

Vliv vulkanizačního systému na vlastnosti NBR a jeho adhezi ke kovu

Bc. Miroslav Hlava

Diplomová práce
2009



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2008/2009

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Bc. Miroslav HLAVA

Studijní program: N 2808 Chemie a technologie materiálů

Studijní obor: Technologie a management

Téma práce: Vliv vulkanizačního systému na vlastnosti NBR a jeho adhezi ke kovu

Zásady pro vypracování:

- 1. Zpracovat literární rešerži na dané téma**
- 2. Připravit receptury směsí a míchací postupy**
- 3. Připravit vzorky pryžových směsí**
- 4. Vylisovat zkušební vzorky**
- 5. Provést zkoušky fyzikálně-mechanických vlastností**
- 6. Provést zkoušky měření adheze ke kovu**
- 7. Shrnout naměřené výsledky zkoušek**

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. **DUCHÁČEK, Vratislav. Gumárenské suroviny a jejich zpracování. 3. přeprac. vyd. Praha : Vydavatelství VŠCHT, 1999. 200 s. ISBN 80-7080-352-5.**
2. **WHITE, James. Rubber processing : Technology, materials, and principles. 1st edition. München Germany : Carl Hansen Verlag, 1995. 571 s. ISBN 1-56990-165-1.**
3. **BENDER, H., et al. Manual for the rubber industry. 2nd rev. edition. Leverkusen, Germany : Bayer AG, 1993. 814 s.**
4. **GENT, Alan. Engineering with rubber : How to design rubber components. 2nd edition. München, Germany : Hanser Publishers, 2001. 361 s. ISBN 1-56990-299-2.**
5. **DUCHÁČEK, Vratislav. Přírodní a syntetické kaučuky termoplastické elastomery. Zlín : Česká společnost průmyslové chemie, 2006. 157 s. ISBN 80-02-01784-6.**

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Jiří Maláč, CSc.**
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce: **11. února 2009**

Termín odevzdání diplomové práce: **29. května 2009**

Ve Zlíně dne 11. února 2009


doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan




doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
vedoucí katedry

ABSTRAKT

V teoretické části této práce jsou shrnuty základní poznatky o přípravě, struktuře a vlastnostech butadien-akrylonitrilových kaučuků, složení kaučukových směsí, způsobech jejich přípravy, vulkanizaci, vlastnosti butadien-akrylonitrilové pryže a některé základní zkoušky fyzikálně-mechanických vlastností. V praktické části jsou uvedeny jednotlivé kroky přípravy butadien-akrylonitrilových kaučukových směsí s různými vulkanizačními systémy od navržení receptury až po zkoušky fyzikálně-mechanických vlastností.

Klíčová slova:

kaučuk, pryž, butadien-akrylonitrilový kaučuk, nitrilkaučuk, NBR, vulkanizační systém, adheze NBR pryže a kovem

ABSTRACT

In the theoretic part of this paper the basic knowledge is summarized concerning the preparation, structure, and properties of acrylonitrile-butadiene rubbers, composition of rubber compounds, methods of their preparation, vulcanization, properties of acrylonitrile-butadiene rubber, and some basic tests of physical-mechanical properties. Individual steps of the preparation of acrylonitrile-butadiene rubber compounds with various curing systems from drawing up the recipe up to the testing of physical-mechanical properties of rubber are specified in the practical part.

Keywords:

rubber, vulcanized rubber, acrylonitrile-butadiene rubber, nitrile rubber, NBR, vulcanization system, NBR vulcanizates to metal adhesion

Poděkování

Rád bych poděkoval vedoucímu diplomové práce doc. Ing. Jiřímu Maláčovi, CSc. a konzultantům a spolupracovníkům z firmy Rubena a. s. Hradec Králové za odborné vedení, cenné rady, připomínky a pomoc při realizaci mé diplomové práce.

Motto

„Ať si myslíte, že něco dokážete, nebo že to nedokážete, máte pravdu“.

Henry Ford

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

Ve Zlíně

.....
Podpis diplomanta

OBSAH

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 BUTADIEN-AKRYLONITRILOVÉ KOPOLYMERY	12
1.1 HISTORIE NBR	12
1.2 VÝROBA MONOMERŮ	12
1.2.1 1,3-Butadien	12
1.2.2 Akrylonitril.....	17
1.3 POLYMER NBR	19
1.3.1 Výroba polymeru.....	19
1.3.2 Struktura a vlastnosti polymeru.....	21
1.3.3 Obchodní druhy.....	25
2 SLOŽKY KAUČUKOVÉ SMĚSI	28
2.1 KAUČUK.....	28
2.2 PŘÍSADY	29
2.2.1 Vulkanizační přísady.....	29
2.2.2 Plniva a ztužovadla	38
2.2.3 Antidegradanty	41
2.2.4 Změkčovadla	43
2.2.5 Maziva.....	44
2.2.6 Plastikační činidla	44
2.2.7 Pigmenty.....	45
2.2.8 Faktisy	46
3 PŘÍPRAVA PRYŽOVÝCH SMĚSI	47
3.1 DÁVKOVÁNÍ A NAVAŽOVÁNÍ SUROVIN	47
3.2 MÍCHÁNÍ KAUČUKOVÝCH SMĚSÍ.....	47
3.2.1 Plastikace kaučuku	47
3.2.2 Strojní zařízení pro míchání kaučukových směsí.....	48
3.2.3 Míchání na dvouválci.....	51
3.2.4 Míchání na hnětiči.....	51
3.2.5 Zásady správného míchání	52
4 VULKANIZACE	54
4.1 VULKANIZACE SÍROU.....	55
4.2 VULKANIZACE PEROXIDY	56
4.3 PRŮBĚH VULKANIZACE.....	56
4.3.1 Indukční perioda vulkanizace.....	57
4.3.2 Vlastní síťovací reakce.....	57
4.3.3 Změny ve struktuře vytvořené sítě	57
5 VLASTNOSTI A POUŽITÍ NBR PRYŽE	59

5.1	VLASTNOSTI NBR PRYŽE	59
5.2	POUŽITÍ NBR PRYŽE	62
5.3	SPOJOVÁNÍ NBR PRYŽE S KOVEM.....	63
5.3.1	Charakteristiky spojovacích systémů	63
6	ZKOUŠENÍ KAUKOVÝCH SMĚSÍ.....	66
6.1	MĚŘENÍ VIZKOZITY.....	66
6.2	MĚŘENÍ PRŮBĚHU VULKANIZACE – VULKANIZAČNÍ CHARAKTERISTIKY.....	67
6.2.1	Vyhodnocování průběhu vulkanizace na vulkametru	67
6.2.2	Stanovení vulkanizačních charakteristik na viskozimetru Mooney.....	69
7	ZKOUŠENÍ PRYŽE	71
7.1	ZKOUŠKY TVRDOSTI	71
7.2	MĚŘENÍ HUSTOTY.....	71
7.3	TAHOVÉ ZKOUŠKY.....	72
7.4	ZKOUŠKA STRUKTURNÍ PEVNOSTI.....	73
7.5	ZKOUŠKA ODRAZOVÉ PRUŽNOSTI	73
7.6	ZKOUŠKA TRVALÉ DEFORMACE V TLAKU PŘI KONSTANTNÍ DEFORMACI	74
7.7	ZKOUŠKY OPOTŘEBENÍ.....	75
7.7.1	Metoda Bussen-Schlobach	75
7.8	ZKOUŠKY ZRYCHLENÉHO STÁRNUTÍ.....	76
7.8.1	Zrychlené stárnutí pryže v horkém vzduchu	77
7.9	ZKOUŠKA ODOLNOSTI PRYŽE PROTI BOTNÁNÍ.....	77
7.10	ZKOUŠKA ADHEZE PRYŽE S KOVEM	78
7.10.1	Vyhodnocení zkoušky adheze pryže s kovem.....	79
II	PRAKTICKÁ ČÁST	82
8	NÁVRH RECEPTUR ZKUŠEBNÍCH KAUKOVÝCH SMĚSÍ.....	83
9	NAVAŽOVÁNÍ SUROVIN A MÍCHÁNÍ SMĚSÍ.....	86
9.1	NAVAŽOVÁNÍ SUROVIN	86
9.2	MÍCHÁNÍ SMĚSÍ	86
10	ZKOUŠENÍ KAUKOVÝCH SMĚSÍ.....	89
10.1	HODNOCENÍ KAUKOVÝCH SMĚSÍ.....	89
10.1.1	Viskozita	89
10.1.2	Vulkanizační charakteristiky.....	89
11	ZKOUŠENÍ PRYŽE	91
11.1	PŘÍPRAVA ZKUŠEBNÍCH VZORKŮ	91
11.2	MĚŘENÍ FYZIKÁLNĚ-MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ PRYŽE.....	91
11.2.1	Tvrdost	92
11.2.2	Hustota	92
11.2.3	Tahové zkoušky.....	93

11.2.4	Strukturní pevnost	94
11.2.5	Odrazová pružnost	94
11.2.6	Trvalá deformace v tlaku.....	95
11.2.7	Oděr	96
11.2.8	Stárnutí	97
11.2.9	Botnání	98
11.2.10	Zkouška adheze pryže ke kovu.....	98
12	VÝSLEDKY MĚŘENÍ A DISKUSE.....	100
12.1	VISKOZITA.....	100
12.2	VULKANIZAČNÍ CHARAKTERISTIKY	102
12.3	TVRDOST A HUSTOTA	104
12.4	PEVNOST, TAŽNOST A MODUL PRUŽNOSTI.....	106
12.5	STRUKTURNÍ PEVNOST A TRVALÁ DEFORMACE.....	109
12.6	ODRAZOVÁ PRUŽNOST A ODOLNOST PROTI ODĚRU	111
12.7	ZRYCHLENÉ STÁRNUTÍ NA VZDUCHU.....	113
12.8	BOTNÁNÍ	116
12.9	ADHEZE PRYŽE S KOVEM	119
	ZÁVĚR	122
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	123
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	126
	SEZNAM OBRÁZKŮ	128
	SEZNAM TABULEK.....	130
	SEZNAM PŘÍLOH.....	131

ÚVOD

Výrobky z pryže nachází v dnešním moderním světě uplatnění v mnoha průmyslových odvětvích. Patří sem především průmysl automobilový, letecký, ocelářský, elektrotechnický, strojírenský, dřevařský, zemědělský, papírenský, potravinářský, zdravotnický a mnoho dalších. Výrobky používané v těchto odvětvích slouží k odstraňování vibrací, snižování a tlumení otřesů, utěsnění hmoty v různých fázích, spojování vychýlených součástí, odstraňování a separace chemikálií při úpravářských procesech, přenosu barev při různých formách tisku, ochraně různých povrchů proti korozi, přenosu kroutícího momentu třením apod.

Například automobil obsahuje mnoho součástí vyrobených z pryže. Mezi tyto součásti patří pneumatiky, silentbloky k uchycení motoru, spojky a průchodky v motoru a v karoseriích, hřídelová těsnění v převodovce a motoru, uchycení ventilátoru a chladiče, uchycení výfuku, rozvody chlazení, těsnění oken a dveří, dorazy a mnoho dalších.

S rozvojem nových technologií a materiálů rostou i požadavky na kvalitu, odolnost, funkčnost a životnost těchto výrobků. Některé požadavky na vlastnosti pryže se mohou vzájemně vylučovat a v těchto případech musí chemičtí inženýři přistoupit k určitým kompromisním řešením tak, aby byla dosažena přijatelná rovnováha vlastností výrobku.

Mohutný rozvoj nastal i v oblasti kaučuků a gumářských surovin. Počet druhů přísad používaných do kaučukových směsí dnes již dosahuje několika tisíců. Některé přísady jsou vzájemně zaměnitelné, ale v mnoha případech mají jedinečné a nenahraditelné vlastnosti. Vhodná skladba kaučukových směsí umožňuje vyrábět širokou škálu materiálů s vlastnostmi, které není možné dosáhnout žádným jiným nekaučukovým materiálem. Mezi takovéto výrobky právě patří např. pneumatiky, silentbloky, hnací válce pásových dopravníků, ždímací válce, hadice, těsnicí profily apod.

Pryž na bázi butadien-akrylonitrilového kaučuku je v současné době asi nejvíce využívána na výrobky u nichž je požadována vysoká pevnost, nízká trvalá deformace za vyšších teplot a zároveň odolnost vůči nepolárním látkám (minerální oleje a benzín), tzn. v automobilovém průmyslu.

V teoretické části této práce jsem se snažil popsat způsoby přípravy butadien-akrylonitrilového kopolymeru, jednotlivé složky kaučukové směsi a jejich funkci

ve směsi, způsoby přípravy kaučukových směsí, vlastnosti butadien-akrylonitrilového kopolymeru a v závěru postupy zkoušení některých fyzikálně-mechanických vlastností pryže.

V praktické části jsem shrnul své praktické zkušenosti z přípravy kaučukových směsí na bázi butadien-akrylonitrilového kopolymeru s různými vulkanizačními systémy a provádění zkoušek fyzikálně-mechanických vlastností pryže.

Cílem mojí práce bylo porovnání změn vulkanizačních charakteristik a fyzikálně-mechanických vlastností připravených vzorků kaučukových směsí a jejich adheze ke kovu v závislosti na použitém vulkanizačním systému.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 BUTADIEN-AKRYLONITRILOVÉ KOPOLYMERY

Butadien-akrylonitrilové kopolymery jsou kaučuky určené pro speciální aplikace. Jejich nejvýznamnější vlastností je především vysoká odolnost proti botnání v minerálních olejích, nepolárních rozpouštědlech a teplovzdornost. Kopolymery jsou v gumárenské praxi označovány obecným názvem nitrilkaučuky, popř. zkratkou NBR. Řada průmyslově vyráběných kopolymerů butadienu s akrylonitrilem se od sebe vzájemně liší obsahem vázaného akrylonitrilu (AN) v kopolymeru, který se pohybuje v rozsahu od 18 do 50 % [1].

1.1 Historie NBR

Butadien-akrylonitrilový kaučuk byl poprvé připraven v roce 1931 vědci německého smíšeného koncernu IG Farbenindustrie (známého též jako IG Farben), který byl založen v roce 1925. Koncern v době založení sdružoval společnosti Bayer, BASF, Agfa, Hoechst, Hülls a další menší firmy. V Německu v tomto období již byla průmyslově zvládnuta emulzní aniontová polymerace butadienu účinkem sodíku, který zde sloužil jako katalyzátor. Tento proces byl nazván Bu–Na (Butadien–Natrium) a kaučuky vyráběné tímto procesem byly pojmenovány obchodní značkou Buna S (butadien-styrenový kaučuk) a Buna N (butadien-akrylonitrilový kaučuk). Hromadná výroba tohoto kaučuku začala v roce 1935. Teprve až za druhé světové války dochází v rámci prudkého rozvoje výroby syntetických kaučuků k vyvinutí butadien-akrylonitrilového kaučuku i v USA za vydatné podpory tamní vlády. Zajímavostí je, že v té době americká vláda přikládala přípravě syntetického kaučuku stejnou důležitost jako programu *Manhattan*, tedy výrobě atomové bomby. Kaučuk připravený v USA získal obchodní název Hycar a Chemigum [2], [3], [4].

U nás jsou začátky gumárenské technologie spjaty především s firmou Baťa ve Zlíně. Vůbec první poloprovozní výroba syntetického kaučuku (chloroprenového) na našem území byla firmou Baťa zavedena pravděpodobně již koncem třicátých let v Otrokovicích [4].

1.2 Výroba monomerů

1.2.1 1,3-Butadien

1,3-Butadien ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) je za normálních podmínek bezbarvý plyn s charakteristickým zápachem. Dobře se rozpouští v organických rozpouštědlech, ale jen

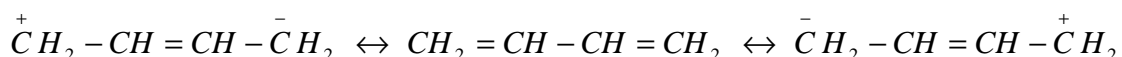
málo ve vodě a alkoholech. Při styku se vzduchem vytváří explozivní směsi (2–11,5 % obj.) a jeho páry mají na člověka narkotické účinky. S kyslíkem reaguje butadien za vzniku peroxidů, které se při zahřívání nebo úderem explozivně rozkládají, a proto je nutná stabilizace monomeru hydrochinonem nebo 4-terc.-butylpyrokatecholem [5].

V Tab. 1 jsou shrnuty některé vlastnosti 1,3-butadienu.

Vlastnost	Hodnota
Molekulová hmotnost [g/mol]	54,09
Hustota kapaliny při 20 °C [g/cm ³]	0,62
Teplota varu [°C]	–4,5
Teplota tání [°C]	–109
Teplota samovznícení [°C]	415
Teplota skladování [°C]	0 až 6

Tab. 1. Vlastnosti 1,3-butadienu [6], [7]

Molekula 1,3-butadienu má planární (rovinnou) konfiguraci. Za laboratorní teploty převládá trans-forma, přičemž s poklesem teploty vzrůstá podíl cis-formy. Přítomné konjugované dvojně vazby mají možnost rezonanční hybridizace:



1,3-Butadien je nejdůležitější a nejmasověji vyráběný dienový monomer, jehož celosvětová roční produkce činila již začátkem devadesátých let 9.10⁶ tun. Pro jeho přípravu byla vypracována řada postupů, které jsou založeny na různých výchozích surovinách.

Izolace 1,3-butadienu z C₄ frakce produktů pyrolýzy uhlovodíků

Podíl 1,3-butadienu v pyrolýzních produktech závisí na zpracovávaných surovinách a reakčních podmínkách a dosahuje až 4,5 % hm. C₄ frakce (obsahující 30–45 % 1,3-butadienu). Představuje směs alkanů, alkenů, dienů a alkinů, ze které nelze získat 1,3-butadien rektifikací, ale extrakcí nebo extrakční destilací. Jako selektivní rozpouštědla se obvykle používají acetonitril, dimethylformamid a N-methylpyrrolidon.

Při izolaci 1,3-butadienu z C_4 pyrolýzní frakce extrakční destilací s dimethylformamidem (proces Nippon–Zeon) se celý proces skládá ze tří stupňů. V prvním stupni dojde k oddělení složek méně rozpustných než 1,3-butadien (C_4 alkany a C_4 alkeny s výjimkou cis-2-butenu). Zde je důležité dokonalé oddělení trans-2-butenu, který nelze ve třetím stupni oddělit rektifikací. Ve druhém stupni se oddělí složky rozpustnější (C_4 alkiny, 1,2-butadien a některé C_5 uhlovodíky). Ve třetím stupni se odstraní rektifikací sloučeniny stejně rozpustné, ale s odlišným bodem varu (propin, cis-2-buten, 1,2-butadien a C_5 uhlovodíky). Alkinové frakce se obvykle spalují. Čistota takto izolovaného 1,3-butadienu je vyšší než 99,6 % a obsah acetylenických sloučenin je řádově v jednotkách ppm.

V devadesátých letech se tímto postupem téměř výhradně získával 1,3-butadien v západní Evropě, Japonsku i u nás, zatímco v USA to bylo asi jen 40 % celkové produkce.

Dehydrogenace n-butanu a n-butenů

Z hlediska technologického provedení může být tento postup přípravy 1,3-butadienu prováděn buď jednostupňově (proces Houdry), nebo dvoustupňově (proces Phillips).

V jednostupňovém procesu probíhá při teplotách okolo 600 °C v trubkovém reaktoru adiabatická dehydrogenace n-butanu za sníženého tlaku (10 kPa) v přítomnosti katalyzátoru $Al_2O_3 + Cr_2O_3 + alundum$. V krátkých intervalech (7–15 min) probíhá cyklicky dehydrogenace butanu a regenerace katalyzátoru spálením uhlíkatých úsad vzduchem. Konverze při jednom průchodu je 12–15 % a výtěžek butadienu se pohybuje okolo 74 %. Nevýhodou procesu je vysoká náročnost na strojní zařízení a automatizaci.

U dvojestupňového procesu probíhá v trubkových nebo fluidních reaktorech v prvním stupni dehydrogenace n-butanu na n-buteny v přítomnosti katalyzátoru $Al_2O_3 + Cr_2O_3$. Získané n-buteny (popřípadě buteny získané z C_4 frakce katalytického nebo tepelného krakování uhlovodíků) se ve druhém stupni dehydrogenují buď katalyticky, nebo oxidativní dehydrogenací (OXD proces). Katalytická dehydrogenace se provádí při teplotě od 620 do 670 °C v přítomnosti vodní páry (poměr butenu a vodní páry je 1 : 20) s katalyzátory typu $MgO + CuO + Fe_2O_3 + K_2O$ nebo $Fe_2O_3 + Cr_2O_3 + K_2CO_3$. Pro ekonomiku procesu je důležité, aby výchozí surovina obsahovala minimálně 70 % n-butenů.

Při oxidativní dehydrogenaci n-buteny není reakce reversibilní a lze tak dosáhnout vyšší konverzi než při katalytické dehydrogenaci, kde existují termická omezení. Proces je exotermní, a proto je nutné neustále kontrolovat reakční teploty (550–600 °C). Reakce probíhá

v přítomnosti halogenů a jako katalyzátory se používají směsi oxidů antimonu, bismutu, cínu a kyseliny fosforečné. V USA se v devadesátých letech tento proces podílel na produkci butadienu asi 15 %.

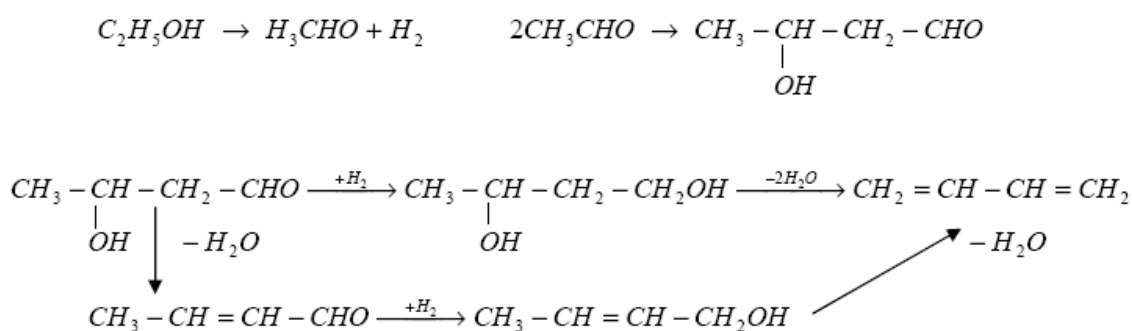
Výroba 1,3-butadienu z ethylalkoholu

Výrobní postupy přípravy 1,3-butadienu z ethylalkoholu byly aplikovány v SSSR a v USA hlavně ve čtyřicátých letech, ale v padesátých letech byly již z ekonomických důvodů (drahý ethylalkohol) nahrazovány dehydrogenací C_4 uhlovodíků. Výhledově jsou tyto postupy vhodné pro státy mající dostatek levného ethylalkoholu z kvašení různých rostlinných odpadů (třtina apod.). Ve srovnání s dehydrogenací C_4 uhlovodíků vyžadují tyto postupy menší náklady na investice. Vlastní proces přeměny ethylalkoholu na 1,3-butadien může být prováděn buď jednostupňově (Lebeděvův proces), nebo dvoustupňově (Ostro-myšlenského proces).

Při jednostupňovém Lebeděvově procesu je ethylalkohol současně dehydrogenován a dehydratován v plynné fázi s katalyzátorem obsahujícím oxidy ZnO, MgO (dehydrogenační složka), Al_2O_3 , SiO_2 (dehydratační složka) s různými promotory. Reakce probíhá v retortových pecích při teplotách okolo $400\text{ }^\circ\text{C}$ v přítomnosti vodní páry. Dezaktivovaný katalyzátor se po 12–16 hodinách regeneruje směsí páry a vzduchu. Konverze ethylalkoholu je přibližně 50 % a nezreagovaný ethylalkohol se recirkuluje zpět do reaktoru. Celkový výtěžek 1,3-butadienu vztaženého na ethylalkohol dosahoval cca 70–74 %. Při reakci vzniká kromě 1,3-butadienu dále celá řada dalších sloučenin (aldehydy, ethery, alkany, alkeny, H_2 aj.).

Tímto procesem byl v ČSSR vyráběn 1,3-butadien v závodě Kaučuk Kralupy nad Vltavou, ale nyní se již izoluje z C_4 pyrolýzní frakce.

Předpokládá se, že 1,3-butadien vzniká z ethylalkoholu následujícími reakcemi:



Při dvoustupňovém Ostromyšlenského procesu, který byl v USA ještě více propracován, se ethylalkohol dehydrogenuje na acetaldehyd a jeho směs s ethylalkoholem je ve druhém stupni konvertována na 1,3-butadien. Reakce probíhá za normálního tlaku při teplotách 325–350 °C s katalyzátory $Ta_2O_5 + SiO_2$ nebo $ZnO_2 + SiO_2$. Předpokládá se, že při reakci acetaldehyd vytvoří acetaldol, který je přítomným ethylalkoholem zredukován na 1,3-butandiol. Dehydratací butandiolu pak vzniká 1,3-butadien. Nelze přesně určit, který proces je výhodnější, protože při dvoustupňovém procesu je sice jednodušší dělení směsi produktu, ale složitější výrobní zařízení.

Výroba 1,3-butadienu z acetylenu

Procesy výroby 1,3-butadienu vycházející z acetylenu patří převážně minulosti, a to z důvodu vysoké ceny acetylenu, vysokých investičních a provozních nákladů a komplikovaného dělení pestré směsi reakčních produktů. 1,3-Butadien se z acetylenu připravoval v podstatě dvěma způsoby, a to buď procesem nazvaným Kučerov–Ostromyšlenský, nebo Reppeho syntézou.

Butadien podléhá celé řadě reakcí, z nichž jsou průmyslově významné: polymerace a kopolymerace, oligomerace, Diels-Alderovy reakce, hydrogenace, chlorace, oxidace.

Průmyslově se polymery a kopolymery 1,3-butadienu připravují polymerací radikálovou, aniontovou a v přítomnosti koordinačních katalyzátorů. V závislosti na reakčních podmínkách může polymerace probíhat 1,4- nebo 1,2- adicí a připravené polymery mohou obsahovat monomerní jednotky cis-1,4-, trans-1,4- a 1,2-.

Čistota 1,3-butadienu používaného pro polymerace má být minimálně 99 %. Pro jeho izolaci a čištění jsou využívány převážně extrakční metody. Starší a v minulosti velmi rozšířenou metodou byla extrakce 1,3-butadienu amoniakálním roztokem komplexních měďných solí $Cu_2(NH_3)_4(OCOCH_3)_2$. Nově se provádí extrakce selektivními rozpouštědly. V laboratorních podmínkách lze 1,3-butadien čistit reakcí s SO_2 za vzniku butadiensulfonu, který lze po rekrystalizaci zahřátím rozložit na SO_2 a 1,3-butadien.

Převážná část produkce 1,3-butadienu se spotřebuje na výrobu butadien-styrenového kaučuku (připravuje se nejčastěji emulzní radikálovou polymerací), kopolymeru butadienu s akrylonitrilem (nitrilkaučuk) a kopolymerů akrylonitrilu, butadienu a styrenu (ABS terpolymery). Ve velkém rozsahu je vyráběn rovněž stereospecifický poly(cis-1,4-butadien)

účinkem koordinačních katalyzátorů a stále větší význam nabývají i termoplastické elastomery SBS (styren-butadien-styren) připravované aniontovou polymerací [5].

1.2.2 Akrylonitril

Akrylonitril (2-propennitril) patří mezi nejdůležitější akrylové monomery jehož roční objem výroby činil již počátkem devadesátých let $2,7 \cdot 10^6$ tun. Poprvé byl připraven v roce 1893, ovšem jeho výroba se rozvinula až v průběhu II. světové války, kdy byly objeveny výborné vlastnosti nitrilkaučuku a následně v padesátých letech po zavedení výroby akrylových vláken.

Akrylonitril ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$) je bezbarvá toxická kapalina se zápachem připomínajícím hořké mandle. Mísí se z většinou organických rozpouštědel, včetně vody a s řadou z nich vytváří azeotropické směsi. Toxický je jak při požití, tak i při inhalaci nebo potřísnění kůže. Při nízkých koncentracích způsobuje únavu, podráždění očí a bolesti hlavy, při vyšších koncentracích a delší expozici ztrátu vědomí, zástavu dechu a smrt. Se vzduchem vytváří explosivní směsi (3–17 % obj.), snadno polymeruje obzvláště vlivem světla a v přítomnosti silných alkálií. Je nutné jej tedy skladovat v uzavřených nádobách a v přítomnosti inhibitorů. Jako inhibitor se používá 1,4-dihydroxy-2-ethylbenzen [5].

V Tab. 2 jsou shrnuty některé vlastnosti akrylonitrilu.

Vlastnost	Hodnota
Molekulová hmotnost [g/mol]	53,06
Hustota při 20 °C [g/cm ³]	0,806
Teplota varu [°C]	77,3
Teplota tání [°C]	–83,5
Teplota skladování [°C]	2 až 8
Rozpusťnost	voda, isopropanol, acetaldehyd, aceton, benzen, toluen, chlorid uhličitý

Tab. 2. Vlastnosti akrylonitrilu [8], [9]

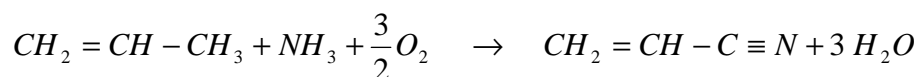
Akrylonitril je velmi reaktivní, což je dáno přítomností dvojně vazby aktivované nitrilovou skupinou ($-\text{CN}$). Reakce mohou probíhat jak na dvojně vazbě, tak i na nitrilové skupině.

I když je polymerace akrylonitrilu zdaleka nejdůležitější reakcí, používá se akrylonitril k průmyslové přípravě celé řady dalších sloučenin.

Polymerace a kopolymerace akrylonitrilu probíhá snadno radikálově nebo účinkem aniontových iniciátorů. Průmyslový význam má převážně radikálová polymerace a kopolymerace prováděná v bloku, suspenzi, emulzi i v roztoku.

Pro přípravu akrylonitrilu se používá celá řada laboratorních i průmyslových postupů. V současné době je převážná část celosvětové produkce akrylonitrilu vyráběna amoxidací propylenu procesem nazvaným Sohio. Ostatní technologické postupy jsou méně ekonomické a byly nebo jsou postupně opouštěny.

Amoxidace propylenu probíhá v plynné fázi s katalyzátory na bázi fosfomolybdenů Bi podle rovnice



a jako vedlejší produkty vznikají acetonitril a kyanovodík.

Přibližně stechiometrická směs propylenu, amoniaku a vzduchu je vedena do fluidního reaktoru, kde při teplotě 400–500 °C a přetlaku 20–200 kPa dochází k vlastní exotermní reakci. Doba zdržení je pouze několik sekund a následně je efluent ochlazen vodou. Vodný roztok je několikanásobně destilován (rektifikován), surový akrylonitril vysušen a znovu rektifikován na minimální čistotu 99 %.

Existují i modifikované procesy amoxidace využívající buď jiné složení katalyzátorů, nebo propylen reaguje s oxidem dusnatým připraveným oxidací amoniaku.

Mezi hlavní oblasti použití akrylonitrilu patří mimo výroby nitrilkaučuku také výroba vláken (akrylová a modakrylová vlákna), výroba plastů (ABS) a výroba akrylamidu, akrylátů, emulgátorů, lepidel, nátěrů, kyanethylace přírodních vláken a papíru, syntéza různých organických sloučenin atd. [5].

1.3 Polymer NBR

1.3.1 Výroba polymeru

Butadien-akrylonitrilové kopolymery se vyrábějí emulzní polymerací, která probíhá radikálovým mechanismem. Monomery se emulgují ve vodném prostředí a kaučuk vzniká ve formě latexu, tedy ve stejné formě, v jaké je například získáván kaučuk přírodní. Hlavní výhodou emulzní polymerace je rychlé odvádění tepla vznikajícího při polymeraci vodným prostředím o malé viskozitě, což usnadňuje udržování teploty. Reakce je dostatečně rychlá, dobře se ovládá a lze ji snadno zastavit. Odstranění případných nezreagovaných monomerů nečiní žádné potíže.

Polymerace v emulzi má své specifické rysy. Emulgátor je ve vodě jednak molekulárně rozpuštěn, jednak vytváří asociované částice zvané micely. Jsou to shluky asi 20 až 100 molekul. Micely jsou schopné adsorbovat molekuly organických látek a zvětšovat tak jejich rozpustnost ve vodném systému. Vzniklý emulzní systém se skládá ze dvou fází: spojitě vodné a dispergované uhlovodíkové. Kapičky monomerů o rozměrech okolo 1 μm jsou udržovány v dispergované fázi vrstvičkou emulgátoru, adsorbovanou na jejich povrchu. Část monomeru je obsažena ve zbotnalých micelách a malý podíl monomeru je molekulárně rozpuštěn ve vodě. Existence micel dává emulzní polymeraci její specifický charakter, neboť právě v micelách dochází k iniciaci a počátkům růstové reakce. Radikál vzniklý rozpadem iniciátoru pronikne do micely, sloučí se s monomerem a zahájí tak růst polymeračního řetězce. Pravděpodobnost iniciace v kapičkách je velmi malá, protože jejich styčný povrch s vodnou fází je vzhledem k jejich velikosti malý. Během růstové reakce se micela přeměňuje v částčku polymeru zbotnalého monomerem, jehož obsah se neustále doplňuje z okolí. V průběhu polymerace se zvětšuje velikost polymerních částček, stabilizovaných povrchovou vrstvičkou emulgátoru, klesá koncentrace micel a zmenšuje se velikost i koncentrace kapiček monomeru.

Průměr částic vzniklého latexu je v řadu 10^{-4} mm. Při vyšší koncentraci emulgátoru vznikají menší částice polymeru a vzrůstá polymerační rychlost.

Narozdíl od polymerace v bloku nebo roztoku se při emulzní radikálové polymeraci dosahuje podstatně větších relativních molekulových hmotností. Při blokové nebo roztokové radikálové polymeraci by k dosažení dostatečné rychlosti polymerace muselo být použito

velkých koncentrací iniciátoru. Vysoká koncentrace vzniklých radikálů by sice zajistila vyhovující rychlost polymerace, ale zároveň by urychlila i reakci končení, takže vzniklé polymery by byly nízkomolekulární, s relativní molekulovou hmotností nižší než 10^4 . Při emulzní polymeraci jsou rostoucí radikály od sebe fyzicky odděleny a v dané částici polymer–monomer je v daném okamžiku přítomen vždy pouze jeden rostoucí radikál. Tím je značně omezena pravděpodobnost končení, a proto jsou dosažené molekulové hmotnosti dostatečně velké.

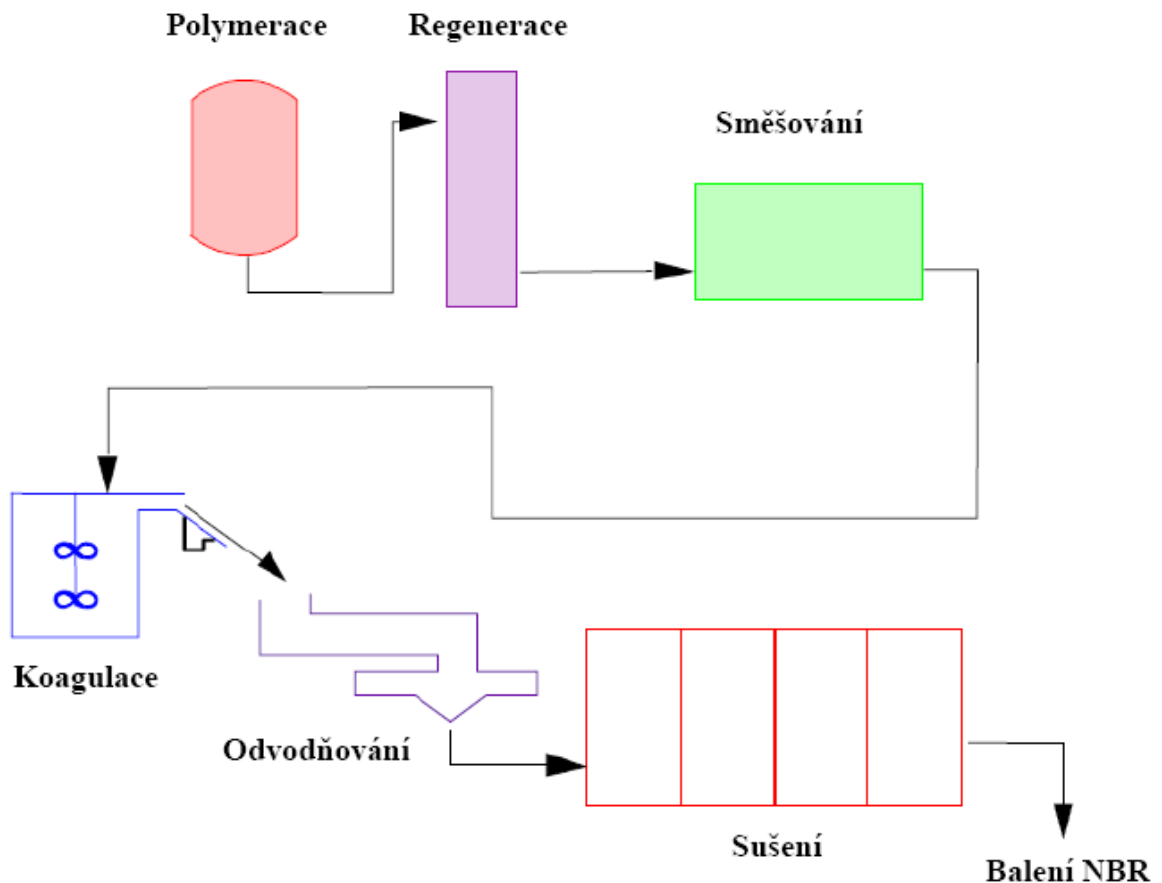
Jako emulgátory se používají alkalické soli sulfonovaných alkylarenkarboxilových kyselin. Koagulační činidla jsou obvykle anorganické soli. Zbytky syntetických emulgátorů se z polymeru pečlivě vymývají, aby se zlepšily elektrické vlastnosti polymeru a zmenšila se nasákavost vodou. Původně se používalo teploty polymerace kolem $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, jako katalyzátory sloužily alkalické peroxodisírany nebo organické peroxidy. Později se teplota polymerace snížila na $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ a dnes převažují studené typy nitrilkaučků, vyrobené polymerací při teplotě kolem $5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Studená polymerace je iniciována „redoxním“ systémem. Jeho běžnými složkami jsou kumenhydroperoxid, železnatá sůl v chelátové formě a sulfoxylátové redukční činidlo. Modifikátorem bývá obvykle alkanthiol a jeho úkolem je regulace relativní molekulové hmotnosti na požadovanou hodnotu a zabránit vzniku gelu [1].

Přídavné stabilizátory dávkované během polymerace před koagulací, barvicí nebo nebarvicí, chrání polymer při sušení, prodlužují dobu jeho skladování, snižují sklon polymeru k cyklizaci při vysokých teplotách během míchání kaučkových směsí v hnětiči a jejich efekt přetrvává i v pryži. Na typu použitého přídavného stabilizátoru také závisí použitelnost kaučuku na výrobky přicházející do styku s potravinami [10].

Nechráněný polymer rychle síťuje a při teplotě $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ obsahuje již za několik dní přes 80 % gelu. V přítomnosti 1,25 dsk alkylarylfosforitanu nebo stíněného fenolu začíná gel při této teplotě vznikat až asi po 14 dnech a přídavek bis(*p*-kresolu) nebo alkylovaného fenolu brání vzniku gelu při teplotě $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu nejméně 40 dnů. Konverze při polymeraci nepřekračuje obvykle 90 %, protože při větších konverzích vzrůstá pravděpodobnost větvení a síťování. Celý technologický proces emulzní polymerace nitrilkaučuku je kontinuální. Po ukončení polymerace se odplyní nezreagované monomery a do latexu se přidá antioxidant. Koagulace (srážení) se provádí ve dvou krocích, aby bylo možné polymer dostatečně vyprat. V prvním kroku se latex částečně koaguluje na krémovou hmotu přídavkem látky deaktivující emulgátor (tzv. krémování latexu). V dalším kroku se koagulace dokončí

přídavkem kyseliny. Takto získaný koagulát má houbovitý charakter a dá se dobře propírat. Vypraný kaučuk se odvodní ve šnekových lisech nebo na vakuových filtrech, rozele se v dezintegrátoru na jemnou drť a ta se suší. Drť se po vysušení lisuje do balíků, balí do polyetylenové fólie a prochází detektorem na kovy [1], [11].

