

# Náhrada urychlovače TMTD

Bc. Monika Pečivová

---

Diplomová práce  
2017

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2016/2017

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Monika Pečivová**

Osobní číslo: **T15391**

Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Inženýrství polymerů**

Forma studia: **kombinovaná**

Téma práce: **Náhrada urychlovače TMTD v kaučukových směsích.**

Zásady pro vypracování:

- Zpracování rešerše na dané téma
  - Znalost aplikování urychlovačů v gumárenských směsích
  - Osvojení si přípravy a míchání gumárenských směsí
  - Znalost účinku urychlovače TMTD ve vulkanizačním procesu
  - Osvojení si technik měření a hodnocení gumárenských směsí
  - Nalezení náhradního urychlovače s uspokojivými charakteristikami
- Diskuze a závěr zjištěných výsledků

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

**MALÁČ, J.:** Gumárenská technologie.

**ORLÍK, I.:** Gumárenské chemikálie.

**DUCHÁČEK, V., HRDLIČKA, Z.:** Gumárenské suroviny a jejich zpracování.

**BARLOW, F.W.:** Elastomers Styrene Butadiene Rubber: Rubber Compounding principl. Materials and techniques.

**KUSÁ G.:** Výroba a spracovanie kaučukov a gumy.

**HAWKINS, W. L.:** Polymer stabilisation.

**DICK J. S. ANNICELLI, R. A.:** Rubber technology : Compounding and testing for performance.

Databáze univerzitní knihovny.

Internet

Vedoucí diplomové práce:

**Ing. Petr Zádrapa, Ph.D.**

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce:

**2. ledna 2017**

Termín odevzdání diplomové práce:

**10. května 2017**

Ve Zlíně dne 1. března 2017



doc. Ing. František Buňka, Ph.D.  
*děkan*



doc. Ing. Tomáš Sedláček, Ph.D.  
*ředitel ústavu*

Příjmení a jméno: .....  
Bc. Pečivová Monika

Obor: .....  
Inženýrství polymerů

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

30/4/2017  
Ve Zlíně .....

  
.....

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

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

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

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

<sup>1)</sup> *zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:*

(3) *Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).*

<sup>2)</sup> *zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:*

(1) *Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího praveku jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.*

(2) *Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užit či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.*

(3) *Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělků jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlíží k výši výdělků dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.*

## **ABSTRAKT**

Tato práce se zabývá hledáním vhodné náhrady urychlovače TMTD (tetramethylthiuram disulfid) v gumárenských směsích.

Důvodem je legislativou EU avizovaný zákaz používání urychlovačů na bázi sekundárních aminů, které jsou více či méně karcinogenní. Současný ekologický pohled na vulkanizační systémy zahrnuje především potřebu redukovat či eliminovat používání chemikálií produkujících nitrosaminy.

V práci jsou porovnávány fyzikálně mechanické parametry směsí urychlených TMTD s parametry směsí, kde byly použity jiné urychlovače, u kterých byl předpoklad, že při vulkanizaci nebudou generovat nitrosaminy.

Testování bylo ověřeno laboratorními zkouškami.

Klíčová slova: gumárenská směs, urychlovač, fyzikálně mechanické vlastnosti

## **ABSTRACT**

This thesis deals with the looking for the appropriate replacement of accelerator TMTD (tetramethylthiuram disulfide) in rubber compounds. This is because the EU legislation announced the restriction in using accelerators based on secondary amines, which are more or less carcinogenic. The current ecological view on curing systems includes mainly the necessity to reduce or to eliminate using chemicals creating nitrosamines.

Physical and mechanical parameters of compounds using TMTD were compared with those of using accelerators which were supposed to be not to create nitrosamines during vulcanization.

Testing has been verified by laboratory tests.

Keywords: Accelerator, where as a mixture of physical and mechanical properties

**Poděkování:**

Předně chci poděkovat svému manželu Františkovi a svým dětem za podporu, shovívavost a trpělivost po dobu mého studia.

Dále moje poděkování patří mojí kolegyni Ing. Janě Pinkasové za nezištnou pomoc, odborné připomínky a cenné rady, které mi pomohly při tvorbě méj diplomové práce.

Motto:

„ Lépe pozdě, nežli nikdy....“

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

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>10</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>11</b>
<b>1 GUMÁRENSKÉ SMĚSI</b> .....	<b>12</b>
1.1 SKLADBA GUMÁRENSKÝCH SMĚSÍ.....	12
1.1.1 Kaučuk .....	13
1.1.2 Plniva.....	14
1.1.3 Stabilizátory .....	14
1.1.4 Vulkanizační systém .....	14
1.1.5 Zvláštní přísady .....	14
1.2 MÍCHÁNÍ GUMÁRENSKÝCH SMĚSÍ.....	14
<b>2 VULKANIZAČNÍ SYSTÉM</b> .....	<b>17</b>
2.1 PODSTATA VULKANIZACE .....	17
2.2 VULKANIZAČNÍ ČINIDLA .....	21
2.2.1 Síra a donory síry .....	22
2.2.2 Peroxidy .....	23
2.2.3 Oxidy kovů.....	24
2.3 AKTIVÁTORY VULKANIZACE .....	25
2.3.1 Aktivátory sírné vulkanizace.....	25
2.3.2 Aktivátory peroxidové vulkanizace .....	27
2.3.3 Senzibilizátory radiační vulkanizace.....	28
2.4 URYCHLOVAČE SÍRNÉ VULKANIZACE .....	29
2.4.1 Pomalé urychlovače .....	31
2.4.2 Rychlé urychlovače .....	31
2.4.3 Velmi rychlé urychlovače .....	31
2.4.4 Ultraurychlovače .....	31
2.4.5 Deriváty thiomocoviny.....	31
2.5 SÍROVÉ KONVENČNÍ, SEMI EV A EV SYSTÉMY .....	32
<b>3 TETRAMETHYLTHIURAMDISULFID A JEHO NÁHRADY</b> .....	<b>34</b>
<b>4 CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE</b> .....	<b>37</b>
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>38</b>
<b>5 PŘÍPRAVA GUMÁRENSKÝCH SMĚSÍ</b> .....	<b>39</b>
5.1 RECEPTURY GUMÁRENSKÝCH SMĚSÍ .....	39
5.2 URYCHLOVAČE POUŽITÉ PŘI PŘÍPRAVĚ GUMÁRENSKÝCH SMĚSÍ.....	40
5.3 POSTUP PŘÍPRAVY GUMÁRENSKÝCH SMĚSÍ A VULKANIZÁTŮ.....	40
<b>6 ZKUŠEBNÍ METODY</b> .....	<b>42</b>
6.1 VULKANIZAČNÍ CHARAKTERISTIKY.....	42
6.2 VSKOZITAMOONEY .....	43
6.3 TVRDOST SHORE A .....	44
6.4 TAHOVÉ ZKOUŠKY .....	44
6.5 HUSTOTA .....	46
6.6 ZKOUŠKA ZRYCHLENÉHO STÁRNUTÍ.....	46
<b>7 VÝSLEDKY A DISKUZE</b> .....	<b>48</b>



7.1	VULKANIZAČNÍ CHARAKTERISTIKY .....	48
7.1.1	Směs EPDM 1 .....	48
7.1.2	Směs EPDM 2 .....	48
7.1.3	Směs SBR 1 .....	49
7.1.4	Směs SBR 2 .....	49
7.2	VISKOZITA A BEZPEČNOST MOONEY .....	52
7.2.1	Směs EPDM 1 .....	53
7.2.2	Směs EPDM 2 .....	53
7.2.3	Směs SBR 1 .....	54
7.2.4	Směs SBR 2 .....	55
7.3	ZKOUŠKY NA VULKANIZÁTECH .....	58
	JEDNÁ SE O FYZIKÁLNĚ MECHANICKÉ ZKOUŠKY VLASTNOSTÍ: .....	58
•	MODULY TAŽNOSTI 100/ 200/ 300 % .....	58
•	TAŽNOST .....	58
•	TVRDOST .....	58
•	PEVNOST .....	58
•	HUSTOTA .....	58
•	ELASTICITA .....	58
•	TEPELNÉ STÁRNUTÍ .....	58
7.4	TAHOVÉ ZKOUŠKY .....	59
7.4.1	Směs EPDM 1 .....	59
7.4.2	Směs EPDM 2 .....	60
7.4.3	Směs SBR 1 .....	61
7.4.4	Směs SBR 2 .....	63
7.5	MĚŘENÍ ZÁKLADNÍCH PARAMETRŮ .....	64
7.5.1	Směs EPDM .....	65
7.5.2	Směs EPDM 2 .....	65
7.5.3	Směs SBR 1 .....	65
7.5.4	Směs SBR 2 .....	65
7.6	ZKOUŠKY ZRYCHLENÉHO STÁRNUTÍ .....	67
7.6.1	Směs EPDM 1 .....	67
7.6.2	Směs EPDM 2 .....	68
7.6.3	Směs SBR 1 .....	68
7.6.4	Směs SBR 2 .....	69
	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>71</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....</b>	<b>73</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK .....</b>	<b>76</b>
	<b>SEZNAM ROVNIC .....</b>	<b>78</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>79</b>
	<b>SEZNAM TABULEK .....</b>	<b>81</b>
	<b>SEZNAM PŘÍLOH .....</b>	<b>83</b>

## ÚVOD

V současnosti je kladen velký důraz na nezávadnost výrobků. Z tohoto důvodu se vynakládá velké množství prostředků na kontrolu nezávadnosti a vývoj nových produktů, které by nahradily složky obsahující tyto nevhodné chemikálie. Jednou z oblastí, kde tato náhrada probíhá je i gumárenský průmysl. V gumárenských směsích jsou často obsaženy chemikálie, které samy o sobě jsou toxické, anebo toxicita vzniká během zpracování.

Díky soudobému ekologickému náhledu na vulkanizační systémy se objevila potřeba redukování nebo eliminování chemikálií, které generují nitrozaminy. S tímto se ovšem objevují i další ekologické a zdravotní otázky, tyto se týkají nejen vulkanizačních systémů, ale i ostatních gumárenských aditiv.

Důvodem vzniku této diplomové práce je avizování zákazu používání urychlovače tetramethylthiuramdisulfidu (TMTD) legislativou EU. Kromě některých významných automobilových závodů, které již díly obsahující nitrosaminy ve svých vozech zakázaly používat, byla tato informace prezentována i na gumárenské konferenci SPOGS, která je 2 × ročně pořádaná ITC Zlín. Na tento stav je nutné se připravit.

Ekvivalent by neměl výrazně měnit fyzikálně-mechanické vlastnosti, zpracovatelnost směsi a funkčnost vulkanizátu. Ekvivalentní směsi budou podrobeny testování na základní vlastnosti, jako jsou tvrdost, pevnost, tažnost atd. a porovnány se základní směsí.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

# 1 GUMÁRENSKÉ SMĚSI

## 1.1 Skladba gumárenských směsí

Výraz „skladba gumárenské směsi“ se nám začíná objevovat s rozvojem gumárenského a pneumatikářského průmyslu. Hovoříme prakticky o vědě, která řeší úpravy směsí kaučuků, elastomerů nebo směsí polymerů za účelem optimalizování jejich vlastností a získání požadovaných hodnot k použití pro různé aplikace. Je tedy nutné znát fyzikální, makromolekulární, organické a anorganické vlastnosti materiálů, osvojit si znalosti z oboru kinetiky chemických reakcí, atd. [1]

Na začátku vývoje směsi je požadavek na vlastnosti vulkanizátu. Na základě těchto informací probíhá výběr základních složek směsi. Jednotlivé suroviny musí splňovat základní kritéria: nezávadnost pro životní prostředí, jejich zpracovatelnost musí být realizovatelná dostupnými technologiemi a hlavně musejí být ekonomicky výhodné. [1]

U výrobků z pryže se setkáváme s řadou vlastností, které u jiných materiálů nenajdeme. Jedná se zejména o tlumící vlastnosti, vysokou elasticitu, odolnost proti oděru. Od těchto speciálních vlastností se odvíjí široké spektrum použití, ať se jedná o pneumatiky, dopravní pásy, základy staveb, výrobky do domácnosti, atd. [1]

Směs se skládá z pěti základních komponent:

- Kaučuk - přírodní, syntetický
- Plniva - saze, jíly, silika, oxid vápenatý
- Stabilizátory - antidegradanty
- Vulkanizační systém - sírový, peroxidický, urychlovače, aktivátory
- Zvláštní přísady – oleje, pigmenty, pryskyřice ...[1]

Koncentrace přísad – v odborné literatuře je uváděn jako „*dsk*“ (díly na sto dílů kaučuku) nebo v angličtině „*phr*“ (parts per hundred rubber) zavedení 100 dsk jako základ usnadňuje dávkování nekaučukových přísad – viz tabulka 1. [1]

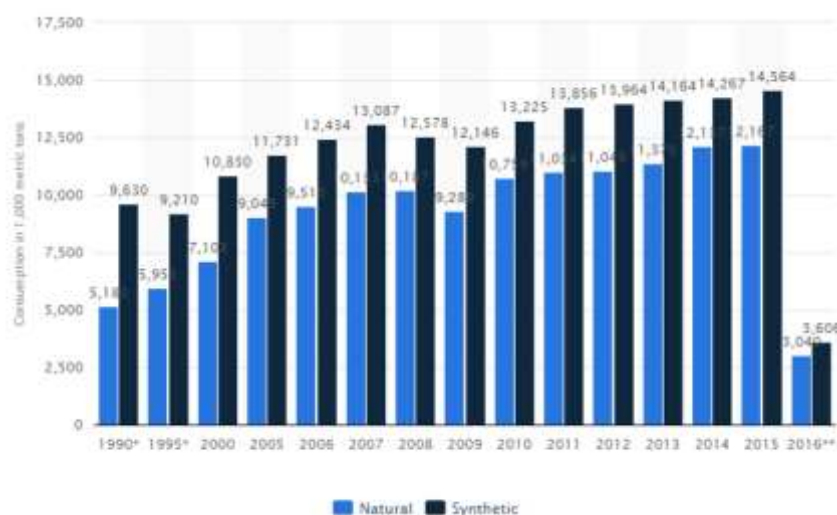
Tabulka 1: Teroretické složení kaučukové směsi v dsk .[1]

SUROVINA	OBSAH V dsk
kaučuk	100
plniva	0 - 200
změkčovadla	0- 40
aktivátor vulkanizace	0- 40
stabilizátor	0 - 9
vulkanizační činidla	0,3 - 50
urychlovače vulkanizace	0,3 - 4
pom. přísady	0 - 10

### 1.1.1 Kaučuk

Kaučuk je polymerní materiál, jehož základní vlastností je pružnost. Je to základní surovina pro výrobu pryže. [1]

Objem spotřeby kaučuku na celosvětovém trhu je v poměru 46 % přírodního kaučuku (NR) a 54 % v syntetických kaučucích, zde se výrazně prosazuje zejména styrenbutadienový kaučuk (SBR). Mezi další syntetické kaučuky patří např. kaučuk butadienový (BR), izoprenový (IR), etylen-propylen-dienový (EPDM), etylen-propylenový (EPM) atd. Na obrázku č. 1 vidíme graf spotřeby přírodního a syntetických kaučuků ve světě od r. 1990. Vzhledem k tomu, že tento graf vznikl na začátku roku 2016, je znázorněná spotřeba kaučuků v tomto roce adekvátní době vytvoření grafu. [2]



Obrázek 1: Graf spotřeby přírodního a syntetického kaučuku (v 1000 t) [2]

### 1.1.2 Plniva

Důvodem použití plniv v gumárenských směsích je v první řadě snížení ceny konečného výrobku a dále úprava vlastností směsí a tím také vlastností vulkanizátů – pevnost v tahu, odolnost proti oděru. Ztužující účinek je závislý na velikosti částic, specifickém povrchu, sekundární struktuře a chemickém složení, což jsou parametry, které ovlivňují interakci mezi kaučukem a plnivem. [1,3]

Nejčastěji používaným plnivem jsou saze. V současnosti existuje mnoho typů sazí a každé dodávají směsi jiné vlastnosti. Proto je správná volba druhu sazí pro dosažení konečných vlastností finálního výrobku stejně důležitá jako výběr kaučuku a je třeba k ní takto přistupovat. [1,3]

### 1.1.3 Stabilizátory

Jedná se o složku gumárenských směsí, která působí na povrchu finálního výrobku - anti-ozonanty, antioxidanty, atd. Přítomnost dvojných vazeb v polymerním řetězci kaučuku způsobuje náchylnost na působení kyslíku, ozonu, tepla. Z tohoto důvodu je nutné výrobek chránit proti přirozenému stárnutí i proti vlivu okolního prostředí. [4,5,6]

### 1.1.4 Vulkanizační systém

Může být peroxidický nebo více používaný sírový nebo senzibilizátory radiační vulkanizace. [7]

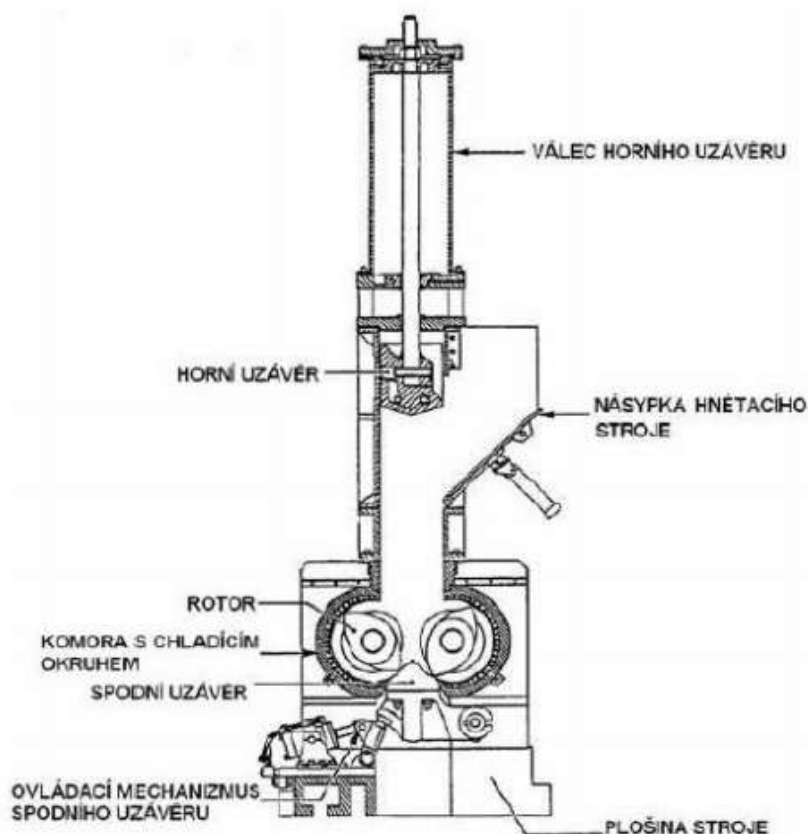
### 1.1.5 Zvláštní přísady

Do této kategorie patří řada sekundárních přísad, které nám usnadňují zpracování, zlepšují vlastnosti vulkanizátů nebo snižují jejich cenu. Jedná se o oleje, změkčovadla, stabilizátory, pigmenty aj. [4,5,6]

## 1.2 Míchání gumárenských směsí

Z řady míchacích zařízení jsou využívány zejména:

*Vnitřní hnětič* - z hlediska uspořádání mohou být kontinuální nebo tandemové. Pokud míchání na tomto stroji porovnááme s mícháním na dvouválci, je míchání směsí v něm čistější, bezpečnější a rychlejší, tedy i efektivnější. Kvalita směsí z něj získávaných není tak závislá na činnosti obsluhy. Z těchto důvodů se používají pro průmyslovou přípravu většiny gumárenských směsí. [1, 8, 9]



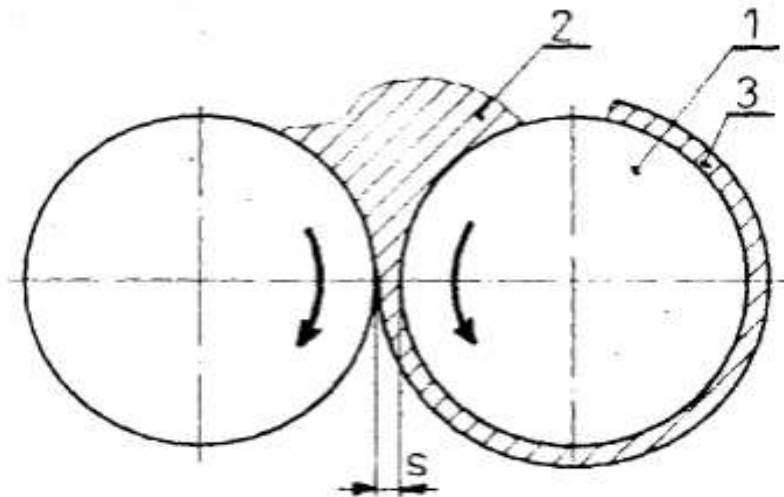
**Obrázek 2:** Schéma hnětacího stroje [1,8]

Tyto hnětiče pracují s podstatně vyšším frikčním poměrem, než dvouválce. Energie, která je disipovaná v míchané směsi, z důvodu viskozních ztrát vzniklých při míchání, je vysoká. Toto způsobuje vysoký nárůst teploty při míchání. Z tohoto důvodu musí být všechny části hnětiče chlazeny vodou. [1, 8, 9]

*Dvouválec* – jedná se o první stroj, který byl schopen plnit požadavky na výrobu gumárenských směsí. Je používán od počátku gumárenského průmyslu. Příprava je ovšem pomalá a množství zamíchané směsi je relativně malé.

V současnosti se používají zejména na:

- míchání malého množství směsí
- homogenizaci
- domíchávání vulkanizačního systému
- ohřívání či chlazení směsí [1, 8, 9]



**Obrázek 3:** Schéma dvouválce s míchaným materiálem [8]

Vysvětlivky:

1. přední válec
2. návalek
3. opásání
- S. velikost štěrbiny

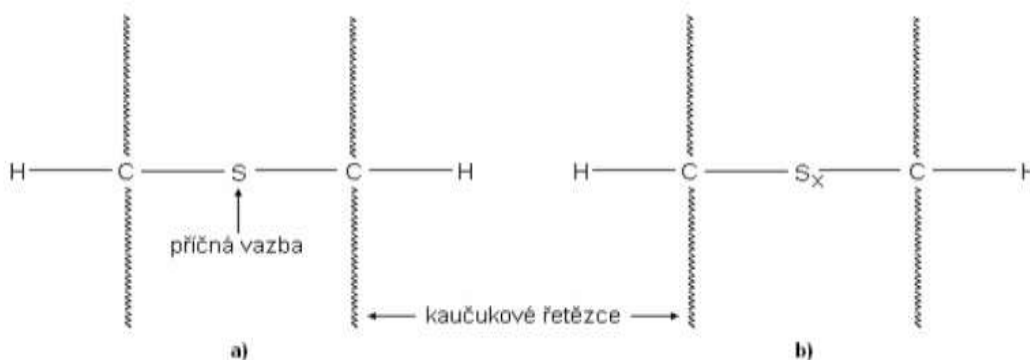


## 2 VULKANIZAČNÍ SYSTÉM

### 2.1 Podstata vulkanizace

Vulkanizace je základní proces v gumárenské technologii, je energeticky a časově nejnáročnější a jejím výsledným produktem je vulkanizát.

Pryž má své charakteristické vlastnosti. Základní vlastností je, být bez poškození a prakticky vratně deformována při poměrně nízkém modulu pružnosti. Výrobek, který takto vzniká, není lepivý jako surový kaučuk, jeho konzistence není závislá na teplotě, stává se elastickým a odolným proti oděru. Toto souvisí se síťovou strukturou pryže vznikající vulkanizací – viz obrázek 4. [10]



**Obrázek 4: a) monosulfidická příčná vazba spojující 2 kaučukové řetězce,**

**b) polysulfidická vazba [11]**

Příčných vazeb dosáhneme reakcí elementární síry nebo jejího donoru s akcelerátory (pokud byly použity), aktivátory (např. oxid zinečnatý - ZnO), tyto za standardních podmínek síťování zvyšují koncentraci příčných vazeb ve vulkanizátu (nejčastěji je používán ZnO) a dalšími komponenty gumárenské směsi, přičemž vzniká aktivní sírné činidlo. Toto reaguje s kaučukem a vzniká tzv. prekurzor – vulkanizační meziprodukt, předchůdce příčných vazeb, které z něj dále vznikají disproportionací nebo další reakcí s kaučukovým řetězcem. [12, 13]

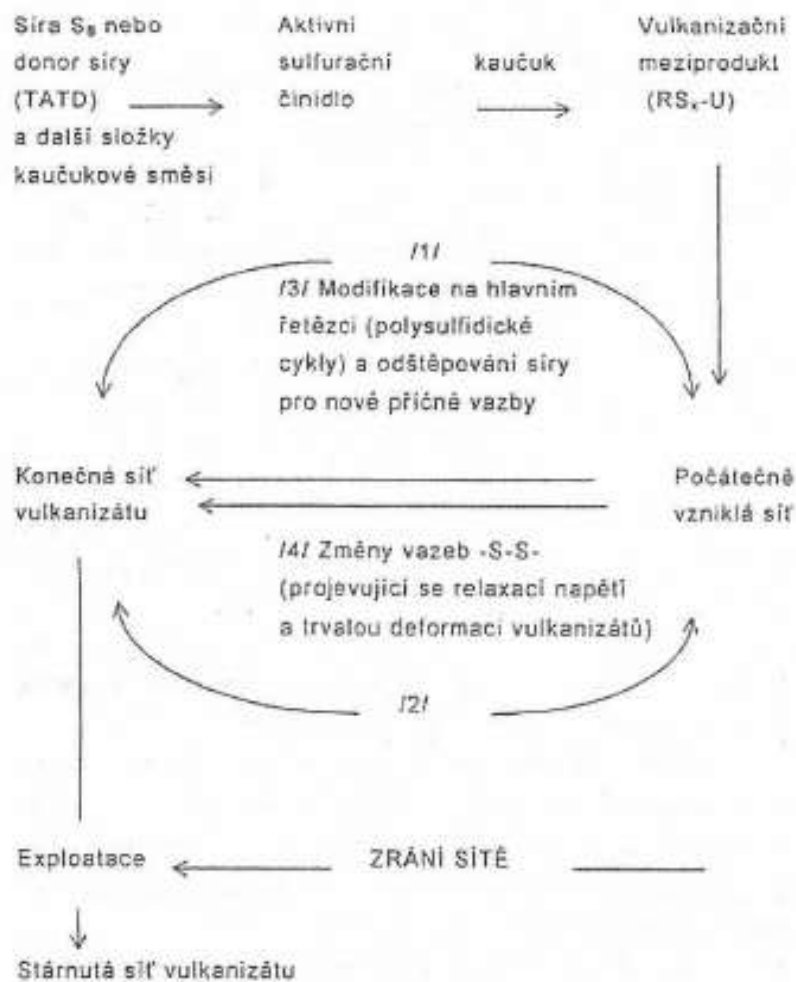
Účinnost síťování je daná jako počet chemických příčných vazeb připadajících na jednu molekulu vulkanizačního činidla, který zreagoval při vulkanizaci s kaučukem.

Vlastnosti pryže jsou tedy určeny koncentrací příčných vazeb a jejich povahou. V příčných vazbách je zabudována jen část vulkanizačního činidla, zbytek vytváří modifikace kaučukového uhlovodíku. Mimo to část vulkanizačního systému tvoří v průběhu reakce řadu sloučenin, které nejsou na kaučukový uhlovodík vázány a také ovlivňují výsledné vlastnosti pryže – zvláště odolnost proti vnějším vlivům (ozon, teplo, kyslík). [12, 13]

Zahříváním kaučukové směsi na vhodnou teplotu dojde za určitou dobu k její vulkanizaci (teplota i délka je individuální pro každý výrobek). Při ní probíhají chemické reakce mezi kaučukem a ostatními komponenty směsi za vzniku chemických příčných vazeb. Koncentrace vulkanizačního činidla (síra, dialkylperoxid aj.) má klesající charakter, téměř až na nulu. Reakce se řídí stejnými pravidly jako v oblasti nízkomolekulárních sloučenin a jejich roztoků. [12, 13]

Abychom zabránili vzniku pórů ve vulkanizátu, které jsou výsledkem vývoje plynných látek a vypařování vody, vulkanizujeme většinou pod tlakem. Z tohoto důvodu je tlak na směs vyšší než tenze par při vulkanizační teplotě. [7]

Na schématu – obrázek 5 vidíme vznik trojrozměrné sítě a její změny při urychlené vulkanizaci kaučuku sírou a bezsírové vulkanizaci donory síry, např. tetraalkylthiuramdisulfidem (TATD). [7]



**Obrázek 5:** Rámcové schéma reakcí při vulkanizaci kaučukové směsi elementární sírou a donory síry [7, 13]

Vysvětlivky:

/1/ - zkracování řetězce atomů síry v příčných vazbách a vznik nových příčných vazeb (reakce vedoucí k tepelně stabilnímu vulkanizátu)

/2/ - destrukce příčných vazeb (reakce vedoucí k reverzi)

U – v meziproduktu  $RS_x-U$  znamená zbytek urychlovače nebo donoru síry

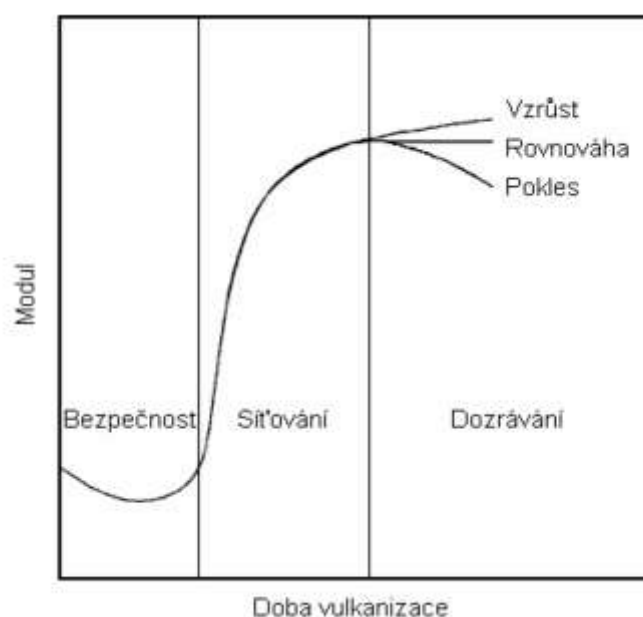
R – v této sloučenině znamená zbytek kaučukového uhlovodíku [7]

Při modelaci reakčního postupu urychlené sírné vulkanizace je nezbytností znát kinetické, reologické a tepelné charakteristiky látek v průběhu reakce. Určení kinetiky je tedy velmi důležité. Je možné konstatovat, že existují 2 postupy s jakými je možné na vulkanizaci nahlížet. [7, 13]

Jedním z nich je fenomenický přístup, který byl založen na aplikování obecné formy makrokinetiky, vzhledem k tomu, že o vulkanizační proces se zvyšoval zájem, postupně se přistoupilo ke kinetickému přístupu. [24, 26]

Vulkanizaci je možné specifikovat pomocí měření vytvořených příčných vazeb s časovou závislostí – toto nám definuje vulkanizační křivka. K tomuto měření slouží rheometry. Dalšími metodami jsou diferenciální snímací kalorimetrie (DSC) a chemické analýzy. [24, 26]

Na obrázku 6 vidíme vulkanizační křivku, typickou pro urychlenou sírnou vulkanizaci.



**Obrázek 6:** Standardní vulkanizační křivka urychleného vulkanizačního systému [26]

Z důvodu usnadnění popisu byla křivka rozdělena do 3 hlavních částí

- Bezpečnost směsi – předpokládá se, že urychlovací reakce probíhají hlavně v této části
- Síťování – zde vznikají příčné vazby
- Dozrávání sítě – může být dosaženo rovnováhy, poklesu nebo vzrůstu modulu [26, 27]

Rychlost vulkanizace je ovlivňována jen druhou fází vulkanizace a celková doba vulkanizace je daná součtem dob první a druhé fáze. [7, 14]

Vytvořením prostorové sítě dochází k zabránění volného pohybu původních makromolekul kaučukového uhlovodíku a s tím souvisejícího toku ve hmotě. [12, 26, 28, 29]

Projevy těchto změn:

- Vulkanizací zaniká rozpustnost polymeru. V rozpouštědle vulkanizát pouze botná. Toto se zastavuje na určitém poměru mezi množstvím rozpouštědla a kaučuku, vzniká rovnováha, která závisí na stupni zesíťování kaučuku. Tento fakt nám může pomoci při pokusném stanovení rovnovážného stupně zbotnění pryže, můžeme určit stupeň vulkanizace.
- Při vulkanizaci výrazně roste pevnost kaučuků, až do jisté hodnoty. Po překročení optimálního stupně zesíťování pryže má její pevnost klesající tendenci, ovšem moduly a tvrdost rostou. S pokračující vulkanizací po začátečním nárůstu, tažnost pryže klesá. Bylo zjištěno, že největší pevnost mají vulkanizáty s tažností cca 500 % - 700 %, toto ovšem závisí na typu příčných vazeb.
- S rostoucím stupněm vulkanizace se zlepšuje odolnost proti trvalé deformaci. Dochází ke změně i dalších fyzikálních vlastností pryže, jedná se hlavně o odolnost vůči dynamické únavě a strukturní pevnosti (odpor proti dalšímu trhání porušeného vzorku).

## 2.2 Vulkanizační činidla

Vulkanizační činidla jsou látky, které jsou schopné v krátkém čase zesíťovat molekuly kaučuku. Tímto procesem se z viskozní kaučukové směsi, která je schopna tváření, stane elastický vulkanizát. Vulkanizační činidla mají při vulkanizačním procesu nestejnou účinnost – viz tabulka 2. [7]

*Tabulka 2: Síťovací účinnost různých vulkanizačních činidel [7]*

<b>Vulkanizační činidlo</b>	<b>Síťovací účinnost</b>
Síra bez urychlení	0,017 - 0,025
Síra vč. urychlovače	0,05 - 0,2
Tetraalkylthiuramdisulfidy	0,5
Peroxidy v NR	0,4 - 1
Peroxidy v homopolymerech a kopolymerech butadienu	až 12
Chinondioxim	0,5
Diizokyanáty	≤ 1
Reaktivní pryskyřice	≤ 1

Vulkanizační systémy jsou tvořeny:

- vulkanizačními činidly

- aktivátory
- urychlovači

Pro zajištění zpracovatelské bezpečnosti je možné použít i retardéry vulkanizace.[1, 13, 15]

Vulkanizace se obvykle provádí zahříváním kaučukové směsi s obsahem vulkanizačních činidel po dobu nutnou k zesíťování.

Nejčastěji používaná vulkanizační činidla jsou: síra, donory síry, peroxidy, oxidy kovů. [7, 13, 15]

### 2.2.1 Síra a donory síry

Jedná se o nejčastěji používané vulkanizační činidlo gumárenském průmyslu. V minulosti byla vulkanizace spojena výhradně s použitím síry jako vulkanizačního činidla. Tento náhled přetrvával až do současnosti a obecně se tak označuje reakce, při nichž vznikají příčné vazby v důsledku použití jiných prvků a sloučenin. [16,17]

Pro použití v gumárenství se používá tzv. *rozpustná síra*, krystalická modifikace, její molekuly jsou tvořeny osmičlennými kruhy S<sub>8</sub>, nebo tzv. *síra nerozpustná*.

Síru používáme jako vulkanizační činidlo pro zejména nenasycené kaučuky jako jsou: NR, SBR, akrylonitrilový, BR, NBR, IIR, atd. [7, 13, 15]

Dávkování: [ 3]

- Měkká pryž - maximálně 5 dsk (běžně 2 dsk)
- Polotvrdá pryž - od 12-25 dsk (semiebonit)
- Tvrdá pryž - až 47 dsk (ebonit)

Rozpustná síra – její rozpustnost v kaučuku vede k vykvétání síry na povrch. Tento efekt má špatný vliv např. na konfekční lepivost. Je možné jej omezit úpravou dávkování nebo záměnou za nerozpustnou síru.

Nerozpustná síra – má tyto výhody

- Nevykvétá na povrch
- Nepřechází u složených výrobků z vrstvy do vrstvy
- Nesnižuje zpracovatelskou bezpečnost při skladování

Zpravidla ovšem tvoří jen část dávkování síry. [7, 13, 15]

Donory síry – jedná se o organické di- a vyšší sulfidy, které mají na kaučuk podobný vliv jako elementární síra – viz obrázek 5.

