

# LEHČENÉ PRYŽE

## SPONGE RUBBER

KALÁČKOVÁ VERONIKA

Bakalářská práce  
2005



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta Technologická

***Vložit oficiální zadání diplomové/bakalářské práce***

Prohlašuji, že jsem na celé diplomové práci pracoval/a samostatně a použitou literaturu jsem citoval/a.

Ve Zlíně, 23. 05. 2005

.....

jméno diplomanta

## **Abstrakt**

V práci jsou shrnuty poznatky o výrobě a vlastnostech lehčených směsí , se zvláštním důrazem na směsi s EPDM.

První část je zaměřena na popis obecných lehčených pryží. Je zde vysvětleno co je to lehčení a popis vzniku lehčené struktury.

Druhá část rozšiřuje informace o lehčených pryžích na bázi EPDM. Takže zde najdete i skladbu směsí s EPDM včetně vulkanizačních systémů.

V třetí a čtvrté části se práce zabývá formováním a hodnocením porézní struktury, včetně experimentálních metod, které byly vypracovány firmou Alpha Technologies.

## **Abstract in English**

In this thesis there are summarized findings concerning production and characteristics of sponge compounds – with special emphasis on compounds with EPDM.

In the first part there is description of common sponge rubbers. There are explanation of what is foaming and description of sponge structure formation.

The second part spreads about information concerning sponge rubber on base EPDM. So you can find there also structure of compounds with EPDM including vulcanized systems.

The third part and fourth part of this thesis are oriented on formation and valuation of cellular structures including experimental methods, which were worked out by Alpha Technologies Company.

## **OBSAH**

|                                                        |           |
|--------------------------------------------------------|-----------|
| <b>ÚVOD.....</b>                                       | <b>7</b>  |
| <b>1. Teoretická a literární část.....</b>             | <b>8</b>  |
| <b>1.1. Obecný popis lehčené pryže.....</b>            | <b>8</b>  |
| 1.1.1. Typy vylehčení dle velikosti pórů.....          | 8         |
| 1.1.2. Postup vylehčení.....                           | 9         |
| 1.1.3. Způsoby vylehčení.....                          | 9         |
| <b>1.2. Skladba směsí.....</b>                         | <b>10</b> |
| 1.2.1. Nadouvadla.....                                 | 10        |
| 1.2.2. Anorganická nadouvadla.....                     | 11        |
| 1.2.3. Organická nadouvadla.....                       | 11        |
| <b>2. Směsi na bázi EPDM.....</b>                      | <b>14</b> |
| 2.1. EPDM - polymer.....                               | 15        |
| 2.2. Antioxidanti EPDM.....                            | 15        |
| 2.3. Plniva EPDM.....                                  | 15        |
| 2.4. Změkčovadla EPDM.....                             | 15        |
| 2.5. Vulkanizace a vulkanizační systém EPDM.....       | 15        |
| 2.5.1. Vulkanizace sírou EPDM.....                     | 16        |
| 2.5.2. Vulkanizace peroxidy EPDM.....                  | 21        |
| 2.5.3. Vulkanizace Pryskyřicemi EPDM.....              | 21        |
| 2.5.4. Vulkanizace radiační EPDM.....                  | 21        |
| 2.6. Vlastnosti EPDM.....                              | 22        |
| 2.7. Použití EPDM.....                                 | 23        |
| 2.8. Výroba EPDM.....                                  | 24        |
| <b>3. Formování a hodnocení porézní struktury.....</b> | <b>24</b> |
| 3.1. Ohřev.....                                        | 24        |
| 3.2. Rozklad nadouvadla .....                          | 24        |
| 3.3. Optimum vulkanizace.....                          | 25        |
| <b>4. Výsledky měření.....</b>                         | <b>25</b> |
| 4.1. Hustota.....                                      | 28        |
| 4.2. Trvalá deformace.....                             | 29        |
| 4.3. Tlaková deformační síla.....                      | 30        |
| <b>ZÁVĚR.....</b>                                      | <b>32</b> |

|                                                |            |
|------------------------------------------------|------------|
| <b>SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ .....</b>           | <b>33</b>  |
| <b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....</b> | <b>324</b> |
| <b>SEZNAM OBRÁZKŮ.....</b>                     | <b>36</b>  |
| <b>SEZNAM TABULEK .....</b>                    | <b>37</b>  |

## ÚVOD

Moderní doba našla uplatnění pro řadu typů lehčených hmot. Patří mezi ně nejen lehčené polyuretanové pěny a lehčené termoplasty, ale také lehčená pryž, která byla vlastně prvním z lehčených polymerů. Byla to tzv. houbová pryž, materiál s velkými otevřenými póry. Podstatou výroby je přísada takových látek do kaučukových směsí, které se při vulkanizační teplotě rozkládají za vzniku plyných produktů, jež pak ve vulkanizátu vytvoří uzavřené nebo otevřené póry.

Výroba lehčené pryže na bázi EPDM je známá více než 40 let a stále představuje rostoucí komoditu výrobků, protože nachází široké uplatnění v automobilovém průmyslu, zejména jako těsnění a těsnicí pásy. Dále se uplatňuje v obuvnickém průmyslu a výrobě izolačních hmot. Jedná se pravděpodobně o jednu z nejkomplicovanějších oblastí technologie výroby pryže. Stále mnoho nevíme, jakým způsobem modelovat výrobní parametry ovlivňující vlastnosti hotových výrobků s možností dalších modifikací.

Na začátku této práce je uveden obecný popis lehčených pryží a typy vylehčení dle struktura pórů. Druhá část se zabývá skladbou lehčených směsí s důrazem na typy nadouvadel.

Velká část je věnována vulkanizaci a vulkanizačním systémech pro pryž na bázi EPDM. Protože EPDM osahuje malé množství nekonjugovaných dienů, nejčastěji se provádí vulkanizace sírou, následně je možné i peroxidy, pryskyřicemi a radiační. K urychlení procesu se používají různé typy urychlovačů.

Do této části je také zahrnuta kapitola o vlastnostech a použití EPDM.

Poslední a nejdůležitější část se zabývá sledováním výrobních parametrů lehčených směsí na bázi EPDM. Experiment popisuje zkoušky několika lehčených směsí, které byly zpracovány vytlačováním a pomocí vulkametru MDR 2000-P, byly sledovány reologické vlastnosti a hledány závislosti ovlivňující strukturu a velikost pórů. Určujícími veličinami jsou hustota vulkanizátu, trvalá deformace a tlaková deformační síla, které byly stanoveny nejprve výpočtem a pak srovnány s obdobnými veličinami získanými z experimentu.

## 1.1.OBECNÝ POPIS LEHČENÉ PRYŽE

Lehčené hmoty jsou polymerní materiály, ve kterých vhodným technologickým procesem byly vytvořeny vzduchové nebo plynové komůrky. Vyznačují se malou hustotou a malou tepelnou vodivostí. Podle míry vylehčení a typu polymeru mají různé vlastnosti, mohou být velmi pružné, tlumí rázy, vibrace i zvuky a mají dobré mechanické vlastnosti. Vyrábějí se z kaučuku, latexu, z některých termosetů i termoplastů. ( 1 )

V dnešní době se uplatňuje řada typů lehčených hmot. Patří mezi ně nejen polyuretanové pěny a lehčené termoplasty, ale také lehčená pryž, která byla prvním případem lehčených polymerů.

Porézní materiály jsou minimálně dvoufázové systémy obsahující plyn dispergovaný v matici polymeru. Pevná fáze může obsahovat více složek v případě, že matrice je ze směsi více polymerů nebo obsahuje nepolymerní složky jako jsou retardéry hoření, plniva či ztužovací prostředky.

Vyrábí se v širokém intervalu měrných hmotností od zhruba 1,5 do 950 kg/m<sup>3</sup>. Protože pevnost a mechanické charakteristiky obecně, jsou úměrné hustotě pěny, je tak automaticky vymezena oblast její aplikace. ( 5 )

### 1.1.1.TYPY VYLEHČENÍ DLE VELIKOSTI PÓRU

Vylehčení je soubor pracovních postupů vedoucích k přípravě lehčených polymerních materiálů tj. k vytvoření dutinek různých velikostí a tvaru. Rozeznáváme **propojené dutinky** ( póry) nebo **uzavřené dutinky** ( buňky, celuly)

Podle tvaru a velikosti dutinek dále rozeznáváme lehčené hmoty :

- mikroporézní - porézní - houbové - pěnové
- mikrocelulární - celulární - mechové - pěnové

Podle rozdělení v objemu výrobku rozlišujeme :

- integrální lehčené hmoty – mají nerovnoměrné rozdělení
- sendviče – mají tuhý povrch a pod ním lehčené jádro
- syntaktické – s obsahem dutých balónků
- voštinové – mají pravidelnou strukturu roštiny

Podle způsobu deformace dělíme :

- tvrdé – deformují se jen plasticky
- měkké – deformují se převážně elasticky

Dutinky zpravidla zhoršují mechanické vlastnosti lehčených hmot. ( 10 )

### 1.1.2. POSTUP VYLEHČENÍ

V prvním kroku se do polymeru přidávají obvykle malá množství jemných částic, které slouží jako tzv. nukleační centra (zárodky). Bez těchto nukleárních činidel bývá porézní struktura nepravidelná s negativními následky na užité vlastnosti finální pěny. V druhém kroku vypěňování bublinky rostou v důsledku difuze plynu rozpuštěného v polymeru nebo dochází ke opalescenci (spojování bublinek ve větší) menších bublinek. Ochlazením polymeru se zvýší mechanická pevnost stěn a porézní struktura se stabilizuje. Tvorba porézní struktury je závislá jednak na fyzikálních vlastnostech systému tavenina – plyn (povrchové napětí, viskozita taveniny, rozpustnost a difúzní koeficient plynu v tavenině) jednak na procentních parametrech (teplota taveniny, množství nadouvadla, vstřikovací tlak atd.)

