

Aktivátory vulkanizace-vliv na vlastnosti kaučukových směsí

Marek Pöschl

Bakalářská práce
2013



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2012/2013

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Marek PÖSCHL**
Osobní číslo: **T10629**
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Polymerní materiály a technologie**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Aktivátory vulkanizace-vliv na vlastnosti
kaučukových směsí**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární rešerši týkající se:
 - Vysvětlení chemické podstaty vulkanizace
 - Rozdělení aktivátorů, jejich charakteristika
 - Vliv aktivátorů na vlastnosti kaučukových směsí
2. Experimentálně vyhodnoťte vliv vybraných aktivátorů na vlastnosti
3. Zpracujte a diskutujte výsledky.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. Gumárenské chemikálie: Ivo Orlík
2. Gumárenské suroviny a jejich zpracování: Ducháček Vratislav, Hrdlička Zdeněk
3. Elektronická databáze UK
4. Internet

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Petr Zádrapa, Ph.D.**
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce: **11. února 2013**

Termín odevzdání bakalářské práce: **31. května 2013**

Ve Zlíně dne 11. února 2013


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




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

Příjmení a jméno: PÖSCHL MAREK

Obor: CHTM - IP

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 2 a 3 mohu 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 22. 5. 2013


.....

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

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

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

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

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu 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 jim 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 přihledne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá aktivátory vulkanizace a jejich vlivu na kaučukové směsi. V teoretické části je nejdříve obecný úvod o struktuře sítě v elastomerech. V následujících kapitolách je popsána vulkanizace včetně vulkanizačních činidel a jejího kinetického popisu. Následující části jsou zaměřené na aktivátory a urychlovače vulkanizace, kde najdeme základní rozdělení urychlovačů, chemické mechanismy urychlení a popisy vybraných urychlovačů s ohledem na vlastnosti vulkanizátu. Experimentální část hodnotí vulkanizační charakteristiky vybraných urychlovačů.

Klíčová slova: Vulkanizace, vulkanizační činidlo, urychlovače, aktivátor, elastomer, příčné vazby

ABSTRACT

This Bachelor thesis deals with rubber vulcanizing accelerators and their effect on rubber compound. The first chapter concludes general knowledge about network structure in elastomers. Following chapters describes vulcanization process in more details, together with rubber accelerators and their kinetics and mechanism. The vulcanizing characteristics of several accelerators are evaluated in experimental part.

Keywords: Vulcanization, cure agent, accelerators, activating agent, rubber, cross-link

Poděkování

Úvodem své práce chci především moc poděkovat mému vedoucímu bakalářské práce panu Ing. Petru Zádrapovi, Ph.D., za odborné vedení a rady při zpracovávání této práce.

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

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 ELASTOMERY	12
1.1 SÍŤOVÁNÍ ELASTOMERU	12
1.2 VLIV SÍŤOVACÍHO ČINIDLA NA STRUKTURU SÍŤE	13
1.2.1 Vliv struktury sítě na vlastnosti vulkanizátu	13
1.2.2 Průběh vzniku strukturní sítě	14
1.2.3 Síťovací účinnost vulkanizace	15
1.3 PRŮBĚH VULKANIZACE	17
KINETIKA VULKANIZACE	19
1.4 VÝPOČTY PARAMETRŮ VULKANIZACE.....	19
1.4.1 Výpočet modulu v čase	19
1.4.2 Závislost koncentrace na rychlosti vulkanizace	20
1.4.3 Závislost rychlosti vulkanizace na teplotě	21
VULKANIZAČNÍ SYSTÉM KAUČUKOVÝCH SMĚSÍ	22
1.5 VULKANIZAČNÍ ČINIDLA	22
1.5.1 Síra	22
1.5.2 Selen, Tellur	23
1.5.3 Oxidy kovů.....	23
1.5.4 Organické peroxidy	24
1.5.5 Ostatní vulkanizační činidla	25
2 AKTIVÁTORY VULKANIZACE	27
2.1 AKTIVÁTORY VULKANIZACE SÍROU	27
2.1.1 Vyšší mastné kyseliny jako aktivátory vulkanizace sírou.....	28
Vliv aktivátorů vulkanizace sírou na vlastnosti vulkanizátu.....	28
2.2 AKTIVÁTORY PEROXIDICKÉ VULKANIZACE	29
Látky působící jako aktivátory peroxidické vulkanizace	29
Porovnání organických aktivátorů se sírou	30
2.3 AKTIVÁTORY (SENZIBILÁTORY) RADIAČNÍ VULKANIZACE	31
2.3.1 Látky působící jako senzibilátory	31
3 URYCHLOVAČE VULKANIZACE	32
3.1 ROZDĚLENÍ URYCHLOVAČŮ	33
3.2 ÚČINNOST URYCHLOVAČŮ	33
3.3 CHARAKTERISTIKA VYBRANÝCH SKUPIN URYCHLOVAČŮ A JEJICH VLIV NA VLASTNOSTI VULKANIZÁTU.....	34
3.3.1 Thiazolové urychlovače	34
Mechanismus urychlovače MBT	34
Mechanismus sulfenamidového urychlovače	35
Vliv změny struktury urychlovačů na vlastnosti vulkanizátu.....	36
3.3.2 Dithiokarbamátové urychlovače	38
3.3.3 Xanthogenátové urychlovače	40
3.3.4 Thiuramsulfidové urychlovače.....	40
Vliv thiuramsulfitových urychlovačů na vulkanizát.....	41

3.3.5	Urychlovače derivátů močoviny a thiomčoviny	41
3.3.6	Urychlovače na bázi fosforu	42
3.3.6.1	Vliv fosforových urychlovačů na směsi a vulkanizát.....	43
	Nové typy fosforových urychlovačů.....	43
3.3.7	Urychlovače radiační vulkanizace	44
3.3.8	Dávkování urychlovačů	45
II	PRAKTICKÁ ČÁST	46
4	POUŽITÉ MATERIÁLY, PŘÍPRAVA SMĚSÍ.....	47
4.1	PŘÍPRAVA VZORKŮ.....	48
5	STANOVENÍ VULKANIZAČNÍCH CHARAKTERISTIK	50
5.1	POPIS MĚŘENÍ.....	51
5.2	VYHODNOCENÍ VULKANIZAČNÍCH CHARAKTERISTIK	51
5.2.1	Skupina pomalých urychlovačů	52
5.2.2	Skupina rychlých urychlovačů	55
5.2.3	Synergismus urychlovačů	57
	ZÁVĚR	62
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	64
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	67
	SEZNAM OBRÁZKŮ	68
	SEZNAM TABULEK.....	69
	SEZNAM PŘÍLOH.....	70
6	SEZNAM GRAFU.....	71
7	PŘÍLOHA P I: VULKANIZAČNÍ CHARAKTERISTIKY JEDNOTLIVÝCH URYCHLOVAČŮ.....	72
8	PŘÍLOHA P2.VULKANIZAČNÍ KŘIVKY SYNERGICKÝCH (SMĚSNÝCH) URYCHLOVAČŮ.....	85

ÚVOD

Pryžové výrobky jsou vyrobeny ze suroviny nazývaného elastomery neboli kaučuky. Jedná se o polymery, které mají odlišnou strukturu od klasických polymerů, jako jsou polyetylén, polypropylén a další. Na rozdíl od těchto materiálů se totiž vyznačují vysokou elasticitou. Naopak však mají horší některé jiné vlastnosti (např. modul, tvrdost, rozpouští se v rozpouštědlech, atd.). Vlastnosti elastomeru lze zlepšit řídkým nasítováním, které zabrání plastické deformaci při zatížení. Výsledné vlastnosti se tedy budou lišit od vlastností původního elastomeru.

Samostatné elastomery nevynikají výbornými vlastnostmi, ale je nutno je upravovat tak, abychom dosáhli požadovaného výsledku, jak u výrobků tak i při zpracování. Toho lze docílit přidáním různých přísad, jako jsou plniva, změkčovadla, barviva, stabilizátory a vulkanizační činidla. Zamícháním těchto přísad do polymeru vzniká kaučuková směs, která má špatné mechanické vlastnosti, proto se stále nedá použít na konečný produkt. Ale může být tvarována do tvaru budoucího výrobku. Jeho tvar se následně zafixuje díky přidaným vulkanizačním činidlům, které způsobí sesíťování jednotlivých řetězců elastomeru. Tomuto síťování se říká vulkanizace.

Při vulkanizační reakci dochází ke změně nejen struktury, ale i ke změně všech vlastností elastomeru (pevnost, tažnost, oděr, rozpustnost - dochází pouze k bobtnání). Protože samotný proces vulkanizace je velmi pomalý přidáváme do systému – kaučukové směsi látku tzv. urychlovače a vulkanizační činidla, které vulkanizaci urychlí. Vhodnými kombinacemi lze nastavit dobu vulkanizace tak, aby proběhla podle požadavků pro danou operaci. Kombinace různých druhů ovlivňuje kromě doby vulkanizace a průběhu vulkanizace také výsledné vlastnosti vulkanizátu.

Před samotnou vulkanizací následuje řada operací (válcování, vytlačování). Z tohoto důvodu je ještě tedy nutno nastavit vulkanizaci tak, aby nedošlo k předčasné vulkanizaci již při těchto operacích. Do kaučukových směsí je nutno přidávat látky, které průběh vulkanizace upraví. Těmito látkami jsou retardéry a inhibitory, které mají opačný účinek než urychlovače tzv. zpomalovače.

Jelikož výběr různých typů aktivátorů a urychlovačů vulkanizace je široký, bude tato práce zaměřena na shrnutí poznatků o těchto činidlech, jejich rozdělení a charakterizaci.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 ELASTOMERY

Elastomery jsou polymery přírodního nebo syntetického původu, vyznačující se vysokou elasticitou, která je dána strukturou elastomeru. Mají velmi dlouhé řetězce, které se snadno zaplétají a zabraňují tak viskóznímu toku. [1]

Schopnost materiálu navrátit se do původního stavu po ukončení působení deformační síly, se nazývá *elasticita*. Elasticitu vykazují především kaučuky, které jsou schopné protažení až o 100 % a následně se pak vrátí do původního stavu, přičemž se část energie přemění na teplo. Příčinou elasticity je, že řetězce elastomeru tvoří spleteniny, které fungují jako dočasné uzly sítě tj. entropické pružiny. [1, 2]

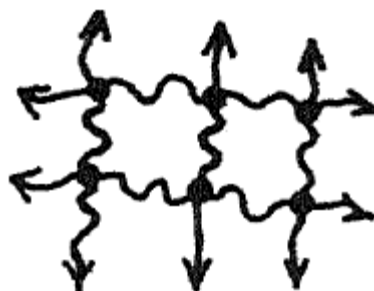
Naopak schopnost materiálu podržet si tvar dodaný vnější deformační silou se jmenuje *plasticita*. U kaučuků upravujeme plasticitu plastikací (lámání kaučuku) na různých silových zařízeních, za použití plastikacích činidel, kdy se daný elastomer pak stává plastickým, což umožňuje snadnost dalšího zpracování včetně vmíchání různých druhů přísad. [3]

1.1 Sít'ování elastomeru

Elastomery se vyznačují vysokou ohebností a odolností proti oděru. Požadované vlastnosti elastomeru lze ještě více upravit přidáním vhodných přísad, kdy požadované (konečné) vlastnosti, obdrží po *vulkanizaci*. Po vulkanizaci se pak opět stává elastický. Sít'ováním - vulkanizací se potom zabrání plastické deformaci při různém zatížení a umožňuje tedy přechod od částečně plastické deformaci k viskoelastické. [4, 5]

Polymery s kaučukovitou strukturou musí mít možnost řídkého nasít'ování. Vulkanizaci chápeme jako fyzikálně chemický děj, kdy účinkem vulkanizačních činidel dochází k strukturálním změnám elastomeru, což se pak projeví ve vlastnostech. [4, 6]

Obecně při sít'ování polymerů vznikají různé struktury sítě, pro elastomery je charakteristická síť zobrazena na Obr. 1. [2]

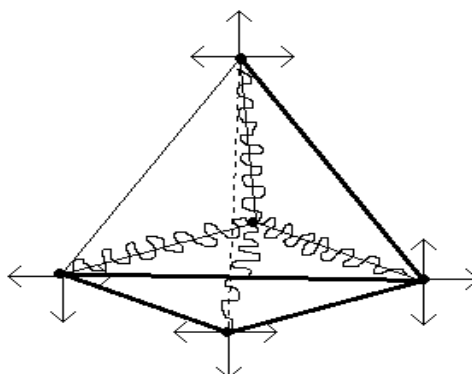


Obr. 1. Znázornění struktury sítě pryžového vulkanizátu [2]

1.2 Vliv síťovacího činidla na strukturu sítě

Lineární polymer, který obsahuje v řetězci reaktivní místa, je schopen v těchto místech reagovat se síťovacím činidlem za vzniku příčných vazeb chemického charakteru. Příčná vazba spojuje dvě strukturální jednotky. Jestliže má molekula nebo atom síťovacího činidla více takových reaktivních oblastí, vznikne polyfunkční příčná vazba. V jednom místě je pak spojeno n strukturálních jednotek různých řetězců. Molekuly síťovacího činidla se někdy mohou stávat součástí příčné vazby, např. (při vulkanizaci kaučuku sírou). [7]

V některých případech dochází ke spojení vlivem přinucení síťovacího činidla vzájemně spojit příslušná reaktivní místa řetězců beztoho, aniž by se stalo síťovací činidlo součástí příčné vazby (např. při síťování organickými peroxidy). Za příčnou vazbu je tedy považováno libovolné spojení dvou a více řetězců makromolekul v jednom místě, bez ohledu na chemický charakter vzniklého uzlu sítě. [7]



Obr. 2. Znárodnění struktury vulkanizátu podle Floryho [7]

1.2.1 Vliv struktury sítě na vlastnosti vulkanizátu

Při vulkanizaci se lineární struktura řetězce mění v prostorovou síť. Výsledný produkt - vulkanizát získá nové vlastnosti a kaučuk přechází ze stavu plastického do stavu elastického. Vulkanizát se vyznačuje vysokou vratnou deformací při nízké hodnotě modulu pružnosti. Vytvořením prostorové sítě dojde k omezení pohyblivosti makromolekul kaučuku, to se pak projevuje:

- Nerozpustností zesíťovaného polymeru, vulkanizát jen bobtná v rozpouštědlech
- Vulkanizací roste pevnost na určitou hodnotu, po dosažení určitého stupně vulkanizace pevnost klesá, vzrůstá tvrdost a klesá tažnost vulkanizátu
- S rostoucím stupněm vulkanizace se zlepšuje odolnost vůči trvalé deformaci

- Dochází ke změnám i fyzikálních vlastností vulkanizátu, např. odolnost proti dynamickému namáhání. Vulkanizát je málo citlivý na změny teplot, zachovává si tak svoji ohebnost a tuhost v rozsáhlém teplotním intervalu a stává se odolným proti tepelné degradaci, UV záření, kyslíku a stárnutí

Tyto vlastnosti, tedy vlastnosti pryže jsou určovány hustotou zesíťování, typem vulkanizačního činidla a taky na vedlejších produktech vznikajících při vulkanizaci. [8]

1.2.2 Průběh vzniku strukturní sítě

Vznik sítě lze rozdělit do pěti fází. V první fázi dochází k růstu rozměrů molekul, ve druhé fázi po dospění reakce do určitého stupně konverze nastane *bod gelace*, kde roste M_w a systém jeví známky *gelu*, ve třetí fázi se systém skládá z *gelu* (trojrozměrné struktury), který je nerozpustný a *solu*. Ve čtvrté fázi klesá koncentrace *solu*, polydisperzita i molární hmotnost. V poslední fázi pak vzniká elasticky řetězec sítě, který při deformaci pak přenáší napětí. [2, 7]

Příčné vazby obsahují část vulkanizačního činidla. Další jeho část je vázána mononukleárně pouze na jeden řetězec a tvoří se modifikace uhlovodíku kaučuku. Určitá část vulkanizačního systému se vytváří v průběhu vulkanizace. Vznikají sloučeniny, které se na řetězec kaučuku nenavazují, avšak ovlivňují vlastnosti pryže (vulkanizátu) např. odolnost proti vlivu teploty, kyslíku a ozónu. [7]

Pro zachování kaučukovitého chování pryže, musí mít řetězce dostatečnou délku. Molekulová hmotnost by měla být cca. 2000 až 10000 to odpovídá asi 150 - 170 atomům uhlíku v řetězci vytvořené sítě. [8]

Důležitou charakteristikou vznikající sítě je hustota vulkanizátu. Na vlastnostech vulkanizátu má vliv druh příčných vazeb a vzájemné rozmístění, jak vidíme v Tab. 1. Jsou zde rozděleny síly vazeb mezi jednotlivými atomy v závislosti na jejich pevnosti. Nejvyšší pevnost se dosahuje u vazby R-Si-O- a nejmenší pevnost u příčné vazby C-S...S-C. [8]

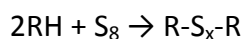
Tab. 1. Pevnost příčných vazeb [8]

Druh vazby	Vzorec	Pevnost [KJ/mol]
Uhlík-uhlík	C-C	352
Uhlík-kyslík-uhlík	C-O-C	320
Uhlík-dusík-uhlík	C-N-C	300
Uhlík-síra-uhlík	C-S-C	285
Uhlík-síra-síra-uhlík	C-S-S-C	268
Uhlík-síra n- uhlík	C-S...S-C	262
Křemík-kyslík	R-Si-O-	373

1.2.3 Síťovací účinnost vulkanizace

Síťovací účinností rozumíme počet chemických příčných vazeb připadající na molekulu vulkanizačního činidla, které reagovalo makromolekulami elastomeru. [9]

Vulkanizační účinnost závisí na použití vulkanizačního činidla. Většinou je vysoká u organických peroxidů, thiuramdisulfidů (donorů síry). Někdy vzniká reakcí jedné molekuly vulkanizačního činidla pouze jedna příčná vazba, někdy při zreagování jedné molekuly dojde ke vzniku mnoha příčných vazeb. Příkladem může být reakce:



Zde dochází k navázání síry na jeden začátek řetězce kaučuku, aniž by došlo k vytvoření příčné vazby. Síťovací účinnost závisí tedy na druhu vulkanizačního činidla, na druhu polymeru a jeho čistotě a přítomnosti dalších jiných složek směsi. [8, 9]

Běžné vulkanizační systémy obsahují jen síru v kombinaci s urychlovačem, kterým bývají více funkční alkoholy, disulfid, sulfonamid nebo donory síry. [8, 9]

Podle poměru koncentrace urychlovače a síry se dělí vulkanizační směsi na:

- běžné vulkanizační směsi
- vulkanizační směsi se zvýšenou účinností
- vysoce účinné vulkanizační směsi

Tab. 2. ukazuje typy vulkanizačních směsí. Zvýšíme-li ve směsi koncentraci urychlovače a současně snížíme množství síry, ve výsledném vulkanizátu klesne množství polysulfidických vazeb ale vzroste počet mono a disulfidických vazeb což je ve prospěch vulkanizátu, neboť se vulkanizát stává odolnějším proti různým vlivům prostředím a klesá pravděpodobnost vzniku reverze při vulkanizaci. [8]

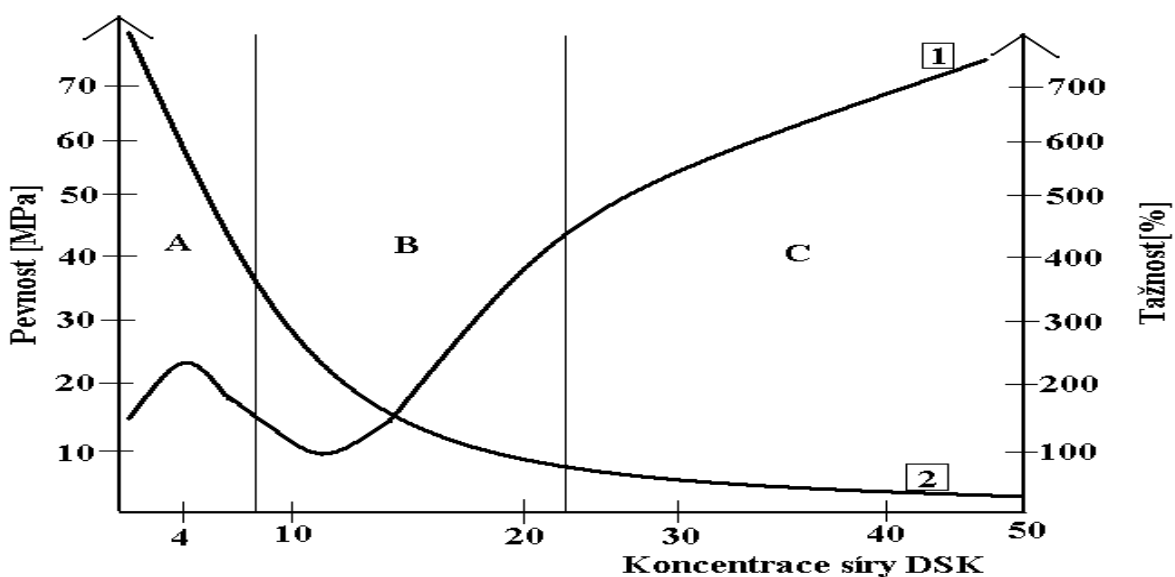
Je-li nízká koncentrace urychlovače, vzhledem ke koncentraci síry, dochází ke snižování účinnosti vulkanizačního systému směsi, větší pravděpodobnost vzniku reverze. Se zvýšením koncentrace vulkanizačního činidla a doby vulkanizace roste hustota sítě. [8,10]

Tab. 2. Typy vulkanizačních směsí [8]

Typ směsi	Síra(S, DSK)	Urychlovač(U,DSK)	U/S
Běžné	2-3,5	1,2-0,4	0,1-0,6
Zvýšená účinnost	1-1,7	2,5-1,2	0,7-2,5
Vysoce účinná	0,4-0,8	5,0-2	2,5-12

S množstvím síry dochází ke změnám fyzikálně mechanických vlastností vulkanizátu, jak můžeme vidět na Obr. 3.

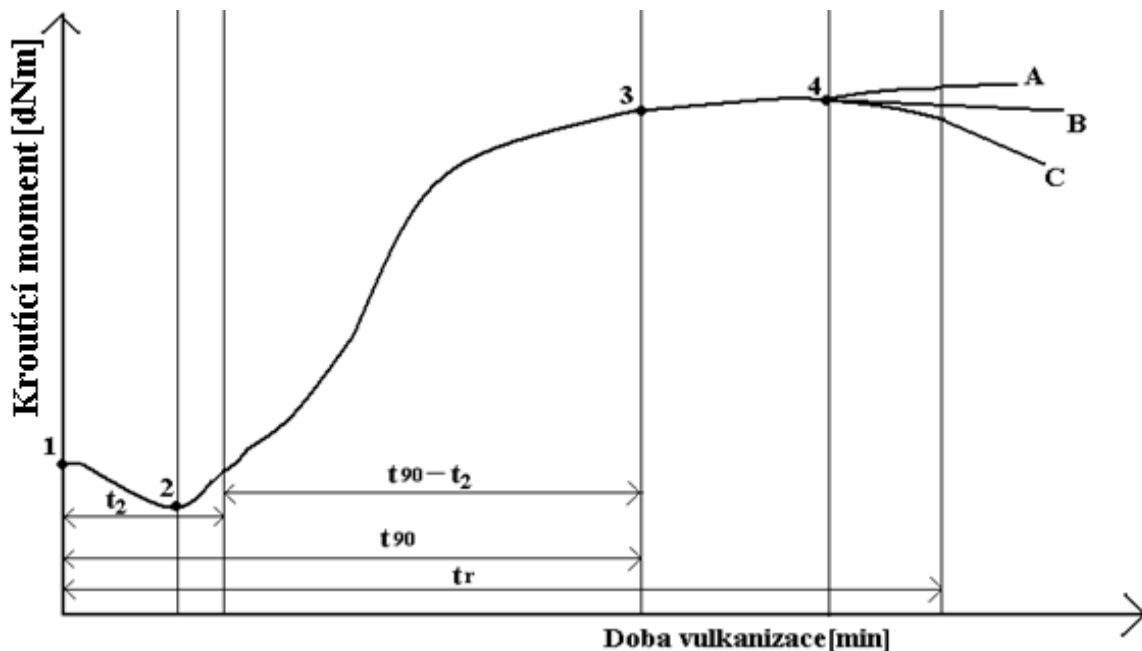
Jsou zde 2 křivky popisující pevnost a tažnost vulkanizátů v závislosti na rostoucí koncentraci síry. Pevnost kaučukové směsi má 2 maxima a to v oblasti A a C. S malým přídavkem síry kolem 4 DSK je první maximum, kdy pevnost dosahuje přibližně 25 MPa. Následuje pokles pevnosti s rostoucí koncentrací síry (oblast B), až do koncentrace přibližně 15 DSK síry. V tomto okamžiku začíná pevnost výrazně růst a nastává další maximum, kolem 50 DSK síry ve směsi. Na křivce č. 2 je znázorněna tažnost směsi, která s rostoucí koncentrací síry výrazně klesá. Při vysokém obsahu síry (40 – 50 DSK) dostáváme tvrdou pryž, tzv. *ebonit*, který se svými vlastnostmi a pevnosti se blíží k ebonitovému dřevu. [8, 10]



Obr. 3. Graf závislosti pevnosti a tažnosti na množství sířovadla [10]

1.3 Průběh vulkanizace

Průběh vulkanizace lze znázornit tzv. *vulkanizační křivkou* viz. Obr. 4. což je závislost napětí na čase. Tuto závislost lze měřit na oscilačním vulkanizačním stroji, viskozimetru. Měří odpor, který vzniká oscilací oscilátoru za určitých podmínek zkoušky. [10]



Obr. 4. Vulkanizační křivka [10]

Vulkanizační křivka se skládá z následujících fází:

Bezpečnost směsi - Začíná v bodě 1. Je to doba, kdy zahřátím směsi začíná klesat její viskozita, až dochází k toku kaučukové směsi. V tomto časovém intervalu nenastává vlastní síťovací reakce, probíhá pouze reakce vulkanizačního činidla s kaučukem a dalšími složkami. Z křivky lze odečíst - *doba navulkanizace* – čas potřebný k vzestupu viskozity o 2 jednotky nad dosažené minimum. Tato doba musí být dostatečně dlouhá, aby došlo k dokonalému zatečení směsi do všech částí formy. Je taky důležitá při zpracování směsi, musí být delší než součet jednotlivých dob přípravy a zpracování směsi. [10]

Vlastní síťování - V určitém čase se začne rychlost vulkanizační reakce zvyšovat a začíná se vytvářet prostorová síť. Závislost rychlosti na čase je určen kinetickým řádem vulkanizace. Část vulkanizační křivky má charakter průběhu exponenciální funkce. Je tedy hodnocena jako reakce prvního řádu. V této fázi začíná klesat koncentrace vulkanizačního činidla. Jakmile za určitý čas dosáhne koncentrace vulkanizačního činidla nulové hodnoty, je vulkanizace u konce tj. 100 %. V praxi se ale až do 100 % konverze nevulkanizuje, obvykle se vulkanizuje do 90 % konverze. Tuto hodnotu nazýváme *optimum vulkanizace*. [9,10]

Změny ve struktuře sítě - Tato fáze začíná v okamžiku, kdy ve směsi zreagovalo všechno vulkanizační činidlo. Po této fázi mohou nastat tři případy, ve kterých dochází ke změnám struktury vzniklé sítě. Závisí to na druhu příslušného elastomeru vulkanizačním činidlu, aktivátorů, urychlovači, teplotě atd. [9]

Dodatečné síťování (A) - Po skončení vulkanizace nezreagovalo všechno vulkanizační činidlo. Vulkanizační křivka tedy roste dále, dochází k pozvolnému zvyšování hustoty sítě s nárůstem některých nežádoucích vlastností jako je snižování tažnosti, zvyšování modulu. Toto síťování nastává, použijeme-li jako vulkanizační činidla oxidy dvojmocných kovů (např. MgO, ZnO.). [9, 10]

Příznivá relaxace (B) - Po dosažení konverze vulkanizačního činidla nedochází k narůstání hustoty sítě, křivka se dá považovat za konstantní, nedochází tedy ke změnám žádných vlastností. Děje se v případě použití vulkanizačních činidel, kterými jsou organické peroxidy. [10]

Reverze (C) - Dochází k ní především u přírodního nebo polyizoprenového kaučuku při vulkanizaci sírou. Při vulkanizaci se vytváří příčné polysulfidické vazby. Po dosažení úplné konverze se začíná vznikat síť trhat, polysulfidické vazby se rozpojují. Dochází k poklesu síťové struktury, klesá hustota vulkanizátu, modulu, vulkanizát degraduje. Dá se považovat za opak dodatečného síťování. [10]

KINETIKA VULKANIZACE

Kinetika nám slouží pro popis jednotlivých částí vulkanizace a usnadňuje nám tak návrhy technologických režimů při zpracovávání a následné vulkanizaci kaučukových směsí. Z kinetického popisu vulkanizace lze určit příslušné parametry, které jsou důležité při zpracování. [9]

1.4 Výpočty parametrů vulkanizace

Vulkanizace je z chemického hlediska chemická reakce, kterou lze popsat pomocí chemických rovnováh a chemické kinetiky.

Pojmy týkající se popisu vulkanizace:

- Doba navulkanizace - Je doba potřebná ke znovu navršení viskozity o dvě jednotky nad dosažené minimum.
- Rychlost vulkanizace - Je poměr změny viskozity a odpovídajícího časového intervalu. Zvýšení viskozity z t_2 na t_{90} . Za optimum se považuje 90% konverze vulkanizačního činidla. [9]

1.4.1 Výpočet modulu v čase

Jedná se o nepřímý postup hodnocení z vulkanizování, založený na výpočtu modulu v různých časech pomocí modulů získaných z měření vulkanizačních charakteristik pomocí rheometru. Např. pro výpočet modulu v čase $t = 90$ platí: [9, 11]

$$M_{90} = M_{\min} + 0,9(M_{\max} - M_{\min}) \quad (1)$$

Kde: M_{\min} = minimální hodnota modulu směsi [$\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$]

M_{\max} = maximální dosažitelná hodnota modulu směsi [$\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$]

Daný vztah je možno taky upravit a určit stupeň sesíťování: [11]

$$\theta = \frac{M_t - M_{\min}}{M_{\max} - M_{\min}} \quad (2)$$

Kde: M_t = je hodnota modulu směsi v čase t [$\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$]

1.4.2 Závislost koncentrace na rychlosti vulkanizace

Vulkanizace je dosti složitá chemická reakce, která neproběhne najednou jen mezi činidlem a řetězcem elastomeru, ale jako souhrn jednoduchých reakcí, kde probíhají nejprve reakce s přísadami (aktivátory, urychlovače...) až za vytvoření sítě. Probíhající reakce mohou být různé, v praxi nás však zajímá, za jak dlouho vulkanizace proběhne a jak se mění koncentrace činidel. Obecně je rychlost reakce dána vztahem: [9, 12, 13]

$$R = \frac{dc}{dt} = -Kc^n \quad (3)$$

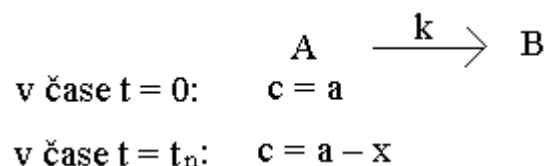
Kde: c je výchozí koncentrace produktu, v čase t je koncentrace dána: $c = a - x$, $n =$ řád reakce

$K =$ rychlostní konstanta reakce [s^{-1}]

Pro zjednodušení budeme předpokládat, že jde o reakci prvního řádu, pak platí:

$$R = \frac{dc}{dt} = -Kc \quad (4)$$

S časem dochází ke změně koncentrace vulkanizačního činidla:



Zavedeme: $a = M_{\max}$, pak $c = M_{\max} - X$, substitute: $c = M_{\max} - X \rightarrow dc = -dX$

po dosazení:

$$\frac{dX}{dt} = K(M_{\max} - x) \quad (5)$$

$$\int_{M_{\min}}^M \frac{dx}{M_{\max} - X} = K \int_{t_1}^t dt \quad (6)$$

$$\ln \left(\frac{M_{\max} - M_{\min}}{M_{\max} - M} \right) = K(t - t_1) \quad (7)$$

Kde: $K =$ rychlostní konstanta vulkanizace [s^{-1}], $t_1 =$ počáteční doba vulkanizace [s], $t =$ doba vulkanizace [s]

1.4.3 Závislost rychlosti vulkanizace na teplotě

Závislost vulkanizační rychlosti na teplotě určuje van't Hoffova reakční isochora:

$$\frac{dk}{dT} = \frac{Ek}{RT^2} \quad (8)$$

Po vyřešení separací proměnných dostaneme:

$$\ln \frac{k}{A} = \frac{-E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (9)$$

$$K = Ae^{\frac{-E}{\Delta T \cdot R}} \quad (10)$$

Tato rovnice se nazývá *Arrheniovou rovnicí*

Kde:

E - aktivační energie vulkanizace [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$] představuje energii, které musí být dosaženo aby daná reakce mohla proběhnout.

K, A jsou rychlostní konstanty [s^{-1}]. Výraz $e^{-E/RT}$ se nazývá Boltzmanův faktor, který udává počet molekul, které získali potřebnou energii.

Z rovnice je možno taky vzájemně přepočítat dobu vulkanizace:

$$\ln \left(\frac{t_1}{t_2} \right) = \frac{-E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (11)$$

Kde: $t_1 = [\text{s}]$ je doba vulkanizace při teplotě $T_1[\text{K}]$, $t_2 =$ doba vulkanizace při T_2

V gumárenské praxi se často používá tzv. *vulkanizační pravidlo*, které nám říká, že zvýšením teploty zhruba o 10°C se nám zkrátí doba vulkanizace na polovinu původní doby vulkanizace. Toto pravidlo ale neplatí vždy, platí pouze pro určitou hodnotu aktivační energie vulkanizace. [9, 12]

VULKANIZAČNÍ SYSTÉM KAUČUKOVÝCH SMĚSÍ

Aby mohla být provedena vulkanizace je nutno do kaučukové směsi zamíchat reaktivní látky - vulkanizační směs, která je tvořena z: vulkanizačního činidla, urychlovače, aktivátoru, retardéru vulkanizace a inhibitoru vulkanizace.

