

Efekt modifikace ZnO na vlastnosti gumárenské směsi

Bc. Jakub Kadlčák

Diplomová práce
2010



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2009/2010

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Jakub KADLČÁK**

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

Studijní obor: **Inženýrství polymerů**

Téma práce: **Efekt modifikace ZnO na vlastnosti gumárenské směsi**

Zásady pro vypracování:

- Osvojení si přípravy částic ZnO;
- Osvojení si přípravy a míchání gumárenských směsí;
- Znalosti účinku částic ZnO ve vulkanizačním procesu;
- Znalosti vlivu velikosti částic ZnO v gumárenských směsí;
- Osvojení si technik měření a hodnocení gumárenských výrobků.

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. Špaček, J., *Technologie gumárenská a plastikářská II*, SNTL Praha, 1987.
2. Ciesielski, A., *An Introduction to Rubber Technology*, Rapra Technology Limited, 1999, ISBN: 1-85957-150-6.
3. Heideman, G., Datta, R.N., Noordermeer, J.W.M., et al., Influence of Zinc Oxide During Different Stages of Sulfur Vulcanization. Elucidated by Model Compound Studies, *Journal Of Applied Polymer Science*, Vol. 95, No. 6, p. 1388--1404, 2005.
4. Chapman, A., Johnson, T., The Role of Zinc in the Vulcanisation of Styrene-Butadiene Rubbers, *KGK - Kautschuk Gummi Kunststoffe*, Vol. 58, No. 7--8, p. 358--361, 2005.

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Petr Konečný, Ph.D.

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce:

15. února 2010

Termín odevzdání diplomové práce:

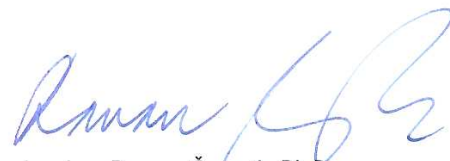
14. května 2010

Ve Zlíně dne 15. února 2010



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.

děkan



doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.

ředitel ústavu

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně 10.5.2010



.....

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 nevýdělečně 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 užit 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 výdělků jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlídí k výši výdělků dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

V této diplomové práci naleznete obecné uvedení do problematiky vulkanizace gumárenských směsí, se speciálním zaměřením na vulkanizaci sírou. Jsou zde řešeny jednotlivé složky vulkanizačního systému a zvláštní pozornost je věnována funkci a vlastnostem aktivátorů vulkanizace. Podrobně je v této práci rozebíráno využití oxidu zinečnatého (ZnO), jako aktivátoru sírné vulkanizace. Dále jeho funkce, vliv na úroveň vulkanizace a v neposlední řadě vliv na vlastnosti vulkanizátů. Vzhledem k aktuálním snahám o minimalizaci množství ZnO, obsaženého v gumárenských směsích, jsou v teoretické části uvedeny a podrobně rozepsány způsoby jeho snížení. V první fázi praktické části se práce zabývá jednou z možností snížení množství ZnO v gumárenských směsích. To je prováděno naleptáváním jeho částic roztoky o velmi kyselém nebo naopak velmi zásaditém pH, což by mohlo vést k potencionálnímu zvýšení aktivity částic. Takto modifikované částice byly v další fázi zamíchávány do gumárenských směsí a byl zkoumán jejich vliv na rychlost vulkanizace a mechanické vlastnosti vulkanizátů.

Klíčová slova: Gumárenská směs, vulkanizace, aktivátor vulkanizace, ZnO.

ABSTRACT

In this master thesis you can find general introduction to a process of vulcanization of rubber blends, with special focus on sulfur vulcanization. Particular components of a vulcanization system are discussed. Especially activators of vulcanization process, its function and properties are discussed in detail. Most widely used activator of vulcanization is zinc oxide (ZnO) and considering that is in this thesis dismantle its function, influence on vulcanization rate and last but not least its influence on properties of rubber products. Accordingly to actual tendency to minimize level of ZnO in rubber blends, in theoretical part are introduced and discussed methods, how to achieve that, in detail. In the first phase of the practical part is one of these methods applied, when ZnO particles are modified by highly acid or highly basic solutions. That could potentially lead to ZnO particles with higher activity during the vulcanization process. These modified particles were mixed in to the rubber blends in the second phase of the practical part and its vulcanization rate and mechanical properties were measured.

Keywords: Rubber blend, vulcanization process, activator of vulcanization, ZnO.

Na tomto místě bych velmi rád poděkoval svému vedoucímu diplomové práce Ing. Petrovi Konečnému, PhD. za odbornou pomoc, cenné rady a hodnotné připomínky, které mi během vyhotovování praktické části poskytl. Dále bych rovněž rád poděkoval doc. Ing. et Ing. Ivo Kuřítkovi, PhD. et PhD. za jeho přístup ke spolupráci, konzultace při přípravě částic oxidu zinečnatého, hodnotné rady a připomínky. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat Ing. Michalu Machovskému za jeho pomoc při charakterizaci vzorků a panu Mačákovi za pomoc během přípravy gumárenských směsí.

Poděkování patří také mým rodičům, za jejich trpělivost a vřelou podporu během celé doby mého studia.

Motto

„Ze země ke hvězdám nevede vyšlapaná cesta.“

Lucius Annaeus Seneca

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 GUMÁRENSKÉ SMĚSI	12
1.2 MÍCHÁNÍ GUMÁRENSKÝCH SMĚSÍ.....	15
2 SIRNÝ VULKANIZAČNÍ SYSTÉM	16
2.1 DALŠÍ VULKANIZAČNÍ SYSTÉMY.....	21
3 AKTIVÁTORY VULKANIZACE	26
3.1 AKTIVÁTORY SIRNÉ VULKANIZACE	26
3.2 AKTIVÁTORY PEROXIDOVÉ VULKANIZACE	29
3.3 SENZIBILIZÁTORY RADIAČNÍ VULKANIZACE.....	30
4 OXID ZINEČNATÝ	31
4.1 ROLE ZNO V AKCELEROVANÉM VULKANIZAČNÍM SYSTÉMU	31
4.2 VLIV ZNO NA VLASTNOSTI VULKANIZÁTU	37
4.3 ZPŮSOBY REDUKCE MNOŽSTVÍ ZNO V GUMÁRENSKÝCH SMĚSÍCH	39
4.3.1 Aktivní ZnO a nano-ZnO	40
4.3.2 Zinečnaté komplexy	42
4.3.3 Jíl sycený zinkem – ZnClay	45
4.3.4 Ostatní oxidy kovů	47
4.3.5 Modifikovaný ZnO.....	49
5 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE	52
II PRAKTICKÁ ČÁST	53
6 PŘÍPRAVA AKTIVÁTORŮ VULKANIZACE	54
6.1 LÁTKY POUŽÍVANÉ PŘI PŘÍPRAVĚ VZORKŮ ZNO.....	54
6.2 POSTUP PRÁCE PŘI MODIFIKACI ČÁSTIC ZNO.....	55
6.3 CHARAKTERIZACE VZORKŮ ZNO	57
6.4 POSTUP PRÁCE PŘI PŘÍPRAVĚ ZINEČNATAN-M-GLYCEROÁTU	58
7 PŘÍPRAVA GUMÁRENSKÝCH SMĚSÍ	60
7.1 LÁTKY POUŽÍVANÉ PŘI PŘÍPRAVĚ GUMÁRENSKÝCH SMĚSÍ	60
7.2 POSTUP PRÁCE PŘI PŘÍPRAVĚ GUMÁRENSKÝCH SMĚSÍ A VULKANIZÁTŮ.....	62
7.3 CHARAKTERIZACE A ZKOUŠENÍ GUMÁRENSKÝCH SMĚSÍ A VULKANIZÁTŮ.....	64

8	VÝSLEDKY A DISKUZE MODIFIKACE ČÁSTIC ZNO	71
8.1	NEMODIFIKOVANÉ ČÁSTICE ZNO	71
8.2	MODIFIKACE POMOCÍ 0,1M-HCL	72
8.3	MODIFIKACE POMOCÍ 1M-HCL	73
8.4	MODIFIKACE POMOCÍ 1M-NAOH.....	76
8.5	MODIFIKACE POMOCÍ 1M-HCL VE SMĚSI S HMTA.....	78
8.6	DISKUZE.....	80
9	VÝSLEDKY PŘÍPRAVY GUMÁRENSKÝCH SMĚSÍ	82
9.1	VULKANIZAČNÍ CHARAKTERISTIKY.....	83
9.2	ZKOUŠKY HŘETÍ	90
9.3	TAHOVÉ ZKOUŠKY	92
9.4	DISKUZE.....	99
	ZÁVĚR.....	101
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	102
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	108
	SEZNAM OBRÁZKŮ	113
	SEZNAM TABULEK.....	115
	SEZNAM ROVNIC	116
	SEZNAM PŘÍLOH.....	117

ÚVOD

Gumárenské výrobky jsou v dnešní době pro člověka nepostradatelné a jejich využití stále roste. A to nejen z důvodu stále se zvyšující spotřeby pneumatik. Mezi gumárenské výrobky patří také dopravní pásy, klínové řemeny, zahradní a speciální hadice, výrobky do domácnosti, apod. Ve spojení s vlákny a jinými přísadami je pak možné oblast jejich aplikací dále rozšiřovat.

Cesta za získáním gumárenských výrobků o požadovaných vlastnostech je vzhledem k složitosti procesu vulkanizace velmi sofistikovaná a komplikovaná. Nejvýznamnější vliv na vlastnosti gumárenských výrobků má složení kaučukové směsi, ze které je vulkanizací gumárenský výrobek připraven. Dalším velmi vlivným činitelem je vulkanizační systém. Ten je složen z několika komponent a jednou z nejvýznamnějších jsou aktivátory vulkanizace.

Aktivátory vulkanizace mají, vzhledem ke svému vlivu na průběh procesu vulkanizace, v gumárenském průmyslu nezaměnitelný význam. Přidáním aktivátoru vulkanizace se při určité koncentraci a složení vulkanizačního systému velmi výrazně zvýší koncentrace chemických příčných vazeb. Nejvýznamnějším a nejrozšířenějším aktivátorem vulkanizace je oxid zinečnatý (ZnO). Částice ZnO mohou zvyšovat účinnost sirného vulkanizačního systému až o 60 a více procent.

Hlavním důvodem modifikace částic ZnO je snaha o zvýšení jejich aktivního povrchu, což povede k větší aktivitě částic. Jestliže budou částice ZnO aktivnější, znamená to, že pro dosažení stejné koncentrace chemických příčných vazeb ve vulkanizovaném výrobku bude zapotřebí menší množství ZnO. Téma snížení obsahu ZnO v gumárenských výrobcích je v současnosti předmětem zájmu z důvodu jeho poměrně vysoké ceny a zároveň z důvodu zvyšující se koncentrace zinku ve vodních tocích. Zinek je přirozeně vyskytující se kov, ale v určitých koncentracích je pro vodní organismy toxický, tudíž má negativní dopad na životní prostředí.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 GUMÁRENSKÉ SMĚSI

1.1 Skladba gumárenských směsí

Skladba gumárenských směsí jako pojem, byl vyvinut v oblasti gumárenského a pneumatikářského průmyslu. Jedná se o materiálovou vědu, kdy se upravují vlastnosti kaučuků, elastomerů nebo směsí polymerů a jiných materiálů za účelem optimalizace jejich vlastností a dosažení požadovaných výkonů pro účely různých aplikací. Skladba směsí je proto komplexní multioborovou vědou, vyžadující znalosti fyziky materiálů, organické, makromolekulární a anorganické chemie, kinetiky chemických reakcí, apod.

Technolog, který je skladbou směsi pověřen, je od počátku vývoje mimo jiné omezen hlavně požadovanými finálními vlastnostmi vulkanizátu. Na základě těchto vlastností vulkanizátu bude také probíhat výběr základních komponent směsi. Komponenty musí splňovat následující požadavky: musí být nezávadné pro životní prostředí, musí splňovat podmínky bezpečnosti práce, musí být zpracovatelné pomocí dostupných technologií a v neposlední řadě musí být ekonomicky výhodné.

Gumárenské výrobky mají spoustu charakteristických vlastností, se kterými se u jiných materiálu nesetkáváme. Patří k nim tlumící schopnosti, vysoká elasticita a odolnost vůči oděru. Z toho důvodu mají gumárenské směsi široké spektrum uplatnění; na výrobu pneumatik, dopravních pásů, automobilových komponent, do základů budov, v přístavištích na odrazníky lodí a na celou řadu výrobků do domácnosti.

Materiály, ze kterých technolog skládá gumárenskou směs, se dají rozdělit do pěti kategorií:

- Kaučuk - přírodní kaučuk, syntetický kaučuk, kombinace obou;
- Plnivo - saze, jíl, silika, uhličitan vápenatý (vápenec);
- Stabilizátory - antioxidanty, antiozonanty, vosky;
- Vulkanizační systém - síra, akcelerátory, aktivátory;
- Speciální přísady - sekundární přísady jako pigmenty, oleje, pryskyřice, další zpracovatelské přísady a krátká vlákna [1, 2].

Tyto přísady a jejich koncentrace se v gumárenské směsi tradičně značí pomocí dsk (díly na sto dílů kaučuku) nebo anglickou obdobou phr (per hundred rubber). Gumárenskou směs, vzorové složení uvedeno v Tabulce 1, vždy tvoří 100 dsk kaučuku – jednoho nebo více typů společně. Jestliže se pro některé aplikace kaučuk nastavuje oleji nebo sazemi, musí se jeho objem zvýšit, aby i v takové směsi bylo 100 dsk kaučuku.

System značení 100 dsk nebo 100 phr významně usnadňuje dávkování jednotlivých nekaučukových přísad, protože označení jejich koncentrace v dsk zajišťuje stejný poměr kaučuk/přísada v různých gumárenských směsích. Dávkování je tak za použití tohoto systému mnohem snazší a hlavně přesnější [3].

Tabulka 1: Rámcové složení gumárenské směsi^a [4].

Komponenta	Množství	Množství	Množství
NR	100,00	-	-
SBR 1500	-	100,00	-
SBR 1700	-	-	100,00
ZnO	3,00	3,00	3,00
Stearin	2,50	2,50	2,50
Změkčovač	3,50	7,50	2,00
Plnivo	45,00 - 50,00	45,00 - 50,00	45,00 - 50,00
Antioxidanty	2,00	2,00	2,00
Urychlovače	0,60 - 1,00	1,20	1,20
Síra	2,75	1,80	1,20

^aMnožství uvedeno v dsk.

1.1.1 Kaučuk

Je nejdůležitější složkou gumárenské směsi. Celosvětová spotřeba kaučuků je okolo 18 milionů tun za rok. Tato hodnota je rozdělena mezi přírodní kaučuk, který zastává 46 % z celkového objemu a syntetické kaučuky, mezi kterými má významné postavení SBR, zastupující 18 %. Mezi syntetické kaučuky se řadí polybutadienový kaučuk a spektrum speciálních kaučuků, kam patří uretanové a halogenové kaučuky, silikony a akryláty.

1.1.2 Plnivo

Plnivo nebo ztužující přísady, jako saze, jíly a siliky jsou přidávány do gumárenských směsí za účelem zlepšení mechanických vlastností, jako jsou pevnost v tahu nebo odolnost vůči oděru. Technologie sazí je stejně komplexní a komplikovaná věda, jako je ta polymerní. Existuje mnoho druhů sazí a každé dodávají gumárenské směsi jiné vlastnosti.

Správný výběr sazí je proto pro dosažení požadovaných vlastností vulkanizátu stejně důležitý jako výběr samotného kaučuku a je nutné mu přikládat patřičnou pozornost.

1.1.3 Stabilizátory

Povaha nenasycených kaučuků vykazuje, pro nenasycený systém, specifické viskoelastické vlastnosti. Přítomnost dvojných vazeb v polymerním řetězci kaučuku způsobuje, že je takový kaučuk náchylný na působení kyslíku, ozónu a také na působení tepla, které může být příčinou tepelné degradace.

1.1.4 Vulkanizační systém

Vulkanizace, pojmenovaná dle římského Boha kovářů, řemeslníků a ohně jménem Vulcanus popisuje proces, kterým se z mechanicky téměř nepoužitelných gumárenských směsí, stává hodnotný a vysoce kvalitní technický produkt. Standardní vulkanizační systém se skládá ze tří komponent: (1) aktivátoru, (2) vulkanizačního činidla a (3) akceleratoru.

1.1.5 Speciální přísady

Ke čtyřem základním komponentám, tj. kaučuku, plnivům, stabilizátorům a vulkanizačnímu systému patří ještě řada sekundárních přísad, jako jsou zpracovatelské oleje, viz Tabulka 2, změkčovadla, chemické plastifikátory, pryskyřice, pigmenty, krátká vlákna apod. [1, 3].

Tabulka 2: Oleje používané do komerčních gumárenských směsí [1].

Olej	Kaučuk	Příklad aplikace produktu
Naftenický	Etylen-propylenový	Těsnění, tmely
	EPDM	Lepidla
	Polychloroprenový	Tradiční gumárenské výrobky
	SBR	
Parafinický	PBD	
	Přírodní	Textilní výrobky
	Polyisoprenový	Těsnění
	Butylový	Tmely
Aromatický	SBR	
	Polychloroprenový	
	Přírodní	Pneumatiky
	SBR	Automobilové komponenty
	Polybutadienový	

1.2 Míchání gumárenských směsí

V současné době se využívá hlavně dvou způsobů míchání gumárenských směsí. Je to míchání za využití:

- Dvouválců – ty se dnes využívají spíše zřídka a to hlavně na homogenizaci směsi připravené v hnětiči, domíchání vulkanizačního systému, přípravu speciálních kaučuků a směsí o malém množství. Dále k předehřevu a chlazení směsí.
- Vnitřní hnětiče – jejich použití je velmi rozšířené a používají se pro přípravu většiny gumárenských směsí. V porovnání s dvouválcem je hnětič rychlejší a čistější varianta.

Jelikož měl pro tuto diplomovou práci význam pouze dvouválec, na kterém probíhala příprava veškerých gumárenských směsí, v dalším textu je uveden jeho základní popis a princip funkce.

Dvouválec se skládá ze dvou horizontálních, paralelně umístěných, těžkých kovových válců, které mohou být z důvodu kontroly teploty, plněny parou nebo vodou. Tyto válce se otáčejí směrem k sobě, přičemž je mezi nimi udržována nastavitelná mezera, kterou kaučuková směs prochází a jejíž rozměr určuje intenzitu míchání.

Pro maximalizaci smykových sil a tím i maximalizaci míchacího efektu se nastavuje rychlost povrchového otáčení u zadního válce vyšší než u válce předního. Tím se mimo jiné dosáhne i toho, že kaučuková směs, určená k míchání, se uchytí na předním (pracovním) válci a následně ho obalí. Rozdíl mezi rychlostmi válců se nazývá frikční poměr.

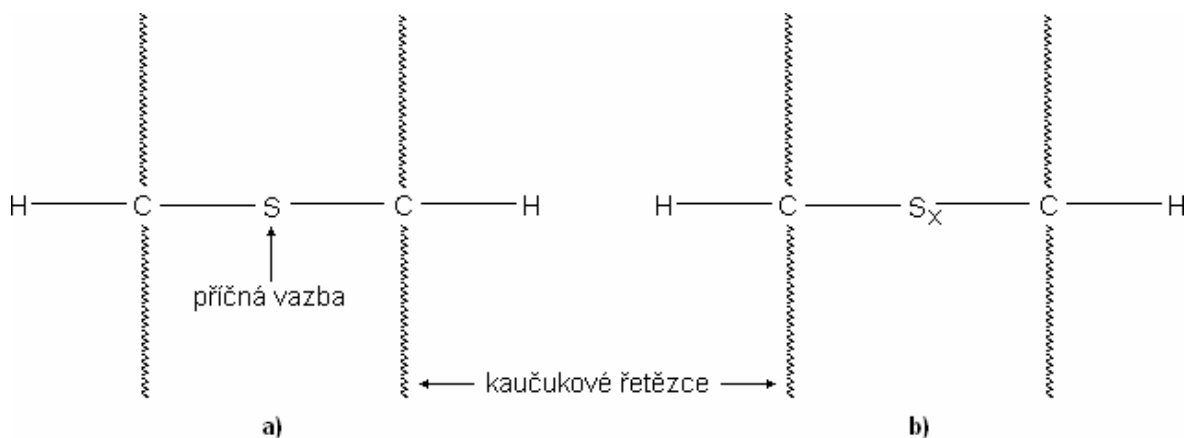
Míchání pomocí válců je nejstarším způsobem míchání kaučukových směsí, který se používal již v počátcích gumárenského průmyslu. Nevýhodou je, že tato metoda je poměrně pomalá a množství míchaného materiálu je omezené. Z toho důvodu dnes převažuje míchání vnitřními hnětiči [2, 3].

2 SIRNÝ VULKANIZAČNÍ SYSTÉM

Objev vulkanizace se datuje do roku 1839, kdy Charles Goodyear experimentálně dokázal, že zahříváním směsi kaučuku a síry dosáhneme nového produktu s novými vlastnostmi. Proces Charlese Goodyeara byl prvně použit v roce 1841 ve Springfieldu v Massachusetts [5, 6].

Produkt, který tímto procesem vzniká, není lepivý jako surový kaučuk, jeho konzistence není závislá na teplotě a stává se elastickým a v neposlední řadě také odolným vůči oděru [7].

Tyto nové vlastnosti jsou zajištěny příčnými vazbami, které jsou pro názornost zobrazeny na Obrázku 1. Příčných vazeb se dosahuje reakcí elementární síry nebo jejího donoru s urychlovači (jsou-li přítomny), aktivátory (oxid zinečnatý, mastná kyselina) a ostatními složkami gumárenské směsi, čímž vzniká aktivní sírné činidlo. To reaguje s kaučukem a vzniká vulkanizační meziprodukt, který se označuje jako prekurzor nebo předchůdce příčných vazeb, které z něj následně vznikají disproporcionací nebo další reakcí s kaučukovým řetězcem [5, 8].



Obrázek 1: a) Monosulfidická příčná vazba, spojující dva kaučukové řetězce; b) polysulfidická vazba [9].

Přestože je vulkanizace označována jako největší objev gumárenského průmyslu, k jeho dramatickému rozvoji došlo až na počátku 20. století. Toto období je spojováno s dalšími

významnými objevy, které ještě posunuly užité vlastnosti pryže. Jedná se o objevení organických akceleratorů, objevení ztužujícího účinku sazí a objevení antioxidantů.

Anorganické systémy aktivátor/akcelerator jako oxid olovnatý, oxid vápenatý, oxid hořečnatý, apod. již byly pro zkrácení vulkanizační doby používány a jejich vliv na dobu vulkanizace byl tedy dobře znám. Již v roce 1844 vydal Charles Goodyear patent, který zahrnoval použití uhličitanu olovnatého při vulkanizaci sírou. Uhličitan olovnatý byl později nahrazen oxidem olovnatým. Nicméně i přesto, že byl vliv těchto systémů znám, přineslo objevení prvního organického akceleratoru velmi významné vylepšení [10].

Tento objev měl na svědomí Oenslager, který v roce 1906 přídavkem anilinu podstatně zkrátil dobu vulkanizace a zlepšil vlastnosti vulkanizátu, čímž se zapsal do historie. Jeho objev je totiž označován jako jeden z největších od počátku gumárenského průmyslu. První patent pokrývající organické akceleratory, byl vydán firmou Bayer and Company v Německu.

Vzhledem k tomu, že anilin je poměrně škodlivý, bylo složité s ním v továrně manipulovat. Z toho důvodu byly brzo vyvinuty jeho deriváty, které nebyly škodlivé a navíc byly více aktivní [11].

Neakcelerovaný vulkanizační systém, využíval osm dílů elementární síry na sto dílů kaučuku (8 disk) a vyžadoval působení teploty 142 °C po dobu šesti hodin. Přidáním organického akceleratoru došlo k výraznému zkrácení dané doby. Po objevu účinnosti mastných kyselin jako je olejová nebo stearová ve spojení s oxidem zinečnatým roku 1920, došlo k dalšímu výraznému zlepšení podmínek vulkanizace. Oxid zinečnatý se ve spojení s kyselinou stearovou ve vulkanizačním systému chová jako aktivátor zesilující účinky většiny z organických akceleratorů [10].

Ukázkové složení akcelerovaného sirného vulkanizačního systému je uvedeno v Tabulce 3.

Tabulka 3: Složení akcelerovaného sirného vulkanizačního systému^a [5].

Komponenta	NR	SBR	NBR		IIR	EPDM
			1	2		
ZnO	5,00	5,00	3,00	2,00	3,00	5,00
Kyselina stearová	2,00	2,00	0,50	0,50	2,00	1,00
Síra	2,50	1,80	0,50	0,25	2,00	1,50
DTDM ^b	-	-	-	1,00	-	-
TBBS ^b	0,60	1,20	-	-	-	-
MBTS ^b	-	-	2,00	-	0,50	-
MBT ^b	-	-	-	-	-	0,50
TMTD ^b	-	-	1,00	1,00	1,00	1,50
Podmínky vulkanizace						
teplota [°C]	148	153	140	140	153	160
čas [min]	25	30	60	60	20	20

^aKoncentrace uvedena v dsk.

^bDTDM, 4,4'-dithiodimorfoline; TBBS, N-t-butylbenzothiazol-2-sulfenamid; MBTS, 2,2'-dithiobisbenzothiazol; MBT, 2-merkaptobenzothiazol; TMTD, tetrametylthiuram disulfid.

Použitím akceleratorů v kombinaci se zinečnatými aktivátory došlo nejen ke zkrácení doby vulkanizace, snížení potřebné teploty a snížení množství elementární síry nutné ve vulkanizačním systému. Došlo také k významnému zvýšení síťovací účinnosti, která je po přidání oxidu zinečnatého zvětšena až o 60 procent [8]. Použití organických akceleratorů v kombinaci se zinečnatými aktivátory má rovněž pozitivní účinek na fyzikální vlastnosti, zejména na pevnost v tahu [12].

Další z významných objevů je již zmíněný ztužující účinek sazí. Ztužující účinek zajistil vyšší pevnost v tahu, vyšší odolnost vůči obrusivosti a měl pozitivní vliv na další významné materiálové charakteristiky, jako modul.

Saze se používaly již dříve, ale pouze jako barvicí přísada, protože jejich vliv na fyzikální vlastnosti nebyl znám. Jako ztužující plnivo se začaly přidávat do gumárenských směsí okolo roku 1904 po řadě experimentů, které dokázaly, že přidávkem sazí vzroste odolnost pneumatik proti opotřebení. Avšak až okolo roku 1912, kdy se gumárenské směsi začaly plnit velkými dávkami sazí pro nalezení adekvátní koncentrace, saze nahradily do nynější doby používaný ztužující ZnO. V současné době už se pro ztužení, ve většině případů, používají saze a silika, přidávaná od roku cca 1940 do některých typů pneumatik pro snížení

valivého odporu. I přestože tyto dva typy plniv poskytují vulkanizátům ideální vlastnosti, ZnO se stále přidává, jako jedna z důležitých složek vulkanizačního systému.

Ačkoliv je proces vulkanizace znám již více než 170 let, jeho přesnému mechanismu stále ještě nebylo úplně porozuměno a je stále předmětem zkoumání. Určité obecné stanovisko týkající se mechanismu vulkanizace existuje a je považováno za správné, avšak jsou zde mezery ve znalosti povahy aktivních sirných činitelů a jejich reakce s molekulami kaučuku.

Navrhuto bylo již mnoho mechanismů, ale plně vyhovující mechanismus se vzhledem ke komplexnosti procesu a složitosti struktury projevující se při analýze vulkanizátů zatím nalézt nepodařilo.

V posledních letech byl v porozumění mechanismu vulkanizace udělán velký pokrok. To hlavně díky vylepšování a vyvíjení nových metod strukturní analýzy. Hlavní podíl znalostí mechanismu vulkanizace a způsobu vzniku síťovaných struktur byl získán pomocí metody nazývané Model Compound Vulcanisation - MCV, kdy se používají nízkomolekulární modely, jako náhrada reaktivních kaučuků. Tato metoda se stala důležitým nástrojem detailního zkoumání vulkanizace [5, 13].

V dnešní době je již dobře známo, že zinek má na tvorbu sítí významný vliv, zejména potom na samotnou účinnost síťování. Přestože je zinek jeden z nejméně škodlivých těžkých kovů, byla na základě mnoha studií v roce 2004 vydána směrnice Rady Evropské Unie 2004/73/EC, která klasifikuje zinek do skupiny N, tedy "Nebezpečný pro životní prostředí" se specifikací R50/53 "Velmi toxický pro vodní organismy, s možnými dlouhodobými nepříznivými efekty na vodní prostředí".

Proti této směrnici nicméně hovoří fakt, že zinek je jedním z nejběžněji se vyskytujících těžkých kovů, je přirozenou součástí životního prostředí a je nezbytným prvkem pro člověka, faunu i floru. To potvrzují stanoviska International Zinc Association (IZA), která dokládá, že problém nedostatku zinku je umístěn na pátém místě v žebříčku příčin onemocnění, které může způsobovat průjmů, zápal plic, poruchy růstu, zhoršení paměti, problémy s reprodukovatelností, aj. [14].

K problému zinku se také vyjádřil The International Programme on Chemical Safety (IPCS) patřící pod World Health Organization (WHO), který vypracoval projekt s názvem Environmental Health Criteria 221: Zinc, kde bylo dosaženo závěru, že „Zinek je

v životním prostředí nepostradatelným prvkem. Existují dvě možnosti jeho výskytu, a tedy že je v deficitu nebo v nadbytku. Z tohoto důvodu je důležité, aby při ochraně životního prostředí proti toxicitě zinku nebyly standardy nastaveny tak nízko, aby byl v životním prostředí jeho stálý deficit“ [15].

Zinek se do životního prostředí může dostávat různými způsoby; od producentů při jeho výrobě skrze emise nebo odpadní vody a dále při jeho sekundárním využívání, zejména potom z pryže při její výrobě, používání a recyklování pryžových výrobků, převážně pneumatik. Do podzemích vod se zinek dostává zejména prostřednictvím pryžového prachu, vznikajícího při opotřebovávání pneumatik, a dále také z pryžového granulátu, vyráběného z použitých pneumatik, a používaného jako podklad na sportovních hřištích.

Nejen z legislativních a ekologických, ale i ekonomických důvodů je v současné době žádoucí držet spotřebu ZnO v gumárenských směsích tak nízko, jak je to jen možné. A lze očekávat, že posilující ekologický trend postupně povede ke stále striktnějším požadavkům, které budou muset výrobky z důvodu ochrany životního prostředí splňovat [16].

Při zevšeobecněném pohledu na vulkanizaci můžeme říci, že se jedná o chemický proces, který má v oboru elastomerních materiálů nezastupitelný význam. Tyto materiály mají schopnost se po uvolnění vnější deformační síly vrátit do svého výchozího tvaru, tedy tvaru, který si držely před deformací. Vulkanizaci můžeme definovat také jako proces, pomocí kterého se zvyšuje vratná síla a snižuje množství permanentní deformace, která ve vulkanizátu zůstane po odstranění deformačního činitele. Obecně je tedy možné říci, že vulkanizace zvyšuje elasticitu a snižuje plasticitu materiálů.

Zvýšení elasticity a současné snížení plasticity výrobků po vulkanizaci se dosahuje vytvořením prostorové sítě, v níž jsou makromolekuly pomocí příčných vazeb vzájemně spojeny. Typy příčných vazeb jsou zobrazeny na Obrázku 8, v kapitole 4.2.

Vlivem působení vnější deformační síly se sice makromolekuly vzájemně posunují a tvar vulkanizátu se mění, ale po uvolnění této síly dochází k okamžitému navrácení tvaru do původního stavu.

Vulkanizace byla dříve spojována výhradně s využíváním síry jako vulkanizačního činidla, nicméně nyní tento pojem označuje obecně chemické procesy, při nichž vznikají příčné vazby vlivem i jiných prvků a sloučeniny [12, 13].

2.1 Další vulkanizační systémy

- Peroxidy

Přestože je elementární síra nejpoužívanější vulkanizační činidlo, peroxidy mají v oblasti gumárenských směsí také významné postavení. Tento způsob vulkanizace je rovněž velmi starý a jeho objevení se datuje do roku 1915. Praktické uplatnění však začal mít až při užívání a vulkanizaci speciálních kaučuků, jako je silikonový [13]. Peroxidy se následně staly v oblasti gumárenského průmyslu jeho hlavním vulkanizačním činidlem.

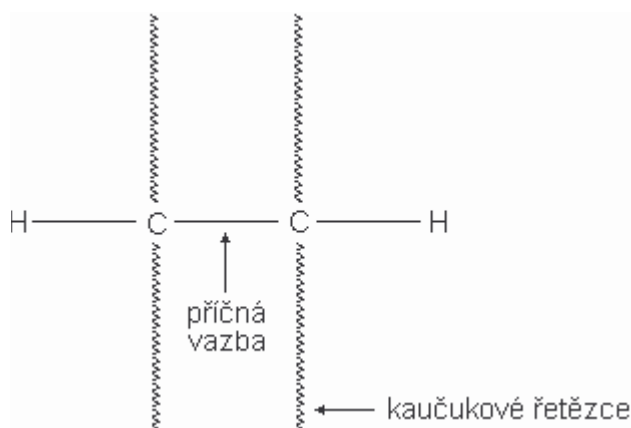
Pomocí peroxidů, viz Tabulka 4, mohou být vulkanizovány ty kaučuky, které nemohou být vulkanizovány sírou z důvodu absolutní nepřítomnosti dvojných vazeb, např. etylenpropylenový kopolymer (EPM). Takové kaučuky se obecně označují jako nasycené. Mezi kaučuky, které mohou být vulkanizovány pomocí peroxidů, patří EPDM, EP, SBR, NR, BR, fluorované a silikonové. Butylkaučuk je tímto způsobem vulkanizovat nevhodné, protože peroxidy způsobují jeho degradaci [9]. Vulkanizaci pomocí peroxidů je možné využít i na výrobu transparentních vulkanizátů [13].

Tabulka 4: Nejpoužívanější skupiny peroxidů pro vulkanizaci kaučuků^a [17].

Třída organických peroxidů	Strukturní vzorec
Dialkylperoxidy	$(\text{tert } R')-\text{OO}-(\text{tert } R'')$
Peroxyketaly	$\begin{array}{c} R'' \quad \text{OO}-(\text{tert } R) \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ R' \quad \text{OO}-(\text{tert } R) \end{array}$
Diacylperoxidy	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{R}-\text{C}-\text{OO}-\text{C}-\text{R} \end{array}$
Peroxyestery	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OO}-(\text{tert } R) \end{array}$

⁴Nejpoužívanější peroxidy pro vulkanizaci kaučuků jsou dialkylové, následované t-butyl peroxyketalem a vybranými peroxidy ze skupin diacylových a peroxyesterových peroxidů.

Peroxidy k síťování nepotřebují reaktivitu dvojných vazeb a ani akcelerátory. Sirný vulkanizační systém obsahující síru, ZnO, kyselinu stearovou a akcelerátor tak může být nahrazen pouze jednou komponentou, peroxidem. Peroxidy reagují s řetězcí kaučuků tak, že z uhlíkového řetězce odstraňují atomy vodíku, čímž na řetězcích vznikají volné radikály. Volné radikály vytvářejí na řetězcích vysoce aktivní síť, které se spojují se sítěmi na sousedních, podobných řetězcích a vytváří příčné vazby složené ze dvou uhlíků. Tato vazba je pro ilustraci zobrazena na Obrázku 2 [9]. Příčná vazba tvořená dvěma uhlíky je pevnější ($350 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) a více teplotně stabilní než vazba mezi uhlíkem a sírou ($285 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), vznikající při sirné vulkanizaci [17].



Obrázek 2: Příčná vazba vzniká spojením dvou atomů uhlíku [9].

I peroxidovému vulkanizačnímu činidlu je však nutné věnovat pozornost. Proto se např. aby nedošlo k nechtěné interakci peroxidů, do vulkanizačního systému přidávají antioxi-danty, které by během vulkanizace měly kontaktu peroxidů s kyslíkem zabránit. Některé přísady, které nejsou součástí peroxidového vulkanizačního systému a jsou běžné pro sirný vulkanizační systém, mohou reagovat s peroxidy a tím překážet vulkanizaci. Složení běžného vulkanizačního systému na bázi peroxidů je uvedeno v Tabulce 5.

Použití peroxidů, jako vulkanizačních činidel může přinést řadu výhod. Hlavní z nich je zlepšení odolnosti vulkanizátů vůči tepelnému stárnutí. To se projevuje možným zvýšením horní hranice teploty použití nebo prodloužením životnosti vulkanizátu. Další výhodou je, že vulkanizáty síťované peroxidy vykazují lepší ustrnutí v tlaku než ty síťované sírou, což má za následek rovněž delší životnost. Na druhou stranu pevnost v tahu, pevnost při přetržení a odolnost vůči dynamickému namáhání vykazují zhoršení. Někdy se u peroxidového vulkanizačního systému využívá dozrávání, aby došlo k dokončení vulkanizace a odstranění vedlejších produktů [9].

Tabulka 5: Složení peroxidového vulkanizačního systému^a [5].

