

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Syntetické kaučuky a jejich využití v praxi

Hana Pavlíčková

Bakalářská práce

2019

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2018/2019

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE (PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Hana Pavlíčková**
Osobní číslo: **C16734**
Studijní program: **B2829 Anorganické a polymerní materiály**
Studijní obor: **Polymerní materiály a kompozity**
Název tématu: **Syntetické kaučuky a jejich využití v praxi**
Zadávací katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Vypracujte literární rešerši na téma charakteristických vlastností kaučuku a pryže, popište jednotlivé druhy gumárenských surovin používaných v praxi.
2. Popište a charakterizujte jednotlivé typy kaučuků a různé skladby kaučukových směsí s různými příklady průmyslových aplikací.
3. V poslední části literární rešerše se zaměřte na výrobu a zpracování kaučuků s důrazem na využití v gumárenském průmyslu.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

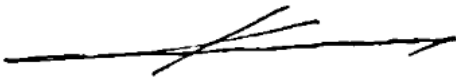
Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Luboš Prokúpek, Dr.

Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek


Datum zadání bakalářské práce: **21. prosince 2018**

Termín odevzdání bakalářské práce: **4. července 2019**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



Ing. David Veselý, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2019

Prohlašuji: Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury. Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše. Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 29. 5. 2019

Hana Pavlíčková

Tímto bych ráda poděkovala vedoucímu práce panu Luboši Prokúpkovi, Ing. Dr. za výpomoc při tvorbě této bakalářské práce a rodině, která byla mou psychickou a materiální podporou po celou dobu mého dosavadního studia (a doufám, že to tak bude i nadále).

ANOTACE

Práce je stručným shrnutím různých typů syntetických kaučuků. Popisuje vlastnosti vybraných typů syntetických kaučuků a jejich praktické využití se zaměřením na gumárenský průmysl. V další části jsou popsány přídatné látky používané do gumárenských směsí, které jsou využívány v praxi.

KLÍČOVÁ SLOVA

pryž, latex, pneumatiky, přírodní kaučuk, syntetický kaučuk

TITLE

Synthetic rubbers and their using in rubber industry

ANOTATION

The thesis is a brief summary different kinds of synthetic rubbers. It describes properties of choosen types synthetic rubbers and their practical usage focused on rubber industry. In the another part are written additives, which are used into rubber alloys and exployted in industry.

KEY WORDS

rubber, latex, tires, natural rubber, synthetic rubber

0.	CO JE TO KAUKČUK A CO JE PRYŽ?	12
0.1	Historie kaučuků	12
1.	ZNAČENÍ KAUKČUKŮ	14
2.	DĚLENÍ KAUKČUKŮ	15
2.1	Přírodní kaučuky (NR)	15
2.2	Syntetické kaučuky	17
3.	TYPY SYNTETICKÝCH KAUKČUKŮ	19
3.1	Butadienové kaučuky (BR)	19
3.2	Butadien-styrenové kaučuky (SBR)	22
3.3	Isoprenové kaučuky (IR)	24
3.4	Butadienakrylonitrilové kaučuky (NBR)	26
3.5	Chloroprenové kaučuky (CR)	27
3.6	Isoprenisobutylenové kaučuky	28
3.7	Další typy syntetických kaučuků	30
4.	SYNTETICKÉ LATEXY	32
5.	POROVNÁNÍ VLASTNOSTÍ PŘÍRODNÍCH A SYNTETICKÝCH KAUKČUKŮ	34
6.	PŘÍDAVNÉ LÁTKY DO GUMÁRENSKÝCH SMĚSÍ	37
6.1	Plastikační činidla	37
6.2	Vulkanizační činidla	37
6.2.1	Elementární síra	38
6.2.2	Selen a telur	38
6.3	Aktivátory a retardéry vulkanizace	38
6.4	Urychlovače vulkanizace	39
6.5	Anitioxidanty a antiozonanty (antidegradanty)	39
6.6	Plniva	40
6.7	Změkčovadla	41
6.8	Pomocné látky	41
6.8.1	Maziva	41
6.8.2	Nadouvadla	41
6.8.3	Další pomocné látky	41
7.	VYUŽITÍ SYNTETICKÉHO KAUKČUKU V RÁMCI GUMÁRENSKÉHO PRŮMYSLU	43
7.1	Pláště pneumatik	43
7.1.1	Fáze výroby pneumatiky	47
7.2	Pryžová obuv	50
7.2.1	Celopryžová obuv lisovaná	50
7.2.2	Celopryžová obuv lepená (zavalovaná) (CLZO)	52
7.2.3	Lepená a lisovaná obuv (pryžotextilní lisovaná)	53
7.2.4	Textilní a usňová lepená zavalovaná obuv	55
7.3	Hadice	55
7.4	Výroba opláštění kabelů	57
7.5	Dopravní pásy	59
7.6	Podlahoviny	61
7.7	Lehčená pryž	63
8.	DALŠÍ VYUŽITÍ SYNTETICKÉHO KAUKČUKU	66
	ZÁVĚR	67
	ZDROJE POUŽITÉ LITERATURY	68

Tabulka 1: Seznam zkratk	11
Tabulka 2: Značení typů kaučuků	14
Tabulka 3: Značení plášťů pneumatik [24]	44
Tabulka 4: Nejvyužívanější syntetické kaučuky pro výrobu pneumatik [24]	47
Tabulka 5: Směsi pro výrobu běhounů [25]	48
Tabulka 6: Směs pro výrobu butylové hadice	57
Tabulka 7: Typy kaučuků využívající se k opláštění kabelů	58
Tabulka 8: Typy kaučuků využívající se pro výrobu dopravních pásů	59
Tabulka 9: Kaučuková směs pro krycí vrstvu dopravních pásů	61
Tabulka 10: Směs na výrobu vrchní vrstvy podlahoviny ze SBR	63
Tabulka 11: Příklad receptury pro houbovou pryž	65
Obrázek 1: Vzorec přírodního kaučuku [13]	15
Obrázek 2: Získávání latexu z kaučukovníku [14]	16
Obrázek 3: Přírodní kaučuk připravený k dalšímu zpracování [11]	16
Obrázek 4: Adice monomerů v BR [18]	20
Obrázek 5: Izomery přírodního kaučuku [18]	21
Obrázek 6: Schéma přípravy butadienstyrenového latexu [18]	23
Obrázek 7: Adice molekul isoprenu [18]	25
Obrázek 8: Schéma základního procesu zpracování syntetického a přírodního kaučuku [20]	35
Obrázek 9: Průměrný váhový podíl aditivních složek ve finálním výrobku [24]	37
Obrázek 10: Značení pneumatik [27]	44
Obrázek 11: Složení pneumatiky [28] [29]	46
Obrázek 12: Vulkanizační lisy plášťů pneumatik [30]	49
Obrázek 13: Celopryžová lisovaná obuv [31]	51
Obrázek 14: Vulkanizační lis pro pryžovou obuv [32]	51
Obrázek 15: Rybářská obuv [33]	53
Obrázek 16: Hasičská obuv [34]	53
Obrázek 17: Lisovaná obuv [35]	54
Obrázek 18: Kecky [36]	54
Obrázek 19: Polobotky lepené usňové zavalované [37]	55
Obrázek 20: Vrstvy zahradní hadice [42]	56
Obrázek 21: Pryžové opláštění kabelů [43]	58
Obrázek 22: Dopravní pás [45]	59
Obrázek 23: Pryžová podlahovina-tartan-rekreačního charakteru [46]	62
Obrázek 24: Pryžová podlahovina-bezpečnostního charakteru [47]	63

Rovnice 1: Výroba 1,3-butadienu dle Lebeděva	19
Rovnice 2: Výroba 1,3-butadienu dle Ostromyslenského	19
Rovnice 3: Výroba butadienu z petrochemických surovin.....	20
Rovnice 4: Kopolymerace butadienu se styrenem [13]	22
Rovnice 5: Výroba akrylonitrilu pomocí HCN.....	26
Rovnice 6: Výroba akrylonitrilu pomocí NH ₃	26
Rovnice 7: Výroba chloroprenu.....	27
Rovnice 8: Výroba 2-metylpropenu	29

Tabulka 1: Seznam zkratek

ABR	akrylátbutadienový kaučuk
ABS	akrylonitril-butadien-styren polymer
ACM	akrylátový kaučuk
BIIR	brombutylový kaučuk
BR	butadienový kaučuk
Bu-Li	butyl-lithiové katalyzátory
CIIR	chlorbutylový kaučuk
CLZO	celopryžová lepená zavalovaná obuv
CR	chloroprenový kaučuk
DBF	dibutylftalát
DSK	počet hmotnostních dílů přísady připadající na 100 hmotnostních dílů kaučuku [1]
EPDM	etylenpropylenový kaučuk (terpolymer)
EPM	etylenpropylenový kaučuk (kopolymer)
FPM	fluorované kaučuky
HIPS	high impact polystyren (houževnatý polystyren)
IIR	isobutylenisoprenový kaučuk (butylkaučuk)
IR	isoprenový kaučuk (syntetický)
LZO	lepená zavalovaná obuv
NBR	butadienakrylonitrilový kaučuk
NCR	chloroprenový kaučuk
NR	přírodní kaučuk
OT	polysulfidové kaučuky
PAD	polyamid
PBR	butadienvinylpyridinový kaučuk
PES	polyetersulfon
PUR	polyuretan
Q	silikonové kaučuky
SBR	styrenbutadienový kaučuk
S-B-S	styren-butadien-styren
SIR	Standart Indonesian rubber – indonesijský druh přírodního kaučuku
S-I-S	styren-isopren-styren
SMR	Standart Malaysian rubber – malajsijský druh přírodního kaučuku
Z-N katalyzátory	Ziegler-Nattovy katalyzátory

0. Co je to kaučuk a co je pryž?

Jako kaučuky jsou označovány makromolekulární látky s vlastnostmi elastomerů, které lze postupně síťovat za vzniku pevného a zároveň vysoce pružného materiálu – pryže, běžně nazývané jako guma. [2] Kaučuk je za tepla lepkavý, za studena tuhý a nepružný, zatímco pryž (vulkanizát) je elastický v širokém rozmezí teplot. [3] Výběr kaučuku pro jednotlivé aplikace záleží na ceně a na jeho vlastnostech. [4] Ve světě se za pouhý rok vyrobí, prodá a spotřebuje dvacet pět miliónů tun přírodního a syntetického kaučuku. Nárůst spotřeby kaučuku je spojen s rostoucí industrializací a ekonomikou. [5]

0.1 Historie kaučuků

První zprávy cestovatelů o stromě, který vylučuje tekutinu pocházejí již z 15. století. Domorodí obyvatelé Ameriky daný strom nazývali „cahuchu“ (slzící strom), z toho vznikl později název "kaučuk".

Kaučuk byl používán k izolaci oděvů, lepení a výrobě míčů pro rituální míčové hry. [6]

V Evropě byl kaučuk poprvé využit v roce 1650, kdy se využíval jako prostředek k impregnaci oděvů. Samotné oblečení bylo zasíláno do Ameriky a následně zasláno naimpregnované zpět.

V roce 1770 Anglický chemik Priestley objevil, že kaučuk může odstranit stopy tužky a vzniklo označení „Rubber“ (z anglického to rub = třít). Okolo roku 1800 se podařilo chemikům Macquerovi a Herissantovi rozpustit ztuhlou kaučukovou šťávu v terpentýnu a éteru za vzniku kaučukového roztoku. Díky tomu je i dnes možné převážet kaučuk z Ameriky a rozpouštěním v Evropě dále zpracovávat. Následně byla založena v Paříži první továrna na gumárenské zboží. Mezi její produkty patřily například podvazky a šle, ale dané produkty byly v létě velmi lepkavé a v zimě tvrdé a tuhé. Rozhodující pro širší využití přírodního (a později i syntetického kaučuku) byl objev vulkanizace, který se obvykle připisuje Američanovi Charlesi Goodyearovi, který se snažil vylepšit vlastnosti kaučukových výrobků nanášením roztoků síry. [7] Společně s Nathanielem Haywardem vypracovali postup modifikace kaučuku, který byl v roce 1839 patentován. Zápach vyrobeného zboží a jeho tvrdnutí v chladném počasí však patentovaný postup znehodnotily. Goodyear pokračoval ve zkoumání, a ještě v daném roce zjistil, že se v roztavené síře kaučuk nerozpouští, ale naopak tuhne a stává se odolným vůči účinkům tepla, chladu a rozpouštědel. Následně usoudil, že síra chemicky reaguje s kaučukem. Experimentálně dokázal, že směs kaučuku a síry poskytuje zahříváním produkt nových vlastností. Svůj objev patentoval v roce 1844. Od tohoto objevu

došlo k zásadnímu rozvoji gumárenského průmyslu, který se odstartoval především díky výrobě pneumatik. [8]

1. Značení kaučuků

Obecně lze říci, že obchodních názvů kaučuků existuje velké množství (viz Tabulka 2), ale nevypovídají nic o složení kaučuku, proto došlo k zavedení mezinárodních zkratk. Pokud látka obsahuje nenasycený uhlovodíkový řetězec jsou označeny -R. Před značku R se dále řadí zkratka pro daný dien, který byl využit při výrobě elastomeru (výjimku tvoří přírodní kaučuk). U butadienstyrenových kaučuků, jejichž typů je velké množství se dané typy označují ještě čísly. [9]

Tabulka 2: Značení typů kaučuků

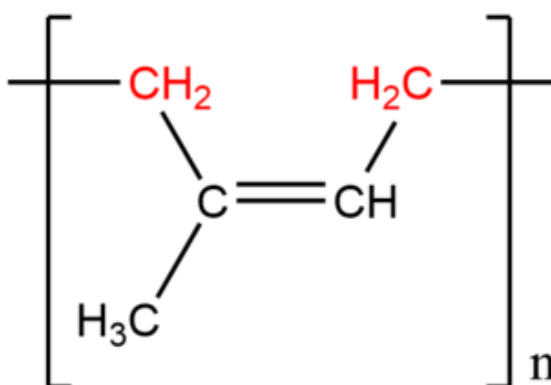
ABR	akrylátbutadienový kaučuk
BR	butadienový kaučuk
CR	chloroprenový kaučuk
EPDM	etylenpropylenový kaučuk (terpolymer)
EPM	etylenpropylenový kaučuk (kopolymer)
FPM	fluorované kaučuky
IIR	isobutylenisoprenový kaučuk (butylkaučuk)
IR	isoprenový kaučuk (syntetický)
NBR	butadienakrylonitrilový kaučuk
NCR	chloroprenový kaučuk
NR	přírodní kaučuk
OT	polysulfidové kaučuky
PBR	butadienvinylpyridinový kaučuk
Q	silikonové kaučuky
SBR	styrenbutadienový kaučuk
SBR 1000	styrenbutadienový kaučuk – polymerovaný za tepla, slabě se zabarvuje
SBR 1006	styrenbutadienový kaučuk – polymerovaný za tepla, nezabaruje se
SBR 1700	styrenbutadienový kaučuk – polymerovaný za studena, nastavovaný olejem, zabarvuje se
SCR	chloroprenstyrenový kaučuk
SIR	isoprenstyrenový kaučuk

2. Dělení kaučuků

Kaučuky lze podle jejich původu rozdělit do dvou kategorií a to na kaučuky přírodní a kaučuky syntetické. [10]

2.1 Přírodní kaučuky (NR)

Kaučuky, které pocházejí z čistě přírodních zdrojů nazýváme přírodní kaučuky. Mezi ně můžeme zařadit například *cis*-1,4-polyisopren (viz Obrázek 1), který je často také označován jako isopren nebo jen zkratkou NR. Tento typ kaučuku se získává ze stromu Kaučukovníku brazilského. [11] Nařezáváním kůry asi 6 mm do hloubky dojde k vytečení surového kaučuku-latexu do nádoby připevněné ke kmeni (viz Obrázek 2). Složení tohoto latexu odpovídá 60 % vody a 35 % isoprenu zbylých 5 % tvoří sacharidy, bílkoviny, mastné kyseliny a pryskyřice. Vzhledem k tomu, že kaučuky spotřebované v gumárenském průmyslu jsou v pevném skupenství musíme tento přírodní latex dále upravovat. [12]



přírodní kaučuk
(Z)-polyisopren

Obrázek 1: Vzorec přírodního kaučuku [13]



Obrázek 2: Získávání latexu z kaučukovníku [14]



Obrázek 3: Přírodní kaučuk připravený k dalšímu zpracování [11]

Latex se zfiltruje a zbaví nečistot (zbytky kůry) a následně okyselí kyselinou mravenčí, aby došlo k vysrážení isoprenu. Daná sraženina se následně propere a vysuší. Gumárenské podniky si však samotný přírodní kaučuk ještě sami předupraví propráním, vysušením a zformují většinou do 35 kg balíků (viz Obrázek 3), které dále využívají pro výrobu svých produktů. Každý z těchto kroků dává kaučuku jiné vlastnosti, proto je při jejich zpracování velmi důležité dbát na jednotlivé kroky zpracování (např. doba a teplota sušení ovlivňuje plasticitu a lepivost přírodního kaučuku). [12]

Většina přírodního kaučuku je dnes kontrolována podle norem, které jsou stanoveny jednotlivými producenty zeměmi. Jednotlivé normy jsou však velmi podobné, tudíž nedochází k zásadním kvalitativním rozdílům. Některým druhům kaučuků stačí ke stanovení kvality pouze vizuální kontrola řídicí se systémem „International Standards of Quality and Packing for Natural Rubber Grades“, známým také jako Zelená kniha. Ta rozeznává celkem 35 typů přírodního kaučuku. [15]

Většina výroby přírodního kaučuku je koncentrována do Asie. Mezi tři největší světové výrobce patří Thajsko (32 % v roce 2010), Indonésie (26 %) a Malajsie (8 %). Největší zpracovatel přírodního kaučuku je Čína se 40 % spotřeby celosvětové produkce přírodního kaučuku. Samotný evropský trh spotřebovává asi 11 %.