- Vulkanizační činidla - Látky umožňující síťovací reakce elastomeru pomocí vytváření vazeb. Pro každý typ elastomeru je výhodné použít jiný druh.
- Retardéry - Chemické látky, zmenšující rychlost vulkanizační reakce. Z chemického hlediska jsou většinou kyselé látky např. deriváty kys. ftalové, kys. benzoová, atd.
- Inhibitory - Látky, které prodlužující míru bezpečnosti směsi, umožňují dobu bezpečnosti nastavit tak, aby nedošlo při přípravných operacích na nálož (válcování, vytlačování a pak zatečení do všech částí formy) k předčasné navulkanizaci. Jsou to organické látky např. N-thiomidy, dithiochlormethany atd.
- Urychlovače vulkanizace - Látky urychlující vulkanizační reakci tzv. katalyzují.
[8, 9, 14]

1.5 Vulkanizační činidla

Látky schopné vytvářet chemickou reakcí vazby mezi makromolekulami elastomeru. Tuto schopnost mají určité prvky, především síra (S) nebo taky chemické organické látky. Dané chemické látky či prvky však lze použít jen pro určitý typ elastomeru, tzn. že s některým typem elastomeru nereagují vůbec, (nedochází k síťování) a nebo dochází k síťování ale síťovací reakce běží velmi pomalu, tak že v praxi je nelze použít. Mohou být ale vhodná pro síťování s jiným elastomerem. Každé vulkanizační činidlo vytváří reakcí jinou strukturu, což se pak projevuje odlišnými vlastnostmi vulkanizátu (mech. vlastnosti, tepelná odolnost, stupeň bobtnání atd.) [9]

1.5.1 Síra

V gumárenském průmyslu jedno z nejpoužívanějších vulkanizačních činidel. Existuje ve dvou formách: a to

- Rozpustná síra - Žlutý prášek s obsahem 99,8% účinné látky. Zbytek jsou nečistoty jako arzen a SO_3 (oxid sírový), který má špatný vliv jak na průběh vulkanizace, tak i na vlastnosti vulkanizátu. [9, 10]

- Nerozpustná síra - Jde o polymerní síru o molární hmotnosti řádově $M_r = 10^5$. Z tohoto důvodu se dobře snáší s elastomery a nedochází k jejímu vykvétání na povrch. Při vulkanizaci přechází na rozpustnou síru což, má určité výhody: Nedochází k migraci na povrch vulkanizátu, nemá vliv na bezpečnost směsi atd. [9]

Pro vulkanizaci se používají i různé sloučeniny síry např. chlorid siřný (S_2Cl_2) umožňuje provádět vulkanizaci za studena, používá se především u tenkostěnných výrobků. Z organických sloučenin se používá donorů síry, např. 4,4'-Dithiodimorfolin, tetramethylthiuramdisulfid. [15]

1.5.2 Selen, Tellur

U prvků vyskytujících se ve stejném sloupci v periodické tabulce jako síra, lze předpokládat podobné vlastnosti jako u síry a jejich sloučenin. Při vulkanizaci vytváří taky příčné vazby s elastomerem, jejich síťovací účinnost je však menší, proto se používají v kombinaci se sírou. Vznikají vulkanizáty s výbornou odolností proti vyšším teplotám a taky zlepšují fyz. mech. vlastnosti. Lze je taky použít jako urychlovače vulkanizace. [10]

1.5.3 Oxidy kovů

Oxidy kovů se používají nejčastěji pro vulkanizaci elastomerů, v jejichž makromolekule se nachází substituenty obsahující halogenidy. Např. Chloroprenový kaučuk, chlor kaučuk CSM (chlorsulfonovaný polyetylen) a jiné další. Při vulkanizaci na rozdíl od síry vznikají kyslíkové můstky. Jako oxidy se nejčastěji používají oxidy dvojmocných kovů MgO , ZnO .

Dále se používají (i když už málo) oxidy olova PbO , PbO_2 , Pb_3O_4 . Elastomer při jejich použití získá ve stavu vulkanizátu lepší odolnost proti vodnímu prostředí.

Ve směsích je možnost použití taky kombinace oxidů např. kombinace ZnO a MgO v CR kaučuku. Výsledkem je změna vulkanizačního průběhu. [10, 15]

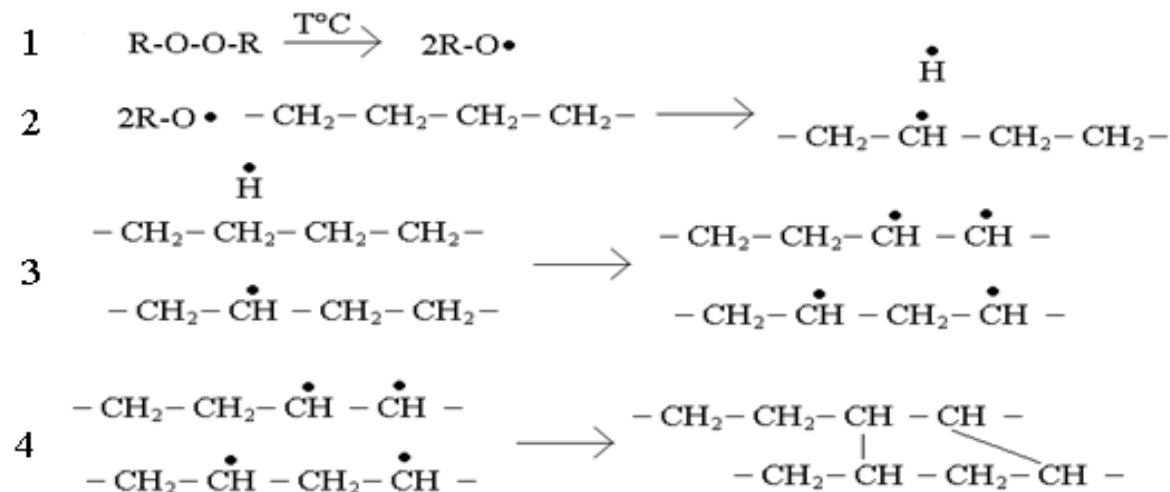
1.5.4 Organické peroxidy

Umožňují vulkanizaci elastomerů, které neobsahují v řetězci makromolekuly dvojně vazby, mohou se taky použít u elastomerů s dvojnými vazbami. Zde se však dává přednost síře, protože je reakce rychlejší a taky z finančních důvodů (peroxidy jsou dražší). Organické peroxidy se používají nejčastěji u silikonového elastomeru, EPM, akrylátových kaučuků atd. [9, 10]

Vulkanizační působení je založeno na schopnosti štěpení peroxidické vazby vlivem zvýšené teploty. Tyto vzniklé radikály pak odtrhují vodíky, který pak může buď zrekombinovat se zbytkem peroxidu, nebo se přiblížit k další vazbě $-\text{CH}_2-$ a vytrhnout další vodík za vzniku dalšího aktivního centra. Na řetězcích vznikají volné elektrony (radikály), které mohou zrekombinovat spolu s řetězcem elastomeru. Vzniká tak síťovaná struktura. Síťovací účinnost je však malá, síťovací reakce probíhá pomalu protože: [16]

- pohyblivost makroradikálů která je potřebná k rekombinaci je malá
- je zde více rekombinačních možností.

Mechanismus síťovací reakce je ukázán na Obr. 5. V reakci 1 dochází vlivem tepla k rozštěpení peroxidu na radikály, v reakci 2 dochází přiblížení peroxidového radikálu k řetězci elastomeru a následně k vytržení vodíku, vodík a uhlík pak mají volný elektron. V reakci 3 pokud nenastane zpětná rekombinace s vodíkem, volné elektrony působí na sousední řetězce, ze kterých taky rozštěpí jednoduchou vazbu za vzniku radikálů na kaučukovém řetězci. V reakci 4 řetězec elastomeru s volnými elektrony zrekombinuje s druhým řetězcem elastomeru, vzniká síťovaná struktura. [10]



Obr. 5. Mechanismus síťování organickými peroxidy [10]

1.5.5 Ostatní vulkanizační činidla

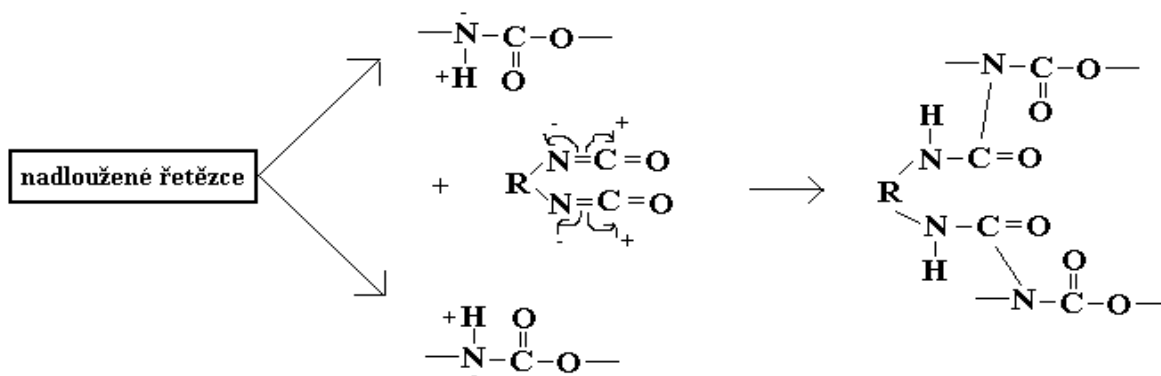
Reaktivní pryskyřice - Jsou použitelné jen pro určité typy elastomerů. Jsou to většinou fenolické pryskyřice, na bázi 1,4-substituovaných a 1,3 substituovaných dialkoxyfenolů a bromfenolů, např. 2,6-dimethyl-4-terc.butylfenolu. Nejběžněji se používají epoxidové (pro síťování kapalných kaučuků a fluorelastomerů) a fenolformaldehydové pryskyřice. Síťováním elastomerů pomocí těchto pryskyřic lze získat vulkanizáty odolné vůči vysokým teplotám. [9]

Chinindioximy - Nejčastěji lze použít pro vulkanizaci IIR (butylkaučuku), XIIR (halogenbutylkaučuk), EPDM (ethylenpropylendienový) Výsledný vulkanizát získá při použití těchto činidel vynikající odolnost proti vysokým teplotám [9, 10]

Difunkční a polyfunkční aminy - Hlavní jejich použití při vulkanizaci je v oblasti fluorkaučuků. [15]

Fluorkaučukové směsi jsou sestavovány tak, aby měl výsledný vulkanizát stabilní sesíťovanou strukturu, dobré mechanické vlastnosti a byl odolný proti povětrnosti. Při zpracování je nutno správně nastavit režim, zpracovatelské teploty bývají 100 - 140°C, vulkanizace se provádí při vysokých teplotách kolem 160 - 200°C. Při vulkanizaci dochází k odštěpování HF (fluorovodík) proto je nutno ho neutralizovat kovovými oxidy za vzniku vody, která se odstraní dovulkanizací, zahřátím vylisku na 5 – 24 hod. na 200 °C. [10,17]

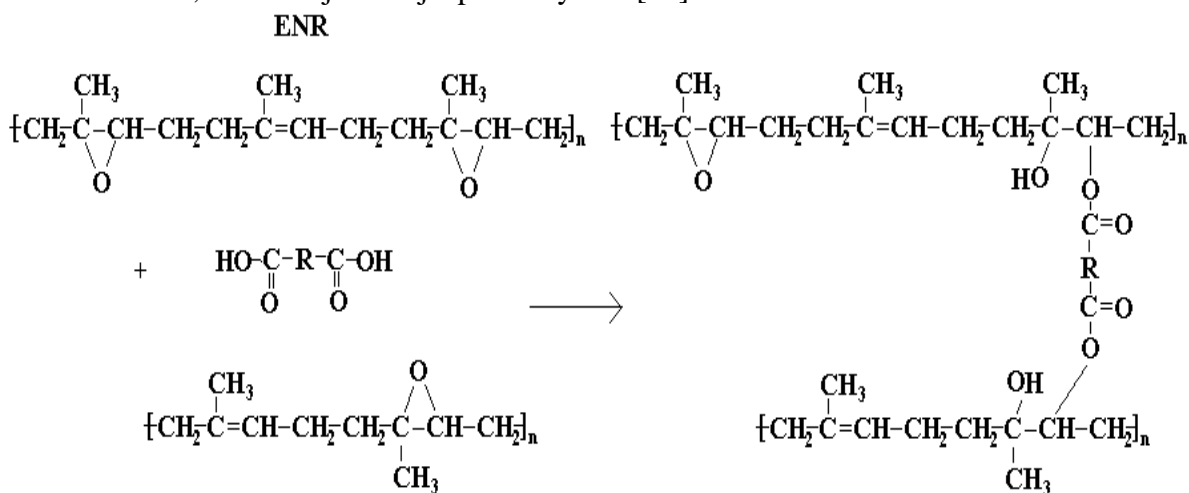
Síťování pomocí diizokianátů - Nejčastěji pro vulkanizaci PUR (polyuretanového) kaučuku. Mechanismus síťování PUR elastomeru ukazuje Obr. 6. Nadloužené řetězce elastomeru o určitém stupni reagují s DIK (diizokianátem) za vzniku trojrozměrné struktury sítě. Mechanismus síťování je polyadice. Při této reakci nevzniká žádný vedlejší produkt. Hlavní úlohu zde hraje pohyblivý vodík, který se snadno odtrhne ze skupiny v elastomeru a zanechá zde uvolněný elektronový pár. Pohyblivý vodík se pak naváže na el. pár v DIK, který je polarizován. Uhlík pak vytvoří vazbu s dusíkem obsaženém v řetězci elastomeru. Vzniká trojrozměrná struktura. [4, 16]



Obr. 6. Mechanismus síťování PUR kaučuku

Jiné způsoby úpravy elastomerů a síťování - síťování je možno síťování provádět i jinými činidly (např. dikarboxylovými kys. dioly atd.), které jsou schopné reakce s řetězcem elastomeru. Jako příkladem je zde uvedeno síťování ENR (epoxidovaný přírodní kaučuk).

Samotný NR (přírodní kaučuk) neobsahuje na svém řetězci vedlejší reaktivní skupiny a proto byly zavedeny na řetězec NR reakcí s epoxidem epoxidové skupiny (20-50 %) vznikl tedy ENR. Množství zavedených skupin pak ovlivňuje vlastnosti výsledného vulkanizátu. ENR pak lze síťovat látkami, které jsou schopny reagovat z epoxi skupinami např. dikarboxylovými kyselinami. Ukázka síťování ENR dikarboxylovou je na Obr. 7. Tato možnost modifikace řetězce elastomeru a následné síťování má určité výhody např. není nutná vulkanizace sírou, nevznikají vedlejší produkty atd. [18]



Obr. 7. Ukázka síťování ENR dikarboxylovými kyselinami [18]

2 AKTIVÁTORY VULKANIZACE

Jsou to látky, které aktivují síťovací reakci. Optimálního účinku je dosaženo až po přidání těchto látek. V některých systémech vulkanizace bez těchto přísad neproběhne. [10]

Všeobecně platí, že vulkanizaci aktivují zásadité látky, urychlující účinek budou mít tedy všechny látky reagující jako zásady. Aktivátory jsou organického i anorganického původu.

- Aktivátory anorganického původu - oxidy kovů, ZnO, MgO, PbO, Pb₃O₄, CdO.
- Aktivátory organického původu - vyšší mastné kyseliny, stearová, palmitová, laurová, a jejich soli, aminy, taky polyalkoholy, ethanolaminy, atd. [9, 10]

Rozlišujeme tři druhy aktivátorů:

- Aktivátory vulkanizace sírou a donorů síry
- Aktivátory peroxidické vulkanizace
- Aktivátory (senzibilátory) radiační vulkanizace

2.1 Aktivátory vulkanizace sírou

- Oxid zinečnatý, zinková běloba (ZnO)

Nejpoužívanější aktivátor vulkanizace sírou, dříve významný bílý pigment. ZnO je bílý prášek, hustota 5500 Kg.m⁻³. Vyrábí se oxidační reakcí zinku, který se získává zpracováním z rudy, nebo elektrolyzou. Při jeho použití lze zvýšit síťovací účinnost až o 60 %. [9,19]

Existuje taky aktivní ZnO, jeho struktura je pórovitá. Používá se pro latexové směsi, nebo do transparentních směsí. Taky se do těchto směsí používá ZnCO₃ a stearan zinečnatý, označovaný jako *transparentní oxid zinečnatý*. Maximální účinek u běžných směsí je dosažen při obsahu kolem 3 DSK ZnO. Pro speciální účely (např. pro teplovzdornou pryž z NBR kaučuku) se někdy používalo CdO (oxid kademnatý) v kombinaci s dithiokarbamanem kademnatým. Dnes se již pro svou zdravotní závadnost nepoužívá. [9]

- PbO (Oxid olovnatý)

Vhodný aktivátor pro sírnou vulkanizaci, při jeho použití získáme vulkanizát, který má výbornou odolnost proti vodě. Z oxidů olova se taky používá Pb₃O₄ (minium) a PbO₂ (oxid olovičitý). [9, 19]

- Oxid kademnatý (CdO)

Jeho použití spočívá především jen pro speciální teplovzdornou pryž v kombinaci z di-thiokarbamanem kademnatým. Dnes se používá díky svojí zdravotní závadnosti jen výjimečně a to do NBR teplovzdorných směsí. [9]

2.1.1 Vyšší mastné kyseliny jako aktivátory vulkanizace sírou

Do směsí se používají oxidy kovů obvykle v kombinaci s určitými mastnými kyselinami ve, kterých se rozpustí a tím se pak lépe dispergují v elastomeru. Nejlepšího účinku se dosahuje v přírodním kaučuku, který již sám obsahuje určité množství těchto kyselin, ale toto množství kolísá a nebývá dostatečné, proto je nutno toto množství vyrovnat a doplnit na určitou hodnotu použitím vyšších mastných kyselin. Aktivační účinek kyselin závisí na délce hlavního řetězce, čím větší délka řetězce tím větší aktivační účinek. Kyseliny s obsahem uhlíků menší než 7 mají velmi malý aktivační účinek. Nejpoužívanější je kys. stearová ($C_{17}H_{35}COOH$) a laurová ($C_{11}H_{23}COOH$), která je v elastomeru rozpustnější a nevykvétá na povrch. Vysoký aktivační účinek byl zjištěn taky u kyselina behenové ($C_{21}H_{43}COOH$) ale z technologických důvodů se nepoužívá. Aktivační účinek byl prokázán i u kys. 2-ethylkapronová ($C_7H_{15}COOH$). Tyto kyseliny se dávkuje v menších koncentracích, čím větší molekulová hmotnost kyseliny, tím menší množství se do směsi použije. Nedochází k vykvétání na povrch ani při větších koncentracích, což vede k nárůstu konfekční lepivosti směsi. [9, 10]

Vliv aktivátorů vulkanizace sírou na vlastnosti vulkanizátu

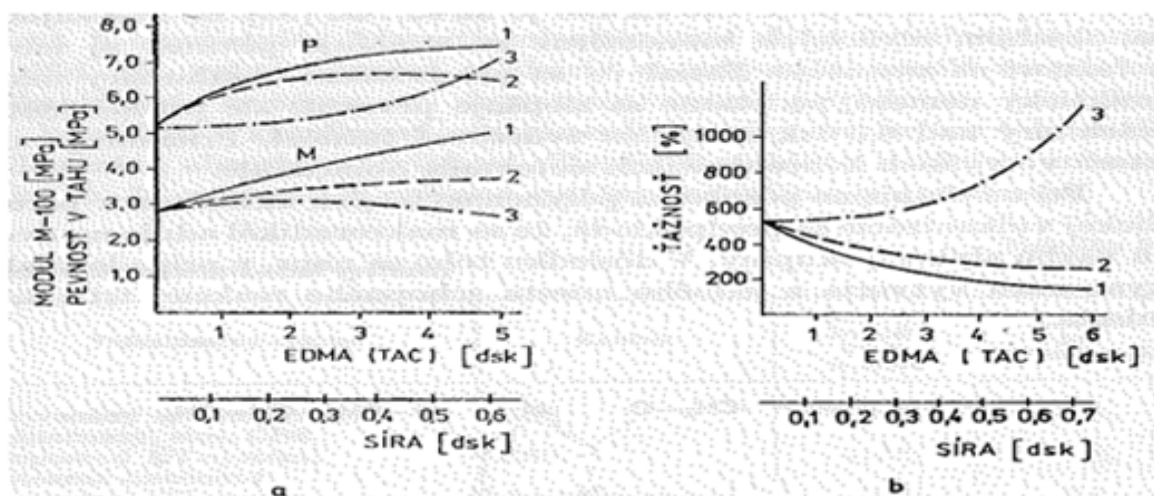
Ve směsích se používají kombinace aktivátorů s různými druhy organických urychlovačů. Např. v Tab. 3. byla použita kombinace aktivátorů ZnO a MgO s urychlovači ve směsi SBR kaučuku. Vidíme, že pro urychlovače na bázi thiazolů a thiuramů jsou nejvhodnější aktivátory ZnO a MgO. MgO má na thiazoly malý účinek a na thiuramy nemá téměř žádný, ale je však vhodnější pro guanidiny na které má o něco vyšší účinek. Pravděpodobné působení ZnO a kys. stearové je založeno na vytvoření komplexu, který pak umožní vznik příčných vazeb. [10]

Výhoda těchto činidel je především – Zlepšení fyzikálně mechanickým vlastností při koncentraci 1 – 5 DSK. V elastomerech, kde se běžnými vulkanizačními činidli nedosáhne dobrých výsledků, se vhodnými kombinacemi činidli peroxidické vulkanizace výsledné vlastnosti zlepší (např. v elastomerech pomalu vulkanizujících EPDM). [10]

Porovnání organických aktivátorů se sírou

Ve srovnání s organickými aktivátory má síra menší vulkanizační účinnost. Porovnání těchto aktivátorů z hlediska vlivu na fyzikálně mechanické vlastnosti EPDM směsi ukazuje Obr. 9. zde vidíme, jaký mají vliv aktivátory na vulkanizování pomocí organických peroxidů. Dva obrázky a - graf pevnosti v tahu, b - graf tažnosti, křivka č. 1 je pro triallylkyanurát, 2-EDMA Dimethakrylát ethylnatý, 3-Síra

Z Obr. 9. je taky vidět, že s rostoucí koncentrací allylických monomerů roste pevnost i modul a tažnost klesá. Při zvětšení množství síry se však modul téměř nemění, zlepšuje se však pevnost, nad obsahem síry 0,3 DSK pak začíná růst tažnost. Příčinou je síra, která při vyšších koncentracích síťovací reakci pozastavuje. [10]



Obr. 9. Vliv aktivátorů na peroxidickou vulkanizaci [10]

Pro vulkanizaci jako aktivátory se někdy používají glykoldimethakryláty a trimethakryláty i v běžných směsích, protože působí jako změkčovadlo. Při vulkanizaci začnou polymerovat a tak ve vulkanizátu působí jako ztužovadlo. Vulkanizát získá vyšší tvrdost, což je pro určité aplikace žádoucí. [9]

2.3 Aktivátory (senzibilátory) radiační vulkanizace

Jedná se o síťování elektromagnetickým zářením o vysoké energii (RTG atd.), kdy dojde vlivem vysoké energie částic, k rozpadu vazby na radikály, které při přiblížení k další vazbě v řetězci elastomeru rozštěpí další vazby a vzniklé nepárové elektrony na sousedním řetězci zrekombinují - vznikají příčné vazby. Jednotlivé atomy v řetězci elastomeru jsou vázané kovalentní vazbou o určité vazebné energii. Aby ale došlo k rozštěpení vazby, je nutno dodat takovou energii, která je srovnatelná z energií vazby. (Např. vazebná energie vazby C-H je $400\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.) [15, 20]

Energii je možno taky získávat z radioaktivních prvků, např. ^{60}Co nebo U. Je to taky možnost využití vyhořelého radioaktivního odpadu. Tato možnost síťování je vhodná pro tenkostěnné výrobky. Při provádění experimentů na NBR směsích, získaly výsledné vulkanizáty vysokou odolnost proti stárnutí. Výhodou je, že síťování může probíhat při pokojové teplotě. Nevýhodou je však dbát na bezpečnost vzhledem k radioaktivitě. [21]

2.3.1 Látky působící jako senzibilátory

Látkami působící jako senzibilátory jsou především esterové monomery a další podobné monomery např. *diallylftalát*, *divinylbenzen*. Tyto látky působí jako aktivátory, (zažitý název je však senzibilátory), dělají směs citlivější na energetické záření. Při přítomnosti těchto látek se ozářením kaučukové směsi získá po určité dávce větší množství příčných vazeb. Příčinou je přítomnost většího počtu volných radikálů schopných vytvářet příčné vazby v elastomeru a zamezení nežádoucích štěpných reakcí. [15]

V současné době lze použít novější typy, např. PEA, TMPTMA (viz. kapitola urychlovače radiačního síťování). Tyto látky mají obrovské využití jak v syntéze nových polymerů, tak i v gumárenských průmyslech. [22]

3 URYCHLOVAČE VULKANIZACE

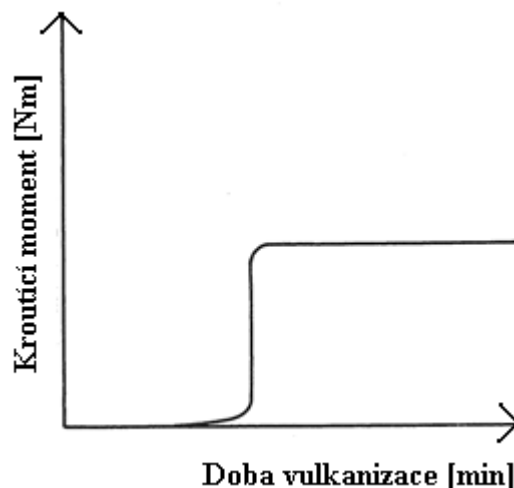
Jsou to různé organické a anorganické sloučeniny, které urychlují síťovací reakce elastomeru, ovlivňují průběh vulkanizace i vlastnosti vulkanizátu:

- Zkracují dobu vulkanizace (Samotná vulkanizace bez těchto přísad by trvala několik hodin až dnů) a umožňují síťování při nižších teplotách.
- Možnost nízkého dávkování síry
- Specifické působení na výsledné vlastnosti vulkanizátu, lepší pevnost, odolnost proti stárnutí, dynamické únavě atd.

V současné době je vyvinuto asi přes 100 druhů urychlovačů. [14, 23]

Každé typy urychlovačů působí na kaučukovou směs při vulkanizaci jinak, pro každý typ dostane odlišný průběh vulkanizační křivky. Např. DPG má krátkou dobu navulkanizace a pozvolný průběh nárůstu sítě. MBT poskytuje delší dobu navulkanizace a rychlejší průběh síťování. [21]

Vhodný výběr urychlovače se volí takový, aby se příliš nelišil od ideálního průběhu vulkanizace. Ideální urychlovač by měl dávat rostoucí vulkanizační křivku s delší bezpečností viz. Obr. 10. Začátek by měl být rozhodující pro vulkanizaci, proto by měla být dostatečná bezpečnost směsi a pak by měla následovat velmi rychlá vulkanizace. Nakonec by neměla nastávat žádná reverze. Ideální průběh jako je na Obr. 10. nemůže nikdy nastat, ale lze se k němu přiblížit. V průmyslu je snahou sestavovat receptury směsí, jejichž vulkanizační charakteristiky se přibližují ideální. Mezi urychlovače, které způsobí ideální průběh vulkanizační křivky patří sulfenamidy. [21]



Obr. 10. Ideální vulkanizační křivka [21]

3.1 Rozdělení urychlovačů

Urychlovačů je známo mnoho druhů a stále jsou zkoumány a vyvíjeny nové typy. Zde uvedeme pouze základní rozdělení.

- Podle chemického složení - Merkaptidy, Sulfenamidy, Sulfenimidy, Thiuramy, Dithiokarbamáty, Dithiokarbamylsulfenaminy, Xanthogenáty, Guanidiny, Aminy, Thiomočoviny, Dithiofosfáty
- Podle použití při vulkanizace - Primární (Dlouhá bezpečnost) a sekundární (krátká bezpečnost směsi)
- Podle rychlosti urychlení - Pomalé, rychlé, velmi rychlé, ultraurychlovače (vulkanizace během několika minut)

Platí pravidlo, že rychlejší urychlovače umožňují dávkovat síru v menších dávkách a vulkanizace může probíhat při nižší teplotě. [14]

3.2 Účinnost urychlovačů

Účinnost vulkanizačních systémů a vlastnosti vulkanizátů jsou závislé na poměru koncentrace urychlovače U ke koncentraci síry S . Podle tohoto poměru dělíme vulkanizační systémy

- Konvenční ($U/S = 0,2$)
- Semi EV ($U/S = 1$)
- EV systémy ($U/S \geq 5$) EV = účinný vulkanizační systém (Efficient Vulcanizing system)

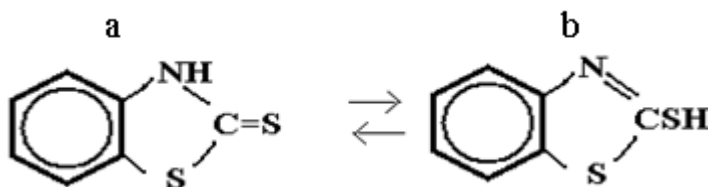
S rostoucí účinností systému klesá koncentrace polysulfidických vazeb a roste koncentrace monosulfidických a disulfidických vazeb. Současně roste teplovzdornost a odolnost proti deformaci. Klesá však odolnost proti dynamickému namáhání, pevnost i tažnost. Určité urychlovače (disulfidy a tetrasulfidy) dodávají vulkanizaci energii ze své struktury tak, že někdy můžeme síru z dané receptury vyčlenit nebo snížit její množství na minimum. Tyto látky nazýváme tzv. *donory síry*. [9, 14]

3.3 Charakteristika vybraných skupin urychlovačů a jejich vliv na vlastnosti vulkanizátu

K urychlení vulkanizace používáme různé druhy urychlovačů. Každé výše uvedené skupiny mají různé mechanismy působení a mají své zákonitosti dávkování a poskytují tak vulkanizáty různých vlastností.

