

Úprava kaučukových směsí na bázi Epichlorhydrinu dle nařízení REACH.

Bc. David Mořkovský

Diplomová práce
2011



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2010/2011

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. David MOŘKOVSKÝ**

Osobní číslo: **T09622**

Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Technologie a management**

Téma práce: **Úprava kaučukových směsí na bázi Epichlorhydrinu
dle nařízení REACH**

Zásady pro vypracování:

Zpracujte literární rešerši na téma "Úprava kaučukových směsí na bázi Epichlorhydrinu dle nařízení REACH". Připravte vzorky kaučukových směsí bez obsahu těžkých kovů na základě rešerše, proveďte srovnávací fyzikálně-mechanické zkoušky se směsmi obsahující olovo. Dosažené výsledky vyhodnoťte a uveďte v diskuzi.



Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

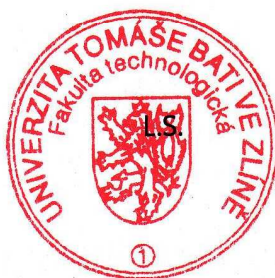
**Gumárenská technologie doc. Ing. Jiří Maláč CSc. Gumárenské suroviny a jejich zpracování prof. Ing. Vratislav Ducháček, DrSc. <http://www.knovel.com>
<http://www.sciencedirect.com> <http://www.scopus.com>**

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Jiří Maláč, CSc.**
Ústav inženýrství polymerů
Datum zadání diplomové práce: **8. června 2011**
Termín odevzdání diplomové práce: **12. srpna 2011**

Ve Zlíně dne 10. srpna 2011

7e


doc. PhDr. Ing. Aleš Gregar, CSc.
děkan




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

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít 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 8.8.2011



.....

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 nevdělečně 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

V roce 2007 vešel v platnost nový předpis Evropské Unie s názvem REACH ("the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals" do češtiny se překládá jako "registrace, hodnocení, povolování a omezování chemických látek). Toto nařízení by mělo zajistit vysokou úroveň ochrany lidského zdraví, životního prostředí a volný pohyb chemických látek obsažených v surovinách i ve výrobcích.

V plynárenském průmyslu při výrobě těsnění a membrán jsou hojně využívány kaučukové směsi na bázi epichlorhydrinu pro svoje dobré fyzikální vlastnosti, jako jsou odolnost proti kapalinám a nepropustnost pro dané plyny. V recepturách těchto směsí se běžně používají oxidy kovů (Pb_3O_4) jako aktivátory vulkanizace nebo akceptory chlorovodíku. Sloučeniny olova jsou v současné době na černé listině z důvodů jejich zdravotní závadnosti a zároveň legislativy REACH, která používání těchto sloučenin výrazně omezuje.

Úkolem této DP bylo vyvinout epichlorhydrinovou směs bez obsahu sloučenin olova, která bude mít srovnatelné chemicko-fyzikální vlastnosti jako směs s obsahem olova. Byly navrženy dvě nové receptury bez obsahu olova, odzkoušeny a porovnány jejich vlastnosti se standardní směsí s obsahem olova.

Srovnávací zkoušky byly zvoleny dle norem určených pro výrobky v plynárenském průmyslu: Stanovení T_g pomocí DSC, vulkanizační charakteristiky, stanovení viskozity Mooney, určení tvrdostí Shore A a IRHD, pevnosti v tahu, tepelné stárnutí, trvalou deformaci, odolnost proti kapalinám a ozónové stálosti.

Snaha nalézt náhradu směsi vyhovující požadavkům předepsaných pro dané průmyslové odvětví byla zakončena porovnáním výsledků měření a doporučení směsí neobsahující olovo.

Klíčová slova:

Kaučuk přírodní, kaučuk syntetický, kaučuková směs, olovo, bezolovnatý, aktivátor vulkanizace, vulkanizace, přísady, chemikálie, REACH, zdraví, Epichlorhydrin, ECO, Shore A, Mooney, fyzikálně - mechanické vlastnosti

ABSTRACT

In 2007 came into force a new European Union regulation called REACH (the Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals"). This Regulation should ensure a high level protection of human health, the environment and free movement of chemical substances contained in raw materials and in products.

In the gas industry for manufacture of gaskets and diaphragms are widely used rubber mixtures based on epichlorohydrin for their good physical characteristics such as resistance to liquids and impermeable to given gases. In the formulas of these compounds are commonly used metal oxides (Pb_3O_4) as vulcanization activators or hydrogen chloride acceptors. Lead compounds are currently on the black list because of their harmful to health, as well as REACH, which the use of these compounds significantly reduces.

The task of this diploma thesis was to develop epichlorohydrin mixture free of lead compounds, which will have similar chemical and physical properties as the compound containing lead. There have been proposed two new lead-free recipes, both were tested and their characteristics were compared to the standard mixture containing lead.

Comparative tests were selected according to the standards established for products in the gas industry. T_g by DSC, curing characteristics, determination of viscosity Mooney, determination of hardness Shore A and IRHD, tensile strength, heat aging, permanent deformation, fluid resistance and ozone stability.

Effort to find a replacement mixture meeting the requirements specified for given industrial sector was terminated by comparing the measurement results and by recommendation of a mixture not containing lead.

Keywords:

Natural rubber, synthetic rubber, rubber composition, lead, leaded additives, lead-free, non-lead, activator of vulcanization, cure, additives, compound, chemicals, REACH, health, Epichlorohydrin, ECO, Shore A, Mooney, physical mechanical properties

Rád bych touto cestou poděkoval vedoucímu mé diplomové práce panu doc. Ing. Jiřímu Maláčovi, CSc. a Ing. Rudolfovi Veselému, CSc. za odborné vedení, cenné rady a připomínky, které mi v průběhu zpracování této práce poskytovali.

Dále bych rád poděkoval Ing. Zdeňkovi Hlatkému a Ing. Michalovi Černému, Ph.D. za ochotu a spolupráci při řešení tématu diplomové práce.

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

Ve Zlíně dne 8.8.2011



.....

podpis

OBSAH

ÚVOD	12
I. TEORETICKÁ ČÁST	13
1 KAUKYKY	14
1.1 Z HISTORIE KAUKYKU	14
1.2 PŘÍRODNÍ KAUKYK	15
1.3 SYNTETICKÉ KAUKYKY	15
1.3.1 Syntetické kaučuky pro všeobecné použití.....	15
1.3.2 Speciální syntetické kaučuky	17
1.4 SMĚSI KAUKYKŮ.....	25
2 VULKANIZACE	26
3 GUMÁRENSKÉ SMĚSI	28
4 PŘÍSADY A CHEMIKÁLIE	30
4.1 VULKANIZAČNÍ ČINIDLA	30
4.1.1 Síra	30
4.1.2 Peroxidy	31
4.1.3 Oxidy kovů.....	31
4.1.4 Reaktivní pryskyřice.....	31
4.1.5 Další vulkanizační činidla	32
4.2 AKTIVÁTORY VULKANIZACE	32
4.3 URYCHLOVAČE SÍRNÉ VULKANIZACE	32
4.4 ANTIDEGRADANTY	35
4.5 PLNIVA	35
4.6 ZMĚKČOVADLA A ZPRACOVATELSKÉ PŘÍSADY	36
4.7 ADHESIVNÍ SMĚSI	37
4.8 DALŠÍ PŘÍSADY	38
5 VÝZNAM OLOVA	39
5.1 VÝZNAM OLOVA V KAUKYKOVÝCH SMĚSÍCH	39
5.2 NEVÝHODY UŽITÍ OLOVA.....	40
5.2.1 Účinky na lidské zdraví.....	40
5.2.2 Dopady na životní prostředí	40
5.2.3 Administrativa.....	40
5.2.4 Větší náklady pro zpracovatele	41
5.2.4.1 REACH	42
5.2.4.2 Rotterdamská úmluva	42
6 ALTERNATIVY PRO PŘÍSADY S OLOVEM	43
7 POROVNÁNÍ FYZIKÁLNĚ MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ	44
7.1.1 Stanovení Tg pomocí DSC.....	44
7.1.2 Vulkanizační charakteristika	45
7.1.3 Stanovení viskozity Mooney	47
7.1.4 Tvrdost Shore A	48

7.1.5	Tvrдость IRHD.....	49
7.1.6	Pevnost v tahu	50
7.1.7	Tepelné stárnutí.....	51
7.1.8	Trvalá deformace.....	51
7.1.9	Odolnost vůči kapalinám.....	52
7.1.10	Ozonová stálost	53
II. PRAKTICKÁ ČÁST		54
8	CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE	55
9	EXPERTIMENTÁLNÍ ČÁST.....	56
9.1	CHARAKTERISTIKA POROVNÁVANÝCH KAUČUKOVÝCH SMĚSÍ.....	56
9.2	A - REFERENČNÍ VZOREK – PŮVODNÍ RECEPTURA S OBSAHEM PB_3O_4 A ETU	57
	A - STANOVENÍ T _g POMOCÍ DSC	58
9.2.1	A - Vulkanizační charakteristika.....	58
9.2.2	A - Stanovení viskozity Mooney.....	58
9.2.3	A - Tvrдость Shore A.....	59
9.2.4	A - Tvrдость IRHD	59
9.2.5	A - Pevnost v tahu	59
9.2.6	A - Tepelné stárnutí.....	60
9.2.7	A - Trvalá deformace	60
9.2.8	A - Odolnost vůči kapalinám	60
9.2.9	A - Ozonová stálost.....	61
9.3	B-1 – VZOREK NA BÁZI HYDRINU T3000LL	62
9.3.1	B-1 - Stanovení T _g pomocí DSC	62
9.3.2	B-1 - Vulkanizační charakteristika.....	62
9.3.3	B-1-- Stanovení viskozity Mooney	63
9.3.4	B-1 - Tvrдость Shore A.....	64
9.3.5	B-1 - Tvrдость IRHD	64
9.3.6	B-1 - Pevnost v tahu	64
9.3.7	B-1 - Tepelné stárnutí.....	64
9.3.8	B-1 - Trvalá deformace	65
9.3.9	B-1 - Odolnost vůči kapalinám	65
9.3.10	B-1 - Ozonová stálost.....	65
9.3.1	B-1 - Vyhodnocení zkoušek u vzorku B-1	66
9.4	B-2 – VZOREK NA BÁZI HYDRINU T3000LL	67
9.4.1	B-2 - Stanovení T _g pomocí DSC	67
9.4.2	B-2 - Vulkanizační charakteristika.....	67
9.4.3	B-2-- Stanovení viskozity Mooney	68
9.4.4	B-2 - Tvrдость Shore A.....	69
9.4.5	B-2 - Tvrдость IRHD	69
9.4.6	B-2 - Pevnost v tahu	69
9.4.7	B-2 - Tepelné stárnutí.....	69
9.4.8	B-2 - Trvalá deformace	70
9.4.9	B-2 - Odolnost vůči kapalinám	70
9.4.10	B-2 - Ozonová stálost.....	70
9.4.1	B-2 - Vyhodnocení zkoušek u vzorku B-2.....	71
9.5	B-3 – VZOREK NA BÁZI HYDRINU T3000LL	72
9.5.1	B-3 - Stanovení T _g pomocí DSC	72
9.5.2	B-3 - Vulkanizační charakteristika.....	72

9.5.3	B-3-- Stanovení viskozity Mooney	73
9.5.4	B-3 - Tvrdost Shore A.....	74
9.5.5	B-3 - Tvrdost IRHD	74
9.5.6	B-3 - Pevnost v tahu	74
9.5.7	B-3 - Tepelné stárnutí.....	74
9.5.8	B-3 - Trvalá deformace	75
9.5.9	B-3 - Odolnost vůči kapalinám	75
9.5.10	B-3 - Ozonová stálost.....	75
9.5.11	B-3 - Vyhodnocení zkoušek u vzorku B-3.....	76
9.6	C-1 – VZOREK NA BÁZI EPICHLOMERU CG-105.....	77
9.6.1	C-1 - Stanovení Tg pomocí DSC	77
9.6.2	C-1 - Vulkanizační charakteristika.....	77
9.6.3	C-1- Stanovení viskozity Mooney.....	78
9.6.4	C-1 - Tvrdost Shore A.....	79
9.6.5	C-1 - Tvrdost IRHD	79
9.6.6	C-1 - Pevnost v tahu	79
9.6.7	C-1 - Tepelné stárnutí.....	79
9.6.8	C-1 - Trvalá deformace	80
9.6.9	C-1 - Odolnost vůči kapalinám	80
9.6.10	C-1 - Ozonová stálost.....	80
9.6.11	C-1 - Vyhodnocení zkoušek u vzorku C-1	81
9.7	C-2 – VZOREK NA BÁZI EPICHLOMERU CG-105.....	82
9.7.1	C-2 - Stanovení Tg pomocí DSC	82
9.7.2	C-2 - Vulkanizační charakteristika.....	82
9.7.3	C-2- Stanovení viskozity Mooney.....	83
9.7.4	C-2 - Tvrdost Shore A.....	84
9.7.5	C-2 - Tvrdost IRHD	84
9.7.6	C-2 - Pevnost v tahu	84
9.7.7	C-2 - Tepelné stárnutí.....	84
9.7.8	C-2 - Trvalá deformace	85
9.7.9	C-2 - Odolnost vůči kapalinám	85
9.7.10	C-2 - Ozonová stálost.....	85
9.7.11	C-2 - Vyhodnocení zkoušek u vzorku C-2.....	86
ZÁVĚR		87
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY		89
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK		91
SEZNAM OBRÁZKŮ		92
SEZNAM TABULEK.....		94
SEZNAM GRAFŮ		98

ÚVOD

Rozvoj průmyslu a s ním rostoucí spotřeba přírodního kaučuku, který kryl potřeby lidstva více než 100 let přiměl chemiky k hledání odpovídající náhrady. Díky tomu se dnes vyrábí desítky druhů různých syntetických kaučuků, s přesně určenými vlastnostmi, které získávají přísadami a způsobem zpracování. Kaučukové směsi se stále vylepšují a přizpůsobují se požadavkům spotřebitelů.

Při zpracování kaučukových směsí se od šedesátých let minulého století tradičně využívá přísad obsahujících olovo. Ačkoli je jeho použití považováno za průmyslovou normu pro elastomery, nyní pod tlakem nařízení o omezení užívání těžkých kovů v chemickém průmyslu jsou zpracovatelé kaučukových směsí nuceni hledat náhrady tohoto tradičního prostředku. Důvody této změny jsou zejména zprávy o toxicitě a karcinogenitě.

Jako všechno i olovo je nahraditelné, záleží na čase a výzkumu.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 KAUČUKY

Kaučuky jsou polymery různého chemického složení, které síťováním dávají materiály s vysokou elasticitou při pokojové teplotě. Kaučuky jsou obvykle amorfní polymery s dostatečně nízkou teplotou skelného přechodu [1].

Podle původu rozeznáváme přírodní kaučuk a syntetické kaučuky. Podrobněji se dají kaučuky dělit dle účelu použití na kaučuky pro všeobecné účely a na kaučuky pro speciální určení. Další rozdělení lze na standardní, univerzální, nebobtnavé, mrazuvzdorné, teplovzdorné a licí kaučuky [2].

1.1 Z historie kaučuku

Při druhé objevné výpravě do Jižní Ameriky si Kolumbovi námořníci všimli, že si Indiáni pro své hry zhotovovali míče z vyschlé kapaliny, která vytékala z poraněných stromů. Nazývali je „Hheve“, (odtud latinský název kaučukovníku „Hevea nebo „Cau-Uchu“ (odtud i český termín „kaučuk“), což obojí znamená „plačící dřevo“.

V Evropě došlo k prvnímu komerčnímu využití až v roce 1791. Vyráběly se z něj nepromokavé lodní plachty a pytle na přepravu pošty, a to impregnací textilu roztokem kaučuku v terpentýnové silici. Kaučukové zboží však v letním období měklo a stávalo se lepivým a naopak tvrdlo a křehlo v chladu zimního období.

Tyto nedostatky odstranili až dva objevitelé vulkanizace, Američan Charles Goodyear a Angličan Thomas Hancock. Zjistili, že zahříváním směsi kaučuku se sírou vzniká produkt nových vlastností, kterému dnes říkáme pryž.

Díky vynálezu pneumatiky a dalšímu technickému pokroku v dopravě se datuje rychlý rozvoj gumárenského průmyslu a s ním související vzestup spotřeby kaučuku způsobil, že na přelomu 19. a 20. století bylo již přírodního kaučuku získávaného z volně rostoucích stromů, nedostatek. Ten podnítil jednak pokusy připravit kaučuk uměle, jednak vedl k zakládání plantáží na pěstování kaučukovníků i mimo oblast tropické Ameriky [3].

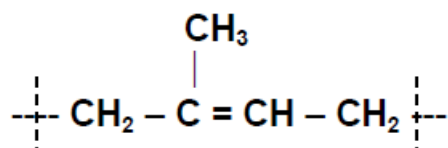
1.2 Přírodní kaučuk

Řada rostlin obsahuje mléčně zbarvenou mizu, která se nazývá latex. Pro gumárenské aplikace se většinou používá latex z plantáží stromů *Hevea brasiliensis*. Tři největší producenti přírodního kaučuku jsou nyní Thajsko, Indonésie a Malajsie [1].

Složení latexu a procentuální zastoupení jednotlivých složek je závislé na způsobu čepování, ročním období, počasí, stáří stromu atd. [4].

Základní stavební jednotkou kaučukové molekuly je uhlovodík sumárního vzorce C_5H_8 – isopren, vedle sumárního vzorce můžeme použít strukturní vzorec, zobrazen na obrázku 1.

Obr. 1: Polyisopren



1.3 Syntetické kaučuky

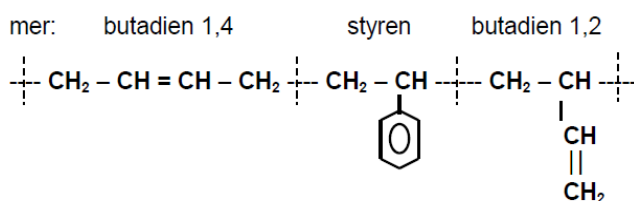
Počátky vývoje syntézy kaučuku spadají už do první poloviny 19. století. Avšak výroba syntetických kaučuků se rozvinula až za druhé světové války. A to zejména v Německu a USA. Mezi první významné syntetické kaučuky patří butadienový kaučuk [4].

1.3.1 Syntetické kaučuky pro všeobecné použití

Butadien–styrenový kaučuk (SBR)

SBR je kopolymer butadienu a styrenu, vyrábí se s různým obsahem styrenu, v emulzi (E-SBR) i v roztoku (S-SBR). K dosažení dobrých mechanických vlastností musí SBR vulkanizát obsahovat ztužující plniva. Vlastnosti SBR vulkanizátů jsou podobné vlastnostem vulkanizátů z NR, jejich horní teplota aplikace však leží poněkud výše než u NR. SBR je většinou používán ve výrobě pneumatik, kde doplňuje použití NR [1].

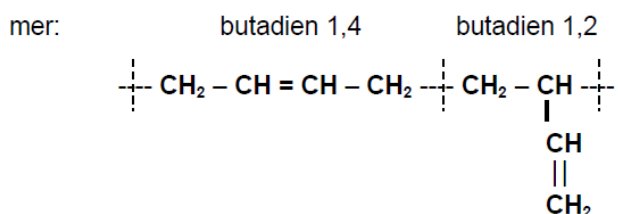
Obr. 2: SBR



Butadienový kaučuk (BR)

Polybutadien (BR) se vyrábí z butadienu a butadien je v něm během polymerace zabudován ve třech možných konfiguracích: jako cis-1,4 ; trans-1,4 a 1,2 (vinyl). Polybutadien se začal prodávat jako blokový polymer pod označením BUNA (BUtadien NAtrium) rozlišený čísly podle molární hmotnosti. Z celé řady dříve vyráběných typů zbyla dnes BUNA 32, která se používá jako speciální změkčovadlo.. BR má ze všech kaučuků pro všeobecné použití nejnižší teplotu zesklennění. Při pokojové teplotě vykazuje BR velký studený tok, takže k jeho skladování jsou nezbytné speciálně vyztužené kontejnery Hlavní oblast použití je v pneumatikách. Používá se také k přípravě houževnatého PS [1].

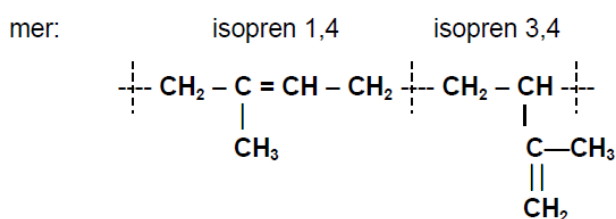
Obr. 3: BR



Izoprenový kaučuk (IR)

Syntetický polyisopren má podobné vlastnosti jako přírodní polyisopren, připravený v laboratořích posléze průmyslově. Není strukturně tak čistý jak NR (99%). Lze ho omezeně kombinovat s přírodním kaučukem. Novější druh se vyrábí koordinační polymerací o strukturní čistotě 96%. Používá se tam, kde může nastat alergická reakce na NR, dále se používá do běhounů pneumatik. V poslední době je jeho průmyslová výroba dražší než pěstování přírodního a tak je jeho výroba na ústupu.

Obr. 4: IR

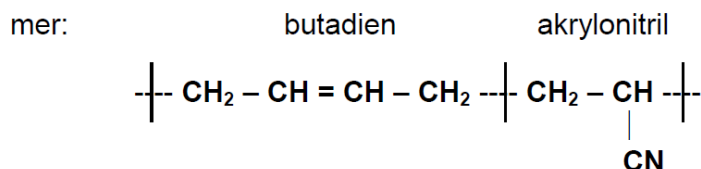


Butadien-akrylonitrilový kaučuk (NBR)

NBR jsou statistické kopolymery butadienu a akrylonitrilu, které se vyrábějí emulzní polymerací, podobně jako butadien-styrenové kaučuky. Také u butadien-akrylonitrilových kaučuků, zkráceně často nazývaných nitrilkaučuky, převažují dnes studené typy polymerovaných při teplotách kolem 5°C. Obsah akrylonitrilu ovlivňuje především olejovzdornost.

Čím větší podíl akrylonitrilu kaučuk obsahuje, tím je olejovzdornější. Současně s tím se však mění další vlastnosti. S obsahem akrylonitrilu klesá mrazuvzdornost (roste T_g) a zvyšuje se odolnost vůči zvýšené teplotě a nepropustnost pro plyny [3].