Cesta přírodního kaučuku do naší republiky trvá od naložení v asijském přístavu po dodání přibližně dva měsíce. Většina dodávek putuje lodí do Hamburku a následně kamionem nebo vlakem na místo určení. Samotná přeprava je složitý logistický proces, během něhož může dojít i k nežádoucí krystalizaci, a to v případě skladování přírodního kaučuku při nízkých teplotách. Tento kaučuk se před použitím v zimním období musí přehřívat. I jeho zpracování do kaučukových směsí je vždy náročnější a ve srovnání se syntetickým kaučukem vyžaduje použití více míchacích stupňů. [12]

Přírodní kaučuk se dnes na trh dodává ve formě SMR (Standart Malaysian Rubber) nebo SIR (Standart Indonesian Rubber), což jsou balíky velmi jakostního, vysušeného a vysráženého kaučuku. [16]

Přírodní kaučuk je využíván jako jedna ze surovin pro výrobu pneumatik, podešví obuvi nebo pryžových nití. [16]

2.2 Syntetické kaučuky

Na počátku 20. století dochází k rozvoji motorizace a díky tomu, také ke zvýšení spotřeby přírodního kaučuku. Díky tomu se pryž stává nedostatkovou a velmi drahou surovinou. Tento problém vyřešil objev syntetického kaučuku. První patent pro výrobu syntetického kaučuku z dimetylbutadienu obdržel Fritz Hofmann v roce 1909, avšak jako přelomový rok pro syntetické kaučuky považujeme rok 1929. V tomto roce došlo k výrobě prvního komerčně využitelného butadien-styrenového kaučuku, který se stal nejběžněji využívaným syntetickým kaučukem. [17]

Syntetické kaučuky jsou tedy elastomery vyráběné nejčastěji z petrochemických surovin. Hlavními předpoklady pro syntetický kaučuk využitelný v technologiích jsou:

- Vysoká molekulová hmotnost
- Amorfni struktura v nedeformovaném stavu a za normální teploty
- Nízká teplota skelného přechodu ($-40\text{ }^{\circ}\text{C}$)
- Schopnost řídkého zesíťování hlavními nebo vedlejšími valencemi [18]

Syntetické kaučuky dělíme do dvou kategorií z hlediska použití:

- Kaučuky pro běžné použití

Pro tento typ kaučuků je typická poměrně nízká cena a vyšší objem spotřeby. Řadíme zde nejčastěji kopolymery a homopolymery butadienu a isoprenu (SBR, BR, IR, EPM, EDPM). Jsou téměř nepolární, tudíž dochází k jejich rozkladu pomocí benzínu, chlorovými rozpouštědly a oleji. Díky tomu jsou tyto kaučuky odolné vůči oděrům a pružné.

- Kaučuky pro speciální použití

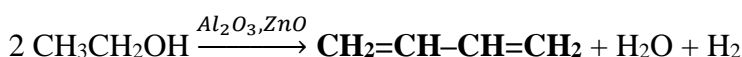
Využívají se v případě potřeby kaučuku odolného vůči vyšším teplotám – teplovzdorné (Q, FPM) či oleji – olejovzdorné (CR, IIR, NBR, OT). [3]

3. Typy syntetických kaučuků

V dnešní době existuje velké množství syntetických kaučuků a jejich modifikací, proto si v následující části představíme několik základních druhů.

3.1 Butadienové kaučuky (BR)

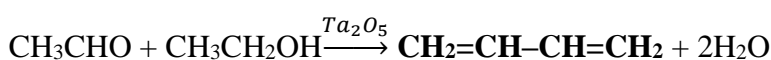
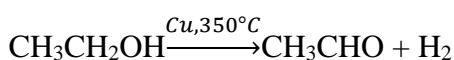
Jak již název napovídá, tak základním monomerem pro butadienové kaučuky je samotný butadien. Díky rozsáhlým možnostem získávání tohoto monomeru je pro průmysl cenově nejvýhodnější výroba 1,3-butadienu podle Lebeděva (viz Rovnice 1).



Rovnice 1: Výroba 1,3-butadienu dle Lebeděva

Původní Lebeděvův katalyzátor byl složen z ZnO jako dehydrogenační složky a oxidu Al₂O₃ jako dehydratační složky. Za použití těchto katalyzátorů však byly výtěžky minimální, proto se později začaly využívat jako dehydrogenační složka MgO a dehydratační složka oxid křemičitý. Tyto katalyzátory byly aktivovány díky směsi složené z: CO₂, Al₂O₃, SO₃, Fe₂O₃, TiO₂, Na₂O a ZnO.

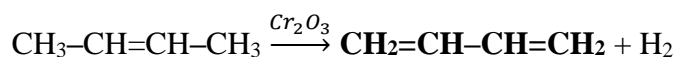
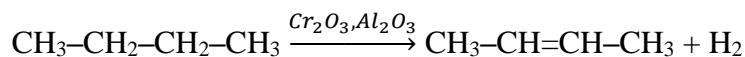
Dalším typem je výroba dle Ostromyslenského. Jedná se o výrobu z ethanolu dvoustupňovým procesem, kdy při prvním stupni vzniká acetaldehyd a ve druhém za působení dehydratačního katalyzátoru vzniká 1,3-butadien (viz Rovnice 2). Daný způsob výroby byl aplikován v roce 1941 v USA původně za použití katalyzátoru Al₂O₃, ale díky nízkým výtěžnostem byl nahrazen Ta₂O₅, díky čemuž stoupla výtěžnost z 18% na 40 %. [18]



Rovnice 2: Výroba 1,3-butadienu dle Ostromyslenského

Při výrobě butadienu z petrochemických surovin dochází k dehydrogenaci butadienu v jednom nebo ve dvou stupních (viz Rovnice 3). Při dvoustupňovém procesu dochází nejdříve k získání butenu. Teplota dané reakce se pohybuje okolo 550-600 °C a jako katalyzátor je použit Cr₂O₃ na Al₂O₃. Při druhém kroku dochází ke snížení parciálního tlaku párou. Původní katalyzátor se deaktivuje a využije se jako katalyzátor Cr₂O₃ na

fosforečnanu nikelnato-vápenatém. Při jednostupňovém výrobním procesu nedochází k tak velkému výtěžku monomerů jako u dvoustupňového, ale má nižší výrobní náklady. Jako katalyzátor se využívá opět Cr_2O_3 . Při jeho regeneraci se spaluje uhlík a uvolňuje teplo, které je schopné následně provést endotermickou dehydrogenaci. Butadien se z obou výrob izoluje extrakční destilací.



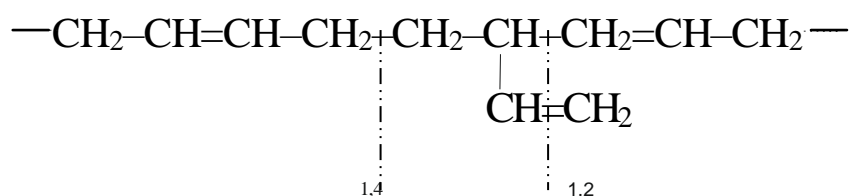
Rovnice 3: Výroba butadienu z petrochemických surovin

Další možnosti výroby 1,3-butadienu jsou z acetylenu nebo tzv. Reppovou syntézou. V obou případech vzniká butenglykol a jeho dehydratací 1,3-butadien. Samotná výroba z acetylenu je nejnákladnější. [18]

Butadien je bezbarvý a nasládlý plyn, ve vodě málo rozpustný. Dobře se rozpouští v alkoholech, benzenu a diethyletheru.

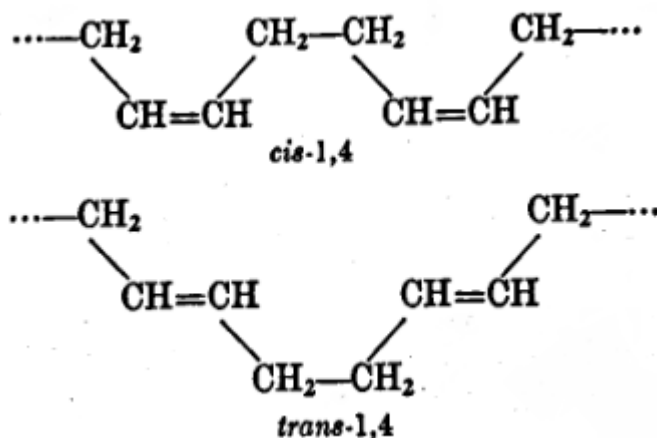
Butadienové kaučuky jsou nejstarším typem syntetických kaučuků. V klasické formě se již vyskytují minimálně. Velký význam mají kaučuky polymerované v přítomnosti Ziegler-Nattových katalyzátorů (Z-N katalyzátory).

Jako první se synteticky začal vyrábět v Německu butadienový kaučuk pod označením Buna. Jeho název vznikl spojením slova **butadien** a **natrium**, protože samotný kovový sodík se využíval jako katalyzátor. Polymerace byla bloková v kapalném stavu, kde byl sodík přítomen jako tenký povlak na ocelových tyčích reaktoru anebo v plynném stavu, kdy se sodíková pasta rozprašovala do reaktoru. Dané monomery se v tomto typu kaučuku adují nepravidelně vazbou mezi atomy uhlíku 1,4 a 1,2 (viz Obrázek 4).



Obrázek 4: Adice monomerů v BR [18]

Velký význam dnes zaujímají kaučuky polymerované se stereospecifickými katalyzátory (Z-N katalyzátory). Tyto katalyzátory ovlivňují prostorovou strukturu polymeru. Původní butadienové kaučuky měly strukturu značně nepravidelnou a díky tomu ani jejich vlastnosti nebyly optimální. Nové druhy jsou tedy prostorově pravidelné, v nichž je butadien vázán jako cis-1,4 (odpovídá strukturou přírodnímu kaučuku) anebo trans-1,4 (obdoba gutaperči) (viz Obrázek 5). Struktura i vlastnosti jsou tímto uspořádáním značně ovlivněny.



Obrázek 5: Izomery přírodního kaučuku [18]

Stereoregulární butadienové kaučuky se vyrábějí polymerací v roztoku v uhlovodíkovém rozpouštědle (C₆, C₇). Zpracování probíhá za zvýšené teploty a za využití butyllithiových (Bu-Li) katalyzátorů nebo Z-N katalyzátorů (na bázi triethylaluminia a jodidu titaničitého). Vzniklé kaučuky jsou amorfní a krystalizují při namáhání v tahu a samovolně při nízkých teplotách. Po vulkanizaci mají horší mechanické vlastnosti než z vulkanizované přírodní kaučuky, avšak klasické druhy butadienových kaučuků jsou výrazně pevnější.

Kaučuky polymerované za přítomnosti Z-N katalyzátorů mají pravidelnější mikrostrukturu (tzn. zastoupení cis-1,4).

Kaučuky polymerované za přítomnosti Bu-Li katalyzátorů mají pravidelnější makrostrukturu. Jejich molekuly jsou lineární, nerozvětvené a mají úzkou distribuci relativních molekulových hmotností. Převládá u nich adice trans-1,4. Při protažení nekrystalizují a vulkanizované mají malou pevnost.

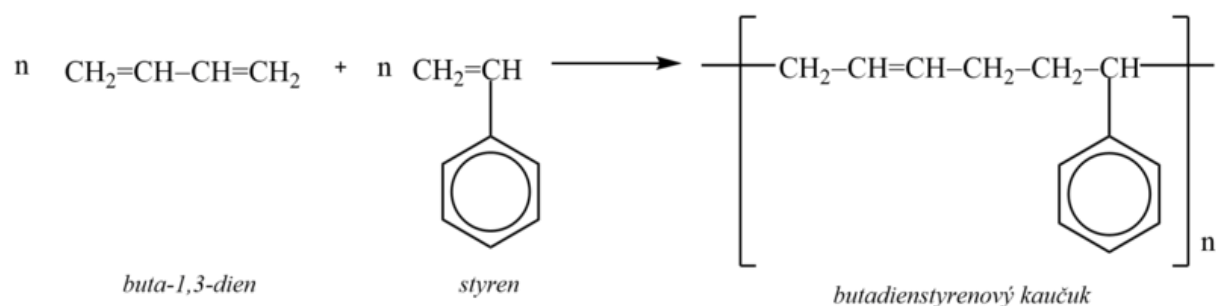
Oba druhy stereoregulárních kaučuků mají výborné elastické vlastnosti, především odrazovou pružnost a při dynamickém namáhání se méně zahřívají. Díky těmto vlastnostem jsou v kombinaci s přírodním kaučukem velmi vhodné pro výrobu pláštěů pneumatik.

S použitím Z-N katalyzátorů je možné připravit také polymery s nižším množstvím adice cis-1,4 (80 %). Tento druh polymeru je za všech podmínek amorfni. Využívá se především pro výrobky, u kterých se požaduje odolnost vůči botnání (tzv. arktický kaučuk). [18]

Více než polovina produkce butadienového kaučuku je využita k výrobě pneumatik, v obuvnických aplikacích, izolace kabelů a k výrobě bezpečnostních pásů. Polybutadien je často kopolymerován s monomerem styrenu za vzniku HIPS (High impact polystyren) anebo s akrylonitrilovým monomerem za vzniku ABS (akrylonitril-butadien-styren kopolymer). [19] Tento typ kaučuku je možné najít pod názvy Polysar 301, Butyl 268 nebo BK 1675. [20]

3.2 Butadien-styrenové kaučuky (SBR)

Jedná se o technologicky nejdůležitější typ syntetických kaučuků pro všeobecné použití. Vyrábí se kopolymerací butadienu se styrenem (viz Rovnice 4). [18]

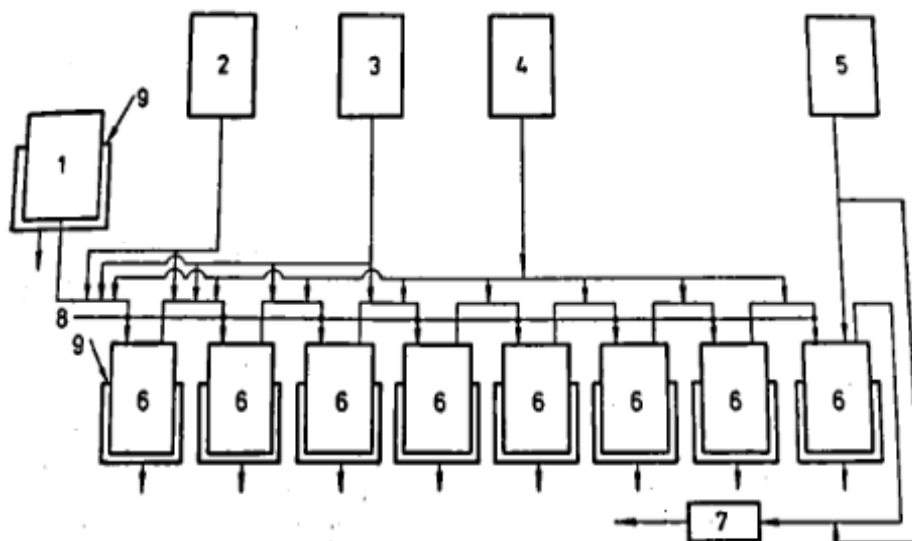


Rovnice 4: Kopolymerace butadienu se styrenem [13]

Monomer styrenu pro výrobu SBR se získává ve dvou krocích. Friedel-Craftsovou syntézou benzenu a etylenu v přítomnosti AlCl_3 a $T=93\text{ }^\circ\text{C}$ vznikne etylbenzen. Následně proběhne jeho dehydrogenace na styren při $T=630\text{ }^\circ\text{C}$ s použitím ZnO , MgO , Al_2O_3 jako katalyzátorů.

Vzniklý styren je jedovatá čirá kapalina ostrého zápachu.

Při emulzní polymeraci jsou samozřejmostí emulgátory. V případě butadienstyrenových kaučuků se využívají sodná mýdla kalafuny. Polymerace probíhá za tepla ($40\text{ }^\circ\text{C}$) v přítomnosti peroxosloučenin jako iniciátorů nebo za studena. Pro regulaci molekulové hmotnosti jsou využívány thiooly s větší molekulovou hmotností.



Obrázek 6: Schéma přípravy butadienstyrenového latexu [18]

1. zásobník (na vodu, emulgátor, monomery), 2.aktivátor, 3. iniciátor, 4. regulátor, 5. inhibitor, 6. polymerační autoklávy, 7. filtr, 8. přečerpávání latexu, 9. přívod solanky (do všech polymeračních autoklávů)

Při kontinuální polymeraci se pracuje v baterii, tzn. soustavě například autoklávů (viz Obrázek 6). V každém dosáhneme asi 5 % konverze, takže se polymerace přeruší při 60 % konverze. Při větších stupních konverze mají řetězce nepravidelnou strukturu a nestejnou délku a jsou více rozvětvené. Nezpolymerovaný monomer se oddestiluje a k dalšímu zpracování slouží už pouze latex, ze kterého se izoluje daný kaučuk koagulací. Ke koagulaci můžeme využít kyselin jako u přírodního latexu, ale zde se častěji využívají roztoky solí (NaCl , CaCl_2 a $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$). Vzniklý kaučuk se propere vodou a je do něj vmíchán stabilizátor nejčastěji fenylyl-2-naftyl-amin.

Starší typy SBR jsou formovány jako fólie, novější typy jako drť, která se následně slisuje do bloků. V dnešní době převládají především regulované kaučuky díky tomu, že se před zpracováním nemusejí měkčit, mají nižší molekulovou hmotnost a větší plasticitu.