Typický postup přípravy nitrilkaučku je uveden na Obr. 1.



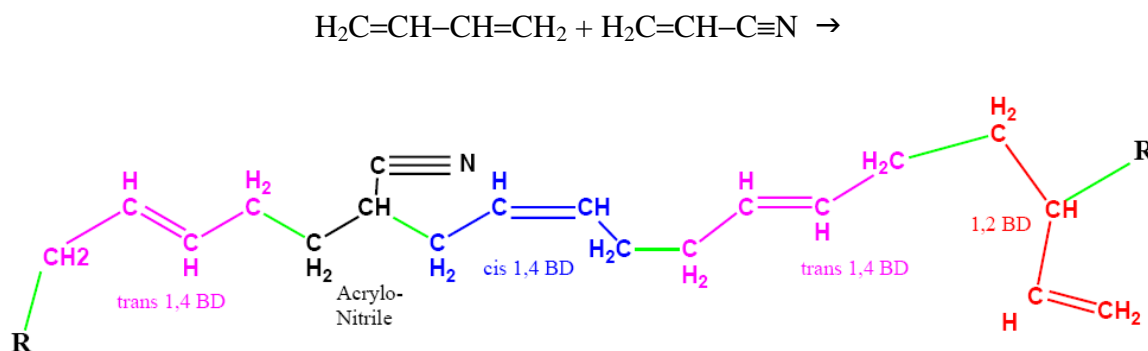
Obr. 1. Schéma typického postupu přípravy akrylonitrilového kaučuku [12]

1.3.2 Struktura a vlastnosti polymeru

Relativní molekulové hmotnosti butadienu ($M = 54,09$) a akrylonitrilu ($M = 53,06$) jsou jen velmi málo rozdílné, takže hmotnostní složení kopolymeru je prakticky stejné jako složení molární. Při kopolymeraci butadienu s akrylonitrilem neodpovídá složení kopolymeru přesně poměru monomerů v původní reakční směsi. V oblasti koncentrací akrylonitrilu asi do 40 % v násadě obsahuje vznikající polymer vždy více akrylonitrilu, než je okamžitá koncentrace monomerního akrylonitrilu. Během polymerace se tedy v závislosti na stupni konverze mění zastoupení obou monomerů ve vznikajících polymerních řetězcích.

Při koncentraci asi 45 % akrylonitrilu v násadě se dosahuje azeotropních podmínek, tj. složení kopolymeru odpovídá poměru monomerů v násadě [1].

Během emulzní kopolymerace butadienu s akrylonitrilem vstupuje butadien do řetězce v poloze *trans*-1,4, *cis*-1,4 i 1,2 (viz Obr. 2):



Obr. 2. Struktura butadien-akrylonitrilového kopolymeru [12]

Zastoupení jednotlivých forem se mírně mění s teplotou polymerace:

	Teplota polymerace	
	30 °C	7 °C
obsah adice <i>trans</i> -1,4	78 %	nad 78 %
obsah adice <i>cis</i> -1,4	12 %	12 %
obsah adice 1,2	10 %	pod 10 %

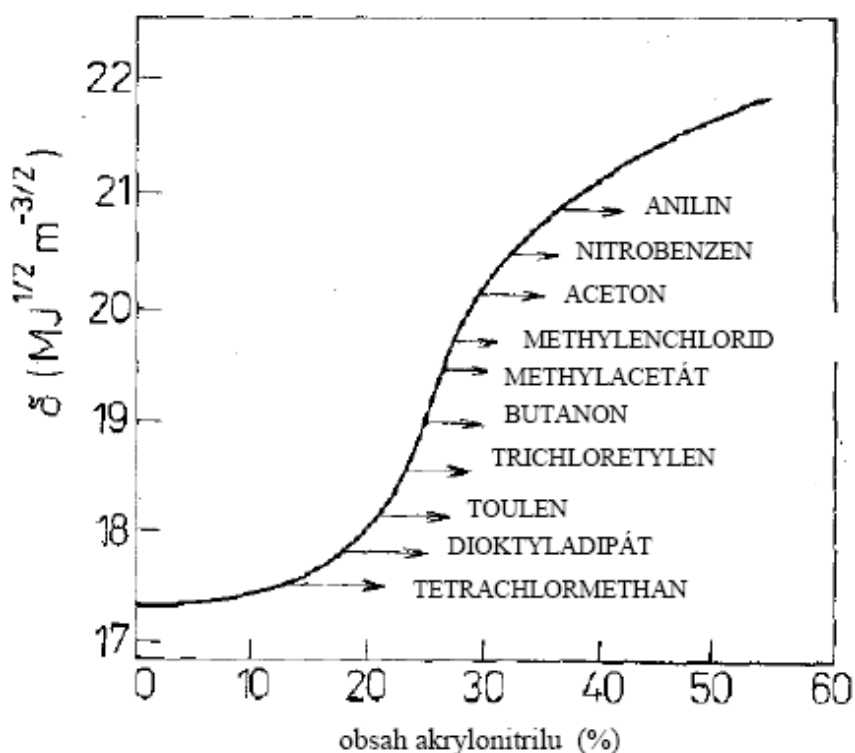
Z hlediska mikrostruktury jsou tedy jednotnější studené typy. Polymerní řetězce butadien-akrylonitrilových kopolymerů jsou obecně málo rozvětvené, přičemž studené typy NBR mají menší větvení než teplé [1].

Lineární polymery mají oproti mírně rozvětveným při stejné viskozitě lepší zpracovatelské vlastnosti. To je patrné zejména snadnějším mícháním kaučukových směsí na dvouválcí a menším smrštění a lesklejším povrchem fólie po kalandrování na víceválcích. Naopak kaučukové směsi rozvětvených polymerů mají lepší rozměrovou stálost [11].

Obsah gelu stoupá s rostoucí konverzí, avšak moderní typy nitrilkaučuků jsou prakticky bez gelu (rozpuštnost v 2-butanonu 99,9 %). Typický studený NBR má podle výsledků gelové permeační chromatografie zastoupeny řetězce s relativní molekulovou hmotností v rozmezí od 30 000 asi do 300 000, přičemž největší podíl leží v oblasti od 180 000 do 200 000. Střední relativní molekulová hmotnost je určena dávkováním modifikátoru.

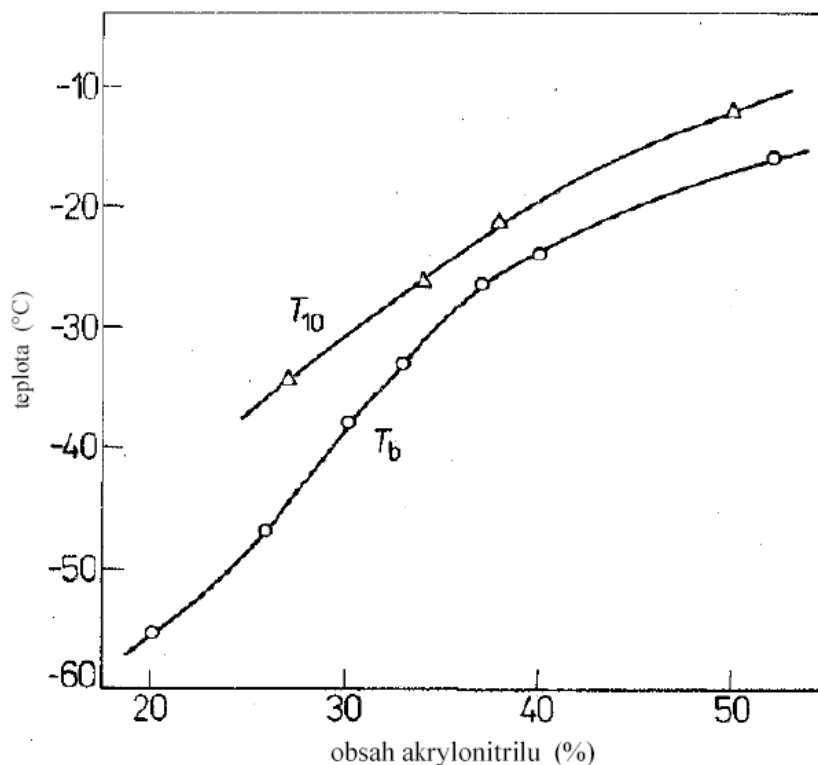
Vzrůst obsahu modifikátoru v polymerní receptuře z 0,4 na 0,6 dílu (na 100 dílů monomeru) může způsobit pokles viskozity Mooney vzniklého polymeru až o 80 ML jednotek. Butadien-akrylonitrilové kopolymery nekystalizují samovolně ani protahováním, a mají proto v neplněném stavu velmi malou pevnost.

Nitrilová skupina $-C\equiv N$ je silně polární a má ze dvou třetin iontový charakter. S rostoucím obsahem akrylonitrilu v kopolymeru vzrůstá hodnota kohezní energie HKE a parametr rozpustnosti δ polymeru (definován jako $\delta = (HKE)^{1/2}$). Tím se mění také rozpustnost nitrilkaučuku v rozpouštědlech s různou polaritou, tj. s různým parametrem rozpustnosti. Daný kopolymer je nejlépe rozpustný v tom rozpouštědle, které má stejný parametr rozpustnosti. Na Obr. 3 je zobrazen graf závislosti parametru rozpustnosti nitrilkaučuku na obsahu vázaného akrylonitrilu. Šípkami jsou na obrázku vyznačeny hodnoty parametru rozpustnosti uvedených nízkomolekulárních kapalin. Aceton je rozpouštědlem pro nitrilkaučuk obsahující 34 % akrylonitrilu, kdežto polybutadien v acetonu jen zcela nepatrně botná. Podobná hlediska platí pro odolnost pryží na bázi NBR proti botnání v olejích a kapalinách.



Obr. 3. Parametr rozpustnosti NBR v závislosti na obsahu akrylonitrilu [1]

Mrazuvzdornost kaučuků do značné míry závisí na jejich polaritě, na hustotě kohezní energie. S rostoucím obsahem akrylonitrilu stoupá teplota křehnutí T_b nitrilkaučuků a paralelně i Gehmanova teplota T_{10} (viz Obr. 4).



Obr. 4. Závislost teploty křehnutí a Gehmanovy teploty NBR na obsahu AN [1]

Hustota butadien-akrylonitrilových kopolymerů vzrůstá s obsahem akrylonitrilu. Při obsahu akrylonitrilu 25 % činí asi $0,960 \text{ g.cm}^{-3}$, při obsahu 50 % asi $1,00 \text{ g.cm}^{-3}$.

Nitrilkaučuk je obecně méně plastický než kaučuk přírodní a při míchání směsí za podobných podmínek se více zahřívá. Při hnětení na studených stažených válcih po dobu asi 10 minut dochází k jistému odbourávání vysokomolekulárních frakcí, a tím se zlepší další zpracování. Pokles viskozity Mooney hnětením je větší u těch druhů, jejichž původní viskozita je vysoká, a velmi malý u druhů s malou původní viskozitou. Starší druhy nitrilkaučuku, jejichž zpracovatelnost byla dost obtížná, se také plastikovaly v hnětiči za použití peptizátorů. S vývojem nitrilkaučuku byly postupně zavedeny druhy se zlepšenou zpracovatelností, u nichž předběžná plastikace není nutná. Pro směsi s malým obsahem změkčovadel a plniv vyhovují typy NBR s viskozitou Mooney kolem 45–60 ML. Typy s vyšší viskozitou (70–80 ML) jsou vhodné pro směsi s velkým obsahem změkčovadel a plniv [1].

1.3.3 Obchodní druhy

Průmyslově vyráběné nitrilkaučuky se rozdělují podle teploty kopolymerace na studené a teplé emulzní typy. Někteří výrobci studených a teplých emulzních nitrilkaučuků a obchodní názvy jejich produktů jsou uvedeny v Tab. 3 a 4.

Studené emulzní butadien-akrylonitrilové kaučuky – bloky		
Výrobce, dodavatel	Stát	Obchodní název
Bayer AG	Německo	Krynac
Bayer Elastomers	Francie	Krynac, Perbunan NT
Bayer Rubber Inc.	Kanada	Perbunan NT
CK Witco Corporation	USA	Paracril
Enichem S.p.A	Itálie	Europrene N
Firma Chemiczna „Dwory“ S.A.	Polsko	KER
JSR Corporation	Japonsko	JSR
Industrias Négromex	Mexiko	Emulprene
Nitriflex Industria e Comércio S.A.	Brazílie	Nitriclean, Nitriflex N
Nizh USA	USA	Europrene N
PASA Petroquímica Argentina	Argentina	Arnipol
ParaTecElastomers LLC	Mexiko	Paraclean, Paracril
Krasnoyarsk SR Plant Co.	Rusko	BNK, SNK,
Uniroyal Chemical Co.	USA	Paracril
Zeon Chemicals Europe, Ltd.	UK	Breon, Nipol
Zeon Chemicals L.P.	USA	Breon, KNB, Nipol, Nitriclean,
Zeon Corporation	Japonsko	Nipol, Zetpol

Tab. 3. Přehled výrobců studených emulzních NBR a obchodní názvy produktů [13]

Ve světě existuje okolo třiceti výrobců produkujících studené emulzní typy nitrilkaučuků.

Teplé emulzní butadien-akrylonitrilové kaučuky – bloky		
Výrobce, dodavatel	Stát	Obchodní název
Bayer Elastomers, BEF	Francie	Krynac, Perbunan NT
CK Witco Corporation, CWK	USA	Paracril
ParaTecElastomers LLC, PARA	Mexiko	Paraclean, Paracril
Krasnoyarsk SR Plant Co., RUK	Rusko	BNK, SNK,
Uniroyal Chemical Co., US	USA	Paracril
Zeon Chemicals L.P., ZCLP	USA	Breon, KNB, Nipol, Nitriclean, Nitriflex, Nysyn, Zealoy, Zetpol
Zeon Corporation, ZECO	Japonsko	Nipol, Zetpol

Tab. 4. Přehled výrobců teplých emulzních NBR a obchodní názvy produktů [13]

Teplé emulzní typy nitrilkaučuků produkuje na celém světě pouze 11 výrobců.

Rozdíl mezi studenými a teplými emulzními typy nitrilkaučuků je v tom, že studené typy mají větší pravidelnost makromolekulárních řetězců – nižší stupeň větvení [13].

Nedůležitější proměnné, jimiž se jednotlivé druhy nitrilkaučuku od sebe liší, jsou

1. obsah vázaného akrylonitrilu v kopolymeru,
2. viskozita Mooney ML (1+4) při 100 °C,
3. teplota polymerace (studené a teplé typy),
4. hustota,
5. druh antidegradantu (barvicí nebo nebarvicí) použitého pro stabilizaci.

Nitrilkaučuky lze zhruba rozdělit podle obsahu vázaného akrylonitrilu na tři skupiny:

- nízký obsah akrylonitrilu 16 % až 25 %
- střední obsah akrylonitrilu 30 % až 35 %
- vysoký obsah akrylonitrilu 40 % až 50 %

Dodavatelské formy nitrilkaučuku jsou: pásy navinuté na trubky (role), bloky, drť, prášek, tekutý polymer. Nejběžnější jsou pásy nebo bloky, ostatní formy jsou určeny pro speciální účely. Drť je výhodná pro přípravu roztoků nebo k modifikaci plastových hmot. Sypký NBR se hodí pro přípravu směsí s polyvinylchloridem (PVC) nebo fenolovými pryskyřicemi a pro aplikace, kde nitrilkaučuk slouží jako pojivo práškových materiálů [1].

Na trhu jsou dále nabízeny studené typy nitrilkaučuků plněné sazemi (sazové předsměsi). Použití sazových předsměsí je pro zpracovatele výhodné zejména z důvodu usnadnění manipulace, snížení prašnosti, zkrácení míchací doby kaučukových směsí a snížení spotřeby energie. Dále jsou nabízeny nitrilkaučuky fyzikálně modifikované polyvinylchloridem, které se připravují mechanickým smícháním kaučuku s PVC. Přídavkem PVC se zvýší odolnosti výsledné pryže zejména vůči ozonu a chemikáliím a sníží se cena základního kaučuku [13].

Podle analogie s kaučuky nastavenými olejem se vyrábí též tzv. předplastikované nitrilkaučuky, směsi nitrilkaučuku a ftalátového změkčovadla. Polymerace se v tomto případě vede na vyšší relativní molekulovou hmotnost a změkčovadlo se vpraví do polymeru ve stádiu latexu, koagulací. Dodávají se druhy obsahující až 50 dsk změkčovadla [1].

2 SLOŽKY KAUČUKOVÉ SMĚSI

Kaučuková směs je definována jako směs přírodního nebo syntetického kaučuku s řadou přísad, kterými se upravuje zpracovatelnost směsi, umožňuje vulkanizaci a určují konečné vlastnosti pryže.

Složení kaučukové směsi je pro určitý konkrétní výrobek dáno recepturou směsi. Při sestavování receptury se přihlíží k požadavkům na vlastnosti budoucího výrobku, ke způsobu jeho použití a k technologii, kterou bude výrobek vyráběn. Důležitou roli při sestavování receptury hraje také dostupnost jednotlivých surovin a jejich cena.

Základní složkou kaučukové směsi je elastomer, který směsi i pryži (kaučuková směs po vulkanizaci) dodává základní charakteristické vlastnosti. Výběr dalších přísad do směsi závisí na použitém kaučuku a požadovaných vlastnostech u směsi a pryže [14].

Jestliže se do kaučuku vmíchají pouze některé přísady a některá ze složek se vynechá (např. celý vulkanizační systém nebo některá z jeho složek) připraví se předsměs, neboli béc (z angl. batch). Nejčastěji jsou předsměsi složeny z kaučuku, plniva a změkčovadla. Takto připravené předsměsi je možné velmi dlouho skladovat, aniž by došlo k jejich samovolnému znehodnocení. Chybějící složky se pak do předsměsi přimíchávají až před definitivním zpracováním kaučukové směsi a její vulkanizací. Při skladování kompletních směsí může dojít po jisté době k jejich navulkanizování. Vulkanizační systém totiž pomalu reaguje i při běžné teplotě (kolem 20 °C), a proto doba skladování kompletních kaučukových směsí je omezena [15].

2.1 Kaučuk

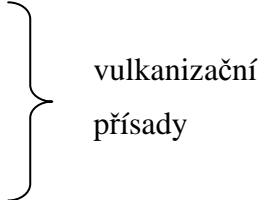
Kaučuk je elastomer schopný vulkanizace, tzn. polymer, který lze chemickou reakcí převést z lineárního do rovnoměrně rozvětveného stavu. Síťovací reakce v kaučuku se nazývá vulkanizace [15].

Kaučuk jako surovina je charakterizován za normálních teplot mimořádně vysokou elasticitou (zcela vratnou) deformací 100–1 000 % při nízkém modulu pružnosti (řádově 1 MPa) a nepatrné tvrdosti, tedy schopností se účinkem vnější síly výrazně deformovat a poté zpět zaujmout původní tvar. Kaučuky mají amorfní strukturu v nedefinovaném tvaru umožňující větším segmentům polymerních řetězců velkou pohyblivost, a proto jsou vysoce

ohebné a odolné proti oděru. Tyto vlastnosti lze ještě posílit slabým nasíťováním – vytvořením příčných vazeb vulkanizací [16].

2.2 Přísady

K tomu, aby se kaučuky přeměnily na pryžové výrobky s požadovanými vlastnostmi, se musí smíchat s mnoha různými přísadami. Tyto přísady se mohou rozdělit takto:

1. vulkanizační činidla,
 2. aktivátory a retardéry vulkanizace, inhibitory navulkanizace,
 3. urychlovače vulkanizace,
 4. plniva a ztužovadla,
 5. antidegradanty,
 6. změkčovadla a plastikační činidla,
 7. pigmenty a organická barviva,
 8. speciální přísady [1].
- 

Přísady se do kaučuku dávkuje tak, že se jejich množství přepočítává na určité množství kaučuku. V gumárenské praxi se vžil označení *dsk*, které znamená počet hmotnostních dílů přísady přidané na sto hmotnostních dílů kaučuku. V anglicky psané literatuře se používá zkratka *phr* (parts per hundred parts of resin) a její význam je stejný. Celková hmotnost kaučukové směsi je proto závislá na celkovém obsahu přísad ve směsi [15].

2.2.1 Vulkanizační přísady

Jedna nebo častěji více složek, přidávaných ke kaučuku v relativně malé koncentraci (několik *dsk*), které po vhodném zahřátí kaučukové směsi způsobí chemickou reakci s kaučukem jeho vulkanizaci se nazývají souhrnně *vulkanizační systém*. Původně se používala samotná síra, později k ní přibyly další látky, které vulkanizaci urychlily, anebo zlepšily její účinnost a vlastnosti vulkanizátu.

V současné době jsou při vulkanizaci sírou součástí vulkanizačního systému aktivátory, urychlovače, retardéry a někdy také inhibitory navulkanizace.

Vulkanizační činidla

Vulkanizační činidla jsou základní složkou vulkanizačního systému pryžové směsi. Mezi vulkanizační činidla mohou být obecně zaříděny všechny látky se schopností tvořit příčné vazby mezi polymerními řetězci kaučuku. Schopnost tvořit příčné vazby je vlastnost mnoha látek, ale pouze některé z nich mají praktický význam. Mezi vulkanizační činidla používaná v gumárenském průmyslu patří elementární síra, donory síry, reaktivní pryskyřice, chinondioxim, peroxidy, diaminy, oxidy kovů, diizokyanatany atd. S nástupem nových syntetických kaučuků se objevují i nové vulkanizační systémy, a tedy i nová vulkanizační činidla.

V této části práce bych se podrobněji zmínil pouze o vulkanizačních činidlech používaných pro vulkanizaci kaučukových směsí na bázi NBR.

Nejběžnějším a zároveň nejdůležitějším vulkanizačním činidlem stále zůstává elementární síra. Pro gumárenské účely se používá mletá síra krystalická (kosočtvercová modifikace, jejíž molekuly jsou tvořeny osmičlennými kruhy S_8) nebo v menší míře polymerní forma, tzv. síra nerozpustná. Sírou lze vulkanizovat pouze kaučuky obsahující dvojně vazby (nenasyčené kaučuky).

Rozpustná síra

Rozpustná síra je žlutý prášek o čistotě 99,0 až 99,8 %, s teplotou tání kolem 115 °C (v literatuře je uváděno rozmezí teplot od 112 do 119 °C) a hustotou 2,05 g.cm⁻³. Její rozpustnost v kaučuku závisí na typu kaučuku a samozřejmě také na teplotě. Obecně nízká rozpustnost síry v kaučuku může být příčinou tzv. sírování směsi, tj. vystupování (vykvétání) síry na povrch směsi v podobě naředěného povlaku, který má nepříznivý vliv na konfekční lepivost, např. u fólií kaučukových směsí po jejich tažení (kalandrování) na víceválcích. Sírování je možné omezit pomalým ochlazováním směsi, při kterém se síra vylučuje v podobě hrubších krystalků, které difundují na povrch směsi pomalu. Při rychlém ochlazení vznikají jemné krystalky vystupující na povrch rychleji. Určitý vliv na rychlost vystupování síry na povrch má i druh použitého elastomeru. Sírování lze také omezit použitím tzv. nerozpustné síry, nebo dávkováním takového množství, které je schopno se v kaučuku rozpustit. Do kaučukových směsí se rozpustná síra používá v práškové formě a pro usnadnění manipulace se často olejuje (cca 2 %) nebo se k ní přidávají práškové přísady, aby lépe „tekla“.

Nerozpustná síra

Nerozpustná síra je lineární polymer o relativní molekulové hmotnosti 100 000 až 300 000. Proto se dobře snáší s kaučuky a v kaučukových směsích nemigruje k povrchu. Při vulkanizační teplotě depolymeruje na síru rozpustnou. Její depolymeraci urychlují jak zásady (zásadité urychlovače, antidegradanty), tak i velmi rychlé urychlovače.

Výhody jejího použití jsou tyto:

- nevykvétá na povrch směsi a nesnižuje tedy konfekční lepivost,
- nepřestupuje z vrstvy do vrstvy u složených výrobků,
- při skladování nezhoršuje zpracovatelskou bezpečnost směsi.

Nerozpustnou sírou se většinou nahrazuje pouze část dávkování síry. Dobrou stabilitu vykazuje ve směsích obsahujících urychlovače se zpožděným účinkem (sulfenamidové), pokud teplota při zpracování nepřesáhne 120 °C [15].

Na trhu s gumárenskými surovinami jsou v současné době nabízeny práškové směsi nerozpustné síry a rozpustné síry v poměru 40 : 60 s obsahem oleje 10 % a práškové směsi nerozpustné síry s obsahem oleje od 10 do 33 % se zvýšenou odolností proti depolymeraci na rombickou (rozpustnou) síru během zpracování. Dále jsou na trhu dostupné práškové směsi nerozpustné síry s oxidem křemičitým a s obsahem oleje 25 %. Přítomnost SiO₂ zajišťuje vysokou teplotní stabilitu a dobrou dispergaci síry v kaučukové směsi [17].

U kaučukových směsí na bázi NBR je relativně těžké síru ve směsi rovnoměrně rozptýlit a tak se často dávkuje ve formě past nebo sírových předsměsí (masterbatches). Při míchání směsí je výhodné síru přidávat na začátku míchání s první částí plniv, protože kvůli relativně vysokým míchacím teplotám síra taje a je tak dobře ve směsi rozptýlena.

Směsi NBR s vysokým obsahem síry (25–60 dsk) lze vulkanizovat na ebonit. Butadien-akrylonitrilové ebonity se vyznačují dobrou odolností proti olejům, a odolností proti deformaci za tepla. V tomto ohledu jsou NBR ebonity lepší než ebonity na bázi přírodního nebo butadien-styrenového kaučuku. Se stoupajícím obsahem akrylonitrilu ve směsi stoupá i odolnost pryže proti deformacím za tepla [10].

Síra se používá jako vulkanizační činidlo také pro celou řadu dalších nenasycených kaučuků mezi které patří např. kaučuk přírodní, butadien-styrenový, butadienový, butylkaučuk

a některé další. Narozdíl od přírodního kaučuku se do NBR směsí obecně dávkuje menší množství síry a větší množství urychlovačů.

Donory síry

Jako donory síry se používají organické disulfidy a tetrasulfidy, které účinkují na kaučuk podobně jako elementární síra. Mezi nejpoužívanější donory síry patří:

Dimorfolinodisulfid s obsahem síry 26 až 29 %, který je distribuován pod obchodním názvem Sulfasan R. Sulfasanem R se síra ve směsích nahrazuje částečně nebo úplně. Při zpracování je velmi stálý a vulkanizaci uvolňuje až 25 % síry. Pryž nevytváří výkvěty a má dobrou odolnost proti zvýšeným teplotám. Sulfasan R je použitelný i do směsí přicházejících do styku s potravinami, v dávkování do 1,5 dsk. Kyselé složky jako smrkový dehet, kyselina salicylová apod., obsažené v kaučukové směsi Sulfasan R předčasně rozkládají.

Tetramethylthiuramdisulfid (TMTD) je běžný (velmi rychlý) urychlovač sirné vulkanizace. Bez obsahu síry dává při dávkování kolem 3 dsk účinnou a rychlou vulkanizaci. Nevýhodou je, že při této koncentraci poskytuje vulkanizáty s výkvětem, kterým je dimethyl-dithiokarbaman zinečnatý, vznikající chemickou reakcí v průběhu vulkanizace. Výkvěty na vulkanizátu nevznikají v případě, že obsah TMTD ve směsi nepřekročí obsah 0,8 dsk, což přichází v úvahu při urychlení sirné vulkanizace.

V omezeném množství se někdy jako donory síry používají disulfidy sulfenamidů a tetraalkylthiuramtetrasulfidy.

Peroxidy

I přesto, že jsou peroxidy schopny síťovat i nenasycené kaučuky, tak jako vulkanizační činidla se prakticky začaly používat až k vulkanizaci nasycených elastomerů, které není možné vulkanizovat sírou.

Vulkanizační schopnost peroxidů je založena na homolytickém rozpadu peroxidické vazby na volné radikály za zvýšených teplot. Tyto radikály pak odtrhují vodíkový atom z polymerního řetězce kaučukové makromolekuly za vzniku makroradikálů. Jejich vzájemnou rekombinací se vytvářejí nakonec příčné vazby typu uhlík–uhlík.

Mezi nejstabilnější peroxidy používané pro vulkanizaci nenasycených kaučuků patří peroxidy s terciárním uhlíkovým atomem. Proto se z dialkylperoxidů používají hlavně dikumylperoxid a 2,5-di(terc.butylperoxy)-2,5-dimethylhexan [15].

Peroxidická vulkanizace se u kaučuků na bázi NBR v průmyslových aplikacích používá pouze tam, kde je u vulkanizátů požadována vysoká odolnost proti stárnutí a malá trvalá deformace. Povrch výrobků vulkanizovaných peroxidem je lesklý, bez výkvětů, a protože ve směsi není obsažena síra, nedochází ke korozi kovových dílů ani ke zbarvení při styku s olovem. Výhodou je také to, že peroxidem lze vulkanizovat směsi NBR s jinými kaučuky i v případech, kdy nelze použít též sirný vulkanizační systém.

Mezi další vulkanizační činidla, která lze použít k vulkanizaci NBR směsí patří např. bisfenoly nebo alkyfenolsulfidy. Tato činidla v kaučukových směsích zároveň působí jako změkčovadla, zlepšují konfekční lepivost směsí a současně zvětšují tepelnou odolnost pryže [1].

Aktivátory vulkanizace

Je to skupina anorganických a organických látek, které v pryžových směsích zmenšují závislost rychlosti vulkanizace na teplotě, ale především podstatně zvětšují účinnost vulkanizační (síťovací) reakce. To znamená, že při dané koncentraci vulkanizačního činidla a daném složení vulkanizačního systému vede přídavek aktivátoru ke zvýšení koncentrace chemických příčných vazeb vytvořených při vulkanizaci. Aktivátory se používají pro vulkanizaci sírou i peroxidy.

Pro vulkanizaci elementární sírou a donory síry se jako aktivátor nejčastěji používá oxid zinečnatý, který je v gumárenské praxi často nazýván „zinková běloba“. Síťovací účinnost se použitím ZnO zvyšuje o 60 % i více.

V běžných sirných vulkanizačních systémech se změna (zvyšování) koncentrace ZnO projevuje charakteristickým způsobem jen do určité optimální koncentrace a pod tuto koncentraci se nesmí bez vážných důvodů (např. kvůli transparentci) dávkovat. U běžných směsí se optimálního účinku dosahuje přídavkem asi 3 dsk a u transparentních směsí se dávkování snižuje na 1 dsk, popř. se ZnO nahrazuje tzv. aktivním oxidem zinečnatým, uhličitanem nebo stearátem zinečnatým, které vulkanizáty zbarvují méně. Ve větších koncentracích, než je uvedené optimum, nemá ZnO již prakticky žádný vliv na průběh vulkanizace ani na strukturu pryže a její vlastnosti, a další zvyšování je tedy neekonomické.

Oxidy jako aktivátory vulkanizace vyžadují přítomnost dostatečného množství mastných kyselin, které je převádějí na formu rozpustnou v kaučuku. K tomuto účelu se používá kyselina stearová ($C_{17}H_{35}COOH$). Vhodnější, ale dražší variantou je použití kyseliny laurové

($C_{11}H_{23}COOH$) nebo kyseliny 2-ethylkapronové ($C_7H_{15}COOH$), které jsou v kaučuku rozpustnější a nevykvétají. Tyto se dávkují v menší koncentraci, nepřímo úměrně jejich molekulové hmotnosti. Z kaučukových směsí nevykvétají ani při větších koncentracích, čímž zlepšují jejich konfekční lepivost.

Pro vulkanizaci organickými peroxidy, kde aktivními částicemi jsou volné radikály s malou síťovací účinností, se velmi osvědčily přísady vícefunkčních monomerů, které účinnost významně zvyšují, nebo přednostně reagují s nestálými radikály na stabilnější. Přitom se zúčastňují tvorby sítě. V jejich přítomnosti činí zvýšení síťovací schopnosti často více jak 20 %.

Mezi nejběžněji používané aktivátory peroxidové vulkanizace patří triallylkyanuran (TAC), triallylizokyanuran (TAIC) a estery dikarboxylových kyselin, např. ftalany nebo diakrylany glykolů. Do pryžové směsi se jich dávkuje kolem 3 dsk.

Retardéry vulkanizace

Jsou to v podstatě urychlovače se zpožděným účinkem a látky, které v malých dávkách (do 1 dsk) prodlužují zpracovatelskou bezpečnost (zabraňují předčasnému navulkanizování) tím, že zpomalují průběh vulkanizace. Retardéry vulkanizace jsou vesměs látky kyselé povahy, především kyselina benzoová, salicylová a anhydrid kyseliny ftalové. Retardéry by se měly používat pouze v krajním případě, protože je vždy výhodnější zvolit takový vulkanizační systém, který snáší potřebnou technologii zpracování.

Inhibitory navulkanizace

Již při malých koncentracích (0,1 až 0,2 dsk) prodlužují zpracovatelskou bezpečnost a přitom prakticky neovlivňují rychlost vlastního síťování. Dobu vulkanizace tedy prodlouží o tolik, o kolik prodlouží dobu zpracovatelské bezpečnosti.

Jejich prvním, dosud hlavním a nejúčinnějším představitelem je N-cyklohexylthioftalimid (CTP). Výhodou CTP inhibitoru je, že nezbarvuje vulkanizát a nevykvétá na jeho povrch. Později se na trh dostalo několik dalších produktů s podobným účinkem jako CTP, ale s obecně nižším účinkem a ne zcela lineární závislostí jejich účinku na množství v kaučukové směsi. Společnou nevýhodou všech těchto inhibitorů navulkanizace je menší účinnost v systémech urychlených tetraalkylthiuramdisulfidy a nečinnost v thiuramových systémech neobsahujících elementární síru.

Pro bezsírové thiuramové systémy je velmi účinným inhibitorem navulkanizace 2-merkaptobenzothiazol (MBT), který dává v prakticky zajímavém koncentračním rozmezí lineární závislost doby navulkanizace na obsahu MBT v kaučukové směsi [1], [15].

Urychlovače vulkanizace

Urychlovače jsou sloučeniny, které podstatně zvyšují rychlost vulkanizace – zkracují dobu vulkanizace z hodin na minuty, což umožňuje i kontinuální vulkanizaci. Zmenšují závislost rychlosti vulkanizace na teplotě, tzn. snižují její aktivační energii. Významně zvětšují síťovací účinnost síry (v přítomnosti aktivátoru) a tím zároveň zmenšují modifikaci řetězců kaučukového uhlovodíku, čímž zlepšují i odolnost pryže proti stárnutí a umožňují upravovat průběh vulkanizace podle požadavků technologie výroby a zároveň podle požadavků na vlastnosti pryže.

Organické urychlovače ovlivňují specifické vlastnosti vulkanizátů, jako je pevnost, modul, odolnost proti oděru, proti stárnutí, teplotu, dynamickému namáhání apod.

Účinnost urychlovačů zvyšuje tzv. aktivátor, což je oxid zinečnatý. Do směsi se přidává také malé množství kyseliny stearové, která s ním vytváří stearan zinečnatý.

Urychlovače mohou být tříděny různými způsoby, podle chemického složení (guanidiny, thiazoly, aldehydaminy atd.), nebo podle bezpečnosti, modulu apod. Pro aplikačního technika je nejpřehlednější rozdělení podle účinnosti, resp. rychlosti s jakou dosahuje konkrétní urychlovač optima vulkanizace.

Urychlovače jsou v kaučukových směsích používány samostatně, jako primární, nebo se vzájemně kombinují. Kombinace běžných urychlovačů má zpravidla větší účinek než by odpovídalo prostému součtu účinností jednotlivých složek, takže lze mluvit o synergickém účinku. Nejčastěji se kombinují pomalé urychlovače s rychlými a kyselé s bazickými.

Na trhu s gumárenskými surovinami jsou urychlovače nabízeny ve formě prášků, snadno dispergovatelných roubíků, nebo granulí. Do směsí se dávkuje přímo nebo v podobě béců.

V Tab. 5 jsou urychlovače rozděleny v závislosti na rychlosti vulkanizace do čtyř skupin, počínaje pomalými a konče ultrarychlými. Pro jednotlivé skupiny jsou zde uvedeny některé typy urychlovačů používaných pro kaučukové směsi na bázi NBR, optimální množství síry a optimální vulkanizační teploty, jsou-li urychlovače použity jako primární v konvenčních

systemech. V gumárenské praxi platí obecné pravidlo, že rychlejší urychlovač je účinnější a umožňuje proto menší dávkování síry a vyžaduje nižší teplotu vulkanizace.

Urychlovače	Chemický název	Obsah síry [dsk]	Teplota [°C]
pomalé: guanidiny	2-Merkaptobenzothiazol (MBT)	3,0 až 4,0	145 až 155
rychlé: thiazoly a sulfenamidy	Bis(2-benzothiazolyl)disulfid (MBTS) N-cyklohexyl-2-benzothiazolsulfenamid (CBS)	1,5 až 3,0	135 až 150
velmi rychlé: thiuramsulfidy	Tetramethylthiuramdisulfid (TMTD) Tetramethylthiurammonosulfid (TMTM) Tetraethylthiuramdisulfid (TETD)	1,0 až 2,0	1125 až 140
ultraurychlovače: dithiokarbamáty a xantháty	Diethyldithiokarbamat zinečnatý (ZDEDC)	0,5 až 1,5	100 až 155

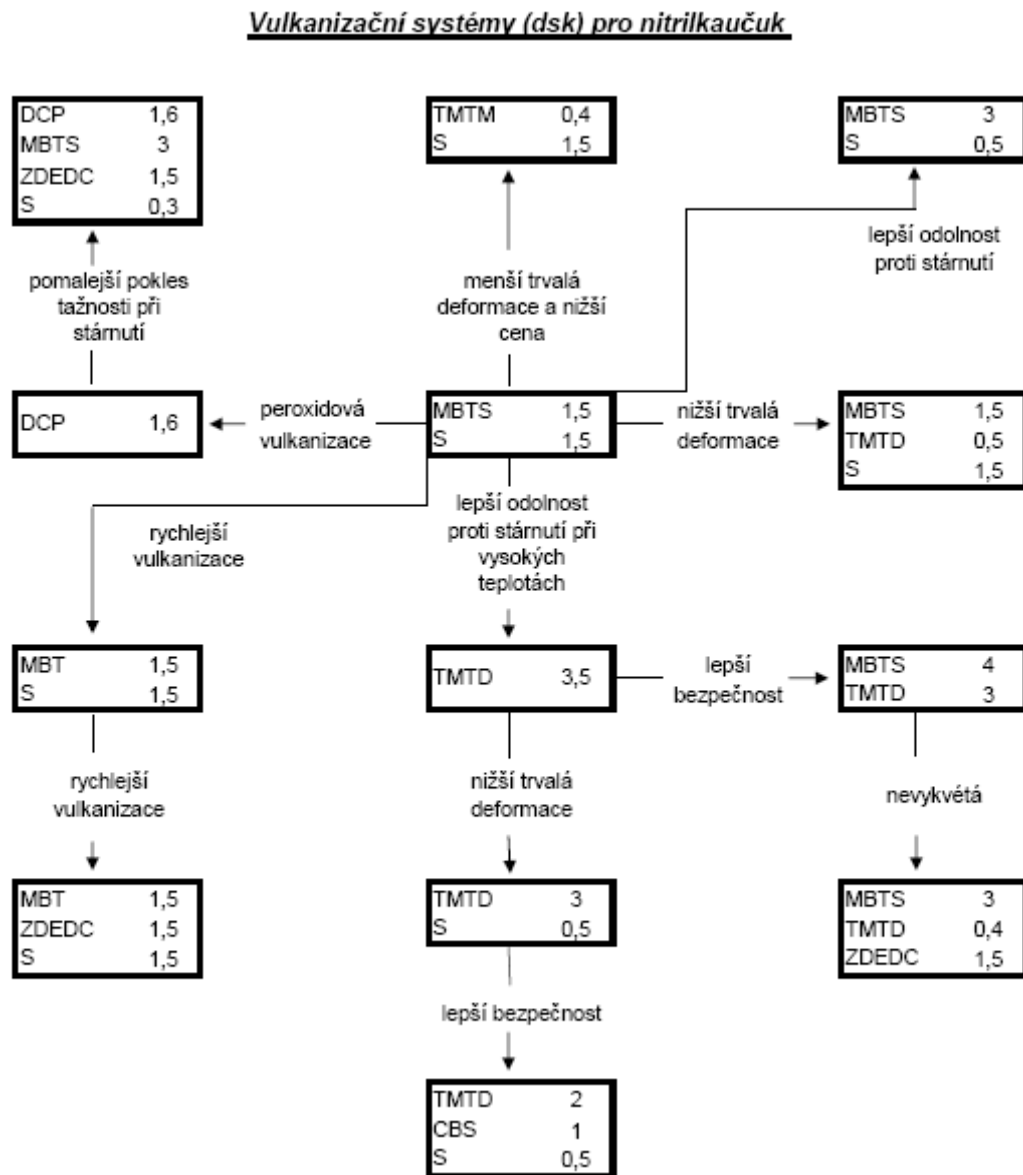
Tab. 5. Organické urychlovače rozdělené podle rychlosti vulkanizace [15]

Pro každý urychlovač platí, že účinnost vulkanizačního systému není závislá pouze na poměru urychlovače, ale i na poměru koncentrace urychlovače ke koncentraci síry (U/S). Čím je tento poměr menší, tím méně účinný je vulkanizační systém. S účinností vulkanizačního systému souvisí struktura pryže a její vlastnosti.