3.3.1 Thiazolové urychlovače

Mezi thiazolové urychlovače řadíme deriváty merkaptobenzthiazolu (MBT) (struktura na obr. 11b.). Náhradou vodíku z $-SH$ (thiolové skupiny) vznikají buď merkaptidy nebo sulfenamidy. Je-li vodík nahrazen substituentem neobsahující na konci dusík, jedná se o merkaptany. Je-li nahrazen aminem např. $-NR_1R_2$ jde o sulfenamid. [21]

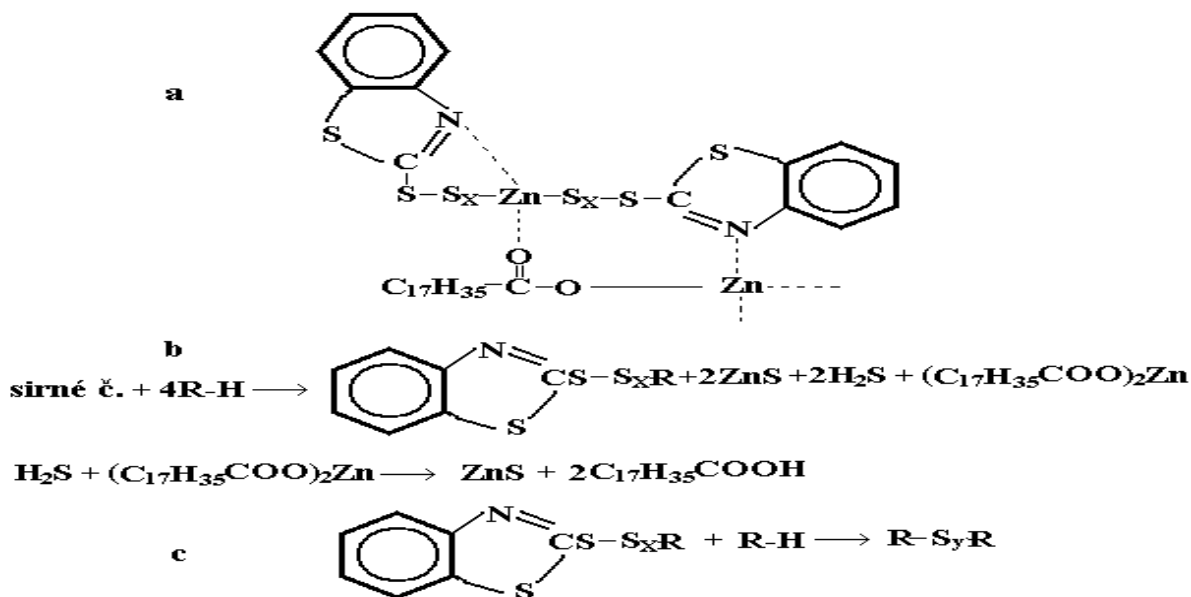


Obr. 11. Merkaptobenzthiazol (MBT) [10]

Thiazoly jsou rychlé urychlovače, dávající nízký modul. Výsledný vulkanizát má velmi dobré fyzikální vlastnosti, odolný proti stárnutí. Dávkuje se buď samostatně jako primární urychlovače, nebo v kombinaci s guanidiny, thiurami nebo dithiokarbamáty.[10, 24]

Mechanismus urychlovače MBT

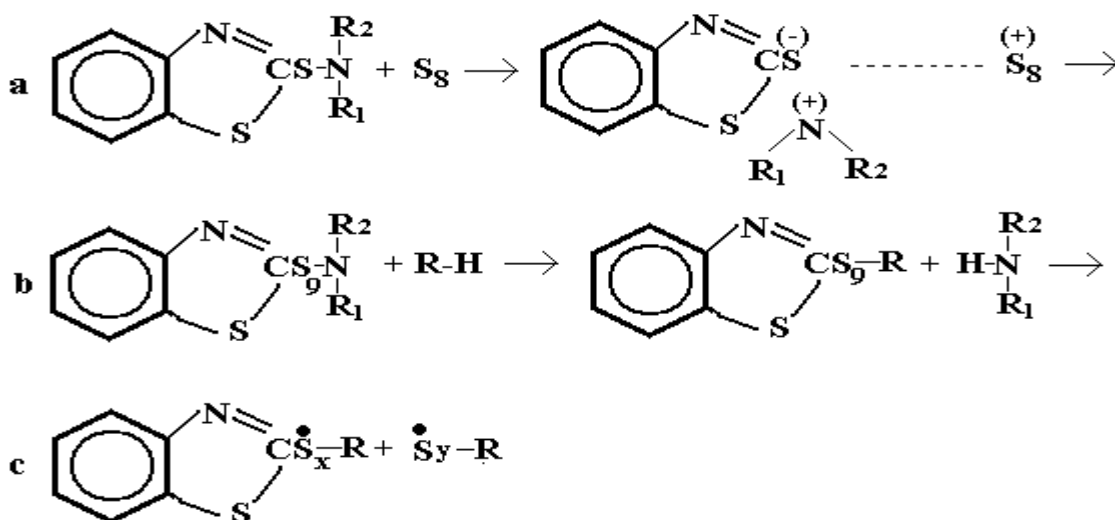
Merkaptobenzothiazol (MBT) se v tuhém stavu se nachází v thionové formě viz. Obr. 11a. Při 180 °C část přechází na thiolovou formu Obr. 11b. Za přítomnosti ZnO a stearanu se vytvoří v kaučukové směsi rozpustný komplex (obr. 12a.), který reaguje s řetězcem elastomeru za vytvoření meziprojektu polysulfidického typu. Uvolnění se sirovodík, který potom vytěsňuje ze stearanu volnou kyselinu (Obr. 12b.). Vzniklý meziprojekt reaguje s další makromolekulou řetězce elastomeru za vzniku polysulfidických příčných vazeb. (Obr. 12c.). Každý typ urychlovače má svůj mechanismus, s určitými kroky u některých dochází ke vzniku méně příčných vazeb a u některých naopak mnoho. [10]



Obr. 12. Mechanismus urychlovače MBT [10]

Mechanismus sulfenamidového urychlovače

Je předpokládán mechanismus iontového charakteru, můžeme ho vidět na Obr. 13. V reakci (a) dochází k odštěpení aminového zbytku za vzniku iontů. Síra obsažená ve zbytku urychlovače interaguje s osmičlenným kruhem síry, až dojde k jeho rozštěpení a navázání se na síru v urychlovači. V reakci (b) je konec sírného řetězce stabilizován opětovným navázáním aminu. Vzniká tak aktivovaný polymerní polysulfid. Protože na dusíku zůstávají dva elektrony volné, je tedy tato část dostatečně reaktivní a tak může dojít k substituční reakci mezi aminovým zbytkem a řetězcem elastomeru. Řetězec elastomeru je potom navázán na sírný řetězec v urychlovači. V reakci (c) je pevnost polysulfidických vazeb nízká a tak snadno dochází vlivem tepelného pohybu k jejímu štěpení za vzniku dvou radikálů. Tyto radikály pak reagují s dvojnými vazbami elastomeru za vzniku příčných vazeb. [10]

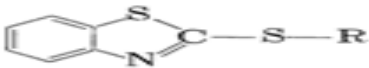
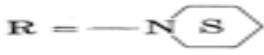
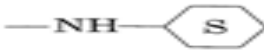
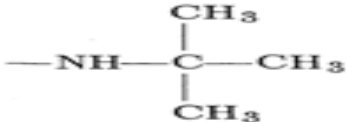




Obr. 13. Mechanismus působení sulfenamidového urychlovače [10]

Vliv změny struktury urychlovačů na vlastnosti vulkanizátu

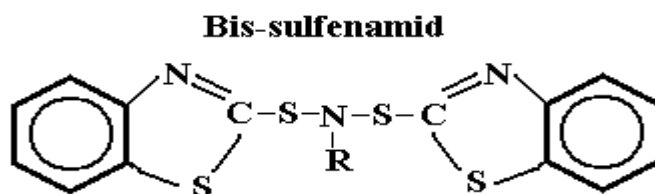
Z thiazolových urychlovačů jsou nejvýznamnější sulfenamidy, neboť se chovají jako ideální urychlovače a poskytnou vulkanizátu dobré vlastnosti. [21]

V Obr. 14. jsou uvedeny výsledky experimentu, který byl prováděn s různými typy substituentů $-R$ sulfenamidového urychlovače. Jde vidět, jak se změnou substituentů $-R$ mění vlastnosti vulkanizátu, dochází k růstu krouťícího momentu a prodloužení bezpečnosti. Směs byla sestavena s kaučuku SBR, teplota vulkanizace 135 °C. [21]

R Substituent	M_{90} [dNm]	t_{s2} [min]
		
$R = -N$ 	29.8	1.9
$-NH-$ 	32.7	3.9
$-NH-$ 	31.8	4.0
$-N$ 	42.4	4.4
$-N$ 	45.2	4.9

Obr. 14. Výsledky experimentu [21]

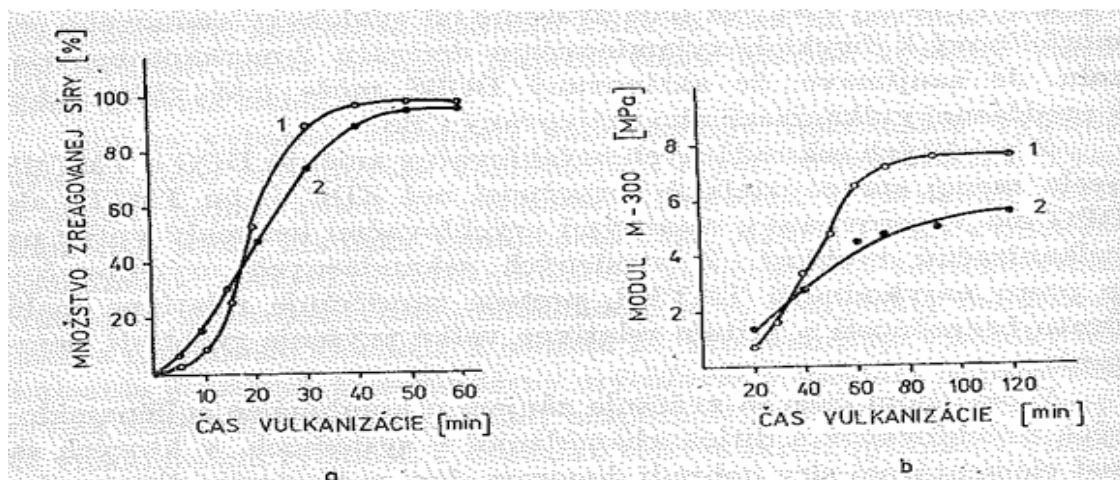
Nahradíme-li vodík v merkaptobenzthiazolu částí sulfonamidového urychlovače získáme tzv. *bis-sulfenamidy* jejichž struktura znázorněna na Obr. 15. kterými se dosahuje ještě lepších vlastností. [10]



Obr. 15. Struktura bis-(sulfenamidu) [10]

Bis-sulfenamid zvyšuje rychlost vulkanizace a umožňuje vznik vulkanizátů s vyšším modulem jak ukazuje porovnání dvou typů urychlovačů na Obr. 16. (Křivka č. 1 je pro N-cyklohexyl-bis(benzthiazolsulfenamid), křivka č.2 je N-cyklohexylbenzthiazolsulfenamid) graf vlevo (a) ukazuje množství síry zreagované od začátku vulkanizace, graf vpravo (b) ukazuje modul vulkanizátu v závislosti na čase od počátku vulkanizace. Z grafu (b) je vi-

dět, že bis-(sulfenamidy) jsou rychlejší a dávají vyšší modul, na rozdíl od samotných sulfenamidů, které jsou pomalejší s nižším modulem. [10]

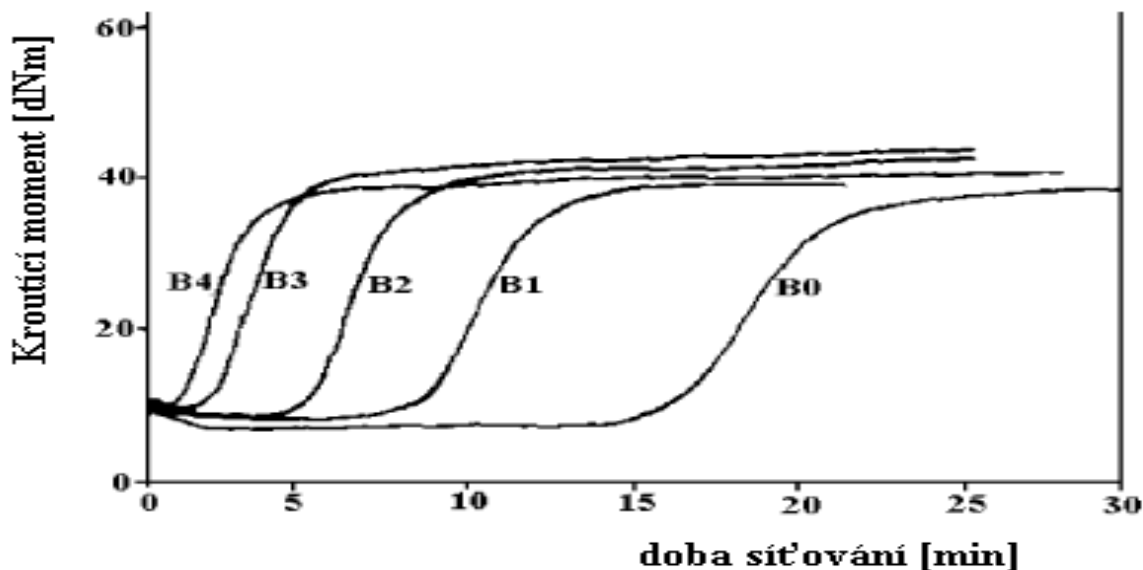


Obr. 16. Porovnání monosulfenamidů a disulfenamidů [10]

Účinnost urychlovačů lze taky zvýšit smícháním v malém množství s jinými urychlovači. Většinou budou mít synergický účinek. Zde byl zjišťován vzájemný působící efekt dvou urychlovačů TBBS (N-terc. Butyl-2-benzothiazolsulfenamid) a urychlovače DTB (1-fenyl - 2;4 – dithiobiuret) ve směsi v NR. Množství TBBS zůstalo stejné (1,5 DSK), měnilo se pouze složení DTB. S rostoucí koncentrací DTB se značně změnila bezpečnost směsi. [25]

Provádělo se měření vulkanizační charakteristiky rheometrem při 150 °C. Obr. 17. Ukazuje vulkanizační charakteristiky pro směsi urychlovačů TBBS a DTB. Charakteristika B0 je tvořena pouze urychlovačem TBBS, vyznačuje se dlouhou bezpečností směsi, delší dobou vulkanizace a nízkým kroutícím momentem. Křivka směsi B1 obsahuje 0,25 DSK urychlovače DTB, křivka B2 0,5 DSK urychlovače DTB, křivka B3 1 DSK urychlovače DTB a B4 1,5 DSK urychlovače DTB. Z jednotlivých charakteristik jde vidět, že s rostoucí koncentrací urychlovače DTB klesá bezpečnost směsi a taky doba vulkanizace. Při koncentraci 1 DSK urychlovače DTB (křivka B3) je dosaženo vysokého modulu. Zvýšíme-li koncentraci urychlovače DTB na stejné množství jako TBBS tj. 1,5 DSK dosáhneme velmi krátké bezpečnosti, vulkanizace proběhne rychle ale kroutící moment je oproti dalším křivkám nižší. [25]

Složení směsi: NR -100 DSK, ZnO -5 DSK, kys. stearová-2 DSK, Síra-0,5 DSK

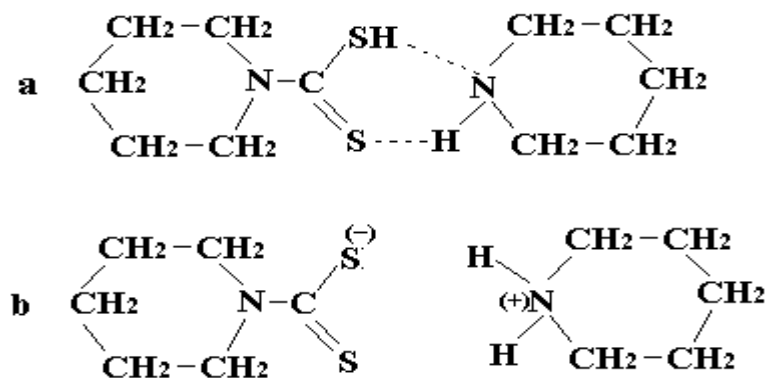


Obr. 17. Vulkanizační charakteristiky pro směsi NR a různých poměrů urychlovačů TBBS a DTB [25]

3.3.2 Dithiokarbamátové urychlovače

Ultraurychlovače, používané nejvíce pro latexové výrobky, samovulkanizujících kaučukových cementů a lepidel. Soli kyseliny dithiokarbamátové se používají pro vulkanizaci kaučuků IIR, EPDM, NR. Slouží taky pro aktivaci urychlovačů pomalejších. Vulkanizáty mají pomalé stárnutí, některé dithiokarbamáty ve směsích NBR a IIR dávají vulkanizát s vysokým modulem, který je odolný proti vysokým teplotám. [10, 24]

Struktura je závislá na prostředí, ve kterém probíhá reakce mezi dithiokarbamátovou kyselinou a aminem. V nepolárním prostředí jsou $-SH$ a $-NH$ Obr. 18a. skupiny zachované v konformaci cis nebo trans poloha. V polárním prostředí tvoří sůl Obr. 18b. [10]



Obr. 18. Struktura dithiokarbamátových urychlovačů [10]

Soli dithiokarbamatových kyselin, patří mezi ultrarychlovače, s velmi malou bezpečností. Pevnost a modul dosáhne maxima za velmi krátkou dobu a pak dochází k rychlé reverzi směsi, jak je vidět v Tab. 4. Hodnoty jsou vztaženy na směs RSS, ZnO 2 DSK, síra 3 DSK, dimethyldithiokarbamat zinečnatý 2 DSK. [10]

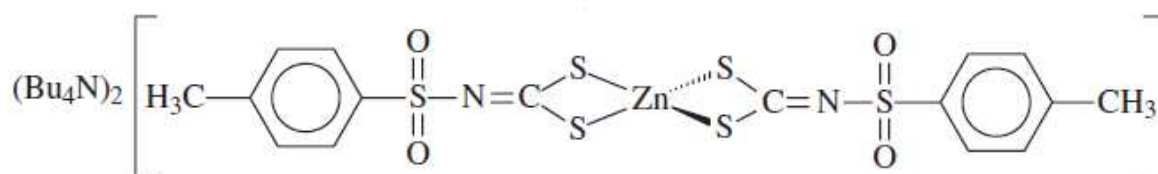
Tab. 4. Vlastnosti NR s dithiokarbamidovými urychlovači [10]

Doba vulkanizace při 140°C [min]	Pevnost v tahu [Mpa]	Modul M-300[Mpa]
5	20	2,7
10	18	2,6
20	16,5	2,2
40	13,7	1,9
80	12,2	1,7

V dienových elastomerech se používají dithiokarbamidany, které aktivují thiazoly, thiurami. V kaučucích obsahující malé množství dvojných vazeb např. EPDM vytváří kovové soli stabilní síť. Dále se používají tellurové deriváty (pro IIR), soli Bi^{3+} , Cu^{2+} . [10, 24]

Z dithiokarbamatových urychlovačů mají taky významné použití dithiokarbamatové aniontové komplexní sloučeniny. Tyto anionty mají strukturu např: $[\text{Zn}(\text{R}_2\text{NCS}_2)_3]^-$, $[\text{Zn}(\text{R}_2\text{NCS}_2)_2]^-$ každý dosahuje jiného urychlení. [26]

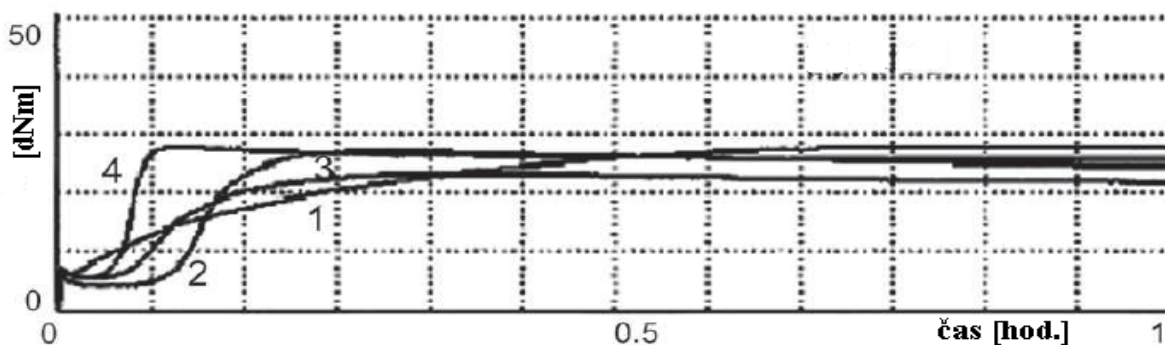
Postupně byly prováděny různé kombinace syntéz s těmito anionty a s anionty jimi podobnými, např. $\text{Zn}[\text{S}_2\text{CNR}]_2$ až byl objeven nový urychlovač ZNIBU tj. tetrabutylamonium-bis(4-methylfenylsulfonildithiocarbamat) zinečnatý. Jeho strukturní vzorec je na Obr. 19.



Obr. 19. Strukturní vzorec urychlovače ZNIBU [26]

Tento urychlovač byl potom zamícháván do směsí s NR v množství 0,8 DSK a následně bylo provedeno měření vulkanizační křivky při 150 °C. Vulkanizační křivka ZNIBU (křivka č. 1) pak byla porovnána s ostatními nejvíce používanými komerčními urychlovači, CBS tj. cyklohexylbenzthiazolsulfenamid (křivka č. 2), MBTS (křivka č. 3), TMTD (křivka č. 4). Tyto komerční urychlovače byly smíchány s NR ve stejném množství jako ZNIBU. Bylo zjištěno, že jde o pomalý urychlovač. Vulkanizační křivku urychlovače

ZNIBU a její porovnání je na Obr. 20. Můžeme vidět, že urychlovač ZNIBU se vyznačuje krátkou bezpečností a pozvolným nárůstem modulu. Tuto bezpečnost je možno nastavit vhodným množstvím urychlovače ve směsi. Experimentálně bylo prokázáno, že nejlepší bezpečnosti v NR je dosaženo v množství 1,2 DSK urychlovače ZNIBU. [26]

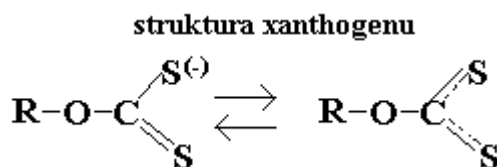


Obr. 20. Vulkanizační křivka urychlovače ZNIBU a její porovnání s ostatními urychlovači [21]

3.3.3 Xanthogenátové urychlovače

Patří mezi skupinu ultraurychlovačů a používají se pro nízkoteplotní vulkanizaci kaučukových cementů, latexů, lepidel a pogumování textilu. [24]

Urychlovače, které jsou podobné karbamátovým, místo dusíku je ve struktuře kyslík, který má vyšší elektronegativitu než dusík, z toho plyne, že tyto urychlovače budou mít vyšší reaktivitu. Struktura urychlovače je znázorněna na Obr. 21. [10]



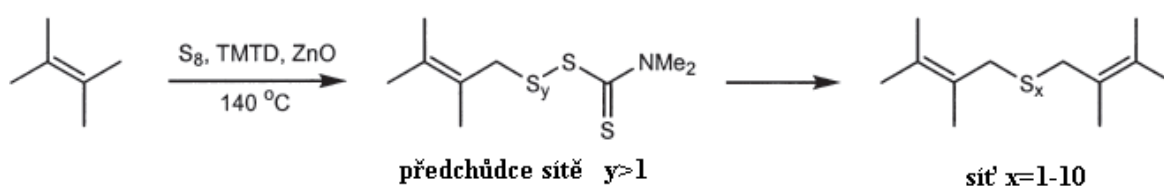
Obr. 21. Struktura xanthogenového urychlovače [10]

3.3.4 Thiuramsulfidové urychlovače

Velmi rychlá skupina urychlovačů. Vyznačují se krátkou bezpečností směsi a ostrou vulkanizační křivkou. Obvykle se používají k aktivaci pomalých urychlovačů, za účelem dosažení krátkých časů optima vulkanizace s dostatečnou bezpečností. Existuje více typů, některé mohou sloužit i jako donory síry. [9]

Mechanismus působení thiuramsulfidových urychlovačů ukazuje Obr. 22. Je zde příklad zjednodušeného síťování TMTD (tetramethylthiuramdisulfidovým) urychlovačem. Vlivem teploty a ZnO dochází k rozštěpení disulfidické vazby urychlovače. Ten následně in-

teraguje s osmičlenným kruhem síry S_8 , způsobí jeho rozštěpení a navázání se na část rozštěpeného TMTD. Urychlovač je nyní zakončený řetězcem síry. Substitucí vodíku se naváže na řetězec elastomeru, vznikne tzv. předchůdce sítě. Protože mají sírné vazby malou pevnost, dochází vlivem tepelné energie ke štěpení sírného řetězce, za vzniku dvou částí, kde je elastomer a zbytek urychlovače zakončený aktivním zbytkem sírného řetězce. Následně dochází k interakci s dalším řetězcem elastomeru, ze kterého se odštěpí vodík, který stabilizuje aktivní zbytek sírného řetězce urychlovače. Druhý řetězec elastomeru se naváže na aktivní část sírného zbytku řetězce v prvním elastomeru a tím vzniká síť. [27]



Obr. 22. Mechanismus vulkanizace thiuramdisulfidovým urychlovačem [27]

Vliv thiuramsulfitových urychlovačů na vulkanizát

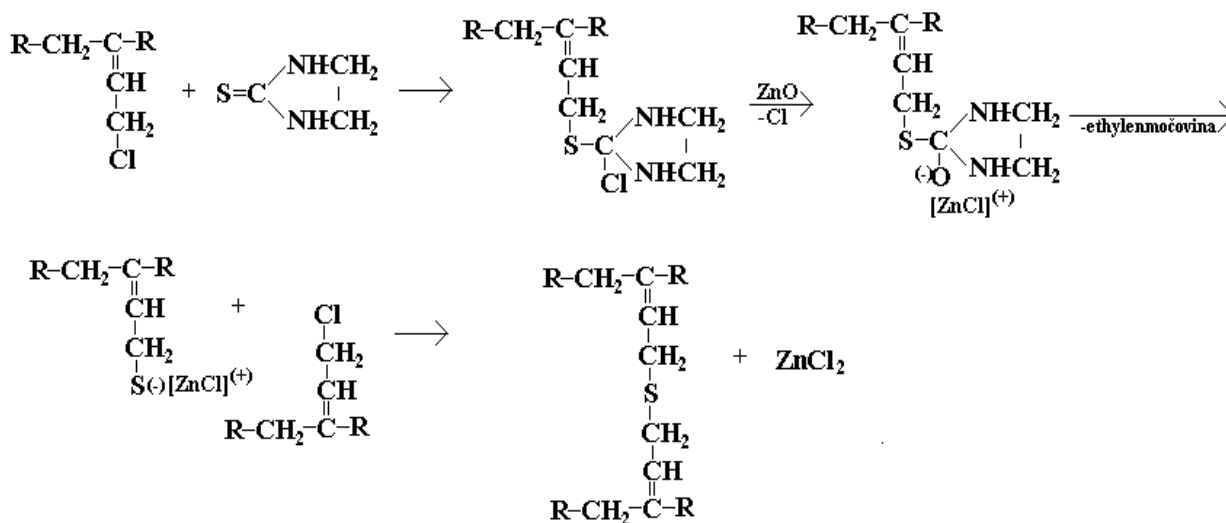
Vulkanizaci lze provádět bez síry, ale přidáním malého množství síry vzniknou vulkanizáty s dobrými fyzikálně mechanickými vlastnostmi a odolnosti proti stárnutí. V případě použití síry, je nutno použít aktivátoru ZnO. Při přidavku mastných kyselin se dosáhne zlepšení průběhu vulkanizace. Tyto urychlovače lze použít pro všechny kaučuky, výhodné jsou taky do směsí, jejichž kaučuky mají nízký obsah dvojných vazeb. [10, 24]

U thiuramsulfitových urychlovačů u TMTD (tetramethylthiuramdisulfid) ve směsi s MDT (2-morpholinodithiobenzthiazol) bylo zkoumáno, zda se vyskytne synergický účinek. Urychlovač TMTD byl dávkován v konstantním množství 0,6 DSK a k němu byl přimícháván urychlovač MDT. Bylo zjištěno, že největšího synergického účinku je dosaženo při teplotě vulkanizace 180 °C a v množství 1,2 DSK urychlovače MDT. [28]

3.3.5 Urychlovače derivátů močoviny a thiomčoviny

Skupina rychlých urychlovačů, nejčastěji používaná pro vulkanizaci chloroprenových (CR) kaučuků. Disulfidy, sulfenamidy, MBT, MBTS a jiné látky se v jejich přítomnosti stávají vulkanizačními činidly. Kombinované přípravky MBTS v množství 4 DSK a 1DSK thiomčoviny vulkanizují elastomery rychle a vzniklý vulkanizát získá vysoký modul, výborná odolnost proti stárnutí avšak malou bezpečnost směsi. Mezi deriváty močoviny a thiomčoviny patří např. N,N'-Ethylthiomčovina (ETU), N,N'-Tetramethylthiomčovina

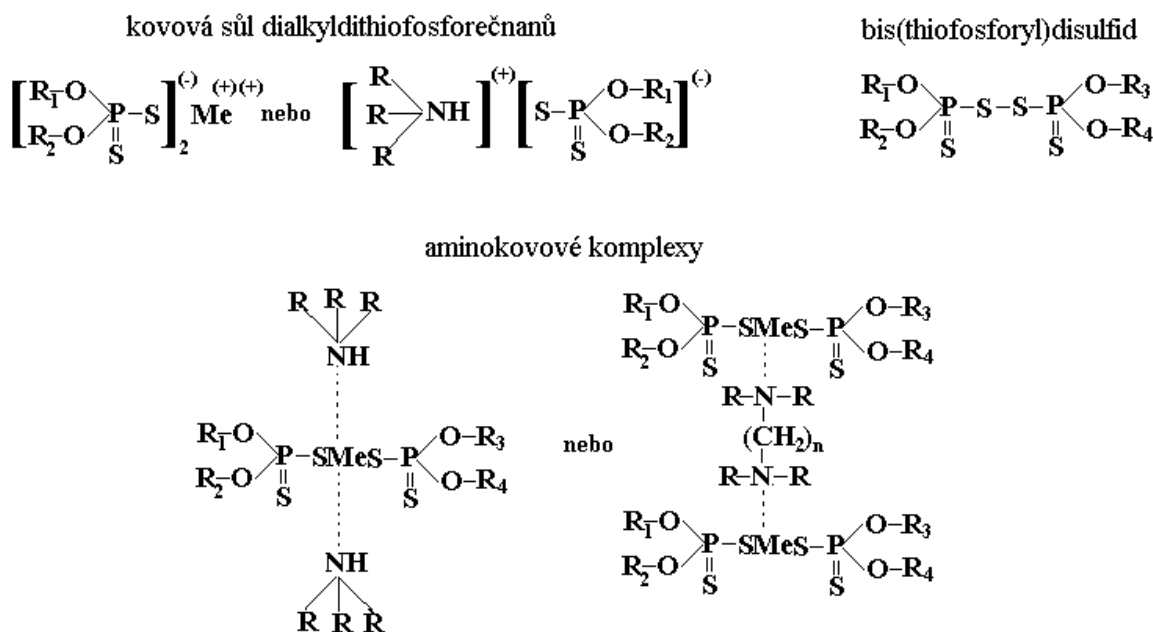
NA-101 aj. Na Obr. 23. Je uveden mechanismus působení N,N'- ethylthiomocoviny na CR. [10,24]



Obr. 23. Mechanismus působení ethylthiomocoviny na CR [10]

3.3.6 Urychlovače na bázi fosforu

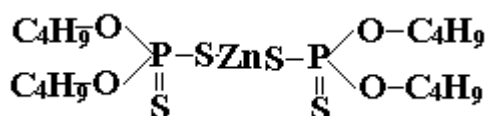
Skupina rychlých urychlovačů sírné vulkanizace, se kterými lze dosáhnout ještě vyšší rychlosti vulkanizace než při použití thiuramsulfidových urychlovačů. Největší význam z nich mají především kovové soli, nejčastěji Zn^{2+} , Cu^{2+} , aminové soli dialkyldithiofosforečných kyselin, aminové komplexy a některé bis(thiofosforyl)disulfidy. Různé struktury fosforových urychlovačů ukazuje Obr. 24. [10, 29]



Obr. 24. Možné struktury fosforových urychlovačů [10]

3.3.6.1 Vliv fosforových urychlovačů na směsi a vulkanizát

Dithiofosforečnanové vulkanizační systémy v kombinacích s thiazoli se vyznačují delší bezpečností a vysokou rychlostí vulkanizace, která je způsobena určitým mechanismem aktivace síry. Výsledné vulkanizáty mají dobré fyz. mech. vlastnosti. Příkladem fosforového urychlovače je *Zn-dibutyldithiofosfát (ZBPD)* strukturní vzorec na Obr. 25. Je to žlutohnědá kapalina, určena pro rychle vulkanizující systémy pro EPDM i NR a další sírou vulkanizovatelné elastomery. Ve směsích NR v kombinaci s MBTS zlepšují odolnost proti reverzi. [10, 24, 29]

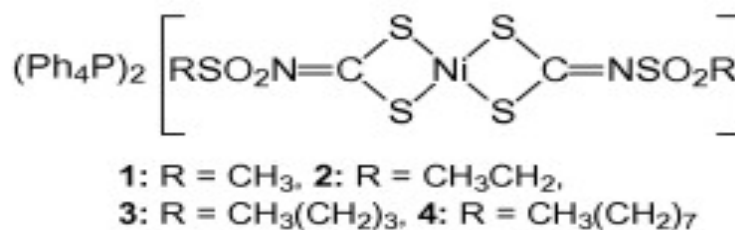


Obr. 25. Zn-Dibutyldithiofosfát [24]

Nové typy fosforových urychlovačů

Jedná se o urychlovače, které mají ve své struktuře fosforový kationt a centrální atom je nikl. Svou strukturou jsou analogiemi k novým dithiokarbamátovým urychlovačům. U některých dithiokarbamátových urychlovačů docházelo při vulkanizaci k uvolňování karcinogenních nitrosoaminů. Ve snaze zabránit uvolňování těchto látek byly vyvinuty nové typy urychlovačů, mezi které řadíme i urychlovače obsahující fosforové kationty. Lze je tedy taky zařadit do kategorie urychlovačů fosforových typů. Byly vyvinuty čtyři typy nových fosforových urychlovačů, jejichž struktura je na Obr. 26. [30]

Jejich pojmenování je následující: **1:** Tetrafenylfosfonium bis (methylsulfonyldithiokarbamát)nikelnatý, **2:** Tetrafenylfosfonium bis(4-ethylsulfonyldithiokarbamát) nikelnatý, **3:** Tetrafenylfosfonium bis (butylsulfonyldithiokarbamát)nikelnatý, **4:** Tetrafenylfosfonium bis (oktylsulfonyldithiokarbamát)nikelnatý



Obr. 26. Znázornění struktury urychlovače [30]

Tyto urychlovače v množství 1,2DSK byly potom zamíchány do směsi s NR kaučukem plněným 20DSK sazemi. Pak bylo provedeno měření vulkanizačních charakteristik na Rheometru při 150°C a následné porovnání s ostatními typy urychlovačů. Naměřené hodnoty jsou zaznamenány v Tab. 5. kde můžeme vidět porovnání nových fosforových urychlovačů (číslování urychlovačů 1 - 4 souhlasí s popisem na Obr. 26.) s urychlovačem ZNIBU a ostatními běžně používanými urychlovači. t_{90} je optimální čas vulkanizace, t_{s2} je doba bezpečnosti směsi, M_L je minimální kroutící moment, M_H maximální kroutící moment. Z Tab. 5. Je vidět, že se jedná o pomalejší typy urychlovačů vyznačující se delší bezpečností ve srovnání se ZNIBU a ostatními běžně používanými urychlovači vyznačující se delší bezpečností. Směs NR je plněna 20 DSK sazemi → bez plnění lze dosáhnout větší bezpečnosti. [30]

Tab. 5. Porovnání urychlovačů [30]

Urychlovač	t_{90} [min]	t_{s2} [min]	M_L [dNm]	M_H [dNm]
1	32,4	4,2	2,94	28,11
2	36	5,4	2,6	26,76
3	25,2	2,4	2,94	29,01
4	25,8	1,8	4,4	27,77
ZNIBU	21	1,8	5,31	32,06
CBS	8,27	4,4	6,21	34
MBT	10,18	3,3	6,32	27,54
TMTD	3,81	1,9	6,55	34,4

3.3.7 Urychlovače radiační vulkanizace

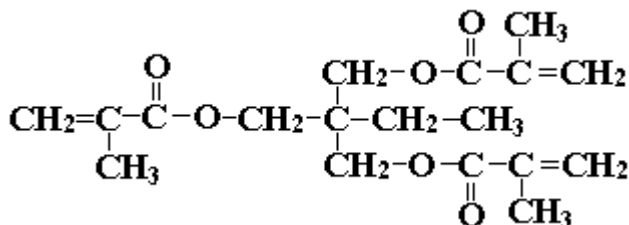
Sítování vysokoenergetickým zářením je vhodné především pro tenkostěnné výrobky a máčené výrobky z latexů. Oproti klasickému sítování má výhodu že nedochází k uvolňování jiných látek. Nevýhodou je však energetická náročnost, kde jsou potřebné velké dávky vysokoenergetického záření. Snahou je tyto dávky snížit a proto byly vyvinuty látky umožňující provádět radiační vulkanizaci při nižších dávkách vysokoenergetického záření. Urychlovače radiační vulkanizace jsou obvykle různé deriváty kys. akrylové. [22]

Typy nejpoužívanějších urychlovačů radiačního síťování:

- TMPTMA (Trimethylolpropantrimethakrylát),

Struktura je na Obr. 27. Je to vynikající urychlovač, při jeho použití se dosáhne vysoké hustoty sesíťování, vulkanizáty získávají vysokou pevnost, odolnost proti vodě, oděru. Vzhledem k jeho vysoké funkčnosti se používá i jako síťovací činidlo. [22, 31]

- TMPTA (Trimethylolpropantriakrylát-C₁₅H₂₀O₃)
- PEA (fenoxyethylakrylát-C₁₁H₁₂O₃) - Vyznačuje se ještě vyšší pevností než TMPTMA
- PPEGA (fenoxyethylenglykolakrylát)



Obr. 27. Struktura TMPTMA [31]

3.3.8 Dávkování urychlovačů

V praxi nás často zajímá jaké množství urychlovače a síry je nutno do směsi nadávkovat, abychom dostali vulkanizát s požadovanými vlastnostmi. Optimálních vlastností dosahuje pryž při síťových hustotách 120-150 mol.m⁻³. Síťovou hustotu lze spočítat pomocí empirické rovnice:

$$v = 100 \cdot \sqrt{U \cdot S} \quad (12)$$

Kde: v - síťová hustota pryže [mol.m⁻³]

U - Koncentrace urychlovače [DSK]

S - Koncentrace síry [DSK]

Z toho plyne, že hodnota součinu koncentrace (v DSK) urychlovače a síry by měla být rovna 1,44 - 2,25. U systémů, které mají vyšší účinnost, může být hodnota součinu nižší. Toto empirické pravidlo platí nejpřesněji pro hodnoty koncentrace síry 0,5 DSK, při odlišných koncentracích síry přestává platit i když součin $U \cdot S$ zůstává roven 1,44 - 2,25. [9]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 POUŽITÉ MATERIÁLY, PŘÍPRAVA SMĚSÍ

Jako kaučuk byl použit butadien styrenový SBR-1500 (výrobce Kralupy) - Syntetický elastomer vyrobený emulzní polymerací Butadienu s přidáním 23-25 % Styrenu.