Výroba SBR za studena převládá. Polymerace probíhá při -5 – 5 °C. Při teplotách 0 °C a nižších je potřeba přidávat látky které zabraňují tuhnutí vodné fáze. Samotná polymerace je umožněna přítomností redoxních iniciátorů (kombinace hyperoxidů a solí Fe^{2+}). V jejich přítomnosti vznikají lépe radikály s menší aktivační energií než při normální iniciaci, což umožňuje použití nízké teploty.

SBR polymerovaný za studena má pravidelnější strukturu a má více adicí 1,4-butadienu. Při dobrém plnění vhodnými sazemi se tento kaučuk v běhounech pláštěů pneumatik vyrovnává přírodnímu kaučuku. Zpracovatelností a dynamickými vlastnostmi na přírodní kaučuk však nedosahuje.

Za studena polymerované SBR se asi z 50 % vyrábějí nastavované olejem. Samotný olej zlepšuje plasticitu a usnadňuje zpracování. Mechanické vlastnosti kaučuků a vulkanizátů se mění minimálně.

Před zpracováním se kaučuk neměkčí a ve směsích se počítá jako 100% i když jej přidáný olej zlevňuje. Nastavované kaučuky jsou vhodné i pro náročné výroby jako je výroba běhounů pneumatik anebo do směsí, které se nanáší na textil.

Dříve se kaučuky nastavovaly za sucha. V hnětači se do nich přimísilo velké množství změkčovadla, ale nevznikla dostatečně homogenní směs a byly špatně zpracovatelné. První nastavované kaučuky se v průmyslovém měřítku začaly vyrábět od roku 1951, tzv. ko-koagulací. Do latexu se po polymeraci přidá emulze vhodného oleje a teprve potom latex koaguluje. Olej je pak rovnoměrně rozmísen v elastomeru. Množství oleje se pohybuje od 5-75 DSK. Některé typy nastavovaných SBR jsou již distribuovány s určitým množstvím sazí.

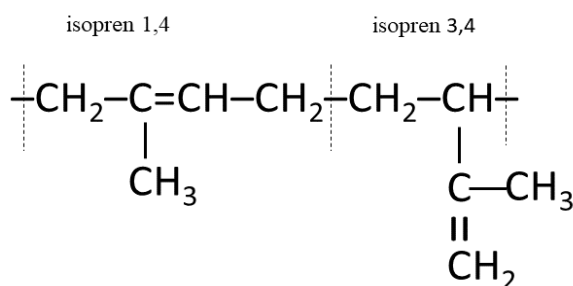
Obsah styrenu ve většině vyráběných SBR je okolo 23,5 % (vázaný styren v hotovém kaučuku). Kaučuky, které mají velký obsah styrenu (okolo 50 %) jsou po z vulkanizování tvrdé, tuhé a málo elastické a velmi odolné vůči opotřebení. Dále existují také kaučuky s obsahem styrenu okolo 70 až 90 %, ale tyto odpovídají svými vlastnostmi spíše lehčenému polystyrenu.

Tyto druhy kaučuků s velkým obsahem styrenu se přidávají do přírodního i syntetického kaučuku pro lepší vytlačování či válcování. SBR s příměsemi jsou vhodné pro podlahové krytiny, opláštění kabelů a především na spodkové materiály v obuvnictví. Kaučuky mají mnoho obchodních názvů mezi nimi jsou také Syntion®, KER® a KRALEX® vyráběné ve společnosti Synthos, a.s. v Kralupech nad Vltavou. [20]

3.3 Isoprenové kaučuky (IR)

Pro výrobu isoprenových kaučuků je potřeba jako základní monomer použít isopren. Ten se nejčastěji získává z ropy a ropných produktů. Postup je prakticky stejný jako při výrobě butadienu (viz. Rovnice 3) Zpracovává se 2 - metylbutan vzniklý izomerací pentanu, kde jako

izomerační činidlo působí chlorid hlinitý. Dehydrogenace je buď jednostupňová nebo dvoustupňová katalyzovaná oxidem chromitým. Kromě této výroby se také připravuje velmi čistý isopren z 2-metylpropanu a formaldehydu. Jako první vzniká 4,4,-dimetyl-1,3-dioxan, který se potom následně teplem (220 °C) rozkládá na isopren. Samotný isopren je bezbarvá kapalina o T_v 34 °C. První isoprenový kaučuk podobný nejvíce přírodnímu kaučuku byl vyroben za využití stereospecifických katalyzátorů (Li, Bu-Li, Z-N). Molekuly isoprenu se pravidelně adují mezi C1 a C4 (viz Obrázek 7). [18]



Obrázek 7: Adice molekul isoprenu [18]

Polymerace kovovým Li je bloková. Lithium se do reaktoru rozprašuje v podobě jemného prášku ve vazelině. Výsledkem je blok isoprenu s vlastnostmi, které jsou závislé na čistotě monomeru a katalyzátoru.

Pokud probíhá polymerace pomocí Z-N katalyzátorů, pak se polymeruje v prostředí uhlovodíkového rozpouštědla (heptan, hexan). Koncentrace monomeru je 10-20 %, Z-N katalyzátory se přidávají v množství 4-5 % na monomer. Po skončení polymerace se katalyzátor rozloží alkoholem nebo acetonem a z přebytku činidla se polymer vyloučí. [21]

Oba typy isoprenových kaučuků mají velmi podobnou mikrostrukturu přírodnímu kaučuku. Krystalizace probíhá při protažení a při nízkých teplotách. Pevnost neplněných vulkanizovaných kaučuků tohoto typu je velmi dobrá. Daný polymer vyrobený blokovou polymerací má velmi vysokou relativní molekulovou hmotnost a je potřeba jej před zpracováním měkkčit. Isopren vyrobený roztokovou polymerací nemá již tak vysokou molekulovou relativní hmotnost a je možné jej hned zpracovávat.

Isoprenové kaučuky mohou ve výrobcích nahradit kaučuk přírodní především díky jejich dynamickým vlastnostem a tím, že se ve výrobcích už minimálně vyvíjí. Avšak oproti přírodnímu kaučuku podléhají více opotřebení oděrem. Nepravidelnosti ve struktuře snižují

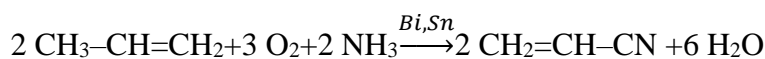
šanci krystalizace (u IR je sklon krystalizovat vždy nižší než u NR) a vulkanizované mají ve srovnání s NR nižší strukturní pevnost. Isopren má užší distribuci molekulových hmotností než NR. Zásadní je také rozdíl v ceně obou kaučuků. Isopren je alespoň 2x dražší než NR. Tyto typy kaučuků najdeme pod obchodním označením SKI-3, Ameripol-SN nebo Cariflex™ a Natsyn®. [18]

3.4 Butadienakrylonitrilové kaučuky (NBR)

Tento typ kaučuků se řadí již mezi speciální syntetické kaučuky s odolností vůči olejům. Základními monomery pro tento typ jsou butadien a akrylonitril. Akrylonitril se vyrábí adicí kyanovodíku na acetylen při 80 °C v přítomnosti CuCl v roztoku KCl (viz Rovnice 5) nebo z propenu a amoniaku za současné oxidace kyslíkem nebo vzduchem (viz Rovnice 6). Za použití Bi a Sn jako katalyzátorů je výtěžek asi 70 %.



Rovnice 5: Výroba akrylonitrilu pomocí HCN



Rovnice 6: Výroba akrylonitrilu pomocí NH₃

Akrylonitril je bezbarvá zapáchající a jedovatá kapalina o T_v 77 °C.

Butadienakrylonitrilové kaučuky se vyrábějí emulzní polymerací. Jednotlivé druhy se od sebe liší pouze obsahem akrylonitrilu, který se pohybuje v mezích od 18-58 %. Čím více monomeru ve výrobku je, tím lepší je jeho odolnost vůči botnání v olejích a rozpouštědlech, avšak použití ve větším rozmezí teplot se snižuje. Tzn. NBR s obsahem monomeru 20 % je použitelný do teploty -50 °C ale NBR s obsahem monomeru 40 % je použitelný pouze do -20 °C.

Při polymeraci tohoto druhu kaučuků se využívají oxidačně-redukční iniciátory a díky tomu lze využít nižších teplot. Změna vlastností je minimální.

Polymerace je kontinuální. Vzniklý latex projde koagulací, propírá se a suší. NBR se obtížně zpracovává, proto je potřeba jej měkčit na dvouválcových strojích s chlazenými válci. V případě, pokud ani tato varianta změkčení nepomáhá, přidává se k NBR také SBR, ale u výsledného produktu dochází k zhoršení odolnosti botnání. Změkčovadla používaná do

předchozích druhů kaučuků nelze použít díky polaritě NBR. Používají se proto například estery nebo dibutylftalát (DBF).

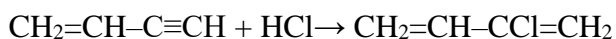
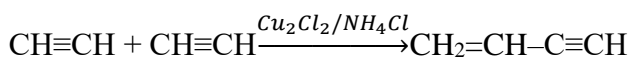
Tento druh kaučuku je dobře rozpustný v ketonech, například v acetonu. V praxi se využívá směs benzenu a acetonu v poměru 3:1. [18]

Butadienakrylonitrilový kaučuk je vhodný na výrobky, které přicházejí do kontaktu s benzínem a jinými nepolárními rozpouštědly. Především různé typy těsnění, obuv, rukavice, dopravní pásy nebo hadice. Jejich směsi jsou také využívány k opryžování polygrafických válců pro polygrafické stroje. [21] Tento typ kaučuků můžeme najít pod obchodními názvy jako Buna NB, Nipol, Europrene®, nebo Perbunan®. [18]

3.5 Chloroprenové kaučuky (CR)

Tento typ kaučuků se zařazuje mezi speciální syntetické kaučuky (olejovzdorné) a i přes relativně vysokou cenu si neustále díky svým vlastnostem nachází místo na trhu. Zvulkanizovaný chloroprenový kaučuk je polární, tudíž velmi dobře odolává nepolárním rozpouštědlům a olejům. Jsou velmi odolné vůči stárnutí a povětrnostním podmínkám. Vyznačují se výbornými mechanickými vlastnostmi, zejména elasticitou. [21]

Základním monomerem pro výrobu chloroprenového kaučuku je chloropren (2-chlor-1,3-butadien). Ten se vyrábí z acetyleny, který se nechá probublávat roztokem chloridu měďného a chloridu amonného. Při výrobě v neutrálním a alkalickém prostředí dochází ke vzniku výbušného acetylidu mědi. Roztok se zahřívá na 70-80 °C a následně se směs plynů ochladí na -60 až -80 °C veškeré složky kromě acetyleny se zkapalní a vydestiluje se vinylacetylen. Acetylen, který nezreagoval, se vrací zpět do výroby.



Rovnice 7: Výroba chloroprenu

Prostředí je pořád stejné a chloridy jsou rozpuštěny v HCl. Při 80 °C se do spodní části reaktoru přivede plynný vinylacetylen a koncentrovaná HCl (viz Rovnice 7). Výsledný chloropren se jako plyn odvádí s nezreagovaným vinylacetylenem a vedlejšími produkty (methylvinylketon, 1,3-dichlor-2-buten). Chloropren se oddělí od vedlejších produktů rektifikací za sníženého tlaku. Chloropren je bezbarvá kapalina.

Dříve se tento typ polymeru vyráběl blokovou polymerací, která nevyhovovala díky vzniku již zesítěného nezpracovatelného polymeru. Dnes se chloropren vyrábí zejména emulzní polymerací, díky níž vznikají lineární polymery i při vyšších stupních konverze. Do chloroprenového polymeru se přidávají také regulátory molekulové hmotnosti. Nejčastěji se využívají thioly a u některých druhů dokonce síra s urychlovačem tetraethylthiuramidsulfidem. Relativní molekulová hmotnost polymeru závisí na množství síry, která byla přidána.

Ve srovnání s SBR nebo NBR je polymerace snažší a při teplotě 30-40 °C trvá okolo 8 hodin. Speciální druhy těchto kaučuků pro výroku lepidel se připravují za teplot kolo 10 °C. Monomer je vázán v poloze trans-1,4 a při nižší teplotě jsou molekuly málo rozvětvené a kaučuk má schopnost více krystalizovat. Jako iniciátory se využívají peroxosloučeniny. Po konci polymerace se přidá tetraethylthiuramidsulfid. Latex se téměř zkoaguluje pomocí kyseliny chlorovodíkové nebo kyseliny octové. Samotný kaučuk se vymrazuje ochlazením latexu na teplotu -10 °C. Do latexu je ponořen chlazený válec, na kterém se vytvoří tenká vrstvička koagulátu, který se pak seřezává a odtahuje. Koagulát se propírá na dvouválci vodou a suší horkým vzduchem. Nakonec se stabilizuje přidavkem fenyl-2-naftylaminu. Díky tomu, původně čistý kaučuk, na světle tmavne.

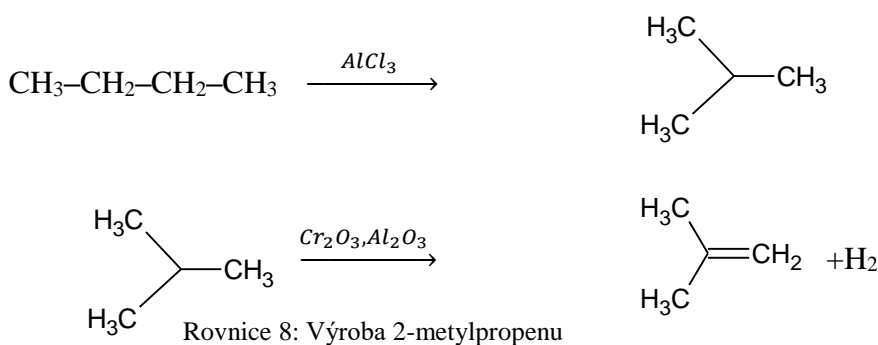
Zpracovatelnost tohoto typu kaučuku závisí na modifikaci. Více zesíťované polymery jsou pevnější a tím pádem těžší ke zpracování. Samotný kaučuk není zápalný, protože obsahuje značné množství chloru. Hoří jen v plameni a po vyjmutí sám zhasne. Často je využíván u bezpečnostních prvků např. klínové řemeny, kde může lehce pomocí statické elektřiny dojít k požáru. Je semikrystalický a díky tomu i neplněné polymery mají dobrou pevnost. Často se také využívají k výrobě lepidel, těsnění, manžety nebo rukavice určené pro styk s nepolárními rozpouštědly. Některé druhy jsou také vhodné pro výrobu kabelů. Znamé jsou například pod obchodními značkami Nairit, Butaclor nebo Neoprene. [18]

3.6 Isoprenisobutylenové kaučuky

Vznikají kopolymerací isoprenu a 2-metylpropenu, který je také označován jako butylkaučuk. Samotný 2-metylpropen tvoří také makromolekuly, ale díky absenci dvojných vazeb v jeho řetězcích jej nelze vulkanizovat a dochází k jeho trvalé deformaci. Při kopolymeraci s isoprenem (0,63%) dojde k zavedení dvojných vazeb do systému a následnou vulkanizací ke zlepšení jeho vlastností.

2-metylpropen vzniká při krakování ropy, dehydratací 2-metylpropanolu (v přítomnosti Al_2O_3 a $300\text{ }^\circ\text{C}$) původem z alkoholového kvašení nebo při syntéze methanolu z CO a H_2 .

2-metylpropan je bezbarvý plyn a s isoprenem probíhá kationtová kopolymerace při $-90\text{ }^\circ\text{C}$. Oba monomery jsou smíchány s metylchloridem jako rozpouštědlem na 25% roztok a následně ochlazeny na teplotu $-90\text{ }^\circ\text{C}$. Jako katalyzátor je použit AlCl_3 rozpuštěný v metylchloridu (viz Rovnice 8). Oba roztoky jsou vstříkovány do reaktoru, který je chlazen kapalným ethylenem. Polymerace je téměř okamžitá a výsledný polymer je zaveden do horké vody, kde dojde k odpaření rozpouštědla i nezreagovaného monomeru. Polymer se vyvločkuje ze směsi. Následně je přidán stabilizátor a stearan vápenatý, který vzniklé shluky polymeru obalí na povrchu a zabrání dalšímu shlukování. Následně se kaučuk odfiltruje a suší.



Butylkaučuk je dostatečně elastický a tím pádem není potřeba jeho změkčení. Bloky butylkaučuku mají tendenci se při skladování roztékat. Pro jeho zpracování je velmi důležitá čistota zařízení. Při protažení 600-800 % roste kaučuku odpor díky rostoucímu podílu krystalické fáze. Pevnost vulkanizovaného butylkaučuku s přidavkem plniva klesá.

Výrobky z butylkaučuku jsou nepropustné pro plyny, odolné vůči povětrnostním vlivům a stárnutí. Snášejí koncentrované anorganické kyseliny a jsou odolné natržení a dalšímu trhání. Mají velmi dobré dielektrické vlastnosti. V porovnání s přírodním kaučukem mají však horší rázovou houževnatost a trvalou deformaci.