Komponenta	NR	SBR	EPM	Silikonový kaučuk
Dikumyl peroxid	1,00	1,00	2,70	-
Bis(2,4-dichlorobenzoyl peroxid)	-	-	-	1,00
Triallyl kyanurát	-	1,50	1,50	-
Podmínky vulkanizace				
teplota [°C]	150	150	160	115,25 ^b
čas [min]	45	45	30	141,44 ^b

^aKoncentrace uvedena v dsk.

^bUvedená teplota a čas jsou za podmínek dozrávání na vzduchu.

- Radiační záření

Proces vulkanizace prostřednictvím záření o vysoké energii, zejména pak paprskem elektronů, není prozatím jako vulkanizační systém příliš rozšířen a pro vulkanizaci kaučuků se příliš nepoužívá. Našel však uplatnění při produkci pneumatik, kde se využívá na částečné síťování (nasíťování) komponent před jejich konfekcí. Částečné síťování probíhá za působení radiačního záření o dávce čtyři megarady. Pro kompletní vulkanizaci by bylo zapotřebí mnohem vyšších radiačních dávek. I tento vulkanizační systém má výhody a v případě SBR se jedná o výrazné zlepšení odolnosti vůči působení ozonu a vůči vzniku trhlin [9].

- Oxidy kovů

Vulkanizace pomocí oxidů kovů se používá obecně pro kaučuky obsahující halogen. Nejvíce se potom využívá pro vulkanizaci chloroprenového kaučuku, který má v gumárenském průmyslu využití na nehořlavé dopravní pásy, na technickou pryž, apod. Taková technická pryž by měla odolávat zvýšeným teplotám a povětrnostním vlivům [13].

Z oxidů kovů se nejčastěji používají oxid zinečnatý a oxid hořečnatý, viz Tabulka 6, které se obvykle smíchají a používají společně, protože ZnO je příliš reaktivní a MgO je sám o sobě neúčinný. Samotné síťování probíhá odstraňováním atomů chlóru z polymerního řetězce [9, 18].

Tabulka 6: Vulkanizační systém používaný pro chloroprenový kaučuk^a [5].

Komponenta	Množství	Množství	Množství
ZnO	5,00	5,00	5,00
MgO	4,00	-	4,00
Stearát vápenatý	-	-	-
Kyselina stearová	-	-	1,00
TMTD	-	-	1,00
DOTG ^b	-	-	1,00
ETU ^b	0,50	0,50	-
Síra	-	-	1,00
Podmínky vulkanizace			
	teplota [°C]	153	153
	čas [min]	15	15

^aMnožství je uvedeno v dsk.

^bDOTG, N,N'-di-o-tolylguanidin; ETU, etylthiourea.

- Další různé metody vulkanizace

Vulkanizáty velmi odolné proti stárnutí poskytuje vulkanizační systém s thiuramdisulfidy. Tento vulkanizační systém využívá schopnosti některých látek, např. tetraalkylthiuramdisulfidu, působit jako vulkanizační činidlo bez nutné přítomnosti síry. Jejich vulkanizační schopnosti byly zjištěny okolo roku 1921, kdy se zjistilo, že při vyšším dávkování působí jako vulkanizační činidlo. Do té doby se používaly pouze jako urychlovače vulkanizace.

Vulkanizační systém tvoří tetraalkylthiuramdisulfid a ZnO. Příčná vazba, která vzniká má monosulfidický nebo polysulfidický charakter [13].

Pro vulkanizaci butylkaučuku se používá vulkanizační systém na bázi fenolformaldehydových pryskyřic. Tento vulkanizát je vysoce odolný proti únavě pod vlivem vysokých teplot a má využití jako membrána na membránových vulkanizačních lisech. Příčná vazba je tvořena dvěma uhlíky v kombinaci s benzenovým jádrem. Vzorové složení vulkanizačního systému je uvedeno v Tabulce 7.

Dále se pro vulkanizaci používají deriváty benzochinonu a bismaleinových pryskyřic [5].

Tabulka 7: Složení systému pro vulkanizaci pomocí fenolických činidel, chinonových derivátů nebo maleinimidů^a [5].

Komponenta	IIR		SBR		NBR
	1	2	1	2	
ZnO	5,00	5,00	-	-	-
Pb ₃ O ₄	-	10,00	-	-	-
Kyselina stearová	1,00	-	-	-	-
Fenolické činidlo	12,00	-	-	-	-
Benzochinondioxim	-	2,00	-	-	-
m-Fenylenbismaleinamid	-	-	0,85	0,85	3,00
2-Benzothiazyl disulfid	-	-	2,00	-	-
Dikumyl peroxid	-	-	-	0,30	0,30
Podmínky vulkanizace					
teplota [°C]	180	153	153	153	153
čas [min]	30	20	25	25	30

^aKoncentrace uvedena v dsk.

3 AKTIVÁTORY VULKANIZACE

Z obecného hlediska se rozlišují tři základní druhy aktivátorů vulkanizace. Jsou to:

- aktivátory sирné vulkanizace;
- aktivátory peroxidové vulkanizace;
- senzibilizátory radiační vulkanizace [8].

Aktivátory vulkanizace se v gumárenských směsích používají z důvodu jejich pozitivního vlivu na účinnost síťování vulkanizačního systému, protože bez přídavku aktivátorů by byl např. sирný vulkanizační systém jen málo účinný [4].

Aktivátory obsažené v gumárenské směsi v určité koncentraci výrazně zvyšují počet příčných vazeb, čímž umožňují snížit koncentraci vulkanizačního činidla, která by bez přídavku aktivátoru musela být pro dosažení stejného stupně síťování výrazně vyšší [8].

3.1 Aktivátory sирné vulkanizace

Jelikož elementární síra je sama o sobě málo účinným vulkanizačním činidlem, přidávají se do vulkanizačního systému aktivátory vulkanizace, které zvyšují její síťovací účinnost. Jako aktivátory vulkanizace sírou a donory síry se používají oxidy kovů. Jak již bylo zmíněno, nejúčinnější a z toho důvodu nejvíce používaný aktivátor je ZnO, který v případě přírodního kaučuku zvyšuje síťovací účinnost až o 60 a více procent [8].

Mezi další používané oxidy kovů patří ještě MgO a CaO. Další oxidy jako CdO, PbO, apod., se používají spíše výjimečně [4]. Zmíněné anorganické sloučeniny se používají nejčastěji, ale používají se také sloučeniny organické, z nichž se funkčně mezi aktivátory sирné vulkanizace řadí kyselina stearová a jiné mastné kyseliny, schopné převádět oxidy kovů na formu lépe rozpustnou v kaučuku [7, 12].

3.1.1 Oxid zinečnatý

Je to bílý prášek o hustotě $5,60 \text{ g.cm}^{-3}$, dříve používaný jako gumárenský pigment nebo bílý pigment do nátěrových hmot. Z tohoto použití plyne jeho označení, jako zinková běloba [8]. Tradičně se vyrábí dvěma způsoby, a to buď Francouzským, nebo Americkým. Oba typy jsou vyráběny pyrometalurgickou technikou, kdy kov ve skupenství páry reaguje

s kyslíkem za vzniku oxidu zinečnatého. Rozdíl mezi zmíněnými dvěma technikami je v surovém materiálu, který se na výrobu oxidu zinečnatého používá.

Francouzský způsob výroby je založen na odpařování surového materiálu (zinku) a finální produkt odpovídá čistotou kovu, který byl použit. Americký způsob je zase založen na získávání páry zinku přímo z horniny (rudy) spalováním ve směsi s uhlím nebo pomocí elektro-termálního procesu, kde je teplo vytvářeno elektrickým proudem. V poslední době se začíná používat také třetí způsob výroby oxidu zinečnatého, který je podobný francouzskému a je založený na principu Physical Vapor Synthesis - PVS. Na trh s ním přišla firma Nanophase Technologies Corporation, která si patentovala tuto metodu pro výrobu částic o velikostech v řádu nanometrů pod názvem NanoArc™ [19]. Při této metodě je pára za přítomnosti kyslíku prudce zchlazena, což způsobí nukleaci a kondenzaci částic oxidu zinečnatého ve velikostech nanometrů. Částice jsou neporézní a prosté nečistot.

Nejčistší částice oxidu zinečnatého, získávané Francouzskou metodou, obsahují až 99,99 % ZnO. V některých aplikacích je čistota ZnO hlavním požadavkem, jelikož ZnO je foto-chemicky aktivní a každá nečistota může způsobit změnu jeho vlastností. ZnO, díky chemické reaktivitě a foto-chemickým vlastnostem našel řadu využití v nejrůznějších aplikacích. Jako jeden z nejdůležitějších mechanismů chemické reaktivity ZnO je označována tvorba sulfidu zinečnatého.

Velikost částic běžného ZnO se pohybuje v rozmezí od 0,3 do 1 μm a jejich měrný povrch je v závislosti na velikosti částic v rozmezí od 4 do 6 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Částice tzv. aktivního ZnO, pro který je charakteristická menší velikost částic, mají průměrnou velikost 0,25 μm a výrazně vyšší měrný povrch, který se pohybuje od 30 do 50 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Vzhledem k nízké porositě ZnO je vyšší měrný povrch pravděpodobně způsoben menší velikostí částic [20].

Do standardních směsí se přidává ZnO v množství 3 dsk, což je koncentrace, kdy dosahuje maximálního účinku. Po překročení optimální koncentrace se již vliv ZnO během vulkanizace neprojevuje a jeho vyšší dávkování je tak vzhledem k vysoké ceně za objemovou jednotku neekonomické [7]. Do směsí, u kterých jsou požadavky na transparentnost, se přidává pouze 1 dsk ZnO, popřípadě se může nahradit tzv. aktivním oxidem zinečnatým, uhličitánem nebo stearátem zinečnatým, což je jemný bílý prášek amorfni povahy s hustotou $1,50 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a bodem tání okolo 115 °C [7]. Ve směsích s regenerátem se přidává na regenerát rovněž cca 1 dsk ZnO [8].

ZnO se do gumárenských směsí přidává většinou v kombinaci s mastnou kyselinou, nejčastěji stearovou.

Aktivační účinek oxidů kovů spočívá ve vytváření komplexů, které vznikají reakcí s akcelerátory, kyselinou stearovou a vulkanizačním činidlem. Tyto komplexy jsou v kaučukových směsích rozpustnější než jejich složky a příčné vazby proto vytváří snáze [21].

Za využíváním ZnO stojí řada důvodů. Nejen, že má velmi pozitivní vliv na účinnost vulkanizace a tvorbu sítí, ale působí také jako UV stabilizátor, a vykazuje antibakteriální vlastnosti, díky čemuž se využívá i v medicíně [20].

3.1.2 Oxid hořečnatý

Tento jemný bílý prášek se připravuje žháním sráženého uhličitanu hořečnatého. Používá se jako aktivátor ve směsích urychlených deriváty guanidinu, k urychlení vulkanizace v přítomnosti kyselých přísad a jako stabilizátor ve směsích chloroprenového kaučuku, kde neutralizuje odštěpovanou kyselinu chlorovodíkovou.

3.1.3 Oxid vápenatý

Přidává se pro urychlení vulkanizace za přítomnosti kyselých přísad. Největší využití má jako aktivátor tvrdých pryží. Významný je rovněž jeho vliv na porositu pryže, vulkanizované kontinuálně bez působení tlaku [4].

3.1.4 Oxid kademnatý

Tento oxid se používá pro speciální výrobky, jako je např. teplovzdorná pryž na bázi butadien-akrylonitrilového kaučuku, v kombinaci s dithiokarbamanem kademnatým [8]. Dále poskytuje vulkanizátu nízkou trvalou deformaci a dobrou odolnost vůči stárnutí v olejích [21]. Dnes se už téměř nevyužívá, protože je zdravotně závadný [8].

3.1.5 Oxid olovnatý

Je to dobrý aktivátor vulkanizace s dobrou účinností, ale vzhledem k jeho jedovatosti a poměrně vysoké ceně se již prakticky nepoužívá. Navíc z něho při vulkanizaci vzniká černý sulfid olovnatý, který sice propůjčuje pryži dobrou odolnost vůči vodě, ale způsobuje

tmavnutí vulkanizátu [8]. Jeho využití je hlavně při výrobě tvrdých vulkanizátů, je vhodný na výrobu rukavic a zástěr používaných jako ochrana proti RTG záření [21].

3.1.6 Kyselina stearová

Kyselina stearová a mastné kyseliny obecně se používají ve směsích s aktivátory, protože mají schopnost převádět oxidy kovů na mýdla, která jsou v kaučukových směsích lépe rozpustná než samotné oxidy. Zároveň s ostatními složkami vulkanizačního systému vytváří komplexy.

Kyselina stearová (C_{18}) se jako aktivátor používá ve směsi s kyselinou palmitovou (C_{16}), což dává technický produkt s názvem stearin. Stearinu se do neplněných směsí přidává 0,5 až 1 dsk a při větším plnění se dávkování zvětšuje až na 3 dsk [7]. Kromě aktivačního účinku působí kyselina stearová i jako dispergátor plniv a zpracovatelská přísada ulehčující vytlačování směsí.

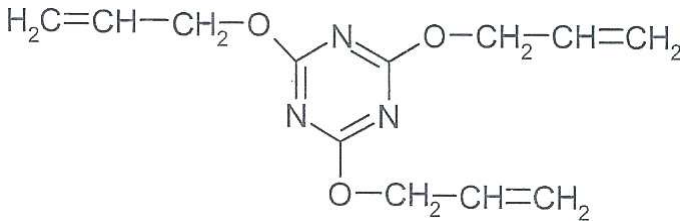
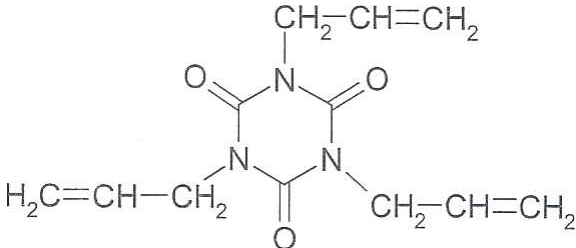
Její nevýhodou je, že při vyšším dávkování z důvodu jejího kyselého charakteru zpomaluje vulkanizaci a často vykvétá na povrch, čímž snižuje konfekční lepivost směsí. Proto je někdy výhodnější použít kyseliny s menší molekulovou hmotností, jako jsou kyselina laurová (C_{12}) a 2-etylkapronová (C_8), jejichž předností je, že nevykvétají a konfekční lepivost tak nesnižují. Zároveň zvyšují rozpustnost meziproductů ve vulkanizačním systému [4, 8, 21].

3.2 Aktivátory peroxidové vulkanizace

Při vulkanizaci pomocí peroxidů jsou aktivními činiteli volné radikály, vznikající z organických peroxidů jejich rozpadem. S těmito aktivátory se často přidávají více funkční monomery, které výrazně zvyšují síťovací účinnost a reagují s nestálými radikály na stálejší. Aktivátory peroxidové vulkanizace mají schopnost zvýšit síťovací účinnost až o 20 procent a více.

Nejrozšířenějšími aktivátory peroxidové vulkanizace jsou uvedeny v Tabulce 8.

Tabulka 8: Nejpoužívanější aktivátory peroxidové vulkanizace [8].

Typ aktivátoru	Strukturní vzorec
Triallylkyanuran (TAC)	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 
Triallylizokyanuran (TAIC)	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2))\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)$ 

Dále sem patří také estery dikarboxylových kyselin, např. ftaláty a diakryláty glykolů. Do tvrdších pryží nebo do pryží s požadovanou vyšší tvrdostí a modulem se mohou přidávat glykoldimethakrylát a trimethakrylát namísto triallylkyanurátu. Tyto působí v kaučukové směsi jako změkčovadlo a ve vulkanizátu jako ztužovadlo, jelikož při vulkanizaci dochází k jejich polymeraci.

Standardní přidávané množství aktivátorů peroxidové vulkanizace je 3 dsk [8].

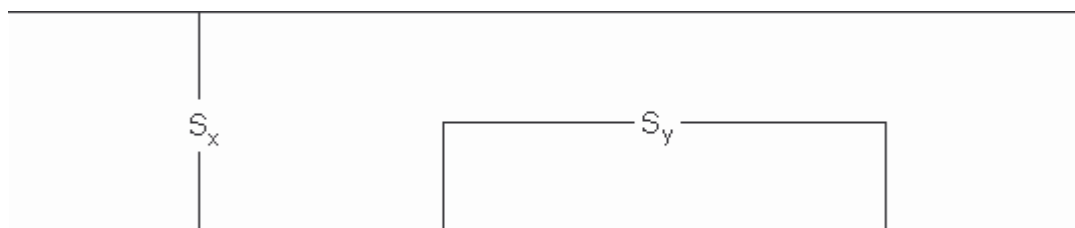
3.3 Senzibilizátory radiační vulkanizace

Senzibilizátory radiační vulkanizace se dostaly do popředí v posledních letech spolu s vynutím a následným rozšířením nové, tzv. radiační vulkanizace. Jedná se o esterové a jim podobné monomery, jako diallylftalát nebo divinylbenzen, které působí jako senzibilizátory a v kaučukové směsi způsobí zvýšení její citlivosti vůči různým typům záření o vysoké energii (mikrovlnné, radioaktivní, proud urychlených elektronů, apod.). Po ozáření kaučukové směsi s obsahem senzibilizátoru dojde při určité dávce záření ke vzniku výrazně většího počtu příčných vazeb. To je způsobeno vyšší koncentrací volných radikálů schopných síťovat kaučuk a hlavně potlačením nežádoucích štěpných reakcí, což je často předpokladem pro praktické využití radiační vulkanizace [8].

4 OXID ZINEČNATÝ

4.1 Role ZnO v akcelerovaném vulkanizačním systému

Akcelerovaný sirný vulkanizační systém je nejvíce využívaným vulkanizačním systémem v gumárenské praxi. Tato metoda může být používána pouze pro kaučuky s nenasycenými řetězci nebo pro kaučuky s nenasycenými bočními substituenty. Typ příčných vazeb získaných sirnou vulkanizací je silně závislý na vulkanizačním systému, a tedy chemikáliích, z nichž je složený. Příčné vazby jsou převážně mono-, di-, nebo polysulfidické. Kaučukové řetězce se mohou upravovat také cyklickými sulfidovými skupinami a skupinami terminujícími akcelerující efekt, viz Obrázek 3. Vzhledem k tomu, že délka polysulfidického řetězce ovlivňuje tepelnou stabilitu a fyzikální vlastnosti vulkanizátů, je jeho distribuce velmi důležitá [22].



Obrázek 3: V akcelerovaných vulkanizačních systémech je x rovno jedna až dva, a obsah cyklických struktur je velmi nízký. V neakcelerovaných systémech je x naopak rovno až osm a mnoho síry je intramolekulárně vázané v cyklických strukturách [4].

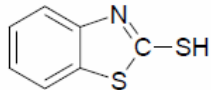
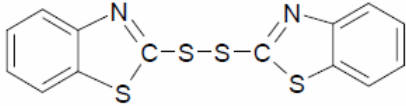
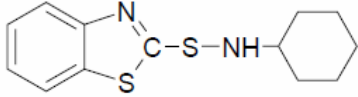
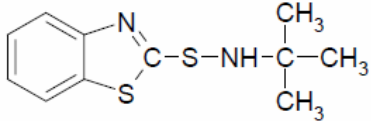
Vulkanizaci je možné poměrně jednoduše charakterizovat pomocí měření vyvinutých příčných vazeb v závislosti na čase, což je obecně známo jako vulkanizační křivka. K měření takové závislosti slouží různé typy reometrů. U torzních, dynamických reometrů se měří krouticí moment nebo smykový modul pružnosti, jako funkce času za dané teploty. Předpoklad je, že modul je úměrný koncentraci vyvíjených příčných vazeb, která se v čase zvyšuje.

V souvislosti se zvýšením produktivity, snížením provozních nákladů a snížením energetických požadavků je často požadováno dosažení maximální úrovně vulkanizace za mini-

málního času. To vede k vysoké výkonnosti a nižším energetickým nárokům během vulkanizačního procesu.

Po tom, co Oenslager vysvětlil vliv anilinu na úroveň vulkanizace a vlastnosti vulkanizátu, Delbrück v roce 1910 objevil, že piperidin a aminy se obecně chovají jako velmi účinné akcelerátory vulkanizace, což mělo za následek rychlejší vulkanizaci a vylepšení vlastností vulkanizátů. Tyto aminy byly prvními akcelerátory vulkanizace. Brzo byly vyvinuty různé deriváty anilinu, které byly méně toxické a vykazovaly vyšší akcelerační aktivitu než anilin samotný. Mezi tyto patří i thiokarbanilid, vyvinutý roku 1907, což je pevná látka vznikající reakcí sirouhlíku a anilinu [5]. Další výzkum vedl k objevení akceleratorů na bázi guanidinu, dithiokarbamatů, což jsou produkty reakce sirouhlíku a alifatického aminu, a v roce 1925 byly na trh uvedeny 2-merkaptobenzothiazol (MBT), o jehož použití v sirném vulkanizačním systému psal v roce 2002 Van Der Horst a kol. [22] a 2-benzothiazoldisulfid (MBTS). Akcelerátory, které jsou v současné době nejpoužívanější, jsou uvedeny v Tabulce 9 [6, 24].

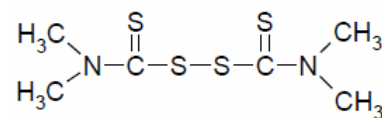
Tabulka 9: Běžně používané akcelerátory sirného vulkanizačního systému [5].

Sloučenina	Zkratka	Strukturní vzorec
Benzothiazoly		
2-Merkaptobenzothiazol	MBT	
2-Benzothiazol disulfid	MBTS	
Benzothiazolsulfenamidy		
N-Cyklohexylbenzothiazol-2-sulfenamid	CBS	
N-t-Butylbenzothiazole-2-sulfenamid	TBBS	

Thiuramy

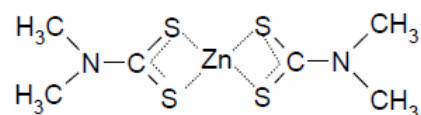
Tetrametylthiuram disulfid

TMTD

**Dithiokarbamáty**

Zinek dimetyldithiokarbamat

ZDMC

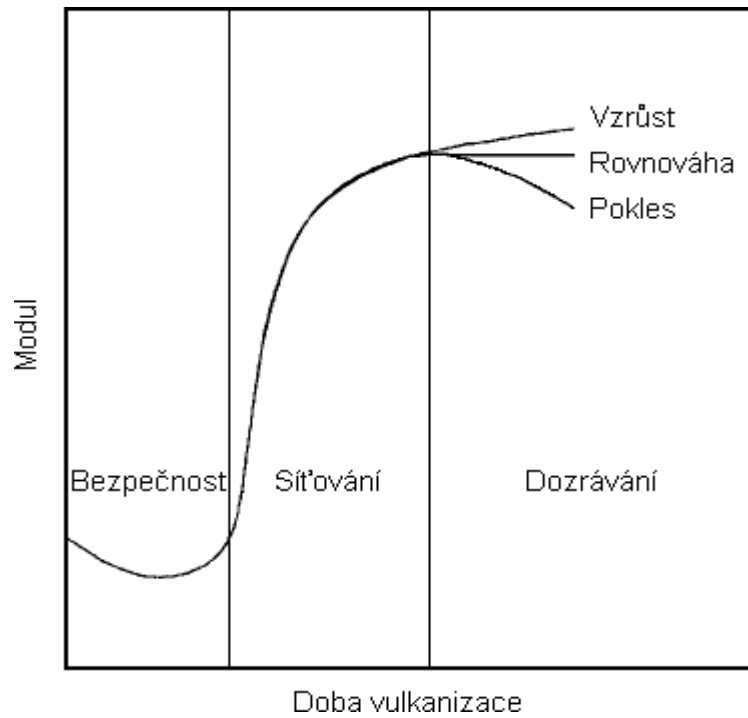


Pro vymodelování reakčního postupu akcelerované sírné vulkanizace je nutné znát kompletní kinetické, tepelné a reologické charakteristiky látek během reakce, protože kromě teploty a smykové rychlosti, tepelných a reologických vlastností závisí také na stupni reakce. Z toho důvodu je určení kinetiky reakce velmi důležité. Existují dva postupy, s kterými se k vulkanizaci přistupuje. Prvně se používal fenomologický přístup založený na aplikování tzv. obecné formy makrokinetiky. Díky rostoucímu zájmu o proces vulkanizace a jeho postupnému porozumění však bylo později více pozornosti věnováno přístupu kinetickému.

Techniky, které se používají ke studiu vulkanizace kaučuků jsou nejčastěji diferenciální snímací kalorimetrie (DSC), reometr v oscilačním režimu a chemické analýzy.

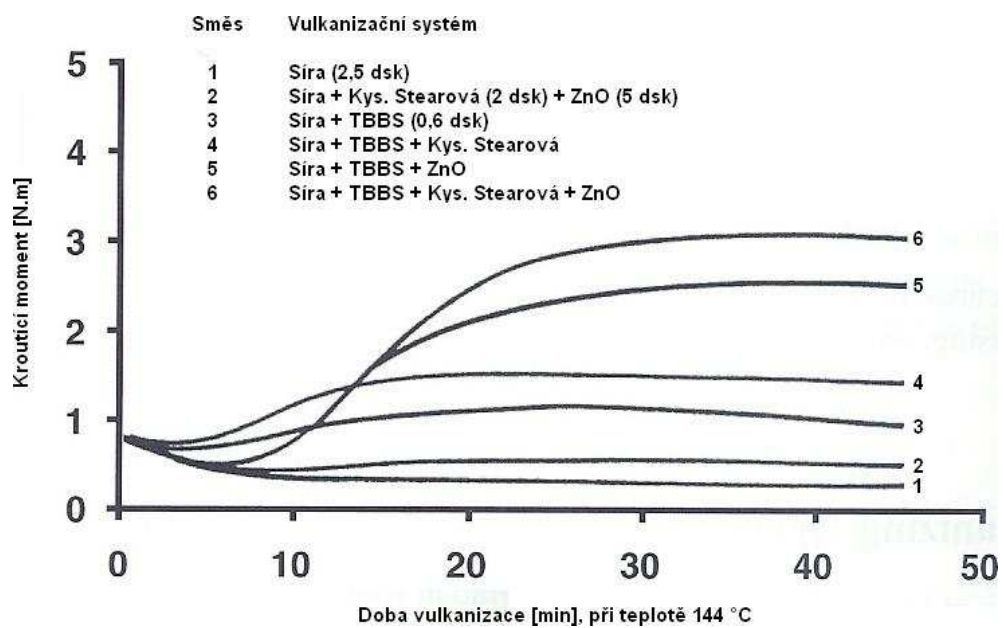
Vulkanizační křivka, zobrazená na Obrázku 4, ilustruje průběh typické akcelerované sírné vulkanizace. Pro tento příklad byla vulkanizační křivka získaná měřením smykového modulu pružnosti jako funkce času na reometru. Pro usnadnění popisu procesu může být vulkanizační křivka rozdělena do tří hlavních sekcí.

První sekce představuje bezpečnost směsi. Předpokládá se, že akcelerační reakce probíhají především v této fázi. V druhé sekci probíhá vlastní síťování, kdy vzniká síť příčných vazeb. Během třetí fáze síť dozrává tzv. převulkanizováním a dle typu směsí může být dosaženo poklesu, rovnováhy nebo vzrůstu modulu [25, 26].



Obrázek 4: Typická vulkanizační křivka akceleračního vulkanizačního systému [25].

Na Obrázku 5 je na průběhu vulkanizační křivky znázorněn vliv ZnO na úroveň vulkanizace.



Obrázek 5: Efekt různých vulkanizačních systémů na úroveň vulkanizace [27].

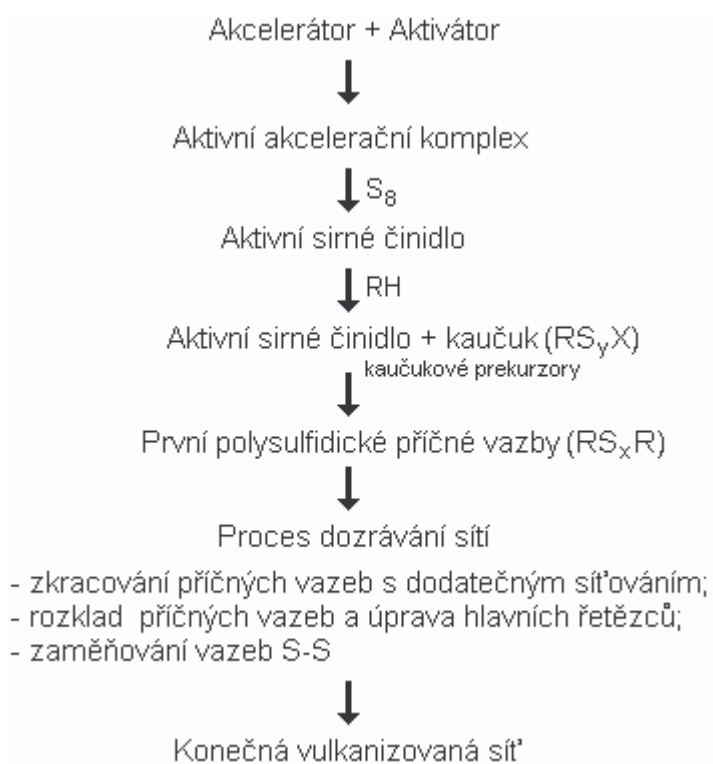
Studium mechanismu akcelerované sírné vulkanizace probíhá už od roku 1946, a v souvislosti s tím bylo navrženo již mnoho možných mechanismů reakce. Poslední celkový přehled akcelerovaných a neakcelerovaných sírných vulkanizačních systémů uvedl Krejsa a Koenig okolo roku 1993 [28].

Obecný průběh akcelerované sírné vulkanizace je popisován následovně:

- Nejprve dochází interakcemi mezi akcelerátorem a aktivátorem (ZnO) ke vzniku aktivního akcelerujícího komplexu. Tento komplex reaguje s elementární sírou, donory síry, apod. za vzniku aktivního sírného činidla. Z mnoha studií plyne, že Zn^{2+} ionty vytváří s akcelerátory komplexy, které jsou více reaktivní než akcelerátory samotné.
- Ve druhé fázi reaguje sírné činidlo s nenasycenými kaučukovými řetězci za vzniku síťujících prekurzorů. Prekurzory byly na základě experimentů označeny jako akcelerační účinek terminující polysulfidické skupiny, připojené ke kaučukovému řetězci.
- Prekurzory následně reagují mezi sebou nebo s dalšími řetězci za vzniku polysulfidické příčné vazby. Mezitím může v důsledku rozkladu a desulfurace prekurzorů také docházet ke ztrátě síťovací účinnosti. Následkem vedlejších reakcí mohou vznikat cyklické sulfidy, konjugované dieny a trieny, ZnS a monosulfidické skupiny. Tyto látky však žádným způsobem nepřispívají k vytváření sítí. Typ reakce, jakým bude reakce probíhat je dán ponejvíce aktivitou akcelerujících zinečnatých komplexů a teplotou.
- V poslední fázi dochází k tzv. dozrávání nejdříve vzniklých sítí a zároveň může docházet také k desulfuraci (zkracování příčných vazeb, potenciálně vedoucí k tvorbě monosulfidových příčných vazeb) a rozkladu polysulfidových příčných vazeb.

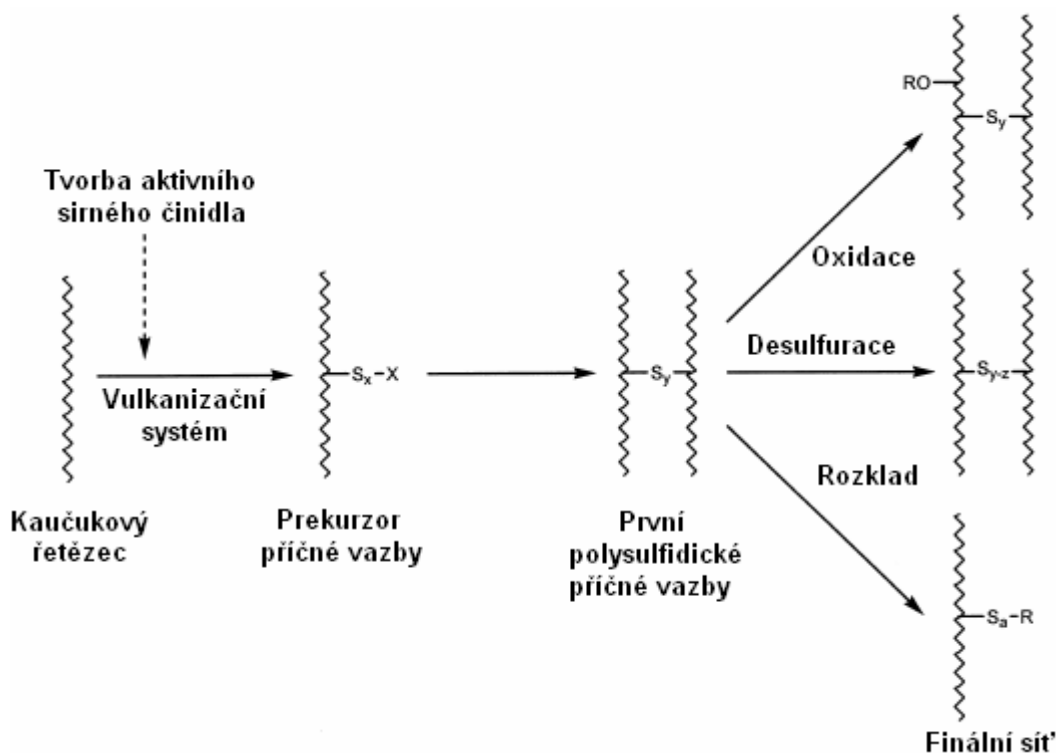
Je důležité zmínit, že přesná aktivační role ZnO je silně závislá na typu akcelerátoru přítomném ve vulkanizačním systému. ZnO jako aktivátor, má významný vliv na různé stádia vulkanizačního procesu. Zvyšuje rychlost reakcí ve stádiu bezpečnosti vulkanizace, což vede ke vzniku prekurzorů příčných vazeb a zvětšuje tak rozsah sítí. Naopak snižuje rychlost tvorby vlastních příčných vazeb.

Na základě studií autorů Krejsy a kol. [28], vzniklo vulkanizační schéma zobrazené na Obrázku 6, kde jsou shrnuty a znázorněny jednotlivé kroky reakce. Během procesu vulkanizace a dozrávání sítě probíhají současně tři reakce, a to síťování, desulfurace a rozklad. Rovnováha mezi těmito reakcemi je závislá nejen na teplotě, ale také na typu akceleračního systému a jeho koncentraci ve vulkanizačním systému. ZnO zvyšuje rychlost různých reakcí v akceleračním chemismu otevíráním cyklických útvarů síry (S_8), což vede k rychlejší sulfuraci aktivních sírných komplexů [5, 25, 29, 30].



Obrázek 6: Obecné schéma reakce akcelerovaného vulkanizačního systému [25, 31].

Názorné schéma pro lepší ilustraci tvorby jednotlivých příčných vazeb vytvořil Nieuwenhuizen, viz Obrázek 7 [32].

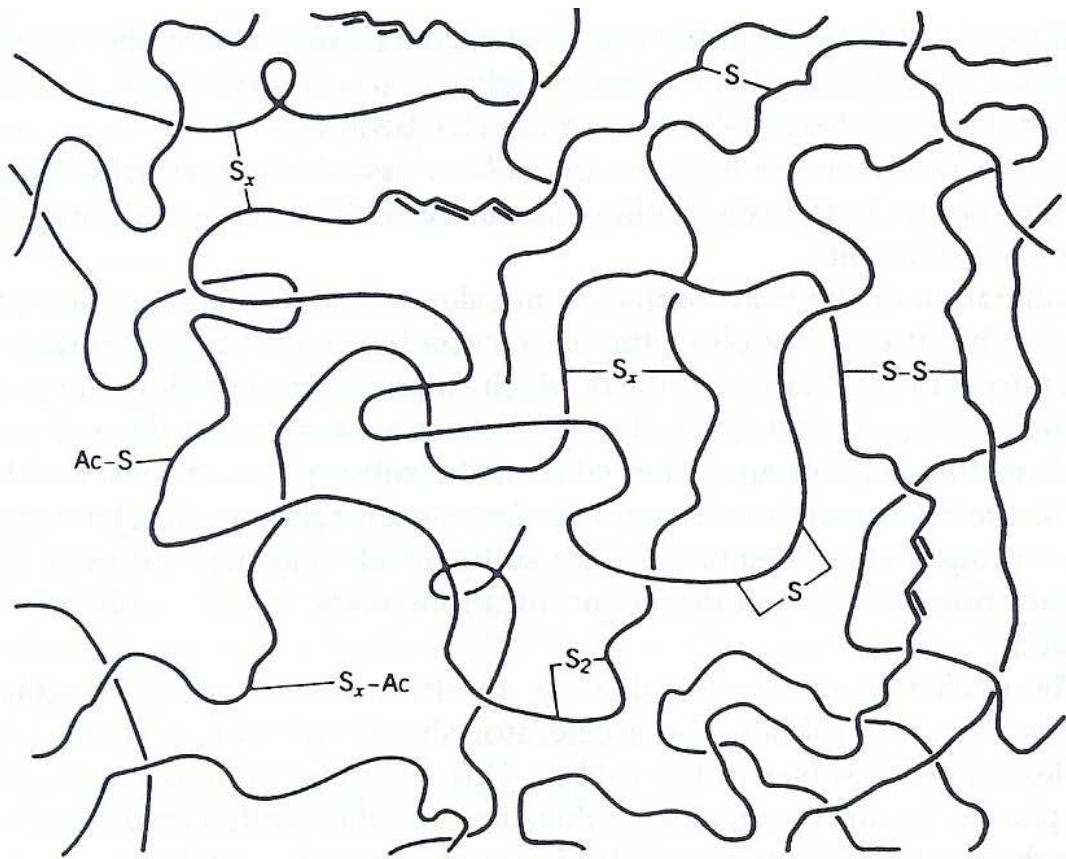


Obrázek 7: Obecný průběh akcelerované sírné vulkanizace (X = zbytek akceleračního systému) [32].