Nejširší skupinu donorů síry tvoří tetraalkylthiuramdisulfidy, tetrasulfidy a vyšší sulfidy, které používáme i jako velmi rychlé urychlovače při vulkanizaci elementární sírou.

Pokud vulkanizujeme bez síry při tzv. bezsírové - thiuramové vulkanizaci získáme výrazně teplovzdorný vulkanizát. Důvodem je, že v pryži vzniknou méně sulfidické příčné vazby, které jsou teplotně stabilnější než polysulfidické vazby, které jsou charakteristické pro vulkanizaci elementární sírou. Dávkujeme v rozsahu 3 – 4 dsk. [15]

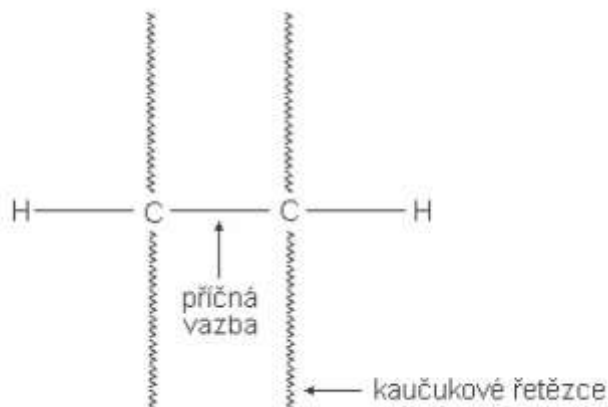
### 2.2.2 Peroxidy

Ačkoliv je jimi možné vulkanizovat i nenasycené kaučuky, jako vulkanizační činidlo se začaly používat až k vulkanizaci nasycených kaučuků. Nasycené kaučuky jako jsou etylenpropylenové a silikonové není možné vulkanizovat sírou a z tohoto důvodu jsou vulkanizovány peroxidy. Zde tedy peroxid nahrazuje celý sírový vulkanizační systém (náhrada za: síra + ZnO + stearin + urychlovač). Nejčastěji používané skupiny peroxidů pro vulkanizaci jsou uvedeny v tabulce 3. [7]

*Tabulka 3: Nejpoužívanější skupiny peroxidů pro vulkanizaci kaučuků [18]*

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

Vulkanizační schopnost je založena na homolytickém rozpadu peroxidické vazby na volné radikály za zvýšených teplot. Tyto radikály potom odtrhují vodíkový atom z řetězce kaučukové makromolekuly za vzniku makroradikálů. Jejich vzájemnou rekombinací se vytvářejí příčné vazby typu uhlík – uhlík viz obrázek 7. [18]



**Obrázek 7:** Příčná vazba vzniklá spojením 2 atomů uhlíku [11]

Nevýhodou peroxidové vulkanizace oproti sírové je omezená možnost regulace zpracovatelské bezpečnosti směsí při dané teplotě. Lze to řešit koncentrací peroxidu nebo použitím inhibitorů, ovšem tím snižujeme síťovací účinnost. [18]

Důležitý údaj pro peroxidy je tzv. bezpečná zpracovatelská teplota, kde doba zpracovatelské bezpečnosti je delší než 20 minut. [15, 18]

### 2.2.3 Oxidy kovů

Pomocí oxidů kovů vulkanizujeme zejména kaučuky obsahující halogen, největší užití tedy nachází při vulkanizaci chloroprenového kaučuku. [17]

Nejčastěji je použit oxid zinečnatý (5 disk) v kombinaci s oxidem hořečnatým (4 disk), důvodem je že ZnO je reaktivní a MgO je sám o sobě neúčinný. Vlastní síťování probíhá odstraňováním atomů chloru z polymerního řetězce. [11, 19]

Pokud používáme oxidy kovů, jako aktivátory je nutné si uvědomit jejich požadavek na přítomnost mastných kyselin, protože kyselina tyto oxidy převádí na formu, která je rozpustná v kaučuku. Toto děláme, ačkoliv např. přírodní kaučuk obsahuje určité množství



těchto kyselin, to je ovšem kolísající a nebývá dostatečné. Mastná kyselina se většinou dávkuje od 0,5-1 dsk, ve zvláštních případech až do 3 dsk (kyselina stearová  $C_{17}H_{35}COOH$ ). [10, 13, 20]

## 2.3 Aktivátory vulkanizace

Za aktivátory vulkanizace pokládáme anorganické nebo organické látky, které nám zvyšují účinnost síťování, tzn. za shodných podmínek při vulkanizaci zvyšují množství příčných vazeb mezi molekulami ve vulkanizátu. [1, 20]

Dělíme je na:

- Aktivátor sirmé vulkanizace
- Aktivátor peroxidové vulkanizace
- Senzibilizátor radiační vulkanizace [7, 13]

### 2.3.1 Aktivátory sirmé vulkanizace

V případě sirmých vulkanizačních systémů je nejobvyklejší použití kombinace ZnO a kyseliny stearové. [13]

- **Oxid zinečnatý** - bílý prášek, hustota  $5,57 \text{ g/cm}^3$ . Výroba je možná americkým (hutnické zpracování rud) nebo francouzským (elektrolyticky) způsobem. Zde získáváme prakticky nejčistší částice ZnO, což je pro některé aplikace, vzhledem k tomu, že ZnO je foto-chemicky aktivní, hlavní požadavek. [21]

Do běžných směsí jej používáme cca 3 dsk, tímto množstvím získáme optimální koncentraci, kdy dosahujeme nejvyššího účinku.

Vzhledem k ceně, není žádoucí toto množství navyšovat. U transparentních směsí je dávkování cca 1 dsk, ev. je možná náhrada tzv. aktivním oxidem zinečnatým, uhličitanem zinečnatým, či stearátem zinečnatým. [13]

ZnO je nejrozšířenějším aktivátorem sirmé vulkanizace. Má schopnost zvětšit síťování o více než 60 %. Největší účinnost je však v polyizoprenech, tzn. v kaučuku přírodním a v syntetických izoprenových kaučucích, zde síťovací účinek roste cca pětkrát. [7]

Aktivační účinek oxidů kovů je založen na vytvoření komplexu, který vzniká reakcí s kyselinou stearovou, akcelerátorem a vulkanizačním činidlem, Tento komplex je ve směsích lépe rozpustný než jednotlivé složky a z tohoto důvodu se příčné vazby vytvářejí rychleji a snáze. [22]

Z důvodu ekologických aspektů vlivu zinku na životní prostředí se v posledních letech sleduje i přítomnost ZnO v gumárenských směsích. [7].

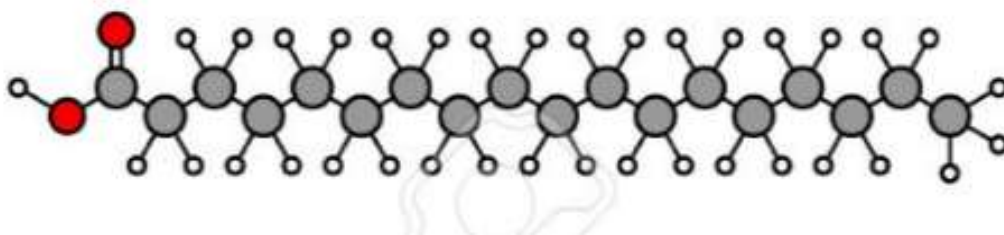
Jedním z důvodů je potencionální toxicita, která se může projevit negativně u vodních organismů, ale množstevní hranice toxicity je proměnlivá a závisí na složení vody.

Další používané druhy oxidů kovů:

- **Oxid hořečnatý** – bílý prášek, který používáme jako aktivátor ve směsích, kde byl jako urychlovač použit guanidin, zejména do chloroprenových směsí, kde neutralizuje odštěpovanou kyselinu chlorovodíkovou. [20]
- **Oxid vápenatý** - jedná se o aktivátor používaný v případech, kde jsou přítomny kyselé přísady. Dále je používán jako aktivátor u tvrdých směsí. [20]
- **Oxid kademnatý** - sloužil zejména pro teplovzdorné pryže z butadienakrilonitrilového kaučuku. Byl kombinován s dithiokarbamanem kademnatým. Vzhledem k tomu že je zdravotně závadný, již se nevyužívá. [13, 20]
- **Oxid olovnatý** – mezi dobré aktivátory patří také oxid olovnatý. Ovšem vzhledem k jeho vysoké ceně a jedovatosti není používán. Při vulkanizaci také vzniká černý sulfid olovnatý a to je dalším důvodem proč byl z běžných výrobních procesů, navzdory tomu, že dával pryži vysokou odolnost proti vodě, vyřazen. [7, 13]  
V poslední době se používá hlavně na výrobu tvrdých vulkanizátů a na výrobu rukavic a zástěr na ochranu proti RTG záření. [22]

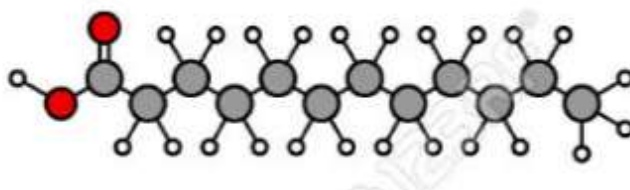
Pro použití oxidů, výše uvedených kovů, jako aktivátorů vulkanizace, je potřebné dodat i mastné kyseliny. Tyto jsou sice součástí tzv. acetonového extraktu v NR, ovšem v nedostatečném a kolísavém množství. Z tohoto důvodu mastné kyseliny do směsi doplňujeme. [10, 13, 20]

Z organických sloučenin používáme již dříve zmíněnou kyselinu stearovou ( $C_{17}H_{35}COOH$ ) - viz obrázek 8 a další mastné kyseliny, které jsou schopné převést oxidy kovů do formy lépe rozpustné v kaučuku. [10,16]



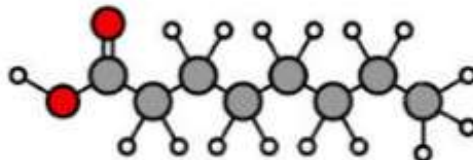
**Obrázek 8:** Schematický vzorec kyseliny stearové [23]

Další vhodnou mastnou kyselinou je kyselina laurová ( $C_{11}H_{23}COOH$ ) - viz obrázek 9, která má výhodu, že je v kaučuku rozpustnější a nevykvétá, ovšem je dražší.



**Obrázek 9:** Schematický vzorec kyseliny laurové [23]

Alternativně je možné použít i kyselinu 2-ethylkapronovou ( $C_7H_{15}COOH$ ) - viz obrázek 10.



**Obrázek 10:** Schematický vzorec kyseliny 2-ethylkapronové [23]

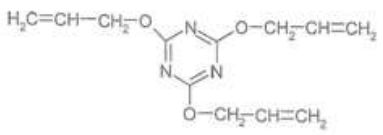
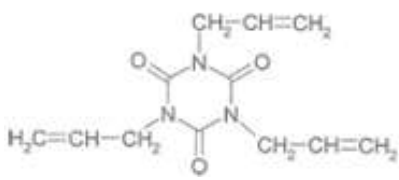
Tato podobně jako kyselina laurová patří mezi dražší kyseliny, ovšem jejich dávkování se realizuje v menší koncentraci a to nepřímoúměrně jejich molekulové hmotnosti. Nemají tendenci vykvétat, čímž vylepšují konfekční lepivost směsí. Tyto kyseliny se podílí na tvorbě tzv. rozpustných vulkanizačních systémů. [7]

### 2.3.2 Aktivátory peroxidové vulkanizace

Při použití peroxidů k vulkanizaci jsou aktivními činiteli volné radikály, které vznikají z organických peroxidů jejich rozpadem. K těmto aktivátorům jsou často přidávány více-funkční monomery, tyto významně zvyšují síťovací schopnost až o 20 %. [13]

Nejběžnější aktivátory na této bázi jsou uvedeny v tabulce 4:

Tabulka 4: Nejběžnější aktivátory peroxidové vulkanizace [13]

Typ aktivátoru	Strukturní vzorec
Triallylkyanuran (TAC)	
Triallyzokyanuran (TAIC)	

Dále do této skupiny patří estery dikarboxylových kyselin, příkladem jsou ftaláty nebo diakryláty glykolů. Do směsi je přidáváme cca 3 dsk. V případě větší koncentrace působí jako ztužovadla. V případech, kde je požadována vyšší tvrdost jsou doporučovány glykoldienmethakrylát a trimethakrylát. Ve směsích působí jako změkčovadlo, ve vulkanizátu jako ztužovadlo, protože tyto komponenty při vulkanizaci polymerují. Tím dodávají vulkanizátu vyšší tvrdost a modul, což může být pro některé použití žádoucí. [7, 13]

### 2.3.3 Senzibilizátory radiační vulkanizace

Hovoříme o esterových a jim podobných monomerech, jako je např. dialkylftalát nebo divinilbenzen. Tyto působí jako aktivátory a způsobují, že směs je senzitivnější čili citlivější vůči záření o vysoké energii (radioaktivní, mikrovlnné, apod.), proto název senzibilizátory. Za jejich přítomnosti ozářením kaučukové směsi dosáhneme podstatně více příčných vazeb, k tomu je ovšem potřebná určitá dávka záření. [7, 13]

Důvodem je vytvoření větší koncentrace volných radikálů, které jsou schopné síťovat kaučuk a schopnost potlačit nežádoucí štěpné reakce. [7, 13]

## 2.4 Urychlovače sírné vulkanizace

Sírová vulkanizace bez urychlovačů je pomalá a vulkanizát nedosahuje požadovaných vlastností jako je např. pevnost, nízká odolnost proti stárnutí, atd.

S požadavky na zvýšení produktivity a současné snížení provozních a energetických nákladů vyplynul požadavek na zrychlení dosažení maximální hodnoty vulkanizace. [7, 15]

S objevem vlivu anilinu na vulkanizaci došlo ke zkrácení doby vulkanizace a zlepšení vlastností vulkanizátu (1906, Oenslager), následně přišel další objev, když Delbrück (1910) popsal vliv piperidinu a aminů na zvýšení rychlosti vulkanizace a zlepšení vlastností vulkanizátu.[10, 24]

Tyto aminy byly použity jako první urychlovače vulkanizace. Vzhledem k tomu, že anilin je jedovatý, byl brzy nahrazen různými deriváty anilinu, které byly již méně toxické. Ovšem jednalo se o začátek a následovaly další produkty. [12, 24, 25]

Důležitost urychlovačů je zejména v tom že:

- Významně zvyšují rychlost a činnost síťování
- Průběh síťování je možné řídit vhodným dávkováním a kombinacemi urychlovačů
- U určitých kombinací urychlovačů se objevují synergické efekty
- Vlastnosti sítě a s tím související vlastnosti vulkanizátů řídíme vhodnými kombinacemi s různou koncentrací síry
- Přítomnost urychlovačů nám umožňuje snížit teplotu vulkanizace a použít do směsi např. org. barviva a tak získávat transparentní výrobky [7]

Urychlovače je možné klasifikovat několika způsoby, podle chemického složení, bezpečnosti, modulu, rychlosti atd.

Vzhledem k tomu, že v současnosti je na trhu velké množství urychlovačů, jsou zde uvedeny jen základní skupiny: [1, 24, 25]

- Merkaptidy
- Sulfonamidy
- Sulfenimidy
- Thiuramy
- Dithiokarbamáty

- Dithiokarbamylsulfenamidy
- Xantogenáty
- Guanidiny
- Aminy
- Thiomočoviny
- Dithiofosfáty

S přihlédnutím na aspekt použití, je možné akcelerátory dělit na:

- Primární – zde se projevuje přijatelná zpracovatelská bezpečnost, střední rychlost vulkanizace, velký nárůst modulu
- Sekundární – prioritní je vysoká rychlost vulkanizace, nízká zpracovatelská bezpečnost [7]

Při sestavování receptur gumárenských směsí, tedy používáme kombinace primárních a sekundárních urychlovačů. [7]

Dalším výhodným tříděním urychlovačů je dělení dle rychlosti vulkanizace kaučukové směsi:

- pomalé                      guanidiny
- rychlé                      thiazoly, sulfamidy, sulfenimidy, dithiofosfáty
- velmi rychlé              thiuramsulfidy
- ultraurychlovače        dithiokarbamáty, xantáty

Výhodou rychlejších urychlovačů je nižší dávkování síry a nižší teplota při vulkanizaci viz tabulka 5. [7]

*Tabulka 5: Rozdělení urychlovačů sirné vulkanizace [7]*

<b>Urychlovače</b>	<b>Obsah síry (dsk)</b>	<b>Teplota (°C)</b>
<b>pomalé</b>	<b>3 až 4</b>	<b>145 - 155</b>
<b>rychlé</b>	<b>1,5 až 3</b>	<b>135 - 150</b>
<b>velmi rychle</b>	<b>1 až 2</b>	<b>125 - 140</b>
<b>ultrarychlé</b>	<b>0,5 až 1,5</b>	<b>100 - 125</b>

### 2.4.1 Pomalé urychlovače

Použití urychlovačů této skupiny, jako samotných je ojedinělé. Nejčastěji jsou použity k aktivaci thiazolových urychlovačů, ev. jsou samy urychlovány některým z rychlejších akceleratorů. [7, 15]

### 2.4.2 Rychlé urychlovače

Jedná se o skupinu, která je významově i objemově nejdůležitější. Setkáváme se zde s urychlovači, které vznikly kondenzací aldehydů s aminy a o zvláštní podskupinu urychlovačů thiazolových a sulfonamidových. [7, 15]

### 2.4.3 Velmi rychlé urychlovače

Do této skupiny patří hlavně skupina thiuramsulfidových. V případě, že se nejedná o monosulfidy, tedy, že obsahují více atomů síry v sulfidické vazbě, je možné jejich použití i jako donorů síry. Vzhledem k tomu, že mají malou bezpečnost a ostrou vulkanizační křivku, nepoužíváme je jako primární akceleratory. Standardně jsou používány k aktivaci pomalých urychlovačů. [7, 15]

U tetraalkylthiuramdisulfidů urychlovačů (TATD) je časté použití do tzv. nízkosírových nebo bezsírových systémů. Při použití těchto systémů získáváme vulkanizát se zvýšenou odolností proti vyšším teplotám, ovšem při tomto použití se mohou objevovat povrchové výkvěty a může být omezena regulace zpracovatelské bezpečnosti. [7, 15]

### 2.4.4 Ultraurychlovače

Tyto akceleratory se používají zejména k aktivaci pomalých urychlovačů, k rychlému zahájení síťovací reakce.

Další z možností použití je, zařadit tyto urychlovače jako sekundární urychlovač málo nasyčených kaučuků – butylových a EPDM. [7, 15]

### 2.4.5 Deriváty thiomocoviny

Nejedná se o klasické urychlovače. Použití nachází zejména při vulkanizaci chloroprenových kaučuků oxidy kovů. Mohou ve směsi působit i jako antiozonanty. [7, 15]

## 2.5 Sírové konvenční, semi EV a EV systémy

Základním pravidlem vulkanizace je, že účinnost vulkanizačního systému závisí nejen na použitém druhu urychlovače, ale i na poměrech koncentrací urychlovačů a síry – U/S. [7]

Účinnost vulkanizačního systému má klesající charakter s klesajícím poměrem U/S. Z tohoto důvodu rozeznáváme tyto vulkanizační systémy:

- *Konvenční* – zde je poměr koncentrací urychlovače a síry  $\leq 0,5$
- *Semi EV* – (doslovně poloučinné), v tomto systému je  $U/S = 1$
- *EV*- (účinné až neúčinnější),  $U/S > 5$

Je ovšem potřeba připomenout fakt, že při vyšších koncentracích mají některé urychlovače tendenci vykvétat. Tomuto je možné zabránit vhodnými kombinacemi urychlovačů nebo doplněním systému o přísady, které s reakčními produkty vytváří rozpustnější komplexy.[7]

Při citlivém přístupu k výběru urychlovačů a jejich dávkování je možná vulkanizace ve velkém časovém i teplotním modu a tím je možné i ovlivňování dalších vlastností pryže.

Setkáváme se i se skutečností, že na urychlovač mají vliv i další přísady jako jsou například plniva ať již bílá či saze. Jejich množství bývá navýšené, z důvodu požadavku na dosažení určitého stupně vulkanizace. Dalším ovlivňujícím faktorem je např. kyselost nebo alkalita plniva. Alkalické plnivo (např. regenerát, srážený  $\text{CaCO}_3$ ) vulkanizaci urychluje, ovšem může způsobit i navulkanizaci směsi. U kyselého prostředí (použití např. většího množství kalafuny nebo faktisu) vulkanizaci výrazně zpomalíme. [13, 15]

Citlivým kombinováním urychlovačů rychlých s pomalými, kyselých se zásaditými, atd. dosahujeme synergického efektu a tím je možné regulovat potřeby provozu. [7, 13]

S rostoucí účinností vulkanizačních systémů klesá koncentrace příčných polysulfidických vazeb mezi molekulami kaučuku ve výrobku a roste koncentrace vazeb monosulfidických a disulfidických. Zároveň se nám objevuje odolnost vůči teplu a trvalé deformaci, ovšem zároveň nám klesá tažnost, pevnost a odolnost proti dynamickému namáhání. [7, 13]

Je tedy nutné k použití urychlovačů či jejich kombinacím, pro daný kaučuk, přistupovat s náhledem, aby bylo dosaženo:

- dostatečné zpracovatelské bezpečnosti
- vysoké rychlosti vulkanizace



- požadovaných vlastností výrobků
- nízké ceny [7, 13, 15]

### 3 TETRAMETHYLTHIURAMDISULFID A JEHO NÁHRADY

Jak již bylo uvedeno v úvodu této práce, látky produkující nitrosaminy jsou již desítky let sledovány. Zpočátku byly regulovány zejména kvůli jejich hladině v potravinách. Postupně bylo jejich používání buď zakázáno, nebo eliminováno i v dalších oblastech. V epidemiologických studiích jsou nitrosaminy spojené s rakovinou. [39]

Toto se projevuje v Evropě, zejména v Německu, kde již byla nastavena patřičná opatření, postupně se připojují i další země jako je Kanada a USA. [38]

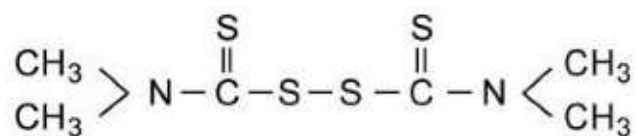
Jako příklad jsou zde uvedeny limitní hodnoty nitrosaminů a jejich prekurzorů, které mohou být extrahovány z dětských saviček, v „ppb“ (parts per bilion – jedna miliardtina z celku), v zemích, které tuto regulaci již realizují:

<i>Země</i>	<i>současné množství v ppb (max)</i>	<i>předchozí množství v ppb (max)</i>
<b>Kanada</b>	10	neregulováno
<b>Německo</b>	10	200
<b>Nizozemsko</b>	1	20
<b>USA</b>	20	neregulováno

Ve velkých automobilkách byly již realizovány projekční specifikace pro „A“ dodavatele, vedoucí k omezení či odstranění nitrosaminů v automobilových pryžových dílech. [38]

Na omezení nitrosaminů v gumárenském průmyslu upozorňuje již několik let gumárenská konference SPOGS.

**TMTD – Tetramethylthiuram disulfid -C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>**



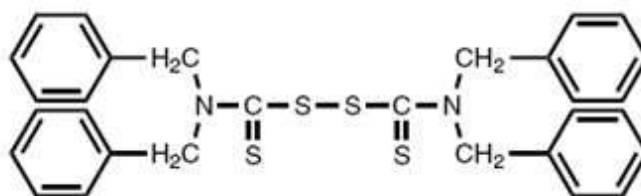
**Obrázek 11:** *Strukturní vzorec TMTD [ 32]*

patří mezi nejčastěji používané chemikálie v gumárenském průmyslu. Pro svůj dezinfekční (fungicidní) účinek se přidává také do jiných výrobků jako konzervační prostředek (mýdla) nebo v zemědělství (insekticid, repelenty pro dobytek aj.). [1, 31]

Jedná se o extrémní sekundární urychlovač vulkanizace pro různé druhy syntetických kaučuků a je možné jej použít v širokém rozsahu běžných metod zpracování. Zároveň je zařazen do kategorie tzv. donorů síry, tzn., že je dodavatelem síry do vulkanizačního procesu a vulkanizátu dodává vysokou odolnost proti stárnutí vlivem teploty. Jedná se ovšem o látku na bázi sekundárních aminů, které mohou při vulkanizaci uvolňovat nitrosaminy.

Nitrosaminy jsou většinou karcinogenní látky, které vznikají při reakci oxidů dusíku s dusíkatými sloučeninami. Hlavním zdrojem nitrosaminů jsou zejména urychlovače sírové vulkanizace – thiuramy a dithiokarbamáty. Z tohoto důvodu dochází k testování a požívání nebezpečných typů je omezováno. [1, 31]

#### TBzTD – Tetrabenzylthiuramdisulfid– $C_{30}H_{28}N_2S_4$

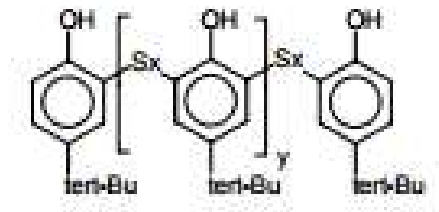


*Obrázek 12: Strukturální vzorec TBzTD [33]*

urychlovač TBzTD byl vyvinut jako náhrada thiuramů, jako např. TMTD, pro případy kdy je přítomnost škodlivých nitrosaminů nepřijatelná. Jedná se o nově vyvinutý rychlý urychlovač, který sice rovněž tvoří nitrosaminy - dibenzylnitrosamin, ovšem jeho karcinogenita je mizivá a tudíž akceptovatelná. [34]

TBzTD je možné použít jako primární nebo sekundární urychlovač i jako donor síry pro NR, SBR a NBR aplikace. V ČR je možné TBzTD použít jako retardér v kombinaci s ETU. [34]

TBP– poly-terc-butylfenoldisulfid –  $(C_{10}H_{14}O)_x.(Cl_2S_2)_y$



*Obrázek 13: Strukturní vzorec TBP [ 35]*

jedná se nový, středně rychlý urychlovač, který ve své struktuře neobsahuje žádný dusík, není tedy producentem nitrosaminů. Je dobře kompatibilní jak s polárními, tak i nepolárními kaučuky. [36]

Je také donorem síry, univerzálně použitelný, bez sklonu k vykvétání. Působí i jako slabý antioxidant. Jako přísada mírně zvyšuje lepivost. Zlepšuje např. strukturní pevnost, pevnost v tahu a trvalou tlakovou deformaci. [36]

## 4 CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem této diplomové práce je ověřit možnosti nahradit v současné době používaný urychlovač TMTD, dodavateli navrženými surovinami, TBzTD a TBP, do zavedených gumárenských směsí. Pro tento účel byly vytipovány 2 směsi na bázi EPDM kaučuků (směs s tvrdostí 60 °ShA a směs s tvrdostí 40 °ShA) a 2 směsi na bázi kaučuků SBR (směs s tvrdostí 50 °ShA a směs s tvrdostí 60 °ShA).

Dávkování urychlovače TMTD je v jednotlivých směsích velmi nízké a proto by teoreticky neměly vzniknout výraznější problémy při jejich náhradě.

Zásady pro zpracování:

- Zpracování rešerše na dané téma
- Znalost aplikování urychlovačů v gumárenských směsích
- Osvojení si přípravy a míchání gumárenských směsí
- Znalost účinku urychlovače TMTD ve vulkanizačním procesu
- Osvojení si technik měření a hodnocení gumárenských směsí
- Nalezení náhradního urychlovače s uspokojivými charakteristikami
- Diskuze a závěr zjištěných výsledků

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 5 PŘÍPRAVA GUMÁRENSKÝCH SMĚSÍ

Základním úkolem v praktické části této práce bylo připravit gumárenské směsi, ve kterých byl jako urychlovač vulkanizace použit TMTD a jeho náhrady TBzTD a TBP.

Pro testování byly vybrány 2 základní receptury směsí na bázi EPDM (dále uváděny jako EPDM 1 a EPDM 2) a 2 základní receptury směsí na bázi SBR (dále uváděny jako SBR 1 a SBR 2).

### 5.1 Receptury gumárenských směsí

Vzhledem k tomu, že se nejedná o veřejně přístupné receptury, je v práci uvedené pouze procentní složení směsí.

Směsi EPDM1, EPDM2, SBR1, SBR2 jsou dále zpracovávány nástřikovou technologií.

*Tabulka 6: Receptury testovaných směsí*

SMĚS	EPDM 1 (60° ShA)	EPDM 2 (40° ShA)	SBR 1 (50° ShA)	SBR 2 (60° ShA)
suroviny	%	%	%	%
kaučuk	44,00	35,90	53,10	47,80
saze	23,70	28,80	24,30	21,90
bílá plniva	22,10	7,20	8,70	19,90
změkčovadla	5,00	25,10	7,30	4,90
drobné chemikálie	3,00	1,20	5,20	3,60
urychlovače + síra	2,20	1,80	1,40	1,60
z toho TMTD	0,42	0,09	0,19	0,25

*Tabulka 7: Požadované parametry testovaných směsí*

Směs		EPDM 1	EPDM 2	SBR 1	SBR 2
Parametr		Požadovaná hodnota	Požadovaná hodnota	Požadovaná hodnota	Požadovaná hodnota
Tvrдость	ShA	60 +/- 5	40 +/- 5	50 +/- 5	60 +/- 5
Pevnost	MPa	min. 10	min. 8	min. 10	min. 5
Tažnost	%	min. 400	min. 400	min. 400	min. 300
Hustota	g/cm <sup>3</sup>	1,20 +/- 0,02	1,11 +/- 0,02	1,16 +/- 0,02	1,28 +/- 0,02
Bezpečnost Mooney	°ML	3,5 - 6,5	5,0 - 7,5	4,5 - 7,0	4,0 - 6,0
Viskozita Mooney	min	25 - 40	5,0 - 15,0	15 - 35	15 - 30
Elasticita	%	min. 35	min. 35	min. 30	min. 40

## 5.2 Urychlovače použité při přípravě gumárenských směsí

### TMTD

- Dovozce: VEROCHEM, Uherské Hradiště
- Typ: VERAX TMTD/C prášková forma
- Hustota: 1,15 g/cm<sup>3</sup>
- Obsah účinné látky: min. 94 %
- CAS No: 137-26-8
- List TPD 003/2002 [PI]
- 

### TBzTD

- Dovozce: VEROCHEM, Zlín
- Typ: VERAX TBzTD/C, prášková forma
- Hustota: 1,08 g/cm<sup>3</sup>
- Obsah účinné látky: 99,5 %
- CAS: 10591-85-2
- List TPD 004/2010 [PII]

### TBP

- Výrobce: MLPC Francie
- Typ: MIXLAND+TBP 75 GA F 100, prášková forma
- Hustota: 1,15 g/cm<sup>3</sup>
- Obsah účinné látky: min 75 %
- CAS: 60303-68-6
- Materiálový list [PIII]

## 5.3 Postup přípravy gumárenských směsí a vulkanizátů

Všechny směsi byly zamíchány na hnětiči značky Farrel o objemu 2,5 l a vulkanizační systém byl domíchán na laboratorním dvouválci 200 × 400, dle základních receptur uvedených v kap. 5.1, tabulka 6.



Protože cílem této práce je nalézt nezávadnou náhradu za urychlovač TMTD, byly od každého druhu směsi zamíchány tyto míchacích dávky:

- do směsí označených indexem „0“ vstupoval TMTD
- do směsí označených indexem „1“ vstupoval TBzTD
- do směsí označených indexem „2“ vstupoval TBP.

V této práci jsou dále prezentovány směsi s optimálními výsledky, celkem 12 směsí, do kterých byly všechny urychlovače dávkovány ve stejném procentním množství jako TMTD.

Pro ověření a potvrzení vhodnosti dávkování byly zamíchány i varianty, kde bylo dávkování ekvivalentních urychlovačů v hodnotách:

-10 %, -20 %, +10 %, +20% oproti základnímu dávkování TMTD.

Každá ze zamíchaných směsí byla podrobena testování na: tvrdost, pevnost, tažnost, hustotu, moduly, bezpečnost, viskozitu, elasticitu, tepelné stárnutí a byly změřeny a porovnány vulkanizační křivky.

Protokoly z měření jednotlivých směsí jsou uvedeny v Seznamu příloh PIV-PXIX.

## 6 ZKUŠEBNÍ METODY

Postupy, jak provádět níže uvedené zkušební metody jsou jasně definovány příslušnými normami a tudíž je tato práce detailně nepopisuje. Testování probíhalo na nezvulkanizované pryži (vulkanizační charakteristiky, bezpečnost a viskozita Mooney) a na zvulkanizovaných tělískách (ostatní zkoušky).

### 6.1 Vulkanizační charakteristiky

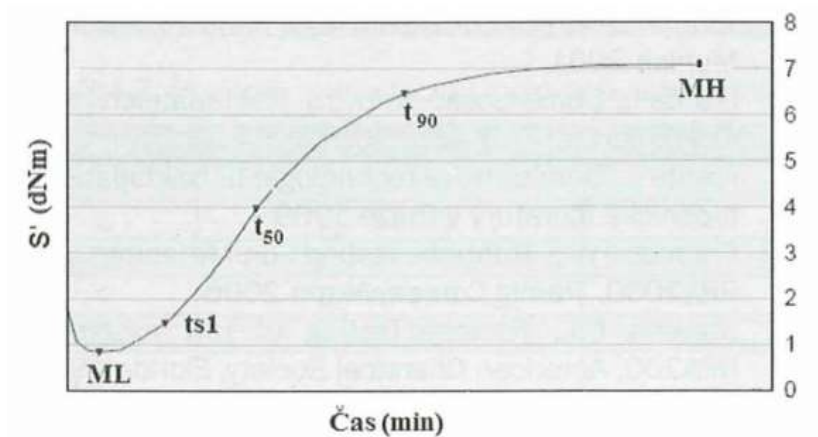
Stabilita procesu vulkanizace, je právě při změnách některých vstupních surovin zásadní a uvedené změny urychlovačů ve směsích by neměly mít zásadní vliv na tvar křivky. Vulkanizační charakteristiky byly, u jednotlivých testovaných skupin směsi, mezi sebou porovnávány tvarem vulkanizační křivky, která byla zaznamenána pomocí rheometru MONSANTO MDR 2000 E, dle ČSN ISO 6502 – viz obr. 14



*Obrázek 14: Rheometr MONSANTO MDR 2000 E*

Do rheometru vložíme vzorek směsi a navolíme vulkanizační test při teplotě 150 °C po dobu 24 min. Tím získáme vulkanizační křivku – viz obrázek 15 a z ní vulkanizační charakteristiky:

- $M_H$  - maximální kroučící moment, který charakterizuje tuhost vulkanizátu
- $M_L$  - minimální kroučící moment, tento odpovídá viskozitě směsi při teplotě vulkanizace
- $t_{90}$  - optimální doba vulkanizace, tedy čas potřebný k dosažení 90% rozdílu  $M_L - M_H$
- $ts_1$  – zpracovatelská bezpečnost, tedy doba během které dojde ke zvýšení kroučícího momentu o 2 dN.m nad hodnotu  $M_L$  [1]



*Obrázek 15: Průběh vulkanizační křivky [30]*

## 6.2 Viskozita Mooney

Viskozita všech testovaných směsí byla testována na plastometru MONSANTO MV 2000E viz obrázek 16, dle normy ČSN 62 1415.



*Obrázek 16: Rheometr MONSANTO MV 2000 E*

Viskozita Mooney vyjadřuje odpor materiálu vůči smykovému namáhání, které je úměrné krouticímu momentu na ose smykového disku. Toto je měřeno při dané teplotě s konstantní rychlostí otáčení při daném časovém intervalu.

Mooney viskozita je základním ukazatelem pro zpracování gumárenských směsí, protože velký rozdíl v naměřených hodnotách viskozity Mooney v testovaných směsích může znamenat odlišné zpracovatelské vlastnosti.

### 6.3 Tvrdost Shore A

Měření tvrdosti směsí bylo prováděno dle ISO 7619-1 na stolním tvrdoměru Bareiss viz obrázek 17.