Protože podmínky procesu ovlivňují fyzikální charakteristiky systému, jsou obě skupiny veličin vzájemně závislé – což v některých případech vede k problémům určení optimálního režimu zpracování. ( 5 )

Výrobní zařízení jsou běžné nebo upravované stroje, uplatňující se též v jiných technologiích. skládají se například z vulkanizačního kotle, používané na výrobu lehčené pryže, hydraulické lisy ...

Výroba lehčených hmot končí rozřezáním bloků na vhodné polotovary (desky, pásy, menší bloky..). K tomu slouží další pásové zařízení. ( 1 )

### 1.1.3. ZPŮSOBY VYLEHČENÍ

Způsoby vylehčení jsou dány vlastnostmi lehčeného materiálu. Můžeme je rozdělit podle tlaku nebo podle pracovních stupňů.

Podle tlaku je lehčení **beztlakové** nebo **tlakové**.

Podle pracovních stupňů je vylehčení **jednostupňové** a nebo **dvoustupňové**

## 1.2. SKLADBA SMĚSÍ

Kaučukové směsi určené pro vylehčení se svým složením v podstatě neliší od běžných směsí, i tyto receptury obsahují obvykle používané přísady:

Elastomer  
Plniva a ztužovadla  
Aktivátory a retardéry  
Antioxidanty a antiozonanty  
Změkčovadla  
Pigmenty a organická barviva  
Zvláštní přísady  
Rozpouštědla  
Vulkanizační činidla a urychlovače

Aby došlo k vytvoření porézní struktury musíme přidat speciální přísady tzv. **nadouvadla**.

( 4 )

### 1.2.1. NADOUVADLA

Vypěňování (nadouvání, lehčení) polymerních materiálů je možno provádět různými mechanickými, chemickými i fyzikálními prostředky. Nejpoužívanější jsou :

1. Tepelný rozklad chemického nadouvadla, které uvolňuje plyn (obvykle  $N_2$  nebo  $CO_2$ )
2. Vhánění plynu do polymerní taveniny (roztok, suspenze)
3. Zahřívání těkavé sloučeniny rozptýlené v polymeru se uvolní plyn
4. Expanze plynu rozpuštěného v polymeru v důsledku snížení vnějšího tlaku
5. Přidání dutých skleněných nebo plastových mikrokuliček do taveniny ( 4 )

Podstatou lehčení pryže je přísada takových látek do kaučukových směsí, které se při vulkanizační teplotě rozkládají za vzniku plyných produktů, jež pak ve vulkanizátu vytvoří uzavřené nebo otevřené póry. Jsou to látky, které se teplem rozkládají za vzniku většího množství plynu. Plynou složkou jejich rozkladu bývá nejčastěji dusík nebo oxid uhličitý. Teplota rozkladu musí být taková, aby kaučuková směs byla při ní již plastická s právě začínala vulkanizovat.

Dříve se používal *uhličitan amonný*  $NH_4/2CO_3$  a *hydrogen-uhličitan sodný*  $NaHCO_3$ . Nejčastěji se používá ve vzájemné kombinaci. Pro některé účely stačí i příměs kapaliny, která se nemísí s kaučukem, např. alkohol. Novějším typem je řada *organických*

nadouvacích činidel, tzv. *poroforů*, jejichž předností je, že s nimi lze připravit pryže i s velmi jemnými a pravidelnými póry, a to i z kaučuků syntetických. ( 6 )

### 1.2.2. ANORGANICKÁ NADOUVADLA

Jako nadouvací činidla anorganického původu se nejčastěji uplatňují *hydrogen-uhličitan sodný* a *uhličitan amonný*, buď samostatně nebo v kombinacích.

*Hydrogen-uhličitan sodný* vytváří póry menší a pravidelnější. Používají se hlavně pro mechovou pryž.

*Uhličitan amonný* tvoří póry větší a nepravidelné slouží spíše k výrobě MECHOVÉ PRYŽE. Uhličitan amonný se kombinuje a hydrogen-uhličitanem sodným v různém poměru, nejčastěji 1 : 10. Nadouvadla tohoto typu se dávkuje ve směsích v množství 5 – 10 dsk. Do směsi se někdy přidávají kyselé přísady (větší množství mastných kyselin), které při zvýšené teplotě rozklad aktivují.

Aby se nadouvadla ve směsích dobře dispergovala a vznikaly tak pravidelné póry, uplatňuje se hydrogen-uhličitan sodný pomocí olejů na plasty. Takovým přídatkem je *UNICEL S*, 50% disperze hydrogen-uhličitanu sodného v lehkém minerálním oleji.

*Unicel S* je viskózní pasta s dobrou skladovatelností, dobře se disperguje v kaučuku a rozkládá se rychleji než samostatný dikarbonát. Je to přípravek vhodný pro přírodní i syntetický kaučuk. Aktivuje kyselé urychlovače, ovlivňuje stárnutí, nezabarvuje vulkanizát, vytváří v pryži otevřené póry. Teplota rozkladu kolem 100°C. Dávkuje se podle požadované pórovitosti v množstvích 2 – 15 dsk, doporučuje se větší přírůstek kyseliny stereové

( 4 )

### 1.2.3. ORGANICKÁ NADOUVADLA

V současné době se používají organická nadouvadla, která jsou rozpustná v kaučuku.

Poskytují jemnější póry umožňují tak výrobu MIKROPORÉZNÍ PRYŽE (obuvnický průmysl, těsnění do automobilů..)

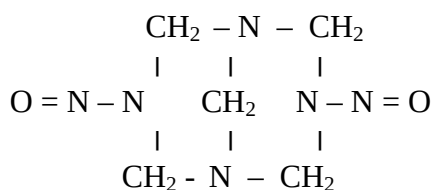
Používají se např: 1 ) *N,N'-Dinitrozopentametylén - tetramin*

2 ) *Benzensulfonylhydrazid*

3 ) *Azo – bis /formamid/, správněji azodikarbonami*

4 ) *Azo – bis /isobutyronitril* ( 7 )

ad. 1 ) *N,N'-Dinitrozopentametylén – tetramin*



Se nepoužívá jako 100%, ale s inertní přísadou jako 50 – 80 % pasta. Používá se ve zředěné formě, protože se snižuje nebezpečí jeho samovznícení. Je to nadouvací činidlo pro vytváření otevřených i uzavřených pravidelných jemných pórů.

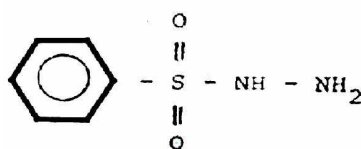
Nažloutlý prášek prakticky bez zápachu. Taje za 190 – 200 °C. Jeho hustota je 1,40 g/cm<sup>3</sup>, Výtěžek plynu 220 ml/g. Vulkanizát nezabarvuje, skladovatelnost omezená (10 měsíců) až velmi dobrá, podle množství inertních přísad. Materiál se má skladovat na chladném místě, nesmí přijít do styku s otevřeným plamenem a kyselinami. Při normální teplotě je nejedovatý.

Používá se ho k přípravě lehčených materiálů na bázi přírodního kaučuku i syntetických a některých plastických hmot (PVC, PE).

Dávkování 0,5 – 5 dsk, pro uzavřené póry, kaučuky butadiénakrylonitrilové a butylový, se volí větší množství v uvedeném rozmezí. Rozklad se aktivuje přidáváním kyselých přísad. Doporučuje se zvýšit množství kyseliny stearové až na 4 dsk.

Vyrábí se u nás pod značkou Chempor /Chemko Strážské/ a pod různými jinými obchodními názvy je nabízen četnými zahraničními firmami. ( 4 )

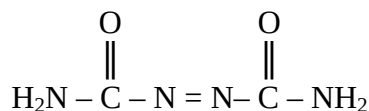
## ad. 2 ) Benzensulfonylhydrazid



Vyrábí se pod značkou Porofor BSH, Genitron BSH. Jeho hustota je 1,43 g/cm<sup>3</sup>, rozkladná teplota 130 °C a výtěžek plynu 130 ml/g<sup>-1</sup>. Je dvakrát dražší než N,N – dinitrosopentamethylén-teramin ( 6 )

## ad. 3 ) Azo – bis(formamid)

Správněji Azodikarbonamid

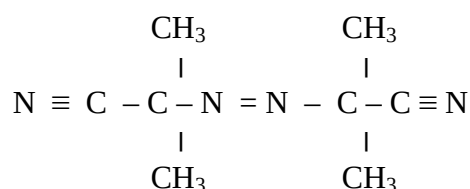


Vyrábí se pod značkou Porofor ADC, Genitron AC

Jeho hustota je 1,63 g/cm<sup>3</sup>, rozkladná teplota 170°C a výtěžek plynu 180 ml/g.