4.2 Vliv ZnO na vlastnosti vulkanizátu

Obecně je známo, že zvyšování koncentrace síry a akceleračních systémů poskytuje vyšší hustotu příčných vazeb a v souladu s tím i vyšší modul, hustotu, tvrdost, apod. Z toho plyne, že mechanické vlastnosti jsou silně závislé na hustotě příčných vazeb [18].

Nicméně, zvýšením koncentrace akceleračního systému v poměru ke koncentraci síry je možné ve vulkanizátu dosáhnout vyššího podílu monosulfidických příčných vazeb. Vyšší množství akceleračních systémů poskytuje také vyšší počet vedlejších substituentů typu $-S_x-Ac$, které jsou volně zavěšeny na hlavním řetězci. Vyšší koncentrace síry ku akceleračnímu systému poskytuje obojí, a tedy více polysulfidických příčných vazeb a více síru-obsahujících šestičlenných heterocyklických útvarů na hlavním řetězci, viz Obrázek 8. Navíc se na hlavním řetězci vyskytují konjugované olefinické dvojné vazby. Tyto změny ve struktuře sítě vulkanizátu jsou zodpovědné za změny ve vlastnostech vulkanizátů. Změny je možné ovlivnit složením vulkanizačního systému.



Obrázek 8: Obecná struktura vulkanizátu, vzniklá za použití akcelerovaného sírného vulkanizačního systému [5].

Přídavek ZnO, jako aktivátoru sírné vulkanizace, má v případě automobilových pneumatik schopnost snižovat jejich zahřívání, a taky zlepšovat jejich odolnost proti opotřebení. ZnO ve směsi funguje jako odvod tepla nebo chladič, který přijímá třecí energii bez významného zvýšení vnitřní teploty. Také bylo zjištěno, že ZnO zvyšuje odolnost vulkanizátů vůči vyšším teplotám a proti dynamickému namáhání. Vysoká teplotní vodivost ZnO pomáhá k disipaci lokálních tepelných koncentrací, které by jinak mohly negativně ovlivnit vlastnosti vulkanizátu. Tepelné vlastnosti ZnO jsou obzvláště výhodné při aplikacích na pryžové vibrační rámy, kde by za jiných okolností působením namáhání a cyklického napětí docházelo k velkému vývinu tepla a degradaci pryže. Vlastností ZnO se také využívá pro tvorbu vazeb mezi pryží a ocelovými kordy při výrobě pneumatik a také jiných technických výrobků.

Kromě zlepšování vlastností vulkanizovaných kaučuků, ZnO pomáhá také při zpracování nevulkanizovaných kaučuků. ZnO se přidává do gumárenských směsí z důvodu snížení

smrštění vstříkovaných výrobků a také z důvodu udržení čistoty forem. Což má vliv na produktivitu práce, kdy se zvýší počet cyklů vstříkování, než bude potřeba formu vyčistit [22, 33, 34].

4.3 Způsoby redukce množství ZnO v gumárenských směsích

Jak již bylo zmíněno v kapitole 2, v poslední době, se díky zvýšenému obsahu zinku v evropských vodních tocích a jeho toxickému vlivu na vodní organismy stalo snižování množství ZnO v gumárenských produktech velmi důležitým. Zinek se do životního prostředí může dostávat různými způsoby; z pryže při její výrobě, používání a také recyklování pryžových výrobků a zejména pneumatik.

Do podzemích vod se zinek dostává prostřednictvím pryžového prachu, vznikajícího při opotřebovávání pneumatik a uvolňováním z pryžového granulátu, vyráběného z použitých pneumatik, používaného jako podklad na sportovních hřištích.

V souladu se směrnicí Rady Evropské Unie 2004/73/EC je ZnO klasifikován jako skupina N, tedy "Nebezpečný pro životní prostředí" se specifikací R50/53 "Velmi toxický pro vodní organismy, s možnými dlouhodobými nepříznivými efekty na vodní prostředí". Evropská Unie podporovala výzkumný projekt - Reduced zinc in rubber compound for an enhanced environment (ECOZINC), který probíhal čtyři roky a skončil v lednu 2005. Hlavním přínosem tohoto projektu bylo zhodnocení jednotlivých možných variant snižování množství zinku v pryžových produktech. Během výzkumu bylo dosaženo zajímavých výsledků, které byly publikovány a prezentovány na konferencích [12]. Rovněž proběhlo několik studií zabývajících se možnostmi snižování ZnO a jeho náhrady v pryžových produktech [16, 35, 36, 37].

V dnešní době se využívá několik způsobů, pomocí kterých je možné dosáhnout snížení množství částic ZnO v gumárenských směsích. Tyto způsoby jsou založeny na použití různých modifikací samotného zinku nebo na použití aktivátorů vulkanizace o zcela jiném složení.

Patří sem:

- použití tzv. aktivního ZnO a nano-ZnO;
- použití jílu syceného zinkem - ZnClay;
- použití zinečnatých komplexů;
- použití ostatních oxidů kovů [16];
- použití modifikovaného ZnO.

4.3.1 Aktivní ZnO a nano-ZnO

Jak již bylo zmíněno výše, pro vulkanizaci kaučuku sírou za přítomnosti akcelérátoru je ZnO nezbytnou ingrediencí. Zvyšuje účinnost vulkanizace, zlepšuje vlastnosti vulkanizátů a redukuje dobu vulkanizace. Vulkanizační charakteristiky a fyzikální vlastnosti jako modul apod., se ve směsích s běžným ZnO, při snížení jeho dávkování, významně nezmění např. jako u s-SBR (při obsahu ZnO 1 nebo více dsk) nebo u EPDM (při obsahu 2 a více dsk). Tudíž není problém ve vulkanizačním systému množství ZnO snížit (3-5 dsk) [36].

V mnoha publikacích se udává, že pro zvýšení aktivity částic ZnO a tím dosažení nižší potřebné koncentrace v gumárenských směsích je potřeba zvýšit dostupnost zinečnatých iontů na povrchu krystalků [36]. Avšak je to disperze, velikost částic a měrný povrch, co má na aktivitu ZnO nejvýznamnější vliv [16].

Maximální účinnost ZnO během vulkanizačního procesu se zajistí maximalizací kontaktu mezi částicemi ZnO a akcelérátorem v gumárenské směsi. Tento kontakt, jak už bylo řečeno, je odvislý od velikosti částic, jejich tvaru a jejich měrného povrchu. Průměrná velikost částic běžného ZnO je 0,3-1,0 μm a měrný povrch odpovídá velikosti 4-6 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. U tzv. aktivního ZnO je velikost částic menší a měrný povrch větší, což vede k snazší a lepší disperzi a vyšší aktivitě. Částice aktivního ZnO jsou běžně připravovány v rozměrech 0,1-0,4 μm s podstatně větším Brunauer-Emmett-Tellerovým (BET) měrným povrchem od 30 do 50 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Vzhledem k tomu, že ZnO má malou porozitu se předpokládá, že velký měrný povrch je dán malými rozměry částic. Vyšší aktivita je pravděpodobně způsobena vyšší dostupností Zn^{2+} iontů na povrchu krystalků v porovnání s běžnými částicemi ZnO.

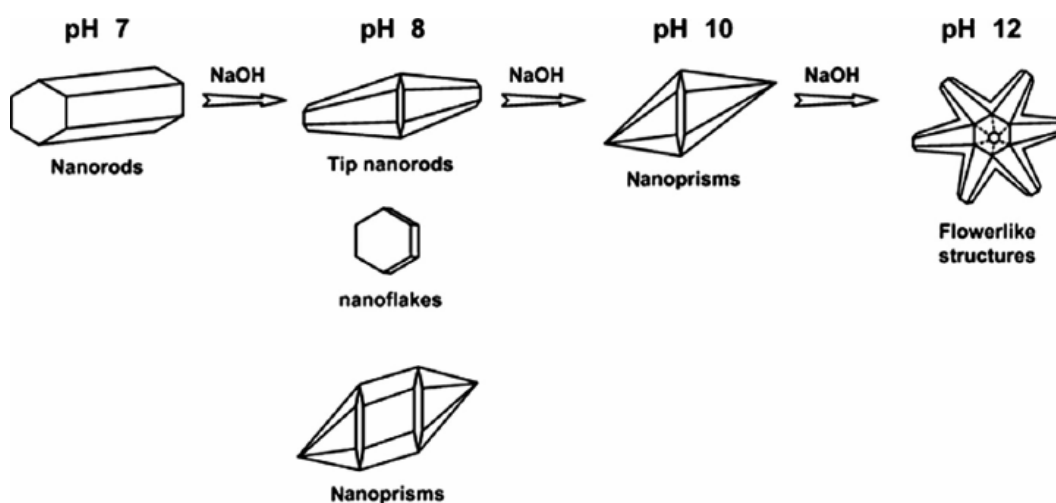
Jedním z posledních a vůbec nejslibnějších objevů v této oblasti je nano-ZnO [39, 40].

Představuje vysokou aktivitu z důvodu extrémně malých rozměrů částic a velkého měrného povrchu. Průměr částic nano-ZnO se pohybuje od 20 do 40 nm a měrný povrch od 15 do 45 m².g⁻¹. Velikost měrného povrchu je však závislá na způsobu přípravy a může být dosaženo rozměrů až 70-110 m².g⁻¹. Měrný povrch částic nano-ZnO je standardně pouze nepatrně vyšší než u částic aktivního ZnO a nemá přímou souvislost s poklesem velikosti částic. Jeho velikost může být ovlivněna celou řadou faktorů.

Podmínky přípravy velmi významně ovlivňují finální vlastnosti jako chemickou aktivitu a morfologii nano-ZnO. Prášky ZnO s částicemi v rozměrech nanometrů jsou tradičně vyráběny za pomoci vysokožárových pecí, kde pyrolýzou vzniká práškový prekurzor. Velikost částic získaných touto metodou je nicméně větší a také dochází k jejich snazší aglomeraci, než u částic připravených druhou metodou, kterou je pyrolýza plasmová. Tento fakt by mohlo vést k menšímu měrnému povrchu. Naopak při použití pyrolýzy plasmové mají částice tendence k aglomeraci výrazně nižší.

Morfologie částic nano-ZnO prášku se pohybuje od nejčastěji se vyskytujících sférických, přes běžným způsobem připravované elipsovité až po jehlicovité, vyskytující se u speciálních nano-ZnO. Úměrně morfologii částic se pochopitelně mění také měrný povrch [20, 36].

Vernardou a kol. ve svém výzkumu popsali vliv pH na morfologii částic nano-ZnO. Tento vliv ilustruje Obrázek 9 [41].



Obrázek 9: Morfologie částic nano-ZnO v závislosti na pH dle Vernardoua [41].

Aktivní ZnO má v porovnání s běžným ZnO na vulkanizační charakteristiky a fyzikální vlastnosti spíše nepatrný vliv. Naopak tzv. nano-ZnO, představuje nový rozměr aktivace sirné vulkanizace. Náhradou běžného ZnO ekvivalentním množstvím nano-ZnO je možné dosáhnout zlepšení vlastností vulkanizátů, jako odolnosti proti oděru nebo pevnosti při přetržení, apod.. To je způsobeno faktem, že v porovnání s běžným ZnO je možné při ekvivalentním množství dsk nano-ZnO získat, díky většímu množství částic, mnohem větší dostupný povrch, což má velmi pozitivní vliv na účinnost vulkanizace.

Z výzkumů, které provedl Heideman a kol. plyne, že v porovnání s běžným ZnO je pro zachování stejných vulkanizačních charakteristik zapotřebí pouze jedna desetina množství nano-ZnO [36].

Pro dosažení významného snížení množství ZnO v gumárenských směsích je tedy nejdůležitější použít částice o velikostech v nanometrech a s vysokým měrným povrchem. Lepší přístupnost Zn^{2+} iontů je klíčová spíše pro dosažení vyšší chemické aktivity [39].

Z tohoto důvodu se nano-ZnO stává významným způsobem redukce množství ZnO v gumárenských směsích [16, 42].

Pro komplexnost procesu vulkanizace je však složité analyzovat kroky reakce za určitých obecných podmínek aplikovatelných na všechny typy kaučuků a vulkanizačních systémů. Proto jsou zmíněná fakta platná pouze pro sirnou vulkanizaci akcelerovanou benzothiazol-sulfenamidem [36].

4.3.2 Zinečnaté komplexy

Existuje všeobecné stanovisko, že zinečnaté kationty poskytované oxidem zinečnatým a/nebo sloučeninami zinku reagují s organickými akcelerátory za vzniku aktivních zink-akcelerátorových komplexů, což je považováno za jednu z hlavních reakcí v chemismu vulkanizačního procesu [32].

Komplexy interagují se sírou, donorem síry nebo dalšími aktivátory, čímž vzniká aktivní sirný činitel. V mnoha různých studiích bylo naznačeno, že tyto aktivní komplexy zinečnatých iontů Zn^{2+} s akcelerátory jsou více reaktivní než samotné akcelerátory [5, 6].

Aktivní sirný činitel reaguje s nenasycenými allylovými sítěmi kaučuku za vzniku prekurzorů příčných vazeb, které reagují s dalšími prekurzory nebo kaučukovým řetězcem, a tak

vytváří příčné vazby (sítě). Přesná role ZnO aktivátoru je značně závislá na typu akceleračního přítomného ve vulkanizačním systému.

Akcelerační systémy často na aktivaci potřebují určité množství mastné kyseliny. Mastné kyseliny obecně, jako koaktivátory, ve vulkanizačním systému zvyšují úroveň síťování. Kyselina stearová, nejčastěji používaná mastná kyselina, reaguje s ZnO za vzniku stearátu zinečnatého. Ten je základním aktivátorem procesu vulkanizace.

Vzhledem k tomu, že všechny zinečnaté ionty uvězněné v krystalcích ZnO jsou nevyužity a slouží zde pouze jako drahé ztužující plnivo, bylo nutné tento problém řešit. Zvýšení dostupnosti Zn^{2+} iontů a tím snížení množství ZnO a zároveň i odstranění potíží s tvorbou krystalků ZnO je možné vyřešit smícháním akceleračních kyselin stearové a ZnO za vzniku komplexů ještě před jejich vpravením do kaučukové směsi.

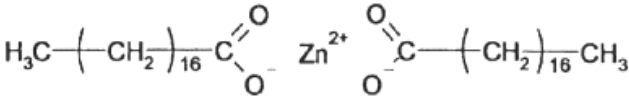
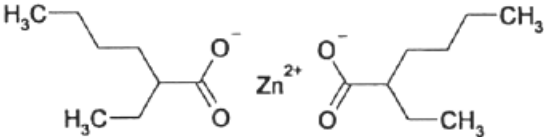
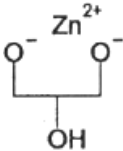
Používáním zinečnatých komplexů se dosáhne lepší disperze zinku v systému a tím i lepší dostupnosti volných Zn^{2+} iontů vytvářejících aktivní akcelerační komplexy. V různých studiích již bylo dokázáno, že při současném zachování fyzikálních vlastností, může být množství běžného ZnO ve vulkanizačním systému optimalizací sníženo na 1 až 2 dsk pro s-SBR anebo EPDM [43].

Kruger a McGill vytvořili pomocí DSC studie, které se zabývají interakcí síry s ZnO a kyselinou stearovou [44]. Jejich výsledky naznačily, že nejprve dojde k vytvoření steáranu zinečnatého a následně tento reaguje se sírou. Interakce steáranu zinečnatého a síry pomáhají vysvětlit aktivační roli ZnO v sírné vulkanizaci. Mastné kyseliny, jako stearová jsou používány v nadbytku. V přítomnosti takové kyseliny dochází k rozpouštění zinku do systému a vzniku zinečnatých iontů volných pro tvorbu komplexů s akceleračními.

Koeficient vulkanizace kaučukového dílce je nejvíce závislý na typu použitého akceleračního, zatímco typ reakce, kterou dojde ke vzniku produktu je závislá na zinečnatých komplexech, tedy na jejich absenci nebo přítomnosti. Desulfurace nejdříve vzniklých příčných vazeb je rovněž ovlivněna zinečnatými komplexy, které zajišťují jejich zkracování. Desulfurace nejlépe probíhá za středních vulkanizačních teplot a vysoké koncentrace zinečnatých komplexů [43].

V současné době nejvíce používané zinečnaté komplexy jsou uvedeny v Tabulce 10.

Tabulka 10: Nejpoužívanější zinečnaté komplexy v gumárenském průmyslu [43].

Typ aktivátoru	Strukturní vzorec
Stearát zinečnatý	
Zinečnatan-2-ethylhexanoát	
Boritan zinečnatý	$2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Zinečnatan-m-glyceroát	

Sloučeniny zinku patří mezi nejstarší zpracovatelské přísady vůbec. Mohou velmi pozitivně ovlivnit zpracovatelské vlastnosti, jak přírodního kaučuku, tak i kaučuků syntetických, jako například SBR nebo BR.

Stearát zinečnatý je používán jako běžná zpracovatelská přísada obsahující zinek.

Zinečnatan-2-ethylhexanoát je sloučenina zinku rozpustná v kaučuku a někdy používaná jako aktivátor pro NR. Používá se namísto stearátu zinečnatého a má schopnost snižovat relaxační napětí a primární kríp u vulkanizátů právě z NR, zejména v kombinaci s EV systémy.

Boritan zinečnatý je bílý, netoxický, jemný prášek využívaný hlavně v plastech, kaučucích, barvách, ale také keramice apod. Jeho hlavní předností jsou retardační účinky, které má na plamen. Proto se také úspěšně využívá jako jedna ze složek retardéru hoření halogenového typu. Díky svým vlastnostem se může využít při zpracování za vysokých teplot. Boritan zinečnatý se používá při výrobě radiálních pneumatik.

Zinečnatan-m-glyceroát je glycerol (1,2,3-propantriol) s jedním zinečnatým iontem. Má stejně dobré využití při kosmetických a farmaceutických aplikacích jako i při aplikacích průmyslových. Často se uplatňuje jako povlak plastů a kaučuků, které chrání proti UV záření.

Tři výše popsané alternativní typy aktivátorů se liší dostupností zinečnatých iontů, která je odvislá od jejich množství, struktury aktivátoru a vazebné síly zinečnatých iontů v samostatném prostředí (zinečnan-m-glyceroát obsahuje pouze jeden zinečnatý iont) [32, 35, 43].

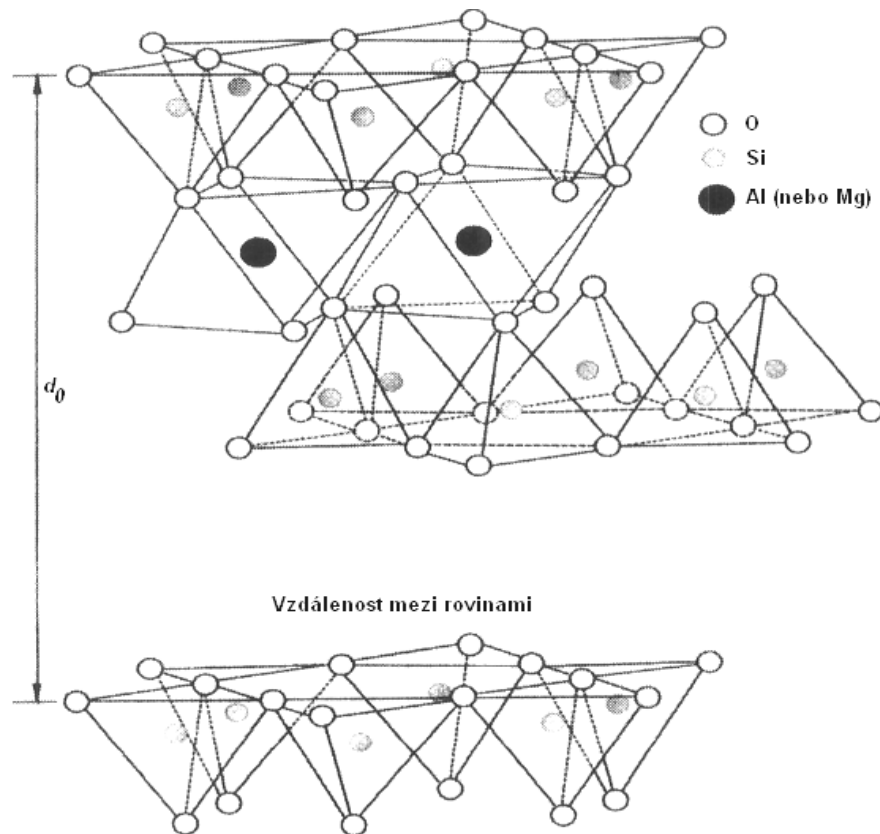
V rámci diplomové práce byl zinečnan-m-glyceroát zamícháván do dvou typů gumárenských směsí a u těchto směsí byl následně zjišťován vliv zinečnan-m-glyceroátu na materiálové a procesní charakteristiky. Zinečnan-m-glyceroát byl připravován dle postupu, který ve svém článku uvedl Heideman a kol. [43]. Tento postup je detailně rozepsán v kapitole 6.3.

4.3.3 Jíl syčený zinkem – ZnClay

Výzkum na téma aktivátorů v podobě jílu, nasycených zinečnatými ionty – Zn^{2+} , vychází ze všeobecného předpokladu, že vyšší dostupnost zinečnatých iontů během vulkanizačního procesu povede ke snížení koncentrace zinku v gumárenských směších.

Tyto jíly syčené kationty mohou být připraveny náhradou přirozeně vyskytujících se kationtů vápníku, hořčíku, draslíku, sodíku nebo směsí jednotlivých se zinečnatými ionty. Hlavní výhodou tohoto typu aktivátoru je, že při nahrazení běžně užívaného oxidu zinečnatého ve vulkanizačním systému zachovává vulkanizační charakteristiky a fyzikální vlastnosti pryžových výrobků, ale na rozdíl od ZnO je šetrný k životnímu prostředí [45].

Jak už bylo zmíněno výše, záměrem výzkumu ZnClay je vyvinout aktivátor s vylepšenou dostupností zinečnatých iontů. Jílové minerály (vrstvené silikáty) různých druhů jsou v dnešní době využívány pro širokou škálu aplikací. Jedním z nejvíce využívaných je Montmorillonite ($Al_2O_3 \cdot 4 SiO_2 \cdot xH_2O$). Příklad vrstveného silikátu je zobrazen na Obrázku 10.



Obrázek 10: Krystalická struktura 2:1 vrstveného silikátu [45].

V krystalech Montmorillonitu (MMT) jsou obsaženy rozlehlé, negativně nabitě sítě. Negativní náboj na sítích vzniká nahrazením křemičitých iontů - Si^{4+} ionty hlinitými - Al^{3+} na tetraedrických pozicích a nahrazením Al^{3+} ionty hořečnatými - Mg^{2+} na pozicích oktaedrických. Z tohoto důvodu má jíla tendenci přitahovat různé kationty, jako ty vápníku nebo sodíku na svůj povrch a neutralizovat tak svůj náboj. Tyto kovy jsou drženy nebo adsorbovány MMT pomocí iontových vazeb a jsou snadno zaměnitelné za jiné kovové kationty. Vlastnost měnit ionty je zásadní a je hlavním důvodem, proč se tento jíla v různých oblastech průmyslu používá.

Pro zvýšení objemu dostupného pro výměnu iontů se jíly mohou dále různými způsoby upravovat. Upravují se pomocí působení organických a anorganických sloučenin, kyselin a zásad. Léty prověřený, a tak nejrozšířenější způsob chemické úpravy jílu je za pomoci kyselin. Při této metodě je jílový materiál v prvním kroku předupraven za přítomnosti nadbytku kyseliny, čímž dojde k záměně vyměnitelných kationtů jílu za ionty vodíku a vznikne tzv. hydrogenovaný jíla. Hlavním nedostatkem tohoto postupu úpravy jílu je jeho značný úbytek, který může dosáhnout až 30 %. V dalším kroku operace se smíchá specifické

množství zinečnaté soli a hydrogenovaný jílu za vzniku ionty nasyceného jílu – ZnClay. Ionty vodíku, které adsorboval hydrogenovaný jílu, jsou postupně nahrazeny kationty soli, které v systému poskytuje zinečnatá sůl.

Přestože jsou jíly syčené ionty známy již delší dobu, jejich role jako aktivátoru v procesu sírné vulkanizaci je zcela nová a s postupem času by mohla nabývat na významu [35, 45, 46].

4.3.4 Ostatní oxidy kovů

Jak je všeobecně známo, aby vulkanizace sírou nebo donory síry proběhla efektivně a účinně, je nezbytná přítomnost kovového aktivátoru. Z kovových aktivátorů se pro vulkanizaci sírou jeví, jako obecně nejúčinnější ZnO. V současné době se však z mnoha, již zmíněných důvodů, věnuje pozornost snižování množství ZnO v sírném vulkanizačním systému.

V minulosti proběhlo již poměrně hodně výzkumů porovnávajících jednotlivé aktivační účinky kovových aktivátorů sírné vulkanizace, většinou s tetramethylthiuramdisulfidem, (TMTD) jako akcelerátorem v přírodním kaučuku. Tyto výzkumy představily různé výsledky, ale obecným stanoviskem všech je, že jako aktivátory vulkanizace je možné použít poměrně široké spektrum oxidů kovů, kdy rychlost aktivace závisí na jednotlivých použitých kovových iontech. Z výzkumu, který prováděl např. Chapman plyne, že mezi oxidy kovů jinými než je ZnO se jeví jako nejlepší CdO, následovaný PbO a HgO [47]. Lautenschlaeger a Edwards, zase studovali efekt různých oxidů kovů v akcelerované sírné vulkanizaci, kdy byl jako modelový olefin použit 2-metyl-2-penten [48].

Výsledky porovnávání ZnO, CdO, CaO a kombinace ZnO s anilinem také naznačily, že CdO je nejefektivnější oxid, jehož reakcí se dosáhne vysokého stupně monosulfidických vazeb a nízkého množství vedlejších produktů. Při zkoumání procesu síťování modelového olefinu sírným vulkanizačním systémem, obsahujícím tetraethylthiuramdisulfid (TETD) a různé kovové oxidy, vyšlo najevo, že pomocí CuO může být dosaženo vyššího stupně síťování než za použití ZnO a uspokojivou účinnost ukazuje rovněž NiO [49].

Některé oxidy kovů dokonce vykazují ve spojení s ZnO synergický účinek. Nahrazením poloviny množství ZnO ekvivalentním množstvím CdO, PbO, Bi₂O₃, CaO, HgO nebo CuO je možné v účinném vulkanizačním systému (EV systém) dosáhnout vyššího modulu. Další oxidy kovů poskytují moduly stejné nebo nižší než samotný ZnO. Použití CaO a MgO při

vulkanizaci elementární sírou nebo donory síry patrně není tak slibné, ještě méně potom v kombinaci s ZnO, protože CaO a MgO snižují aktivační účinnost ZnO [48].

Poslední výzkum na téma účinnosti různých oxidů kovů jako aktivátorů sirné vulkanizace různých typů kaučuků provedl Heideman [33]. Při výzkumu pracoval s EPDM, s-SBR a s modelovou směsí (MCV), u kterých byla zkoušena účinnost různých oxidů kovů v jednotlivých fázích vulkanizačního procesu. Z výzkumu plyne, že CdO, PbO, BaO, CaO, MgO a BeO nemají potenciál zastoupit ZnO jako aktivátor při vulkanizaci EPDM vulkanizačním systémem obsahujícím thiuramový akcelerátor. Stejně negativní výsledky byly zjištěny také pro MgO a CaO. Opačný účinek ukázaly MgO a CaO při použití ve směsi s s-SBR, kde se jeví jako schopné aktivátory, poskytující vulkanizátu téměř stejné fyzikální vlastnosti, i když dosahující nepatrně nižšího stupně vulkanizace. Použití CuO jako aktivátoru nicméně vede k horším vlastnostem vulkanizátu, které jsou v kontrastu s dosaženými výsledky při použití v EPDM.

Z provedených experimentů plyne, že aktivační účinek jednotlivých oxidů kovů v sirném vulkanizačním systému akcelerovaném konkrétně benzo-thiazolovým akcelerátorem je různý a je závislý především na povaze a reaktivitě vulkanizovaného kaučuku. Obecně je role oxidů kovů popisována jako role katalyzátoru vulkanizace, především katalyzátoru rozkladu akcelerátoru. Tato role je závislá také zřejmě na typu akcelerátoru a typu modelové směsi. Aktivita a účinnost jednotlivých oxidů kovů je, jak se zdá, odvislá od jejich schopnosti vytvářet komplexy s akcelerátorem [35, 47].

Výsledky tohoto výzkumu se prakticky shodují s výsledky výzkumu, jakých dosáhl Ducháčka a spol., který zkoumal účinnost kovových aktivátorů akcelerovaného vulkanizačního systému. Na základě výzkumu vytvořil následující pořadí kovových komplexů řazené dle stability s ligandy akcelerátoru: Cu^{2+} , Hg^{2+} > Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , In^{2+} > Mg^{2+} , Ca^{2+} , kde měďnaté a rtuťnaté kationty jsou nejstabilnější a vzhledem k jejich afinitě k síře vytváří se sírou těžko rozpustné sloučeniny. To způsobuje, že nemohou vytvářet aktivní sirné komplexy. Hořečnaté a vápenaté kationty mají nízkou tendenci vytvářet komplexy a tudíž nevytváří ani aktivní sirné komplexy. Potom jsou zde nikl, zinek, kadmium a indium, které mají schopnost vytvářet komplexy, avšak s významně slabšími koordinačními vazbami, než měď a rtuť. To je důvod, proč se tyto kovy používají nejvíce. Vzhledem k toxicitě kadmia a niklu a slabším výsledkům india je zinek oprávněně nejpoužívanější kovový prvek pro vytváření komplexů v akcelerovaném sirném vulkanizačním systému [50].

4.3.5 Modifikovaný ZnO

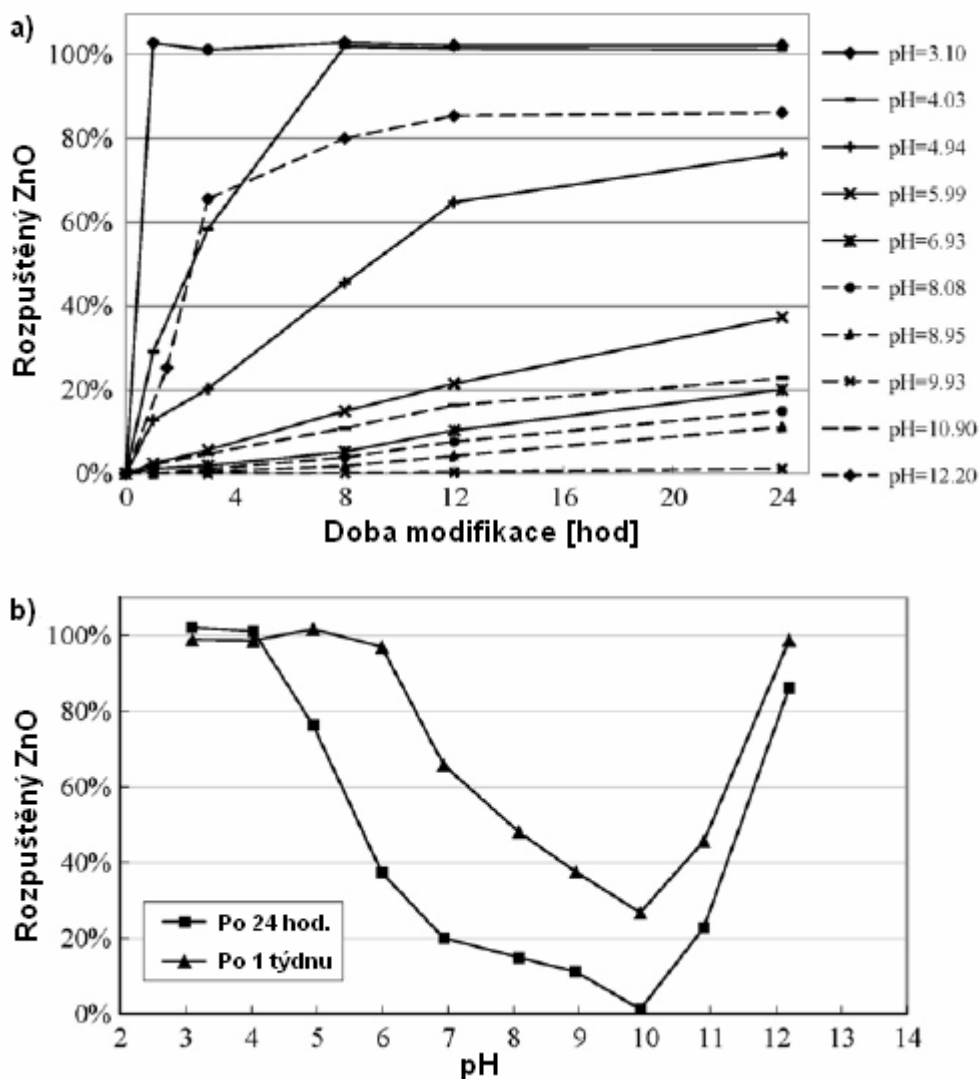
V první fázi praktické části této diplomové práce bylo úkolem připravit modifikované částice ZnO. Účelem modifikace bylo nalézt nový způsob jednoduché úpravy částic ZnO, která by potenciálně mohla vést ke zmenšení hlavního rozměru částic a tím zvětšení aktivního povrchu a samotné aktivity částic.

Modifikace ZnO spočívala v naleptávání jeho částic silnými kyselinami, silnými zásadami a případně dalšími roztoky.

Během experimentu bylo využito informací, které uvedli Bénézeth a Jie Han [51, 52].

Zajímavé byly zejména poznatky Jie Hana, který testoval rozpustnost ZnO filmů při celém spektru hodnot pH, od hodnoty pH=3 až po pH=12. Kyselé roztoky byly připraveny pomocí HCl a zásadité pomocí NaOH. Testy byly prováděny na tenkých filmech ze ZnO, které byly vkládány do 500 ml vodného roztoku o požadovaném pH tak, aby byly kompletně ponořeny. V určitých časových intervalech bylo z rozpouštědla odebráno 5 ml vzorku a ten byl přefiltrován a následně byla u každého ze vzorků měřena koncentrace kationtů Zn^{2+} pomocí Atomové Absorpční Spektroskopie - AAS. Po reakci bylo rozpouštědlo okyseleno a promícháno, aby byl zbytek ZnO filmu v rozpouštědle kompletně rozpuštěn. Výchozí množství ZnO filmu bylo spočítáno měřením koncentrace Zn^{2+} v konečném rozpouštědle, stejně jako u vzorků vytažených z rozpouštědla během reakce [52].

Z výsledků experimentu Jie Hana, které jsou graficky znázorněny na Obrázku 11 plyne, že pH má na rozpustnost ZnO velmi výrazný vliv. Na pozici a), Obrázku 11 je možné vidět, že při pH=3,1 byl ZnO kompletně rozpuštěn již po jedné hodině, zatímco při pH=4 byl úplně rozpuštěn až po osmi hodinách. Procento rozpuštěného ZnO výrazně kleslo mezi hodnotami pH=4,9 a 6,0 což značí horší rozpustnost v oblasti, kde je pH neutrální. S rostoucím pH, dále rozpustnost klesala až po minimální hodnotu, které dosáhla při pH=9,9. Potom se trend, mezi hodnotami pH=10,9 a pH=12,2 změnil na rostoucí. Tento opětovný rostoucí trend je lépe patrný z Obrázku 11b), kde je rozpustnost ZnO položena proti pH po 24 hodinách a jednom týdnu expozice.



Obrázek 11: Rozpustnost ZnO filmů při různých pH vodných roztoků; a) během 24 hodin, b) po 24 hodinách a jednom týdnu [52].

Metoda, která byla používána v rámci diplomové práce pro modifikaci částic ZnO, vycházela z poznatků výše zmíněných článků a účelně byla sestavena tak, aby byla jednoduchá, snadno reprodukovatelná a případně velmi snadno aplikovatelná v podniku odběratele ZnO.

Za účelem dosažení modifikace částic v minimálních dobách byl nejprve připraven roztok 0,1M-HCl, který ale na částice, navzdory výsledkům z experimentů, které provedl Jie Han, neměl v patřičných dobách výrazný vliv. Z toho důvodu byl připraven druhý, 1M roztok HCl. Při použití tohoto roztoku již bylo dosaženo výrazných změn v morfologii částic [52].

V dalším kroku byl použit roztok 1M-HCl ve směsi s HMTA. HMTA má ve směsi funkci povrchově aktivního činidla, které zde tvoří komplexy. Jedná se o netoxický, ve vodě rozpustný, neionogenní, heterocyklický terciární amin [53].