Většina tohoto materiálu se využívá při výrobě duší. Dále se používají jako membrány do lisů, ve kterých se automobilové duše přímo nadouvají, parní hadice, izolace v elektrotechnice, potahy balónů a obklady vnitřních stěn reaktorů. Jsou známe pod obchodními označeními Teroson, Enjay Butyl nebo Polysar butyl. [18]

3.7 Další typy syntetických kaučuků

Silikonové kaučuky (Q) – patří mezi teplovzdorné a současně i mrazuvzdorné. V hlavním řetězci obsahují vazbu -Si-O-. Jsou použitelné k výrobě pryží používaných v teplotním rozmezí od -90-200 °C. Vlastnosti těchto pryží se s teplotou mění jen velmi málo. Jsou citlivé na vlhkost, ve které za zvýšených teplot podléhají hydrolyze. Využívají se k izolaci tepelně namáhaných vodičů, pro tepelně namáhané součástky ve strojírenství a v automobilovém průmyslu (např. spojovací části mezi díly motoru). Jsou dobře snesitelné s lidským organismem a díky tomu se často používají pro výrobu dudlíků, kousátek a silikonových částí šidítek, v lékařství jako implantáty nebo kontaktní čočky. [3]

Fluorované kaučuky (FPM) – koncentrace fluoru se obvykle pohybuje mezi 66-70 %. Odolávají skoro všem mazivům, tekutým palivům a zředěným oxidujícími kyselinám a mají dobrou odolnost vůči dlouhodobému působení za vysokých teplot (díky vysoké pevnosti vazby C-F)¹. [3] Používají se na výrobu těsnění. [22]

Polysulfidové kaučuky (OT) – největší odolnost vůči olejům, ale nejsou teplovzdorné. Olejovzdorné kaučuky se liší především svou polaritou. Platí zde pravidlo, čím polárnější olej, tím polárnější musí být kaučuk, z něhož vyrobená pryž má oleji odolávat. [3] Využívají se při výrobě tiskařských válců. [22]

Etylenpropylenové kaučuky (EPM, EPDM) – výroba aniontovou polymerací v přítomnosti Z-N katalyzátorů, dobré dynamické vlastnosti, odolné proti stárnutí a chemickým látkám. Síťování pomocí organických peroxidů nebo sírou. EPM nemá dvojnou vazbu a EPDM ji má pouze ve vedlejších řetězci, díky tomu jsou odolné vůči stárnutí oproti jiným kaučukům se nemusí stabilizovat. Vykazují špatnou adhezi k jiným materiálům. Najdeme je pod obchodními značkami jako Skept, Nordel nebo Keltan.

Etylvinylacetátové kaučuky – využívají se pro výrobu kabelů a podešví. Typická je pro něj malá plasticita proto se kombinuje s přírodním nebo butadienovým kaučukem. Dá se sehnat pod obchodním názvem Levapren.

Akrylátové kaučuky – sem patří například kopolymer butylakrylátu a akrylonitrilu. Příprava nejčastěji emulzní polymerací v přítomnosti peroxodisíranu draselného a teploty 50°C.

¹ olejovzdorné kaučuky – liší se především polaritou (pro nepolární oleje CR, pro polárnější NBR, ACM, FPM)

Odolné vůči nízkým i vysokým teplotám, rozpustné a dobře lisovatelné. Díky nasycenosti je zde odolnost vůči ozonu, působení světla a oxidaci. Jsou polární, tudíž nebobtnají v olejích ani při vyšších teplotách a snášíjí nepolární rozpouštědla. Typickým výrobkem jsou hadice na přepravu olejů, těsnění, lepidla a dopravní pásy. Můžeme je koupit pod názvy Acrylon EA, Hycar, Thiacyl.

Hydrinové kaučuky – polymery (chlormetyl)oxiranu nebo jeho kopolymery s oxiranem. Čistý polymer je málo propustný pro plyny, má dobrou elasticitu a odolnost vůči nízkým teplotám. K zakoupení jsou pod názvy Hydrine, Herclor.

Butadienvinylpyridinové kaučuky – připravují se emulzní polymerací. Mají výbornou odolnost proti minerálním olejům a širokému rozpětí teplot. Používají se pro výrobu těsnění v leteckém průmyslu. Latexy mají výbornou adhezi a impregnují se jimi kordy pneumatik.

Karboxylové kaučuky – vznikají kopolymerací nasycených kyselin, nejčastěji akrylové a methakrylové. Nazývají se také jako samoztužené elastomery. V neplněném stavu mají velkou pevnost a odolnost vůči natržení a dalšímu trhání. Dobře odolávají olejům a je možné je sehnat pod názvy jako Hycar 1072, SKB 1 a SKS 10-1.

Termoplastické elastomery – jsou blokové kopolymery v uspořádání S-B-S nebo S-I-S. Vyrábějí se roztokovou polymerací v přítomnosti alkyllithiových katalyzátorů. Dochází k postupnému dávkování jednotlivých komponent (např. 1. styren, 2. butadien a 3. styren), díky tomu vzniknou požadované bloky. Jejich zpracování odpovídá zpracování plastů – vstřikování nebo vytlačování. U nás se dané produkty využívají k výrobě obuvi. Dají se sehnat pod názvy Cariflex TR nebo DST-30. [18]

4. Syntetické latexy

Samotné syntetické latexy byly dříve považovány jako meziprodukty vedoucí k výrobě kaučuků emulzní polymerací. Stejně jako přírodní latex je i syntetický suspenzí tuhých kaučukovitých částecek v latexovém séru. Obecně lze říci, že částecčky syntetických latexů jsou menší než latexu přírodního, proto je složitější syntetické latexy zahušťovat. Syntetické latexy se zpracovávají podobně jako latex přírodní a jejich vlastnosti se hodnotí podle filmu získaného z tenké vrstvy po odpaření vody. Tyto vlastnosti jsou stejné jako u neplněného elastomeru. Mechanickými plnivy se jako u přírodního latexu vlastnosti nezlepší. Nejvýznamnějšími a nejpoužívanějšími syntetickými latexy jsou chloroprenový, butadienstyrenový a butadienakrylonitrilový latex. [18]

- Chloroprenový latex – vyroben jako jeden z prvních. Jeho vulkanizáty mají velmi dobrou pevnost i v neplněném stavu a podobají se přírodnímu latexu. Mají dobrou stabilitu, ale průběžně se z něj uvolňuje chlorovodík (HCl) a tím pádem je doporučená doba zpracování jen do dvou měsíců od jeho výroby. Upravuje se odstraněním nezreagovaného monomeru a dimeru, který způsobuje zápach. Stabilizuje se pomocí alkálií a zahušťuje se rozvrstvováním po předchozí aglomeraci částic (podpořena rozpustnými hydrofilními látkami, např. pektiny) nebo samotnou úpravou polymerace (použije se méně emulgátoru). Využívá se do lepidel, na impregnaci textilu z přírodních vláken a ke ztužování betonu.
- Butadienstyrenový latex – patří k nejrozšířenějšímu druhu latexu. Je levný a dobře odolný proti stárnutí, ale výrobky z něj mají horší vlastnosti než z přírodního latexu. Před zahuštěním je nutná aglomerace. Přidá se menší množství emulgátoru do 35 % koncentrace a následně dochází k zahuštění odpařováním. Butadienstyrenový latex se zpracovává především na pěnovou pryž a často se kombinuje s přírodním latexem. Využívá se k impregnaci kordových tkanin, impregnaci papíru a k výrobě lepidel a nátěrových hmot.
- Butadienakrylonitrilový latex – používá se především k impregnaci textilu, papíru a usní v případě, pokud je potřeba ochránit tyto materiály před oleji a rozpouštědly. Filmy butadienakrylonitrilového latexu jsou pevnější než z butadienstyrenového latexu.

Vyrábějí se také latexy isoprenové (syntetické), které mají podobné vlastnosti a použití jako přírodní latex a latexy butadienvinylpyridinové, které jsou odolné vůči olejům i při nízkých teplotách. [18]

5. Porovnání vlastností přírodních a syntetických kaučuků

Vlastnosti syntetických kaučuků vyplývají z jejich struktury. Přírodní ani syntetické kaučuky o větší relativní molekulové hmotnosti nelze zpracovávat přímo díky jejich tuhosti. Proto jejich zpracování předchází měkčení. Díky tomu se do nich dají následně přidávat práškové přísady a získat tak výrobky s požadovanými vlastnostmi.

- Přírodní kaučuk se měkčí výhradně mechanicky.
- Butadienstyrenový kaučuk dříve pouze termicky. V dnešní době se dodává již regulovaný a předchozí měkčení odpadá (týká se také SMR).
- Stereoregulární butadienové a isoprenové kaučuky se neměkčí, stačí pouze rozpracování na kalandrech nebo hnětačích bezprostředně před vmícháním přísad.
- Chloroprenový kaučuk se měkčí mechanicky.
- Butadienakrylonitrilový kaučuk nelze měkčit termicky ani mechanicky, vyžaduje zvláštní podmínky a změkčovadla.

Přísady pro změkčení přírodního i syntetického kaučuku pro všeobecné použití jsou stejné, rozdíl je pouze v dávkování.

Všechny nasycené elastomery se vulkanizují sírou. Rozdíl nastává v množství. Pro butadienstyrenový kaučuk je to 1,7-2,2 DSK a pro přírodní kaučuk je to 2-3 DSK. Množství síry má vliv na tvrdost a pevnost materiálu.

Přírodní kaučuk, stereoregulární butadienový a isoprenový, chloroprenový kaučuk a butylkaučuk jsou kaučuky se schopností krystalizace při protažení s dobrými mechanickými vlastnostmi (pevnost v tahu) a to i nezesíťované. Butadienstyrenový a butadienakrylonitrilový mají špatné mechanické vlastnosti. Tyto vlastnosti se musí nadále zlepšovat tuhými plnivými – nejčastěji ztužujícími sazemi a proto jsou výrobky s vyhovujícími vlastnostmi černé.

Syntetické kaučuky mají často horší lepivost než kaučuky přírodní a dávkování změkčovadel v nich bývá vyšší. Využívá se tedy změkčovadel podporujících lepivost – kalafuna nebo smrkový dehet.

Zpracování syntetických a přírodních kaučuků (Obrázek 8) probíhá na stejných strojích. Odchylky se projevují při spotřebě energie, chlazení zařízení atd.

	Přírodní kaučuk	Syntetický kaučuk
Suroviny	Sluneční světlo+CO ₂ +H ₂ O z atmosféry (hnojiva, růstové stimulanty ale kaučuk je možné produkovat i bez jejich pomoci)	Petrochemická surovina $\xrightarrow{\text{katalyzátor}}$ monomery
Zařízení	matečné stromy 6-25 let	polymerizační reaktory
Hlavní proces	stáčení latexu	polymerizace
Přechodný produkt	kaučukový latex	
Finalizace	koagulace latexu	
	sušení	
	balení	
	kaučuk přírodní, a nebo syntetický	

Obrázek 8: Schéma základního procesu zpracování syntetického a přírodního kaučuku [20]

Při zpracování syntetických směsí vytlačováním nebo válcováním dochází ke značnému smrštění materiálu, se kterým se musí při výrobě daného produktu počítat. Ovlivnit se to dá mezerou mezi válci, velikostí hubice nebo použitím neztužujících plniv, kterými jsou např. speciální saze, voskovitá změkčovadla nebo faktis². Naším cílem je, aby smrštění bylo co nejmenší. Směsi syntetických kaučuků mají menší lepivost a při jejich spojování se musí natírat lepivým roztokem kaučukové směsi. U přírodního kaučuku stačí oživit povrch benzínem. Také adheze syntetických kaučuků k jiným materiálům je horší. Směsi z butadienstyrenových kaučuků vulkanizují pomalu a je těžké je převulkanizovat. Snesou delší vulkanizační dobu bez změny fyzikálních vlastností, což je výhodné především u oprav výrobků, které jsou podrobeny další vulkanizaci. Při vyjímání z forem jsou dané výrobky horké a křehké. Hrozí odlamování některých částí (desén běhounů pneumatik).

² faktis – vulkanizovaný olej rostlinného nebo živočišného původu

Všechny kaučuky, které krystalizují mají velmi dobrou pevnost. Nekrystalizující kaučuky mají výrazný rozdíl v odolnosti proti natržení a dalšímu trhání a odrazové pružnosti. Např. dynamicky namáhaný výrobek z butadienstyrenového kaučuku se i při velmi malém natržení brzy zničí a díky tomu se z něj nedají vyrábět pláště pneumatik. Tyto výrobky pohlcují část energie, která je přeměněna na teplo. Tyto materiály jsou vhodné například k tlumení.

Trvalá deformace je u syntetických kaučuků větší, hlavně v případě působení napětí po delší dobu. Opotřebení syntetických kaučuků je oproti přírodnímu kaučuku horší, avšak některé nové druhy s plněním jej předčí.

Všechny syntetické kaučuky předčí přírodní kaučuk vyšší odolností proti stárnutí, působení kyslíku a ozonu, vyšší odolností vůči kaučukovým jedům (sloučeniny Mn a Cu) a větší odolností vůči vyšším teplotám. Při nižších teplotách je odolnější přírodní kaučuk ale také arktický butadienový kaučuk. U výrobků se stanovuje hranice použitelnosti³ a hranice tříštivosti⁴.

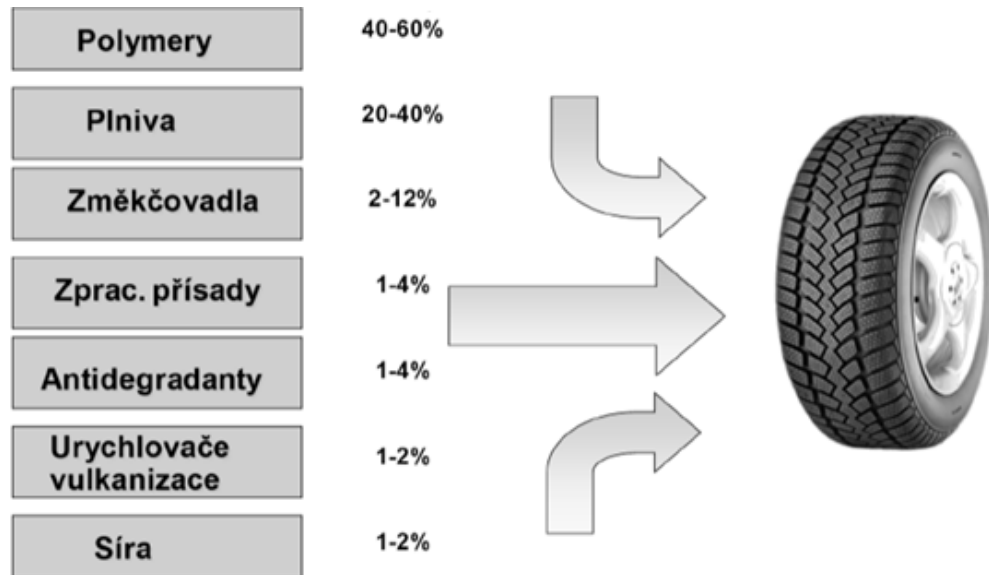
V odolnosti proti olejům se přírodní kaučuk nevyrovná speciálním syntetickým kaučukům. Ostatním chemickým látkám nejlépe odolává butylkaučuk a etylenpropylenový kaučuk. [18]

³ hranice použitelnosti – nejnižší teplota, při které má výrobek ještě vyhovující vlastnosti

⁴ hranice tříštivosti – teplota, při níž výrobek křehne a nárazem se tříští

6. Přídavné látky do gumárenských směsí

Aby bylo možné kaučuky využívat delší dobu, aniž by docházelo k jejich rychlé degradaci a splňovaly naše požadavky je nutno do směsí přidávat typy látek, které kaučuky připraví k jejich aplikaci. [21] V případě některých výrobků mohou plniva zaujímat až 40 % váhy výrobku (viz Obrázek 9).



Obrázek 9: Průměrný váhový podíl aditivních složek ve finálním výrobku [24]

6.1 Plastikační činidla

Jsou to látky urychlující plastifikaci kaučuku různého složení jako aromatické merkaptany nebo jejich soli, peroxidy, nitro-, nitroso-, hydrazo- a diazo- sloučeniny, tiuramdisulfidy, deriváty močoviny, guanidiny, redoxní systémy a kovy přechodné valence. Výběr však záleží na mnoha ekonomických, výrobních a zdravotních faktorech jako je cena, dobrá vmíchavost do kaučuku, nezabarvování vulkanizátu apod. Některé z jiných přísad mohou plastifikátory inhibovat (saze, antioxidanty a síra). Vliv síry se využívá k zastavení plastifikace u kaučuku náchylných na přeplastikování (IR). [23] Nejpoužívanějšími jsou Peptazin a Renacit. [24]

6.2 Vulkanizační činidla

Cílem vulkanizace je tvorba chemických vazeb mezi molekulami kaučuku. Dochází přitom k zásadním změnám vlastností kaučuku, z převážně plastického stavu přechází v elastickou pryž. Zlepšují se vlastnosti jako je pevnost, odrazová pružnost, odolnost proti nízkým a vysokým teplotám, roste tvrdost a modul, snižuje se tažnost a trvalá deformace.

Nejběžnějšími vulkanizačními činidly jsou: síra, donory síry, selen, telur, peroxidy, kovové kysličníky a reaktivní pryskyřice. [20]

6.2.1 Elementární síra

Je nejpoužívanější vulkanizační činidlo. Má molekulu tvořenou osmičlenným kruhem. Dodává se jako mletá vulkanizační síra a někdy bývá smáčena olejem. Stupeň čistoty pro síru vhodnou k vulkanizaci je nejméně 99,5 % a obsah popela nejvýše 0,5 %. Pro dobrou dispergaci v materiálu je potřeba síra se střední velikostí částic. Rozpustnost síry je jiná v závislosti na polymeru. Zatímco v NR a SBR je poměrně dobře rozpustná, tak v NBR je mnohem horší. Při vyšší teplotě se rozpouští v kaučuku více síry než při normální teplotě, a proto má po ochlazení směsi tendenci vykvétat na povrch nebo vykristalizovat ze zamíchané směsi. Důležitá je pro síru rychlost ochlazení. Při pomalejším chlazení zamíchané směsi síry vykvétá méně. Aby nedocházelo ke zhoršení lepivosti směsi vlivem vykvétání síry, je třeba ji vmíchávat při nízké teplotě. [23]

6.2.2 Selen a telur

Také selenu a teluru se používá k vulkanizaci kaučuku. Účinek těchto prvků je ve srovnání se sírou slabší. Selen a telur se přidávají v menším množství k síře. Obsah síry pak může být snížen. Takto vulkanizovaná pryž vykazuje zvláště dobrou teplovzdornost v horkém vzduchu a páře a má dobré tahové vlastnosti. Jediný problém je jejich jedovatost. [20]

6.3 Aktivátory a retardéry vulkanizace

Samotná síra bez pomoci aktivátorů vulkanizace by byla velmi slabým vulkanizačním činidlem, proto se do směsí přidávají také aktivátory. Podstata aktivace při vulkanizaci sírou spočívá v nárstu síťovací účinnosti vulkanizačního systému. [20]

Jako aktivátorů se používá oxidů kovů: ZnO, MgO, CaO a CdO. V praxi se nejvíce využívá ZnO s kyselinou stearovou a pro transparentní směsi stearan zinečnatý.