Má vyšší teplotu rozkladu a používá se proto v těch případech, kdy hrozí nebezpečí předčasného rozkladu nadouvadla. ( 6 )

#### ad. 4 ) Azo – bis/isobutyronitril/

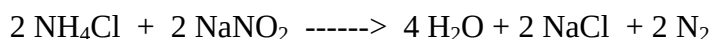


Vyrábí se pod značkou Porofor N, Genitron AZDN

Jeho hustota je 1,10 g/cm<sup>3</sup>, rozkladná teplota 105°C a výtěžek plynu 130 ml/g.

Jeho nevýhodou je v tom, že jeho rozkladné produkty jsou zdravotně závadné.

Pro „nafukování“ dutých výrobků, jako např. míčů se používají tablety ze směsi chloridu amonného s dusitanem sodným, které při vulkanizační teplotě zreagují podle rovnice:



a uvolněný dusík zajišťuje přetlak uvnitř dutého výrobku při jeho tvarování (vulkanizaci) i později při jeho používání. ( 6 )

## 2. SMĚSI NA BÁZI EPDM

### 2.1. EPDM - polymer

Ethylenpropylenové kaučuky se vyrábějí roztokovou kopolymerací ethylenu s propylenem, popřípadě těchto dvou monomerů s nekonjugovaným dienem v přítomnosti katalyzátoru Zieglerova typu. Základním typem je polymer ethylenu s propylenem. Řetězce jeho makromolekul obsahují minometní jednotky statisticky nahodile rozloženy, jsou zcela nasycené, a proto velmi odolné vůči degradaci. Hmotnostní poměr ethylenu k propylenu se u průmyslově vyráběných druhů pohybuje v mezích od 1:1 do 3:1

Terpolymery s ethylenem s propylenem s nekonjugovaným dienem, např. 1,4 – hexadien, obsahují dvojné vazby jen na postraních substituentech, takže hlavní řetězec jejich makromolekul je také plně nasycený. Vývoj terpolymeru byl veden tak, aby umožnil právě tento nejběžnější a v mnoha směrech výhodný způsob vulkanizace, který se osvědčil u kaučuků dienového typu a byl rozpracován do značných podrobností. Struktura EPDM je proto výhodnější než butylkaučuku, který má podobně malou nasycenost, ale obsahuje dvojné vazby v hlavním řetězci makromolekul kopolymeru. Z těchto důvodů leží odolnost EPDM vůči degradaci mezi odolností EPM a butylkaučuku. Obsah dienu, s nímž vzrůstá rychlost vulkanizace terpolymeru EPDM, činí zpravidla 5 %, vyjímečně 10 %. (7)

Obecně může být třetí monomer při syntéze EPDM polyén, normálně dien.

Základní požadavky na polyén jsou :

- jen jedna dvojná vazba má být schopná polymerace v daném systému
- žádná z dvojných vazeb nesmí vytvářet silné komplexy s katalyzátorem, aby nesnižovala jeho aktivitu
- zbývající dvojná vazba (nebo vazby) musí rychle a účinně reagovat v průběhu vulkanizace
- polyén by měl polymerovat s vysokou konverzí nebo by se měl být snadno recyklovat (nejlépe když splňuje oba tyto požadavky)
- neměl by podstatně ovlivňovat ani rychlost polymerace etylénu a propylénu, ani náhodnou distribuci těchto dvou monomerů podél řetězce
- největší komerční význam má pak ten monomer, který poskytuje nejlevnější terpolymeru. (8)

## 2.2. ANTIOXIDANTY EPDM

Z antioxidantů nejsou vhodné aminy ani fenoly. Doporučovány jsou zejména polymerní antioxidanty, např. Flectol H (polymerovaný 2,2,4 – trimethyl – 1,2 – dihydrochinolin). U

pryží vulkanizovaných sírou na bázi EPDM má přídavek antioxidantu jen malý vliv na odolnost vulkanizátu, proto se od něj většinou upouští. Za připomenutí stojí výborná odolnost ethylenpropylenových kaučuků vůči ozonu, umožňující jejich využití k fyzikální ochraně vulkanizátů běžných kaučuků

( 6 )

### 2.3. PLNIVA EPDM

Plniva nesmí interferovat s peroxidickými vulkanizačním systémem, zejména, aby svou kyselostí nezpůsobila iontový rozklad peroxidu. Nejrozšířenější pro EPDM jsou saze FEF, větších pevností vulkanizátu se dosahuje se saze typu HAF nebo EPC. Z minerálních plniv se nejčastěji používají kaolín a silicid, používaná je i křída. Dávkování se pohybuje v širokém rozmezí, od 50 dks (saze EPC nebo HAF) do 130 dks (saze MF).

( 6 )

### 2.4. ZMĚKČOVADLA EPDM

Jsou vhodné naftenické a aromatické změkčovadla. Proto se nejvíce uplatňují oleje ropného původu. Významně nezhoršují vlastnosti vulkanizátu. Přídavek oleje značně zhoršuje účinnost síťování. Výběr olejů ropného původu nemůže přinést zásadní řešení. I když se použije jako změkčovadla parafinického oleje, podstatně se snižuje rychlost síťování a zhoršují se vlastnosti vulkanizátu.

( 6 )

### 2.5. VULKANIZACE A VULKANIZAČNÍ SYSTÉMY PRO EPDM

Při vulkanizaci dochází k chemickým reakcím mezi kaučukem a ostatními složkami kaučukové směsi za vzniku chemických příčných vazeb. Tento proces probíhá obvykle za zvýšené teploty a tlaku. Vzniklý vulkanizát má zcela odlišné vlastnosti než kaučuková směs před vulkanizací, což je dáno vznikem prostorové síťové struktury. Dochází ke změně z převážně plastického stavu do stavu, ve kterém převládají viskoelastické vlastnosti – vzniká pryž. Původně rozpustný materiál se stává nerozpustným, v rozpouštědlech pouze botná. Zlepšují se mechanické vlastnosti jako pevnost, odrazová pružnost, odolnost proti nízkým a vysokým teplotám, roste tvrdost, snižuje se tažnost a trvalá deformace.

( 2 )

Rychlost a míra vulkanizace je dána volbou vulkanizačního systému a typem elastomeru. EPDM se vyznačuje dvojnými vazbami  $C=C$  v bočních řetězcích s četností 5 až 15 těchto

vazeb na 1000 atomů uhlíku. Použití vulkanizačních systémů není proto tak omezené jako u EPM.

Možné jsou tyto způsoby vulkanizace:

1. Sírou s urychlovači nebo s donory síry
2. Peroxidy s koagentními činidly
3. Pryskyřicemi a jinými vulkanizačními systémy
4. Radiační vulkanizace

( 8 )

### 2.5.1. VULKANIZACE EPDM SÍROU

Základní vulkanizační systém pro rychlé vulkanizační druhy EPDM je systém na bázi tetrametylthiuramdisulfidu (**TMTD**), nejčastěji aktivovaný 2-merkaptobenzothiazolem (**MBT**). Ještě rychleji probíhá vulkanizace při aktivaci základního vulkanizačního systému přídavkem dithiokarbamátů, např. dibutyldithiokarbamátu zinečnatého (**ZDBDC**) nebo dimetyldithiokarbamátu železitého. Nemá-li docházet k vykvétání, je nutno udržovat koncentraci jednotlivých chemikálií pod hranicí jejich rozpustnosti v EPDM (tab. rozpustnost urychlovačů...).

( 3 )

Ke zvyšování rychlosti vulkanizace mohou být přidány ještě deriváty thiomocoviny. Etylénthiomocovina je vhodná pro omezení reverze, hlavně při vulkanizaci vtláčovacích profilů v solné lázni při vysokých teplotách. Dibutyldithiokarbamátu zinečnatého poslední době se místo dithiokarbamátu jako ultraurychlovače používá dithiofosfátů obecného vzorce

Výhodou těchto nových vulkanizačních systémů je, že nevykazují a umožňují vysokou rychlost vulkanizace. Tyto systémy byly vyvinuty např. firmami Rheinchemie a Monsanto.

Základní vulkanizační systém obsahuje:

1. Síru jako vulkanizační činidlo (0,5 – 2,5 dks)
2. Urychlovače – thiazoly, sulfonamidy
3. Ultraurychlovače – thiuramy, dithiokarbamáty.

Typ síťování je dán vulkanizačním systémem. Systémy s velkým obsahem síry dávají větší podíl polysulfidických vazeb  $C-S_x-C$ , které způsobují vysokou tažnost, vulkanizáty však hůře odolávají vyšším teplotám a vyznačují se velkou trvalou deformací v tlaku.