Obr. 5: NBR



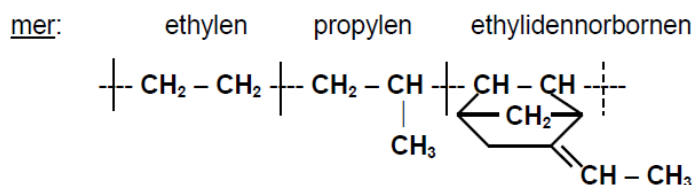
Obchodní názvy obsahují Nipol, Krynac a Europrene. Je nejlevnější olejovzdorný elastomer. Má dobré fyzikální vlastnosti jako je např. vysoká odolnost proti oděru a stálost a dobrá odolnost proti teplotě (- 25 °C až + 120 °C, částečně také až - 40 °C).

1.3.2 Speciální syntetické kaučuky

Ethylen-propylenové kaučuky (EPM a EPDM)

Vyrábějí se roztokovou kopolymerací za přítomnosti Zieglerových-Nattových katalyzátorů. EPM řetězce obsahují zcela nasycené monomerní jednotky statisticky nahodile rozložené. Na rozdíl od nenasyčených kaučuků (NR, SBR) se nemůžou síťovat sírou ale peroxidy či radiací. EPM kaučuky se používají k opláštění kabelů, pro střešní krytiny a podobné aplikace, kde se vyžaduje vysoká odolnost vůči stárnutí. V oblasti technické pryže zase na vysoce teplovzdorné a přitom zdravotně nezávadné výrobky, těsnění sterilizátorů v potravinářském průmyslu nebo v lékařství [3].

Obr. 6: EPM a EPDM



Pokud je v řetězci mimo ethylen a propylen přítomen jako třetí monomer nekonjugovaný dien (nejčastěji ethylidennorbornen), vzniká terpolymer EPDM, který obsahuje dvojné vazby v postranních skupinách a je možno ho síťovat nejen peroxidy, ale i sírou. Pro aplikace se zvýšenými požadavky na stárnutí za tepla je výhodnější vulkanizovat EPDM peroxidem nebo donory síry. EPDM vulkanizáty mají díky nasycenému hlavnímu řetězci velmi

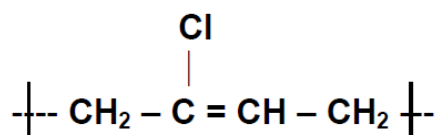
dobrou odolnost proti ozonu a povětrnosti. Proto se často používají k výrobě střešních fólií a těsnění pro okna. Ve směsích s NR zlepšuje EPDM odolnost proti ozonovému praskání, což je možno využít např. ve směsích pro bočnice pneumatik [1].

Chloroprenový kaučuk (CR)

Chloropren (známější pod značkou Neopren) je kapalina připravená adicí chlorovodíku na vinylacetylen. Polychloropren se díky velké elasticitě, malé hořlavosti a velmi dobré odolnosti vůči povětrnostnímu stárnutí pryží z něj vyrobených stále zachovává významné postavení mezi syntetickými kaučuky, i přesto že počet CR v posledních letech klesá a je nahrazován jinými elastomery, jakými jsou např. termoplastické vulkanizáty na bázi EPDM .

Chloroprenové kaučuky nepotřebují nutně k vulkanizaci síru, lze sírou vulkanizovat, ale nejjednodušší a nejběžnějším vulkanizačním činidlem je kombinace oxidů zinečnatého a hořečnatého. Síťová reakce spočívá v odštěpení atomů chloru, na jejichž místě vznikají etherické příčné vazby [4].

Obr. 7: CR

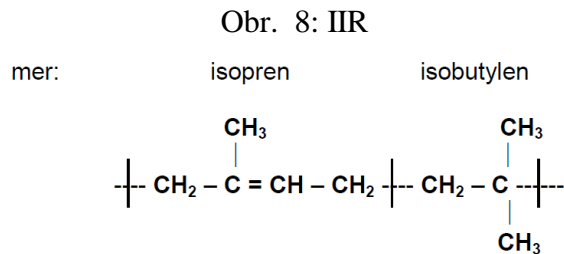


Butylkaučuk (IIR)

IIR kaučuky jsou kopolymery isobutylenu s 1 až 3% isoprenu. Jednotlivé druhy se navzájem liší obsahem isoprenu (tj. obsahem nenasycených dvojných vazeb) a viskozitou Mooney. Butylkaučuky dávají vulkanizátům dobré pevnosti i v neplněných směsích (jako NR a CR) a zvýšený koeficient tření. Mají také malou odrazovou pružnost a tedy vysoké mechanické tlumení a dobré elektroizolační vlastnosti. Vulkanizáty z IIR dávají díky nízkému obsahu dvojných vazeb (podobně jako vulkanizáty EPDM) dobrou odolnost proti povětrnosti, ozonu, zvýšeným teplotám, dobrou chemickou odolnost. IIR vulkanizáty mají velmi nízkou propustnost pro plyny. Použití IIR vulkanizátů zahrnují duše a membrány pro vulkanizaci pneumatik, různé konstrukční prvky pro tlumení vibrací a zvýšení odolnosti proti nárazu, střešní fólie a fólie na izolace proti vodě [1].

Halogenací IIR v hexanovém roztoku se připravuje CIIR (chlorovaný typ) nebo BIIR (bromovaný typ), které dávají vyšší lepivost než IIR a lze je použít do směsí s nenasycenými

kaučuky jako je NR. Značná množství halogenovaných typů CIIR a BIIR jsou používána pro vnitřní gumu bezdušových pneumatik (vzhledem k jejich vyšší lepivosti), na bočnice a duše pro pneumatiky [1].



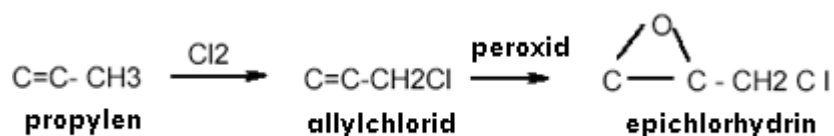
Akrylátové kaučuky (ACM), (ASA)

ACM jsou polymery a kopolymery esterů kyseliny akrylové, ethylakrylátu, butylakrylátu a methoxyethylakrylátu. Polyakrylátové kaučuky mají díky své polární akrylátové skupině vynikající odolnost proti ropným olejům a palivům i za zvýšených teplot. Jsou odolné proti praskání při prolamování a proti oxidaci, ozonu a slunečnímu záření. Nevýhodou ACM kaučuků je jejich relativně malá pevnost a nízká odolnost proti hydrolyze a nízkým teplotám. Hlavní aplikační oblast tvoří těsnění pro automobilové motory, hadice a různé převody [1].

Epichlorhydrinové kaučuky (ECO)

Epichlorhydrin je reaktivní chlororganická látka. Za běžných podmínek bezbarvá tekutina se zápachem podobným česneku. Vyrábí se radikálovou chlorací propylenu na allylchlorid, následovanou epoxidací meziproductu, například kumenhydroperoxidem. Používá k výrobě glycerinu a plastů, např. epoxidových pryskyřic [13].

Obr. 9: Výroba epichlorhydrinu



Přítomnost kyslíkových atomů v polymerním řetězci zlepšuje ohebnost polymeru a kaučukový řetězec je nasycený, což zajišťuje vynikající odolnost proti ozonu. Ve srovnání s fluo-

roelastomery a jinými kaučuky s podobnými vlastnostmi jsou polyeterové elastomery poměrně levné. Epichlorhydrinové kaučuky obsahují hmotnostně cca 1/3 chloru (v chlormethylových skupinách), takže jsou polární. Mají extrémně nízkou propustnost pro plyny, dobrou odolnost proti olejům, stárnutí a ozonu, stejně jako široký rozsah teplot použití. Odolnost proti polárním látkám (jako je např. brzdová kapalina) není dobrá. Aplikovány mohou být jako hadice, těsnění, pogumované válce a různé výrobky pro automobily, plynárenský průmysl a ropná pole [1].

V České republice se výrobou základu allylchloridu, i celého epichlorhydrinu zabývá firma SPOLCHEMIE – dodává ji jako čirou, téměř bezbarvou kapalinu s charakteristickým zápachem v cisternových vozech nebo v nerezových sudech.

Ve světovém měřítku jsou dva největší výrobci z Japonska a USA, jsou to:

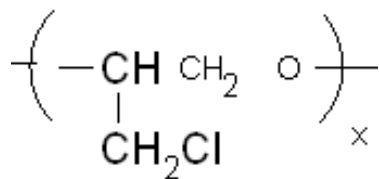
- Japonská firma DAISO CO., LTD založená v roce 1915 v Osace – dodávají kaučuky s označením Epichlomer H, Epichlomer C a Epichlomer CG -105 – běžné balení je PE pytel 20-25 kg.
- Firma ZEON Chemicals z USA Louisville, Kentucky, - dodávají kaučuky s označením Hydrin 100, Hydrin C, Hydrin C2000LL, Hydrin T3000L – běžné balení je pytel PE 20-25 kg.

Komerční polyeterové kaučuky jsou vyráběny na bázi epichlorhydrinu.

jako:

- homopolymery (**CO**) – obchodní název Hydrin H, Epichlomer H

Obr. 10: homopolymer CO

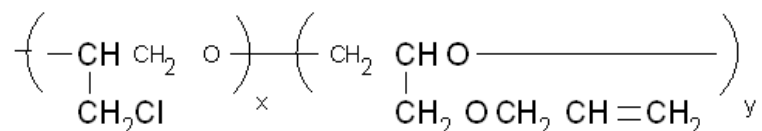


- kopolymery s allylglycidyl

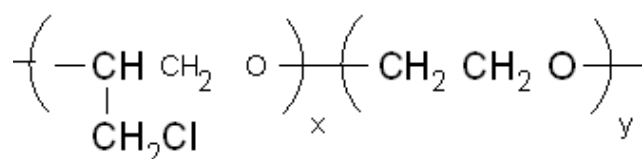
eterem (**GCO**), nebo s ethylen

oxidem (**ECO**) – obchodní název Hydrin C2000LL, Hydrin C 2000, Epichlomer C

Obr. 11: kopolymer GCO

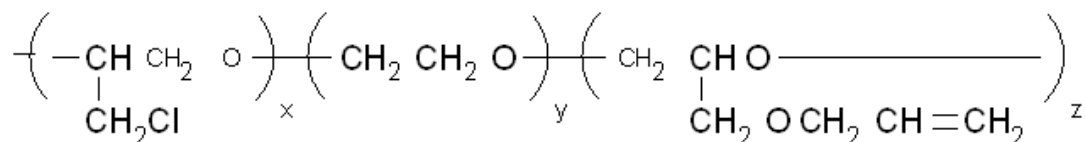


Obr. 12: kopolymer ECO



- terpolymery s allylglycidyl eterem + ethylen oxidem (**GECO**) - obchodní název Hydrin T3000LL, Hydrin T3100, Epichlomer CG-105

Obr. 13: terpolymer GECO

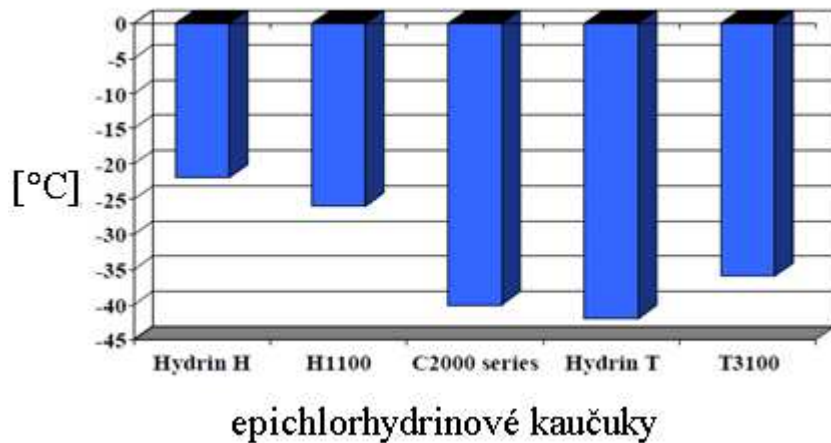


Vzhledem k úplné nasycenosti nemohou být homopolymery a kopolymery CO a ECO,GCO vulkanizovaný sírou, vyžadují diaminy nebo imidazoliny. Na tvorbě příčných vazeb se podílejí boční CH₂CL skupiny. Kovové oxidy slouží jednak jako stabilizátory, jednak jako aktivátory vulkanizace. Obvykle se používá Pb₃O₄ v kombinaci se stearem zinečnatým[2].

Pouze terpolymery (s allylglycidyl eterem + ethylen oxidem) lze vulkanizovat sírou.

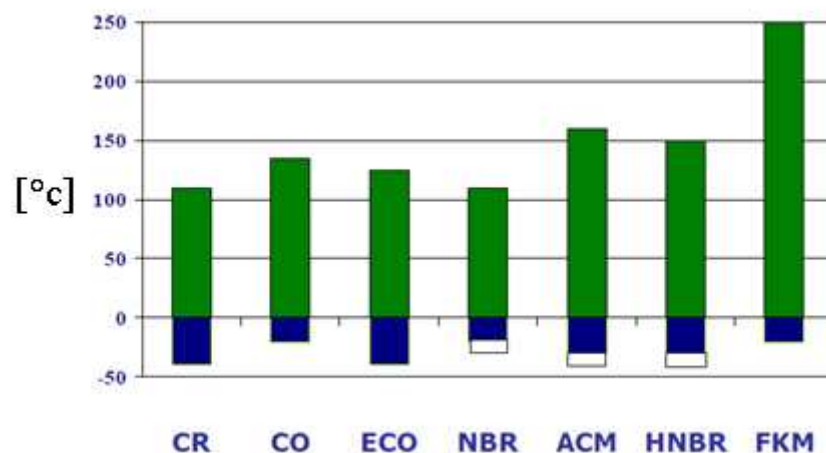
Z níže uvedeného grafu 1 lze vyčíst, jaký vliv na teplotu skelného přechodu má druh epichlorhydrinového kaučuku firmy Zeon Chemicals. Homopolymer (Hydrin H a H1100) kopolymer (C2000) a terpolymer Hydrin T a T3100)

Graf 1: DSC u epichlorhydrinových kaučuků (ZEON Chemicals)



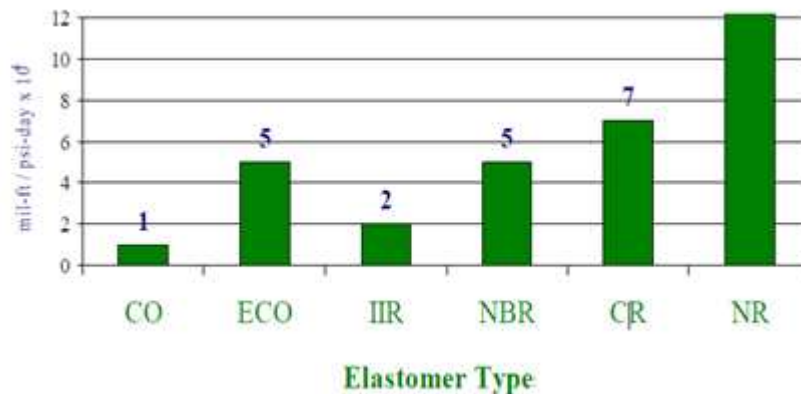
Pro získání přehledu o teplotním rozsahu epichlorhydrinových kaučuků v porovnání s jinými druhy kaučuků je uveden graf 2.

Graf 2: Teplotní rozsah CO/ECO



Graf číslo 3 je potvrzením velmi nízké propustnosti pro plyny u epichlorhydrinových kaučuků.

Graf 3: Srovnání plynopropustnosti u elastomerů



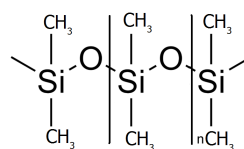
Hydrinové kaučuky se používají pro ty výrobky, ve kterých mohou vyniknout jejich přednosti: ozonuvzdornost, velmi nízká propustnost pro plyny, olejivzdornost a teplovzdornost. Používají se na různá těsnění, membrány a jiné části čerpadel, hadice, součásti ventilů, tiskařské válce, papírenské válce, speciální dopravní pásy[3].

Silikonové kaučuky (Q)

Silikonové kaučuky představují velký podíl (až 50%) z celkové kapacity výroby silikonů.

Kromě silikonových kaučuků se vyrábí celá řada důležitých silikonů, jako jsou oleje, vazelíny, tuky, odpěňovače, emulze, laky, nátěrové hmoty. Na rozdíl od ostatních typů syntetických kaučuků se dodávají převážně ve formě plněných předsměsí nebo kompletních směsí s vulkanizačními přísadami. [1,15].

Obr. 14: MQ Polydimethylsiloxan



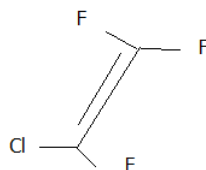
Pevnost silikonů je poměrně nízká, ale v širokém rozmezí teplot se jen málo mění. Silikony se používají tam, kde se požaduje vysoká tepelná odolnost nebo velká ohebnost za nízkých teplot. Silikony mají velmi nízkou strukturní pevnost a obecně se nehodí pro aplikace za

dynamických podmínek. Hlavní aplikace zahrnují letectví a kosmonautiku, medicínské aplikace, kontakt s potravinami a automobilové zapalovací kabely [1].

Fluorokaučuky (FPM)

Dosud nejodolnější skupina elastomerů vyznačující se největší odolností proti vysoké teplotě, odolné vůči olejům a agresivním chemikáliím. Fluorokaučuky jsou kopolymery odvozené od vinylidenfluoridu a hexafluorpropylenu. Vynikající tepelná odolnost a vysoká odolnost proti olejům je u těchto kaučuků důsledkem vysokého obsahu fluoru, vysoké pevnosti vazby C – F a důsledkem zcela nasyceného hlavního řetězce. Existuje řada typů fluorokaučuků s koncentrací fluoru obvykle mezi 66 a 70%. S rostoucí koncentrací fluoru roste odolnost proti kapalinám [1].

Obr. 15: Chlorotrifluoroethylene

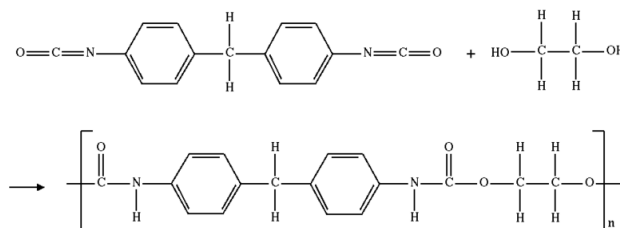


FKM jsou fluoruhlovodíkové kaučuky s různým obsahem fluoru. Mají vynikající odolnost proti oxidaci, ozonu, palivům a ropným olejům a jsou odolné proti většině minerálních kyselin i při vysokých koncentracích. Aplikace FKM zahrnují např. vnitřní vrstvy palivových hadic automobilů Fluorokaučuky patří k nejdražším druhům speciálních kaučuků [1].

Polyuretanové kaučuky (PUR)

Polyuretanové kaučuky pro gumárenské aplikace (většinou ve formě kapalin určených k odlévání) představují jen malou část (méně než 4%) z celkové produkce polyuretanů. Na rozdíl od dienových kaučuků, u kterých jsou aplikační vlastnosti ovlivňovány přísadami, je pro odlévací polyuretany typická spíše změna vlastností úpravou složení prepolymeru a síťovadla [1].

Obr. 16: Příprava PUR



Polyuretany lze vyrobit tuhé nebo měkké, lineární i síťované. Proto musí postihovat širokou škálu různých vlastností. Základními jsou extrémní odolnost vůči oděru, dobrá adheze k řadě materiálů včetně kovových a polymerních, stálost v prostředí vody a zředěných vodních roztoků kyselin i zásad [3].

1.4 Směsi kaučuků

Požadavky aplikací na vlastnosti vulkanizátu v některých případech lépe splňuje směs dvou nebo více kaučuků. Pro dobrou kovulkanizaci kaučuků je nutné, aby kaučuky tvořící směs byly dostatečně mísitelné. Vzhledem k obsahu značného množství dvojných vazeb nečiní kovulkanizace směsi různých polydienových kaučuků obvykle problémy. Pro směsi nemísitelných kaučuků je možno používat i dispergační přísady, které zajišťují lepší dispergaci fází v heterogenní směsi. Kaučuky jsou ve velkých objemech míchány také s plasty. Cílem je buď modifikace vlastností kaučuků, nebo zlepšení rázové houževnatosti plastů [1].

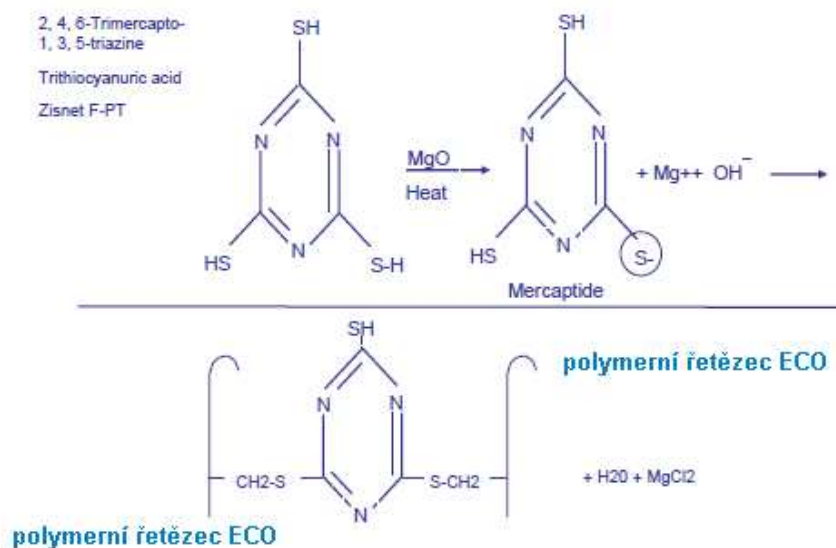
2 VULKANIZACE

Vulkanizace je chemický proces, při kterém se plastická kaučuková směs mění v pryž vlivem příčných (chemických) vazeb, které se působením vulkanizačních činidel mezi kaučukovými makromolekulami vytvářejí. Vulkanizací se v kaučukové hmotě vytvoří prostorová síť, v níž jsou makromolekuly pomocí příčných vazeb vzájemně spojeny [5].

Průmyslové využití vulkanizačních systémů závisí do značné míry na rychlosti, jakou vulkanizační proces probíhá. 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].