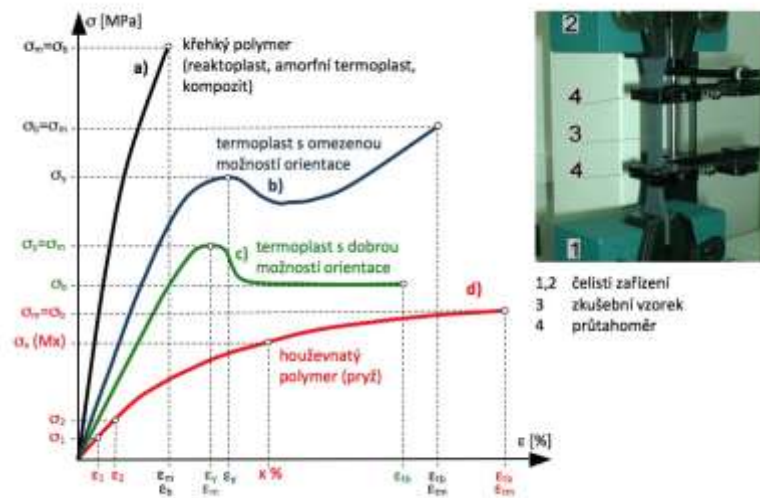
*Obrázek 17: Tvrdoměr Bareiss*

Podstatou měření tvrdosti Shore A je měření odporu materiálu vůči vtlačení ocelového hrotu do něj. Jedná se o empirickou zkoušku, která je prováděna za účelem ověření jakosti pryže. Protože, se vzorky neměří na stroji se zapisovačem, ale ručně, jsou hodnoty tvrdosti evidovány formou protokolů. Tvrdost směsí je nepřímouměrná hodnotě vtlačení hrotu do materiálu, závisí také na viskoelastických vlastnostech materiálu a modulu pružnosti.

I zde značný rozdíl hodnot v tvrdosti Shore A u testovaných směsí může znamenat odlišné uživatelské vlastnosti pryže ve vulkanizátu a zpracování směsi.

### 6.4 Tahové zkoušky

Tato zkouška byla provedena na trhacím stroji Monsanto T 2000, viz obrázek 19. Byla prováděna na vzorcích tvaru oboustranné lopatky S2 dle ČSN ISO 37. Typická deformační křivka a uchycení vzorku je uvedeno na obrázku 18.



**Obrázek 18:** Typická deformační křivka pro polymery [37]

Po uchycení do čelistí trhacího stroje jsou vzorky protahovány ve směru podélné osy, až do okamžiku přetržení, tedy je zaznamenávána tahová síla siloměrem a prodloužení vzorků extenzometrem, ze kterých se získá tahová křivka.



**Obrázek 19:** Trhací stroj Monsanto T 2000

Výsledkem tahové zkoušky je:

- Pevnost v tahu – maximální napětí při přetržení zkušebního tělesa

$$\sigma = \frac{F}{A} \tag{1}$$

Kdy  $F$  je tahová síla a  $A$  plocha zúžené pracovní části vzorku.

- Tažnost - hodnota protažení vzorku při jeho přetržení

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} \quad (2)$$

Kdy  $L$  je délka deformovaného tělesa a  $L_0$  je původní délka tělesa.

- Moduly M100, M200, M300 – představují napětí potřebné k deformaci vzorků o 100, 200, 300 %

## 6.5 Hustota

Hustota je hmotnost jednotkového objemu pryže při stanovené teplotě, je vyjádřena v  $\text{g/cm}^3$ .

Hustota zkoušených směsí byla stanovena pomocí analytických vah Sartorius A-200S, metodikou A, dle ČSN 62 1405.

$$\rho = \frac{m_1}{m_2 - m_1} \cdot \rho_0 \quad (3)$$

Vysvětlivky:

$M_1$ - hmotnost zkušební vzorku pryže

$M_2$ - hmotnost zkušební vzorku pryže zmenšená o hmotnost stejného objemu vody, stanovená vážením ve vodě, obě při standardní teplotě

$\rho_0$ - hustota zkušební kapaliny při standardní teplotě v  $\text{Kg.m}^{-3}$

Stanovení hustoty je důležité pro kontrolu kvality pryže, určuje hmotnost směsi, která je nutná k zaplnění formy výrobku. Pokud by došlo k velkému rozdílu v hustotách testovaných směsí, mohlo by to znamenat velké rozdíly v hmotnostech výsledných vulkanizátů.

## 6.6 Zkouška zrychleného stárnutí

Jedná se porovnání fyzikálních vlastností zkušebních těles před a po vystavení vlivu horkého vzduchu po určitý čas. Z výsledků měření následně stanovíme součinitel stárnutí.

(4)

$$S_G = \frac{\psi_0 - \psi}{\psi_0} \cdot 100 \quad [100 \%]$$

Vysvětlivky:

$S_G$  - změna sledovaných parametrů po sledované době stárnutí

$\psi$  - sledovaná veličina materiálu po určité době stárnutí

$\psi_0$  - sledovaná veličina materiálu před stárnutím

V tomto případě bylo testováno metodou A podle Geera, dle ČSN 62 1522 v laboratorní sušárně Memmert.

## 7 VÝSLEDKY A DISKUZE

Následující podkapitoly porovnávají vlastnosti směsí EPDM1, EPDM2, SBR1 a SBR2, které byly zamíchány se stejným dávkováním všech urychlovačů jako TMTD, které je uvedeno v tabulce 6.

### 7.1 Vulkanizační charakteristiky

Tyto zkoušky proběhly na tělískách, připravených dle příslušných norem, z nezvulkanizované směsi, na rheometru MONSANTO MDR 2000 E, při teplotě 150 °C po dobu 24 min.

Podklady pro jednotlivé tabulky 8-11 jsou uvedeny jako příloha PIV – PVII.

#### 7.1.1 Směs EPDM 1

Při porovnání vulkanizačních charakteristik směsi EPDM 1 vidíme u všech směsí, s různými urychlovači, přibližně stejné hodnoty maximálního kroučícího momentu ( $M_H$ ) a zpracovatelské bezpečnosti a stejné hodnoty minimálního kroučícího momentu ( $M_L$ ). Dále pozorujeme pokles optimální doby vulkanizace ( $t_{90}$ ) u směsí urychlených TBzTD a TBP oproti směsi ve které byl použit urychlovač TMTD.

*Tabulka 8: Hodnoty měření vulkanizačních charakteristik směsi EPDM 1 [PIV.a – PIV.c]*

Název směsi	Urychlovač	$M_L$	$M_H$	$ts_2$	$t_{90}$
		(dN.m)	(dN.m)	min	min
EPDM 1-0	TMTD	1,8	10	6,18	17,3
EPDM 1-1	TBzTD	1,8	10,3	6,21	16,6
EPDM 1-2	TBP	1,8	10,1	6,24	16,84

#### 7.1.2 Směs EPDM 2

Porovnáváme-li vulkanizační charakteristiky směsi EPDM 2, z dat tabulky 9, zjišťujeme, že všechny směsi dosahují, přibližně stejné hodnoty maximálního ( $M_H$ ) a minimálního ( $M_L$ ) kroučícího momentu.



U zpracovatelské bezpečnosti ( $ts_2$ ) pozorujeme pokles u směsí 2-1 i 2-2 a u optimální doby vulkanizace ( $t_{90}$ ) u směsí urychlených TBzTD pokles a TBP nárůst oproti směsi ve které byl použit urychlovač TMTD.

**Tabulka 9:** Hodnoty měření vulkanizačních charakteristik směsi EPDM 2 [P V.a – P V.c]

Název směsi	Urychlovač	M <sub>L</sub>	M <sub>H</sub>	ts <sub>2</sub>	t <sub>90</sub>
		(dN.m)	(dN.m)	min	min
EPDM 2-0	TMTD	0,5	4,4	9,13	14,1
EPDM 2-1	TBzTD	0,4	4,4	8,79	13,65
EPDM 2-2	TBP	0,5	4,5	9,06	14,45

### 7.1.3 Směs SBR 1

Jak vidíme z dat tabulky 10, při testování jsme získali stejné hodnoty jak u maximálního (M<sub>H</sub>), tak i minimálního (M<sub>L</sub>) kroutícího momentu. Stejně tomu je tak i u zpracovatelské bezpečnosti ( $ts_2$ ). Hodnoty u optimální doby vulkanizace ( $t_{90}$ ) jsou téměř totožné.

**Tabulka 10:** Hodnoty měření vulkanizačních charakteristik směsi SBR1 [P VI.a – P VI.c]

Název směsi	Urychlovač	M <sub>L</sub>	M <sub>H</sub>	ts <sub>2</sub>	t <sub>90</sub>
		(dN.m)	(dN.m)	min	min
SBR 1-0	TMTD	1	9,7	5,33	11,93
SBR 1-1	TBzTD	1	9,7	5,31	11,86
SBR 1-2	TBP	1	9,7	5,3	11,85

### 7.1.4 Směs SBR 2

Při vyhodnocování dat z tabulky 11, zjišťujeme, že jsme naměřili stejné hodnoty u minimálního (M<sub>L</sub>) kroutícího momentu, u maximálního kroutícího momentu (M<sub>H</sub>) jsme dosáhli prakticky stejných hodnot. Zpracovatelská bezpečnost ( $ts_2$ ) a optimální doba vulkanizace ( $t_{90}$ ) vykazuje drobné vzestupné i sestupné hodnoty proti směsi 2-0, ovšem nedá se předpokládat významný vliv na zpracovatelnost směsi.

*Tabulka 11: Hodnoty měření vulkanizačních charakteristik směsi SBR2[P VII.a – P VII.c]*

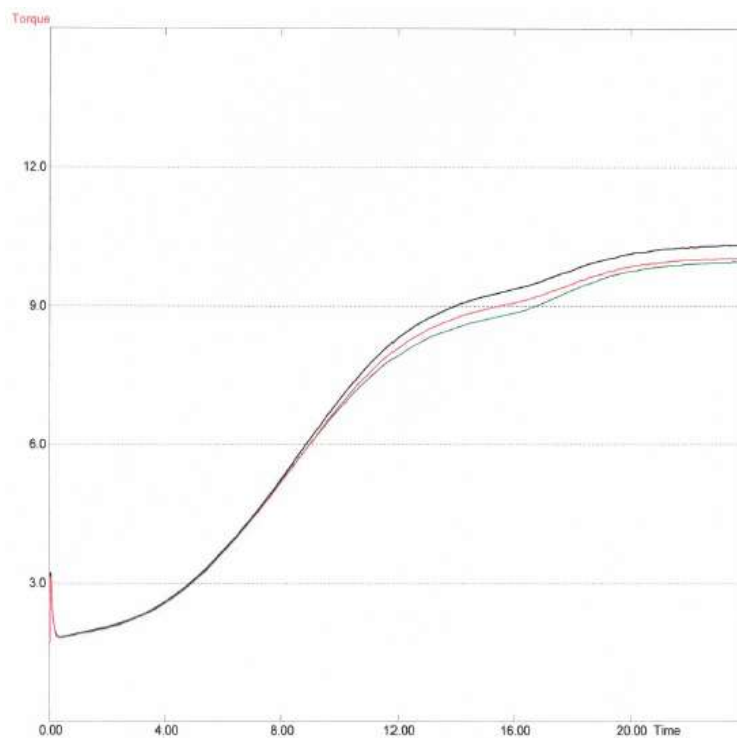
Název směsi	Urychlovač	M <sub>L</sub>	M <sub>H</sub>	ts <sub>2</sub>	t <sub>90</sub>
		(dN.m)	(dN.m)	min	min
SBR 2-0	TMTD	1,2	21,1	3,48	9,35
SBR 2-1	TBzTD	1,2	21,2	3,52	9,39
SBR 2-2	TBP	1,2	21,1	3,4	9,26

### Vyhodnocení vulkanizačních charakteristik:

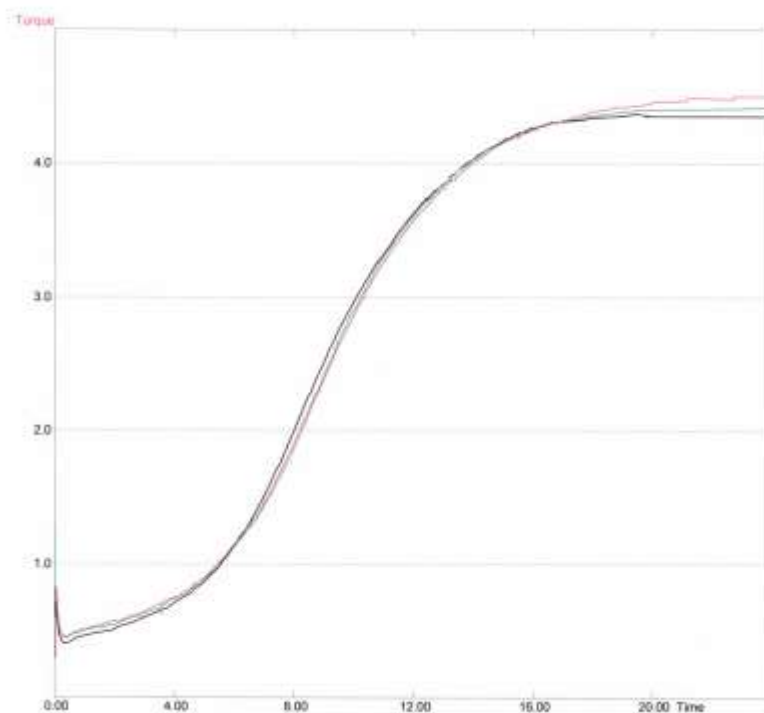
Stabilita procesu vulkanizace je pro výslednou kvalitu výrobku nejdůležitější. V této práci bylo vyhodnocováno měření ve 4 bodech vulkanizační křivky – M<sub>L</sub>, M<sub>H</sub>, ts<sub>2</sub>, t<sub>90</sub>.

Všechny výše uvedené vulkanizační charakteristiky ukazují u všech 4 testovaných směsí, že náhrada urychlovače TMTD jeho ekvivalenty TBzTD a TBP, nevyvolala zásadní rozdíl v hodnotách testovaných na rheometru Monsanto.

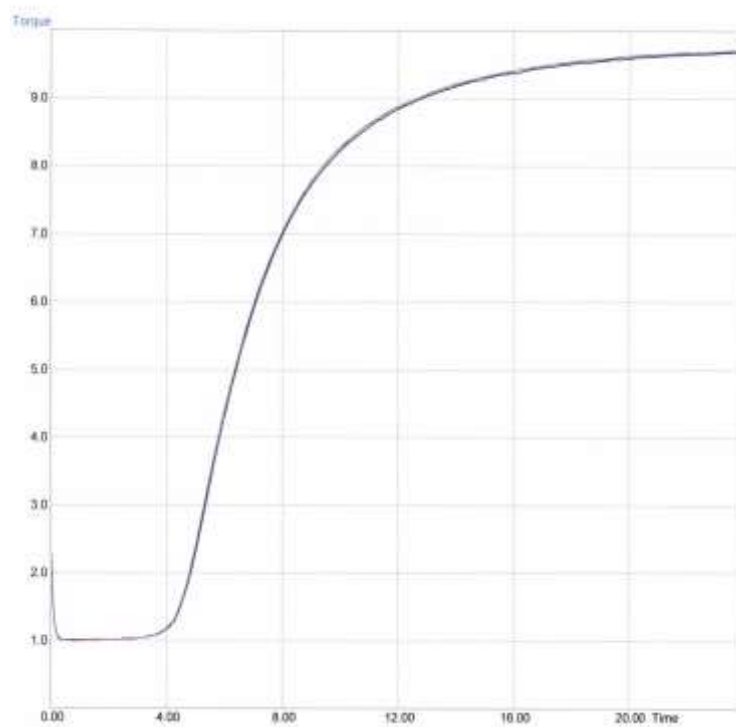
Porovnávané parametry se pohybovaly v rámci povolených mezí, tudíž není, na základě těchto měření, nutný zásah do vulkanizačních podmínek výrobku – tuto stabilitu ukazují i grafy křivek vzniklých porovnáním z jednotlivých měření – viz níže:



**Obrázek 20:** Porovnání vulkanizačních křivek směsí EPDM 1



**Obrázek 21:** Porovnání vulkanizačních křivek směsí EPDM 2



**Obrázek 22:** Porovnání vulkanizačních křivek směsí SBR1



**Obrázek 23:** Porovnání vulkanizačních křivek směsí SBR2

U testování směsí se sníženým obsahem urychlovače (-10 % a -20 %) a zvýšeným obsahem urychlovače (+10 % a +20 %) oproti dávkování TMTD, se tato změna na měřených parametrech neprojevila. Z hlediska ekonomiky dávkování, se zvýšené množství nedoporučuje a u sníženého množství je potřeba vzít v úvahu vliv na další měřené parametry.

## 7.2 Viskozita a bezpečnost Mooney

I tyto zkoušky, stejně jako zkoušky vulkanizačních charakteristik, probíhají na tělískách, připravených dle příslušných norem, z nezvulkanizované směsi.

Požadované hodnoty viskozity a bezpečnosti Mooney jsou uvedeny v tabulce 12.

Naměřené hodnoty pro jednotlivé směsi jsou uvedené v tabulkách 13-16. Měřicí protokoly k jednotlivým směsím jsou součástí přílohy PVIII- PXI.

*Tabulka 12: Požadované hodnoty viskozity a bezpečnosti Mooney*

Směs		EPDM 1	EPDM 2	SBR 1	SBR 2
		Požadovaná	Požadovaná	Požadovaná	Požadovaná
Parametr		hodnota	hodnota	hodnota	hodnota
Bezpečnost Mooney	°ML	3,5 - 6,5	5,0 - 7,5	4,0 - 6,5	4,0 - 6,0
Viskozita Mooney	min	25 - 40	5,0 - 15,0	15 - 30	15 - 30

### 7.2.1 Směs EPDM 1

Při porovnání hodnot z měření viskozity a bezpečnosti Mooney u směsi EPDM 1, v tabulce 13 vidíme u všech směsí, s různými urychlovači (při použití stejného množství jako je množství TMTD), přibližně stejné hodnoty. U těchto směsí by použití ekvivalentů urychlovače TMTD nemělo mít vliv na zpracovatelské vlastnosti.

*Tabulka 13: Hodnoty měření viskozity a bezpečnosti Mooney směsi EPDM1*

[PVIII.a – P VIII.c]

Název směsi	Urychlovač	Viskozita Mooney 1 + 4	Počáteční viskozita	Bezpečnost Mooney - t <sub>5</sub>
		°ML	°ML	min
EPDM 1-0	TMTD	31,7	38,7	5
EPDM 1-1	TBzTD	29,8	38,9	5,4
EPDM 1-2	TBP	29,8	36,2	4,9

### 7.2.2 Směs EPDM 2

U měření směsi EPDM 2, viz tabulka 14, je vyhodnocení použití ekvivalentů TMTD stejné jako u EPDM 1 - u všech směsí, s různými urychlovači byly naměřeny přibližně stejné hodnoty. Také u těchto směsí by použití ekvivalentů urychlovače TMTD nemělo mít vliv na zpracovatelské vlastnosti.

*Tabulka 14: Hodnoty měření viskozity a bezpečnosti Mooney směsi EPDM2**[P IX.a – PIX.c]*

Název směsi	Urychlovač	Viskozita Mooney 1 + 4	Počáteční viskozita	Bezpečnost Mooney - t <sub>5</sub>
		°ML	°ML	min
EPDM 2-0	TMTD	8	9,4	6,6
EPDM 2-1	TBzTD	7,6	9,2	6,9
EPDM 2-2	TBP	8,1	9,8	6,9

### 7.2.3 Směs SBR 1

U porovnávání hodnot z měření viskozity a bezpečnosti Mooney u směsi SBR 1, v tabulce 15 vidíme u všech směsí, s různými urychlovači (při použití stejného množství jako je množství TMTD), že jak viskozita, tak i bezpečnost jsou vyšší než při použití TMTD. Naměřené hodnoty jsou stále v povolených tolerancích a i u těchto směsí by použití ekvivalentů urychlovače TMTD nemělo být důvodem pro změnu receptury za účelem úpravy zpracovatelských vlastností.

*Tabulka 15: Hodnoty měření viskozity a bezpečnosti Mooney směsi SBR1**[P X.a – PX.c]*

Název směsi	Urychlovač	Viskozita Mooney 1 + 4	Počáteční viskozita	Bezpečnost Mooney - t <sub>5</sub>
		°ML	°ML	min
SBR 1-0	TMTD	17,9	25,4	5,6
SBR 1-1	TBzTD	18	24,1	6,2
SBR 1-2	TBP	18,4	25,4	6,4

### 7.2.4 Směs SBR 2

Při měření viskozity a bezpečnosti Mooney u směsí SBR 2, v tabulce 16 vidíme u všech směsí, s různými urychlovači (při použití stejného množství jako je množství TMTD), že jak viskozita, tak i bezpečnost jsou rozdílné než při použití TMTD. Naměřené hodnoty jsou stále v povolených tolerancích a i těchto směsí by použití ekvivalentů urychlovače TMTD nemělo být důvodem pro změnu receptury za účelem úpravy zpracovatelských vlastností.

*Tabulka 16: Hodnoty měření viskozity a bezpečnosti Mooney směsi SBR2*

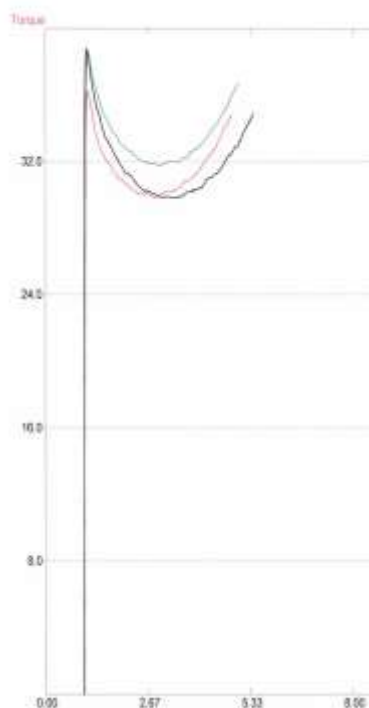
*[P XI.a – P XI.c]*

Název směsi	Urychlovač	Viskozita Mooney 1 + 4	Počáteční viskozita	Bezpečnost Mooney - $t_5$
		°ML	°ML	min
SBR 2-0	TMTD	22,7	31,4	4,6
SBR 2-1	TBzTD	21,8	30,4	5,1
SBR 2-2	TBP	22,4	31,7	5

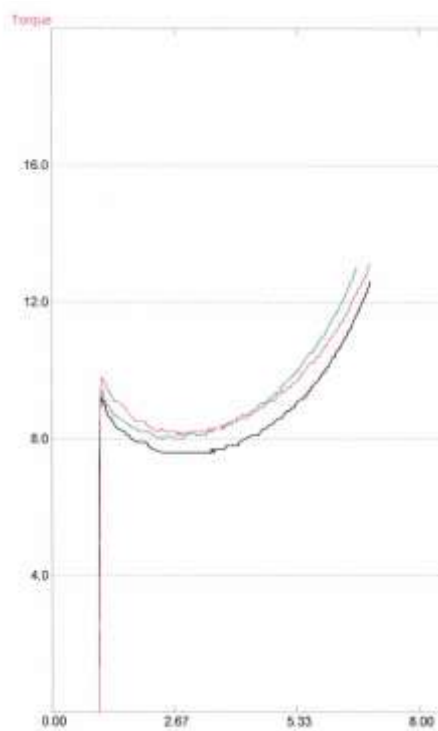
#### **Vyhodnocení měření viskozity a bezpečnosti Mooney:**

Jak je patrné všechny hodnoty viskozity Mooney u testovaných směsí (EPDM 1, EPDM 2, SBR 1, SBR 2), které byly míchány se stejným množstvím urychlovače jakou je hodnota TMTD uvedená v tabulce 5, se pohybovaly v mezích daných tabulkou 12.

Právě tak tomu bylo i u bezpečnosti Mooney, pouze u ekvivalentů TMTD pro směs SBR 1 byly hodnoty bezpečnosti Mooney poněkud vyšší, ovšem na zpracovatelské vlastnosti směsí by to nemělo mít výrazný vliv - viz následující porovnání křivek všech směsí, které byly míchány se stejným množstvím urychlovače jako TMTD.

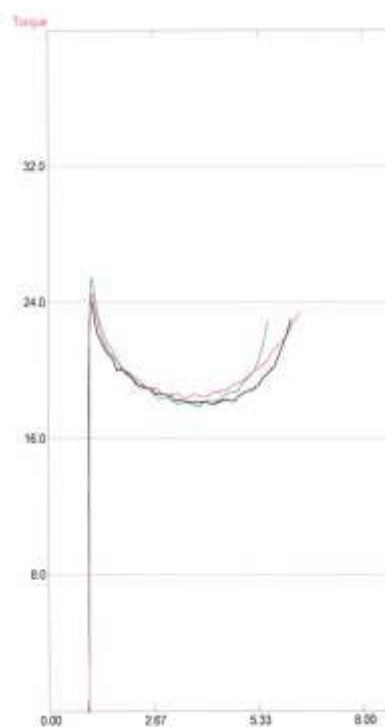


**Obrázek 24:** Porovnání křivek viskozity a bezpečnosti Mooney směsí EPDM1

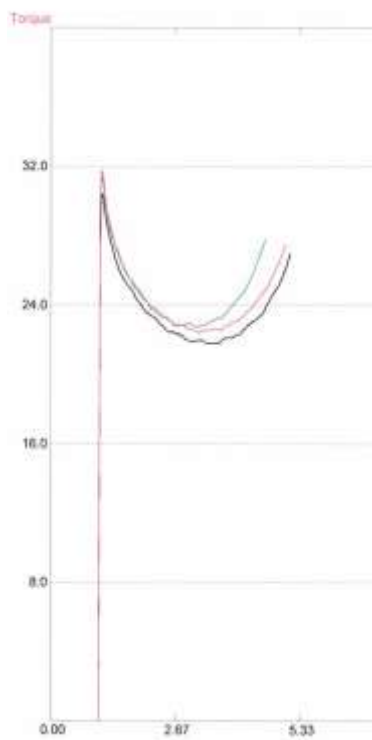


**Obrázek 25:** Porovnání křivek viskozity a bezpečnosti Mooney směsí EPDM2





**Obrázek 26:** Porovnání křivek viskozity a bezpečnosti Mooney směsí SBR1



**Obrázek 27:** Porovnání křivek viskozity a bezpečnosti Mooney směsí SBR2

U testování směsí se sníženým obsahem urychlovače (-10 % a -20 %) došlo k prodloužení bezpečnosti směsí a to má negativní vliv při zpracování nástřikovou technologií.

Při zvýšeném obsahu urychlovače (+10 %) oproti dávkování TMTD, se tato změna na měřených parametrech neprojevila, vzhledem k ceně není zvýšení obsahu urychlovače vhodné. U zvýšení obsahu urychlovače na +20 % došlo ke zkrácení bezpečnosti směsí a tudíž toto z hlediska dalších výrobních operací není vhodné.

### 7.3 Zkoušky na vulkanizátech

Jedná se o fyzikálně mechanické zkoušky vlastností:

- moduly tažnosti 100/ 200/ 300 %
- tažnost
- tvrdost
- pevnost
- hustota
- elasticita
- tepelné stárnutí.

Měření byla prováděna na základě laboratorních míchání jednotlivých směsí. Výsledky měření jsou uvedeny v tabulkách 17– 28.

Plotničky pro přípravu zkušebních tělísek byly z připravených směsí lisovány na hydraulickém lise 400 × 400, při teplotě 150 °C s pomocí ocelových rámečků. Plotničky měly rozměry 150 × 150 × 2 mm, byly lisovány za použití tvárnice daných rozměrů.

Doba lisování vycházela z hodnot  $t_{90}$  uvedených v tabulkách 7 – 10, ke kterým byla připočtena doba 5 min.

## 7.4 Tahové zkoušky

V následujících tabulkách 17 - 20 bylo pro grafické znázornění použito hodnot mediánů z měřících protokolů uvedených v seznamu příloh (PXII – PXV).

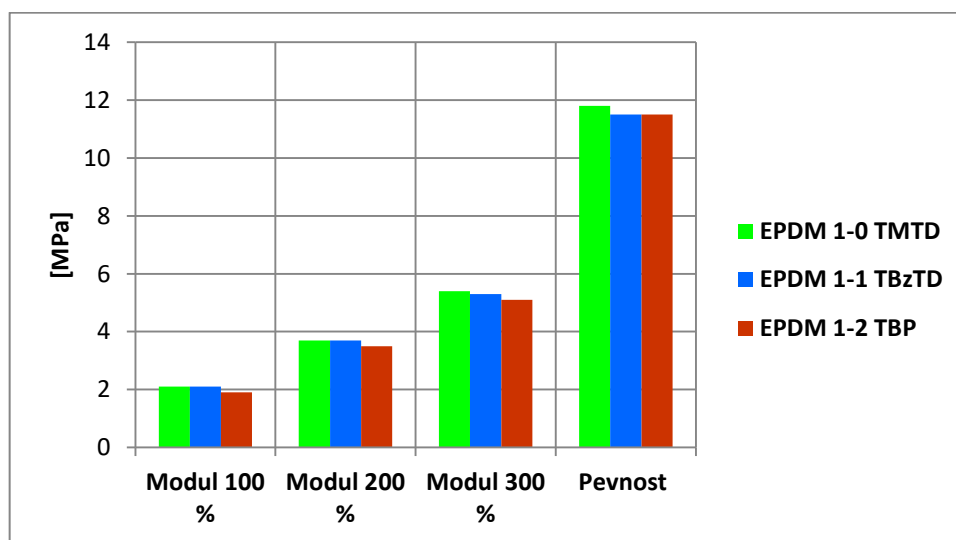
Grafy i tabulky s tahovými moduly jednotlivých testovaných směsí ukazují, že výsledné naměřené hodnoty u všech modulů se pohybují v hodnotách stejných nebo blízkých naměřeným hodnotám směsí míchaných s urychlovačem TMTD.

### 7.4.1 Směs EPDM 1

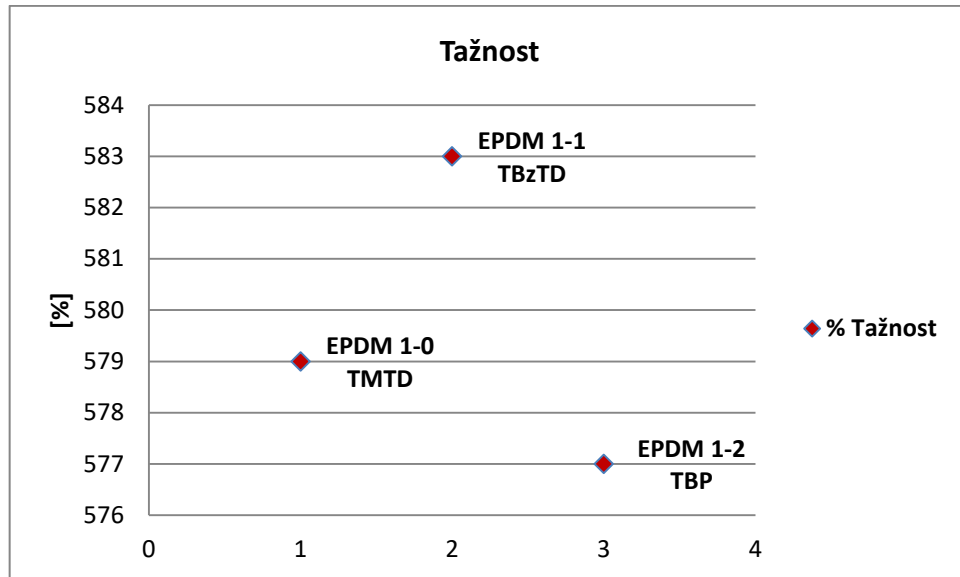
Jak vyplývá z měření – viz tabulka 17 a obrázek 28 a 29 u směsi EPDM 1, nedošlo k žádným výrazným změnám naměřených hodnot.

*Tabulka 17: Hodnoty měření k obrázku 28 a 29 [P XII.a – P XII.c]*

Název směsi	Urychlovač	Modul 100%	Modul 200%	Modul 300%	Pevnost	Tažnost
		MPa	MPa	MPa	MPa	%
EPDM 1-0	TMTD	2,1	3,4	5,4	11,8	579
EPDM 1-1	TBzTD	2,1	3,7	5,3	11,5	583
EPDM 1-2	TBP	1,9	3,5	5,1	11,5	577



*Obrázek 28: Porovnání modulů a pevnosti vulkanizátů ze směsí EPDM I*



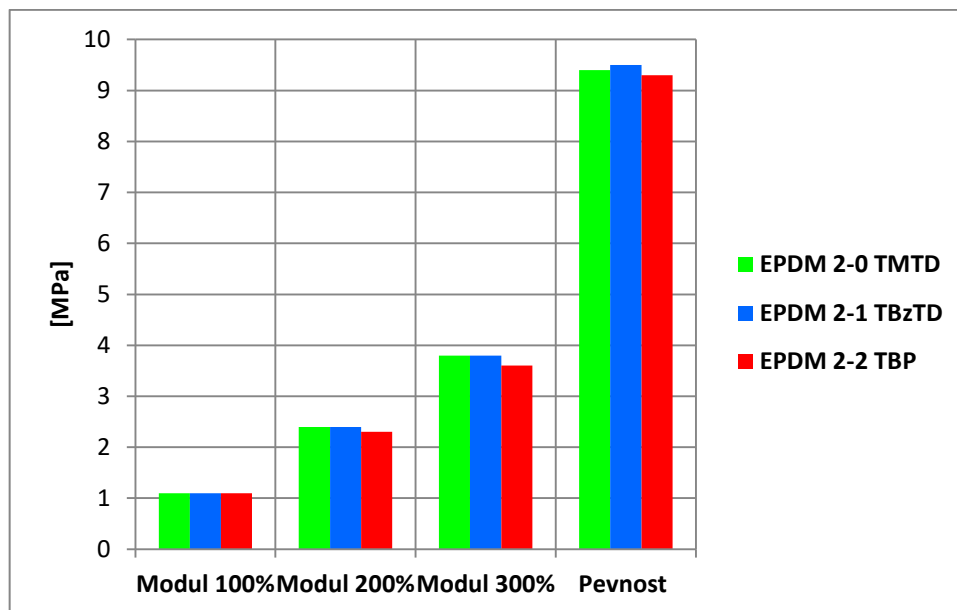
*Obrázek 29: Hodnoty tažnosti směsí EPDM1*

#### 7.4.2 Směs EPDM 2

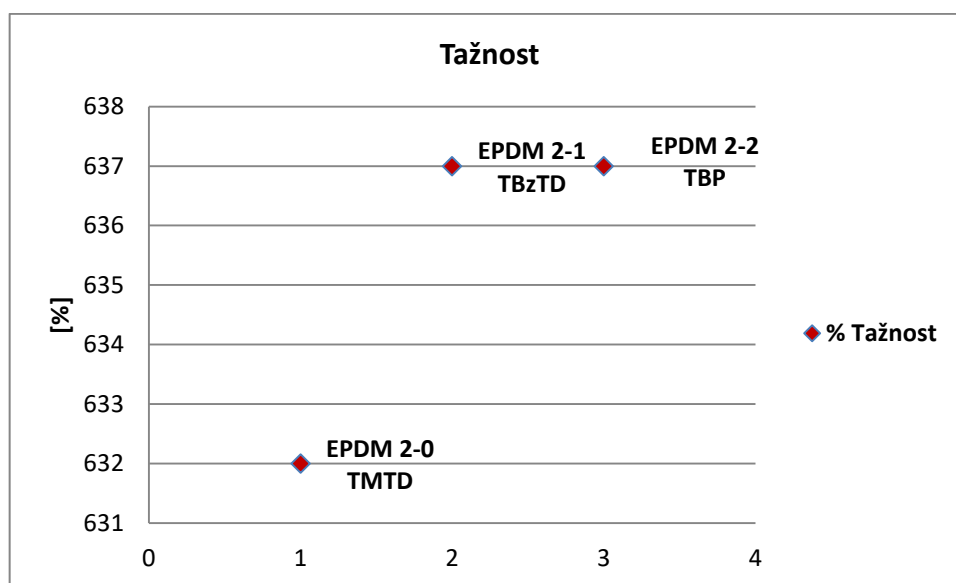
Stejná situace, jako u náměrů EPDM 1, se opakuje i u měření směsí EPDM 2. Jak vyplývá z měření modulů, pevnosti a tažnosti – viz tabulka 18 a obrázek 30 a 31, u směsi EPDM 2, hodnoty naměřené u ekvivalentů jsou praktické shodné s náměry u směsi s TMTD.