Systémy nižším obsahem síry nebo donoru síry dávají hlavně monosulfidické příčné vazby  $C-S-C$ . Vulkanizát má malou trvalou deformaci v tlaku

**Rychlost vulkanizace EPDM závisí na :**

1. Množství a typu třetího monomeru – tj. počtu a poloze dvojných vazeb
2. Reaktivitě vulkanizačního systému a teplotě vulkanizace
3. Aktivačním nebo retardačním vlivu ostatních přísad

**TABULKA I. Vyjmenování urychlovačů pro vulkanizační systémy**

| Chemické složení                      | Obchodní názvy                                         | Výrobci                                  |
|---------------------------------------|--------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| <b><u>Thiuramové urychlovače</u></b>  |                                                        |                                          |
| Tetrametylthiuram-Monosulfid          | Monex<br>Vulkacit Thiuram MS<br>Vulkafor MS            | Uniroyal<br>Bayer<br>I.C.I.              |
| Tetrametylthiuram-Disulfid            | Hermat TMT<br>Vulkacit Thiuram<br>Metyl Tuads          | CHZJD<br>Bayer<br>Vanderbilt             |
| Dipentametylen-thiuram-tetrasulfid    | Sulfads<br>Robac Thiuram P25<br>Van Hasselt DPTT       | Vanderbilt<br>Robinson<br>Van Hasselt    |
| Tetrametylthiuram-tetrasulfid         | Tetrose                                                | Du Pont                                  |
| Dipentametylen-thiuram-hexasulfid     | Tetrose A                                              | Du Pont                                  |
| <b><u>Karbamátové urychlovače</u></b> |                                                        |                                          |
| Dimethylthiokarbamát zinečnatý        | Hermat ZDM<br>Methazate<br>Methyl Zimate<br>Vulkacit L | CHZJD<br>Uniroyal<br>Vanderbilt<br>Bayer |

|                                    |                                              |                                            |
|------------------------------------|----------------------------------------------|--------------------------------------------|
| Dietyldithiokarbamát<br>zinečnatý  | Hermat ZDK<br>Vulkacit LDA<br>Ethazate       | CHZJD<br>Bayer<br>Uniroyal                 |
| Dibutyldithiokarbamát<br>zinečnatý | Butazate<br>Butasan<br>Butyl Zimate          | Uniroyal<br>Monsanto<br>Vanderbilt         |
| Dietyldithiokarbamát<br>teluričitý | Tellurac<br>Butylene TEL<br>Van Hasselt ETEL | Vanderbilt<br>Rhone Poulenc<br>Van Hasselt |
| Dimetylthiokarbamát<br>železnatý   | Royalac 133<br>Nocceler TTFE                 | Uniroyal<br>Ouchi                          |
| <b><u>Směsné urychlovače</u></b>   |                                              |                                            |
| TMTDS 50%<br>ZDMC 50%              | Royalac 134                                  | Uniroyal                                   |
| Royalac 133 67%<br>TMTDS 33%       | Royalac 235                                  | Uniroyal                                   |

( 8 )

Doporučují se např. tyto kombinace:

1.síra                    1,5 dks  
                             MBT        0,5 dks  
                             TMTD     1,5 dks

Optimální rychlost vulkanizace,levný systém,ale při vulkanizaci lisu dochází k vykvétání.

2. síra                    2 dks  
                             MBT        1,5 dks  
                             TMTD     0,8 dks  
                             DPTTS    0,8 dk

Rychlá vulkanizace,vysoká pevnost,k vykvétání nedochází v páře ani v lisu.

|        |         |
|--------|---------|
| 3.síra | 2 dks   |
| MBT    | 1,5 dks |
| TMTD   | 0,8 dks |
| ZDMDC  | 0,8 dks |

Střední rychlost, nízká cena, nevykvétá při vulkanizaci v páře.

**Tabulka II. Rozpustnost urychlovačů v kaučuku EPDM**

| Koncentrace <sup>a)</sup> | Urychlovač |                                       |
|---------------------------|------------|---------------------------------------|
|                           | Zkratka    | Chemický název                        |
| 3                         | MBT        | 2-merkaptobenzothiazol                |
| 3                         | MBTS       | bis(2-benzothiazyl)bisulfid           |
| 3                         | CBS        | N-cyklohexyl-2-benzothiazolsulfenamid |
| 3                         | ZMBT       | Zinečnatá sůl 2-merkaptobenzothiazolu |
| 2                         | ZDBDC      | dibutylidithiokarbamát zinečnatý      |
| 2                         | DMDS       | dimorfolinodisulfid                   |
| 0,8                       | TMTD       | tetrametylthiuramdisulfid             |
| 0,8                       | TETD       | tetraethylthiuramdisulfid             |
| 0,8                       | TMTM       | tetrametylthiurammonosulfid           |
| 0,8                       | DPTTS      | dipentamethylthiuramtetrasulfid       |
| 0,8                       | ZDEDC      | dietylendithiokarbamát zinečnatý      |
| 0,8                       | ZDMDC      | dimetylendithiokarbamát zinečnatý     |
| 0,8                       | TDEDC      | dietylendithiokarbamát telluričitý    |

**Tabulka III. Přehled peroxidů pro EP kaučuky**

| Chemické složení                                                  | Poločas<br>Rozpadu<br>hod, °C | Teplota<br>Vulkanizace<br>°C | Obchodní<br>název                            |
|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------|------------------------------|----------------------------------------------|
| Dikumylperoxid                                                    | 0,28; 145                     | 150 - 160                    | Di-Cup<br>Perkadox SB                        |
| Tercbutylkumylperoxid                                             |                               | 160 – 180                    | Trigonox T                                   |
| n-butyl-4,4,-bis(terc-butylperoxy)valerát                         | 0,70; 130                     | 150                          | Luperco 230 –XL<br>USP-444                   |
| n-butylester kyseliny<br>3,3-ditercbutylperoxy<br>butan karbonové | 1,50; 120                     | 150 – 160                    | Trigonox 17<br>Trigonox 17/40                |
| 1,4-bis(tercbutylperoxy)<br>-m,p-diizopropylbenzen                | 4,00; 130                     | 150 – 170                    | Perkadox 14<br>Peroximon F-40                |
| 1,1-ditercbutylperoxy-<br>3,5,5-trimetylcyklohexan                | 0,40; 130                     | 150                          | Perkadox 29/40<br>Trigonox 29/40             |
| 2,5-dimetyl-2,5-di(terc-butylperoxy)hexin-3                       | 1,70; 145                     | 160 – 180                    | Aposet 220<br>Lupersol 130<br>Luperco 130 XL |
| 2,5-dimetyl-2,5-di(terc-butylperoxy)haxan                         | 0,40; 145                     | 160 - 180                    | Lupersol 101<br>Varox<br>Aposet 210          |

**2.5.2. VULKANIZACE EPDM PEROXIDY**

I když EPDM umožňuje vulkanizaci sírou, přesto se někdy uplatňuje pro terpolymery také peroxidické vulkanizace. Peroxidické vulkanizace EPDM se vyznačují poměrně vysokou teplovzdušností a toho se s výhodou využívá např.: u hadic k chladičům. Významný vliv na průběh peroxidické vulkanizace má druh použitého antioxydantu. Doporučují se chinon. typy

### 2.5.3. VULKANIZACE EPDM PRYSKYŘICEMI

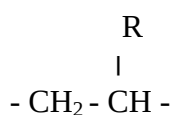
U těchto terpolymeru je nezbytné použití Friedel – Craftsových katalyzátorů. S  $\text{SnCl}_2$  nebo  $\text{FeCl}_3$  dostáváme vulkanizáty, které v tahových vlastnostech nezůstávají pozadu za vulkanizáty získanými se sírou a urychlovači vulkanizace. Také se dá dosáhnout vyšších pevností. Jsou však možné kovulkanizace EPDM s jinými eleastomery pomocí reaktivních pryskyřic

( 8 )

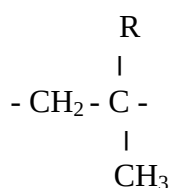
### 2.5.4. RADIČNÍ VULKANIZACE EPDM

U většiny polymerů dochází ozářením urychlenými elektrony jak k síťování tak k degradaci. Vztahy mezi rychlostí těchto procesů jsou určeny stavbou polymeru a podmínkami ozáření. Polymer podléhá síťování nebo degradaci podle toho, který proces převládá.

Polymery obecného vzorce I vlivem záření převážně síťují a polymery obecného vzorce II podléhají degradaci



I.



II.

EPDM patří mezi polymery, které se radiačně síťují. Radiační působení na látky je charakterizováno hodnotou výtěžku G. Obecně je to množství přeměn daného druhu, probíhajících při pohlcení energie 100 aV.

$G_s$  - udává počet příčných vazeb vzniklých při ozáření energií 100 aV

$G_d$  - udává počet postranních vazeb při ozáření energií 100 aV

Výtěžky  $G_s$  a  $G_d$  se zvyšují s teplotou, ale u různých elastomerů různě rychle. Z poměru  $G_s / G_d$  je možno najít nejvhodnější teplotu pro radiační vulkanizaci. Závislost EPDM na teplotě je velmi malá. Při teplotě 25 °C se již prakticky nemění. (8)

**TABULKA IV. Poměry účinností  $G_s / G_d$  pro EPDM při různých teplotách**

| Kaučuk |             | Teplota °C |      |      |      |      |      |
|--------|-------------|------------|------|------|------|------|------|
|        |             | - 196      | - 78 | 0    | 25   | 50   | 100  |
| EPDM   | $G_s$       | 1,3        | 2,4  | 2,5  | 2,0  | 1,7  | 1,5  |
|        | $G_d$       | 0,15       | 0,23 | 0,21 | 0,19 | 0,22 | 0,24 |
|        | $G_s / G_d$ | 0,12       | 0,10 | 0,08 | 0,10 | 0,13 | 0,16 |

Výtěžky síťování kaučuku jsou poměrně nízké, takže k získání vulkanizátu o požadovaných vlastnostech jsou potřebné dávky  $(20 - 50) \cdot 10^4$  J/kg, což je z ekonomického hlediska neúspěšné. Praktické využití radiační vulkanizace naráží, mimo jiné, na vysoké investiční náklady, které je možno snížit tím, že budou nalezeny vhodné senzibilátory, umožňující snížit dávky potřebné k zesíťování kaučukových směsí. (8)

## 2.6. VLASTNOSTI EPDM

Při stejné průměrné molekulové hmotnosti jsou fyzikální vlastnosti lepší a zpracování je horší u kaučuků s úzkou distribucí molekulových hmotností. Pro charakterizaci zpracovatelnosti a viskoelastického chování viskozita nebo průměrná molekulová hmotnost sami o sobě nestačí. Reologické charakteristiky mohou být popsány relaxačními časy. Absolutní hodnoty relaxačních časů EPDM jsou mnohem vyšší než u EPM. Pravděpodobnou příčinou je větvení, ke kterému dochází při polymeraci vlivem dienového monomeru.