Hlavním důvodem, proč se kaučuk vulkanizuje je, že se podstatně vylepší jeho mechanické i fyzikálně chemické vlastnosti. Z mechanických vlastností se zvýší pevnost v tahu, strukturální pevnost (odolnost proti dalšímu trhání), odolnost v oděru i pružnost, ale zároveň se sníží tažnost. Na rozdíl od nevulkanizovaného kaučuku, který je rozpustný v některých organických rozpouštědlech, vulkanizovaný kaučuk v nich jen bobtná. Vulkanizovaný kaučuk je také méně citlivý ke změnám teploty a zachovává si ohebnost i tuhost ve značném teplotním rozsahu [5].

Obr. 17: Vulkanizace ECO Zisnetem F-PT

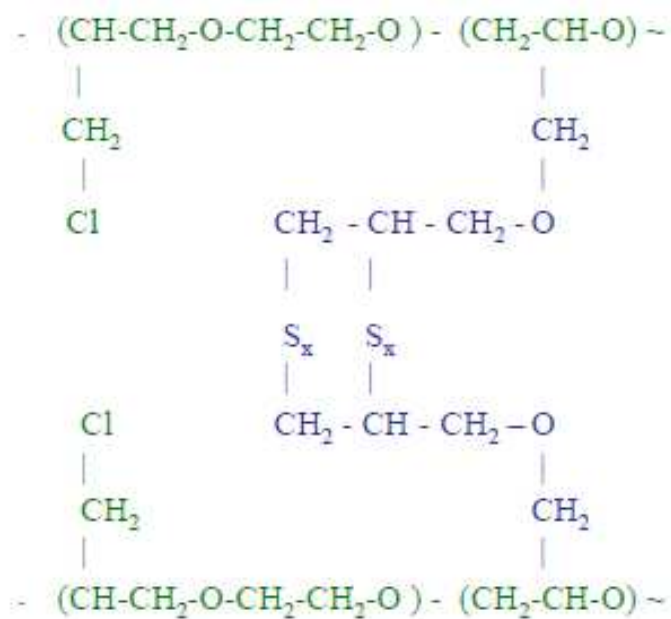


V praktické části této diplomové práce budou provedeny zkoušky kaučukových směsí obsahující Epichlorhydrinové kaučuky s obchodním jménem Hydrin a Epichlomer. Tyto kaučuky lze vulkanizovat třemi způsoby.

Nukleofilní substitucí přes atomy chlóru jak je tomu u receptury se zastoupením obou kaučuků Hydrin a Epichlomer pomocí urychlovače a ETU (1,3-Ethylen thiourea)

Peroxidy – rozštěpením řetězce, lze použít u všech kaučuků, ale je to nákladnější varianta u terpolymerů, kde lze vulkanizovat sírou přes dvojnou vazbu (allylglycidyl eterem + ethylen oxidem).

Obr. 18: Epichlorhydrinový kaučuk vulkanizovaný sírou



3 GUMÁRENSKÉ SMĚSI

Požadavky kladené na výrobky z polymerů jsou tak různorodé, že prakticky nepřichází v úvahu používání samotných, čistých polymerů, ale jen upravených dalšími látkami-přísadami, které spolu s polymerem tvoří polymerní směs. Koncentrace přísad v polymerní směsi se obvykle vyjadřuje ve hmotnostních dílech přísady připadajících na 100 hmotnostních dílů polymeru a označuje se dsp (dílu na sto polymeru) [3].

V gumárenských směsích se obvykle koncentrace přísad označuje dsk (díly na sto dílů kaučuku) nebo phr (z anglického parts per hundred rubber).

Pod pojmem skladba směsi rozumíme technické požadavky, znalosti a zkušenosti, pomocí kterých lze vybrat kaučuk + odpovídající přísady a zvolit jejich poměr tak, aby výsledná směs byla dobře zpracovatelná, měla vlastnosti, které splňují nebo překračují požadavky odběratele a aby její cena byla srovnatelná s konkurencí. Gumárenská směs obsahuje řadu různých složek. Každá složka směsi plní určitou funkci. Současně však obvykle ovlivňuje i zpracovatelnost a vlastnosti výrobku, stejně jako materiálové a zpracovatelské náklady. Počet možných kombinací přísad je veliký [1].

Při vývoji směsí se obvykle sledují tři cíle:

- Zpracovatelnost na strojích, které jsou k dispozici
- Zajištění požadovaných vlastností výrobku
- Dosažení nízkých materiálových a výrobních nákladů

Požaduje se vyvážené splnění všech tří cílů. Nestačí řešení jednoho nebo dvou z nich, ani kdyby bylo vynikající. Vývoj směsi je ukončen, až když je možno výrobek opakovaně vyrábět v požadované kvalitě a toleranci [1].

V praktické části této práce je uvedeno několik receptur kaučukových směsí na bázi epichlorhydrinového kaučuků. V tabulce 1 jsou uvedeny všechny složky těchto kaučukových směsí s vysvětlením jakou funkci v receptuře plní.

Tabulka 1: Složky kaučukové směsi

složky směsí	vzorky kaučukových směsí
ECO T kaučuk	kaučuk- základ
Saze CB Thermax	plnivo
Saze CB Sterling	plnivo
Chalk - křída	akceptor HCl a plnivo
ZnO	aktivátor vulkanizace
Stearic acid	aktivátor vulkanizace
Merginat	stabilizátor a změkčovač
Rhenosin W95	změkčovač
Pb3O4	akceptor HCl a aktivátor
NDBC	antidegradant
Dusantox	antidegradant
Vulkanox MB-2	antidegradant
Hydrotalcit	akceptor HCl, stabilizátor,
Faktis ...	zlepšení vulkanizace
Ultralube	zlepšuje zpracovatelské vlastnosti
Sira-80	síťovací činidlo
ETU	síťuje a urychluje
ZBEC-70	urychlovač
MBT-80	urychlovač
MBTS-70	urychlovač
TBzTD-70	urychlovač

4 PŘÍŠADY A CHEMIKÁLIE

Gumárenské výrobky, jak je známe z každodenního života, jsou vulkanizované kaučukové směsi. Možnost ovlivnit vlastnosti vulkanizátů volbou kaučuků, chemikálií a přísad (a možnost přizpůsobit jejich vlastnosti požadavkům aplikací) rozšiřuje oblast použití gumárenských výrobků [1].

Níže jsou uvedeny jednotlivé druhy přísad a chemikálií s jejich vlivem na vlastnosti a chování kaučukových směsí a vulkanizátů.

4.1 Vulkanizační činidla

Obecně patří mezi vulkanizační činidla všechny látky, které mají schopnost vytvářet chemickou reakci mezi řetězci kaučukového uhlovodíku příčné vazby. Tuto schopnost má v určité míře větší množství látek, ale prakticky se osvědčily pouze některé. Přesto, že s nástupem nových syntetických kaučuků se objevila i nová vulkanizační činidla, zůstala nejpoužívanějším činidlem elementární síra [3].

Vulkanizační činidla jsou látky schopné v nepříliš dlouhém čase chemickými vazbami navzájem spojit (tj. sesít'ovat) kaučukové molekuly (dlouhá doba vulkanizace znamená nízkou produktivitu výroby). Sít'ováním (tj. 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 sesít'ování. Jako vulkanizační činidla lze použít např. elementární síru, organické peroxidy, oxidy kovů nebo organické pryskyřice [1].

4.1.1 Síra

Pro gumárenské účely se používá hlavně přírodní mletá síra krystalická, jejíž molekuly jsou tvořeny osmičlennými kruhy S_8 nebo v menší míře polymerní forma tzv. síra nerozpustná.

Síra v gumárenských směsích chemicky reaguje s řetězci nenasycených kaučuků a vytváří mezi nimi příčné vazby (tzv. sírné můstky) různé délky. Sít'ované kaučukové směsi (vulkanizáty) jsou pak elastické, rozměrově stálé a jejich vlastnosti daleko méně závisí na teplotě než vlastnosti nevulkanizovaných směsí [1,3].

Síra slouží jako vulkanizační činidlo pro řadu nenasycených kaučuků, jako je kaučuk přírodní, butadienstyrenový, butadienakrylonitrilový, butadienový, butylkaučuk a některé další syntetické kaučuky [3].

4.1.2 Peroxidy

I když peroxidy jsou schopny síťovat i nenasycené kaučuky, začaly se jako vulkanizační činidla prakticky používat až k vulkanizaci nasycených kaučuků, které není možno vulkanizovat sírou [3].

Pro síťování kaučuků se obvykle používají vybrané organické peroxidy, které jsou při teplotě skladování a teplotě zpracování dostatečně stálé a při teplotě vulkanizace se rychle rozpadají. Nejčastěji se jedná o dialkylperoxidy, t-butyl peroxiketaly a některé diacyl a peroxyesterové peroxidy [1].

4.1.3 Oxidy kovů

Oxidy kovů reagují s kaučuky, obsahujícími halogen jako jsou např. chloroprenový a halogenový butylkaučuk. Síťování může být uskutečněno buď pomocí samotného oxidu zinečnatého, oxidu hořečnatého nebo oxidu olovnatého nebo jejich kombinací a téměř vždy pomocí aktivátoru, jako je kyselina stearová, stearat zinečnatý nebo oktoát zinečnatý. Společným rysem těchto kaučuků je přítomnost halogenového atomu náchylného k nukleofilní substituční chemické reakci [6].

4.1.4 Reaktivní pryskyřice

Pro některé kaučuky se jako vulkanizační činidla používají reaktoplastické pryskyřice, např. fenolformaldehydové k vulkanizaci butylkaučukových směsí určených pro výrobu teplovzdorné pryže, nebo epoxidové, hlavně k vulkanizaci flurokaučukových směsí určených na výrobky, které mají vykazovat malou trvalou deformaci při namáhání za zvýšených teplot [3].

4.1.5 Další vulkanizační činidla

V současné době jsou v menším rozsahu používána i další vulkanizační činidla, jako je např. chinondioxim (hlavně pro butylkaučuk) nebo diizokyanatany (hlavně pro polyurethany). Diaminy se používají především k vulkanizaci fluorokaučuků a polyakrylátů. Vývoj nových typů vulkanizačních činidel stále pokračuje [1].

4.2 Aktivátory vulkanizace

Aktivátory vulkanizace jsou anorganické nebo organické chemikálie, které zvyšují účinnost síťování, tj. za stejných podmínek vulkanizace zvyšují koncentraci příčných vazeb mezi molekulami kaučuku ve vulkanizátu [1].

Nejběžnější je oxid zinečnatý mající největší účinek v přírodním a izoprenovém kaučuku. Často je nazýván zinkovou bělobou, protože se pod tímto názvem vyrábí jako bílý pigment pro nátěrové hmoty. Dobrým aktivátorem vulkanizace sírou je také oxid olovnatý, který je však jedovatý a drahý [3].

Do skupiny aktivátorů vulkanizace lze zařadit i kyselinu stearovou, která společně s oxidem zinečnatým vytváří stearan zinečnatý. Ten v kombinaci s urychlovačem výrazně urychlí proces vulkanizace.

4.3 Urychlovače sirné vulkanizace

Urychlující účinek některých organických sloučenin na sirnou vulkanizaci objevil v roce 1906 Oenslanger, kterému se podařilo přidavkem anilinu podstatně zkrátit vulkanizaci a zlepšit vlastnosti vulkanizátu. Anilin byl brzo pro svou jedovatost nahrazen řadou jiných urychlovačů, ale zůstal pro mnohé z nich základní surovinou [4].

Vulkanizace sírou bez urychlovačů je pomalá a výsledkem je vulkanizát s nevyhovujícím pevnostním chováním a nízkou odolností proti stárnutí. Význam urychlovačů sirné vulkanizace spočívá hlavně v tom že [1]:

- 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 vulkanizátu
- snížení teploty vulkanizace v přítomnosti urychlovačů umožňuje používat v kaučkových směsích i organická barviva a vyrábět také transparentní výrobky

Urychlovače je možno klasifikovat různým způsobem, například podle chemického složení, nebo podle jejich vlivu na vlastnosti pryže, ale nejvýhodnější je rozdělení podle urychlovacího účinku. Obecně platí pravidlo, že rychlejší urychlovač je také účinnější a umožňuje proto použít nižšího dávkování síry a nižší teplotu vulkanizace [3]. Jak je uvedeno v tabulce 2.

Tabulka 2: Rozdělení sírné vulkanizace

skupina urychlovačů	optimální koncentrace síry [dsk]	optimální teplota vulkanizace [C°]
pomalé: guanidiny	3,0 až 4,0	145 až 155
rychlé: thiazoly, sulfenamidy	1,5 až 3,0	135 až 150
velmi rychlé: thiuramsulfidy	1,0 až 2,0	125 až 140
ultrarychlé: xantháty	0,5 až 1,5	100 až 125

Praktické rozlišení urychlovačů je dle rychlosti.

pomalé: guanidiny

rychlé: thiazoly, sulfenamidy, sulfenimidy a dithiofosfáty

velmi rychlé: thiuramsulfidy

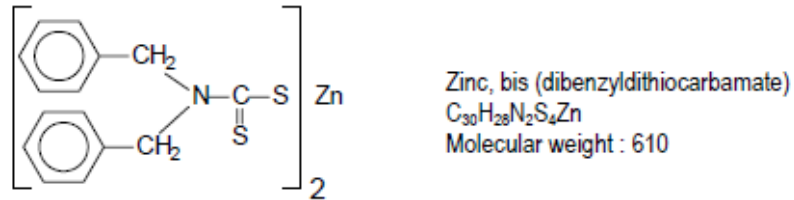
ultraurychlovače: dithiokarbamáty a xantháty.

V recepturách uvedených v praktické části jsou použity čtyři urychlovače , a to:

Obr. 19: Ultraurychlovač ZBEC

ZBEC

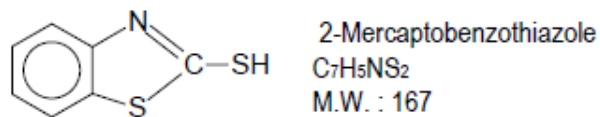
Nitrosamine-safe dithiocarbamate ultra-accelerator



Obr. 20: Rychlý urychlovač MBT

MBT

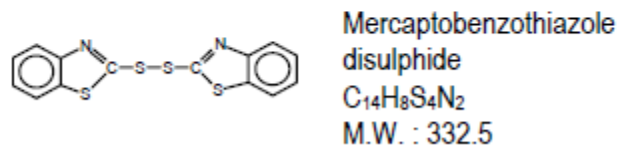
Nitrosamine-free thiazole accelerator



Obr. 21: Rychlý urychlovač MBTS

MBTS

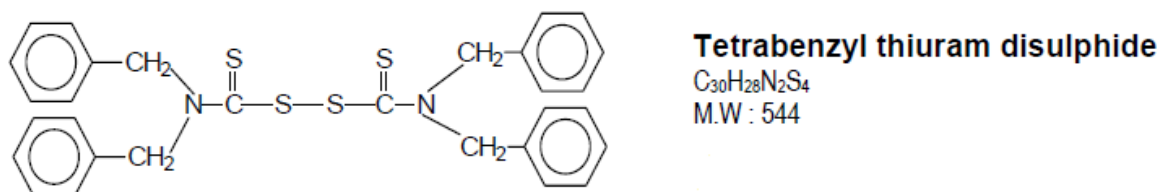
Nitrosamine-free thiazole accelerator



Obr. 22: Velmi rychlý urychlovač TBzTD

TBzTD

Nitrosamine-safe thiuram accelerator



4.4 Antidegradanty

Vedle urychlovačů vulkanizace představují prostředky proti stárnutí, neboli antidegradanty, nejpočetnější skupinu v oblasti gumárenských chemikálií, a to jak podle počtu existujících chemických struktur, tak i podle počtu obchodních názvů produktu [7].

V průběhu stárnutí mění vulkanizáty vlastnosti nejčastěji v důsledku změn vlastností sítě a v důsledku oxidačních procesů urychlovaných teplem, světlem a dynamickým namáháním, které mají za následek štěpení řetězců, síťování, únavové a povrchové praskání.

Proto se do kaučkových směsí přidávají přísady [1]:

- Světelné stabilizátory
- Antioxidanty
- Antiozonanty

Při volbě antidegradantu je nutno vzít v úvahu jak použitý typ eleastomeru, tak i předpokládaný typ sítě, aplikační podmínky vulkanizátu i jeho barvu. Nejsou známy antidegradanty, které by maximálně chránily vulkanizát proti degradačním procesům a přitom neměnily barvu. Obvykle platí, že silně zbarvující antidegradanty jsou účinnější než antidegradanty nezbarvující. Každý antidegradant má přitom své „spektrum účinnosti“ [1].

Příklad antidegradantu: **Styrenovaný a alkylovaný fenol - SAPH**

Jantarová kapalina. Nebarvící a neskvrnící antioxidant pro přírodní kaučuk a syntetický kaučuk, rovněž pro latexy. Vhodný pro potravinářskou pryž.

Označení výrobce (Goodyear) je WinstayV [7].

4.5 Plniva

Plniva zlepšují zpracovatelské vlastnosti kaučkových směsí a vlastnosti vulkanizátů. Obvykle snižují i cenu gumárenských směsí. Použití plniv (zvláště pak sazí) spolu s vulkanizací kaučkových směsí zůstávají základním postupem k dosažení velkého rozsahu mechanických vlastností potřebných pro moderní gumárenské výrobky [8].

Používají se dnes nejen do kaučuků, což bylo jejich historicky první použití, ale i do plastů. Jejich dávkování se pohybuje ve velmi širokých mezích, od jednotek někdy až do stovek hmotnostních dílů. Gumárenská plniva lze jednoznačně rozdělit podle barvy na saze a svět-

lá plniva. Podle jejich vlivu na vlastnosti pryže pak na plniva aktivní, poloaktivní a tzv. neaktivní. Toto druhé dělení není přesné. Vystihuje však, že vliv různých plniv na vlastnosti pryže není stejný, ale značně se liší podle typu plniva.

Plniva lze obecně použít pro ovlivňování těchto vlastností [3]:

- Zvýšení strukturní pevnosti
- Zvýšení adheze k vláknům
- Zvýšení odolnosti proti oděru
- Zvýšení chemické odolnosti
- Snížení ceny
- Barvení směsí

Saze – jsou hlavním druhem gumárenských plniv. Jsou obsaženy v převážné většině pryžových výrobků. Obecně vznikají saze nedokonalým hořením organických látek [3].

Pro bílé a světle zbarvené gumárenské výrobky se k přípravě kaučukových směsí používají anorganická plniva o různém chemickém složení. Velký ztužující účinek, srovnatelný s aktivními sazemi, vykazují speciální typy oxidu křemičitého, na druhou stranu prakticky neaktivním, a také nejlevnějším světlým plnivem, je mletá křída (přírodní uhličitán vápenatý) [3].

4.6 Změkčovadla a zpracovatelské přísady

Změkčovadly rozumíme přísady, které zmenšují tuhost kaučukové směsi a upravují tak její zpracovatelnost (míchání, válcování, vytlačování atd.). Tuto úlohu mohou splňovat nejrůznější nízkomolekulární kapaliny nebo tuhé látky, pokud se s kaučukem mísí [4].

Principem působení změkčovadel na polymery je zvyšování tzv. vnitřní pohyblivosti jejich makromolekulárních řetězců, která určuje tuhost a teplotu zesklnění polymerů a která je dána ohebností makromolekul, jednak jejich vzájemnou přitažlivostí, tj. velikostí mezimolekulárních sil, která zase závisí na vzdálenosti makromolekul mezi sebou [3].

Změkčovadla jsou látky různé chemické povahy a konzistence. Přirozená klasifikace je dělí podle původu; tento způsob má své oprávnění v tom, že látky z téhož zdroje mají řadu společných vlastností. Hlavní skupiny jsou [3]:

- Produkty ropného původu (parafin, oleje, asfalty)
- Produkty zpracování uhelných dehtů (oleje, pryskyřice, smoly)
- Produkty zpracování dřeva (smrkový dehet, kalafuna)
- Syntetická změkčovadla (estery, kapalné polymery, pryskyřice)
- Přirozené tuky, oleje

4.7 Adhesivní směsi

Do gumárenských směsí se užívají i různé prostředky pro zvýšení adheze kaučukové směsi ke kovu a textilu. Základní pravidla jsou v obou případech podobná, když zajištění adheze ke kovovým výztužím je poněkud složitější. Kaučuková směs musí mít dostatečnou bezpečnost a vhodnou viskozitu, aby došlo již před vulkanizací k potřebnému smočení povrchu a k vytvoření kontaktu mezi směsí a výztuží. Výrazného zvýšení adheze ke kovu se dosahuje spojením přes sírou vulkanizované kaučukové mezivrstvy. Obzvláště vysokou adhezi mají sírou vulkanizované kaučukové směsi k mědi a mosazi. Ke zvýšení adheze se povrch ocelových kordů často upravuje pomosazením. Pro zlepšení adheze je možno v sirných NR směsích použít kobalt, pryskyřici a sráženou siliku [1].

4.8 Další přísady

Další přísady dávají vulkanizátu speciální vlastnosti [1]:

- Pigmenty zajišťují požadované zbarvení
- Nadouvadla se při vulkanizaci rozkládají na plynné produkty (obvykle dusík nebo oxid uhličitý) a umožňují tak výrobu lehčené pryže
- Antistatické přísady snižují elektrický odpor kaučukových směsí plněných světlými plnivy (saze mají dostatečnou elektrickou vodivost, takže není nutno přidávat anti-statické přísady)

5 VÝZNAM OLOVA

Obr. 23: Ryzí forma olova



Olovo je nejrozšířenější ze skupiny těžkých kovů. Je to šedomodrý, měkký, tažný a dobře tvarovatelný kov. V ryzí formě se v přírodě vyskytuje vzácně, zobrazen na obrázku 14, je tedy převážně vázáno ve sloučeninách – anglesitu, cerrusitu a jeho nejvýznamnější rudou je galenit [10].

5.1 Význam olova v kaučukových směsích

Vliv tepla a ultrafialového záření na polymerní řetězec s chlorovými atomy vede ke ztrátě chlóru ve formě chlorovodíku. Tomuto je možné zabránit pomocí přísadky stabilizátoru, lišícím se dle účelu použití směsi. Těmi bývají těžké kovy (např. kadmium, olovo) či organické sloučeniny cínu. Tyto látky jsou v kaučukových směsích zcela běžné. Například Pb_3O_4 (tetraoxid diolovnatu-olovičitý, minium, suřík) působí jako akceptor při uvolňování kyseliny chlorovodíkové v průběhu vulkanizování [9].