Tento amin by měl mít, jak vychází z různých poznatků, vliv na růst a strukturu částic ZnO, a proto se využívá také např. jako prekurzor pro růst částic ZnO při jejich syntéze pomocí techniky Aqueous Chemical Growth - ACG [54].

V posledním kroku byly částice modifikovány pomocí silně zásaditého 1M-NaOH. Hydroxid o tak vysokém pH, by měl na částice působit podobně jako 1M-HCl, jak vychází z článku autora Jie Hana. NaOH byl zkoušen také z důvodu velmi zásaditého pH, které by při zbytkovém obsahu v částicích ZnO mohlo během vulkanizace hrát důležitou roli. I navzdory důkladnému promývání částic po každé z modifikací je totiž pravděpodobné, že by se v částicích ZnO mohl modifikátor ve stopovém množství stále vyskytovat. A jak je známo, kyselé prostředí má na vulkanizaci inhibující vliv, zatímco zásadité má efekt přesně opačný a vulkanizaci by mělo urychlovat [52].

5 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem této diplomové práce bylo zjistit vliv modifikovaných částic ZnO na procesní a materiálové charakteristiky gumárenských směsí.

Dále bylo cílem:

- osvojení si způsobů modifikace částic ZnO;
- osvojení si přípravy a míchání gumárenských směsí;
- získání znalostí účinku částic ZnO ve vulkanizačním procesu;
- získání znalostí vlivu velikosti částic ZnO v gumárenských směších;
- osvojení si technik měření a hodnocení gumárenských výrobků.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

6 PŘÍPRAVA AKTIVÁTORŮ VULKANIZACE

Praktická část této diplomové práce se skládala ze dvou stěžejních částí. V první části experimentu bylo úkolem připravit modifikované částice ZnO a zinečnatý komplex, zinečnan-m-glyceroát. Ve druhé části pak bylo úkolem zamíchat tyto částice do gumárenských směsí a měřit jejich vliv na různé materiálové charakteristiky.

6.1 Látky používané při přípravě vzorků ZnO

6.1.1 Oxid zinečnatý - ZnO

- Výrobce: WIEHART, Pernhofen;
- Název: Zink Oxid Indirect;
- Typ: Zinkweiss Rotsiegel (Červená Pečeť);
- Hustota: $5,60 \text{ g.cm}^{-3}$;
- Obsah ZnO: min. 99 %;
- BET měrný povrch: $5,00\text{-}6,50 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.
- materiálový list je možné, spolu s bezpečnostním listem, nalézt v Příloze P I resp. P II.

6.1.2 Kyselina chlorovodíková - HCl

- Výrobce: Lach-Ner, s.r.o., Neratovice;
- Název: Kyselina chlorovodíková;
- Hustota: $1,18 \text{ g.cm}^{-3}$;
- Molární hmotnost: $36,46 \text{ g.mol}^{-1}$;
- Obsah HCl: min. 35 %;
- CAS: 7647-01-0.

6.1.3 Hydroxid sodný - NaOH

- Výrobce: PENTA Chrudim, Ing. Petr Švec;

- Název: Hydroxid sodný;
- Hustota: $2,13 \text{ g.cm}^{-3}$;
- Molární hmotnost: $40,00 \text{ g.mol}^{-1}$;
- Obsah NaOH: min. 98 %;
- CAS: 1310-73-2.

6.1.4 Hexamethylenetetramin (HMTA) - $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$

- Výrobce: PENTA Chrudim, Ing. Petr Švec;
- Název: Hexamethylenetetramin;
- Hustota: $1,33 \text{ g.cm}^{-3}$;
- Molární hmotnost: $140,19 \text{ g.mol}^{-1}$;
- Obsah HMTA: min. 99,5 %;
- CAS: 100-97-0.

6.2 Postup práce při modifikaci částic ZnO

Příprava vzorků ZnO spočívala v jejich modifikaci pomocí čtyř různých modifikátorů. Prvním modifikátorem byl 0,1M roztok HCl, připravený z 35% HCl, jejíž detailní informace jsou uvedeny v Kapitole 6.1.2. Stejným způsobem byl připraven druhý typ modifikátoru, 1M roztok HCl. Třetím typem modifikátoru byl 1M-NaOH, který byl připraven ve stejné koncentraci jako 1M-HCl. Jako poslední typ modifikátoru byla pro modifikaci částic ZnO použita směs 1M-HCl a HMTA, v molárním poměru 1:0,1.

V prvních třech případech byl vzorek ZnO navážen do 50ml kádinek a k němu byl přidán roztok kyseliny, respektive hydroxidu. Při přípravě posledního typu vzorku bylo nejprve naváženo specifické množství HMTA, které bylo následně rozpuštěno ve stanoveném množství kyseliny. Po úplném rozpuštění HMTA v kyselině, byla přidána navážka ZnO.

V další fázi byla kádinka se suspenzí umístěna na laboratorní magnetickou míchačku a za pomoci magnetického míchadla byla heterogenní směs po určenou dobu, při rychlosti 250 otáček/min, míchána. Tato doba byla označena jako doba modifikace. Při době modifikace delší než dvě hodiny, byla kádinka překryta parafinovou folií, z důvodu zamezení odpařo-

vání suspenze. Po uplynutí doby modifikace, bylo do kádinky se suspenzí, stříčkou přidáno množství destilované vody pro okamžité zastavení reakce. Kádinka se suspenzí byla destilovanou vodou doplněna po rysku značící 50 ml. Směs byla následně promývána, standardně množstvím 500 ml destilované vody, a přefiltrována.

Filtrace probíhala na filtračním systému firmy Sartorius, viz Obrázek 12. Při filtraci byl použit membránový filtr z nitrocelulózy o velikosti pórů 0,23 μm , firmy PRAGOCHEMA, spol. s r.o.. Filtrace probíhala klasicky na principu podtlaku vzduchu, vyvíjeném proudem vody. Doba filtrace byla odvislá od velikosti částic vytvořených vzorků ZnO, kdy menší částice způsobovaly prodloužení doby filtrace.



Obrázek 12: Filtrační souprava Sartorius.

Vzorky byly po filtraci a promytí uloženy do Petriho misky a ponechány na vzduchu o laboratorní teplotě k pozvolnému vysušení. Doba sušení nebyla přesně specifikována a tradičně probíhala okolo tří dnů. U modifikovaných částic ZnO nedocházelo k žádné barevné změně. Barva částic tedy byla jako u výchozího vzorku ZnO, jasně bílá.

Po vysušení byly vzorky upraveny a snímány na snímacím elektronovém mikroskopu (SEM).

6.3 Charakterizace vzorků ZnO

Mikroskopická charakterizace částic ZnO byla provedena pomocí snímacího elektronového mikroskopu (SEM), typu VEGA II LM, umístěném v Technologickém Parku UTB. Zařízení je zobrazeno na Obrázku 13.



Obrázek 13: SEM VEGA II LM [55].

SEM, jehož schéma je znázorněno na Obrázku 14, je zařízení, které snímá zkoumaný vzorek pomocí elektronových paprsků, soustředěvaných přes soustavu magnetických čoček do jednoho bodu. Paprsky elektronů, produkované žhavenou wolframovou katodou, jsou z povrchu snímaného vzorku vyzářeny a pomocí detektorů detekovány a analyzovány. Na základě intenzity vyzářeného záření detektor vytváří obraz povrchu, kdy každá hodnota intenzity záření odpovídá pozici na vzorku. Vzorek musí splňovat podmínky snímání, a tedy musí být vakuum kompatibilní (neměl by se odpařovat) a elektricky vodivý. Pokud samotný vzorek není vodivý, využívá se potahování tenkým vodivým (kovovým) filmem [55].



Obrázek 14: Schéma SEM [56].

6.4 Postup práce při přípravě zinečnatán-m-glyceroátu

Zinečnatán-m-glyceroát byl připravován dle postupu, který ve svém článku uvedl Heide-
man a kol. [43].

V první fázi bylo smícháno 150 g glycerolu, 25 g ZnO a 2 g acetátu zinečnatého. Toto bylo
mícháno přibližně po dobu 15 minut, až byly veškeré složky ve směsi dobře rozdispergo-
vány. Směs byla dále za intenzivního míchání po dobu 90 minut zahřívána na teplotu
105 °C. Po ochlazení na teplotu přibližně 40 °C, bylo přidáno 75 g isopropanolu, směs byla
dále po dobu 15 minut míchána a po-té odstředována. Promývání a odstředování se opa-
kovalo třikrát. Poslední zbytek po odstředění byl několik hodin sušen v horkovzdušné
troubě při teplotě 80 °C. Takto získaný zinečnatán-m-glyceroát je látka bílé barvy ve formě
prášku [43].

Po přípravě byla provedena analýza vzorku na Termogravimetru, umístěném v Technolo-
gickém parku UTB. Výsledky této analýzy stanovily podíl ZnO v zinečnatán-m-glyceroátu
na 53 %.

Do směsi kadcak5 bylo přidáno množství zinečnatán-m-glyceroátu ekvivalentní přidáva-
nému množství ZnO dle receptury uvedené v Tabulce 11, tedy 9,06 g.

Ve směsi kadlcak6 navážka zinečnatan-m-glyceroátu činila 17,09 g, a to z důvodu přepočtu na obsah ZnO ve vzorku, dle výsledků analýzy získané na Termogravimentru. Bylo tedy přidáno takové množství zinečnatan-m-glyceroátu, které obsahovalo stejné množství ZnO, jaké se do směsí standardně přidávalo. Proto byla navážka zinečnatan-m-glyceroátu ve výsledku stanovena na 17,09 g.

7 PŘÍPRAVA GUMÁRENSKÝCH SMĚSÍ

V druhé fázi praktické části této diplomové práce bylo úkolem připravit gumárenské směsi. Příprava gumárenských směsí probíhala dle tradičních receptur a za použití standardních komponent, avšak bez použití plniv. Připravované gumárenské směsi byly tedy neplněné. Jako aktivátor vulkanizace byl namísto standardního ZnO přidáván modifikovaný ZnO, připravený v první fázi praktické části diplomové práce a zinečnatý komplex, zinečnatan-m-glyceroát.

7.1 Látky používané při přípravě gumárenských směsí

7.1.1 Kaučuk

- Kralex SBR 1500
 - Výrobce: Synthos;
 - Typ: Butadien-styrenový kopolymer;
 - Hustota: $0,94 \text{ g.cm}^{-3}$;
 - Viskozita Mooney: 44-54 °ML;
 - CAS: 9003-55-8;
 - materiálový list je možné nalézt v Příloze P III.

7.1.2 Aktivátory

- nemodifikovaný ZnO;
- ZnO modifikovaný pomocí 1M-HCl;
- ZnO modifikovaný pomocí 1M-HCl ve směsi s HMTA;
- ZnO modifikovaný pomocí 1M-NaOH;
- Zinečnatan-m-glyceroát;
- Stearin
 - Výrobce: Setuza;
 - Typ: 8GR, směs kyselina stearové a palmitové;

- Hustota: 0,85 g.cm⁻³;
- CAS: 555-43-1.

7.1.3 Urychlovače

- Vulkacit® (MBTS)
 - Výrobce: LANXESS;
 - Typ: DM/C, prášková forma;
 - Hustota: 1,50 g.cm⁻³;
 - Obsah MBTS: min. 94 %;
 - CAS: nenalezeno.
- Perkacit (MBT)
 - Výrobce: FLEXSYS;
 - Typ: MBT-PDR, prášková forma;
 - Hustota: 1,53 g.cm⁻³;
 - Obsah MBT: min. 96 %;
 - CAS: 149-30-4.
- Vulkacit® (DPG)
 - Výrobce: LANXESS;
 - Typ: D/EG-C, prášková forma;
 - Hustota: 1,19 g.cm⁻³;
 - Obsah DPG: min. 96 %;
 - CAS: nenalezeno.

7.1.4 Síra

- Colloidal Sulfur
 - Výrobce: LANXESS;
 - Typ: 95, prášková forma;

- Hustota: $1,90 \text{ g.cm}^{-3}$;
- Obsah síry: $\text{min. } 94 \pm 1 \%$;
- CAS: 007704-34-9.

7.2 Postup práce při přípravě gumárenských směsí a vulkanizátů

Gumárenské směsi byly připravovány mícháním na dvouválcí typu Kalandr dvouválec, č.v. 10079, rok výroby 1939, umístěném v přízemí budovy FT UTB, viz Obrázek 15. Rozměry válců byly $400 \times 150 \text{ mm}$ a při míchání směsí nebylo zapnuto jejich vyhřívávání.



Obrázek 15: Kalandr dvouválec.

Všechny komponenty gumárenských směsí, včetně ZnO , byly přidávány vždy ve stejném množství. Pouze v případě směsi kalcak6 bylo množství zinečnanu-m-glyceroátu přepočítáváno na obsah ZnO a jeho navážka byla $17,09 \text{ g}$. Samotné zamíchání směsí probíhalo dle receptury a časového plánu uvedeného v Tabulce 11. Po uplynutí doby, stanovené na zamíchání všech komponent, byl z kaučukové směsi vytvořen smotek, který byl následně rozválcován na fólii o tloušťce cca 2 mm . Ta byla dále určena ke stanovení vulkanizačních charakteristik pomocí RPA a zkoušek hřetí, rovněž prováděných na přístroji RPA.

Tabulka 11: Receptura gumárenských směsí a časový plán míchání.

Komponenta	Množství [dsk]	Hmotnost [g]	Čas míchání [min]
SBR 1500	100,00	181,16	0
Plnivo	0,00	0,00	
ZnO	5,00	9,06	3
Stearin	1,00	1,81	6
MBTS	1,20	2,17	7
MBT	0,70	1,27	8
DPG	0,50	0,91	9
Síra	2,00	3,62	10
Σ	110,40	200,00	15,00

Po stanovení vulkanizačních charakteristik a zkoušek hřetí na přístroji RPA, musely být z gumárenských směsí připraveny zkušební tělíska na provedení tahových zkoušek.

Jelikož se tahová zkouška provádí na vulkanizátech, byly lisováním na hydraulickém lisovacím stroji připraveny vulkanizované destičky, z kterých byly následně na vysekávacím stroji vysekány zkušební tělíska. Připravené zkušební tělíska ve tvaru oboustranné lopatky pak byly použity na tahové zkoušky. Hydraulický lisovací stroj je zobrazen na Obrázku 16.



Obrázek 16: Hydraulický lisovací stroj.

7.3 Charakterizace a zkoušení gumárenských směsí a vulkanizátů

Při charakterizaci a zkoušení výrobků byly použity následující metody:

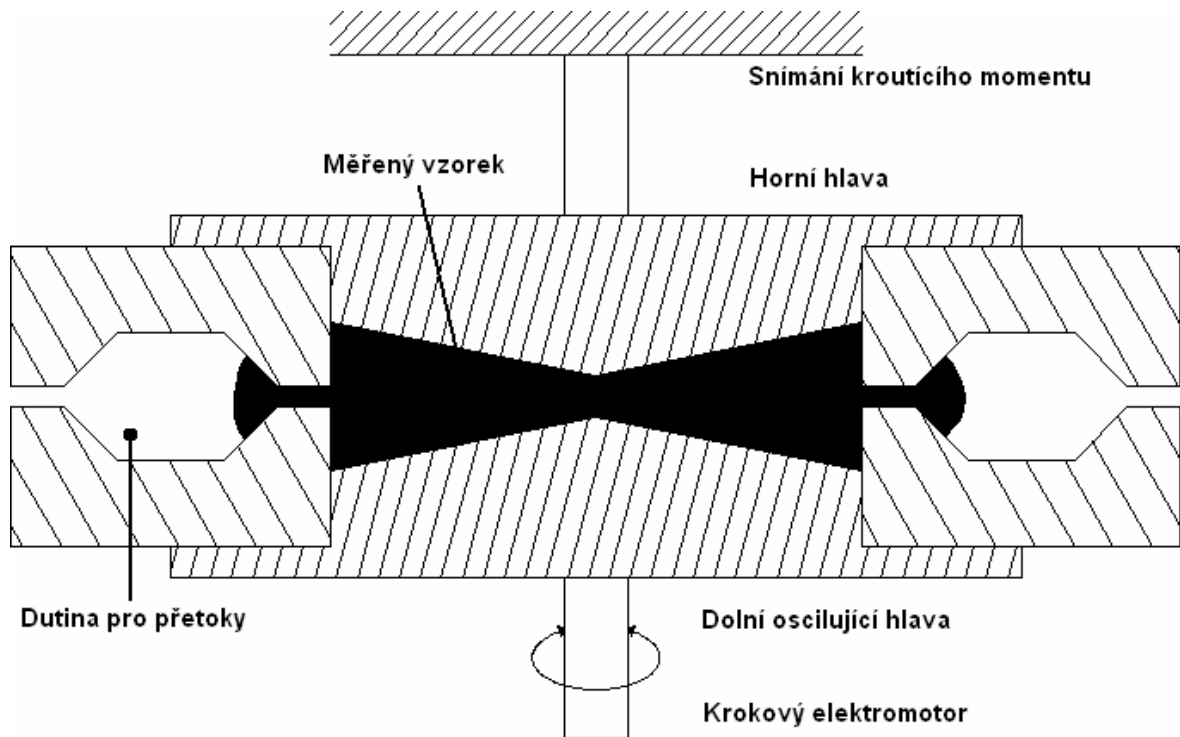
- u nevulkanizovaných směsí byly pomocí přístroje Rubber Process Analyzer (RPA) měřeny vulkanizační charakteristiky a zkoušky hřetí;
- u vulkanizátů byly prováděny tahové zkoušky.

7.3.1 Rubber Process Analyzer (RPA)

RPA je přístroj firmy Alpha Technologies, který je umístěn ve zkušební laboratoři této firmy na FT UTB. Vzorky byly připraveny pomocí zařízení CUTTER 2000R, umístěné rovněž v laboratoři firmy Alpha Technologies.

Tento přístroj umožňuje nejen měření průběhu vulkanizace, ale i měření a vyhodnocování reologických a dynamických vlastností kaučukových směsí a vulkanizátů v širokém rozsahu smykových rychlostí [3, 57].

Přístroj se skládá ze dvou bikonických vyhřívaných hlav, tvořících dutinu formy, ve které je uložen zkoušený vzorek. Schéma měřicí dutiny je zobrazeno na Obrázku 17. Elektromotor způsobuje oscilaci spodní hlavy a skrz vulkanizovanou kaučukovou směs přenáší krouticí moment na horní hlavu, kde je krouticí moment snímán. V průběhu vulkanizace se krouticí moment mění a jeho výsledná závislost na době vulkanizace je všeobecně známa jako vulkanizační křivka. Tento přístroj umožňuje nastavení nejen teploty, ale také dobu trvání zkoušky, frekvenci a amplitudu oscilací. Frekvence oscilací bývá standardně nastavena na hodnotu 1,67 Hz a jinak tomu nebylo ani v případě této diplomové práce.

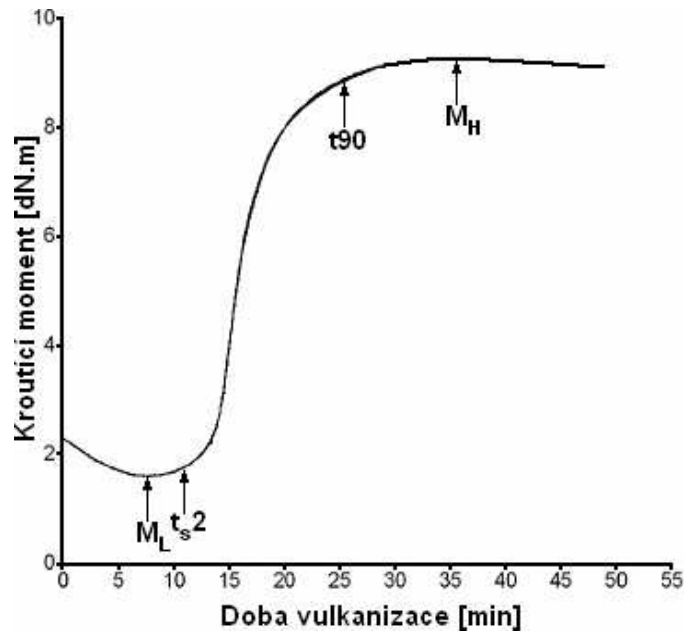


Obrázek 17: Schéma měřicí dutiny stroje RPA.

Vulkanizační křivka, zobrazená na Obrázku 18, slouží pro stanovení základních vulkanizačních charakteristik, mezi něž patří:

- M_L – minimální kroučící moment, který odpovídá viskozitě kaučukové směsi;
- M_H – maximální kroučící moment, charakterizující tuhost vulkanizátu;
- t_{s2} – zpracovatelská bezpečnost, která je označována jako doba, kdy začíná růst kroučící moment;
- t_{90} – označuje čas, potřebný k dosažení 90% rozdílu mezi maximálním a minimálním kroučícím momentem ($M_H - M_L$) a nazývá se optimum vulkanizace.

Hodnota kroučícího momentu se v průběhu vulkanizace postupně ustaluje na hodnotě M_H . Jestliže po dosažení hodnoty M_H vulkanizační křivka začne klesat, dochází k tzv. reverzi. Když však vulkanizační křivka dále roste, nazývá se tento jev jako tzv. kráčejší modul. Ten se vyskytuje zejména u směsi s chloroprenovým kaučukem, zatímco reverze je naopak častá pro směsi s přírodním kaučukem.



Obrázek 18: Vulkanizační křivka.

Celkový krouťicí moment se označuje jako S^* a má dvě složky – elastickou S' a viskozitní S'' . Tyto dvě složky charakterizují chování materiálu, kdy elastická složka charakterizuje jeho elasticitu a viskozitní zase jeho viskozitu. Podíl těchto dvou složek se nazývá ztrátový úhel, který se značí $\tan \delta$ a má tvar $\frac{S''}{S'}$. Ztrátový úhel určuje míru disipace energie při cyklických deformacích. Ze vztahu rovněž plyne, že se stoupající elasticitou materiálu S' se bude ztrátový úhel $\tan \delta$ blížit nule [57, 58].

Další hodnotou, která k porovnání výsledků vulkanizačních charakteristik slouží, je rychlost vulkanizace – u . Počítá se dle následujícího vzorce:

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

Údaj rychlosti vulkanizace se používá, protože doba bezpečnosti nemá o rychlosti procesu dostatečně vypovídající hodnotu. Od doby optima vulkanizace se tedy tato hodnota odečte a výsledkem je čistá rychlost vulkanizace, která již dokáže přesně charakterizovat rychlost vulkanizace jednotlivých směsí.

7.3.2 Zkouška hřetí

Hřetí neboli hystereze je definována jako energetická ztráta, vznikající při deformaci. V plněných kaučukových výrobcích se energetická ztráta zjišťuje z vnitřního tření a porušení nebo narušení kontaktních ploch mezi plnivem a polymerem. Dynamické testy přímo měří vzrůst teploty způsobený hysterezí, nebo jednu ze složek modulů (G' , G'' , S' , S'' , aj.) z kterých je možné následně hysterezi předpovídat. Poměr mezi ztrátovou a reálnou složkou modulu $\frac{G''}{G'}$, se nazývá ztrátový úhel a je běžným ukazatelem hystereze.

Hystereze byla měřena na přístroji RPA a vzorky byly připraveny na zařízení CUTTER 2000R.

Připravený vzorek byl vložen do zařízení RPA, kde byl, při teplotě 150 °C, vulkanizován do hodnoty optima vulkanizace. Vzhledem k teoretickým poznatkům probíhala vulkanizace za statických podmínek, i když zkoušená směs nebyla plněna. Po vulkanizaci byl vzorek zchlazen na teplotu 60 °C a bylo na něj dvakrát působeno oscilačními kmity se zvyšující se výchylkou v rozmezí od 0,5 do 15 %. Následně byly při oscilačních kmitech s výchylkou 15 %, pro frekvence 10, 20 a 30 Hz, odečteny dynamické data, včetně ztrátového úhlu $\tan \delta$. Výchylka byla nastavena na 15 %, protože tato hodnota odpovídá běžné deformaci běhounu u pneumatiky osobního vozu [59].

7.3.3 Tahová zkouška

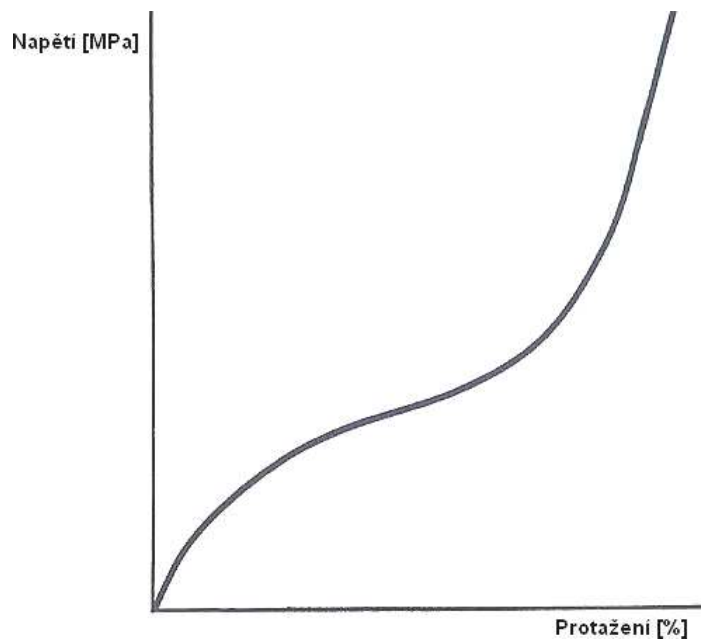
Tahové zkoušky byly prováděny na zařízení Tensometer 2000 firmy Alpha Technologies, umístěném na FT UTB. Tensometer 2000 je zobrazen na Obrázku 19.



Obrázek 19: Tensometer 2000.

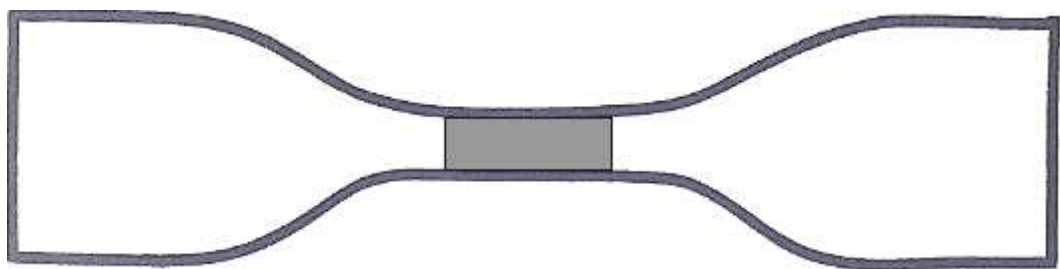
Tahová zkouška je jednou z nejvíce používaných zkušebních metod prováděných v gumárenském průmyslu, sloužící jako obecný ukazatel kvality vulkanizátů. Zkouška tahových vlastností probíhá na tahovém testovacím zařízení, kde je zkušební vzorek ve tvaru oboustranné lopatky nebo kroužku o normovaných rozměrech uchycen do čelistí. Standardně je jedna z čelistí stacionární a druhá pohyblivá. Pohyblivá čelist se, za předem stanovené konstantní rychlosti (standardně $500 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$), ve směru hlavní podélné osy vzorku, odtahuje od čelisti pevné až do okamžiku porušení vzorku nebo do okamžiku, kdy je dosaženo předdefinované hodnoty.

Měří se míra napětí zkušebního vzorku v závislosti na protažení. Tato závislost se nazývá tahová křivka a její typický průběh je znázorněn na Obrázku 20.



Obrázek 20: Modelová křivka tahové zkoušky [60].

Míra napětí neboli síla protahování je snímána siloměrem a protažení zkušebního vzorku je snímáno extenzometrem. Na Obrázku 21 je znázorněn tvar zkušebního tělesa dle normy ISO 37, jehož vyznačená pracovní oblast má délku 25 mm [60].



Obrázek 21: Zkušební tělesko tvaru oboustranné lopatky [60].

Pomocí tahové zkoušky se standardně zjišťuje:

- pevnost v tahu;
- míra elongace;
- napětí v tahu.

Pevnost v tahu je vyjádřena jako maximální napětí, při kterém během elongace dojde k porušení vzorku. Hodnotu maximální elongace udává míra maximálního protažení před porušením vzorku. Napětí v tahu se obvykle měří při předem určených hodnotách deformace (jako např. 100 % a 300 %, apod.), než dojde k porušení vzorku [60].

V praxi jsou vulkanizáty vystavovány tak vysokým hodnotám deformací jen velmi zřídka. Pro charakterizaci chování vulkanizátů při nižších hodnotách deformací se využívá měrná deformační práce (1), která vychází ze závislosti síly na deformaci (protažení), udávané v metrech. Integrací této závislosti se získá hodnota plochy pod křivkou, která charakterizuje měrnou deformační práci – A .

$$A = \frac{\sum (f_i + f_{i-1}) \cdot (d_i - d_{i-1})}{2} \quad (2)$$

f_i a f_{i-1}síly závislé na čase t_i a t_{i-1} ;

d_i a d_{i-1}prodloužení závislé na čase t_i a t_{i-1} .

Z měrné deformační práce je potom možné jednoduše získat měrnou tahovou deformační energii při určité deformaci – W , dle následujícího vzorce:

$$W(x\%) = \frac{A}{V_0} \quad (3)$$

V_0objem deformované oblasti vzorku, který je součinem plochy průřezu zkoušeného vzorku a délky pracovní oblasti vzorku.

Měrná tahová deformační energie slouží jako charakteristika elastomerů v oblasti nižších deformací.

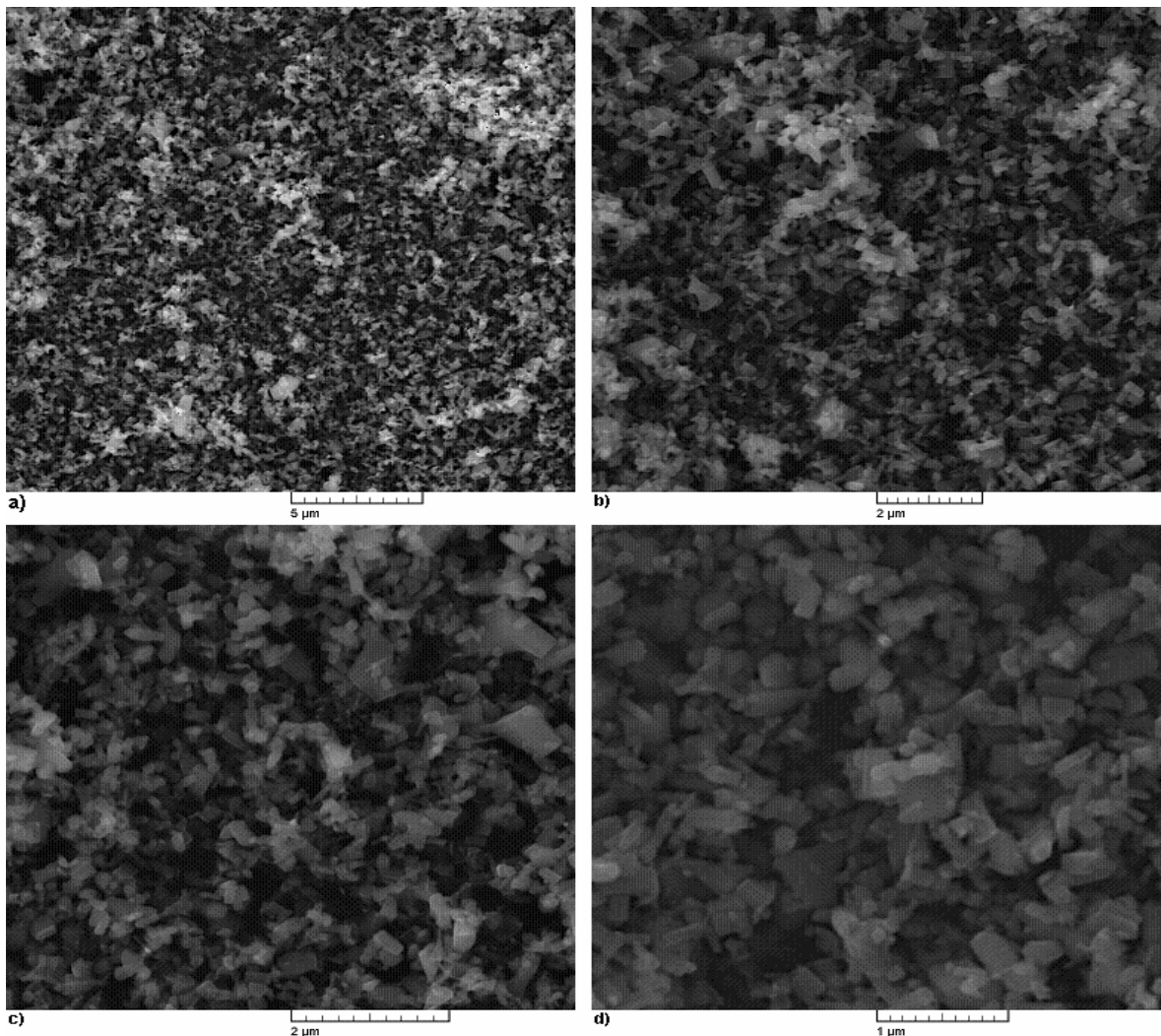
Hlavní výhodou použití měrné tahové deformační energie jako charakteristiky tahových vlastností elastomerů je fakt, že je vypočtena přímo z naměřených hodnot síly a prodloužení, získaných od bodu nula po moment přetržení. Měrná tahová deformační energie by tak měla být citlivější k rozdílům v chování materiálů než obvykle používaná závislost napětí na protažení [61].

8 VÝSLEDKY A DISKUZE MODIFIKACE ČÁSTIC ZNO

Tato kapitola je obsahuje pět podkapitol, kdy v každé z nich jsou uvedeny a diskutovány SEM snímky částic ZnO, nejprve nemodifikovaných, a pak modifikovaných pomocí čtyř různých modifikátorů.

8.1 Nemodifikované částice ZnO

V první části této kapitoly jsou na Obrázku 22 uvedeny snímky nemodifikovaných částic ZnO, ze kterých se při modifikaci vycházelo. Informace o ZnO jsou uvedeny v kapitole 6.1.1.

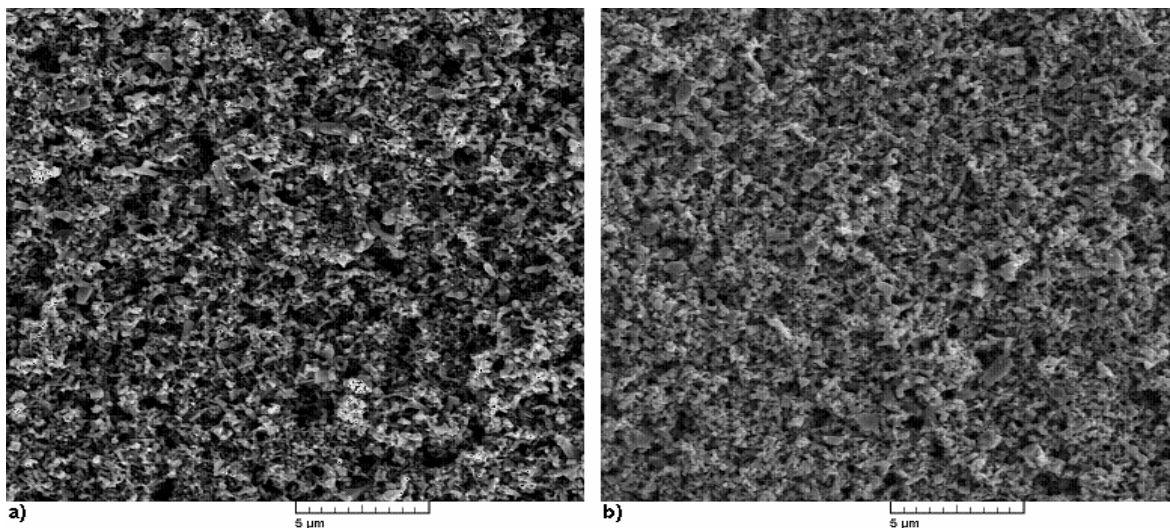


Obrázek 22: SEM snímky nemodifikovaných částic ZnO; zvětšeno: a) 10000x, b) 20000x, c) 30000x, d) 50000x.

Na snímcích nemodifikovaného ZnO můžeme vidět, že částice měly podlouhlý nepravidelný tvar. V průřezu měřily cca 0,1 μm a dosahovaly délky okolo 0,3 μm , což lze nejlépe vidět na Obrázku 22d).

