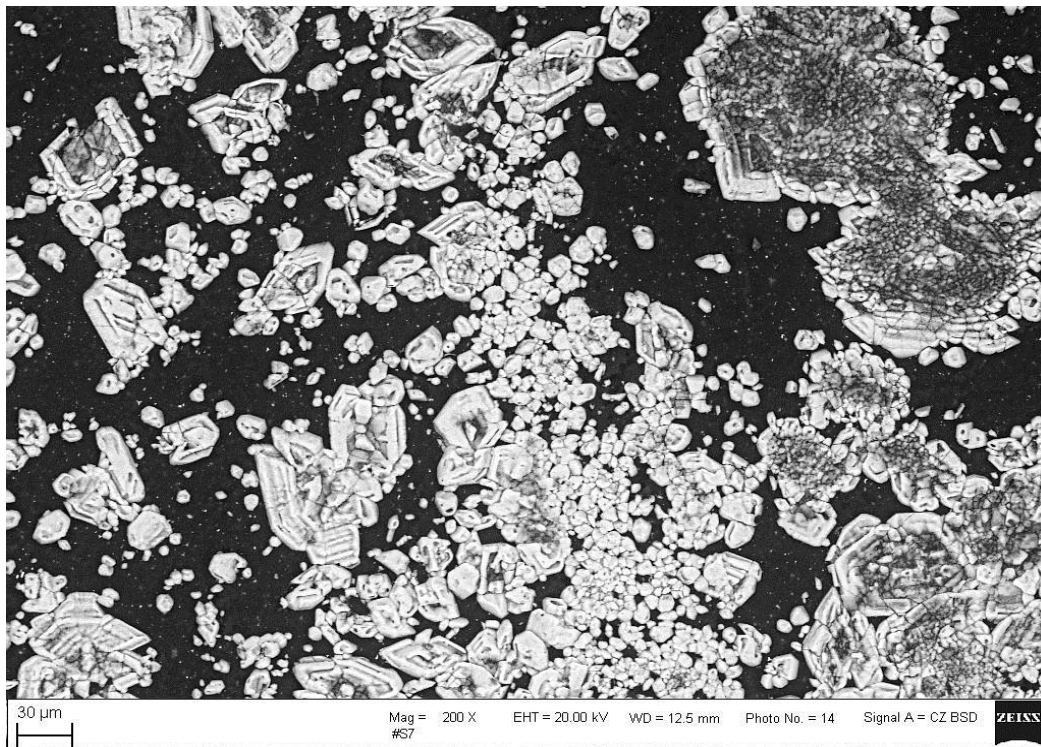
Obr. 34.: Mikroskopie povrch vzorku OT 33 – O (zvětšení 21x)



Obr. 35.: Mikroskopie povrch vzorku OT 33 – O (zvětšení 200x)



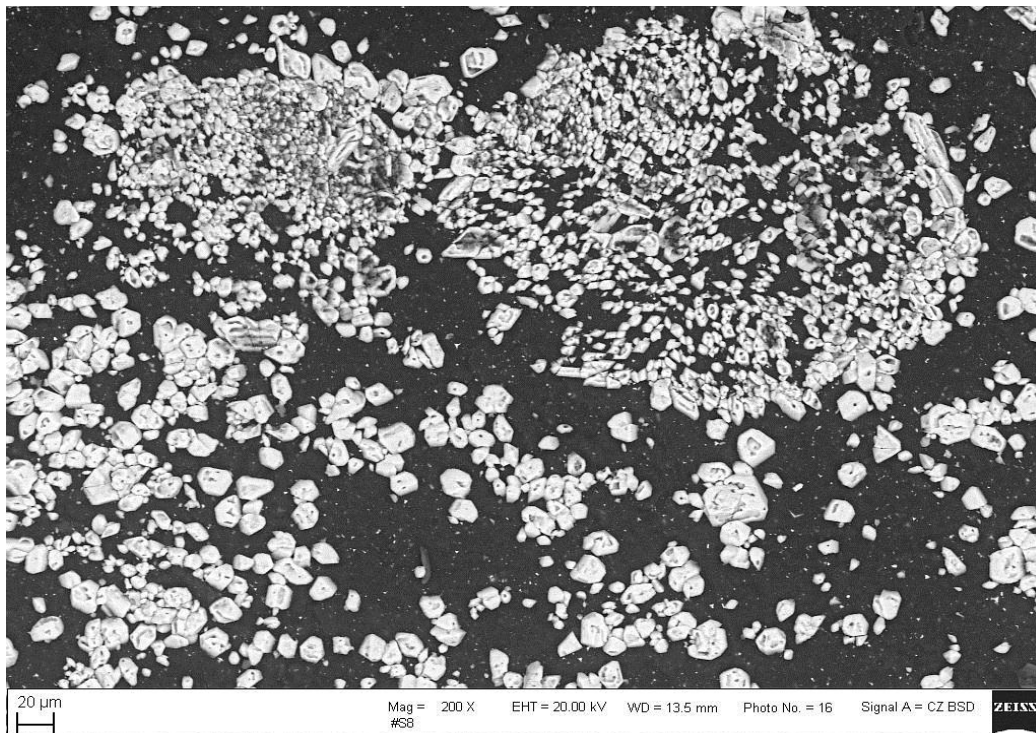
Obr. 36.: Mikroskopie povrch vzorku OT 38 – P (zvětšení 21x)



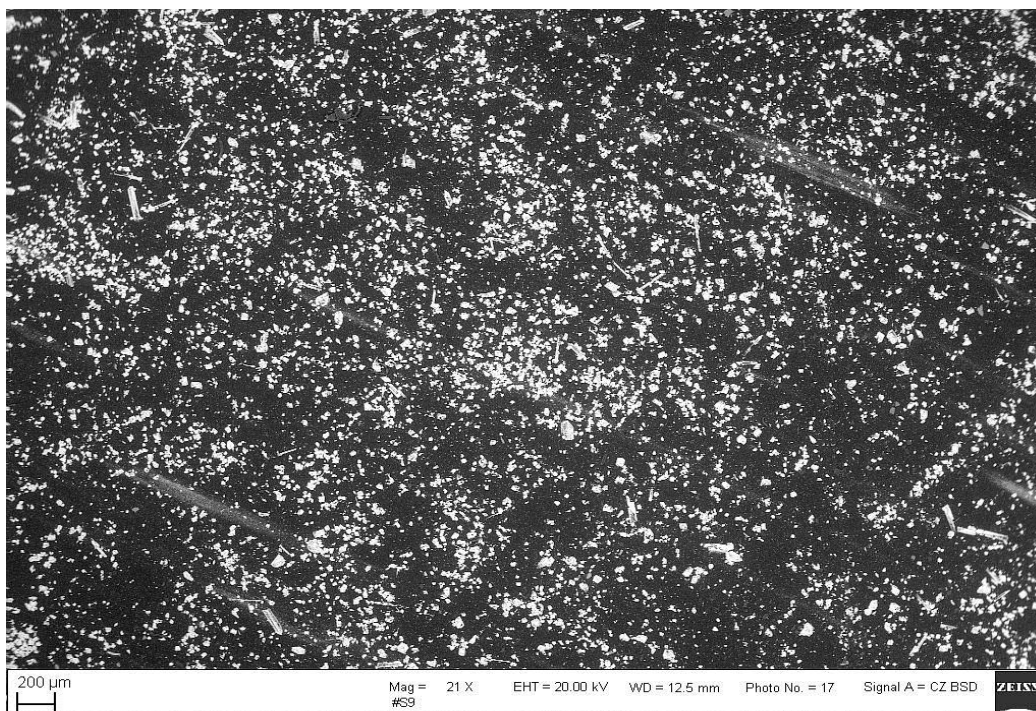
Obr. 37.: Mikroskopie povrch vzorku OT 38 – P (zvětšení 200x)