Oxidy olova pomáhají získávat lepší odolnost proti vodě a vyšším teplotám. Lze je použít i jako aktivátory vulkanizace, kdy v této funkci napomáhají zvýšit počet příčných vazeb vznikajících při vulkanizaci za stejný čas nebo v kratším čase.

5.2 Nevýhody užití olova

5.2.1 Účinky na lidské zdraví

Negativní vlivy olova na zdraví jsou dlouhodobě sledovány. Olovo se vstřebává převážně plicemi, ale také trávicím ústrojím (u dospělých 5-10%, u dětí až 53%). Olovo může ovlivňovat krvetvorný a nervový systém, ledviny, imunitní mechanismy, trávicí a reprodukční systém. Olovo se při vyšších dávkách hromadí v kostech, játrech a ledvinách. Trvalá expozice nízkými koncentracemi může vést hlavně u dětí k poruše jejich chování, např. k hyperaktivitě. Epidemiologické studie ukázaly, že na každých 10 ug Pb / 100 ml krve se IQ snižuje asi o 1- 3 body. Práh ale nebyl dokázán. Existují již některé důkazy, že při 7- 8 ug Pb / 100 ml krve lze očekávat deficit ve schopnosti učení. V zemích, kde není olovo přidáváno do benzínu, klesla koncentrace v krvi dětí na asi 4- 6 ug Pb / 100 ml [10].

5.2.2 Dopady na životní prostředí

Olovo se ve vzduchu váže na prachové částice, které mohou být inhalovány, smyty deštěm do půdy či vody nebo se mohou usazovat na vegetaci. Přibližná doba setrvání olova v atmosféře je asi 10 dní. V neznečištěných vodách je koncentrace olova poměrně nízká z důvodu malé rozpustnosti sloučenin olova. V přítomnosti jílu za pH 5–7 se většina olova sráží a sorbuje ve formě rozpustných hydroxidů [10].

5.2.3 Administrativa

V neposlední řadě důvodů omezení olova a olovem kontaminovaných směsí jsou mezinárodní dohody. Ministerstvo životního prostředí je gestorem oblasti vztahující se k nakládání s chemickými látkami. Problematiku lze rozdělit na dvě části. Do první patří legislativa vztahující se k chemickým látkám na národní a evropské úrovni (směrnice, nařízení) včetně nové chemické politiky REACH. Jmenovitě jde o zákon o chemických látkách a chemických přípravcích ve znění pozdějších předpisů a související předpisy a nařízení Evropského parlamentu a Rady Evropské unie č. 1907/2006. Do druhé části patří problematika chemických látek na mezinárodní úrovni v souvislosti s mezinárodními úmluvami k chemickým látkám – Rotterdamská úmluva a Stockholmská úmluva o persistentních organických polutantech a dále aktivity Programu OSN pro životní prostředí (UNEP) ve vztahu

k těžkým kovům (zejména rtuť, kadmium a olovo) a strategický přístup k mezinárodnímu nakládání s chemickými látkami (SAICM) [11].

5.2.4 Větší náklady pro zpracovatele

Zařízení a formy zpracovávající materiál obsahující olovo vyžadují častější údržbu a čištění, s tím je spojené přerušování výroby a další náklady na údržbu a opotřebení. Na obrázku 24 je znečištění formy z materiálu bez olova a s olovem.

Obr. 24: Vliv olova na znečištění formy



Administrativní náklady na vedení odpadového hospodářství spojené s užíváním materiálů s obsahem těžkých kovů je čím dál náročnější. Nejsou to jen náklady na kancelář, ale čím dál větší nároky se kladou na lidské zdroje. Jejich profesní růst je nutností a náklady s tím spojeny jsou pro menší firmy neudržitelné. Nezanedbatelný finanční rozdíl je i ve způsobu likvidace odpadů, kdy likvidace odpadů s obsahem těžkých kovů je finančně náročnější.

5.2.4.1 REACH

Nový právní předpis EU v oblasti chemických látek, označovaný zkratkou REACH (Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals – registrace, hodnocení, povolování a omezování chemických látek), vstoupil v platnost dne 1. června 2007. Vztahuje se na všechny chemické látky vyráběné v EU nebo dovážené do EU v množství nejméně jedna tona ročně. Nové látky budou povinně registrovány od 1. června 2008 [12].

Cílem tohoto registru je kontrola chemikálií, vedoucí k tomu, aby se používali jen chemikálie se známými vlastnostmi a jejich používání nevedlo k poškození zdraví nebo životního prostředí. Registrace se vztahují na chemické látky vyráběné v Evropské unii nebo jsou do Evropské unie dováženy. Registrační dokumentace se předkládá Evropské chemické agentuře, ta sdělí přidělené registrační číslo a registrační datum a následně prověří správnost a úplnost předložené dokumentace. Pokud Evropská chemická agentura nesdělí námitky proti předložené registrační dokumentaci je možno po uplynutí tří týdnů od data registrace zahájit výrobu nebo dovoz chemické látky [16].

5.2.4.2 Rotterdamská úmluva

přijata 10. září 1998 v Rotterdamu Jménem České republiky byla Úmluva podepsána v New Yorku dne 22. června 1999. Úmluva vstoupila v platnost na základě svého článku 26 odst. 1 dne 24. února 2004 a tímto dnem vstoupila v platnost i pro Českou republiku [11].

Cílem úmluvy je ochrana životního prostředí a zdraví člověka před nepříznivými účinky nebezpečných chemických látek. Úmluva obsahuje seznam nebezpečných látek, na které se vztahuje postup předchozího souhlasu. Tento seznam zahrnuje průmyslové chemikálie a účinné látky na ochranu rostlin, jejichž použití je v řadě zemí zakázáno nebo významně omezeno. Pro každou látku uvedenou v seznamu se vypracuje hodnotící dokument, který shrnuje její nebezpečnost a důvody omezení jejího používání. Úmluva tak umožňuje kontrolovat pohyb vybraných látek a omezovat jejich nežádoucí dovoz či vývoz [17].

6 ALTERNATIVY PRO PŘÍSADY S OLOVEM

Přísady s olovem mají doposud své nezastupitelné místo v kaučukových směsích a to jak pro síťování speciálních kaučuků tak jako aktivátory vulkanizace.

Při síťování speciálních kaučuků se využívají oxidy olova (PbO , PbO_2 , Pb_2O_3) pro získání lepší odolnosti CR vulkanizátu proti vodě. V peroxidem síťovaném EPDM oxidy olova zase zlepšují tepelnou odolnost vulkanizátu [1].

Jako náhradu lze použít běžná síťovací činidla (síra, peroxidy...), pokud je zachována jejich schopnost vytvářet příčné vazby mezi polymerními řetězci daného eleastomeru.

V roli aktivátoru vulkanizace zvyšují účinnost síťování, to znamená, že za stejných podmínek vulkanizace zvyšují koncentraci příčných vazeb mezi molekulami kaučuku ve vulkanizátu (například Pb_3O_4) [2].

Další použití olova ve směsi je funkce akceptoru kyseliny chlorovodíkové uvolňované při vulkanizaci kaučuků obsahujících chlór. U kaučuků CO, ECO, GCO lze úpravou receptury dosáhnout jeho náhrady křídou.

Jako náhradu lze použít aktivátory na podobné bázi (CaCO_3 , BaCO_3 , CaO , MgO , ...).

Ve většině případů je ovšem nutné pozměnit celou recepturu směsi z důvodů zachování původních mechanických vlastností vulkanizátů (rychlost a stupeň síťování, schopnost vázat uvolňující se chlorovodík, ...)

Při substituci olova ve vulkanizačních systémech v praxi je nutné přihlídnout i k době použitelnosti, která je výrazně kratší než u vulkanizačních systémů obsahující olovo.

Produkt síťovaný bezolovnatým vulkanizačním systémem má horší vlastnosti po ponoření ve vodě, než má produkt síťovaný vulkanizačním systémem obsahující olovo.

7 POROVNÁNÍ FYZIKÁLNĚ MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ

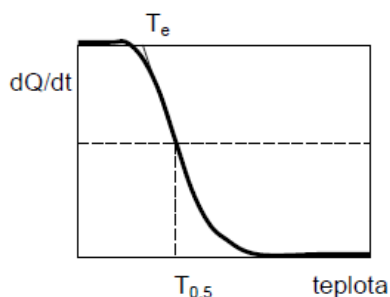
Gumárenské zkoušky charakterizují vlastnosti a chování gumárenských materiálů. Získané charakteristiky slouží v gumárenské technologii a gumárenské výrobě ke specifikaci a řízení kvality od surovin přes polotovary až po hotové výrobky, mohou však být použity i při konstrukci gumárenských strojů a výrobků [1].

Charakterizace vlastností gumárenských materiálů většinou vyžaduje specifické zkoušky, které jsou jiné než zkoušky používané pro další technický materiály. O významu gumárenských zkoušek pro výrobu a aplikace svědčí velký počet norem vypracovaných pro tuto oblast. Významný pokrok představují především mezinárodní (ISO) normy, protože umožňují v různých zemích hodnotit gumárenské materiály stejnými postupy [1].

7.1.1 Stanovení T_g pomocí DSC

Hlavním důvodem vysoké elasticity kaučuků je skutečnost, že teplota skelného přechodu kaučuků leží hluboko pod pokojovou teplotou, takže pohyblivost segmentů kaučukových molekul je dostatečná pro zajištění kaučukové elasticity materiálu. Teplota skelného přechodu T_g je tedy jednou z důležitých charakteristik jak kaučuků tak i z nich vyrobených vulkanizátů [1].

Obr. 25: Schéma závislosti tepelného toku na teplotě



Obecně jsou nejpoužívanější metody stanovení T_g , při nichž se měří objem nebo délka vzorku v závislosti na teplotě. Pro mechanické měření T_g jsou většinou používány dyna-

mická měření. Široce používané jsou také metody měření tepelných vlastností (např. DSC) a v některých případech i měření vlastností elektrických [1].

V oblasti T_g dochází také ke změně průběhu teplotní závislosti tepelného toku (W/g) naměřené DSC. Stanovení teploty T_g pomocí DSC je komplikováno tím, že skelný přechod kaučuků ani vulkanizátů není obvykle příliš výrazný a může být překryt jiným, z hlediska změny entalpie daleko významnějším dějem (např. krystalizace nebo některé přísady). Pro lepší rozlišení je výhodné použít derivační DSC [1].

7.1.2 Vulkanizační charakteristika

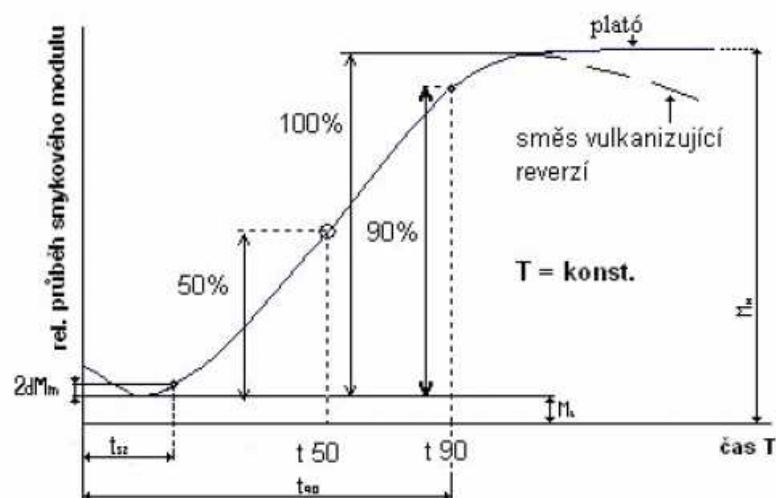
Vulkanizační charakteristiky zkoušených směsí jsou porovnávány tvarem vulkanizační křivky zaznamenané pomocí vulkametru s kmitajícím diskem. Měření proběhlo na Rheometru MONSANTO 100 S viz. Obr.16.

Obr. 26: MONSANTO 100 S



Krouticí moment působící na disk představuje odpor zkoušené kaučukové směsi proti deformaci a zaznamenává se automaticky ve formě křivky závislosti krouticího momentu na čase. Se změnou vlastností vzorku během postupu vulkanizace se mění odpor materiálu proti oscilaci, a tím dochází i ke změně krouticího momentu. Tato změna se elektronicky snímá a graficky se zaznamenává jako funkce doby vulkanizace viz. Obr.17.

Obr. 27: Vulkanizační křivka



- ML minimální krouticí moment [dNm] – hodnota odpovídající krouticímu momentu surové směsi při teplotě vulkanizace
- MH maximální krouticí moment [dNm] – hodnota odpovídající krouticímu momentu z vulkanizované vzorku
- ts2 bezpečnost – doba za kterou krouticí moment za dané teploty stoupne o hodnotu 2dN.m (0,2N.m) nad ML
- t90 vulkanizační optimum – čas odpovídající dosažení 90% změny maximálního krouticího momentu, tj. 0,9 (MH – ML)

Části formy se vytemperují na vulkanizační teplotu. Po dosažení dané teploty se zkušební vzorek položí na spodní hlavu a forma se uzavře. Stanovení vulkanizačních charakteristik probíhá po stanovenou dobu. Krouticí moment působící na disk představuje odpor zkoušené kaučukové směsi proti deformaci a zaznamenává se automaticky ve formě křivky závislosti krouticího momentu na čase.

7.1.3 Stanovení viskozity Mooney

Viskozimetr pracuje na principu protáčení drážkového válce rotoru ve válcové dutině zkušební komory vyplněné zkoušeným materiálem za určitých podmínek. Zkouška spočívá v měření kroutícího momentu na ose smykového disku přístroje při dané teplotě a konstantní rychlosti otáčení viz. Obr.18.

Obr. 28: RADE-MV-C3 MOONEY VISCOMETER



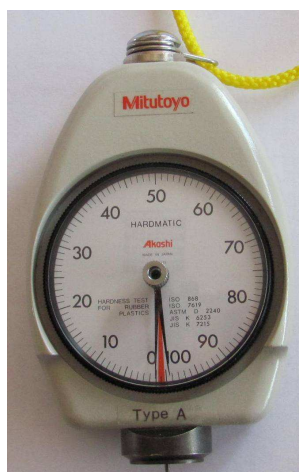
Zkušební materiál se ohřívá po dobu 1 minuty při teplotě 100°C ($\pm 1^{\circ}\text{C}$), potom se spustí otáčení přístroje. Viskozita Mooney je hodnota odporu proti otáčení rotoru přístroje ve zkoušeném materiálu, změřená ve 4. minutě po začátku otáčení přístroje.

7.1.4 Tvrdost Shore A

Vtlačení ocelového hrotu do zkoušeného pryžového vzorku je podstatou stanovení tvrdosti metodou Shore. Tato krátkodobá, jednorázová zkouška, kde je možno zanedbat vliv dlouhých časů a vliv cyklických deformací má jednoduchý princip. Hodnota tvrdosti je nepřímo úměrná hloubce vtlačení hrotu a závisí na modulu pružnosti, viskoelastických vlastnostech materiálu a tloušťce vzorku.

Tvar hrotu, přítlačná síla a doba vtačování hrotu do materiálu ovlivňují výsledky měření. Mezi výsledky naměřenými na různých tvrdoměrech není žádný přímý vztah. Pro měření tvrdosti Shore se používají většinou dvě stupnice tvrdosti. Stupnice Shore A pro měkký materiál a pro tvrdý materiál Stupnice Shore D.

Obr. 29: Zařízení ke stanovení Shore A



Špička zkušební hrotu by měla být nejméně 12 mm od okraje zkušební tělesa a působit kolmo na těleso. Přitlačení musí být bez nárazu a hrot se vysunuje od 0 do 2,5 mm. Tvrdost je odečítána na stupnici přístroje po uplynutí 3 sekund od dosažení prvního dotyku mezi opěrnou patkou a zkušebním tělesem. Tvrdost se měří nejméně na třech místech zkušební tělesa vzdálených od sebe 6 mm. Tloušťka zkušební tělesa musí být minimálně 6 mm. Ostatní rozměry zkušební tělesa jsou takové, aby umožnily měření, alespoň 12 mm od kteréhokoliv okraje. Při měření vlivem odporu proti vnikání ustupuje hrot do vlastního tvrdoměru a mechanickým převodem ovládá ručičku stupnice. Provádí se deset měření tvrdosti na různých místech zkušební tělesa. Z takto naměřených hodnot se stanoví střední hodnota zaokrouhlená na celé číslo.

7.1.5 Tvrdost IRHD

Při měření IRHD se používá jiný tvar vlačovaného tělesa než při měření Shore. Tato tvrdost se měří vlačováním kuliček různých průměrů (pro tvrdší materiál menší kulička).

Zkratka IRHD je z anglického Industrial Rubber Hardness Degrees a naměřené hodnoty z měření Shore a IRHD se navzájem liší. Měření tvrdosti jsou jednoduchá, výsledky měření modulu však nejsou příliš přesná, ale slouží jako rychlá metoda pro zjištění větších rozdílů ve vlastnostech vulkanizátů.

Obr. 30: Zařízení k měření IRHD



7.1.6 Pevnost v tahu

Podstata zkoušky spočívá v protahování standardních zkušebních těles na trhacím stroji konstantní rychlostí dle normy ČSN ISO 37.

- **Pevnost v tahu** je definována jako maximální napětí v tahu, potřebné k přetržení zkušebního tělesa vyjádřené MPa.
- **Tažnost** je definována v %, jako tahová deformace pracovní délky v okamžiku přetržení
- **Modul** je poměrné napětí, při kterém se dosáhne určitého předem zvoleného prodloužení pracovní části zkušebního tělesa (například M100, M200) vyjadřuje se v MPa.

Zkušební těleso se vloží do trhacího stroje, který má jednu pevnou a jednu pohyblivou kladku s konstantní rychlostí pohybu, tak aby bylo zabezpečeno symetrické upnutí rovnoběžných částí lopatek, a aby byl tah rozložen rovnoměrně na příčný průřez tělesa. Spustí se chod stroje a průběžně se zaznamenávají změny pracovní délky zkušebního tělesa a síly po celou dobu zkoušky. Trhací stroj umožňuje vyjádřit závislost napětí na deformaci. Výsledky tahových zkoušek jsou důležité pro vyjádření a porovnání kvality z vulkanizované pryže.

Obr. 31: Trhací stroj Zwick 1435



7.1.7 Tepelné stárnutí

Tepelné stárnutí je důsledkem dlouhodobého zahřívání vulkanizátu. Zkoušky se provádí ze dvou důvodů, ke stanovení změn fyzikálních vlastností vulkanizátu za vyšších teplot nebo k „urychlení“ zkoušek stárnutí, kdy stárnutí za vyšších teplot pomáhá odhadnout životnost výrobků při nižší teplotě [1].

K expozici zkušebních těles při vyšších teplotách se s výhodou používají tři metody:

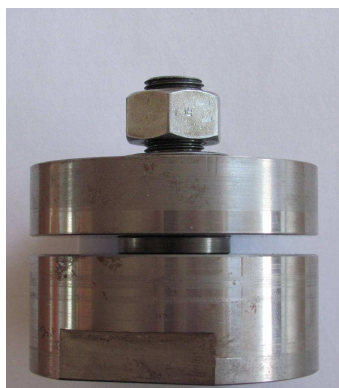
1. Zkušební tělesa jsou uložena předepsanou dobu v prostoru sušárny při dané teplotě.
2. Zkušební tělesa jsou exponována za tepla v kyslíkové atmosféře.
3. Při zkoušce se používá stlačený vzduch, při dostatečně vysoké teplotě.

Hodnocení průběhu tepelného stárnutí obvykle probíhá tak, že se vybrané vlastnosti vulkanizátu po expozici srovnají s vlastnostmi před expozicí. U většiny vulkanizátů během stárnutí klesají hodnoty pevnosti a tažnosti [1].

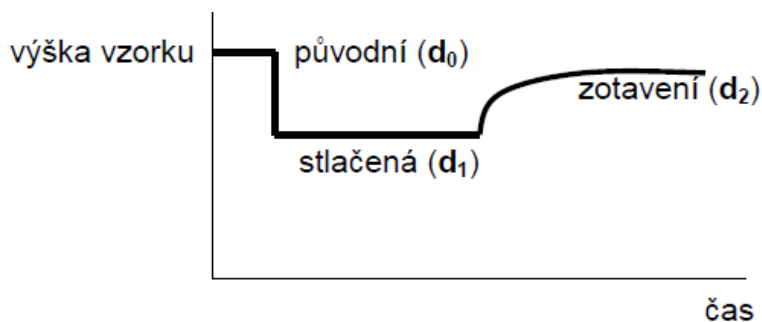
7.1.8 Trvalá deformace

Trvalou deformaci lze stanovit jak v tlaku, tak i v tahu za pokojové, zvýšené nebo snížené teploty. K měření trvalé deformace tlakem postačí jednoduché zařízení (dvě paralelní desky viz. obr. 22), kde po určitou dobu zatížíme konstantním napětím, ale častěji se používá konstantní deformace. Zkouška trvalé deformace za zvolené teploty charakterizuje schopnost zotavení vulkanizátu po deformaci daného rozsahu trvajícím určenou dobu [1].

Obr. 32: Zařízení ke zkoušce trvalé deformace



Obr. 33: Schéma zkoušky trvalé deformace v tlaku



Podmínky a způsob provedení zkoušky trvalé deformace jsou rozepsány v normě ČSN ISO 815 (621456). Metody jsou určeny k měření schopnosti pryží tvrdosti od 10 IRHD do 95 IRHD zachovat si po dlouhodobém stlačení na konstantní deformaci (pokud možno 25 %) při daných teplotách elastické vlastnosti, a to při některých z uvedených zkušebních podmínek. Pro pryže tvrdosti nad 80 IRHD se používají nižší hodnoty stlačení: 15 % pro tvrdosti od 80 IRHD do 89 IRHD a 10 % pro tvrdosti od 90 IRHD do 95 IRHD.

7.1.9 Odolnost vůči kapalinám

Zkoušky vlivu kapalin se často nazývají „testy botnání“, protože k hodnocení vlivu kapalin se většinou sledují změny objemu zkušebních těles před a po působení kapalin.