8.2 Modifikace pomocí 0,1M-HCl

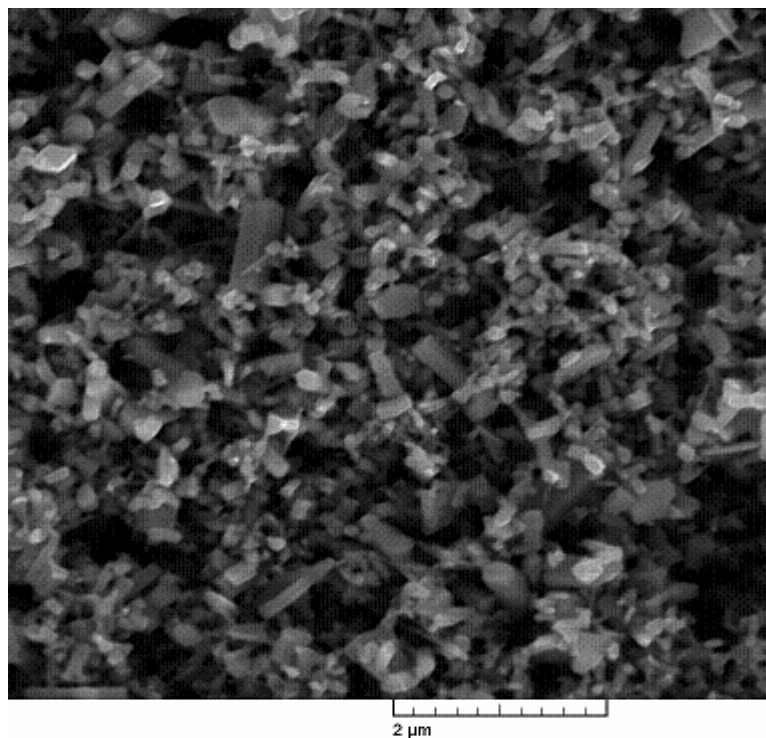
U prvního způsobu modifikace částic ZnO se na částice působilo roztokem 0,1M-HCl. Připravený roztok o pH=1 však neměl v dostupných časových intervalech na částice znatelný vliv. Na Obrázku 23 je možné vidět SEM snímky připravených vzorků, kdy na pozici a) je znázorněn snímek vzorku, jehož doba modifikace činila jednu hodinu a na pozici b) je znázorněn snímek vzorku, který byl modifikován po dobu 4,8 hodiny.



Obrázek 23: Snímky částic ZnO zvětšených 10000x a modifikovaných po dobu: a) 1 hod, b) 4,8 hod.

Na Obrázku 23 lze vidět, že SEM snímky částic po obou dobách modifikace jsou prakticky totožné. Při modifikaci pomocí 0,1M-HCl nedošlo ani u jednoho z časových úseků modifikace k žádné viditelné změně částic, týkající se jejich rozměrů nebo tvaru.

Na Obrázku 24 je však možné pozorovat, že některé z částic mají tvar hranolků a narostly do větších rozměrů, a to až do délky 1 μm . Tento jev je však spíše výjimečný a můžeme tak říci, že při modifikaci pomocí 0,1M-HCl nebylo dosaženo prokazatelné změny v morfologii částic.



Obrázek 24: Částice ZnO při zvětšení 30000x, po jednohodinové modifikaci pomocí 0,1M-HCl.

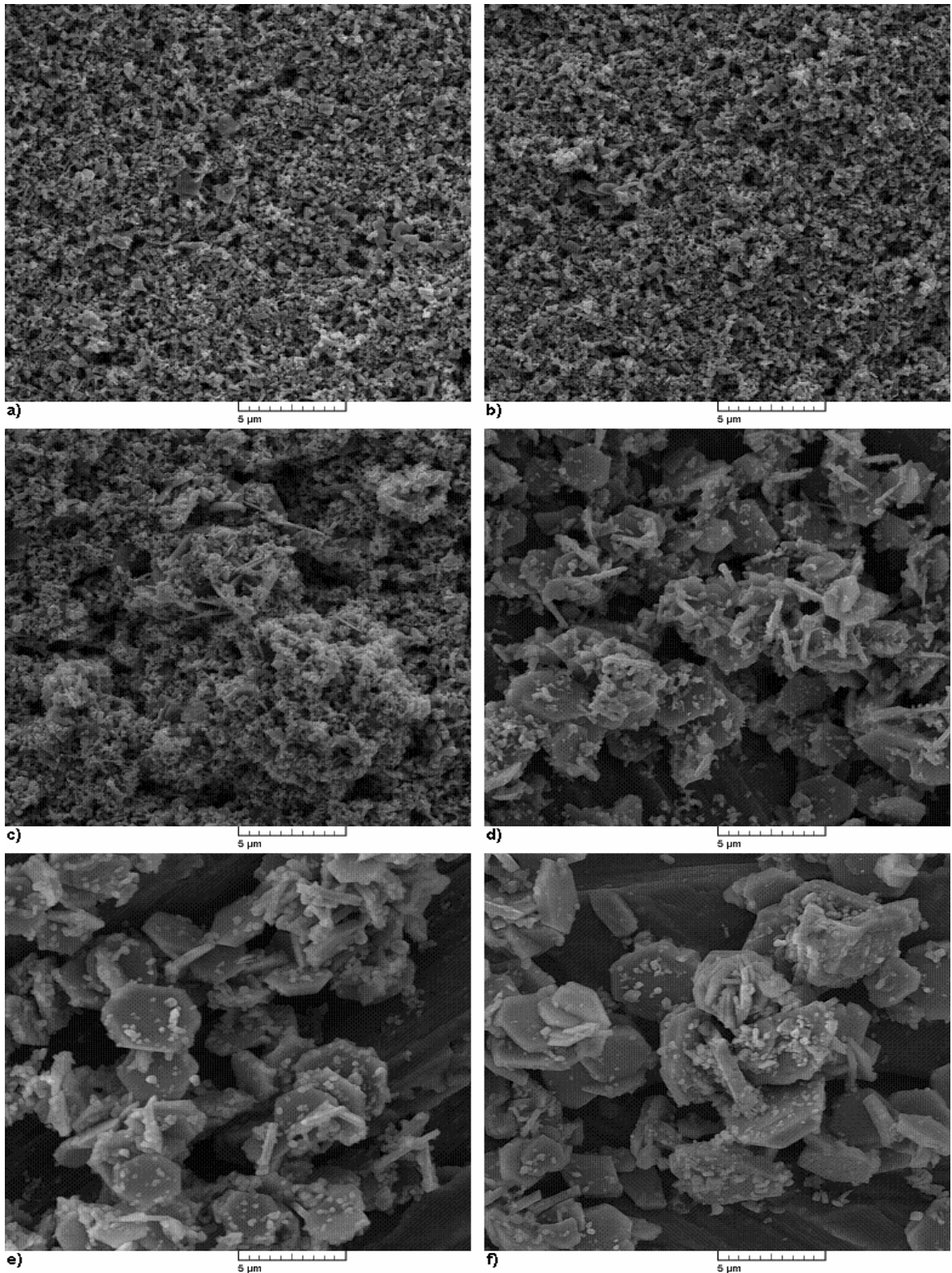
8.3 Modifikace pomocí 1M-HCl

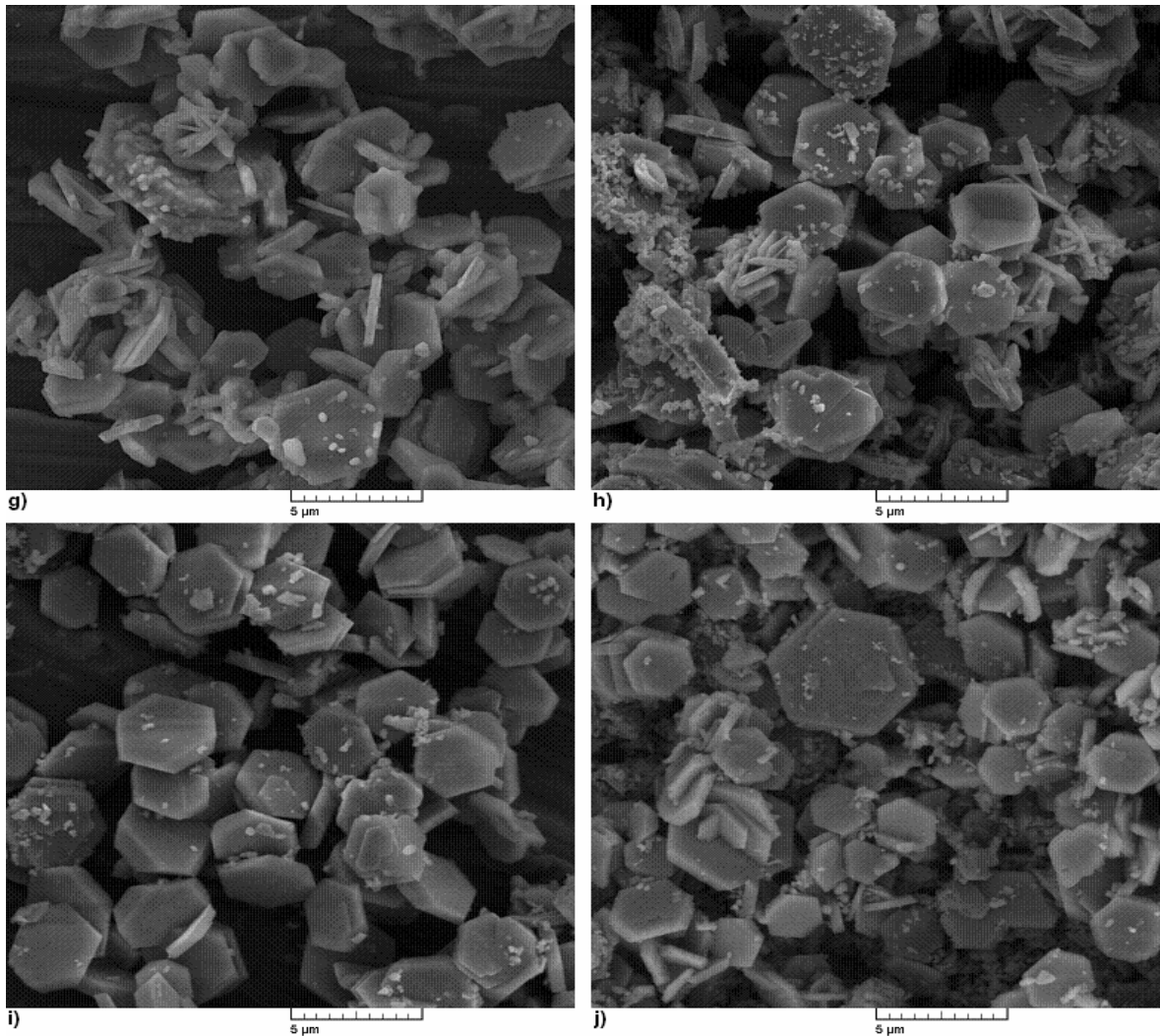
Při další modifikaci se na částice působilo silně kyselým roztokem 1M-HCl. Působením tohoto typu modifikátoru již bylo dosaženo poměrně výrazných změn, a tak byly připraveny vzorky KK010 až KK019 v časových intervalech působení roztoku od pěti minut po 24 hodin. Seznam připravených vzorků s různou dobou modifikace je uveden v Tabulce 12.

Tabulka 12: Seznam vzorků modifikovaných pomocí 1M-HCl.

Číslo vzorku	Hmotnost HMTA [g]	Hmotnost ZnO [g]	Doba modifikace	Hmotnost vzorku [g]
KK010	-	1,001	5 min	0,848
KK011	-	1,002	10 min	0,909
KK012	-	1,007	20 min	0,872
KK013	-	1,004	30 min	1,037
KK014	-	1,025	1 hod	1,132
KK015	-	1,020	2 hod	1,200
KK016	-	1,003	4 hod	1,183
KK017	-	1,019	8 hod	1,190
KK018	-	1,002	12 hod	1,197
KK019	-	1,004	24 hod	1,191

Průběh modifikace částic lze pozorovat na SEM snímcích, zobrazených na Obrázku 25. Zde jsou zobrazeny snímky vzorků modifikovaných v různých časových intervalech, od pěti minut po 24 hodin. Všechny uvedené snímky byly pořízeny při zvětšení 10000x.





Obrázek 25: Snímky vzorků KK010 – KK019 při zvětšení 10000x; doba modifikace: a) 5 min, b) 10 min, c) 20 min, d) 30 min, e) 1 hod, f) 2 hod, g) 4 hod, h) 8 hod, i) 12 hod, j) 24 hod.

Na Obrázku 25 již můžeme, oproti nemodifikovaným částicím ZnO, pozorovat výrazné změny ve tvaru i velikosti částic. Ze snímků je patrné, jak částice ZnO rostly a vyvíjely se v čase.

Částice, které byly vybrány pro zamíchání do gumárenské směsi, mají označení KK013 a můžete je vidět na Obrázku 25d). Tyto částice byly modifikovány po dobu 30 minut. Částice v této fázi narostly do tvaru hexagonálních plochých destiček o velikosti strany 1-1,5 µm a tloušťce přibližně 0,25 µm. Po době modifikace dvě hodiny částice již dosahovaly rozměrů o velikosti strany 1,5-2 µm a tloušťce 0,3-0,4 µm.

Vzorek KK013 byl pro zamíchání do gumárenských směsí vybrán, protože se jednalo o první časový úsek, kde bylo dosaženo viditelného zlomu ve vývinu tvaru a rozměrů částic. Došlo k vytvoření nových tvarů částic ZnO.

S rostoucí dobou modifikace částice ZnO svůj tvar už neměnily a ponechávaly si tvar plochých hexagonálních destiček. V čase však rostla velikost strany a rovněž tloušťka destiček. U modifikace, kdy 1M-HCl působila po dobu 24 hodin, narostly částice do hexagonálních útvarů, ovšem poměrně nepravidelných velikostí. Maximální dosažená velikost strany destičky byla až 2,5 μm a tloušťka 1 μm , jak je možné vidět na Obrázku 25j). Průměrná velikost částic se už ovšem příliš nelišila od té, které dosáhly částice modifikované po dobu osmi hodin. Můžeme tedy říci, že cca po osmi hodinách již nedocházelo k dalšímu růstu. Na Obrázku 25i), je možné pozorovat, že částice modifikované po dobu 12 hodin, na rozdíl od těch modifikovaných 24 hodin, dosahují poměrně uniformních velikostí.

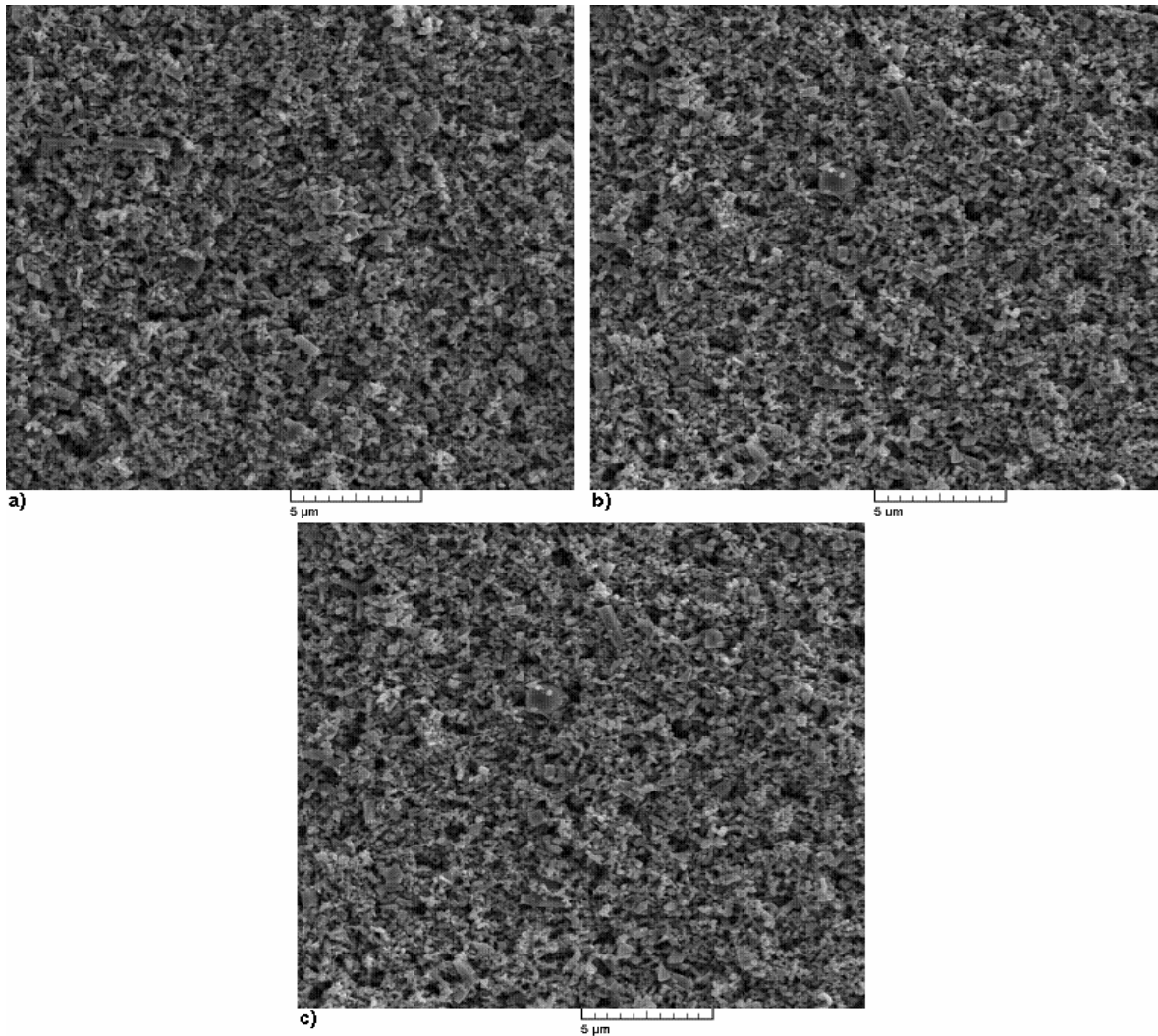
V Tabulce 12 lze vidět, že u vzorků s delší dobou modifikace (více než 30 minut) docházelo k nárůstu hmotnosti vzorků. To by mohlo být způsobeno obsahem vody anebo chloridu. Do reakce se mohl také přimíchat oxid uhličitý.

8.4 Modifikace pomocí 1M-NaOH

Modifikace pomocí 1M-NaOH byla provedena za účelem porovnání výsledného vlivu kyseliny a hydroxidu o stejné koncentraci, na částice ZnO a následně na vlastnosti připravených gumárenských směsí. Připraveny byly vzorky modifikované po dobu deset minut, 30 minut a jednu hodinu, viz Tabulka 13, a jejich snímky ze SEM jsou zobrazeny na Obrázku 26.

Tabulka 13: Seznam vzorků, modifikovaných pomocí 1M-NaOH.

Číslo vzorku	Hmotnost HMTA [g]	Hmotnost ZnO [g]	Doba leptání	Hmotnost vzorku [g]
KK032	-	1,001	10 min	0,982
KK033	-	1,002	30 min	0,986
KK034	-	1,000	1 hod	0,979



Obrázek 26: Snímky vzorků KK032 – KK034 při zvětšení 10000x; doba modifikace: a) 10 min, b) 30 min, c) 1 hod.

Na Obrázku 26 můžeme vidět, že při modifikaci pomocí silné zásady 1M-NaOH, ve stanovených dobách modifikace k viditelným změnám ve tvaru nebo velikosti částic nedošlo a snímky jsou poměrně podobné těm, které byly získány u částic modifikovaných pomocí 0,1M-HCl.

Do gumárenské směsi byly zamíchány částice zobrazené na Obrázku 26b), které byly modifikovány po dobu 30 minut. Tyto částice jsou viditelně menší, než jsou částice získané po třiceti minutové modifikaci pomocí 1M-HCl. Tvary částic jsou rozmanité, od podlouhlých hranolovitých tyčinek o maximální délce 1 μm a průřezu 0,1-0,5 μm až po hexagonální destičky o straně 1 μm . Většinu částic však charakterizují rozměry ve stovkách nanometrů.

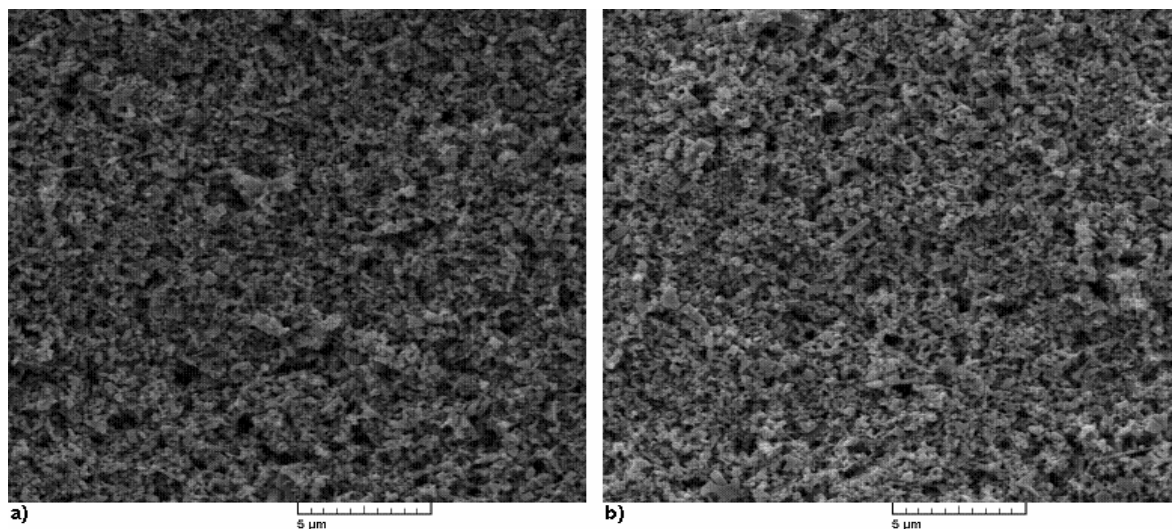
8.5 Modifikace pomocí 1M-HCl ve směsi s HMTA

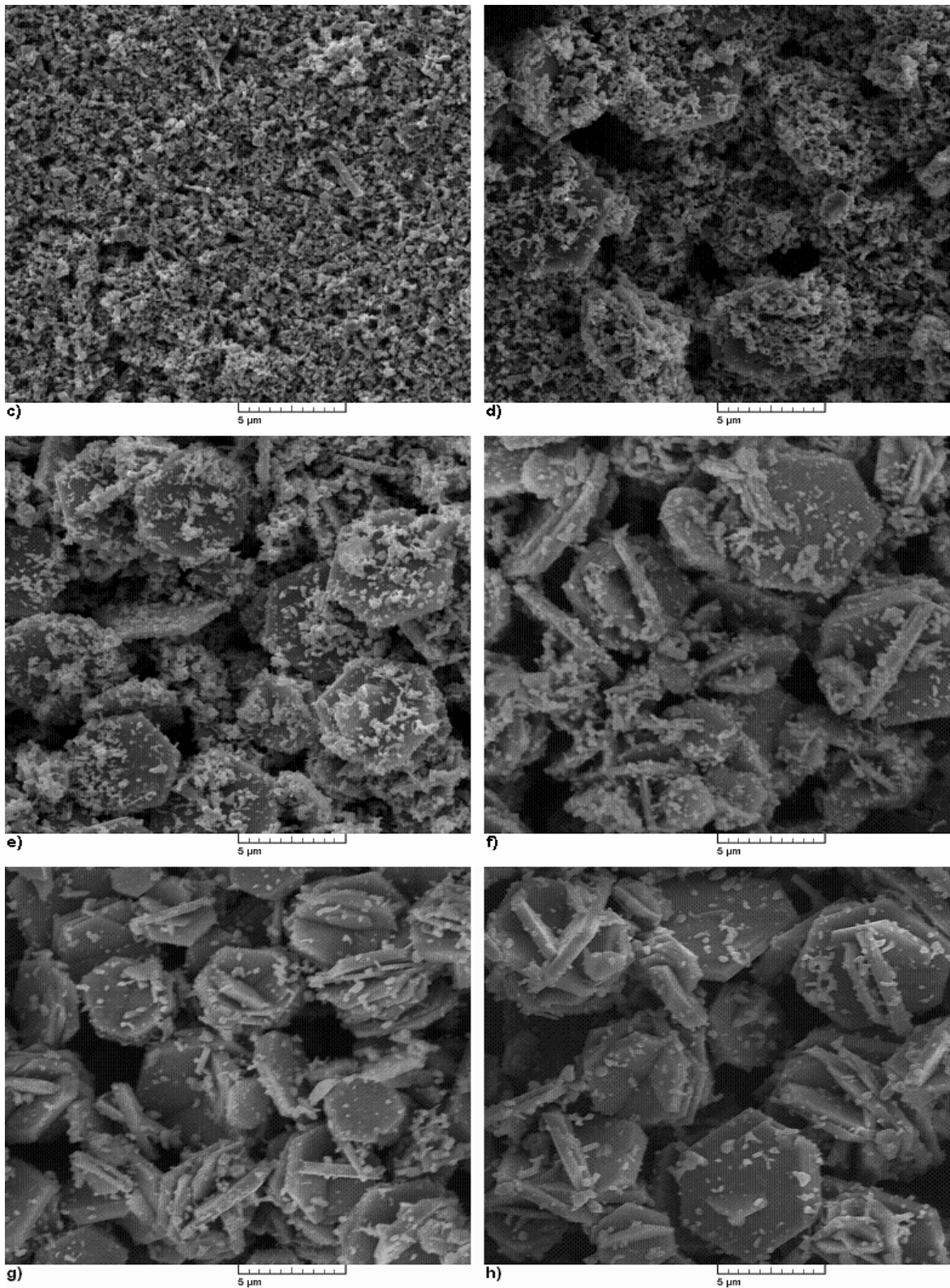
Podstatou posledního typu modifikace bylo působení modifikátoru sestávajícího se z 1M-HCl a HMTA. Pomocí tohoto modifikátoru byly připraveny vzorky KK020 až KK027, jejichž seznam je uveden v Tabulce 14.

Tabulka 14: Seznam vzorků modifikovaných pomocí 1M-HCl ve směsi s HMTA.

Číslo vzorku	Hmotnost HMTA [g]	Hmotnost ZnO [g]	Doba leptání	Hmotnost vzorku [g]
KK020	0,696	4,001	15 min	3,373
KK021	0,694	4,036	30 min	3,377
KK022	0,694	4,010	1 hod	3,324
KK023	0,691	4,002	1,25 hod	3,632
KK024	0,690	4,001	1,5 hod	4,007
KK025	0,692	4,049	2 hod	4,599
KK026	0,691	4,002	4 hod	4,680
KK027	0,690	4,000	8 hod	4,826

Následně bylo provedeno snímání na zařízení SEM. Snímky těchto vzorků jsou zobrazeny na Obrázku 27.





Obrázek 27: Snímky vzorků KK020 – KK027 při zvětšení 10000x; doba modifikace: a) 15 min, b) 30 min, c) 1 hod, d) 1,25 hod, e) 1,5 hod, f) 2 hod, g) 4 hod, h) 8 hod.

Na Obrázku 27, lze vidět osm SEM snímků pro vzorky modifikované 1M-HCl ve směsi s HMTA v době 15 minut až osm hodin. Opět je možné pozorovat růst částic v čase, kdy první výraznější změny v morfologii částic lze sledovat při době modifikace 1,25 hodiny, na Obrázku 27d). Částice v čase rostly, jako u modifikace pomocí 1M-HCl, do tvaru hexagonálních plochých destiček a v případě doby modifikace, která byla dvě hodiny, dosahovaly rozměrů o velikosti strany 3-4 μm a tloušťce okolo 0,5 μm . Ze snímků lze pozorovat, že u částic rostly nejdříve rozměry hran hexagonálních destiček, tedy hlavní rozměr částic. Po době modifikace cca dvě hodiny se však růst těchto rozměrů zastavil a částice dále rostly pouze v tloušťce.

Pro zamíchání do gumárenských směsí byl vybrán vzorek KK022, viz Obrázek 27c), kdy byly částice modifikovány po dobu jedné hodiny. Jedná se o moment, kdy ještě částice dosahovaly velmi malých rozměrů, ale zároveň již pravděpodobně započal růst jejich nové morfologie.

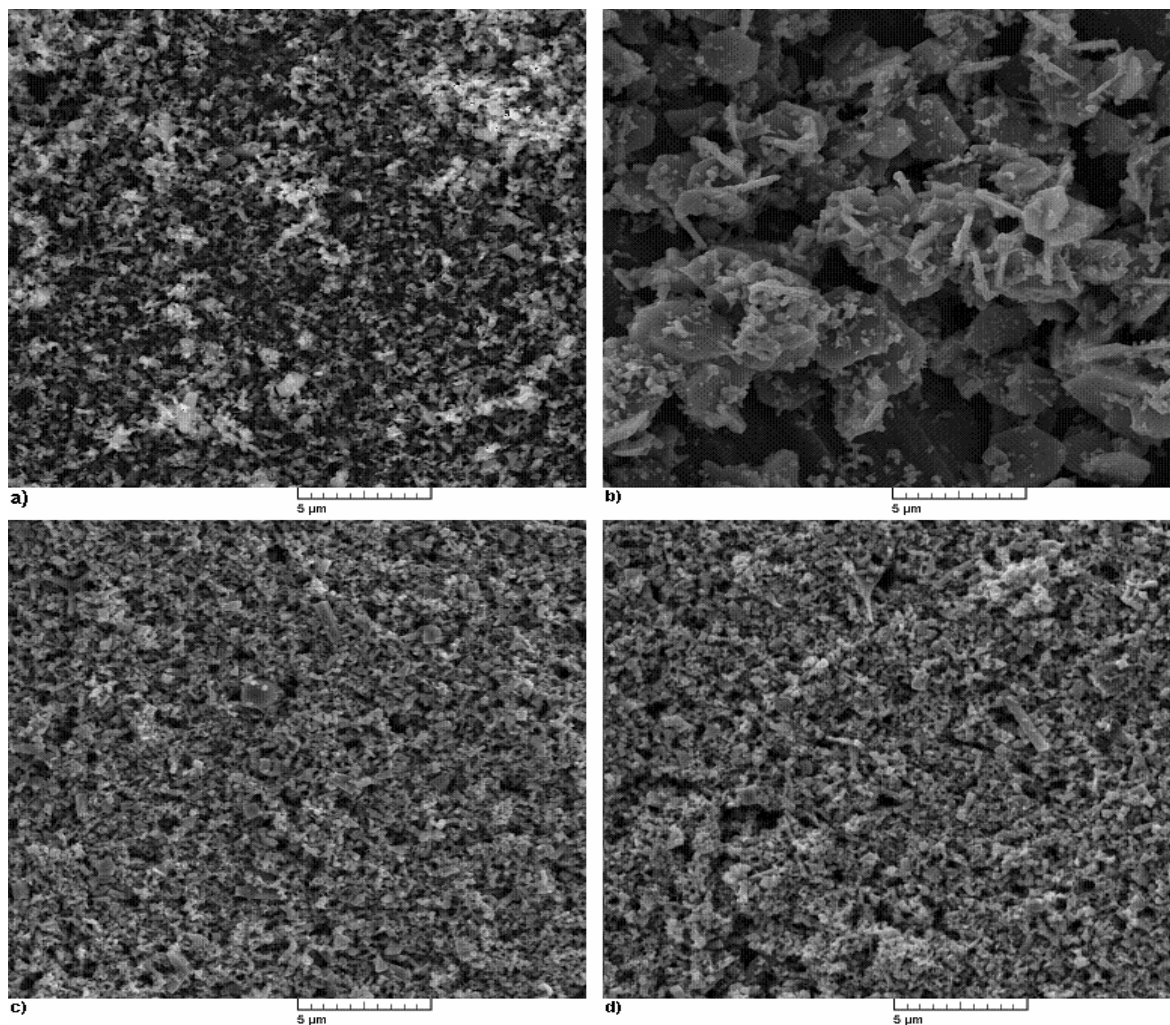
8.6 Diskuze

Částice ZnO byly modifikovány čtyřmi různými modifikátory; 0,1M-HCl, 1M-HCl, 1M-NaOH, 1M-HCl ve směsi s HMTA.

Při modifikaci bylo dosaženo různých výsledků a byly získány částice o různých tvarech a velikostech. Zatímco při modifikaci 0,1M-HCl a 1M-NaOH nebyly změny na částicích příliš patrné a částice byly na první pohled velmi podobné výchozím částicím nemedifikovaného ZnO, při modifikaci pomocí 1M-HCl a 1M-HCl ve směsi s HMTA bylo dosaženo částic významně větších rozměrů a rozdílných tvarů, nejčastěji tvarů hexagonálních destiček.

Vliv HMTA na růst částic je zřetelný zejména pro delší doby modifikace, kdy po dvou hodinách modifikace měly částice větší rozměry než ty modifikované pouze 1M-HCl. Strana hexagonální destičky při přidavku HMTA dosahovala rozměrů až 4 μm a tloušťky 0,5 μm oproti délce strany 1,5-2 μm a tloušťce 0,3-0,4 μm v případě samotné 1M-HCl.

Do gumárenských směsí byly zamíchány částice nemedifikované, částice modifikované pomocí 1M-HCl a 1M-NaOH s dobou modifikace 30 minut a částice modifikované pomocí 1M-HCl ve směsi s HMTA s dobou modifikace jedna hodina. Tyto částice jsou srovnávány na Obrázku 28.



Obrázek 28: Částice ZnO zamíchané do gumárenských směsí: a) nemodifikované; modifikované pomocí: b) 1M-HCl, c) 1M-NaOH, d) 1M-HCl ve směsi s HMTA.

Částice modifikované 1M-HCl jsou, jak je patrné z Obrázku 28, mezi částicemi použitými do směsí největší. Mají tvar hexagonálních destiček o straně velké 1-1,5 μm a tloušťce 0,25 μm . Velikostně jsou následovány částicemi modifikovanými 1M-HCl ve směsi s HMTA a 1M-NaOH, které mají při daných dobách modifikace tvary spíše rozmanité a velikost menší než 1 μm . Nejmenší se jeví částice nemodifikované. Ze snímků však není možné poznat kvalitu povrchu částic a pro lepší charakterizaci by bylo nutné větší přiblížení. V této situaci tedy nelze povědět, zda některé z připravených částic nemají např. porézní nebo jinak upravený povrch, který by mohl jejich aktivitu zvětšovat. Je také nemožné předem říci, které z částic budou během procesu vulkanizace nejaktivnější, vytvoří nej hustší síť příčných vazeb v co nejkratším čase a poskytnou vulkanizát s nejlepšími vlastnostmi.

9 VÝSLEDKY PŘÍPRAVY GUMÁRENSKÝCH SMĚSÍ

Dle uvedené receptury a časového plánu bylo postupně připraveno šest druhů gumárenských směsí, rozdělených dle typu použitého aktivátoru, viz Tabulka 15. Z každé směsi byly za pomoci objemové vysekávačky CUTTER 2000R vyseknuty tři vzorky, z kterých byly na zařízení RPA stanoveny vulkanizační charakteristiky, zkoušky hřetí a v poslední fázi, na trhacím stroji Tensometer 2000, tahové zkoušky.

Tabulka 15: Názvy a rozdělení připravovaných gumárenských směsí.

Název směsi	Použitý typ aktivátoru	Poznámka
kadlcak1	KK000	Nemodifikovaný ZnO
kadlcak2	KK013	ZnO modifikovaný pomocí 1M-HCl po dobu 30 min
kadlcak3	KK022	ZnO modifikovaný pomocí 1M-HCl ve směsi s HMTA po dobu 1 hod.
kadlcak4	KK034	ZnO modifikovaný pomocí 1M-NaOH po dobu 30 min
kadlcak5	Zinečnatán-m-glyceroát	Navážka 9,06 g
kadlcak6	Zinečnatán-m-glyceroát	Navážka 17,09 g

Destičky pro přípravu zkušebních těles na tahové zkoušky byly z připravených směsí lisovány na hydraulickém lisovacím stroji při teplotě 150 °C pomocí ocelových rámečků. Připravené destičky měly rozměry 125 x 125 mm a tloušťku 2 mm. Z každé směsi byla připravena jedna destička, ze které byly na hydraulickém vysekávacím stroji vyseknuty čtyři zkušební tělíska určené k měření. Doba lisování pro jednotlivé směsi se lišila a vycházela z hodnoty t_{90} , zjištěné na zařízení RPA, ke které byla připočtena doba pěti minut, což odpovídá standardu. Doba lisování vypočtená pro jednotlivé směsi je uvedena v Tabulce 16.

Tabulka 16: Doba lisování jednotlivých směsí.