Typy EPDM s vysokým obsahem etylenové složky jsou záměrně krystalické, takže i po přidání velkých množství plniv a olejů má nevulkanizovaná směs dostatečnou pevnost za syrova, což umožňuje nerušené zásobování vytlačovacího stroje páskem směsi, vytlačované profily lépe drží svůj tvar a při výrobě hadic je usnadněno navlékání na trny. Pro zpracování na válcích jsou výhodnější polymery s nižším obsahem etylénu. Obvykle se také vyžaduje nízká krystalinita. (8)

EPDM je možno nastavovat velkým množstvím olejů a plniv bez významného zhoršení vlastností. Jako nastavovala se většinou volí naftenické oleje se střední viskozitou pro EPDM a parafinické oleje. Nastavovadla musí být natolik chemicky inertní, aby neinterferovala s vulkanizační reakcí. Viskóznější oleje dávají pryže s lepšími pevnostními vlastnostmi. Oleje s nízkou viskozitou jsou zase výhodnější pro svou vyšší rezilienci. Nedostatkem směsí ethylenpropylenového kaučuku je jejich malá lepivost. Lze jí však zvýšit přidávkou činidel, která byla vyvinuta speciálně pro EPDM.

Příznivé vlastnosti ethylenpropylenových kaučuků vyplývá z jejich chemické inertnosti, nepolárního charakteru, nízké teploty křehnutí a dobrých dynamických vlastností. Vlastnosti ethylenpropylenových kaučuků můžeme shrnout takto:

- vynikající odolnost proti teplotě, oxidaci a povětrnosti, výborná odolnost proti ozónu
- dobrá chemická odolnost proti anorganickým chemikáliím a polárním organickým sloučeninám
- vynikající odolnost proti páře a vlhkosti
- vynikající elektrické vlastnosti

Také mechanické vlastnosti, odolnost proti oděru a proti prolamování jsou dobré. (3)

## 2.7. POUŽITÍ EPDM

EPDM patří mezi více účelové kaučuky, ale není jej zatím možno označit za kaučuk všeobecného použití, i když krátce po jeho uvedení na světový trh se takové tendence projevovaly. Relativně snadná dostupnost a nízká cena monomerů etylénu a propylenu byly základními předpoklady, aby se EPDM stal kaučukem pro všeobecné použití. Ukázalo se však, že vysoká cena třetího monomeru, zvláště u typů rychle vulkanizujících, velmi podstatně ovlivňuje výslednou cenu EPDM. Kromě toho některé vlastnosti nesplňují v celém rozsahu požadavky kladené na kaučuky pro všeobecné použití a ukázalo se, že EPDM se musí vulkanizovat poměrně drahými peroxidy.

Zvláštní použití EPDM pro oblast technické pryže je nyní velmi rozsáhlé. Zahrnuje technickou pryž lisovanou, vstřikovanou a vytlačovanou – monolitní i lehčenou. Výrobky se uplatňují v nejrůznějších oblastech právě v důsledku jejich předností z hlediska odolnosti proti atmosférickému a tepelnému stárnutí, jakož i korozním vlivům prostředí. Nepotřebuje prakticky ochranu antioxidantů. Tato vlastnost spolu s odolností proti ultrafialovému záření a praskání, způsobené povětrnostními vlivy, umožňuje jeho použití na střešní krytiny a jiné

venkovní aplikace. Velké uplatnění je v průmyslovém odvětví jako automobilový průmysl a stavebnictví. Z EPDM se vyrábějí různá těsnění, hadice, izolační fólie. (3), (8)

## 2.8. VÝROBA EPDM

Výroba lehčené pryže EPDM je známá více než 40 let a má vzrůstající tendenci. Zahrnuje zejména těsnící pásy, těsnění, připevňování podešví k obuvi, tepelnou izolaci a jiné výrobky a je pravděpodobně nejkomplikovanější částí v technologii výroby pryže z hlediska výroby. (9)

## 3. FORMOVÁNÍ A HODNOCENÍ PORÉZNÍ STRUKTURY

Na toto téma není mnoho dostupné odborné literatury, poznatky byly čerpány z přednášky fy Alfa Technologies . Stella a Cheremisinoff . V tomto materiálu bylo testováno několik směsí na bázi EPDM , které byly zpracovány vytlačováním .

Vznik porézní struktury je zcela určen třemi procesy – ohřevem směsi při tváření, fází lehčení a vulkanizací směsi.

### 3.1. OHŘEV SMĚSI

Typické teploty pro vytlačování jsou 60 – 100 °C. Za těchto teplot se pryžové profily zahřejí a klesají hodnoty viskozity. Nedochozí k rozkládání nadouvadla. Se začátkem vulkanizace je vytvořená vulkanizovaná vrstva, která zabrání kolapsu profilu. V reologickém měření je klesající viskozita rozpoznatelná v hodnotách  $\dot{S}_{\min}$  nebo ML (minimální úroveň). Lehčené pryžové směsi jsou charakteristické relativně nízkými hodnotami viskozity.

### 3.2. ROZKLAD NADOUVADLA

Tato fáze probíhá zároveň s procesem vulkanizace ve formě. Postupně roste teplota pryžového profilu, vulkanizace se zrychluje a začíná rozkládání nadouvadla. Je zde rovnováha mezi tlakem plynu nadouvadla na jedné straně a opačnou silou způsobenou vulkanizací na druhé straně. Tyto opačné účinky formují pórovitou strukturu houbovitě pryže. Rovnováhu těchto účinků lze měřit v reologii při maximálním tlaku  $P_{\max}$  nebo MP a dále je měřen točivý moment u rozkladu nadouvadla  $\dot{S}_{\text{decomp}}$ .

### 3.3. OPTIMUM VULKANIZACE

S růstem teplot se vulkanizace blíží maximu. Pokud rozkládání nadouvadla začne příliš pozdě, výroba plynu může být omezena sítováním. Důležitými reologickými daty na tomto stupni je hodnota  $\dot{S}_{\max}$  nebo MH (maximální úroveň).

### 4. VÝSLEDKY MĚŘENÍ

Bylo testováno 5 směsí na bázi EPDM, podrobné složení je uvedeno v tab.V.

**TABULKA V. Receptury směsí**

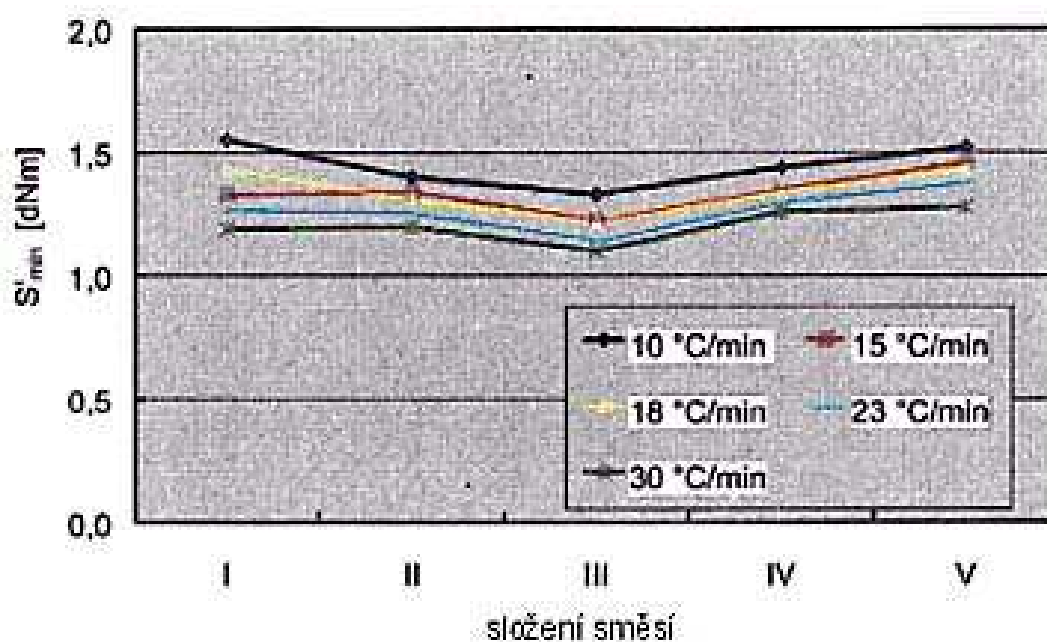
| SMĚS              | I       | II    | III   | IV  | V   |
|-------------------|---------|-------|-------|-----|-----|
| EPDM              | 100 dsk |       |       |     |     |
| N 990 Saze        | 30      |       |       |     |     |
| N 550 Saze        | 70      |       |       |     |     |
| Vápenec           | 20      |       |       |     |     |
| Olej              | 85      |       |       |     |     |
| Zinková běloba    | 10      | 10    | 15    | 10  | 10  |
| Kyselina Stearová | 1       |       |       |     |     |
| Síra              | 1,5     |       |       |     |     |
| DPG               | 1       | 0,5   | 0,5   | 0,5 | 0,5 |
| CBS               | 1,5     | 1,5   | 1,5   | 2   | 2   |
| ZBEC              | 2       |       |       |     |     |
| MBT               | 2       |       |       |     |     |
| ZBPD              | 4       | 4     | 4     | 4   | 2   |
| ADC               | 5       |       |       |     |     |
| Celkem            | 333     | 332,5 | 337,5 | 333 | 331 |

Koncentrace zinkové běloby se liší podle teploty rozkladu nadouvadla. Urychlovač DPG (guanidinový urychlovač) se snižuje vyšší dobou vulkanizace stejně dobře jako urychlovač CBS (sulfonamidový urychlovač). Urychlovač ZBPD (thiofosforečnanový urychlovač) je nastaven na polovinu velikosti doby vulkanizace.