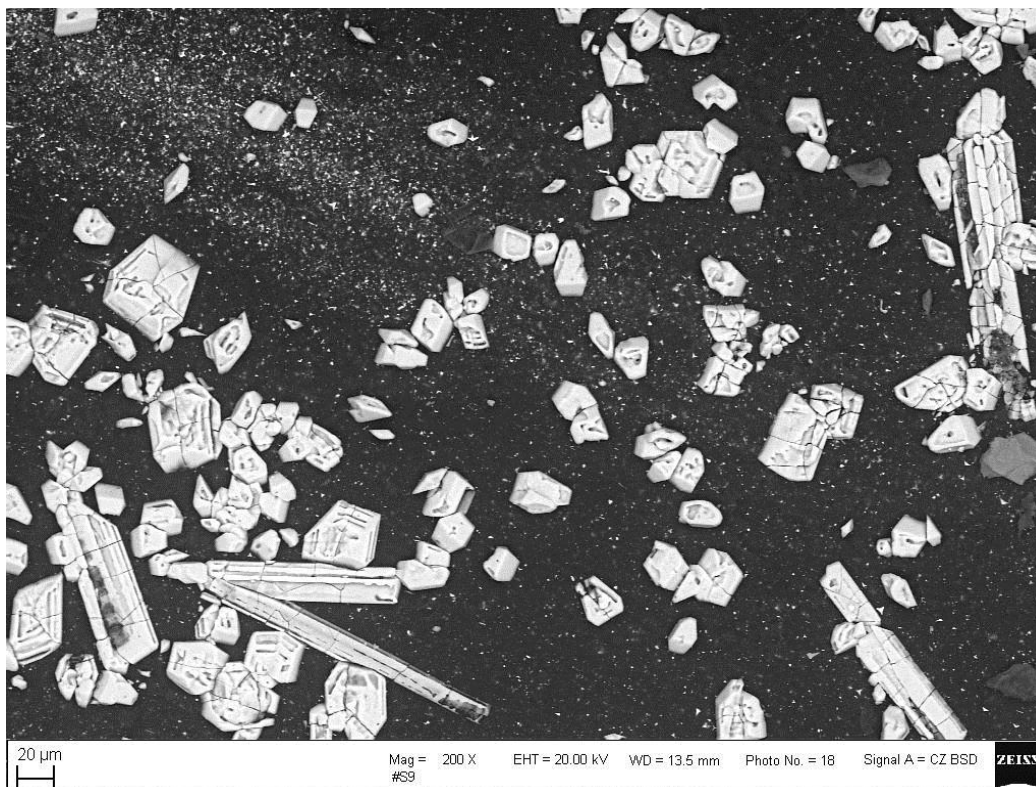
Obr. 38.: Mikroskopie povrch vzorku OT 33 – C bez sazí (zvětšení 21x)



Obr. 39.: Mikroskopie povrch vzorku OT 33 – C bez sazí (zvětšení 200x)



Obr. 40.: Mikroskopie povrch vzorku OT 33 – F bez sazí (zvětšení 21x)

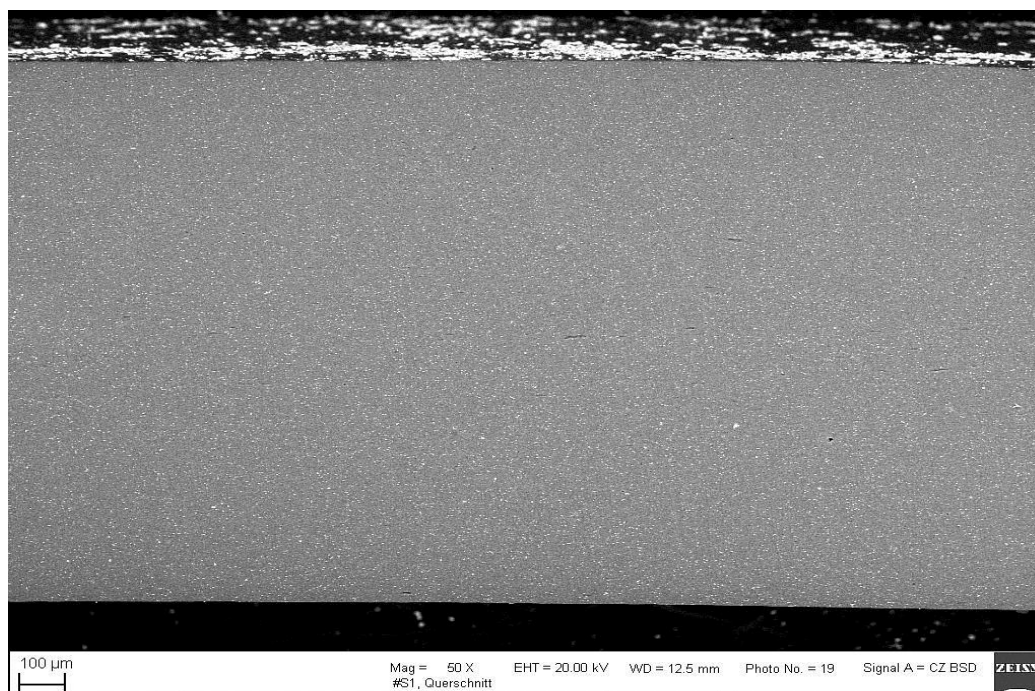


Obr. 41.: Mikroskopie povrch vzorku OT 33 – F bez sazí (zvětšení 200x)

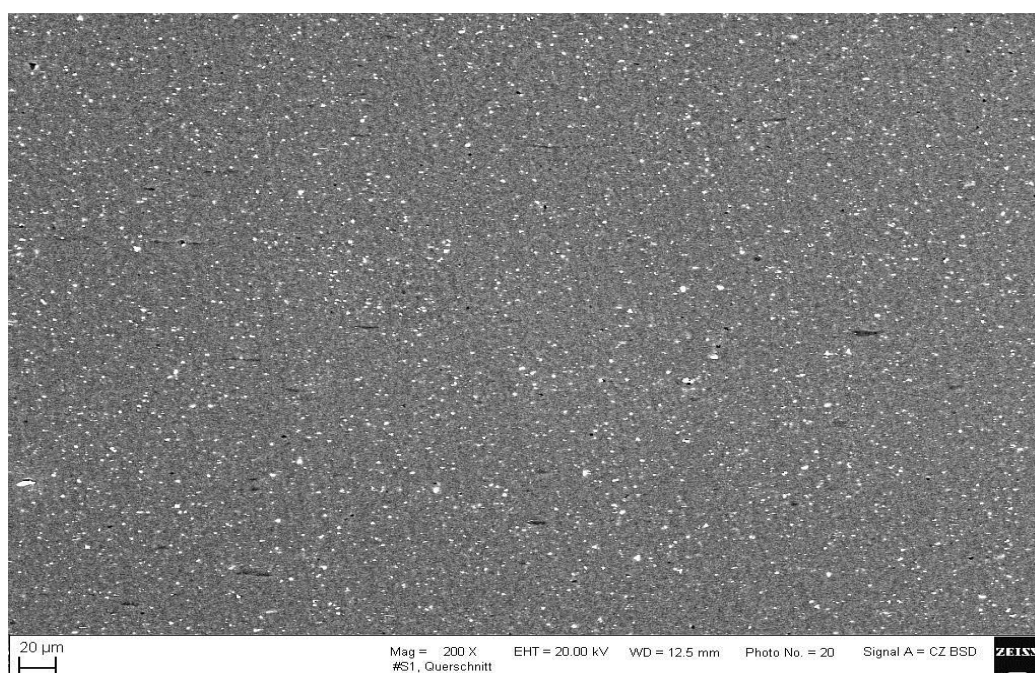
Diskuze výsledků

Elektronová mikroskopie povrchu destiček prokázala rozdílný tvar krystalů síry, které po určité době vykvétaly na povrch z vulkanizovaných vzorků. Výrazné podélné krystaly se objevily na vzorcích OT 20 – F, OT 33 – C a OT 33 – AS. Naopak mnohem menší a kulovité krystaly měly vzorky OT 33 – O a OT 38 – P. Velmi drobné shluky krystalků byly viditelné na vzorku OT 33 – C bez sazí. Nejnižší vzlínavost přísad prokázal vzorek OT 20 – F.