Kapaliny působí botnání vulkanizátů, ovlivňují jejich pevnostní chování a usnadňují jejich poškození. V praxi častěji slouží zkoušky botnání ke stanovení odolnosti proti kapalinám než ke stanovení stupně zesíťování. Doba potřebná k dosažení maximálního stupně zbotnání vulkanizátu roste s rostoucí tloušťkou vzorku. Botnání kaučuku je obvykle největší v kapalině s podobnou polaritou. Pro každou konkrétní aplikaci by měla být při zkoušce použita kapalina, která na výrobek působí v praxi. Dlouhou dobu jsou používány i různé standardy, které reprezentují různé typy kapalin vůči kterým, by měl být materiál daného výrobku odolný. Výhodou standardních kapalin je to, že jejich složení je dobře definováno (na rozdíl od kapalin v aplikaci) [1].

Vhodnou mírou odolnosti vulkanizátu vůči dané kapalině je změna objemu. Změna objemu se nejčastěji určuje gravimetricky, tj. vážením zbotnalého vzorku na vzduchu a ve vodě.

7.1.10 Ozonová stálost

Účinek ozonu je často nejdůležitější faktor, který působí změny vlastností při expozici vzorků na vzduchu. Ozon působí u většiny vulkanizátů vznik trhlin na povrchu zkušebních těles. Tyto trhliny pak zhoršují mechanické vlastnosti [1].

Při laboratorních zkouškách jsou koncentrace ozonu v tzv. ozonové komoře daleko vyšší než v podmínkách přirozeného stárnutí a ozonové stárnutí je zde velmi urychleno. Nejjednodušší tvar zkušebního tělesa je tenký proužek vulkanizátu udržovaný pod napětím mezi čelistmi.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

8 CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cíl diplomové práce vychází ze zadání diplomové práce vyžadující:

- Literární rešerši na téma Úprava kaučukových směsí na bázi Epichlorhydrinu dle nařízení REACH.
- Naměřit fyzikální a mechanické vlastnosti vzorků
- Porovnat naměřené hodnoty vzorků
- Vyhodnotit naměřené údaje

Cílem je porovnání vlivu bezolovnatých vulkanizačních činidel s vulkanizačními činidly obsahující oxidy olova na vlastnosti kaučukové směsi a vulkanizátu na bázi Epichlorhydrinového kaučuku.

9 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

9.1 Charakteristika porovnávaných kaučukových směsí

Při vývoji vedoucím k náhradě oxidu olova jsem použil kaučukové směsi na bázi dvou typů epichlorhydrinových kaučuků: obchodní názvy Hydrin a Epichlomer. Směsi z těchto kaučuků byly zamíchány v hnětičici ve firmě XY za stejných, předem definovaných podmínek. Hodnocení probíhalo v laboratoři a ve výrobě firmy Z. V průběhu zkoušek se ukázalo, že navržená alternativa nespĺňuje všechny požadavky kladené na novou směs. Proto proběhly další úpravy receptury reagující na výsledky měření do stavu, kdy směs splňovala požadované vlastnosti.

V praxi jsem hodnotil chování navržené směsi na dvouválcí a následně při pogumování směsí na čtyřválcovém zařízení. Byla připravována tenká vrstva pogumovaného textilu pro následné tvarování výrobku o tloušťce 0,4 mm.

Vlastnosti navržených „bezolovnatých“ směsí jsem srovnával s referenčním vzorkem obsahující Pb_3O_4 dosud běžně používaný ve firmě Z.

Receptura referenčního vzorku a navržených „bezolovnatých“ směsí je uvedena v tabulce 2.

Tabulka 3: Složení směsí

složky směsí	vzorky kaučukových směsí					
	A referenční (původní)	B - 1	B - 2	B - 3	C - 1	C - 2
ECO T kaučuk	Hydrin/Epichlomer 75/25	Hydrin T3000LL			Epichlomer CG - 105	
Saze CB Thermax	x	-	-	x	x	x
Saze CB Sterling	-	x	x	-	-	-
Chalk - křída	-	-	-	-	x	-
ZnO	-	x	x	x	x	x
Stearic acid	-	x	x	x	x	x
Merginat	-	x	x	x	-	x
Rhenosin W95	x	x	x	x	x	x
Pb3O4	6.0	-	-	-	-	-
NDBC	x	-	-	-	-	-
Dusantox	-	x	x	x	-	x
Vulkanox MB-2	-	-	-	-	x	-
Hydrotalcit	-	x	x	x	-	x
Faktis ...	x	x	x	x	-	-
Ultralube	x	x	x	x	-	x
Sira-80	-	0.3	0.5	0.5	0.6	0.5
ETU	1.0	-	-	-	-	-
ZBEC-70	-	2.2	-	-	1.4	-
MBT-80	-	1.5	1.5	1.5	-	1.5
MBTS-70	-	-	-	-	1.4	-
TBzTD-70	-	-	1.7	1.7	-	1.7
	x	je obsaženo v receptuře				
	-	není obsaženo v receptuře...				

9.2 A - Referenční vzorek – původní receptura s obsahem Pb₃O₄ a ETU

Složení směsí „A“ na bázi Hydrin C2000LL (75 dsk) / Epichlomer C (25 dsk) se stále ve firmě Z používá s Pb₃O₄ jako akceptorem HCl. Tuto recepturu jsem použil jako referenční vzorek. Referenční vzorek jsem hodnotil standardně jak je obvyklé při provozním a vývo-
jovém měření.

Tabulka 4: Receptura vzorku A

složky směsí	A referenční (původní)
ECO T kaučuk	Hydrin/Epichlomer 75/25
Saze CB Thermax	x
Rhenosin W95	x
Pb3O4	6.0
NDBC	x
Faktis ...	x
Ultralube	x
ETU	1.0
	x je obsaženo v receptuře

A - Stanovení T_g pomocí DSC

Zkouška byla provedena dle normy ISO 11357 ve firmě ITC Zlín.

V níže uvedené tabulce 4 je přepis výsledku.

Tabulka 5: DSC

TEPLOTA SKELNÉHO PŘECHODU (T _g)	Norma	Jednotka	A - ref.
DSC - (T _g -20°C/min)	ISO 11357	°C	-44.3

9.2.1 A - Vulkanizační charakteristika

Vulkanizační charakteristiky byly naměřeny dle normy ČSN ISO 3417 na přístroji Rheometr MONSANTO 100 S. Technické parametry Monsanto a hodnoty nastavené (teplota, čas) pro zkoušky jsou vedeny v tabulce 5. V tabulce 6 jsou zaznamenány naměřené hodnoty.

Tabulka 6: Parametry Rheometru Monsanto 100 S

MONSANTO 100 S	
Objem vzorku	4,5 cm ³
Teplota	180/197°C
Čas	12/10 minut
Oscilační amplituda	± 1° (3°, 0,5°)
Frekvence pohybující se formy	100 cyklů za minutu (1,66 Hz)

Tabulka 7: Vulkanizační charakteristiky 180°C /12 min a 197°C/10min.

VULKANIZAČNÍ PODMÍNKY 180°C/ 197°C	Norma	Jednotka	180°C/12 min	197°C/10min
ML	ISO 3417	MU	5.12	4.84
MH		MU	20.36	21.66
ts1		min	1.86	1.03
ts50		min	4.99	2.68
t90		min	9.42	6.04

9.2.2 A - Stanovení viskozity Mooney

Stanovení viskozity Mooney proběhlo dle normy ČSN 62 1415 na zařízení RADE-MV-C3 MOONEY VISCOMETER. V tabulce 7 jsou uvedeny parametry a nastavené hodnoty zařízení. V tabulce 8 jsou uvedeny naměřené hodnoty.

Tabulka 8: Nastavené parametry MOONEY VISCOMETRU

Viskozimetr Mooney RADE-MV-C3	
Teplota	100°C
Čas koušky	1 min. předhřev + 4 min. doba ot. rotoru
Rychlost otáčení smykového disku	0,33 s ⁻¹
Smykový disk	typ L, velký rotor (Æ 38,1 mm)

Tabulka 9: Naměřená hodnota viskozity Mooney

Viskozita Mooney	Norma	Jednotka	A - ref.
Mooney ML	ČSN 62 1415	ML	42

9.2.3 A - Tvrdost Shore A

Tvrdost Shore A byla porovnána kapesním tvrdoměrem Mitutoyo – Akashi, dle normy ČSN EN ISO 868. Naměřená hodnota je uveden v tabulce 9.

Tabulka 10: Tvrdost Shore A

Tvrdost	Norma	Jednotka	A - ref.
Shore A	ČSN ISO 868	Sh.A	38

9.2.4 A - Tvrdost IRHD

Tvrdost IRHD byla porovnána stolním tvrdoměrem Zwick/Roell, dle normy ČSN ISO 48. Naměřená hodnota je uvedena v tabulce 10.

Tabulka 11: Tvrdost IRHD

Tvrdost	Norma	Jednotka	A - ref.
IRHD	ČSN ISO 48	IRHD	40

9.2.5 A - Pevnost v tahu

Měření pevnosti v tahu a tažnosti pomocí trhačího stroje Zwick 143 bylo provedeno dle normy ČSN ISO 37. Tvar zkušebního tělíška byl - oboustranné lopatky. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 11.

Tabulka 12: Hodnoty tahové zkoušky

Pevnost v tahu / tažnost	Norma	Jednotka	A - ref.
Pevnost v tahu	ČSN ISO 37	Mpa	12.5
Tažnost	ČSN ISO 37	%	779.0

9.2.6 A - Tepelné stárnutí

Měření tepelného stárnutí vycházelo ze vzorků z měření pevnosti v tahu, tažnosti a tvrdosti IRHD. Měření proběhlo dle norem ČSN ISO 37 a ČSN ISO 48. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 12.

Tabulka 13: Hodnoty tepelného stárnutí

Tepelné stárnutí	Norma	Jednotka	A - ref.
Pevnost v tahu	ČSN ISO 37	Mpa	12.5
Tažnost	ČSN ISO 37	%	779.0
Tvrdość IRHD	ČSN ISO 48	IRHD	40
Stárnutí 168 hodin / 100°C			
Pevnost v tahu	ČSN ISO 37	Mpa	12.5
Změna pevnost v tahu	ČSN ISO 37	%	0.0
Tažnost	ČSN ISO 37	%	703.0
Změna tažnost	ČSN ISO 37	%	-9.8
Tvrdość IRHD	ČSN ISO 48	IRHD	38.5
Změna tvrdość IRHD	ČSN ISO 37	IRHD	-1.5

9.2.7 A - Trvalá deformace

Zkouška trvalé deformace proběhla dle normy ČSN ISO 815. Naměřená hodnota je uvedena v tabulce 13.

Tabulka 14: Hodnoty trvalé deformace

Trvalá deformace	Norma	Jednotka	A - ref.
pod tlakem 24 hodin / 100°C	ČSN ISO 815	%	18.2

9.2.8 A - Odolnost vůči kapalinám

Zkouška odolnosti vůči kapalinám proběhla dle normy ČSN ISO 1817. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulkách 14 a 15.

Tabulka 15: Hodnoty botnění v n-pentanu

Botnění v n-pentanu 72 hodin / 23°C	Norma	Jednotka	A - ref.
Změna hmotnosti	ISO 1817	%	2.28
Změna hmotnosti po sušení 168 hodin/40°C	ISO 1817	%	-2.58

Tabulka 16: Hodnoty botnění v oleji ASTM II

Botnění v oleji ASTM II	Norma	Jednotka	A - ref.
Změna hmotnosti	ISO 1817	%	2.51
Změna tvrdość IRHD	ISO 48	IRHD	-1.90

9.2.9 A - Ozonová stálost

Zkouška ozonové stálosti byla provedena ve firmě ITC Zlín. Vyhodnocení bylo provedeno po předání vzorku.

Tabulka 17: Vyhodnocení ozonové stálosti

Ozonova stálost / koncentrace 50 pphm	Norma	Jednotka	A - ref.
24 hodin / 30°C / deformace 20%	ČSN ISO 1431-1	ozonová trhlina	NE

Tabulka 18: Souhrn naměřených hodnot referenčního vzorku A

TEPLOTA SKELNÉHO PŘECHODU (Tg)	Norma	Tolerance	Jednotka	A - ref.	
DSC - (Tg-20°C/min)	ISO 11357	-	°C	-44.3	
VULKANIZAČNÍ PODMÍNKY 180°C/12 min					
ts1	ISO 3417	-	min	1.86	
t90			min	9.42	
VULKANIZAČNÍ PODMÍNKY 197°C/10min					
ts1			min	1.03	
t90			min	6.04	
Viskozita Mooney					
Mooney ML	ČSN 62 1415	-	ML	42	
Tvrdość					
Shore A	ČSN ISO 868	37-43	Sh.A	38	
Tvrdość					
IRHD	ČSN ISO 48	37-43	IRHD	40	
Pevnost v tahu / tažnost					
Pevnost v tahu	ČSN ISO 37	>5	Mpa	12.5	
Tažnost	ČSN ISO 37	>500	%	779.0	
Tepelné stárnutí 168 hodin / 100°C					
Pevnost v tahu	ČSN ISO 37	>5	Mpa	12.5	
Změna pevnosti v tahu	ČSN ISO 37	-15	%	0.0	
Tažnost	ČSN ISO 37	>500	%	703.0	
Změna tažnosti	ČSN ISO 37	-25	%	-9.8	
Tvrdość IRHD	ČSN ISO 48	37-43	IRHD	38.5	
Změna tvrdosti IRHD	ČSN ISO 37	±8	IRHD	-1.5	
Trvalá deformace					
pod tlakem 24 hodin / 100°C	ČSN ISO 815	<35	%	18.2	
Botnání v n-pentanu 72 hodin / 23°C					
Změna hmotnosti	ISO 1817	±10	%	2.28	
Změna hmotnosti po sušení 168 hod./40°C	ISO 1817	>-5	%	-2.58	
Botnání v oleji ASTM II					
Změna hmotnosti	ISO 1817	±15	%	2.51	
Změna tvrdosti IRHD	ISO 48	±10	IRHD	-1.90	
Ozonova stálost / koncentrace 50 pphm					
24 hodin / 30°C / deformace 20%	ČSN ISO 1431	-	ozonová trhlina	NE	

9.3 B-1 – vzorek na bázi Hydrinu T3000LL

Jako první typ „bezolovnaté“ směsi jsem použil směs „B-1“ na bázi kaučuku typu Hydrin T3000LL(50-64) s Hydrotalcitem jako akceptorem HCl, bez obsahu těžkých kovů a ETU. Směs byla doporučena výrobcem kaučuků firmou Zeon Chemicals.

Tabulka 19: Receptura vzorku B-1

složky směsí	B - 1
ECO T kaučuk	Hydrin T3000LL
Saze CB Sterling	x
ZnO	x
Stearic acid	x
Merginat	x
Rhenosin W95	x
Dusantox	x
Hydrotalcit	x
Faktis ...	x
Ultralube	x
Sira-80	0.3
ZBEC-70	2.2
MBT-80	1.5
	x je obsaženo v receptuře

9.3.1 B-1 - Stanovení Tg pomocí DSC

Zkouška byla provedena dle normy ISO 11357 ve firmě ITC Zlín.

V níže uvedené tabulce 19 je přepis výsledku.

Tabulka 20: DSC

TEPLOTA SKELNÉHO PŘECHODU (Tg)	Norma	Jednotka	A - ref.	B - 1
DSC - (Tg-20°C/min)	ISO 11357	°C	-44.3	-40.5

9.3.2 B-1 - Vulkanizační charakteristika

Vulkanizační charakteristiky byly naměřeny dle normy ČSN ISO 3417 na přístroji Rheometr MONSANTO 100 S. Technické parametry Monsanto a hodnoty nastavené (teplota, čas) pro zkoušky jsou vedeny v tabulce 20. V tabulce 21 a 22 jsou zaznamenány naměřené hodnoty.

Tabulka 21: Parametry Rheometru Monsanto 100 S

MONSANTO 100 S	
Objem vzorku	4,5 cm ³
Teplota	180/197°C
Čas	12/10 minut
Oscilační amplituda	± 1°(3°, 0,5°)
Frekvence pohybující se formy	100 cyklů za minutu (1,66 Hz)

Tabulka 22: Vulkanizační charakteristiky 180°C /12 min

VULKANIZAČNÍ PODMÍNKY 180°C/12 min	Norma	Jednotka	A - ref.	B - 1
ML	ISO 3417	MU	5.12	6.87
MH		MU	20.36	15.27
ts1		min	1.86	0.74
ts50		min	4.99	2.01
t90		min	9.42	7.67

Tabulka 23: Vulkanizační charakteristiky 197°C /10 min

VULKANIZAČNÍ PODMÍNKY 197°C/10min	Norma	Jednotka	A - ref.	B - 1
ML	ISO 3417	MU	4.84	7.61
MH		MU	21.66	15.81
ts1		min	1.03	0.66
ts50		min	2.68	1.69
t90		min	6.04	6.37

9.3.3 B-1-- Stanovení viskozity Mooney

Stanovení viskozity Mooney proběhlo dle normy ČSN 62 1415 na zařízení RADE-MV-C3 MOONEY VISCOMETER. V tabulce 23 jsou uvedeny parametry a nastavené hodnoty zařízení. V tabulce 24 jsou uvedeny naměřené hodnoty.

Tabulka 24: Nastavené parametry MOONEY VISCOMETRU

Viskozimetr Mooney RADE-MV-C3	
Teplota	100°C
Čas koušky	1 min. předhřev + 4 min. doba ot. rotoru
Rychlost otáčení smykového disku	0,33 s-1
Smykový disk	typ L, velký rotor (Æ 38,1 mm)

Tabulka 25: Naměřené hodnoty viskozity Mooney

Viskozita Mooney	Norma	Jednotka	A - ref.	B - 1
Mooney ML	ČSN 62 1415	ML	42	43

9.3.4 B-1 - Tvrdost Shore A

Tvrdost Shore A byla porovnána kapesním tvrdoměrem Mitutoyo – Akashi, dle normy ČSN EN ISO 868. Naměřená hodnoty jsou uvedeny v tabulce 25.

Tabulka 26: Tvrdost Shore A

Tvrdost	Norma	Jednotka	A - ref.	B - 1
Shore A	ČSN ISO 868	Sh.A	38	36

9.3.5 B-1 - Tvrdost IRHD

Tvrdost IRHD byla porovnána stolním tvrdoměrem Zwick/Roell, dle normy ČSN ISO 48. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 26.

Tabulka 27: Tvrdost IRHD

Tvrdost	Norma	Jednotka	A - ref.	B - 1
IRHD	ČSN ISO 48	IRHD	40	38

9.3.6 B-1 - Pevnost v tahu

Měření pevnosti v tahu a tažnosti pomocí trhacího stroje Zwick 143 bylo provedeno dle normy ČSN ISO 37. Tvar zkušební tělíska byl - oboustranné lopatky. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 27.

Tabulka 28: Hodnoty tahových zkoušek

Pevnost v tahu / tažnost	Norma	Jednotka	A - ref.	B - 1
Pevnost v tahu	ČSN ISO 37	Mpa	12.5	6.8
Tažnost	ČSN ISO 37	%	779.0	490.0

9.3.7 B-1 - Tepelné stárnutí

Měření tepelného stárnutí vycházelo ze vzorků z měření pevnosti v tahu, tažnosti a tvrdosti IRHD. Měření probíhalo dle norem ČSN ISO 37 a ČSN ISO 48. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 28.

Tabulka 29: Hodnoty tepelného stárnutí

Tepelné stárnutí	Norma	Jednotka	A - ref.	B - 1
Pevnost v tahu	ČSN ISO 37	Mpa	12.5	6.8
Tažnost	ČSN ISO 37	%	779.0	490.0
Tvrdost IRHD	ČSN ISO 48	IRHD	40	38
Stárnutí 168 hodin / 100°C				
Pevnost v tahu	ČSN ISO 37	Mpa	12.5	7.6
Změna pevnost v tahu	ČSN ISO 37	%	0.0	11.8
Tažnost	ČSN ISO 37	%	703.0	460.0
Změna tažnost	ČSN ISO 37	%	-9.8	-6.1
Tvrdost IRHD	ČSN ISO 48	IRHD	38.5	38.0
Změna tvrdost IRHD	ČSN ISO 37	IRHD	-1.5	0.0

9.3.8 B-1 - Trvalá deformace

Zkouška trvalé deformace proběhla dle normy ČSN ISO 815. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 29.

Tabulka 30: Hodnoty trvalé deformace

Trvalá deformace	Norma	Jednotka	A - ref.	B - 1
pod tlakem 24 hodin / 100°C	ČSN ISO 815	%	18.2	33.0

9.3.9 B-1 - Odolnost vůči kapalinám

Zkoušky odolnosti vůči kapalinám proběhly dle normy ČSN ISO 1817. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulkách 30 a 31.

Tabulka 31: Hodnoty botnění v n-pentanu

Botnění v n-pentanu 72 hodin / 23°C	Norma	Jednotka	A - ref.	B - 1
Změna hmotnosti	ISO 1817	%	2.28	2.60
Změna hmotnosti po sušení 168 hodin/40°C	ISO 1817	%	-2.58	-2.80

Tabulka 32: Hodnoty botnění v oleji ASTM II

Botnění v oleji ASTM II	Norma	Jednotka	A - ref.	B - 1
Změna hmotnosti	ISO 1817	%	2.51	-0.70
Změna tvrdosti IRHD	ISO 48	IRHD	-1.90	-5.00

9.3.10 B-1 - Ozonová stálost

Zkouška ozonové stálosti byla provedena ve firmě ITC Zlín. Vyhodnocení bylo provedeno po předání vzorku a zapsáno do tabulky 32.

Tabulka 33: Vyhodnocení ozonové stálosti

Ozonová stálost / koncentrace 50 pphm	Norma	Jednotka	A - ref.	B - 1
24 hodin / 30°C / deformace 20%	ČSN ISO 1431-1	ozonová trhлина	NE	NE

9.3.1 B-1 - Vyhodnocení zkoušek u vzorku B-1

Z výsledků zkoušek kaučukové směsi B-1 na zařízení Rheometr Monsanto, je v porovnání s referenčním vzorkem patrný krátký čas zpracovatelské bezpečnosti ts1. Tato skutečnost byla potvrzena v praxi. Na dvouválcí docházelo k navulkanizování směsi. To znemožňuje další zpracování směsi. Mechanické zkoušky prokázaly dosažení požadovaných hodnot s výjimkou tažnosti. Tažnost směsi B-1 leží pod požadovanou hodnotou 500%. Směs B-1 není vhodná pro danou aplikaci. U dalšího vzorku byl upraven vulkanizační systém.