Název směsi	Číslo vzorku	t ₉₀ [min]	Doba lisování směsi [min]
kadlcak1	1	6,75	12
	2	6,70	
	3	6,77	
	∅	6,74	
kadlcak2	1	28,91	33
	2	28,22	
	3	27,47	
	∅	28,20	
kadlcak3	1	13,60	20
	2	15,66	
	3	15,51	
	∅	14,92	
kadlcak4	1	7,73	13
	2	7,13	
	3	7,16	
	∅	7,34	
kadlcak5	1	11,52	16
	2	11,05	
	3	11,13	
	∅	11,23	
kadlcak6	1	12,90	17
	2	11,87	
	3	11,69	
	∅	12,15	

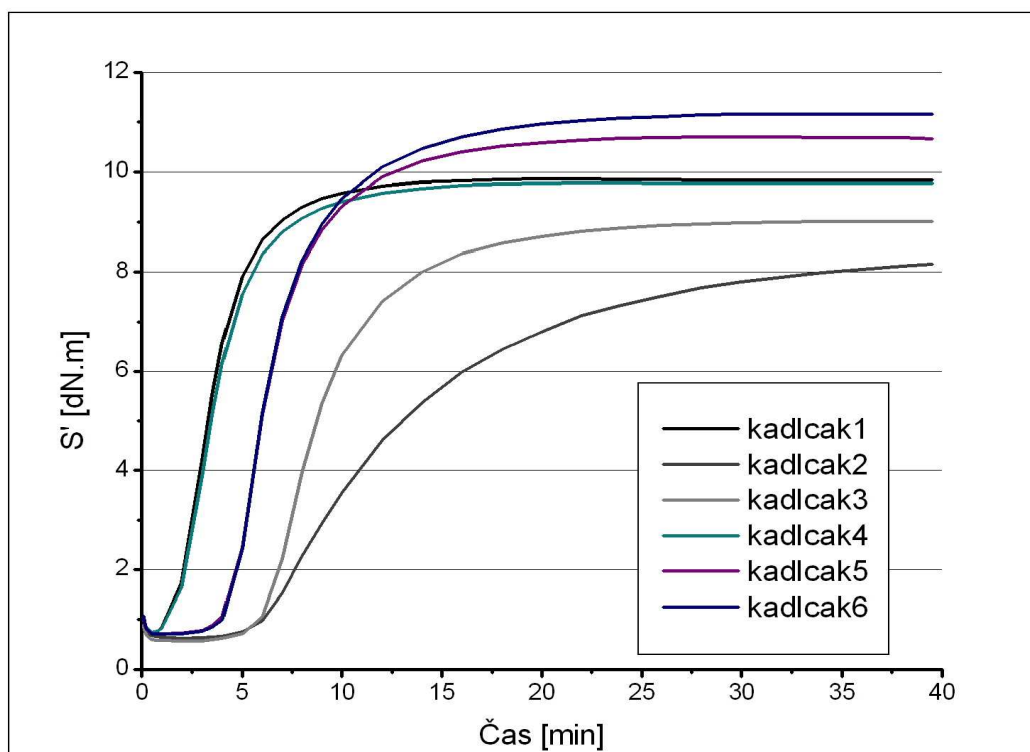
9.1 Vulkanizační charakteristiky

Vulkanizační charakteristiky byly měřeny na přístroji Rubber Process Analyzer (RPA 2000) při teplotě 150 °C, frekvenci 1,67 Hz a amplitudě oscilací 6,97 %, po dobu 30 minut v případě směsí typu kadlcak1 a kadlcak4, po dobu 60 minut pro směsi kadlcak2 a kadlcak3 a po dobu 40 minut pro směsi kadlcak5 a kadlcak6. Hodnoty naměřené na přístroji RPA jsou uvedeny v Tabulce 17.

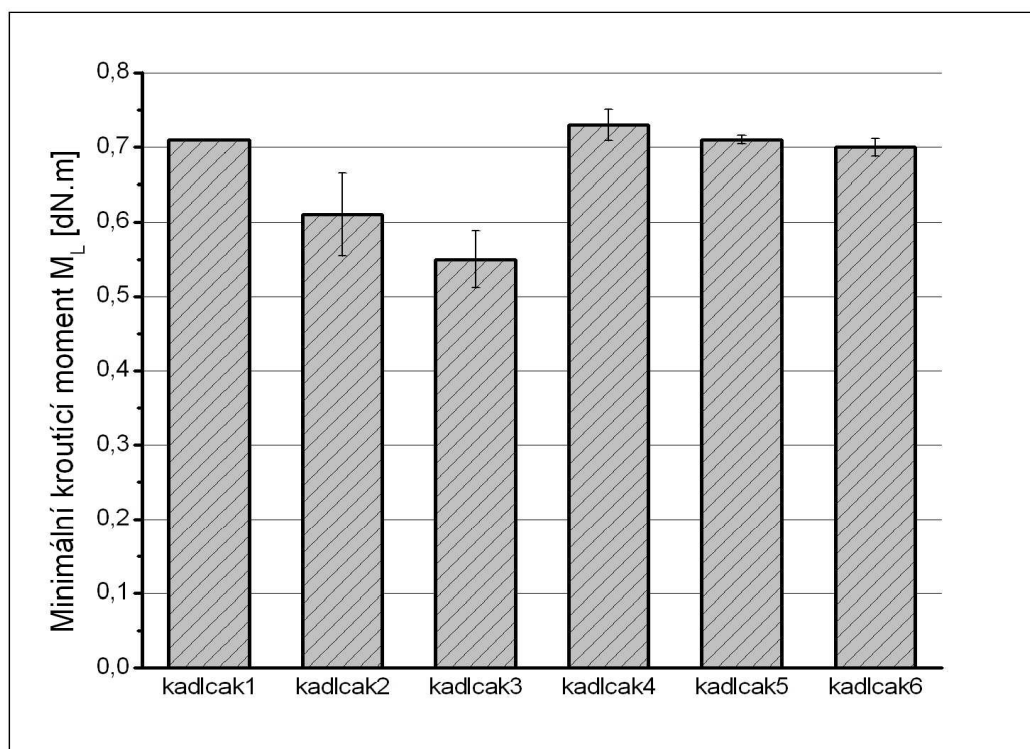
Tabulka 17: Vulkanizační charakteristiky připravených gumárenských směsí.

Název směsi	Číslo vzorku	M_L [dN.m]	M_H [dN.m]	t_{90} [min]	$\tan \delta$ 90 % [-]	t_{s2} [min]
kadlcak1	1	0,71	9,88	6,75	0,010	2,34
	2	0,71	9,88	6,70	0,010	2,50
	3	0,71	9,87	6,77	0,008	2,59
	Průměr	0,71	9,88	6,74	0,009	2,48
	Sm. odch.	0,000	0,006	0,036	0,001	0,127
kadlcak2	1	0,67	8,50	28,91	0,019	8,81
	2	0,58	8,51	29,22	0,026	8,44
	3	0,57	8,48	27,47	0,029	8,32
	Průměr	0,61	8,50	28,53	0,025	8,52
	Sm. odch.	0,055	0,015	0,934	0,005	0,255
kadlcak3	1	0,51	8,82	13,60	0,022	6,74
	2	0,58	9,41	15,66	0,012	7,31
	3	0,57	8,89	15,51	0,013	7,61
	Průměr	0,55	9,04	14,92	0,016	7,22
	Sm. odch.	0,038	0,322	1,148	0,006	0,442
kadlcak4	1	0,71	9,80	7,73	0,015	2,30
	2	0,75	9,82	7,13	0,011	2,65
	3	0,74	9,81	7,16	0,011	2,81
	Průměr	0,73	9,81	7,34	0,012	2,59
	Sm. odch.	0,021	0,010	0,338	0,002	0,261
kadlcak5	1	0,71	10,77	11,52	0,015	5,05
	2	0,71	10,66	11,05	0,011	5,15
	3	0,70	10,72	11,13	0,010	5,10
	Průměr	0,71	10,72	11,23	0,012	5,10
	Sm. odch.	0,006	0,055	0,251	0,003	0,050
kadlcak6	1	0,69	11,21	12,90	0,031	5,06
	2	0,71	11,15	11,87	0,027	5,13
	3	0,71	11,19	11,69	0,026	5,14
	Průměr	0,70	11,18	12,15	0,028	5,11
	Sm. odch.	0,012	0,031	0,653	0,003	0,044

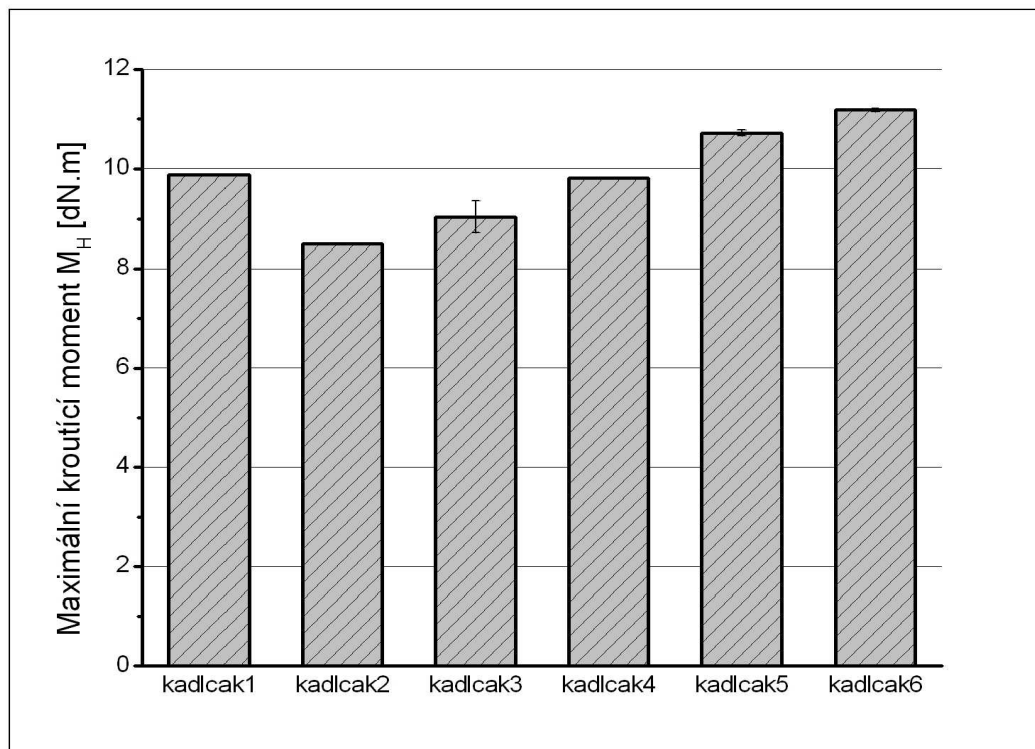
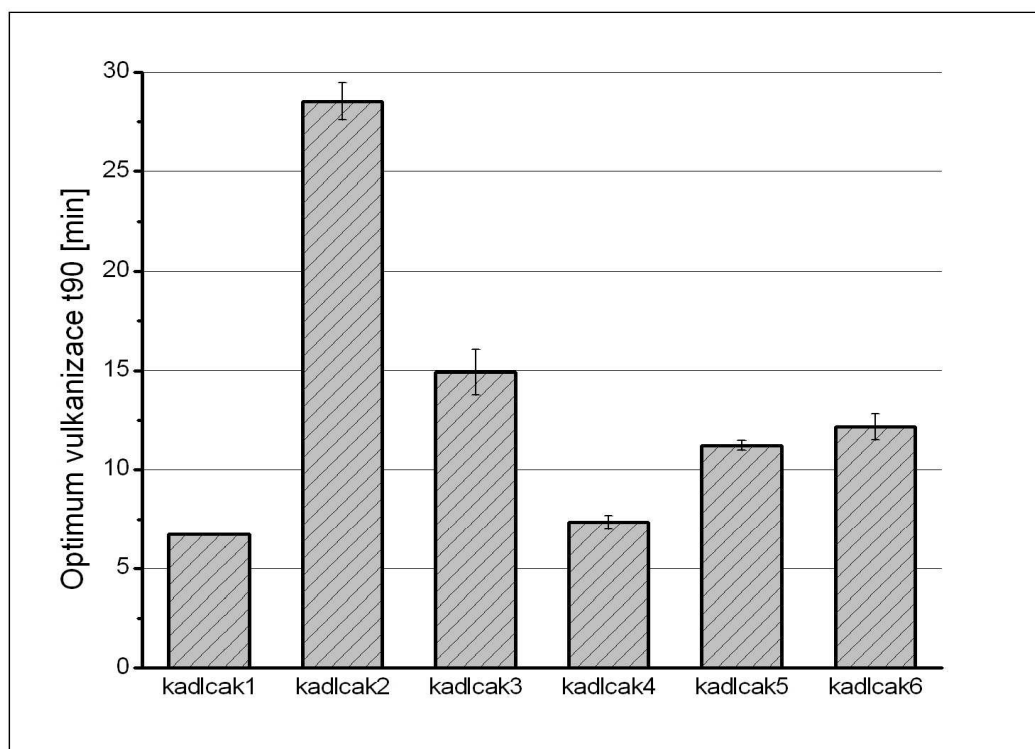
Vulkanizační křivky a charakteristiky znázorněné na následujících grafech vychází z průměrů naměřených hodnot připravených směsí. Tyto hodnoty jsou v jednotlivých grafech navzájem porovnávány. Grafy na Obrázcích 30-34 obsahují zakomponovanou i směrodatnou odchylku pro vyjádření přesnosti měření.

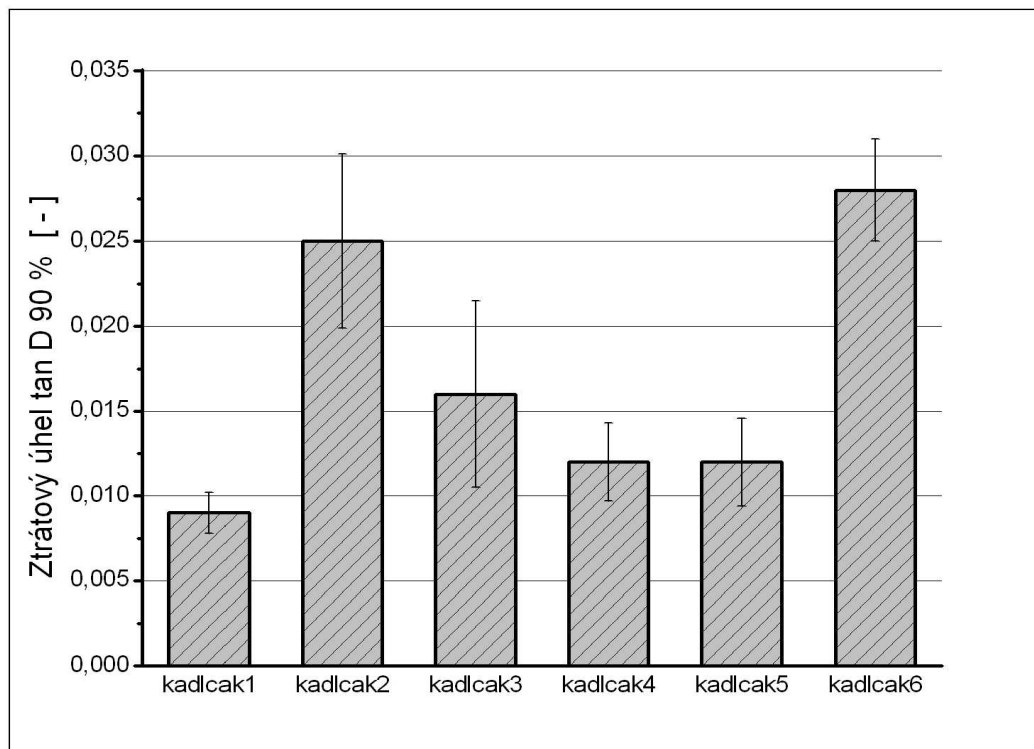
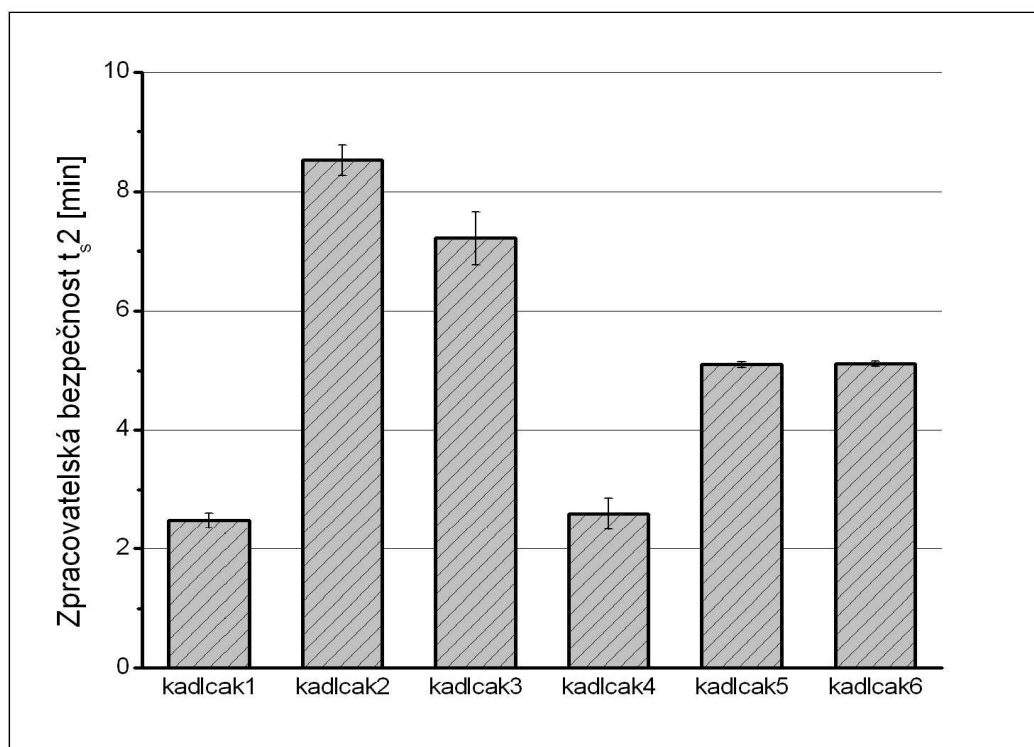


Obrázek 29: Vulkanizační křivky připravených gumárenských směsí.



Obrázek 30: Porovnání hodnot M_L připravených směsí.

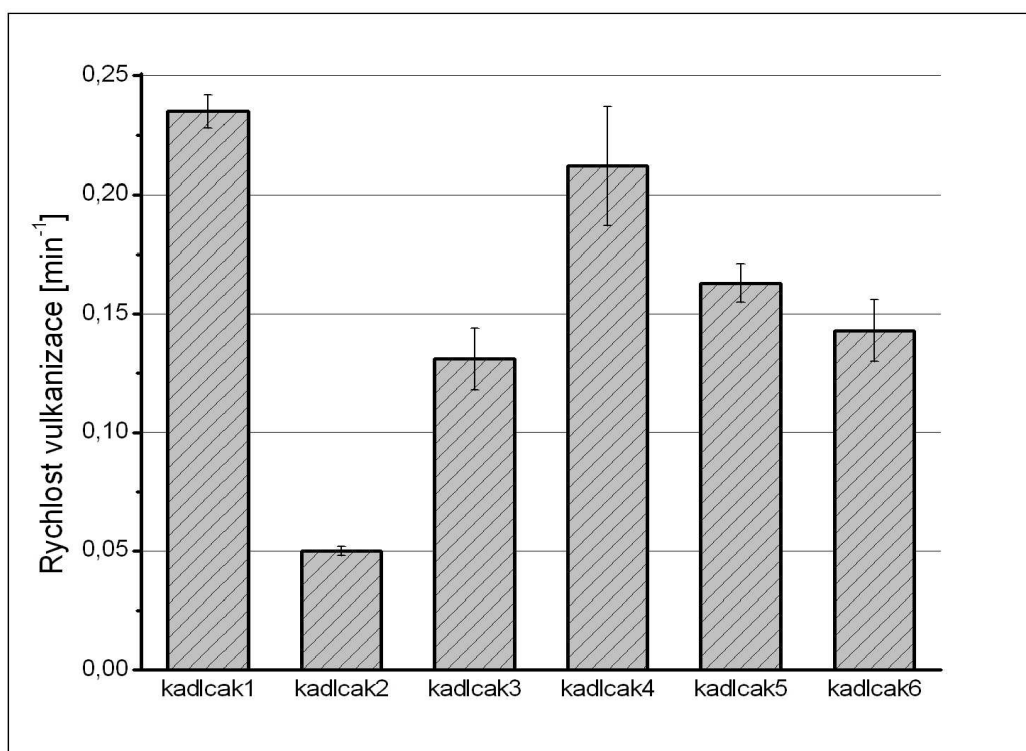
Obrázek 31: Porovnání hodnot M_H připravených směsí.Obrázek 32: Porovnání hodnot t_{90} připravených směsí.

Obrázek 33: Porovnání hodnot $\tan \delta_{90\%}$ připravených směsí.Obrázek 34: Porovnání hodnot t_{s2} připravených směsí.

Z naměřených vulkanizačních charakteristik byla, dle rovnice (1), vypočtena rychlost vulkanizace – u , jejíž hodnoty jsou uvedeny v Tabulce 18 a graficky znázorněny na Obrázku 35.

Tabulka 18: Rychlosti vulkanizace gumárenských směsí.

Název směsi	Rychlost vulkanizace [min^{-1}]
kadlcak1	0,235
kadlcak2	0,050
kadlcak3	0,131
kadlcak4	0,212
kadlcak5	0,163
kadlcak6	0,143



Obrázek 35: Srovnání hodnot rychlosti vulkanizace směsí.

Na Obrázku 29 lze vidět, že nejvyšší úrovně maximálního kroučícího momentu dosahují směsi s označením kadlcak5 a kadlcak6, obsahující různé množství aktivátoru zinečnatan-glyceroátu. Jejich vulkanizační křivky mají téměř totožný průběh, ale směs kadlcak6 dosahuje vyšší úrovně vulkanizace, což indikuje vyšší obsah chemických příčných vazeb. Nejvyšší počet sirných můstků byl také důvodem, proč byl u směsi kadlcak6 naměřen nejvyšší maximální kroučící moment M_H . Z toho vyplývá, že se jedná o směs s nejvyšší tuhostí. Ze všech připravených směsí byl zároveň u této směsi naměřen nejnižší podíl elastické složky při 90% konverzi. Na Obrázku 33 je možné vidět, že nejvyšší podíl elastické složky byl naměřen pro směs kadlcak1 a velmi dobrých výsledků bylo dosaženo i pro směsi kadlcak4 a kadlcak5.

Směs kadlcak4, obsahující částice ZnO modifikované 1M-NaOH, dosáhla prakticky stejné úrovně vulkanizace jako výchozí směs kadlcak1. Tyto dvě směsi vykazují nejkratší dobu optima vulkanizace t_{90} , viz Obrázek 32, a zároveň nejkratší zpracovatelskou bezpečnost t_{s2} . To je zobrazeno na Obrázku 34. Na Obrázku 35 je možné vidět, že u zmíněných dvou směsí byla naměřena také nejvyšší rychlost vulkanizace. Tento fakt dává najevo, že ve směsi kadlcak4 a kadlcak1 byly použity aktivátory s pravděpodobně nejmenšími rozměry částic, které způsobily, že zde k tvorbě sirných můstků dochází nejrychleji. Ovšem tyto směsi, z důvodu menší dostupnosti iontů Zn^{2+} , úrovně vulkanizace jako směs kadlcak6 nedosahují.

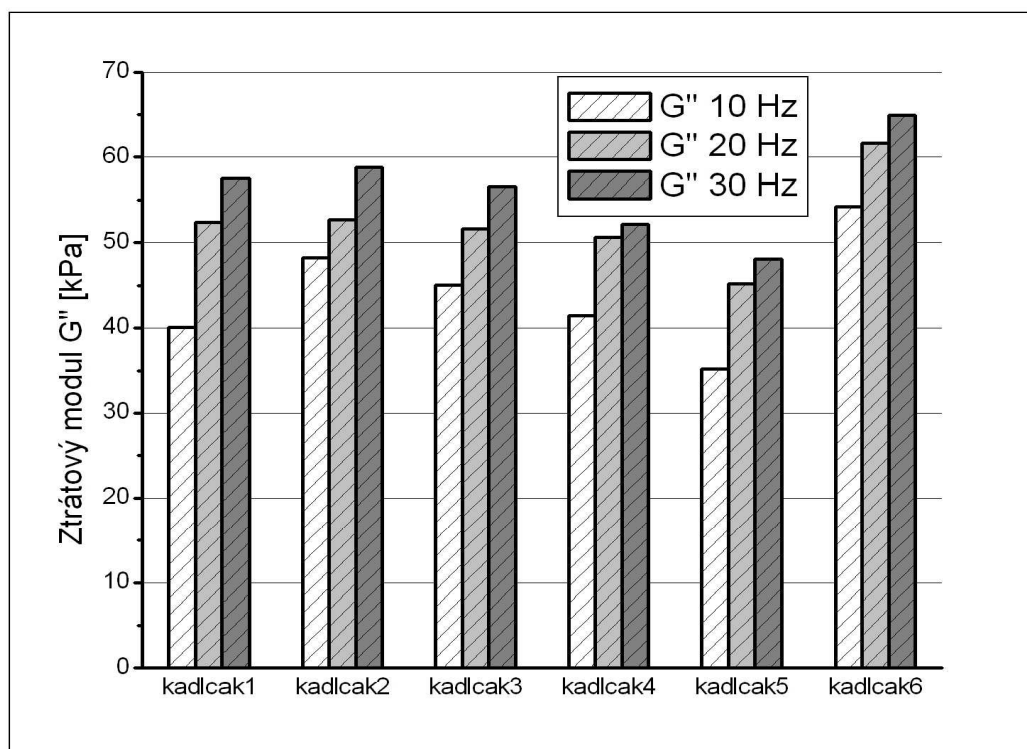
Při porovnávání vulkanizačních křivek pro směsi kadlcak2, modifikované 1M-HCl, a již zmíněné směsi kadlcak4, lze postřehnout jejich velmi rozdílný průběh. Zatímco vulkanizační křivka směsi kadlcak4 dosáhla prakticky stejného průběhu jako ta pro směs kadlcak1, u směsi kadlcak2 byly naměřené charakteristiky nejhorší. Směs dosahuje nejnižší úrovně vulkanizace a zároveň nejpomalejší rychlosti vulkanizace. To je pravděpodobně způsobeno velikostí částic aktivátoru, které byly v případě směsi kadlcak2 největší ze všech použitých, anebo to může být dáno kyselým charakterem modifikátoru, kterým byly částice leptány (1M-HCl).

9.2 Zkoušky hřetí

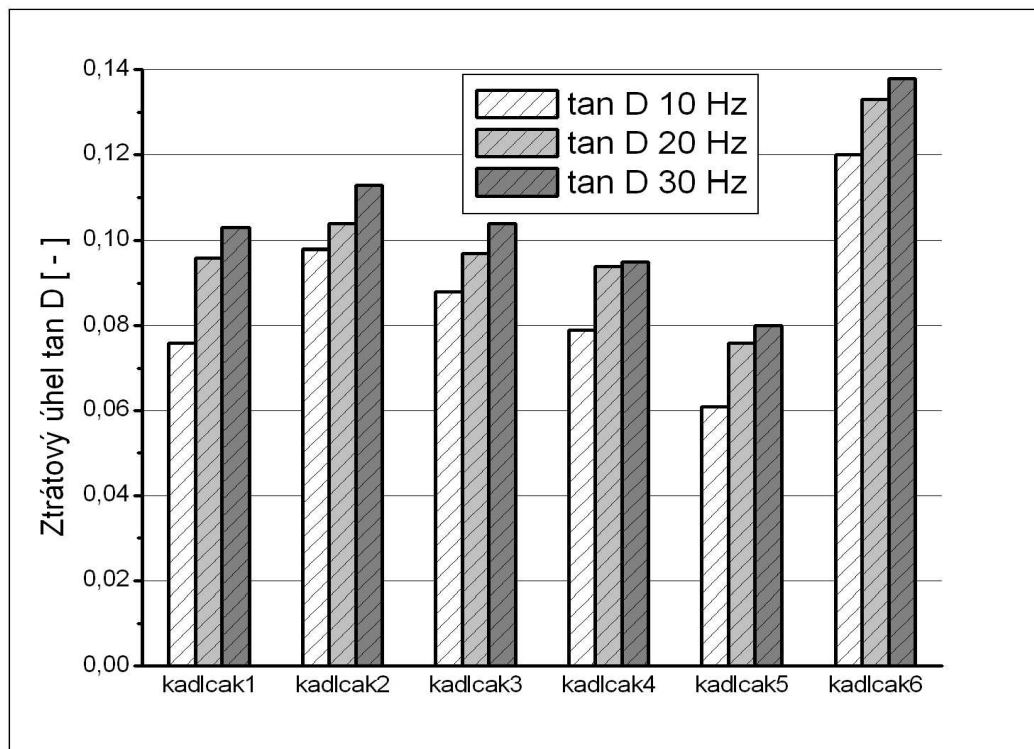
Zkoušky hřetí byly prováděny na přístroji RPA firmy Alpha Technologies na FT UTB. Naměřené hodnoty pro jednotlivé směsi jsou uvedeny v Tabulce 19 a graficky znázorněny na Obrázcích 36 a 37.

Tabulka 19: Hodnoty naměřené při zkoušce hřetí připravených gumárenských směsí.

Název směsi	G'' 10 Hz [kPa]	G'' 20 Hz [kPa]	G'' 30 Hz [kPa]	tan δ 10 Hz [-]	tan δ 20 Hz [-]	tan δ 30 Hz [-]
kadlcak1	40,10	52,40	57,49	0,076	0,096	0,103
kadlcak2	48,29	52,69	58,78	0,098	0,104	0,113
kadlcak3	45,05	51,61	56,57	0,088	0,097	0,104
kadlcak4	41,44	50,65	52,17	0,079	0,094	0,095
kadlcak5	35,18	45,19	48,15	0,061	0,076	0,080
kadlcak6	54,23	61,62	64,97	0,120	0,133	0,138



Obrázek 36: Srovnání naměřených hodnot ztrátového modulu G'' při různých frekvencích.



Obrázek 37: Srovnání naměřených hodnot ztrátového úhlu $\tan \delta$ při různých frekvencích.

Na Obrázku 36, jsou zobrazeny hodnoty ztrátových modulů připravených směsí pro různé frekvence, kdy frekvence 10 Hz odpovídá, při průměru kola 0,8 m, rychlosti 90 km/h. Frekvence 20 Hz odpovídá rychlosti 180 km/h a 30 Hz je po přepočtu 270 km/h.

Spolu s klesající hodnotou ztrátového modulu G'' , roste podíl elastické složky, který je vyjádřen ztrátovým úhlem $\tan \delta$. Ten je dán podílem ztrátového G'' a reálného modulu G' . Ztrátové úhly naměřené pro dílčí směsi jsou zobrazeny na Obrázku 37. Nejnižší hodnota ztrátového úhlu byla zjištěna pro směs kadlcak5. Z toho plyne, že směs kadlcak5 má největší podíl elastické složky ze všech zkoušených směsí a v souvislosti s tím bude při jejím cyklickém namáhání za stanovených frekvencí docházet k nejmenším hysterezním ztrátám. Směs kadlcak5 se tedy vůči cyklickým deformacím jeví odolnější, než výchozí směs kadlcak1.

9.3 Tahové zkoušky

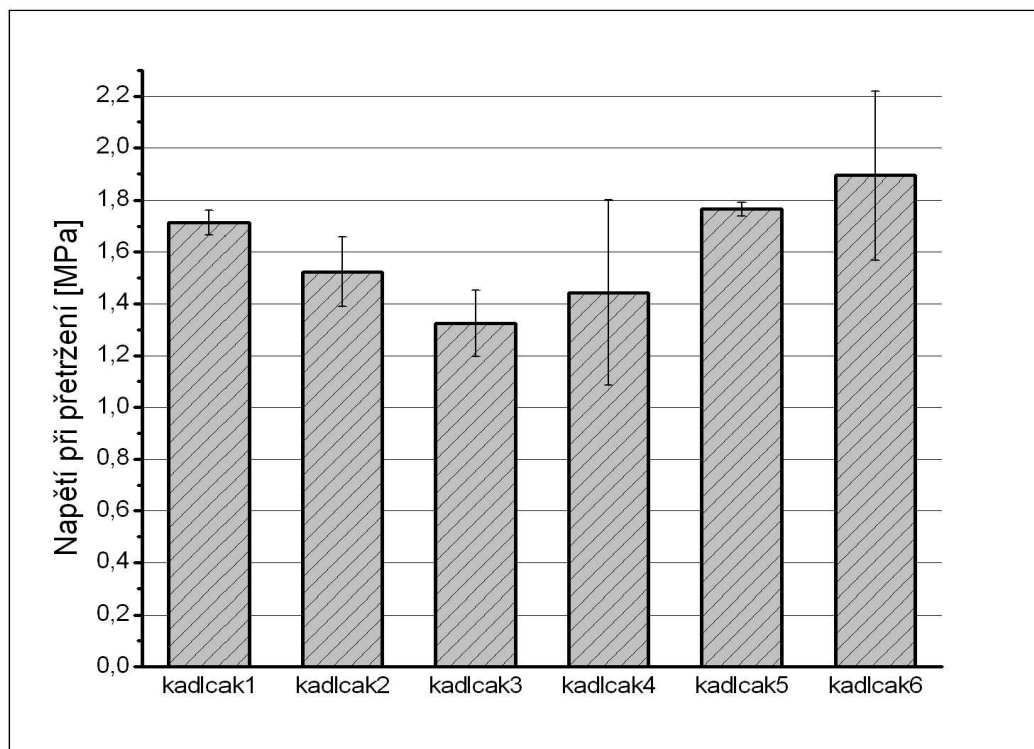
V následující Tabulce 20 jsou uvedeny hodnoty tahových zkoušek naměřených na zařízení Tensometer 2000. Pro grafické zobrazení měřených výsledků bylo použito mediánů, které u daných charakteristik statisticky lépe vystihují střední hodnoty.

Tabulka 20: Naměřené a vypočtené hodnoty tahových zkoušek.

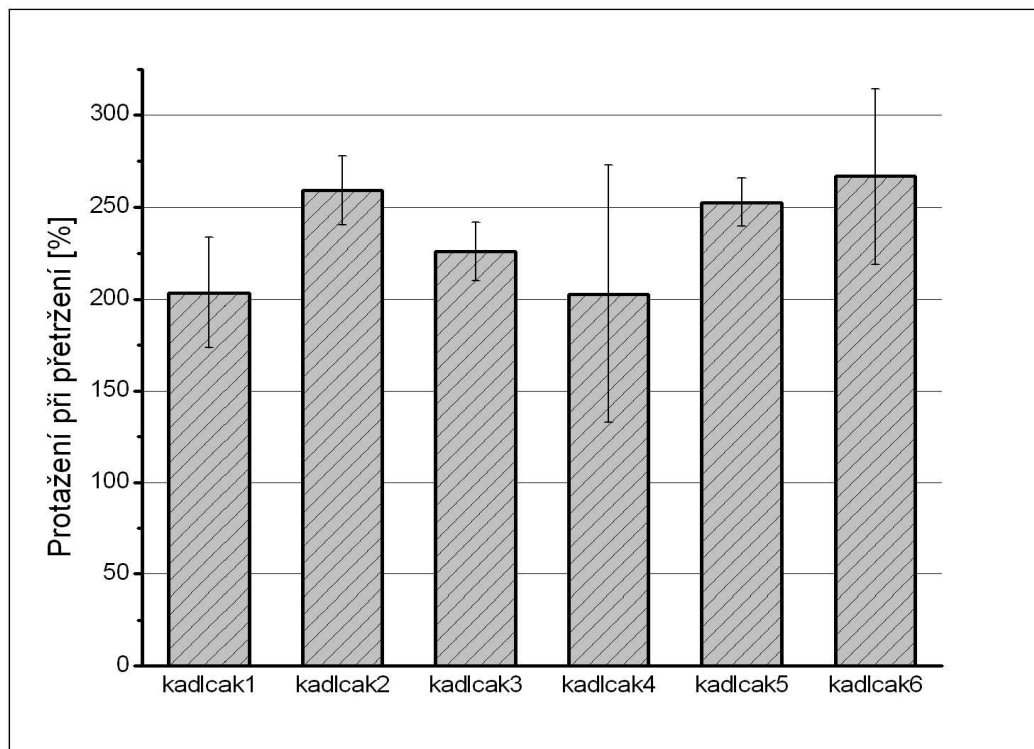
Název směsi	Číslo vzorku	Napětí při přetržení [MPa]	Protažení při přetržení [%]	Modul 10% [MPa]	Modul 25% [MPa]	Modul 50% [MPa]	Modul 100% [MPa]
kadlcak1	1	1,725	193,80	0,247	0,454	0,704	1,074
	2	1,702	213,40	0,238	0,446	0,693	1,022
	3	1,405	157,90	0,266	0,479	0,721	1,052
	4	1,794	227,20	0,213	0,423	0,674	1,007
	Medián	1,714	203,60	0,243	0,450	0,699	1,037
	Průměr	1,657	198,08	0,241	0,451	0,698	1,039
	Sm. odch.	0,172	30,09	0,022	0,023	0,020	0,030
kadlcak2	1	1,543	258,40	0,205	0,395	0,623	0,876
	2	1,374	259,80	0,197	0,397	0,619	0,885
	3	1,699	290,40	0,207	0,404	0,631	0,900
	4	1,505	247,00	0,214	0,419	0,642	0,913
	Medián	1,524	259,10	0,206	0,401	0,627	0,893
	Průměr	1,530	263,90	0,206	0,404	0,629	0,894
	Sm. odch.	0,134	18,57	0,007	0,011	0,010	0,016
kadlcak3	1	1,238	225,90	0,216	0,421	0,649	0,924
	2	1,409	226,20	0,212	0,413	0,637	0,919
	3	1,179	194,60	0,221	0,435	0,663	0,931
	4	1,441	226,70	0,224	0,420	0,653	0,931
	Medián	1,324	226,05	0,219	0,421	0,651	0,928
	Průměr	1,317	218,35	0,218	0,422	0,651	0,926
	Sm. odch.	0,128	15,84	0,005	0,009	0,011	0,006
kadlcak4	1	1,712	235,40	0,217	0,431	0,659	0,965
	2	0,890	95,50	0,214	0,407	0,627	-
	3	1,557	248,10	0,211	0,415	0,637	0,933
	4	1,329	170,20	0,229	0,433	0,655	0,969
	Medián	1,443	202,80	0,216	0,423	0,646	0,965
	Průměr	1,372	187,30	0,218	0,422	0,645	0,956
	Sm. odch.	0,358	70,07	0,008	0,013	0,015	0,020
kadlcak5	1	1,729	244,60	0,215	0,435	0,692	1,010
	2	1,777	273,90	0,225	0,446	0,696	1,010
	3	1,754	248,30	0,250	0,469	0,723	1,027
	4	1,789	256,90	0,229	0,447	0,689	1,014
	Medián	1,766	252,60	0,227	0,447	0,694	1,012
	Průměr	1,762	255,93	0,230	0,449	0,700	1,015
	Sm. odch.	0,026	13,04	0,015	0,014	0,016	0,008

Název směsi	Číslo vzorku	Napětí při přetržení [MPa]	Protažení při přetržení [%]	Modul 10% [MPa]	Modul 25% [MPa]	Modul 50% [MPa]	Modul 100% [MPa]
kadlcak6	1	1,596	197,50	0,264	0,502	0,773	1,105
	2	1,659	239,60	0,252	0,473	0,745	1,073
	3	2,128	293,70	0,268	0,496	0,757	1,081
	4	2,242	296,90	0,276	0,514	0,778	1,114
	Medián	1,894	266,65	0,266	0,499	0,765	1,093
	Průměr	1,906	256,93	0,265	0,496	0,763	1,093
	Sm. odch.	0,326	47,55	0,010	0,017	0,015	0,019

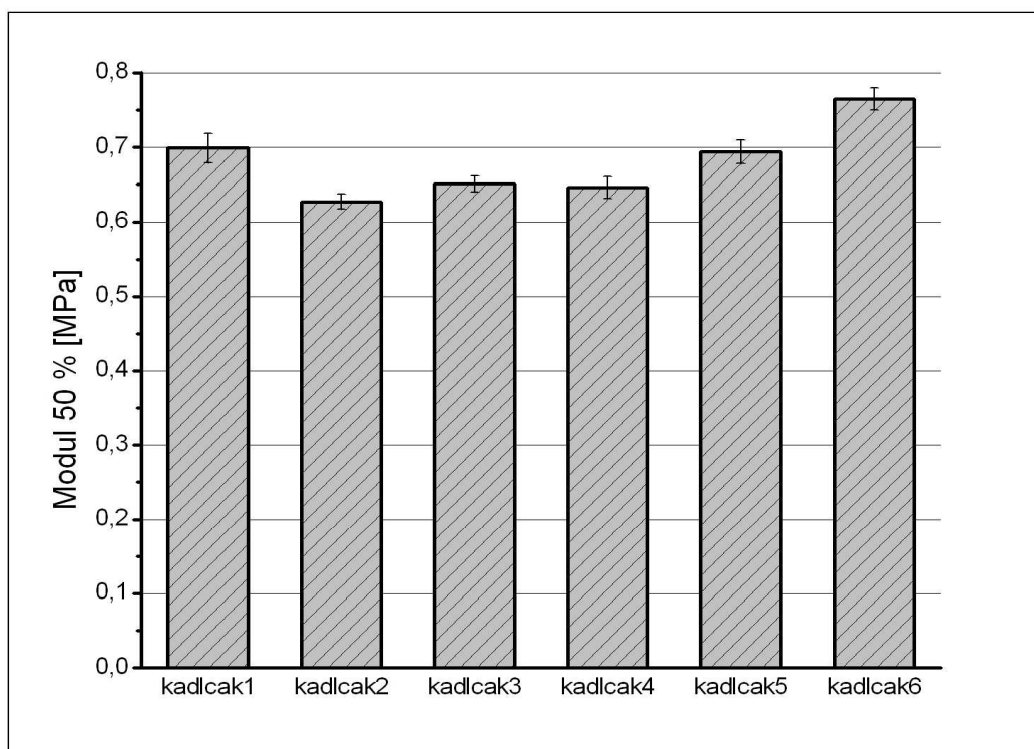
V následující grafech, na Obrázcích 38-41, jsou porovnávány hodnoty jednotlivých směsí, získané z tahových zkoušek.