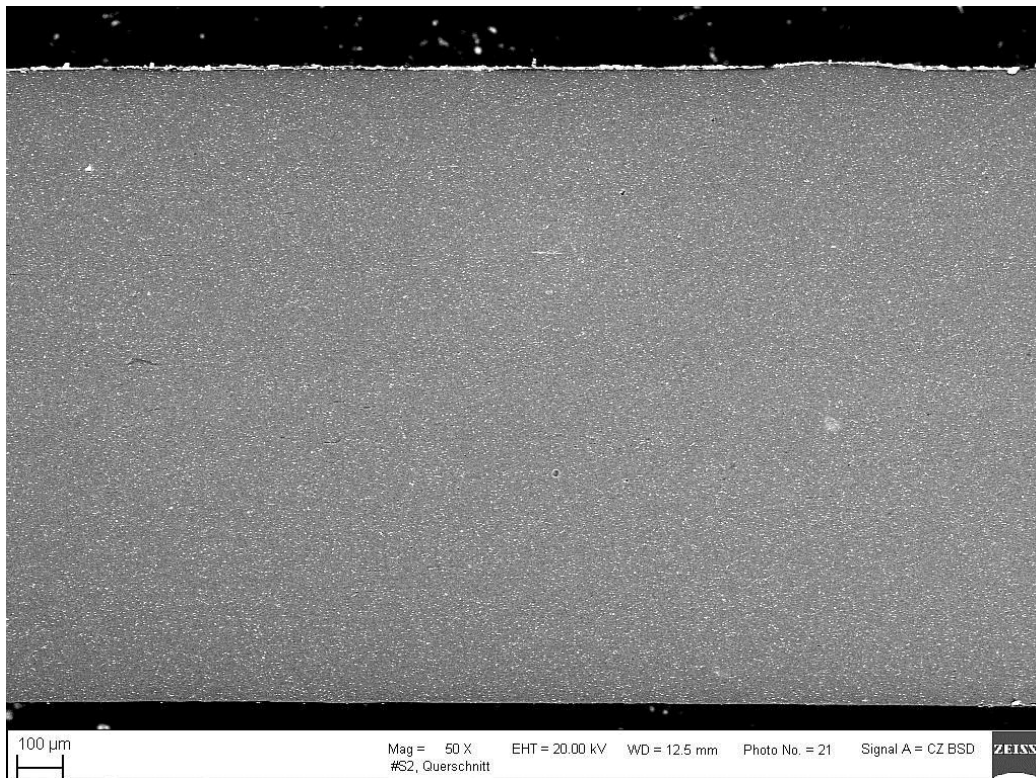
4.5.3 Zvětšení řezu zvulkanizovaných vzorků



Obr. 42.: Mikroskopie řezu vzorku OT 20 – F (zvětšení 50x)



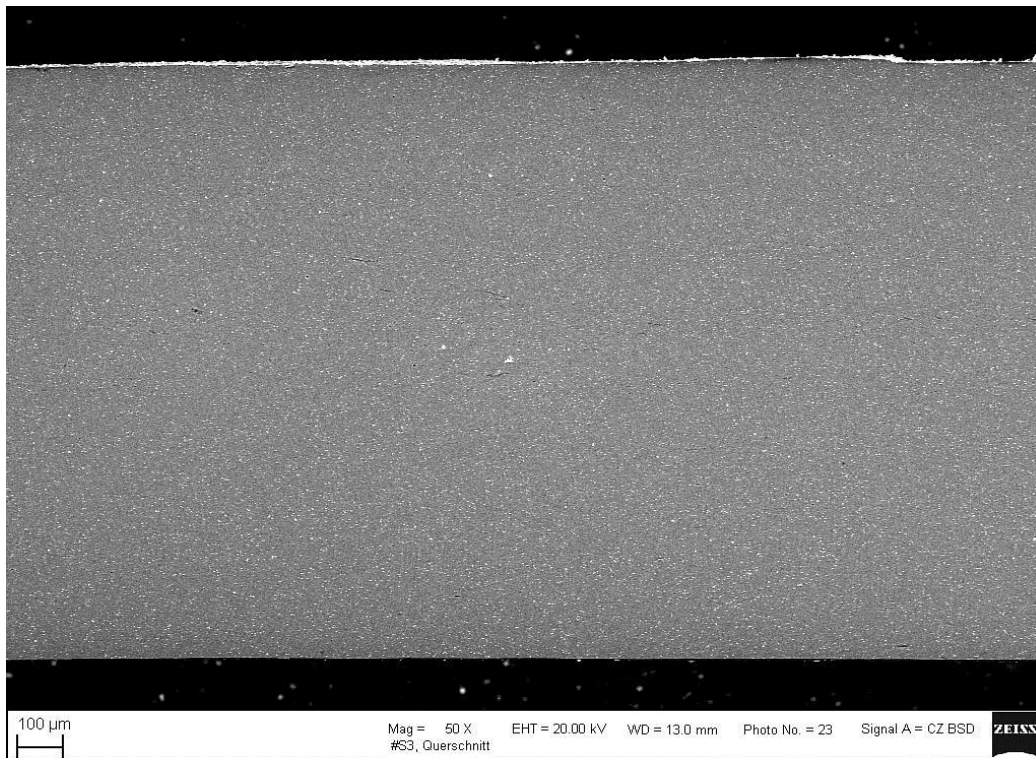
Obr. 43.: Mikroskopie řezu vzorku OT 20 – F (zvětšení 200x)



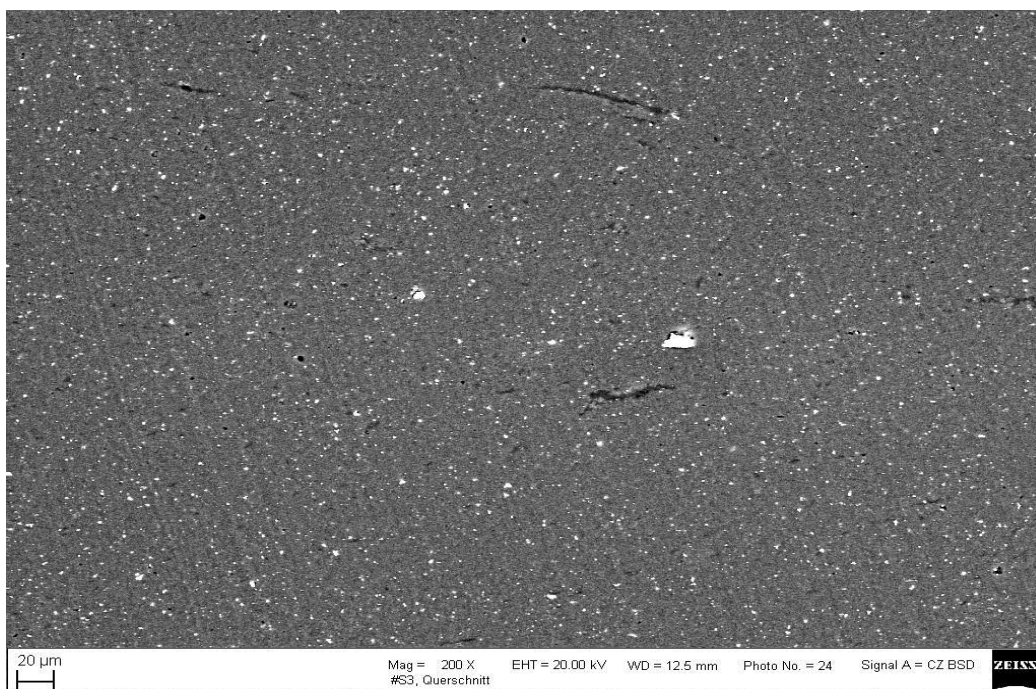
Obr. 44.: Mikroskopie řezu vzorku OT 20 – HD (zvětšeno 50x)