Tabulka 34: Souhrn naměřených hodnot vzorku B-1

TEPLOTA SKELNÉHO PŘECHODU (Tg)	Norma	Tolerance	Jednotka	A - ref.	B-1	
DSC - (Tg-20°C/min)	ISO 11357	-	°C	-44.3	-40.5	
VULKANIZAČNÍ PODMÍNKY 180°C/12 min						
ts1	ISO 3417	-	min	1.86	0.74	
t90			min	9.42	7.67	
VULKANIZAČNÍ PODMÍNKY 197°C/10min						
ts1			min	1.03	0.66	
t90			min	6.04	6.37	
Viskozita Mooney						
Mooney ML	ČSN 62 1415	-	ML	42	43	
Tvrdość						
Shore A	ČSN ISO 868	37-43	Sh.A	38	36	
Tvrdość						
IRHD	ČSN ISO 48	37-43	IRHD	40	38	
Pevnost v tahu / tažnost						
Pevnost v tahu	ČSN ISO 37	>5	Mpa	12.5	6.8	
Tažnost	ČSN ISO 37	>500	%	779.0	490.0	
Tepelné stárnutí 168 hodin / 100°C						
Pevnost v tahu	ČSN ISO 37	>5	Mpa	12.5	7.6	
Změna pevnosti v tahu	ČSN ISO 37	-15	%	0.0	11.8	
Tažnost	ČSN ISO 37	>500	%	703.0	460.0	
Změna tažnosti	ČSN ISO 37	-25	%	-9.8	-6.1	
Tvrdość IRHD	ČSN ISO 48	37-43	IRHD	38.5	38.0	
Změna tvrdosti IRHD	ČSN ISO 37	±8	IRHD	-1.5	0.0	
Trvalá deformace						
pod tlakem 24 hodin / 100°C	ČSN ISO 815	<35	%	18.2	33.0	
Botnání v n-pentanu 72 hodin / 23°C						
Změna hmotnosti	ISO 1817	±10	%	2.28	2.60	
Změna hmotnosti po sušení 168 hod./40°C	ISO 1817	>-5	%	-2.58	-2.80	
Botnání v oleji ASTM II						
Změna hmotnosti	ISO 1817	±15	%	2.51	-0.70	
Změna tvrdosti IRHD	ISO 48	±10	IRHD	-1.90	-5.00	
Ozonová stálost / koncentrace 50 pphm						
24 hodin / 30°C / deformace 20%	ČSN ISO 1431	-	ozonová trhlinka	NE	NE	

9.4 B-2 – vzorek na bázi Hydrinu T3000LL

Složení směsi „B-2“ na bázi kaučuku typu Hydrin T3000LL (50-64) s akceptorem HCl Hydrotalcitem je směs „B-1“ s jiným vulkanizačním systémem.

Původní receptura B-1 měla příliš krátkou bezpečnost zpracování, v praxi docházelo při zpracování na dvouválci k navulkanizování směsi. Byl upraven vulkanizační systém, namísto ZBEC-70 byl použit TBzTD-70 a tato nová receptura označena jako receptura B-2.

Tabulka 35: Receptura vzorku B-2

složky směsí	B - 2
ECO T kaučuk	Hydrin T3000LL
Saze CB Sterling	x
ZnO	x
Stearic acid	x
Merginat	x
Rhenosin W95	x
Dusantox	x
Hydrotalcit	x
Faktis ...	x
Ultralube	x
Sira-80	0.5
MBT-80	1.5
TBzTD-70	1.7
	x je obsaženo v receptuře

9.4.1 B-2 - Stanovení Tg pomocí DSC

Zkouška byla provedena dle normy ISO 11357 ve firmě ITC Zlín.

V níže uvedené tabulce 35 je přepis výsledku.

Tabulka 36: DSC

TEPLOTA SKELNÉHO PŘECHODU (Tg)	Norma	Jednotka	A - ref.	B - 1	B - 2
DSC - (Tg-20°C/min)	ISO 11357	°C	-44.3	-40.5	-41.0

9.4.2 B-2 - Vulkanizační charakteristika

Vulkanizační charakteristiky byly neměřeny dle normy ČSN ISO 3417 na přístroji Rheometr MONSANTO 100 S. Technické parametry Monsanto a hodnoty nastavené (teplota, čas) pro zkoušky jsou vedeny v tabulce 36. V tabulce 37 a 38 jsou zaznamenány naměřené hodnoty.

Tabulka 37: Parametry Rheometru Monsanto 100 S

MONSANTO 100 S	
Objem vzorku	4,5 cm ³
Teplota	180/197°C
Čas	12/10 minut
Oscilační amplituda	± 1° (3°, 0,5°)
Frekvence pohybující se formy	100 cyklů za minutu (1,66 Hz)

Tabulka 38: Vulkanizační charakteristiky 180°C /12 min

VULKANIZAČNÍ PODMÍNKY 180°C/12 min	Norma	Jednotka	A - ref.	B - 1	B - 2
ML	ISO 3417	MU	5.12	6.87	4.37
MH		MU	20.36	15.27	16.17
ts1		min	1.86	0.74	1.46
ts50		min	4.99	2.01	2.14
t90		min	9.42	7.67	6.14

Tabulka 39: Vulkanizační charakteristiky 197°C /10 min

VULKANIZAČNÍ PODMÍNKY 197°C/10min	Norma	Jednotka	A - ref.	B - 1	B - 2
ML	ISO 3417	MU	4.84	7.61	4.25
MH		MU	21.66	15.81	15.81
ts1		min	1.03	0.66	0.98
ts50		min	2.68	1.69	1.48
t90		min	6.04	6.37	5.10

9.4.3 B-2-- Stanovení viskozity Mooney

Stanovení viskozity Mooney proběhlo dle normy ČSN 62 1415 na zařízení RADE-MV-C3 MOONEY VISCOMETER. V tabulce 39 jsou uvedeny parametry a nastavené hodnoty zařízení. V tabulce 40 jsou uvedeny naměřené hodnoty.

Tabulka 40: Nastavené parametry MOONEY VISCOMETRU

Viskozimetr Mooney RADE-MV-C3	
Teplota	100°C
Čas koušky	1 min. předhřev + 4 min. doba ot. rotoru
Rychlost otáčení smykového disku	0,33 s-1
Smykový disk	typ L, velký rotor (Æ 38,1 mm)

Tabulka 41: Naměřené hodnoty viskozity Mooney

Viskozita Mooney	Norma	Jednotka	A - ref.	B - 1	B - 2
Mooney ML	ČSN 62 1415	ML	42	43	34

9.4.4 B-2 - Tvrdost Shore A

Tvrdost Shore A byla porovnána kapesním tvrdoměrem Mitutoyo – Akashi, dle normy ČSN EN ISO 868. Naměřená hodnoty jsou uvedeny v tabulce 41.

Tabulka 42: Tvrdost Shore A

Tvrdost	Norma	Jednotka	A - ref.	B - 1	B - 2
Shore A	ČSN ISO 868	Sh.A	38	36	38

9.4.5 B-2 - Tvrdost IRHD

Tvrdost IRHD byla porovnána stolním tvrdoměrem Zwick/Roell, dle normy ČSN ISO 48. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 42.

Tabulka 43: Tvrdost IRHD

Tvrdost	Norma	Jednotka	A - ref.	B - 1	B - 2
IRHD	ČSN ISO 48	IRHD	40	38	37

9.4.6 B-2 - Pevnost v tahu

Měření pevnosti v tahu a tažnosti pomocí trhacího stroje Zwick 143 bylo provedeno dle normy ČSN ISO 37. Tvar zkušebního tělíška byl - oboustranné lopatky. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 43.

Tabulka 44: Hodnoty tahových zkoušek

Pevnost v tahu / tažnost	Norma	Jednotka	A - ref.	B - 1	B - 2
Pevnost v tahu	ČSN ISO 37	Mpa	12.5	6.8	10.5
Tažnost	ČSN ISO 37	%	779.0	490.0	620.0

9.4.7 B-2 - Tepelné stárnutí

Měření tepelného stárnutí vycházelo ze vzorků z měření pevnosti v tahu, tažnosti a tvrdosti IRHD. Měření probíhalo dle norem ČSN ISO 37 a ČSN ISO 48. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 44.

Tabulka 45: Hodnoty tepelného stárnutí

Tepelné stárnutí	Norma	Jednotka	A - ref.	B - 1	B - 2
Pevnost v tahu	ČSN ISO 37	Mpa	12.5	6.8	10.5
Tažnost	ČSN ISO 37	%	779.0	490.0	620.0
Tvrdost IRHD	ČSN ISO 48	IRHD	40	38	37
Stárnutí 168 hodin / 100°C					
Pevnost v tahu	ČSN ISO 37	Mpa	12.5	7.6	9.9
Změna pevnost v tahu	ČSN ISO 37	%	0.0	11.8	-5.6
Tažnost	ČSN ISO 37	%	703.0	460.0	561.0
Změna tažnost	ČSN ISO 37	%	-9.8	-6.1	-9.6
Tvrdost IRHD	ČSN ISO 48	IRHD	38.5	38.0	38.0
Změna tvrdost IRHD	ČSN ISO 37	IRHD	-1.5	0.0	1.0

9.4.8 B-2 - Trvalá deformace

Zkouška trvalé deformace proběhla dle normy ČSN ISO 815. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 45.

Tabulka 46: Hodnoty trvalé deformace

Trvalá deformace	Norma	Jednotka	A - ref.	B - 1	B - 2
pod tlakem 24 hodin / 100°C	ČSN ISO 815	%	18.2	33.0	27.0

9.4.9 B-2 - Odolnost vůči kapalinám

Zkoušky odolnosti vůči kapalinám proběhly dle normy ČSN ISO 1817. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulkách 46 a 47.

Tabulka 47: Hodnoty botnění v n-pentanu

Botnění v n-pentanu 72 hodin / 23°C	Norma	Jednotka	A - ref.	B - 1	B - 2
Změna hmotnosti	ISO 1817	%	2.28	2.60	2.70
Změna hmotnosti po sušení 168 hodin/40°C	ISO 1817	%	-2.58	-2.80	-1.80

Tabulka 48: Hodnoty botnění v oleji ASTM II

Botnění v oleji ASTM II	Norma	Jednotka	A - ref.	B - 1	B - 2
Změna hmotnosti	ISO 1817	%	2.51	-0.70	0.20
Změna tvrdosti IRHD	ISO 48	IRHD	-1.90	-5.00	-2.00

9.4.10 B-2 - Ozonová stálost

Zkouška ozonové stálosti byla provedena ve firmě ITC Zlín. Vyhodnocení bylo provedeno po předání vzorku a zapsáno do tabulky 48.

Tabulka 49: Vyhodnocení ozonové stálosti

Ozono va stálost / koncentrace 50 pphm	Norma	Jednotka	A - ref.	B - 1	B - 2
24 hodin / 30°C / deformace 20%	ČSN ISO 1431-1	ozonová trhlna	NE	NE	NE

9.4.1 B-2 - Vyhodnocení zkoušek u vzorku B-2

Úpravou receptury B-1 tj. změnou vulkanizačního systému došlo k prodloužení zpracovatelské bezpečnosti směsi. To se potvrdilo i v praxi při zpracování na dvouválcí, kdy kaučuková směs nepodléhala předčasnému navulkanizování. Při výrobě fólie tloušťky 0,4 mm na čtyřválcovém zařízení byly zjištěny malé díry na povrchu materiálu. Mikroskopem bylo zjištěno, že se jedná o sazové částice. K odstranění tohoto nežádoucího jevu byla navržena změna typů sazí. Ostatní zkoušky byly v tolerancích.

Tabulka 50: Souhrn naměřených hodnot vzorku B-2

TEPLOTA SKELNÉHO PŘECHODU (Tg)	Norma	Tolerance	Jednotka	A - ref.	B-1	B-2		
DSC - (Tg-20°C/min)	ISO 11357	-	°C	-44.3	-40.5	-41.0		
VULKANIZAČNÍ PODMÍNKY 180°C/12 min								
ts1	ISO 3417	-	min	1.86	0.74	1.46		
t90			min	9.42	7.67	6.14		
VULKANIZAČNÍ PODMÍNKY 197°C/10min								
ts1			min	1.03	0.66	0.98		
t90			min	6.04	6.37	5.10		
Viskozita Mooney								
Mooney ML	ČSN 62 1415	-	ML	42	43	34		
Tvrdość								
Shore A	ČSN ISO 868	37-43	Sh.A	38	36	38		
Tvrdość								
IRHD	ČSN ISO 48	37-43	IRHD	40	38	37		
Pevnost v tahu / tažnost								
Pevnost v tahu	ČSN ISO 37	>5	Mpa	12.5	6.8	10.5		
Tažnost	ČSN ISO 37	>500	%	779.0	490.0	620.0		
Tepelné stárnutí 168 hodin / 100°C								
Pevnost v tahu	ČSN ISO 37	>5	Mpa	12.5	7.6	9.9		
Změna pevnosti v tahu	ČSN ISO 37	-15	%	0.0	11.8	-5.6		
Tažnost	ČSN ISO 37	>500	%	703.0	460.0	561.0		
Změna tažnosti	ČSN ISO 37	-25	%	-9.8	-6.1	-9.6		
Tvrdość IRHD	ČSN ISO 48	37-43	IRHD	38.5	38.0	38.0		
Změna tvrdosti IRHD	ČSN ISO 37	±8	IRHD	-1.5	0.0	1.0		
Trvalá deformace								
pod tlakem 24 hodin / 100°C	ČSN ISO 815	<35	%	18.2	33.0	27.0		
Botnění v n-pentanu 72 hodin / 23°C								
Změna hmotnosti	ISO 1817	±10	%	2.28	2.60	2.70		
Změna hmotnosti po sušení 168 hod./40°C	ISO 1817	>-5	%	-2.58	-2.80	-1.80		
Botnění v oleji ASTM II								
Změna hmotnosti	ISO 1817	±15	%	2.51	-0.70	0.20		
Změna tvrdosti IRHD	ISO 48	±10	IRHD	-1.90	-5.00	-2.00		
Ozonová stálost / koncentrace 50 pphm								
24 hodin / 30°C / deformace 20%	ČSN ISO 1431	-	ozonová trhlina	NE	NE	NE		

9.5 B-3 – vzorek na bázi Hydrinu T3000LL

Složení směsi „B-3“ na bázi kaučuku Hydrin T3000LL(50-64) s akceptorem HCl Hydro-talcitem je stejné jako u směsi „B-2“ s použitím jiného typu sazí .

Ve spolupráci s firmou XY, která zajišťuje míchání pro firmu Z, byla navržena změna typu sazí. Ze sazí CB Sterling na saze CB Thermax. Původní receptura B2 byla zachována a označena jako receptura B-3.

Tabulka 51: Receptura vzorku B-3

složky směsí	B - 3
ECO T kaučuk	Hydrin T3000LL
Saze CB Thermax	x
ZnO	x
Stearic acid	x
Merginat	x
Rhenosin W95	x
Dusantox	x
Hydrotalcit	x
Faktis ...	x
Ultralube	x
Sira-80	0.5
MBT-80	1.5
TBzTD-70	1.7
	x je obsaženo v receptuře

9.5.1 B-3 - Stanovení Tg pomocí DSC

Zkouška byla provedena dle normy ISO 11357 ve firmě ITC Zlín.

V níže uvedené tabulce 51 je přepis výsledku.

Tabulka 52: DSC

TEPLOTA SKELNÉHO PŘECHODU (Tg)	Norma	Jednotka	A - ref.	B - 1	B - 2	B - 3
DSC - (Tg-20°C/min)	ISO 11357	°C	-44.3	-40.5	-41.0	-43.8

9.5.2 B-3 - Vulkanizační charakteristika

Vulkanizační charakteristiky byly naměřeny dle normy ČSN ISO 3417 na přístroji Rheometr MONSANTO 100 S. Technické parametry Monsanto a hodnoty nastavené (teplota, čas) pro zkoušky jsou vedeny v tabulce 52. V tabulce 53 a 54 jsou zaznamenány naměřené hodnoty.

Tabulka 53: Parametry Rheometru Monsanto 100 S

MONSANTO 100 S	
Objem vzorku	4,5 cm ³
Teplota	180/197°C
Čas	12/10 minut
Oscilační amplituda	± 1° (3°, 0,5°)
Frekvence pohybující se formy	100 cyklů za minutu (1,66 Hz)

Tabulka 54: Vulkanizační charakteristiky 180°C /12 min

VULKANIZAČNÍ PODMÍNKY 180°C/12 min	Norma	Jednotka	A - ref.	B - 1	B - 2	B - 3
ML	ISO 3417	MU	5.12	6.87	4.37	4.97
MH		MU	20.36	15.27	16.17	18.56
ts1		min	1.86	0.74	1.46	1.04
ts50		min	4.99	2.01	2.14	1.66
t90		min	9.42	7.67	6.14	4.42

Tabulka 55: Vulkanizační charakteristiky 197°C /10 min

VULKANIZAČNÍ PODMÍNKY 197°C/10min	Norma	Jednotka	A - ref.	B - 1	B - 2	B - 3
ML	ISO 3417	MU	4.84	7.61	4.25	4.85
MH		MU	21.66	15.81	15.81	17.55
ts1		min	1.03	0.66	0.98	0.76
ts50		min	2.68	1.69	1.48	1.20
t90		min	6.04	6.37	5.10	3.43

9.5.3 B-3-- Stanovení viskozity Mooney

Stanovení viskozity Mooney proběhlo dle normy ČSN 62 1415 na zařízení RADE-MV-C3 MOONEY VISCOMETER. V tabulce 55 jsou uvedeny parametry a nastavené hodnoty zařízení. V tabulce 56 jsou uvedeny naměřené hodnoty.

Tabulka 56: Nastavené parametry MOONEY VISCOMETRU

Viskozimetr Mooney RADE-MV-C3	
Teplota	100°C
Čas koušky	1 min. předhřev + 4 min. doba ot. rotoru
Rychlost otáčení smykového disku	0,33 s ⁻¹
Smykový disk	typ L, velký rotor (Æ 38,1 mm)

Tabulka 57: Naměřené hodnoty viskozity Mooney

Viskozita Mooney	Norma	Jednotka	A - ref.	B - 1	B - 2	B - 3
Mooney ML	ČSN 62 1415	ML	42	43	34	33

9.5.4 B-3 - Tvrdost Shore A

Tvrdost Shore A byla porovnána kapesním tvrdoměrem Mitutoyo – Akashi, dle normy ČSN EN ISO 868. Naměřená hodnoty jsou uvedeny v tabulce 57.

Tabulka 58: Tvrdost Shore A

Tvrdost	Norma	Jednotka	A - ref.	B - 1	B - 2	B - 3
Shore A	ČSN ISO 868	Sh.A	38	36	38	37

9.5.5 B-3 - Tvrdost IRHD

Tvrdost IRHD byla porovnána stolním tvrdoměrem Zwick/Roell, dle normy ČSN ISO 48. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 58.

Tabulka 59: Tvrdost IRHD

Tvrdost	Norma	Jednotka	A - ref.	B - 1	B - 2	B - 3
IRHD	ČSN ISO 48	IRHD	40	38	37	39

9.5.6 B-3 - Pevnost v tahu

Měření pevnosti v tahu a tažnosti pomocí trhacího stroje Zwick 143 bylo provedeno dle normy ČSN ISO 37. Tvar zkušebního tělíska byl - oboustranné lopatky. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 59.

Tabulka 60: Hodnoty tahových zkoušek

Pevnost v tahu / tažnost	Norma	Jednotka	A - ref.	B - 1	B - 2	B - 3
Pevnost v tahu	ČSN ISO 37	Mpa	12.5	6.8	10.5	7.9
Tažnost	ČSN ISO 37	%	779.0	490.0	620.0	686.0

9.5.7 B-3 - Tepelné stárnutí

Měření tepelného stárnutí vycházelo ze vzorků z měření pevnosti v tahu, tažnosti a tvrdosti IRHD. Měření probíhalo dle norem ČSN ISO 37 a ČSN ISO 48. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 60.

Tabulka 61: Hodnoty tepelného stárnutí

Tepelné stárnutí	Norma	Jednotka	A - ref.	B - 1	B - 2	B - 3
Pevnost v tahu	ČSN ISO 37	Mpa	12.5	6.8	10.5	7.9
Tažnost	ČSN ISO 37	%	779.0	490.0	620.0	686.0
Tvrdost IRHD	ČSN ISO 48	IRHD	40	38	37	39
Stárnutí 168 hodin / 100°C						
Pevnost v tahu	ČSN ISO 37	Mpa	12.5	7.6	9.9	7.8
Změna pevnost v tahu	ČSN ISO 37	%	0.0	11.8	-5.6	-1.3
Tažnost	ČSN ISO 37	%	703.0	460.0	561.0	609.0
Změna tažnost	ČSN ISO 37	%	-9.8	-6.1	-9.6	-11.3
Tvrdost IRHD	ČSN ISO 48	IRHD	38.5	38.0	38.0	38.0
Změna tvrdost IRHD	ČSN ISO 37	IRHD	-1.5	0.0	1.0	-1.0

9.5.8 B-3 - Trvalá deformace

Zkouška trvalé deformace proběhla dle normy ČSN ISO 815. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 61.

Tabulka 62: Hodnoty trvalé deformace

Trvalá deformace	Norma	Jednotka	A - ref.	B - 1	B - 2	B - 3
pod tlakem 24 hodin / 100°C	ČSN ISO 815	%	18.2	33.0	27.0	29.0

9.5.9 B-3 - Odolnost vůči kapalinám

Zkoušky odolnosti vůči kapalinám proběhly dle normy ČSN ISO 1817. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulkách 62 a 63.

Tabulka 63: Hodnoty botnění v n-pentanu

Botnění v n-pentanu 72 hodin / 23°C	Norma	Jednotka	A - ref.	B - 1	B - 2	B - 3
Změna hmotnosti	ISO 1817	%	2.28	2.60	2.70	4.61
Změna hmotnosti po sušení 168 hodin/40°C	ISO 1817	%	-2.58	-2.80	-1.80	-2.38

Tabulka 64: Hodnoty botnění v oleji ASTM II

Botnění v oleji ASTM II	Norma	Jednotka	A - ref.	B - 1	B - 2	B - 3
Změna hmotnosti	ISO 1817	%	2.51	-0.70	0.20	2.42
Změna tvrdosti IRHD	ISO 48	IRHD	-1.90	-5.00	-2.00	-3.00

9.5.10 B-3 - Ozonová stálost

Zkouška ozonové stálosti byla provedena ve firmě ITC Zlín. Vyhodnocení bylo provedeno po předání vzorku a zapsáno do tabulky 64.