Vulkanizační systémy rozlišujeme takto:

- konvenční, kde poměr koncentrace urychlovače ke koncentraci síry U/S je do 0,5,
- semi EV (semi-efficient vulcanizing system), tj. systém se zvýšenou účinností, kde poměr U/S je asi 1,
- EV (efficient vulcanizing system), tj. velmi účinný systém, kde poměr U/S je třeba 5 i více [15].

Konkrétní vulkanizační systémy vhodné pro butadien-akrylonitrilové kaučuky s doporučeným dávkováním elementární síry a urychlovačů v závislosti na požadovaných vlastnostech vulkanizátu jsou uvedeny v Tab. 6.



Tab. 6. Doporučené vulkanizační systémy pro nitrilkaučuk [1]

Pro maximální odolnost NBR vulkanizátu proti teplotě (do 150 °C) a trvalé deformaci v přítomnosti oleje je doporučován systém jehož složkami jsou: ultraurychlovač CDEDC (diethyldithiokarbanát kademnatý) 2,5 dsk; CdO (oxid kademnatý) 5 dsk; MgO (oxid hořečnatý) 5 dsk; síra 0 až 1 dsk, v závislosti na požadované zpracovatelské bezpečnosti kaučukové směsi, tažnosti a teplotvzdornost pryže; MBTS (dibenzothiazylsulfid) 1 dsk

působí jako urychlovač se zpožděným účinkem. Vhodný je i přídavek aromatického aminu (2,5 dsk oktylovaných difenylaminů) [1].

2.2.2 Plniva a ztužovadla

Plniva jsou obsažena ve většině kaučukových směsí a jejich použití se v gumárenské praxi nazývá plnění směsi. Plněné směsi obsahují menší množství kaučuku, ale při správné volbě plniva a jeho množství vyhovují plněné směsi svému účelu lépe než neplněné.

Vlivem plniv se významně mění všechny vlastnosti kaučukových směsí a ještě více vlastnosti pryže. Plněním se upravuje zpracovatelnost směsi, mění se hustota pryže, její modul, tvrdost, tažnost, pevnost, dynamické vlastnosti, odolnost proti opotřebení apod. Velmi důležité je také to, že použitím plniv se kaučuková směs významně zlevní. S rostoucím obsahem plniva se některé vlastnosti mění monotónně, např. tvrdost, modul a hystereze plynule vzrůstají, odrazová pružnost zase naopak plynule klesá. Jiné vlastnosti se zpočátku zlepšují až do určitého maxima a pak dalšími přísadami zhoršují, k čemuž zpravidla dochází u pevnosti. Plniva jsou látky tuhé konzistence s velmi malými částicemi, dobře dispergovatelnými v kaučuku. Ke kaučuku se přidávají ve velkých koncentracích, řádově 50 dsk až 100 dsk a v některých případech i více, např. až 200 dsk. Z praktického hlediska se plniva dělí podle barvy (saze a světlá plniva) a z hlediska vlivu na vlastnosti pryže (aktivní, poloaktivní a neaktivní). Aktivní plniva, nazývaná někdy též ztužující plniva nebo ztužovadla, jsou ta, která u pryže zlepšují některé důležité vlastnosti. Jedná se především o vlastnosti destrukční, jako pevnost v tahu, strukturní pevnost a odolnost proti oděru. Ostatní plniva jsou označována jako neaktivní i když prakticky neexistuje plnivo, které by bylo zcela inertní, neboť vlastnosti pryže se plněním mění vždy a záleží pouze na tom, z jakého hlediska je změna posuzována.

Rozdíly mezi účinkem plniv nejsou v zásadě dány chemickým složením plniva, ale především velikostí jeho částic, jejich tvarem a povrchovou aktivitou.

Saze

Saze patří mezi nejvýznamnější materiály používané v gumárenském průmyslu a jsou obsaženy ve většině pryžových výrobků. Všechny typy gumárenských sazí jsou v podstatě složeny z čistého uhlíku s malým obsahem vodíku a kyslíku. S rostoucím obsahem kyslíku

roste jejich kyselost (kyslík je v nich obsažen ve formě fenolických, karboxylových, ketonických a dalších funkčních skupin). Kyselé saze zpomalují sirnou vulkanizaci.

Saze se vyrábějí neúplným spalováním nebo termickým rozkladem uhlíkovodíkových sloučenin. Nejčastěji se jako surovina pro jejich výrobu používají oleje a dehty odpadající při tepelném zpracování ropy a uhlí, zemní plyn a acetylén. Podstatou jejich vzniku je rozklad organických látek vlivem vysoké teploty až na uhlíkové radikály a jejich zpětné spojování na sazové částice, vodík, vodu a další nízkomolekulární produkty.

Podle způsobu výroby se saze dělí na:

- kanálové,
- retortové,
- termické,
- lampové,
- vodivé (acetylenové a tzv. supervodivé).

V současné době se v gumárenském průmyslu z více jak 90 % používají saze retortové, resp. saze vyráběné retortovým způsobem. Saze jsou produkovány v širokém sortimentu druhů, včetně těch nejaktivnějších.

Mezi hlavní primární vlastnosti gumárenských sazí souvisejícími s vlastnostmi kaučukových směsí a pryží patří:

- velikost částic (jejich měrný povrch),
- struktura (hodnota olejové adsorpce),
- chemický charakter povrchu.

S vlastnostmi pryže souvisí především měrný povrch a struktura sazí. V gumárenském průmyslu se nejčastěji používají saze, jejichž základní částice mají velikost asi 20 až 400 nm a jejich měrný povrch činí zhruba 6 až 190 m².g⁻¹. Chemický charakter povrchu souvisí jednak se schopností interakce sazí a kaučukem při míchání, jednak více nebo méně ovlivňuje průběh vulkanizace. K dosažení určitého stupně disperze ve směsi je potřebný určitý stupeň oxidace povrchu sazových částic.

Ke klasifikaci (rozdělení) jednotlivých druhů sazí se dlouho používal způsob, při němž se uváděl postup výroby a připojovaly údaje o významných vlastnostech, které saze dodávají

kaučukovým směsím nebo pryži. K označení se přitom používalo počátečních písmen anglických názvů těchto vlastností (např. HAF, FEF, SAF, ISAF atd.).

Novější systém klasifikace podle ASTM D 1765 - 6 využívá pro identifikaci druhu sazí čtyřmístného kódu, který se skládá z jednoho písmene a tří číslic (např. N 330 = HAF, N 550 = FEF, N 110 = SAF, N 220 = ISAF atd.). Před trojmístné číslo je předřazeno písmeno N (saze příliš neovlivňují vulkanizaci) nebo písmeno S (saze zpomalující vulkanizaci). První číslice charakterizuje rozmezí, v němž se pohybuje velikost částic sazí, popř. jejich měrný povrch. Druhá a třetí číslice slouží k identifikaci daného typu sazí.

Světlá plniva

Jsou to anorganická plniva o různém chemickém složení používaná pro bílé a světle zbarvené pryžové výrobky. Ztužující účinek, srovnatelný se sazemi, vykazují pouze speciální typy oxidu křemičitého. Ostatní používaná světlá plniva mají ztužující účinek v pryži menší. Do této skupiny světlých plniv patří, kromě dalších typů oxidu křemičitého, křemičitany, uhličitany a sírany.

Narozdíl od sazí jsou u světlých plniv rozdíly v chemickém složení, struktuře i ve způsobu výroby větší a zásadnější. Sortiment světlých plniv také zahrnuje mnohem větší rozsah velikostí částic než u sazí. Základním parametrem charakterizujícím světlá plniva je stejně jako u sazí velikost částic. Podle ztužujícího účinku lze klasifikovat světlá plniva takto:

1. Plniva s průměrnou velikostí částic větší než 5 μm , která jsou velmi hrubá a podstatně zhoršují mechanické vlastnosti pryže, a proto se používají pouze výjimečně.
2. Plniva s velikostí částic mezi 1 až 5 μm pevnost nezvyšují, ale také ji ani v případě většího plnění příliš nezhoršují. Do této skupiny lze zařadit křídou, mikromletý vápenec, měkký kaolín atd.
3. Plniva s velikostí částic pod 1 μm již mechanické vlastnosti zlepšují a lze je klasifikovat jako poloztužující. Mezi nejdůležitější patří tvrdý kaolín a srážený uhličitán vápenatý. Do této skupiny plniv se řadí i oxid zinečnatý a oxid titaničitý, ale pro svou vysokou cenu se jako plnivo používají pouze v ojedinělých případech.
4. Plniva s velikostí částic menší než 0,1 μm již významně zlepšují mechanické vlastnosti pryže zejména pevnost a lze je tedy klasifikovat jako plniva ztužující. Patří sem velmi

jemné typy sráženého uhličitanu vápenatého, křemičitany hlinité, křemičitan vápenatý a srážený pyrogenní oxid křemičitý.

Obecně lze konstatovat, že čím mají plniva jemnější částice, tím je vyšší jejich cena.

Výrobu světlých plniv lze rozdělit na těžbu a úpravu přírodních materiálů a na chemickou výrobu syntetických plniv.

1. Přírodní plniva se těží v přírodních nalezištích a musí se následně zpracovávat mletím, čištěním, tříděním atd. Tato plniva jsou nejlacinější suroviny a podle složení je lze rozdělit na uhličitan vápenatý (křída, mleté vápence), kaolín a ostatní materiály (křemeliny, těživec, mletý křemen).

2. Syntetické plniva se připravují srážením, termicky nebo pyrogenně (např. oxidy křemičité, silikáty, uhličitan vápenatý, oxid titaničitý atd.)

Mezi fyzikální vlastnosti světlých plniv souvisejícími s vlastnostmi kaučukových směsí a pryže používaných v gumárenství patří podobně jako u sazí:

- velikost částic a jejich distribuce, měrný povrch,
- stupeň sekundární struktury a tvar částic,
- pórovitost částic.

Stupeň ztužení vulkanizátů obecně roste s klesající velikostí částic a tedy s růstem měrného povrchu plniva. Čím menší je velikost částic plniva a tedy čím větší je velikost jejich vnějšího povrchu, tím vyšší pevnost v tahu, hysterezi, odolnost proti oděru a viskozitu Mooney bude vykazovat kaučuk naplněný tímto plnivem. Zvýšení modulu pryže a zmenšení smrštění při vytlačování kaučukové směsi (narůstání za hubicí) je více ovlivněno tvarem částic a stupněm sekundární struktury [1], [15].

2.2.3 Antidegradanty

U pryže podobně jako u jiných materiálů dochází časem ke změnám mechanických vlastností. Většinou se jedná o změny nepříznivé a jejich souhrn je označován jako *stárnutí*. Stárnutím dochází u pryže ke změně celé řady vlastností důležitých pro praktické použití, jako je pevnost, tažnost, modul a tvrdost, a dochází i ke změnám na povrchu. Aby si výrobek co nejdéle zachoval svoje užité vlastnosti dané pryží, skladbou směsi a vulkanizací, přidávají se do kaučukové směsi přísady (antioxidanty a antiozonanty), které mají

uvedené změny zpomalovat. Souhrnně jsou tyto přísady nazývány *antidegradanty*. Hlavním činitelem při stárnutí je kyslík, který je v pryži přítomen v koncentraci dostačující pro průběh chemických reakcí. Povaha a rychlost změn je ovlivňována dalšími faktory, jako je tepelná, světelná a mechanická energie, atmosférické vlivy apod. Vliv teploty, mechanického namáhání a působení tzv. kaučukových jedů (Cu nebo Mn) se projeví změnou vlastností v celé hmotě. Světlo, ozon a ostatní povětrnostní vlivy modifikují povrch pryže do různé hloubky. V praxi jsou tyto vlivy stárnutí ve většině případů nahodile kombinovány.

Mezi hlavní strukturní změny během stárnutí patří:

1. Štěpení příčných vazeb způsobující pokles síťové hustoty. Důsledkem je pokles modulu a pevnosti, vzrůst tažnosti a zhoršení dynamických vlastností.
2. Nahodilé štěpení řetězců sítě reakcí s kyslíkem (hlavně u nenasycených kaučuků). Důsledkem je pokles modulu, pevnosti a tvrdosti a zhoršení dynamických vlastností.
3. Vznik dalších příčných vazeb (reakcí s kyslíkem) způsobující zvýšení síťové hustoty. Důsledkem je nárůst modulu a tvrdosti a později pokles pevnosti a odolnosti proti růstu trhlin.
4. Chemická modifikace polymerních řetězců např. isomerací *cis-trans*.
5. Změny charakteru příčných vazeb, např. přeměna tepelně méně stálých polysulfidických příčných vazeb na vazby monosulfidické a disulfidické.

U butadien-akrylonitrilových kaučuků převládá síťování nad štěpením, což je důvod, proč vulkanizáty v průběhu stárnutí tvrdnou a klesá jim tažnost.

Úkolem přidávaných antioxidantů je vázat vznikající volné radikály nebo rozkládat vznikající peroxidy a hydroperoxidy na neškodné produkty a zpomalit tak průběh stárnutí způsobené vlivem kyslíku. Úkolem antiozonantů je buď zpomalení růstu trhlin, nebo zvýšení energie potřebné k zahájení ozonového praskání, takže trhliny mohou vznikat až po větším protažení. Mechanismus působení spočívá v tom, že reakcí antiozonantu s tvořícím se ozonem se na povrchu vytvoří ochranný film, který zabraňuje přístupu ozonu ke kaučuku. Antiozonant musí mít tedy schopnost difundovat k povrchu pryže a reagovat tam s ozonem.

Chemicky lze rozdělit většinu antidegradantů na:

aminy (fenylnaftylaminy, deriváty p-fenylendiaminu a kondenzační produkty acetonu a aminů), které jsou velmi účinné, ale na světle způsobují zbarvení vulkanizátu – barvící antidegradanty,

fenoly (substituované fenoly, substituované bisfenoly, substituované thio-bisfenoly a 2-merkaptobenzimidazol), které mají převážně nižší ochranný účinek, ale vulkanizát zbarvují pouze slabě nebo vůbec – nebarvící antidegradanty [1], [15].

2.2.4 Změkčovadla

Změkčovadla jsou gumárenské přísady, které snižují tuhost kaučukové směsi a upravují tak její zpracovatelnost (při míchání, válcování, vytlačování apod.), tzn. působí na kaučukovou směs opačně než plniva, která tuhost směsi zvyšují. Jsou to nízkomolekulární kapaliny a pryskyřice různého chemického složení a konzistence, které se v kaučuku rozpouštějí. Působení změkčovadel ve směsi má fyzikální charakter a jejich změkčující účinek se neprojevuje jen u kaučukových směsí, ale také u vulkanizátů.

Aby přísada do kaučuku měla změkčující účinek, musí mít schopnost difundovat mezi řetězce kaučukového uhlovodíku. Účinek změkčovadla se u směsi projevuje ve zmenšení mezimolekulární soudržnosti řetězců kaučukového uhlovodíku, které umožňuje zpracovávat směsi s větším množstvím plniv, což je ekonomicky výhodné. U vulkanizátů se přítomnost změkčovadla projevuje snížením tvrdosti, modulu a teploty skelného přechodu použitého kaučuku. Ve většině případů změkčovadla zlevňují kaučukovou směs a tím i výrobek, neboť patří mezi její nejlevnější složky.

Změkčovadla dělí do pěti skupin podle původu:

1. produkty ropného původu (parafin, oleje, asfalty),
2. produkty zpracování uhelných dehtů (oleje, pryskyřice, smoly),
3. produkty zpracování dřeva (smrkový dehet, kalafuna),
4. syntetická změkčovadla (estery, kapalné polymery, pryskyřice),
5. přírodní tuky a oleje.

Patří sem i speciální typy, které ovšem nezapadají do žádné z uvedených skupin.

Změkčovadla se do nitrilkaučuku používají ve velkých množstvích nejen pro zlepšení zpracovatelnosti, ale též pro zlepšení mrazuvzdornosti a s tím související elasticity a pro zvýšení odolnosti proti botnání. Je tomu tak v případech, kdy rozpouštědlo, které je v kontaktu s pryží, extrahuje přítomné změkčovadlo a nahradí jej v pryži. Polarita nitrilkaučuků majících nízkou afinitu k nepolárním rozpouštědlům omezuje výběr změkčovadel na polární látky, estery dikarboxilových kyselin, estery vyšších alkoholů a aromatické oleje. Především jsou to ftaláty, dále adipáty a sebakáty. Snášlivost klesá s rostoucím obsahem vázaného akrylonitrilu v kopolymeru. Změkčovadlo, které v dané koncentraci vyhovuje pro NBR s obsahem 18 % akrylonitrilu, se může silně vypocovat z kopolymeru obsahujícího 40 % akrylonitrilu. Jeho snášlivost se však může zvýšit kombinací s jiným, snášlivějším změkčovadlem. Pro dosažení optimální odolnosti proti nízkým teplotám se do kaučkové směsi dávkuje 20 až 30 dsk esterů. Nejlépe vyhovuje kombinace dvou až tří esterů (např. dibutylsebakát, dioktyladipát, tributoxyethylfosfát). Nejpoužívanějším a zároveň nejlevnějším změkčovadlem je dibutylftalát. V současné době je ovšem kolem tohoto změkčovadla vedená spousta různých diskuzí týkajících se jeho zdravotní zavadnosti a je tedy snaha jej v kaučkových směsích nahradit [1].

2.2.5 Maziva

Úkolem maziv v pryžové směsi je zlepšení hladkosti povrchu při válcování fólií a vytlačování kaučukových směsí. Nevýhodou jejich přítomnosti ve směsi je výrazné snížení konfekční lepivosti fólií. Konfekční lepivost lze zlepšit přidávkem pryskyřic (kumaronové pryskyřice, kalafuny, fenolových pryskyřic) tetrahydronaftalenu a esterů (dibutylftalátu nebo dibutylsebakátu) [1].

Maziva nepatří mezi typická změkčovadla, protože jsou v kaučucích při teplotě okolo 20 °C rozpustné pouze omezeně. Jednotlivé druhy se liší teplotou tání a za běžné teploty jsou tuhé. Mezi maziva používané v gumárenském průmyslu patří parafin (za statických podmínek slouží také k ochraně povrchu pryže proti ozonu), mikrokrystalický parafin a cerezin [15].

2.2.6 Plastikační činidla

Plastikační činidla jsou přísady usnadňující plastikaci kaučuku intenzivním hnětením. Plastikační činidla nazývaná též peptizační činidla nebo krátce peptizátory, zvyšují účinnost a

rychlost plastikace, protože usnadňují štěpení makromolekul kaučuku, způsobené hnětením, stabilizací přechodně vzniklých radikálů.

Nejrozšířenějšími plastikačními činidly určenými pro plastikaci butadien-akrylonitrilového kaučuku jsou v současné době:

Peptazin BAFD, chemicky bis(o-benzamidofenyl)disulfid, je účinný při teplotách nad 115 °C. Patří k nejspolehlivějším plastikačním činidlům pro vysokoteplotní plastikaci v hnětacím stroji.

Pentachlorthiofenol, je účinný při teplotách nad 120 °C. Plastikační teplota nemá přesáhnout 165 °C, neboť by rychle vzrůstal obsah gelu.

Vůči pentachlorthiofenolu a jeho derivátům zdravotníci vzneseny určité výhrady, zatímco peptazin BAFD vyšel z testů jako látka netoxická.

Doporučené dávkování plastikačních činidel pro plastikaci nitrilkaučuku je od 1 do 4 dsk [3], [15], [18].

2.2.7 Pigmenty

Pigmenty mají za úkol dodat pryži požadované zbarvení. V gumárenském průmyslu se používají buď levnější anorganické pigmenty, nebo pro živější odstíny drahé organické pigmenty.

Anorganické pigmenty

Mezi základní anorganické pigmenty pro zbarvení směsi na bílo patří titanová běloba (oxid titaničitý TiO_2). Pro vybarvení směsi stačí obvykle dávkování 5 až 10 dsk. V tomto množství se také používá jako základní podklad při vybarvování pryže organickými pigmenty.

Dříve se k vybarvení směsi na bílo používala i zinková běloba (oxid zinečnatý ZnO), ale vzhledem k vysoké ceně se dnes již používá pouze jako aktivátor vulkanizace.

Pro zbarvení směsi na žluto se používá tzv. kadmiová žlut' (CdS). Pigment je velmi stálý a bývá dodáván v odstínech od světle žluté až ke žlutooranžové. Dnes je ovšem tento pigment pro svou zdravotní závadnost a vysokou cenu nahrazován žlutými organickými pigmenty, které kadmium neobsahují.

Pro dosažení červeného zbarvení směsi se často používá pigment nazývaný červeň H (oxid železitý Fe_2O_3), což je levný anorganický pigment tmavočervené barvy.

Pro dosažení modrého zbarvení směsi se používá modrý pigment označovaný pod názvem ultramarin, což je komplex silikátů obsahující síru. Jedná se o poměrně levný pigment, který však vlivem vulkanizace může poněkud měnit svůj odstín. Dnes je nahrazován modrými organickými pigmenty, které dávají výraznější pastelové barvy.

Jako pigment se ve velmi malé koncentraci (např. 0,12 dsk) používají i saze. V kombinaci s titanovou bělobou vedou k dosažení šedých odstínů, popřípadě v kombinaci s červenými pigmenty vedou k dosažení tmavých odstínů hnědi.

Organické pigmenty

V dnešní době jsou tyto pigmenty nabízeny pod různými názvy v široké paletě barev. Dodávány jsou buď ve formě prášků, nebo jako velmi koncentrované béče v inertním pojivu. Výhodou béců proti práškové formě je, že béče se lépe navažují a snadněji dispergují v kaučukové směsi.

Při použití organických pigmentů je vždy potřeba směs pigmentovat podkladovou bílou barvou, k čemuž se používá téměř výhradně titanová běloba. Optimální dávkování barevného pigmentu je pak 0,5 až 2 dsk. Z chemického hlediska bývají organické pigmenty velmi stabilní cheláty kovů [15].

2.2.8 Faktisy

Do kaučukových směsí se faktisy přidávají pro zlepšení hladkosti povrchu a lepší držení tvaru vytlačeného profilu po vytlačování. Přídavek faktisu dodává výrobkům z pogumovaného textilu příjemný omak. Do směsí se dávkuje v množství jednotek až desítek dsk. Při větších koncentracích výrazně snižuje fyzikálně-mechanické vlastnosti pryže, čehož se využívá při výrobě velmi měkké pryže, kterou tak činí měkkou a vláčnou na omak (např. pryžové povlaky tiskových válců). V gumárenském průmyslu se pro pryže tmavých odstínů používá tzv. hnědý faktis a pro bílé nebo světlé odstíny tzv. bílý faktis [15].

3 PŘÍPRAVA PRYŽOVÝCH SMĚSÍ

3.1 Dávkování a navažování surovin

Kvalita každé kaučukové směsi je mimo jiné závislá na tom, jak přesně se naváží jednotlivé přísady podle míchací receptury. Za vyhovující se obecně považuje přesnost navažování $\pm 0,4 \%$, výjimečně až $\pm 1 \%$. Způsob navažování a dávkování kaučuku a přísad závisí na způsobu míchání, velikosti sortimentu směsí, sériovosti, hmotnosti jednotlivých surovin, technickém vybavení mícháren apod. Navažování a dávkování může být od ručního po zcela automatizované [14].

3.2 Míchání kaučukových směsí

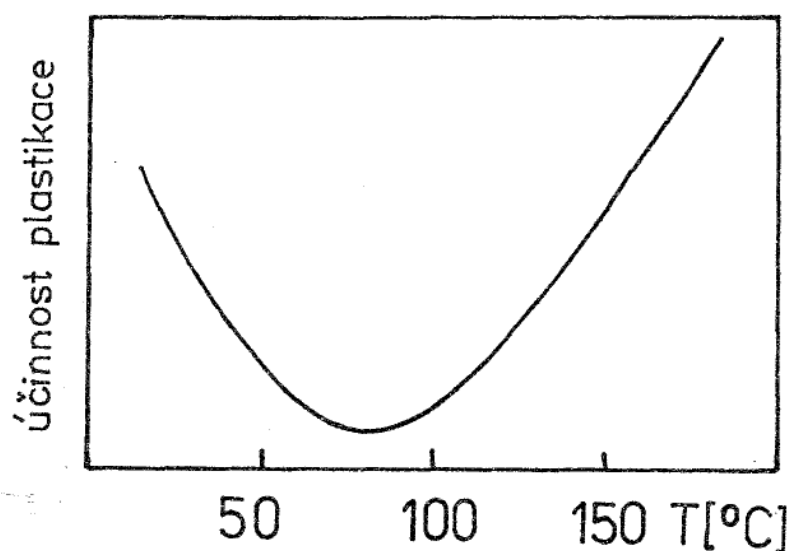
Míchání kaučukových směsí je jedním z nejdůležitějších procesů v gumárenském průmyslu. Podstatou míchání je vytvořit z kaučuku a přísad homogenní směs použitelnou pro další zpracování. Podmínky a způsob míchání se musí volit tak, aby bylo dosaženo co nejrovnoměrnějšího rozptýlení všech přísad v kaučuku. Nerovnoměrné rozptýlení (dispergace) některých přísad (zejména plniv) může způsobit, že mechanické vlastnosti pryže nebudou v celém objemu výrobku stejné. Pro optimální zamíchání přísad je potřeba kaučuk připravit tak, aby přijímal přísady co nejsnadněji a aby nebyl příliš tuhý, což znesnadňuje jeho zpracování. To lze zajistit buď použitím kaučuků s regulovanou tuhostí (plasticitou) již při polymeraci, nebo před vlastním mícháním provést tzv. plastikaci kaučuku [14].

3.2.1 Plastikace kaučuku

Pod pojmem plastikace rozumíme uvedení kaučuku do stavu, v němž je z něho možné připravit kaučukovou směs a v podstatě se jedná o první operaci při zpracování kaučuku. V dnešní době již většina výrobců kaučuků dodává své produkty v přímo zpracovatelném stavu, ale některé druhy je přece jen třeba plastikovat. Jedná se především o starší typy butadien-akrylonitrilových kaučuků a nestandardní druhy přírodního kaučuku.

Principem plastikace kaučuků je rozštěpení jejich makromolekul dodanou energií na makroradikály, které se zakončují jednak vzdušným kyslíkem, jednak tzv. plastikačními činidly, která se ke kaučuku, zejména při plastikaci v hnětacích strojích, přidávají.

Plastikace kaučuků tedy spočívá ve snížení jejich střední molekulové hmotnosti, což má za žádoucí následek snížení jejich tuhosti neboli zvýšení plasticity. Z tohoto důvodu je proces někdy nazýván plastikace. V literatuře i v praxi je jako synonymum pojmu plastikace užíváno též odbourávání nebo lámání kaučuku a zejména ve starší literatuře je uváděn pojem mastikace. Kaučuk se plastikuje hnětením buď na válcových strojích za intenzivního chlazení, nebo v hnětacích strojích za zvýšené teploty (140 °C a více). Důvodem je to, že v obou případech je účinnost plastikace vysoká zatímco při teplotě kolem 90 °C je nejnižší (viz Obr. 5) [3], [15].



Obr. 5. Závislost účinnosti plastikace kaučuku na teplotě [3]

Při teplotách okolo 90 °C se snažíme míchat kaučukové směsi, kdy je další odbourávání kaučuku již nežádoucí (zhoršovalo by mechanické vlastnosti pryže) [3].

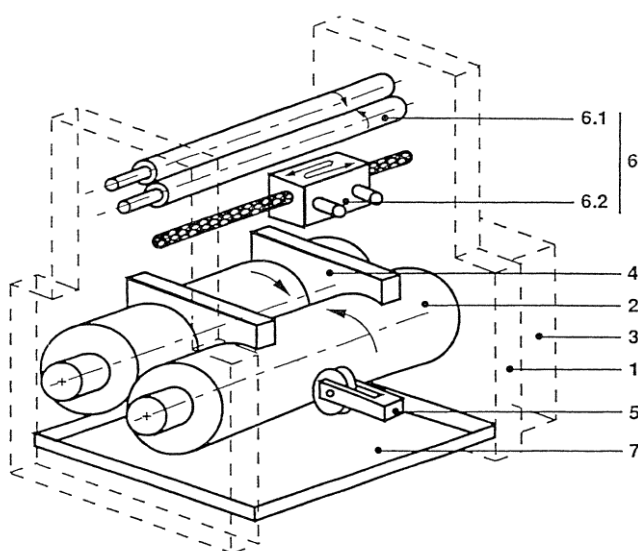
3.2.2 Strojní zařízení pro míchání kaučukových směsí

Pro míchání kaučukových směsí se obecně používají buď dvouválce, nebo hnětiče, popř. kontinuálně pracující zařízení.

Dvouválec je charakterizován průměrem válců a délkou pracovní části. Je to zařízení u kterého jsou ložiskové skříně zadního válce uloženy nepohyblivě a ložiskové skříně předního válce se mohou posouvat pomocí stavěcích šroubů, takže lze regulovat šířku mezery mezi válci a tím i intenzitu hnětení. Válce se otáčejí rozdílnou obvodovou rychlostí a poměr jejich obvodových rychlostí se nazývá skluz. Obecně platí, že hnětení materiálu je tím

intenzivnější, čím větší je rozdíl obvodových rychlostí a čím menší je štěrbina mezi válci. Velikost skluzu pro míchání směsí závisí na typu zpracovávaného kaučuku a pro NBR směsi je doporučován poměr 1 : 1,1 až 1 : 1,2. Výhodou míchání na dvouválci je velká plocha válců, kde polymer není smykově namáhán, což umožňuje temperaci hmoty a zabraňuje jejímu přehřátí. Tato přednost je bohužel kompenzována dlouhými míchacími časy, malou produktivitou, komplikovanou automatizací a nebezpečnou a velmi namáhavou obsluhou. Kvalita zamíchání směsi je zcela závislá na práci obsluhy [14], [19], [20].

Na Obr. 6 je zobrazeno schéma dvouválce.



1. rám,
2. míchací válce,
3. pohonné a přenášečí zařízení,
4. stírací desky materiálu,
5. zařízení pro řezání pásků,
6. homogenizační jednotka,
- 6.1. válce homogenizační jednotky,
- 6.2. vozík homogenizační jednotky,
7. záchytná vana.

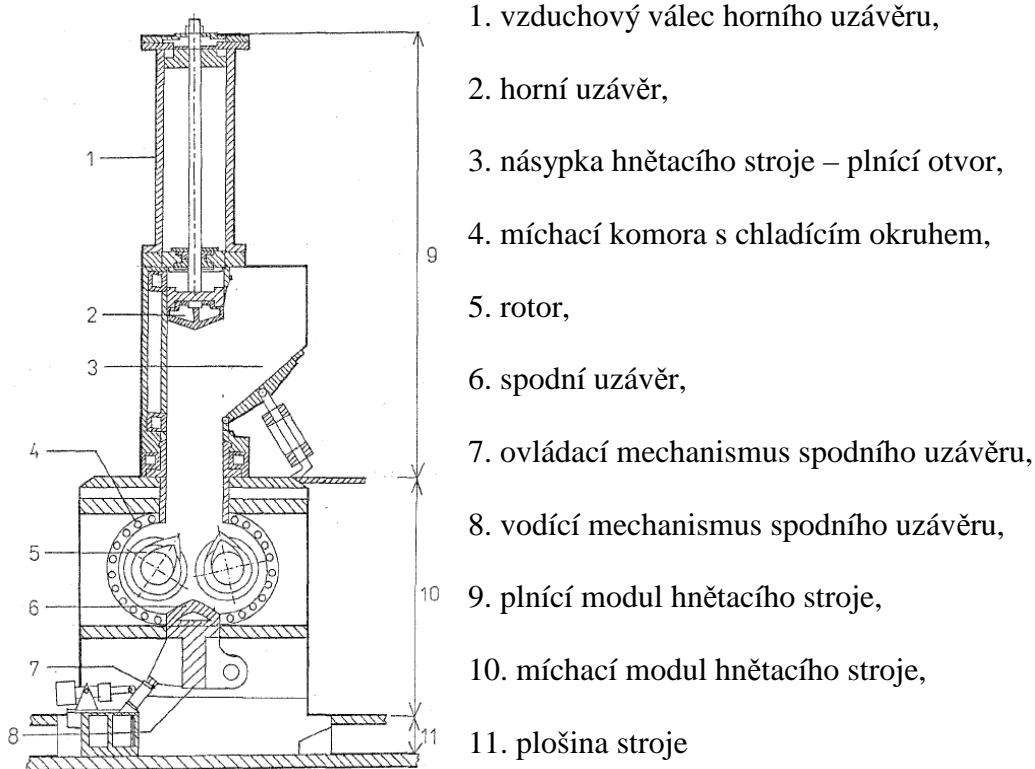
Obr. 6. Dvouválec [21]

Mimo míchání směsí se dvouválce využívají k předeřívání kaučukových směsí před dalším zpracováním (např. vytlačování, kalandrování fólií) a k zásobování víceválcových nebo vytlačovacích strojů. Dvouválce bývají také zařazeny v linkách za periodicky pracující hnětiče a jejich úkolem je ochlazování směsi, domíchávání vulkanizačních přísad a homogenizace směsi [20].

Hnětič je zařízení ve kterém se v dnešní době míchá převážná většina kaučukových směsí vyráběná ve velkých objemech. Většinou se používají tlakové hnětiče s přítlačným horním uzávěrem (klínem). Směs se míchá pod tlakem v uzavřené komoře, v níž se otáčejí dvě profilovaná hnětadla. Obvodová rychlost nebývá stejná. Skluz se pohybuje okolo hodnoty 1 : 1,1 až 1 : 1,15. Frekvence otáčení je u moderních hnětičů plynule regulovatelná a pohybuje se od 20 do 80 otáček za minutu. Zpracovávaný materiál je vkládán do hnětiče

vertikální šachtou do které ústí výstupy z automatických vah pro dávkování světlých a tmavých plniv (velké objemy) a pásová váha pro dávkování kaučuku a drobných navážek uzavřených v nízkotavitelných pytlících. Kapalné přísady jsou dávkovány vysokotlakým čerpadlem přímo do hnětací komory přes injektor. Komora hnětiče se uzavírá horním uzávěrem, který na začátku míchání vtlačuje kaučuk s příměsemi do komory mezi rotující hnětadla a během míchání je udržuje pod určitým tlakem. Směs je po zamíchání z míchací komory vypuštěna vypouštěcím otvorem, otevřením spodního uzávěru v dolní části hnětiče [14], [19].

Schéma tlakového hnětiče je zobrazeno na Obr. 7.



Obr. 7. Tlakový hnětič [22]

Při tlakovém míchání dochází k značnému zahřívání směsi, a proto se musí stěny komory, hnětadla a oba uzávěry intenzívně chladit.

Výhodou hnětičů ve srovnání s dvouválci je poměrně snadná mechanizace a automatizace celého výrobního cyklu přípravy směsi, vyšší hodinová výkonnost, vyšší bezpečnost pro obsluhu, menší potřeba pracovních sil a menší spotřeba energie na 1 kg míchané směsi. Z důvodu snížení individuálního vlivu obsluhy na míchací proces umožňují hnětiče lepší homogenitu směsí a větší reprodukovatelnost [14], [19].

3.2.3 Míchání na dvouválci

V dnešní době se dvouválce používají již pouze k míchání při častých změnách sortimentu kaučukových směsí v malých objemech, k míchání speciálních směsí a barevných směsí u kterých je kladen vysoký důraz na dodržení odstínu.

Směs se promíchává vlivem skluzu v mezeře mezi válci a přitom dochází k hnětení vrstvy kaučuku a přísad. Velký význam pro dobré zamíchání přísad do směsi má i vytvoření návalku nad mezerou mezi válci, který se otáčí, strhává přidávané přísady a zajišťuje tak jejich intenzivní vmíchávání. Homogenizace se dosahuje prořezáváním a překládáním pásu směsi buď ručně, nebo přes tzv. homogenizační jednotku. Oba válce musí být chlazeny tekoucí studenou vodou, aby se při míchání udržela vhodná teplota směsi, protože intenzivním třením se směs na válcích značně zahřívá.

Velmi důležitá je správná volba navážky pro daný válec. Velikost navážky je závislá na hustotě směsi, na její plasticitě a na složení směsi. Pro maximální objem směsi V , který lze na válci zpracovat, se používá vztah

$$V = 65Dl$$

kde V je objem směsi (dm^3), D – průměr válců (m) a l – délka válců (m).

Míchací doba směsi závisí na množství míchané směsi. Pro 40 kg kaučukové směsi se pohybuje od 20 do 30 min [14].

3.2.4 Míchání na hnětiči

V hnětiči se směs promíchává mezi profilovanými válci (hněťadly) a hlavně mezi hněťadly a stěnou komory, kde vzniká největší namáhání ve stříhu. Účinnost míchání je závislá na naplnění míchací komory, na frekvenci otáčení hněťadel, na tlaku horního přítlačného uzávěru a na teplotě a době míchání.

Pro dobré promíchání směsi je důležité optimální vyplnění pracovního prostoru hnětiče. Při menším dávkování se v komoře hnětiče nevytvoří dostatečný tlak na míchanou směs. Směs je nedostatečně zamíchaná a po vypuštění z hnětiče se rozpadá na drobnější kousky. Příliš velké dávky směsi znesnadňují její převrácení ve všech směrech a tím se zhoršuje homogenita směsi.

Vychází-li se z teoretického objemu hnětiče V a hustoty ρ , stanoví se optimální hmotnost dávky m podle empirického vztahu

$$m = (0,6 \text{ až } 0,7)V\rho$$

Vlastní míchací postup a míchací doba závisí na především na druhu hnětiče, podmínkách míchání a složení míchané směsi. Zavádění stále výkonnějších hnětičů umožňuje míchací časy stále zkracovat, ovšem za současného zvýšení teploty až na 180 °C. Při takto vysokých teplotách již nelze dávkovat vulkanizační přísady, protože by směs v hnětiči začala vulkanizovat. Tyto okolnosti vedly k zavedení dvoustupňového míchání. V prvním stupni se zamíchá základ směsi, tzn. celá směs bez urychlovačů a síry a po ochlazení a určité době skladování se ve druhém stupni do základu směsi síra a urychlovače domíchají. Teplota míchání ve druhém stupni by neměla překročit 110 °C. Míchací cyklus je řízen automaticky podle předem nastaveného programu a končí buď po uplynutí času míchání, nebo po dosažení nastavené teploty v míchací komoře hnětiče, obvykle 150 °C pro první stupeň míchání a 90 až 110 °C pro druhý stupeň, podle druhu směsi.