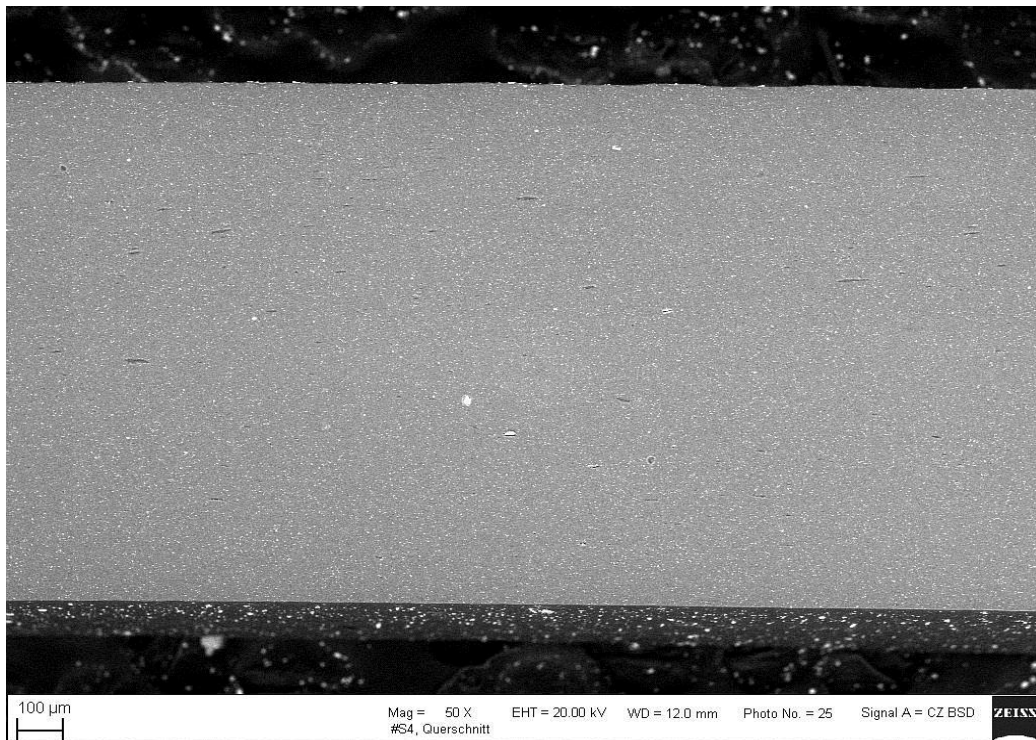
Obr. 45.: Mikroskopie řezu vzorku OT 20 – HD (zvětšeno 200x)



Obr. 46.: Mikroskopie řezu vzorku OT 33 – C (zvětšeno 50x)



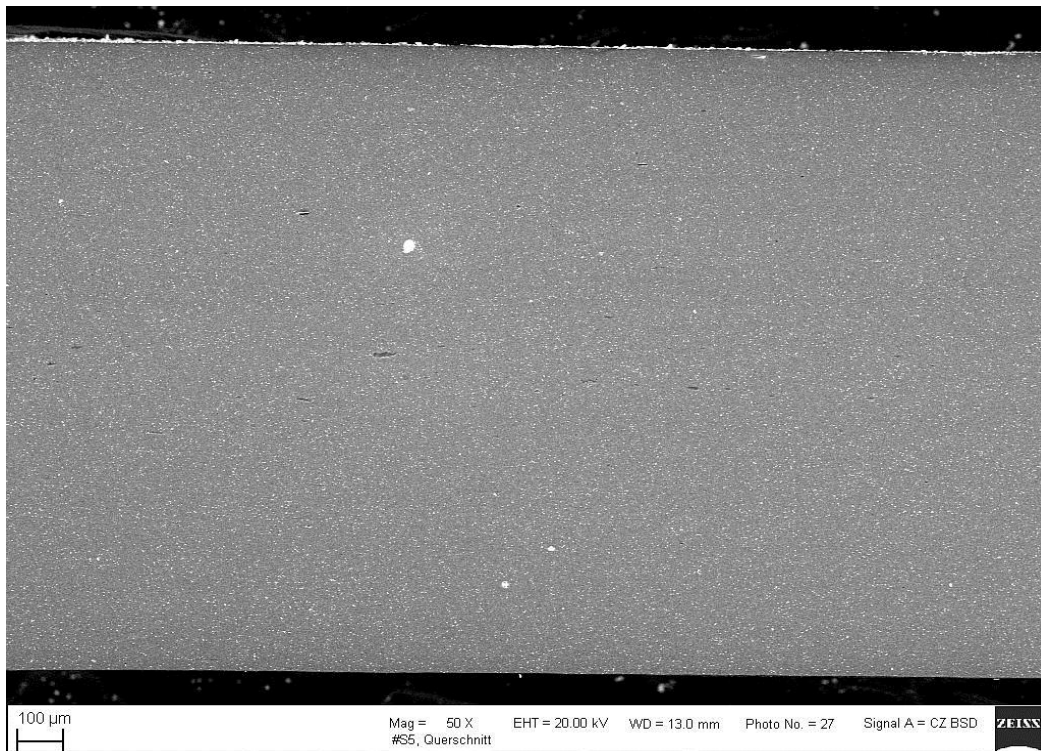
Obr. 47.: Mikroskopie řezu vzorku OT 33 – C (zvětšeno 200x)



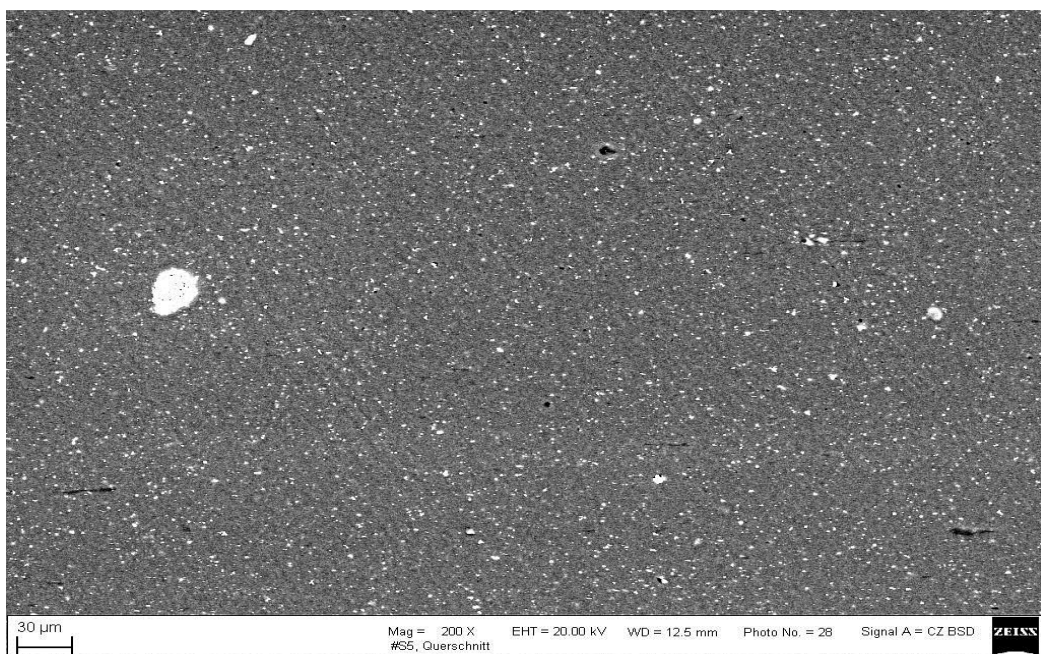
Obr. 48.: Mikroskopie řezu vzorku OT 33 – F (zvětšení 50x)