Podle vypočítaných teplotních profilů jsou reologické testy provedené při tepelném výkonu (spotřebě tepla): 10, 15, 18, 23 a 30 °C/min.

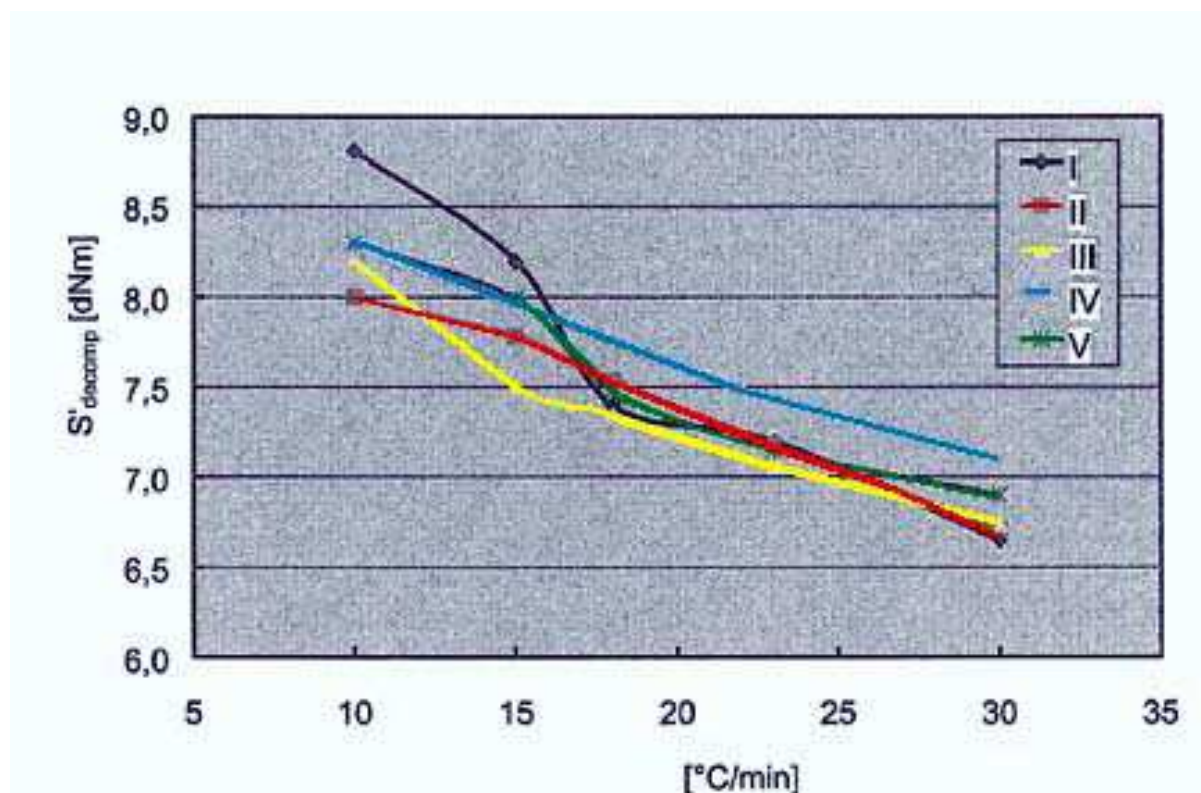
Potřebné veličiny byly měřeny na vulkometru MDR 2000-P. Přístroj umožňuje sledovat vulkanizaci a nadouvání současně. MDR – P je vybaven větracím otvorem k zajištění řádné vzduchové ventilace během testování. Nejběžnější způsob hodnocení je pomocí tzv.dutinové metody. Za účelem měření růstu tlaku během rozkládání nadouvadla ve směsi je vzorová váha nastavená tak, že vzorový objem je obvykle 80 % celkového konečného objemu dutiny. Pokud se používá normální 100 % faktor plnění, bude zde příliš velký tlak ze vzorku směsi. Z 80 % naplněná dutina je dobrý kompromis, který má dostatek pryžového vzorku pro měření změny točivého momentu, ale také dost volné kapacity pro měření tlaku nahromaděného z rozkladu nadouvadla.

Následující grafy ukazují změny reologických údajů v závislosti na teplotě a složení směsi.



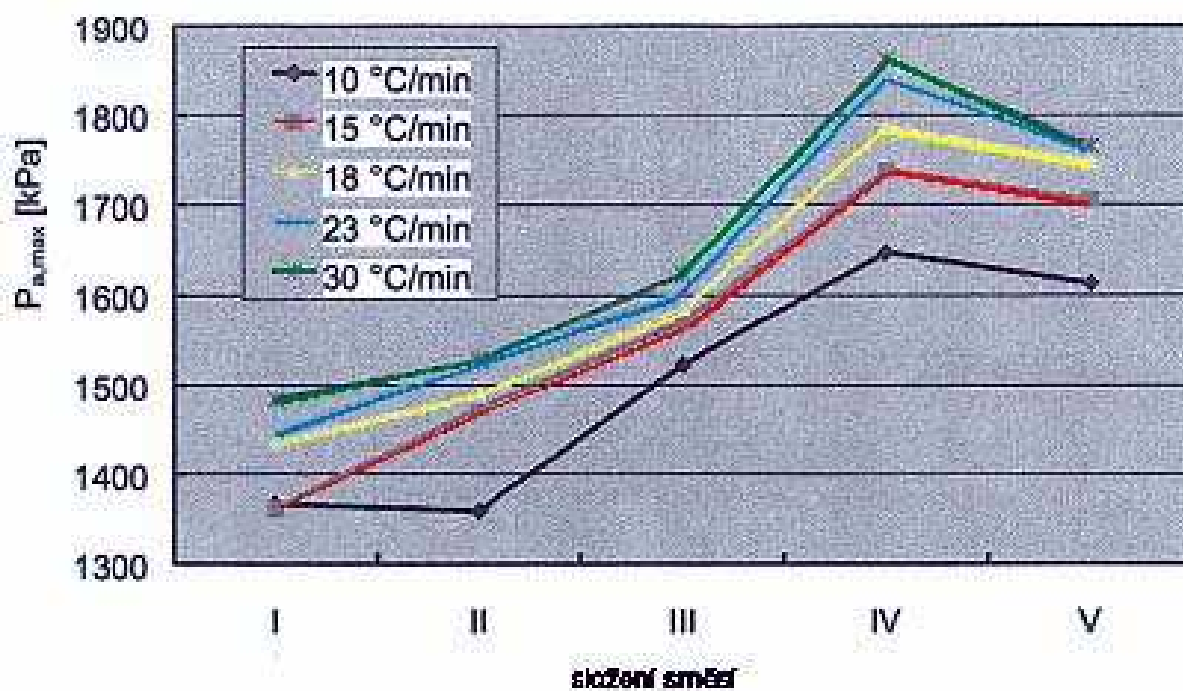
Obr.č.1. Závislost min.momentu na složení směsi

-Vliv na složení směsi na viskozitu je velmi malý.