Tabulka 65: Vyhodnocení ozonové stálosti

Ozonová stálost / koncentrace 50 pphm	Norma	Jednotka	A - ref.	B - 1	B - 2	B - 3
24 hodin / 30°C / deformace 20%	ČSN ISO 1431-1	ozonová trhlina	NE	NE	NE	NE

9.5.11 B-3 - Vyhodnocení zkoušek u vzorku B-3

Změnou typů sazí došlo k odstranění nečistot v povrchu materiálu. Změna typů sazí výrazně neovlivnila výsledky (vlastnosti) směsi v porovnání s variantou B-2. Všechny hodnoty byly v tolerancích. Směs B-3 je vhodná náhrada za dosud používanou směs A označenou jako referenční vzorek,

Tabulka 66: Souhrn naměřených hodnot vzorku B-3

TEPLOTA SKELNÉHO PŘECHODU (Tg)	Norma	Tolerance	Jednotka	A - ref.	B-1	B-2	B-3		
DSC - (Tg-20°C/min)	ISO 11357	-	°C	-44.3	-40.5	-41.0	-43.8		
VULKANIZAČNÍ PODMÍNKY 180°C/12 min									
ts1	ISO 3417	-	min	1.86	0.74	1.46	1.04		
t90			min	9.42	7.67	6.14	4.42		
VULKANIZAČNÍ PODMÍNKY 197°C/10 min									
ts1			min	1.03	0.66	0.98	0.76		
t90			min	6.04	6.37	5.10	3.43		
Viskozita Mooney									
Mooney ML	ČSN 62 1415	-	ML	42	43	34	33		
Tvrdost									
Shore A	ČSN ISO 868	37-43	Sh.A	38	36	38	37		
Tvrdost									
IRHD	ČSN ISO 48	37-43	IRHD	40	38	37	39		
Pevnost v tahu / tažnost									
Pevnost v tahu	ČSN ISO 37	>5	Mpa	12.5	6.8	10.5	7.9		
Tažnost	ČSN ISO 37	>500	%	779.0	490.0	620.0	686.0		
Tepelné stárnutí 168 hodin / 100°C									
Pevnost v tahu	ČSN ISO 37	>5	Mpa	12.5	7.6	9.9	7.8		
Změna pevnosti v tahu	ČSN ISO 37	-15	%	0.0	11.8	-5.6	-1.3		
Tažnost	ČSN ISO 37	>500	%	703.0	460.0	561.0	609.0		
Změna tažnosti	ČSN ISO 37	-25	%	-9.8	-6.1	-9.6	-11.3		
Tvrdost IRHD	ČSN ISO 48	37-43	IRHD	38.5	38.0	38.0	38.0		
Změna tvrdosti IRHD	ČSN ISO 37	±8	IRHD	-1.5	0.0	1.0	-1.0		
Trvalá deformace									
pod tlakem 24 hodin / 100°C	ČSN ISO 815	<35	%	18.2	33.0	27.0	29.0		
Botnění v n-pentanu 72 hodin / 23°C									
Změna hmotnosti	ISO 1817	±10	%	2.28	2.60	2.70	4.61		
Změna hmotnosti po sušení 168 hod./40°C	ISO 1817	>-5	%	-2.58	-2.80	-1.80	-2.38		
Botnění v oleji ASTM II									
Změna hmotnosti	ISO 1817	±15	%	2.51	-0.70	0.20	2.42		
Změna tvrdosti IRHD	ISO 48	±10	IRHD	-1.90	-5.00	-2.00	-3.00		
Ozonová stálost / koncentrace 50 ppm									
24 hodin / 30°C / deformace 20%	ČSN ISO 1431	-	ozonová trhlina	NE	NE	NE	NE		

9.6 C-1 – vzorek na bázi Epichlomeru CG-105

Pro stabilní produkci je nezbytné zajistit druhého dodavatele surovin a to jak pro případ nenadálého výpadku dodávek, tak pro případ skokového zdražení cen přesahující kalkulaci nákladů a následný přechod k jinému dodavateli. Pro tento případ se zkouší receptura C-1 s kaučukem Epichlomer od firmy DAISO CO. LTD s křídou (uhličitanem vápenatým) jako akceptorem HCl.

Složení směsi „C-1“ na bázi kaučuku Epichlomer CG-105 s křídou jako akceptorem HCl a Vulkanoxem MB-2 jako stabilizátorem.

Tabulka 67: Receptura vzorku C-1

složky směsí	C - 1
ECO T kaučuk	Epichlomer CG - 105
Saze CB Thermax	x
Chalk - křída	x
ZnO	x
Stearic acid	x
Rhenosin W95	x
Vulkanox MB-2	x
Sira-80	0.6
ZBEC-70	1.4
MBTS-70	1.4
	x je obsaženo v receptuře

9.6.1 C-1 - Stanovení Tg pomocí DSC

Zkouška byla provedena dle normy ISO 11357 ve firmě ITC Zlín.

V níže uvedené tabulce 67 je přepis výsledku.

Tabulka 68: DSC

TEPLOTA SKELNÉHO PŘECHODU (Tg)	Norma	Jednotka	A - ref.	B - 1	B - 2	B - 3	C - 1
DSC - (Tg-20°C/min)	ISO 11357	°C	-44.3	-40.5	-41.0	-43.8	-42.7

9.6.2 C-1 - Vulkanizační charakteristika

Vulkanizační charakteristiky byly naměřeny dle normy ČSN ISO 3417 na přístroji Rheometr MONSANTO 100 S. Technické parametry Monsanto a hodnoty nastavené (teplota, čas) pro zkoušky jsou vedeny v tabulce 68. V tabulce 69 a 70 jsou zaznamenány naměřené hodnoty.

Tabulka 69: Parametry Rheometru Monsanto 100 S

MONSANTO 100 S	
Objem vzorku	4,5 cm ³
Teplota	180/197°C
Čas	12/10 minut
Oscilační amplituda	± 1° (3°, 0,5°)
Frekvence pohybující se formy	100 cyklů za minutu (1,66 Hz)

Tabulka 70: Vulkanizační charakteristiky 180°C /12 min

VULKANIZAČNÍ PODMÍNKY 180°C/12 min	Norma	Jednotka	A - ref.	B - 1	B - 2	B - 3	C - 1
ML	ISO 3417	MU	5.12	6.87	4.37	4.97	6.11
MH		MU	20.36	15.27	16.17	18.56	22.88
ts1		min	1.86	0.74	1.46	1.04	1.28
ts50		min	4.99	2.01	2.14	1.66	2.24
t90		min	9.42	7.67	6.14	4.42	4.38

Tabulka 71: Vulkanizační charakteristiky 197°C /10 min

VULKANIZAČNÍ PODMÍNKY 197°C/10min	Norma	Jednotka	A - ref.	B - 1	B - 2	B - 3	C - 1
ML	ISO 3417	MU	4.84	7.61	4.25	4.85	6.35
MH		MU	21.66	15.81	15.81	17.55	21.26
ts1		min	1.03	0.66	0.98	0.76	0.86
ts50		min	2.68	1.69	1.48	1.20	1.42
t90		min	6.04	6.37	5.10	3.43	2.19

9.6.3 C-1- Stanovení viskozity Mooney

Stanovení viskozity Mooney proběhlo dle normy ČSN 62 1415 na zařízení RADE-MV-C3 MOONEY VISCOMETER. V tabulce 71 jsou uvedeny parametry a nastavené hodnoty zařízení. V tabulce 72 jsou uvedeny naměřené hodnoty.

Tabulka 72: Nastavené parametry MOONEY VISCOMETRU

Viskozimetr Mooney RADE-MV-C3	
Teplota	100°C
Čas koušky	1 min. předhřev + 4 min. doba ot. rotoru
Rychlost otáčení smykového disku	0,33 s-1
Smykový disk	typ L, velký rotor (Æ 38,1 mm)

Tabulka 73: Naměřené hodnoty viskozity Mooney

Viskozita Mooney	Norma	Jednotka	A - ref.	B - 1	B - 2	B - 3	C - 1
Mooney ML	ČSN 62 1415	ML	42	43	34	33	47

9.6.4 C-1 - Tvrdost Shore A

Tvrdost Shore A byla porovnána kapesním tvrdoměrem Mitutoyo – Akashi, dle normy ČSN EN ISO 868. Naměřená hodnoty jsou uvedeny v tabulce 73.

Tabulka 74: Tvrdost Shore A

Tvrdost	Norma	Jednotka	A - ref.	B - 1	B - 2	B - 3	C - 1
Shore A	ČSN ISO 868	Sh.A	38	36	38	37	39

9.6.5 C-1 - Tvrdost IRHD

Tvrdost IRHD byla porovnána stolním tvrdoměrem Zwick/Roell, dle normy ČSN ISO 48. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 74.

Tabulka 75: Tvrdost IRHD

Tvrdost	Norma	Jednotka	A - ref.	B - 1	B - 2	B - 3	C - 1
IRHD	ČSN ISO 48	IRHD	40	38	37	39	38

9.6.6 C-1 - Pevnost v tahu

Měření pevnosti v tahu a tažnosti pomocí trhačího stroje Zwick 143 bylo provedeno dle normy ČSN ISO 37. Tvar zkušebního tělíska byl - oboustranné lopatky. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 75.

Tabulka 76: Hodnoty tahových zkoušek

Pevnost v tahu/ tažnost	Norma	Jednotka	A - ref.	B - 1	B - 2	B - 3	C - 1
Pevnost v tahu	ČSN ISO 37	Mpa	12.5	6.8	10.5	7.9	8.7
Tažnost	ČSN ISO 37	%	779.0	490.0	620.0	686.0	770.0

9.6.7 C-1 - Tepelné stárnutí

Měření tepelného stárnutí vycházelo ze vzorků z měření pevnosti v tahu, tažnosti a tvrdosti IRHD. Měření probíhalo dle norem ČSN ISO 37 a ČSN ISO 48. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 76.

Tabulka 77: Hodnoty tepelného stárnutí

Tepelné stárnutí	Norma	Jednotka	A - ref.	B - 1	B - 2	B - 3	C - 1
Pevnost v tahu	ČSN ISO 37	Mpa	12.5	6.8	10.5	7.9	8.7
Tažnost	ČSN ISO 37	%	779.0	490.0	620.0	686.0	770.0
Tvrdost IRHD	ČSN ISO 48	IRHD	40	38	37	39	38
Stárnutí 168 hodin/ 100°C							
Pevnost v tahu	ČSN ISO 37	Mpa	12.5	7.6	9.9	7.8	9.3
Změna pevnost v tahu	ČSN ISO 37	%	0.0	11.8	-5.6	-1.3	6.9
Tažnost	ČSN ISO 37	%	703.0	460.0	561.0	609.0	834.0
Změna tažnost	ČSN ISO 37	%	-9.8	-6.1	-9.6	-11.3	8.3
Tvrdost IRHD	ČSN ISO 48	IRHD	38.5	38.0	38.0	38.0	49.5
Změna tvrdost IRHD	ČSN ISO 37	IRHD	-1.5	0.0	1.0	-1.0	11.5

9.6.8 C-1 - Trvalá deformace

Zkouška trvalé deformace proběhla dle normy ČSN ISO 815. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 77.

Tabulka 78: Hodnoty trvalé deformace

Trvalá deformace	Norma	Jednotka	A - ref.	B - 1	B - 2	B - 3	C - 1
pod tlakem 24 hodin / 100°C	ČSN ISO 815	%	18.2	33.0	27.0	29.0	56.5

9.6.9 C-1 - Odolnost vůči kapalinám

Zkoušky odolnosti vůči kapalinám proběhly dle normy ČSN ISO 1817. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulkách 78 a 79.

Tabulka 79: Hodnoty botnění v n-pentanu

Botnění v n-pentanu 72 hodin / 23°C	Norma	Jednotka	A - ref.	B - 1	B - 2	B - 3	C - 1
Změna hmotnosti	ISO 1817	%	2.28	2.60	2.70	4.61	1.53
Změna hmotnosti po sušení 168 hodin/40°C	ISO 1817	%	-2.58	-2.80	-1.80	-2.38	-2.40

Tabulka 80: Hodnoty botnění v oleji ASTM II

Botnění v oleji ASTM II	Norma	Jednotka	A - ref.	B - 1	B - 2	B - 3	C - 1
Změna hmotnosti	ISO 1817	%	2.51	-0.70	0.20	2.42	1.58
Změna tvrdosti IRHD	ISO 48	IRHD	-1.90	-5.00	-2.00	-3.00	-14.50

9.6.10 C-1 - Ozonová stálost

Zkouška ozonové stálosti byla provedena ve firmě ITC Zlín. Vyhodnocení bylo provedeno po předání vzorku a zapsáno do tabulky 80.

Tabulka 81: Vyhodnocení ozonové stálosti

Ozonová stálost / koncentrace 50 ppm	Norma	Jednotka	A - ref.	B - 1	B - 2	B - 3	C - 1
24 hodin / 30°C / deformace 20%	ČSN ISO 1431-1	ozonová tlhina	NE	NE	NE	NE	NE

9.6.11 C-1 - Vyhodnocení zkoušek u vzorku C-1

Z výsledků měření tepelného stárnutí byl zjištěn nárůst tvrdosti nad povolenou hranici. Trvalá deformace je rovněž vysoko nad povolenou mezí 35%. V praxi receptura C1 měla dobré zpracovatelské vlastnosti, ale bylo zjištěno, že kaučuková směs – vzorek C1 má krátkou životnost (skladovatelnost) tzn. po určité době (cca. 3 týdny) je materiál pro tvarování nepoužitelný.

Tabulka 82: Souhrn naměřených hodnot vzorku C-1

TEPLOTA SKELNÉHO PŘECHODU (Tg)	Norma	Tolerance	Jednotka	A - ref.	B-1	B-2	B-3	C-1		
DSC - (Tg-20°C/min)	ISO 11357	-	°C	-44.3	-40.5	-41.0	-43.8	-42.7		
VULKANIZAČNÍ PODMÍNKY 180°C/12 min										
ts1	ISO 3417	-	min	1.86	0.74	1.46	1.04	1.28		
t90			min	9.42	7.67	6.14	4.42	4.38		
VULKANIZAČNÍ PODMÍNKY 197°C/10min										
ts1			min	1.03	0.66	0.98	0.76	0.86		
t90			min	6.04	6.37	5.10	3.43	2.19		
Viskozita Mooney										
Mooney ML	ČSN 62 1415	-	ML	42	43	34	33	47		
Tvrđost										
Shore A	ČSN ISO 868	37-43	Sh.A	38	36	38	37	39		
Tvrđost										
IRHD	ČSN ISO 48	37-43	IRHD	40	38	37	39	38		
Pevnost v tahu / tažnost										
Pevnost v tahu	ČSN ISO 37	>5	Mpa	12.5	6.8	10.5	7.9	8.7		
Tažnost	ČSN ISO 37	>500	%	779.0	490.0	620.0	686.0	770.0		
Tepelné stárnutí 168 hodin / 100°C										
Pevnost v tahu	ČSN ISO 37	>5	Mpa	12.5	7.6	9.9	7.8	9.3		
Změna pevnosti v tahu	ČSN ISO 37	-15	%	0.0	11.8	-5.6	-1.3	6.9		
Tažnost	ČSN ISO 37	>500	%	703.0	460.0	561.0	609.0	834.0		
Změna tažnosti	ČSN ISO 37	-25	%	-9.8	-6.1	-9.6	-11.3	8.3		
Tvrđost IRHD	ČSN ISO 48	37-43	IRHD	38.5	38.0	38.0	38.0	49.5		
Změna tvrdosti IRHD	ČSN ISO 37	±8	IRHD	-1.5	0.0	1.0	-1.0	11.5		
Trvalá deformace										
pod tlakem 24 hodin / 100°C	ČSN ISO 815	<35	%	18.2	33.0	27.0	29.0	56.5		
Botnání v n-pentanu 72 hodin / 23°C										
Změna hmotnosti	ISO 1817	±10	%	2.28	2.60	2.70	4.61	1.53		
Změna hmotnosti po sušení 168 hod./40°C	ISO 1817	>-5	%	-2.58	-2.80	-1.80	-2.38	-2.40		
Botnání v oleji ASTM II										
Změna hmotnosti	ISO 1817	±15	%	2.51	-0.70	0.20	2.42	1.58		
Změna tvrdosti IRHD	ISO 48	±10	IRHD	-1.90	-5.00	-2.00	-3.00	-14.50		
Ozonová stálost / koncentrace 50 pphm										
24 hodin / 30°C / deformace 20%	ČSN ISO 1431	-	ozonová trhлина	NE	NE	NE	NE	NE		

9.7 C-2 – vzorek na bázi Epichlomeru CG-105

Z důvodů krátké skladovatelnosti vzorku C-1 byla navržena zkouška receptury B3 s použitím kaučuku typu Epichlomer a označením jako receptura C-2. Složení směsi „C-2“ je stejné jako receptura „B-3“ s použitím kaučuku Epichlomer CG-105 s Hydrotalcitem jako akceptorem HCl a Dusantoxem jako stabilizátorem.

Tabulka 83: Receptura vzorku C-2

složky směsí	C - 2
ECO T kaučuk	Epichlomer CG - 105
Saze CB Thermax	x
ZnO	x
Stearic acid	x
Merginat	x
Rhenosin W95	x
Dusantox	x
Hydrotalcit	x
Ultralube	x
Sira-80	0.5
MBT-80	1.5
TBzTD-70	1.7
x	je obsaženo v receptuře

9.7.1 C-2 - Stanovení Tg pomocí DSC

Zkouška byla provedena dle normy ISO 11357 ve firmě ITC Zlín.

V níže uvedené tabulce 83 je přepis výsledku.

Tabulka 84: DSC

TEPLOTA SKELNÉHO PŘECHODU (Tg)	Norma	Jednotka	A - ref.	B - 1	B - 2	B - 3	C - 1	C - 2
DSC - (Tg-20°C/min)	ISO 11357	°C	-44.3	-40.5	-41.0	-43.8	-42.7	-43.0

9.7.2 C-2 - Vulkanizační charakteristika

Vulkanizační charakteristiky byly naměřeny dle normy ČSN ISO 3417 na přístroji Rheometr MONSANTO 100 S. Technické parametry Monsanto a hodnoty nastavené (teplota, čas) pro zkoušky jsou vedeny v tabulce 84. V tabulce 85 a 86 jsou zaznamenány naměřené hodnoty.

Tabulka 85: Parametry Rheometru Monsanto 100 S

MONSANTO 100 S	
Objem vzorku	4,5 cm ³
Teplota	180/197°C
Čas	12/10 minut
Oscilační amplituda	± 1° (3°, 0,5°)
Frekvence pohybující se formy	100 cyklů za minutu (1,66 Hz)

Tabulka 86: Vulkanizační charakteristiky 180°C /12 min

VULKANIZAČNÍ PODMÍNKY 180°C/12 min	Norma	Jednotka	A - ref.	B - 1	B - 2	B - 3	C - 1	C - 2
ML	ISO 3417	MU	5.12	6.87	4.37	4.97	6.11	4.97
MH		MU	20.36	15.27	16.17	18.56	22.88	13.47
ts1		min	1.86	0.74	1.46	1.04	1.28	1.31
ts50		min	4.99	2.01	2.14	1.66	2.24	1.77
t90		min	9.42	7.67	6.14	4.42	4.38	2.64

Tabulka 87: Vulkanizační charakteristiky 197°C /10 min

VULKANIZAČNÍ PODMÍNKY 197°C/10min	Norma	Jednotka	A - ref.	B - 1	B - 2	B - 3	C - 1	C - 2
ML	ISO 3417	MU	4.84	7.61	4.25	4.85	6.35	4.97
MH		MU	21.66	15.81	15.81	17.55	21.26	14.25
ts1		min	1.03	0.66	0.98	0.76	0.86	0.87
ts50		min	2.68	1.69	1.48	1.20	1.42	1.22
t90		min	6.04	6.37	5.10	3.43	2.19	1.60

9.7.3 C-2- Stanovení viskozity Mooney

Stanovení viskozity Mooney proběhlo dle normy ČSN 62 1415 na zařízení RADE-MV-C3 MOONEY VISCOMETER. V tabulce 87 jsou uvedeny parametry a nastavené hodnoty zařízení. V tabulce 88 jsou uvedeny naměřené hodnoty.

Tabulka 88: Nastavené parametry MOONEY VISCOMETRU

Viskozimetr Mooney RADE-MV-C3	
Teplota	100°C
Čas kousky	1 min. předhřev + 4 min. doba ot. rotoru
Rychlost otáčení smykového disku	0,33 s ⁻¹
Smykový disk	typ L, velký rotor (Æ 38,1 mm)

Tabulka 89: Naměřené hodnoty viskozity Mooney

Viskozita Mooney	Norma	Jednotka	A - ref.	B - 1	B - 2	B - 3	C - 1	C - 2
Mooney ML	ČSN 62 1415	ML	42	43	34	33	47	40

9.7.4 C-2 - Tvrdost Shore A

Tvrdost Shore A byla porovnána kapesním tvrdoměrem Mitutoyo – Akashi, dle normy ČSN EN ISO 868. Naměřená hodnoty jsou uvedeny v tabulce 89.

Tabulka 90: Tvrdost Shore A

Tvrdost	Norma	Jednotka	A - ref.	B - 1	B - 2	B - 3	C - 1	C - 2
Shore A	ČSN ISO 868	Sh.A	38	36	38	37	39	37

9.7.5 C-2 - Tvrdost IRHD

Tvrdost IRHD byla porovnána stolním tvrdoměrem Zwick/Roell, dle normy ČSN ISO 48. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 90.

Tabulka 91: Tvrdost IRHD

Tvrdost	Norma	Jednotka	A - ref.	B - 1	B - 2	B - 3	C - 1	C - 2
IRHD	ČSN ISO 48	IRHD	40	38	37	39	38	40

9.7.6 C-2 - Pevnost v tahu

Měření pevnosti v tahu a tažnosti pomocí trhacího stroje Zwick 143 bylo provedeno dle normy ČSN ISO 37. Tvar zkušebního tělíška byl - oboustranné lopatky. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 91.

Tabulka 92: Hodnoty tahových zkoušek

Pevnost v tahu / tažnost	Norma	Jednotka	A - ref.	B - 1	B - 2	B - 3	C - 1	C - 2
Pevnost v tahu	ČSN ISO 37	Mpa	12.5	6.8	10.5	7.9	8.7	14.4
Tažnost	ČSN ISO 37	%	779.0	490.0	620.0	686.0	770.0	973.0

9.7.7 C-2 - Tepelné stárnutí

Měření tepelného stárnutí vycházelo ze vzorků z měření pevnosti v tahu, tažnosti a tvrdosti IRHD. Měření probíhalo dle norem ČSN ISO 37 a ČSN ISO 48. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 92.