*Tabulka 18: Hodnoty měření k obrázku 30 a 31 [PXIII.a – P XIII.c]*

Název směsi	Urychlovač	Modul 100%	Modul 200%	Modul 300%	Pevnost	Tažnost
		MPa	MPa	MPa		
EPDM 2-0	TMTD	1,1	2,4	3,8	9,4	632
EPDM 2-1	TBzTD	1,1	2,4	3,8	9,5	637
EPDM 2-2	TBP	1,1	2,3	3,6	9,3	637



Obrázek 30: Porovnání modulů a pevnosti vulkanizátů ze směsí EPDM 2



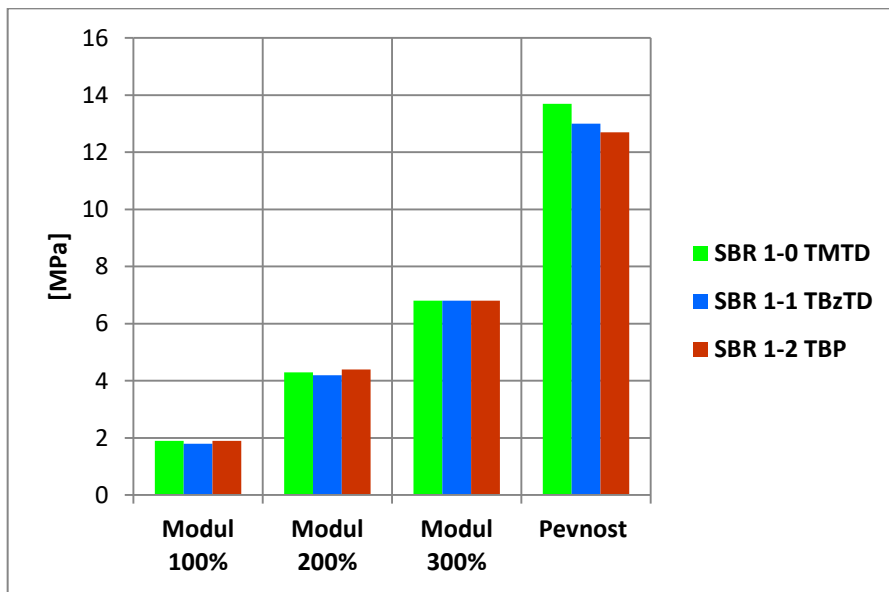
Obrázek 31: Hodnoty tažnosti směsí EPDM 2

### 7.4.3 Směs SBR 1

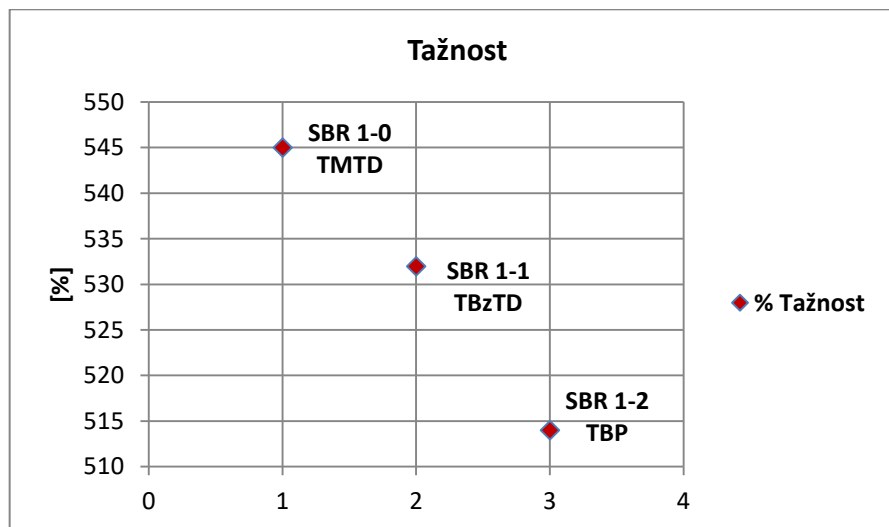
Ani u směsí z SBR 1, se úroveň naměřených hodnot, neliší od výsledků náměrů výše uvedených směsí. Měřením modulů, pevnosti a tažnosti – viz tabulka 19 a obrázky 32 a 33, u směsí SBR 1, zjišťujeme, že hodnoty naměřené u ekvivalentů jsou praktické shodné s náměry u směsí s TMTD.

Tabulka 19: Hodnoty měření k obrázku 32 a 33 [P XIV.a – P XIV.c]

Název směsi	Urychlovač	Modul 100%	Modul 200%	Modul 300%	Pevnost	Tažnost
		MPa	MPa	MPa	MPa	%
SBR 1-0	TMTD	1,9	4,3	6,8	13,7	545
SBR 1-1	TBzTD	1,8	4,2	6,8	13	532
SBR 1-2	TBP	1,9	4,4	6,8	12,7	514



Obrázek 32: Porovnání modulů a pevnosti vulkanizátů ze směsí SBR 1



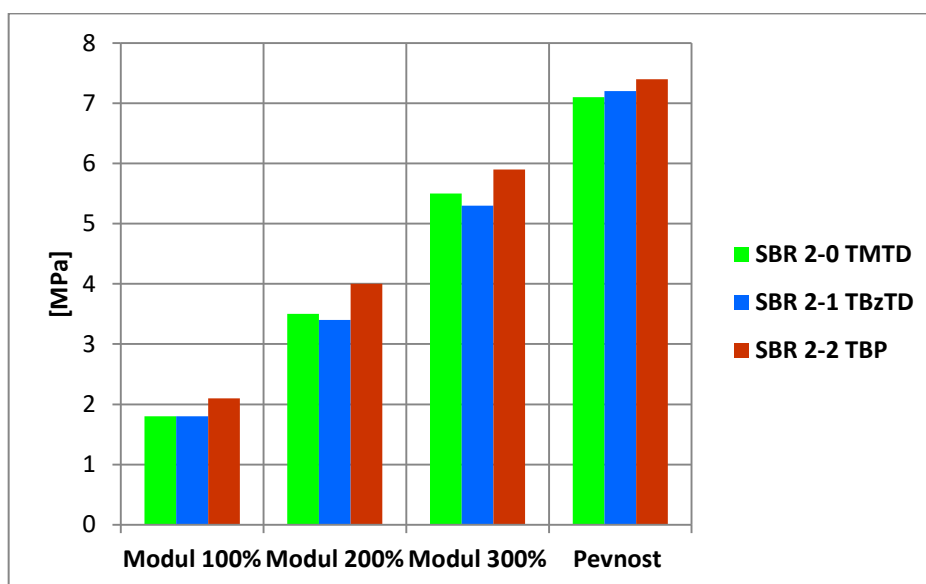
Obrázek 33: Hodnoty tažnosti směsí SBR 1

#### 7.4.4 Směs SBR 2

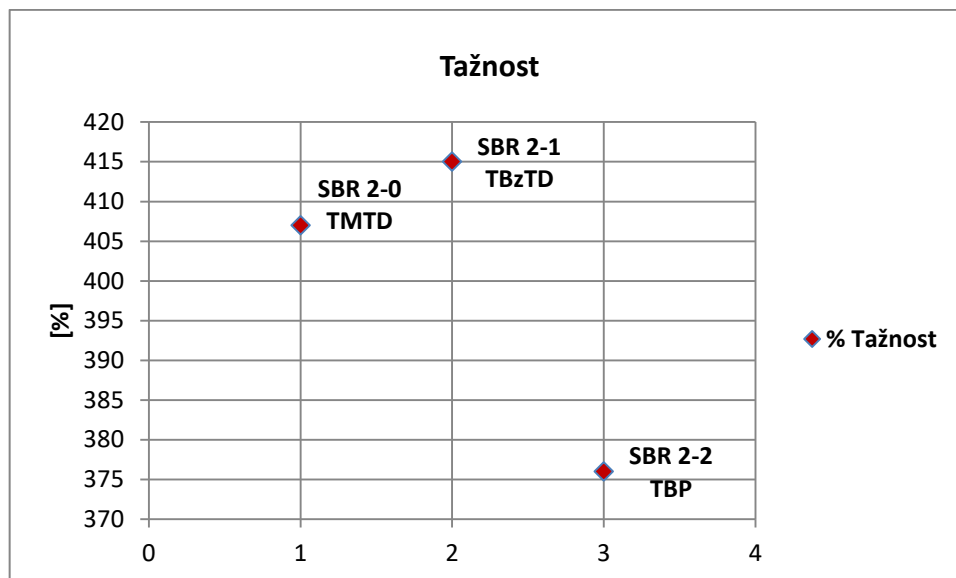
U směsí z SBR 2, jsou moduly tažnosti při použití TBP vyšší než u použití urychlovače TMTD viz tabulka 20 a obrázek 34 a 35. Hodnoty měření pevnosti u TBzTD a TBP jsou téměř totožné s hodnotami naměřenými u TMTD. Tažnost se u ekvivalentů pohybuje směrem nahoru i dolů, ovšem v tolerancích.

*Tabulka 20: Hodnoty měření k obrázku 34 a 35 [P XV.a – P XV.c]*

Název směsi	Urychlovač	Modul 100%	Modul 200%	Modul 300%	Pevnost	Tažnost
		MPa	MPa	MPa	MPa	%
SBR 2-0	TMTD	1,8	3,5	5,5	7,1	407
SBR 2-1	TBzTD	1,8	3,4	5,3	7,2	415
SBR 2-2	TBP	2,1	4	5,9	7,4	376



*Obrázek 34: Porovnání modulů a pevnosti vulkanizátů ze směsí SBR2*



*Obrázek 35: Hodnoty tažnosti směsí SBR2*

### Vyhodnocení tahových zkoušek

Jak je patrné z předchozích obrázků a tabulek, procentuálně stejné dávkování ekvivalentů urychlovače TMTD, nemělo vliv na naměřené parametry a tudíž není nutný zásah do složení směsi či tvářecích postupů.

U zkoušek směsí s urychlovači se sníženým množstvím, byly naměřeny hodnoty tažnosti přibližně stejné, došlo ovšem k poklesu pevnosti. Při testování se zvýšeným množstvím ekvivalentů (+10 %, +20%) došlo k poklesu tažnosti mimo tolerance.

Tudíž náhrada se sníženým i zvýšeným množstvím ekvivalentního urychlovače není vhodná, ať již z důvodu ceny či zpracovatelských ev. výsledných vlastností vulkanizátů.

### 7.5 Měření základních parametrů

V tabulkách 21 – 24 jsou uvedeny naměřené parametry tvrdosti, hustoty a elasticity. Vzhledem k tomu, že naměřené hodnoty jsou téměř shodné s parametry naměřenými s TMTD, nejsou dále graficky zobrazovány.

Výsledky testů směsí se zvýšeným či sníženým množstvím ekvivalentních urychlovačů je uvedeno ve vyhodnocení zkoušek vulkanizátů.



## 7.5.1 Směs EPDM

*Tabulka 21: Výsledné hodnoty zkoušek vulkanizátů ze směsí EPDM 1 [PXIIa– PXIIc]*

Název směsi	Urychlovač	Tvrdość	Hustota	Elasticita
		ShA	g/cm <sup>3</sup>	%
EPDM 1-0	TMTD	60	1,206	44,1
EPDM 1-1	TBzTD	60	1,207	44,3
EPDM 1-2	TBP	60	1,207	44

## 7.5.2 Směs EPDM 2

*Tabulka 22: Výsledné hodnoty zkoušek vulkanizátů ze směsí EPDM 2 [PXIIIa - PXIIIc]*

Název směsi	Urychlovač	Tvrdość	Hustota	Elasticita
		ShA	g/cm <sup>3</sup>	%
EPDM 2-0	TMTD	37	1,115	45,9
EPDM 2-1	TBzTD	37	1,114	45,8
EPDM 2-2	TBP	38	1,114	45,2

## 7.5.3 Směs SBR 1

*Tabulka 23: Výsledné hodnoty zkoušek vulkanizátů ze směsí SBR 1 [PXIVa – PXIVc]*

Název směsi	Urychlovač	Tvrdość	Hustota	Elasticita
		ShA	g/cm <sup>3</sup>	%
SBR 1-0	TMTD	52	1,167	41,8
SBR 1-1	TBzTD	51	1,169	40,9
SBR 1-2	TBP	50	1,168	40,4

## 7.5.4 Směs SBR 2

*Tabulka 24: Výsledné hodnoty zkoušek vulkanizátů ze směsí SBR 2 [PXVa – PXVc]*

Název směsi	Urychlovač	Tvrdość	Hustota	Elasticita
		ShA	g/cm <sup>3</sup>	%
SBR 2-0	TMTD	63	1,286	55,4
SBR 2-1	TBzTD	61	1,288	55,4
SBR 2-2	TBP	61	1,288	54,7

**Vyhodnocení zkoušek vulkanizátů:**

*Tažnost* - největší difference oproti směsím s TMTD je u kaučuků na bázi SBR, směsi urychlené ekvivalenty, dávkované ve stejném množství jako TMTD, vykazují nižší hodnoty než směsi urychlené TMTD.

Při nižším dávkování urychlovačů (-10 %, -20 %) byly naměřeny hodnoty tažnosti přibližně stejné jako u dávkování urychlovače ve stejném množství jako TMTD, při dávkování +20% urychlovače došlo ke snížení povolených hodnot tažnosti v souvislosti se zvýšením tvrdosti.

*Tvrdoost* - u směsí EPDM1 jsou hodnoty u všech tří směsí stejné, u směsí EPDM 2 je tvrdost u směsí EPDM 2-2 o 1 °ShA vyšší než u směsí EPDM 1-0. Směsi na bázi kaučuku SBR s ekvivalenty mají nižší tvrdost než směsi SBR 1-0 a 2-0.

Ovšem všechny hodnoty tvrdosti Shore A, se při stejném dávkování urychlovačů, jako TMTD, pohybovaly v rámci povolených mezí.

U nižšího dávkování urychlovačů (-10 %, -20 %) došlo k poklesu tvrdosti všech směsí mimo povolené tolerance.

Toto se opakovalo i u dávkování zvýšeného množství (10 %, +20 %), hodnoty tvrdosti se navýšily mimo povolené tolerance.

*Elasticita* - hodnoty mají u všech testovaných směsí rozdílné parametry, pohybující se v desetinách % oproti směsím urychlených urychlovačem TMTD

*Pevnost v tahu*- hodnoty mají u všech testovaných směsí, kromě směsí SBR1, rozdílné parametry, ovšem v desetinách MPa oproti směsím urychlených urychlovačem TMTD.

U směsí SBR 1-2 je pevnost o 1 MPa nižší než u směsí SBR 1-0, s urychlovačem TMTD.

Z porovnávaných výsledků je patrné, že nedošlo k výrazným změnám a záměna urychlovače při dávkování stejného množství neměla na výsledky tahových zkoušek výrazný vliv.

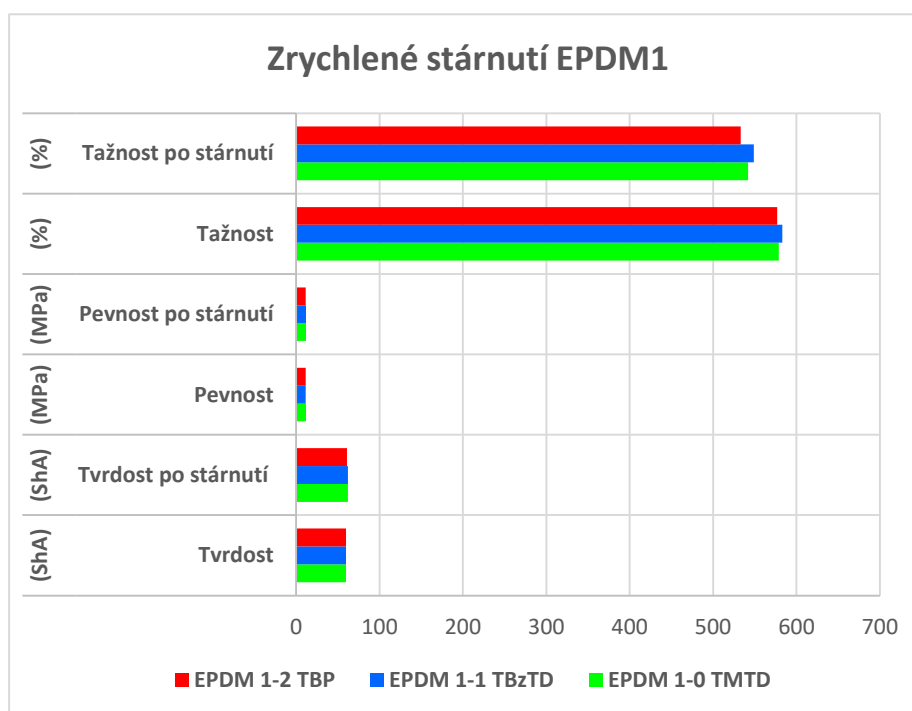
## 7.6 Zkoušky zrychleného stárnutí

Jedná se o zkoušky změny vlastností vulkanizátů v závislosti na čase, pod vlivem prostředí. Nevratné změny, které vznikly vlivem působení okolí označujeme jako stárnutí. Z těchto zkoušek odvozujeme dobu životnosti materiálu. V tomto případě bylo tepelné stárnutí provedeno při 70°C po dobu 72 hodin. Testování proběhlo dle normy ČSN 62 002. Hodnoty do tabulek 25–28 byly získány ze záznamů měření – viz přílohy P XVI - PXIX.

### 7.6.1 Směs EPDM 1

**Tabulka 25:** Porovnání hodnot zrychleného stárnutí vulkanizátů ze směsi EPDM 1 [PXVI]

směs	urychlovač	Tvrdość po stárnutí	Změna tvrdosti	Pevnosť po stárnutí	Změna pevnosti	Tažnosť po stárnutí	Změna tažnosti
		(ShA)	(%)	(MPa)	(%)	(%)	(%)
EPDM 1-0	TMTD	62	2	11,7	-0,85	542	-6,39
EPDM 1-1	TBzTD	62	2	11,8	2,61	549	-5,83
EPDM 1-2	TBP	61	1	11,3	-1,74	533	-7,63

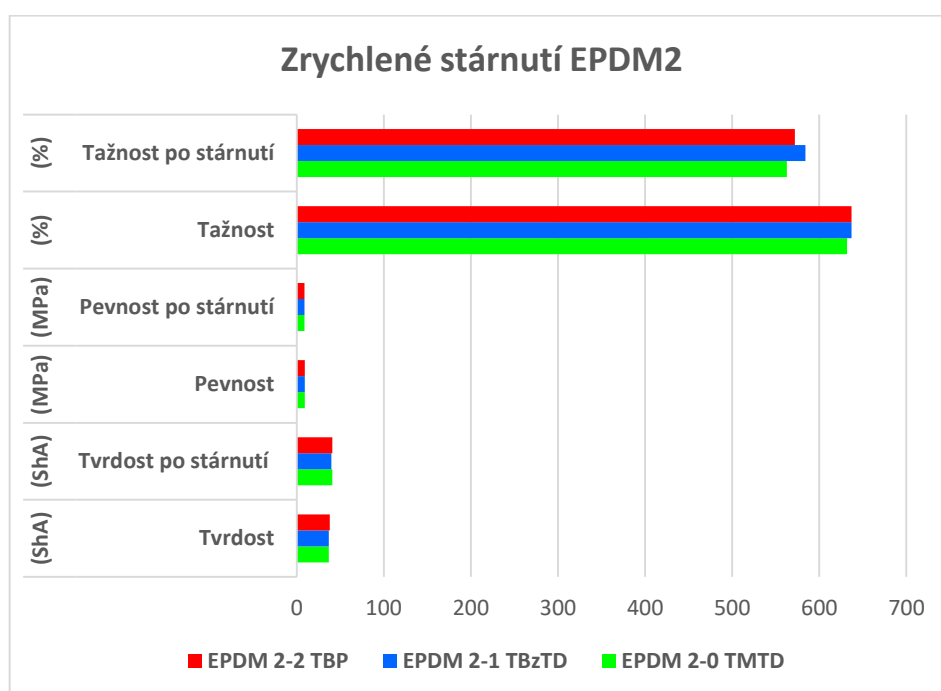


**Obrázek 36:** Graf porovnání hodnot zrychleného stárnutí vulkanizátů ze směsi EPDM 1

## 7.6.2 Směs EPDM 2

Tabulka 26: Porovnání hodnot zrychleného stárnutí vulkanizátů ze směsí EPDM 2[PVII]

směs	urychlovač	Tvrdoost po stárnutí	Změna tvrdosti	Pevnost po stárnutí	Změna pevnosti	Tažnost po stárnutí	Změna tažnosti
		(ShA)	(%)	(MPa)	(%)	(%)	(%)
EPDM 2-0	TMTD	41	4	8,9	-5,32	563	-10,92
EPDM 2-1	TBzTD	40	3	9	-5,26	584	-8,32
EPDM 2-2	TBP	41	3	9	-3,22	572	-10,2

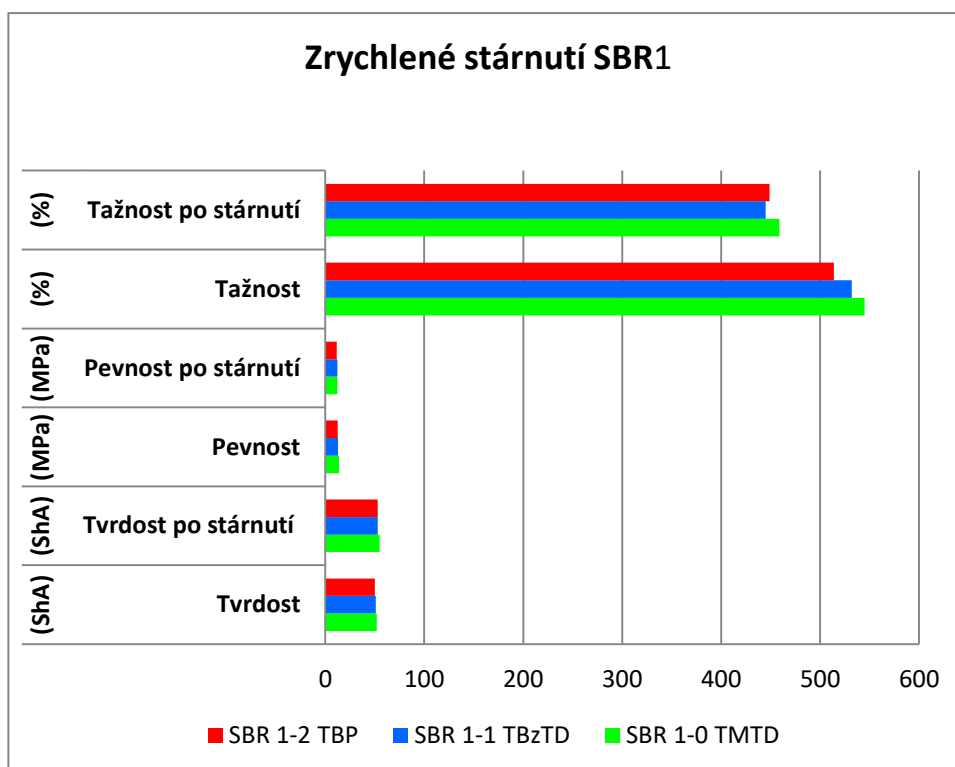


Obrázek 37: Graf porovnání hodnot zrychleného stárnutí vulkanizátů ze směsí EPDM 2

## 7.6.3 Směs SBR 1

Tabulka 27: Porovnání hodnot zrychleného stárnutí vulkanizátů ze směsí SBR1[PVIII]

směs	urychlovač	Tvrdoost po stárnutí	Změna tvrdosti	Pevnost po stárnutí	Změna pevnosti	Tažnost po stárnutí	Změna tažnosti
		(ShA)	(%)	(MPa)	(%)	(%)	(%)
SBR 1-0	TMTD	55	3	12,3	-10,22	459	-15,78
SBR 1-1	TBzTD	53	2	12,1	-6,92	445	-16,35
SBR 1-2	TBP	53	3	11,5	-9,45	449	-12,65

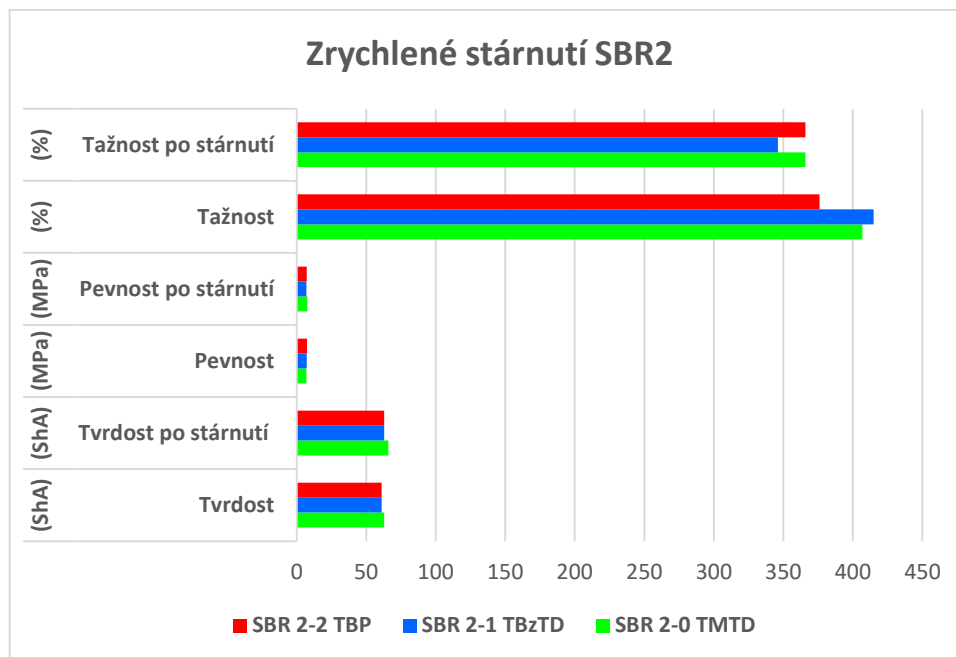


Obrázek 38: Graf porovnání hodnot zrychleného stárnutí vulkanizátů ze směsí SBR 1

#### 7.6.4 Směs SBR 2

Tabulka 28: Porovnání hodnot zrychleného stárnutí vulkanizátů ze směsí EPDM 1 [PXIX]

směs	urychlovač	Tvrdost po stárnutí	Změna tvrdosti	Pevnost po stárnutí	Změna pevnosti	Tažnost po stárnutí	Změna tažnosti
		(ShA)	(%)	(MPa)	(%)	(%)	(%)
SBR 2-0	TMTD	66	3	7,6	7,04	366	-10,07
SBR 2-1	TBzTD	63	2	7	-2,78	346	-16,63
SBR 2-2	TBP	63	2	7,3	-1,35	366	-2,66



**Obrázek 39:** Graf porovnání hodnot zrychleného stárnutí vulkanizátů ze směsí SBR 2

#### Vyhodnocení zkoušek stárnutí:

Hodnoty, které byly získány testováním na stárnutí pryže musí odpovídat hodnotám daných normou ČSN 62 002:

- Změna tvrdosti +/- 15 ShA
- Změna pevnosti +/- 30 %
- Změna tažnosti - 50 %

Jak vyplývá z výše uvedených tabulek, žádná z hodnot naměřených po testu stárnutí nepřekročila stanovenou mez.

Vzhledem k výsledkům získaných při základních měřeních na vulkanizátech urychlených ekvivalenty v množství -10 %, -20 %, +10 % a +20 %, oproti základnímu dávkování TMDT, viz tabulka 5, zkoušky stárnutí na těchto tělískách nebyla prováděna.

## ZÁVĚR

Hlavním cílem této diplomové práce bylo najít, z hlediska legislativy EU, nezávadný ekvivalent k urychlovači TMTD a porovnat vliv této změny v gumárenských směsích při jejich použití. Základním požadavkem bylo, aby se uvedená změna negativně neprojevila na základních parametrech směsi a tím i na kvalitě hotového výrobku.

Důvodem pro vznik bylo avizování a v některých automobilových závodech i aplikování zákazu používání TMTD v kaučukových směsích, jako původce vzniku karcinogenních nitrosaminů při vulkanizaci.

Původně používaný, výše uvedený urychlovač, byl nahrazen nezávadnými urychlovači TBzTD a TBP. Tyto urychlovače byly doporučeny i dodavateli, jako látky, které jsou evropskou legislativou povolené.

Pokud vyhodnotíme celé testování v této práci uvedené:

- Reologické vlastnosti – vulkanizační křivka, bezpečnost a viskozita Mooney, zde se projevily nepatrné odchylky, ale tyto jsou zcela bezvýznamné a na další zpracování směsi nemají vliv.
- Tvrdost směsí zůstala zachována, u všech testovaných směsí nedošlo k výkyvu hodnoty mimo stanovené meze.
- Pevnost, tažnost a moduly 100 %, 200 % a 300 % u všech směsí splnily požadované hodnoty. Jednotlivá měření se nepatrně liší, ovšem bez většího vlivu na celkové využití směsí
- U hustoty bylo předpokládáno, že se vzhledem k množství urychlovače nezmění. Toto se také potvrdilo.
- Hodnota elasticity byla u všech směsí testováním potvrzena.
- Tepelné stárnutí bylo provedeno při 70 °C, po dobu 72 hodin, V žádném parametru se neprojevila odchylka nad stanovenou mez.

Nejlepších výsledků dosáhly směsi, ve kterých bylo použito stejné množství ekvivalentních urychlovačů jako bylo množství TMTD.

Při sníženém dávkování urychlovače (-10%, -20%) se u směsi v některých případech naměřily mimo limitní hodnoty, což by mělo negativní vliv na další zpracovatelnost směsi.

U zvýšeného dávkování urychlovače se u některých měření objevil stejný efekt, v každém případě navýšení množství urychlovače TBzTD a TBP oproti dávkování TMTD, směsi prodraží, což není žádoucí.

Na základě uvedených výsledků se ukázalo, že urychlovače TBzTD a TBP je možno použít v uvedených směsích - na bázi kaučuků SBR a EPDM jako ekvivalentní náhradu původního urychlovače TMTD bez úpravy urychlovacího systému.

Pro potvrzení laboratorních výsledků by bylo nutno provést provozní míchání a následné ověření chování jednotlivých směsí ve výrobě při zpracování. Pro jednoznačné nahrazení urychlovače TMTD urychlovači TBzTD a TBP by bylo nutné toto odzkoušet i v dalších možných aplikacích (směsi na bázi NR, SBR, NBR ..atd.)



**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] MALÁČ, J.: Gumárenská technologie, Elektronická skripta UTB Zlín
- [2] STATISTA: <http://www.statista.com/statistics/275399/world-consumption-of-natural-and-synthetic-caoutchouc/>
- [3] MAHEL, J.: Lepivost tkaniny nánosované vrstvou gumárenské směsi, Diplomová práce, VUT Brno, dostupná z [https://www.vutbr.cz/studium/zaverecne-prace?zp\\_id=58586](https://www.vutbr.cz/studium/zaverecne-prace?zp_id=58586)
- [4] RULFOVÁ, D.: Výkvět gumárenských chemikálií (situační zpráva) předkládá ITC Zlín a.s., květen 2012
- [5] DUCHÁČEK, V.: Polymery – výroba, vlastnosti zpracování, použití, Praha 2006, ISBN 80-7080-6176
- [6] KUSÁ, G.: Výroba a spracovanie kaučukov a gumených výrobkov, Bratislava, STU, 2010, Edícia vysokoškolských učebníc. ISBN 978-80-227-3324-3
- [7] RULFOVÁ, D.: Nové typy vulkanizačních systémů – řešení omezení stávajících produktů z hlediska budoucnosti, (situační zpráva), předkládá ITC Zlín a.s., květen 2015
- [8] DVOŘÁK, Z.: Zpracovatelské procesy gumárenské pro konstrukční směry. Zlín 2011, 182s. [http://web.ft.utb.cz/cs/docs/T8ZPG\\_zpracovatelske\\_procesy\\_gumarenske.pdf](http://web.ft.utb.cz/cs/docs/T8ZPG_zpracovatelske_procesy_gumarenske.pdf)
- [9] BARLOW, F. W.: Rubber compounding: principles, materials and techniques, Marcel Dekker, New York, 1993, 294 p., ISBN 0-8247-8968-7
- [10] FRANTA, I.: et al., Gumárenská technologie I – Gumárenské suroviny, SNTL Praha, 1979, 04-618-79
- [11] CIESIELSKI, A.: An Introduction to Rubber Technology, Rapra Technology Limited, Shrewsbury, 1999, 179 p., ISBN 1-85957-150-6
- [12] CORAN, A. Y.: Vulcanization, MARK, J. E., ERMAN, B., EIRICH, F. R.: The Science and Technology of Rubber, 3rd E., Elsevier Academic Press, Burlington 005, p. 321 – 366, ISBN 0-12-464786-3
- [13] DUCHÁČEK, V., HRDLIČKA, Z.: Gumárenské suroviny a jejich zpracování, VŠCHT Praha, 1999, 200 p., ISBN 8-0708-0352-5
- [14] DUCHÁČEK, V.: Gumárenské listy 11, 2007, č. 1, s.7
- [15] DUCHÁČEK, V.: Vulkanizační činidla, GS ČSPCH, Zlín 2003

- [16] CHAPMAN, A. V., JOHNSON, T.: The Role of Zinc in the Vulkanisation of Styrene Butadiene Rubber, *KGK – Kautschuk Gummi Kunststoffe*, Vol. 58, No. 7-8, p. 358 – 361, 2005
- [17] MARCÍN, J.: *Vulkanizace*, SNTL Praha 1977, 165 p. 04-601-77
- [18] PALYS, L. H.: *Peroxide Cure Systems*, DICK, J. S.: *Rubber Technology*, Hanser Publishers, München, 2001, p. 411-437, ISBN 3-446-19186-0
- [19] HAMED, G. R.: *Materials and Compounds*, GENT, A. L.: *Engineering with Rubber*, 2nd Ed., Hanser Publishers, München, 2001, p. 11-34, ISBN 1-56990-299-2
- [20] ŠPAČEK, J.: *Technologie gumárenská a plastikářská II*, SNTL Praha 1987, 200 p., 05-014-87
- [21] WYPYCH, G.: *Handbook of Fillers 3rd Ed.*, ChemTec Publishing, Toronto, 2010, p. 13-161, ISBN 978-1-895198-41-6
- [22] PREKOP, Š., et al.: *Gumářská Technologia I.*, Žilinská univerzita v Žilíně, Žilina 1998, 282 p., ISBN 8-0710-0483-9
- [23] <http://us.123rf.com/450wm/molekuul/molekuul1409/molekuul140900443/32093881-saturated-fatty-acids-butyric-caproic-caprylic-capric-lauric-myristic-palmitic-and-stearic-acid-styl.jpg?ver=6>
- [24] KREJSA, M. R., KÖNIG, J. L.: *The Nature of sulfur vulkanization*, CRC Press Inc., 1993, 475 – 492 p. ISBN 0-8493-4401-8, [online]. [cit 2010-03-10]. Dostupný z [www:http://books.google.com](http://books.google.com).
- [25] GREYSER, M., MC GILL, W. J.: Thiuram – Accelerated Sulfur Vulkanization. IV. Zinc Dimethyldithiocarbamate – Accelerated Sulfur Vulcanization, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 60, No 3, p. 449 - 454, 1996
- [26] DING, R., LEONOV, A.: A Kinetic Model for Sulfur Accelerated Vulcanization of a Natural Rubber Compound, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 61., No 3, p. 455 -463, 1996
- [27] KREJSA, M. R., KÖNIG, J. L., SULLIVAN, A. B.: Analysis of the mechanism of N-t-Buthyl-2-Benzothiazol Sulfenamid Accelerated Sulfur Vulcanization of cis-Polyisoprene, *Rubber Chemistry and Technology*, Vol. 67, No 2, p. 348 – 358. 1994
- [28] VERSLOOT, P., HAASNOOT, J. G., NIEUVENHUIZEN P. J. et al.: Sulfur Vulcanization of simple Model Olefins, Part V: Double Bond Isomerization, During Acceleration