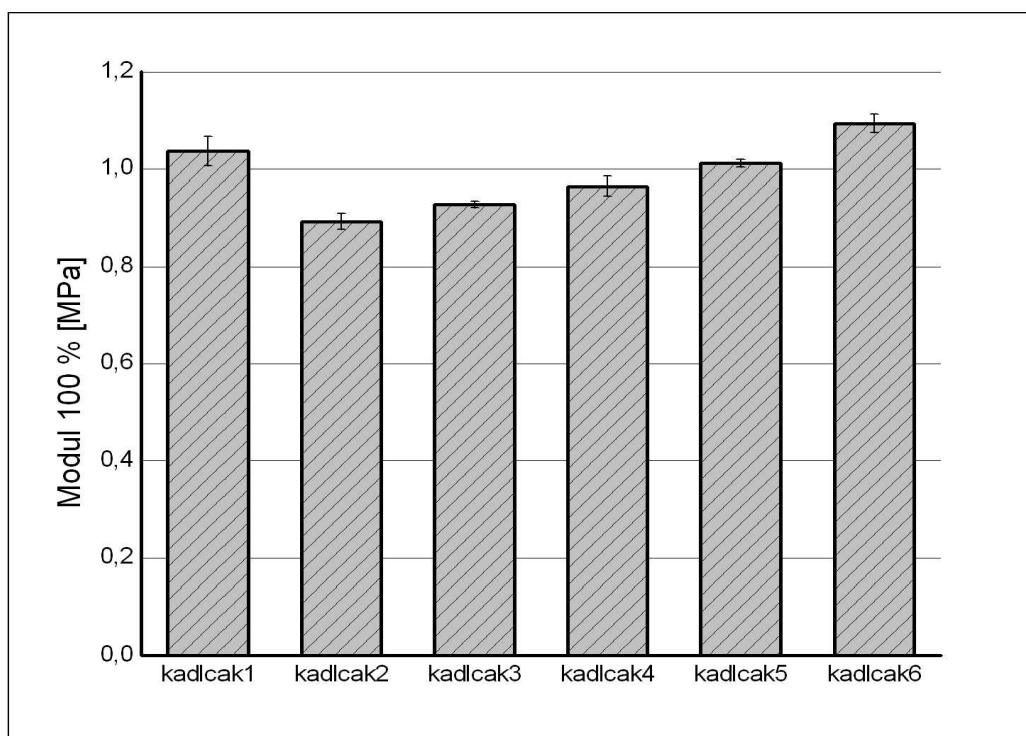
Obrázek 38: Porovnání hodnot napětí při přetržení jednotlivých směsí.



Obrázek 39: Porovnání hodnot protažení při přetržení jednotlivých směsí.



Obrázek 40: Porovnání modulů při 50% protažení jednotlivých směsí.



Obrázek 41: Porovnání modulů při 100% protažení jednotlivých směsí.

Z výsledků tahových zkoušek se jako směs s nejlepšími mechanickými vlastnostmi jeví směs kadcak6. Na Obrázku 38 můžeme vidět, že na její přetržení bylo potřeba největší napětí, a to 1,894 MPa. To značí, že směs kadcak6 má největší pevnost. Naopak nejnižší pevnost byla naměřena u směsi kadcak3, ve které byl jako aktivátor použit ZnO modifikovaný 1M-HCl ve směsi s HMTA.

Směs kadcak6 dosáhla také nejvyšší hodnoty protažení při přetržení. Hned za ní byla směs kadcak2, kdy obě dosahovaly protažení okolo 260 %, viz Obrázek 39. Tato vlastnost je dobrá např. při aplikaci na off-roadové pneumatiky, kdy tyto pneumatiky mají vysokou tzv. cut and chip odolnost. Jedná se o odolnost proti odrypování pneumatiky při jízdě po ostrých kamenech nebo šotolině.

Směsi s nejvyššími moduly byly kadcak6 a kadcak1. Výsledky naměřených modulů jsou zobrazeny na Obrázcích 40 a 41. U tahových zkoušek se příliš neosvědčili směsi kadcak2, kadcak3 a kadcak4, ve kterých byly jako aktivátory použity modifikované částice ZnO.

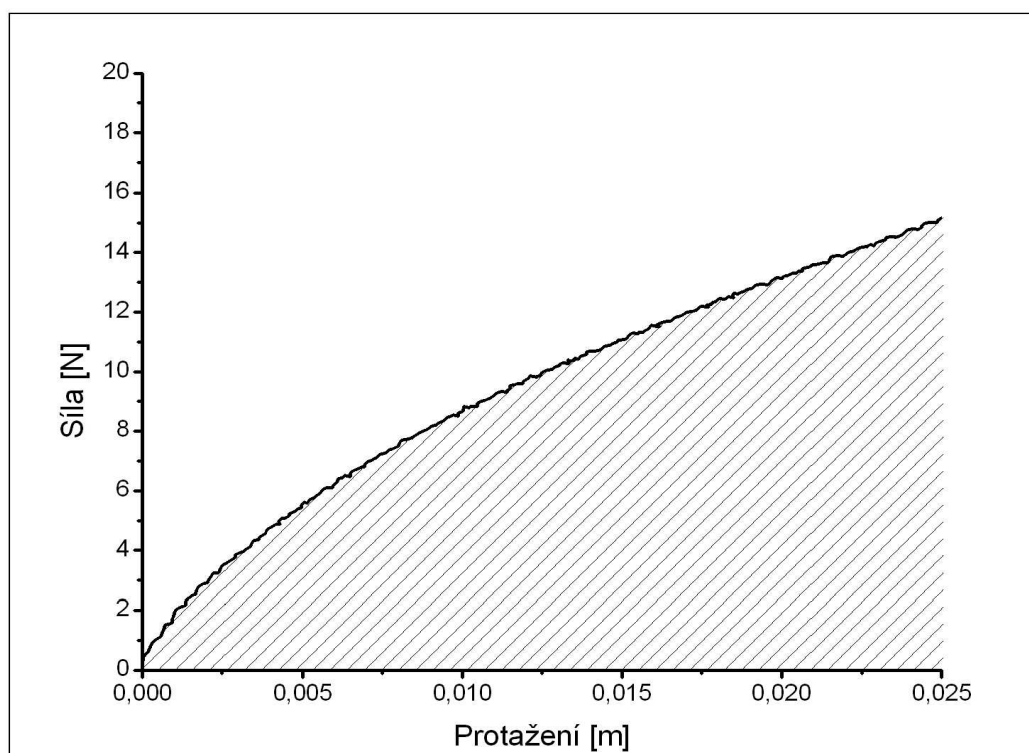
Tyto směsi shodně vykazují nejnižší, avšak ne nízké, naměřené hodnoty u napětí při přetržení i u všech modulů. Pouze směs kadcak2 vyniká vysokým protažením při přetržení.

Pro charakterizaci chování připravených směsí při deformaci tahem byla také použita veličina měrná tahová deformační energie, vypočtená dle rovnice (3). Byla získána výpočtem z plochy pod křivkou, Obrázek 42, a její vypočtené hodnoty jsou uvedeny v Tabulce 21. Pro lepší názornost jsou hodnoty mediánů měrné tahové deformační energie směsí graficky znázorněny na Obrázku 43.

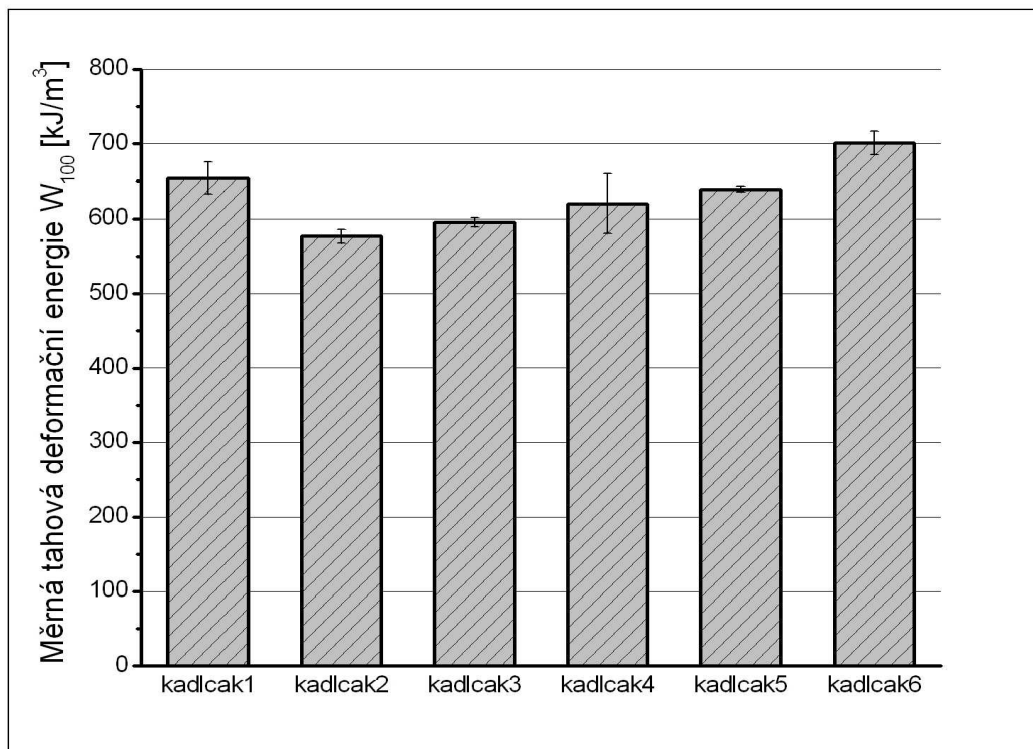
Tabulka 21: Hodnoty měrné tahové deformační energie jednotlivých směsí při protažení 100 % – W_{100} .

Název směsi	Číslo vzorku	Plocha pod křivkou [J]	Plocha průřezu měřného vzorku [m ²]	Objem deformované oblasti vzorku V_0 [m ³]	Měrná tahová deformační energie W [kJ/m ³]
kadcak1	1	0,234	1,42E-05	3,54E-07	661,99
	2	0,217	1,34E-05	3,36E-07	646,66
	3	0,230	1,38E-05	3,44E-07	669,33
	4	0,217	1,40E-05	3,49E-07	621,38
	Medián	0,224	1,39E-05	3,47E-07	654,32
	Průměr	0,224	1,38E-05	3,46E-07	649,84
	Sm. odchylka	0,008	3,11E-07	7,78E-09	21,19
kadcak2	1	0,172	1,21E-05	3,04E-07	567,30
	2	0,174	1,22E-05	3,06E-07	570,70
	3	0,177	1,21E-05	3,04E-07	582,60
	4	0,179	1,22E-05	3,06E-07	586,06
	Medián	0,176	1,22E-05	3,05E-07	576,65
	Průměr	0,176	1,22E-05	3,05E-07	576,67
	Sm. odchylka	0,003	4,98E-08	1,24E-09	9,07
kadcak3	1	0,186	1,24E-05	3,10E-07	597,63
	2	0,186	1,26E-05	3,15E-07	589,41
	3	0,190	1,26E-05	3,14E-07	603,75
	4	0,183	1,23E-05	3,08E-07	593,38
	Medián	0,186	1,25E-05	3,12E-07	595,51
	Průměr	0,186	1,25E-05	3,12E-07	596,04
	Sm. odchylka	0,003	1,35E-07	3,39E-09	6,14
kadcak4	1	0,194	1,24E-05	3,10E-07	626,30
	2	0,174	1,26E-05	3,15E-07	552,74
	3	0,193	1,26E-05	3,14E-07	614,07
	4	0,198	1,23E-05	3,08E-07	643,03
	Medián	0,194	1,25E-05	3,12E-07	620,19
	Průměr	0,187	1,25E-05	3,13E-07	597,71
	Sm. odchylka	0,011	9,80E-08	2,45E-09	39,41

Název směsi	Číslo vzorku	Plocha pod křivkou [J]	Plocha prů- řezu měře- ného vzorku [m ²]	Objem de- formované oblasti vzorku [m ³]	Měrná tahová deformační energie W [kJ/m ³]
kadlcak5	1	0,199	1,24E-05	3,10E-07	640,62
	2	0,202	1,26E-05	3,15E-07	641,66
	3	0,199	1,26E-05	3,14E-07	633,34
	4	0,197	1,23E-05	3,08E-07	638,47
	Medián	0,199	1,25E-05	3,12E-07	639,54
	Průměr	0,199	1,25E-05	3,12E-07	638,52
	Sm. odchylka	0,002	1,35E-07	3,39E-09	3,70
kadlcak6	1	0,220	1,24E-05	3,11E-07	707,06
	2	0,217	1,26E-05	3,15E-07	687,64
	3	0,223	1,28E-05	3,20E-07	694,91
	4	0,226	1,25E-05	3,13E-07	723,25
	Medián	0,221	1,26E-05	3,14E-07	700,99
	Průměr	0,221	1,26E-05	3,15E-07	703,22
	Sm. odchylka	0,004	1,68E-07	4,19E-09	15,57



Obrázek 42: Ilustrace stanovení hodnoty plochy pod křivkou vzorku kadlcak11, pro který je rovna 0,234 J.



Obrázek 43: Porovnání hodnot měrné tahové deformační energie jednotlivých připravených směsí při deformaci 100 %.

Měrná tahová deformační energie byla použita pro charakterizaci tahového chování při nízkých deformacích, namísto běžné závislosti napětí na deformaci.

Nejvyšší hodnoty měrné tahové deformační energie při 100% protažení, viz Obrázek 43, bylo dosaženo u směsi kadlcak6, ve které byl jako aktivátor použit zinečnan-m-glyceroát. Výsledek říká, že na její deformaci bude potřeba vynaložit nejvyšší energii.

Poměrně vysoké měrné tahové deformační energie bylo dosaženo také u směsi kadlcak4, ve které byl ZnO modifikován pomocí 1M-NaOH a ze směsí s obsahem modifikovaných částic se tak jeví jako nejlepší.

9.4 Diskuze

Náplní kapitoly 9 bylo připravit šest druhů gumárenských směsí, které se lišily v použitém aktivátoru nebo v jeho množství. U těchto směsí byly měřeny vulkanizační charakteristiky, zkoušky hřetí a tahové zkoušky.

Během prováděných testů bylo zjištěno, že typ aktivátoru a jeho množství velmi ovlivňuje výsledné vlastnosti jednotlivých směsí. V rámci diplomové práce byl testován vliv těchto aktivátorů:

- nemodifikované částice ZnO;
- částice ZnO modifikované 1M-HCl;
- částice ZnO modifikované 1M-HCl ve směsi s HMTA;
- částice ZnO modifikované 1M-NaOH;
- zinečnatan-m-glyceroát.

Vzhledem k mechanickým vlastnostem vulkanizátů se jako nejlepší aktivátor jeví zinečnatan-m-glyceroát. Tento zinečnatý komplex umožňuje lepší dispergaci zinku v systému a tím dosahuje lepší dostupnosti Zn^{2+} iontů. Nejvyšší dostupnost iontů Zn^{2+} zinečnatan-m-glyceroátu indikuje nejvyšší dosažená úroveň vulkanizace pro směs kadmik6. Dostupnost Zn^{2+} iontů je potenciálně možné ještě zvýšit smícháním akceleratorů, stearinu a zinečnatan-m-glyceroátu před vpravením do kaučukového systému.

Směsi, do kterých byl zinečnatan-m-glyceroát zamíchán, vykazují nejlepší mechanické vlastnosti, ale naměřená doba bezpečnosti vulkanizace a její rychlost nejsou příliš hodnotné.

Dobu bezpečnosti by bylo možné zkrátit přidáním většího množství mastné kyseliny, v tomto případě stearinu. Stearin způsobí rychlejší tvorbu aktivních akcelerujících komplexů a výsledkem bude také rychlejší tvorba sirných můstků.

Celková rychlost vulkanizace se zdá být závislá hlavně na aktivitě částic. Aktivita částic jednotlivých aktivátorů je velmi úzce spjata s velikostí částic a s tím související velikostí měrného povrchu. Ten roste s klesajícím hlavním rozměrem částic. Částice s největším měrným povrchem jsou neaktivnější a poskytují nejvyšší rychlosti vulkanizace.

Z výsledků měření je možné zjistit, že směs kadcak2, do které byly zamíchány částice aktivátoru o největší velikosti představuje směs s nejhoršími mechanickými vlastnostmi. Tyto částice byly navíc modifikovány 1M kyselinou chlorovodíkovou a její kyselý charakter mohl jistě také přispět ke špatným výsledkům směsi. Z toho důvodu je vhodné, aby veškeré složky přidávané do kaučukových směsí měly pokud možno zásaditý charakter. Toto tvrzení podporuje fakt, že směs kadcak4, do které byly zamíchány částice modifikované 1M hydroxidem sodným, si ze směsí, obsahujících modifikované částice ZnO, vede nejlépe. Při cyklickém namáhání za vyšších frekvencí dosahuje dokonce lepších výsledků než výchozí směs kadcak1.

ZÁVĚR

Cílovou myšlenkou diplomové práce bylo pomocí různých typů modifikátorů upravovat částice ZnO a získat tak aktivátor s vysokou aktivitou a dostupností Zn^{2+} iontů. Takový aktivátor by měl za velkých rychlostí zajišťovat dosahování vysokých stupňů vulkanizace. Způsob modifikace byl záměrně velmi jednoduchý s důrazem na snadnou reprodukovatelnost při potenciálním využití v gumárenském závodě.

U ZnO platí, že čím mají jeho částice větší povrch, tím jsou aktivnější a vulkanizace je účinnější. Potom je potřebné množství, přidávané do gumárenských směsí, menší. Snížením dávkování částic ZnO do gumárenských směsí by bylo dosaženo nejen ekonomických benefitů, ale také obrovského přínosu v oblasti ochrany životního prostředí, protože ZnO je jak známo toxickou látkou pro vodní organismy.

V první fázi praktické části byly částice ZnO modifikovány spektrem modifikátorů, mezi něž patřily 0,1M-HCl, 1M-HCl, 1M-NaOH a 1M-HCl ve směsi s HMTA. V další fázi byly tyto upravené částice, spolu se zinečnanem-m-glyceroátem, zamíchány do šesti různých směsí, kde plnily funkci aktivátorů vulkanizace.

Na základě naměřených materiálových a procesních charakteristik směsí byl hodnocen vliv jednotlivých aktivátorů.

Z výsledků měření plyne, že největší vliv na výsledné materiálové a procesní charakteristiky mají aktivita částic, dostupnost Zn^{2+} iontů a také pH povaha modifikátoru, kterým byl aktivátor modifikován. Modifikátor o kyselém pH např. poskytne směs vulkanizující pomaleji, než modifikátor o pH zásaditém. Aktivita částic poroste s rostoucím měrným povrchem a to povede k rostoucí rychlosti vulkanizace. Dostupnost Zn^{2+} iontů má zase vliv na celkový počet sírných můstků, kdy větší dostupnost iontů zajišťuje vulkanizátu větší počet chemických příčných vazeb a tím lepší mechanické vlastnosti.

V dalším stupni vývoje by bylo dobré se zaměřit na modifikaci částic pomocí roztoků hydroxidů o různých koncentracích pro různé doby modifikace. Lépe se však jeví doby kratší. Dále by bylo vhodné otestovat ve směsích různé množství mastné kyseliny, která má na chování ZnO nepochybně obrovský vliv.

Teoretická část diplomové práce shrnuje aktuální poznatky z oblasti aktivátorů sírné vulkanizace a možnosti snížení obsahu ZnO v gumárenských směsích.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] RODGERS, B., WADDELL, W., *The Science of Rubber Compounding*, MARK, J. E., ERMAN, B., EIRICH, F. R., *The Science and Technology of Rubber*, 3rd Ed., Elsevier Academic Press, Burlington, 2005, p. 401–454, ISBN 0-12-464786-3.
- [2] BARLOW, F. W., *Rubber compounding: principles, materials and techniques*, Marcel Dekker, New York, 1993, 294 p., ISBN 0-8247-8968-7.
- [3] MALÁČ, J., *Přednášky z Gumárenské Technologie I*, UTB Zlín, Zlín, 2004.
- [4] ŠPAČEK, J., *Technologie gumárenská a plastikářská II*, SNTL Praha, 1987, 200 p., 05-014-87.
- [5] CORAN, A.Y., *Vulcanization*, MARK, J. E., ERMAN, B., EIRICH, F. R., *The Science and Technology of Rubber*, 3rd Ed., Elsevier Academic Press, Burlington, 2005, p. 321–366, ISBN 0-12-464786-3
- [6] KREJSA, M. R., KOENIG, J. L., *The Nature of Sutar Vulcanization*, CRC Press Inc., 1993, p. 475–492, ISBN 0-8493-4401-8, [online]. [cit 2010-03-10]. Dostupný z WWW: <<http://books.google.com>>.
- [7] FRANTA, I., et al., *Gumárenská Technologie I – Gumárenské suroviny*, SNTL Praha, 1979, 04-618-79.
- [8] DUCHÁČEK, V., *Gumárenské suroviny a jejich zpracování*, VŠCHT Praha, 1999, 200 p., ISBN 8-0708-0352-5.
- [9] CIESIELSKI, A., *An Introduction to Rubber Technology*, Rapra Technology Limited, Shrewsbury, 1999, 179 p., ISBN 1-85957-150-6.
- [10] SJOTHUN, I. J., ALLIGER, G., *History and Technology of Elastomer Vulcanization*, ALLIGER, G., SJOTHUN, I. J., *Vulcanization of Elastomers*, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1964, p. 1–29, ISBN 0882756869.
- [11] HARRIS, J. O., TRIVETTE JR., C. D., *Acceleration of Vulcanization*, ALLIGER, G., SJOTHUN, I. J., *Vulcanization of Elastomers*, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1964, p. 153–194, ISBN 0882756869.

- [12] CHAPMAN, A. V., JOHNSON, T., *The Role of Zinc in the Vulcanisation of Styrene-Butadiene Rubber*, KGK - Kautschuk Gummi Kunststoffe, Vol. 58, No. 7–8, p. 358–361, 2005.
- [13] MARCÍN, J., *Vulkanizace*, SNTL Praha, 1977, 165 p., 04-601-77.
- [14] International Zinc Association (IZA), “*Zinc in the Environment*” [online].[cit 2010-02-20]. Dostupný z WWW: <<http://www.zincworld.org/publications.html>>.
- [15] World Health Organisation (WHO), “*Environmental Health Criteria 221: Zinc*” [online].[cit 2010-03-01]. Dostupný z WWW: <http://whqlibdoc.who.int/ehc/WHO_EHC_221.pdf>.
- [16] PYSKLO, L., PAWLOWSKI, P., PARASIEWICZ, W., et al., *Study on Reduction of Zinc Oxide Level in Rubber Compounds Part I*, KGK-Kautschuk Gummi Kunststoffe, Vol. 60, No. 10, p. 548–553, 2007.
- [17] PALYS, L. H., *Peroxide Cure Systems*, DICK, J. S., Rubber Technology, Hanser Publishers, München, 2001, p. 411–437, ISBN 3-446-19186-0.
- [18] HAMED, G. R., *Materials and Compounds*, GENT, A. L., Engineering with Rubber, 2nd Ed., Hanser Publishers, München, 2001, p. 11–34, ISBN 1-56990-299-2.
- [19] SARKAS, H., PIEPENBRINK, J., JUDD, G., et al., *NanoArc™ - A New Physical Vapor Synthesis Process*, Nanophase Technologies Corporation, US [online].[cit 2010-02-13]. Dostupný z WWW: <<http://www.nsti.org/BioNano2005/showabstract.html?absno=830>>
- [20] WYPYCH, G., *Handbook of Fillers*, 3rd Ed., ChemTec Publishing, Toronto, 2010, p. 13–161, ISBN 978-1-895198-41-6.
- [21] PREKOP, Š., et al., *Gumárska Technológia I.*, Žilinská Univerzita v Žilíně, Žilina, 1998, 282 p., ISBN 8-0710-0483-9.
- [22] CHAPMAN, A. V., TINKER, A. J., *Vulcanization of Blends – Crosslink Distribution and its Effect on Properties*, KGK-Kautschuk Gummi Kunststoffe, Vol. 56, No. 10, p. 533–544, 2003.
- [23] VAN DER HORST, M., HENDRIKSE, K. G., WOOLARD, C. D., *The Role of Thiol Intermediates in 2-Mercaptobenzothiazole accelerated sulfur vulcanisation of rubber*

- model compound*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 89 , No. 1, p. 47–54, 2003.
- [24] GEYSER, M., MCGILL, W. J., *Thiuram-Accelerated Sulfur Vulcanization. IV. Zinc Dimethyldithiocarbamate-Accelerated Sulfur Vulcanization*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 60, No. 3, p. 449–454, 1996.
- [25] DING, R., LEONOV, A., *A Kinetic Model for Sulfur Accelerated Vulcanization of a Natural Rubber Compound*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 61, No. 3, p. 455–463, 1996.
- [26] KREJSA, M. R., KOENIG, J. L., SULLIVAN, A. B., *Analysis of the Mechanism of N-t-Butyl-2-Benzothiazol Sulfenamid Accelerated Sulfur Vulcanization of cis-Polyisoprene*, Rubber Chemistry and Technology, Vol. 67, No. 2, p. 348–358, 1994.
- [27] TO, B.H., *Sulfur Cure Systems*, DICK, J. S., Rubber Technology, Hanser Publishers, München, 2001, p. 380–394, ISBN 3-446-19186-0.
- [28] KREJSA, M. R., KOENIG, J. L., *A Review of Sulfur Crosslinking Fundamentals for Accelerated and Unaccelerated Vulcanization*, Rubber Chemistry and Technology, Vol. 66, No. 3, p. 376–410, 1993.
- [29] VERSLOOT, P., HAASNOOT, J. G., NIEUWENHUIZEN, P. J., et al., *Sulfur Vulcanization of Simple Model Olefins, Part V: Double Bond Isomerization During Accelerated Sulfur Vulcanization as Studied by Model Olefins*, Rubber Chemistry and Technology, Vol. 70, No. 1, p. 106–119, 1997.
- [30] DATTA, R. N., TALMA, A. G., HUNTINK, N. M., *Low Temperature Curing by Using Zinc-2-mercaptobenzothiazole (ZMBT) in Combination with Dithiocarbamates (DC) and Amine Curing Systems*, KGK-Kautschuk Gummi Kunststoffe, Vol. 56, No. 7–8, p. 401–404, 2003.
- [31] MORRISON, N. J., PORTER, M., *Temperature Effects on the Stability of Intermediates and Crosslinks in Sulfur Vulcanization*, Rubber Chemistry and Technology, Vol. 57, No. 1, p. 63-85, 1984.
- [32] NIEUWENHUIZEN, P. J., *Zinc Accelerator Complexes - Versatile Homogeneous Catalysts in Sulfur Vulcanization*, Applied Catalysis A: General, Vol. 207, No. 1–2, p. 55–68, 2001.

- [33] HEIDEMAN, G., *Reduced Zinc Oxide Levels in Sulphur Vulcanisation of Rubber Compounds*, Ph.D. Thesis, University of Twente, Enschede, The Netherlands, 2004 [online].[cit 2010-01-10]. Dostupný z WWW: <http://doc.utwente.nl/41718/1/thesis_Heideman.pdf>
- [34] YONGLAI LU, LI LIU, MING TIAN, et al., *Study on Mechanical Properties of Elastomers Reinforced by Zinc Dimethacrylate*, *European Polymer Journal*, Vol. 41, No. 3, p. 589–598, 2005.
- [35] HEIDEMAN, G., DATTA, R. N., NOORDERMEER, J. W. M., et al., *Various Ways to Reduce Zinc Oxide Levels in S-SBR Rubber Compounds*, *Macromolecular Symposia*, Vol. 245–246, No. 1, p. 657–667, 2006.
- [36] HEIDEMAN, G., DATTA, R. N., NOORDERMEER, J. W. M., et al., *Influence of Zinc Oxide During Different Stages of Sulfur Vulcanization. Elucidated by Model Compound Studies*, *Journal Of Applied Polymer Science*, Vol. 95, No. 6, p. 1388–1404, 2005.
- [37] PYSKLO, L., PAWLOWSKI, P., NICINSKI, K., et al., *Study on Reduction of Zinc Oxide Level in Rubber Compounds Part II*, *KGK-Kautschuk Gummi Kunststoffe*, Vol. 61, No. 9, p. 442–446, 2008.
- [38] WU, Y.L., TOK, A.I.Y., BOEY, F.Y.C., et al., *Surface Modification of ZnO Nanocrystals*, *Applied Surface Science*, Vol. 253, No. 12, p. 5473–5479, 2007.
- [39] WEI AI-LONG, WEI TING-XIAN, YANG FENG-WEI, et al., *Effect of Nano ZnO on Rubber Properties*, Vol. 48, No. 9, 2001. [online].[cit 2010-03-15]. Dostupný z WWW: <<http://www.fhnm.com/english/weiaolong.htm>>.
- [40] CAO LI, SU XIYU, WU ZHENYU, et al., *Quantum confinement effect of ZnO nanoparticles*, [online].[cit 2010-03-16]. Dostupný z WWW: <<http://www.mdpi.org/cji/cji/2002/049045ne.htm>>.
- [41] VERNARDOU, D., KENANAKIS, G., COURIS, S., et al., *pH Effect on the Morphology of ZnO Nanostructures Grown with Aqueous Chemical Growth*, *Thin Solid Films*, Vol. 515, No. 24, p. 8764–8767, 2007.

- [42] PRZYBYSZEWSKA, M., ZABORSKI, M., *The Effect of Zinc Oxide Nanoparticle Morphology on Activity in Crosslinking of Carboxylated Nitrile Elastomer*, eX-PRESS Polymer Letters, Vol. 3, No. 9, p. 542–552, 2009.
- [43] HEIDEMAN, G., NOORDERMEER, J. W. M., DATTA, R. N., et al., *Effect of Zinc Complexes as Activator for Sulfur Vulcanization, in Various Rubbers*, Rubber Chemistry and Technology, Vol. 78, No. 2, p. 245–257, 2005.
- [44] KRUGER, F. W. H., MCGILL, W. J., *A DSC Study of Curative Interactions. I. The Interaction of ZnO, Sulfur, and Stearic Acid*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 42, No. 10, p. 2643–2649, 1991.
- [45] HEIDEMAN, G., NOORDERMEER, J. W. M., DATTA, R. N., et al., *Zinc Loaded Clay as Activator in Sulfur Vulcanization – A New Route for Zinc Oxide Reduction in Rubber Compounds*, Rubber Chemistry and Technology, Vol. 77, No. 2, p. 336–355, 2004.
- [46] HEIDEMAN, G., NOORDERMEER, J. W. M., DATTA, R. N., et al., *Modified Clays as an Activator in Sulphur Vulcanisation*, KGK-Kautschuk Gummi Kunststoffe, Vol. 56, No. 12, p. 650–656, 2003.
- [47] HEIDEMAN, G., NOORDERMEER, J. W. M., DATTA, R. N., et al., *Effect of Metal Oxides as Activator for Sulphur Vulcanisation in Various Rubbers*, KGK-Kautschuk Gummi Kunststoffe, Vol. 58, No. 1–2, p. 650–656, 2005.
- [48] LAUTENSCHLAEGER, F. K., EDWARDS, K., *Model-Compound Vulcanization–Part V., The Effect of Chemical Additives and Fillers*, Rubber Chemistry and Technology, Vol. 53, No. 1, p. 27–47, 1980.
- [49] VERSLOOT, P., HAASNOOT, J. G., REEDIJK, J., et al., *Sulfur Vulcanization of Simple Model Olefins, Part III: Vulcanization of 2,3-Dimethyl-2-butene in the Presence of Different Metal-complexes*, Rubber Chemistry and Technology, Vol. 67, No. 2, p. 263–279, 1994.
- [50] DUCHÁČEK, V., KUTA, A., PŘIBYL, P., *Efficiency of Metal Activators of Accelerated Sulfur Vulcanization*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 47, No. 4, p. 743–746, 1993.