ZnO má v gumárenských směsích vícero funkcí – je aktivátorem vulkanizace, byl jedním z prvních ztužujících plniv (v současné době se však k tomuto účelu pro vysokou cenu nepoužívá), bílý pigment a vulkanizační činidlo.

Retardéry vulkanizace jsou nezbytné pro směsi obsahující vysoce aktivní vulkanizační přísady nebo urychlovače vulkanizace. Chrání směs před předčasným navulkanizováním při míchání a dalším zpracování. Nejvíce se využívají v případech, kdy je ztíženo chlazení, například v létě. Nyní máme k dispozici i urychlovače se zpožděným účinkem, ale retardérů

se v řadě receptur využívá u směsí ztužených vysoce aktivními retortovými sazemi, které snižují bezpečnost nebo tam, kde se vlivem zintenzivnění dosahuje vysokých teplot.

Retardéry mohou být, jak anorganické jako MgO (CR) a PbO, nebo organické retardéry typu octanu sodného (CR), pokud nevedí zhoršení navlhavosti a dielektrických vlastností materiálu. Retardéry jsou často látky kyselého charakteru, např. kalafuna, kyselina sebaková, adipová nebo maleinová. Retardéry zvyšují bezpečnost směsí při zpracování a zpomalují proces vulkanizace. Ve směsích urychlených pomocí sulfonamidů tyto látky snižují bezpečnost a zpomalují vulkanizaci. Není tedy vhodné jejich přidání do těchto směsí. [23]

6.4 Urychlovače vulkanizace

Cílem urychlovačů je zrychlení procesu vulkanizace a zefektivnění vázání síry. To vede ke zlepšení vlastností pryže, jako teplovzdornost, odolnost proti měknutí při nadměrném zahřívání a stárnutí. Urychlovače, síra a aktivátory vulkanizace tvoří vulkanizační systém.

Celý systém a charakter urychlovače má výrazný vliv na průběh vulkanizace a na vlastnosti pryže. Doba potřebná k vulkanizaci se zkracuje z původních několika hodin při neurychlené vulkanizaci na minuty až desítky minut. Ve zvláštních případech vulkanizace probíhá při vysokých teplotách (200 °C) jen desítky sekund. Snižuje se tendence k reverzi, nedochází k výkvětu síry, zvyšuje se tepelná stabilita a snižuje se trvalá deformace. Využijeme-li velmi rychlé urychlovače nebo ultraurychlovače, je možno podstatně snížit teplotu vulkanizace.

Vyráběné urychlovače dělíme na pomalé (aminy, guanidiny), rychlé, velmi rychlé (tiuramy a kombinace urychlovačů) a ultraurychlovače (ditiokarbamáty, xantogenáty). [20] Nejznámějšími jsou: Vulkacit MOZ, Thiofise, Thiotax, Sulfenax. [24]

6.5 Antioxidanty a antiozonanty (antidegradanty)

Antidegradanty jsou látky, které zabraňují předčasnému stárnutí pryže. Nejčastějšími příčinami jsou kyslík a teplo (termooxidace), kyslík a mechanické namáhání (vznik trhlin únavou materiálu), ozón a statické nebo dynamické namáhání (vznik ozonových trhlin), kyslík a světlo (hlavně UV záření – zvrásnění povrchu), kyslík se solemi přechodných kovů (stárnutí vlivem kaučukových jedů), horká voda nebo pára (hydrolýza některých funkčních skupin) a účinek samotného tepla – za nedokonalého přístupu kyslíku (síťování, reverze).

Antidegradanty dělíme na:

- antioxidanty a antiozonanty
- činidla chránící proti účinkům světla (UV absorbéry)
- ochranné vosky
- přísady potlačující hydrolýzu funkčních skupin
- akceptory rozkladných produktů.

Stabilizace je založena na schopnosti látek reagovat s nízkomolekulárními produkty rozkladu, blokovat aktivní centra, reagovat s volnými radikály, rozkládat peroxidy, reagovat s meziproducty oxidace, tvořit komplexy kovů, absorbovat UV záření. Žádná látka není schopna obstarat veškeré z funkcí, a proto se využívá různých kombinací antidegradantů. [23]

6.6 Plniva

Plniva mají za cíl upravit směs tak, aby byla dobře zpracovatelná a zlepšit fyzikálně-mechanické vlastnosti vulkanizátů a v případě levných plniv snížit cenu výrobku.

Plniva dělíme na saze, světlá plniva a ostatní. Ty, které mají ztužující účinky nazýváme ztužovadla.

Saze mají dnes největší význam. Největší množství sazí je spotřebováno pro výrobu pneumatik. Životnost běhounu pneumatiky je z větší části dána právě použitím vhodného druhu sazí. Saze mají ztužující účinek. Ten je větší, čím menší jsou částice a větší povrch sazí. Plniva mají tendence snižovat deformační možnosti, přenos energií a strukturní pevnost. Důležitým faktorem jsou povrchové síly mezi plnivem a polymerní maticí a tvar částic. Plniva snižují nehomogenitu v síti, která by mohla vést k rychlému růstu trhlin. Nejvíce se dnes vyrábí sazí retortových díky větší výtěžnosti suroviny a možnosti vyrábět více druhů sazí na jednom zařízení.

Světlá plniva nepatří mezi ztužující plniva, proto se využívala především pro kaučuk přírodní. Světlá plniva, která dnes využíváme pro syntetické kaučuky podléhaly dlouhému vývoji. Mají oproti sazím rozdílné chemické složení a vyrábějí se různými způsoby. Dělí se na přírodní (uhličitan vápenatý, kaolín, těživec, křemelina) a chemicky upravená (bezvodý oxid křemičitý, hydratovaný oxid křemičitý, křemičitan vápenatý). [23]

6.7 Změkčovadla

Dávkování plniv do směsí dochází v nevulkanizovaném stavu. Z toho důvodu přidáváme do směsí změkčovadla. Druh změkčovadla má pouze minimální vliv na použití. Důležité je pro nás jeho množství. Změkčovadla zlepšují také disperzi plniv a přísad, snížení teploty a spotřeby energie při míchání a upravují fyzikální a mechanické vlastnosti pryže (tvrdost, odrazovou pružnost a mrazuvzdornost). Jako změkčovadla se používají minerální oleje, parafin, asfalty, vosky, oleje, pryskyřice, smoly, smrkový dehet, kalafuna, estery, kapalné polymery nebo pryskyřice. Požadavky na změkčovadla jsou především dobrá mísitelnost s kaučukem, nízká viskozita, minimální závislost na teplotě, tepelná a chemická stabilita. [23]

6.8 Pomocné látky

6.8.1 Maziva

Nejúčinnější maziva jsou extrémně nepolární změkčovadla (parafin, vazelína). Jejich přídavek do směsí má vliv na hladkost povrchu. Snižují přilnavost k válcům a konvekční lepivost. Protože jsou omezeně rozpustná v kaučuku (v NR asi do 2 %), při větším dávkování vystupují na povrch. Parafin vystupující na povrch vulkanizátu vytváří souvislý film, který za statických podmínek chrání výrobek proti účinkům ozonu. Jako mazivo se chová také stearín, který je součástí aktivačního systému spolu se ZnO. Na rozdíl od nepolárních maziv napomáhá i dispergaci přísad. Kyselý charakter může při vyšším dávkování způsobovat zpoždění vulkanizace. [23]

6.8.2 Nadouvadla

Pro výrobu lehčené pryže (houbové a mechové) se využívá nadouvadla, což jsou látky, které se v průběhu vulkanizace rozkládají za vzniku většího objemu plynů. Kaučukové směsi musí mít vysokou plasticitu a určitý průběh vulkanizace, aby nadouvání proběhlo v požadovaném rozsahu. [23]

6.8.3 Další pomocné látky

Látky, které nejsou přímo složkami gumárenských směsí, ale umožňují správný průběh jednotlivých operací. Patří mezi ně separační činidla nebo práškovadla. Separální činidla zabraňují slepování polotovarů při výrobě a přilepení směsí k formě, manipulaci a skladování, a unikání vzduchu mezi směsí a formou při zalisování. Separální činidla jsou například roztoky mýdel nebo saponátů ve vodě a emulze například silikonového oleje ve vodě. Jako práškovadla se využívá křída, kaolinu, stearanu zinečnatého, škrobu, grafitu nebo mleté pryže.

Mezi pomocné látky zařadíme také rozpouštědla k přípravě roztoků kaučukových směsí. [23]

Často je ve směsích využíváno také regenerátu, což je přísada, která nahrazuje z části kaučuk a používá se do méně kvalitních směsí. Vyrábí se regenerací staré pryže. [24]

7. Využití syntetického kaučuku v rámci gumárenského průmyslu

Jak již bylo řečeno v úvodu, tak nejvýznamnější rozvoj gumárenského průmyslu nastal po patentování objevu vulkanizace Charlesem Goodyearem roku 1844. Tento objev odstartoval rozvoj gumárenského průmyslu zejména díky výrobě pláštěů pneumatik, ale postupem času se začaly pryže využívat také i v jiných výrobcích.

7.1 Pláště pneumatik

S pneumatikami se setkáváme denně na automobilech všech velikostí nebo na kolech. Má nespočet funkcí, jako je například tlumení nárazů, chvění a kmitů, zajištění bezpečnosti vozidla, odizolování od podložky, ale především umožňuje pohyb vozidla. Z pravidla se skládá z pláště, duše a ochranné vložky. Ochranná vložka je pás z pryže, chrání duši před poškozením ráfkem a patkami. Duše je tvořena dutým uzavřeným pryžovým prstencem, s cílem udržet tlak vzduchu v plášti. Plášť pneumatiky je její vnější částí a slouží k přímému styku s podložkou. Její patní část dosedá do ráfku a to umožňuje přenos pohybu vozidla.

Pneumatiky podléhají velmi rychlému vývoji především díky měnícím se požadavkům zákazníků především na rychlost, životnost a bezpečnost. I přes mnoho druhů pneumatik a provozů, se vyrábějí pneumatiky s plášti stejných rozměrů (ale jiným konstrukčním a materiálovým řešením). Rozměry a nosnosti pneumatik jsou dány ISO normami a jsou uvedeny na pneumatice (viz Obrázek 10 a Tabulka 3). [25]

Rozměry pláštěů se nejčastěji udávají v jednotkách anglický palec nebo milimetr, popř. jejich kombinací. Při udávání rozměrů se zpravidla označuje šířka profilu pláště a průměr ráfku. U speciálních vysokotlakých pláštěů se udává vnější průměr pláště. [24]



Obrázek 10: Značení pneumatik [27]

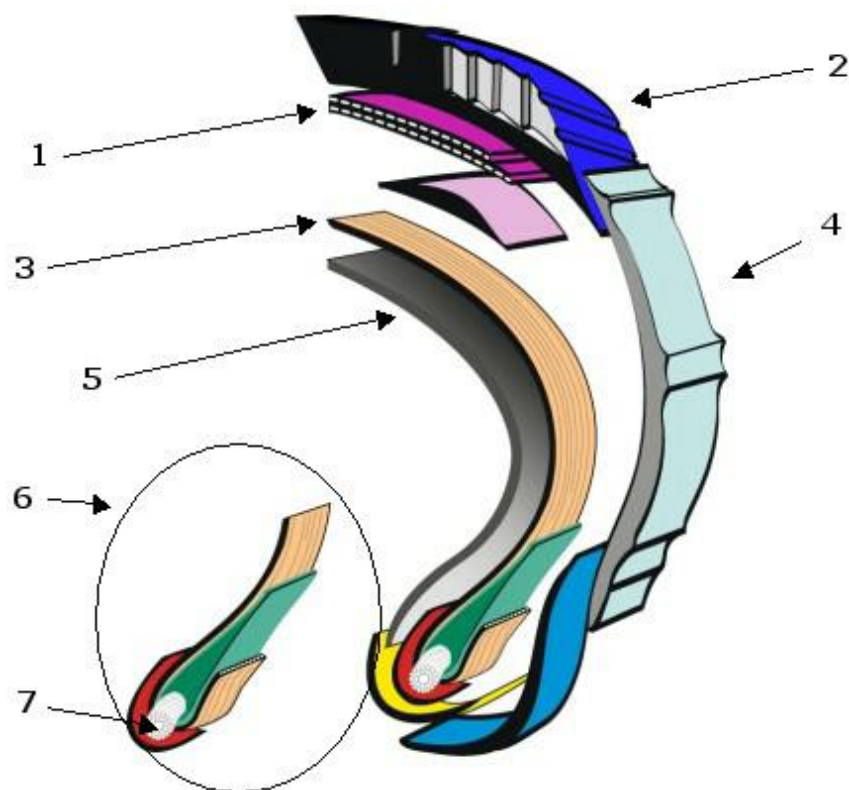
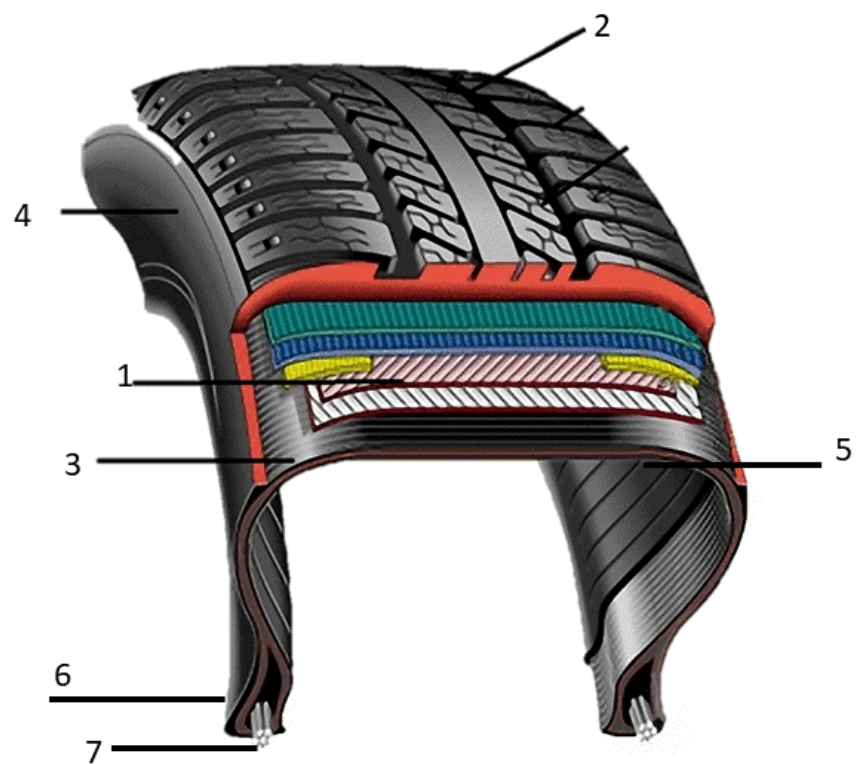
Tabulka 3: Značení pláštěů pneumatik [24]

Osobní plášť:	165/70 R 13 79 T BRILLANTIS
165	šířka profilu pneumatiky udávaná v milimetrech
/70	profilové číslo udávané v % (výška profilu je 70 % šířky pláště)
R	radiální konstrukce
13	průměr ráfku udávaný v anglických palcích
79	LI - index nosnosti (dle tabelovaných hodnot)
T	SS - kategorie rychlosti (dle tabelovaných hodnot)
BRILLANTIS	obchodní označení dezénu

Největší je produkce plášťů na osobní automobily. Jedná se o nejčastější gumárenský výrobek a jeho výroba zahrnuje nejvíce inovací. Při výrobě plášťů pneumatik je spotřebováno asi 80 % veškerého kaučuku.