Zamíchaná směs se z hnětiče vypouští na homogenizační dvouválec umístěný pod výpustním otvorem hnětiče. Při jednostupňovém míchání se směs nejprve částečně ochladí a potom se domíchá síra. Při dvoustupňovém míchání se po zamíchání druhého stupně směs na homogenizačním válci pouze částečně ochladí. Z homogenizačního válce směs odchází buď k přímému zpracování, nebo se po úplném zchlazení v chladiče skladuje ve formě placek [14].

3.2.5 Zásady správného míchání

Pro získání homogenní směsi na jakémkoliv míchacím zařízení je důležité pořadí, v jakém se přidávají jednotlivé přísady, doba přidávání jednotlivých složek a teplota při míchání. Při míchání se doporučuje dodržovat tyto zásady:

1. Nejprve přidávat přísady dávkované v malém množství, jako jsou barviva, pigmenty, parafín, oxid zinečnatý, kalafuna a prostředky proti stárnutí.
2. Po jejich vmíchání přidávat ztužující plniva. Pro dosažení disperze ve směsi by se plniva měla dávkovat v několika dávkách v pořadí od nejvíce ztužujících až po neztužující.

3. Změkčovadla přidávat po plnivech nebo s poslední dávkou plniv a obecně platí zásada, že neztužující plniva se přidávají v kombinaci se změkčovadly.

4. V poslední fázi míchání přidávat vulkanizační činidla, přičemž se vždy musí přihlížet k teplotě směsi.

Při míchání na dvouválci se doporučuje postupovat v následujících krocích:

Kaučuk se pro plastikaci vkládá mezi stažené válce (malá mezera mezi válci) a rozpracovává se tak dlouho, až se vytvoří souvislé opásání na předním nebo zadním válci. Pak se mezera mezi válci zvětší tak, aby se nad ní vytvořil malý návalek kaučuku. Podle množství přidávaných přísad se mezera během míchání postupně zvětšuje.

Přísady se přidávají v již uvedeném pořadí. Některé přísady lze přidávat ve formě předsměsí, což je v podstatě koncentrovaná směs přísady s kaučukem. Výhoda použití takovýchto přísad je v tom, že lze přesněji dávkovat, nedochází ke ztrátám přísad rozptýlením a přísady se snadněji vmíchávají.

Při přidávání práškových přísad se nesmí směs prořezávat, aby nedošlo k hrudkování a tím k nerovnoměrnému rozptýlení přísad. Teprve po jejich vmíchání se směs na válcích homogenizuje důkladným prořezáváním.

Nakonec se vmíchává síra a po jejím dokonalém rozptýlení se směs prořezává, kříží a seřezává ve tvaru placek, které se následně buď chladí volně na vzduchu, nebo ve vodě, do níž se mohou přidávat separační prostředky proti slepení placek navzájem.

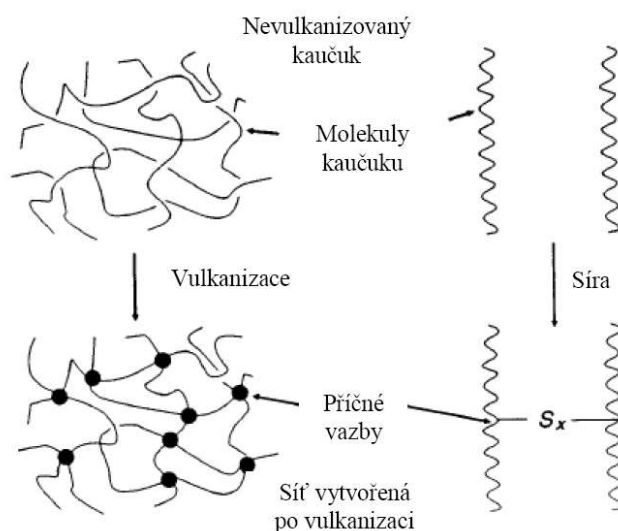
Při míchání kaučukových směsí na hnětiči působí opět řada faktorů ovlivňujících kvalitu zamíchané směsi. Mezi tyto faktory patří např. šířka štěrbiny mezi stěnou komory a hnětadly, množství míchané směsi, tlak vyvozovaný horním přítlačným uzávěrem atd. [10], [14].

Směsi z butadien-akrylonitrilového kaučuku se obecně zpracovávají obtížněji, a proto vyžadují delší dobu míchání. Doporučuje se míchání v menších dávkách než je obvyklé u běžných kaučuků (NR, SBR) a urychlovače přidávat až na konci míchání, popř. až při ohřívání směsi před dalším zpracováním [23].

4 VULKANIZACE

Vulkanizace je charakterizována jako fyzikálně-chemický děj, při němž působením vulkanizačního činidla nebo energie dochází k strukturálním změnám elastomeru, k síťování. Vlivem těchto změn se kaučuk, který je plasticko-elastický, mění v pryž (vulkanizát) s převážně elastickým charakterem [14].

Reakcí vulkanizačního činidla s kaučukovým uhlovodíkem (vulkanizací) se vytváří prostorová síť (viz Obr. 8), v níž jsou původní makromolekuly lineárního kaučukového uhlovodíku spojeny chemickými vazbami, které se nazývají příčné vazby. Příčná vazba mezi řetězcí může být tvořena jedním atomem síry, skupinou atomů síry, spojením uhlíkových atomů sousedních řetězců, vícemocným kovovým iontem atd. [15], [24].



Obr. 8. Tvorba prostorové sítě při vulkanizaci [24]

Mechanické vlastnosti pryže jsou určovány především koncentrací příčných vazeb a do jisté míry i jejich povahou.

Vytvořením prostorové sítě dojde k zamezení volné pohyblivosti původních makromolekul kaučukového uhlovodíku a tím také toku ve hmotě. To se projeví typickými změnami vlastností původní kaučukové směsi a to především:

1. Kaučuk ztrácí svou lepivost, stává se nerozpustným a v rozpouštědlech pouze botná. Botnání se pak zastavuje při určitém poměru mezi množstvím kaučuku a rozpouštědla.
2. Kaučuk se stává odolnějším proti degračním účinkům tepla, světla a procesu stárnutí.

3. Výrazně vzrůstá pevnost kaučuku až do určité hodnoty. Po překročení optimálního stupně zesíťování pryže její pevnost opět klesá, vzrůstají však moduly a tvrdost a s postupující vulkanizací, po počátečním vzrůstu, klesá tažnost pryže.

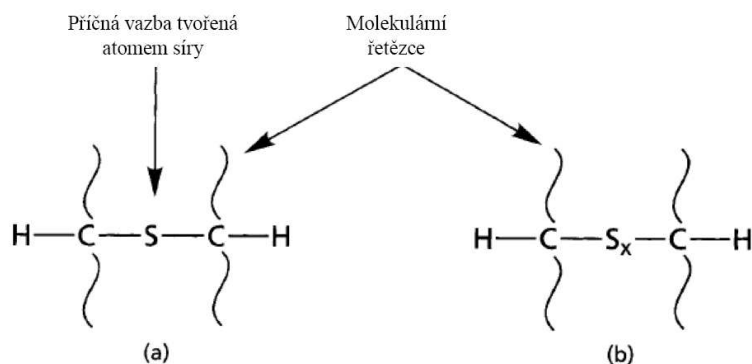
4. S rostoucím stupněm vulkanizace se zlepšuje odolnost kaučuku proti trvalé deformaci.

Vulkanizací se mění i další fyzikální vlastnosti kaučuku, zejména odolnost vůči dynamické únavě a tzv. strukturální pevnost, tj. odpor proti dalšímu trhání porušeného vzorku. Tato důležitá vlastnost má však největší hodnotu při poněkud menším stupni vulkanizace než je optimální stupeň zesíťování z hlediska pevnosti [15], [20].

4.1 Vulkanizace sírou

Při použití EV vulkanizačního systému se během vulkanizace přednostně tvoří příčné vazby mezi jedním atomem síry a uhlíkovými atomy sousedních řetězců. Při použití konvenčního vulkanizačního systému vytvoří příčnou vazbu několik atomů síry a vznikají tak tzv. polysulfidické vazby [25].

Příčná vazba tvořená jedním atomem síry je znázorněna na Obr. 9 (a) a příčná vazba tvořená několika atomy síry je zobrazena na Obr. 9 (b).



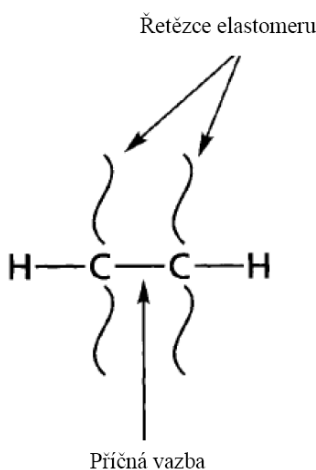
Obr. 9. Příčné vazby [25]

Nitrilkaučuk obsahuje v řetězci dvojné vazby a lze jej tedy vulkanizovat sírou za použití podobných systémů jako u jiných nenasycených uhlovodíkových kaučuků. Jeho průmyslové aplikace si ovšem vynucují speciální systémy. Schéma znázorňující nejpoužívanější sírné a bezsírové systémy pro NBR s udáním jejich výhod bylo již dříve uvedeno v Tab. 6. Rozpustnost síry v nitrilkaučuku a rychlost její difúze tímto kaučukem je mnohem menší než u NR nebo SBR kaučuku. Potíží s disperzací síry ve směsi se předchází používáním

sírových předsměsí, popř. speciálních druhů síry povrchově upravených uhlíčanem hořčnatým [1].

4.2 Vulkanizace peroxidy

Peroxidy, narozdíl od síry, nepotřebují k vulkanizaci reaktivní dvojnou vazbu ani urychlovače. Peroxidy reagují s řetězcí elastomeru odstraněním vodíkových atomů z hlavního uhlíkového řetězce polymeru a tím vytváří na řetězci vysoce aktivní místa. V těchto místech se mezi uhlíkovými atomy sousedních řetězců vytvoří uhlíkové příčné vazby, které jsou silnější a teplotně stabilnější než sírné vazby. Na Obr. 10 je zobrazeno vzájemné spojení dvou polymerních řetězců přes atomy uhlíku [25].



Obr. 10. Uhlíková příčná vazba [25]

4.3 Průběh vulkanizace

Rychlost vulkanizace kaučukových směsí patří mezi hlavní činitele ovlivňující produktivitu výroby pryže, protože náklady s vulkanizací spojené jsou poměrně vysoké (vysoká spotřeba energie, drahé strojní zařízení, nákladná údržba). Rychlost vulkanizace se řídí stejnými zákonitostmi jako rychlost jiných chemických reakcí. Podle současných, dobře podložených názorů se při vlastní vulkanizaci uplatňují především řetězové reakce, jejichž průběh má charakteristické rysy. Při podrobnějším studiu vulkanizace je rozdělován její průběh do tří základních fází:

1. indukční perioda vulkanizace,
2. vlastní síťovací reakce,

3. změny ve struktuře vytvořené sítě.

Vlastní rychlost vulkanizace je ovlivňována pouze druhou fází a celková vulkanizační doba je dána součtem dob první a druhé fáze [14], [15].

4.3.1 Indukční perioda vulkanizace

V průběhu této fáze probíhá reakce vulkanizačního činidla s kaučukem a ostatními složkami kaučukové směsi velmi pomalu. Tato perioda je však velmi důležitou fází vulkanizačního procesu, neboť umožňuje bezpečnou přípravu a zpracování kaučukové směsi za zvýšených teplot a poskytuje čas ke správnému zaplnění dutiny formy při lisování.

Indukční perioda vulkanizace není zcela ekvivalentní zpracovatelské bezpečnosti [15].

4.3.2 Vlastní síťovací reakce

Po určité době se reakce vulkanizačního systému s kaučukem zrychlují a začínají se vytvářet příčné vazby, čímž se vulkanizace dostává do druhé fáze. Během této fáze dochází k podstatnému úbytku vulkanizačního činidla, a tím i k postupnému zpomalení vulkanizace. Tvar závislosti její rychlosti na čase určuje kinetický řád vulkanizace. Tato fáze vulkanizační křivky má většinou charakter blízký průběhu exponenciály, a proto je vulkanizace běžně vyhodnocována jako reakce prvního řádu [14], [15].

4.3.3 Změny ve struktuře vytvořené sítě

Tato část vulkanizační křivky, na rozdíl od předcházejících, má tvar závislý na povaze kaučuku, vulkanizačního systému a na teplotě vulkanizace. Změny ve struktuře vytvořené sítě se mohou projevit reverzí, dodatečným síťováním, relaxací apod.

V optimálním případě by mělo být po delší době dosaženo konstantní hodnoty stupně vulkanizace, ale ve většině případů dochází postupem času ke změnám.

Při reverzi dochází k poklesu stupně vulkanizace vlivem nadměrného prodloužení vulkanizační doby nebo nadměrným zvyšováním vulkanizační teploty. Reverze se projevuje poklesem hodnot modulů, tvrdosti a velmi často i pevnosti v tahu. Tento jev se projevuje u sírové vulkanizace a souvisí především se štěpením polysulfidických příčných vazeb vytvořených v průběhu vulkanizace a někdy i se štěpením řetězců kaučukového uhlovodíku.

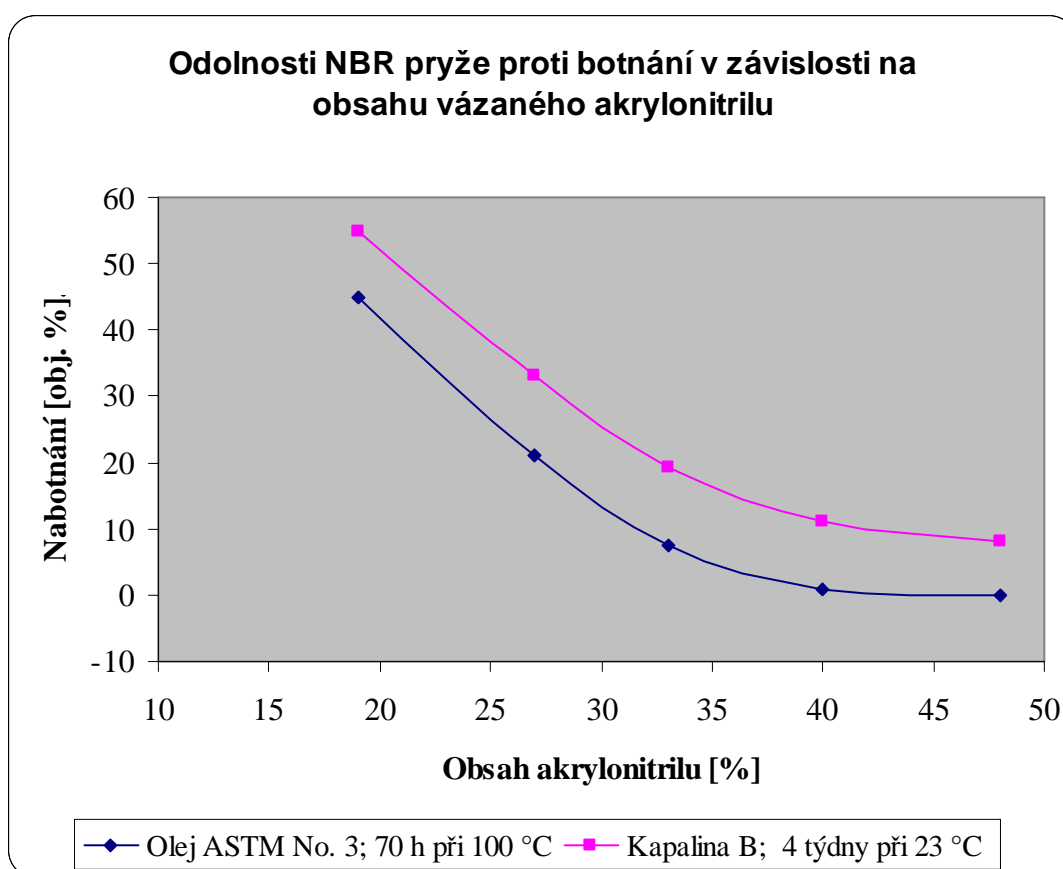
Při dodatečném síťování, které je opakem reverze, dochází k tvrdnutí vulkanizátu, snižování jeho tažnosti, zvyšování modulu atd. Příčinou tohoto jevu bývají síťovací reakce, vyvolané hlavně účinkem hydroperoxidů, vznikajících v kaučuku jeho reakcí se vzdušným kyslíkem v průběhu skladování, zpracování nebo zahřívání vulkanizátu na vzduchu. K dodatečnému síťování je NBR kaučuk velice náchylný.

Ke změnám ve struktuře sítě vulkanizátu dochází však i tehdy, neprojevuje-li se to prakticky na celkovém stupni zesíťování. Tyto změny souvisí se změnami charakteru příčných vazeb a u pryže se projevují v odolnosti vůči trvalé deformaci a stárnutí. Jsou typické pro pryže vulkanizované sírou a dochází při nich k přeskupování a zmenšování obsahu polysulfidicky vázané síry v příčných vazbách a vzniku vazeb disulfidických a monosulfidických [14], [15].

5 VLASTNOSTI A POUŽITÍ NBR PRYŽE

5.1 Vlastnosti NBR pryže

Klíčovou vlastností NBR pryže je její olejovzdornost, tj. schopnost zachovat si původní fyzikálně-mechanické vlastnosti (pevnost, modul, rozměry) v kontaktu s oleji a pohonnými kapalinami. Silně polární nitrilové postranní skupiny zvyšují celkovou polaritu butadien-akrylonitrilových kopolymerů (jejich hustotu kohezní energie) a zmenšují tak stupeň jejich nabotnění v látkách nepolárního a málo polárního typu, jako jsou benzíny a minerální oleje (viz Obr. 11). Naproti tomu v silně polárních rozpouštědlech, např. v acetonu nebo 2-butanonu (methylethylketonu), botnají vulkanizáty z NBR daleko více než vulkanizáty obsahující kaučuky nepolární (NR, SBR). S rostoucím obsahem vázaného akrylonitrilu se zhoršuje mrazuvzdornost (viz Obr. 4) a v souvislosti s tím jak vzrůstá teplota zesklenní polymeru, vzrůstá také pevnost pryže, její odolnost proti oděru, tvrdost a nepropustnost pro plyny a naopak se snižuje odrazová pružnost a snášenlivost se změkčovadly [1].



Obr. 11. Odolnosti NBR pryže proti botnání v závislosti na obsahu akrylonitrilu [1]

S rostoucím obsahem akrylonitrilu se také zlepšuje odolnost pryže proti teplotě. Vliv obsahu akrylonitrilu na jednotlivé vlastnosti pryže lze schématicky shrnout takto:

	Obsah akrylonitrilu
	18 % ↔ 50 %
odolnost proti olejům vzrůstá	→
pevnost vzrůstá	→
tvrdost vzrůstá	→
nepropustnost pro plyny vzrůstá	→
odolnost proti oděru vzrůstá	→
teplovzdornost vzrůstá	→
mrazuvzdornost se zlepšuje	←
odrazová pružnost vzrůstá	←
snášlivost se změkčovadly vzrůstá	←

Některé údaje charakterizující stupeň nabotnění pryží na bázi NBR jsou uvedeny v Tab. 7. Mírou agresivity botnacích činidel je také anilinový bod. Nižší teplota anilinového bodu znamená lepší mísitelnost činidla s polárním anilinem, a proto také větší agresivitu k nitrilkaučuku. Stupeň vulkanizace NBR pryže má na stupeň botnění poměrně malý vliv. Pouze nitrilkaučuky s malým obsahem akrylonitrilu jsou citlivější na stupeň vulkanizace a botnají silně při malých síťových hustotách.

Kapaliny	Změna objemu v procentech za 72 h při 23 °C při obsahu akrylonitrilu		
	17 %	34%	37%
kyselina stearová (při 100 °C)	26	23	-2
kyselina olejová	20	3	0
automobilová hydraulická kapalina	8	8	6
palivo pro tryskové motory, 18 % aromátů, 28 % olefinů	60	14	11
automobilový benzín	39	8	6
dioktylfthalát	52	6	2
dibutylfthalát	119	76	52
trikresylfosfát	50	21	16
bis(dimethylbenzyl)ether	147	45	29
ethylenglykol	0	0	0

Tab. 7. Odolnost NBR pryže proti botnání (typické sazové vulkanizáty) [1]

S postupným růstem nároků automobilového průmyslu (benzíny s větším obsahem aromátů, vyšší provozní teploty) rostou i nároky na odolnost kaučuků proti botnání a na jejich teplovzdornost při současném zachování vyhovující mrazuvzdornosti. Nitrilkaučuky s velmi vysokým obsahem akrylonitrilu jsou jen částečné řešení a v krajních případech se musí přecházet na výrazně dražší kaučuky akrylátové nebo fluorové.

Vulkanizáty z nitrilkaučuku lze použít při vhodné kombinaci příměsí, trvale až do teploty 120 °C. Odolnost pryže proti trvalé deformaci lze zlepšit prodloužením vulkanizačních časů, vyššími teplotami vulkanizace a použitím EV vulkanizačních systémů nebo peroxidů. Odolnost proti oděru je dobrá, zvláště při použití karboxylovaných typů kaučuků. Vlastnosti NBR pryží nejsou prakticky ovlivňovány zásaditými roztoky, roztoky solí, zředěnými kyselinami, mastnými kyselinami, tuky a rostlinnými oleji, ale silně botnají v koncentrovaných oxidačních kyselinách. Polymery s obsahem 40 % akrylonitrilu v kopolymeru mají v podstatě stejnou propustnost pro vzduch, kyslík a většinu jiných plynů jako vulkanizáty z butylkaučuku [1].

Z nitrilkaučuků lze připravit velmi měkké vulkanizáty o tvrdosti pouhých 20 ShA, nebo naopak vulkanizáty s tvrdostí až 95 ShA (50 ShD). V závislosti na druhu použitých plniv lze optimální pevnosti v tahu u NBR pryže dosáhnout v rozsahu tvrdostí 70 až 80 ShA. Maximální pevnost v tahu, které lze u NBR pryží dosáhnout je asi 35 MPa. Při použití vysoce aktivních plniv mají NBR vulkanizáty až o 30 % lepší odolnost proti oděru než NR a o 15 % než SBR. Odrazová pružnost je v porovnání s NR, BR nebo CR vulkanizáty u NBR nižší. Odolnost proti stárnutí v horkém vzduchu mají obecně vulkanizáty z NBR nižší než z NR. Na odolnost NBR pryže proti stárnutí nemá obsah akrylonitrilu v kopolymeru prakticky žádný vliv. Světlá plniva dávají podstatně vyšší odolnost proti stárnutí než saze. Odolnost proti povětrnosti je u NBR srovnatelná s NR a SBR. Pryže na bázi NBR mají vyšší elektrickou vodivost než pryže na bázi NR, a proto se obecně pro elektrické izolace nepoužívají [10].

5.2 Použití NBR pryže

Nitrilkaučuky s vysokým obsahem akrylonitrilu se používají tam, kde se požaduje odolnost proti botnání v agresivních aromatických kapalinách, olejích a rozpouštědlech. Druhy se středním obsahem se uplatňují tam, kde obsah aromátů je menší nebo kde lze tolerovat větší botnání. Druhy s nízkým obsahem akrylonitrilu se používají v případech, kdy je mrazuvzdornost důležitější než botnání. Výrobky z NBR pryže nachází v dnešní době uplatnění v řadě průmyslových odvětví. Mezi klíčová odvětví, kde jsou NBR vulkanizáty používány, patří průmysl automobilový, letecký, těžařský, palivářský a polygrafický, tzn. všude tam, kde NBR pryž přichází do styku s olejem, benzínem nebo jinými nepolárními rozpouštědly. Nejdůležitější aplikace jsou olejovzdorná profilová těsnění a ucpávky, hadice a nádrže na pohonné hmoty, válce do tiskových strojů, ždímací válce, dále adheziva, impregnovaný papír, textil a syntetické usně, olejovzdorné rukavice, dopravní pásy, hnací řemeny, tlumící elementy, teplovzdorná i tvrdá pryž, olejovzdorná houbová pryž, olejovzdorné nitě, antikorozi ochrana nádob a součástí, skladovací obaly na sypké a granulované materiály, ochranné oděvy a obuv aj. [1], [10].

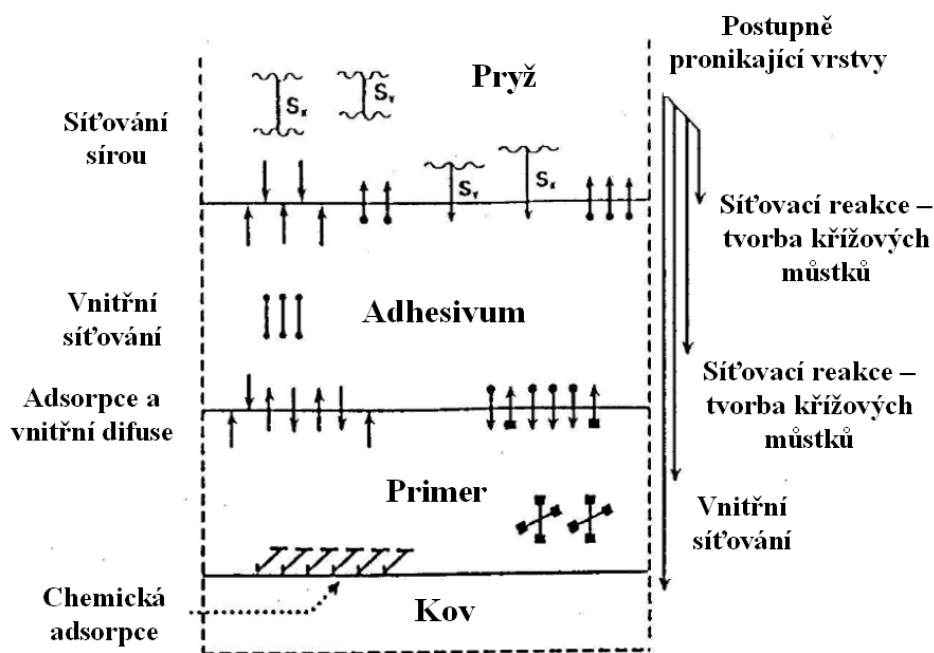
5.3 Spojování NBR pryže s kovem

5.3.1 Charakteristiky spojovacích systémů

Účelem použití spojovacích systémů je obecně spojování pryže s různými druhy povrchů. Jedná se o patentově chráněné produkty se speciálním složením. Spojovací systémy obvykle obsahují směs polymerů, pryskyřic, vulkanizačních činidel, pigmentů, plniv a dalších přísad, jako např. inhibitory koroze a stabilizátory viskozity. Tyto složky jsou buď rozpuštěné, nebo suspendované v kapalném prostředí. Spojovací systémy jsou jednovrstvé (adhesivum) nebo dvouvrstvé (primer + adhesivum). Výběr druhu spojovacího systému závisí na materiálu spojovaného dílu, typu pryže a vnějších vlivech, které budou na finální výrobek působit.

Butadien-akrylonitrilové kaučuky v kombinaci s vhodným spojovacím systémem patří mezi pryže s nejlepší adhesí k různým materiálům. Používané spojovací systémy jsou v případě NBR téměř výhradně jednovrstvé. U jednovrstvých spojovacích systémů musí plnit adhesivum i funkci primeru, a proto je nezbytně nutné, aby adhesivum obsahovalo materiály reagující s povrchem kovu a zároveň materiály reagující s pryží.

Mechanismus spojení pryže s kovem je velmi komplikovaný, protože při něm probíhá několik reakcí současně. Aby se vytvořilo silné a pevné spojení odolné vnějšímu prostředí, musí všechny tyto reakce proběhnout ve velmi krátké době (např. při lisování v průběhu vulkanizace pryžové směsi). Reakce probíhající při procesu spojování během vulkanizace u dvouvrstvého spojovacího systému jsou zobrazeny na Obr. 12 [26].



Obr. 12. Schéma spojovacího procesu během vulkanizace [26]

Každá ze tří základních vrstev ve spojení kov–pryž (primer, adhesivum, pryž) síťuje nebo vulkanizuje během procesu konečného tvarování výrobku (např. lisováním). Zdrojem tohoto síťování je buď přítomnost zahřáté reaktivní pryskyřice, nebo chemická látka iniciující síťování přidaná z vnějšku. Tato vnitřní vulkanizace zvyšuje molekulovou hmotnost a kohezní pevnost (soudržnou sílu) vrstev navzájem. Navíc každá vrstva podstoupí reakce s vrstvami nad a pod ní. Reakce v mezivrstvách jsou způsobené stejnými chemickými přísadami nacházejícími se uvnitř jednotlivých vrstev.

První článek spojení pryže s kovem je rozhraní mezi primerem a kovem. Na tomto rozhraní kromě vnitřního síťování, které probíhá uvnitř primeru, organická pryskyřice obsažená v primeru reaguje s oxidy kovů na povrchu kovu a tvoří s ním velmi silné kovalentní vazby. Tento typ reakce se nazývá chemická adsorpce. Spojení vytvořená chemickou adsorpcí se vyznačují zejména vysokou odolností vůči působení vody, tepla a chemikálií.

Další článek ve spojení pryže s kovem je vzájemné spojení mezi primerem a adhesivem. Vulkanizační činidla přítomná ve vrstvě adhesiva se během vulkanizace přesouvají nebo difundují do vrstvy primeru a vytvářejí vzájemnou chemickou vazbu. Vytvořený polymerní film přítomný v primeru difunduje a proplétá se s vrstvou adhesiva, čímž dále posiluje pevnost vzájemného spojení, vzhledem k jeho slučitelnosti s polymery přítomnými ve vrstvě adhesiva.

Závěrečný článek spojení pryže s kovem je vzájemné spojení adhesiva s pryží. Vulkanizační činidla přítomná ve vrstvě adhesiva během vulkanizace difundují také do pryže a vytváří i s ní chemickou vazbu. Tato spojení vytvořená napříč vrstvami se nazývají křížové můstky (crossbridges), aby se odlišily od příčných vazeb (crosslinks), které se vulkanizací vytváří pouze uvnitř pryže samotné. Navíc ještě samotná síra, přítomná v kaučukové směsi, z ní difunduje do vrstvy adhesiva a pomáhá tak k vytvoření dalších křížových můstků mezi pryží a adhesivem.

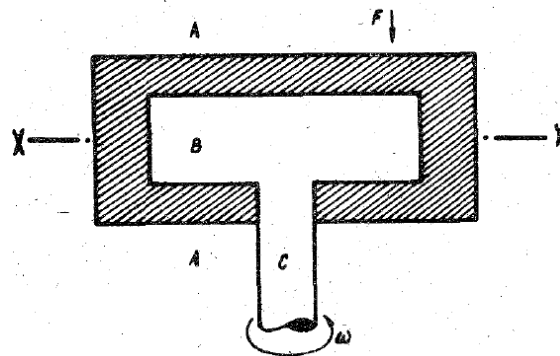
Kompletní spojovací systém poskytuje postupný přechod v modulu mezi pryží a kovem a tím vytváří lepší rozdělení napětí [26].

6 ZKOUŠENÍ KAUKOVÝCH SMĚSÍ

6.1 Měření viskozity

Pro měření viskozity (plasticity) kaučuků a kaučukových směsí se v gumárenské praxi používá viskozimetr (plastometr) Mooney pracující na principu protáčení válcového rotoru ve válcové dutině zkušební komory vyplněné zkušebním materiálem za podmínek stanovených v normě ČSN 62 1415.

Viskozimetr Mooney se skládá z válcové zkušební komory a rotoru (viz Obr. 13). Elektricky vyhřívaná válcová komora má rýhované stěny a dělicí rovinu XY umístěnou zpravidla uprostřed. Rotor se skládá z drážkovaného měřicího kotouče a hřídele, který se zasouvá do hnacího a měřicího mechanismu přístroje [27].



Obr. 13. Princip viskozimetru Mooney [27]

Geometrie zkušební komory viskozimetru Mooney je příčinou složitých tokových poměrů ve štěrbině mezi rotorem a stěnou komory, smyková napětí a rychlost jsou v různých místech různé. Výsledná hodnota viskozity Mooney pak odpovídá zprůměrované viskozitě z širokého rozmezí smykových rychlostí, což znamená, že viskozimetr neumožňuje měření základních reologických veličin.

V průběhu měření se většinou otáčí rotor při stojící komoře, ale používají se i uspořádání opačná. Standardní rychlost otáčení rotoru viskozimetru Mooney je 2 ot/min. Tato rychlost musí být přesně dodržena a konstantní, neboť na ní závisí hodnota kroutícího momentu, který je vlastním výsledkem zkoušky.

Při měření viskozity kaučukových směsí a kaučuků se používá tzv. velký rotor o průměru 38,1 mm a výsledek zkoušky (odpor materiálu proti protáčení velkého rotoru) se označuje v jednotkách ML (Mooney large). Kroutící moment, který je mírou odporu zkoušeného

materiálu proti otáčení rotoru v měřeném materiálu se snímá a zobrazuje na stupnici dělené na 100 dílů, tzv. jednotek viskozity Mooney.

Viskozita (plasticita) Mooney je tedy hodnota odporu proti protáčení velkého rotoru ve zkoušeném elastomerním materiálu při teplotě $100\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$, zjištěná ve 4. minutě měření a vyjádřená v jednotkách ML. Udává se ve tvaru 50 ML 1 + 4 (100 °C), což značí, že zkoušený materiál má viskozitu Mooney 50 ML, měřenou velkým rotorem po 1 minutě prohřívání zkoušeného materiálu bez otáčení rotoru a po 4. minutě měření při 100 °C.

V gumárenské praxi slouží viskozita Mooney jako rychlá, spolehlivá a srovnatelná metoda k hodnocení konzistence kaučuků a kaučukových směsí. V mnoha gumárnách se při dvou-
stupňovém míchání měření viskozity používá pro mezioperační kontrolu prvního stupně směsi (béče) před mícháním druhého stupně [27].

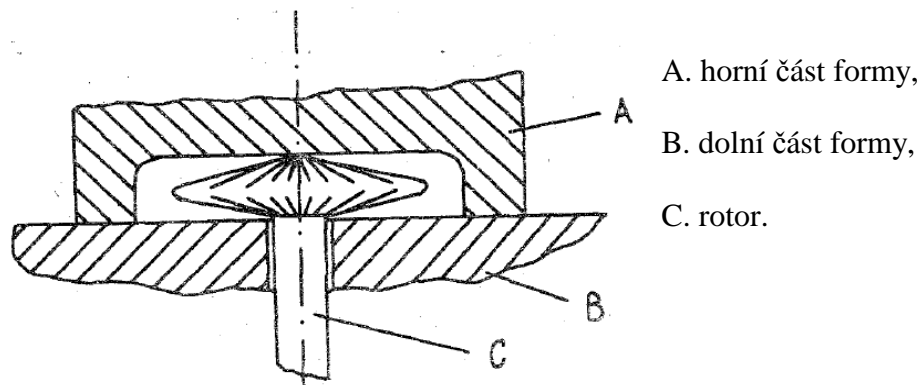
Způsob přípravy vzorků, podmínky a postup měření viskozity na viskozimetru Mooney je podrobně popsán v ČSN 62 1415 [28].

6.2 Měření průběhu vulkanizace – vulkanizační charakteristiky

Znalost průběhu vulkanizace je velmi důležitá jak z technického hlediska konečných vlastností pryže, tak z hlediska ekonomického. Vulkanizace je energeticky náročný proces, jehož trvání určuje produktivitu výroby, a proto je snaha vulkanizaci zkracovat na minimální dobu přípustnou z technického hlediska. Znalost průběhu vulkanizace je prvořadým předpokladem reprodukovatelnosti kvality, zvláště při automatizaci výroby pryžových výrobků [27].

6.2.1 Vyhodnocování průběhu vulkanizace na vulkametru

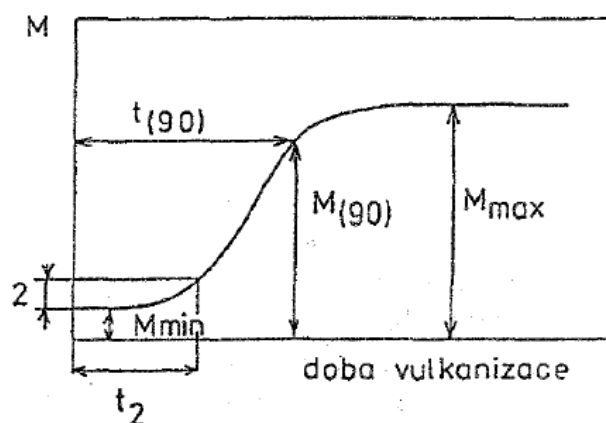
Průběh vulkanizace se vyhodnocuje z tzv. vulkanizační křivky, což je grafický záznam závislosti stupně vulkanizace na vulkanizační době. Přístroje zaznamenávající vulkanizační křivky se v gumárenské praxi nejčastěji nazývají vulkametry. V současné době je nejpoužívanějším přístrojem speciálně zkonstruovaným na měření průběhu vulkanizace oscilační Rheometer od firmy Monsanto. Tvar komůrky a rotoru je zkonstruován tak, aby zajišťoval konstantní smykové napětí a smykovou deformaci v celém objemu komůrky (viz Obr.14). Povrch rotoru i komůrky je rýhován, aby se zabránilo klouzání materiálu po styčných plochách [15], [27].



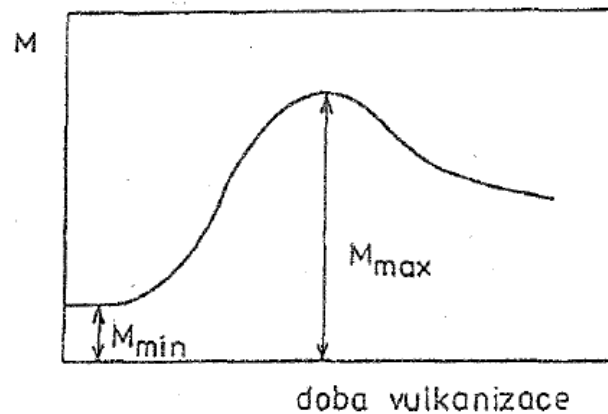
Obr. 14. Schéma uspořádání zkušební komory vulkametru [27]

Princip vulkametru spočívá v periodickém namáhání vzorku kaučukové směsi malými rotačními oscilacemi a v zaznamenávání síly, potřebné ke konstantní deformaci, nebo v zaznamenávání deformace, způsobené konstantním napětím při vulkanizaci. Deformace prochází oběma směry přes nulovou hodnotu, takže nedochází k trvalým přesunům hmoty a vulkametry vlastně registrují přímou nebo nepřímou závislost dynamického modulu ve smyku vulkanizující kaučukové směsi na době jejího zahřívání v přístroji.

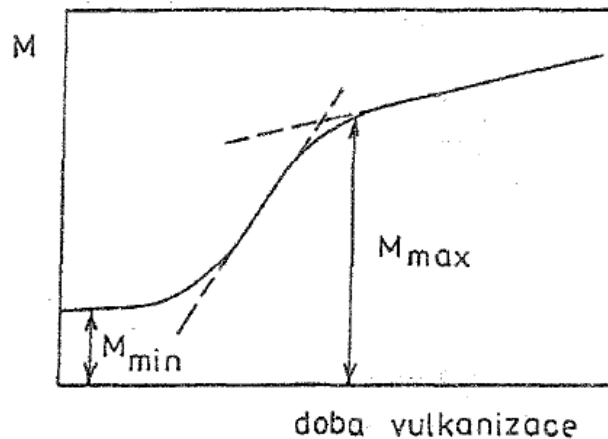
Vulkanizační křivka může mít v zásadě trojí průběh. Buď se po dosažení hodnoty M_{\max} již modul vulkanizátu s vulkanizační dobou nemění (viz Obr. 15), a pak mluvíme o **vulkanizačním platě**, nebo opět klesá (viz Obr. 16) a dochází k tzv. **reverzi**, a nebo modul stále pomalu roste (viz Obr. 17), což se nazývá **kráčejší modul** [15].