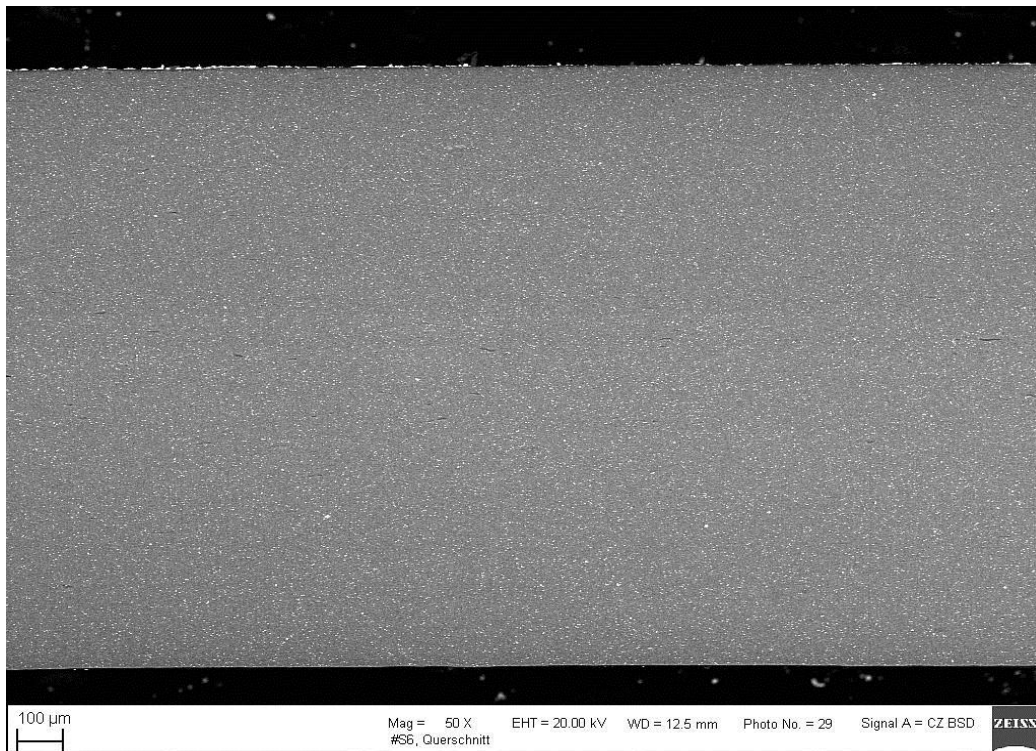
Obr. 49.: Mikroskopie řezu vzorku OT 33 – F (zvětšení 200x)



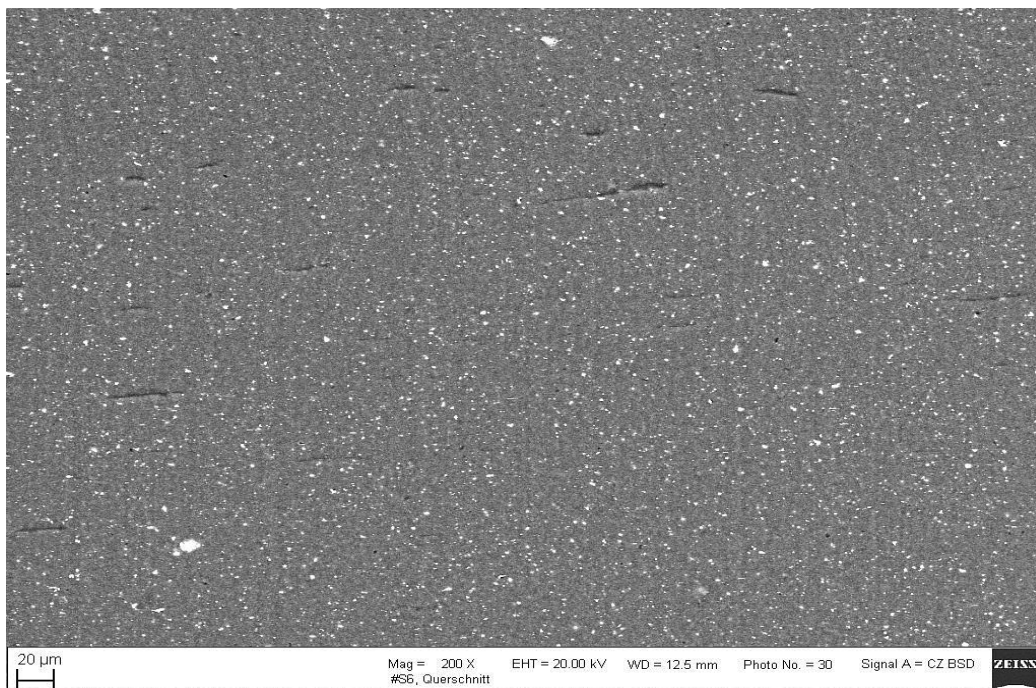
Obr. 50.: Mikroskopie řezu vzorku OT 33 – AS (zvětšení 50x)



Obr. 51.: Mikroskopie řezu vzorku OT 33 – AS (zvětšení 200x)



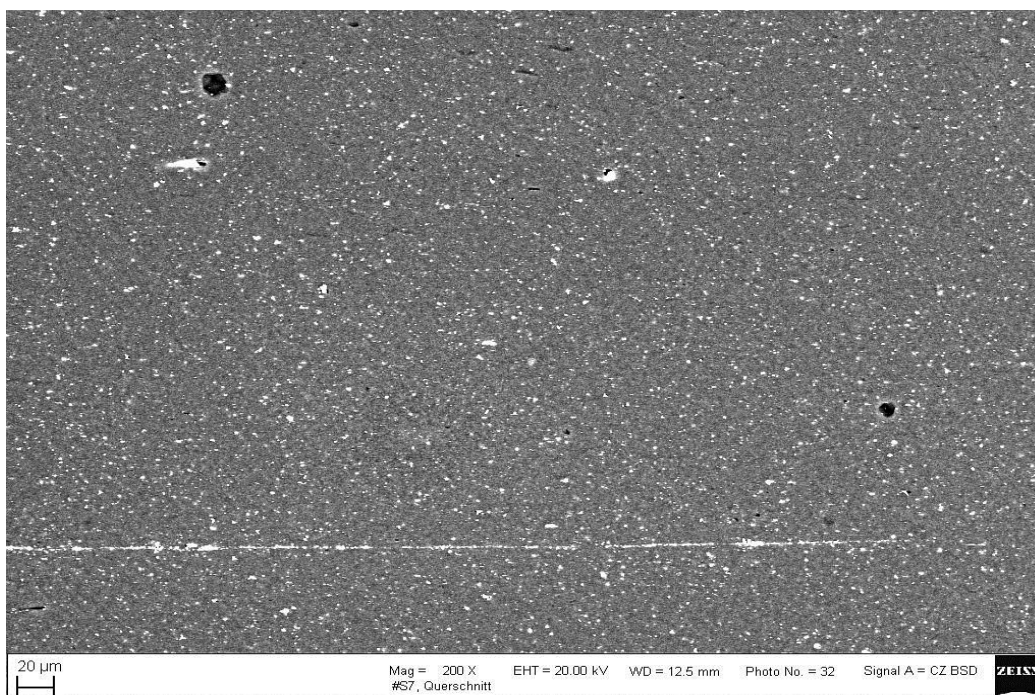
Obr. 52.: Mikroskopie řezu vzorku OT 33 – O (zvětšení 50x)



