

Náhrada přísad pro kaučukové směsi obsahující olovo, používaných v automobilovém průmyslu.

David Mořkovský

Bakalářská práce
2009



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2008/2009

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **David MOŘKOVSKÝ**
Studijní program: **B 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Chemie a technologie materiálů**

Téma práce: **Náhrada přísad pro kaučukové směsi obsahujících olovo, používaných v automobilovém průmyslu.**

Zásady pro vypracování:

Zpracujte literární rešerši na téma "Náhrada přísad pro kaučukové směsi obsahujících olovo, používaných v automobilovém průmyslu", obsahující tyto části:

1. obecný přehled přísad pro kaučukové směsi v gumárenském průmyslu a důvod jejich používání
2. význam olova v přísadách pro kaučukové směsi a rizika jejich použití
3. přísady obsahující olovo používané v automobilovém průmyslu
4. alternativní bezolovnaté přísady pro automobilový průmysl

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. **Gumárenská technologie doc.Ing. Jiří Maláč CSc.**
2. **Gumárenské suroviny a jejich zpracování prof. Ing. Vratislav Ducháček, DrSc**
3. **<http://www.sciencedirect.com>**
4. **<http://www.knovel.com>**

Vedoucí bakalářské práce:

doc. Ing. Jiří Maláč, CSc.

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce:

11. února 2009

Termín odevzdání bakalářské práce:

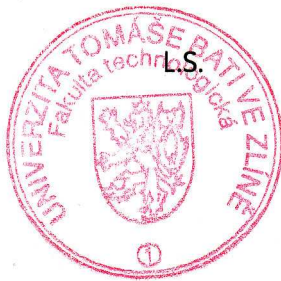
29. května 2009

Ve Zlíně dne 11. února 2009



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.

děkan



doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.

vedoucí katedry

ABSTRAKT

Cílem této bakalářské práce bylo vypracovat literární rešerši na téma „Náhrada přísad pro kaučukové směsi obsahující olovo používaných v automobilovém průmyslu“, za účelem zmapování dostupných literárních zdrojů, popisujících použití a výskyt olova a jiných těžkých kovů v přísadách pro kaučukové směsi a jejich vliv na životní prostředí.

První čtyři části se zabývají obecnými gumárenskými pojmy, jako je historie kaučuků a jejich rozdělení. Pokračuje stručně vulkanizací přes gumárenské směsi k přísadám a chemikáliím. Přísady jsou rozepsány podrobněji s přihlédnutím k dalším částem bakalářské práce, kde se na ně odkazuje. V páté části se vrací ke kaučukům a podrobněji uvádí vlastnosti a použití v automobilovém průmyslu. Část šestá je celá věnována olovu, vlivu olova na kaučukové směsi, klady a zápory substituce olova a výsledek hledání v dostupných zdrojích na toto téma. V poslední sedmé části je uveden vliv olova na zdraví, životní prostředí a použití olova automobilovém průmyslu.

Klíčová slova:

Kaučuk přírodní, kaučuk syntetický, kaučuková směs, olovo, bezolovnatý, aktivátor vulkanizace, vulkanizace, přísady, chemikálie, REACH, zdraví

ABSTRACT

The main aim of this bachelor thesis was to draw a literature research dealing with substitution of additive for rubber compounds containing lead used in automotive industry, in order to map the available literature sources, describing the use and presence of lead and other heavy metals in additives for rubber compound and their influence on environment.

The first four parts deal with general concepts of rubber, such as the history of rubber and their distribution. It continues briefly with vulcanization through rubber compounds to additives and chemicals. Additives are specified in details in other parts of this bachelor thesis, where they are referenced. In the fifth section returns to rubber and in more detail states the characteristics and uses in the automotive industry.

Part six is devoted to lead and its effect to rubber compounds, positives and negatives of lead substitution and result in the resources available on this subject. In the last seventh part is given the impact of lead on health, the environment and the use of lead in the use of lead in the automotive industry.

Keywords:

Natural rubber, synthetic rubber, rubber composition, lead, leaded additives, lead-free, non-lead, activator of vulcanization, cure, additives, compound, chemicals, REACH, health

Rád bych touto cestou poděkoval vedoucímu mé bakalářské práce panu doc. Ing. Jiřímu Maláčovi, CSc. za odborné vedení, cenné rady a připomínky, které mi v průběhu zpracování této práce poskytoval.