Obr. 15. Vulkanizační křivka s platem [15]



Obr. 16. Vulkanizační křivka s reverzí [15]



Obr. 17. Vulkanizační křivka s krácejícím modulem [15]

Z vulkanizačních křivek lze odečítat údaje důležité pro provozní účely. Mezi tyto údaje patří zejména zpracovatelská bezpečnost kaučukové směsi (doba navulkanizace) t_2 , optimální doba vulkanizace (optimum vulkanizace) $t_{(90)}$, odolnosti proti reverzi, plasticita (počáteční viskozita) M_{min} směsi, rychlost vulkanizace a maximální stupeň vulkanizace ($M_{max} - M_{min}$) [15].

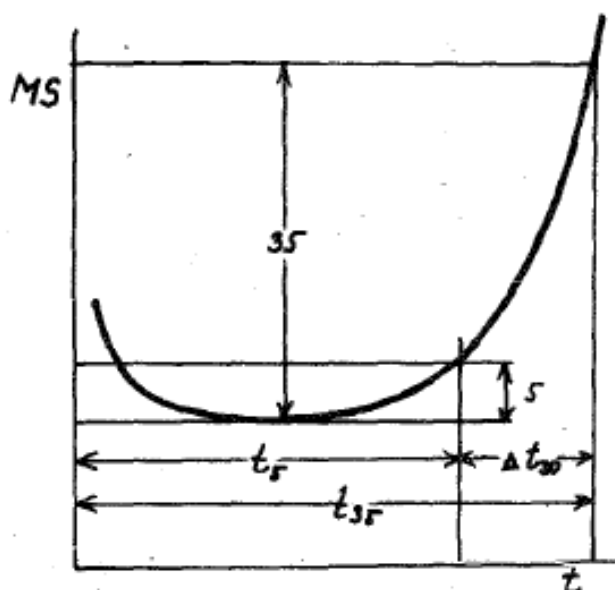
Způsob přípravy vzorků, postup měření a způsob vyhodnocení vulkanizačních charakteristik na vulkametru s kmitajícím diskem je podrobně popsán v ČSN ISO 3417 [28].

6.2.2 Stanovení vulkanizačních charakteristik na viskozimetru Mooney

Průběh vulkanizace lze sledovat i na viskozimetru Mooney, který se používá zejména pro měření viskozity (plasticity) kaučuků a kaučukových směsí. Na rozdíl od měření viskozity se na měření vulkanizačních charakteristik kaučukových směsí používá malý rotor

o průměru 30,5 mm (MS – Mooney small) a měří se podobným způsobem jako při měření viskozity Mooney. Při měření vulkanizačních charakteristik se viskozita Mooney měří nejméně tak dlouho, dokud nestoupne následkem postupujícího síťování o 35 jednotek MS nad hodnotu minima, nebo do té doby, než se zkoušený materiál začne ve zkušební komoře drobit.

Vulkanizační charakteristiky se měří při různých teplotách v závislosti na typu zkoušené kaučukové směsi a vyhodnocují se z grafu závislosti viskozity na čase (viz Obr. 18) [27].



Obr. 18. Záznam v viskozimetru Mooney [27]

Doba navulkanizování (zpracovatelská bezpečnost směsi) t_5 je čas od uzavření zkušební komory do okamžiku, kdy se viskozita v jednotkách MS zvýšila na grafu o 5 jednotek nad minimum.

Rychlost vulkanizace v_{30} se vypočítá jako poměr mezi vzrůstem viskozity z hodnoty 5 MS na 35 MS nad minimem a dobou potřebnou k tomuto zvýšení Δt_{30} ($\Delta t_{30} = t_{35} - t_5$):

$$v_{30} = \frac{30}{\Delta t_{30}} \quad \left[\frac{\text{MS}}{\text{min}} \right]$$

V případě, že dojde k rozdrčení vzorku před vzrůstem 35 MS od minima, lze počítat obdobně rychlost vulkanizace ze vzrůstu o 25 MS [27].

Způsob přípravy vzorků, postup měření a způsob vyhodnocení vulkanizačních charakteristik na viskozimetru Mooney je podrobně popsán v ČSN 62 1415 [28].

7 ZKOUŠENÍ PRYŽE

Metod pro zkoušení vlastností pryže existuje celá řada a všechny jsou popsány příslušnými technickými normami třídy 62. V této části diplomové práce jsou zmíněny pouze ty zkušební metody, které byly použity pro měření vzorků v praktické části.

7.1 Zkoušky tvrdosti

Zkoušky tvrdosti pryže jsou založeny na měření odporu materiálu proti vniknutí jiného, tvrdšího tělesa.

Pro měření tvrdosti pryže se v gumárenské praxi všeobecně ujala metoda Shore s jednoduchou stupnicí tvrdosti 0–100, kde hrot má tvar komolého kužele (Shore A) nebo jehlanu (Shore D). Přítlačná síla je vyvozována pružinou nebo závažím (1 kg).

Alternativní metodou k Shore je měření tvrdosti pryže IRHD, která se měří kuličkovým tvrdoměrem. Jako vnikající těleso se používají ocelové kuličky přesného průměru. Zatížení je vyvozováno závažím a celá konstrukce tvrdoměru je uzpůsobena tak, aby se výsledky měření co nejméně lišily od tvrdostní škály Shore A. Proměnná je hloubka vniku kuličky do zkoušeného materiálu měřená výškovým indikátorem [27].

Postup provádění zkoušek tvrdosti Shore a IRHD, včetně tvarů a rozměrů zkušebních těles a podmínek podrobně popisuje ČSN ISO 7619-1, ČSN ISO 7619-2 a ČSN ISO 48 [28].

7.2 Měření hustoty

Měření hustoty je důležité pro kontrolu kvality kaučukových směsí a při výpočtu potřebného množství kaučukové směsi (nálož) na vytvoření daného objemu vulkanizátu.

Hustota je definována jako hmotnost jednotkového objemu pryže při stanovené teplotě a lze ji podle normy ČSN 62 1405 měřit 2 metodami, A a B.

U metody A se na analytických vahách s podstavcem nejprve váží zkušební těleso na vzduchu a následně ve vodě. Hmotnost při ponoření do vody je menší než hmotnost při vážení na vzduchu o hmotnost vytlačené vody, objem vytlačené vody se rovná objemu zkušebního tělesa.

Hustota ρ daného vzorku pryže se vypočítá podle vzorce:

$$\rho = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \cdot \rho_0 \quad [\text{Mg} / \text{m}^3]$$

kde

m_1 hmotnost zkušební vzorku v gramech,

m_2 hmotnost zkušební vzorku zmenšená o hmotnost stejného objemu vody, stanovená vážením vzorku ve vodě při standardní teplotě v gramech,

ρ_0 hustota zkušební kapaliny při standardní teplotě v Mg/m^3 .

Hustota stanovená metodou A se udává s přesností jednotky na druhém desetinném místě.

Hustota vody při standardní laboratorní teplotě se pro výpočet uvažuje $1,00 \text{ Mg}/\text{m}^3$.

Metoda B se používá v případě, kdy je nutné rozřezat zkušební vzorek na malé kousky z důvodu odstranění vzduchových prostorů, jako např. kousky hadic malých průměrů, izolace elektrických kabelů. K měření se používá váha a pykrometr [29].

Postup měření hustoty pryže, včetně tvarů a rozměrů zkušebních těles a způsobu vyhodnocení podrobně popisuje ČSN 62 1405 [28].

7.3 Tahové zkoušky

Tahová zkouška byla jednou z prvních, podle které se hodnotila pevnost materiálu. Na zkušební těleso působí stále se zvyšující síla, až dojde po určité deformaci k přetržení, tzn. destrukci zkušebního tělesa. Pevnost v tahu je vyjádřena silou, vztaženou na jednotkový průřez – tedy napětí potřebné k přetržení zkušebního tělesa.

Na zkoušky se používají zkušební trhací přístroje, které snímají během namáhání zkušebního tělesa napětí, délku protažení a deformace. Z naměřených hodnot je zpracován grafický záznam ve formě pracovních diagramů, kde tahová křivka poskytuje širokou a přesnou informaci o deformačním chování materiálu za různých podmínek zkoušení.

Tahovou zkouškou lze u zkušební vzorku zjistit: pevnost, strukturní pevnost, tažnost, průtažnost, modul pružnosti v tahu, pevnost v tahu atd.

Pro tahové zkoušky se používají dva typy zkušebních těles a to ve tvaru oboustranné lopatky, tzv. osmičky nebo ve tvaru kroužku [27].

Postup pro stanovení tahových vlastností pryže, včetně přípravy, tvarů a rozměrů zkušebních těles a způsobu vyhodnocení podrobně popisuje ČSN ISO 37 [28].

7.4 Zkouška strukturní pevnosti

Zkouška strukturní pevnosti představuje trhání materiálu ve vrstvě se zářezem. Strukturní pevnost je dána odporem, který zkušební těleso klade proti roztržení při deformaci tahem.

Pro zkoušení se používají různá zkušební tělesa speciálních tvarů o tloušťce 2 mm, která usměrňují a koncentrují napětí do místa strukturního trhání. Jednotlivé zkušební metody jsou rozříděny podle tvaru zkušebních těles, autorů nebo příslušné technické normy (trouser, graves atd.).

Hodnota strukturní pevnosti materiálu je do značné míry ovlivňována různými vnitřními a vnějšími vlivy, např. orientací materiálu, rozložením napětí při deformaci vzorku, rychlostí deformace, úpravou a rozměry vzorků, teplotou zkoušení apod. S klesající teplotou se strukturní pevnost zvyšuje, se stoupající teplotou klesá. Se stoupající zkušební rychlostí strukturní pevnost materiálu klesá.

Pro měření strukturní pevnosti se používá, stejně jako při tahových zkouškách, trhací stroj. Těleso se upne do čelistí a plynulou rychlostí 500 mm/min se deformuje až do přetržení. V průběhu zkoušky zkušební přístroj zaznamenává nejvyšší sílu potřebnou pro přetržení zkušebního tělesa. Výsledkem zkoušky je strukturní pevnost v N/mm [27].

Postup pro měření strukturní pevnosti pryže, včetně přípravy, tvarů a rozměrů zkušebních těles a způsobu vyhodnocení podrobně popisuje ČSN 62 1459 [28].

7.5 Zkouška odrazové pružnosti

Zkouška odrazové pružnosti patří mezi rychlé a jednoduché metody k určení schopnosti materiálů absorbovat resp. vracet mechanickou energii při deformaci rázem. Zkušební zařízení jsou v podstatě dvojího druhu podle Schoba pro měření odrazové pružnosti při běžných teplotách a podle Lüpkeho pro měření nejen při běžných teplotách, ale zejména při vyšších a nízkých teplotách. K měření se používá princip kyvadlového kladiva, které dopadá na zkušební těleso z určité výšky.

Odrazová pružnost R_s se vyhodnocuje podle poměru výšky odrazu nárazníku kyvadla po nárazu h_r (v mm) k výšce zdvihu nárazníku kyvadla ve výchozím postavení h_0 (v mm) podle vztahu:

$$R_s = \frac{h_r}{h_0} \cdot 100 \quad [\%]$$

Odrazová pružnost je tedy poměr energie vrácené k energií dodané při rázu, vyjádřený v procentech a je mírou dynamických elastických vlastností kaučukových vulkanizátů [27].

Postup pro měření odrazové pružnosti pryže, včetně tvarů a rozměrů zkušebních těles a způsobu vyhodnocení podrobně popisuje ČSN 62 1480 [28].

7.6 Zkouška trvalé deformace v tlaku při konstantní deformaci

Tento způsob zkoušení patří mezi nejpoužívanější metody stanovení trvalé deformace. Princip zkoušky je ten, že se zkušební tělesa ve tvaru válečku stlačí mezi dvě paralelní desky o určitou hodnotu deformace a ponechají se stlačené po určitou dobu. Požadovanou velikost deformace zajišťují vymezovací vložky, které se spolu se vzorky mezi desky vkládají. Doba stlačení je obvykle 24 nebo 72 hodin při předem stanovené teplotě. Po uvolnění a zotavení (30 minut) se měří velikost trvalé deformace mikrometrem. Výsledná deformace vzorku v tlaku (TD), vyjádřená v procentech původního stlačení, je dána vztahem:

$$TD = \frac{h_0 - h_1}{h_1 - h_s} \cdot 100$$

kde

h_0 počáteční tloušťka zkušebního tělesa v milimetrech,

h_1 tloušťka zkušebního tělesa po zotavení v milimetrech,

h_s výška vložky v milimetrech.

Zkušební zařízení se skládá ze dvou ocelových kotoučů nebo desek, mezi jejichž rovnoběžnými plochami se stlačuje určitá série zkušebních těles. Stlačení se docílí pomocí opěrného kroužku ve středu stahovacího šroubu.

Zkoušku lze provádět při různých teplotách v různém prostředí, má-li např. pryž pracovat v oleji za vyšších teplot, zkouší se trvalá deformace ponořením celého zkušebního zařízení do horkého oleje [27].

Postup provádění zkoušky trvalé deformace, včetně tvarů a rozměrů zkušebních těles a způsobu vyhodnocení podrobně popisuje ČSN ISO 815-1 (stanovení trvalé deformace v tlaku při laboratorních a zvýšených teplotách) a ČSN ISO 815-2 (stanovení trvalé deformace v tlaku při snížených teplotách) [28].

7.7 Zkoušky opotřebení

Zkouškami opotřebení se zjišťuje odolnost různých materiálů vůči odírání a rozumí se tím změna povrchu materiálu a jeho úbytek v závislosti na podmínkách, při kterých jsou zkoušky opotřebení prováděny. Odolnost vzorku zkoušeného materiálu proti odírání se porovnává se standardem a dle ČSN je odstupňována v rozsahu 20–400 %, vezme-li se odolnost standardu jako základ se 100 %.

Pro zkoušky opotřebení byla vyvinuta celá řada laboratorních přístrojů a každý pracuje na určitém principu, který má napodobovat praktické podmínky výrobků. Pro hodnocení dopravníkových pásů a obuvnických spodků je nejvhodnější metoda Bussen-Schlobach a duPont-Grasseli s konstantním tlakem. Pro zkoušky opotřebení běhounových materiálů se častěji používá metoda duPont s konstantním třením, Akron-Croydon a Dunlop-Lambourn [27].

7.7.1 Metoda Bussen-Schlobach

Zkušební zařízení se skládá z vodorovného otočného válce. Válec je opásán odíracím prostředkem (smirkové plátno s textilní vložkou). Na kyvadlovém jezdcí je objímka, ve které je uchyceno pouzdro. Do pouzdra se vkládá zkušební těleso ve tvaru válečku. Kyvadlový jezdec s pouzdem je opatřen ozubeným kolečkem, které umožňuje během zkoušky pojíždění po válci podélně. Mimo to se pouzdro se zkušebním tělesem v průběhu zkoušky buď otáčí kolem své osy (metoda B), nebo se neotáčí (metoda A) [27].

U metody A se zjišťuje úbytek objemu zkoušené pryže v mm^3 po odírání odíracím prostředkem vztažený na standardní pryž, která vykazuje úbytek hmotnosti 200 mg při

stanovených podmínkách (odírací dráha 40 m, zatížení 10 N). Výsledkem zkoušky je relativní úbytek objemu zkušebního tělesa ΔV , který se vypočítá podle vztahu:

$$\Delta V = V_t \cdot \frac{200}{m_s} \quad [mm^3]$$

kde

V_t úbytek objemu zkoušené pryže v milimetrech krychlových,

m_s úbytek hmotnosti standardní pryže v miligramech.

Naměřený úbytek hmotnosti standardní pryže se má pohybovat od 180 do 220 mg. Čím vyšší je relativní úbytek objemu zkoušené pryže, tím nižší je odolnost proti odírání.

U metody B se zjišťuje poměr úbytku objemu standardní pryže k objemu úbytku zkoušené pryže stanovený za stejných podmínek jako u metody A, vyjádřený v procentech. Výsledkem zkoušky je index odolnosti proti oděru ARI, který se vypočítá podle vztahu:

$$ARI = \frac{V_s}{V_t} \cdot 100 \quad [\%]$$

kde

V_s úbytek objemu standardní pryže v milimetrech krychlových,

V_t úbytek objemu zkoušené pryže v milimetrech krychlových [30].

Postup provádění zkoušek odolnosti proti odírání na přístroji s otáčivým bubnem, včetně tvarů a rozměrů zkušebních těles podrobně popisuje ČSN 62 1466 [28].

7.8 Zkoušky zrychleného stárnutí

Pojmem **stárnutí** jsou souhrnně označovány nevratné změny polymerů, vyvolané fyzikálními, chemickými, biologickými a jinými vlivy v delším časovém úseku. Zkoušky zrychleného stárnutí jsou založeny na zintenzivnění některého z faktorů stárnutí (teplo, vzduch, světlo, ozon atd.) a vystavení zkoušeného materiálu jeho působení, čímž se výrazně zkracuje doba potřebná k degradaci materiálu.

7.8.1 Zrychlené stárnutí pryže v horkém vzduchu

Při zkoušce zrychleného stárnutí se využívá uměle zesíleného vlivu působení horkého vzduchu, čímž se značně zkracuje doba potřebná k degradaci materiálu. Stárnutí se provádí na zkušebních tělesech, jejichž tvar závisí na vlastnosti podle které bude vliv stárnutí hodnocen. Většinou se používají tělesa ve tvaru proužků nebo oboustranných lopatek, určená pro tahové zkoušky a klapky určené pro hodnocení změny tvrdosti. Před stárnutím se nejprve musí u posuzovaných vzorků stanovit fyzikálně-mechanické hodnoty. Během procesu zrychleného stárnutí jsou zkušební tělesa v laboratorní sušárně vystavena účinku cirkulujícího vzduchu o předem nastavené teplotě a po uplynutí požadované doby se opět stanoví jejich fyzikálně-mechanické hodnoty. Zkoušky se provádí nejdříve 6 hodin a nejpozději 48 hodin po vyjmutí ze sušárny. Odolnost materiálu proti stárnutí se posuzuje z rozdílů hodnot pevnosti, tažnosti a tvrdosti zjištěných po zkoušce a před ní a z celkového vzhledu zkušebních těles [27].

Postup provádění zkoušky zrychleného stárnutí pryže v horkém vzduchu, včetně tvarů a rozměrů zkušebních těles a způsobu vyhodnocení je podrobně popsán v ČSN 62 1522 [28].

7.9 Zkouška odolnosti pryže proti botnání

Zkoušky botnání jsou z hlediska průmyslových aplikací pryže velmi důležité, neboť poskytují informace o vhodnosti pryže pro použití ve styku s danou kapalinou, hlavně oleji. Aplikáční technik musí při navrhování typu pryže do určité aplikace počítat s tím, že na základě výsledků zkoušek ještě nelze jednoznačně posuzovat chování pryžových výrobků v provozních podmínkách, protože tyto zkoušky nezahrnují vliv mechanického namáhání, stupně vulkanizace, působení povětrnostních vlivů atd.

Podstatou zkoušky je stanovení objemu, hmotnosti a hodnot fyzikálně-mechanických vlastností na zkušebních tělesech před a po botnání v předepsané kapalině za podmínek zkoušky. Výsledkem zkoušky je stanovení změny uvedených veličin a vlastností v procentech původních hodnot. Změna tvrdosti se nejčastěji uvádí v ShA nebo v ShD.

V případě, že jako zkoušená kapalina má být použit olej, důležitým ukazatelem obsahu aromátů a míry jeho agresivity je **teplota anilinového bodu (A.B.)**. Teplota anilinového bodu je nejnižší teplota ve °C, při které se vzájemně rozpouští 1 díl anilinu a 1 díl zkoušené kapaliny. Čím nižší je hodnota A.B., tím je zkušební kapalina agresivnější.

Jako zkušební tělesa se používají destičky pravoúhlého tvaru o různých rozměrech, nejčastěji vysekávané z desek.

Doba a teplota při které se zkouška provádí je závislá na účelu zkoušky a typu zkoušeného materiálu [27].

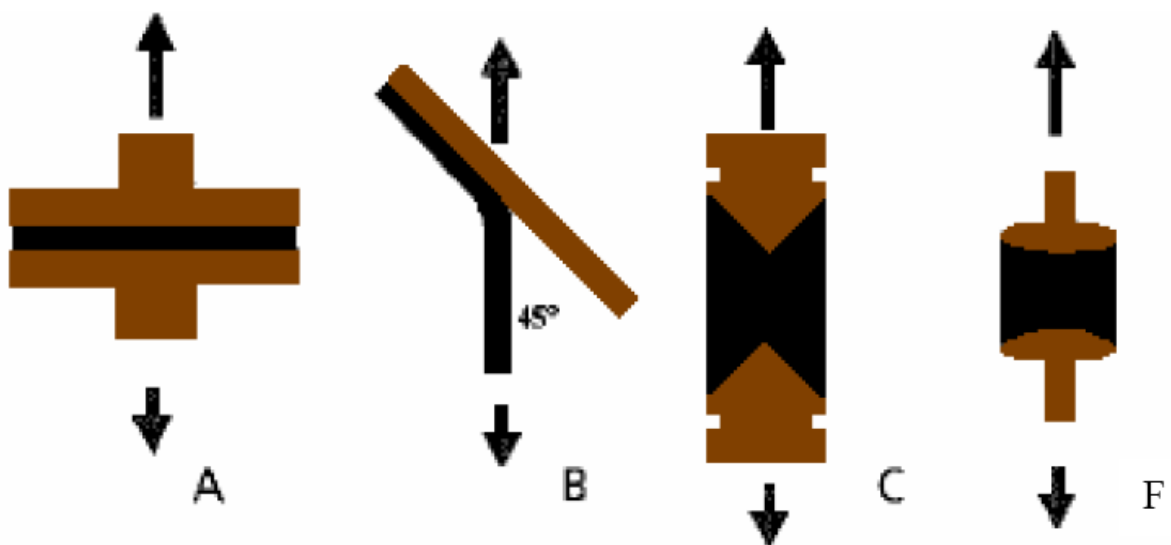
Postup provádění zkoušky odolnosti pryže proti botnání a způsob vyhodnocení naměřených hodnot je podrobně popsán v ČSN ISO 1817 [28].

7.10 Zkouška adheze pryže s kovem

Pro zkoušení adheze pryže s kovem byla postupem času vyvinuta celá řada zkušebních postupů. Adheze pryže s kovem se zkouší buď na zkušebních tělesech, nebo přímo na finálních výrobcích.

Jako oficiální testovací metodika byla vytvořena norma pod označením ASTM D429-08. Zkušební metody uvedené v normě jsou rozděleny podle tvaru zkušebních těles a způsobu namáhání a značeny písmeny A–H. Popsané metody zkoušení byly navrženy pro vzorky připravené ve standardních podmínkách laboratoře a slouží zejména ke kontrole adheze ke kovu při vývoji nových pryžových směsí, způsobu jejich výroby, popř. pro vstupní kontrolu kvality směsí před zpracováním.

Tvary některých zkušebních těles a směry působení sil při jejich namáhání jsou na Obr. 19.



Obr. 19. Zkušební tělesa pro zkoušky adheze dle ASTM D429-08 [26].

Pro testování kaučukových směsí učených na výrobu pryžokovových výrobků se nejčastěji používá zkušební metoda A nebo B.

Zkušební metoda A používá jednoduché ploché spojení dvou dílů mezi kterými je pryž, aby se dala měřit pevnost spoje namáhaného tahem. Metoda B byla vyvinuta jako odlupovací typ zkoušky spíše k tomu, aby přesněji ukazovala, kde se u pryžokovového spojení nejpravděpodobněji objeví poškození na skutečném výrobku, než pouze pro chování spoje při namáhání prostým tahem. Metoda C využívá kuželový tvar vzorku k tomu, aby se vytvořilo maximální namáhání na tahové pnutí spoje mezi pryží a kovovou částí vzorku. Metoda D je určena pro testování dílů s PV spojením (post-vulcanization). Uspořádání je shodné s metodou A kromě toho, že pryž byla z vulkanizována před spojením s kovovým dílem. Metody F až H se používají pouze pro testování speciálních aplikací.

Různé testovací metody spojení ne vždy přinášejí výsledky charakterizující přesně pevnost vazby, nebo případná poškození na skutečných výrobcích. U některých z těchto kontrastů ve výsledcích jsou podstatné rozdíly podle toho, v kterých místech byl spoj pryže s povrchem kovového dílu namáhán. U skutečných aplikací je důležitější určení místa kde by mohlo dojít k poškození vlivem namáhání než to, jestli je spoj ve skutečnosti namáhán např. stříhem, tahem, tlakem nebo odtrháváním.

Konstrukce zkušebního tělesa umožňuje porovnávat pevnost vazeb při různých postupech výroby a srovnávat jednotlivé spojovací systémy. Pro základní rozlišení by měla být použita metoda A, přičemž použití ostatních metod zkoušení závisí na oblasti použití daného výrobku [26].

7.10.1 Vyhodnocení zkoušky adheze pryže s kovem

Pryž s kovem drží pomocí příčných vazeb, které zajišťují jejich vzájemné spojení. Každá vazba je jen tak silná, jaké je její nejslabší místo. Z tohoto vyplývá, jestliže se vyskytne ve spoji kovového dílu zkušebního tělesa s pryží vada, stává se toto místo jeho nejslabší částí. Velká většina nedostatků vzniklých ve spojení může být přisuzována jedné vadě, nebo kombinaci vad, které mají podle ASTM D429-08 následující označení:

R – vada pryže; vada v pryžové části vzorku,

RC – vada pryž / adhesivum; vada na rozhraní mezi pryží a adhesivem,

CP – vada adhesivum / primer; vada na rozhraní mezi adhesivem a primerem,

CM – vada primer / kovový díl; vada na rozhraní mezi primerem a povrchem kovového dílu zkušebního tělesa. U jednovrstvého spojovacího systému se jedná o vadu na rozhraní adhešiva a povrchu spojovaného dílu.

Poškození R není vada spojení, nýbrž selhání vzájemné soudržnosti pryže. Znamená to, že spojení mezi pryží a vrstvou spojovacího systému je silnější, než odolnost pryže proti přetržení (strukturní pevnost).

Poškození RC ukazuje, že nejslabší spojení je na rozhraní mezi pryží a adhešivem. Toto selhání je charakterizováno relativně hladkým povrchem s drobným výskytem pryže, nebo bez ní. Příčinou RC selhání může být nesprávná volba spojovacího systému, nedostatečné zaschnutí spojovacího systému v celé tloušťce, jeho nedostatečné rozmíchání (nebylo dosaženo rovnoměrné disperze adhešiva před aplikací), navulkanizování spojovacího systému před spojením s pryží (způsobené dlouhou dobou setrvání kovového dílu s nánosem spojovacího systému v dutině formy bez pryže), nízkým tlakem v dutině formy, podvulkanizování některé části, přestupem změkčovadel a dalších přísad obsažených v kaučukové směsi na rozhraní mezi pryží a spojovacím systémem, nebo znečištění části povrchu dílu pokrytého spojovacím systémem.

Poškození CP jsou charakterizována výskytem primeru na povrchu spojovaného dílu a adhešiva na povrchu pryže. Obvykle bývá adhešivum a primer různé barvy, pro snadnější identifikaci vrstev. CP selhání bývá obvykle způsobeno znečištěním povrchu primeru před aplikací adhešiva, přestupem změkčovadel z pryže na rozhraní adhešiva a primeru, nedostatečným zaschnutím nánosu primeru před aplikací adhešiva, nebo vzájemnou neslučitelností mezi primerem a adhešivem.

Poškození CM ukazuje problém při přípravě kovu, nebo chybu při aplikaci primeru, popř. adhešiva u jednovrstvého spojovacího systému. Obvykle je tento typ vady charakterizován výskytem čistých ploch na kovovém povrchu, tzn. bez vrstvy spojovacího systému. Příčinou CM selhání je špatná příprava kovu, znečištění vrstvy primeru před aplikací adhešiva, nedostatečné zaschnutí vrstvy primeru, nedostatečné rozmíchání primeru před aplikací, působení okolního prostředí (sůl, voda) na rozhraní primeru a povrchu dílu, suchý nástřík primeru, který neposkytne dostatečné navlhčení povrchu dílu.

V mnoha případech se v místě poškození objeví kombinace výše uvedených vad. Například v poškozené části se může projevit nějaká R vada a zároveň vady RC a CM. Kroky přijaté

k odstranění vad musí vést k tomu, aby se zvýšil poměr R vad při současném snižování dalších nežádoucích druhů poškození. Výskyt jednotlivých druhů vad spojení je obvykle uváděn procentuelně, podle rozsahu poškození způsobeného daným typem vady. Například porušená část s označením „65R, 15RC, 20CM“ znamená, že v oblasti spoje je 65 % poškození v pryži, 10 % poškození na rozhraní pryž – adhesivum a 20 % poškození je na rozhraní primer – spojovaný díl, nebo adhesivum – spojovaný díl [26].

V praktické části této práce jsem pro výpočet soudržnosti pryže s kovem (R) měřenou odlupovací metodou použil vzorec:

$$R = \frac{F_A}{b} \quad [kN / m]$$

kde

F_A maximální síla, potřebná k porušení zkušebního tělesa v kN,

b šířka zkušebního tělesa v metrech.

Výsledkem zkoušky je aritmetický průměr hodnot, naměřený na všech zkušebních tělesech danou metodou.

Postup provádění zkoušek soudržnosti pryže s kovem, včetně přípravy vzorků a způsobu vyhodnocení podrobně popisuje také norma ČSN 62 1463, kde je ovšem, narozdíl od normy ASTM D429-08, zkouška s odlupovacím typem tělesa označena jako zkušební metoda A. Naopak zkouška s plochým spojením kovových dílů je v ČSN označena jako zkušební metoda B [28], [31].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

8 NÁVRH RECEPTUR ZKUŠEBNÍCH KAUČUKOVÝCH SMĚSÍ

V praktické části této práce jsem si nejprve připravil, ve spolupráci s vývojovým chemikem, základní míchací recepturu kaučukové směsi na bázi NBR a z ní následně navrhl devět dalších míchacích receptur s různými typy vulkanizačních systémů. Podle navržených receptur jsem připravil vzorky kaučukových směsí, u kterých jsem porovnával vliv daného typu vulkanizačního systému na vulkanizační charakteristiky směsi, fyzikálně-mechanické vlastnosti pryže a její adhezi (soudržnost) ke kovu.

Při sestavování základní míchací receptury jsem vycházel z receptury na přípravu modré kaučukové směsi na bázi NBR o tvrdosti 60 ShA, která je zařazena v sortimentu kaučukových směsí akciové společnosti Rubena Hradec Králové. Směs je určena k výrobě pryžových povlaků kovových rotačních součástí (kola a válce) a vývojovým chemikem navržena tak, aby jí bylo možné zpracovat buď vytlačováním pásku na konfekčním stroji, nebo ruční konfekcí z fólie vyrobené kalandrováním a vulkanizovat v přímé páře ve vulkanizačním kotli při tlaku 0,4 MPa a teplotě okolo 145 °C.

Pro praktické ověření navržené základní receptury kaučukové směsi na bázi NBR jsem nejprve připravil receptury s označením L4 a L5 (viz Tab. 8), ve kterých jsem porovnával dva typy křemičitých plniv s různým ztužujícím účinkem. Podle navržených míchacích receptur byly následně zamíchány vzorky kaučukových směsí a provedeno měření vulkanizačních charakteristik a fyzikálně-mechanických vlastností. Na základě získaných vulkanizačních křivek a hodnot FMV jsem s vývojovým chemikem, jako vhodnější kaučukovou směs pro další úpravu vulkanizačního systému, vybral recepturu s označením L4.

Pro přípravu kaučukových směsí byly použity dva typy NBR kaučuků s podílem vázaného akrylonitrilu v kopolymeru 32,5–34,5% od stejného výrobce, ale o různých viskozitách. Kaučuk použitý pro přípravu vzorků L1–L5 měl viskozitu Mooney 47 ML 1 + 4 (100 °C) a kaučuk použitý pro přípravu vzorků L6–L11 měl viskozitu Mooney 52 ML 1 + 4 (100 °C) a výrobcem garantovány lepší FMV vulkanizátů.

Receptura základní kaučukové směsi NBR L4 a L5			
Druh přísady	Hmotnost [kg]	dsk	Skupina dávkování
Kaučuk NBR – studený emulzní typ - obsah akrylonitrilu v kopolymeru 32,5–34,5 % - viskozita 47 ML 1 + 4 (100°C) – (L1–L5) - viskozita 52 ML 1 + 4 (100°C) – (L6–L11)	0,8000	100	1
Barevný organický pigment – modrá ftalocyanin	0,0060	0,75	1
Antidegradant I polymerovaný 2,2,-4-trimethyl-1,2-dihydrochinolin	0,0160	2	1
Urychlovač I 2-merkaptobenzothiazol disulfid	0,0120	1,5	1
Aktivátor vulkanizace I oxid zinečnatý	0,0800	10	2
Aktivátor vulkanizace II směs vyšších nasycených mastných kyselin, zejména palmitové a stearové	0,0130	1,63	2
Antidegradant II směs 2-merkaptobenzimidazolu a alkyl/aralkyl fenolu	0,0160	2	2
Bílé plnivo Srážený amorfnní oxid křemičitý, silně ztužující (L4) Srážený amorfnní oxid křemičitý, středně ztužující (L5)	0,3200	40	2
Změkčovaadlo Butyl karbitol adipát	0,2000	25	2
Úpravátor kyselosti polyethylenglykol	0,0160	2	2
Síra rozpustná obsah oleje 0,86 %	0,0120	1,5	3
Urychlovač II Tetramethyl-thiuram disulfid (TMTD)	0,0010	0,125	3

Tab. 8. Receptura základní směsi

Míchací receptury s dalšími typy vulkanizačních systémů jsem sestavoval tak, že jsem v základní receptuře označené L4 měnil poměr koncentrace síry a urychlovačů. Označení receptur k přípravě vzorků a navržené koncentrace síry, urychlovačů a peroxidu (v dsk) jsou uvedeny v Tab. 9.

Vzorek	Síra [dsk]	Urychlovače [dsk]	Peroxid [dsk]	Typ vulkanizačního systému
L1	2,5	1		konvenční
L2	2	1,25		semi EV
L3	2	2,5		semi EV
L4	1,5	1,62		semi EV
L5	1,5	1,62		semi EV
L6	0,8	1,7		semi EV
L7	0,5	3		EV
L8		6		bezsírový
L9	0,3	5		donory síry
L10			3	peroxidický
L11	1,5	1,65		semi EV

Tab. 9. Navržené koncentrace síry, urychlovačů a peroxidu

Koncentrace peroxidu v míchací receptuře označené L10 byla zvolena podle praktických zkušeností s dávkováním do směsí podobného složení.

V receptuře pro přípravu vzorku L11 byl použit téměř shodný poměr koncentrace urychlovačů a síry (U/S) s recepturou L4, ale v receptuře L11 byl původně použitý urychlovač II tetramethyl-thiuram disulfid (TMTD) zkušebně nahrazen účinnějším typem dibenzothiazyl disulfidem (MBTS).

9 NAVAŽOVÁNÍ SUROVIN A MÍCHÁNÍ SMĚSÍ

9.1 Navažování surovin

Všechny suroviny uvedené v jednotlivých míchacích recepturách byly postupně naváženy na digitální váze v toleranci ± 1 gram. Po navážení byly suroviny sloučeny do nádob podle skupiny dávkování, přičemž kapalné suroviny (změkčovadla) zůstaly zvlášť.

9.2 Míchání směsí

Míchání všech navržených vzorků kaučukových směsí bylo prováděno na laboratorním dvouválci 300 x 600. Všechny vzorky směsí byly míchány podle míchacího postupu uvedeného v Tab. 10.

Čas míchání [min]		Operace
Od	Do	
0	2	plastikace kaučuku (viz Obr. 20)
2	4	dávkování surovin v bodě 1
4	20	dávkování surovin v bodě 2 (viz Obr. 21)
20	23	dávkování surovin v bodě 3
23	25	homogenizace směsi (viz Obr. 22)
25	26	vykrájení do pásu a chlazení (viz Obr. 23)

Tab. 10. Míchací postup

Průběh míchání vzorků:

- teplota povrchu válců před plastikací kaučuku se pohybovala v rozsahu 21–25 °C a mezera mezi válci byla nastavena na 1,5–2 mm,
- teplota povrchu zplastikovaného kaučuku před dávkováním surovin v bodě 1 byla 58–63 °C a mezera mezi válci byla postupně zvětšena na šíři 2–2,5 mm,
- teplota povrchu směsi před dávkováním surovin v bodě 2 byla 58–63 °C a mezera mezi válci byla s přibývajícím množstvím surovin postupně zvětšena na šíři 4 mm,

- teplota povrchu směsi před dávkováním surovin v bodě 3 se zvýšila vlivem mechanického namáhání na 68–75 °C, přičemž mezera mezi válci zůstala nezměněna,
- během homogenizace kaučukové směsi prokrajováním, překládáním a křížením došlo k poklesu teploty povrchu asi o 5 °C,
- teplota směsí před vykrájením do pásků se pohybovala v rozmezí 65–72 °C, šířka mezery mezi válci byla snížena na 3 mm.

Teplota povrchu válců a kaučukové směsi byla průběžně měřena ručním bezdotykovým teploměrem a při dosažení teploty směsi 70 °C bylo, většinou před dávkováním vulkanizačního systému, zapnuto chlazení válců.



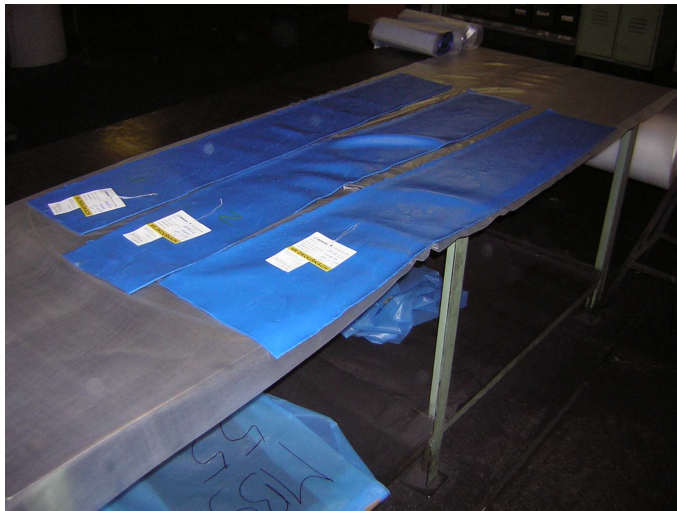
Obr. 20. Plastikace kaučuku



Obr. 21. Dávkování světlých plniv



Obr. 22. Homogenizace kaučukové směsi



Obr. 23. Chlazení směsí

Zajímavé bylo, že během plastikace kaučuku u vzorku L5 a L7 se plát kaučuku přesunul na zadní válec dvouválce, a tak prakticky celé míchání obou vzorků proběhlo na zadním válci.

10 ZKOUŠENÍ KAUČUKOVÝCH SMĚSÍ

10.1 Hodnocení kaučukových směsí

Ze základních zkoušek používaných v gumárenském průmyslu pro hodnocení kvality zamíchání a kompletnosti kaučukových směsí jsem na posouzení vlivu vulkanizačního systému na připravené vzorky směsí zvolil měření viskozity a vulkanizačních charakteristik.

10.1.1 Viskozita

Viskozita vzorků kaučukových směsí byla měřena na viskozimetru Mooney MV 2000. Měření bylo prováděno podle následujícího postupu:

- z pásu kaučukové směsi připravené na dvouválcí byly vyseknuty vysekávacím nožem dvě zkušební tělesa ve tvaru kotoučů o průměru 44 mm a tloušťce 7 mm a uprostřed jednoho tělesa byla dodatečně vyseknuta díra o průměru 12 mm,
- z viskozimetru byl demontován rotor a na jeho hřídel nasunuto zkušební těleso s dírou uprostřed,
- po zasunutí hřídele rotoru zpět do přístroje a jeho zajištění bylo na stranu rotoru, protilehlou k hřídeli, položeno druhé zkušební těleso a separační fólie zabraňující přilepení směsi ke stěně komory,
- následovalo uzavření komory a spuštění zkoušky,
- vyhodnocení výsledků měření.