- ted Sulfur Vulcanization as Studied by Model Olefins, Rubber Chemistry and Technology, Vol. 70, No. 1, p. 106 – 119, 1997
- [29] DATTA, R. N., TALMA, A. G., HUNTINK, N. M.: Low Temperature Curing by Using Zinc-2-mercaptobenzothiazole (ZMBT) in Combination with Dithiocarbamates (DC) and Amine Curing Systems, KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe, Vol. 56, No 7-8, p. 401-404, 2003
- [30] WILCZYNSKI, O., POSPÍŠIL, R.: RPA – univerzální nástroj pro gumárenský průmysl, Plasty a kaučuk, 2008, No. 11-12, p. 326-334
- [31] CANCER STATEMENT. HSE, Health and Safety Executive, c 1999. Dostupné z <http://www.hse.gov.uk/rubber/cancerstatement.html>
- [32] [http://www.coos.cc/product\\_detail\\_en/id/104.html](http://www.coos.cc/product_detail_en/id/104.html)
- [33] <http://image.made-in-china.com/2f0j10LecErazBIikt/-Thiurams-TBzTD.jpg>
- [34] AKROCHEM, materiálový list TBzTD. Dostupný z [http://www.akrochem.com/pdf/product/rubber\\_chemicals/accelerator\\_tbztd.pdf](http://www.akrochem.com/pdf/product/rubber_chemicals/accelerator_tbztd.pdf)
- [35] MLPC, materiálový list TBP. Dostupný z [www.westcoastpolychem.com/.../Mixland/Mixland+%20TBP.pdf](http://www.westcoastpolychem.com/.../Mixland/Mixland+%20TBP.pdf)
- [36] ANYKING INTERNATIONAL TRADING CO., Dostupný z [www.anyking.com.tw/en/rubber\\_info.php?class=22](http://www.anyking.com.tw/en/rubber_info.php?class=22)
- [37] MECHANICKÉ VLASTNOSTI POLYMERŮ – STATICKÉ NAMÁHÁNÍ, dostupné z <https://publi.cz/books/180/09.html>
- [38] PARIN SHETH, PROF. RUPANDE N. DESAI: Replacing TMTD with Nitrosamine Free TBzTD – Accelerator in Curing of Rubber, Vol 1, Issue 3, 2013, ISSN (online) 2321-0
- [39] [https://www.tcmda.com/Global/Aminraporter/MIT Nitrosamines report final.pdf](https://www.tcmda.com/Global/Aminraporter/MIT%20Nitrosamines%20report%20final.pdf)

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

dsk	díly na sto dílů kaučuku
phr	parts per hundred rubber ( viz dsk)
ppb	parts per milion (miliardtina z celku)
NR	přírodní kaučuk
SBR	styren butadienový kaučuk
BR	butadienový kaučuk
IR	isoprenový kaučuk
EPDM	etylen-propylen dienový kaučuk
EPM	etylen-propylenový kopolymer
ZnO	oxid zinečnatý
CaCO <sub>3</sub>	uhličitan vápenatý
TATD	tetraalkylthiuram disulfid
DSC	diferenciální snímací kalorimetrie
MgO	oxid hořečnatý
C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> COOH	kyselina stearová
C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> COOH	kyselina laurová
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> COOH	kyselina 2-etyl kapronová
TMTD	tetramethylthiuram disulfid - C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
TBzTD	tetrabenzylthiuramdisulfid - C <sub>30</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
TBP	poly-terc-butylfenoldisulfid – (C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O) <sub>x</sub> .(Cl <sub>2</sub> S <sub>2</sub> ) <sub>y</sub>
CAS	ChemicalAbstractsService
ETU	ethylthiourea
EV systém	účinný vulkanizační systém
°C	stupeň Celsia
°ML	jednotka Mooney

---

MH	maximální kroutící moment
ML	minimální kroutící moment
t <sub>90</sub>	čas potřebný k dosažení 90 % zesíťování vzorku [min]
ts <sub>2</sub>	doba tečení (bezpečnost směsi)

**SEZNAM ROVNIC**

(1) Pevnost v tahu.....	45
(2) Tažnost.....	46
(3) Hustota .....	46
(4) Zkouška zrychleného stárnutí.....	47

## SEZNAM OBRÁZKŮ

<b>Obrázek 1:</b> Graf spotřeby přírodního a syntetického kaučuku (v 1000 t) [2] .....	13
<b>Obrázek 2:</b> Schéma hnětacího stroje [1,8] .....	15
<b>Obrázek 3:</b> Schéma dvouválce s míchaným materiálem [8] .....	16
<b>Obrázek 4:</b> a) monosulfidická příčná vazba spojující 2 kaučukové řetězce, .....	17
<b>Obrázek 5:</b> Rámcové schéma reakcí při vulkanizaci kaučukové směsi elementární sírou a donory síry [7, 13] .....	19
<b>Obrázek 6:</b> Standardní vulkanizační křivka urychleného vulkanizačního systému [26] .....	20
<b>Obrázek 7:</b> Příčná vazba vzniklá spojením 2 atomů uhlíku [11] .....	24
<b>Obrázek 8:</b> Schematický vzorec kyseliny stearové [23] .....	27
<b>Obrázek 9:</b> Schematický vzorec kyseliny laurové [23] .....	27
<b>Obrázek 10:</b> Schematický vzorec kyseliny 2-etylkapronové [23] .....	27
<b>Obrázek 11:</b> Strukturní vzorec TMTD [ 32] .....	34
<b>Obrázek 12:</b> Strukturní vzorec TBzTD [33] .....	35
<b>Obrázek 13:</b> Strukturní vzorec TBP [ 35] .....	36
<b>Obrázek 14:</b> Rheometr MONSANTO MDR 2000 E.....	42
<b>Obrázek 15:</b> Průběh vulkanizační křivky [30] .....	43
<b>Obrázek 16:</b> Rheometr MONSANTO MV 2000 E .....	43
<b>Obrázek 17:</b> Tvrdoměr Bareiss.....	44
<b>Obrázek 18:</b> Typická deformační křivka pro polymery [37] .....	45
<b>Obrázek 19:</b> Trhací stroj Monsanto T 2000 .....	45
<b>Obrázek 20:</b> Porovnání vulkanizačních křivek směsí EPDM 1 .....	50
<b>Obrázek 21:</b> Porovnání vulkanizačních křivek směsí EPDM 2.....	51
<b>Obrázek 22:</b> Porovnání vulkanizačních křivek směsí SBR1 .....	51
<b>Obrázek 23:</b> Porovnání vulkanizačních křivek směsí SBR2 .....	52
<b>Obrázek 24:</b> Porovnání křivek viskozity a bezpečnosti Mooney směsí EPDM1 .....	56
<b>Obrázek 25:</b> Porovnání křivek viskozity a bezpečnosti Mooney směsí EPDM2 .....	56
<b>Obrázek 26:</b> Porovnání křivek viskozity a bezpečnosti Mooney směsí SBR1 .....	57
<b>Obrázek 27:</b> Porovnání křivek viskozity a bezpečnosti Mooney směsí SBR2.....	57
<b>Obrázek 28:</b> Porovnání modulů a pevnosti vulkanizátů ze směsí EPDM1 .....	59
<b>Obrázek 29:</b> Hodnoty tažnosti směsí EPDM1 .....	60
<b>Obrázek 30:</b> Porovnání modulů a pevnosti vulkanizátů ze směsí EPDM 2 .....	61
<b>Obrázek 31:</b> Hodnoty tažnosti směsí EPDM 2 .....	61

---

<b>Obrázek 32:</b> Porovnání modulů a pevnosti vulkanizátů ze směsí SBR 1.....	62
<b>Obrázek 33:</b> Hodnoty tažnosti směsí SBR 1 .....	62
<b>Obrázek 34:</b> Porovnání modulů a pevnosti vulkanizátů ze směsí SBR2.....	63
<b>Obrázek 35:</b> Hodnoty tažnosti směsí SBR2 .....	64
<b>Obrázek 36:</b> Graf porovnání hodnot zrychleného stárnutí vulkanizátů ze směsí EPDM 1 .....	67
<b>Obrázek 37:</b> Graf porovnání hodnot zrychleného stárnutí vulkanizátů ze směsí EPDM 2 .....	68
<b>Obrázek 38:</b> Graf porovnání hodnot zrychleného stárnutí vulkanizátů ze směsí SBR 1 .....	69
<b>Obrázek 39:</b> Graf porovnání hodnot zrychleného stárnutí vulkanizátů ze směsí SBR 2 .....	70



## SEZNAM TABULEK

<i>Tabulka 1: Teroretické složení kaučukové směsi v disk .[1]</i> .....	13
<i>Tabulka 2: Síťovací účinnost různých vulkanizačních činidel [7]</i> .....	21
<i>Tabulka 3: Nejpoužívanější skupiny peroxidů pro vulkanizaci kaučuků [18]</i> .....	23
<i>Tabulka 4: Nejběžnější aktivátory peroxidové vulkanizace [13]</i> .....	28
<i>Tabulka 5: Rozdělení urychlovačů sirné vulkanizace [7]</i> .....	30
<i>Tabulka 6: Receptury testovaných směsí</i> .....	39
<i>Tabulka 7: Požadované parametry testovaných směsí</i> .....	39
<i>Tabulka 8: Hodnoty měření vulkanizačních charakteristik směsi EPDM 1 [PIV.a – PIV.c]</i> .....	48
<i>Tabulka 9: Hodnoty měření vulkanizačních charakteristik směsi EPDM 2 [P V.a – P V.c]</i> .....	49
<i>Tabulka 10: Hodnoty měření vulkanizačních charakteristik směsi SBR1 [P VI.a – P VI.c]</i> .....	49
<i>Tabulka 11: Hodnoty měření vulkanizačních charakteristik směsi SBR2[P VII.a – P VII.c]</i> .....	50
<i>Tabulka 12: Požadované hodnoty viskozity a bezpečnosti Mooney</i> .....	53
<i>Tabulka 13: Hodnoty měření viskozity a bezpečnosti Mooney směsi EPDM1</i> .....	53
<i>Tabulka 14: Hodnoty měření viskozity a bezpečnosti Mooney směsi EPDM2</i> .....	54
<i>Tabulka 15: Hodnoty měření viskozity a bezpečnosti Mooney směsi SBR1</i> .....	54
<i>Tabulka 16: Hodnoty měření viskozity a bezpečnosti Mooney směsi SBR2</i> .....	55
<i>Tabulka 17: Hodnoty měření k obrázku 28 a 29 [P XII.a – P XII.c]</i> .....	59
<i>Tabulka 18: Hodnoty měření k obrázku 30 a 31 [PXIII.a – P XIII.c]</i> .....	60
<i>Tabulka 19: Hodnoty měření k obrázku 32 a 33 [P XIV.a – P XIV.c]</i> .....	62
<i>Tabulka 20: Hodnoty měření k obrázku 34 a 35 [P XV.a – P XV.c]</i> .....	63
<i>Tabulka 21: Výsledné hodnoty zkoušek vulkanizátů ze směsi EPDM 1 [PXIIa– PXIIc]</i> .....	65
<i>Tabulka 22: Výsledné hodnoty zkoušek vulkanizátů ze směsi EPDM 2 [PXIIIa - PXIIIc]</i> .....	65
<i>Tabulka 23: Výsledné hodnoty zkoušek vulkanizátů ze směsi SBR 1 [PXIVa – PXIVc]</i> .....	65
<i>Tabulka 24: Výsledné hodnoty zkoušek vulkanizátů ze směsi SBR 2 [PXVa – PXVc]</i> .....	65
<i>Tabulka 25: Porovnání hodnot zrychleného stárnutí vulkanizátů ze směsi EPDM 1 [PXVI]</i> .....	67

---

<b>Tabulka 26:</b> Porovnání hodnot zrychleného stárnutí vulkanizátů ze směsí EPDM 2[PVII] .....	68
<b>Tabulka 27:</b> Porovnání hodnot zrychleného stárnutí vulkanizátů ze směsí SBR1[PVIII] .....	68
<b>Tabulka 28:</b> Porovnání hodnot zrychleného stárnutí vulkanizátů ze směsí EPDM 1[PXIX] .....	69

## SEZNAM PŘÍLOH

P I.....	TPD URYCHLOVAČE TMTD
P II .....	TPD URYCHLOVAČE TBzTD
P III .....	MATERIÁLOVÝ LIST URYCHLOVAČE TBP
P IVa-c .....	VULKANIZAČNÍ KŘIVKY SMĚSÍ EPDM1
P Va-c .....	VULKANIZAČNÍ KŘIVKY SMĚSÍ EPDM2
P VIa-c .....	VULKANIZAČNÍ KŘIVKY SMĚSÍ SBR1
P VIIa-c.....	VULKANIZAČNÍ KŘIVKY SMĚSÍ SBR2
P VIIIa-c .....	KŘIVKY VISKOZITY A BEZPEČNOSTI MOONEYSMĚSÍ EPDM1
P IXa-c .....	KŘIVKY VISKOZITY A BEZPEČNOSTI MOONEYSMĚSÍ EPDM2
P Xa-c .....	KŘIVKY VISKOZITY A BEZPEČNOSTI MOONEY SMĚSÍ SBR1
P XIa-c .....	KŘIVKY VISKOZITY A BEZPEČNOSTI MOONEYSMĚSÍ SBR2
P XIIa-c.....	HODNOTY MĚŘENÍ VULKANIZÁTŮ ZE SMĚSÍ EPDM1
P XIIIa-c .....	HODNOTY MĚŘENÍ VULKANIZÁTŮ ZE SMĚSÍ EPDM2
P XIVa-c .....	HODNOTY MĚŘENÍ VULKANIZÁTŮ ZE SMĚSÍ SBR1
P XVa-c.....	HODNOTY MĚŘENÍ VULKANIZÁTŮ ZE SMĚSÍ SBR2
P XVIa-c ....	HODNOTY MĚŘENÍ VULKANIZÁTŮ PO STÁRNUTÍ ZE SMĚSÍ EPDM1
P XVIIa-c....	HODNOTY MĚŘENÍ VULKANIZÁTŮ PO STÁRNUTÍ ZE SMĚSÍEPDM2
P XVIIIa-c.....	HODNOTY MĚŘENÍ VULKANIZÁTŮ PO STÁRNUTÍ ZE SMĚSÍ SBR1
P XIXa-c .....	HODNOTY MĚŘENÍ VULKANIZÁTŮ PO STÁRNUTÍ ZE SMĚSÍSBR2

# PŘÍLOHA I: TPD URYCHLOVAČE TMTD

VEROCHEM, Uherské Hradiště  
Technické podmínky

U  
strana 1/5  
Ing. J. J. Panáček  
Křesťanský ml. 152  
36 02 Uherské Hradiště

## VERAX TMTD/C TPD 003 / 2002

Tyto podmínky platí pro výrobu, přejímku a použití gumárenského urychlovače VERAX TMTD/C od 1.1.2002.

### I. Všeobecně

1. "VERAX TMTD/C" je obchodní název produktu, obsahujícího jakožto základní látku tetrametyltiuramdisulfid. Sumární vzorec základní látky je  $C_6 H_{12} N_2 S_4$ , její molekulová hmotnost je 240,4 relat. jednotek. Vedle základní látky obsahuje VERAX TMTD/C definované množství oleje, kterým je zabezpečena neprášivost výrobku.
2. VERAX TMTD/C je extrémní urychlovač vulkanizace pro různé druhy syntetických kaučuků a lze jej vhodně použít v širokém spektru běžných metod zpracování. Je často používán jako sekundární urychlovač. Je dodavatel síry do vulkanizace a vulkanizátu dává výbornou odolnost proti stárnutí vlivem teploty. Používá se k výrobě bílých a jasných barev gumárenských výrobků a do zboží přicházejících do styku s potravinářskými materiály ( za podmínek stanovených v naší zemi).
3. V objednávce musí být uvedeny tyto údaje :
  - a, Název výrobku
  - b, Hmotnost v kg
  - c, Odkaz na tyto TPD
  - d, Zvláště dohodnuté požadavky : např. způsob balení , druh palet

### II. Technické požadavky

4. VERAX TMTD/C musí vyhovovat těmto požadavkům :

Jakostní znak	Požadovaná úroveň	Metoda zkoušení
Bod tání	Min. 143 °C	ASTM D 1519
Obsah popela	Max. 0,5 %	ASTM D 4574
Obsah těkavých látek	Max. 0,6 %	ASTM D 4571
Obsah účinné látky	Min. 94 %	Q/LH-0106-07(01)
Zbytek na síti - 0,063 mm	Max. 0,5 %	ASTM D 5461
- 0,12 mm	Max. 0,1 %	ASTM D 5461
Obsah oleje	Max. 2 %	PN -C-83033 (příl.I)

# PŘÍLOHA P II: TPD URYCHLOVAČE TBZTD



SAFETY DATA SHEET  
According to Regulation (EC) No. 1907/2006

## PERKACIT TBZTD

### 1. IDENTIFICATION OF THE SUBSTANCE OR PREPARATION AND THE COMPANY/UNDERTAKING

Product label name Tetrabenzylthiuram disulfide  
Supplier Performance Additives Italy S.p.A.  
Zona Industriale "A"  
86039 Termoli (CB)  
Italy  
Tel. +39 0875 58941  
Emergency telephone +49 40 30 299 - 0 (only during office hours, Behn Meyer  
Europe GmbH, Ballindamm 1, D-20095 Hamburg)

Intended use Vulcanisation accelerator

### 2. COMPOSITION/INFORMATION ON INGREDIENTS

This product is to be considered as a substance in conformance to EC directives.

Information on hazardous ingredients

Chemical description Tetrabenzylthiuram disulfide

Composition / information on ingredients

Number	% w/w	CAS-number	Chemical name	
1	99,5	10591-85-2	Tetrabenzylthiuram disulfide	
Number	EC-number	Annex-1 number	Symbol(s) (EU classification)	Risk-phrase(s)
1	404-310-0	016-073-00-7	none	R53

Other information Formula: C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>.

### 3. HAZARDS IDENTIFICATION

May cause long-term adverse effects in the aquatic environment.

### 4. FIRST AID MEASURES

Symptoms and effects Dust may be irritating to the respiratory tract and cause symptoms of bronchitis. May cause alcohol intolerance.

#### First aid

General Do not drink alcohol after exposure.  
Inhalation Move to fresh air, if symptoms persist, seek medical advice.  
Skin Wash immediately with soap and water.  
Eye Rinse thoroughly with plenty of water. Eyelids should be held away from the eyeball to ensure thorough rinsing. Seek medical advice if irritation develops.  
Ingestion Rinse mouth, give water to drink.

Advice to physician

No specific recommendations.

### 5. FIRE-FIGHTING MEASURES

Extinguishing media waterspray, water mist, foam, dry chemical powder.

Unsuitable extinguishing media waterjet.

Special exposure hazards none known.

Hazardous decomposition / combustion products Emits toxic fumes under fire conditions: hydrogen cyanide (HCN), sulphur dioxide (SO<sub>2</sub>), nitrous gases (NO<sub>x</sub>).

Protective equipment Wear self contained breathing apparatus.

Other information Do not allow run-off from fire fighting to enter drains or water courses.

### 6. ACCIDENTAL RELEASE MEASURES

Personal precautions For personal protection see Section 8. Avoid dust generation.

Environmental precautions Do not flush into public water courses.

Methods for cleaning up Collect as much as possible in a clean container for (preferable) reuse or disposal.

### 7. HANDLING AND STORAGE

Handling The usual precautions for handling chemicals should be observed.

Fire and explosion prevention Avoid dust accumulation.  
Dust/air mixtures may ignite violently upon exposure to sparks or sources of ignition.  
Kst: 129 bar.m/s.  
Maximum corrected explosion pressure: 7,5 bar.

Product code 486731 Date of last issue 2008/05/20 page 1 of 4  
iss 409 GG - sEnglish

# PŘÍLOHA P III: MATERIÁLOVÝ LIST TBP



Central & East Europe distribution

Safic-Alcan Česko, s.r.o.  
Kounicova 67a  
CZ 602 00 Brno  
Česká Republika  
Tel: +420 541 144 191  
Tel/Fax: +420 541 144 190  
e-mail: [contact@safic-alcan.cz](mailto:contact@safic-alcan.cz)

Technická specifikace

## Mixland+ TBP 75 GA F 100

Aditivum



391, Avenue Charles De Gaulle  
8370 Foz de Lonc, France  
Tel: +33 1 08 17 62 08  
Fax: +33 1 08 17 62 07  
[www.mlpc.com](http://www.mlpc.com)

**MIXLAND**  
Screen your suppliers  
Filter your costs



### TBP

Nitrosamine free accelerator

ACTIVE MATERIAL		<p><b>PROPERTIES:</b> Mixland+ TBP 75 GA: is a general purpose, sulfur donor accelerator with a medium fast cure. It is an efficient curing agent.</p> <p>TBP is suitable for NR, IR, SBR, BR, NBR and EPDM. TBP can replace TMTD to switch to a nitrosamine-free curing system.</p> <p>For more information, please refer to MLPC Technical Report n° 4 titled: * A new nitrosamine-free curing agent Mixland TBP 75 GA.</p>	<p>Mixland+ TBP 75 GA exhibits several properties: -TBP is a sulfur donor (~15%), so it is able to prevent reversion. -TBP has no nitrogen in its formula so fully nitrosamine free. -the phenolic function acts as a weak antioxidant (due to the fact it is an oligomer, TBP has tackifier properties).</p>
	<p>MW (g/mol): 600.63 CAS: 60063-88-6</p>	<p><b>REMARKS:</b> Non staining, non discoloring, non blooming, odourless.</p>	<p><b>APPLICATIONS:</b> EPDM profiles, industrial goods, tires parts, AVS...</p> <p><b>TYPICAL VALUES:</b> Mixing point: 110° C Specific gravity: 1.15</p>

MASTERBATCH	<table border="1"> <thead> <tr> <th>PRODUCT</th> <th>Active Content (%)</th> <th>Colour*</th> <th>Fineness (meshes)</th> <th>Binnet</th> <th>Mooney ML1+H 60° C</th> <th>Density</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>TBP 75 GA F 100</td> <td>75</td> <td>H (Beige)</td> <td>100</td> <td>E/AA</td> <td>40</td> <td>1.14</td> </tr> </tbody> </table> <p><b>SAFETY &amp; TOXICITY:</b> For detailed information, please refer to our Material Safety Data Sheet, Nitrosamine free.</p> <p><b>PACKAGING &amp; STORAGE:</b> Cardboard box weight: 25 kg net/CFZ; pallet: 600 kg net. Shelf life: 2 years in its original packaging. *Storage and storage in a dry and cool place (below 40 °C) and away from direct sources of heat or sunlight.</p>	PRODUCT	Active Content (%)	Colour*	Fineness (meshes)	Binnet	Mooney ML1+H 60° C	Density	TBP 75 GA F 100	75	H (Beige)	100	E/AA	40	1.14	<p>GA - pallet on 500 mm x 1200 mm base</p>
	PRODUCT	Active Content (%)	Colour*	Fineness (meshes)	Binnet	Mooney ML1+H 60° C	Density									
TBP 75 GA F 100	75	H (Beige)	100	E/AA	40	1.14										

Compared to a traditional EVA/EPDM binder, MIXLAND+ allows:

- Fast cure products with a high level of flexibility up to 100 µ.
- Tack free products at room temperature.
- Lower Mooney viscosity, improving quality of dispersion.
- Scrap rate reduction thanks to fixation.
- Water compatibility with other elastomers.

GA - pallet on 500 mm x 1200 mm base

The information contained in this website is correct to the best of our knowledge and data selected from the literature but shall be no way deemed to constitute or imply any warranty of suitability. Its liability and/or use or acceptance with regard to the handling, processing or use of the products concerned, which does in all cases be employed with regard to the relevant regulations and/or legislation in force in the countries concerned.

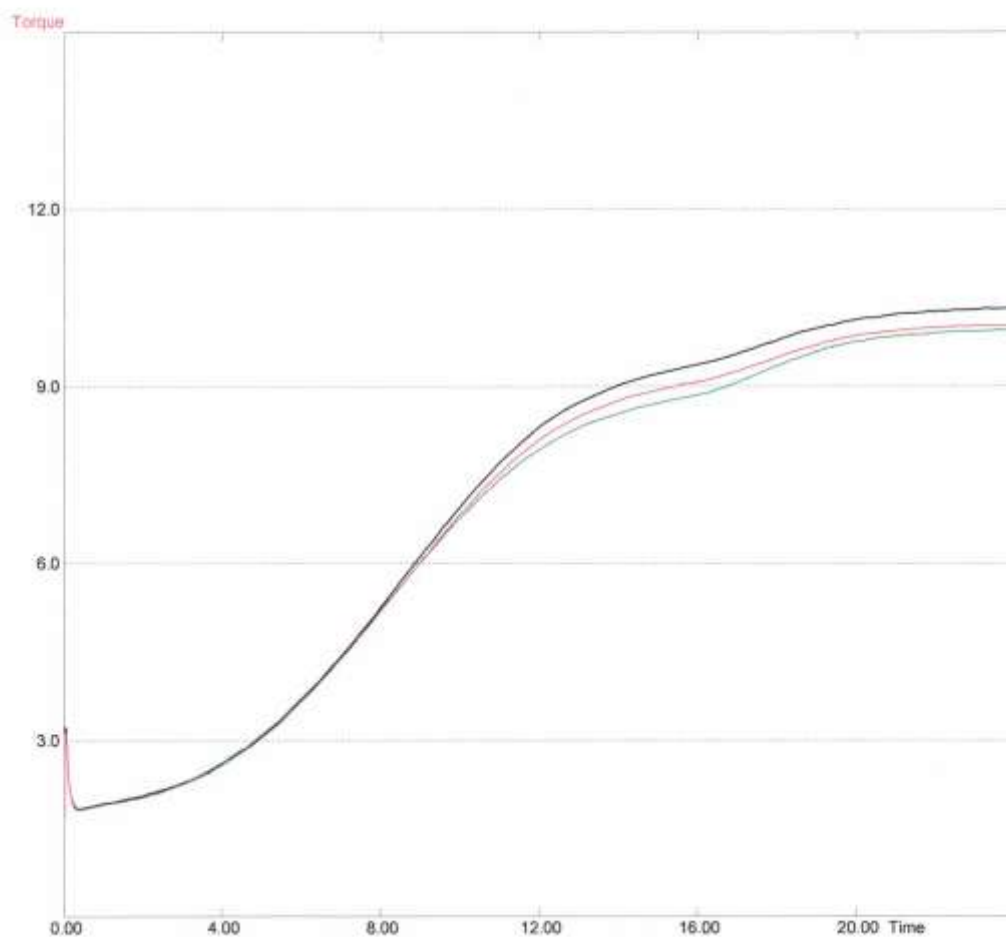
Issue 4 dated April 09 - © MLPC International

Verze 09/12/2009

Důležité: Veškeré informace obsažené v tomto dokumentu odpovídají známým skutečnostem. Jakékoliv jiné využití produktu než je uvedeno je v odpovědnosti uživatele a nezakládá jakýkoliv právní nárok na výrobce.

## PŘÍLOHA P IV: VULKANIZAČNÍ KŘIVKY SMĚSÍ EPDM1 (P IV.A – P IV. C)

	Kod materialu	Cis. Obj.	Cis. Batch	TestCi	Barva	Styl	Volne info
1	EPDM 1-0	TMTD	LAB	1	Zelena		
2	EPDM 1-1	TBZTD	LAB	2	Cerna		
3	EPDM 1-2	TBP	LAB	2	Cervena		
4					Modra		
5					Citronova		
6					Citronova		
7					Cerna		
8					Cervena		



## P IV.a: Vulkanizační křivka směsi EPDM 1-0

Compound EPDM 1-0

Popis:

Metoda přípravy: - None -

Metoda stárnutí: - None -

Cis.Obj.: TMTD

Cis.Batchu: LAB

TestCis.: 1

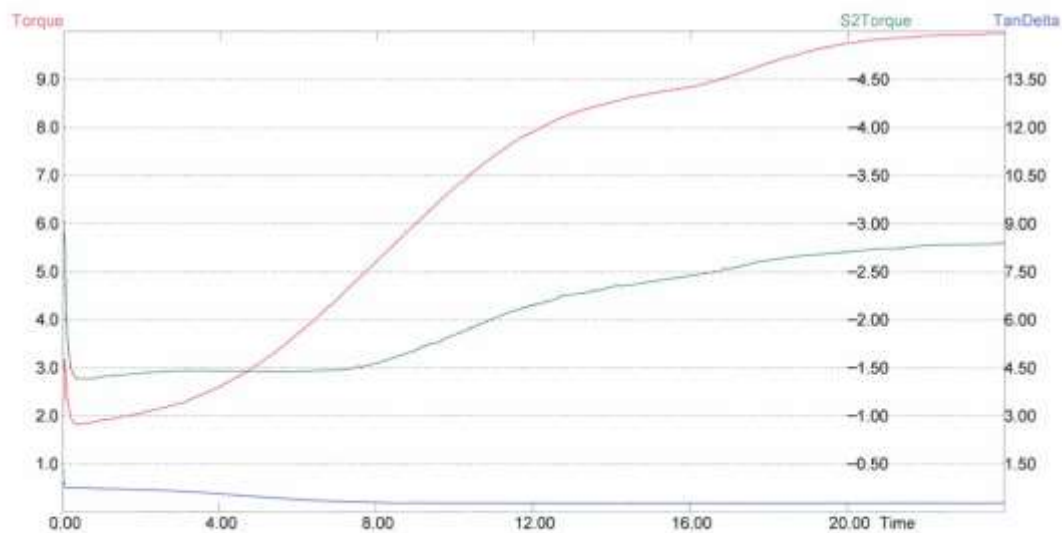
TestKod: MDRZ

Popis: Rotorless rheometer-OVK

ISO 3417

Promenna	Hodnota	Jednotka	DLS	HLS
Test temp	150	°C		
Test time	24.0	min		
ML	1.8	dNm		
ts1	4.49	min		
ts2	6.18	min		
t5	2.84	min		
t10	4.08	min		
t50	8.86	min		
t70	11.19	min		
t90	17.30	min		
Rh	0.8	dNm/min		
tRh	9.3	min		
Mh	10.0	dNm		
TanD	0.28			

Stav: Testovan



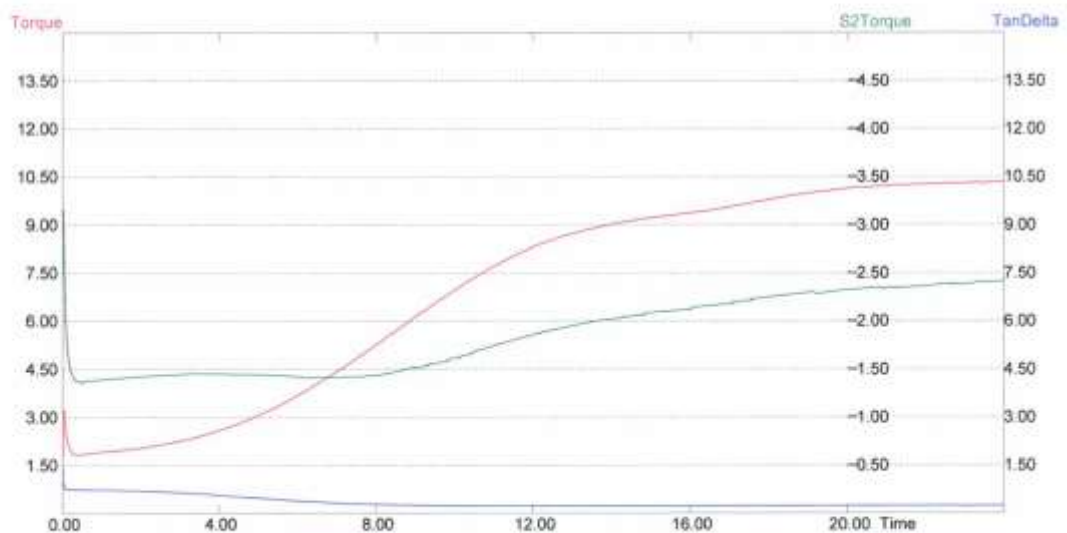


## P IV.b: Vulkanizační křivka směsi EPDM 1-1

Compound EPDM 1-1 Popis:  
Metoda pripravy: - None -  
Metoda starnuti: - None -  
Cis.Obj.: TBZTD Cis.Batchu: LAB TestCis.: 2  
TestKod: MDRZ Popis: Rotorless rheometer-OVK ISO 3417

Promenna	Hodnota	Jednotka	DLS	HLS
Test temp	150	°C		
Test time	24.0	min		
ML	1.8	dNm		
ts1	4.57	min		
ts2	6.21	min		
t5	3.04	min		
t10	4.23	min		
t50	8.96	min		
t70	11.10	min		
t90	16.66	min		
Rh	0.9	dNm/min		
tRh	9.1	min		
MH	10.3	dNm		
TanD	0.23			

Stav: Testovan



## P IV.c: Vulkanizační křivka směsi EPDM 1-2

Compound EPDM 1-2

Popis:

Metoda přípravy: - None -

Metoda stárnutí: - None -

Cis.Obj.: TBP

Cis.Batchu: LAB

TestCis.: 2

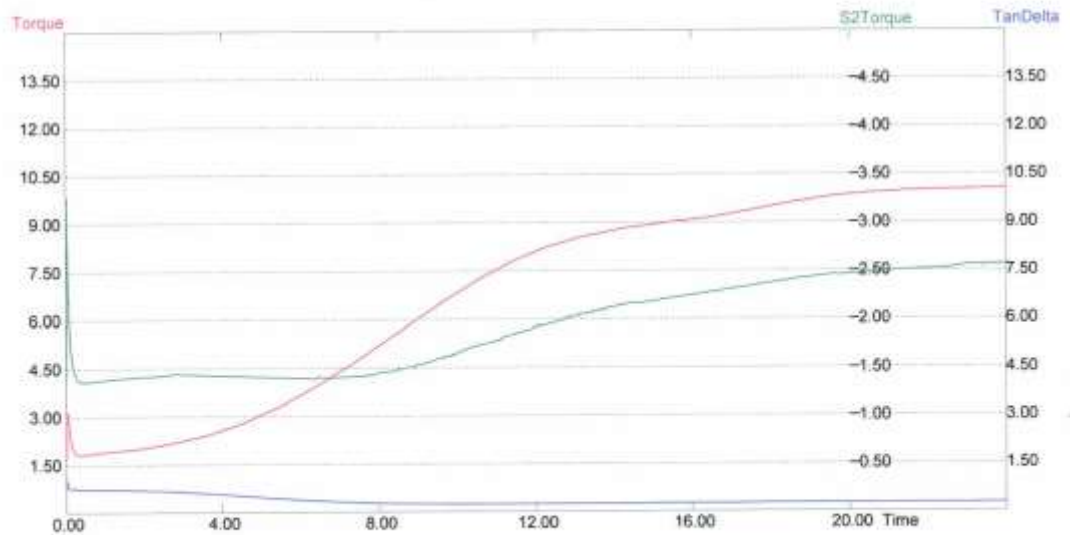
TestKod: MDRZ

Popis: Rotorless rheometer-OVK

ISO 3417

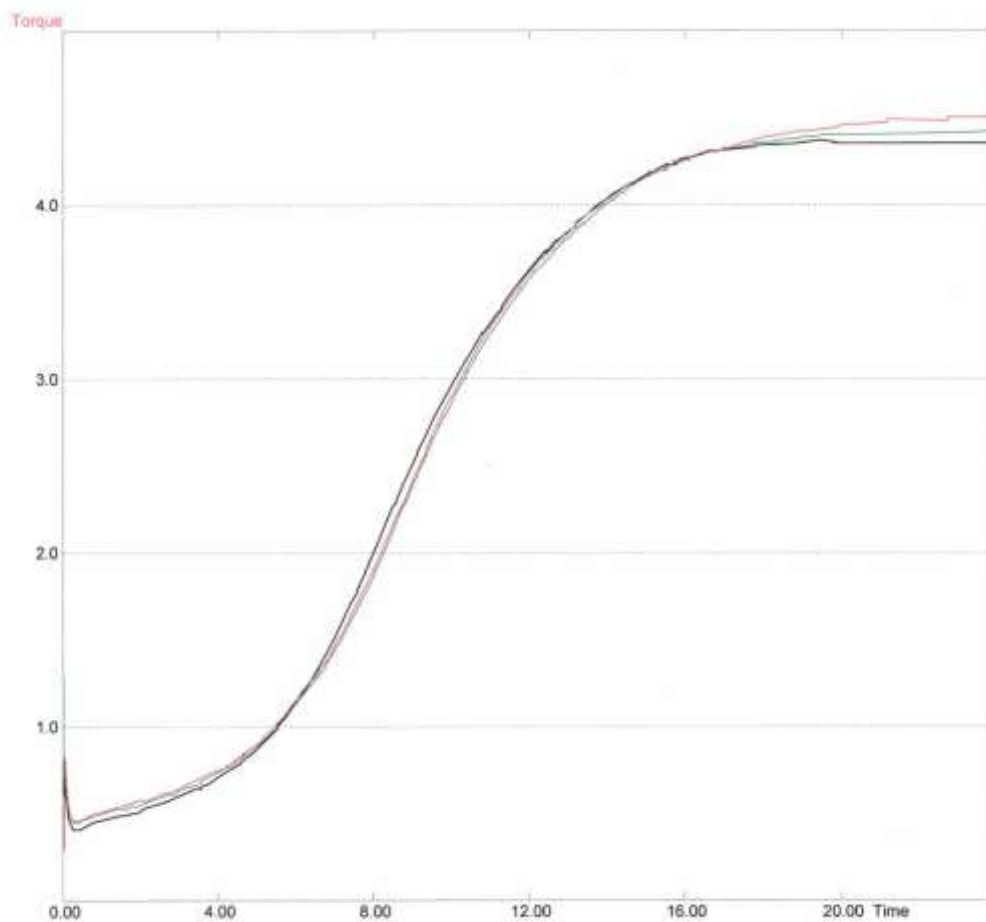
Promenna	Hodnota	Jednotka	DLS	HLS
Test temp	150	°C		
Test time	24.0	min		
ML	1.8	dNm		
ts1	4.59	min		
ts2	6.24	min		
t5	2.96	min		
t10	4.19	min		
t50	8.91	min		
t70	11.09	min		
t90	16.84	min		
Rh	0.9	dNm/min		
tRh	9.1	min		
MH	10.1	dNm		
TanD	0.25			