Tabulka 93: Hodnoty tepelného stárnutí

Tepelné stárnutí	Norma	Jednotka	A - ref.	B - 1	B - 2	B - 3	C - 1	C - 2
Pevnost v tahu	ČSN ISO 37	Mpa	12.5	6.8	10.5	7.9	8.7	14.4
Tažnost	ČSN ISO 37	%	779.0	490.0	620.0	686.0	770.0	973.0
Tvrdost IRHD	ČSN ISO 48	IRHD	40	38	37	39	38	40
Stárnutí 168 hodin / 100°C								
Pevnost v tahu	ČSN ISO 37	Mpa	12.5	7.6	9.9	7.8	9.3	13.2
Změna pevnost v tahu	ČSN ISO 37	%	0.0	11.8	-5.6	-1.3	6.9	-8.4
Tažnost	ČSN ISO 37	%	703.0	460.0	561.0	609.0	834.0	760.0
Změna tažnost	ČSN ISO 37	%	-9.8	-6.1	-9.6	-11.3	8.3	-21.9
Tvrdost IRHD	ČSN ISO 48	IRHD	38.5	38.0	38.0	38.0	49.5	45.0
Změna tvrdost IRHD	ČSN ISO 37	IRHD	-1.5	0.0	1.0	-1.0	11.5	5.0

9.7.8 C-2 - Trvalá deformace

Zkouška trvalé deformace proběhla dle normy ČSN ISO 815. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 93.

Tabulka 94: Hodnoty trvalé deformace

Trvalá deformace	Norma	Jednotka	A - ref.	B - 1	B - 2	B - 3	C - 1	C - 2
pod tlakem 24 hodin / 100°C	ČSN ISO 815	%	18.2	33.0	27.0	29.0	56.5	42.0

9.7.9 C-2 - Odolnost vůči kapalinám

Zkoušky odolnosti vůči kapalinám proběhly dle normy ČSN ISO 1817. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulkách 94 a 95.

Tabulka 95: Hodnoty botnění v n-pentanu

Botnění v n-pentanu 72 hodin / 23°C	Norma	Jednotka	A - ref.	B - 1	B - 2	B - 3	C - 1	C - 2
Změna hmotnosti	ISO 1817	%	2.28	2.60	2.70	4.61	1.53	3.13
Změna hmotnosti po sušení 168 hodin / 40°C	ISO 1817	%	-2.58	-2.80	-1.80	-2.38	-2.40	-2.30

Tabulka 96: Hodnoty botnění v oleji ASTM II

Botnění v oleji ASTM II	Norma	Jednotka	A - ref.	B - 1	B - 2	B - 3	C - 1	C - 2
Změna hmotnosti	ISO 1817	%	2.51	-0.70	0.20	2.42	1.58	-1.60
Změna tvrdosti IRHD	ISO 48	IRHD	-1.90	-5.00	-2.00	-3.00	-14.50	-3.00

9.7.10 C-2 - Ozonová stálost

Zkouška ozonové stálosti byla provedena ve firmě ITC Zlín. Vyhodnocení bylo provedeno po předání vzorku a zapsáno do tabulky 96.

Tabulka 97: Vyhodnocení ozonové stálosti

Ozonová stálost / koncentrace 50 ppm	Norma	Jednotka	A - ref.	B - 1	B - 2	B - 3	C - 1	C - 2
24 hodin / 30°C / deformace 20%	ČSN ISO 1431-1	ozonová tlhina	NE	NE	NE	NE	NE	NE

9.7.11 C-2 - Vyhodnocení zkoušek u vzorku C-2

Receptura C2 z praktického využití splňuje požadavky na zpracovatelské vlastnosti i na skladovatelnost materiálu. V pevnosti a tažnosti má největší hodnoty ze všech měřených vzorků. Pouze hodnoty z měření trvalé deformace překračují povolenou toleranci. Pro okamžité použití jako alternativu bezolovnaté směsi ji nelze doporučit, ale pro základ dalšího vývoje bezolovnatých směsí na bázi Epichlomeru ji lze doporučit.

Tabulka 98: Souhrn všech naměřených hodnot

TEPLOTA SKELNÉHO PŘECHODU (Tg)	Norma	Tolerance	Jednotka	A- ref.	B-1	B-2	B-3	C-1	C-2		
DSC - (Tg-20°C/min)	ISO 11357	-	°C	-44.3	-40.5	-41.0	-43.8	-42.7	-43.0		
VULKANIZAČNÍ PODMÍNKY 180°C/12 min											
ts1	ISO 3417	-	min	1.86	0.74	1.46	1.04	1.28	1.31		
t90			min	9.42	7.67	6.14	4.42	4.38	2.64		
VULKANIZAČNÍ PODMÍNKY 197°C/10min											
ts1			min	1.03	0.66	0.98	0.76	0.86	0.87		
t90			min	6.04	6.37	5.10	3.43	2.19	1.60		
Viskozita Mooney											
Mooney ML	ČSN 62 1415	-	ML	42	43	34	33	47	40		
Tvrdość											
Shore A	ČSN ISO 868	37-43	Sh.A	38	36	38	37	39	37		
Tvrdość											
IRHD	ČSN ISO 48	37-43	IRHD	40	38	37	39	38	40		
Pevnost v tahu / tažnost											
Pevnost v tahu	ČSN ISO 37	>5	Mpa	12.5	6.8	10.5	7.9	8.7	14.4		
Tažnost	ČSN ISO 37	>500	%	779.0	490.0	620.0	686.0	770.0	973.0		
Tepelné stárnutí 168 hodin / 100°C											
Pevnost v tahu	ČSN ISO 37	>5	Mpa	12.5	7.6	9.9	7.8	9.3	13.2		
Změna pevnosti v tahu	ČSN ISO 37	-15	%	0.0	11.8	-5.6	-1.3	6.9	-8.4		
Tažnost	ČSN ISO 37	>500	%	703.0	460.0	561.0	609.0	834.0	760.0		
Změna tažnosti	ČSN ISO 37	-25	%	-9.8	-6.1	-9.6	-11.3	8.3	-21.9		
Tvrdość IRHD	ČSN ISO 48	37-43	IRHD	38.5	38.0	38.0	38.0	49.5	45.0		
Změna tvrdosti IRHD	ČSN ISO 37	±8	IRHD	-1.5	0.0	1.0	-1.0	11.5	5.0		
Trvalá deformace											
pod tlakem 24 hodin / 100°C	ČSN ISO 815	<35	%	18.2	33.0	27.0	29.0	56.5	42.0		
Botnění v n-pentanu 72 hodin / 23°C											
Změna hmotnosti	ISO 1817	±10	%	2.28	2.60	2.70	4.61	1.53	3.13		
Změna hmotnosti po sušení 168 hod/40°C	ISO 1817	>5	%	-2.58	-2.80	-1.80	-2.38	-2.40	-2.30		
Botnění v oleji ASTM II											
Změna hmotnosti	ISO 1817	±15	%	2.51	-0.70	0.20	2.42	1.58	-1.60		
Změna tvrdosti IRHD	ISO 48	±10	IRHD	-1.90	-5.00	-2.00	-3.00	-14.50	-3.00		
Ozonová stálost / koncentrace 50 pp hm											
24 hodin / 30°C / deformace 20%	ČSN ISO 1431	-	ozonová trhlina	NE	NE	NE	NE	NE	NE		

ZÁVĚR

Ve všech průmyslových odvětvích se v posledních letech klade stále větší důraz na zlepšení pracovních a zdravotních podmínek. Stejně je tomu v gumárenském průmyslu a to nejen při přípravě kaučukových směsí, ale i v návazné gumárenské výrobě. Především v gumárenském průmyslu je zdravotní hledisko stále významnější.

Zvyšování produktivity práce je možné jen zkracováním míchacích a vulkanizačních cyklů. To je možné především zvyšováním vulkanizačních teplot, při přípravě směsí pak používáním nových surovin. Tato skutečnost má však negativní vliv na zhoršení pracovních a zdravotních podmínek.

Tato diplomová práce má být dílčím příspěvkem ke zlepšení zdraví pracovníků v gumárenském průmyslu.

Jedná se o náhradu oxidů olova, konkrétně Pb_3O_4 ve vulkanizačních systémech kaučukových směsí odolných především benzinu a plynu bezolovnatými vulkanizačními činidly. Používání oxidů olova nebude pravděpodobně podle nařízení REACH v nejbližší době možné.

V diplomové práci bylo navrženo několik typů bezolovnatých vulkanizačních systémů pro ECO kaučukové směsi s použitím kaučuků s obchodními názvy Hydrin a Epichlomer. Pb_3O_4 v dosud používané referenční směsi je nahrazen novým vulkanizačním systémem, který neobsahuje olovo.

Všechny navržené vzorky kaučukových směsí byly hodnoceny standardně používanými zkušebními metodami. Bylo použito hodnocení kaučukových směsí metodami DSC, vulkanizačních charakteristik na Rheometru Monsanto a viskozity Mooney.

Na vylisovaných pryžových vzorcích byly hodnoceny fyzikální vlastnosti jako pevnost, tažnost a tvrdost. Jako další vlastnosti byla měřena odolnost vůči n-pentanu a oleji

ASTM II, ozonová stálost a trvalá deformace v tlaku.

Jako optimální náhrada vulkanizačních činidel s obsahem Pb_3O_4 se jeví vzorek B-3 (použitý kaučuk Hydrin T 3000LL). Tento vzorek vykazuje srovnatelnou úroveň všech hodnocených veličin a velmi dobré zpracování na dvouválci.

Vzhledem k tomu, že výsledným produktem ve firmě Z je sendvičový materiál - pogumovaný textil o tloušťce 0,4 mm, je možno jako dobrou náhradu referenčního vzorku, ale i

materiálu B-3 považovat kaučukovou směs s označením C-2 (použitý kaučuk Epichlomer CG-105).

Horší hodnota trvalé deformace v tlaku by neměla u tohoto typu výrobku, tenkostěnné fólie s textilní kostrou, hrát zásadní roli.

Uvedené dvě směsi B-3 a C-2 považujeme za rovnocennou náhradu dosud používané referenční kaučukové směsi s obsahem Pb_3O_4 .

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] MALÁČ, Jiří. *Gumárenská technologie*. 1. vyd. Zlín : Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2005. 156 s.
- [2] SCHÄTZ, Miroslav. *Kaučuk*. Praha : Státní nakladatelství technické literatury, 1965. 178 s.
- [3] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery : výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. 2. vyd. Praha : VŠCHT, 2006. 278 s. ISBN 80-7080-241-3.
- [4] FRANTA, Ivan, et al. *Gumárenská technologie I : Gumárenské suroviny*. Praha : SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1979. 607 s.
- [5] MARCÍN, Jiří. *Vulkanizace*. Praha : SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1972. 159 s.
- [6] POLEPILOVÁ, Renata. Přehled chemie vulkanizace. *Gumárenské listy*. 2002, roč. 6, č. 4, s. 4-6.
- [7] SVOBODA, Jiří. *Přehled gumárenských surovin : antidegradanty pro kaučuk a pryž*. Gottwaldov : VÚGPT, 1975. 261 s.
- [8] MALÁČ, Jiří. Ztužení elastomerů plnivý. *Plasty a kaučuk*. 2008, roč. XLV, č. 1-2, s. 4-5.
- [9] *Goliath.ecnext* [online]. 2000 [cit. 2009-05-20]. Dostupný z WWW: <<http://goliath.ecnext.com>>.
- [10] HAVEL, Milan, GAŽÁKOVÁ, Lucie. *Arnika : olovo* [online]. 2004 [cit. 2005-05-26]. Dostupný z WWW: <<http://www.arnika.org>>.
- [11] *ldebaran.feld.cvut* [online]. 2008 [cit. 2011-05-08]. Ekologie. Dostupné z WWW: <http://aldebaran.feld.cvut.cz/vyuka/ekologie_a_ekotechnika/doporucena_literatura/Zprava_o_ZP_2007.pdf>
- [12] *Arnika* [online]. 2011 [cit. 2011-05-08]. REACH. Dostupné z WWW: <<http://arnika.org/reach>>.
- [13] Epichlorhydrin. In *Wikipedia : the free encyclopedia* [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, 20.8.2008, last modified on 20.3.2011 [cit. 2011-05-08]. Dostupné z WWW: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Epichlorhydrin>>.

- [14] *Rheinchemie* [online]. 1998 , 20.5.2009 [cit. 2009-05-23]. Dostupný z WWW: <<http://www.rheinchemie.com/>>.
- [15] ŠPAČEK, Josef . *Technologie gumárenská a plastikářská II*. Brno : VUT, 1987. 156 s
- [16] *www.reach.cz* [online]. 10.10.2005 [cit. 2011-08-09]. Www.reach.cz. Dostupné z WWW: <<http://www.reach.cz/reach-eca.htm>>.
- [17] *Http://www.mzp.cz* [online]. 2011 [cit. 2011-08-11]. Rotterdam-ska_umluva_nebezpecne_latky. Dostupné z WWW: <http://www.mzp.cz/cz/rotterdamska_umluva_nebezpecne_latky>.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

- NR - Přírodní kaučuk
- BR - Butadienový kaučuk
- SBR - Butadienstyrenový kaučuk
- IR - Izoprenový kaučuk
- EPM - Ethylenpropylenový kaučuk
- IIR - Butylkaučuk
- CIIR - Chlorbutyl kaučuk
- CR - Chloroprenový kaučuk
- NBR - Butadienakrylonitrilový kaučuk
- ACM - Akrylátový kaučuk
- OT - Polysulfidový kaučuk
- MQ - Silikonový kaučuk
- FPM - Fluorouhlíkový kaučuk
- REACH - Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals
- CO - Epichlorhydrin
- ECO - Epichlorhydrin s ethylen oxidem
- dsk (phr) – díly na 100 dílů kaučuku (angl. parts per hundred ruber)
- Pb₃O₄ – tetraoxid diolovnatu-olovičitý (minium,suřík)

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Polyisopren	15
Obr. 2: SBR.....	15
Obr. 3: BR.....	16
Obr. 4: IR	16
Obr. 5: NBR.....	17
Obr. 6: EPM a EPDM	17
Obr. 7: CR.....	18
Obr. 8: IIR.....	19
Obr. 9: Výroba epichlorhydrinu	19
Obr. 10: homopolymer CO	20
Obr. 11: kopolymer GCO	21
Obr. 12: kopolymer ECO	21
Obr. 13: terpolymer GECO	21
Obr. 14: MQ Polydimethylsiloxan.....	23
Obr. 15: Chlorotrifluoroethylene	24
Obr. 16: Příprava PUR.....	25
Obr. 17: Vulkanizace ECO Zisnetem F-PT	26
Obr. 18: Epichlorhydrinový kaučuk vulkanizovaný sírou	27
Obr. 19: Ultraurychlovač ZBEC	34
Obr. 20: Rychlý urychlovač MBT.....	34
Obr. 21: Rychlý urychlovač MBTS	34
Obr. 22: Velmi rychlý urychlovač TBzTD	34
Obr. 23: Ryzí forma olova	39
Obr. 24: Vliv olova na znečištění formy.....	41
Obr. 25: Schéma závislosti tepelného toku na teplotě	44
Obr. 26: MONSANTO 100 S	45
Obr. 27: Vulkanizační křivka.....	46
Obr. 28: RADE-MV-C3 MOONEY VISCOMETER	47
Obr. 29: Zařízení ke stanovení Shore A.....	48
Obr. 30: Zařízení k měření IRHD	49
Obr. 31: Trhací stroj Zwick 1435	50

Obr. 32: Zařízení ke zkoušce trvalé deformace	51
Obr. 33: Schéma zkoušky trvalé deformace v tlaku	52

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Složky kaučukové směsi	29
Tabulka 2: Rozdělení sírné vulkanizace	33
Tabulka 3: Složení směsí	57
Tabulka 4: Receptura vzorku A	57
Tabulka 5: DSC	58
Tabulka 6: Parametry Rheometru Monsanto 100 S	58
Tabulka 7: Vulkanizační charakteristiky 180°C /12 min a 197°C/10min.	58
Tabulka 8: Nastavené parametry MOONEY VISCOMETRU	59
Tabulka 9: Naměřená hodnota viskozity Mooney	59
Tabulka 10: Tvrdost Shore A.....	59
Tabulka 11: Tvrdost IRHD	59
Tabulka 12: Hodnoty tahové zkoušky	59
Tabulka 13: Hodnoty tepelného stárnutí.....	60
Tabulka 14: Hodnoty trvalé deformace	60
Tabulka 15: Hodnoty botnání v n-pentanu	60
Tabulka 16: Hodnoty botnání v oleji ASTM II.....	60
Tabulka 17: Vyhodnocení ozonové stálosti.....	61
Tabulka 18: Souhrn naměřených hodnot referenčního vzorku A.....	61
Tabulka 19: Receptura vzorku B-1	62
Tabulka 20: DSC	62
Tabulka 21: Parametry Rheometru Monsanto 100 S	63
Tabulka 22: Vulkanizační charakteristiky 180°C /12 min.....	63
Tabulka 23: Vulkanizační charakteristiky 197°C /10 min.....	63
Tabulka 24: Nastavené parametry MOONEY VISCOMETRU	63
Tabulka 25: Naměřené hodnoty viskozity Mooney	63
Tabulka 26: Tvrdost Shore A.....	64
Tabulka 27: Tvrdost IRHD	64
Tabulka 28: Hodnoty tahových zkoušek.....	64
Tabulka 29: Hodnoty tepelného stárnutí.....	64
Tabulka 30: Hodnoty trvalé deformace	65
Tabulka 31: Hodnoty botnání v n-pentanu	65

Tabulka 32: Hodnoty botnání v oleji ASTM II.....	65
Tabulka 33: Vyhodnocení ozonové stálosti.....	65
Tabulka 34: Souhrn naměřených hodnot vzorku B-1	66
Tabulka 35: Receptura vzorku B-2	67
Tabulka 36: DSC	67
Tabulka 37: Parametry Rheometru Monsanto 100 S	68
Tabulka 38: Vulkanizační charakteristiky 180°C /12 min.....	68
Tabulka 39: Vulkanizační charakteristiky 197°C /10 min.....	68
Tabulka 40: Nastavené parametry MOONEY VISCOMETRU	68
Tabulka 41: Naměřené hodnoty viskozity Mooney	68
Tabulka 42: Tvrdost Shore A.....	69
Tabulka 43: Tvrdost IRHD	69
Tabulka 44: Hodnoty tahových zkoušek.....	69
Tabulka 45: Hodnoty tepelného stárnutí.....	69
Tabulka 46: Hodnoty trvalé deformace	70
Tabulka 47: Hodnoty botnání v n-pentanu	70
Tabulka 48: Hodnoty botnání v oleji ASTM II.....	70
Tabulka 49: Vyhodnocení ozonové stálosti.....	70
Tabulka 50: Souhrn naměřených hodnot vzorku B-2	71
Tabulka 51: Receptura vzorku B-3	72
Tabulka 52: DSC	72
Tabulka 53: Parametry Rheometru Monsanto 100 S	73
Tabulka 54: Vulkanizační charakteristiky 180°C /12 min.....	73
Tabulka 55: Vulkanizační charakteristiky 197°C /10 min.....	73
Tabulka 56: Nastavené parametry MOONEY VISCOMETRU	73
Tabulka 57: Naměřené hodnoty viskozity Mooney	73
Tabulka 58: Tvrdost Shore A.....	74
Tabulka 59: Tvrdost IRHD	74
Tabulka 60: Hodnoty tahových zkoušek.....	74
Tabulka 61: Hodnoty tepelného stárnutí.....	74
Tabulka 62: Hodnoty trvalé deformace	75
Tabulka 63: Hodnoty botnání v n-pentanu	75
Tabulka 64: Hodnoty botnání v oleji ASTM II.....	75

Tabulka 65: Vyhodnocení ozonové stálosti	75
Tabulka 66: Souhrn naměřených hodnot vzorku B-3	76
Tabulka 67: Receptura vzorku C-1	77
Tabulka 68: DSC	77
Tabulka 69: Parametry Rheometru Monsanto 100 S	78
Tabulka 70: Vulkanizační charakteristiky 180°C /12 min.....	78
Tabulka 71: Vulkanizační charakteristiky 197°C /10 min.....	78
Tabulka 72: Nastavené parametry MOONEY VISCOMETRU	78
Tabulka 73: Naměřené hodnoty viskozity Mooney	78
Tabulka 74: Tvrdost Shore A.....	79
Tabulka 75: Tvrdost IRHD	79
Tabulka 76: Hodnoty tahových zkoušek.....	79
Tabulka 77: Hodnoty tepelného stárnutí.....	79
Tabulka 78: Hodnoty trvalé deformace	80
Tabulka 79: Hodnoty botnání v n-pentanu	80
Tabulka 80: Hodnoty botnání v oleji ASTM II.....	80
Tabulka 81: Vyhodnocení ozonové stálosti	80
Tabulka 82: Souhrn naměřených hodnot vzorku C-1	81
Tabulka 83: Receptura vzorku C-2	82
Tabulka 84: DSC	82
Tabulka 85: Parametry Rheometru Monsanto 100 S	83
Tabulka 86: Vulkanizační charakteristiky 180°C /12 min.....	83
Tabulka 87: Vulkanizační charakteristiky 197°C /10 min.....	83
Tabulka 88: Nastavené parametry MOONEY VISCOMETRU	83
Tabulka 89: Naměřené hodnoty viskozity Mooney	83
Tabulka 90: Tvrdost Shore A.....	84
Tabulka 91: Tvrdost IRHD	84
Tabulka 92: Hodnoty tahových zkoušek.....	84
Tabulka 93: Hodnoty tepelného stárnutí.....	84
Tabulka 94: Hodnoty trvalé deformace	85
Tabulka 95: Hodnoty botnání v n-pentanu	85
Tabulka 96: Hodnoty botnání v oleji ASTM II.....	85
Tabulka 97: Vyhodnocení ozonové stálosti	85

Tabulka 98: Souhrn všech naměřených hodnot 86

SEZNAM GRAFŮ

Graf 1: DSC u epichlorhydrinových kaučuků (ZEON Chemicals).....	22
Graf 2: Teplotní rozsah CO/ECO	22
Graf 3: Srovnání plynopropustnosti u elastomerů	23