Dalšími přísadami byly:

STEARIN - Aktivátor vulkanizace, látka na bázi kyseliny stearové.

ZnO (oxid zinečnatý) aktivátor vulkanizace

OLEJ - Změkčovadlo, pro usnadnění zpracovatelnosti,

SÍRA - Vulkanizační činidlo

Saze N550 - Stučující plnivo

Použité urychlovače - Vulkacit LDA, Rhenogram MBTS-80, Rhenogram TMTD-80, Rhenogram DPG-80, TBBS, Rhenogram ZADT-50, Perkacit TMTM, Rhenogram SDT-50

Příprava směsí

Zkušební směs byla připravena z SBR kaučuku. V Tab. 8. je uvedeno složení směsi. Míchání probíhalo třístupňově. V prvním stupni byl v hnětiči Pomini Farrel na 350 g připraven základ směsi bez urychlovačů. Časový harmonogram přidávání přísad je v Tab. 6. Následně byla na dvouválcí Farrel 150 x 330 mm přidána ještě síra, což je druhý stupeň míchání.

Třetí stupeň míchání probíhal v laboratorním hnětiči Brabender při teplotě 80 °C. Zde se přidávaly různé typy urychlovačů do množství směsi 55 g.

Tab. 6. Složení elastomerní směsi

Název suroviny	DSK	Množství v [g]
SBR 1500	100	245
Stearin	2	4,9
ZnO	2	4,9
Saze N550	30	73,5
Olej	5	12,25
Síra	2,5	6,13
Urychlovač	1,5	3,68
Celkem	143	350,35

Tab. 7. Záznam míchání elastomerní směsi

	Surovina	Doba míchání [min]
Hnětič Pomini Farrel	SBR 1500	0:00
	Stearin	1:30
	ZnO	2:30
	Saze N550	3:30
	Olej	4:30
Dvouválec	Síra	8:00
Hnětič Brabender	urychlovač	12
	Celkem	16

4.1 Příprava vzorků

Příprava vzorků byla složena z kroků:

- Navažování elastomerní směsi: Z předem připravené elastomerní směsi bylo ručně nůžkami nastříháno a naváženo na laboratorních vahách osm vzorků, každý o hmotnosti 55 g.
- Navažování jednotlivých typů urychlovačů: Ruční navažování na laboratorní váze. Celková navážka urychlovačů do 55 g vzorku kaučukové směsi byla 0,577 g.
- Vlastní míchání: Prováděno v laboratorním hnětači značky Blabender. Podmínky míchání byly následující: Teplota 80 °C, doba míchání cca. 4 min.
- Lisování za studena: Po uplynutí doby míchání byl plást z hnětače vypuštěn, vložen mezi dvě fólie a následně zalisován. Zalisování proběhlo ve studeném lisu, za účelem vytvoření placaté destičky. Pak byl vzorek označen podle příslušného druhu urychlovače.

Takto připravené vzorky se nechali před měřením 24 hod. odležet kvůli rovnoměrnému rozptýlení zamíchaných urychlovačů.

Příprava vzorků pro zkoumání synergismu (směsných urychlovačů) byla provedena stejným způsobem, jednotlivé urychlovače se navažovaly v příslušném množství. Synergismus byl měřen u urychlovačů Vulkacit LDA a TBBS. Navážky urychlovačů pro synergismus jsou uvedeny v Tab. 8.

Tab. 8. Navážky jednotlivých urychlovačů pro synergismus

Název urychlovačů	Vzorek 1. navážka v DSK	Vzorek 1. Navážka [g]	Vzorek 2. navážka v DSK	Vzorek 2. Navážka [g]	Vzorek 3. navážka v DSK	Vzorek 3. Navážka [g]
Vulkacit LDA	0,5	0,192	0,75	0,2885	1	0,3846
TBBS	1	0,3846	0,75	0,2885	0,5	0,192

5 STANOVENÍ VULKANIZAČNÍCH CHARAKTERISTIK

Podrobná teorie o popisu vulkanizace je uvedena v teoretické části v kapitole 1.3. Zde jsou jen stručně uvedeny pojmy a vztahy týkající se vyhodnocení vulkanizačních charakteristik.

Doba bezpečnosti - Je to doba po kterou se ještě může kaučuková směs zpracovávat, doba která je třeba na vzrůst kroutícího momentu o 2 jednotky nad dosažené minimum vulkanizace. Značíme (t_{s2}).

Optimum vulkanizace - Doba potřebná k sesířování do 90 % konverze. Určována z naměřené vulkanizační charakteristiky jako hodnota momentu M_{90} . Másledně je pak z křivky odečten optimální čas vulkanizace (t_{90}).

M_{90} je dán vztahem:

$$M_{90} = M_L + 0,9(M_H - M_L) \quad (13)$$

Kde:

M_L je minimální hodnota kroutícího momentu [dNm]

M_H je maximální hodnota kroutícího momentu [dNm]

Rychlost vulkanizace u_x - lze určit pro každou vulkanizační teplotu jako převrácená hodnota rozdílu t_{90} a t_{s2} . Tedy:

$$u_x = \frac{1}{t_{90} - t_{s2}} \text{ [min}^{-1}\text{]} \quad (14)$$

Závislost rychlosti vulkanizace na teplotě - je určena Arrheniovou rovnicí:

$$u_2 = u_1 e^{\frac{-E_S}{\Delta T \cdot R}} \quad (15)$$

Zlogaritmováním dostaneme:

$$\ln(u_2) = \frac{-E_S}{RT} + \ln(u_1) \quad (16)$$

Vyneseme-li závislost $\ln(u_2)$ proti $1/T$ dostaneme rovnici přímky, kde výraz E_S/R je směrnice přímky. Ze směrnice pak vypočteme hodnotu aktivační energie E_S [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$].

Zdánlivá aktivační energie E_i - Známe-li reakční alespoň dvě reakční rychlosti při dvou teplotách, lze vypočítat zdánlivou aktivační energii E_i ze vztahu.

$$\ln \frac{u_2}{u_1} = \frac{E_i}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (17)$$

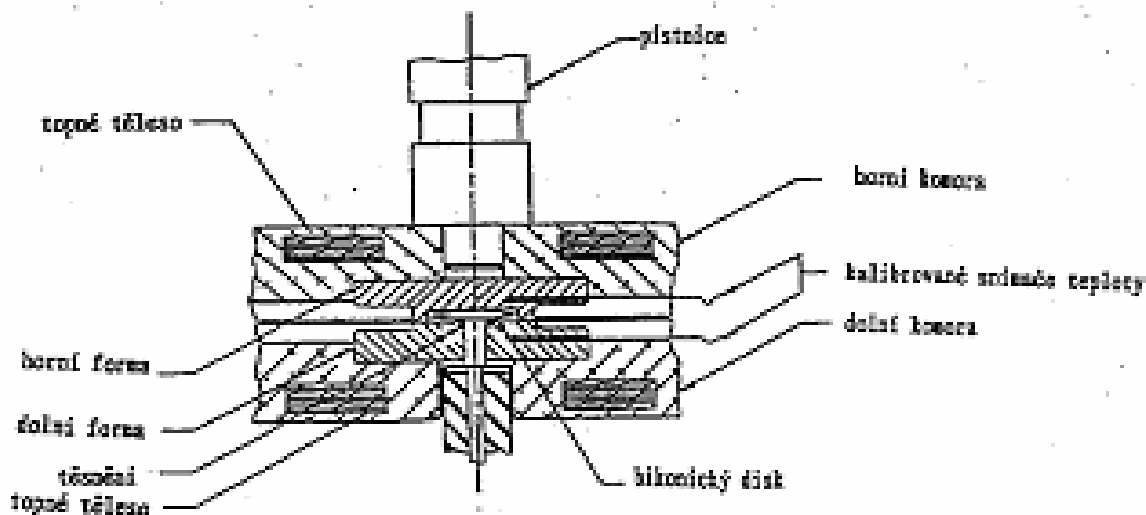
po úpravě dostaneme:

$$E_i = \frac{RT_1T_2 \ln \left(\frac{u_2}{u_1} \right)}{T_2 - T_1} \quad [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}] \quad (18)$$

5.1 Popis měření

Měření vulkanizačních charakteristik bylo prováděno na měřícím stroji vulkametru značky Monsanto. Na chemických vahách jsme navážili 9,5 g vzorku příslušné kaučukové směsi s daným typem urychlovače. Vzorek jsme umístili do formy s oscilačním rotorem a spustili měření. Měření je založeno na oscilačním pohybu excentru, usazeného na hřídeli motoru. Krouticí moment, kterým je vyvoláno napětí na měřeném vzorku je měřen tenzometrem. Vzniklý signál se zaznamenává do grafu v závislosti na čase a výsledkem je vykreslení vulkanizační charakteristiky. Popis zkušební komory ukazuje Obr. 28.

Měření jsme prováděli pro každý vzorek směsi s urychlovači postupně při teplotách: 150°C, 160°C a 170°C.



Obr. 28. Zkušební komora vulkametru Monsanto

5.2 Vyhodnocení vulkanizačních charakteristik

Jednotlivé vulkanizační křivky jsou uvedeny v příloze P1, grafy včetně tabulek pro jednotlivé typy urychlovačů jsou uvedeny v následujících Tab 9 – 17 a grafech 1-4

Urychlovače, použité v této práci můžeme rozdělit podle rychlosti účinnosti na dvě skupiny – pomalé a rychlé:

- Mezi pomalé urychlovače můžeme zařadit – Rhenogram SDT 50, Rhenogram ZADT-50, Rhenogram DPG 80, Rhenogram MBTS-80
- Mezi rychlé urychlovače můžeme zařadit – TBBS, Perkacit TMTM, Vulkacit LDA, Rhenogram TMTD

5.2.1 Skupina pomalých urychlovačů

Rhenogram SDT–50

V Tab. 9. Je vyhodnocena jeho vulkanizační charakteristika včetně kinetiky. Z jednotlivých časů jde vidět, že jde o pomalý urychlovač s dlouho trávající dobou bezpečností směsi a dobou dosažení optima vulkanizace. Urychlovač dává nízký kroučící moment, který nejvyšší hodnoty dosahuje při 160 °C. Můžeme také pozorovat velmi vysokou aktivační energii, která je potřebná pro započítí chemické reakce a nízkou rychlost reakce. Protože vulkanizace probíhá velmi pomalu je tedy vhodný pro použití za vysokých teplot (od 170 °C a více).

Tab. 9. Vyhodnocení charakteristiky urychlovače Rhenogram SDT - 50

t [°C]	M _H [dNm]	M _L [dNm]	t _{s2} [min]	t ₉₀ [min]	u _x 10 ⁻² [min ⁻¹]	E _i [J.mol ⁻¹]	E _s [J.mol ⁻¹]
150	27,5	5,5	25,5	190,3	0,61	100849	103256
160	29,5	6	12,5	97,5	1,18	105813	
170	27,5	5,5	9,0	52,8	2,28	103274	

Rhenogram ZADT-50

V Tab. 10. je vyhodnocená vulkanizační charakteristika včetně kinetiky Rhenogramu ZADT-50. Jde o druhý nejpomalejší urychlovač po Rhenogramu SDT-50. Jde vidět, že se stoupající teplotou vulkanizace se snižuje bezpečnost a zvyšuje se maximální kroučící moment, který je při 170 °C nejvyšší. Protože doba dosažení optima vulkanizace je dlouhá, je tedy vhodný pro vulkanizaci za vysokých teplot. Můžeme si taky všimnout zvýšení rychlosti vulkanizace, kdy zvýšením teploty na 160 °C vzroste jen nepatrně, ale zvýšením teploty na 170 °C vzroste přibližně třikrát. Lze taky vidět, že je hodnota aktivační energie

nižší než u Rhenogramu SDT-50 tzn. že Rhenogram ZADT-50 je rychlejším urychlovačem.

Tab. 10. Vyhodnocení charakteristiky urychlovače Rhenogram ZADT-50

t [°C]	M _H [dNm]	M _L [dNm]	t _{s2} [min]	t ₉₀ [min]	u _x 10 ⁻² [min ⁻¹]	E _i [J.mol ⁻¹]	E _S [J.mol ⁻¹]
150	23	6,0	36,3	109	1,37	39877	74155
160	25,5	5,5	19,3	75,3	1,79	110622	
170	29	5,5	9,5	37,5	3,57	74433	

Rhenogram DPG-80

Vulkanizační charakteristiky tohoto urychlovače ukazuje Tab. 11. Jde vidět, že jde o pomalý urychlovač, při teplotě 170 °C je doba dosažení optima vulkanizace shodná s urychlovačem Rhenogram ZADT-50. S rostoucí teplotou vulkanizace dochází k poklesu maximálního krouťícího momentu.

Tab. 11. Vyhodnocení charakteristiky urychlovače Rhenogram DPG-80

t [°C]	M _H [dNm]	M _L [dNm]	t _{s2} [min]	t ₉₀ [min]	u _x 10 ⁻² [min ⁻¹]	E _i [J.mol ⁻¹]	E _S [J.mol ⁻¹]
150	34	5,3	15,5	91,8	1,31	65072	75278
160	33,5	5,9	11,8	61,5	2,01	86135	
170	32	5,5	8,5	37,5	3,45	75360	

Rhenogram MBTS-80

Vyhodnocená charakteristika pro tento opět pomalý je v Tab. 12. V porovnání s předcházejícími urychlovači jde vidět, že se jedná o rychlejší typ, a to především od 160 °C. Se zvyšující se teplotou klesá hodnota maximálního krouťícího momentu. Můžeme si taky všimnout hodnoty zdánlivých aktivačních energií, kdy nejvyšší hodnota aktivační energie je při 160 °C. Z tabulky můžeme taky vidět, že postupným zvyšováním teploty vulkanizace se mění rychlost nerovnoměrně.

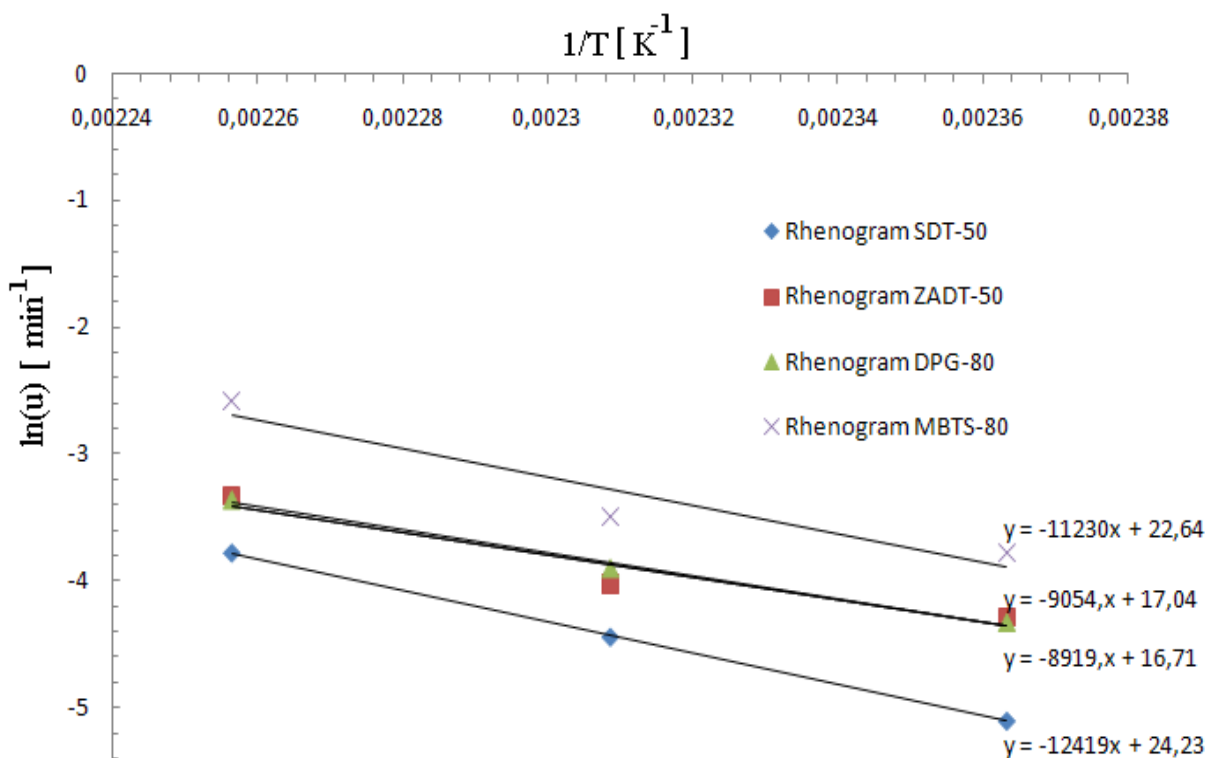
Tab. 12. Vyhodnocení charakteristiky urychlovače Rhenogram MBTS-80

t [°C]	M _H [dNm]	M _L [dNm]	t _{s2} [min]	t ₉₀ [min]	u _x 10 ⁻² [min ⁻¹]	E _i [J.mol ⁻¹]	E _s [J.mol ⁻¹]
150	37,5	5,6	7,8	51,8	2,28	43551	93370
160	34,5	6	5,25	38,3	3,03	146355	
170	33,5	5,5	3,75	17,0	7,58	93767	

Z předcházejících tabulek můžeme vyčíst, že viskozita směsi (udávaná hodnotou M_L) je podobná pro všechny 4 typy pomalých urychlovačů. Což znamená, že viskozita není ovlivněna typem urychlovače vulkanizace. Můžeme ale pozorovat změnu maximálního kroutícího momentu M_H. Liší se podle typu urychlovače. Nejnižší M_H má Rhenogram ZADT a nejvyšší Rhenogram MBTS-80. Čím vyšší hodnota M_H je, tím můžeme předpokládat vyšší hodnoty modulů v tahu a naopak nižší tažnost.

Lineární charakteristiky jednotlivých urychlovačů ukazuje Graf. 1. Ze směrnic těchto lineárních závislostí byly vypočteny aktivační energie pro urychlovače. Nejvyšší aktivační energie odpovídá nejpomalejšímu urychlovači a naopak. Podle směrnice z Grafu 1 je tedy nejpomalejší Rhenogram SDT-50 což je v souladu se zjištěnými hodnotami z vulkanizačních charakteristik.

Graf. 1. Lineární charakteristiky pomalých urychlovačů



5.2.2 Skupina rychlých urychlovačů

Sulfenax – TBBS

Tab. 13. Ukazuje vyhodnocené charakteristiky včetně kinetiky. Lze vidět, že doba dosažení optima se výrazně oproti pomalým urychlovačům zmenšila. Tento urychlovač se vyznačuje dlouhou dobou bezpečnosti (téměř polovina doby dosažení optima). Lze jej tedy používat i pro vulkanizaci za vysokých teplot. S rostoucí teplotou vulkanizace klesá maximální hodnota kroutícího momentu. Můžeme si taky všimnout hodnot rychlostí vulkanizace, kde je patrný rovnoměrný růst s teplotou vulkanizace. Z toho plyne, že urychlovač se tedy v porovnání s pomalým urychlovačem Rhenogram MBTS-80 vyznačuje rovnoměrným vzrůstem rychlosti vulkanizace.

Tab. 13. Vyhodnocení charakteristiky urychlovače TBBS

t [°C]	M _H [dNm]	M _L [dNm]	t _{s2} [min]	t ₉₀ [min]	u _x 10 ⁻¹ [min ⁻¹]	E _i [J.mol ⁻¹]	E _S [J.mol ⁻¹]
150	42,6	5	14,3	28	0,73	85905	82877
160	42	5,1	8	15,8	1,28	79666	
170	41	5,5	5,3	10	2,11	82858	

Perkacit TMTM

Vyhodnocenou charakteristiku ukazuje Tab. 14. Jde vidět, že tento urychlovač má dlouhou bezpečnost podobně jako TBBS. Je tedy vhodný pro vulkanizaci za vysokých teplot. Při 170 °C je optimum dosaženo kolem 7 min. Maximální i minimální kroutící moment je nejvyšší při 160 °C. Dále si můžeme všimnout, že hodnota rychlosti vulkanizace s rostoucí teplotou se zvyšuje rovnoměrně a to po každé zhruba dvakrát.

Tab. 14. Vyhodnocení charakteristiky urychlovače Perkacit TMTM

t [°C]	M _H [dNm]	M _L [dNm]	t _{s2} [min]	t ₉₀ [min]	u _x 10 ⁻¹ [min ⁻¹]	E _i [J.mol ⁻¹]	E _S [J.mol ⁻¹]
150	46,5	5,3	10,9	18,3	1,36	100050	92605
160	49,5	5,5	7,5	11,3	2,61	84685	
170	46	5	4,5	6,8	4,44	92545	

Vulkacit LDA

Charakteristika je vyhodnocená v Tab. 15. Jedná se o rychlý urychlovač, s rostoucí teplotou vulkanizace klesá bezpečnost, proto není vhodný pro vulkanizaci od 170°C. Maximální kroutící moment s růstem teploty klesá, minimální mírně roste. Rychlost vulkanizace se zvyšuje s teplotou rovnoměrně.

Tab. 15. Vyhodnocení charakteristiky urychlovače Vulkacit LDA

t [°C]	M_H [dNm]	M_L [dNm]	t_{s2} [min]	t₉₀ [min]	u_x 10⁻¹ [min ⁻¹]	E_i [J.mol ⁻¹]	E_s [J.mol ⁻¹]
150	43,5	5,5	5,2	13,8	1,17	81757	86976
160	42,5	5,6	3,3	8,3	2	92535	
170	41,5	5,6	2,2	5	3,57	87022	

Rhenogram TMTD

V Tab. 16. vidíme, že se jedná o nejrychlejší urychlovač ze zkoumané série. Optima vulkanizace je dosaženo při 170 °C za krátkou dobu (kolem 3 min.) Je zde však velmi krátká bezpečnost, proto už není při této teplotě vhodný k použití. Vzhledem k vysoké rychlosti vulkanizace je možno ho používat i při nižších teplotách než 150 °C. Můžeme taky vidět, že zvýšením teploty se zvyšuje rychlost vulkanizace podstatně rychleji než u Vulkacitu LDA. Dále je taky vidět, že aktivační energie potřebná ke spuštění vulkanizace je nejnižší ze všech rychlých urychlovačů a proto tedy jde o velmi rychlý urychlovač.

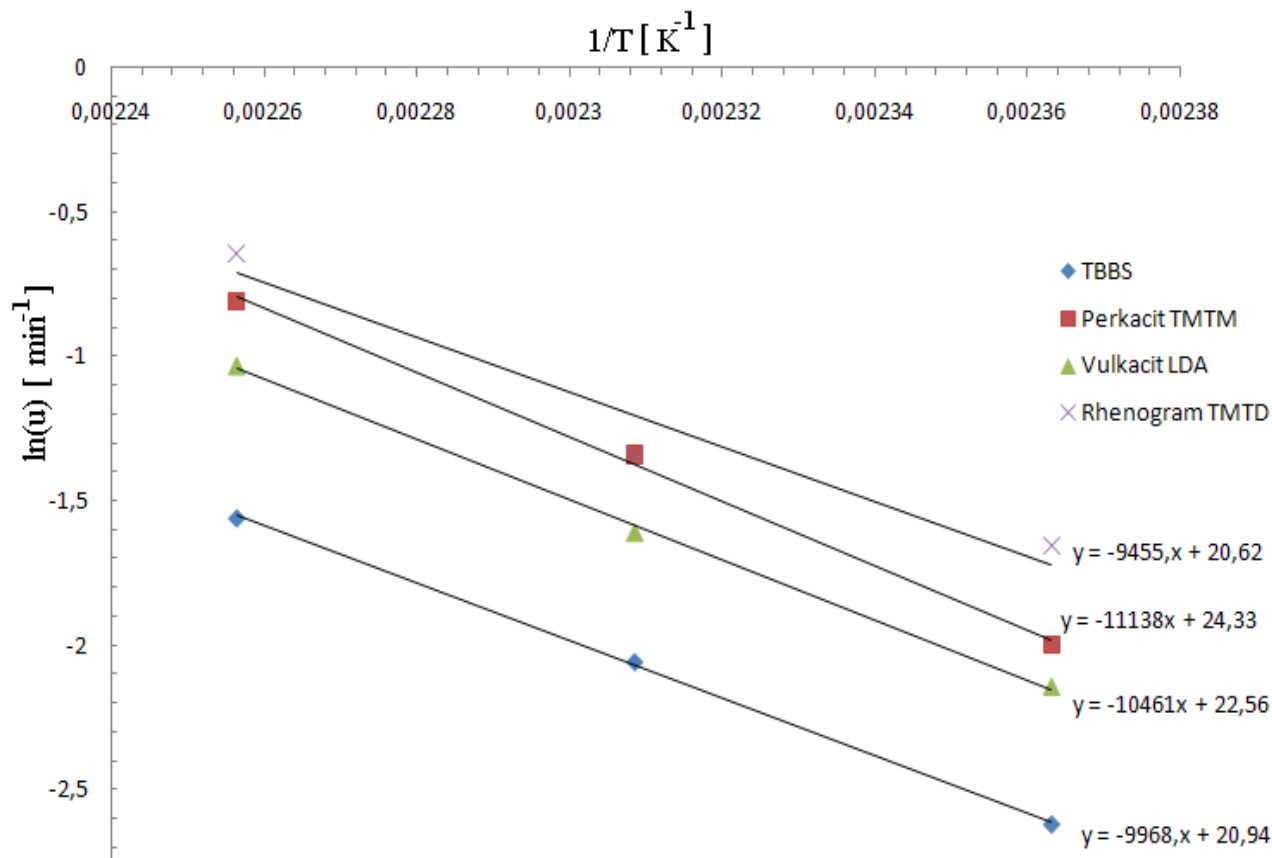
Tab. 16. Vyhodnocení charakteristiky urychlovače Rhenogram TMTD

t [°C]	M_H [dNm]	M_L [dNm]	t_{s2} [min]	t₉₀ [min]	u_x 10⁻¹ [min ⁻¹]	E_i [J.mol ⁻¹]	E_s [J.mol ⁻¹]
150	47	5,6	3,0	8,3	1,91	47530	78612
160	47	6,3	1,5	5,3	2,61	111668	
170	45,5	6,1	1,4	3,3	5,26	78859	

U rychlých urychlovačů je opět minimum M_L podobné pro všechny urychlovače, ty opět nemají vliv na viskozitu směsí. Naopak výrazně proti pomalým urychlovačům vzrostl maximální kroutící moment. Předpokládané důsledky na mechanické vlastnosti jsou zvýšení pevnosti směsi a výrazné snížení tažnosti.

Graf. 2. Ukazuje lineární charakteristiky rychlých urychlovačů. Z těchto grafů byly vypočteny jednotlivé aktivační energie pro urychlovače. Podle výpočtů aktivačních energií je nejrychlejším urychlovačem Rhenogram TMTD.

Graf. 2. Lineární charakteristiky rychlých urychlovačů



5.2.3 Synergizmus urychlovačů

U urychlovačů Vulkacit LDA a TBBS byl navíc sledován jejich společný účinek na rychlost vulkanizace. Výsledky můžeme vidět v Tab. 17. společně s hodnotami pro samotné TBBS a Vulkacit LDA. Jde vidět, že přidavek 0,5 DSK urychlovače Vulkacit LDA ke množství 1 DSK urychlovači TBBS vede ke zkrácení doby dosažení optima téměř na polovinu, než kdybychom použili jen samotný TBBS. Lze si taky můžeme všimnout vzrůstu rychlostí vulkanizace oproti TBBS. Ještě vyššího urychlení je dosaženo, smícháme-li oba urychlovače ve stejném poměru. Synergický účinek této kombinace urychlovačů je ale nejvýraznější při 150 °C, neboť můžeme vidět, že při této teplotě se zkrátila doba vulkanizace o 17 min. oproti samotnému TBBS. Dále zde můžeme vidět, že urychlovač TBBS má na Vulkacit LDA menší účinek. Přidáme-li k 1 DSK urychlovače Vulkacit LDA 0,5 DSK

urychlovače TBBS, doby dosažení optima se sice zkrátí než při samotné, Vulkacitu LDA ale jen málo.