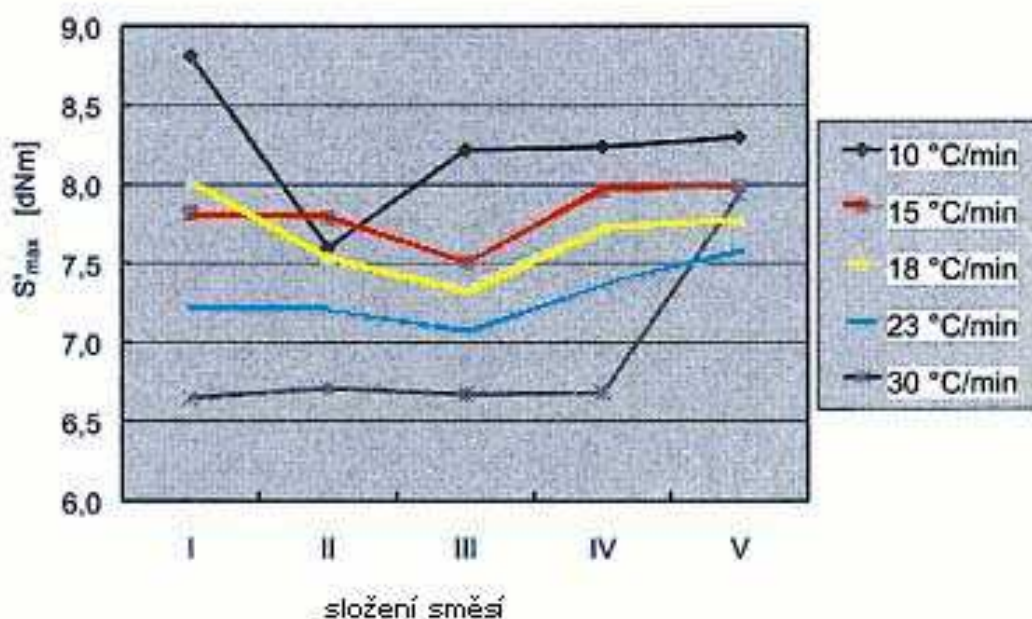
Obr.č.2. Závislost momentu,  $\dot{S}_{\text{decomp}}$ , na nárůstu teploty rozkladu

-Moment  $\dot{S}_{\text{decomp}}$  klesá s mírou ohřevu směsi a stejný průběh lze předpokládat i pro hustotu vznikající struktury.



Obr.č.3. Závislost max.tlaku  $P_{\text{max}}$  na složení směsi

-Tlak roste s teplotou směsi , pouze směs č.5 vykazuje rozdíl.



Obr.č.4. Vliv složení směsi na minimálním modulu  $S'_{\max}$

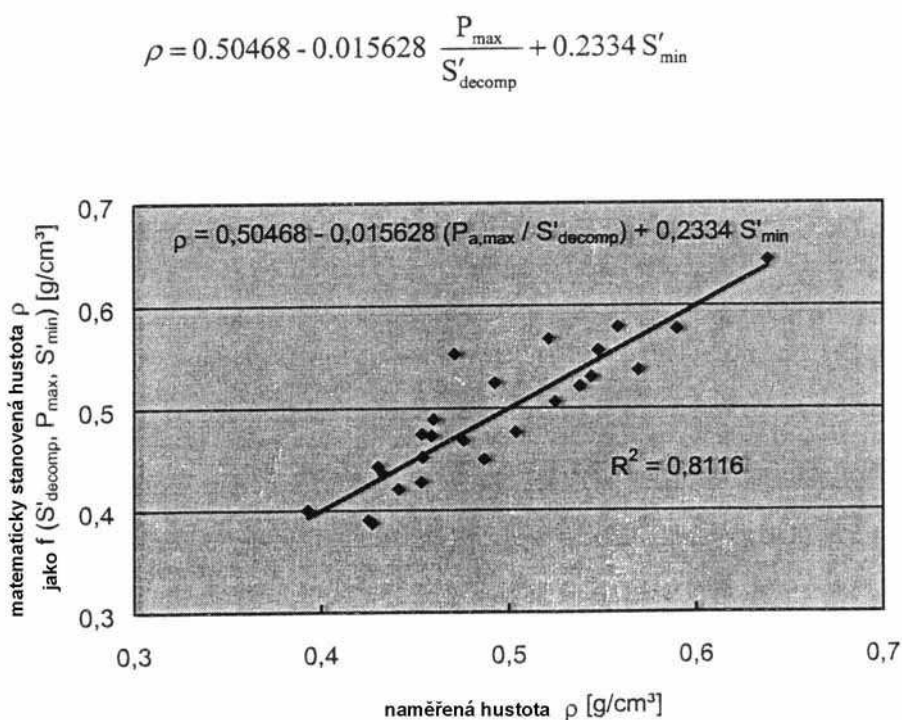
#### 4.1. HUSTOTA

Mezi významné veličiny, které stanovujeme u lehčených směsí patří **hustota**.

Rovnováha mezi síťovací reakcí a rozkladem nadouvadla je nejdůležitějším kvalitativním ukazatelem a lze jí vyjádřit pomocí hustoty vulkanizátu. Pokud nadouvání nastane relativně příliš brzy vzhledem k míře zesíťování, pak stěny pórů praskají, takže vznikne otevřená struktura s nižší hustotou. Pokud k expanzi nadouvadla dojde příliš pozdě, tvorba dutin bude omezena pokročilým síťováním a tím velikost buňky může být příliš malá a hustota produktu bude velká. Jak bylo uvedeno dříve, rovnováha může být měřena v reologii v  $P_{\max}$  a  $\dot{S}_{\text{decomp}}$ .

Dále viskozita směsi musí mít správnou hodnotu aby umožnila nadouvadlu hospodárné tavení k požadované hustotě. To znamená využití  $\dot{S}_{\min}$ .

Tyto úvahy vedou k následující rovnici:



Obr. č.5.Vztah matematicky stanovené hustoty na hustotě měřené experimentálně:

Rovnice je v souladu s výsledky zjištěnými při měření. Diskuse ukazuje správné použití parametrů. Zavedený korelační faktor  $R^2$  se blíží jedné ( $R^2 = 0,8116$ ).

Vyšší tlak může redukovat hustotu, jestliže urychlovač spustí vulkanizaci dříve, úroveň  $\dot{S}_{\min}$  vzroste a s ním i hustota.

## 4.2. TRVALÁ DEFORMACE

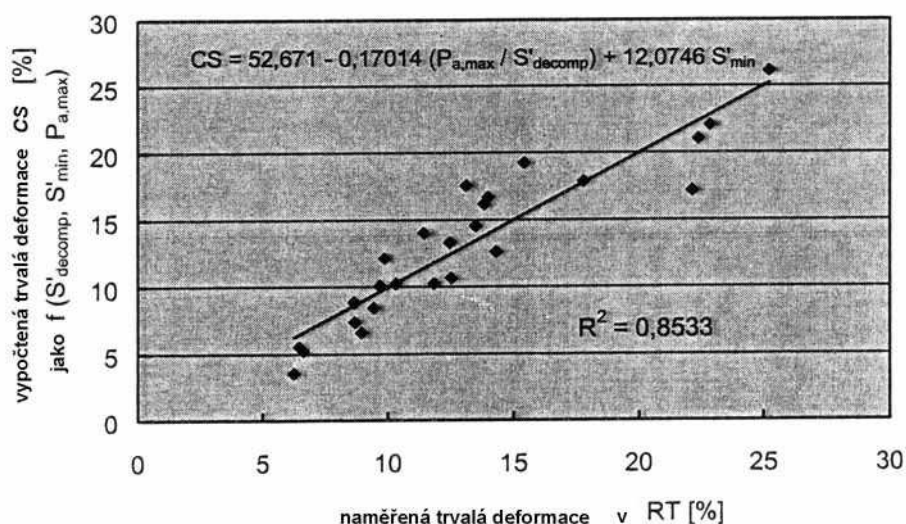
K posouzení trvalé deformace se užívá jednoduché metody. Při vyhodnocování trvalé deformace jako funkcí hustoty, jsou zde pouze 2 možnosti:

- Rostoucí trvalá deformace způsobená růstem hustoty dává otevřenou porézní strukturu
- Klesající trvalá deformace způsobena růstem hustoty dává uzavřenou porézní strukturu

Uzavřená porézní struktura je výsledkem dostatečné pevnosti směsi, nebo spíše dostatečného protažení, které zabrání popraskání stěn. Čím delší je doba vylehčení, tím více zůstává nepoškozená. Ale samozřejmě čím vyšší úroveň vylehčení a tím i nižší hustota, pak má houbovitá směs větší sklon k otevřené porézní struktuře. A to povede k nižší trvalé

deformaci. Kvůli tomuto vzájemnému působení hustoty a trvalé deformace, je nalezena obdobná rovnice k výpočtu stlačení:

$$CS = 52.671 - 0.17014 \frac{P_{\max}}{S'_{\text{decomp}}} + 12.0746 S'_{\min}$$



Obr .č.6. Závislost vypočítané trvalé deformace na měřené trvalé deformaci

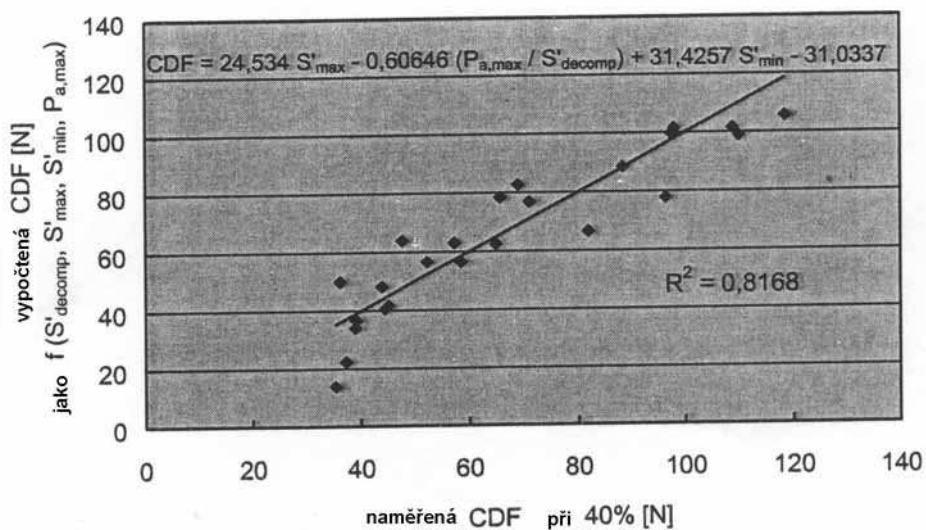
-Korelační koeficient  $R^2$  je opět blízký jedné  $R^2 = 0,8533$  což je při počtu 25 zkušebních vzorků velmi dobrý výsledek.