Na začátku měření se vzorek nejprve bez pohybu rotoru 1 minutu prohříval na teplotu měření 100 °C. Po uplynutí 1 minuty od uzavření komory se automaticky na 4 minuty zapnulo otáčení rotoru. Po ukončení měření přístroj automaticky vyhodnotil viskozitu kaučukové směsi.

10.1.2 Vulkanizační charakteristiky

Vulkanizační charakteristiky vzorků kaučukových směsí byly měřeny na vulkometru Rheometer 100 od firmy Monsanto (viz Obr. 24). Měření probíhalo 12 minut při teplotě 160 °C. Rozsah měření kroutícího momentu byl na zapisovači nastaven od 0 do 50 dN.m.

Měření bylo provedeno podle následujícího postupu:

- z pásu kaučukové směsi připravené na dvouválci bylo vyseknuto vysekávacím nožem zkušební těleso ve tvaru kotouče o průměru 32 mm a tloušťce 7 mm,
- zkušební komora byla v uzavřeném stavu vytemperována na teplotu 160 °C,
- hrot zapisovače byl nastaven na nulovou hodnotu kroutícího momentu a času,
- po otevření vytemperované komory bylo na rotor vulkametru položeno zkušební těleso a komora opět uzavřena,
- po uzavření komory se spustila rotační oscilace rotoru a bylo zahájeno měření s automatickým záznamem vulkanizační křivky,
- vyhodnocení výsledků měření.

Po ukončení zkoušky byly z vulkanizační křivky ručně vyhodnoceny vulkanizační charakteristiky měřeného vzorku kaučukové směsi (bezpečnost navulkanizace t_{s1} , optimum vulkanizace t_{90} , minimální kroutící moment M_L a maximální kroutící moment M_H).



Obr. 24. Rheometr 100 Monsanto

Záznamy a vyhodnocení vulkanizačních křivek jednotlivých vzorků kaučukových směsí jsou uvedeny v příloze P I – P IV této práce.

11 ZKOUŠENÍ PRYŽE

11.1 Příprava zkušebních vzorků

Zkušební tělesa pro zkoušení fyzikálně-mechanických vlastností byla lisována na laboratorním vulkanizačním lise 400 x 400. Doba vulkanizace všech typů zkušebních těles (klapky, destičky, válečky na oděr a trvalou deformaci) byla na základě vyhodnocení vulkanizačních křivek, naměřených před lisováním těles, stanovena na 60 minut při teplotě 160 °C. Vlastní zkušební tělesa pro tahové zkoušky, zkoušky strukturní pevnosti, botnání a stárnutí (oboustranné lopatky, destičky apod.) byly ze zvulkanizovaných desek o rozměru 128 x 128 x 2 vyseknuty vysekávacími noži na ručním lise určeném pro přípravu vzorků. Pro vysekávání vzorků byly použity vysekávací nože o rozměrech předepsaných příslušnou technickou normou pro danou zkoušku.

Příprava pryžokovových zkušebních těles pro zkoušení adheze (soudržnosti) jednotlivých vzorků pryže ke kovu, tzv. „odlupy“, byla provedena podle následujícího postupu:

- odmaštění kovových dílů,
- tryskání kovových dílů korundem,
- ruční nanesení spojovacího prostředku štětcem,
- příprava konfekce kaučukových směsí na dvouválci,
- příprava náloží o rozměru 120 x 22 mm a tloušťce 8 mm na pneumatické sekačce (objem nálože = objem dutiny lisovací formy +10 %),
- vložení kovového dílu a nálože do lisovací formy (8 otisků),
- zalisování a vulkanizace ve vulkanizačním lise 60 minut při teplotě 160 °C,
- vyjmutí zkušebních těles z formy a mechanické odstranění přetoků po lisování.

Všechna zkušební tělesa byla před měřením kondicionována v laboratoři podle příslušných technických norem pro danou zkoušku.

11.2 Měření fyzikálně-mechanických vlastností pryže

Teplota prostředí se během provádění zkoušek v obou zkušebních laboratořích pohybovala v rozmezí od 22 °C do 25 °C.

11.2.1 Tvrdost

Tvrdost jednotlivých vzorků byla měřena na laboratorním přístroji Duratron 2000A od firmy Monsanto (viz Obr. 25). Měření probíhalo zcela automaticky podle následujícího postupu:

- vložení vylišovaných zkušebních těles (klatek) o průměru 44 mm a tloušťce 6,5 mm do zásobníku vzorků,
- vsunutí zásobníku zkušebních těles do měřicího přístroje,
- spuštění měření,
- vyhodnocení výsledků měření.

Měření tvrdosti bylo v přístroji prováděno na třech místech zkušebního tělesa a hodnota tvrdosti v ShA byla odečítána tři sekundy po vtlačení měřicího hrotu (komolého kužele). Měřicí hrot byl v průběhu měření do tělesa vtačován silou 10 N. Z naměřených hodnot přístroj vypočítal aritmetický průměr tvrdosti vzorku.



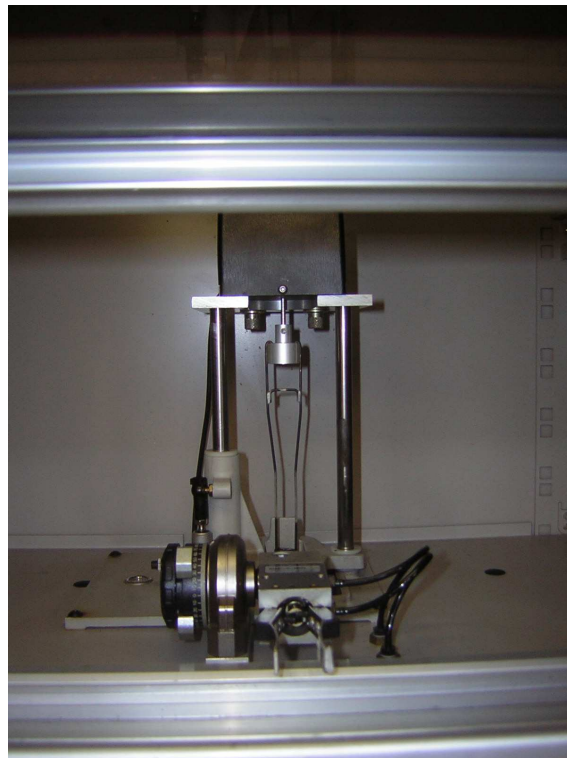
Obr. 25. Měřicí část laboratorního přístroje Duratron 2000A

11.2.2 Hustota

Hustota vzorků byla měřena na laboratorním přístroji Denzitron 2000 od firmy Monsanto (viz Obr. 26) zkušební metodou A. Celá zkouška probíhala, stejně jako při měření tvrdosti, zcela automaticky podle stejného postupu a na stejných zkušebních tělesech (klapkách).

Jako náplň pro vážení zkušebních těles v kapalině byla použita destilovaná voda o hustotě $0,998 \text{ g/cm}^3$.

Laboratorní přístroj nejprve zvažil vzorek na vzduchu a následně v kapalině a z naměřených hodnot automaticky vypočítal hustotu daného vzorku.



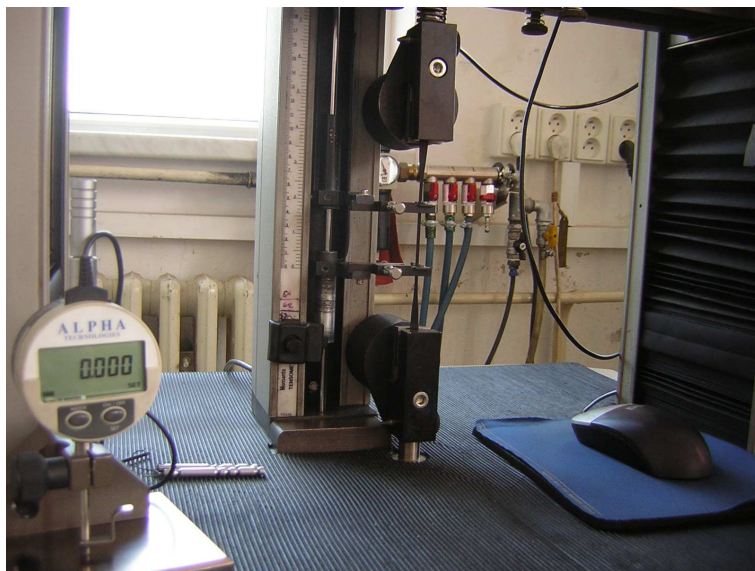
Obr. 26. Měřicí část laboratorního přístroje Denzitron 2000 Monsanto

11.2.3 Tahové zkoušky

Všechny tahové zkoušky byly provedeny na trhacím přístroji Tenzometer 10K od firmy Alpha Technologies (viz Obr. 27). Na základě praktických zkušeností byly pro zkoušky připraveny zkušební tělesa (oboustranné lopatky) typ 2 o rozměrech dle příslušné normy. Měření probíhalo zcela automaticky podle následujícího postupu:

- změření tloušťky pracovní části zkušebního tělesa ve třech místech tloušťkoměrem,
- upnutí vzorku do pneumatických čelistí trhacího stroje a uchycení čelistí extenzometru (měření délky protažení) k pracovní části zkušebního tělesa,
- spuštění měření,
- vyhodnocení výsledků měření.

Měření tahových vlastností bylo prováděno vždy na třech zkušebních tělesech od každého vzorku pryže a z naměřených výsledků přístroj vyhodnotil medián dané vlastnosti. Rychlost ramene s pohyblivou upínací čelistí byla během měření 500 mm/min.



Obr. 27. Měřicí část trhacího stroje Tenzometer 10K

11.2.4 Strukturní pevnost

Zkoušky strukturní pevnosti byly provedeny, stejně jako tahové zkoušky, na trhacím přístroji Tenzometer 10K od firmy Alpha Technologies (viz Obr. 27). Pro zkoušení strukturní pevnosti byla zvolena zkušební metoda podle Gravese s úhlovými tělesy (typ II) bez zářezu a s jedním zářezem hlubokým 1 mm.

Zkoušení probíhalo zcela automaticky a postup byl stejný jako u tahových zkoušek, ale bez použití extenzometrů. Na závěr přístroj naměřené výsledky automaticky vyhodnotil. Rychlost ramene s pohyblivou upínací čelistí byla během měření 500 mm/min.

11.2.5 Odrazová pružnost

Zkoušky odrazové pružnosti byly měřeny na odrazoměru Schob (viz Obr. 28). Pro zkoušku byla v lisovací formě připravena dvě zkušební tělesa od každé směsi ve tvaru válečku o průměru 29 mm a tloušťce 12,5 mm. Měření probíhalo ručně dle následujícího postupu:

- upnutí zkušebního tělesa upínacím zařízením na kovadlinu přístroje,
- umístění kladiva do výchozí pozice,

- umístění ukazatele velikosti odrazu na obloukové stupnici proti značce 100 %,
- spuštění kladiva,
- odečtení naměřené hodnoty na obloukové měřící stupnici přístroje v procentech.

U každého zkušebního tělesa byla hodnota odrazové pružnosti měřena třikrát a z naměřených hodnot byl určen, u každého zkušebního tělesa zvlášť, medián. Výsledkem zkoušky byl aritmetický průměr hodnot mediánů dvou zkušebních těles od každého vzorku pryže.



Obr. 28. Odrazoměr Schob

11.2.6 Trvalá deformace v tlaku

Zkouška trvalé deformace v tlaku byla prováděna dle ČSN ISO 815-1 v kruhovém upínacím zařízení. Pro zkoušku byly v lisovací formě připraveny tři zkušební tělesa ve tvaru válečku o průměru 29 mm a tloušťce 12,5 mm (typ A). Měření probíhalo dle následujícího postupu:

- změření tloušťky těles mikrometrem při laboratorní teplotě před deformací,
- vložení zkušebních těles mezi dvojici paralelních stlačovacích desek,
- vložení ocelových vymežovacích vložek na zajištění požadované velikosti deformace v tlaku,
- přitažení stlačovacích desek k sobě stahovacím šroubem,
- vložení celého zařízení do laboratorní sušárny a zahájení zkoušky,

- po uplynutí stanovené doby zkoušky a předepsaném zotavení zkušebních těles (metoda A) bylo provedeno mikrometrem měření tloušťky zkušebních těles po deformaci,
- výpočet deformace a vyhodnocení výsledků měření.

Zkouška trvale deformace probíhala po dobu 24 hodin při teplotě 23 °C volně v laboratoři a při teplotě 120 °C v laboratorní sušárně Memmet (viz Obr. 30). Velikost stlačení zkušebních těles byla podle normy 25 % původní tloušťky tělesa.

11.2.7 Oděr

Zkoušky odolnosti vzorků proti oděru byly prováděny na přístroji Frank (viz. Obr. 29) podle technické normy ČSN 62 1466 metodou A (relativní úbytek objemu ΔV). Pro zkoušku byla v lisovací formě připravena tři zkušební tělesa ve tvaru válečku o průměru 16 mm a tloušťce 6,5 mm od každého vzorku směsi.



Obr. 29. Přístroj na měření oděru Frank

Před zahájením měření byla zkušební tělesa zvážena na analytických vahách. Vlastní měření probíhalo podle následujícího postupu:

- vsunutí zkušebního tělesa do pouzdra držáku přístroje,
- úprava tělesa mikrometrickým šroubem tak, aby vyčnívalo z pouzdra 2,0 mm,
- přesunutí držáku zkušebního tělesa do výchozí pozice a položení tělesa na buben s odíracím prostředkem (smirkové plátno),
- spuštění otáčení bubnu přístroje a zahájení zkušebního cyklu,

- po skončení zkušebního cyklu a očištění tělesa následovalo jeho vážení na analytických vahách volně na vzduchu a v destilované vodě,
- z naměřených hodnot opotřebení zkušebních těles byl vypočítán objemový úbytek.

Stejným postupem bylo provedeno měření i u zkušebních těles standardní pryže předepsané technickou normou. Výsledkem zkoušky byl relativní úbytek objemu zkušebního tělesa v mm^3 po odírání odíracím prostředkem vztažený na standardní pryž.

11.2.8 Stárnutí

Zkoušky změny FMV vzorků po zrychleném stárnutí při zvýšené teplotě na vzduchu byly prováděny na stejných zkušebních přístrojích a na zkušebních tělesech stejných rozměrů jako byly použity při zkoušení tvrdosti a tahových vlastností, tzn. klapky a oboustranné lopatky rozdělené do dvou sad. První sada zkušebních vzorků (1 klapka a 3 oboustranné lopatky) byla změřena před stárnutím a druhá sada, ve stejném počtu zkušebních těles, byla změřena po stárnutí. Zkušební tělesa druhé sady byly podrobeny zrychlenému stárnutí na vzduchu v laboratorní sušárně Memmet s nuceným oběhem (viz Obr. 30) při teplotě 120 °C po dobu 72 hodin.

V závěru zkoušky byla na základě získaných hodnot z měření před a po stárnutí hodnocena odolnost vzorků proti stárnutí na základě změny hodnot tvrdosti, pevnosti a tažnosti. Z naměřených hodnot tahových vlastností na třech zkušebních tělesech od každého vzorku pryže byl vždy vypočítán aritmetický průměr.



Obr. 30. Laboratorní sušárna Memmet

11.2.9 Botnání

Zkoušky botnání připravených vzorků směsí byly prováděny na třech zkušebních tělesech o rozměru 30 x 20 mm a tloušťce 2 mm. Na začátku zkoušky byla tělesa ponořena do kádinky se zkušební kapalinou a v uzavřené nádobě vložena do laboratorní sušárny. Jako zkušební kapalina byl použit referenční olej č. 3 (IRM 903) s hustotou $0,931 \text{ g/cm}^3$ a anilínovým bodem $70 \text{ }^\circ\text{C}$.

Podle ČSN ISO 1817 je tento olej s „vysokým nárůstem objemu“ a tvoří jej přísně kontrolovaná směs dvou frakcí mazacího oleje, získaných vakuovou destilací vybrané naftenové (Gulf Coastal) ropy [32].

Zkouška botnání probíhala 72 hodin při teplotě $120 \text{ }^\circ\text{C}$.

Touto zkouškou byla sledována změna objemu a hmotnosti zkušebních těles (vážením na vzduchu a v destilované vodě) a změna tvrdosti těles měřená na skládaném vzorku (tři zkušební tělesa o tloušťce 2 mm položená na sobě) stojánkovým tvrdoměrem před ponořením do kádinky se zkušební kapalinou a po jejich vyjmutí.

11.2.10 Zkouška adheze pryže ke kovu.

Pro zkoušení byla od všech vzorků kaučukových směsí připravena čtyři pryžokovová zkušební tělesa s jednosložkovým spojovacím systémem Chemosil 350 a čtyři tělesa s jednosložkovým spojovacím systémem Chemosil 211. Oba spojovací systémy byly dodány firmou Lord Německo.

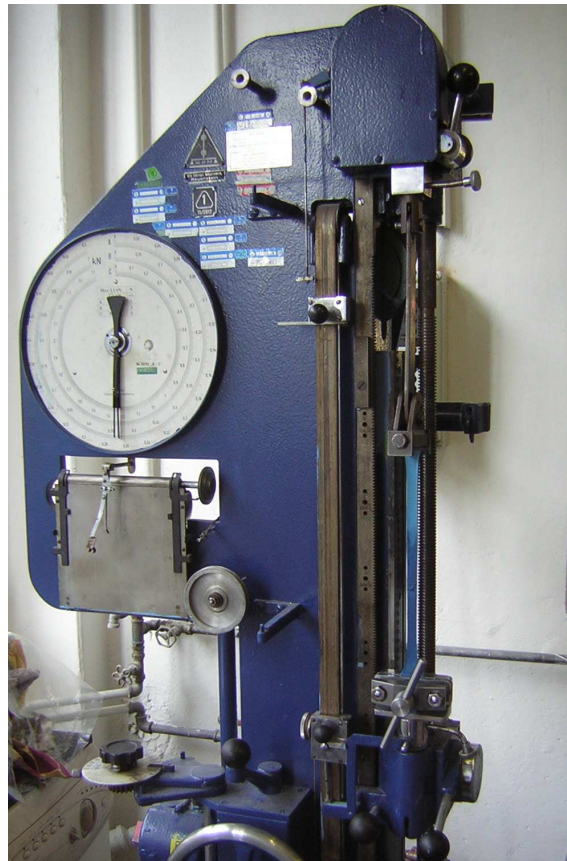
Tahová zkouška adheze pryže ke kovu byla prováděna na trhacím stroji Schopper (viz Obr. 31). Rychlost posuvné čelisti trhacího stroje během zkoušky byla 50 mm/min .

Měření adheze probíhalo dle následujícího postupu:

- uchycení kovové části zkušební tělesa do speciálního přípravku v pevné – měřicí čelisti stroje,
- uchycení pryžové části zkušební tělesa do pohyblivé čelisti stroje (dolní čelist),
- spuštění posuvného mechanismu stroje a zahájení zkoušky,
- odečtení hodnoty maximální trhací síly z měřicí stupnice trhacího stroje po přetržení tělesa,

- zpracování naměřených hodnot.

Výsledkem zkoušky byla hodnota soudržnosti spoje daného vzorku pryže ke kovu v kN/m a posouzení nejslabšího místa spojení.



Obr. 31. Trhací stroj Schooper

12 VÝSLEDKY MĚŘENÍ A DISKUSE

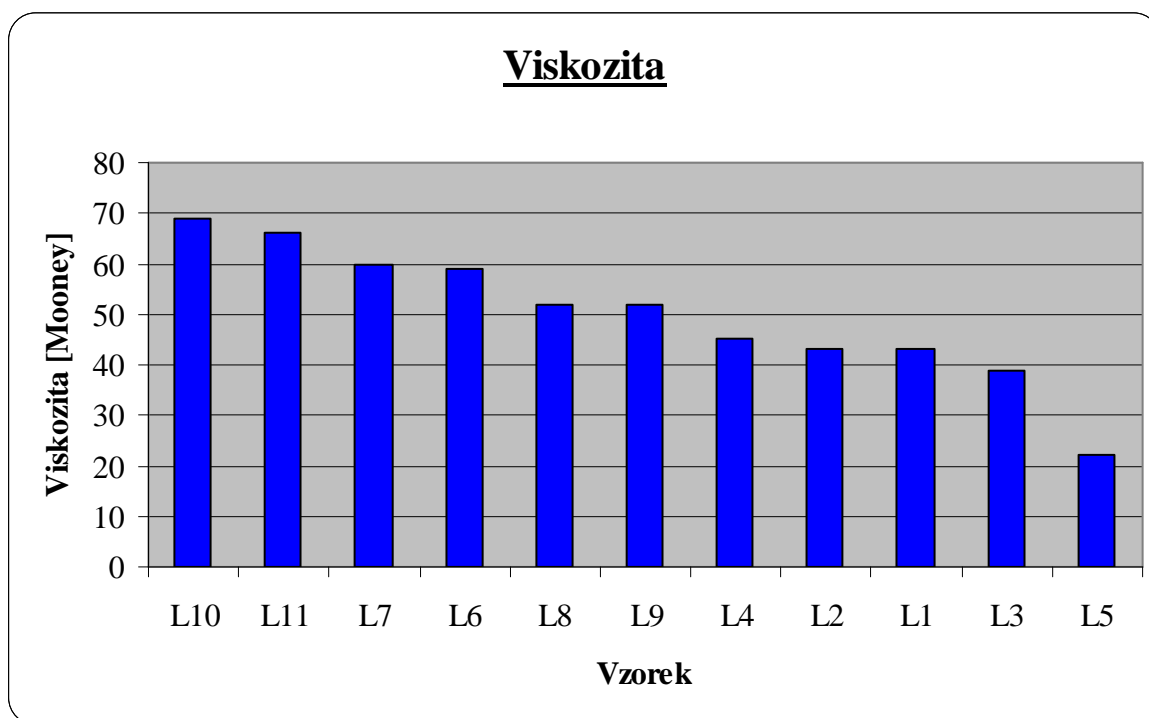
Výsledky měření vulkanizačních charakteristik, fyzikálně-mechanických vlastností a soudržnosti ke kovu u všech připravených vzorků jsem shrnul do tabulek a hodnoty vlastností, které jsou podle mých praktických zkušeností aplikačního technika důležité z hlediska technologie dalšího zpracování kaučukové směsi (kalandrování, lisování, vytlačování apod.) a FMV finálního výrobku jsem dále znázornil graficky.

12.1 Viskozita

Výsledné hodnoty počáteční viskozity a viskozity ML 1 + 4 (100 °C) připravených vzorků kaučukových směsí měřených na viskozimetru Mooney MV 2000 jsou shrnuty v Tab. 11. Naměřené hodnoty viskozity jsou graficky znázorněny na Obr. 32.

Vzorek	Počáteční viskozita [Mooney]	Viskozita ML 1 + 4 (100 °C) [Mooney]
L1	58	43
L2	56	43
L3	51	39
L4	59	45
L5	41	22
L6	82	59
L7	78	60
L8	72	52
L9	73	52
L10	88	69
L11	85	66

Tab. 11. Výsledky měření viskozity



Obr. 32. Graf viskozity vzorků

Nejvyšší viskozita byla naměřena u vzorku L10 a nejnižší u vzorku L5. Vyšší viskozita u vzorků L6–L11 je dána, jak již bylo dříve uvedeno, použitím kaučuku s vyšší viskozitou, než byla u kaučuku použitého při přípravě vzorků L1–L5, což potvrzuje, že viskozita kaučukové směsi je závislá na viskozitě kaučuku.

Z rozdílu hodnot viskozity naměřené u vzorku L4 a L5 (porovnání křemičitých plniv) je zřejmé, že viskozitu směsi ovlivňuje složení kaučukové směsi, a to především aktivita a koncentrace plniv a koncentrace změkčovadel.

Rozdílné hodnoty viskozity u jednotlivých vzorků kaučukových směsí mohou být do určité míry způsobeny také různou dobou plastikace kaučuku a dobou míchání na dvouválci. To by mohla být, spolu s použitím méně aktivním plnivem, příčina relativně nízké hodnoty viskozity u vzorku L5, který byl jakožto první zkušební vzorek kaučukové směsi pro stanovení míchacího postupu a skladby základní receptury míchán nejdéle.

Vzhledem k teplotě při které bylo měření prováděno si myslím, že typ vulkanizačního systému hodnotu viskozity jednotlivých vzorků kaučukových směsí nemohl ovlivnit.

Viskozitu směsí lze ještě snížit o určitou hodnotu prodloužením doby plastikace kaučuku, prodloužením doby míchání směsi, zavedením dvoustupňového míchání, popř. použitím vhodných zpracovatelských přísad nebo použitím kaučuku s nižší viskozitou.

12.2 Vulkanizační charakteristiky

Výsledky vulkanizačních charakteristik připravených vzorků kaučukových směsí měřených na vulkametru Rheometr 100 a vyhodnocených z vulkanizačních křivek (viz Příloha P1 – P4) jsou shrnuty v Tab. 12. Hodnoty bezpečnosti navulkanizace, jako důležité zpracovatelské vlastnosti kaučukové směsi a optima vulkanizace důležitého z hlediska produktivity, úspory energie a optimálních FMV pryže, jsou graficky znázorněny na Obr. 33 a Obr. 34.

Vzorek	Bezpečnost navulkanizace t_{s1} [min]	Optimum vulkanizace t_{90} [min]	Min. kroutící moment M_L [dN.m]	Max. kroutící moment M_H [dN.m]
L1	2,00	3,70	5,75	32,5
L2	2,25	3,65	6,5	31,5
L3	2,00	2,80	5,75	35,0
L4	2,60	3,60	6,5	26,5
L5	2,20	7,20	2,5	21,0
L6	2,25	3,70	7,75	24,5
L7	1,65	3,25	8,75	42,5
L8	3,10	6,55	6,5	43,5
L9	2,50	5,00	6,75	45,75
L10	2,30	10,10	11	37,5
L11	2,35	3,90	10,25	33

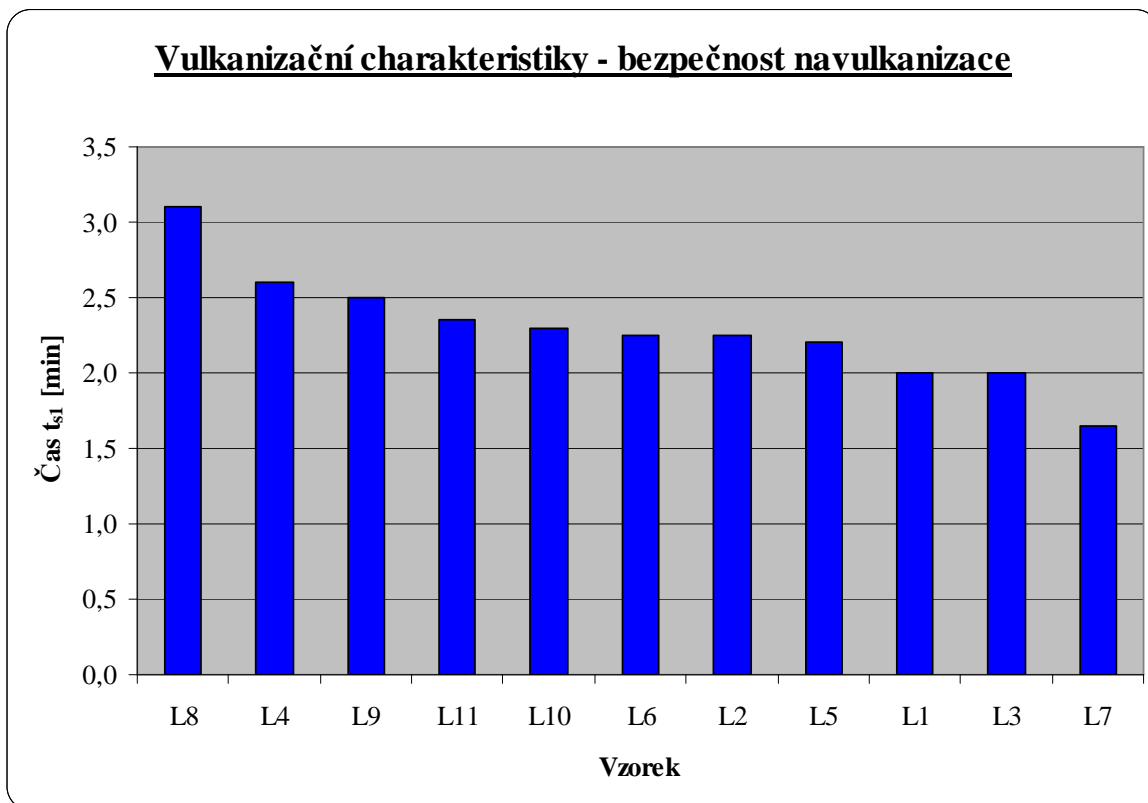
Tab. 12. Výsledky měření vulkanizačních charakteristik vzorků

U vzorků kaučukových směsí označených L1, L4, L6, L7, L8 a L9 se po dosažení hodnoty maximálního kroutícího momentu M_H modul vulkanizátu s vulkanizační dobou již dále neměnil, vulkanizační křivky ukazovaly **vulkanizační plató**.

U vzorků kaučukových směsí označených L2 a L3 došlo u vulkanizační křivky po dosažení hodnoty M_H s vulkanizační dobou k mírnému poklesu modulu vulkanizátu, vulkanizační křivky ukazovaly mírnou **reverzi**.

U vzorků kaučukových směsí označených L5, L10 a L11 modul s vulkanizační dobou stále rostl a vulkanizační křivky ukazovaly **kráčejší modul**. Nejstrmější nárůst modulu byl

zaznamenán u vzorku L10 s peroxidickým vulkanizačním systémem, což je pro tento vulkanizační systém charakteristické.

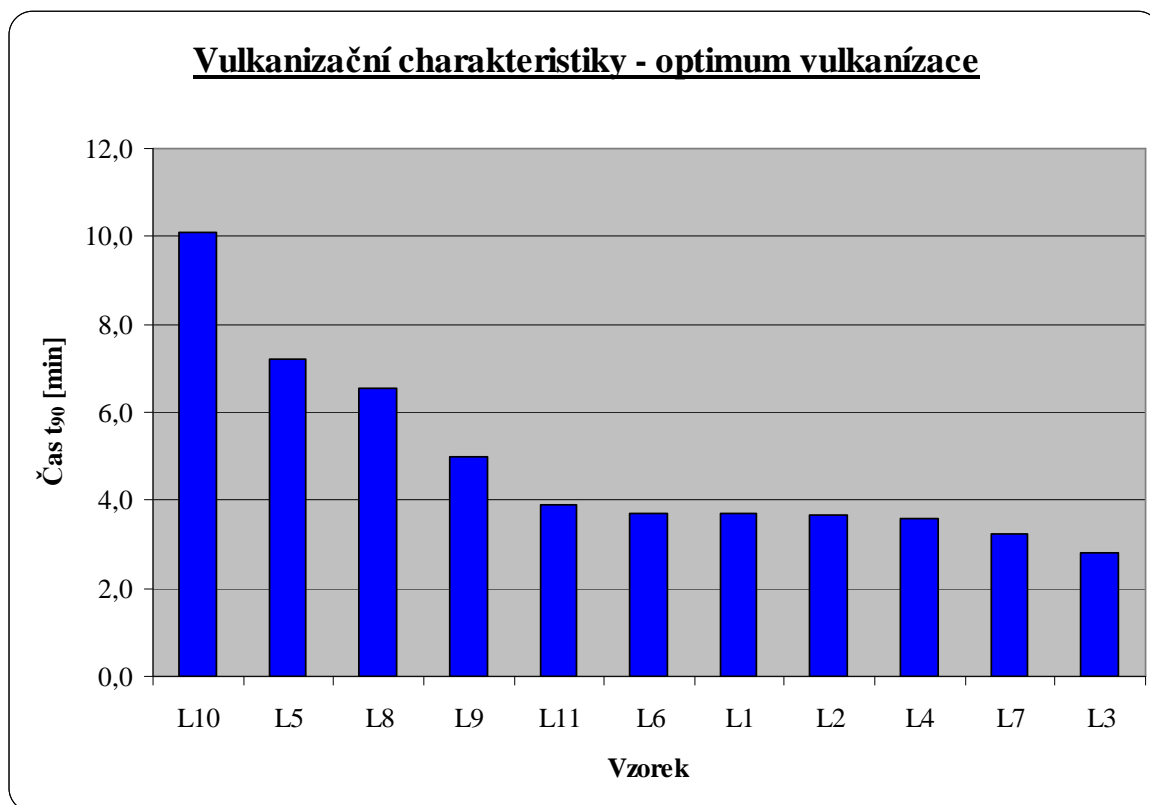


Obr. 33. Graf bezpečnosti navulkanizace vzorků

Nejvyšší hodnota bezpečnosti navulkanizace (zpracovatelské bezpečnosti) byla naměřena u vzorku L8 s bezsírovým vulkanizačním systémem a nejnižší hodnota u vzorku L7 s nízko-sírovým vulkanizačním systémem (0,5 dsk). Z grafu lze dále vyčíst, že u sírových vulkanizačních systémů s koncentrací síry od 0,8 dsk jsou, mimo vzorku L4, hodnoty zpracovatelské bezpečnosti srovnatelné. Při porovnání vzorku L4 a L11 je zřejmé, že se vliv účinnějšího urychlovače použitého ve vzorku L11 na zpracovatelské bezpečnosti vůbec neprojevil.

Bezpečnost navulkanizace lze v případě potřeby zvýšit použitím vhodného inhibitoru navulkanizace. Inhibitor by prodloužil bezpečnost navulkanizace, ale rychlost vulkanizace by prakticky neovlivnil. Případné zkrácení bezpečnosti navulkanizace je možné mírným zvýšením koncentrace urychlovačů ve směsi.

Podle svých praktických zkušeností lze u peroxidického vulkanizačního systému snížením koncentrace peroxidu ve směsi o 0,2 dsk prodloužit bezpečnost navulkanizace a zároveň snížit tvrdosti a zvýšit pevnost v tahu, tažnost a odolnost proti oděru.



Obr. 34. Graf optima vulkanizace vzorků

Nejvyšší hodnota optima vulkanizace byla naměřena u vzorku L10 s peroxidickým vulkanizačním systémem a nejnižší hodnota u vzorku L3 s obsahem síry 2 dsk. Z grafu lze vyčíst, že u vulkanizačních systémů obsahujících síru v koncentraci od 0,5 dsk jsou, mimo vzorku L5, hodnoty optima vulkanizace výrazně nižší a téměř stejné v porovnání s ostatními zkoušenými vulkanizačními systémy. Z naměřených hodnot je zřejmé, že typ vulkanizačního systému hodnotu optima vulkanizace jednotlivých vzorků ovlivnil.

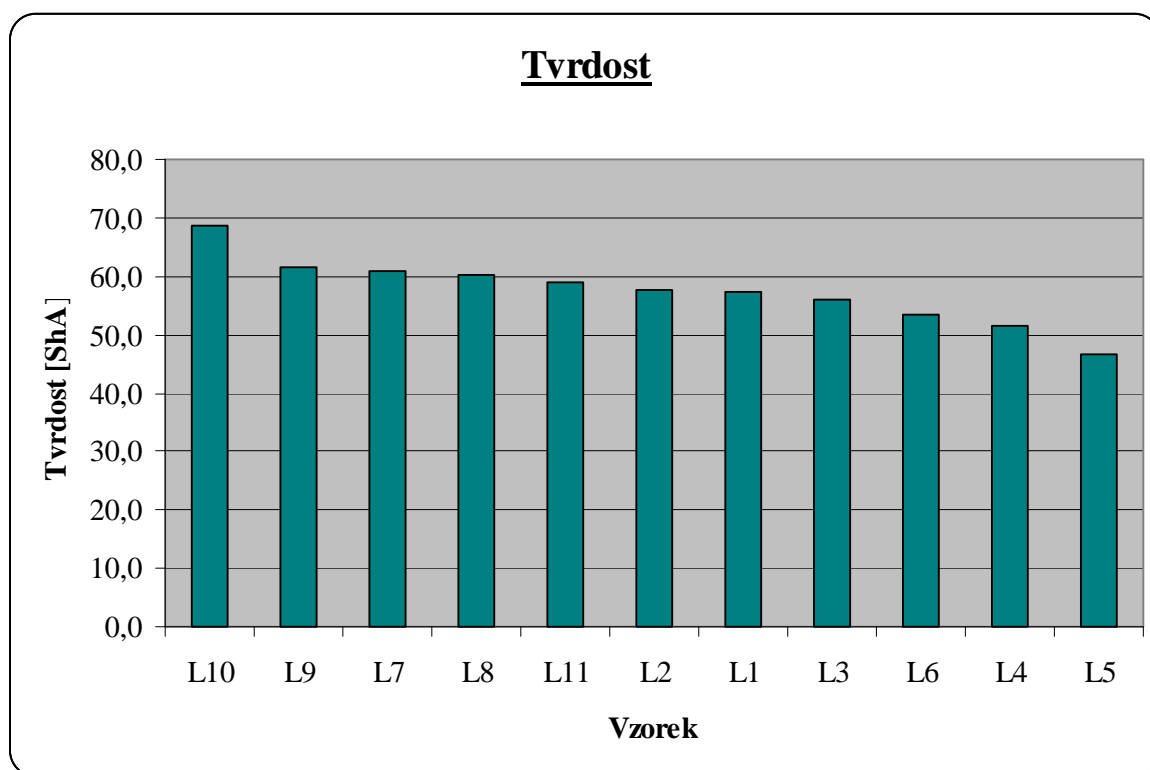
Případné změny hodnoty optima vulkanizace lze docílit úpravou koncentrace urychlovačů v kaučukové směsi.

12.3 Tvrdost a hustota

Výsledné hodnoty tvrdostí a hustoty připravených vzorků pryže měřené na laboratorním přístroji Duratron a Denzitron jsou shrnuty v Tab. 13. Hodnoty tvrdosti, jako důležité vlastnosti konečného výrobku, jsou graficky znázorněny na Obr. 35.

Vzorek	Tvrdość [ShA]	Hustota [g/cm ³]
L1	57,4	1,20
L2	57,5	1,20
L3	56,0	1,19
L4	51,6	1,19
L5	46,7	1,18
L6	53,3	1,18
L7	60,9	1,18
L8	60,3	1,18
L9	61,4	1,19
L10	68,6	1,19
L11	59,0	1,19

Tab. 13. Výsledky měření tvrdosti a hustoty



Obr. 35. Graf tvrdosti vzorků

Nejvyšší tvrdost byla naměřena u vzorku L10 s peroxidickým vulkanizačním systémem, pro který je charakteristické, že při stejném složení směsi dává v porovnání se sírovými a

bezsírovými systémy vyšší tvrdost. Nízká tvrdost u vzorku L5 je pravděpodobně způsobena použitím plniva s nižší aktivitou než v ostatních vzorcích. Z výsledků je patrné, že vulkanizační systém měl vliv na jednotlivé vzorky směsí, přičemž u bezsírových systémů a systémů s koncentrací síry do 0,5 dsk bylo dosaženo vyšších tvrdostí než u systémů s vyšší koncentrací síry. Se stoupajícím obsahem síry tvrdost mírně stoupala.

Hodnotu tvrdosti pryže směrem nahoru lze ovlivnit zvýšením koncentrace plniv a snížením koncentrace změkčovadel ve směsi, použitím více ztužujících plniv, zvýšením koncentrace síry, popř. peroxidu nebo přidávkem ztužujících pryskyřic. Tvrdost pryže směrem dolů lze ovlivnit snížením koncentrace plniv a zvýšením koncentrace změkčovadel ve směsi, použitím méně ztužujících plniv, snížením koncentrace peroxidu apod.