Hlavní části pláště pneumatik jsou (viz Obrázek 11):

- **Kostra** tvořená kordovými vložkami ze syntetického textilního (PAD, PES, skleněná vlákna) nebo ocelového materiálu propojená především přírodní kaučukem (60 %), sazemi, silikou a adhezivou.(3)
- **Běhoun** je vnější část z kaučukové směsi s vylisovaným desénem. Chrání vnitřní části před poškozením a atmosférickými vlivy. Musí být dobře odolný oděru. Kaučukové směsi obsahují největší podíl syntetických kaučuků zejména SBR nastavovaný velmi změkčeným BR. Ke ztužení se využívá sazí. Kaučukovitost je 50-60 %.(2)
- **Bočnice** chrání boční část kostry jiného složení. Vyniká dobrými hysterezními (tepelnými) vlastnostmi. Je odolná proti povětrnostním vlivům a přitom musí být ohebná a tuhá. Směs pro její výrobu je tvořena především přírodním kaučukem, BR a sazemi. Kaučukovitost je 50-60 %.(4)
- **Patka** spodní část zaručující držení pláště v ráfku. Kolem patky bývají zahnuty ocelová lana zaručující pevnost. Kaučukovitost je 30-40 % a využívá se běžných (ne vysocejakostních kaučuků) SBR.(6)
- **Nárazník** je umístěn pod běhounem. Zvyšuje odolnost kostry proti průrazu. Bývá tvořen z textilních (PAD) nebo ocelových kordů. Kaučuková směs je zde tvořena především přírodním kaučukem (díky lepivosti a hysterezi) a BR, adhezivou kobalt stearátu, siliky a sazí. Kaučukovitost se pohybuje okolo 50 %.(1)
- **Vnitřní pryž** je tvarovaná vnitřní část pláště. Pro bezdušové pláště je tvořena plynonepropustnou kaučukovou směsí. Směs je tvořena především z halogenbutylů (BIIR, CIIR), sazemi a křídou. Kaučukovitost je pod 50 %.(5)
- Ventil.(7)
- Další části jako je rameno pláště, mezipryž, výplně, nárazníkové pryže mají sloužit pro těžší pláště a jejich cílem je zabránit separacím jednotlivých vrstev. [25]



Obrázek 11: Složení pneumatiky [28] [29]

7.1.1 Fáze výroby pneumatiky

V dnešní době je tvorba směsí proces řízený počítačem podle ověřených receptur. Míchání probíhá v hnětačích a aplikuje se tzv. tandemové (dvoustupňové) míchání. V prvním stupni se míchá kaučukový podíl (viz Tabulka 4), plnivo, změkčovadla a další přísady (viz Tabulka 5). Následně jde směs do šnekového vytlačovacího stroje, kde dojde k homogenizaci a pomocí dvouválce se vytáhne pás, který se ochladí a je připraven k dalšímu míchání. Druhý stupeň zahrnuje vmíchávání urychlovačů a síťovadel a jejich homogenizaci. Tento stupeň probíhá pod přísnými kontrolami, aby nedošlo k navulkanizování směsi. Dále následuje pouze zchlazení a uložení na paletu k dalšímu technologickému zpracování. [25]

Tabulka 4: Nejvyužívanější syntetické kaučuky pro výrobu pneumatik [24]

SBR	Nejvíce používaný pro výrobu běhounových směsí.
BR	Zlepšuje fyzikálně-mechanické vlastnosti běhounových směsí. Používá se v kombinaci přírodního kaučuku a SBR. Kapalný se používá do směsí pro pláště pneumatik s vyšší konstrukční úrovní (High Tech), zejména do směsí určených do zimního období a do deště. Mají menší valivý odpor, a díky tomu mají kratší brzdnou dráhu a snižují spotřebu paliva.
IR	Lze jej použít do všech částí pláště obvykle v kombinaci s přírodním kaučukem.
IIR	Nepoužívá se pro výrobu pláštů (nespojuje se s jinými druhy). Hlavní použití má pro výrobu membrán pro lisování pláštů a výrobků technické pryže.

Tabulka 5: Směsi pro výrobu běhounů [25]

Příklad směsi pro běhouny pláště osobních automobilů [25]	Běhoun radiální (letní)	Běhoun zimní
Materiál	DSK	DSK
SBR 1712	82,5	X
SMR 10 (NR)	X	30
BR1252	55	X
SBR1847	X	100
cis-1,4-polybutadien [26]	X	40
plastikační činidlo	1	3
ISAF-HS Black N-234 – saze [9]	70	X
kyselina stearová – urychlovač/aktivátor [21]	2	1,5
ISAF Black-N220 – saze [9]	X	42
silica	X	6
antioxidant	2	1
antiozonant	1	1
naftenický olej (změkčovadlo)	15	12
ZnO – urychlovač [21]	3	3
síra	1,75	2
urychlovač (CBS)	1	1,1

Dalším krokem je vznik samostatných částí pneumatiky, tzn. polotovarů. Např. běhouny, bočnice, kordové vložky pro kostru a nárazníky, lanka a vnitřní fólie. Běhouny se vytlačují z několika druhů kaučukových směsí a jsou tvořeny ze dvou vrstev, kde spodní je měkčí a zajišťuje adhezi ke kostře pláště a vrchní, s velkým obsahem ztužujících sazí, s cílem co nejvyšší odolnosti vůči oděru. Obě tyto části jsou spojeny ve společné vytlačovací hlavě. Pro každý vytlačovaný materiál jsou dané vytlačovací předpisy – pro teploty, tlaky, rychlosti, otáčky šneku za minutu. Následně dochází k chlazení. Bočnice vznikají podobným způsobem jako běhouny. Jsou tvářeny společně s bočnicemi. Kordové vložky pro kostru a nárazníky vznikají nánosováním příslušných kordů a později jejich řezáním pod konkrétním úhlem na pásy v závislosti na velikosti pláště. Nánosování pro textilní kordy se provádí na Z-čtyřválci. Vnitřní fólie je vytlačena pomocí dvou extrudérů a následně je vedena do L-čtyřválce, kde dojde ke zhutnění pásu a vyválnování do požadované šířky. Horní pás je řezem rozdělen na dva samostatné pásy tvořící vyvýšenou část na spodním nosném pásu a následně jsou zaváleny válečky za vzniku vnitřní fólie. Tloušťka zdvojené fólie se pohybuje okolo 2 mm, tloušťka základní fólie je asi 1 mm. Fólie je opět vedena ke zchlazení a k návinu. Úprava lanek spočívá v jejich opláštění kaučukovou směsí a vytvoření prstence s příslušným počtem lanek a následně se opatří kaučukovým jádrem.

Následuje montáž veškerých polotovarů, v praxi nazývaná konfekce.

Dalším velmi důležitým krokem je lisování. To probíhá ve vulkanizačních lisech, kde pláště dostanou jejich finální podobu – desén, rozměry ale především mechanické vlastnosti. Lisování je závislé na typu použité směsi, ale také na typu zařízení. V dnešní době jsou lisy schopné mít různé teploty v různých částech formy v závislosti na tom, jestli je nahřívána bočnice nebo třeba běhoun. Proces vulkanizace probíhá tak, že po usazení pláště do otevřené formy dojde k vydouvání membrány, tak aby se tvar pláště přizpůsobil tvaru dutiny (viz Obrázek 12). Jako vydouvací tlak se využívá tlak páry okolo 0,2 MPa. Následně se pára vypustí a lis se uzavře a vpustí se horká voda s teplotou nad 150 °C a tlaku asi 2 MPa. Samotná forma je vyhřívána parou na teplotu asi 150 °C. Po ukončení vulkanizace se lis zchladí studenou vodou a lis se otevře. Po otevření se membrána zploští a zmenší svůj objem. Pláště jsou vysunuty vyhazovacím zařízením z formy.

Dalším krokem je již kontrola a dokončení. Zde se speciálními noži odstraní přetoky vzniklé lisováním a putují k vizuální kontrole. [25]



Obrázek 12: Vulkanizační lisy pláštěů pneumatik [30]

7.2 Pryžová obuv

Z hlediska gumárenské výroby patří výroba pryžové obuvi k nejstarším. Její počátky sahají až do druhé poloviny 19. století a největší rozmach nastal v 70. letech minulého století. S rozvojem plastů a jejich tvářecích technologií se začala výroba pryžové obuvi snižovat díky nahrazení pryže právě plasty nebo jejich kopolymery. Avšak u některých typů obuvi je pryž pořád nenahraditelnou (rybářská, dřevorubecká, hasičská atd.). V dnešní době tvoří pryžová obuv okolo 10 % výroby obuvi. Pryžová obuv se dělí na celopryžovou obuv lisovanou, celopryžovou obuv lepenou (zavalovanou), lepenou a lisovanou obuv a textilní nebo usňovou lepenou zavalovanou obuv. [25]

7.2.1 Celopryžová obuv lisovaná

Do tohoto typu obuvi řadíme obuv, u které je na podšívku natvářena lisováním vnější část. Je složena z kaučukových plátů do jedolitého celku beze švů. Tato obuv je nepropustná pro vodu a je neprodyšná. Tuto obuv známe pod názvem holínky (viz Obrázek 13). Konstrukční a materiálové řešení je nejvíce ovlivněno účelností a technologií vzniku.

Podšívka je tkaninová pro lisování v tuhé formě nebo pleteninová pro lisování obuvi pružnou lisovací nožkou. V ojedinělých případech podšívka chybí. Tento typ se nazývá monolitní celopryžová lisovaná obuv. Podšívka bývá opatřena nánosem kaučukové směsi, pro lepší zakotvení a zabránění protečení kaučukové směsi pod tlakem.

Kaučuková směs je tvořena pro běžnou pracovní obuv a volnočasovou obuv především z běžných kaučuků jako je NR, SBR, BR, IR a plnivy s ohledem na použití. Pro speciální účely jsou směsi tvořeny NBR, CR, Q. Tyto speciální typy jsou využívány, např. pokud požadujeme mrazuvzdornost, odolnost proti stárnutí, prolamování, olejovzdornost nebo elektroizolační schopnosti. Požadovaná kaučuková směs musí zajistit stejnou tekutost ve fázi tečení a stejný průběh vulkanizace, ve všech částech obuvi, proto se volí často stejná receptura pro svrchní, tak spodkové části nebo se upravuje teplota vulkanizačních forem v závislosti na tloušťce. Směsi jsou připravovány zamícháním v hnětači a domícháním a homogenizací na dvouválcích. Jejich čištění je pomocí šnekových strojů skrze čistící síto.

Lisování probíhá vždy na lisovacích nožkách vulkanizačních lisů (viz Obrázek 14). Jednotlivé předlisky se kladou podšívku nahoru ve stanoveném pořadí a následně se zavádí do ručně otevřeného lisu. Ten se uzavře a proběhne vulkanizace. U celopryžové obuvi v tuhé formě je

lisování prováděno vnějším tlakem (tlak od vnější formy) a u celopryžové obuvi s pružnou nožkou vnitřním tlakem (tlak z ponožky).

Na hotových výrobcích se ořezávají přetoky, zpravují se kaučukové vady kaučukovou spravovací směsí (dojde k přežehlení místa žehličkou), případně se přišívají hygienické stélky. V dnešní době má přednost spíše lisování vnitřním tlakem díky nižší tuhosti a nákladnosti výroby (nákladnější formy, méně zmetků).



Obrázek 13: Celopryžová lisovaná obuv [31]



Obrázek 14: Vulkanizační lis pro pryžovou obuv [32]

7.2.2 Celopryžová obuv lepená (zavalovaná) (CLZO)

Tato obuv spadá také do skeletové obuvi, která má jednotlivé dílce pryže na povrchu podšívky. Soudružnost předlisku z kaučukové směsi se zajišťuje zavalováním válečky nebo vyhlazováním a konečné pevnosti se dosáhne pomocí vulkanizace ve vulkanizačním kotli. Vulkanizát – obuv s vysoce plastickým povrchem a různobarevností materiálu, stříhem, který je dán přeplátováním jednotlivých dílů. Díky tomu je CLZO pořád žádanou obuví. Na produktu se mění pouze barva a struktura povrchu. Tvar kovového kopyta formy bývá nezměněn. Oproti předchozímu typu je obuv vyráběna spíše v menších sériích, ale více druhích. Většinou se využívají u obuvi nad kolena např. rybářská obuv (viz Obrázek 15), dřevorubecká obuv anebo hasičská (viz Obrázek 16) díky kombinaci s jinými materiály. Charakteristická je nenákladná změna vzoru a vysoký podíl ruční práce, právě při montáži vnější kaučukové části. Intenzita práce u dopravníkových pásů lepené CLZO je jedna z nejvyšších a nejnámáhavějších z celého gumárenského průmyslu, především díky všudypřítomným ředidlům a lepidlům. Podšívka bývá textilní. Kaučukové směsi bývají připravovány v malých hnětačích nebo klasicky na dvouválcích, protože se jedná o citlivé barevné směsi. Svrchní dílce se připravují tažením na pětiválcích, krycí pásy vznikají vytlačováním na malých šnekových strojích a nástavce (rybářská obuv) a podešve na čtyřválcích. Stélky jsou různé a bývají opatřeny z jedné strany savým materiálem a bývají vyráběny s kaučukovitostí 20 %. Tato směs je míchána na dvouválcích s pomocným pryžovým pásem, který zabraňuje vypadávání přísad z částí směsi. Tyto směsi jsou nadměrně plněny odpady z výroby pryžové obuvi. Jsou to například zbytky textilií, piliny nebo dřevitou moučkou. Před vulkanizací se obuv upravuje lakováním, matováním nebo práškováním. Samotná vulkanizace probíhá ve vulkanizačním kotli při teplotě asi 150 °C 55 min a přetlaku 0,5 MPa. Topným médiem je zde pára. Do kotle se vejde až 16 vozíků s 20-40 páry obuvi.

[25]



Obrázek 15: Rybářská obuv [33]



Obrázek 16: Hasičská obuv [34]

7.2.3 Lepená a lisovaná obuv (pryžotextilní lisovaná)

Vzniká přímým tvářením, tzn. nalisováním spodní části obuvi k vytvarovanému svršku a jeho spojením vulkanizací. Obuv může mít našívací stélku (častější) nebo pevnou napínací stélku. Našívací stélka je spojena během montáže ke svršku obuvi šitím a díky tomu tvoří prostorový sáček, který napomáhá tvarování. Samotné tvarování potom spočívá pouze v nazutí objemového sáčku a následné vulkanizaci. Napínací stélka vyžaduje tvarování spočívající v získání prostorového tvaru dle kopyta. Toto tvarování obsahuje asi 10x více kroků než při použití našívací stélky. Použít můžeme běžnou nebo odlehčenou kaučukovou směs. Z běžné směsi nám vznikne plná pryžová podešev a z odlehčené mechová lehčená podešev. Jedná se

především o obuv pro volný čas jako jsou tenisky, sálky (viz Obrázek 17), „kecky“⁵ (viz Obrázek 18) nebo zimní vycházková obuv. Dané výrobky opět vynikají velmi širokými designovými možnostmi. Na rozdíl od celopryžové obuvi zajišťuje tento typ dobrou prodyšnost a pohodlnost nošení. Většina kusů této obuvi má textilní svršek. Spojení svršku se soustavou spodních dílců spojuje obsázka. Ta je našívána ve spodním okraji svršku a z různých materiálů (předně lepidla, vláknité materiály). Pevnost spoje svršku s podešví je u dané obuvi o 30 % vyšší než u lepené. Kaučuková směs se zamíchává v hnětači následně se homogenizuje na dvouválcích a z daného pásu již poloautomatický stroj odděluje části ve tvaru podešve. Jednotlivé části se pospojují a dojde k vulkanizaci a případným úpravám. [25]



Obrázek 17: Lisovaná obuv [35]



Obrázek 18: Kecky [36]

⁵ kecky – sportovní obuv původně vyráběná firmou KETZ s typickým vzhledem kovových kroužků do dírek pro šněrování

7.2.4 Textilní a usňová lepená zavalovaná obuv

Daná obuv má nepryžový svršek, tzn. dochází k jeho smontování v šicích dílnách a následně spojení s nosným dílem. Stélka může být jak textilního charakteru, tak z kaučukové směsi. Od druhu stélky se odvíjí následně i tvarování a spojení se sestavou spodkových dílců. Spojovací obsázka je tvořena z jakostní kaučukové směsi s vysokou lepivostí. Vulkanizace probíhá ve stejném zařízení jako u CLZO. Daný typ obuvi je pohodlnější, než lepená lisovaná, protože obsahuje celousňový svršek nebo textilní svršek s polštářováním. Obuv se nejčastěji vyrábí jako volnočasová nebo lehká sportovní obuv. Daná obuv je velmi oblíbená díky její módnosti. My se s ní setkáváme v polobotkovém střihu (viz Obrázek 19).



Obrázek 19: Polobotky lepené usňové zavalované [37]

7.3 Hadice

Hadice slouží k přepravě látek pomocí podtlaku. Svou stavbou a řešením odolávají koroznímu prostředí i materiálu. Typická je pro ně jejich ohebnost, malý průměr a dynamická pružnost. Hadice u nás podléhají normalizování z hlediska užití a příslušných tlaků. Obvykle se hadice skládají ze tří základních částí. Duše, vložky-kostry a obalu (viz Obrázek 20).