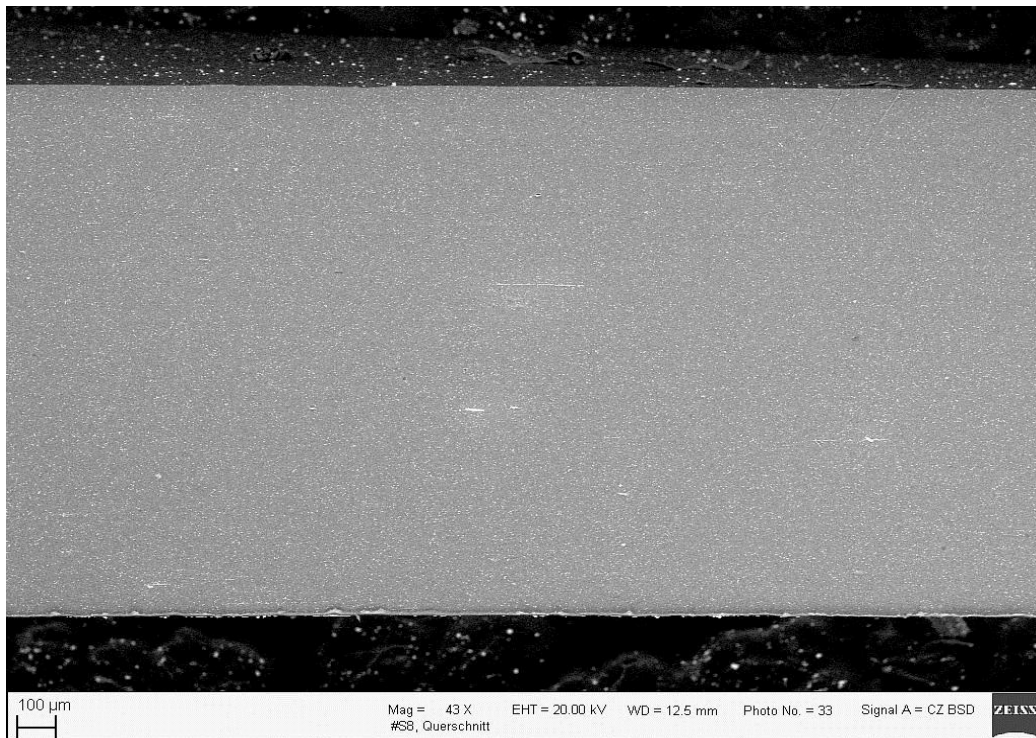
Obr. 53.: Mikroskopie řezu vzorku OT 33 – O (zvětšení 200x)



Obr. 54.: Mikroskopie řezu vzorku OT 38 – P (zvětšeno 50x)



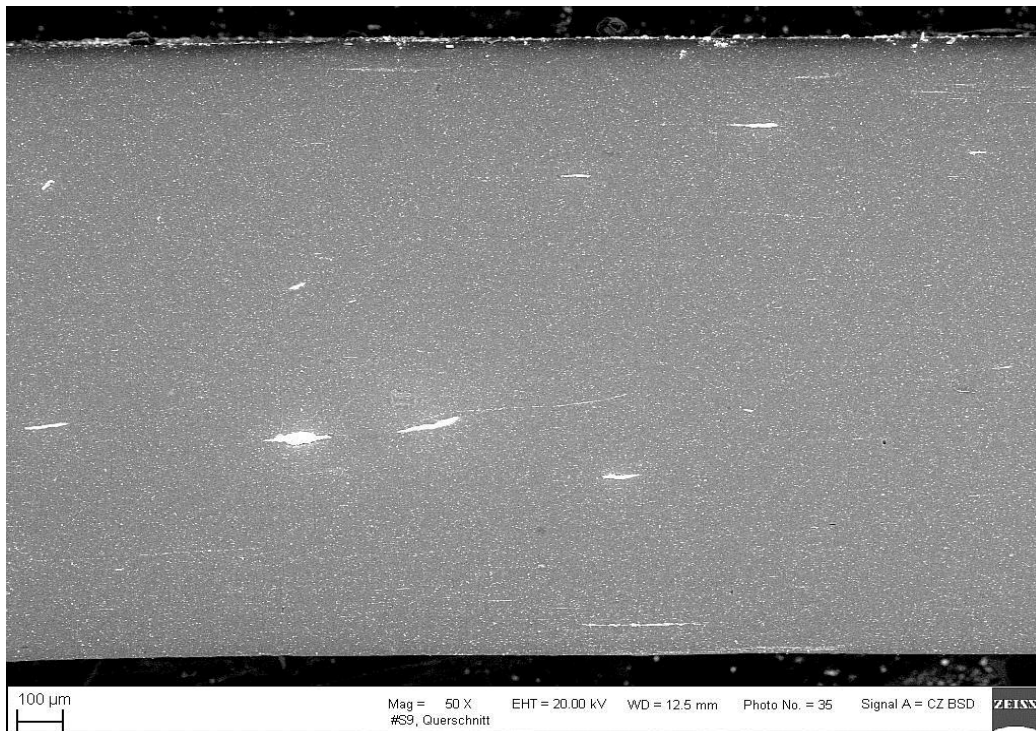
Obr. 55 Mikroskopie řezu vzorku OT 38 – P (zvětšeno 200x)



Obr. 56.: Mikroskopie řezu vzorku OT 33 – C bez sazí (zvětšení 50x)



Obr. 57.: Mikroskopie řezu vzorku OT 33 – C bez sazí (zvětšení 200x)



Obr. 58.: Mikroskopie řezu vzorku OT 33 – F bez sazí (zvětšení 50x)



Obr. 59.: Mikroskopie řezu vzorku OT 33 – F bez sazí (zvětšení 200x)

Diskuze výsledků

Mikroskopie řezů jednotlivých vzorků ukázala rozdíly v zhomogenizování směsí. Zhomogenizování vulkanizátů je vcelku uspokojivé, jen u vzorku OT 33 – F bez sazí vidíme u zvětšení výrazná bílá místa. Test prokázal, že tyto shluky jsou zinek. Zinek se objevil i u vzorků OT 33 – F, ale v menším rozsahu. Tmavá místa, která jsou viditelná u vzorku

OT 33 – O je uhlík a křemík. Nejlepší homogenity dosáhl vzorek OT 20 – F, který i u zvětšení 200x nemá viditelné nedostatky. Velmi dobrého zpracování dosáhly též vzorky

OT 33 – C a OT 33 – O.

ZÁVĚR

Ze sedmi daných vzorků síry jsem určovala ten nejvhodnější pro výrobu v gumárenském průmyslu. Byly zkoumány jak vzorky surové síry, tak gumárenské směsi, které byly vulkanizovány danými sírami.

Optimum vulkanizace prokázalo nejkratší vulkanizační čas u vzorků OT 33 – C: 24 minut a OT 38 – P: 23,5 minut. Optimální zvulkanizování směsi za krátký čas je ve výrobě velmi důležitý ekonomický faktor.

V diferenciální snímací kalorimetrii vyšly opět jako nejvhodnější vzorky OT 33 – C a

OT 38 – P. A to OT 33 – C a OT 33 – O s teplotou tání cca 130 °C a OT 38 – P s teplotou tání cca 120 °C za měrné kapacity cca 25 J.K⁻¹.Kg⁻¹. Vzorky OT 33 – C a OT 33 – O jsou lépe zpracovatelné, na což poukázala pouze jedna krystalická modifikace (pouze jedem pík).

Tahové zkoušky ukazují, že vzorek OT 33 – C dosáhnul protažení 494,1 %, což je velmi uspokojivé, vyššího protažení dosáhli jen vzorky bez sazí, které v úvahu brát nemůžeme. Nejvyšší napětí při protažení má vzorek OT 33 – C = 22, 57 MPa.

Rentgenografie nám ukazuje markantní rozdíl mezi OT 33 – C a OT 33 – O a ostatními vzorky. V grafu tyto vzorky mají mnohem kratší a širší píky, což vypovídá o nižší krystalické uspořádanosti a tím k lepší zpracovatelnosti do gumárenské směsi. Zbylé vzorky mají uspořádání mnohem dokonalejší.

V elektronové mikroskopii řezu zvulkanizovaných vzorku pozorujeme homogenitu směsí. Ta je opět velmi dobrá především u vzorkům OT 20 – F, OT 33 – C a OT 33 – O a to i při zvětšení 200x. U ostatních vzorků můžeme pozorovat menší shluky, jak bylo zjištěno, zinku a křemíku, což není optimální pro kvalitu výrobku.

Zajímavá je mikroskopie povrchu zvulkanizovaných vzorků, kde nejdrobnější kulovité krystalky vykvetly u vzorku OT 33 – C bez sazí. U vzorku OT 33 – C jsou vidět drobné krystalky spolu s protáhlými krystaly. Drobné krystalky vidíme vykvétat také u vzorku

OT 33 – O.