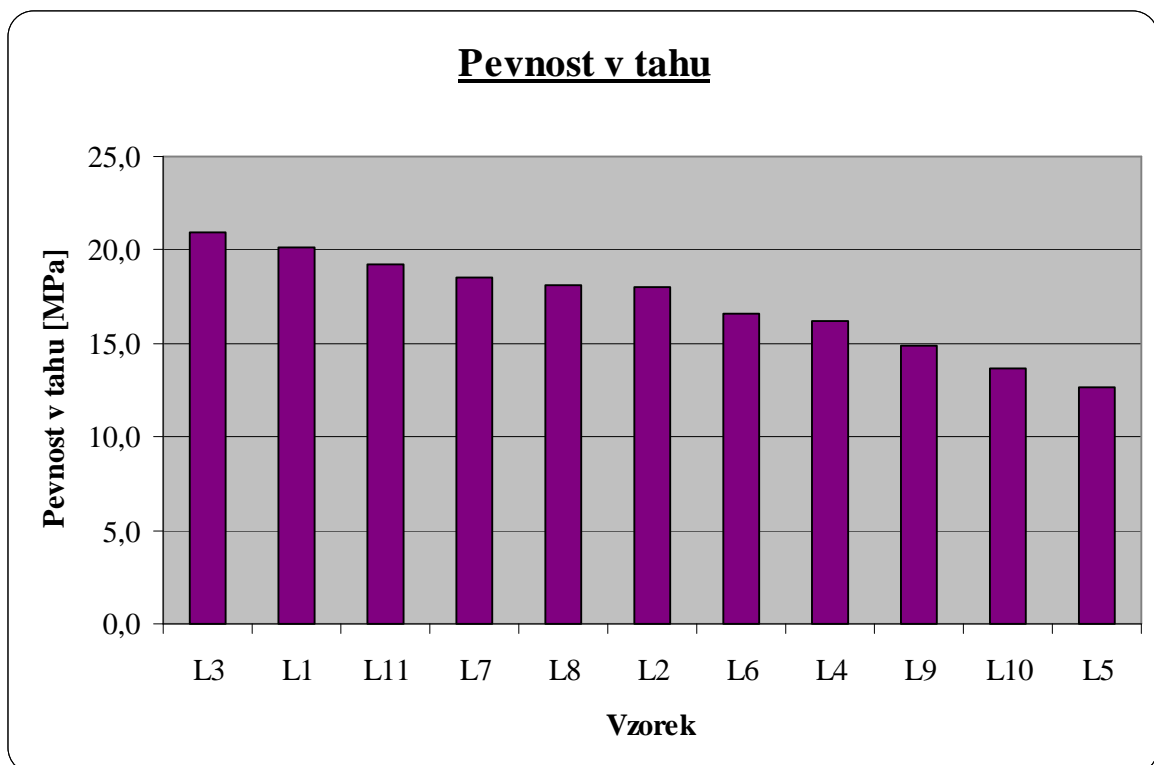
Hustota jednotlivých vzorků pryže je závislá pouze na hustotě a koncentraci jednotlivých surovin použitých k přípravě kaučukové směsi. Případný větší rozdíl v hustotě vzorků směrem nahoru by tedy znamenal, že bylo do kaučukové směsi dávkováno větší množství některé suroviny, než bylo předepsáno v receptuře. Případný rozdíl směrem dolů naopak signalizuje, že ve směsi některá předepsaná surovina chybí. Rozdíly v hustotě může také způsobit nedostatečné zamíchání kaučukové směsi. V gumárenské praxi bývá u provozně míchaných kaučukových směsí určených pro výrobu lisované technické pryže uváděna tolerance rozptylu hodnot hustoty jednotlivých šarží $\pm 0,3 \text{ g/cm}^3$.

12.4 Pevnost, tažnost a modul pružnosti

Výsledky z měření tahových zkoušek jednotlivých vzorků pryže, tzn. pevnosti v tahu, tažnosti a modulu pružnosti provedených a trhacím stroji Tenzometer K10 jsou shrnuty v Tab. 14. Grafický jsou naměřené hodnoty pevnosti v tahu znázorněny na Obr. 36, hodnoty tažnosti na Obr. 37 a porovnání hodnot modulů pružnosti při protažení 100 % a 300 % na Obr. 38.

Vzorek	Pevnost v tahu [MPa]	Tažnost [%]	Modul pružnosti 100 % [MPa]	Modul pružnosti 300 % [MPa]
L1	20,1	725	1,3	2,8
L2	18,0	798	1,1	2,1
L3	20,9	752	1,1	2,4
L4	16,2	872	1,0	1,7
L5	12,6	773	1,0	2,2
L6	16,6	1067	0,9	1,5
L7	18,6	778	1,2	2,7
L8	18,1	759	1,2	2,7
L9	14,8	688	1,3	3,1
L10	13,7	475	2,0	5,4
L11	19,2	835	1,2	2,6

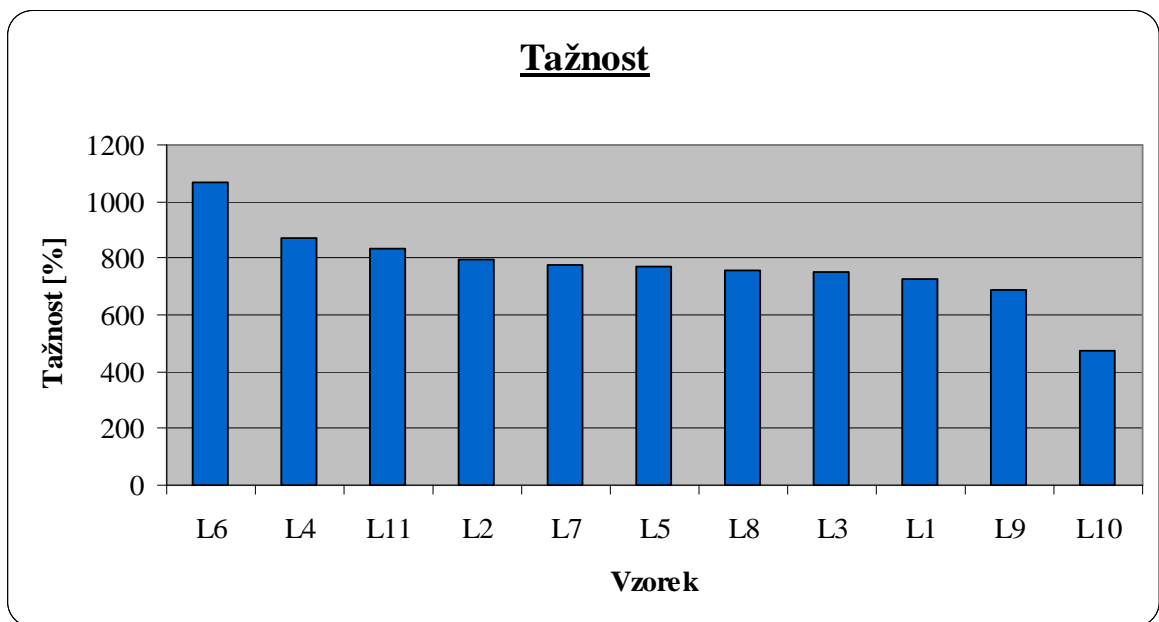
Tab. 14. Výsledky tahových zkoušek



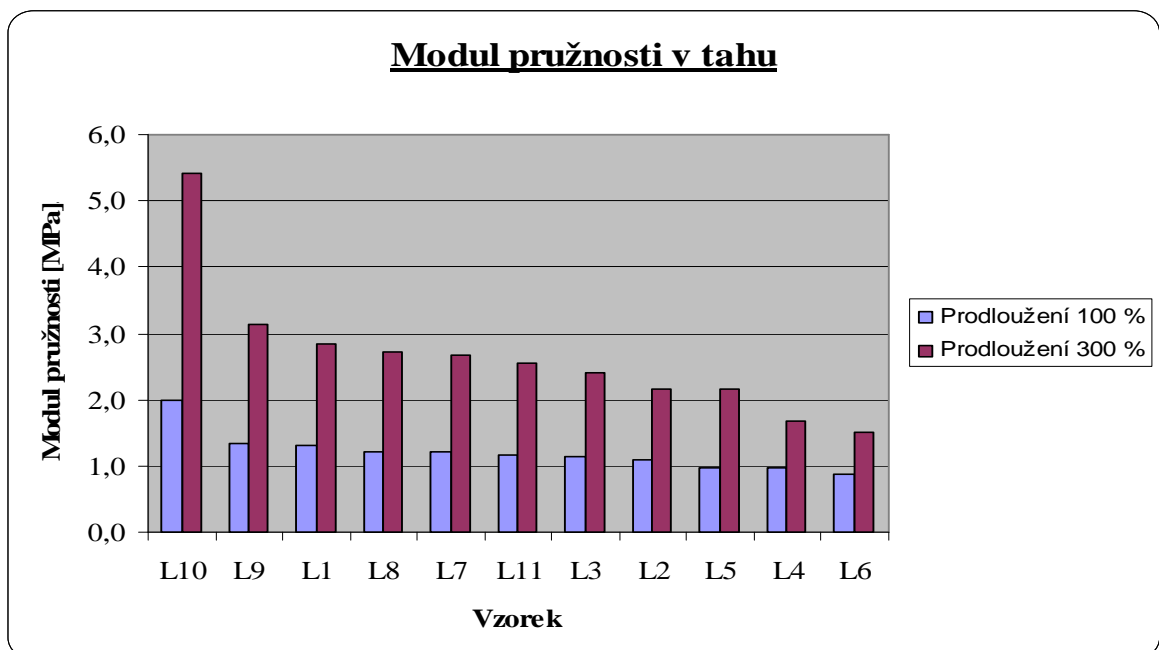
Obr. 36. Graf pevnosti vzorků v tahu

Nejvyšších hodnot pevnosti v tahu bylo dosaženo u vzorků L1–L3 s vysokou koncentrací síry. Vysokou hodnotu pevnosti u vzorků s nízkou koncentrací síry a donory síry (L7 a L8)

způsobil pravděpodobně kvalitnější kaučuk. Vysoká pevnost u vzorku L11 je v porovnání se vzorkem L4 pravděpodobně způsobena účinnějším urychlovačem ve vulkanizačním systému a typem kaučuku. Nejnižší hodnoty pevnosti byly naměřeny u vzorku s donory síry (L9) a peroxidem (L10). Nízká hodnota pevnosti v tahu u vzorku L5 je dána použitím méně ztužujícího plniva než v ostatních vzorcích, což potvrzuje skutečnost, že hodnota pevnosti v tahu je výrazně závislá na aktivitě použitého plniva.



Obr. 37. Graf tažnosti vzorků



Obr. 38. Graf modulu pružnosti vzorků v tahu

Vysoká hodnota tažnosti a nízká hodnota modulu u vzorku L6 je nejspíš dána špatně zvoleným poměrem koncentrace urychlovačů a síry v míchací receptuře. Nízká hodnota tažnosti a vysoká hodnota modulu u vzorku L10 je pro peroxidický vulkanizační systém charakteristická. Pevnost u vzorku L10 by bylo možné zvýšit snížením koncentrace peroxidu, což by ovšem znamenalo snížení tvrdosti, modulu pružnosti a zvýšení tažnosti a trvalé deformace. Z naměřených výsledků je zřejmé, že dávkování síry v běžném rozsahu má na tažnost pouze malý vliv.

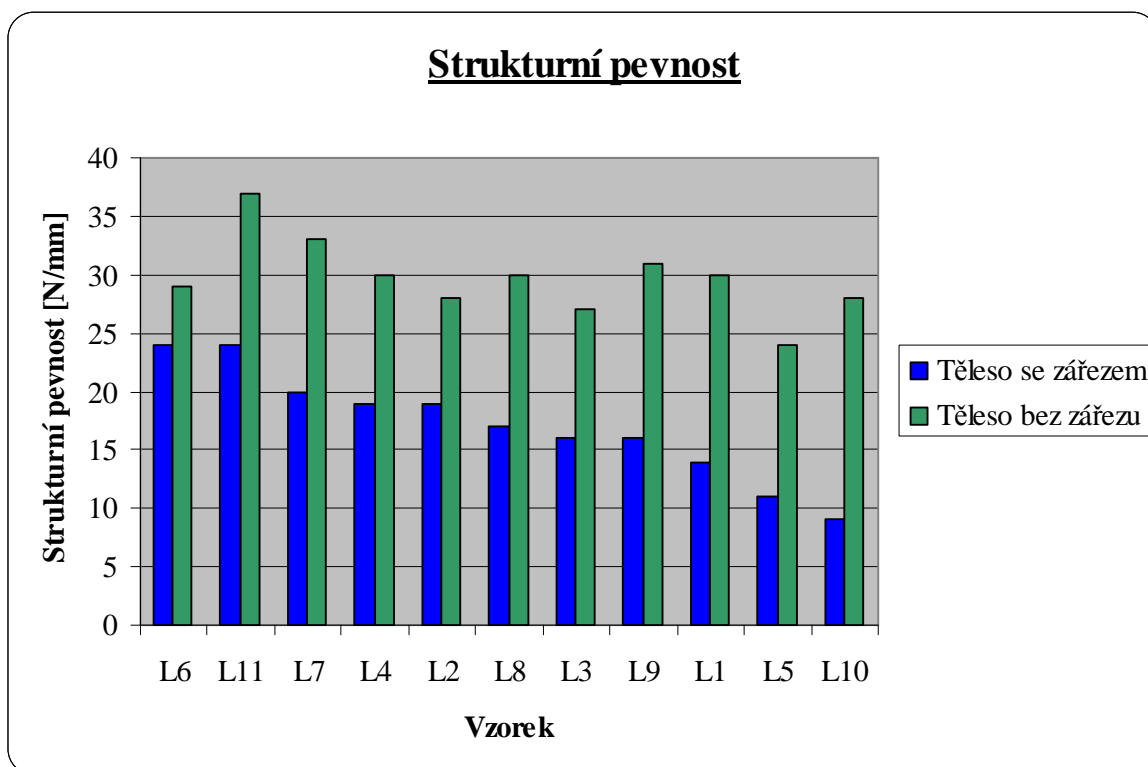
Pevnost v tahu, tažnost i modul pružnosti lze ovlivnit typem kaučuku, nebo upravovat použitím více či méně ztužujících plniv a změnou jejich koncentrace v kaučukové směsi. Se stoupající aktivitou plniv stoupá u pryže pevnost a modul pružnosti a klesá tažnost.

12.5 Strukturní pevnost a trvalá deformace

Výsledné hodnoty strukturní pevnosti vzorků měřených na trhacím stroji Tenzometer K10 a hodnoty trvalé deformace jsou shrnuty v Tab. 15. Naměřené hodnoty strukturní pevnosti jsou graficky znázorněny na Obr. 39 a porovnání hodnot trvalé deformace při teplotě 23 °C a 120 °C po dobu 24 hodin jsou na Obr. 40.

Vzorek	Strukt. pevnost - se zářezem [N/mm]	Strukt. pevnost - bez zářezu [N/mm]	Trvalá deformace 23 °C/24 hod. [%]	Trvalá deformace 120 °C/24 hod. [%]
L1	14	30	21	58
L2	19	28	24	62
L3	16	27	19	53
L4	19	30	25	71
L5	11	24	19	54
L6	24	29	23	73
L7	20	33	13	43
L8	17	30	11	29
L9	16	31	9	22
L10	9	28	7	19
L11	24	37	23	63

Tab. 15. Výsledky zkoušek strukturní pevnosti a trvalé deformace



Obr. 39. Graf strukturní pevnosti vzorků

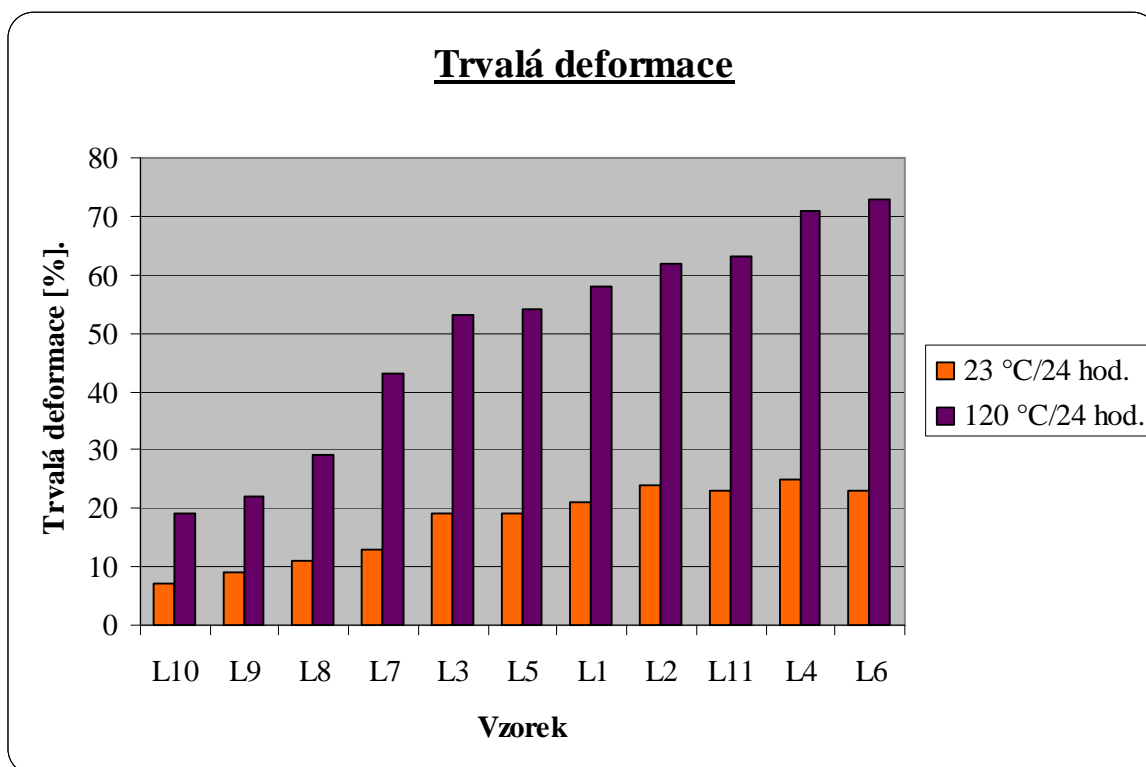
V grafu jsem seřazení hodnot podle strukturní pevnosti měřené na zkušebních tělesech se zářezem zvolil záměrně, neboť tato veličina je z hlediska odolnosti pryže proti dalšímu trhání v případě vzniku trhliny důležitější a v gumárenské praxi častěji uváděná.

Nejvyšší strukturní pevnosti měřené na zkušebních tělesech se zářezem bylo dosaženo u vzorku L6. Vysoká hodnota strukturní pevnosti u vzorku L11 je pravděpodobně dána typem použitého kaučuku a vulkanizačním systémem obsahujícím účinnější urychlovač.

Ze získaných hodnot strukturní pevnosti na zkušebních tělesech se zářezem je vidět, že se hodnota strukturní pevnosti pryže snižuje s klesající koncentrací síry i když u vzorku L1 není vliv dávkování síry zcela patrný.

Z rozdílu v hodnotách strukturní pevnosti mezi vzorky L4 a L5 lze dále usuzovat, že na tuto vlastnost má velký vliv i aktivita použitého plniva.

Nejvyšší strukturní pevnost na zkušebním tělese bez zářezu byla dosažena u vzorku L11 s vysoce aktivním urychlovačem a naopak nejnižší u vzorku L5, který obsahoval plniva s nižší aktivitou než ostatní vzorky. Porovnáním naměřených výsledků lze obecně konstatovat, že se vliv vulkanizačního systému u strukturní pevnosti měřené na zkušebních tělesech se zářezem i bez zářezu projevil vcelku výrazně.



Obr. 40. Graf trvalé deformace vzorků

Nejnižších trvalých deformací při teplotě 23 °C a 120 °C bylo dosaženo u vzorku L10 s peroxidickým vulkanizačním systémem a u vzorku L9 s vulkanizačním systémem pomocí donorů síry. Trvalou deformaci při teplotě 120 °C u vulkanizačních systémů s nízkým obsahem síry, donory síry, bez síry a s peroxidem lze hodnotit jako velmi dobrou. Hodnoty trvalé deformace za zvýšené teploty se výrazně zhoršují u vulkanizačních systémů, kde je koncentrace síry vyšší než 0,5 dsk a to jak při teplotě 23 °C, tak i při teplotě 120 °C. Vysoká hodnota trvalé deformace naměřená u vzorku L6 opět potvrzuje, již dříve zmíněnou, špatnou volbu poměru síry a urychlovačů.

Z rozdílů naměřených hodnot trvalé deformace při teplotě 23 °C a 120 °C je též zřejmé, že velikost trvalé deformace pryže velmi výrazně ovlivňuje i teplota, při které je zkouška prováděna.

12.6 Odrazová pružnost a odolnost proti oděru

Výsledné hodnoty odrazové pružnosti měřené na odrazoměru Schob a odolnosti proti oděru měřené na přístroji Frank jsou shrnuty v Tab. 16. Naměřené hodnoty odolnosti vzorků proti oděru jsou graficky zobrazeny na Obr. 41.

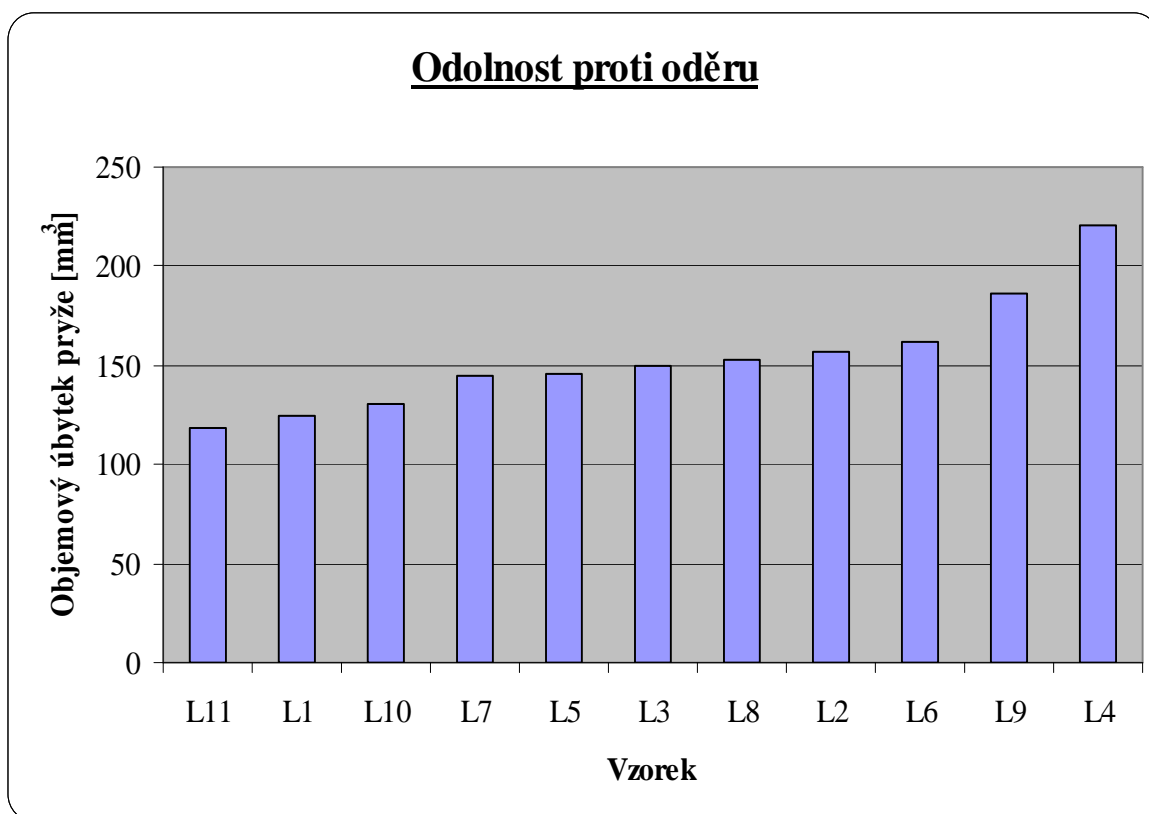
Vzorek	Odrazová pružnost [%]	Odolnost proti oděru [mm ³]
L1	42	124
L2	42	157
L3	40	150
L4	42	221
L5	44	146
L6	42	162
L7	44	145
L8	42	153
L9	44	186
L10	48	131
L11	42	118

Tab. 16. Výsledky zkoušek odrazové pružností a odolnosti proti oděru

Nejvyšší hodnota odrazové pružnosti byla naměřena u vzorku L10, což je velmi zajímavé a bude to pravděpodobně způsobeno nízkou tažností, tzn. pryž při namáhání rázem absorbuje méně mechanické energie a více energie vrací. U ostatních vzorků se vliv vulkanizačního systému na hodnotách odrazové pružnosti výrazně neprojevil.

Z rozdílu hodnot odrazové pružnosti mezi vzorky L4 a L5 je zřejmé, že tuto veličinu ovlivňuje aktivita a koncentrace použitých plniv.

Výraznější změny hodnoty odrazové pružnosti lze tedy docílit volbou více či méně ztužujících plniv, úpravou jejich koncentrace ve směsi, popř. použitím jiného druhu kaučuku.



Obr. 41. Graf odolnosti vzorků proti oděru

Nejvyšší odolnost proti oděru byla naměřena u vzorku L11 a nejnižší u vzorku L4, což je pozoruhodné, protože jediný rozdíl mezi těmito dvěma vzorky je, že vzorek L11 obsahuje účinnější urychlovač. Z grafu je zřejmé, že typ vulkanizačního systému hodnotu odolnosti proti oděru spolu s typem plniva a kaučuku ovlivnil, i když při porovnání vzorku L4 a L5 není vliv aktivity plniva zcela patrný. Naměřené hodnoty odolnosti vzorků proti oděru lze podle mých praktických zkušeností hodnotit jako velmi dobré. Odolnost proti oděru jednotlivých vzorků je srovnatelná a velmi zajímavé je, že se ve výsledcích výrazněji neprojevil typ použitého kaučuku ani vliv aktivity plniva.

Relativně nízká hodnota odolnosti proti oděru naměřená u vzorku L4 je vzhledem k tomu, že bylo použito stejné plnivo jako v ostatních vzorcích pravděpodobně způsobena chybou při měření. Ze stejného důvodu, ale méně, je nejspíš ovlivněna i hodnota odolnosti proti oděru u vzorku L8.

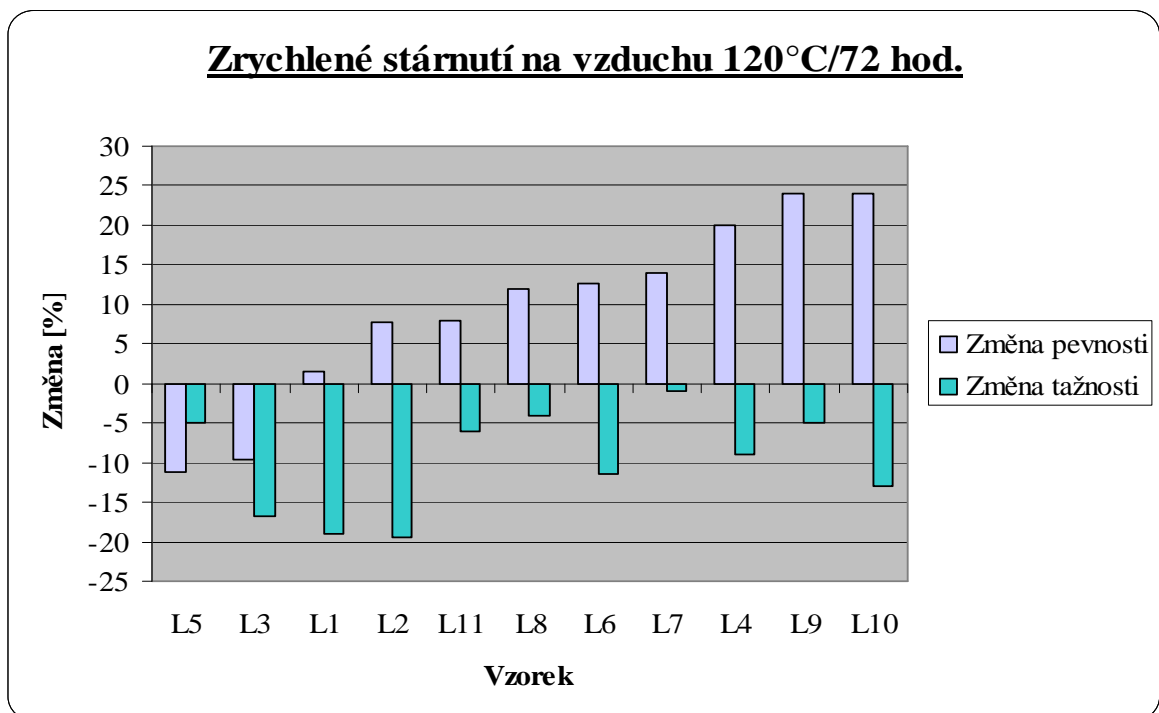
12.7 Zrychlené stárnutí na vzduchu

Výsledné hodnoty měření odolnosti proti stárnutí na vzduchu při teplotě 120 °C po dobu 72 hod. jsou shrnuty v Tab. 17. Hodnoty změny pevnosti a tažnosti vlivem zrychleného

stárnutí a jejich vzájemné porovnání je graficky znázorněno na Obr. 42. Vliv zrychleného stárnutí na změnu tvrdosti je graficky znázorněn na Obr. 43.

Vzorek	Zrychlené stárnutí na vzduchu 120 °C/72 hod.		
	změna pevnosti [%]	změna tažnosti [%]	změna tvrdosti [ShA]
L1	1,5	-19,0	5,4
L2	7,8	-19,5	5,7
L3	-9,6	-16,7	6,6
L4	20,0	-9,0	12,2
L5	-11,1	-5,0	7,2
L6	12,6	-11,5	8,3
L7	14,0	-1,0	5,1
L8	12,0	-4,0	7,7
L9	24,0	-5,0	6,4
L10	24,0	-13,0	5,6
L11	8	-6	4,5

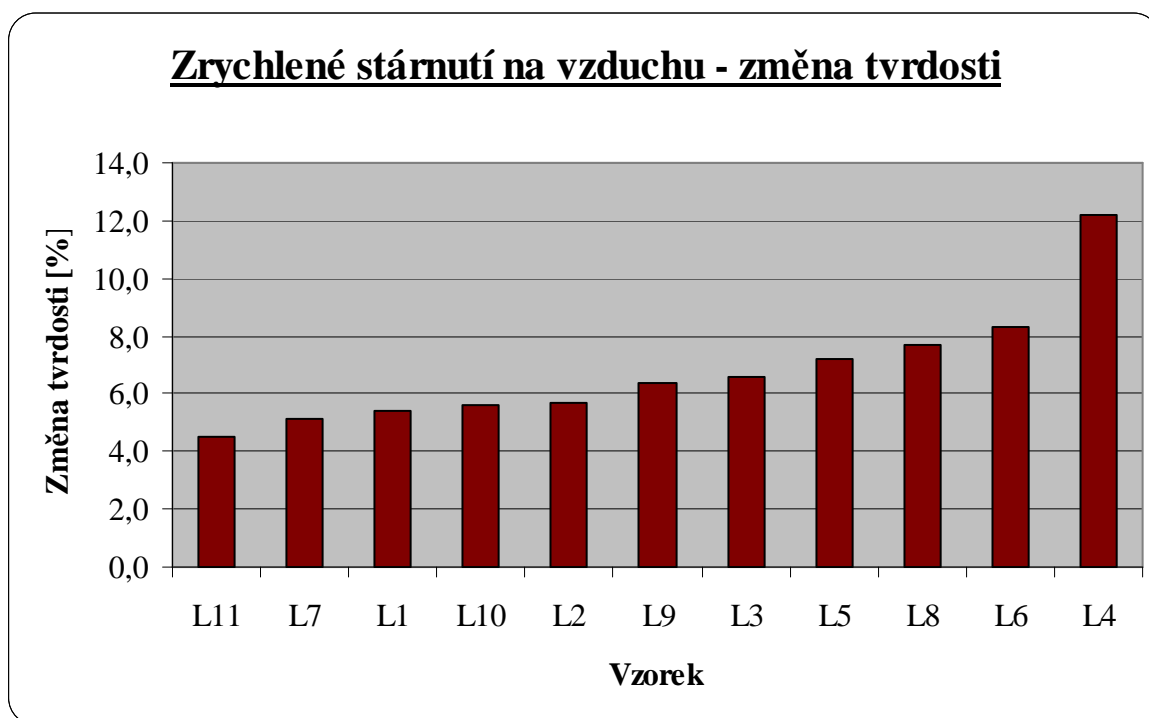
Tab. 17. Výsledky zkoušek zrychleného tepelného stárnutí na vzduchu



Obr. 42. Graf zrychleného stárnutí – změna pevnosti a tažnosti vzorků

Vliv působení teploty 120 °C se projevil prakticky u všech měřených vzorků. Nejvyšší hodnota nárůstu pevnosti vlivem zrychleného teplotního stárnutí na vzduchu byla zaznamenána u vzorků L4, L9 a L10, které měly nízkou pevnost naměřenou při laboratorní teplotě, tzn. u těchto vzorků pravděpodobně došlo k částečné dovulkanizaci a vyššímu nárůstu pevnosti než u ostatních vzorků. Ztráty pevnosti vlivem stárnutí byly zaznamenány pouze u vzorků L5 a L3 s vulkanizačním systémem obsahujícím 1,5 a 2 disk síry. Ostatní systémy obsahující síru vykazovaly nárůst pevnosti. Nejnižší změna pevnosti vlivem teplotního stárnutí byla naměřena u vzorku L1 s obsahem síry 2,5 disk. Hodnoty stárnutí z hlediska změny pevnosti výrazně ovlivnila mimo vulkanizačního systému i aktivita použitého plniva, což lze usuzovat z rozdílných hodnot naměřených u vzorků L4 a L5.

Vlivem teplotního stárnutí došlo u všech měřených vzorků také ke ztrátě tažnosti. Nejvyšší změny vlivem stárnutí z hlediska tažnosti byly zaznamenány u vulkanizačních systémů s vysokou koncentrací síry (2–2,5 disk) a u peroxidického vulkanizačního systému, kde snížení tažnosti zcela jistě souvisí s vysokým nárůstem pevnosti. Nejnižší změna tažnosti byla naopak zaznamenána u vzorků s vulkanizačními systémy nízkosírovými a bez síry. Z grafu vyplývá, že změnu tažnosti, mimo vulkanizačního systému, ovlivnil výrazně i typ použitého kaučuku.



Obr. 43. Graf zrychleného stárnutí – změna tvrdosti vzorků

Vlivem teplotního stárnutí na vzduchu došlo u všech vzorků k zvýšení tvrdosti. Nejmenší změna byla zaznamenána u vzorku L11 a nejvyšší u vzorku L4 z čehož vyplývá, že na změnu tvrdosti vlivem teplotního stárnutí má, mimo vulkanizačního systému, vliv i účinnost urychlovače a při porovnání vzorku L4 a L5 pravděpodobně i aktivita plniva. V tomto případě bylo u vzorku s méně aktivním plnivem dosaženo nižší hodnoty změny tvrdosti než u vzorku s aktivnějším plnivem.

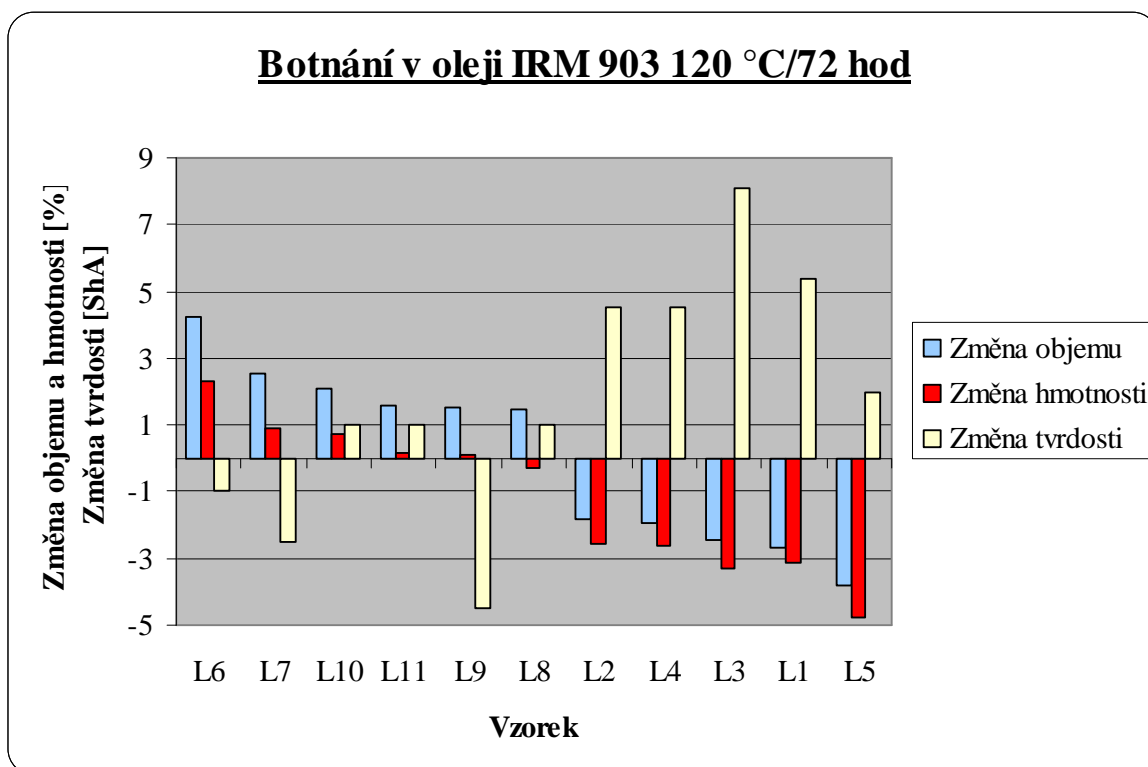
Podle mých praktických zkušeností je pro pryž na bázi NBR kaučuku tvrdnutí vlivem působení zvýšené teploty charakteristické. Této vlastnosti občas provozní technologové využívají v případě, že potřebují u finálních výrobků z NBR pryže mírně zvýšit tvrdost.

12.8 Botnání

Výsledky měření odolnosti vzorků pryže proti botnání v oleji IRM 903 při teplotě 120 °C po dobu 72 hod. jsou shrnuty v Tab. 18. Hodnoty změny objemu, hmotnosti a tvrdosti vzniklé působením oleje při zvýšené teplotě a jejich vzájemné porovnání jsou graficky znázorněny na Obr. 44.

Vzorek	Botnání v oleji IRM 903 120 °C/72 hod.		
	změna objemu [%]	změna hmotnosti [%]	změna tvrdosti [ShA]
L1	-2,7	-3,1	5,4
L2	-1,8	-2,6	4,5
L3	-2,4	-3,3	8,1
L4	-2,0	-2,6	4,5
L5	-3,8	-4,8	2,0
L6	4,2	2,3	-1,0
L7	2,5	0,9	-2,5
L8	1,5	-0,3	1,0
L9	4,5	0,1	-4,5
L10	2,1	0,8	1,0
L11	1,6	0,2	1,0

Tab. 18. Výsledky zkoušek botnání v oleji IRM 903



Obr. 44. Graf výsledků botnání vzorků v oleji IRM 903

Z naměřených hodnot botnání v oleji vyplývá, že u vzorků L1–L5 s obsahem síry 1,5–2,5 dsk byly zaznamenány záporné změny objemu a hmotnosti a nárůst tvrdosti. Naopak u vzorků s nízkým obsahem síry, bez síry a s peroxidem byly zaznamenány kladné změny s poklesem tvrdosti, nebo s jejím mírným nárůstem. Nejlepší odolnosti proti botnání z hlediska minimální změny všech sledovaných veličin bylo dosaženo u vzorku L8 s vulkanizačním systémem bez síry a u vzorku L11 obsahujícího 1,5 dsk síry. Nižší hodnoty botnání u vzorku L11 ve srovnání se vzorkem L4 jsou pravděpodobně dány účinnějším urychlovačem použitým ve vzorku L11. Zajímavé je, že smrštění pryže charakteristické pro sírové vulkanizační systémy se u vzorku L11 vůbec neprojevilo.