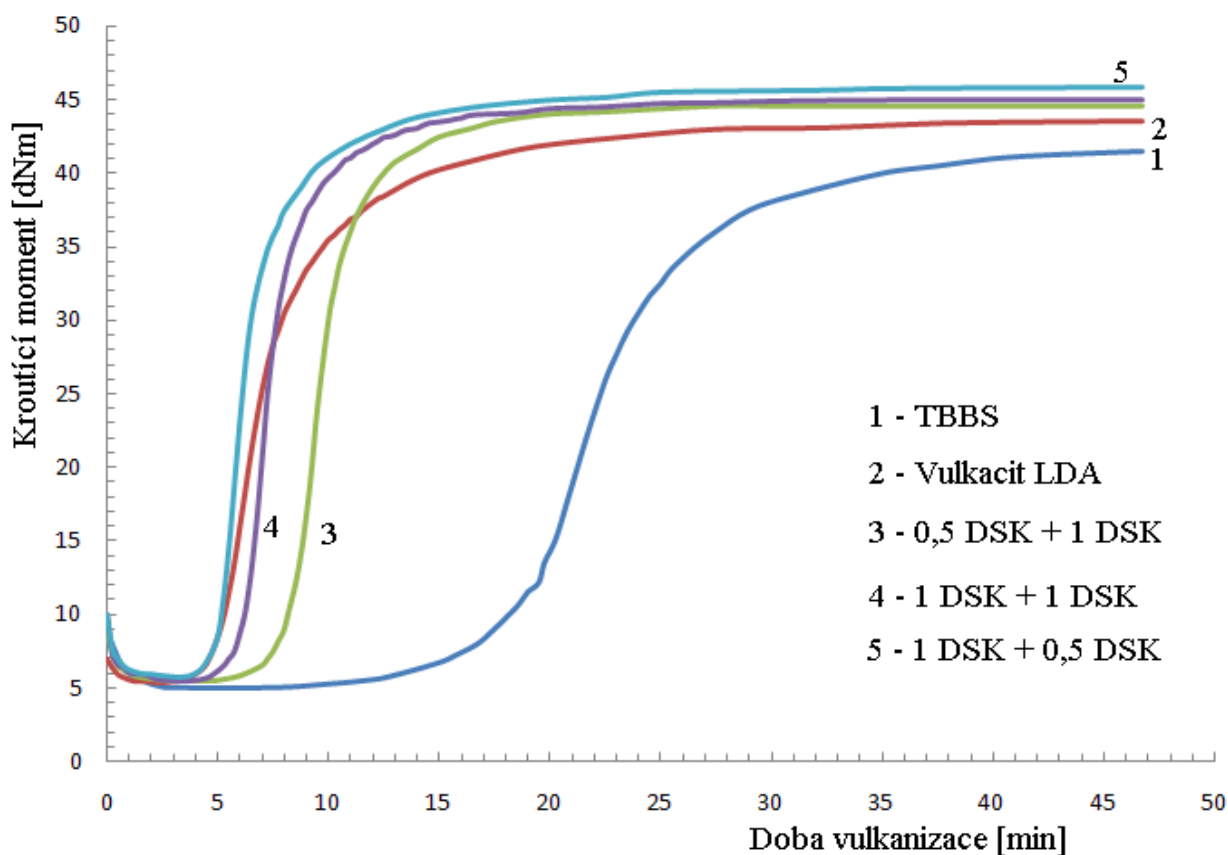
Tab. 17. Porovnání urychlovačů a jejich kombinací

t [°C]	M_H [dNm]	M_L [dNm]	t_{s2} [min]	t₉₀ [min]	u_x 10⁻¹ [min ⁻¹]	E_i [J.mol ⁻¹]	E_s [J.mol ⁻¹]
Výsledky pro urychlovač TBBS							
150	42,6	5	14,3	28	0,73	85905	82877
160	42	5,1	8	15,8	1,28	79666	
170	41	5,5	5,3	10	2,11	82858	
Výsledky pro urychlovač Vulkacit LDA							
150	43,5	5,5	5,2	13,8	1,17	81757	86976
160	42,5	5,6	3,3	8,3	2	92535	
170	41,5	5,6	2,2	5	3,57	87022	
Výsledky pro urychlovač Vulkacit LDA (0,5 DSK) + TBBS (1 DSK)							
150	44,6	5,5	7,5	13	1,82	77845	78845
160	43,5	5,3	4,7	8	3,03	79921	
170	42,25	5	3,4	5,4	5	78859	
Výsledky pro urychlovač Vulkacit LDA (0,75 DSK) + TBBS (0,75 DSK)							
150	45	5,5	5,8	11	1,9	98540	76384
160	45,1	5,3	3,8	6,5	3,64	52831	
170	44,1	5	2,5	4,5	5,06	76213	
Výsledky pro urychlovač Vulkacit LDA (1 DSK) + TBBS (0,5 DSK)							
150	45,8	5,8	4,9	10,8	1,7	71495	79211
160	44,3	5,3	3,3	7	2,72	87422	
170	44	5,3	2,3	4,4	4,71	79275	

V Grafu. 3. Jsou nakresleny jednotlivé vulkanizační křivky urychlovačů a jejich kombinací při teplotě vulkanizace 150 °C v příslušných množstvích. Křivka č. 1 patří urychlovači TBBS. Jde vidět, že se tento urychlovač vyznačuje dlouhou bezpečností a dosahuje nejvyššího max. kroutícího momentu. Křivka č. 2 patří Vulkacitu LDA, který má krátkou bezpečnost a vyšší max. kroutící momentu než u TBBS. Křivka č. 3 patří kombinaci Vulkacitu LDA + TBBS, které byly smíchány v množství 0,5 DSK + 1 DSK. Jde vidět, že při této kombinaci dojde ke značnému zkrácení bezpečnosti, doby dosažení optima a vzrůstu krou-

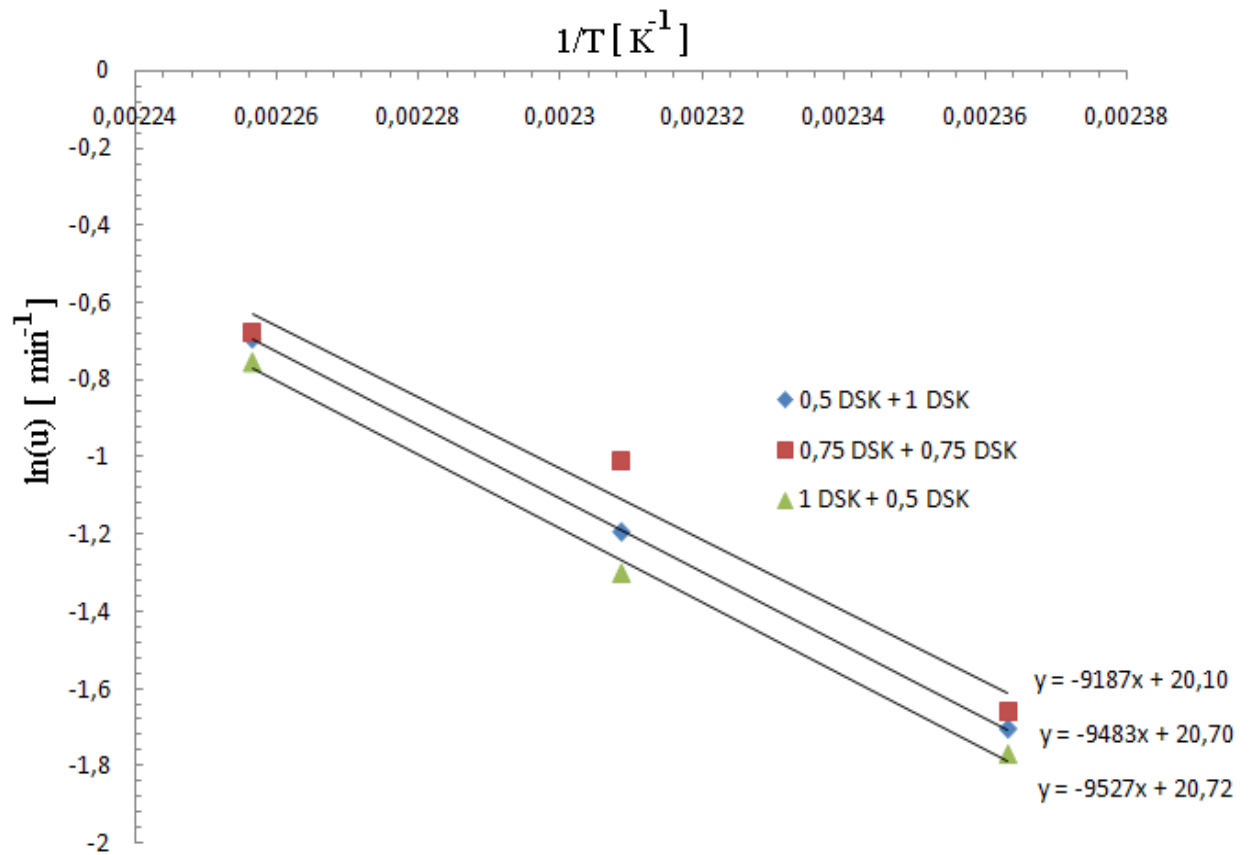
tícího momentu než při samotných urychlovačích. Křivka č. 4 patří kombinaci 1 DSK + 1 DSK. Můžeme vidět, že bezpečnost se opět o něco snížila a optima je dosaženo v krátkém čase. Max. kroutící moment téměř stejný jako u křivky 3. Křivka č. 5 je kombinace urychlovačů v množství 1 DSK + 0,5 DSK. Jde vidět, že bezpečnost je zde téměř shodná s křivkou č. 2. Vyznačuje se velmi rychlou vulkanizací a hodnota max. kroutícího momentu dosahuje nejvyšší hodnoty ze všech předešlých urychlovačů a jejich kombinací.

Graf. 3. Vulkanizační křivky kombinací urychlovačů Vulkacit LDA + TBBS v příslušném množství



Jednotlivé lineární charakteristiky směsných urychlovačů ukazuje Graf. 4. Je vidět, že směrnice jednotlivých přímk jsou stejné, jde téměř o rovnoběžné přímky. Z jednotlivých směrníc byly vypočteny aktivační energie.

Graf. 4. Lineární charakteristiky směsných urychlovačů



Diskuze výsledků

Vulkanizační charakteristiky byly změřeny u osmi urychlovačů při teplotách 150°C, 160°C a 170°C. Podle změřených charakteristik jsme zjistili, že nejpomalejším je Rhenogram SDT-50 a nejrychlejším Rhenogram TMTD.

Bylo taky zjištěno, že pomalé urychlovače se vyznačují nízkým kroutícím momentem, poskytnou tedy vulkanizát s nízkou pevností a vysokou tažností. Rychlé naopak poskytují vysoký max. kroutící moment, výsledný vulkanizát bude mít vysokou pevnost v tahu. Lze tedy říci, že čím více vulkanizaci urychlíme, tím vyšší hodnotu kroutícího momentu dostaneme.

Dalším částí experimentu bylo zkoumání synergického účinku smíchaných urychlovačů Vulkacit LDA +TBBS ve třech různých množstvích vulkanizovaných při teplotách jako v předchozím experimentu.

V množství Vulkacit LDA (0,5 DSK) +TBBS (1 DSK) bylo dosaženo optima při 150°C za 13 min, při 170°C se vyskytla mírná reverze. Vzhledem k dostatečně dlouhé bezpečnosti lze tuto kombinaci urychlovačů použít i pro vulkanizaci za vyšších teplot.

V kombinaci urychlovačů Vulkacit LDA (0,75 DSK) + TBBS (0,75 DSK) je největšího synergického účinku dosaženo při 150 °C, kdy se zkrátila doba vulkanizace z 28 minut na 13 minut (pro TBBS).

V kombinaci Vulkacit LDA (1 DSK) +TBBS (0,5 DSK) se výrazně zkrátila doba vulkanizace a max. hodnota kroutícího momentu dosáhla nejvyšší hodnoty ze všech kombinací. Proto je tedy tato kombinace urychlovačů vhodná pro směsi u kterých je požadována vyšší pevnost a nízká tažnost.

ZÁVĚR

Bakalářská práce se zabývá vlivem aktivátorů vulkanizace na vlastnosti kaučukových směsí. V teoretické části je obecně popsána struktura elastomerů a následné změny v této struktuře v průběhu síťování. Další část je pak zaměřená na teorii vulkanizace včetně samotného kinetického popisu. Jsou zde taky popsány vulkanizační systémy kaučukových směsí a způsoby síťování různými vulkanizačními činidly. U některých činidel jsou uvedeny mechanismy vulkanizace. Na tuto oblast pak navazuje hlavní část práce, která je zaměřena na aktivátory a popis urychlovačů vulkanizace s ohledem na vlastnosti vulkanizátu. Zde je uvedeno základní rozdělení urychlovačů a následně jsou potom popsány jednotlivé komerční typy používaných urychlovačů včetně jejich mechanismů urychlení. K vybraným používaným typům jsou doplněny informace z různých výzkumů, týkající se jejich modifikací a vývoje nových typů urychlovačů a jejich vzájemné porovnání s komerčními druhy urychlovačů.

Praktická část byla zaměřena na zjištění vlivu několika urychlovačů vulkanizace na vulkanizační charakteristiky kaučukové směsi na bázi styren-butadienového kaučuku při různých teplotách (150 – 170 °C). Základ směsi byl společný, vzorky se jen lišily v typu použitého urychlovače. V práci byly zkoušeny následující urychlovače: Rhenogram ZADT-50, Perkacit TMTM, Sulfenax-TBBS, Rhenogram TMTD-80, Rhenogram DPG-80, Rhenogram SDT-50, Vulkacit LDA, Rhenogram MBTS-80. Urychlovače byly zkoumány nejdříve samostatně a u vybraných (Vulkacit LDA a TBBS) byl navíc zkoumán synergický účinek.

Z výsledků můžeme dané urychlovače rozdělit do dvou skupin – pomale – Rhenogram SDT-50, Rhenogram ZADT-50, Rhenogram DPG-80, Rhenogram MBTS-80 a rychlé – TBBS, Perkacit TMTM, Vulkacit LDA, Rhenogram TMTD.

Při daném složení směsi byl nejpomalejším typem Rhenogram SDT-50, kdy při teplotě 150 °C byla doba dosažení optima vulkanizace 190 min. Při 170 °C doba poklesla na 52 minut. Všechny tři urychlovače vykazují nižší hodnoty maximálního kroutícího momentu, což značí nižší hodnoty napětí v tahu, ale vyšší tažnost.

Rychlejší urychlovače mají čas vulkanizace od 30 minut (TBBS) po 8 minut (TMTD) při 150 °C. Tyto urychlovače výrazně zkrátily čas vulkanizace, zvláště při vyšších teplotách. Výrazně se taky zvýšila hodnota M_H , což značí vyšší pevnost, ale nižší tažnost daných směsí.

Synergismus urychlovačů můžeme výrazně pozorovat u zvolených vzorků (Vulkacit LDA + TBBS). Už jen malé množství urychlovače Vulkacitu LDA (poměr 0,5 : 1) výrazně snížilo vulkanizační časy. Z původní hodnoty 30 minut (TBBS s 150 °C) se zkrátil čas na 13 minut. S vyšší koncentrací (1 : 1 a 1 : 0,5) byly dokonce vulkanizační časy kratší i než pro rychlejší urychlovač Vulkacit LDA (ze 13 minut poklesl na 11 minut při 150 °C).

U těchto směsných urychlovačů se taky měnila maximální hodnota kroutícího momentu. Nejvyšší hodnoty kroutícího momentu ($M_H = 45,8$ dNm) bylo dosaženo při teplotě vulkanizace 150 °C v koncentraci (1 : 0,5).

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] *Plasty* [online]. WWW.< <http://ateam.zcu.cz/download/plasty.pdf>>
- [2] MEISSNER, B., ZILVAR, V. *Fyzika polymerů: Struktura a vlastnosti polymerních materiálů*. 1.vyd. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1987.
- [3] FRANTA, I. *Gumárenská technologie 2.díl: Zpracování kaučuku a vlastnosti pryže*. 1.vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1955.
- [4] MLEZIVA, J. *Polymery-struktura, vlastnosti a použití*. Praha: Sobotáles, 1993. ISBN 80-901570-4-1.
- [5] DVOŘÁK, Z., JAVOŘÍK J. *Konstrukce výrobku: Konstrukční materiály elastomerní a formy pro jejich výrobu*. Zlín, 2011.
- [6] KOMÁREK, Zdeněk. *Přehled výroby pryže*. Praha: SNTL-Státní nakladatelství technické literatury. ISBN 04-613-73.
- [7] ŠTĚPEK, J., ZELINGER J., KUTA A. *Techologie zpracování a vlastnosti plastů*. 1.vyd. SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1989.
- [8] HANULÍK, R. *Speciální technologie: Zhotovování pryžových polotvarů a výrobků*. Zlín, 2006.
- [9] DUCHÁČEK, V., HRDLIČKA Z. *Gumárenské suroviny a jejich zpracování* [online]. 1.vyd. Praha: VŠCHT ISBN 978-80-7080-713-2.
- [10] ORLÍK, I. *Gumárenské chemikálie*. Bratislava: ALFA, vydavateľstvo technickej a ekonomickej literatúry, 1979.
- [11] MARZOCCA, A. J., RODRIGUEZ, G., SORICHETTI, L., MOSCA, P. Cure kinetics and swelling behaviour in polybutadiene rubber. *Polymer Testing*, 29(4), 477–482. doi:10.1016/j.polymertesting.2010.02.008 (2010).
- [12] MOORE J. W. *Fyzikální chemie*. Praha 1: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1979.
- [13] MALIJEVSJÝ, Josef P. NOVÁK, Stanislav LABÍK a MALIJEVSKÁ. *Breviář fyzikální chemie* [online]. Praha, 2001.
- [14] MALÁČ, J. *Gumárenská Technologie* [online]. Zlín, 2005.

- [15] DUCHÁČEK, V. *Polymery: Výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2005. ISBN 80-7080-241-3.
- [16] ZÁMORSKÝ, Z. *Nauka o polymerech I*. Praha: Fakulta technologická se sídlem v Gottwaldově, 1975.
- [17] MOORE L, Albert. *Cure Systems for Fluoroelastomers*. Wilmington, Delaware 2008.
- [18] PIRE, M., NORVEZ, S., ILIOPOULOS, I., LEIBLER, L. Imidazole-promoted acceleration of crosslinking in epoxidized natural rubber/dicarboxylic acid blends. *Polymer*, 52(23), 5243–5249. doi:10.1016/j.polymer.2011.09.032 (2011).
- [19] DUCHÁČEK V. *Vulkanizační činidla*. 1. Zlín: Česká společnost průmyslové chemie místní pobočka GAMÁRENSKÁ SKUPINA ZLÍN, 2003. ISBN 80-02-01525-8,
- [20] BRŽDALA. E-ChemBook. [online].
- [21] ALLIGER G., SJOTHUN, I. J. *Vulkanization of elastomers: Principles and Practise of Vulcanization of Commercial Rubbers*. 1.vyd. New York: Reinhold publishing corporation, 1963.
- [22] JAYASURIYA, M., MAKUUCHI, K., YOSHI, F. Radiation vulcanization of natural rubber latex using TMPTMA and PEA. *European Polymer Journal*, 37(1), 93–98. doi:10.1016/S0014-3057(00)00091-4 (2001).
- [23] FRANTA, I. *Gumárenská technologie: kaučuk a suroviny*. 1.vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1953.
- [24] SVOBODA, J. *Urychlovače pro vulkanizaci gumárenských směsí*. Zlín: IGTT a.s. Institut gumárenské technologie a testování-Zlín, 1999.
- [25] APREM, K. MATHEW J. Studies on accelerated sulphur vulkanization of natural rubber using 1-phenil-2, 4-dithiobiuret/tertiary butyl benzothiazole sulphamide. 2002.
- [26] MARIANO, R. M., OLIVEIRA, M. R. L., RUBINGER, M. M. M., VISCONTE, L. L. Y. Synthesis, spectroscopic characterization and vulcanization activity of a new compound containing the anion bis(4-methylphenylsulfonyldithiocarbimato)zincate(II). *European Polymer Journal*, 43(11), 4706–4711. doi:10.1016/j.eurpolymj.2007.08.013 (2007).

- [27] NIEUWENHUIZEN, P. J. Zinc accelerator complexes . Versatile homogeneous catalysts in sulfur vulcanization, *207*, 55–68. (2001).
- [28] MUKHOPADHYAY, R., BHOWMICK, R., SADHAN, K.D.E. Effect of vulcanization temperature and synergism of accelerators on the network and technical properties of efficiently vulcanized natural rubber mixes. 2003.
- [29] PUDOVİK, A. N., KHAIRULLIN, V. K., ALEKSANDROVA, I. A., ISMAYEV, I.E. Mechanism of action of phosphorylated dithiocarbamates on the vulcanization of rubbers. *Polymer science U.S.S.R.* 1988.
- [30] GOMES, CUHNA, L. M., SABINO, J. R., VISCONTE, L. L. Y. Syntheses, crystal structure and spectroscopic characterization of bis(dithiocarbimato)-nickel(II)-complexes: A new class of vulcanization accelerators. *Polyhedron*, *29*(11), 2278–2282. doi:10.1016/j.poly.2010.04.026. (2010).
- [31] *Technical information-Petrochemical Speciality Monomers: Trimethylolpropane Trimethacrylate(TMPTMA)*. Basf Group, 2011.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

Obr.	Obrázek.
Tab.	Tabulka.
Pří.	Příloha.
Např.	Například
aj.	A jiné
atd.	A tak dále
cca.	Přibližně, kolem
č.	Číslo
viz.	Více
kys.	Kyselina
tzn.	To znamená, z toho plyne
DSK	Díly na sto kusů kaučuku
dNm	Jednotka kroutící momentu
Max.	Maximum, maximálně, maximální
Min.	Minimum, minimální, minimálně
min.	Minut, minuta
%	Procenta
°C	Stupeň Celsiův
MPa	Megapascal, jednotka tlaku

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Znázornění struktury sítě pryžového vulkanizátu [2].....	12
Obr. 2. Znázornění struktury vulkanizátu podle Floryho [7].....	13
Obr. 3. Graf závislosti pevnosti a tažnosti na množství síťovadla [10].....	16
Obr. 4. Vulkanizační křivka [10].....	17
Obr. 5. Mechanismus síťování organickými peroxidy [10].....	24
Obr. 6. Mechanismus síťování PUR kaučuku.....	26
Obr. 7. Ukázka síťování ENR dikarboxylovými kyselinami [18].....	26
Obr. 8. Mechanismus působení polynenasycených aktivátorů [10].....	29
Obr. 9. Vliv aktivátorů na peroxidickou vulkanizaci [10].....	30
Obr. 10. Ideální vulkanizační křivka [21].....	32
Obr. 11. Merkaptobenzthiazol (MBT) [10].....	34
Obr. 12. Mechanismus urychlovače MBT [10].....	35
Obr. 13. Mechanismus působení sulfonamidového urychlovače [10].....	35
Obr. 14. Výsledky experimentu [21].....	36
Obr. 15. Struktura bis-(sulfenamidu) [10].....	36
Obr. 16. Porovnání monosulfenamidů a disulfenamidů [10].....	37
Obr. 17. Vulkanizační charakteristiky pro směsi NR a různých poměrů urychlovačů TBBS a DTB [25].....	38
Obr. 18. Struktura dithiokarbamátových urychlovačů [10].....	38
Obr. 19. Strukturní vzorec urychlovače ZNIBU [26].....	39
Obr. 20. Vulkanizační křivka urychlovače ZNIBU a její porovnání s ostatními urychlovači [21].....	40
Obr. 21. Struktura xanthogenového urychlovače [10].....	40
Obr. 22. Mechanismus vulkanizace thiuramdisulfidovým urychlovačem [27].....	41
Obr. 23. Mechanismus působení ethylthiomočoviny na CR [10].....	42
Obr. 24. Možné struktury fosforových urychlovačů [10].....	42
Obr. 25. Zn-Dibutyldithiofosfát [24].....	43
Obr. 26. Znázornění struktury urychlovače [30].....	43
Obr. 27. Struktura TMPTMA [31].....	45
Obr. 28. Zkušební komora vulkametru Monsanto.....	51

SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Pevnost příčných vazeb [8].....	15
Tab. 2. Typy vulkanizačních směsí [8].....	16
Tab. 3. Vlastnosti ZnO a MgO jako aktivátoru v kombinaci s různými urychlovači [10]	29
Tab. 4. Vlastnosti NR s dithiokarbamidovými urychlovači [10].....	39
Tab. 5. Porovnání urychlovačů [30]	44
Tab. 6. Složení elastomerní směsi	47
Tab. 7. Záznam míchání elastomerní směsi.....	48
Tab. 8. Navážky jednotlivých urychlovačů pro synergismus	49
Tab. 9. Vyhodnocení charakteristiky urychlovače Rhenogram SDT - 50.....	52
Tab. 10. Vyhodnocení charakteristiky urychlovače Rhenogram ZADT-50.....	53
Tab. 11. Vyhodnocení charakteristiky urychlovače Rhenogram DPG-80	53
Tab. 12. Vyhodnocení charakteristiky urychlovače Rhenogram MBTS-80	54
Tab. 13. Vyhodnocení charakteristiky urychlovače TBBS	55
Tab. 14. Vyhodnocení charakteristiky urychlovače Perkacit TMTM	55
Tab. 15. Vyhodnocení charakteristiky urychlovače Vulkacit LDA	56
Tab. 16. Vyhodnocení charakteristiky urychlovače Rhenogram TMTD	56
Tab. 17. Porovnání urychlovačů a jejich kombinací	58

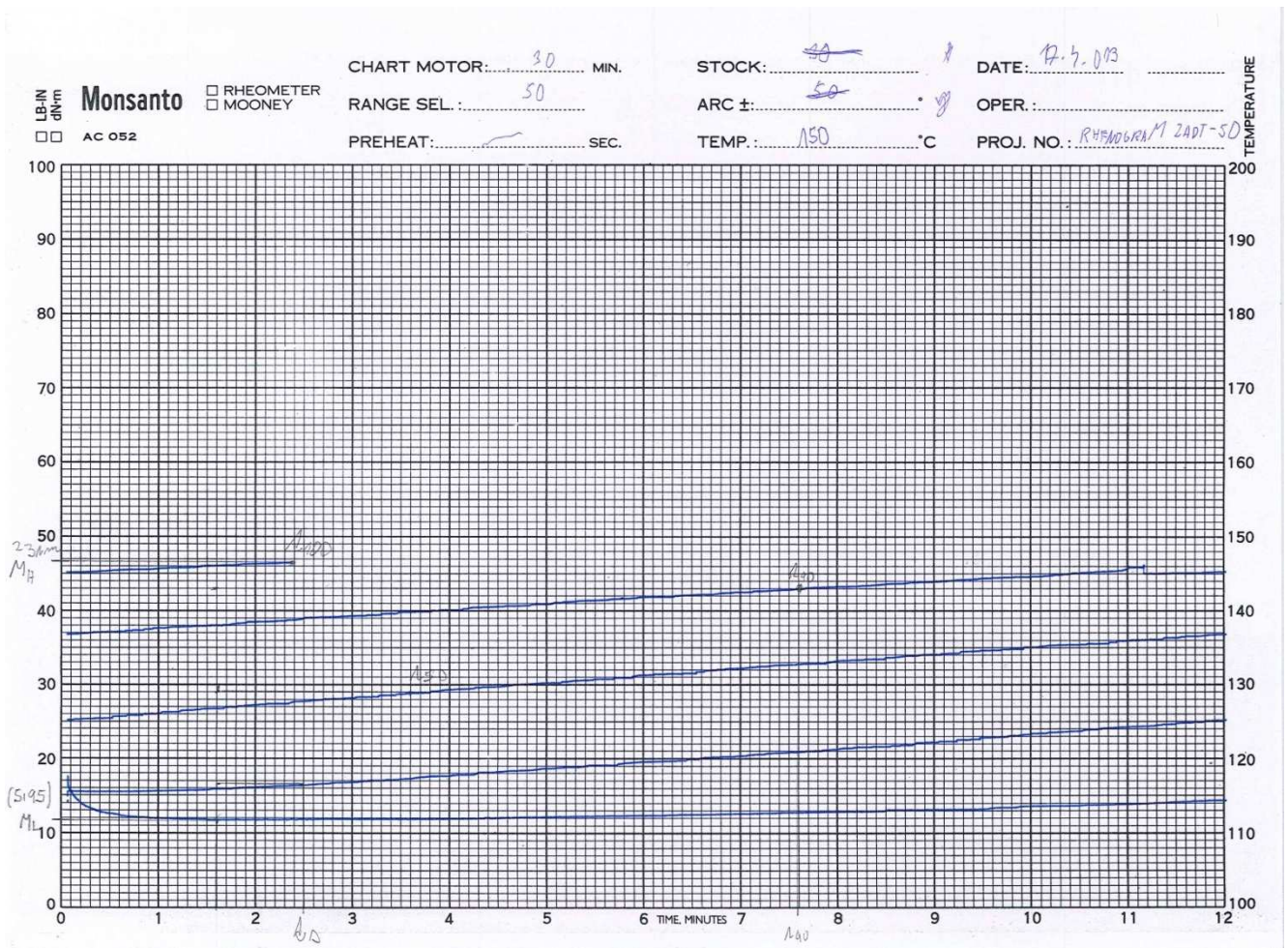
SEZNAM PŘÍLOH

Pří. 1. Rhenogram ZADT-50 při 150°C	72
Pří. 2. Perkacit TMTM při 150°C	73
Pří. 3. TBBS při 150°C	73
Pří. 4. Rhenogram TMTD-80 při 150°C	74
Pří. 5. Rhenogram DPG-80 při 150°C	74
Pří. 6. Rhenogram SDT-50 při 150°C	75
Pří. 7. Vulkacit LDA při 150°C	75
Pří. 8. Rhenogram MBTS-80 při 150°C	76
Pří. 9. Rhenogram ZADT-50 při 160°C	76
Pří. 10. Perkacit TMTM při 160°C	77
Pří. 11. TBBS při 160°C	77
Pří. 12. Rhenogram TMTD-80 při 160°C	78
Pří. 13. Rhenogram DPG-80 při 160°C	78
Pří. 14. Rhenogram SDT-50 při 160°C	79
Pří. 15. Vulkacit LDA při 160°C	79
Pří. 16. Rhenogram MBTS-80 při 160°C	80
Pří. 17. Rhenogram ZADT-50 při 170°C	80
Pří. 18. Perkacit TMTM při 170°C	81
Pří. 19. Rhenogram TMTD-80 při 170°C	82
Pří. 20. Rhenogram DPG-80 při 170°C	82
Pří. 21. Rhenogram SDT-50 při 170°C	83
Pří. 22. Vulkacit LDA při 170°C	83
Pří. 23. Rhenogram MBTS-80 při 170°C	84
Pří. 24. Vulkacit LDA + TBBS v množství 0,5DSK+1DSK při 150°C	85
Pří. 25. Vulkacit LDA+TBBS v množství 0,75DSK+0,75DSK při 150°C	86
Pří. 26. Vulkacit LDA+TBBS v množství 1DSK+0,5DSK při 150°C	86
Pří. 27. Vulkacit LDA+TBBS v množství 0,5DSK+1DSK při 160°C	86
Pří. 28. Vulkacit LDA+TBBS v množství 0,75DSK+0,75DSK při 160°C	86
Pří. 29. Vulkacit LDA+TBBS v množství 1DSK+0,5DSK při 160°C	86
Pří. 30. Vulkacit LDA+TBBS v množství 0,5DSK+1DSK	86
Pří. 31. Vulkacit LDA+TBBS v množství 0,75DSK+0,75DSK při 170°C	86
Pří. 32. Vulkacit LDA+TBBS v množství 1DSK+0,75DSK při 170°C	86

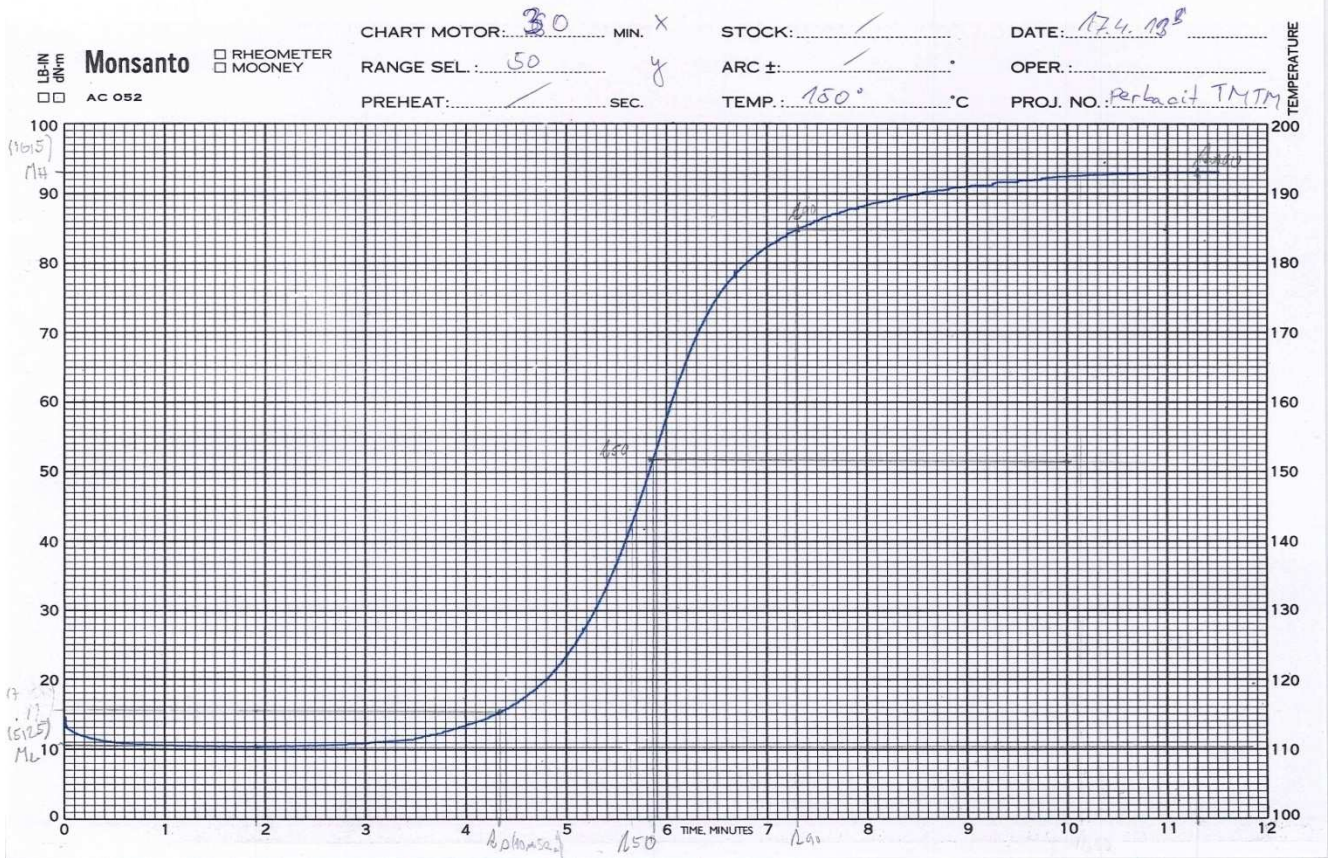
6 SEZNAM GRAFU

Graf. 1. Lineární charakteristiky pomalých urychlovačů	54
Graf. 2. Lineární charakteristiky rychlých urychlovačů	57
Graf. 3. Vulkanizační křivky kombinací urychlovačů Vulkacit LDA + TBBS v příslušném množství.....	59
Graf. 4. Lineární charakteristiky směsných urychlovačů	60