Když vezmu v potaz požadavky na zpracovatelnost materiálu, vlastnosti následného výrobku a ekonomickou stránku výroby, jako nejvhodnější síra na vulkanizaci gumárenských směsí je vzorek OT 33 – C. Tento vzorek ve všech mnou prováděných pokusech měl, buď nejlepší, nebo min. uspokojivé výsledky. Proto bych jej doporučila k použití ve výrobě.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- (1) KNEDLA, BOLESLAV. *Technická pryž*. Praha : SNTL-Státní nakladatelství technické literatury, 1975. 179 s. ISBN 04-626-75.
- (2) KOMÁREK, ZDENĚK. *Přehled výroby pryže*. Praha : SNTL-Státní nakladatelství technické literatury, 1973. 326 s. ISBN 04-613-73.
- (3) ORLÍK, IVO. *Gumárske chemikálie*. Bratislava : Alfa-Vydavateľstvo technickej a ekonomickej literatúry, 1979. 404 s. ISBN 63-133-79.
- (4) SCHÄTZ, MIROSLAV. *Kaučuk*. Praha : SNTL-Státní nakladatelství technické literatury, 1965. 178 s. ISBN 04-953-65.
- (5) MARCÍN, JIŘÍ. *Vulkanizace*. Praha : SNTL-Státní nakladatelství technické literatury, 1972. 159 s. ISBN 04-624-72.
- (6) ŠTĚPÁN, MIROSLAV. *Teoretické základy, Gumárenská technologie VI*. Praha : SNTL-Státní nakladatelství technické literatury, 1965. 378 s. ISBN 04-632-65.
- (7) FRANTA, IVAN A KOLEKTIV. *Gumárenské suroviny, Gumárenská technologie I*. Praha : SNTL-Státní nakladatelství technické literatury, 1979. 606 s. ISBN 04-618-79.
- (8) PEREMSKÝ, RUDOLF. SAMEC, MILOŠ. *Tvrdá pryž, gumárenská technologie VIII*. Praha : SNTL-Státní nakladatelství technické literatury, 1968. 239 s. ISBN 04-615-68.
- (9) MALÁČ, JIŘÍ. *5. Gumárenské výrobní procesy, Gumárenská technologie*. Zlín : Univerzita Tomáše Bati, Fakulta technologická, skripta, 2005. 31 s.
- (10) HARERKA, MARTIN. *Vliv parametrů vulkanizace na vlastnosti elastomerů*. Zlín : Univerzita Tomáše Bati, Fakulta technologická, Bakalářská práce, 2006. 80 s.
- (11) MALÁČ, JIŘÍ. *7. Gumárenské zkoušky, Gumárenská technologie*. Zlín : Univerzita Tomáše Bati, Fakulta technologická, skripta, 2005. 95 s.
- (12) KONEČNÝ, PETR. *4. Stanovení vulkanizačních charakteristik na geometru Monsanto 100*. Zlín : Univerzita Tomáše Bati, Fakulta technologická, návod do laboratorního cvičení z předmětu Gumárenská technologie, 2009.

-
- (13) MALÁČ, JIŘÍ. 3. *Přísady a chemikálie, Gumárenská technologie*. Zlín : Univerzita Tomáše Bati, Fakulta technologická, skripta, 2005. 26 s.
- (14) PREZENTACE. *Pryž*. staženo 6. 3. 2010.
- (15) MARCÍN, JIŘÍ. *Nové směry ve výrobě pneumatik*. Praha : SNTL-Státní nakladatelství technické literatury, 1963. 142 s. ISBN 04-636-63.
- (16) *ISO normy*. Internetová stránka: www.dfjeop.cz.
- (17) Technical Data. *Laboratoř Hannover Cotinental*..
- (18) Internetová stránka: www.ft.vslib.cz.
- (19) Internetová stránka: video.google.com.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

Obr.	Obrázek
Tab.	Tabulka
Atd.	A tak dál
Teor.	Teoretická
Měr. Hmot.	Měrná hmotnost
Hm.	Hmotnost
Poz.	Poznámka
Tzv.	Takzvaná
Resp.	Respektive
Cca	Přibližně
Min.	Minut
SBR	Standardní přírodní kaučuk
R 300	Druh sazí
ZnO	Oxid zinečnatý
UTB	Univerzita Tomáše Bati
RTG	Rentgen
DSC	Diferenciální snímací kalorimetrie
MPa	Megapascal
OT 38 – P	Označení zkoušeného vzorku síry
OT 33 – F	Označení zkoušeného vzorku síry
OT 33 – C	Označení zkoušeného vzorku síry
OT 33 – AS	Označení zkoušeného vzorku síry
OT 20 – HD	Označení zkoušeného vzorku síry
OT 20 – F	Označení zkoušeného vzorku síry

OT 33 – O	Označení zkoušeného vzorku síry
°C	Stupně celsia
%	Procenta
Hmotn. %	Hmotnostní procenta
Max.	Maximum
Tj.	To je
Aj.	A jiné
μm	Mikrometr
HCl	Chlorovodík
KOH	Hydroxid draselný
Fe ₂ O ₃	Oxid železitý
MgO	Oxid hořečnatý
MgCO ₃	Uhličitan hořečnatý
Cu	Měď
Pa	Pascal
kW	Kilowat
Nm	Nanometr
σ _p	Napětí při protažení
ε	protážení

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1.: Vulkanizační křivka</i>	33
<i>Obr. 2.: Optimální doba vulkanizace (2)</i>	35
<i>Obr. 3.: Vliv obsahu vázané síry na pevnost σ_p</i>	36
<i>Obr. 4.: Změna některých vlastností kaučukové směsi při vulkanizaci</i>	37
<i>Obr. 5.: Schéma hnětacího stroje</i>	54
<i>Obr. 6.: Princip míchání směsi na dvouválci</i>	55
<i>Obr. 7.: Optimální doba vulkanizace (7)</i>	58
<i>Obr. 8.: Zkušební tělísko-oboustranná lopatka (10)</i>	63
<i>Obr. 9.: Vzorky v elektronovém mikroskopu</i>	66
<i>Obr. 11.: Mikroskopie síry OT 20 – F (zvětšení 500x)</i>	89
<i>Obr. 12.: Mikroskopie síry OT 20 – F (zvětšení 1500x)</i>	89
<i>Obr. 13.: Mikroskopie síry OT 20 – HD (zvětšení 500x)</i>	90
<i>Obr. 14.: Mikroskopie síry OT 20 – HD (zvětšení 1500x)</i>	90
<i>Obr. 15.: Mikroskopie síry OT 33 – C (zvětšení 500x)</i>	91
<i>Obr. 16.: Mikroskopie síry OT 33 – C (zvětšení 1500x)</i>	91
<i>Obr. 17.: Mikroskopie síry OT 33 – F (zvětšení 500x)</i>	92
<i>Obr. 18.: Mikroskopie síry OT 33 – F (zvětšeno 1500x)</i>	92
<i>Obr. 19.: Mikroskopie síry OT 33 – AS (zvětšení 500x)</i>	93
<i>Obr. 20.: Mikroskopie síry OT 33 – AS (zvětšeno 1500x)</i>	93
<i>Obr. 21.: Mikroskopie síry OT 33 – O (zvětšeno 500x)</i>	94
<i>Obr. 22.: Mikroskopie síry OT 33 – O (zvětšeno 1500x)</i>	94
<i>Obr. 23.: Mikroskopie síry OT 38 – P (zvětšení 500x)</i>	95
<i>Obr. 24.: Mikroskopie síry OT 38 – P (zvětšení 1500x)</i>	95
<i>Obr. 25.: Mikroskopie povrch vzorku OT 20 – F (zvětšení 21x)</i>	96
<i>Obr. 26.: Mikroskopie povrch vzorku OT 20 – F (zvětšení 200x)</i>	97
<i>Obr. 27.: Mikroskopie povrch vzorku OT 20 – HD (zvětšení 20x)</i>	97
<i>Obr. 28.: Mikroskopie povrch vzorku OT 20 – HD (zvětšení 200x)</i>	98
<i>Obr. 29.: Mikroskopie povrch vzorku OT 33 – C (zvětšení 21x)</i>	98
<i>Obr. 30.: Mikroskopie povrch vzorku OT 33 – C (zvětšení 200x)</i>	99
<i>Obr. 31.: Mikroskopie povrch vzorku OT 33 – F (zvětšení 21x)</i>	99
<i>Obr. 32.: Mikroskopie povrch vzorku OT 33 – F (zvětšení 200x)</i>	100
<i>Obr. 33.: Mikroskopie povrch vzorku OT 33 – AS (zvětšení 21x)</i>	100
<i>Obr. 34.: Mikroskopie povrch vzorku OT 33 – AS (zvětšení 200x)</i>	101
<i>Obr. 35.: Mikroskopie povrch vzorku OT 33 – O (zvětšení 21x)</i>	101
<i>Obr. 36.: Mikroskopie povrch vzorku OT 33 – O (zvětšení 200x)</i>	102