Stav: Testovan



## PŘÍLOHA P V: VULKANIZAČNÍ KŘIVKY SMĚSÍ EPDM2 (P V. A – P V. C)

	Kod materialu	Cis.Obj.	Cis.Batch	TestCis	Barva	Styl	Volne info
1	EPDM 2-0	TMTD	LAB	1	Zelena	_____	
2	EPDM 2-1	TBZTD	LAB	1	Cerna	_____	
3	EPDM 2-2	TBP	LAB	2	Cervena	_____	
4					Modra	_____	
5					Citronova	_____	
6					Citronova	_____	
7					Cerna	_____	
8					Cervena	_____	



## P V.a: Vulkanizační křivka směsi EPDM 2-0

Compound EPDM 2-0 Popis:

Metoda přípravy: - None -

Metoda stárnutí: - None -

Cis.Obj.: TMTD

Cis.Batchu: LAB

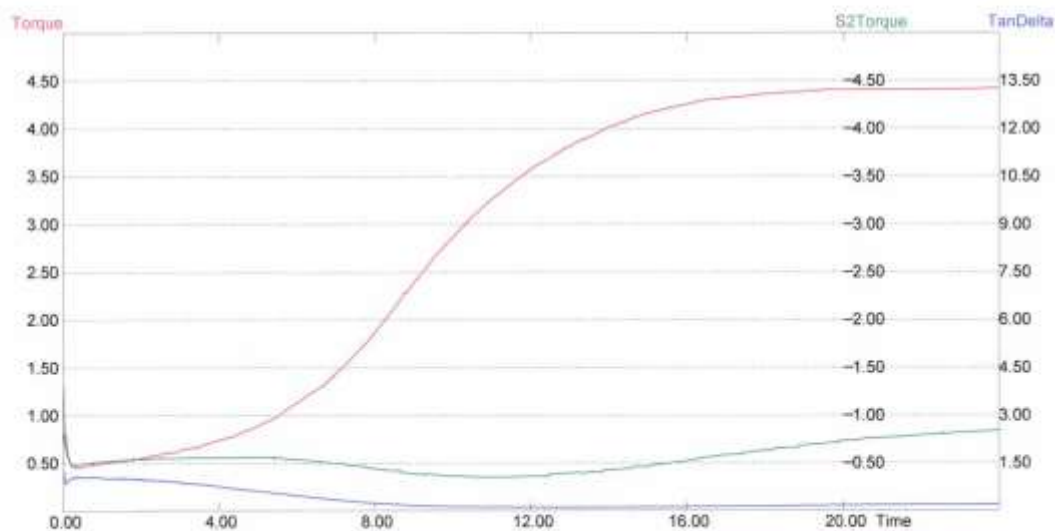
TestCis.: 1

TestKod: MDRZ Popis: Rotorless rheometer-OVK

ISO 3417

Proměna	Hodnota	Jednotka	DLS	HLS
Test temp	150	°C		
Test time	24.0	min		
ML	0.5	dNm		
ts1	7.02	min		
ts2	9.13	min		
t5	3.18	min		
t10	4.77	min		
t50	9.10	min		
t70	10.90	min		
t90	14.10	min		
Rh	0.5	dNm/min		
tRh	9.1	min		
MH	4.4	dNm		
TanD	0.19			

Stav: Testovan



## P V.b: Vulkanizační křivka směsi EPDM 2-1

Compound EPDM 2-1 Popis:

Metoda prípravy: - None -  
Metoda starnuti: - None -

Cis.Obj.: TBZTD

Cis.Batchu: LAB

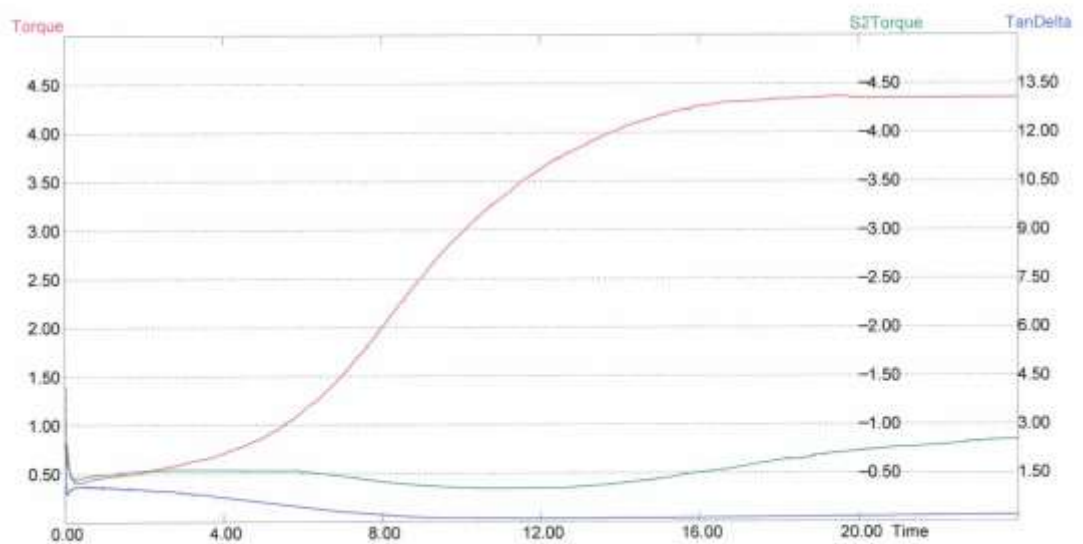
TestCis.: 1

TestKod: MDRZ Popis: Rotorless rheometer-OVK

ISO 3417

Promenna	Hodnota	Jednotka	DLS	HLS
Test temp	150	°C		
Test time	24.0	min		
ML	0.4	dNm		
ts1	8.79	min		
ts2	8.79	min		
t5	3.07	min		
t10	4.65	min		
t50	8.74	min		
t70	10.58	min		
t90	13.65	min		
Rh	0.6	dNm/min		
IRh	8.5	min		
MhI	4.4	dNm		
TanD	0.19			

Stav: Testovan



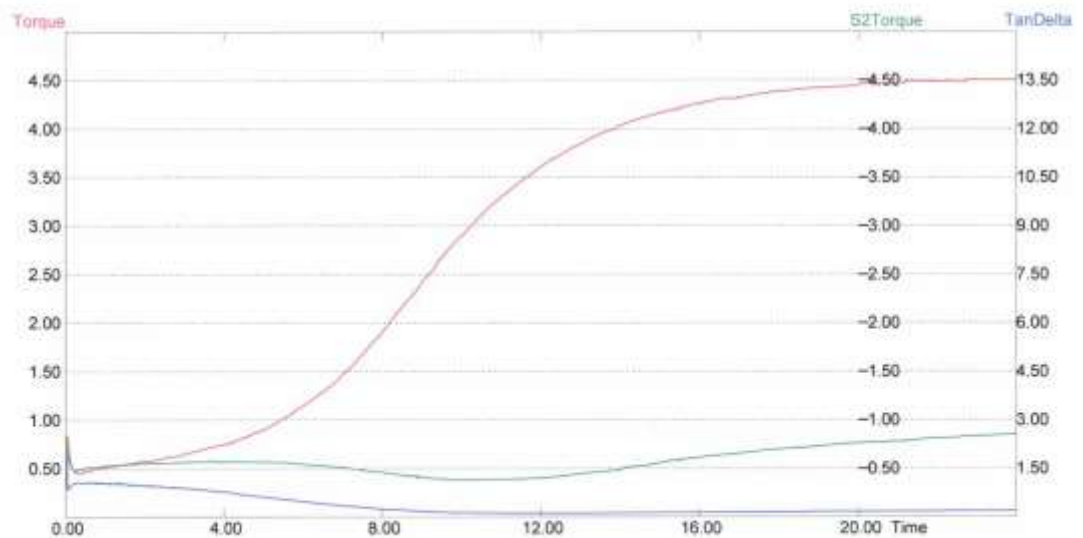
## P V.b: Vulkanizační křivka směsi EPDM 2-2

Compound EPDM 2-2      Popis:  
Metoda přípravy: - None -  
Metoda stárnutí: - None -  
Cis.Obj.: TBP      Cis.Batchu: LAB      TestCis.: 2

TestKod: MDRZ      Popis: Rotorless rheometer-OVK      ISO 3417

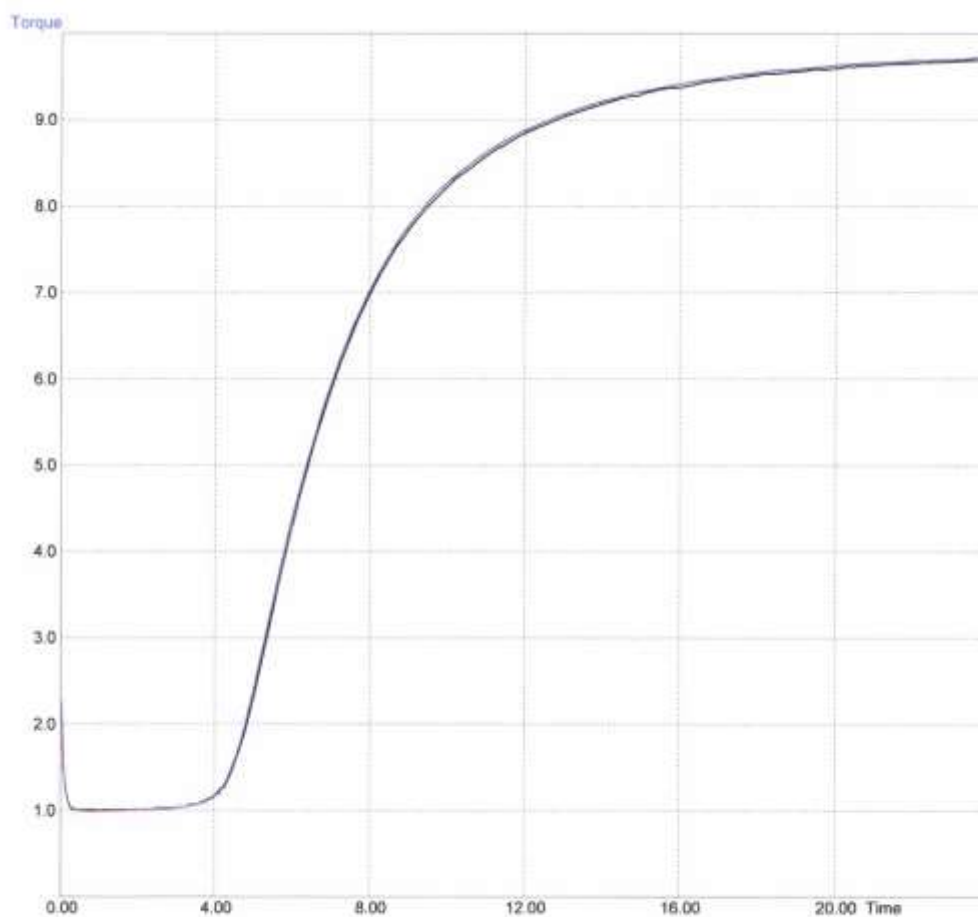
Proměnná	Hodnota	Jednotka	DLS	HLS
Test temp	150	°C		
Test time	24.0	min		
ML	0.5	dNm		
ts1	6.96	min		
ts2	9.06	min		
t5	3.12	min		
t10	4.73	min		
t50	9.12	min		
t70	10.96	min		
t90	14.45	min		
Rh	0.6	dNm/min		
tRh	8.7	min		
MH	4.5	dNm		
TanD	0.19			

Stav: **Testovan**



## PŘÍLOHA P VI: VULKANIZAČNÍ KŘIVKY SMĚSÍ SBR1 (P VI. A – P VI. C)

	Kod materialu	Cis.Obj.	Cis.Batch	TestCi	Barva	Styl	Volne info
1	SBR 1-0	TMTD	LAB	1	Cerna		
2	SBR 1-1	TBZTD	LAB	1	Cervena		
3	SBR 1-2	TBP	LAB	1	Modra		
4					Zelena		
5					Citronova		
6					Fuchsie		
7					Citronova		
8					Cerna		

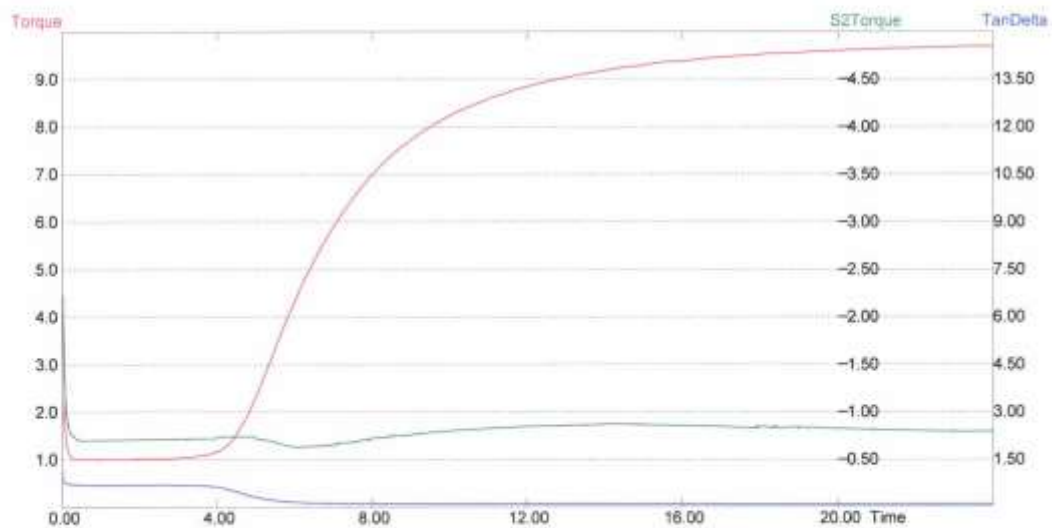


## P VI.a: Vulkanizační křivka směsi SBR 1-0

Compound SBR 1-0      Popis:  
Metoda přípravy: - None -  
Metoda stárnutí: - None -  
Cis.Obj.: TMTD      Cis.Batchu: LAB      TestCis.: 1  
TestKod: MDRZ      Popis: Rotorless rheometer-OVK      ISO 3417

Proměnná	Hodnota	Jednotka	DLS	HLS
Test temp	150	°C		
Test time	24.0	min		
ML	1.0	dNm		
ts1	4.81	min		
ts2	5.33	min		
t5	4.41	min		
t10	4.74	min		
t50	6.61	min		
t70	8.11	min		
t90	11.93	min		
Rh	2.1	dNm/min		
tRh	5.7	min		
MH	9.7	dNm		
TanD	0.08			

Stav: **Testovan**





## P VI.b: Vulkanizační křivka směsi SBR 1-1

Compound SBR 1-1

Popis:

Metoda přípravy: - None -

Metoda stárnutí: - None -

Cis.Obj.: TBZTD

Cis.Batchu: LAB

TestCis.: 1

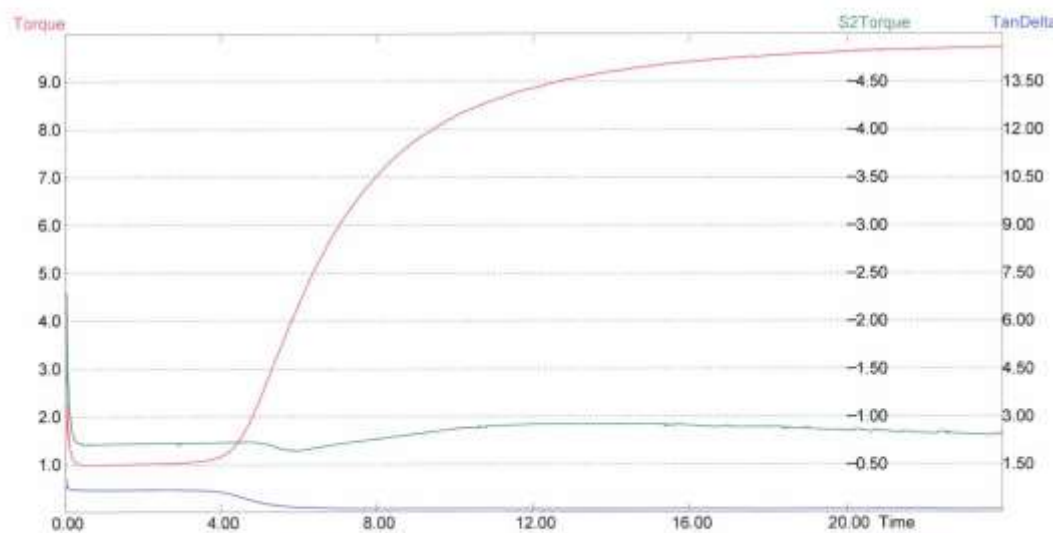
TestKod: MDRZ

Popis: Rotorless rheometer-OVK

ISO 3417

Promenna	Hodnota	Jednotka	DLS	HLS
Test temp	150	°C		
Test time	24.0	min		
ML	1.0	dNm		
ts1	4.80	min		
ts2	5.31	min		
tS	4.39	min		
t10	4.72	min		
t50	6.59	min		
t70	8.08	min		
t90	11.86	min		
Rh	2.1	dNm/min		
tRh	5.5	min		
MH	9.7	dNm		
TanD	0.08			

Stav: **Testovan**



## P VI.c: Vulkanizační křivka směsi SBR 1-2

Compound SBR 1-2 Popis:

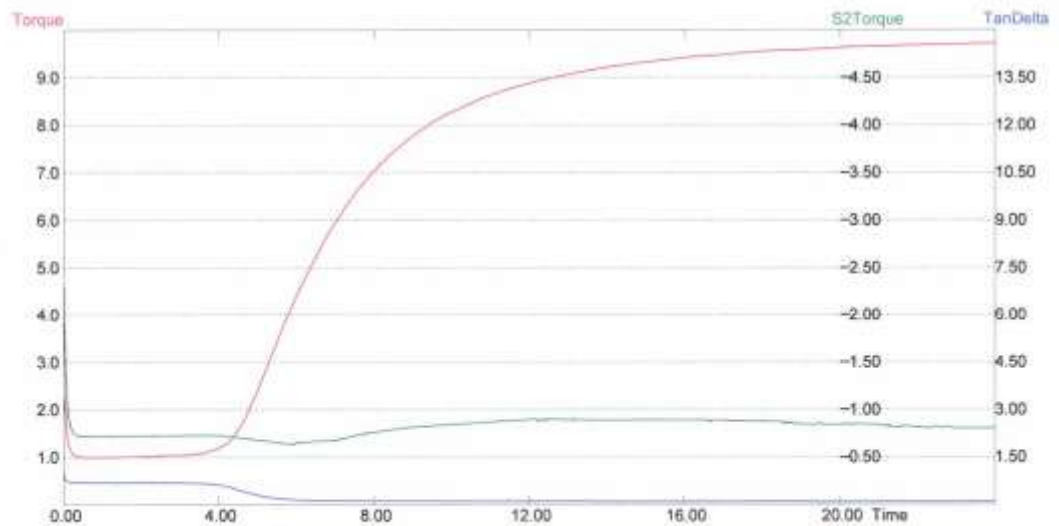
Metoda přípravy: - None -  
Metoda stárnutí: - None -

Cis.Obj.: TBP Cis.Batchu: LAB TestCis.: 1

TestKod: MDRZ Popis: Rotorless rheometer-OVK ISO 3417

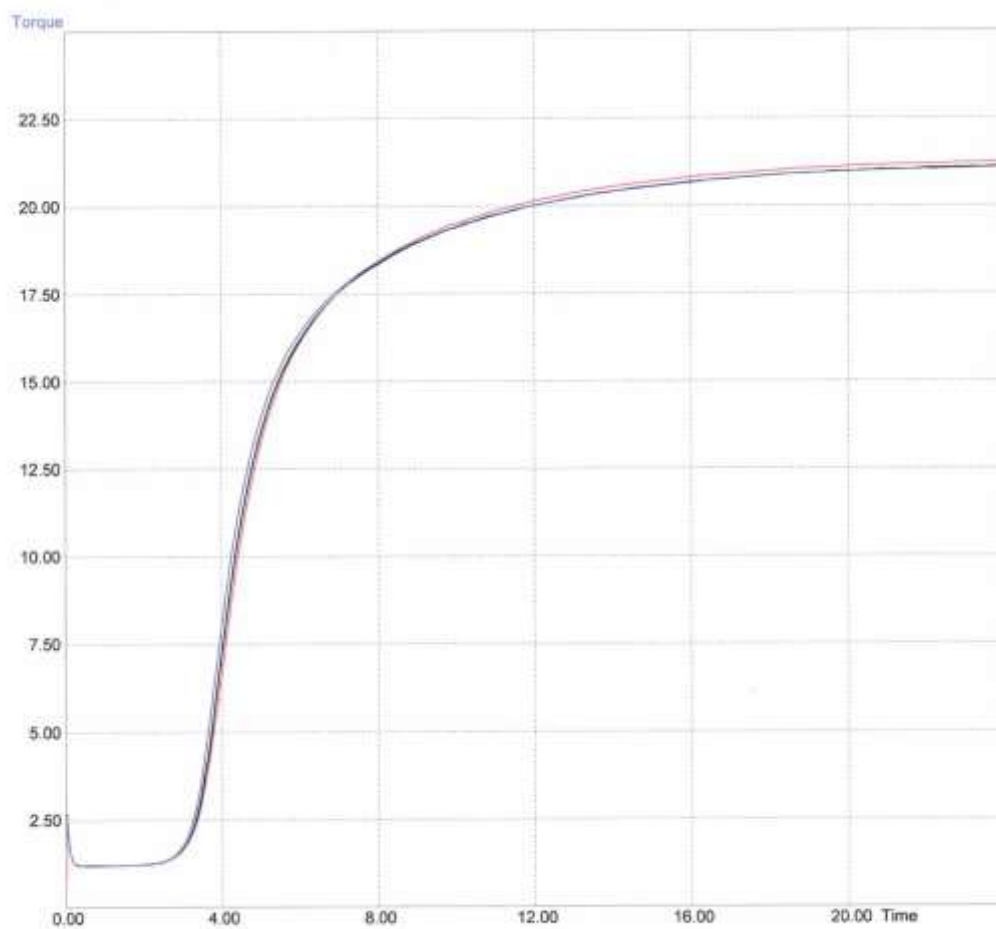
Proměnná	Hodnota	Jednotka	DLS	HLS
Test temp	150	°C		
Test time	24.0	min		
ML	1.0	dNm		
ts1	4.79	min		
ts2	5.30	min		
tS	4.38	min		
t10	4.71	min		
t50	6.59	min		
t70	8.08	min		
t90	11.85	min		
Rh	2.1	dNm/min		
tRh	5.5	min		
MH	9.7	dNm		
TanD	0.08			

Stav: **Testovan**



## PŘÍLOHA P VII: VULKANIZAČNÍ KŘIVKY SMĚSÍ SBR 2 (P VII. A – P VII. C)

	Kod materialu	Cis.Obj.	Cis.Batchi	TestCik	Barva	Styl	Volne info
1	SBR 2-0	TMTD	LAB	1	Cerna		
2	SBR 2-1	TBZTD	LAB	1	Cervena		
3	SBR 2-2	TBP	LAB	1	Modra		
4					Zelena		
5					Citronova		
6					Fuchsie		
7					Citronova		
8					Cerna		

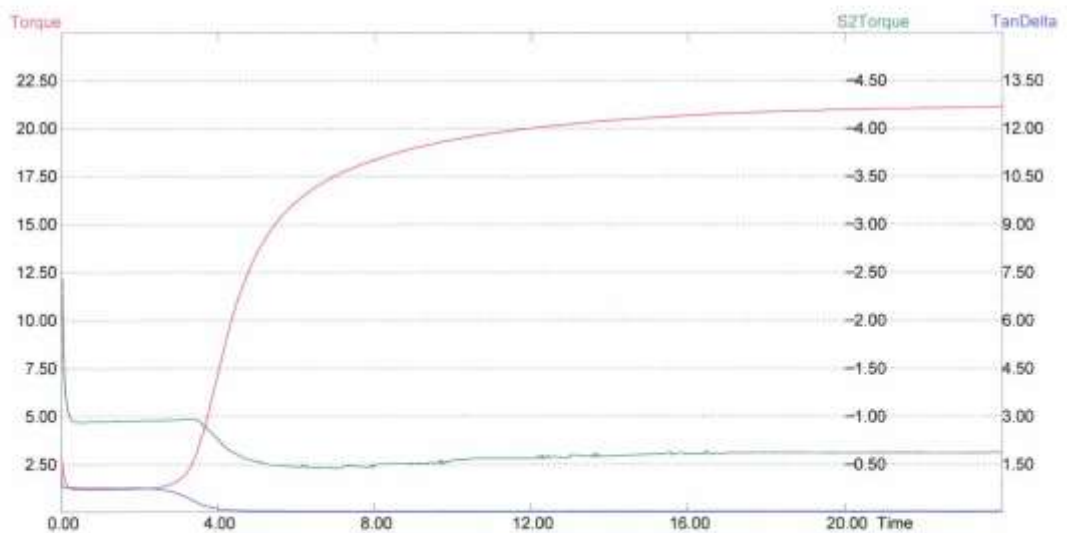


## P VII. a: Vulkanizační křivka směsi SBR 2-0

Compound SBR 2-0 Popis:  
 Metoda přípravy: - None -  
 Metoda stárnutí: - None -  
 Cis.Obj.: TMTD Cis.Batchu: LAB TestCis.: 1  
 TestKod: MDRZ Popis: Rotorless rheometer-OVK ISO 3417

Promenna	Hodnota	Jednotka	DLS	HLS
Test temp	150	°C		
Test time	24.0	min		
ML	1.2	dNm		
ts1	3.25	min		
ts2	3.48	min		
t5	3.25	min		
t10	3.48	min		
t50	4.52	min		
t70	5.52	min		
t90	9.35	min		
Rh	8.4	dNm/min		
IRh	4.2	min		
MH	21.1	dNm		
TanD	0.03			

Stav: **Testovan**



## P VII. b: Vulkanizační křivka směsi SBR 2-1

Compound SBR 2-1

Popis:

Metoda přípravy: - None -

Metoda stárnutí: - None -

Cis.Obj.: TBZTD

Cis.Batchu: LAB

TestCis.: 1

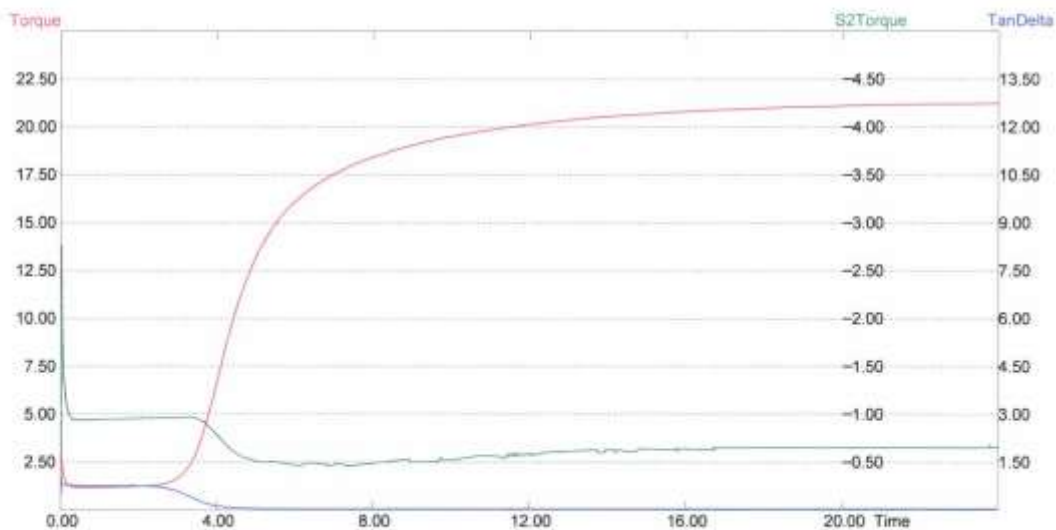
TestKod: MDRZ

Popis: Rotorless rheometer-OVK

ISO 3417

Promenna	Hodnota	Jednotka	DLS	HLS
Test temp	150	°C		
Test time	24.0	min		
ML	1.2	dNm		
ts1	3.27	min		
ts2	3.52	min		
t5	3.27	min		
t10	3.52	min		
t50	4.61	min		
t70	5.61	min		
t90	9.39	min		
Rh	8.5	dNm/min		
tRh	4.2	min		
MH	21.2	dNm		
TanD	0.03			

Stav: Testovan



## P VII. c: Vulkanizační křivka směsi SBR 2-2

Compound SBR 2-2 Popis:

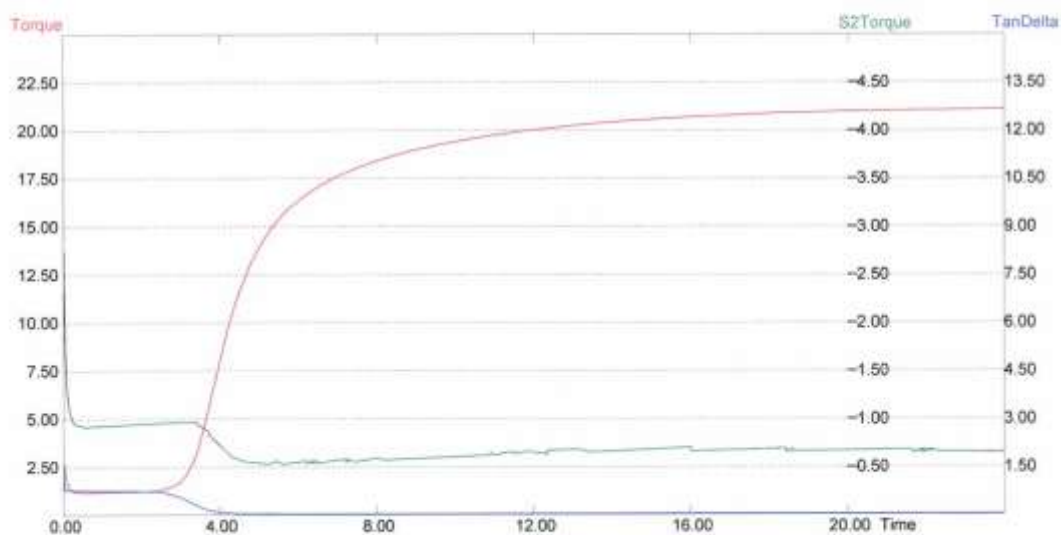
Metoda pripravy: - None -  
 Metoda starnuti: - None -

Cis.Obj.: TBP Cis.Batchu: LAB TestCis.: 1

TestKod: MDRZ Popis: Rotorless rheometer-OVK ISO 3417

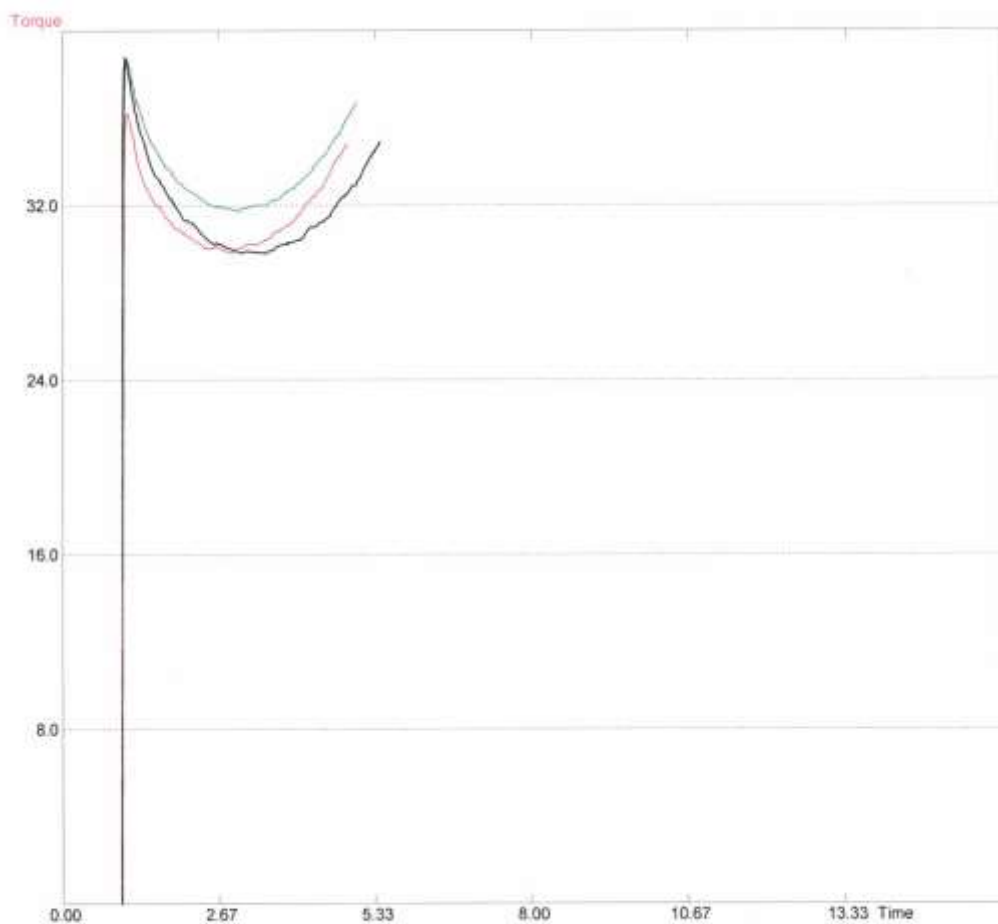
Promenna	Hodnota	Jednotka	DLS	HLS
Test temp	150	°C		
Test time	24.0	min		
ML	1.2	dNm		
ts1	3.18	min		
ts2	3.40	min		
t5	3.18	min		
t10	3.40	min		
t50	4.42	min		
t70	5.40	min		
t80	9.26	min		
Rh	8.7	dNm/min		
tRh	4.0	min		
MH	21.1	dNm		
TanD	0.03			

Stav: **Testovan**



## PŘÍLOHA P VIII: KŘIVKY BEZPEČNOSTI A VIZKOZITY MOONEY SMĚSÍ EPDM1 (P VIII. A – P VIII. C)

	Kod materialu	Cis.Obj.	Cis.Batch	TestCi	Barva	Styl	Volne info
1	EPDM 1-0	TMTD	LAB	1	Zelena		
2	EPDM 1-1	TBZTD	LAB	1	Cerna		
3	EPDM 1-2	TBP	LAB	2	Cervena		
4					Modra		
5					Citronova		
6					Citronova		
7					Cerna		
8					Cervena		



## P VIII. a: Křivka viskozity a bezpečnosti Mooney směsi EPDM 1-0

Compound EPDM 1-0 Popis:

Metoda přípravy: - None -

Metoda stárnutí: - None -

Cis.Obj.: TMTD

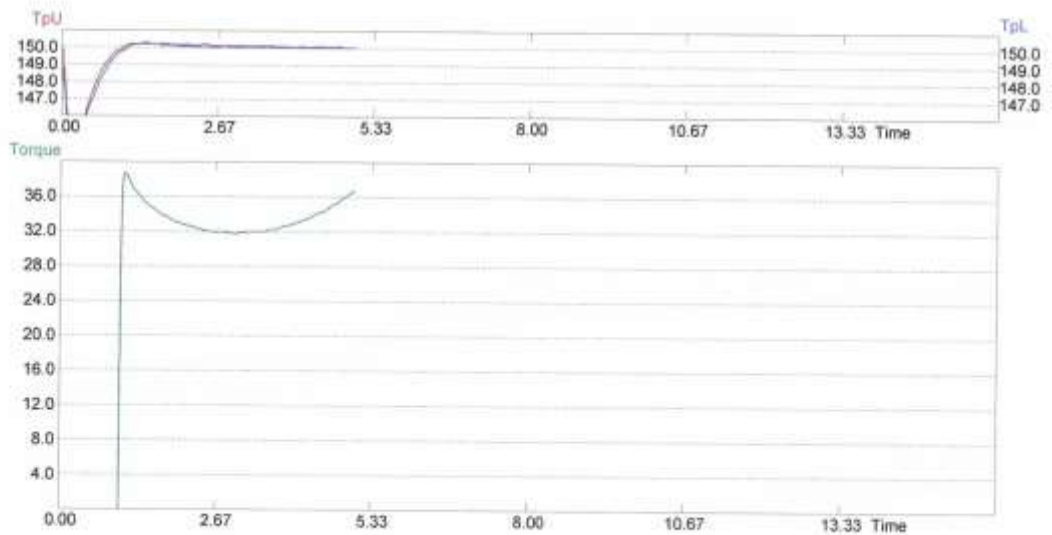
Cis.Batchu: LAB

TestCis.: 1

TestKod: DK5 Popis: Mooney - DENNI KONTR jen t5

Promenna	Hodnota	Jednotka	DLS	HLS
Test time		min		
Test temp		°C		
Preheat		min		
Decay		min		
Mm	31.7	MU		
Init	38.7	MU		
t5	5.0	min		

Stav: Testovan





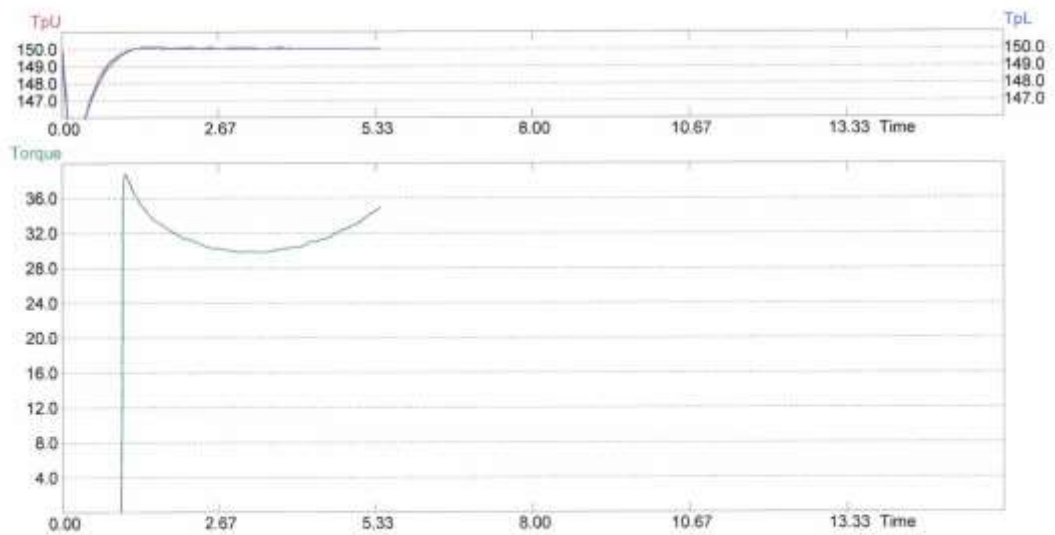
## P VIII. b: Křivka viskozity a bezpečnosti Mooney směsi EPDM 1-1

Compound EPDM 1-1 Popis:  
 Metoda přípravy: - None -  
 Metoda stárnutí: - None -  
 Cis.Obj.: TBZTD Cis.Batchu: LAB TestCis.: 1

TestKod: DK5 Popis: Mooney - DENNI KONTR jen t5

Proměnná	Hodnota	Jednotka	DLS	HLS
Test time		min		
Test temp		°C		
Preheat		min		
Decay		min		
Mm	29.8	MU		
Ini1	38.9	MU		
t5	5.4	min		

Stav: **Testovan**



## P VIII. c: Křivka viskozity a bezpečnosti Mooney směsi EPDM 1-2

Compound EPDM 1-2 Popis:

Metoda přípravy: - None -  
Metoda stárnutí: - None -

Cis.Obj.: TBP

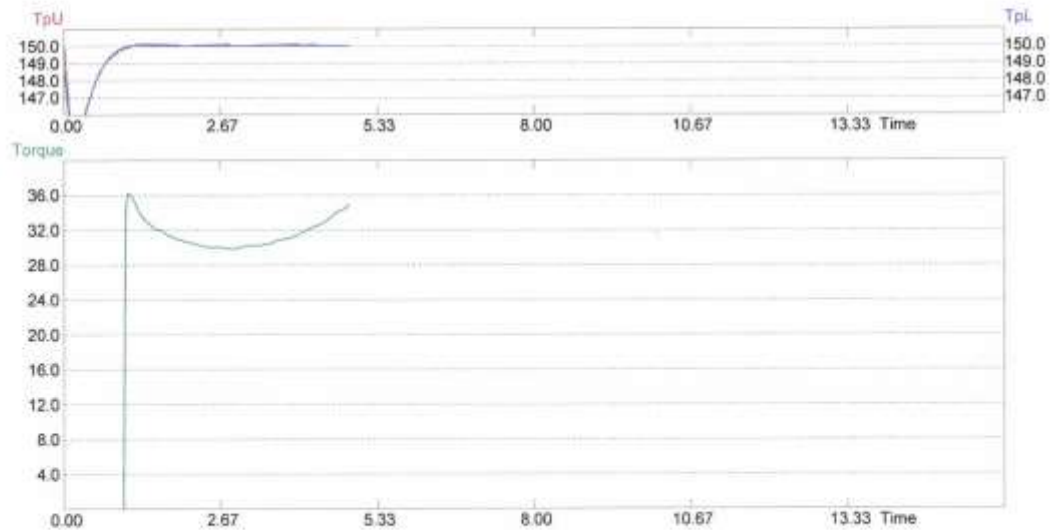
Cis.Batchu: LAB

TestCis.: 2

TestKod: DK5 Popis: Mooney - DENNI KONTR jen t5

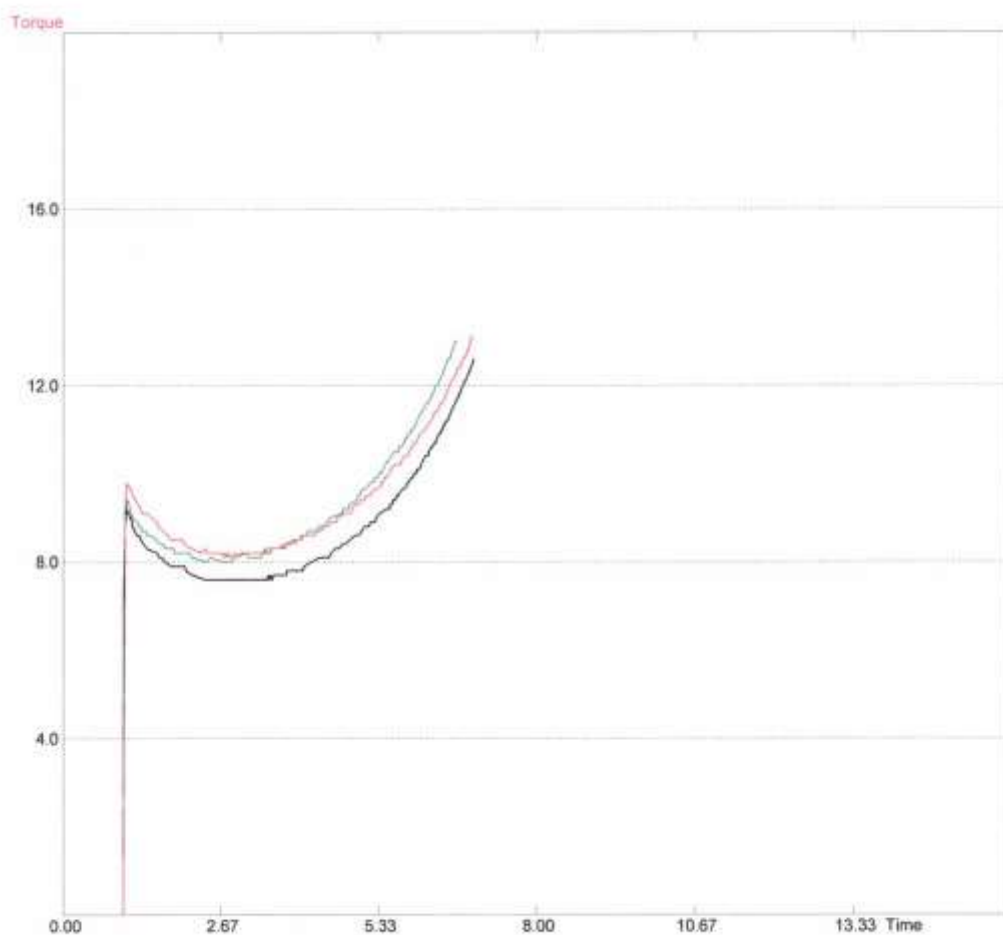
Proměnná	Hodnota	Jednotka	DLS	HLS
Test time		min		
Test temp		°C		
Preheat		min		
Decay		min		
Mm	29.8	MU		
Init	36.2	MU		
t5	4.9	min.		

Stav: **Testovan**



## PŘÍLOHA P IX: KŘIVKY BEZPEČNOSTI A VISKOZITY MOONEY SMĚSÍ EPDM 2 (P IX. A – P IX. C)

	Kod materialu	Cis.Obj.	Cis.Batch	TestCis	Barva	Styl	Volne info
1	EPDM 2-0	TMTD	LAB	1	Zelena	_____	
2	EPDM 2-1	TBZTD	LAB	1	Cerna	_____	
3	EPDM 2-2	TBP	LAB	1	Cervena	_____	
4					Modra	_____	
5					Citronova	_____	
6					Citronova	_____	
7					Cerna	_____	
8					Cervena	_____	



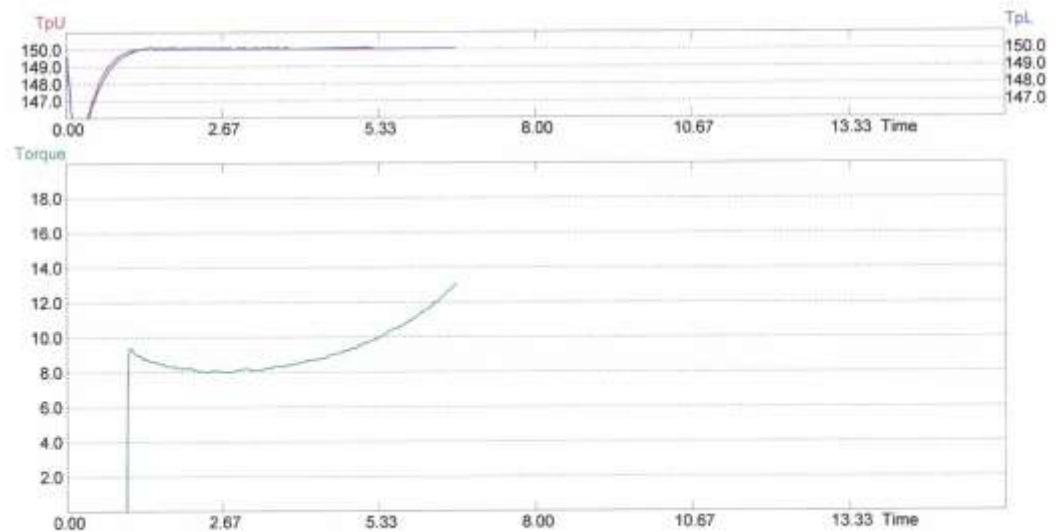
## P IX. a: Křivka viskozity a bezpečnosti Mooney směsi EPDM 2-0

Compound EPDM 2-0      Popis:  
Metoda přípravy:      - None -  
Metoda stárnutí:      - None -  
Cis.Obj.:      TMTD      Cis.Batchu: LAB      TestCis.: 1

TestKod: DK5      Popis: Mooney - DENNI KONTR jen t5

Proměnná	Hodnota	Jednotka	ΔLS	HLS
Test time		min		
Test temp		°C		
Preheat		min		
Decay		min		
Mm	8.0	MU		
Init	9.4	MU		
t5	6.6	min.		

Stav: **Testovan**



## P IX. b: Křivka viskozity a bezpečnosti Mooney směsi EPDM 2-1

Compound EPDM 2-1 Popis:

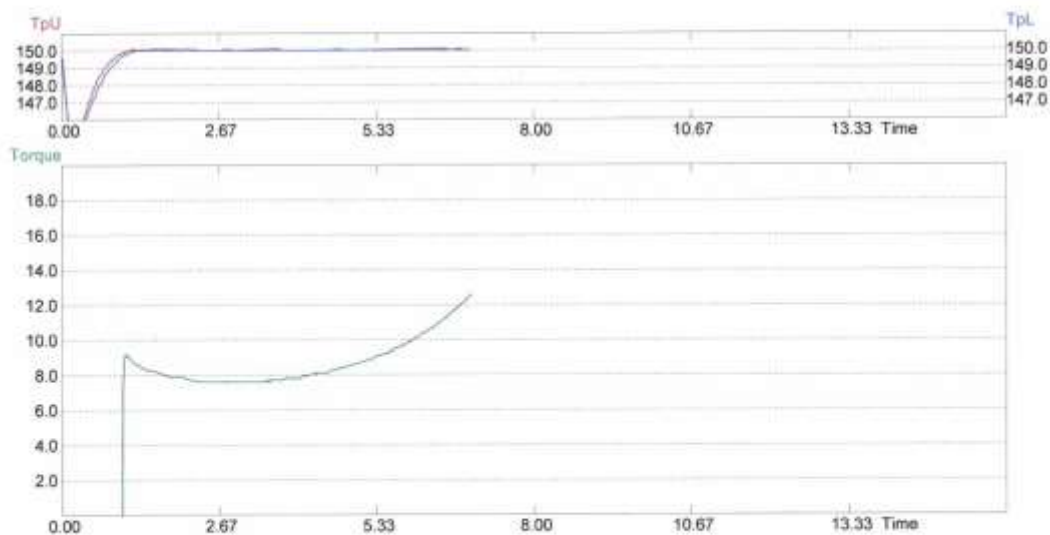
Metoda přípravy: - None -  
Metoda stárnutí: - None -

Cis.Obj.: TBZTD Cis.Batchu: LAB TestCis.: 1

TestKod: DK5 Popis: Mooney - DENNI KONTR jen t5

Proměnná	Hodnota	Jednotka	DLS	HLS
Test time		min		
Test temp		°C		
Preheat		min		
Decay		min		
Mm	7.6	MU		
Init	9.2	MU		
t5	6.9	min.		

Stav: **Testovan**



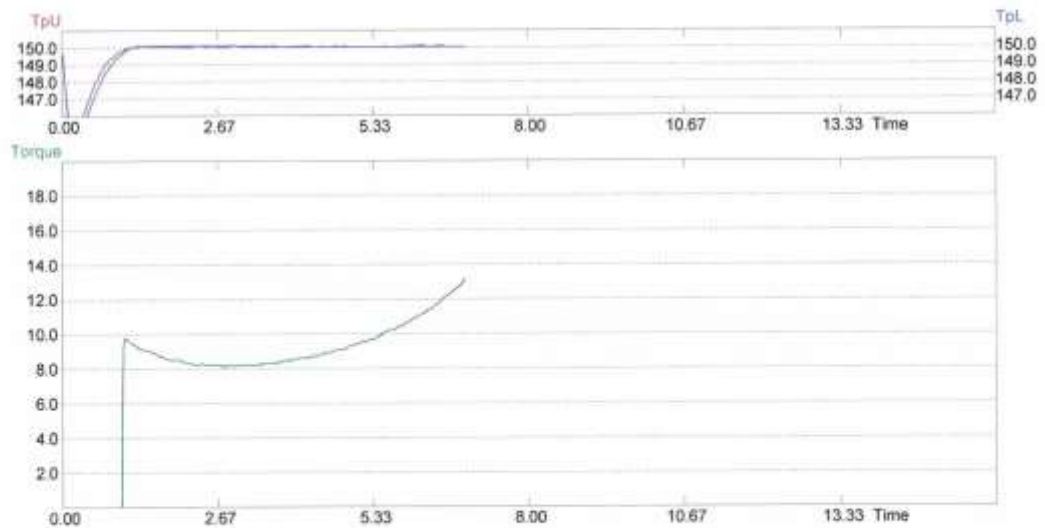
## P IX. c: Křivka viskozity a bezpečnosti Mooney směsi EPDM 2-2

Compound EPDM 2-2 Popis:  
 Metoda prípravy: - None -  
 Metoda starnuti: - None -  
 Cis.Obj.: TBP Cis.Batchu: LAB TestCis.: 1

TestKod: DK5 Popis: Mooney - DENNI KONTR jen t5

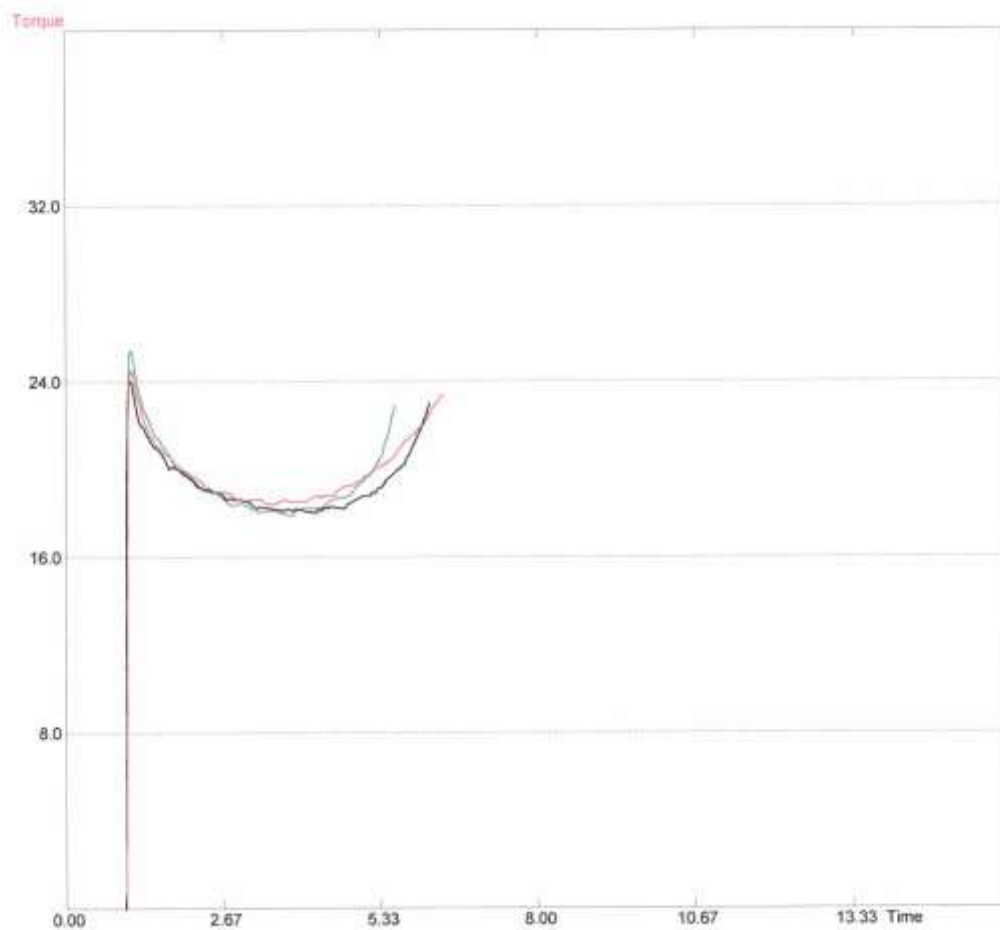
Promenna	Hodnota	Jednotka	DLS	HLS
Test time		min		
Test temp		°C		
Preheat		min		
Decay		min		
Mm	8.1	MU		
Inf	9.8	MU		
t5	6.9	min		

Stav: **Testovan**



## PŘÍLOHA P X: KŘIVKY BEZPEČNOSTI A VIZKOZITY MOONEY SMĚSÍ SBR I (P X. A – P X. C)

	Kod materialu	Cis. Obj.	Cis. Batch	TestCi	Barva	Styl	Voine info
1	SBR 1-0	TMTD	LAB	1	Zelena		
2	SBR 1-1	TBZTD	LAB	1	Cerna		
3	SBR 1-2	TBP	LAB	1	Cervena		
4					Modra		
5					Citronova		
6					Citronova		
7					Cerna		
8					Cervena		



## P X. a: Křivka viskozity a bezpečnosti Mooney směsi SBR 1-0

Compound SBR 1-0

Popis:

Metoda přípravy: - None -  
Metoda stárnutí: - None -

Cis.Obj.: TMTD

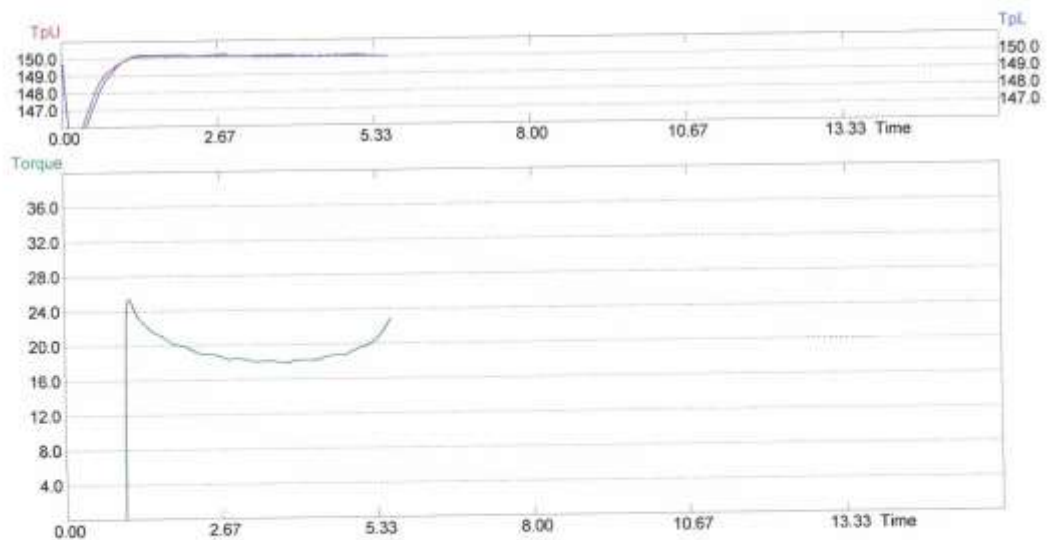
Cis.Batchu: LAB

TestCis.: 1

TestKod: DK5 Popis: Mooney - DENNI KONTR jen t5

Proměna	Hodnota	Jednotka	DLS	HLS
Test time		min		
Test temp		°C		
Preheat		min		
Decay		min		
Mm		17.9 MU		
Init		25.4 MU		
t5		5.6 min.		

Stav: **Testovan**





## P X. b: Křivka viskozity a bezpečnosti Mooney směsi SBR 1-1

Compound SBR 1-1 Popis:

Metoda přípravy: - None -

Metoda stárnutí: - None -

Cis.Obj.: TBZTD

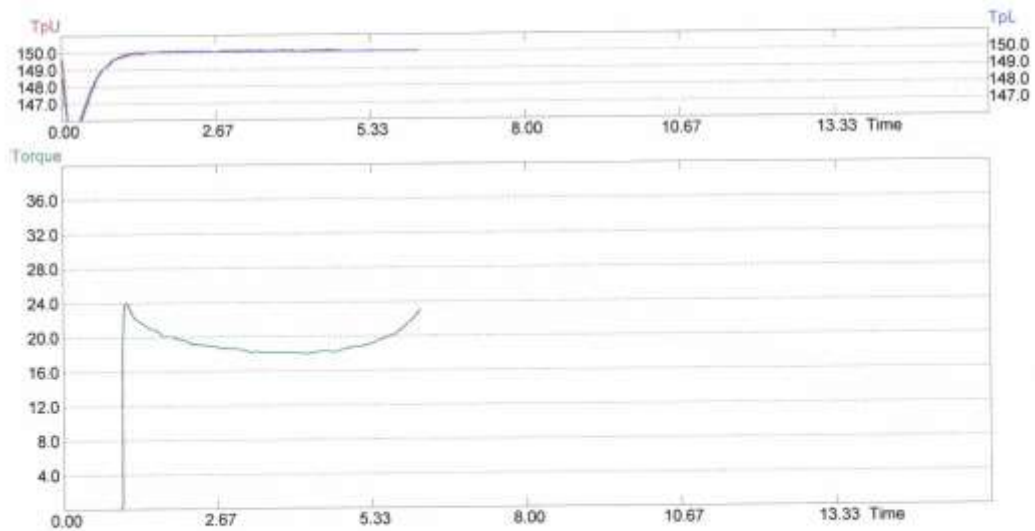
Cis.Batchu: LAB

TestCis.: 1

TestKod: DK5 Popis: Mooney - DENNI KONTR jen t5

Proměnná	Hodnota	Jednotka	DLS	HLS
Test time		min		
Test temp		°C		
Preheat		min		
Decay		min		
Mm	18.0	MU		
Init	24.1	MU		
t5	6.2	min		

Stav: **Testovan**



## P X. c: Křivka viskozity a bezpečnosti Mooney směsi SBR 1-2

Compound SBR 1-2      Popis:

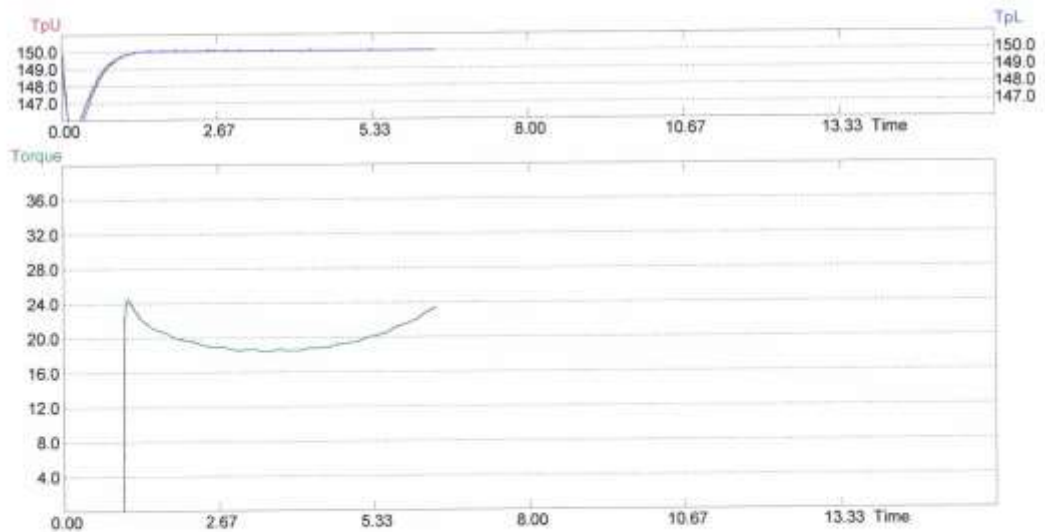
Metoda přípravy: - None -  
Metoda stárnutí: - None -

Cis.Obj.: TBP      Cis.Batchu: LAB      TestCis.: 1

TestKod: DK5      Popis: Mooney - DENNI KONTR jen t5

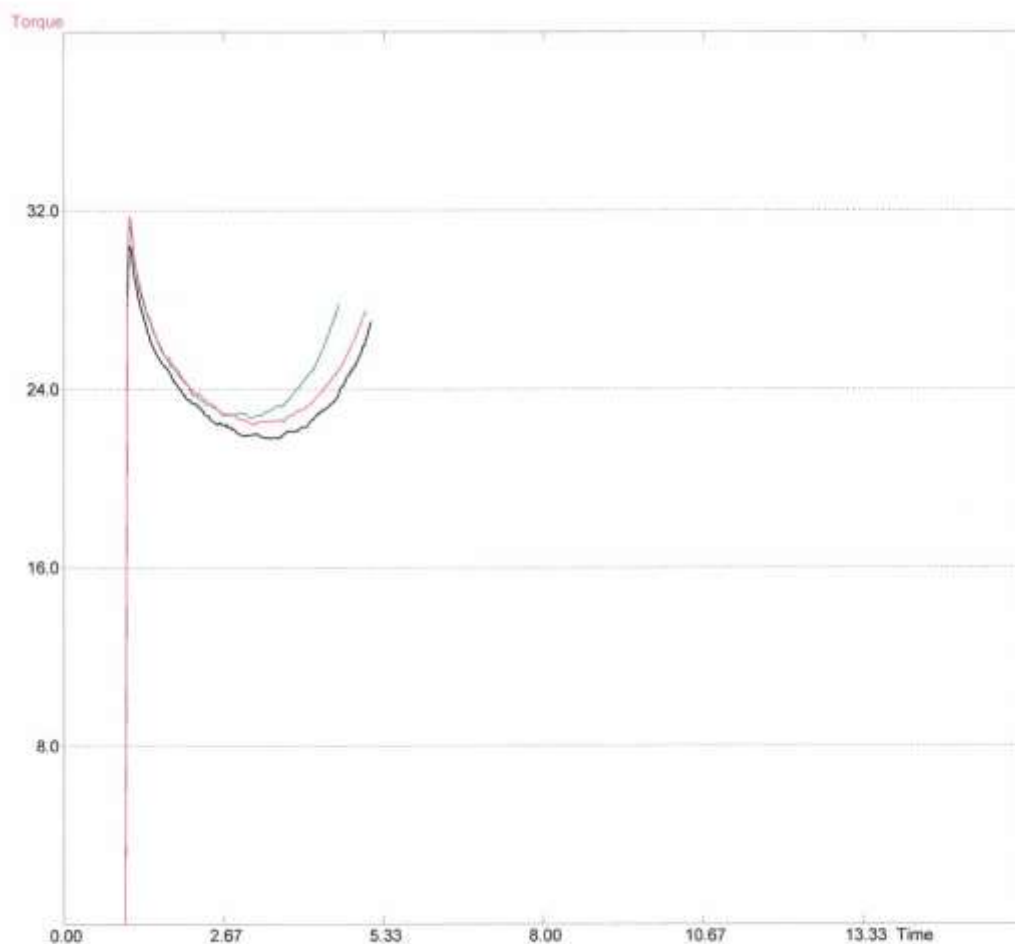
Proměnná	Hodnota	Jednotka	DLS	HLS
Test time		min		
Test temp		°C		
Preheat		min		
Decay		min		
Mm		18.4 MU		
Init		24.5 MU		
t5		6.4 min.		

Stav: **Testovan**



## PŘÍLOHA P XI: KŘIVKY BEZPEČNOSTI A VISKOZITY MOONEY SMĚSÍ SBR 2 (P XI. A – P XI. C)

	Kod materialu	Cis.Obj.	Cis.Batch	TestCis	Barva	Styl	Volne info
1	SBR 2-0	TMTD	LAB	1	Zelena	_____	
2	SBR 2-1	TBZTD	LAB	1	Cerna	_____	
3	SBR 2-2	TBP	LAB	1	Cervena	_____	
4					Modra	_____	
5					Citronova	_____	
6					Citronova	_____	
7					Cerna	_____	
8					Cervena	_____	



## P XI. a: Křivka viskozity a bezpečnosti Mooney směsi SBR 2-0

Compound SBR 2-0

Popis:

Metoda přípravy: - None -

Metoda stárnutí: - None -

Cis.Obj.: TMTD

Cis.Batchu: LAB

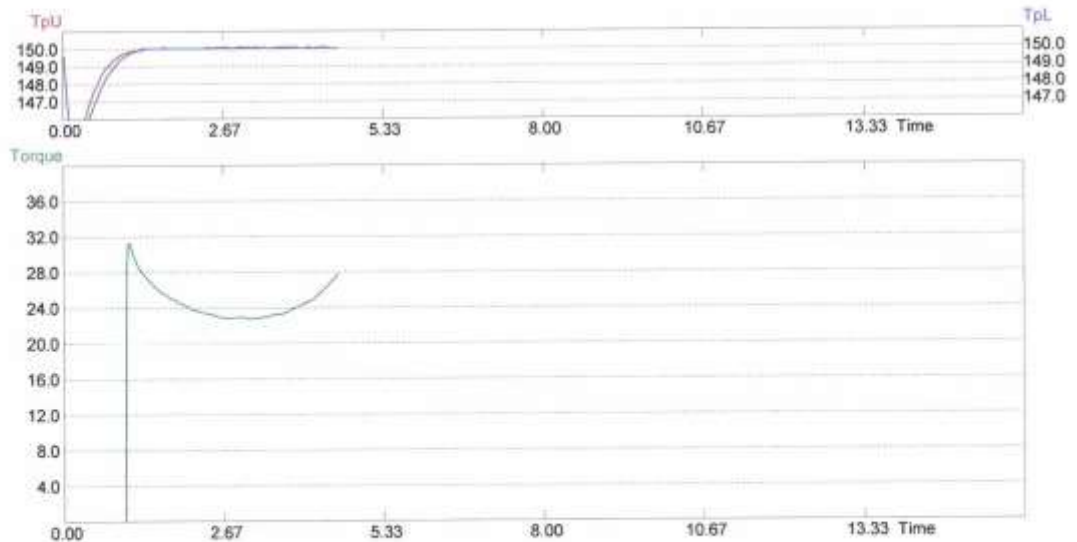
TestCis.: 1

TestKod: DK5

Popis: Mooney - DENNI KONTR jen t5

Promenna	Hodnota	Jednotka	DLS	HLS
Test time		min		
Test temp		°C		
Preheat		min		
Decay		min		
Mm		22.7 MU		
Init		31.4 MU		
t5		4.6 min.		

Stav: **Testovan**



## P XI. b: Křivka viskozity a bezpečnosti Mooney směsi SBR 2-1

Compound SBR 2-1

Popis:

Metoda přípravy: - None -

Metoda stárnutí: - None -

Cis.Obj.: TBZTD

Cis.Batchu: LAB

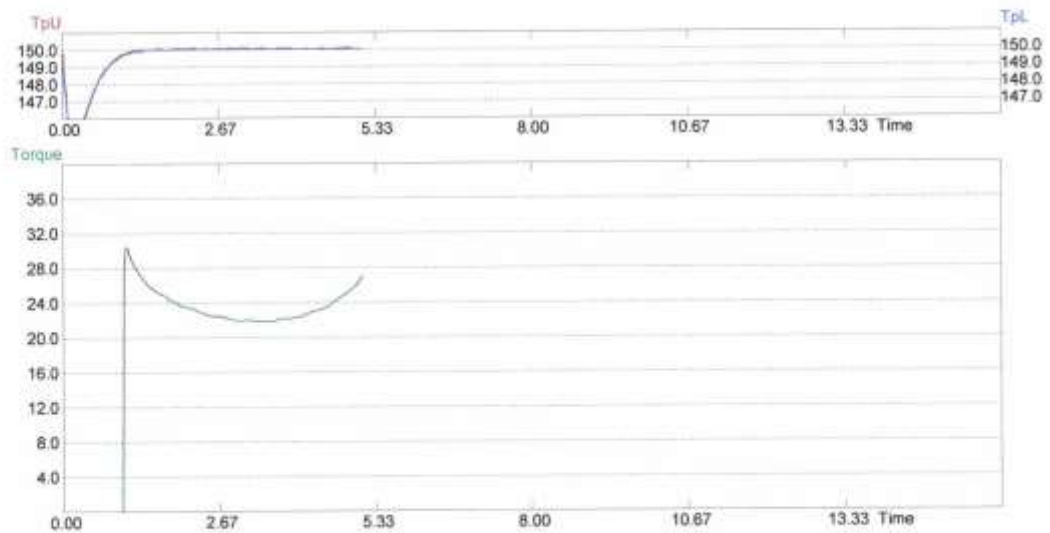
TestCis.: 1

TestKod: DK5

Popis: Mooney - DENNI KONTR jen t5

Promenna	Hodnota	Jednotka	DLS	HLS
Test time		min		
Test temp		°C		
Preheat		min		
Decay		min		
Mm	21.8	MU		
Init	30.4	MU		
t5	5.1	min.		