Změna objemu a hmotnosti je způsobena vyluhováním změkčovadla z pryže a jeho nahrazením olejem. Z naměřených hodnot je zřejmé, že vulkanizační systémy s obsahem síry od 0,8 do 2,5 dsk mají tendenci se více bránit proti pronikání oleje do pryže, tzn. že vyloučené změkčovadlo je olejem nahrazováno pouze částečně – hodnoty botnání jsou záporné a pryž se smršťuje. U vulkanizačních systémů nízkosírových, bezsírových a peroxidových je změkčovadlo nahrazeno olejem zcela a způsobuje další botnání pryže – hodnoty botnání jsou kladné a pryž svůj objem zvětšuje.

V gumárenské praxi je z hlediska odolnosti pryže proti botnání nejčastěji sledována hodnota změny objemu a to především u výrobků sloužících jako těsnění. Za minimální odchylku objemové změny pryže je považována hodnota $\pm 5 \%$, a proto lze u všech zkoušených vzorků hodnotit odolnost proti objemovému botnání jako velmi dobrou.

12.9 Adheze pryže s kovem

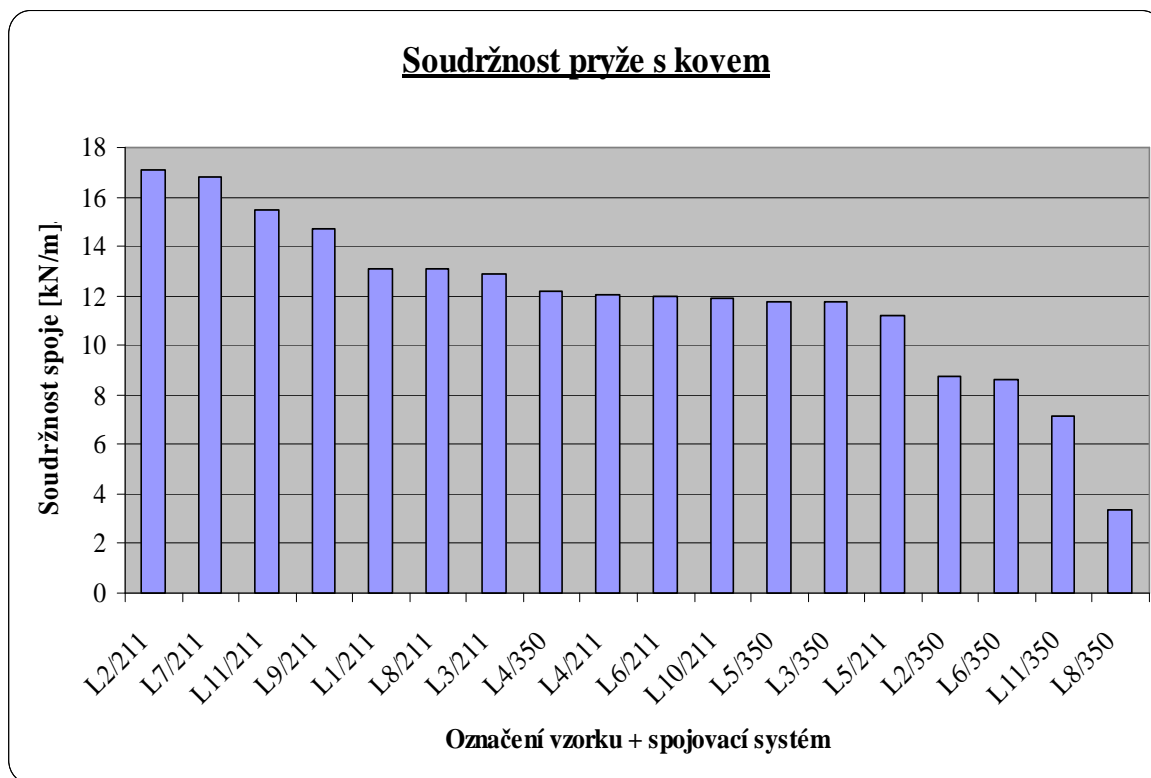
Výsledky měření adheze (soudržnosti) pryže ke kovu prováděné na trhacím stroji Schooper jsou shrnuty v Tab. 19. Naměřené hodnoty soudržnosti spoje jsou graficky znázorněny na Obr. 45 a typy vad spojení vzniklých u jednotlivých vzorků jsou na Obr. 46.

Vzorek	Spojovací prostředek (Chemasil)	Max. síla přetržení (F) [kN]	Šířka vzorku (b) [m]	Soudržnost spoje (R_A) [kN/m]	Typ vady spojení [%]
L1	CH 350	0,0000	0,0243	0,0000	100CM
L1	CH 211	0,3138	0,0240	13,1016	25R, 30RC, 45CM
L2	CH 350	0,2090	0,0239	8,7356	10RC, 90CM
L2	CH 211	0,4058	0,238	17,0690	25R, 40RC, 35CM
L3	CH 350	0,2810	0,0239	11,7698	5R, 45RC, 50CM
L3	CH 211	0,3083	0,0239	12,9134	33R,33RC, 34CM
L4	CH 350	0,2880	0,0236	12,2052	5R, 50RC, 45CM
L4	CH 211	0,2833	0,0236	12,0142	15R, 55RC, 30CM
L5	CH 350	0,2827	0,0240	11,7778	20R, 50RC, 30CM
L5	CH 211	0,2690	0,0240	11,2101	25R, 50RC, 25CM
L6	CH 350	0,2060	0,0239	8,6328	50RC, 50CM
L6	CH 211	0,2990	0,0251	11,9887	5R, 55RC, 40CM
L7	CH 350	0,0000	0,0246	0,0000	100CM
L7	CH 211	0,4013	0,0239	16,8124	20R, 55RC, 25CM
L8	CH 350	0,0817	0,0245	3,3333	100CM
L8	CH 211	0,3143	0,0241	13,0628	15R, 45RC, 40CM
L9	CH 350	0,0000	0,0246	0,0000	5R, 5RC, 90CM
L9	CH 211	0,3508	0,0239	14,6787	10R, 60RC, 30CM
L10	CH 350	0,0000	0,0245	0,0000	100CM
L10	CH 211	0,2923	0,0246	11,8921	100R
L11	CH 350	0,1733	0,0242	7,1517	15RC, 85CM
L11	CH 211	0,3708	0,0239	15,5126	10R, 45RC, 45CM

Tab. 19. Výsledky zkoušek měření adheze pryže ke kovu – pokračování

U zkušebních těles vzorku L1/350, L7/350, L9/350, L10/350 došlo k utržení pryže od kovu již při vyrážení z lisovací formy. U všech zkušebních těles vzorku L10/211 došlo během

tahové zkoušky na trhacím stoju k prasknutí v pryži ve směru kolmém na spoj pryže s kovem přibližně v polovině délky spojení, což bylo nejspíš způsobeno nízkou pevností v tahu a strukturní pevností vzorku.



Obr. 45. Graf výsledků měření soudržnosti pryže s kovem

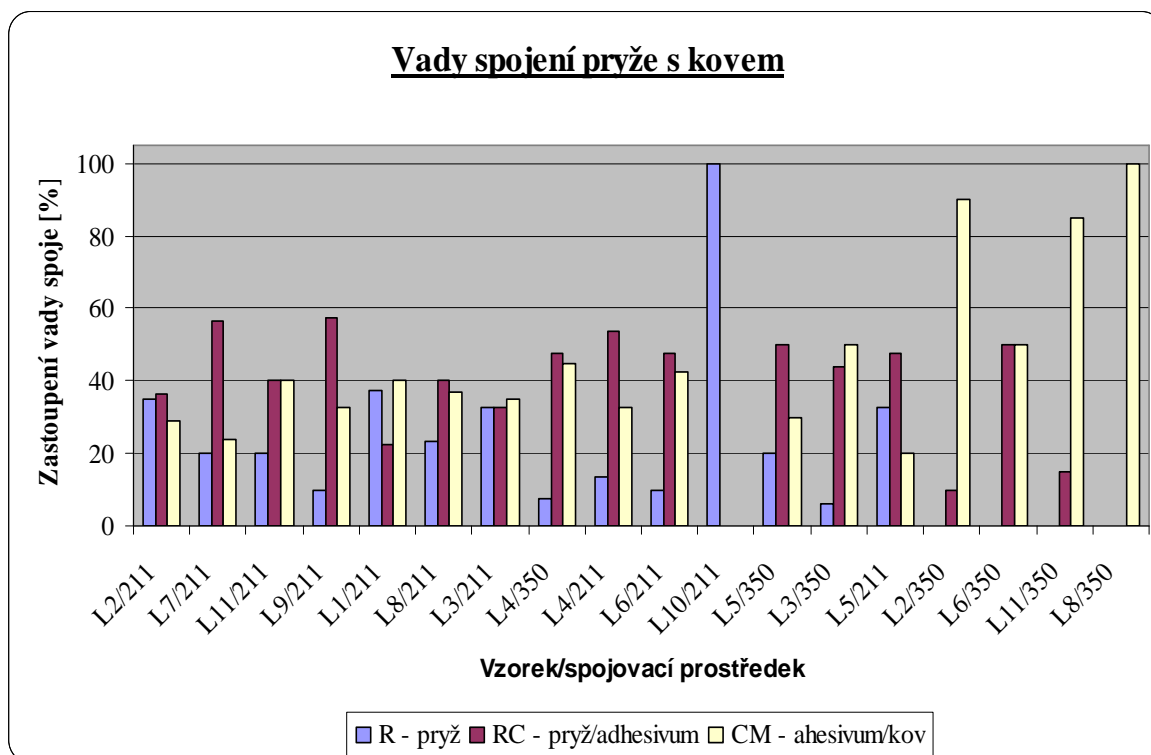
Nejvyšších hodnot soudržnosti spoje pryže s kovem bylo dosaženo u vzorku L2 a L7 v kombinaci se spojovacím systémem CH 211. Z výsledků měření je zřejmé, že spojovací systém CH 211 lze použít prakticky pro všechny vulkanizační systémy a naměřené hodnoty soudržnosti spoje byly u všech vzorků, mimo vzorku L5, vždy vyšší než u spojovacího systému CH 350. U vzorku L10/211 s peroxidickým vulkanizačním systémem je předpoklad, že kdyby nedošlo během trhací zkoušky k přetržení pryže v kolmém směru na kovový díl, byla by naměřená hodnota soudržnosti spoje vyšší.

Hodnota soudržnosti spoje považovaná v gumárenské praxi za vyhovující se pohybuje okolo 10 kN/m, tzn. všechny vzorky pryže spojované spojovacím prostředkem CH 211 by danému požadavku plně vyhověly.

Z měření dále vyplývá, že spojovací systém CH 350 lze použít pouze ve velmi omezeném rozsahu a to pouze u směsí s vulkanizačním systémem obsahujícím síru od 0,8 do 2 ds

síry a pro ostatní zkoušené vulkanizační systémy je zcela nevhodný, což potvrzuje i mé praktické zkušenosti na konkrétních výrobcích.

Z výše uvedeného je zřejmé, že typ použitého vulkanizačního systému má zásadní vliv na pevnost spojení pryže s kovem, a proto je nutné každou nově vyvinutou kaučukovou směs samostatně zkusit s různými spojovacími systémy.



Obr. 46. Graf vad vzniklých při spojení pryže s kovem

V grafu vizuálního hodnocení podílu jednotlivých vad na kvalitě spojení pryže s kovem a posuzování nejslabších míst spoje jsou vzorky seřazeny velikosti naměřené hodnoty soudržnosti spoje od nejvyšší po nejnižší. Obecně lze konstatovat, že nejslabší místo spojení bylo u většiny vzorků mezi pryží a adhesivem. Mimo vzorku L10/211 byla pevnost pryže vždy vyšší než pevnost spoje pryže s kovem.

Podíl vady CM by bylo možné pravděpodobně výrazně snížit vhodnou povrchovou úpravou kovu před aplikací adhesiva, např. fosfátováním.

Postup vedoucí ke snížení podílu vad RC by byl úzce závislý na složení konkrétní směsi. Z praktických zkušeností vím, že velmi výrazně se na kvalitě spojení pryže s kovovým dílem, mimo vulkanizačního systému, také projevuje typ a koncentrace použitého změkčovačla.

ZÁVĚR

Z hodnot naměřených na připravených vzorcích pryže s různými systémy vulkanizace vyplývá, že vulkanizační systém ovlivňuje vulkanizační charakteristiky kaučukových směsí a prakticky všechny fyzikálně-mechanické vlastnosti pryže, včetně adheze pryže ke kovu.

Vzorky s vulkanizačním systémem obsahujícím síru v rozsahu 1,5–2,5 dsk vykazovaly vysoké hodnoty pevnosti v tahu, strukturní pevnosti a odolnosti proti oděru. Nevýhodou byly vysoké hodnoty trvalé deformace při teplotě 120 °C a změny tvrdosti a tažnosti během stárnutí. Hodnota tvrdosti pryže stoupala s rostoucí koncentrací síry. Účinnější urychlovač použitý u vzorku L11 zlepšil v porovnání se vzorkem L4 hodnoty strukturní pevnosti, odolnost proti stárnutí, oděru a botnání, ale mírně zhoršil hodnoty trvalé deformace.

U vzorku s vulkanizačním systémem obsahujícím 0,8 dsk síry (L6) nebyl pravděpodobně, vzhledem k nízké hodnotě pevnosti v tahu, vysoké tažnosti a trvalým deformacím, optimálně zvolen poměr koncentrace urychlovačů a síry. V porovnání s ostatními vzorky vynikal velmi vysokou strukturní pevností a nízkou změnou tvrdosti vlivem botnání.

Vzorky s nízkosírovými vulkanizačními systémy obsahující 0,5 dsk a 0,3 dsk síry vykazovaly dobrou pevnost v tahu, strukturní pevnost, odolnost proti oděru a nízké změny tažnosti vlivem stárnutí. S klesající koncentrací síry se většina FMV u vzorků zhoršila, ale naopak se snížila hodnota trvalé deformace a zvýšila se hodnota modulu pružnosti v tahu.

Bezsírový vulkanizační systém vynikal dlouhým optimem vulkanizace, vysokou pevností v tahu, vysokou odolností pryže proti botnání a nízkou ztrátou tažnosti vlivem teplotního stárnutí. Nevýhodou tohoto systému byla relativně vysoká změna tvrdosti vlivem stárnutí.

Peroxidický vulkanizační systém vynikal dlouhým optimem vulkanizace, vysokou odrazovou pružností a modulem pružnosti, odolností proti oděru a botnání, nízkou tažností a trvalou deformací. Nevýhodou systému byla vysoká tvrdost vzorku, nízká pevnost v tahu a strukturní pevnost, což se projevilo vysokým nárůstem pevnosti vlivem stárnutí.

Nejlepší hodnoty soudržnosti spoje pryže s kovem byly naměřeny na vzorcích s vulkanizačním systémem obsahujícím střední a velmi nízkou koncentraci síry v kombinaci se spojovacím systémem CH 211. Spojovací systém CH 211 vykazoval v porovnání se systémem CH 350 většinou vyšší hodnoty soudržnosti a narozdíl od CH 350 je použitelný prakticky pro všechny typy vulkanizačních systémů.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] MEISSNER, Bohumil, SCHÄTZ, Miroslav, BRAJKO, Vladimír. Elastomers and rubber compounding materials. edited by Ivan Franta. Prague : Publishers of technical literature, 1989. ISBN 0-444-98906-4. Synthetic rubber, s. 76–294.
- [2] DE GUZMAN, Doris . ICIS.COM : History of the synthetic rubber industry [online]. New York : 2008 [cit. 2009-02-26]. Dostupný z WWW: <<http://www.icis.com/Articles/2008/05/12/9122056/history-of-the-synthetic-rubber-industry.html>>.
- [3] DUCHÁČEK, Vratislav. Polymery - výroba, vlastnosti, zpracování, použití. 2. vyd. Praha : Vydavatelství VŠCHT, 2006. 280 s. ISBN 80-7080-617-6.
- [4] RAAB, Miroslav. Polymery a lidé : Klasifikace polymerních materiálů [online]. Praha : Akademie věd ČR, [2008] [cit. 2009-02-27]. Dostupný z WWW: <<http://www.otvarena-veda.cz/ov/users/Image/default/C1Kurzy/Chemie/33raab.pdf>>.
- [5] MAROUŠEK, Vladimír. Chemie a technologie monomerů. 1. vyd. Praha : Vydavatelství VŠCHT, 1991. 160 s. ISBN 80-7080-134-4.
- [6] Chemical book : 1,3-butadiene [online]. c2008 [cit. 2009-02-04]. Dostupný z WWW: <http://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB2733269_EN.htm>.
- [7] GHC Invest [online]. 2003 [cit. 2008-02-04]. Dostupný z WWW: <http://www.ghcinvest.cz/images/naspl/nabez/pdf/13_butadien.pdf>.
- [8] Lenntech : Acrylonitrile [online]. c1998-2008 [cit. 2009-02-02]. Dostupný z WWW: <<http://www.lenntech.com/acrylonitrile.htm>>.
- [9] Chemical book : Acrylonitrile [online]. c2008 [cit. 2009-02-03]. Dostupný z WWW: <http://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB8764818_EN.htm>.
- [10] BENDER, H., et al. Manual for the rubber industry. 2nd rev. edition. Leverkusen, Germany : Bayer AG, 1993. 814 s.

- [11] FRANTA, Ivan. Gumárenské suroviny. 3. přeprac. vyd. Praha : Nakladatelství technické literatury, 1979. 608 s. ISBN 04-618-79.
- [12] Acrylonitrile-butadiene rubber [online]. 2002 [cit. 2009-02-12]. Dostupný z WWW: <<http://iisrp.com/WebPolymers/07NBR-18Feb2002.pdf>>.
- [13] DUCHÁČEK, Vratislav. Přírodní a syntetické kaučuky termoplastické elastomery. Zlín : Česká společnost průmyslové chemie, 2006. 157 s. ISBN 80-02-01784-6.
- [14] KLIMÁNEK, Leo, SÁHOVÁ, Věra. Technologie : pro 1. a 2. ročník učebního oboru gumař-plastikář. 2. vyd. Praha : Nakladatelství technické literatury, 1987. 192 s. ISBN 04-606-87.
- [15] DUCHÁČEK, Vratislav. Gumárenské suroviny a jejich zpracování. 3. přeprac. vyd. Praha : Vydavatelství VŠCHT, 1999. 200 s. ISBN 80-7080-352-5.
- [16] MLEZIVA, Josef. Polymery : Výroba, struktura, vlastnosti a použití. Praha : Sobotáles, 1993. 528 s. ISBN 80-901570-4-1.
- [17] Flexsys : Crystex [online]. [2001] [cit. 2009-03-04]. Dostupný z WWW: <http://www.flexsys.com/internet/pages/frame_products.htm>.
- [18] 2',2''-Dithiobisbenzanilide [online]. [2007] [cit. 2009-02-24]. Dostupný z WWW: <http://ntp.niehs.nih.gov/ntp/htdocs/Chem_Background/ExSumPdf/135-57-9.pdf>.
- [19] KUTA, Antonín. Technologie a zařízení pro zpracovávání kaučuků a plastů. Praha : VŠCHT, 1999. 203 s. ISBN 80-7080-367-3.
- [20] ŠPAČEK, Josef. Technologie gumárenská a plastikářská II. 2. vyd. Praha : Nakladatelství technické literatury, 1987. 200 s. ISBN 05-014-87.
- [21] ČSN EN 1417 (691288) : Stroje pro zpracování pryže a plastů [online]. 1997 [cit. 2009-03-21]. Dostupný z WWW: <<http://nahledy.normy.biz/nahled.php?i=50718>>.
- [22] PREKOP, Štěpán, et al. Gumárenska technológia. 1. vyd. Žilina : Žilinská univerzita, 1998. 282 s. ISBN 80-7100-483-9.

- [23] FRANTA, Ivan. Gumárenská technologie II : Zpracování kaučukových směsí a vlastnosti pryže. 2. rozš. vyd. Praha : Nakladatelství technické literatury, 1969. 537 s. ISBN 04-626-69.
- [24] CORAN, Y. Aubert. Science and technology of rubber : Vulcanization. J. E. Mark. 3rd edition. Burlington : Elsevier academic press, c2005. 696 s. ISBN 0-12-464786-3.
- [25] CIESIELSKI, Andrew. An introduction to rubber technology. Shawbury, UK : Rapra Technology LTD., 1999. 168 s. ISBN 1-85957-150-6.
- [26] CROWTHER, G. Bryan. The handbook of rubber bonding. United Kingdom : Rapra technology LTD, 2001. 350 s. ISBN 978-1-85957-394-0.
- [27] SCHÄTZ, Miroslav, VONDRÁČEK, Petr. Zkoušení polymerů. 2. dopl. přeprac. vyd. Praha : Vydavatelství VŠCHT, 1988. 276 s.
- [28] České normy : Seznam norem třídy 62 [online]. [2008] , datum aktualizace 24.3.2009 [cit. 2009-03-29]. Dostupný z WWW: <<http://www.ceske-normy.cz/trida-62>>.
- [29] ČSN 62 1405 : Pryž. Stanovení hustoty. Praha : Federální úřad pro normalizaci a měření, 1992. 5 s.
- [30] ČSN 62 1466 : Pryž. Stanovení odolnosti proti odírání na přístroji s otáčivým bubnem. Praha : Federální úřad pro normalizaci a měření, 1993. 12 s.
- [31] ČSN 62 1463 : Zkoušení pryže. Stanovení soudržnosti pryže s kovem. Praha : Úřad pro normalizaci a měření, 1981. 6 s.
- [32] ČSN ISO 1817 : Pryž, vulkanizovaná. Stanovení účinku kapalin. Ženeva : ISO Mezinárodní organizace pro normalizaci, 2006. 15 s.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

ABS	Polymer na bázi akrylonitrilu, butadienu a styrenu
ACM	Akrylátový kaučuk
AN	Akrylonitril
ASTM	Americká společnost pro materiály a testování (American Society for Testing and Materials)
BR	Butadienový kaučuk
CBS	N-cyklohexyl-2-benzothiazolsulfenamid
CDEDC	diethyldithiokarbamát kademnatý
CR	Chloroprenový kaučuk
DCP	Dikumylperoxid
dsk	Počet hmotnostních dílů přísady přidané na sto hmotnostních dílů polymeru
EPDM	Ethylen-propylenový kaučuk s nekonjugovaným dienem
FMV	Fyzikálně-mechanické vlastnosti
HKE	Hustota kohezní energie
MBT	2-merkaptobenzothiazol
MBTS	Dibenzothiazylsulfid
NBR	Butadien-akrylonitrilový kaučuk
NR	Přírodní kaučuk
phr	Počet hmotnostních dílů přísady přidané na sto hmotnostních dílů polymeru (parts per hundred parts of resin)
ppm	Počet dílů nebo částic na jeden milion (parts per million)
PVC	Polyvinylchlorid
S	Síra
SBR	Butadien-styrenový kaučuk

ShA	Jednotka tvrdosti materiálů Shore A – měřící hrot má tvar komolého kužele
ShD	Jednotka tvrdosti materiálů Shore D – měřící hrot má tvar jehlanu
TMTD	Tetramethylthiuramdisulfid
TMTM	Tetramethylthiurammonosulfid
U	Urychlovač
ZDEDC	Diethyldithiokarbamát zinečnatý

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Schéma typického postupu přípravy akrylonitrilového kaučuku [12]	21
Obr. 2. Struktura butadien-akrylonitrilového kopolymeru [12].....	22
Obr. 3. Parametr rozpustnosti NBR v závislosti na obsahu akrylonitrilu [1]	23
Obr. 4. Závislost teploty křehnutí a Gehmanovy teploty NBR na obsahu AN [1]	24
Obr. 5. Závislost účinnosti plastikace kaučuku na teplotě [3]	48
Obr. 6. Dvouválec [21]	49
Obr. 7. Tlakový hnětič [22].....	50
Obr. 8. Tvorba prostorové sítě při vulkanizaci [24]	54
Obr. 9. Příčné vazby [25].....	55
Obr. 10. Uhlíková příčná vazba [25]	56
Obr. 11. Odolnosti NBR pryže proti botnání v závislosti na obsahu akrylonitrilu [1]	59
Obr. 12. Schéma spojovacího procesu během vulkanizace [26]	64
Obr. 13. Princip viskozimetru Mooney [27].....	66
Obr. 14. Schéma uspořádání zkušební komory vulkametru [27].....	68
Obr. 15. Vulkanizační křivka s platem [15].....	68
Obr. 16. Vulkanizační křivka s reverzí [15]	69
Obr. 17. Vulkanizační křivka s krácejícím modulem [15]	69
Obr. 18. Záznam v viskozimetru Mooney [27].....	70
Obr. 19. Zkušební tělesa pro zkoušky adheze dle ASTM D429-08 [26].....	78
Obr. 20. Plastikace kaučuku.....	87
Obr. 21. Dávkování světlých plniv	87
Obr. 22. Homogenizace kaučukové směsi	88
Obr. 23. Chlazení směsí.....	88
Obr. 24. Rheometr 100 Monsanto	90
Obr. 25. Měřicí část laboratorního přístroje Duratron 2000A	92
Obr. 26. Měřicí část laboratorního přístroje.....	93
Obr. 27. Měřicí část trhacího stroje Tenzometer 10K	94
Obr. 28. Odrazoměr Schob	95
Obr. 29. Přístroj na měření oděru Frank	96
Obr. 30. Laboratorní sušárna Memmet	97
Obr. 31. Trhací stroj Schooper.....	99

Obr. 32. Graf viskozity vzorků	101
Obr. 33. Graf bezpečnosti navulkanizace vzorků	103
Obr. 34. Graf optima vulkanizace vzorků.....	104
Obr. 35. Graf tvrdosti vzorků.....	105
Obr. 36. Graf pevnosti vzorků v tahu	107
Obr. 37. Graf tažnosti vzorků	108
Obr. 38. Graf modulu pružnosti vzorků v tahu.....	108
Obr. 39. Graf strukturní pevnosti vzorků.....	110
Obr. 40. Graf trvalé deformace vzorků	111
Obr. 41. Graf odolnosti vzorků proti oděru	113
Obr. 42. Graf zrychleného stárnutí – změna pevnosti a tažnosti vzorků	114
Obr. 43. Graf zrychleného stárnutí – změna tvrdosti vzorků.....	115
Obr. 44. Graf výsledků botnání vzorků v oleji IRM 903	117
Obr. 45. Graf výsledků měření soudržnosti pryže s kovem.	120
Obr. 46. Graf vad vzniklých při spojení pryže s kovem	121

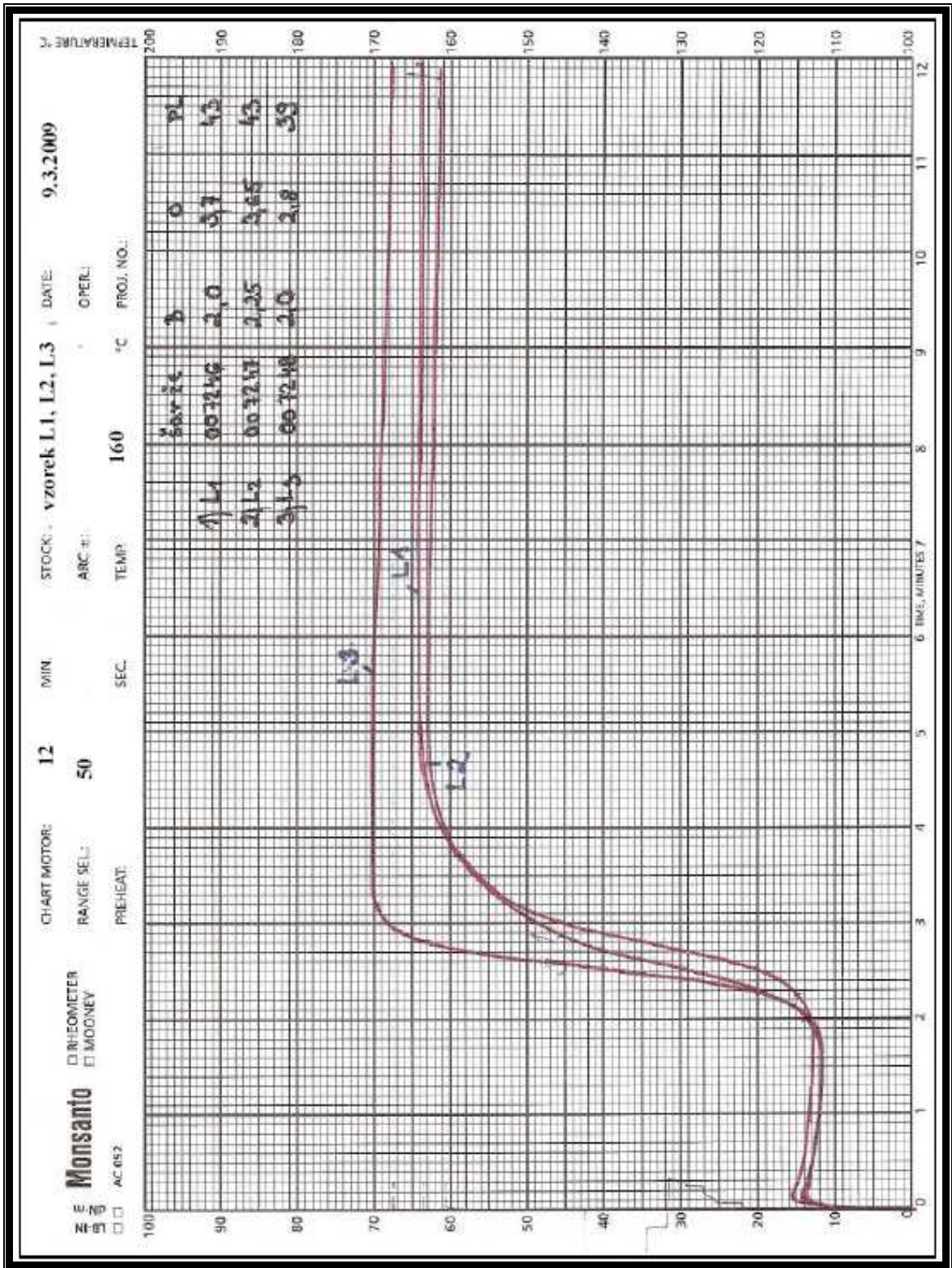
SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Vlastnosti 1,3-butadienu [6], [7]	13
Tab. 2. Vlastnosti akrylonitrilu [8], [9].....	17
Tab. 3. Přehled výrobců studených emulzních NBR a obchodní názvy produktů [13].....	25
Tab. 4. Přehled výrobců teplých emulzních NBR a obchodní názvy produktů [13]	26
Tab. 5. Organické urychlovače rozdělené podle rychlosti vulkanizace [15]	36
Tab. 6. Doporučené vulkanizační systémy pro nitrilkaučuk [1]	37
Tab. 7. Odolnost NBR pryže proti botnání (typické sazové vulkanizáty) [1].....	61
Tab. 8. Receptura základní směsi	84
Tab. 9. Navržené koncentrace síry, urychlovačů a peroxidu	85
Tab. 10. Míchací postup	86
Tab. 11. Výsledky měření viskozity	100
Tab. 12. Výsledky měření vulkanizačních charakteristik vzorků	102
Tab. 13. Výsledky měření tvrdosti a hustoty	105
Tab. 14. Výsledky tahových zkoušek.....	107
Tab. 15. Výsledky zkoušek strukturní pevnosti a trvalé deformace	109
Tab. 16. Výsledky zkoušek odrazové pružnosti a odolnosti proti oděru	112
Tab. 17. Výsledky zkoušek zrychleného tepelného stárnutí na vzduchu.....	114
Tab. 18. Výsledky zkoušek botnání v oleji IRM 903	116
Tab. 19. Výsledky zkoušek měření adheze pryže ke kovu – pokračování.....	119

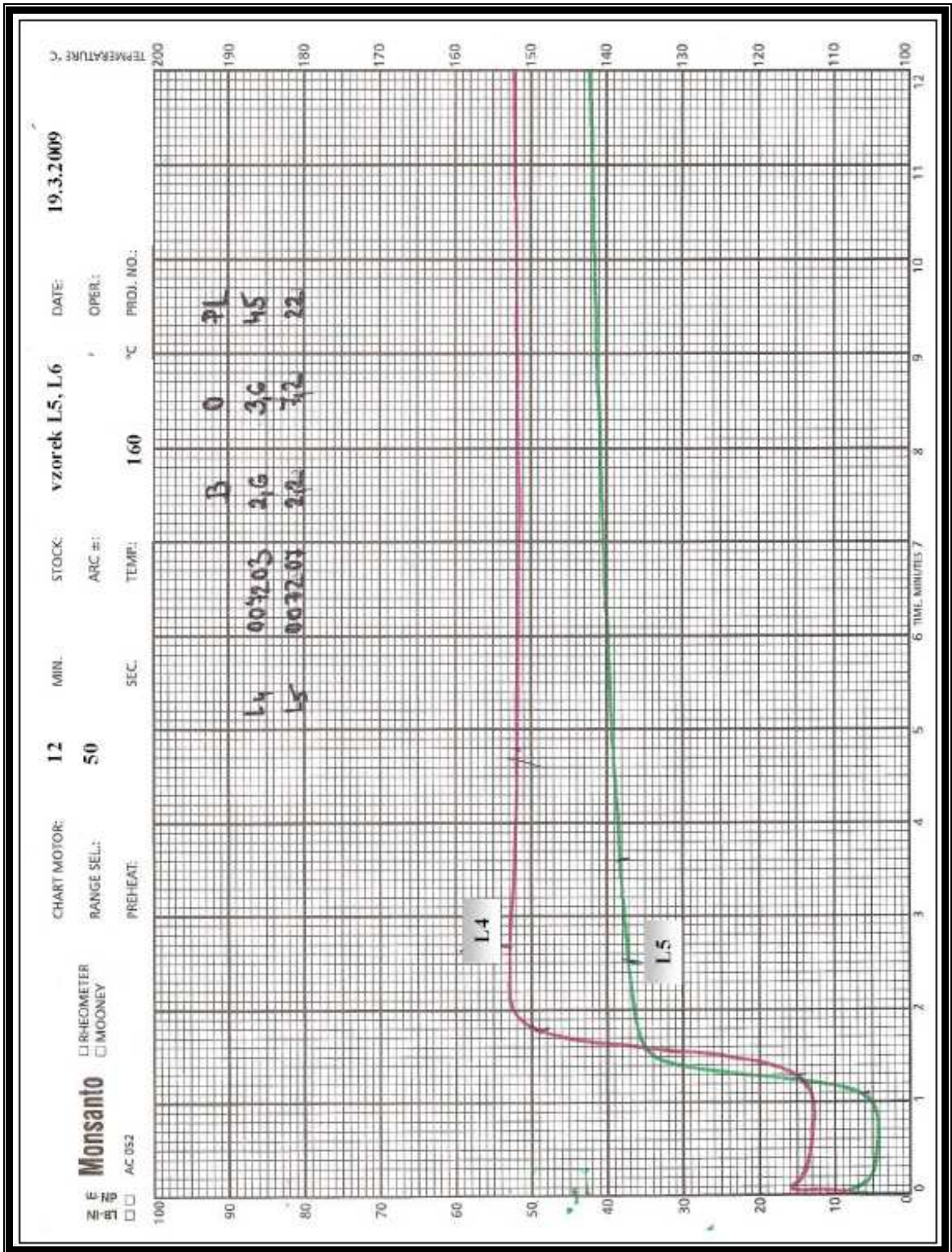
SEZNAM PŘÍLOH

- P I Vulkanizační křivky vzorků L1, L2, L3
- P II Vulkanizační křivky vzorků L4, L5
- P III Vulkanizační křivky vzorků L6, L7, L8
- P IV Vulkanizační křivky vzorků L9, L10, L11

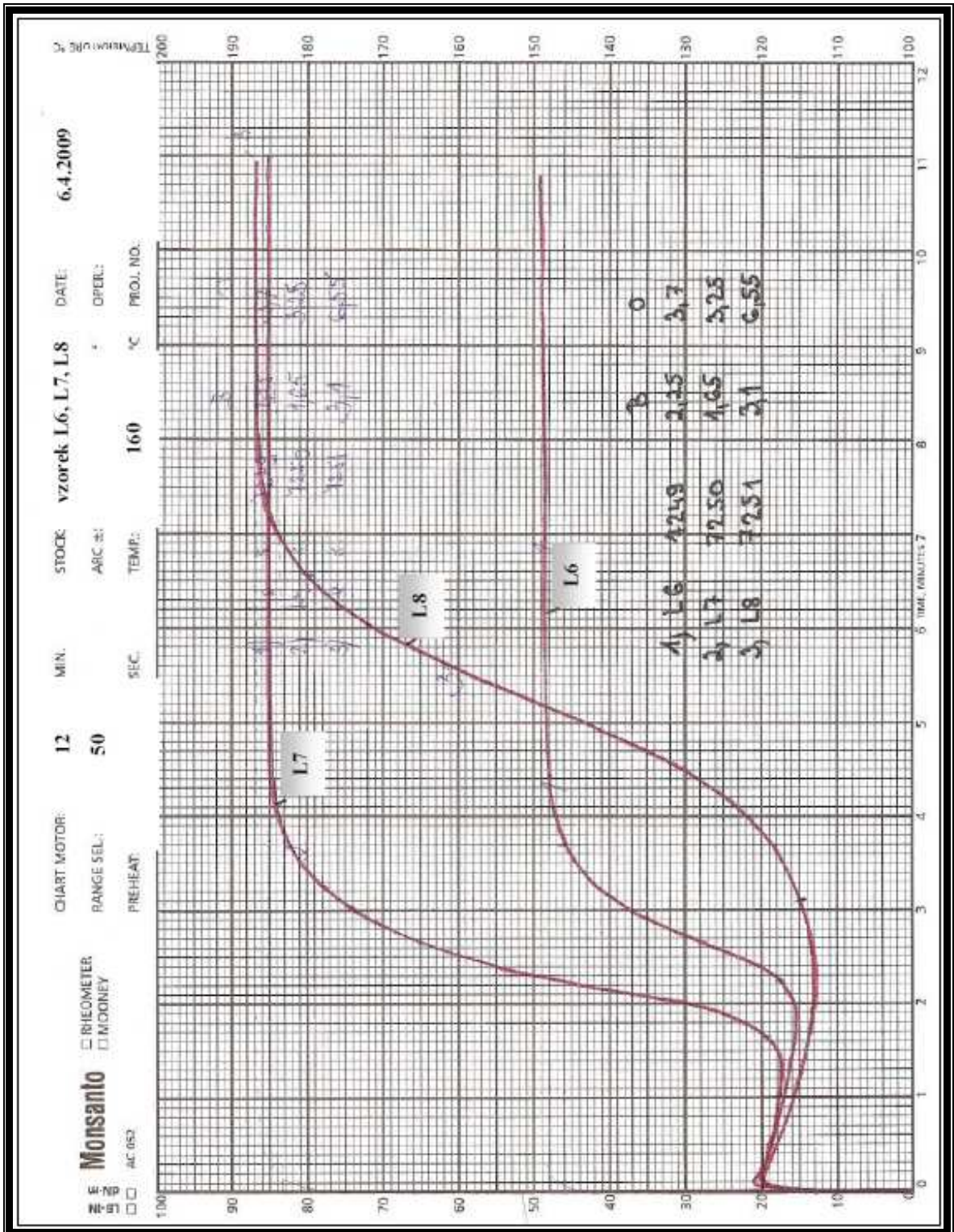
PŘÍLOHA PI: VULKANIZAČNÍ KŘIVKY VZORKŮ L1, L2, L3



PŘÍLOHA P II: VULKANIZAČNÍ KŘIVKY VZORKŮ L4, L5



PŘÍLOHA P III: VULKANIZAČNÍ KŘIVKY VZORKŮ L6, L7, L8



PŘÍLOHA P IV: VULKANIZAČNÍ KŘIVKY VZORKŮ L9, L10, L11