Duše je vnitřní pryžová vrstva nepropustná pro proudící materiál a chrání před ním kostru. Tloušťka se pohybuje okolo 1-14 mm. Nejčastěji se volí pro potravinářský průmysl a zdravotnictví kaučuky na bázi NR, duše pro plyny z NBR, IIR, halogenbutyly a SBR. Duše pro vodu z NR, SBR, IR, BR. Duše pro páru z EPDM a pro organické látky NBR, polysulfidové a akrylátové kaučuky. Duše pro chemikálie typu kyselin a zásad jsou

z chlorsulfonového PE, EPDM nebo fluorokaučuku. Duše označená para neobsahuje žádné jiné přísady kromě vulkanizačních přísad. Často bývá ze stejného kaučuku jako obal, ale je méně měkčená. Vzniká vytlačováním na šnekovém stroji. Vložka – kostra určuje především mechanické vlastnosti hadice jako ohebnost, pružnost, odolnost vůči tlaku a pevnost. Materiál kostry musí vydržet změny tlaků a tím i změny rozměrů hadice. Kostra bývá také nejdražší a technologicky nejnáročnější částí hadice. Při jejím odlehčení může dojít k deformacím případně až ke zničení hadice a při zbytečném zesílení se zvyšují výrobní náklady a tuhost. Výztuž může být tvořena z textilních tkanin, textilních přízí, z tenkých ocelových drátků, u ocelového drátu (spirály) a jiných. Je-li kostra tvořena vícero materiály musí být spojeny kaučukovou směsí nebo naimpregnovány kaučukovým roztokem, aby tvořily celistvou vrstvu. Počet a druh vrstev podléhá účelu hadice. Např. u tkanin může být počet lichý i sudý ale v případě kordové tkaniny pouze sudý. Kostra se může tvořit nabalováním, oplétáním nebo ovinováním. Hadice jsou z bezpečnostního hlediska hodnoceny dle poruchových tlaků. Použitelné tlaky jsou jistěny až 5ti násobnou bezpečností, tzn. pokud má hadice poruchový tlak 20 MPa, může být pracovní tlak do 4 MPa. Cílem obalu je chránit hadici před vnějšími vlivy a také před poškozením. Může být pryžový, z nánosového textilu, textilního nebo drátěného opletu. Materiál obalu je závislý na vnějším prostředí, ve kterém se bude hadice používat (viz Tabulka 6). Musíme zabezpečit odolnost proti korozi, napadáním ozonu u pryžových hadic, odolnost vůči oděru, popřípadě působení látek z okolí. Pryžový obal vzniká opláštěním v příčné hlavě šnekového stroje. Celková tloušťka hadice bývá od 1-24 mm. Světlost hadic (šířka od duše po obal) se pohybuje od 1,6-305 mm a v ojedinělých případech i větší. [25]



Obrázek 20: Vrstvy zahradní hadice [42]

Tabulka 6: Směs pro výrobu butylové hadice

Příklad směsi na výrobu butylové parní hadice [25]	DSK duše	DSK plášť
Butyl 268	100	100
Plastogen – plastifikátor [38]	10	5
kyselina stearová – urychlovač [21]	1	1
HAF 330 – saze	55	55
Vanfre AP-2 – mazadlo [39]	2	2
Tellurac – aktivátor vulkanizace [40]	1	1
Methyl Thuads – ultraurychlovač [25]	1	1
Captax – urychlovač [41]	0,5	0,5
síra	2	2
ZnO – aktivátor vulkanizace [21]	20	20

7.4 Výroba opláštění kabelů

Jako kabel považujeme soustavu vodivých drátů v obalu, které jsou navzájem izolovány. Vlastní vodiče mohou být z tuhých drátů nebo ocelových lanek. Pro opláštění kabelů se používá jak plastů, tak kaučukových směsí nebo kaučukových latexů (k opláštění jednotlivých drátů nebo pro vytvoření ochranných šňůr) (viz Tabulka 7). Pro kaučukové směsi při tomto použití hraje prim především měrný izolační odpor, elektrická pevnost, odolnost proti elektrickému oblouku, povrchový izolační odpor. Pokud chceme využít daný kabel pro zvýšenou teplotu nebo v prostředí olejů je potřeba danou směs upravit druhem použitého kaučuku, plastu (nejčastěji PE, PVC), pryžotextilu nebo skleněnými vlákny. Pro výrobu kabelů se spotřebuje až 15 % kaučuků. V poslední době dochází k nahrazování kaučuků plasty, avšak pro některé účely je přítomnost pryžových kabelů nezaměnitelná. [25]

V současné době se vyrábějí stovky druhů kabelů a jejich konstrukce se může lišit v závislosti na provozním prostředí (viz Obrázek 21). Jsou vyráběny plynulým tvářením včetně vulkanizace. Plynulá vulkanizace znamená, že opláštěný kabel prochází dobře izolovaným tunelem, ve kterém probíhá vulkanizace pomocí plynné páry. Teplota se pohybuje okolo 200 °C a samotná doba vulkanizace je okolo 30-90 s.

Tabulka 7: Typy kaučuků využívající se k opláštění kabelů

SBR	Nejčastěji využíván v kombinaci s přírodním kaučukem v poměru 1:1 nebo 2:1. Zajišťují životnost vulkanizátů proti stárnutí, oděru a kaučukovým jedům.
NBR	Mají horší elektroizolační vlastnosti díky nitrilovým skupinám, a proto se doporučuje pro využití pouze do prostředí mechanicky namáhaného a do prostředí s oleji.
IIR	Je asi 10x odolnější proti pronikání plynů než kaučuk přírodní. Izolují se s ním elektrovediče používající se za vyšších teplot do 90 °C a pro izolaci kabelu s vysokým napětím pro střídavý proud. Častá náhrada olověných plášťů kabelů.
CR	Vhodný do korozního prostředí. Odolný proti povětrnostním podmínkám a má sníženou schopnost hořet. Jeden z nejvíce využívaných kaučuků v kabelářství.
Q	Zatím nepřekonán díky širokému rozpětí teplot -90-250 °C. Kromě výroby kabelů se s ním setkáváme při zalévání, impregnaci a pogumování tkanin a elektrosoučástek používaných pro výrobu elektrických přístrojů.
OT	Polysulfidový kaučuk je velmi odolný vůči agresivnímu prostředí zejména olejům, ozonu, slunečnímu záření a zředěným kyselinám, proto se často kombinuje s jinými druhy kaučuků. Kabely určeny do výše zmíněného prostředí a do země.



Obrázek 21: Pryžové opláštění kabelů [43]

7.5 Dopravní pásy

V dnešní době se využívají především dva typy dopravních pásů – pásy z PVC a pryžové dopravní pásy (viz Obrázek 22). Pásy vyrobené z PVC vynikají svou nehořlavostí a chemickou odolností oproti tomu pásy pryžové jsou odolnější vůči dynamickému namáhání, oděru a mrazu. Kostra tvoří funkčně nejdůležitější část pásu a cenou bývá z pravidla nejdražší. Nejčastěji je tvořena z několika vrstev pogumované textilní tkaniny (běžná je také ocelová, kombinovaná nebo pryžová). Počet vložek v kostře se pohybuje od 2 do 14. Svršek je nejčastěji pryžový, ale může být tvořen také jinými speciálními materiály, v závislosti na přepravovaném produktu. Jakost materiálů má zásadní význam pro kvalitu celého dopravního pásu (viz Tabulka 8). Ocelové kordy i textilní vložky jsou určeny hodnotami pevností v tahu a protažením. Pro kaučukové směsi používané v krycích vrstvách (viz Tabulka 9) nerozhoduje pouze složení, ale také velikost vrstvy. Dlouhé pásy mohou mít tenčí krycí vrstvy než krátké. Pro horké materiály se využívá tenčích vrstev, díky kratší době chlazení. Tenké vrstvy se využívají také pro nebrousivé materiály. Mezi základní kaučuky využívané pro výrobu dopravních pásů řadíme NR, SBR, IIR, CR, NBR, Q, EPM a EPDM. Kaučukové směsi využívající se v kostře jsou závislé na druhu textilního nebo jiného materiálu a uplatňují se vysokomodulové směsi. Čím vyšší je modul tkaniny, tím tužší je směs. Pryž musí být vysoce elastická s malými hysterezními ztrátami. Okraje pásu jsou tvořeny z materiálu odolnému proti oděru, např. PUR.



Obrázek 22: Dopravní pás [45]

Tabulka 8: Typy kaučuků využívající se pro výrobu dopravních pásů

SBR	Míchá se s jinými nenasycenými kaučuky jako nánosová směs na textilní a ocelokordové výztužné materiály a na krycí vrstvy.
IR	Vlastnostmi se blíží nejvíce NR, ale lépe se vytlačuje a zpracovává. Využívá se do směsí na krycí vrstvy v kombinaci s jinými nenasycenými kaučuky.
BR	Přídavek do směsi za účelem zvýšení odolnosti vůči opotřebením, zvýšení dynamické stálosti, mrazuvzdornosti a termoxidačnímu stárnutí. Využívá se především do krycích a nánosových vrstev.
EPM a EPDM	Hlavní využití jsou teplovzdorné krycí vrstvy a v kombinaci s jinými kaučuky i do nánosových směsí na výztužné textilní, ale i kordové materiály.
CIIR	Chlorbutylkaučuk vyniká svou odolností vůči stárnutí i při zvýšené teplotě, odolností vůči kyslíku a ozonu, chemickým činidlům. Vyrábí se z něj pásy pro přepravu horkých materiálů a žíravín a to především krycí vrstvy. Může být smíchán s EPDM.
NBR	Díky odolnosti vůči nepolárním rozpouštědlům (oleje, tuky...) se používají pro přepravu tohoto typu materiálu, aniž by nabobtnaly nebo ztratily své pevnostní hodnoty.
CR	Mají nízkou hořlavost a výbornou pevnost, odolnost vůči olejům a malou plynopropustnost. Vyrábějí se z něj pásy především do podzemí, kde se vyžaduje malá hořlavost kvůli požárním předpisům.

Jako plniva se do kaučukových směsí dopravních pásů dále přidávají nefritové saze. Ze světlých plniv se používá silika-oxid křemičitý. Dále se u speciálních pásů využívá hydroxid hlinitý, hořečnatý a antimonitý, které slouží jako zpomalovače hoření. Jako změkčovadla se využívá parafínů, olejů nebo pryskyřic. Vulkanizační činidla se volí podle druhu kaučuku a sestavené kaučukové směsi pro jednotlivé součásti.

Užitná hodnota pásů je dána jakostí a vlastnostmi krycích vrstev.

Tabulka 9: Kaučuková směs pro krycí vrstvu dopravních pásů

Příklad směsi na dopravní pásy – krycí vrstva [25]	DSK
RSS (NR)	70
BR cis-4	30
REOGEN – plastifikátor	1
ZnO – aktivátor vulkanizace [21]	2
Octorate Z – aktivátor	3
Agerite Resin D – antioxidant	1,5
Antozite 67F – antiozonant	2
olej – změkčovač	4
parafin – změkčovač, mazivo	1,5
ISAF black (N-220) – saze	45
síra	2,5
Amax – urychlovač vulkanizace [44]	1,5
Methyl Tuads – ultraurychlovač	0,2

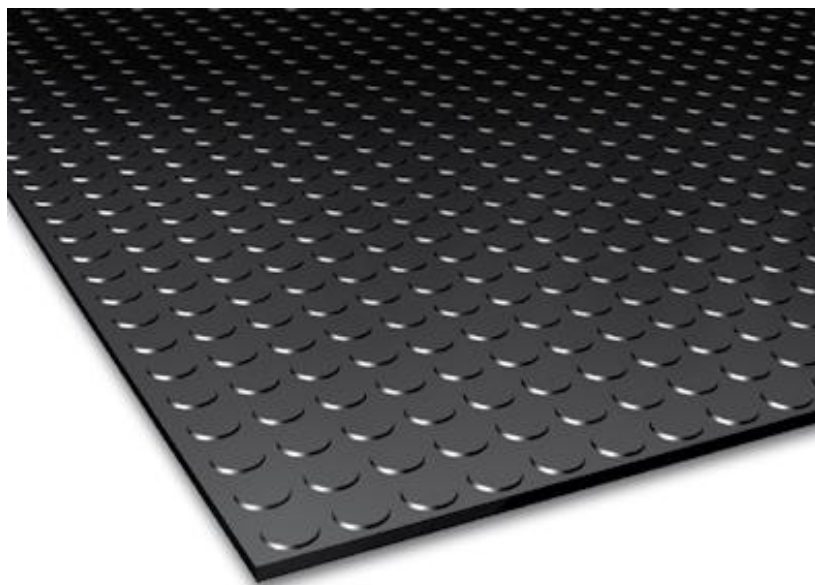
7.6 Podlahoviny

Pryžové podlahoviny jsou vedle podlahovin z PVC žádané především díky menší klouzavosti, většímu elektrickému odporu, větší elektrostatické vodivosti, vyšší tepelně izolačnímu odporu (6x větší než beton), tlumící schopnosti a dosažení plastické prostorovosti povrchu. Jejich nevýhodou, která omezuje její využívání, je větší hořlavost než u PVC podlahovin. Z hlediska účelovosti musí mít tato podlahovina dlouhou životnost (+20let), dobré fyzikálně-mechanické vlastnosti, vyhovující pevnost, tvrdost a odolnost proti odírání. Pryžové podlahoviny se využívají zejména pro technické účely, jako sportoviště (viz Obrázek 23), haly, chemické provozy, ve vlacích autech, letadlech – všude tam, kde je zapotřebí bezpečná chůze (viz Obrázek 24) a jednoduchá údržba. Vyrábí se buď jako stejnorodé nebo jakostní. Stejnorodé jsou tvořeny jednou nebo vícero vrstvami o stejném složení. Jakostní jsou tvořeny vícero materiály. Obvykle nejkvalitnější vrstvou bývá nášlapná, která je i nejméně plněná a směrem k opačné straně se plnění zvyšuje a snižuje se kvalita vrstvy. Často se ze spodní strany tyto podlahoviny opatřují také textilní vložkou, případně tepelně izolující nebo zvukotěsnou vložkou. Směsi mívají kaučukovitost okolo 20-30 %. Jejich složení je zaměřeno na odolnost proti stárnutí a opotřebování (viz Tabulka 10). Běžné směsi nejsou odolné vůči ozonu, benzínu a jejich použitelnost je ve větším rozsahu teplot než u PVC. Tvrdost podlahovin se dá ovlivnit směsí základních kaučuků a přídavkem změkčovadel. Tím je nejčastěji kyselina stearová, která vytéká na povrch a chrání podlahovinu proti stárnutí, má příznivý vliv na lesk

a celkový vzhled. Do vrchní vrstvy se může také přidávat malé množství SBR, které zlepší odolnost vůči opotřebení. Zpracovává se především přírodní kaučuk a nebarvící syntetický (CR, NBR), protože lze upravit vzhled na pastelové odstíny nebo mramorovat. Barvící syntetické kaučuky se využívají především jako průmyslová podlahovina, která bývá nejčastěji černá, šedá nebo tmavě hnědá. Jako plnivo se využívá kaolín, křída a speciální ztužovací plniva. V nášlapové části se využívá oxid titaničitý nebo zinečnatý sloužící také jako pigmenty. U technických podlahovin se využívají saze. Směs je míchána na dvouválci a při velkosériové výrobě v hnětačích a následně slisována v rotačních vulkanizačních lisech. Vulkanizační doba podlahovin se pohybuje okolo 4-13 min. Pryžové podlahoviny se dají vyrobit i s odlehčenou strukturou, např. za použití korkové drti v podkladové vrstvě nebo díky využití lehčené pryže, která má tlumící vlastnosti. Zvláštní podskupina pryžových podlah jsou výrobky z regenerátu nebo drcené pryže. Pryž je ve stavu drobných kousků a ty slepeny latexem. Tvoří tak koberce nebo pásy, které můžeme vidět na sportovních hřištích a trávnících. Typická je pro ně jejich barevnost a houbovitá struktura, která je dána jemností pryže. Jeden z nejznámějších druhů tohoto produktu je Tartan. [25]



Obrázek 23: Pryžová podlahovina-tartan-rekreačního charakteru [46]



Obrázek 24: Pryžová podlahovina-bezpečnostního charakteru [47]

Tabulka 10: Směs na výrobu vrchní vrstvy podlahoviny ze SBR

Příklad receptury složení směsi pro podlahoviny – vrchní vrstva SBR	DSK
Buna S4LL (SBR)	60
BR	75
kumaronová pryskyřice – změkčovadlo [10]	17
ZnO – aktivátor vulkanizace [21]	5
TiO ₂ – optický rozjasňovač [10]	10
Suprasil – antioxidant [48]	40
kaolín – světlé plnivo	140
síra	3
Vulkacit DM – urychlovač [49]	2,4
Vulkacit Thiuram – urychlovač [49]	0,2
barvivo	2

7.7 Lehčená pryž

Řadí se do skupiny lehčených výrobků, jejichž hmotnost je snížena až 100x a to díky přítomnosti vzduchových dutinek ve hmotě. Dle uspořádání dutinek dělíme tento typ pryží na houbovitě, mechové, pěnové a mikroporézní.

Houbová pryž se vzhledem podobá mořským houbám. Obsahuje větší dutinky, které jsou otevřené a tvořící kanálky. Nejčastěji se využívají pro výrobu mycích rukavic, hub, podložky pod sedadla nebo jazyky a vložky do obuvi. Vyrábí se z nejjakostnějších přírodních kaučuků ale také z SBR a IR, v závislosti na požadovaných vlastnostech (viz Tabulka 11).

Kaučkovitost se pohybuje okolo 50 %. Kaučuky se pro houbovou pryž velmi měkčí. Pro zmírnění rychlého stárnutí se využívá antioxidantů. Vulkanizace probíhá ve 3 krocích. V první fázi vložíme připravené kaučukové pláty do kotle a předehejí se. Díky vlivu přetlaku vzduchu se začnou tvořit dostatečně velké dutinky. Následuje pokles přetlaku vzduchu a teploty asi na 10 min, kdy dojde ke zvětšení objemu díky nárůstu množství dutinek. Dále je materiál pouze dovulkanizován. Materiál musí chladnout pomalu a při postupném snižování přetlaku, aby nedošlo k přetrhání pryžové kostry.

Mechová pryž vzniká stejným způsobem jako houbová ale spíše ze syntetických kaučuků a v kombinaci s přísadami z plastů. Vyznačuje se větší měrnou hmotností než houbová pryž a menším průměrem dutinek. Ve většině případů jsou dutinky nepropojeny a jsou tedy pouze naplněny plynem. Materiál je méně stlačitelný, nenasává kapaliny, je dobrý izolant, tlumič nárazů a chvění. Proto se využívá tento typ pryže pro výrobu těsnění, izolačních vrstev, podložek, výplně sedadel dopravních prostředků, čalounické vložky nebo na podešve obuvi. Kaučuková směs oproti předchozí skupině obsahuje asi jen třetinu nadouvadla. Nejpoužívanějším nadouvadlem je Porofor, který uvolňuje dusík. Vulkanizace probíhá v hydraulických etážových lisech. Kaučuková směs je dána do formy s nízkou teplotou a postupně se zvyšuje. Nejznámějším typem této pryže je Styropor používaný se na výrobu podešví.