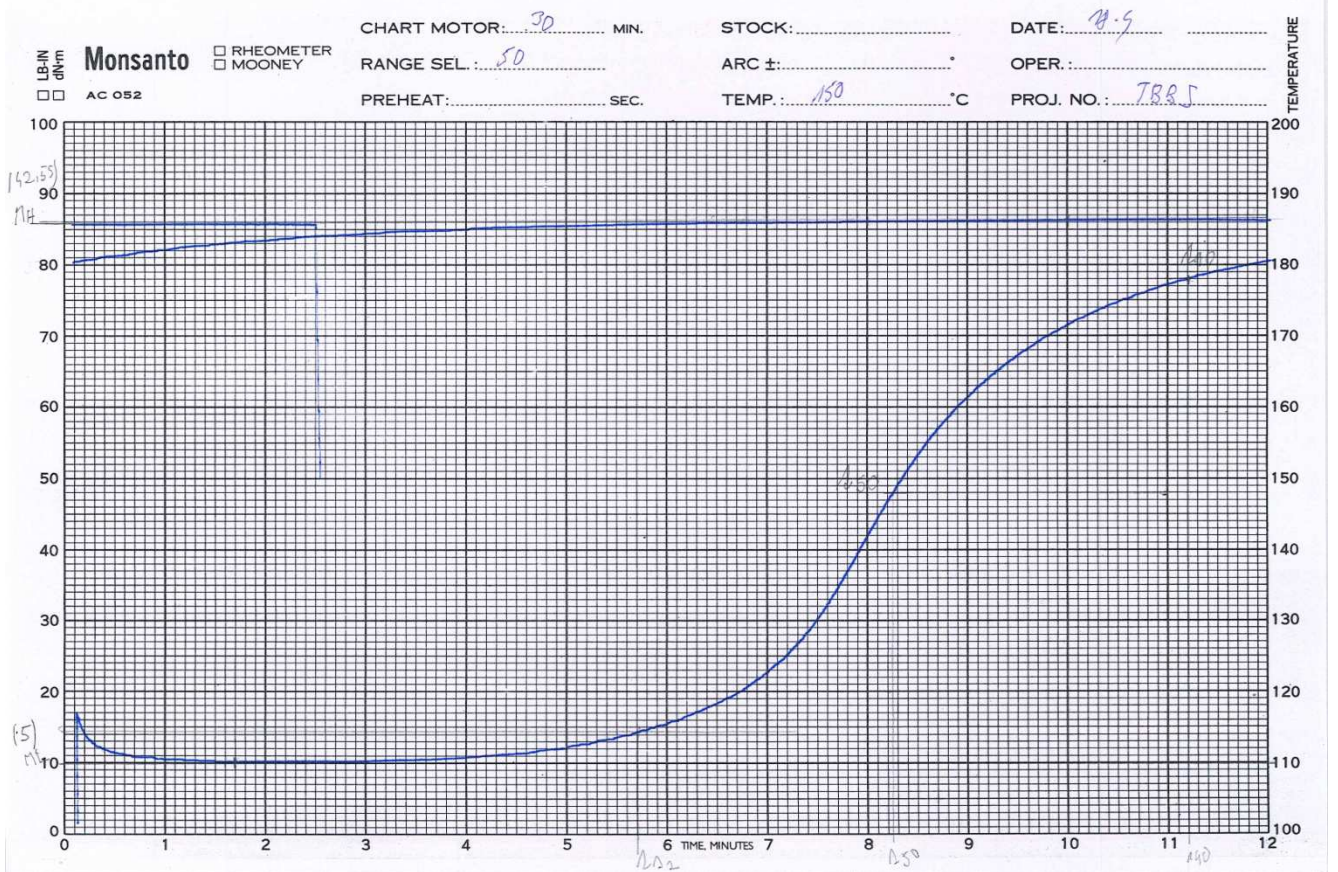
7 PŘÍLOHA P I: VULKANIZAČNÍ CHARAKTERISTIKY JEDNOTLIVÝCH URYCHLOVAČŮ



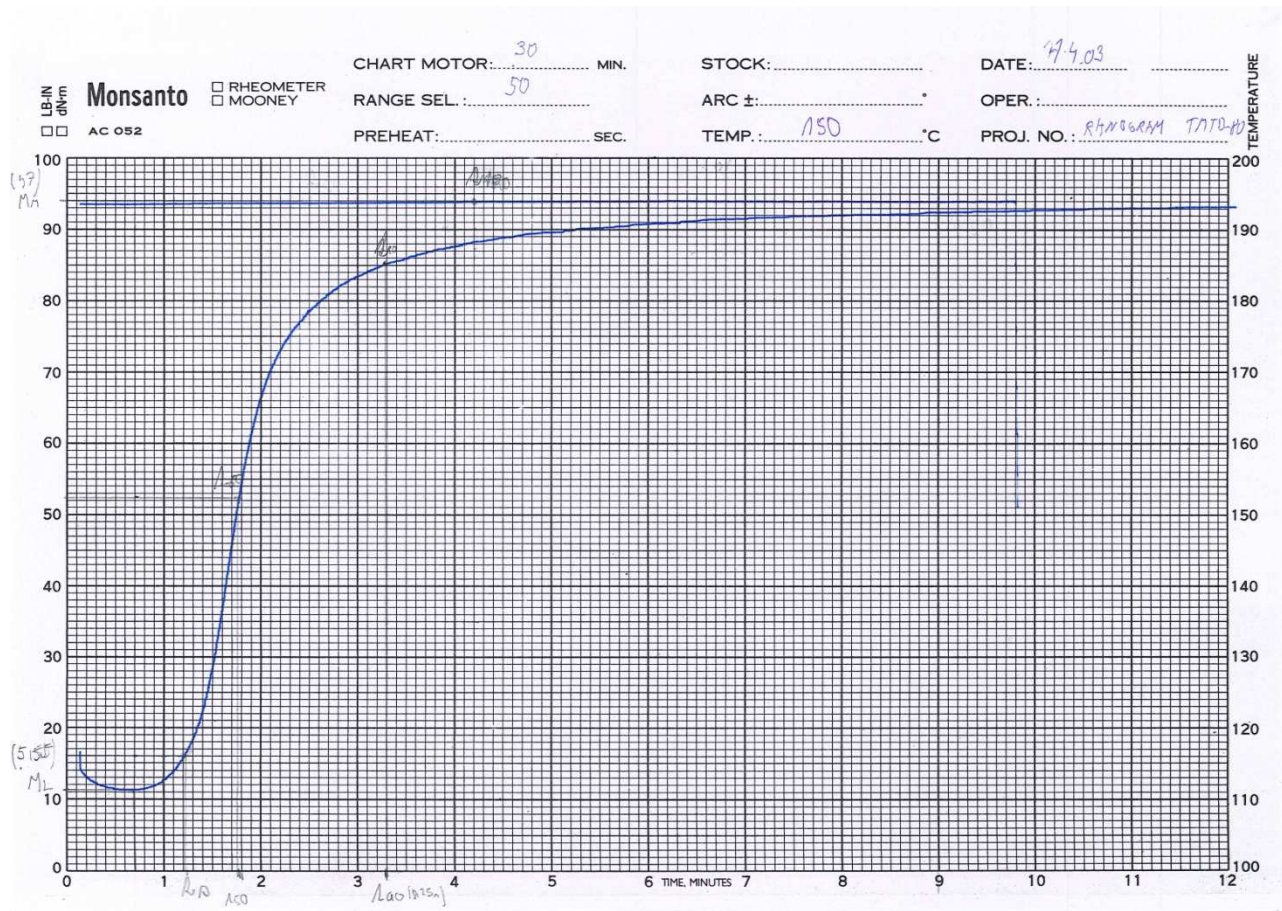
Pří. 1. Rhenogram ZADT-50 při 150°C



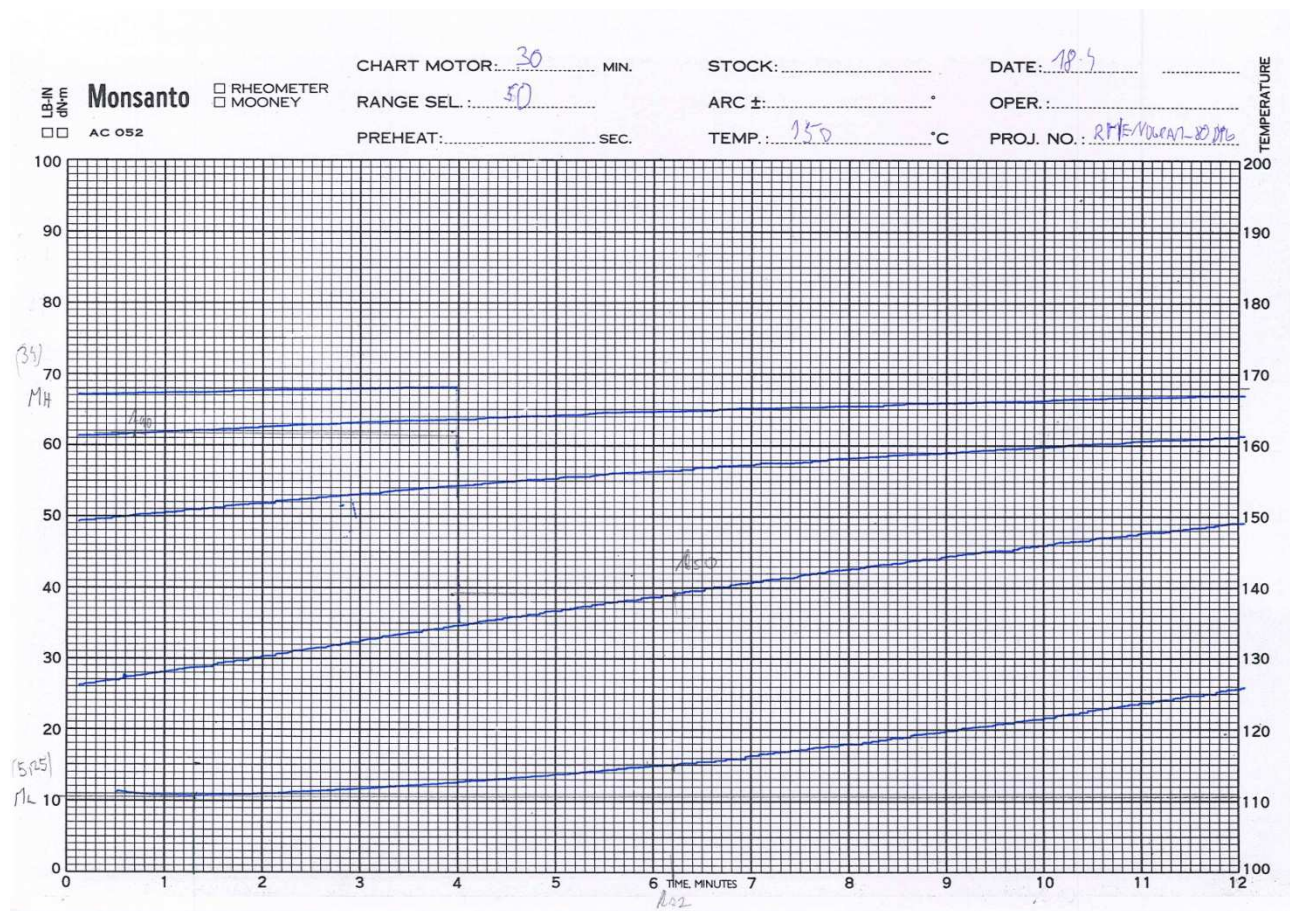
Pří. 2. Perkacit TMTM při 150°C



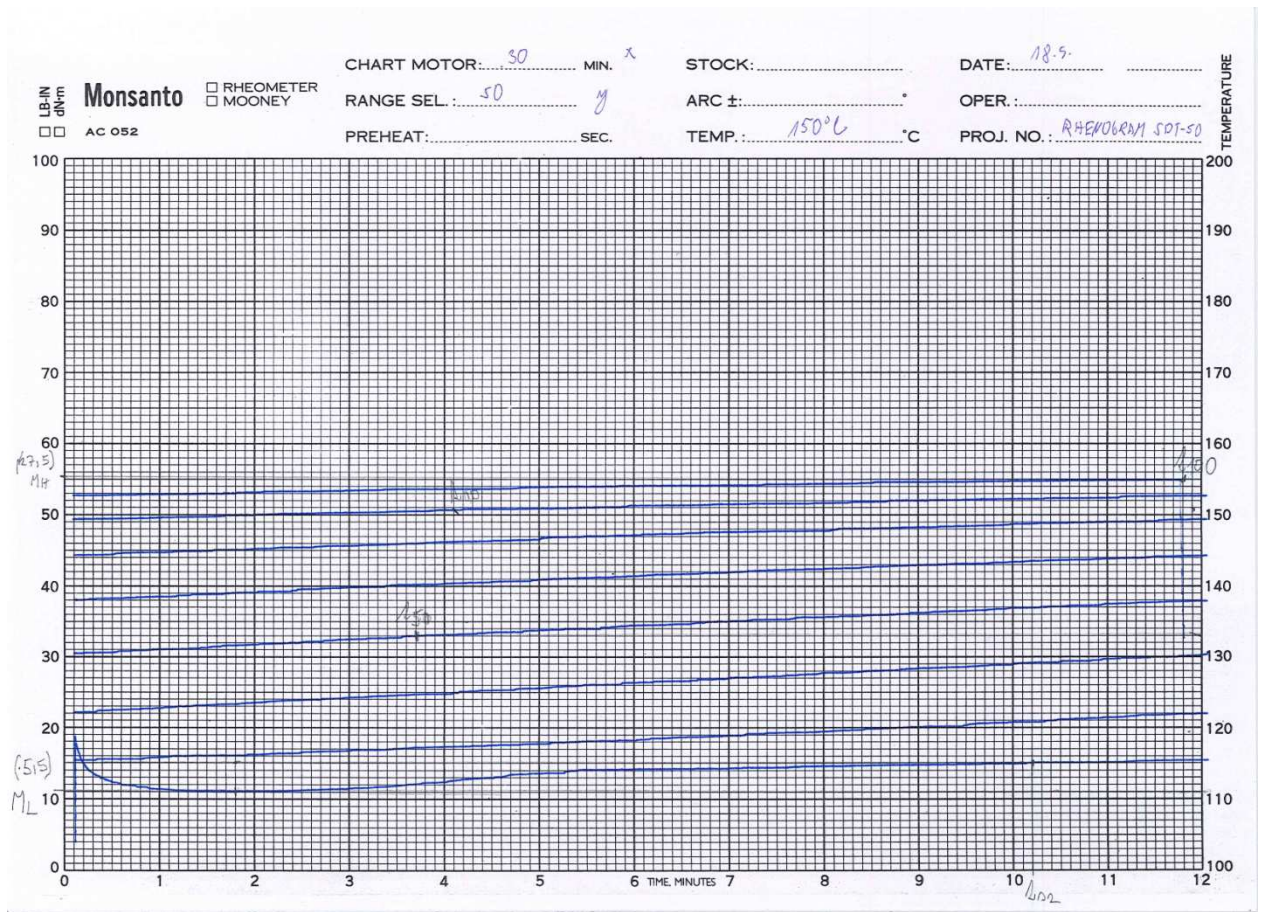
Pří. 3. TBBS při 150°C



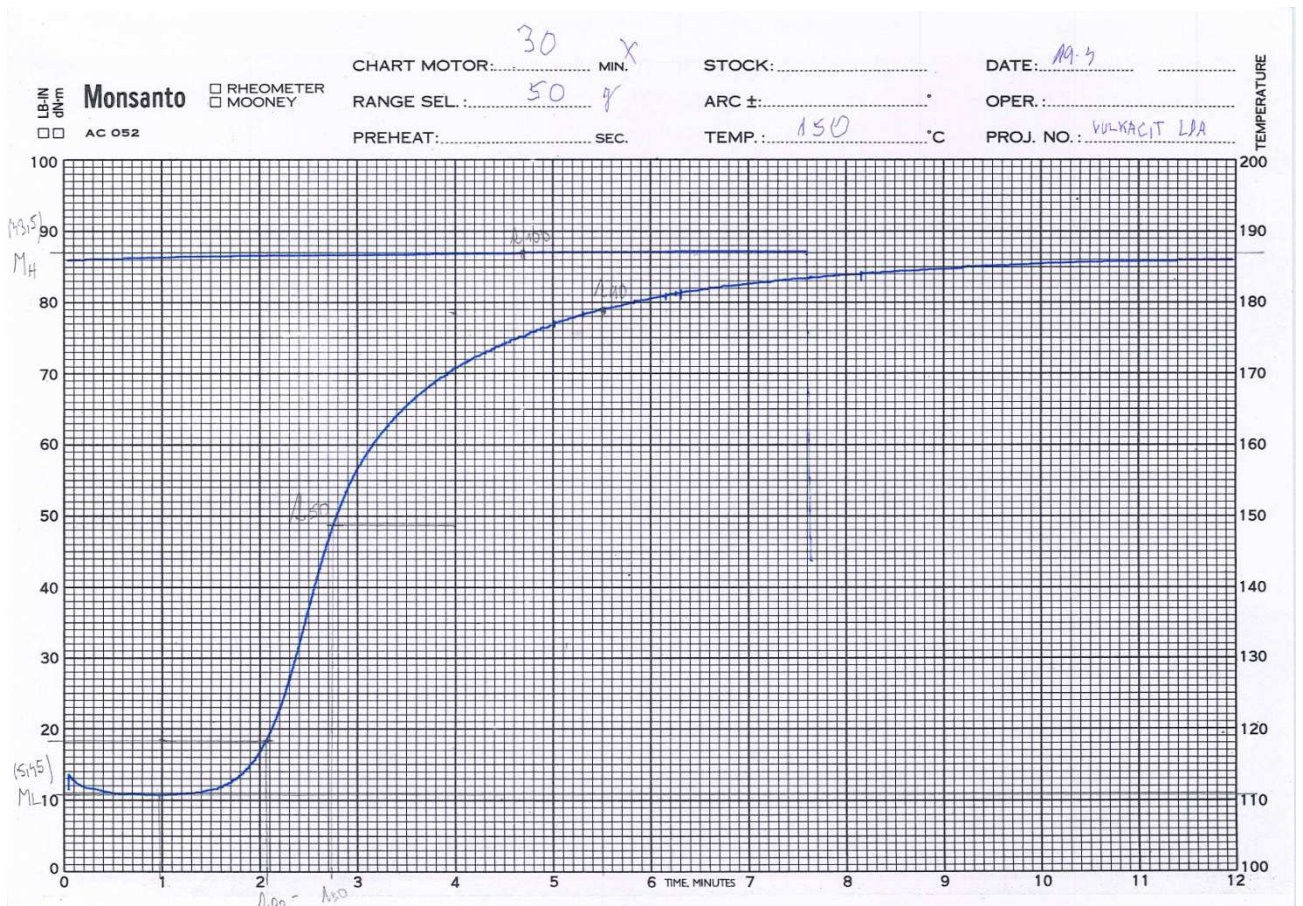
Pří. 4. Rhenogram TMTD-80 při 150°C



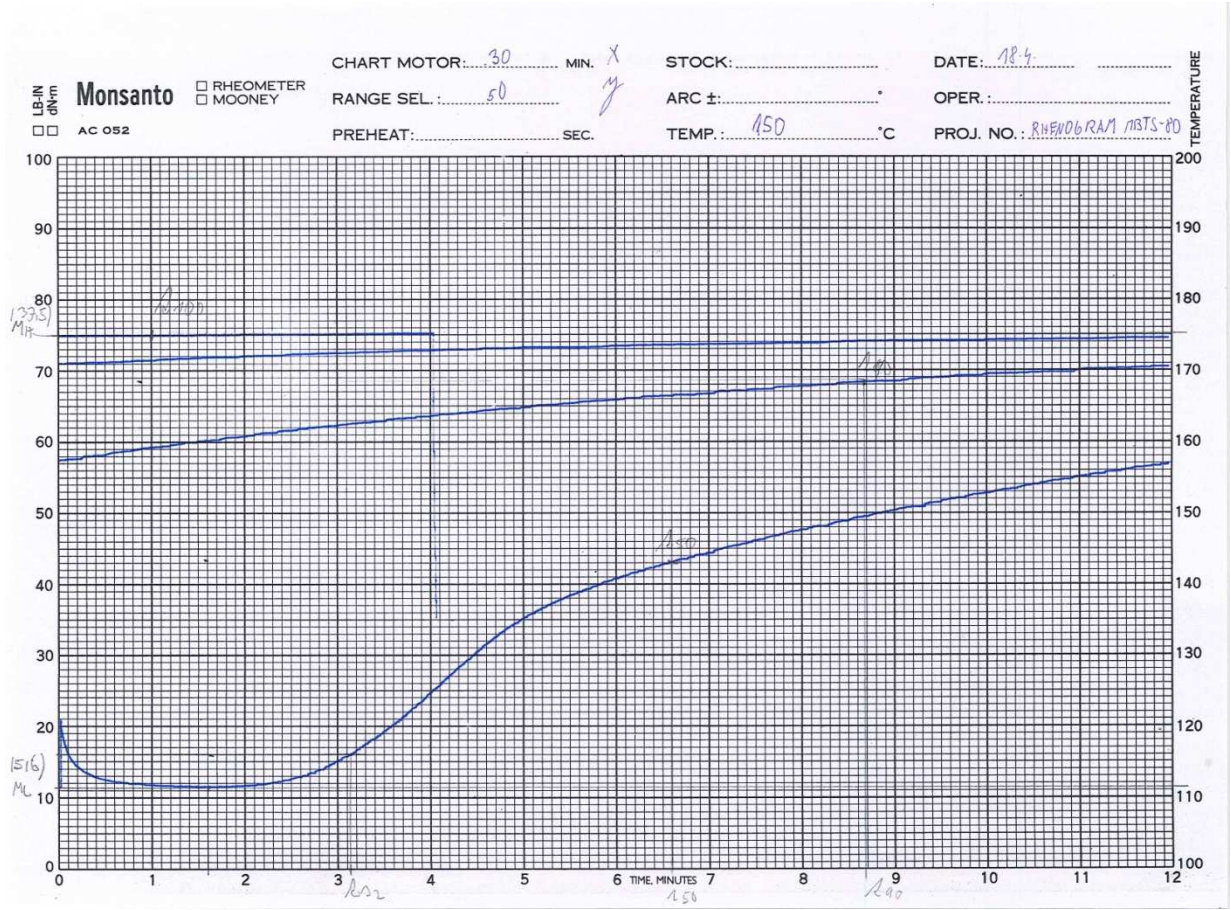
Pří. 5. Rhenogram DPG-80 při 150°C



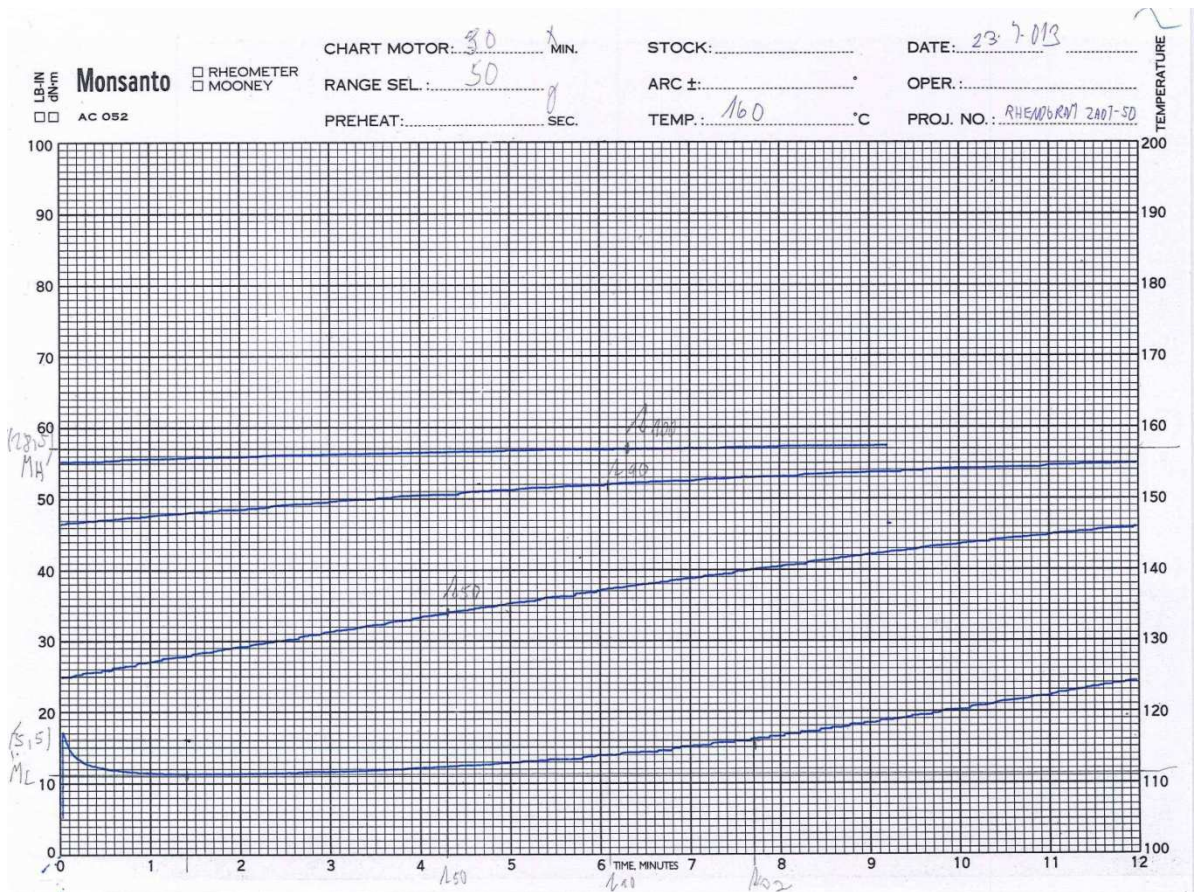
Pří. 6. Rhenogram SDT-50 při 150°C



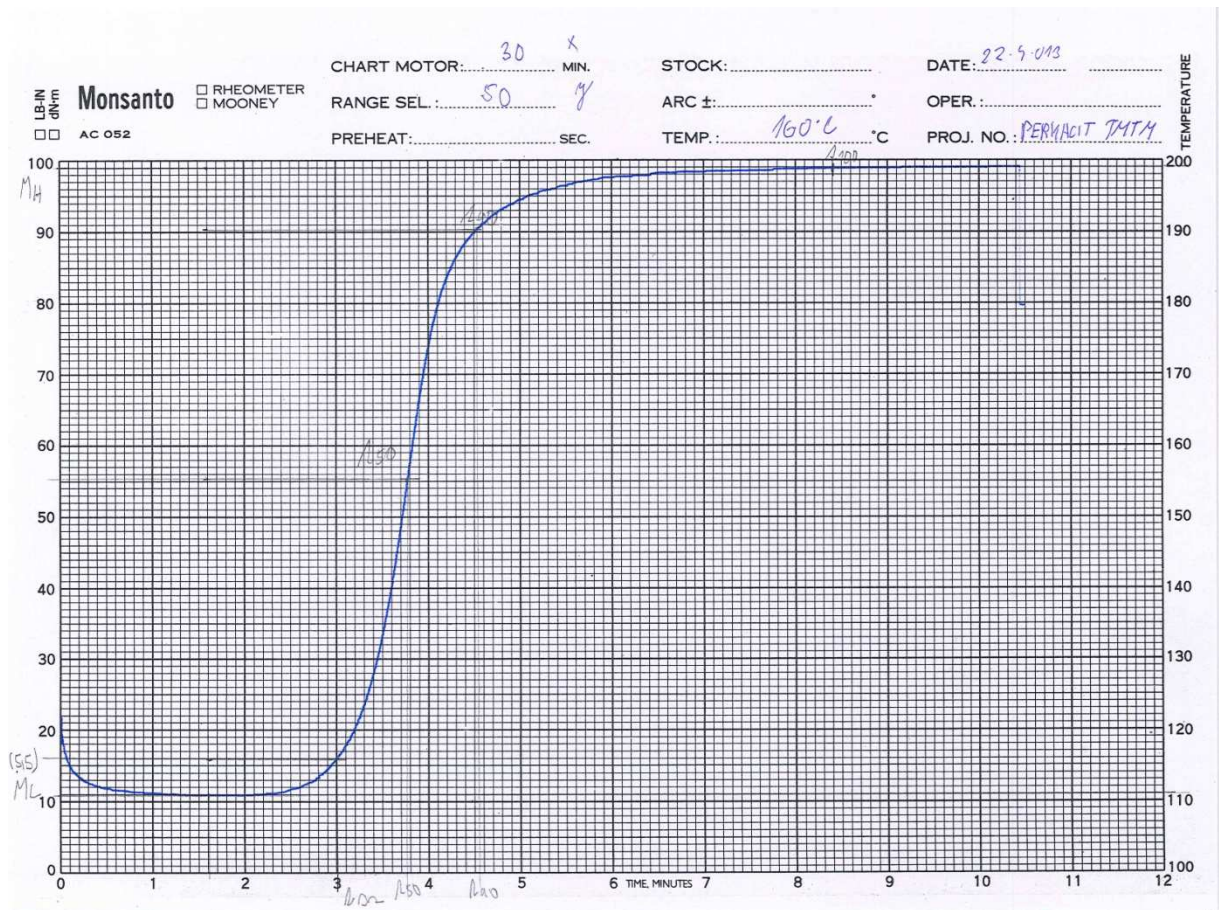
Pří. 7. Vulkacit LDA při 150°C



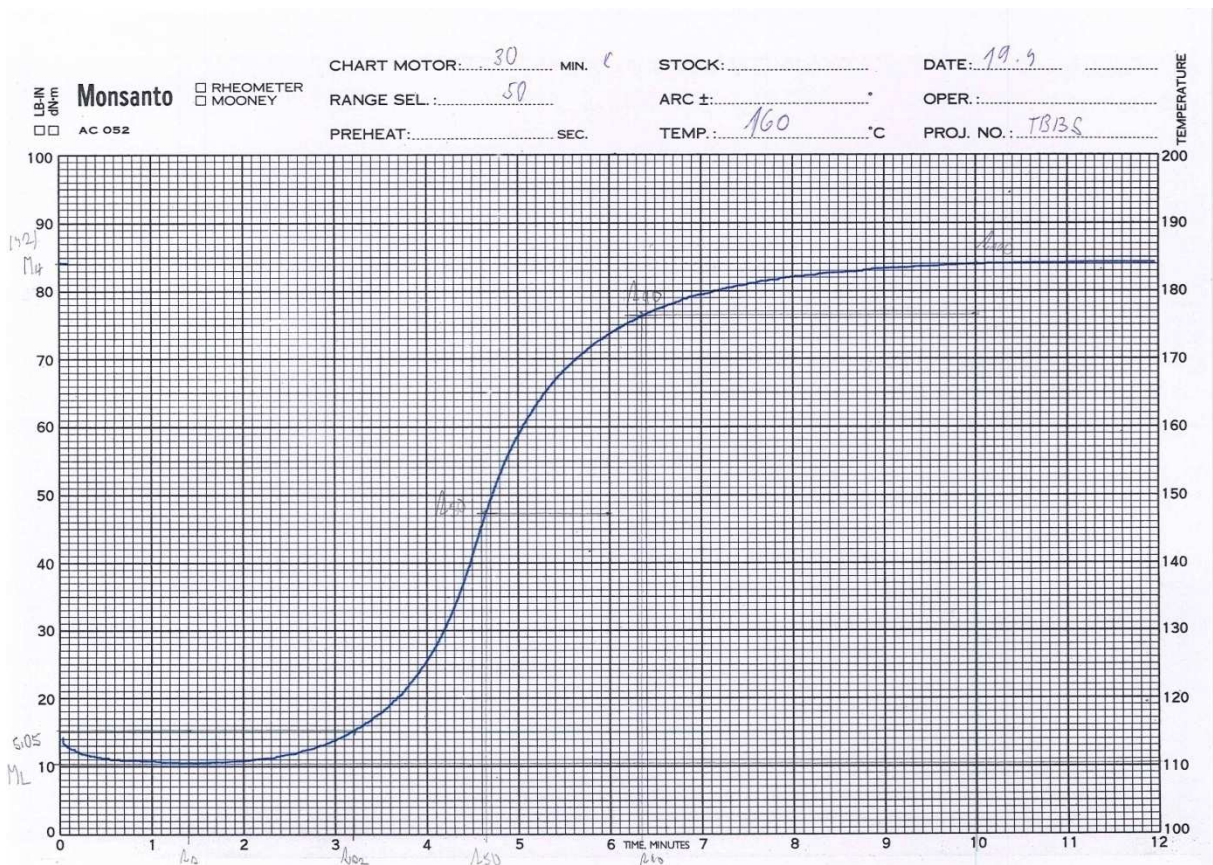
Pří. 8. Rhenogram MBTS-80 při 150°C



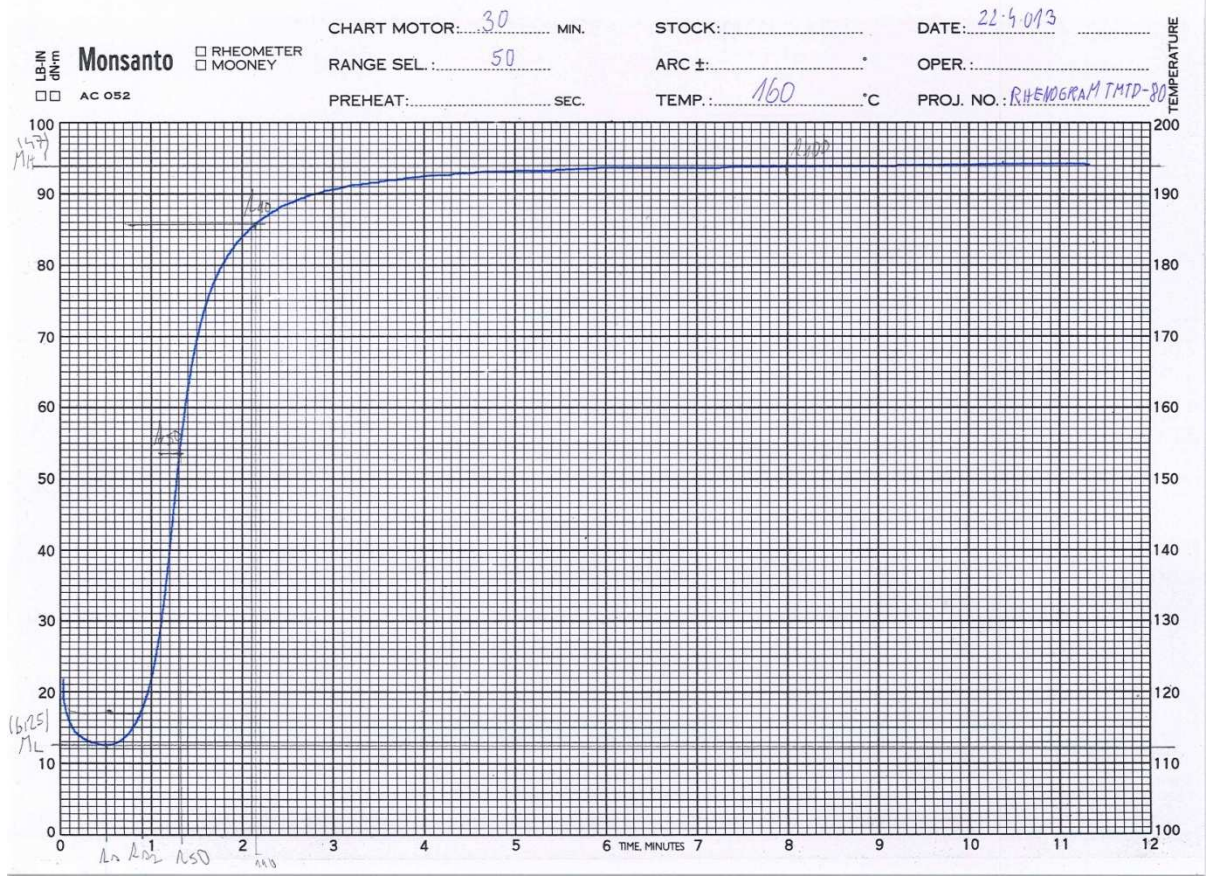
Pří. 9. Rhenogram ZADT-50 při 160°C



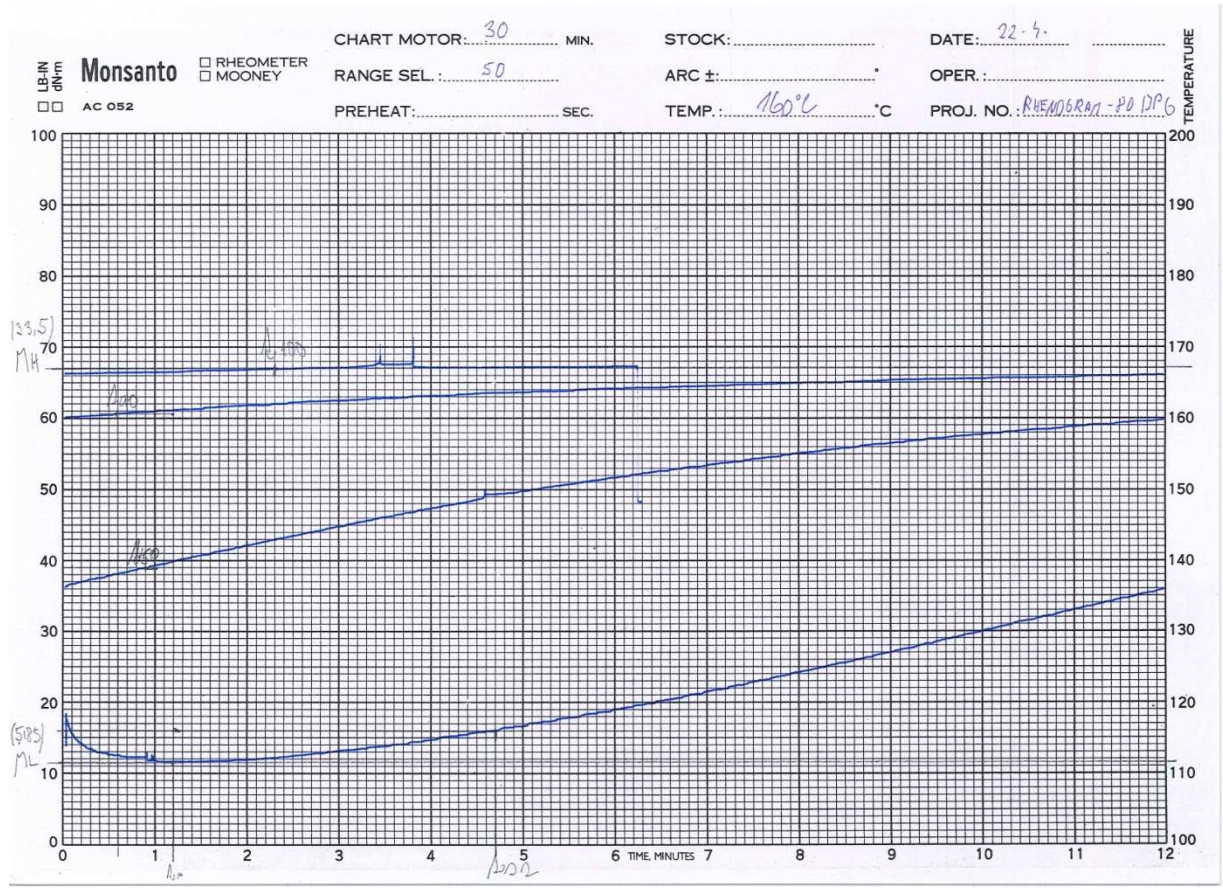
Pří. 10. Perkacit TMTM při 160°C



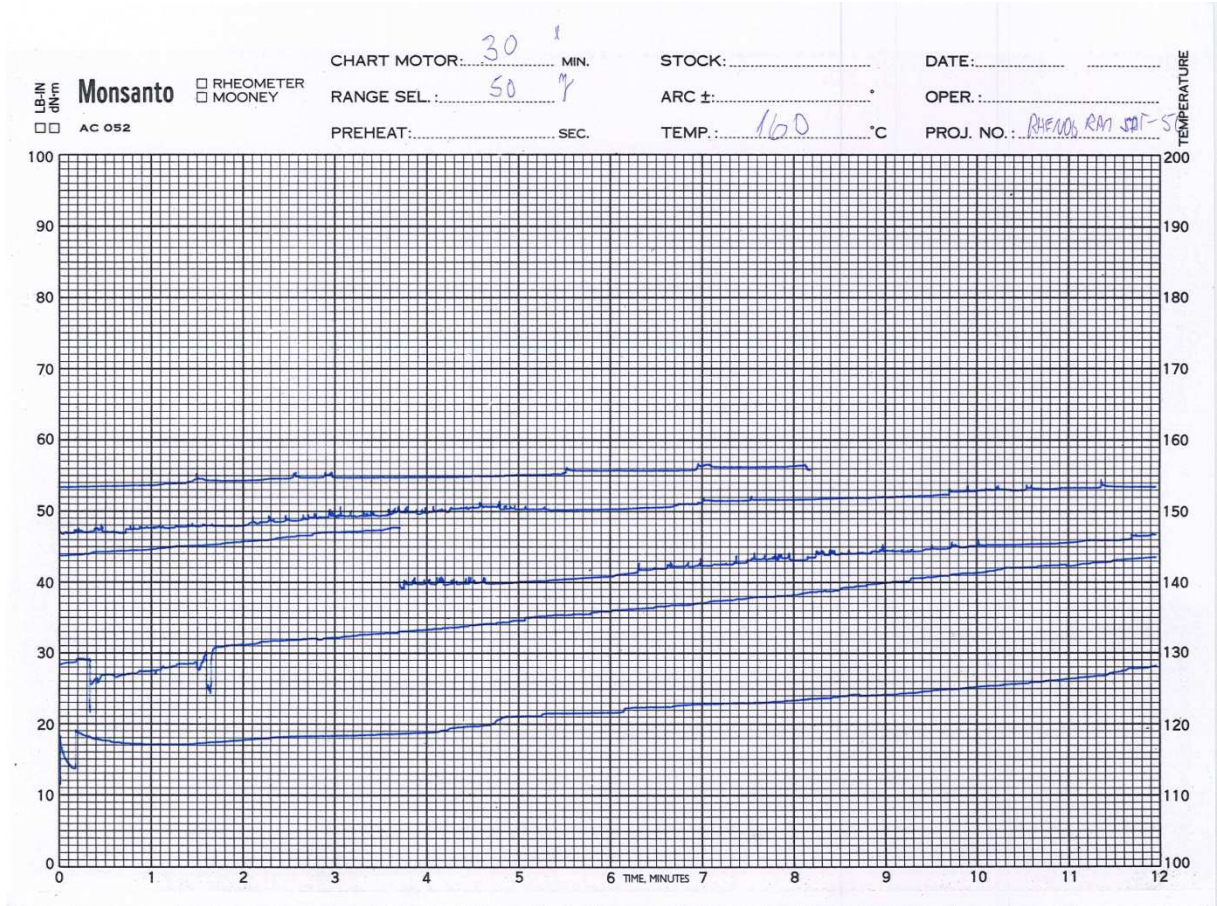