- [51] BÉNÉZETH, P. PALMER, D. A., WESOLOWSKI, D. J., et al., *New Measurements of the Solubility of Zinc Oxide from 150 to 350 °C*, Journal of Solution Chemistry, Vol. 31, No. 12, p. 947–973, 2002.
- [52] Jie Han, Wei Qiu, Wei Gao, *Potential Dissolution and Photo-dissolution of ZnO Thin Films*, Journal of Hazardous Materials, Vol. 178, No. 1-3, p. 115–122, 2010.
- [53] ANAND, K. V., CHINNU, M. K., KUMAR, R., M., et al., *Formation of zinc sulfide nanoparticles in HMTA matrix*, Applied Surface Science, Vol. 255, No. 21, p. 8879–8882, 2009.
- [54] VERNARDOU, D., KENANAKIS, G., COURIS, S., et al., *The effect of growth time on the morphology of ZnO structures deposited on Si (100) by the aqueous chemical growth technique*, Journal of Crystal Growth, Vol. 308, No. 1, p. 105–109, 2007.
- [55] TESCAN-ME, *VEGA II LM*, [online].[cit 2010-04-20]. Dostupný z WWW: <<http://www.tescan-me.com/products/vegaiilm.html>>.
- [56] Encyclopedia Britannica, *Scanning Electrone Microscope (SEM) (instrument)*, [online].[cit 2010-04-21]. Dostupný z WWW: <<http://www.britannica.com/EBchecked/topic/526571/scanning-electron-microscope>>.
- [57] Alpha Technologies, *RPA 2000*, [online].[cit 2010-04-21]. Dostupný z WWW: <<http://www.alpha-technologies.com/products.aspx?page=rpa2k&rheo>>.
- [58] DICK, J. S., *General Test Methods*, DICK, J. S., Basic Rubber Testing: Selecting Methods for a Rubber Test Program, ASTM International, West Conshohocken, 2003, p. 17-60, ISBN 0-8031-3358-8.
- [59] DAY, G., *General Purpose Elastomers and Blends*, DICK, J. S., Rubber Technology, Hanser Publishers, München, 2001, p. 141–172, ISBN 3-446-19186-0.
- [60] DICK, J. S., *Vulcanizate Physical Properties, Performance Characteristics, and Testing*, DICK, J. S., Rubber Technology, Hanser Publishers, München, 2001, p. 46–68, ISBN 3-446-19186-0.
- [61] MALAC, J., *Elastomers: Characterization of tensile behaviour at lower deformations*, Polymer Testing, Vol. 29, No. 6, p. 790–792, 2005.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

°C	Stupeň Celsia
°ML	jednotky Mooney
[-]	Značí bezrozměrné číslo
µm	mikrometr
0,1M-HCl	0,1 molární roztok kyseliny chlorovodíkové
1M-HCl	jedno molární roztok kyseliny chlorovodíkové
1M-NaOH	jedno molární roztok hydroxidu sodného
a kol.	a kolektiv
AAS	Atomová Absorpční Spektroskopie
ACG	Aqueous Chemical Growth
aj.	a jiné
Al ³⁺	Komplex hlinitých kationtů
Al ₂ O ₃	Oxid hlinitý
apod.	a podobně
BaO	Oxid barnatý
BeO	Oxid berylnatý
BET	Znamená zkratku jmen Brunauer-Emmett-Teller a jedná se o způsob měření měrného povrchu
Bi ₂ O ₃	Oxid bismutitý
BR	Butadienový kaučuk
Ca ²⁺	Komplex vápenatých kationtů
CaO	Oxid vápenatý
CAS	Chemical Abstracts Service
CBS	N-Cyklohexylbenzothiazol-2-sulfenamid

cca	cirka
Cd^{2+}	Komplex kadmennatých kationtů
CdO	Oxid kadmennatý
Cu^{2+}	Komplex měďnatých kationtů
CuO	Oxid měďnatý
č.v.	výrobní číslo
dN.m	deci newton metr
DOTG	N,N'-di-o-tolylguanidin
DPG	Difenyl guanidin
DSC	Diferenciální snímací kalorimetrie
dsk	díly na sto dílů kaučuku
DTDM	4,4'-dithiodimorfoline
ECOZINC	Výzkumný projekt - Reduced zinc in rubber compound for an enhanced environment
EP	Etyl-propylen
EPDM	Etylen-propylen dienový kaučuk
EPM	Etylen-propylenový kopolymer
ETU	Etylenthiourea
EV systém	Účinný vulkanizační systém
FT	Fakulta Technologická
g	gram
G'	Reálná složka modulu
G''	Imaginární složka modulu
g.cm^{-3}	gram na centimetr krychlový
g.mol^{-1}	gram na mol

H ₂ O	Chemický vzorec vody
HCl	Kyselina chlorovodíková
Hg ²⁺	Komplex rtuťnatých kationtů
HgO	Oxid rtuťnatý
HMTA	Hexametylentetramin
hod.	hodina
Hz	hertz
IPCS	The International Programme on Chemical Safety
IZA	International Zinc Association
kJ.mol ⁻¹	kilojoule na mol
m ² .g ⁻¹	metr čtvereční na gram
MBT	2-merkaptobenzothiazol
MBTS	2,2'-dithiobisbenzothiazol
MCV	Model Compound Vulcanisation
MDR	Moving Die Rheometer
Mg ²⁺	Komplex hořečnatých kationtů
MgO	Oxid hořečnatý
M _H	Maximální kroučící moment
min	minuta
min.	minimálně
ml	mililitr, jednotka objemu
M _L	Minimální kroučící moment
mm	milimetr
mm.min ⁻¹	milimetr za minutu
MMT	Montmorillonite

MPa	Megapascal
nanoZnO	nano oxid zinečnatý
NaOH	Hydroxid sodný
např.	například
Ni ²⁺	Komplex nikelnatých kationtů
NiO	Oxid nikelnatý
nm	nanometr
NR	Přírodní kaučuk
Pb ₃ O ₄	Tetraoxid diolovnatý-olovičitý
PbO	Oxid olovnatý
pH	Potenciál vodíku, vodíkový exponent
phr	per hundred rubber
PPA	Production Process Analyzer
PVS	Physical Vapor Synthesis
resp.	respektive
RPA	Rubber Process Analyzer
RTG	Rentgenové záření
S	Síra
s.r.o.	společnost s ručením omezeným
s-SBR	Styren butadienový kaučuk vyrobený v roztoku
S*	Celkový kroutící moment
S'	Elastická složka kroutícího momentu
S''	Viskozitní složka kroutícího momentu
SBR	Styren butadienový kaučuk
SEM	Snímací elektronový mikroskop

Si ⁴⁺	Komplex křemičitých kationtů
SiO ₂	Oxid křemičitý
Sm. odch.	Směrodatná odchylka
t ₉₀	Čas potřebný pro dosažení 90% zesíťování vzorku [min]
TAC	Triallylkyanuran
TAIC	Triallylizokyanuran
tan δ	tangens delta, vyjadřuje ztrátový úhel
TBBS	N-t-butylbenzothiazol-2-sulfenamid
TETD	Tetraethylthiuramdisulfid
tj.	to jest
TMTD	Tetramethylthiuram disulfid
t _{s2}	Doba tečení (bezpečnost směsi) [min]
tzv.	takzvaně
UTB	Univerzita Tomáše Bati
UV záření	Ultrafialové záření
viz	videre licet
WHO	World Health Organization
ZDMC	Zinek dimetyldithiokarbamát
Zn ²⁺	Komplex zinečnatých kationtů
ZnClay	Zinc loaded clay, jíł plněný zinkem
ZnO	Oxid zinečnatý
ZnS	Síran zinečnatý

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: a) Monosulfidická příčná vazba, spojující dva kaučukové řetězce; b) polysulfidická vazba.....	16
Obrázek 2: Příčná vazba vzniklá spojením dvou atomů uhlíku.	22
Obrázek 3: V akcelerovaných vulkanizačních systémech je x rovno jedna až dva, a obsah cyklických struktur je velmi nízký. V neakcelerovaných systémech je x naopak rovno až osm a mnoho síry je intramolekulárně vázané v cyklických strukturách.	31
Obrázek 4: Typická vulkanizační křivka akcelerovaného vulkanizačního systému.	34
Obrázek 5: Efekt různých vulkanizačních systémů na úroveň vulkanizace.....	34
Obrázek 6: Obecné schéma reakce akcelerovaného vulkanizačního systému.	36
Obrázek 7: Obecný průběh akcelerované sírné vulkanizace (X = zbytek akceleratoru).....	37
Obrázek 8: Obecná struktura vulkanizátu, vzniklá za použití akcelerovaného sírného vulkanizačního systému.....	38
Obrázek 9: Morfologie částic nano-ZnO v závislosti na pH dle Vernardoua.	41
Obrázek 10: Krystalická struktura 2:1 vrstveného silikátu.	46
Obrázek 11: Rozpuštěnost ZnO filmů při různých pH vodných roztoků.....	50
Obrázek 12: Filtrační souprava Sartorius.	56
Obrázek 13: SEM VEGA II LM.....	57
Obrázek 14: Schéma SEM.....	58
Obrázek 15: Kalandr dvouválec.	62
Obrázek 16: Hydraulický lisovací stroj.	63
Obrázek 17: Schéma měřicí dutiny stroje RPA.....	65
Obrázek 18: Vulkanizační křivka.	66
Obrázek 19: Tensometer 2000.....	68
Obrázek 20: Modelová křivka tahové zkoušky.	69
Obrázek 21: Zkušební tělísko tvaru oboustranné lopatky.	69
Obrázek 22: SEM snímky nemodifikovaných částic ZnO; zvětšeno: a) 10000x, b) 20000x, c) 30000x, d) 50000x.	71
Obrázek 23: Snímky částic ZnO zvětšených 10000x a modifikovaných po dobu: a) 1 hod, b) 4,8 hod.....	72

Obrázek 24: Částice ZnO při zvětšení 30000x, po jednodinové modifikaci pomocí 0,1M-HCl.....	73
Obrázek 25: Snímky vzorků KK010 – KK019 při zvětšení 10000x; doba modifikace: a) 5 min, b) 10 min, c) 20 min, d) 30 min, e) 1 hod, f) 2 hod, g) 4 hod, h) 8 hod, i) 12 hod, j) 24 hod.	75
Obrázek 26: Snímky vzorků KK032 – KK034 při zvětšení 10000x; doba modifikace: a) 10 min, b) 30 min, c) 1 hod.	77
Obrázek 27: Snímky vzorků KK020 – KK027 při zvětšení 10000x; doba modifikace: a) 15 min, b) 30 min, c) 1 hod, d) 1,25 hod, e) 1,5 hod, f) 2 hod, g) 4 hod, h) 8 hod.	79
Obrázek 28: Částice ZnO zamíchané do gumárenských směsí: a) nemodifikované; modifikované pomocí: b) 1M-HCl, c) 1M-NaOH, d) 1M-HCl ve směsi s HMTA.....	81
Obrázek 29: Vulkanizační křivky připravených gumárenských směsí.	85
Obrázek 30: Porovnání hodnot M_L připravených směsí.	85
Obrázek 31: Porovnání hodnot M_H připravených směsí.	86
Obrázek 32: Porovnání hodnot t_{90} připravených směsí.	86
Obrázek 33: Porovnání hodnot $\tan \delta$ 90 % připravených směsí.	87
Obrázek 34: Porovnání hodnot t_{s2} připravených směsí.	87
Obrázek 35: Srovnání hodnot rychlosti vulkanizace směsí.	88
Obrázek 36: Srovnání naměřených hodnot ztrátového modulu G'' při různých frekvencích.	90
Obrázek 37: Srovnání naměřených hodnot ztrátového úhlu $\tan \delta$ při různých frekvencích.	91
Obrázek 38: Porovnání hodnot napětí při přetržení jednotlivých směsí.....	93
Obrázek 39: Porovnání hodnot protažení při přetržení jednotlivých směsí.	94
Obrázek 40: Porovnání modulů při 50% protažení jednotlivých směsí.	94
Obrázek 41: Porovnání modulů při 100% protažení jednotlivých směsí.	95
Obrázek 42: Ilustrace stanovení hodnoty plochy pod křivkou vzorku kalcak11, pro který je rovna 0,234 J.	97
Obrázek 43: Porovnání hodnot měrné tahové deformační energie jednotlivých připravených směsí při deformaci 100 %.	98

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Rámcové složení gumárenské směsi ^a	13
Tabulka 2: Oleje používané do komerčních gumárenských směsí.....	14
Tabulka 3: Složení akcelerovaného sirného vulkanizačního systému ^a	18
Tabulka 4: Nejpoužívanější skupiny peroxidů pro vulkanizaci kaučuků ^a	21
Tabulka 5: Složení peroxidového vulkanizačního systému ^a	23
Tabulka 6: Vulkanizační systém používaný pro chloroprenový kaučuk ^a	24
Tabulka 7: Složení systému pro vulkanizaci pomocí fenolických činidel, chinonových derivátů nebo maleinimidů ^a	25
Tabulka 8: Nejpoužívanější aktivátory peroxidové vulkanizace.....	30
Tabulka 9: Běžně používané akcelerátory sirného vulkanizačního systému.....	32
Tabulka 10: Nejpoužívanější zinečnaté komplexy v gumárenském průmyslu.....	44
Tabulka 11: Receptura gumárenských směsí a časový plán míchání.....	63
Tabulka 12: Seznam vzorků modifikovaných pomocí 1M-HCl.....	73
Tabulka 13: Seznam vzorků, modifikovaných pomocí 1M-NaOH.....	76
Tabulka 14: Seznam vzorků modifikovaných pomocí 1M-HCl ve směsi s HMTA.	78
Tabulka 15: Názvy a rozdělení připravovaných gumárenských směsí.	82
Tabulka 16: Doba lisování jednotlivých směsí.....	83
Tabulka 17: Vulkanizační charakteristiky připravených gumárenských směsí.	84
Tabulka 18: Rychlosti vulkanizace gumárenských směsí.	88
Tabulka 19: Hodnoty naměřené při zkoušce hřetí připravených gumárenských směsí.	90
Tabulka 20: Naměřené a vypočtené hodnoty tahových zkoušek.....	92
Tabulka 21: Hodnoty měrné tahové deformační energie jednotlivých směsí při protažení 100 % – W_{100}	96

SEZNAM ROVNIC

(1)	66
(2)	70
(3)	70

SEZNAM PŘÍLOH

P I: MATERIÁLOVÝ LIST ZNO

P II: BEZPEČNOSTNÍ LIST ZNO

PIII: MATERIÁLOVÝ LIST KRALEX SBR 1500

P IV: TAHOVÉ ZKOUŠKY PRO SMĚS KADLCAK1

P V: TAHOVÉ ZKOUŠKY PRO SMĚS KADLCAK2






P VI: TAHOVÉ ZKOUŠKY PRO SMĚS KADLCAK3

P VII: TAHOVÉ ZKOUŠKY PRO SMĚS KADLCAK4

P VIII: TAHOVÉ ZKOUŠKY PRO SMĚS KADLCAK5

P IX: TAHOVÉ ZKOUŠKY PRO SMĚS KADLCAK6

PŘÍLOHA P II: BEZPEČNOSTNÍ LIST ZNO

		<h1>Interní bezpečnostní list</h1>	
Obchodní kód, název	CA4001-11	ZINKWEISS / ZINKOXID	
Chemický název, složení	Jedná se o 100% oxid zinečnatý (CAS 1314-13-2).		
Konzistence	<input checked="" type="checkbox"/> tuhá	<input type="checkbox"/> pastová	<input type="checkbox"/> tekutá <input type="checkbox"/> plynná
Upozornění na nebezpečí (R-věty)	R 50/53	Vysoce toxický pro vodní organismy, může vyvolat dlouhodobé nepříznivé účinky ve vodním prostředí	
Návod bezpečného zacházení (S-věty)	S 60 S 61	Tento materiál a jeho obal musí být zneškodněny jako nebezpečný odpad Zabraňte uvolnění do životního prostředí. Viz speciální pokyny nebo bezpečnostní listy	
    <p style="text-align: center;">N</p>			
Koncentrace	Oxid zinečnatý (jako Zn): PEL: 2 mg/m ³ NPK-P: 5 mg/m³		
Účinky na lidský organismus	Není považován za nebezpečnou látku pro člověka. Přípravek je nebezpečný pro životní prostředí, je vysoce toxický pro vodní organismy a může vyvolat dlouhodobé nepříznivé účinky ve vodním prostředí.		
První pomoc	<p>Všeobecně: při potížích vyhledat lékařskou pomoc</p> <p>Vdechnutí: vyvést postiženého na čerstvý vzduch, při přetrvávajících potížích vyhledat lékaře</p> <p>Oči: otevřené oči vyplachovat pod tekoucí vodou, vyhledat lékařskou radu</p> <p>Pokožka: ihned omýt mýdlem a vodou a dobře opláchnout</p> <p>Při požití: vypláchnout ústa vodou a dobře zapít vodou, ihned vyhledat lékařskou radu</p>		
Kategorie odpadu Způsob likvidace	<input type="checkbox"/> ostatní <input checked="" type="checkbox"/> nebezpečný	Termická likvidace ve spalovně nebezpečných odpadů nebo dle pokynů oddělení ochrany ŽP.	
Závadnost vodě	<input type="checkbox"/> nezávadná látka <input type="checkbox"/> závadná látka	<input checked="" type="checkbox"/> nebezpečná závadná látka <input type="checkbox"/> zvláště nebezpečná závadná látka	
Hasební prostředky	<input type="checkbox"/> voda <input type="checkbox"/> pěna <input type="checkbox"/> Halony	<input type="checkbox"/> CO ₂ <input type="checkbox"/> prášek <input checked="" type="checkbox"/> podle okolí	Teplota vzplanutí: neuvádí se Teplota vznícení: neuvádí se Mez výbušnosti: neuvádí se
Zvláštní pokyny	<p>V případě úniku zabránit vniknutí do kanalizace, povrchových a spodních vod, mechanicky sesbírat do vhodných nádob a předat k odborné likvidaci.</p> <p>Při manipulaci zabránit vytváření prachu. V případě tvorby prachu a nedostatečném větrání použít respirátor.</p> <p>Skladovat v dobře uzavřených obalech v chladu a suchu.</p>		
Datum, podpis	05. 12. 2006	Ing. Veronika Musilová	

PŘÍLOHA P III: MATERIÁLOVÝ LIST KRALEX SBR 1500



KRALEX SBR 1500

Všeobecná charakteristika

Jedná se o standardní typ SBR, vyrobený studenou emulzní polymerací na bázi mýdel pryskyřičných kyselín. Typicky obsahuje 23,5 % vázaného styrenu a je koagulovaný systémem kyselina + syntetický koagulant. Neobsahuje nastavovací oleje. Je stabilizovaný barvicím antioxidantem.

Použití

KRALEX 1500 je vhodný pro výrobu pláště pneumatik, duši do pneumatik, dopravníkových pásů, obuvi, kabelů, hadic a různých dalších výrobků z technické pryže. Není určen pro použití při výrobě předmětů běžného užívání podle § 25 zákona 258/2000 Sb. o ochraně veřejného zdraví v platném znění.

Jakostní požadavky

Parametr	Jednotka	Min.	Max.	Zkušební metoda
Viskozita Mooney ML 1+4 (100 °C)	°ML	44	54	ASTM D1848
Obsah látkových látek	% hm.		0,75	ASTM D5888
Obsah popela	% hm.		0,4	ASTM D5887
Obsah organokiselin kyselín	% hm.	6,0	7,6	ASTM D5774
Obsah mýdel	% hm.		0,3	ASTM D5774
Obsah vázaného styrenu	% hm.	22,5	24,6	ASTM D5776
M ^L	dNm	2,1	2,8	ASTM D5288
M ^H	dNm	18,0	22,0	ASTM D5288
t ^e 1	min	2,2	4,0	ASTM D5288
t ^e 80	min	12,0	17,0	ASTM D5288

Poslední čtyři parametry v tabulce se vztahují ke standardní zkušební směsi SBR KRALEX 1600 (standardní směs podle ASTM D 3186, formule 1A, laboratorní dvouválec, sazba IRB 7). K jejím změnám byl použit rheometr Alpha Technologies MDR 2000E (1,7 Hz; 0,5 ° oblouk; 180 °C).

Balení, skladování, doprava

KRALEX 1500 je dodáván ve formě briket o hmotnosti 33 ± 1 kg o rozměrech 700 x 360 x 180 mm, které jsou baleny ve folii z vysokotlakého polyetylénu. Každá briketa je opatřena barevným potiskem označujícím typ kaučuku. Brikety jsou ukládány do vratné kovové bedny. Čistá váha obsahu kovové bedny je asi 1200 kg. Alternativně může být produkt dodán v dřevěné bedně (s dřevěným spodkem), vyložené černou polyetylenovou fólií. Po domluvě je možné celý obal odebrat zpět. Čistá váha obsahu dřevěné bedny je asi 800 kg. Hotový výrobek je možné dle požadavků zákazníků po oddělení boků a čel na 0,8 t paletě přebalit ovinutím smršťovací PE fólií. Obaly s kaučukem jsou označovány samolepicími štítky s následujícími údaji: Jméno výrobce, název výrobku a označení typu, číslo výrobní šarže, číslo palety, viskozita Mooney, brutto a netto hmotnost, datum výroby.

Kaučuk KRALEX má být skladován v zastřešených a zastíněných prostorech. Kaučuk nesmí být vystaven silavému teplu, vzdálenost od topných těles musí být nejméně 2 m. Při těchto podmínkách skladování je zaručena skladovací doba 12 měsíců od data výroby.

Dodávky kaučuku se expedují podle specifikace zákazníka, uvedené v kupní smlouvě. Ke každé dodávce je vystaven atest s údaji o vlastnostech zjištěných výstupní kontrolou. Rozsah atestu je dohodnut v kupní smlouvě. Kaučuky KRALEX jsou běžně dopravovány krytými nákladními automobily, krytými železničními vozy nebo ve standardních námořních kontejnerech. KRALEX 1500 není nebezpečnou látkou pro přepravu.

Certifikace

Systém řízení jakosti podle ISO 9001:2000 a ISO 14001:2004
schválen Lloyd's Register Quality Assurance

PŘÍLOHA P IV: TAHOVÉ ZKOUŠKY PRO SMĚS KADLCAK1

Company name
Title

Alpha Technologies T2000 - Page 1
Kadlcak_kadlcak1_01_000001_15-04

Compound: Kadlcak
Batchno: kadlcak1
Orderno: 01
Speciment: 000001
Date: 15-04

Name: Alenka
Test Type: tahove zkousky
Test Name: knife_6mm{low tension}
Test Date: 15-04-10
Test Time: 15.21.26

Sample 001

Version PV7.60/MV2.06 Test code: 61001
Serial Number: 82SIG1363
Tension Rubber Dumbbell
Number of Specimens: 4
Loadcell: 1000N 100kgf 200lbf (Range: 5 MPa)
Extension measured by: high extensometer (Gauge Length 25.000 mm)
Stage 1 speed: 500.0 mm/min

Specimen details

	Width mm	Thickness mm	Area mm ²	Range N	Utilisation %
Specimen 1	6.0000	2.3597	14.158	100	7.08
Specimen 2	6.0000	2.2380	13.428	100	6.71
Specimen 3	6.0000	2.2947	13.768	100	6.88
Specimen 4	6.0000	2.3270	13.962	100	6.98

Specimen results

	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 10% MPa	Mod @ 25% MPa
Specimen 1	1.725	193.80	1.725	193.80	0.247	0.454
Specimen 2	1.702	213.40	1.742	213.10	0.238	0.446
Specimen 3	1.405	157.90	1.405	157.90	0.266	0.479
Specimen 4	1.794	227.20	1.794	227.20	0.213	0.423
	Mod @ 50% MPa	Mod @ 100% MPa	Mod @ 200% MPa	Mod @ 300% MPa	Mod @ 500% MPa	
Specimen 1	0.704	1.074	*** **	*** **	*** **	
Specimen 2	0.693	1.022	1.648	*** **	*** **	
Specimen 3	0.721	1.052	*** **	*** **	*** **	
Specimen 4	0.674	1.007	1.614	*** **	*** **	

Multi-specimen results

	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 10% MPa	Mod @ 25% MPa	Mod @ 50% MPa
Median	1.713	203.60	1.733	203.45	0.242	0.450	0.699
Average	1.657	198.08	1.667	198.00	0.241	0.451	0.698
Range	0.389	69.300	0.389	69.300	0.054	0.056	0.047
Highest	1.794	227.20	1.794	227.20	0.266	0.479	0.721
Lowest	1.405	157.90	1.405	157.90	0.213	0.423	0.674
	Mod @ 100% MPa	Mod @ 200% MPa	Mod @ 300% MPa	Mod @ 500% MPa			
Median	1.037	1.631	*** **	*** **			
Average	1.039	1.631	*** **	*** **			
Range	0.067	0.034	*** **	*** **			
Highest	1.074	1.648	*** **	*** **			
Lowest	1.007	1.614	*** **	*** **			

PŘÍLOHA P V: TAHOVÉ ZKOUŠKY PRO SMĚS KADLCAK2

Company name Title	Alpha Technologies T2000 - Page 1 Kadlcak_kadlcak2_01_000001_15-04
Compound: Kadlcak	Name: Alenka
Batchno: kadlcak2	Test Type: tahove zkousky
Orderno: 01	Test Name: knife_6mm{low tension}
Speciment: 000001	Test Date: 15-04-10
Date: 15-04	Test Time: 15.46.02

Sample 001

Version PV7.60/MV2.06 Test code: 61001
 Serial Number: 82SIG1363
 Tension Rubber Dumbbell
 Number of Specimens: 4
 Loadcell: 1000N 100kgf 200lbf (Range: 5 MPa)
 Extension measured by: high extensometer (Gauge Length 25.000 mm)
 Stage 1 speed: 500.0 mm/min

Specimen details

	Width mm	Thickness mm	Area mm ²	Range N	Utilisation %
Specimen 1	6.0000	2.0237	12.142	100	6.07
Specimen 2	6.0000	2.0373	12.224	100	6.11
Specimen 3	6.0000	2.0237	12.142	100	6.07
Specimen 4	6.0000	2.0387	12.232	100	6.12

Specimen results

	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 10% MPa	Mod @ 25% MPa
Specimen 1	1.543	258.40	1.544	257.40	0.205	0.395
Specimen 2	1.374	259.80	1.544	254.10	0.197	0.397
Specimen 3	1.699	290.40	1.718	289.90	0.207	0.404
Specimen 4	1.505	247.00	1.508	246.00	0.214	0.419

	Mod @ 50% MPa	Mod @ 100% MPa	Mod @ 200% MPa	Mod @ 300% MPa	Mod @ 500% MPa
Specimen 1	0.623	0.876	1.288	*** **	*** **
Specimen 2	0.619	0.885	1.299	*** **	*** **
Specimen 3	0.631	0.900	1.300	*** **	*** **
Specimen 4	0.642	0.913	1.312	*** **	*** **

Multi-specimen results

	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 10% MPa	Mod @ 25% MPa	Mod @ 50% MPa
Median	1.524	259.10	1.544	255.75	0.206	0.400	0.627
Average	1.530	263.90	1.578	261.85	0.206	0.404	0.629
Range	0.325	43.400	0.210	43.900	0.016	0.024	0.023
Highest	1.699	290.40	1.718	289.90	0.214	0.419	0.642
Lowest	1.374	247.00	1.508	246.00	0.197	0.395	0.619

	Mod @ 100% MPa	Mod @ 200% MPa	Mod @ 300% MPa	Mod @ 500% MPa
Median	0.893	1.300	*** **	*** **
Average	0.894	1.300	*** **	*** **
Range	0.037	0.025	*** **	*** **
Highest	0.913	1.312	*** **	*** **
Lowest	0.876	1.288	*** **	*** **

PŘÍLOHA P VI: TAHOVÉ ZKOUŠKY PRO SMĚS KADLCAK3

Company name
Title

Alpha Technologies T2000 - Page 1
Kadlcak_kadlcak3_01_000001_15-04

Compound: Kadlcak
Batchno: kadlcak3
Orderno: 01
Speciment: 000001
Date: 15-04

Name: Alenka
Test Type: tahove zkousky
Test Name: knife_6mm{low tension}
Test Date: 15-04-10
Test Time: 15.53.59

Sample 002

Version PV7.60/MV2.06 Test code: 61001
Serial Number: 82SIG1363
Tension Rubber Dumbbell
Number of Specimens: 4
Loadcell: 1000N 100kgf 200lbf (Range: 5 MPa)
Extension measured by: high extensometer (Gauge Length 25.000 mm)
Stage 1 speed: 500.0 mm/min

Specimen details

	Width mm	Thickness mm	Area mm ²	Range N	Utilisation %
Specimen 1	6.0000	2.0697	12.418	100	6.21
Specimen 2	6.0000	2.0993	12.596	100	6.30
Specimen 3	6.0000	2.0963	12.578	100	6.29
Specimen 4	6.0000	2.0520	12.312	100	6.16

Specimen results

	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 10% MPa	Mod @ 25% MPa
Specimen 1	1.238	225.90	1.396	217.90	0.216	0.421
Specimen 2	1.409	226.20	1.428	225.00	0.212	0.413
Specimen 3	1.179	194.60	1.305	189.20	0.221	0.435
Specimen 4	1.441	226.70	1.441	226.70	0.224	0.420

	Mod @ 50% MPa	Mod @ 100% MPa	Mod @ 200% MPa	Mod @ 300% MPa	Mod @ 500% MPa
Specimen 1	0.649	0.924	1.323	*** **	*** **
Specimen 2	0.637	0.919	1.323	*** **	*** **
Specimen 3	0.663	0.931	*** **	*** **	*** **
Specimen 4	0.653	0.931	1.330	*** **	*** **

Multi-specimen results

	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 10% MPa	Mod @ 25% MPa	Mod @ 50% MPa
Median	1.323	226.05	1.412	221.45	0.218	0.420	0.651
Average	1.316	218.35	1.392	214.70	0.218	0.422	0.650
Range	0.262	32.100	0.136	37.500	0.012	0.023	0.026
Highest	1.441	226.70	1.441	226.70	0.224	0.435	0.663
Lowest	1.179	194.60	1.305	189.20	0.212	0.413	0.637

	Mod @ 100% MPa	Mod @ 200% MPa	Mod @ 300% MPa	Mod @ 500% MPa
Median	0.927	1.323	*** **	*** **
Average	0.926	1.326	*** **	*** **
Range	0.012	0.007	*** **	*** **
Highest	0.931	1.330	*** **	*** **
Lowest	0.919	1.323	*** **	*** **

PŘÍLOHA P VII: TAHOVÉ ZKOUŠKY PRO SMĚS KADLCAK4

Company name
Title

Alpha Technologies T2000 - Page 1
Kadlcak_kadlcak4_01_000001_04-05

Compound: Kadlcak
Batchno: kadlcak4
Orderno: 01
Speciment: 000001
Date: 04-05

Name: Alenka
Test Type: tahove zkousky
Test Name: knife_6mm{low tension}
Test Date: 04-05-10
Test Time: 10.06.42

Sample 001

Version PV7.60/MV2.06 Test code: 61001
Serial Number: 82SIG1363
Tension Rubber Dumbbell
Number of Specimens: 4
Loadcell: 1000N 100kgf 200lbf (Range: 5 MPa)
Extension measured by: high extensometer (Gauge Length 25.000 mm)
Stage 1 speed: 500.0 mm/min

Specimen details

	Width mm	Thickness mm	Area mm ²	Range N	Utilisation %
Specimen 1	6.0000	2.1067	12.640	100	6.32
Specimen 2	6.0000	2.1527	12.916	100	6.46
Specimen 3	6.0000	2.1803	13.082	100	6.54
Specimen 4	6.0000	2.1440	12.864	100	6.43

Specimen results

	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 10% MPa	Mod @ 25% MPa
Specimen 1	1.712	235.40	1.712	235.40	0.217	0.431
Specimen 2	0.890	95.500	0.890	95.500	0.214	0.407
Specimen 3	1.557	248.10	1.691	247.70	0.211	0.415
Specimen 4	1.329	170.20	1.333	169.10	0.229	0.433
	Mod @ 50% MPa	Mod @ 100% MPa	Mod @ 200% MPa	Mod @ 300% MPa	Mod @ 500% MPa	
Specimen 1	0.659	0.965	1.497	*** **	*** **	
Specimen 2	0.627	*** **	*** **	*** **	*** **	
Specimen 3	0.637	0.933	1.422	*** **	*** **	
Specimen 4	0.655	0.969	*** **	*** **	*** **	

Multi-specimen results

	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 10% MPa	Mod @ 25% MPa	Mod @ 50% MPa
Median	1.443	202.80	1.512	202.25	0.215	0.423	0.646
Average	1.372	187.30	1.407	186.93	0.218	0.422	0.644
Range	0.822	152.60	0.822	152.20	0.018	0.026	0.032
Highest	1.712	248.10	1.712	247.70	0.229	0.433	0.659
Lowest	0.890	95.500	0.890	95.500	0.211	0.407	0.627
	Mod @ 100% MPa	Mod @ 200% MPa	Mod @ 300% MPa	Mod @ 500% MPa			
Median	0.965	1.459	*** **	*** **			
Average	0.956	1.459	*** **	*** **			
Range	0.036	0.076	*** **	*** **			
Highest	0.969	1.497	*** **	*** **			
Lowest	0.933	1.422	*** **	*** **			

PŘÍLOHA P VIII: TAHOVÉ ZKOUŠKY PRO SMĚS KADLCAK5

Company name
Title

Alpha Technologies T2000 - Page 1
Kadlcak_kadlcak5_01_000001_04-05

Compound: Kadlcak
Batchno: kadlcak5
Orderno: 01
Speciment: 000001
Date: 04-05

Name: Alenka
Test Type: tahove zkousky
Test Name: knife_6mm{low tension}
Test Date: 04-05-10
Test Time: 10.23.03

Sample 002

Version PV7.60/MV2.06 Test code: 61001
Serial Number: 82SIG1363
Tension Rubber Dumbbell
Number of Specimens: 4
Loadcell: 1000N 100kgf 200lbf (Range: 5 MPa)
Extension measured by: high extensometer (Gauge Length 25.000 mm)
Stage 1 speed: 500.0 mm/min

Specimen details

	Width mm	Thickness mm	Area mm ²	Range N	Utilisation %
Specimen 1	6.0000	2.0957	12.574	100	6.29
Specimen 2	6.0000	2.1277	12.766	100	6.38
Specimen 3	6.0000	2.0770	12.462	100	6.23
Specimen 4	6.0000	2.0400	12.240	100	6.12

Specimen results

	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 10% MPa	Mod @ 25% MPa
Specimen 1	1.729	244.60	1.729	244.60	0.215	0.435
Specimen 2	1.777	273.90	1.868	272.60	0.225	0.446
Specimen 3	1.754	248.30	1.754	248.30	0.250	0.469
Specimen 4	1.789	256.90	1.789	256.90	0.229	0.447

	Mod @ 50% MPa	Mod @ 100% MPa	Mod @ 200% MPa	Mod @ 300% MPa	Mod @ 500% MPa
Specimen 1	0.692	1.010	1.493	*** **	*** **
Specimen 2	0.696	1.010	1.475	*** **	*** **
Specimen 3	0.723	1.027	1.500	*** **	*** **
Specimen 4	0.689	1.014	1.485	*** **	*** **

Multi-specimen results

	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 10% MPa	Mod @ 25% MPa	Mod @ 50% MPa
Median	1.765	252.60	1.771	252.60	0.227	0.446	0.694
Average	1.762	255.93	1.785	255.60	0.230	0.449	0.700
Range	0.060	29.300	0.139	28.000	0.035	0.034	0.033
Highest	1.789	273.90	1.868	272.60	0.250	0.469	0.723
Lowest	1.729	244.60	1.729	244.60	0.215	0.435	0.689

	Mod @ 100% MPa	Mod @ 200% MPa	Mod @ 300% MPa	Mod @ 500% MPa
Median	1.012	1.489	*** **	*** **
Average	1.015	1.488	*** **	*** **
Range	0.017	0.026	*** **	*** **
Highest	1.027	1.500	*** **	*** **
Lowest	1.010	1.475	*** **	*** **

PŘÍLOHA P IX: TAHOVÉ ZKOUŠKY PRO SMĚS KADLCAK6

Company name
Title

Alpha Technologies T2000 - Page 1
Kadlcak_6_1_1

Compound: Kadlcak
Batchno: 6
Orderno: 1
Ident. kod: 1

Name: Alenka
Test Type: tahove zkousky
Test Name: knife_6mm{low tension}
Test Date: 11-05-10
Test Time: 09.40.53

Sample 001

Version PV7.60/MV2.06 Test code: 61001
Serial Number: 82SIG1363
Tension Rubber Dumbbell
Number of Specimens: 4
Loadcell: 1000N 100kgf 200lbf (Range: 5 MPa)
Extension measured by: high extensometer (Gauge Length 25.000 mm)
Stage 1 speed: 500.0 mm/min

Specimen details

	Width mm	Thickness mm	Area mm ²	Range N	Utilisation %
Specimen 1	6.0000	2.0707	12.424	100	6.21
Specimen 2	6.0000	2.1010	12.606	100	6.30
Specimen 3	6.0000	2.1363	12.818	100	6.41
Specimen 4	6.0000	2.0870	12.522	100	6.26

Specimen results

	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 10% MPa	Mod @ 25% MPa
Specimen 1	1.596	197.50	1.599	196.80	0.264	0.502
Specimen 2	1.659	239.60	1.785	238.50	0.252	0.473
Specimen 3	2.128	293.70	2.128	293.70	0.268	0.496
Specimen 4	2.242	296.90	2.242	296.90	0.276	0.514

	Mod @ 50% MPa	Mod @ 100% MPa	Mod @ 200% MPa	Mod @ 300% MPa	Mod @ 500% MPa
Specimen 1	0.773	1.105	*** **	*** **	*** **
Specimen 2	0.745	1.073	1.576	*** **	*** **
Specimen 3	0.757	1.081	1.577	*** **	*** **
Specimen 4	0.778	1.114	1.628	*** **	*** **

Multi-specimen results

	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 10% MPa	Mod @ 25% MPa	Mod @ 50% MPa
Median	1.893	266.65	1.957	266.10	0.266	0.499	0.765
Average	1.906	256.93	1.938	256.48	0.265	0.496	0.763
Range	0.646	99.400	0.643	100.10	0.024	0.042	0.033
Highest	2.242	296.90	2.242	296.90	0.276	0.514	0.778
Lowest	1.596	197.50	1.599	196.80	0.252	0.473	0.745

	Mod @ 100% MPa	Mod @ 200% MPa	Mod @ 300% MPa	Mod @ 500% MPa
Median	1.093	1.577	*** **	*** **
Average	1.093	1.594	*** **	*** **
Range	0.042	0.052	*** **	*** **
Highest	1.114	1.628	*** **	*** **
Lowest	1.073	1.576	*** **	*** **