Stav: **Testovan**



## P XI. c: Křivka viskozity a bezpečnosti Mooney směsi SBR 2-2

Compound SBR 2-2

Popis:

Metoda přípravy: - None -

Metoda stárnutí: - None -

Cis.Obj.: TBP

Cis.Batchu: LAB

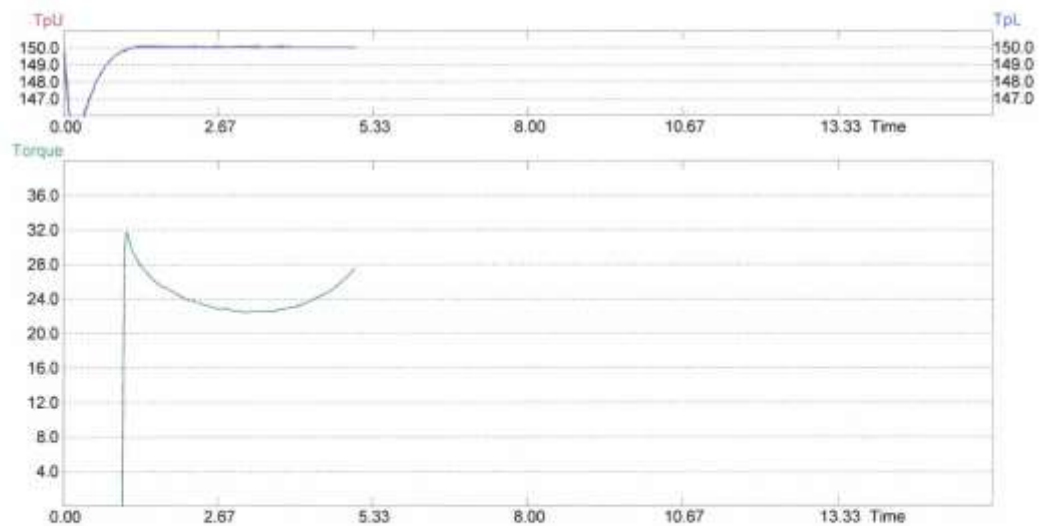
TestCis.: 1

TestKod: DK5

Popis: Mooney - DENNÍ KONTR jen t5

Proměnná	Hodnota	Jednotka	DLS	HLS
Test time		min		
Test temp		°C		
Preheat		min		
Decay		min		
Mm	22.4	MJ		
Init	31.7	MJ		
t5	5.0	min		

Stav: **Testovan**



## PŘÍLOHA P XII: HODNOTY MĚŘENÍ VULKANIZÁTŮ ZE SMĚSI EPDM 1 (P XII. A – P XII. C)

### P XII. a: Hodnoty měření vulkanizátů ze směsi EPDM 1-0

Compound: EPDM 1-0  
 Serial n.: 00  
 Note: TMTD  
 Sample: 1  
 Date: .....

Sample 001

Version PV7.60/MV2.07      Test code: 61001  
 Serial Number: 80SIE1213  
 Tension Rubber Dumbbell  
 Number of Specimens: 3

#### Specimen results

	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 100% MPa	Mod @ 200% MPa
Specimen 1	11.770	579.25	11.828	577.13	2.128	3.741
Specimen 2	11.980	584.63	11.984	584.00	2.180	3.835
Specimen 3	11.412	563.00	11.429	562.00	2.105	3.693
	Mod @ 300% MPa					
Specimen 1	5.402					
Specimen 2	5.459					
Specimen 3	5.343					

#### Multi-specimen results

	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 100% MPa	Mod @ 200% MPa
Median	11.770	579.25	11.828	577.13	2.128	3.741
Average	11.721	575.63	11.747	574.38	2.138	3.756
Range	0.567	21.625	0.555	22.000	0.075	0.142
Highest	11.980	584.63	11.984	584.00	2.180	3.835
Lowest	11.412	563.00	11.429	562.00	2.105	3.693
	Mod @ 300% MPa					
Median	5.402					
Average	5.401					
Range	0.116					
Highest	5.459					
Lowest	5.343					

Ignore highest & lowest results: Disabled

## P XII. b: Hodnoty měření vulkanizátů ze směsi EPDM 1-1

Compound: EPDM 1-1  
Serial n.: 01  
Note: TBzTD  
Sample : 1  
Date:

Sample 002

Version PV7.60/MV2.07      Test code: 61001  
Serial Number: 80SIE1213  
Tension Rubber Dumbbell  
Number of Specimens: 3

### Specimen results

	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 100% MPa	Mod @ 200% MPa
Specimen 1	11.151	587.38	11.502	585.13	2.068	3.628
Specimen 2	11.476	580.50	11.476	580.50	2.092	3.697
Specimen 3	11.645	582.50	11.649	582.13	2.098	3.727

### Mod @ 300% MPa

Specimen 1	5.213
Specimen 2	5.263
Specimen 3	5.309

### Multi-specimen results

	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 100% MPa	Mod @ 200% MPa
Median	11.476	582.50	11.502	582.13	2.092	3.697
Average	11.424	583.46	11.542	582.58	2.086	3.684
Range	0.494	6.875	0.173	4.625	0.030	0.099
Highest	11.645	587.38	11.649	585.13	2.098	3.727
Lowest	11.151	580.50	11.476	580.50	2.068	3.628

### Mod @ 300% MPa

Median	5.263
Average	5.262
Range	0.095
Highest	5.309
Lowest	5.213

Ignore highest & lowest results: Disabled



## P XII. c: Hodnoty měření vulkanizátů ze směsi EPDM 1-2

Compound: EPDM 1-2  
 Serial n.: 02  
 Note: TBP  
 Sample : 1  
 Date:

Sample 003

Version PV7.60/MV2.07 Test code: 61001  
 Serial Number: 80SIE1213  
 Tension Rubber Dumbbell  
 Number of Specimens: 3

### Specimen results

	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 100% MPa	Mod @ 200% MPa
Specimen 1	11.279	569.75	11.291	569.25	1.919	3.472
Specimen 2	11.466	576.50	11.470	576.00	1.915	3.466
Specimen 3	11.735	577.38	11.746	577.00	1.968	3.565

### Mod @ 300% MPa

Specimen 1	5.134
Specimen 2	5.143
Specimen 3	5.271

### Multi-specimen results

	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 100% MPa	Mod @ 200% MPa
Median	11.466	576.50	11.470	576.00	1.919	3.472
Average	11.494	574.54	11.502	574.08	1.934	3.501
Range	0.456	7.625	0.455	7.750	0.052	0.099
Highest	11.735	577.38	11.746	577.00	1.968	3.565
Lowest	11.279	569.75	11.291	569.25	1.915	3.466

### Mod @ 300% MPa

Median	5.143
Average	5.182
Range	0.137
Highest	5.271
Lowest	5.134

Ignore highest & lowest results: Disabled

# PŘÍLOHA P XIII: HODNOTY MĚŘENÍ VULKANIZÁTŮ ZE SMĚSI EPDM 2 (P XIII. A – P XIII. C)

## P XIII. a: Hodnoty měření vulkanizátů ze směsi EPDM 2-0

Compound: EPDM 2-0  
 Serial n.: 01  
 Note: TMTD  
 Sample : 1  
 Date:

Sample 004

Version PV7.60/MV2.07      Test code: 61001  
 Serial Number: 80SIE1213  
 Tension Rubber Dumbbell  
 Number of Specimens: 3

Specimen results						
	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 100% MPa	Mod @ 200% MPa
Specimen 1	9.427	633.75	9.432	633.50	1.077	2.367
Specimen 2	9.415	596.25	9.415	596.25	1.213	2.652
Specimen 3	9.589	632.38	9.589	630.88	1.084	2.375
	Mod @ 300% MPa					
Specimen 1	3.745					
Specimen 2	4.047					
Specimen 3	3.758					

Multi-specimen results						
	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 100% MPa	Mod @ 200% MPa
Median	9.427	632.38	9.432	630.88	1.084	2.375
Average	9.477	620.79	9.478	620.21	1.125	2.465
Range	0.174	37.500	0.174	37.250	0.136	0.285
Highest	9.589	633.75	9.589	633.50	1.213	2.652
Lowest	9.415	596.25	9.415	596.25	1.077	2.367
	Mod @ 300% MPa					
Median	3.758					
Average	3.850					
Range	0.301					
Highest	4.047					
Lowest	3.745					

Ignore highest & lowest results: Disabled

## P XIII b: Hodnoty měření vulkanizátů ze směsi EPDM 2-1

Compound: EPDM 2-1  
Serial n.: 02  
Note: TBzTD  
Sample : 1  
Date:

Sample 005

Version PV7.60/MV2.07      Test code: 61001  
Serial Number: 80SIE1213  
Tension Rubber Dumbbell  
Number of Specimens: 3

Specimen results						
	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 100% MPa	Mod @ 200% MPa
Specimen 1	9.480	653.25	9.491	652.38	1.054	2.297
Specimen 2	9.118	623.88	9.120	623.25	1.151	2.463
Specimen 3	9.475	636.75	9.479	636.13	1.126	2.425
Mod @ 300% MPa						
Specimen 1	3.645					
Specimen 2	3.786					
Specimen 3	3.803					

Multi-specimen results						
	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 100% MPa	Mod @ 200% MPa
Median	9.475	636.75	9.479	636.13	1.126	2.425
Average	9.358	637.96	9.363	637.25	1.110	2.395
Range	0.362	29.375	0.371	29.125	0.097	0.167
Highest	9.480	653.25	9.491	652.38	1.151	2.463
Lowest	9.118	623.88	9.120	623.25	1.054	2.297
Mod @ 300% MPa						
Median	3.786					
Average	3.745					
Range	0.158					
Highest	3.803					
Lowest	3.645					

Ignore highest & lowest results: Disabled

### P XIII. c: Hodnoty měření vulkanizátů ze směsi EPDM 2-2

Compound: EPDM 2-2  
Serial n.: 03  
Note: TBP  
Sample : 1  
Date:

Sample 006

Version PV7.60/MV2.07      Test code: 61001  
Serial Number: 80SIE1213  
Tension Rubber Dumbbell  
Number of Specimens: 3

Specimen results						
	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 100% MPa	Mod @ 200% MPa
Specimen 1	9.411	637.00	9.420	636.63	1.058	2.287
Specimen 2	9.310	638.25	9.318	637.25	1.069	2.304
Specimen 3	9.299	628.00	9.307	627.63	1.100	2.350
Mod @ 300% MPa						
Specimen 1	3.605					
Specimen 2	3.629					
Specimen 3	3.675					

Multi-specimen results						
	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 100% MPa	Mod @ 200% MPa
Median	9.310	637.00	9.318	636.63	1.069	2.304
Average	9.340	634.42	9.348	633.83	1.075	2.314
Range	0.113	10.250	0.113	9.625	0.042	0.063
Highest	9.411	638.25	9.420	637.25	1.100	2.350
Lowest	9.299	628.00	9.307	627.63	1.058	2.287
Mod @ 300% MPa						
Median	3.629					
Average	3.636					
Range	0.071					
Highest	3.675					
Lowest	3.605					

Ignore highest & lowest results: Disabled

# PŘÍLOHA P XIV: HODNOTY MĚŘENÍ VULKANIZÁTŮ ZE SMĚSI SBR 1 (P XIV. A – P XIV. C)

## P XIV. a: Hodnoty měření vulkanizátů ze směsi SBR 1-0

Compound: SBR 1-0  
 Serial n.: 01  
 Note: TMTD  
 Sample : 1  
 Date:

Sample 007

Version PV7.60/MV2.07 Test code: 61001  
 Serial Number: 80SIE1213  
 Tension Rubber Dumbbell  
 Number of Specimens: 3

Specimen results						
	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 100% MPa	Mod @ 200% MPa
Specimen 1	14.044	547.75	14.044	547.75	1.910	4.405
Specimen 2	12.791	526.25	12.791	526.25	1.844	4.302
Specimen 3	13.654	545.38	13.654	545.38	1.850	4.335
Mod @ 300% MPa						
Specimen 1	6.906					
Specimen 2	6.756					
Specimen 3	6.802					

Multi-specimen results						
	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 100% MPa	Mod @ 200% MPa
Median	13.654	545.38	13.654	545.38	1.850	4.335
Average	13.496	539.79	13.496	539.79	1.868	4.347
Range	1.253	21.500	1.253	21.500	0.067	0.103
Highest	14.044	547.75	14.044	547.75	1.910	4.405
Lowest	12.791	526.25	12.791	526.25	1.844	4.302
Mod @ 300% MPa						
Median	6.802					
Average	6.822					
Range	0.150					
Highest	6.906					
Lowest	6.756					

Ignore highest & lowest results: Disabled

## P XIV. b: Hodnoty měření vulkanizátů ze směsi SBR 1-1

Compound: SBR 1-1  
Serial n.: 03  
Note: TBzTD  
Sample : 1  
Date:

Sample 005

Version PV7.60/MV2.07      Test code: 61001  
Serial Number: 80SIE1213  
Tension Rubber Dumbbell  
Number of Specimens: 3

	Specimen results					
	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 100% MPa	Mod @ 200% MPa
Specimen 1	13.037	526.25	13.037	526.25	1.825	4.228
Specimen 2	13.021	532.25	13.021	532.25	1.813	4.196
Specimen 3	13.166	538.13	13.586	537.75	1.838	4.289
	Mod @ 300% MPa					
Specimen 1	6.752					
Specimen 2	6.652					
Specimen 3	6.806					

	Multi-specimen results					
	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 100% MPa	Mod @ 200% MPa
Median	13.037	532.25	13.037	532.25	1.825	4.228
Average	13.075	532.21	13.215	532.08	1.825	4.238
Range	0.145	11.875	0.565	11.500	0.025	0.093
Highest	13.166	538.13	13.586	537.75	1.838	4.289
Lowest	13.021	526.25	13.021	526.25	1.813	4.196
	Mod @ 300% MPa					
Median	6.752					
Average	6.737					
Range	0.154					
Highest	6.806					
Lowest	6.652					

Ignore highest & lowest results: Disabled

## P XIV. c: Hodnoty měření vulkanizátů ze směsi SBR 1-2

Compound: SBR1-2  
 Serial n.: 04  
 Note: TBP  
 Sample : 1  
 Date:

Sample 001

Version PV7.60/MV2.07      Test code: 61001  
 Serial Number: 80SIE1213  
 Tension Rubber Dumbbell  
 Number of Specimens: 3

### Specimen results

	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 100% MPa	Mod @ 200% MPa
Specimen 1	12.709	509.38	12.715	509.00	1.946	4.501
Specimen 2	13.510	543.00	13.510	543.00	1.866	4.359
Specimen 3	12.447	513.63	12.448	513.13	1.899	4.365
	Mod @ 300% MPa					
Specimen 1	6.977					
Specimen 2	6.794					
Specimen 3	6.806					

### Multi-specimen results

	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 100% MPa	Mod @ 200% MPa
Median	12.709	513.63	12.715	513.13	1.899	4.365
Average	12.889	522.00	12.891	521.71	1.904	4.408
Range	1.064	33.625	1.062	34.000	0.081	0.142
Highest	13.510	543.00	13.510	543.00	1.946	4.501
Lowest	12.447	509.38	12.448	509.00	1.866	4.359
	Mod @ 300% MPa					
Median	6.806					
Average	6.859					
Range	0.184					
Highest	6.977					
Lowest	6.794					

Ignore highest & lowest results: Disabled

# PŘÍLOHA P XV: HODNOTY MĚŘENÍ VULKANIZÁTŮ ZE SMĚSI SBR 2 (P XV. A – P XV. C)

## P XV. a: Hodnoty měření vulkanizátů ze směsi SBR 2-0

Compound: SBR 2-0  
 Serial n.: 01  
 Note: TMTD  
 Sample : 1  
 Date:

Sample 003

Version PV7.60/MV2.07      Test code: 61001  
 Serial Number: 80SiE1213  
 Tension Rubber Dumbbell  
 Number of Specimens: 3

### Specimen results

	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 100% MPa	Mod @ 200% MPa
Specimen 1	7.718	425.88	7.718	425.88	1.736	3.326
Specimen 2	7.113	387.88	7.113	387.88	1.799	3.468
Specimen 3	6.889	407.00	7.526	406.75	1.815	3.495
	Mod @ 300% MPa					
Specimen 1	5.306					
Specimen 2	5.450					
Specimen 3	5.474					

### Multi-specimen results

	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 100% MPa	Mod @ 200% MPa
Median	7.113	407.00	7.526	406.75	1.799	3.468
Average	7.240	406.92	7.453	406.83	1.783	3.430
Range	0.830	38.000	0.606	38.000	0.079	0.169
Highest	7.718	425.88	7.718	425.88	1.815	3.495
Lowest	6.889	387.88	7.113	387.88	1.736	3.326
	Mod @ 300% MPa					
Median	5.450					
Average	5.410					
Range	0.168					
Highest	5.474					
Lowest	5.306					

Ignore highest & lowest results: Disabled



## P XV. b: Hodnoty měření vulkanizátů ze směsi SBR 2-1

Compound: SBR 2-1  
Serial n.: 01  
Note: TBzTD  
Sample : 1  
Date:

Sample 007

Version PV7.60/MV2.07      Test code: 61001  
Serial Number: 80SIE1213  
Tension Rubber Dumbbell  
Number of Specimens: 3

### Specimen results

	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 100% MPa	Mod @ 200% MPa
Specimen 1	7.504	414.63	7.504	414.63	1.775	3.437
Specimen 2	6.418	361.13	6.418	361.13	1.781	3.452
Specimen 3	7.162	415.50	7.444	415.25	1.751	3.407

### Mod @ 300% MPa

Specimen 1	5.349
Specimen 2	5.351
Specimen 3	5.304

### Multi-specimen results

	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 100% MPa	Mod @ 200% MPa
Median	7.162	414.63	7.444	414.63	1.775	3.437
Average	7.028	397.08	7.122	397.00	1.769	3.432
Range	1.086	54.375	1.086	54.125	0.030	0.045
Highest	7.504	415.50	7.504	415.25	1.781	3.452
Lowest	6.418	361.13	6.418	361.13	1.751	3.407

### Mod @ 300% MPa

Median	5.349
Average	5.335
Range	0.047
Highest	5.351
Lowest	5.304

Ignore highest & lowest results: Disabled

## P XV. c: Hodnoty měření vulkanizátů ze směsi SBR 2-2

Compoud: SBR 2-2  
Serial n.: 03  
Note: TBP  
Sample : 1  
Date:

Sample 005

Version PV7.60/MV2.07      Test code: 61001  
Serial Number: 80SIE1213  
Tension Rubber Dumbbell  
Number of Specimens: 3

### Specimen results

	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 100% MPa	Mod @ 200% MPa
Specimen 1	6.366	326.38	6.366	326.38	2.059	3.980
Specimen 2	7.381	375.88	7.381	375.88	2.043	3.977
Specimen 3	7.658	385.50	7.658	385.50	2.083	4.015
	Mod @ 300% MPa					
Specimen 1	5.887					
Specimen 2	5.904					
Specimen 3	5.941					

### Multi-specimen results

	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 100% MPa	Mod @ 200% MPa
Median	7.381	375.88	7.381	375.88	2.059	3.980
Average	7.135	362.58	7.135	362.58	2.061	3.991
Range	1.292	59.125	1.292	59.125	0.040	0.038
Highest	7.658	385.50	7.658	385.50	2.083	4.015
Lowest	6.366	326.38	6.366	326.38	2.043	3.977
	Mod @ 300% MPa					
Median	5.904					
Average	5.911					
Range	0.054					
Highest	5.941					
Lowest	5.887					

Ignore highest & lowest results: Disabled

# PŘÍLOHA P XVI: HODNOTY MĚŘENÍ VULKANIZÁTŮ PO STÁRNUTÍ ZE SMĚSI EPDM 1 (P XVI. A – P XVI. C)

## P XVI. a: Hodnoty měření vulkanizátů po stárnutí ze směsi EPDM 1-0

Compound: EPDM 1-0  
 Serial n.: 01  
 Note: 70°C / 72h  
 Sample : 1  
 Date:

Sample 001

Version PV7.60/MV2.07      Test code: 61001  
 Serial Number: 80SIE1213  
 Tension Rubber Dumbbell  
 Number of Specimens: 3

### Specimen results

	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 100% MPa	Mod @ 200% MPa
Specimen 1	12.172	566.13	12.197	565.50	2.383	4.142
Specimen 2	11.275	521.13	11.321	519.50	2.387	4.153
Specimen 3	11.718	541.75	11.751	539.00	2.353	4.094
<b>Mod @ 300% MPa</b>						
Specimen 1	5.825					
Specimen 2	5.914					
Specimen 3	5.882					

### Multi-specimen results

	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 100% MPa	Mod @ 200% MPa
Median	11.718	541.75	11.751	539.00	2.383	4.142
Average	11.721	543.00	11.756	541.33	2.374	4.130
Range	0.897	45.000	0.875	46.000	0.034	0.058
Highest	12.172	566.13	12.197	565.50	2.387	4.153
Lowest	11.275	521.13	11.321	519.50	2.353	4.094
<b>Mod @ 300% MPa</b>						
Median	5.882					
Average	5.874					
Range	0.089					
Highest	5.914					
Lowest	5.825					

Ignore highest & lowest results: Disabled

**P XVI. : Hodnoty měření vulkanizátů po stárnutí ze směsi EPDM 1- 1**

Compound: EPDM 1-1  
 Serial n.: 02  
 Note: 70°C / 72h  
 Sample : 1  
 Date:

Sample 002

Version PV7.60/MV2.07      Test code: 61001  
 Serial Number: 80SIE1213  
 Tension Rubber Dumbbell  
 Number of Specimens: 3

Specimen results

	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 100% MPa	Mod @ 200% MPa
Specimen 1	11.786	548.63	11.797	546.88	2.354	4.106
Specimen 2	11.436	531.50	11.451	530.50	2.403	4.186
Specimen 3	12.001	562.38	12.026	560.88	2.354	4.124

Mod @ 300%  
MPa

Specimen 1	5.816
Specimen 2	5.902
Specimen 3	5.804

Multi-specimen results

	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 100% MPa	Mod @ 200% MPa
Median	11.786	548.63	11.797	546.88	2.354	4.124
Average	11.741	547.50	11.758	546.08	2.370	4.138
Range	0.565	30.875	0.576	30.375	0.049	0.080
Highest	12.001	562.38	12.026	560.88	2.403	4.186
Lowest	11.436	531.50	11.451	530.50	2.354	4.106

Mod @ 300%  
MPa

Median	5.816
Average	5.841
Range	0.099
Highest	5.902
Lowest	5.804

Ignore highest & lowest results: Disabled

## P XVI. c: Hodnoty měření vulkanizátů po stárnutí ze směsi EPDM 1-2

Compound: EPDM 1-2  
 Serial n.: 03  
 Note: 70°C / 72h  
 Sample : 1  
 Date:

Sample 003

Version PV7.60/MV2.07 Test code: 61001  
 Serial Number: 80SIE1213  
 Tension Rubber Dumbbell  
 Number of Specimens: 3

### Specimen results

	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 100% MPa	Mod @ 200% MPa
Specimen 1	11.996	569.00	12.020	567.38	2.192	3.898
Specimen 2	11.256	531.50	11.256	531.50	2.205	3.909
Specimen 3	11.331	533.38	11.368	532.25	2.226	3.943
	Mod @ 300% MPa					
Specimen 1	5.658					
Specimen 2	5.699					
Specimen 3	5.733					

### Multi-specimen results

	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 100% MPa	Mod @ 200% MPa
Median	11.331	533.38	11.368	532.25	2.205	3.909
Average	11.528	544.63	11.548	543.71	2.208	3.916
Range	0.740	37.500	0.764	35.875	0.034	0.045
Highest	11.996	569.00	12.020	567.38	2.226	3.943
Lowest	11.256	531.50	11.256	531.50	2.192	3.898
	Mod @ 300% MPa					
Median	5.699					
Average	5.697					
Range	0.075					
Highest	5.733					
Lowest	5.658					

Ignore highest & lowest results: Disabled

## PŘÍLOHA P XVII: HODNOTY MĚŘENÍ VULKANIZÁTŮ PO STÁRNUTÍ ZE SMĚSI EPDM 2 (P XVII. A – P XVII. C)

### P XVII. a: Hodnoty měření vulkanizátů po stárnutí ze směsi EPDM 2-0

Compoud: EPDM 2-0  
 Serial n.: 01  
 Note: 70°C / 72h  
 Sample : 1  
 Date:

Sample 004

Version PV7.60/MV2.07      Test code: 61001  
 Serial Number: 80SIE1213  
 Tension Rubber Dumbbell  
 Number of Specimens: 3

Specimen results						
	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 100% MPa	Mod @ 200% MPa
Specimen 1	8.935	562.88	8.949	561.50	1.277	2.844
Specimen 2	9.232	573.00	9.250	572.13	1.276	2.823
Specimen 3	8.919	557.63	8.938	555.88	1.282	2.826
Mod @ 300% MPa						
Specimen 1	4.381					
Specimen 2	4.369					
Specimen 3	4.377					

Multi-specimen results						
	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 100% MPa	Mod @ 200% MPa
Median	8.935	562.88	8.949	561.50	1.277	2.826
Average	9.029	564.50	9.046	563.17	1.278	2.831
Range	0.313	15.375	0.312	16.250	0.006	0.020
Highest	9.232	573.00	9.250	572.13	1.282	2.844
Lowest	8.919	557.63	8.938	555.88	1.276	2.823
Mod @ 300% MPa						
Median	4.377					
Average	4.376					
Range	0.012					
Highest	4.381					
Lowest	4.369					

Ignore highest & lowest results: Disabled

**P XVII. b: Hodnoty měření vulkanizátů po stárnutí ze směsi EPDM 2-1**

Compound: EPDM 2-1  
 Serial n.: 02  
 Note: 70°C / 72h  
 Sample : 1  
 Date:

Sample 005

Version PV7.60/MV2.07 Test code: 61001  
 Serial Number: 80SIE1213  
 Tension Rubber Dumbbell  
 Number of Specimens: 3

**Specimen results**

	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 100% MPa	Mod @ 200% MPa
Specimen 1	9.014	588.13	9.035	587.00	1.176	2.600
Specimen 2	8.791	580.38	8.804	579.13	1.181	2.616
Specimen 3	9.147	584.00	9.158	583.75	1.294	2.803
	<b>Mod @ 300% MPa</b>					
Specimen 1	4.119					
Specimen 2	4.107					
Specimen 3	4.291					

**Multi-specimen results**

	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 100% MPa	Mod @ 200% MPa
Median	9.014	584.00	9.035	583.75	1.181	2.616
Average	8.984	584.17	8.999	583.29	1.217	2.673
Range	0.356	7.750	0.354	7.875	0.118	0.203
Highest	9.147	588.13	9.158	587.00	1.294	2.803
Lowest	8.791	580.38	8.804	579.13	1.176	2.600
	<b>Mod @ 300% MPa</b>					
Median	4.119					
Average	4.172					
Range	0.185					
Highest	4.291					
Lowest	4.107					

Ignore highest & lowest results: Disabled

## P XVII. c: Hodnoty měření vulkanizátů po stárnutí ze směsi EPDM 2-2

Compound: EPDM 2-2  
 Serial n.: 03  
 Note: 70°C / 72h  
 Sample : 1  
 Date:

Sample 006

Version PV7.60/MV2.07 Test code: 61001  
 Serial Number: 80SIE1213  
 Tension Rubber Dumbbell  
 Number of Specimens: 3

### Specimen results

	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 100% MPa	Mod @ 200% MPa
Specimen 1	9.068	599.88	9.075	599.25	1.185	2.601
Specimen 2	8.975	572.00	8.990	571.50	1.230	2.691
Specimen 3	8.959	569.50	8.979	568.88	1.240	2.721
	Mod @ 300% MPa					
Specimen 1	4.082					
Specimen 2	4.168					
Specimen 3	4.245					

### Multi-specimen results

	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 100% MPa	Mod @ 200% MPa
Median	8.975	572.00	8.990	571.50	1.230	2.691
Average	9.001	580.46	9.014	579.88	1.218	2.671
Range	0.109	30.375	0.096	30.375	0.056	0.120
Highest	9.068	599.88	9.075	599.25	1.240	2.721
Lowest	8.959	569.50	8.979	568.88	1.185	2.601
	Mod @ 300% MPa					
Median	4.168					
Average	4.165					
Range	0.163					
Highest	4.245					
Lowest	4.082					

Ignore highest & lowest results: Disabled



## PŘÍLOHA P XVIII: HODNOTY MĚŘENÍ VULKANIZÁTŮ PO STÁRNUTÍ ZE SMĚSI SBR I (P XVIII. A – P XVIII. C)

### P XVIII. a: Hodnoty měření vulkanizátů po stárnutí ze směsi SBR 1-0

Compound: SBR 1-0  
 Serial n.: 01  
 Note: 70°C / 70h  
 Sample : 1  
 Date: .....

Sample 001

Version PV7.60/MV2.07      Test code: 61001  
 Serial Number: 80SIE1213  
 Tension Rubber Dumbbell  
 Number of Specimens: 3

Specimen results						
	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 100% MPa	Mod @ 200% MPa
Specimen 1	12.258	461.00	12.258	461.00	2.226	5.095
Specimen 2	12.262	458.88	12.262	458.88	2.256	5.160
Specimen 3	12.215	450.50	12.215	450.50	2.303	5.235
	Mod @ 300% MPa					
Specimen 1	7.683					
Specimen 2	7.757					
Specimen 3	7.870					

Multi-specimen results						
	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 100% MPa	Mod @ 200% MPa
Median	12.258	458.88	12.258	458.88	2.256	5.160
Average	12.245	456.79	12.245	456.79	2.262	5.163
Range	0.047	10.500	0.047	10.500	0.077	0.139
Highest	12.262	461.00	12.262	461.00	2.303	5.235
Lowest	12.215	450.50	12.215	450.50	2.226	5.095
	Mod @ 300% MPa					
Median	7.757					
Average	7.770					
Range	0.186					
Highest	7.870					
Lowest	7.683					

Ignore highest & lowest results: Disabled

## P XVIII. b: Hodnoty měření vulkanizátů po stárnutí ze směsi SBR 1-1

Compound: SBR 1-1  
Serial n.: 02  
Note: 70°C / 70h  
Sample : 1  
Date:

Sample 004

Version PV7.60/MV2.07 Test code: 61001  
Serial Number: 80SIE1213  
Tension Rubber Dumbbell  
Number of Specimens: 3

### Specimen results

	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 100% MPa	Mod @ 200% MPa
Specimen 1	11.735	437.00	11.826	437.00	2.288	5.267
Specimen 2	12.256	445.00	12.256	445.00	2.399	5.422
Specimen 3	12.082	453.38	12.082	453.38	2.247	5.149

Mod @ 300%  
MPa

Specimen 1	7.924
Specimen 2	8.040
Specimen 3	7.741

### Multi-specimen results

	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 100% MPa	Mod @ 200% MPa
Median	12.082	445.00	12.082	445.00	2.288	5.267
Average	12.024	445.13	12.055	445.13	2.311	5.279
Range	0.521	16.375	0.430	16.375	0.151	0.273
Highest	12.256	453.38	12.256	453.38	2.399	5.422
Lowest	11.735	437.00	11.826	437.00	2.247	5.149

Mod @ 300%  
MPa

Median	7.924
Average	7.902
Range	0.299
Highest	8.040
Lowest	7.741

Ignore highest & lowest results: Disabled

## P XVIII. c: Hodnoty měření vulkanizátů po stárnutí ze směsi SBR 1-2

Compound: SBR 1-2  
Serial n.: 03  
Note: 70°C / 70h  
Sample : 1  
Date:

Sample 003

Version PV7.60/MV2.07      Test code: 61001  
Serial Number: 80SIE1213  
Tension Rubber Dumbbell  
Number of Specimens: 3

### Specimen results

	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 100% MPa	Mod @ 200% MPa
Specimen 1	11.458	448.50	11.458	448.50	2.249	5.076
Specimen 2	11.326	424.50	11.326	424.50	2.307	5.272
Specimen 3	11.820	454.50	12.285	454.00	2.346	5.271
	Mod @ 300% MPa					
Specimen 1	7.553					
Specimen 2	7.893					
Specimen 3	7.842					

### Multi-specimen results

	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 100% MPa	Mod @ 200% MPa
Median	11.458	448.50	11.458	448.50	2.307	5.271
Average	11.535	442.50	11.690	442.33	2.301	5.207
Range	0.495	30.000	0.960	29.500	0.096	0.196
Highest	11.820	454.50	12.285	454.00	2.346	5.272
Lowest	11.326	424.50	11.326	424.50	2.249	5.076
	Mod @ 300% MPa					
Median	7.842					
Average	7.763					
Range	0.340					
Highest	7.893					
Lowest	7.553					

Ignore highest & lowest results: Disabled

# PŘÍLOHA P XIX: HODNOTY MĚŘENÍ VULKANIZÁTŮ PO STÁRNUTÍ ZE SMĚSI SBR 2 (P XIX. A – P XIX. C)

## P XIX. a: Hodnoty měření vulkanizátů po stárnutí ze směsi SBR 2-0

Compound: SBR 2-0  
 Serial n.: 01  
 Note: 70°C / 70h  
 Sample: 1  
 Date:

Sample 005

Version PV7.60/MV2.07      Test code: 61001  
 Serial Number: 80SIE1213  
 Tension Rubber Dumbbell  
 Number of Specimens: 3

	Specimen results					
	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 100% MPa	Mod @ 200% MPa
Specimen 1	6.668	329.00	6.829	328.63	1.997	4.022
Specimen 2	7.659	373.25	7.659	373.25	1.953	3.900
Specimen 3	7.347	366.38	7.613	366.00	1.997	4.034

	Mod @ 300% MPa
Specimen 1	6.262
Specimen 2	6.142
Specimen 3	6.236

	Multi-specimen results					
	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 100% MPa	Mod @ 200% MPa
Median	7.347	366.38	7.613	366.00	1.997	4.022
Average	7.225	356.21	7.367	355.96	1.983	3.985
Range	0.991	44.250	0.831	44.625	0.045	0.133
Highest	7.659	373.25	7.659	373.25	1.997	4.034
Lowest	6.668	329.00	6.829	328.63	1.953	3.900

	Mod @ 300% MPa
Median	6.236
Average	6.213
Range	0.120
Highest	6.262
Lowest	6.142

Ignore highest & lowest results: Disabled

## P XIX. b: Hodnoty měření vulkanizátů po stárnutí ze směsi SBR 2-1

Compound: SBR 2-1  
Serial n.: 02  
Note: 70°C / 70h  
Sample : 1  
Date:

Sample 006

Version PV7.60/MV2.07 Test code: 61001  
Serial Number: 80SIE1213  
Tension Rubber Dumbbell  
Number of Specimens: 3

### Specimen results

	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 100% MPa	Mod @ 200% MPa
Specimen 1	6.995	346.13	6.995	346.13	1.965	3.953
Specimen 2	7.766	382.00	7.766	382.00	1.940	3.890
Specimen 3	7.026	345.13	7.026	345.13	1.964	3.954
	Mod @ 300% MPa					
Specimen 1	6.083					
Specimen 2	6.071					
Specimen 3	6.125					

### Multi-specimen results

	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 100% MPa	Mod @ 200% MPa
Median	7.026	346.13	7.026	346.13	1.964	3.953
Average	7.263	357.75	7.263	357.75	1.956	3.932
Range	0.771	36.875	0.771	36.875	0.025	0.065
Highest	7.766	382.00	7.766	382.00	1.965	3.954
Lowest	6.995	345.13	6.995	345.13	1.940	3.890
	Mod @ 300% MPa					
Median	6.083					
Average	6.093					
Range	0.054					
Highest	6.125					
Lowest	6.071					

Ignore highest & lowest results: Disabled

## P XIX. c: Hodnoty měření vulkanizátů po stárnutí ze směsi SBR 2-2

Compound: SBR 2-2  
Serial n.: 03  
Note: 70°C / 70h  
Sample : 1  
Date:

Sample 008

Version PV7.60/MV2.07      Test code: 61001  
Serial Number: 80SIE1213  
Tension Rubber Dumbbell  
Number of Specimens: 3

### Specimen results

	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 100% MPa	Mod @ 200% MPa
Specimen 1	7.603	364.38	7.603	364.38	2.014	4.069
Specimen 2	7.465	365.88	7.465	365.88	1.960	3.941
Specimen 3	7.784	373.25	7.784	373.25	1.998	4.034

### Mod @ 300% MPa

Specimen 1	6.269
Specimen 2	6.148
Specimen 3	6.235

### Multi-specimen results

	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 100% MPa	Mod @ 200% MPa
Median	7.603	365.88	7.603	365.88	1.998	4.034
Average	7.618	367.83	7.618	367.83	1.991	4.015
Range	0.319	8.875	0.319	8.875	0.053	0.127
Highest	7.784	373.25	7.784	373.25	2.014	4.069
Lowest	7.465	364.38	7.465	364.38	1.960	3.941

### Mod @ 300% MPa

Median	6.235
Average	6.218
Range	0.122
Highest	6.269
Lowest	6.148

Ignore highest & lowest results: Disabled