Pří. 11. TBBS při 160°C



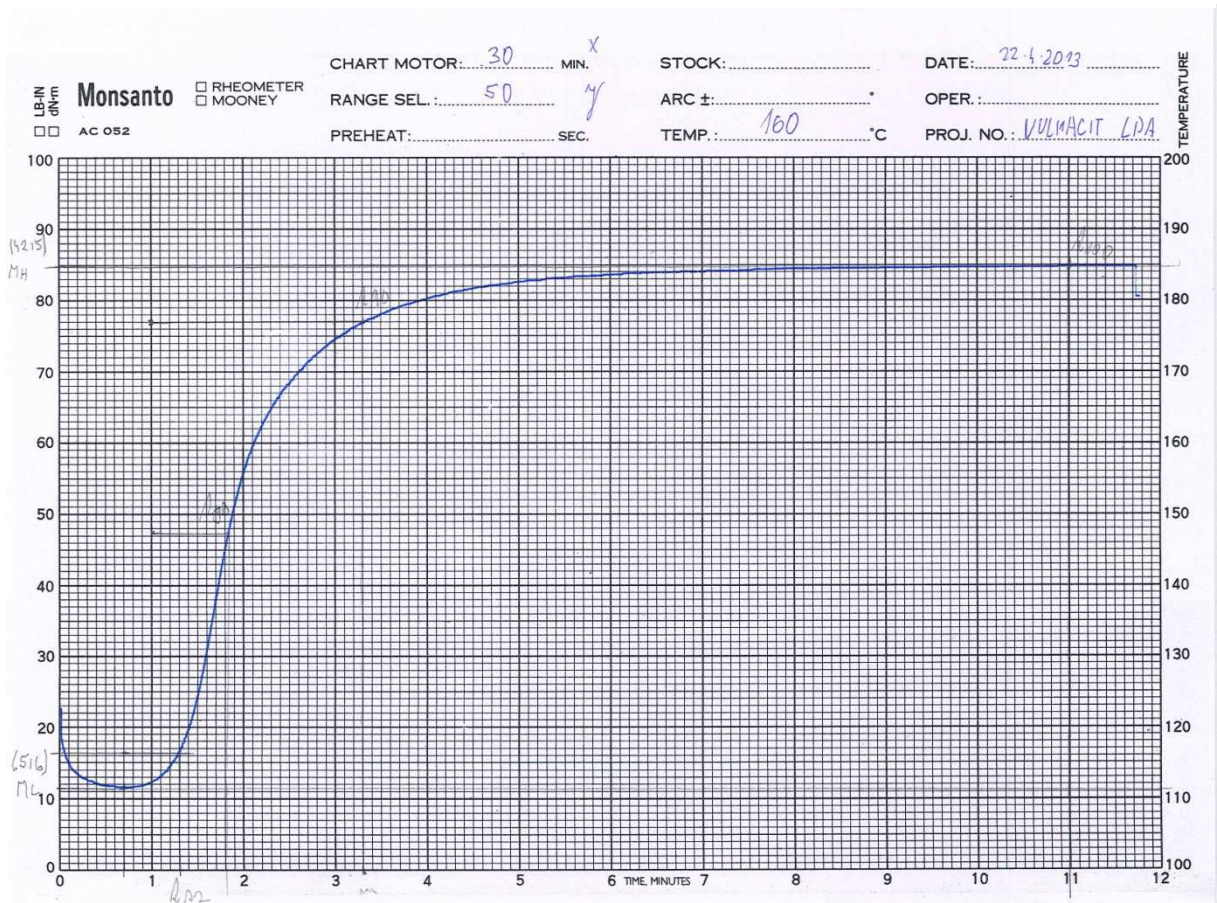
Pří. 12. Rhenogram TMTD-80 při 160°C



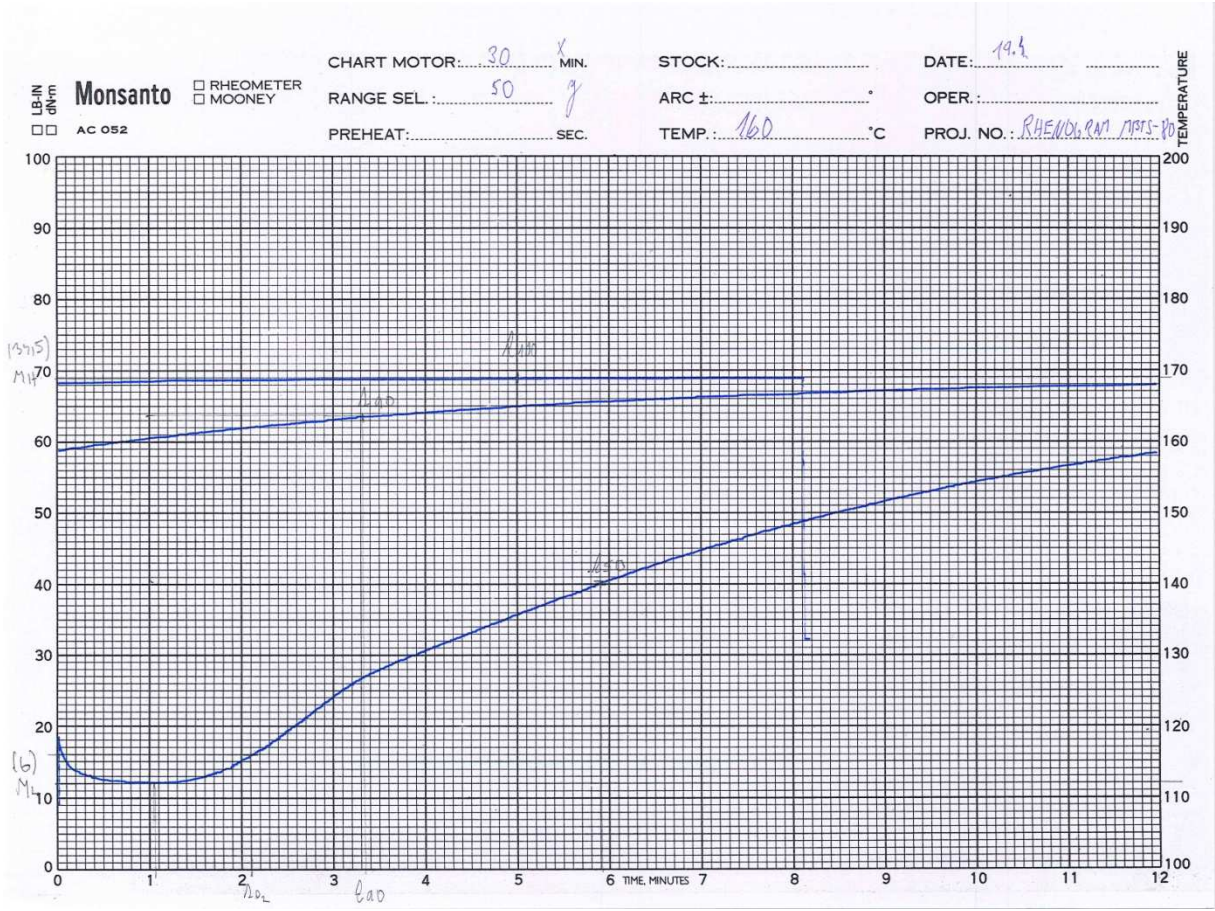
Pří. 13. Rhenogram DPG-80 při 160°C



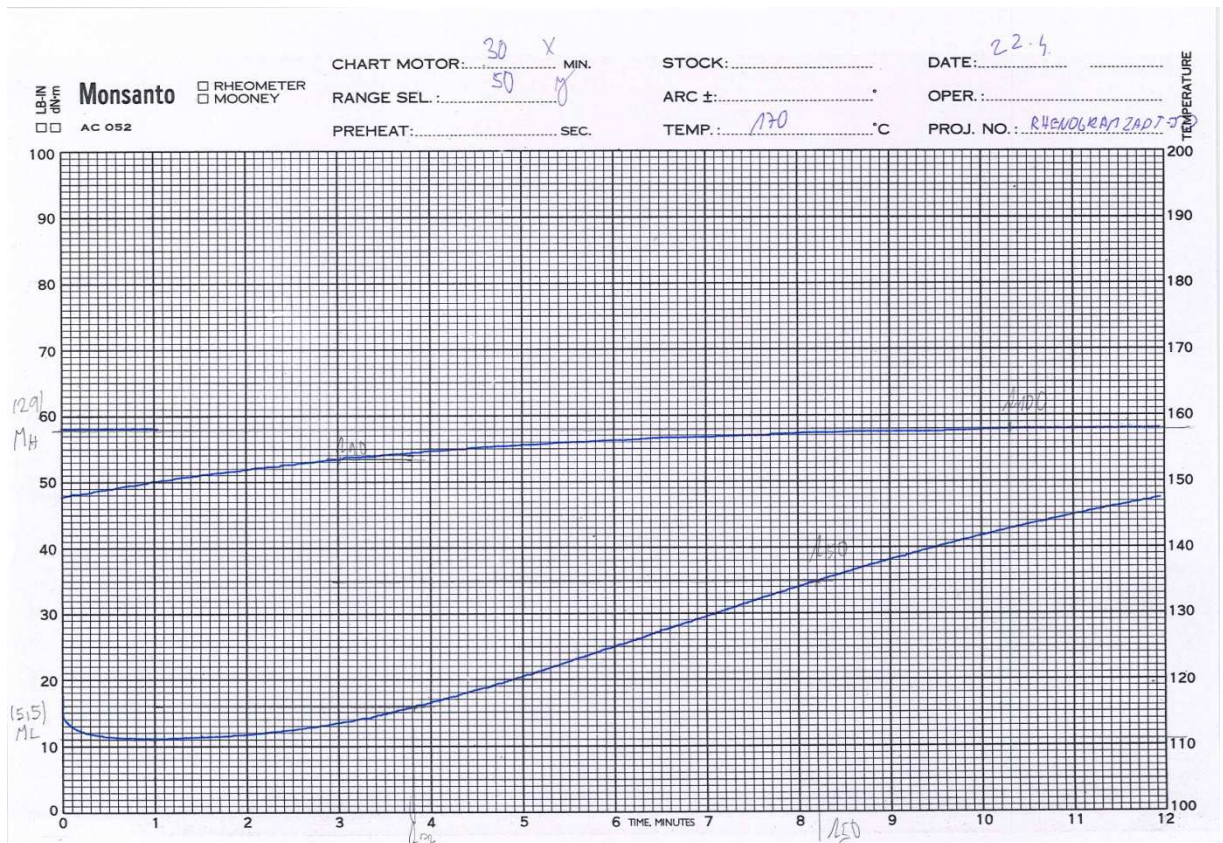
Pří. 14. Rhenogram SDT-50 při 160°C



Pří. 15. Vulkacit LDA při 160°C



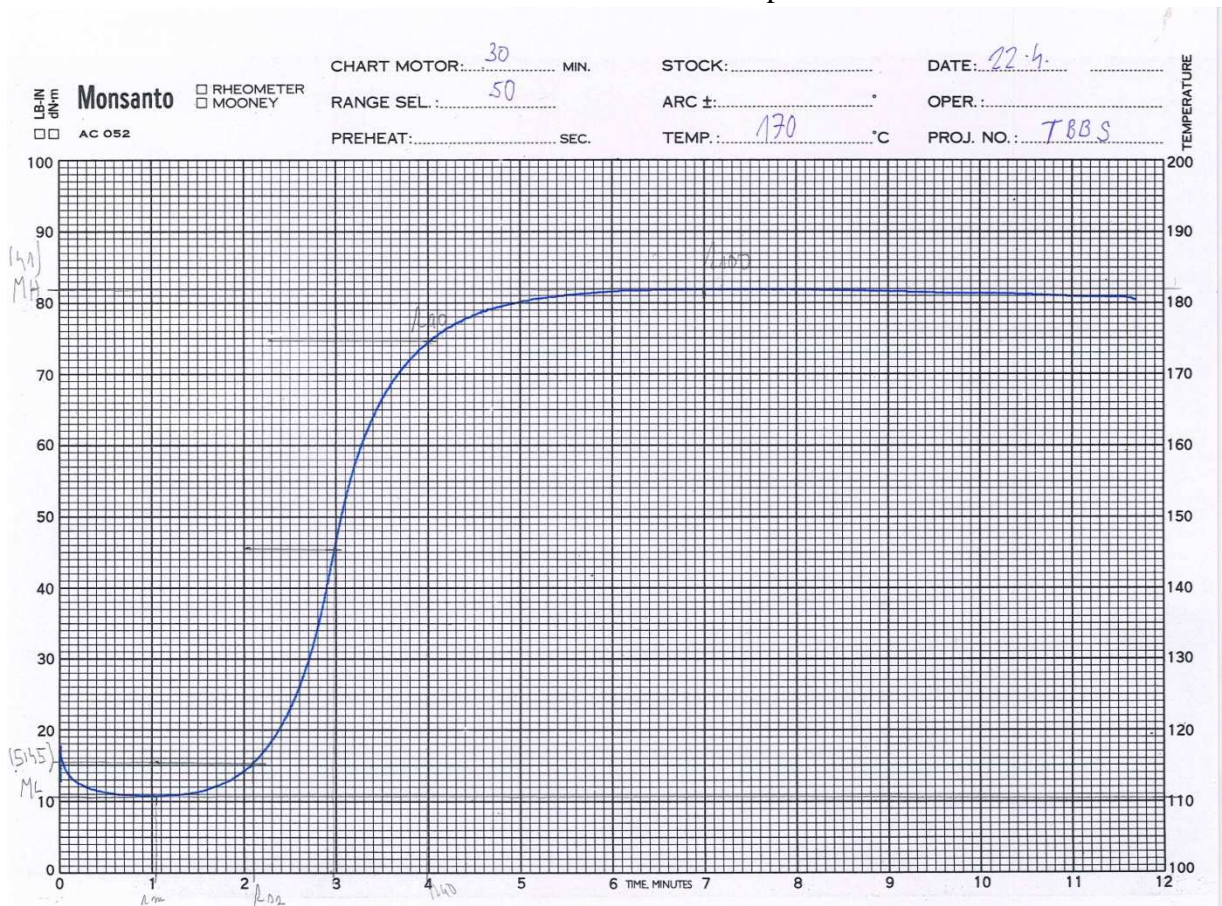
Pří. 16. Rhenogram MBTS-80 při 160°C

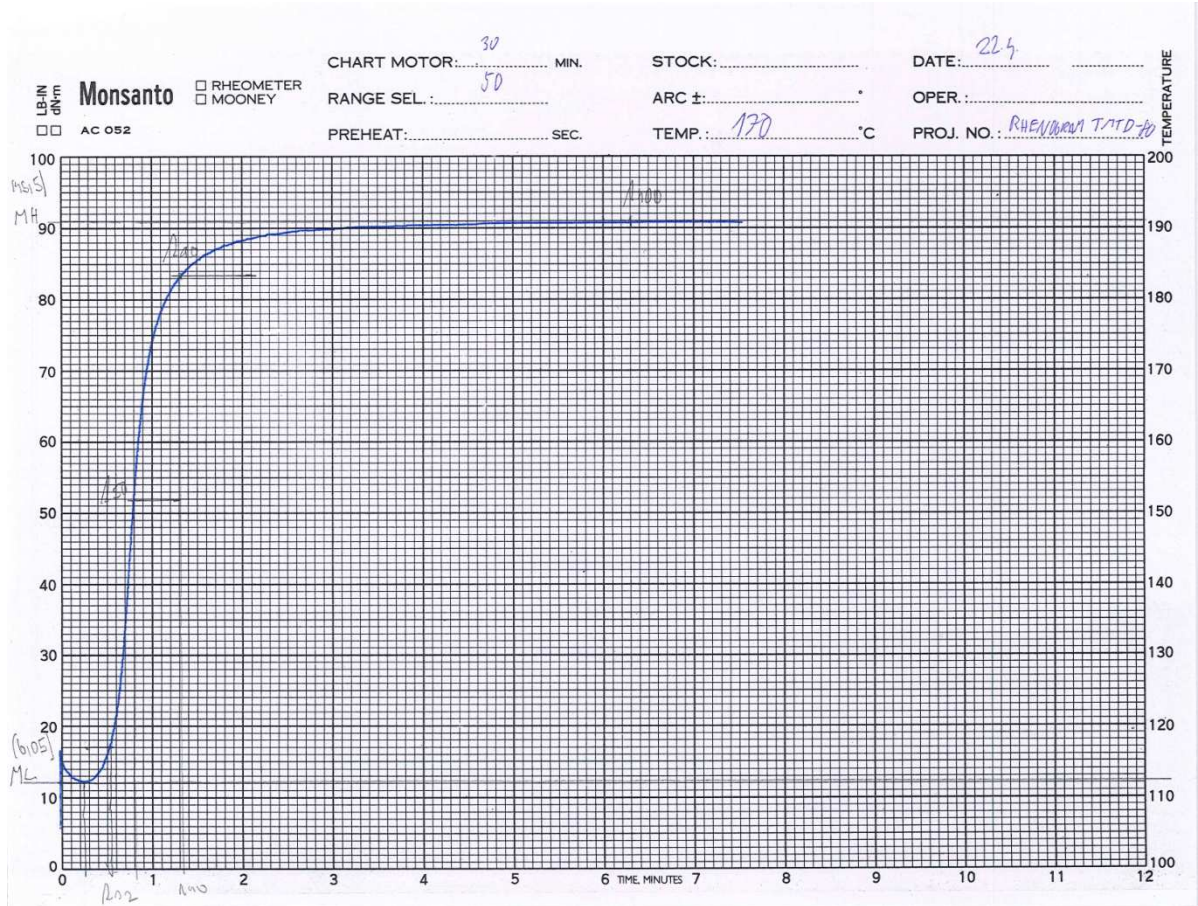


Pří. 17. Rhenogram ZADT-50 při 170°C

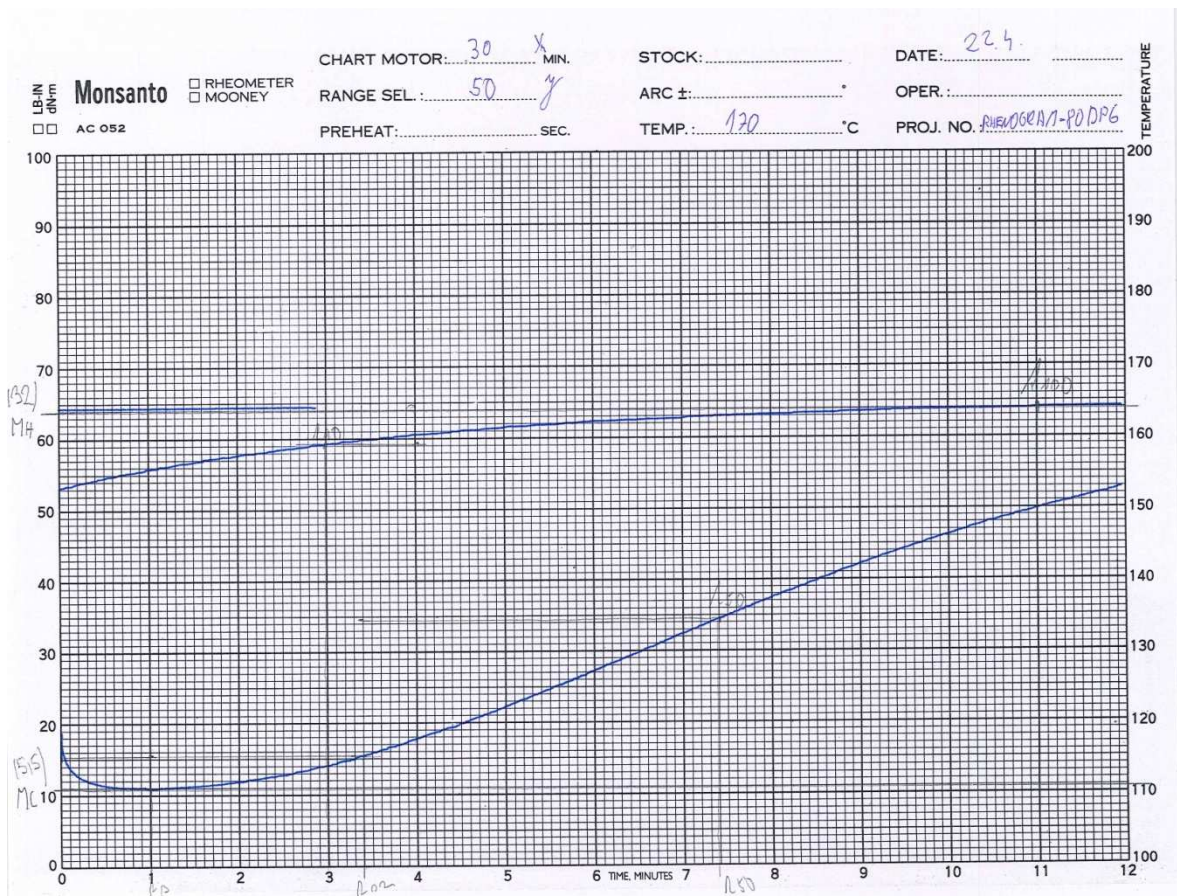


Pří. 18. Perkacit TMTM při 170°C

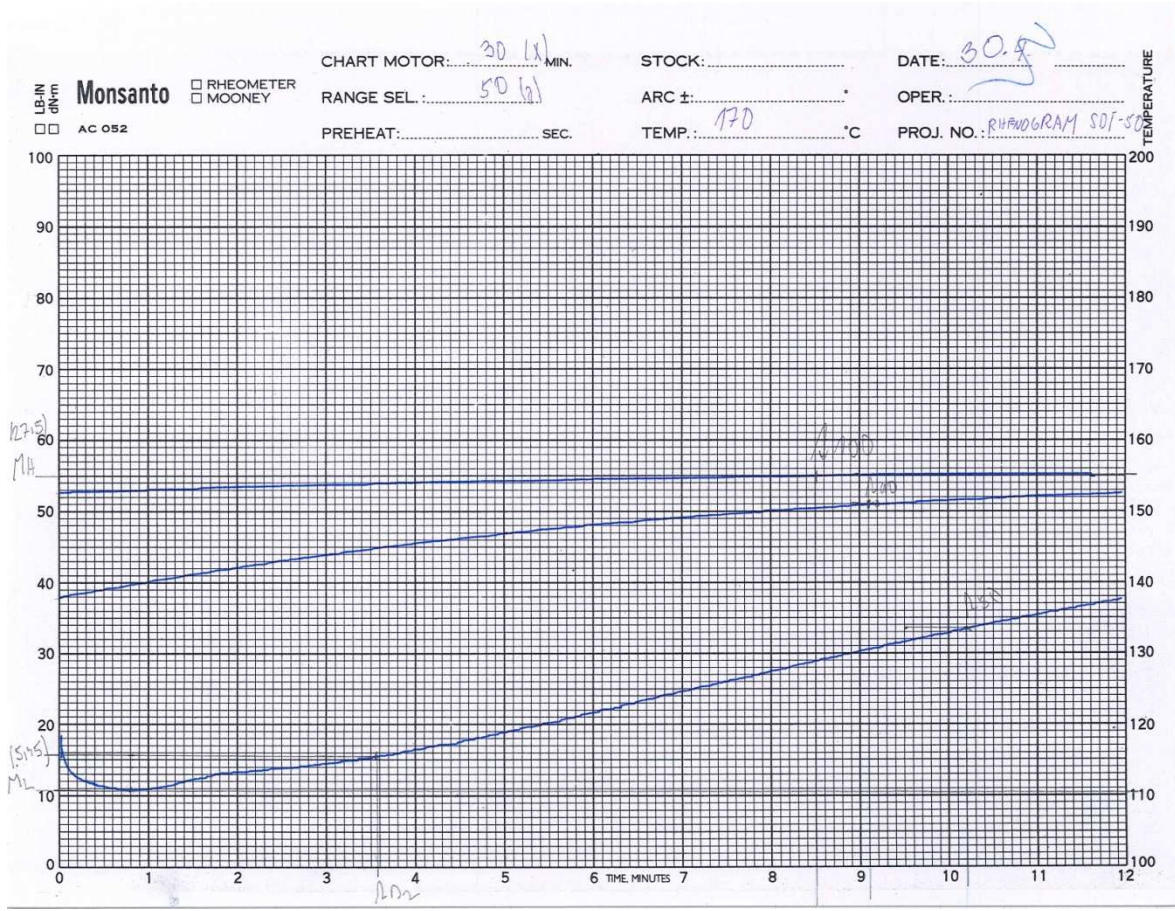




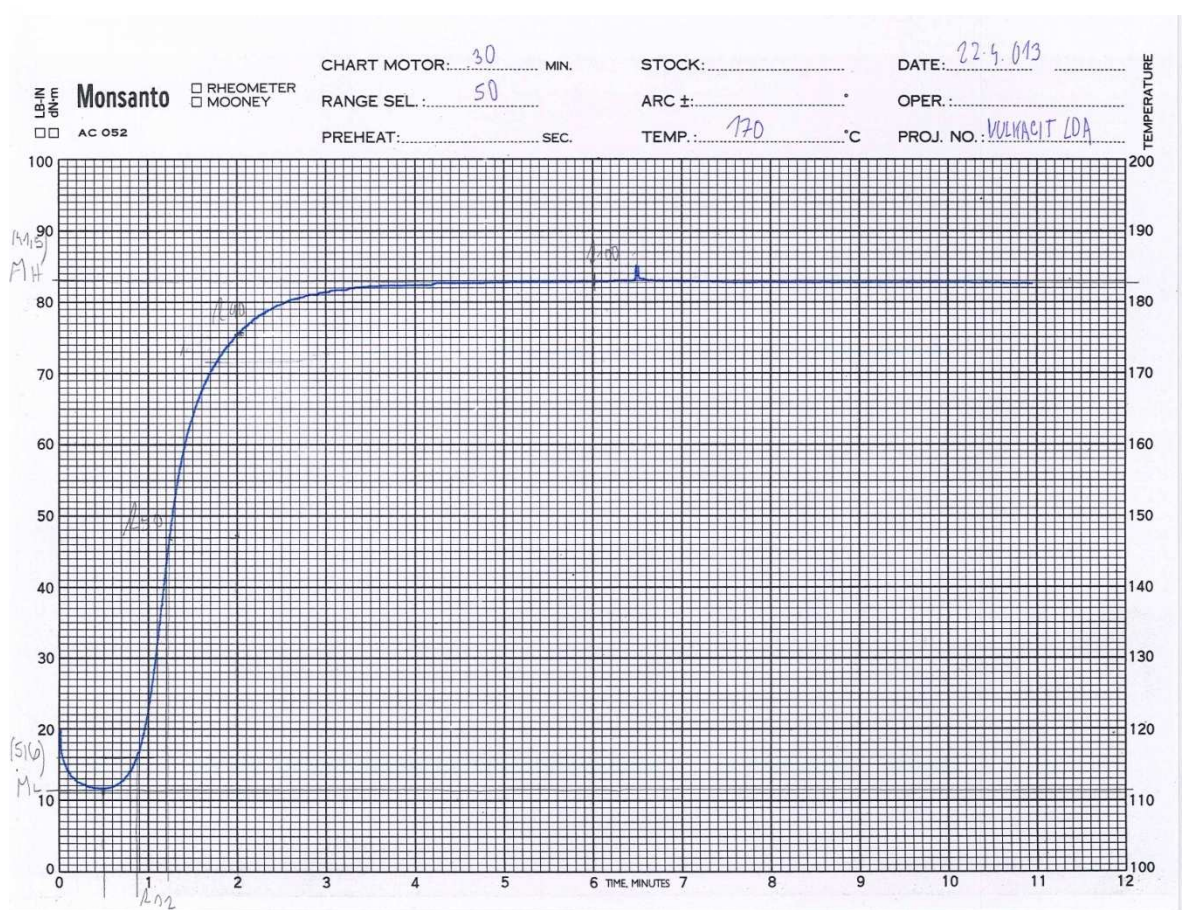
Pří. 19. Rhenogram TMTD-80 při 170°C



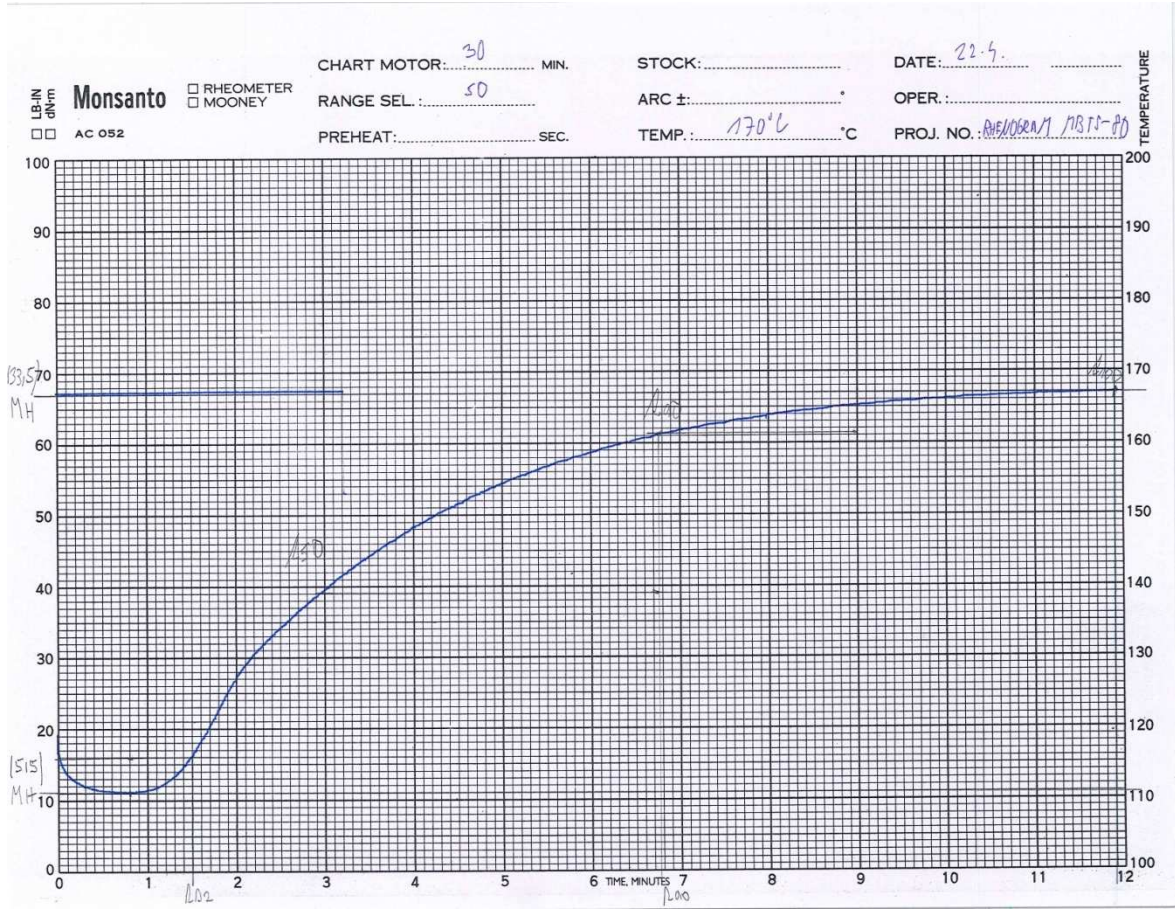
Pří. 20. Rhenogram DPG-80 při 170°C



Prí. 21. Rhenogram SDT-50 při 170°C

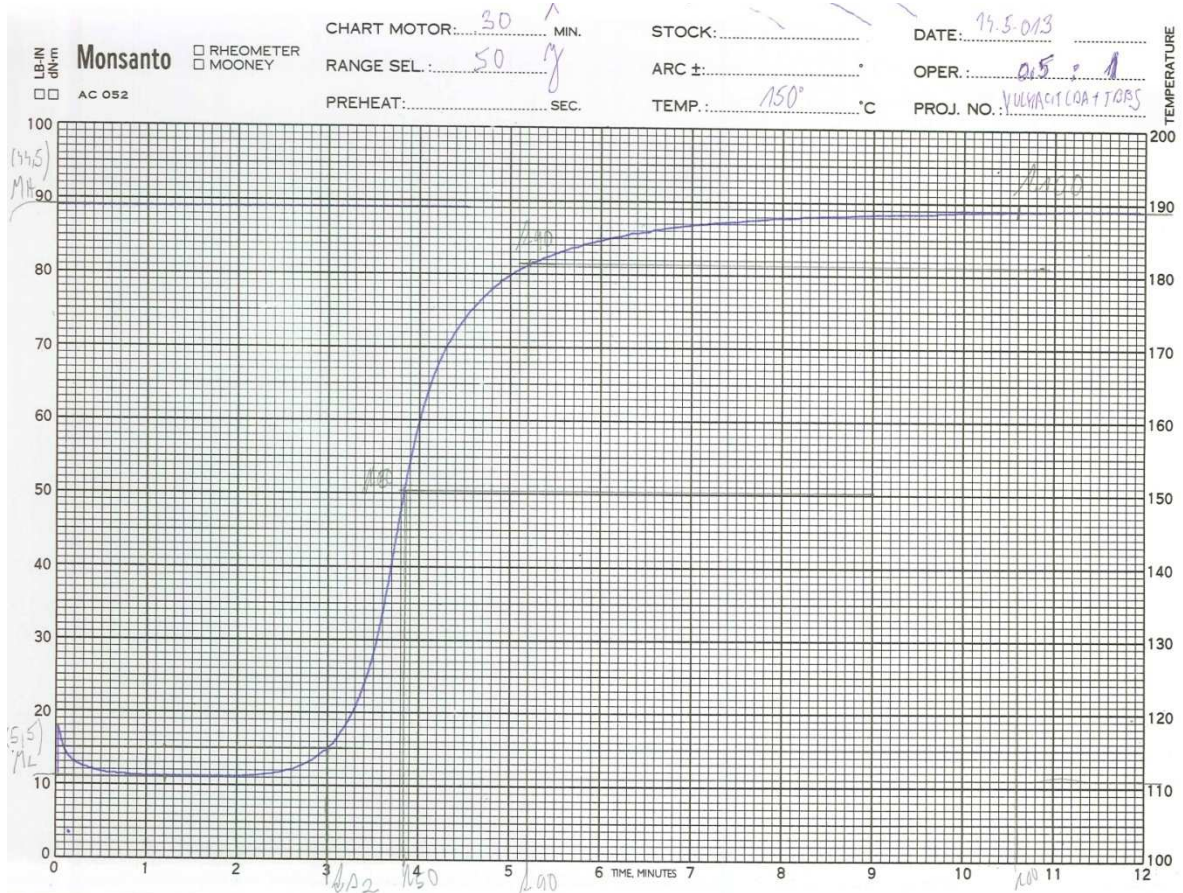


Prí. 22. Vulkacit LDA při 170°C

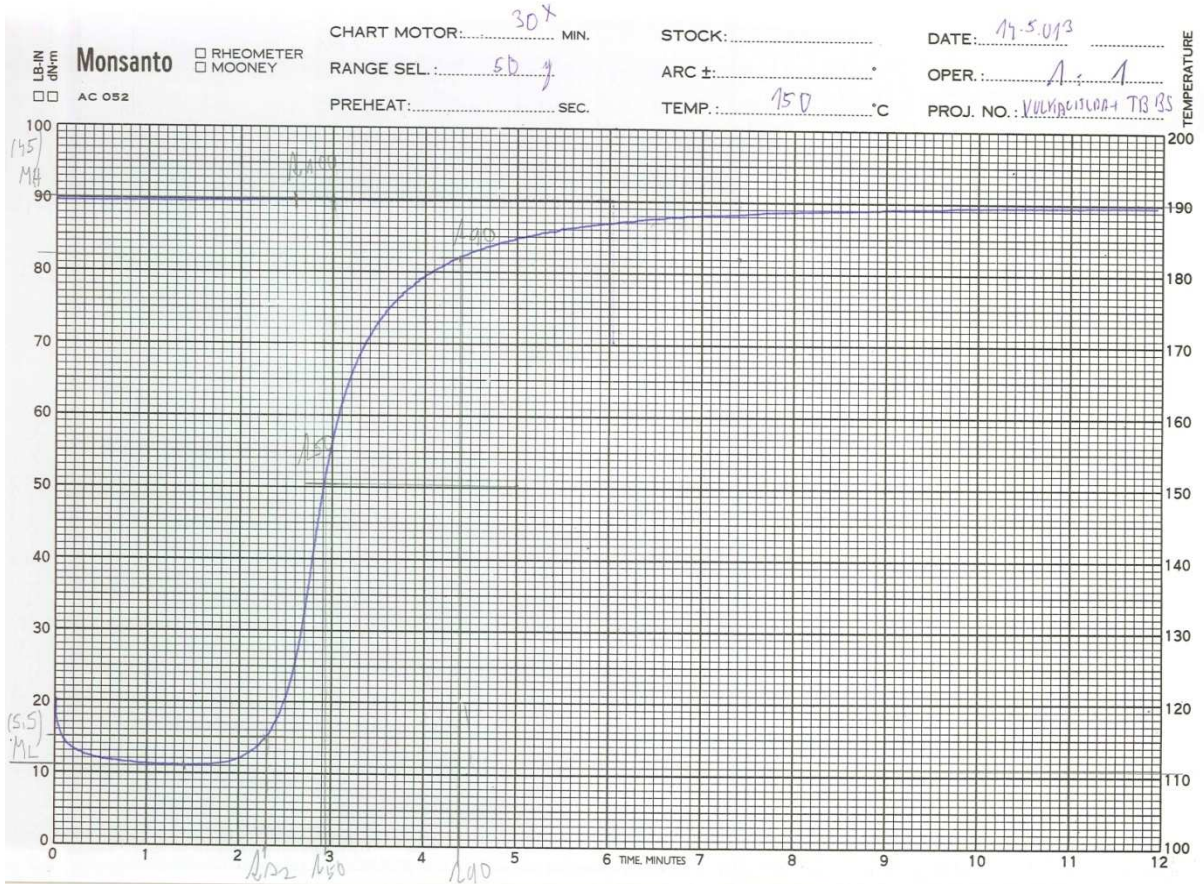