#### 4.3. TLAKOVÁ DEFORMAČNÍ SÍLA

Tato veličina je definována jako síla potřebná k deformaci ( DIN 53 579).

Vyšší hustota porézních směsí je úměrná vyšším deformačním silám. Vliv síťovací hustoty a hustoty porézní směsi je značný, zatímco vliv porézní struktury je menší. Síťovací hustotu lze vyjádřit pomocí  $S'_{\max}$ , tento vztah můžeme popsat rovnicí:

$$CDF = 24.534 S'_{\max} - 0.60646 \frac{P_{\max}}{S'_{\text{decomp}}} + 31.4257 S'_{\min} - 31.0337$$



Obr.č.7. Závislost vypočítané tlakové deformační síly na měřené def. síle

-Také tato korelace výborně koresponduje s experimentálně stanovenými hodnotami pravděpodobností 90,37% ( $R^2 = 0,8186$ )

Uvedené korelace a rovnice jsou vhodné pouze pro zkoušené směsi (viz receptury). Směsi s odlišným složením budou mít jiné parametry.

## ZÁVĚR

Tato práce je rozsahově poměrně omezenou literární studií, zabývající se lehčenými pryžemi. Pozornost je soustředěna především na lehčené směsi na bázi EPDM.

V první části se zabývá obecnou teorií lehčených pryží. Jsou popsány různé typy vylehčení podle velikosti pórů, způsobu deformace a rozdělení v objemu výrobku. Dále je uvedena obecná skladba lehčené směsi, s důrazem na nadouvadla, jsou zde uvedeny různé typy nadouvadla, která jsou rozdělena do dvou hlavních skupin, což jsou anorganická nadouvadla a organická. Jako anorganická se nejčastěji uplatňují hydrogen-uhlíčan sodný a uhlíčan amonný, buď samostatně nebo v kombinacích. Z organických nadouvadla se používají hlavně N,N'-Dinitrözopentametylén – tetramin, Benzensulfonylhydrazid, azodikarbonamid, Azo – bis / isobutyronitril.

Druhá část pojednává o jednotlivém členění směsí na bázi EPDM. Je zde zmíněna definice polymeru EPDM a ostatních přísad pro tyto kaučukové směsi, jako antioxydanty, plniva a změkčovadla.

V další části se tato práce zabývá vulkanizací a vulkanizačními systémy pro směsi na bázi EPDM. Jsou zde uvedené a popsány různé typy vulkanizace, jako je sírou, peroxidy, radiační, pryskyřicemi. Nejpoužívanější vulkanizace je sírou a naopak radiační.

Následně se tato práce zabývá vlastnostmi, použitím a výrobou EPDM. Nejvíce se ho spotřebuje na různé výrobky pro automobily (hadice, okenní těsnění, bočnice apod.). Dále se používá na výrobu technické pryže, mechové pryže, na výrobky lisované, vytlačované, kalandrované.

Třetí část se zabývá formováním a hodnocením porézní struktury. Jsou zde popsány tři procesy vzniku lehčené struktury a princip zařízení pro lehčení. Proces je popsána těmito třemi klíčovými jevy: ohřev, rozklad nadouvadla a optimum vulkanizace.

Ve čtvrté části jsou uvedeny výsledky experimentálního měření. Bylo testováno 5 směsí na bázi EPDM a sledovány parametry popisující míru vylehčení (hustota, deformační síla, tlaková def. síla). Tyto veličiny byly stanoveny pomocí vulkametru MDR 2000-P, který je schopen zaznamenat i malé změny reologických údajů v závislosti na teplotě a složení směsí s možností další modifikace výrobku. Části jsou uvedeny výsledky experimentálního měření.

## SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- ( 1 ) MIROSLAV JAHELKA :Gumárenské a plastikářské stroje , Praha 1974, str.277
- ( 2 ) RNDr. JAROSLAV PECH a kolektiv : Syntetický kaučuk ,Praha 1971, str.451
- ( 3 ) I. FRANTA : Gumárenské suroviny, Praha 1979, str.153 – 156, 158
- ( 4 )Prof. Ing. dr. IVAN FRANTA : Gumárenské suroviny, 2 přepracované a rozšířené vydání ,Praha 1963 , str.211, 323 - 324
- ( 5 ) p.RÁK : přednáška, Praha, 2004
- ( 6 ) Prof. Ing. VRATISLAV DUCHÁČEK: Gumárenské suroviny a jejich zpracování, Praha 1999, str.146 – 148, 161 - 162
- ( 7 ) Prof. Ing. VRATISLAV DUCHÁČEK: Gumárenské suroviny a jejich zpracování , Praha 1990, str.108,118 ,119 .
- ( 8 ) Doc. Ing. JOSEF ŠPAČEK: Technologie gumárenská a plastikářská II., Praha 1987, str.61,62, 65 – 70.
- ( 9 ) WILFRIED EDMUNS : Přednáška – Sloha Technologies,Aldenhoven,Germany 2000
- ( 10 ) p. STOKLASA : Přednáška zpracovatelské inženýrství II. ,Zlín 2004

## SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

$N_2$  - dusík

$kg/m^2$  – kilogram na metr čtvereční

$CO_2$  – oxid uhličitý

$(NH_4)_2CO_3$  - uhličitan amonný

$NaHCO_3$  - hydrogen-uhličitan sodný

dsk – díly na 100 dílů kaučuku

% - procenta

$^{\circ}C$  – stupeň celsia

$g/cm^3$  – gram na centimetr krychlový

PVC - polyvinylchlorid

PE – polyetylen

ml/g – mililitr na gram

EPDM – etylen-propylen-butadienový kaučuk

EPM – etylen-propylenový kaučuk

EFE – saze

HAF - saze

EPC – saze

MF - saze

TMTD - tetrametylthiuramdisulfidu

ZDBDC - dibutyldithiokarbamátu zinečnatého

$C-S_x-C$  – polysulfidické vazby

$C = C$  – dvojná vazba mezi uhlíkovými atomy

$C-S-C$  - monosulfidické příčné vazby

$SnCl_2$  – chlorid cíničitý

$FeCl_3$  – chlorid železitý

MBT - 2-merkaptobenzothiazol

MBTS - bis(2-benzothiazyl)bisulfid

CBS - N-cyklohexyl-2-benzothiazolsulfenamid

ZMBT - Zinečnatá sůl 2-merkaptobenzothiazolu

ZDBDC - dibutyldithiokarbamát zinečnatý

DMDS - dimorfolinodisulfid

TMTD - tetrametylthiuramdisulfid

TETD - tetraetylthiuramdisulfid

TMTM - tetrametylthiurammonosulfid

DPTTS - dipentametylen-thiuramtetrasulfid

ZDEDC- dietylendithiokarbamát zinečnatý

ZDMDC - dimetylendithiokarbamát zinečnatý

TDEDC - dietylendithiokarbamát telluričitý

aV – abvol

$G_s$  - počet příčných vazeb vzniklých při ozáření energií 100 aV

$G_d$  - počet postranních vazeb při ozáření energií 100 aV

J/kg – joule na kilogram

HD- 1,4 – hexadien

ENB- 2 –etyliden – cyklo [2,2,1] -5 – hepten

DCPD- dicyklopentadien

$P_{max}$  , (MP)- maximální tlaku

$\dot{S}_{decomp.}$ - točivý moment u rozkládání nadouvadla

ADC –

ZBPD – thiofosforečnanový urychlovač

DPG – guanidinový urychlovač

MDR 2000-P – přístroj na lehčení

g – gram

DIN – německá norma

$P_{max}$  - max. tlak

$\dot{S}_{decomp.}$  – točivý moment rozkladu nadouvadla

$\dot{S}_{min}$  - minimální úroveň

$\dot{S}_{max}$  - max. úroveň

## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr.č.1. Závislost min.momentu na složení směsi

Obr.č.2. Závislost momentu.  $\dot{S}_{\text{decomp.}}$  na nárůstu teploty rozkladu

Obr.č.3. Závislost max.tlaku  $P_{\text{max}}$  na složení směsi

Obr.č.4. Vliv složení směsi na minimálním modulu  $S'_{\text{max}}$

Obr.č.5.Vztah matematicky stanovené hustoty na hustotě měřené experimentálně

Obr.č.6. Závislost vypočítané trvalé deformace na měřené trvalé deformaci

Obr.č.7. Závislost vypočítané tlakové deformační síly na měřené def. síle

**SEZNAM TABULEK**

|                                                                         |    |
|-------------------------------------------------------------------------|----|
| Tab. 1 Vyjmenování urychlovačů pro vulkanizační systémy .....           | 17 |
| Tab. 2 Rozpustnost urychlovačů v kaučuku EPDM.....                      | 19 |
| Tab. 3 Přehled peroxidů pro EP kaučuky.....                             | 20 |
| Tab. 4 Poměry účinností $G_s / G_d$ pro EPDM při různých teplotách..... | 22 |
| Tab. 5 Receptury směsí.....                                             | 25 |