<i>Obr. 37.: Mikroskopie povrch vzorku OT 38 – P (zvětšení 21x).....</i>	<i>102</i>
<i>Obr. 38.: Mikroskopie povrch vzorku OT 38 – P (zvětšení 200x).....</i>	<i>103</i>
<i>Obr. 39.: Mikroskopie povrch vzorku OT 33 – C bez sazí (zvětšení 21x).....</i>	<i>103</i>
<i>Obr. 40.: Mikroskopie povrch vzorku OT 33 – C bez sazí (zvětšení 200x).....</i>	<i>104</i>
<i>Obr. 41.: Mikroskopie povrch vzorku OT 33 – F bez sazí (zvětšení 21x).....</i>	<i>104</i>
<i>Obr. 42.: Mikroskopie povrch vzorku OT 33 – F bez sazí (zvětšení 200x).....</i>	<i>105</i>
<i>Obr. 43.: Mikroskopie řezu vzorku OT 20 – F (zvětšení 50x).....</i>	<i>106</i>
<i>Obr. 44.: Mikroskopie řezu vzorku OT 20 – F (zvětšení 200x).....</i>	<i>106</i>
<i>Obr. 45.: Mikroskopie řezu vzorku OT 20 – HD (zvětšeno 50x).....</i>	<i>107</i>
<i>Obr. 46.: Mikroskopie řezu vzorku OT 20 – HD (zvětšeno 200x).....</i>	<i>107</i>
<i>Obr. 47.: Mikroskopie řezu vzorku OT 33 – C (zvětšeno 50x).....</i>	<i>108</i>
<i>Obr. 48.: Mikroskopie řezu vzorku OT 33 – C (zvětšeno 200x).....</i>	<i>108</i>
<i>Obr. 49.: Mikroskopie řezu vzorku OT 33 – F (zvětšení 50x).....</i>	<i>109</i>
<i>Obr. 50.: Mikroskopie řezu vzorku OT 33 – F (zvětšení 200x).....</i>	<i>109</i>
<i>Obr. 51.: Mikroskopie řezu vzorku OT 33 – AS (zvětšení 50x).....</i>	<i>110</i>
<i>Obr. 52.: Mikroskopie řezu vzorku OT 33 – AS (zvětšení 200x).....</i>	<i>110</i>
<i>Obr. 53.: Mikroskopie řezu vzorku OT 33 – O (zvětšení 50x).....</i>	<i>111</i>
<i>Obr. 54.: Mikroskopie řezu vzorku OT 33 – O (zvětšení 200x).....</i>	<i>111</i>
<i>Obr. 55.: Mikroskopie řezu vzorku OT 38 – P (zvětšeno 50x).....</i>	<i>112</i>
<i>Obr. 56 Mikroskopie řezu vzorku OT 38 – P (zvětšeno 200x).....</i>	<i>112</i>
<i>Obr. 57.: Mikroskopie řezu vzorku OT 33 – C bez sazí (zvětšení 50x).....</i>	<i>113</i>
<i>Obr. 58.: Mikroskopie řezu vzorku OT 33 – C bez sazí (zvětšení 200x).....</i>	<i>113</i>
<i>Obr. 59.: Mikroskopie řezu vzorku OT 33 – F bez sazí (zvětšení 50x).....</i>	<i>114</i>
<i>Obr. 60.: Mikroskopie řezu vzorku OT 33 – F bez sazí (zvětšení 200x).....</i>	<i>114</i>

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1.: Zinková běloba ZnO</i>	24
<i>Tab. 2.: Stearin</i>	25
<i>Tab. 3.: Pneumax MBT-80</i>	29
<i>Tab. 4.: Mletá síra (suchá)</i>	48
<i>Tab. 5.: Receptura směsi obsahující saze</i>	51
<i>Tab. 6.: Receptura směsi bez sazí</i>	52
<i>Tab. 7.: Podmínky pro hnětič</i>	52
<i>Tab. 8.: Doba vulkanizace jednotlivých vzorků</i>	73
<i>Tab. 9.: Tahové zkoušky OT 33 – O</i>	80
<i>Tab. 10.: Tahové zkoušky OT 38 – P</i>	80
<i>Tab. 11.: Tahové zkoušky OT 20 – F</i>	81
<i>Tab. 12.: Tahové zkoušky OT 20 – HD</i>	81
<i>Tab. 13.: Tahové zkoušky OT 33 – AS</i>	81
<i>Tab. 14.: Tahové zkoušky OT 33 – C</i>	82
<i>Tab. 15.: Tahové zkoušky OT 33 – F</i>	82
<i>Tab. 16.: Tahové zkoušky OT 33 – C bez sazí</i>	82
<i>Tab. 17.: Tahové zkoušky OT 33 – F bez sazí</i>	83

SEZNAM GRAFŮ

<i>Graf. 1.: Optimum vulkanizace OT 20 – HD</i>	69
<i>Graf. 2.: Optimum vulkanizace OT 33 – O</i>	69
<i>Graf. 3.: Optimum vulkanizace OT 38 – P</i>	70
<i>Graf. 4.: Optimum vulkanizace OT 20 – F</i>	70
<i>Graf. 5.: Optimum vulkanizace OT 33 – AS</i>	71
<i>Graf. 6.: Optimum vulkanizace OT 33 – C</i>	71
<i>Graf. 7.: Optimum vulkanizace OT 33 – F</i>	72
<i>Graf. 8.: Optimum vulkanizace OT 33 – C bez sazí</i>	72
<i>Graf. 9.: Optimum vulkanizace OT 33 – F bez sazí</i>	73
<i>Graf. 10.: Srovnání optima vulkanizace</i>	74
<i>Graf. 11.: Zkušební test DSC síry</i>	75
<i>Graf. 12.: DSC OT 20 – HD</i>	75
<i>Graf. 13.: DSC OT 33 – O</i>	76
<i>Graf. 14.: DSC OT 38 – P</i>	76
<i>Graf. 15.: DSC OT 33 – AS</i>	77
<i>Graf. 16.: DSC OT 33 – F</i>	77
<i>Graf. 17.: DSC OT 33 – C</i>	78
<i>Graf. 18.: DSC OT 20 – F</i>	78
<i>Graf. 19.: Srovnání OT 38 – P, OT 33 – O, OT 33 – C</i>	79
<i>Graf. 20.: Srovnání OT 20 – HD, OT 20 – F, OT 33 – AS a OT 33 – F</i>	79
<i>Graf. 21.: Srovnání vzorků napětí při protažení</i>	83
<i>Graf. 22.: Srovnání vzorků při protažení</i>	84
<i>Graf. 23.: Rentgen vzorku OT 38 – P</i>	85
<i>Graf. 24.: Rentgen vzorku OT 33 – F</i>	85
<i>Graf. 25.: Rentgen vzorku OT 33 – C</i>	86
<i>Graf. 26.: Rentgen vzorku OT 33 – AS</i>	86
<i>Graf. 27.: Rentgen vzorku OT 20 – HD</i>	87
<i>Graf. 28.: Rentgen vzorku OT 20 – F</i>	87
<i>Graf. 29.: Rentgen vzorku OT 33 – O</i>	88