Pří. 23. Rhenogram MBTS-80 při 170°C

8 PŘÍLOHA P2.VULKANIZAČNÍ KŘIVKY SYNERGICKÝCH (SMĚSNÝCH) URYCHLOVAČŮ



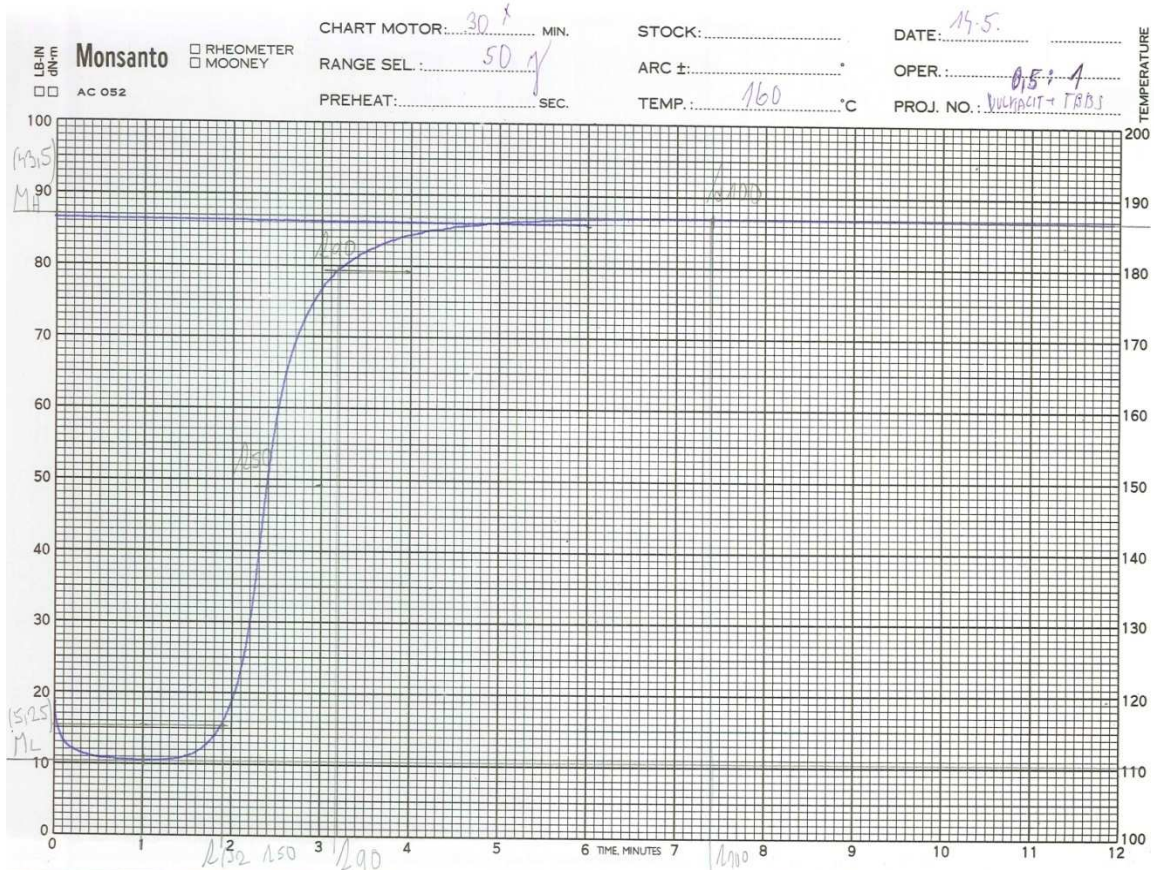
Pří. 24. Vulkacit LDA + TBBS v množství 0,5DSK+1DSK při 150°C



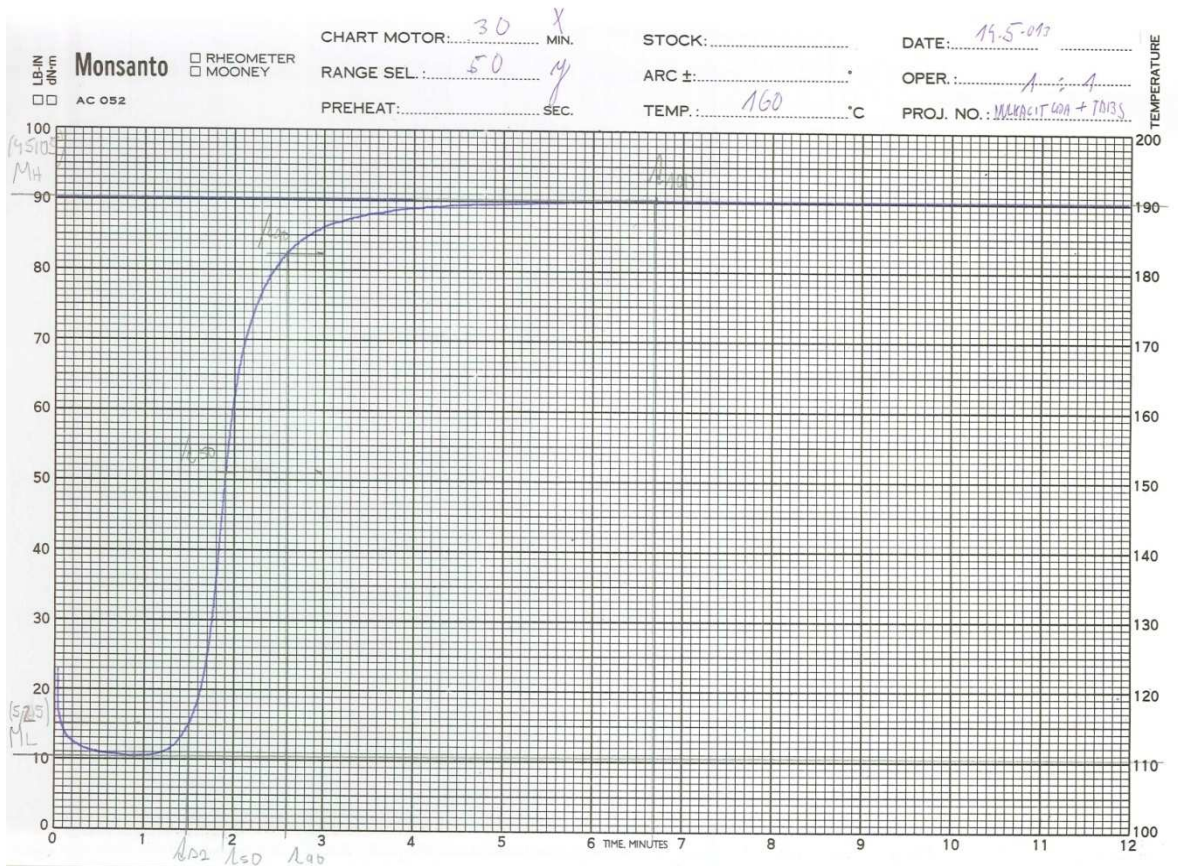
Pří. 25. Vulkacit LDA+TBBS v množství 0,75DSK+0,75DSK při 150°C



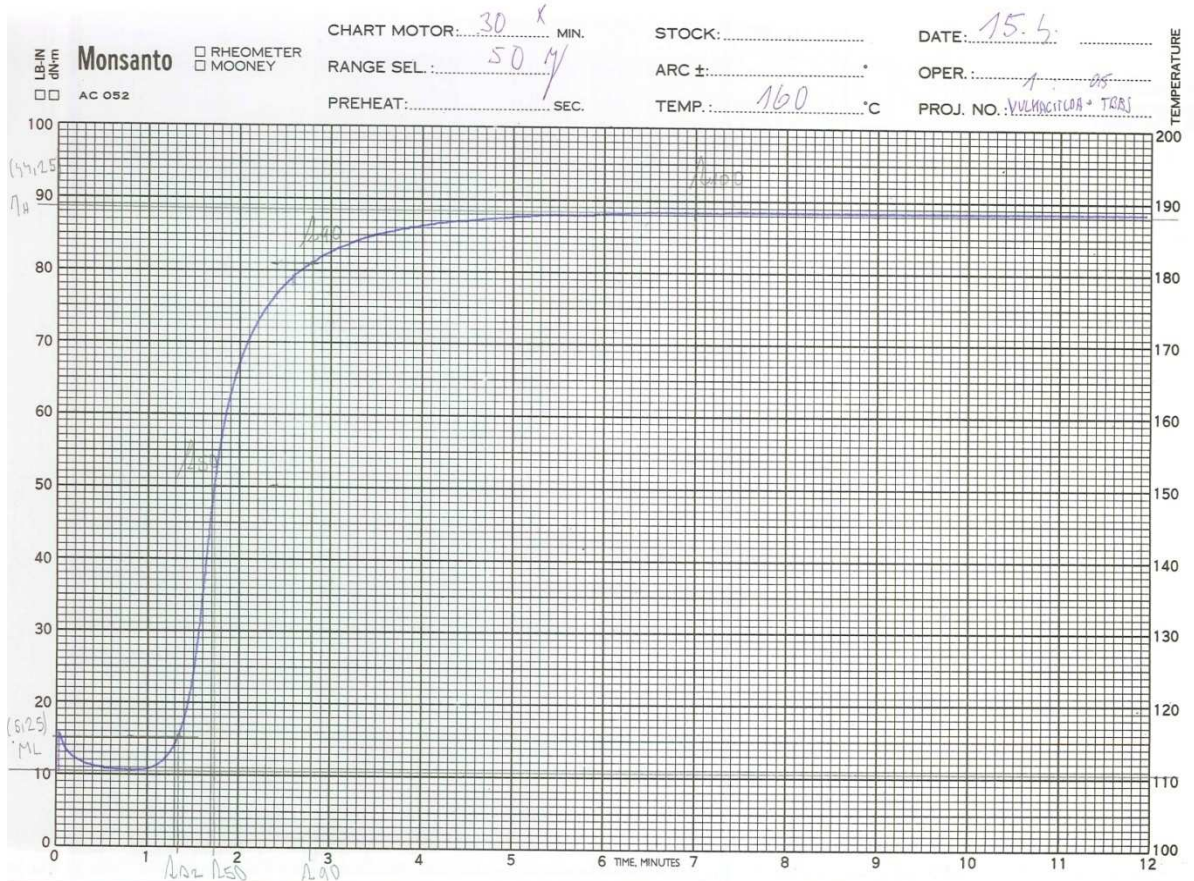
Pří. 26. Vulkacit LDA+TBBS v množství 1DSK+0,5DSK při 150°C



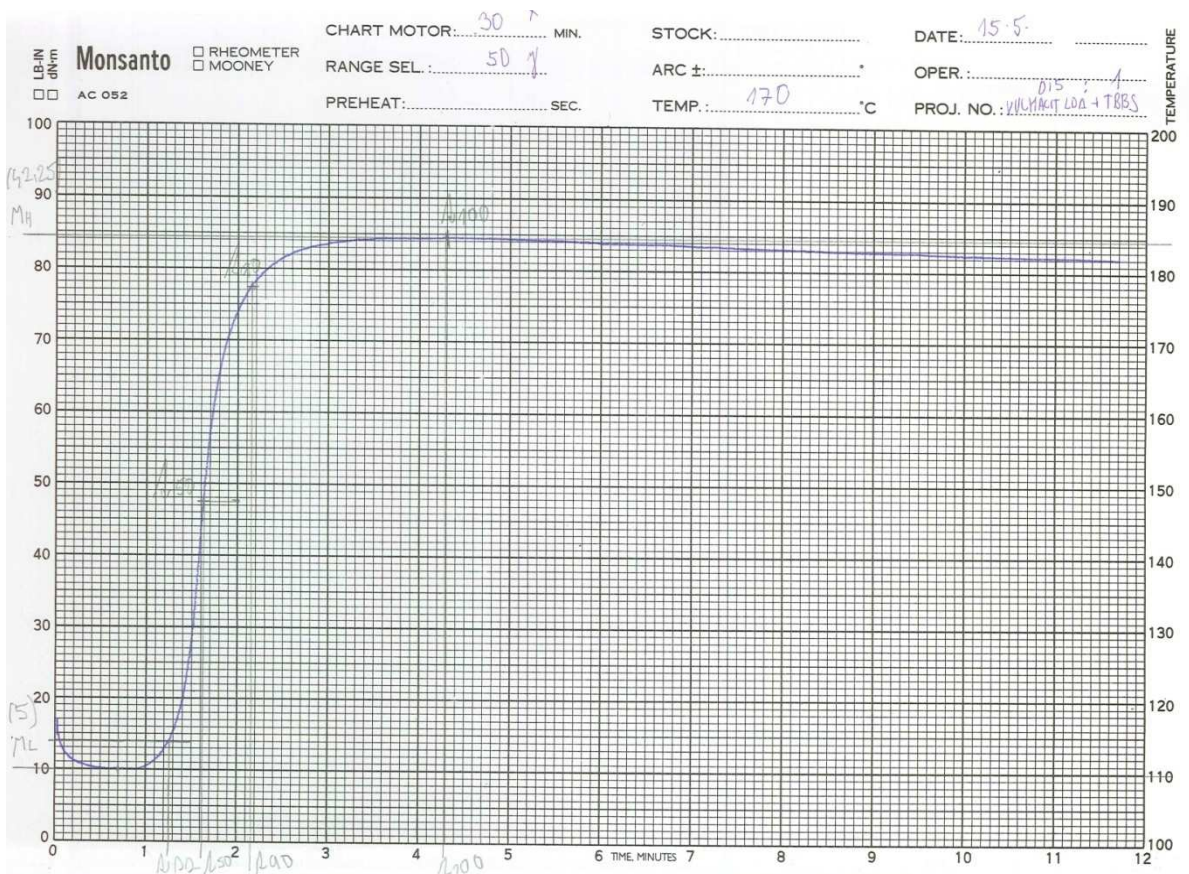
Pří. 27. Vulkacit LDA+TBBS v množství 0,5DSK+1DSK při 160°C



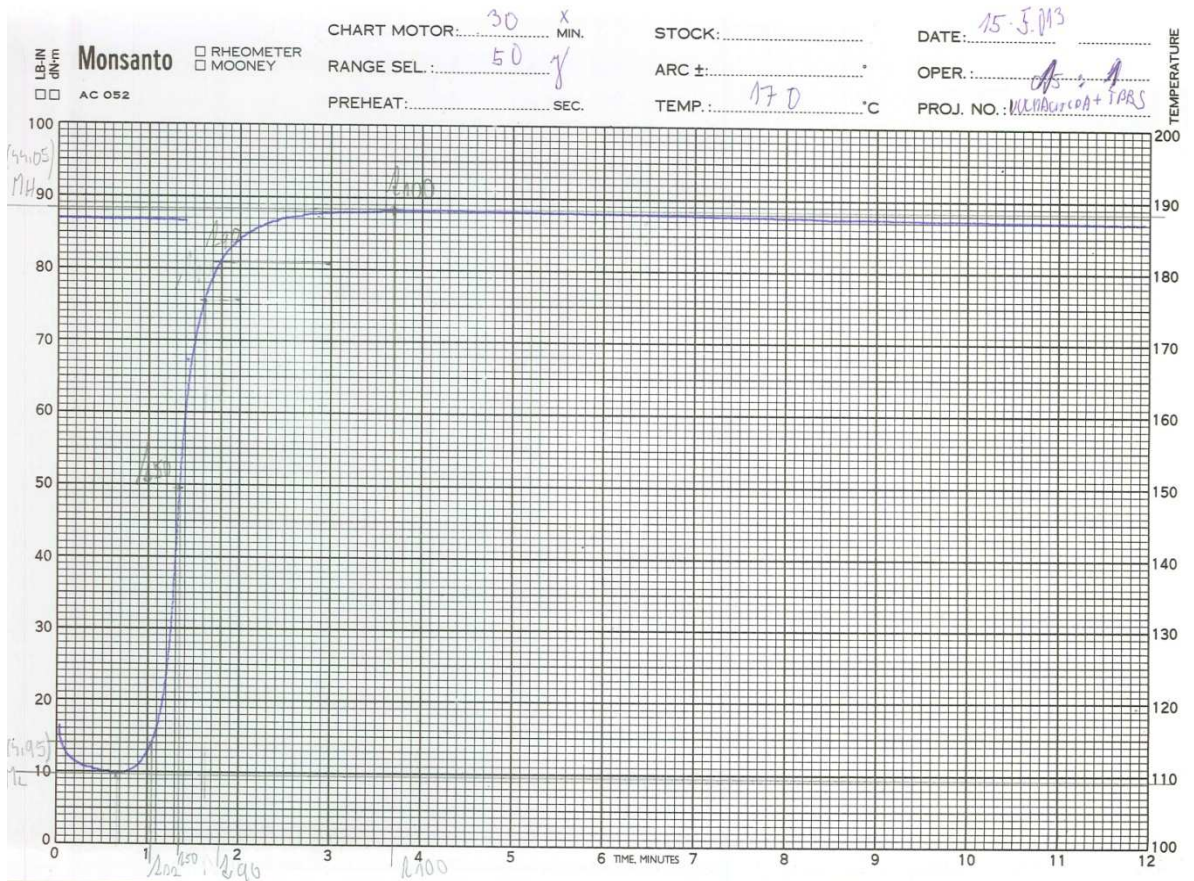
Pří. 28. Vulkacit LDA+TBBS v množství 0,75DSK+0,75DSK při 160°C



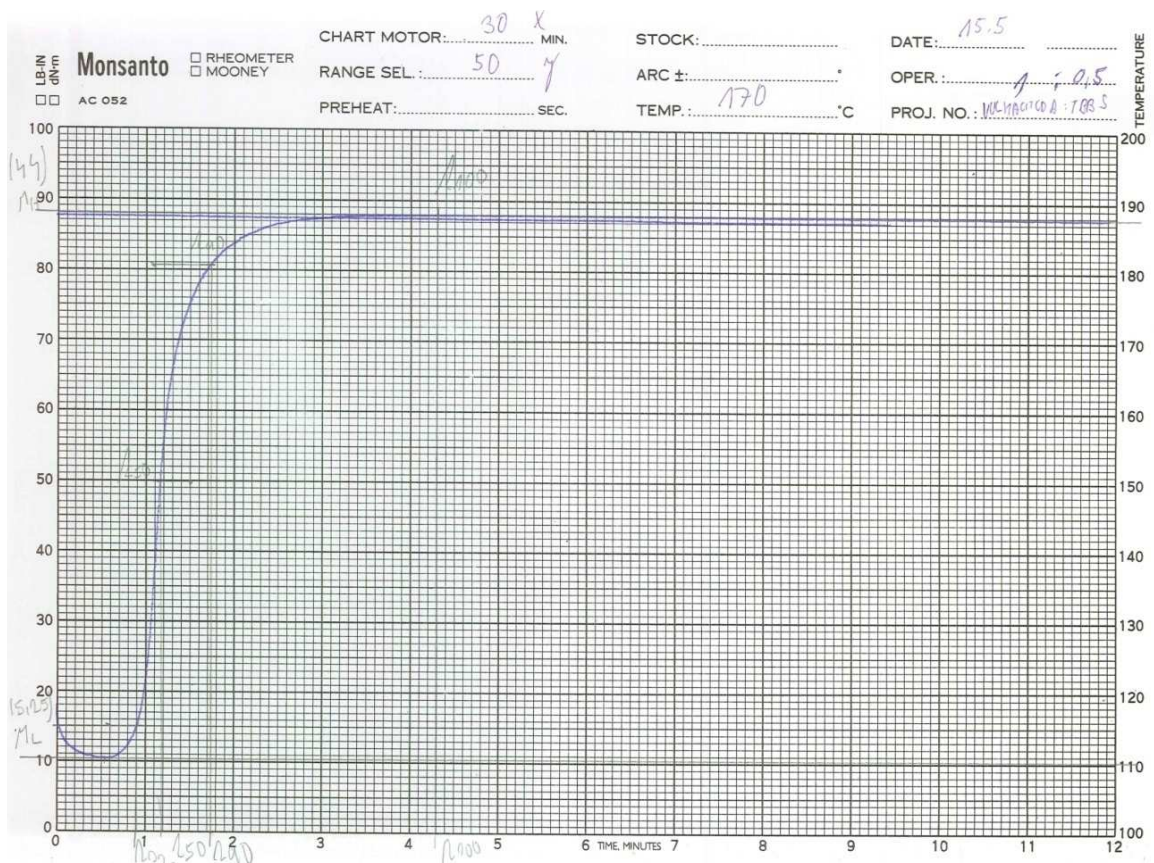
Pří. 29. Vulkacit LDA+TBBS v množství 1DSK+0,5DSK při 160°C



Pří. 30. Vulkacit LDA+TBBS v množství 0,5DSK+1DSK



Pří. 31. Vulkacit LDA+TBBS v množství 0,75DSK+0,75DSK při 170°C



Pří. 32. Vulkacit LDA+TBBS v množství 1DSK+0,75DSK při 170°C