Pěnová pryž se vyrábí z latexu. Oproti pryžím z kaučukových směsí má lepší mechanické vlastnosti a odolnost vůči stárnutí. Je příkladem neměkčeného kaučuku, v němž zůstaly molekuly v původní velikosti. Nejvíce se využívá pro čalounění sedadel, nábytku, snadno sterilovatelné matrace pro nemocnice, ortopedické a chirurgické výrobky, hračky aj. Pěnová pryž má všechny dutinky uzavřené a přibližně o stejné velikosti. Pro výrobu se využívá jak přírodních, tak syntetických latexů. Dutinek se dosahuje buď našleháním vzduchu, anebo zpěněním kyslíkem z chemických reakcí. Latexové směsi obsahují okolo 62–75 % přírodního latexu a u syntetických latexů okolo 65 %. Pro čalounické účely se používá poměr přírodního latexu ku syntetickému 1:3. Pro zdravotnictví bývá poměr latexů opačný. Směs dále obsahuje urychlovače, síru 1,5-2,5 DSK, pěnicí prostředky jako olejan draselný nebo amonný, želatinační činidlo, které pěnu želatinuje před vulkanizací. Jako želatinační činidlo se používá síran amonný, propylenglykol nebo fluorokřemičitan sodný. Pěna se nalévá do tvárnic, kde následně proběhne její vulkanizace.

Mikroporézní pryž obsahuje velmi malé dutinky navzájem propojené, které nejsou okem pozorovatelné. Využívá se pro elektrolytické membrány, filtry a odlučovače. Změnou

koncentrace latexové směsi můžeme upravit velikost dutinek i hustotu materiálu. Množstvím síry můžeme ovlivnit, jak bude daná pryž tvrdá. Vulkanizace probíhá ve vodě nebo v páře. Pro výrobu mikroporézní pryže se využívá latex o koncentraci asi 40 %. Do latexu se přimíchá pasta ze síry, antioxidantů a stabilizátorů. Těmi jsou nejčastěji kasein, který zpomaluje želatinaci. Želatinačním činidlem je mravenčan vápenatý, který přidáváme za stálého míchání. [25]

Tabulka 11: Příklad receptury pro houbovou pryž

Příklad receptury pro houbovou pryž z IR [25]	DSK
Natsyn 400 (IR)	100
Pepton 65 – plastifikátor [50]	0,1
parafinový olej – změkčovač	30
kyselina stearová – urychlovač vulkanizace [21]	5
ZnO – aktivátor vulkanizace [21]	5
Agerite Superlite – antioxidant	1
křída – práškovadlo [51]	130
Zeolex 23 – světlé plnivo [52]	15
parafin – změkčovač, mazivo	2
hydrouhličitan sodný	10
Amax – urychlovač vulkanizace [44]	1,1
Unads – aktivátor, ultraurychlovač	0,25

8. Další využití syntetického kaučuku

Se syntetickým kaučukem se setkáváme nejen ve výše zmíněných aplikacích, ale také je využíván

- při výrobě golfových míčků
- na okenní těsnění
- jako izolace vodních nádrží
- lepidla
- nátěrové hmoty
- výroba kombinéz (Neoprene – chloroprenový kaučuk)
- tepelně namáhané spoje, součástky do motorů
- zdravotnické a spotřební zboží [3]

Závěr

Jak již bylo řečeno dříve, syntetické kaučuky a jejich zpracování je velmi široká oblast polymerní problematiky. Výše jsme si představili některé ze základních typů syntetických kaučuků a jejich výroby od monomeru až po finální polymer. Seznámili jsme se s jejich vlastnostmi a některé z jejich konkrétnějších praktických aplikací. Odvětví gumárenského průmyslu nezahrnuje pouze zmíněné typy výrobků. Dále jsou syntetické kaučuky využívány například pro opryžované výrobky jako jsou hračky, čluny, lehátka, hnací řemeny různých typů a mnoho dalších. Mohli jsme si také všimnout, že ač byla práce zaměřena především na kaučuky syntetické, tak samotné přírodní kaučuky hrají velkou roli, právě v daných výrobcích. Přírodní kaučuky mají takové vlastnosti, které jsou pro syntetické kaučuky stěží dosažitelné, a proto se ve většině případů využívají ve směsích, jak syntetické, tak přírodní kaučuky.

Zdroje použité literatury:

- [1] DSK [online]. Praha: VŠCHT, 1996 [cit. 2019-04-14].
Dostupné z: https://vydavatelstvi-old.vscht.cz/knihy/uid_es-003/hesla/dsk.zakladni-pojmy.html
- [2] Kačuk. In: Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2018 [cit. 2019-04-19].
Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Kau%C4%8Duk>
- [3] BĚHÁLEK, Luboš. Polymery: 22. Kaučuky. Polymery [online]. Svitavy: Střední odborné učiliště Svitavy, 2016 [cit. 2019-04-14].
Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/Impresum.html>
- [4] Gumárenská technologie: 2. Kaučuky [online]. Zlín: Jiří Maláč, 2005 [cit. 2019-04-14].
Dostupné z: <http://www.home.karneval.cz/0323339201/text/kaucuky.pdf>
- [5] Kaučuk. Resinex [online]. Česká republika: Resinex, 2019 [cit. 2019-04-19].
Dostupné z: <https://www.resinex.cz/polymerove-typy/natural-rubber.html>
- [6] Historie chemie: Kaučuk [online]. Brno: H. Cídllová, B. Kohoutková, P. Křivánková, K. Štěpánek, B. Valová, 2011 [cit. 2019-04-14].
Dostupné z: <https://www.ped.muni.cz/wchem/sm/hc/hist/tov/kaucuk.html>
- [7] Historie kaučuku a pryže [online]. Trmice: TYMA CZ, 2018 [cit. 2018-07-05].
Dostupné z: <https://www.tyma.cz/technicke-informace/materialy-remenu/historie-kaucuk-pryz/>
- [8] ZAJÍČEK, Ondřej. Vstřikování elastomerních směsí [online]. Zlín, 2012 [cit. 2019-04-19].
Dostupné z:
https://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/22856/zaj%C3%AD%C4%8Dek_2012_dp.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [9] DUCHÁČEK, Vratislav. Přírodní a syntetické kaučuky termoplastické elastomery. 1. Zlín: Česká společnost průmyslové chemie místní pobočka GUMÁRENSKÁ SKUPINA ZLÍN, 2009. ISBN 80-02-01784-6.
- [10] Dělení kaučuků [online]. SOŠ Otrokovice: Ing. Emil Vašíček, 2012 [cit. 2019-04-14].
Dostupné z: <https://slideplayer.cz/slide/3454125/>

- [11] Přírodní kaučuk [online]. Otrokovice: STEMA, spol. s r.o., 2018 [cit. 2019-04-19].
Dostupné z: <http://www.stema-trade.cz/kaucuky-prirodni>
- [12] Přírodní kaučuk je pokladem z džungle [online]. Praha: Technický týdeník, 2014 [cit. 2019-04-19].
Dostupné z: https://www.technickytydenik.cz/rubriky/archiv/prirodni-kaucuk-je-pokladem-z-dzungle_24061.html
- [13] Přehled nejdůležitějších dienu: Buta-1,3-dien [online]. Olomouc: ELUC - Mgr. Michal Bezděk, 2015 [cit. 2019-04-14].
Dostupné z: <https://eluc.kr-olomoucky.cz/verejne/lekce/2400>
- [14] Smrtící latex. In: Www.osel.cz [online]. Journal of the Science of Food and Agriculture DOI 10/1002/jsfa.2580: Josef Pazdera, 2006 [cit. 2019-04-19].
Dostupné z:
http://www.osel.cz/popisek_old.php?popisek=3334&img=1157282000.jpg
- [15] Přírodní kaučuk [online]. Otrokovice: STEMA, spol. s r.o., 2018 [cit. 2019-04-19].
Dostupné z: <http://www.stema-trade.cz/kaucuky-prirodni/technicky-nespecifikovane>
- [16] VACULÍK, Milan. Metody zpracování a hodnocení přírodního kaučuku Milan Vaculík. Zlín, 2009. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí práce doc. Ing. Jiří Maláč, CSc.
- [17] ZAORAL, František. Vývoj kaučukové směsi pro snížení plynopropustnosti na plyny pro využití k výrobě pláštěů [online]. Zlín, 2013 [cit. 2019-04-19].
Dostupné z:
https://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/24145/zaoral_2013_dp.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí práce Ing. Petr Zádřapa, Ph.D.
- [18] ČERNÝ, František. Chemická technologie polymerů: učebnice pro SPŠ chemické, studijní obor Výroba a zpracování makromolekulárních látek. 1. vyd. Praha: SNTL, 1982. 302 s.
- [19] Butadiene rubber [online]. England: William L. Hosch, 2009 [cit. 2019-04-14].
Dostupné z: <https://www.britannica.com/technology/butadiene-rubber>
- [20] PREKOP, Štefan a Ladislav VÁRKOLY. Gumárska technológia 1. 1998. Žilinská univerzita v Žilíně: EDIS–vydavateľstvo ŽU, 1998. ISBN 80-7100-483-9
- [21] FRANTA, Ivan. Gumárenská technologie. Díl 1, Gumárenské suroviny. 2., přepracované a rozšířené vydání. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1963. ISBN 04-626-69

- [22] DUCHÁČEK, Vratislav. Polymery - výroba, vlastnosti, zpracování, použití. 2. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2006. ISBN 80-7080-617-6.
- [23] ŠPAČEK, Josef. Technologie gumárenská a plastikářská II. 2. Fakulta technologická se sídlem v Gottwaldově: SNTL - nakladatelství technické literatury, 1987. ISBN 05-014-87.
- [24] Gumárenská technologie: Učební texty, 2017. 1. Otrokovice: Continental Barum.
- [25] HANULÍK, Radomil, 2009. Speciální technologie - zhotovování pryžových polotovarů a výrobků: učebnice pro třetí ročník oboru Zpracování usní, plastů a pryže - zpracovatelské technologie (plast, pryž). Díl I. a II. 2. Zlín: Impromat Int. ISBN 978-80-254-5677
- [26] Jing Hua, Jinhui Liu, Xin Wang, Ziyu Yue, Haida Yang, Jieting Geng & An Ding (2017) Structure and Properties of a cis-1,4-Polybutadiene/Organic Montmorillonite Nanocomposite Prepared via In Situ Polymerization, Journal of Macromolecular Science, Part B, 56:7, 451-461, DOI: 10.1080/00222348.2017.1327318
- [27] Barum Brillantis 165/70 R13 79T Felicia,Favorit, In: Bazos.cz [online]. Auto bazar - Bazoš: Auto bazar - Bazoš [cit. 2019-04-23].
Dostupné z:
https://www.google.com/search?q=165/70+R+13+79+T+BRILLANTIS&client=firefox-b-d&tbm=isch&source=lnms&sa=X&ved=0ahUKEwjO9bHTjObhAhUnyaYKHWpjBEUQ_AUIZCgB&biw=1525&bih=774#imgsrc=Nye7LjKRKa-WNM:
- [28] Konstrukce pneumatiky. In: Pneporadna.cz [online]. Praha: Jiří Korynt, 2015 [cit. 2019-04-16]. Dostupné z: <https://pneporadna.cz/vse-o-pneu/konstrukce-pneumatiky>
- [29] Konstrukce pneumatiky. In: Www.tyre.ie [online]. Hannover: Ing. Jan Sajdl, Ph.D., 2019 [cit. 2019-04-16].
Dostupné z: <http://www.autolexicon.net/cs/articles/konstrukce-pneumatiky/>
- [30] VOKÁČ, Luděk, 2007. Továrnu na černé zlato vzpružila éra Favoritu. Jak se tam 'pečou' pneumatiky?: Lis na pneumatiky v továrně Continental Barum v Otrokovicích. In: Www.lidovky.cz [online]. Praha 5: Continental Barum [cit. 2019-04-20].
Dostupné z: https://www.lidovky.cz/byznys/auto/tovarnu-na-cerne-zlato-vzpruzila-era-favoritu-jak-se-tam-pecou-pneumatiky.A170908_134837_In-auto_pave
- [31] Pánská holinka lisovaná Hungary [online]. Jihlava: Petex, 2019 [cit. 2019-04-14].
Dostupné z: <http://www.petex-jihlava.cz/panska-holinka-lisovana-hp5110>

- [32] Vulkanizační lis obuvi. In: Www.svitmachinery.com [online]. Zlín: SVIT machinery, 2019 [cit. 2019-04-16].
Dostupné z: http://www.svitmachinery.com/cze/101082P32_eng.php
- [33] Zfish - Holínky Artex Neoprene [online]. Praha: JV Rybářské potřeby s.r.o, 2014 [cit. 2019-04-14].
Dostupné z: https://www.jvrp.cz/zfish-holinky-artex-neoprene-velikost-42_d69212.html
- [34] Fire & Rescue - Hasičská obuv [online]. Slavičín: Prabos plus, 2018 [cit. 2019-04-14].
Dostupné z: <https://eshop.prabos.cz/cs/fire-rescue-hasicska-obuv/141-36-vesuv.html#/29-velikost-38>
- [35] Lotto JUMPER 300: Pánská sálová obuv. In: www.sportisimo.cz [online]. Praha: Sportisimo, 2019 [cit. 2019-04-16].
Dostupné z: https://www.sportisimo.cz/lotto/jumper-300/154701/?varianta=927819&gclid=EAIAIQobChMirPKOIM7P4QIVB4jVCh3G-goZEAQYByABEgLFjfd_BwE
- [36] Converse - Kecky. In: Www.answer.cz [online]. Ostrava-Heřmanice: Answer, 2019 [cit. 2019-04-16].
Dostupné z: <https://answear.cz/1201376-converse-kecky.html>
- [37] Polobotky OTTIMO. In: Www.answer.cz [online]. Zielona Góra: www.eobuv.cz, 2019 [cit. 2019-04-16].
Dostupné z: https://www.eobuv.cz/polobotky-ottimo-myl8096-1-cerna.html?gclid=EAIAIQobChMIkbOLjM_P4QIVgUPTCh2nnQBPEAQYBiABEgLRlVd_BwE&gclsrc=aw.ds
- [38] Plastogen E [online], 2019. USA: King Industries [cit. 2019-04-20].
Dostupné z: <https://www.kingindustries.com/products/plastogen-e/>
- [39] VANFRE® AP-2 [online], 2019. France: SpecialChem [cit. 2019-04-20].
Dostupné z: <https://polymer-additives.specialchem.com/product/a-vanderbilt-chemicals-vanfre-ap-2>
- [40] Ethyl Tellurac® [online], 2019. France: SpecialChem [cit. 2019-04-20].
Dostupné z: <https://polymer-additives.specialchem.com/product/a-vanderbilt-chemicals-ethyl-tellurac>
- [41] Captax® [online], 2019. France: SpecialChem [cit. 2019-04-20].
Dostupné z: <https://adhesives.specialchem.com/product/a-vanderbilt-chemicals-captax>

- [42] Zahradní hadice 1/2" (balení 50m) [online]. Strančice: Mountfield, a.s, 2018 [cit. 2019-04-14].
Dostupné z: <https://www.mountfield.cz/zahradni-hadice-1/2-baleni-50m-1voz2030>
- [43] Kabel 6x0,75mm+1x1mm sedmibarevný gumová izolace/50m [online]. Kratonohy: Autolamp CZ, 2019 [cit. 2019-04-14].
Dostupné z: <https://www.autolamp.cz/prislusenstvi/vodice-a-kabely-cin/kabel-6x0751x1-sedmibarevny-gum.iz.50m7x075guma50m.html>
- [44] 2-(4-Morpholinylmercapto) benzothiazol(M 016)2-(Morfolinylsulfanyl)benzothiazol: AMAX [online]. Brno: RNDr. František Kratochvil, DrSc. -Im-Bio-Pharm Consult, 2018 [cit. 2019-04-14].
Dostupné z: <http://www.epitesty.cz/pasports/M%20016.pdf>
- [45] Pryžové pásy [online]. Zlín: POLYMAX servis, 2019 [cit. 2019-04-14].
Dostupné z: <http://www.polymax.cz/fotogalerie/pryzove-pasy>
- [46] Tartan [online]. Zlín: SPORTOVNÍ PODLAHY ZLÍN s.r.o, 2011 [cit. 2019-04-14].
Dostupné z: <https://www.spzlin.cz/cz/produkty/tartan.html?lang=cz>
- [47] Pryžové podlahoviny: Černá rýhovaná podlahová pryž [online]. Zlín: STOMIL CZ s.r.o, 2011 [cit. 2019-04-14].
Dostupné z: <http://www.stomil.cz/cz/produkty/pryzove-podlahoviny/penizkove/>
- [48] Suprasil® and Infrasil® [online], 2019. USA: Heraeus Quartz North America LLC Optics [cit. 2019-04-20].
Dostupné z:
https://www.heraeus.com/media/media/hqs/doc_hqs/products_and_solutions_8/optics/Suprasil_and_Infrasil_Material_Grades_for_the_Infrared_Spectrum_EN.pdf
- [49] VULKACIT® I [online], 2019. USA: LANXESS [cit. 2019-04-20].
Dostupné z: <https://lanxess.com/en/corporate/products-solutions/product-search/vulkacit-i/>
- [50] FRANTA, Ivan. Elastomers and Rubber Compounding Materials: Zinc 2-benzamidothiophenolate. 1. AMSTERDAM-OXFORD-NEW YORK-TOKYO: ELSEVIER, s. 607.2012 ISBN 9780444601186.
- [51] TECHNOLOGIE VÝROBY TECHNICKÉ PRYŽE [online], 2011. Rudník: MIROSLAV NOVÁK - KONSTRUKČNÍ KANCELÁŘ [cit. 2019-04-20].
Dostupné z: <http://mn-kk.freepage.cz/nova-stranka-155756/>
- [52] Zeolex® 23 [online]. Francie: SpecialChem, 2018 [cit. 2019-04-14].
Dostupné z: <https://polymer-additives.specialchem.com/product/a-evonik-zeolex-23>

- [53] Non-vulcanized rubber sheeting, 2019. Stomil-bydgoszcz.pl [online]. ul. Toruńska 155 85-950 Bydgoszcz: stomil-bydgoszcz.pl [cit. 2019-06-05]. Dostępne z: <https://stomil-bydgoszcz.pl/en/produkt/non-vulcanized-rubber-sheets/>