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

Ve Zlíně dne 25.5.2009

.....

podpis

OBSAH

ÚVOD	9
1 KAUČUKY	10
1.1 Z HISTORIE KAUČUKU	10
1.2 PŘÍRODNÍ KAUČUK	11
1.3 SYNTETICKÉ KAUČUKY.....	12
1.3.1 Syntetické kaučuky pro všeobecné použití.....	13
1.3.2 Speciální syntetické kaučuky	13
1.4 SMĚSI KAUČUKŮ.....	13
2 VULKANIZACE	14
3 GUMÁRENSKÉ SMĚSI	15
4 PŘÍSADY A CHEMIKÁLIE	16
4.1 VULKANIZAČNÍ ČINIDLA	16
4.1.1 Síra	16
4.1.2 Peroxidy	17
4.1.3 Oxidy kovů.....	17
4.1.4 Reaktivní pryskyřice.....	17
4.1.5 Další vulkanizační činidla	18
4.2 AKTIVÁTORY VULKANIZACE	18
4.3 URYCHLOVAČE SIRNÉ VULKANIZACE	18
4.4 ANTIDEGRADANTY	19
4.5 PLNIVA	20
4.6 ZMĚKČOVADLA A ZPRACOVATELSKÉ PŘÍSADY	21
4.7 ADHESIVNÍ SMĚSI	22
4.8 DALŠÍ PŘÍSADY	22
5 HLAVNÍ TYPY KAUČUKŮ POUŽÍVANÝCH V AUTOMOBILOVÉM PRŮMYSLU	23
5.1 PŘÍRODNÍ KAUČUK	24
5.2 SYNTETICKÉ KAUČUKY.....	24
5.3 SPECIÁLNÍ SYNTETICKÉ KAUČUKY.....	24
6 VÝZNAM OLOVA	27
6.1 VÝZNAM OLOVA V KAUČUKOVÝCH SMĚSÍCH A JEJICH ALTERNATIVY	28
6.1.1 Vulkanizační činidla.....	28
6.1.2 Aktivátory vulkanizace.....	28
6.1.3 Stabilizátory, antidegradanty.....	29
7 NEVÝHODY UŽITÍ OLOVA	30
7.1.1 Účinky na lidské zdraví.....	30
7.1.2 Dopady na životní prostředí	30

7.1.3	Administrativa.....	30
7.1.3.1	REACH.....	31
7.1.3.2	Rotterdamská úmluva	31
ZÁVĚR	32
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	33
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	35
SEZNAM OBRÁZKŮ	36
SEZNAM TABULEK	37

ÚVOD

Přírodní kaučuk kryl potřeby lidstva více než 100 let. Rozvoj průmyslu a s ním rostoucí spotřeba kaučuku na výrobu pneumatik přiměl chemiky k hledání odpovídající náhrady. Díky tomu se dnes vyrábí desítky druhů různých syntetických kaučuků, s přesně určenými vlastnostmi, které získávají přísadami a způsobem zpracování. Kaučukové směsi se stále vylepšují a přizpůsobují se požadavkům spotřebitelů.

Při zpracování kaučukových směsí se od šedesátých let minulého století tradičně využívá přísad obsahujících olovo. Ačkoli je jeho použití považováno za průmyslovou normu pro elastomery, nyní pod tlakem nařízení o omezení užívání těžkých kovů v chemickém průmyslu jsou zpracovatelé kaučukových směsí nuceni hledat náhrady tohoto tradičního prostředku. Důvody této změny jsou zejména zprávy o toxicitě a karcinogenitě.

Jako všechno i olovo je nahraditelné, záleží na čase a výzkumu.

1 KAUČUKY

Kaučuky jsou polymery různého chemického složení, které síťováním dávají materiály s vysokou elasticitou při pokojové teplotě. Kaučuky jsou obvykle amorfní polymery s dostatečně nízkou teplotou skelného přechodu [1].

Podle původu rozeznáváme přírodní kaučuk a syntetické kaučuky. Podrobněji se dají kaučuky dělit dle účelu použití na kaučuky pro všeobecné účely a na kaučuky pro speciální určení. Další rozdělení lze na standardní, univerzální, nebobtnavé, mrazuvzdorné, teplovzdorné a licí kaučuky [8].

1.1 Z historie kaučuku

Při druhé objevné výpravě do Jižní Ameriky si Kolumbovi námořníci všimli, že si Indiáni pro své hry zhotovovali míče z vyschlé kapaliny, která vytékala z poraněných stromů. Nazývali je „Hheve“, (odtud latinský název kaučukovníku „Hevea nebo „Cau-Uchu“ (odtud i český termín „kaučuk), což obojí znamená „plačící dřevo“. Přírodní kaučuk dále užívali k výrobě nepromokavého plátna a obuvi.

V Evropě došlo k prvnímu komerčnímu využití až v roce 1791. Vyráběly se z něj nepromokavé lodní plachty a pytle na přepravu pošty, a to impregnací textilu roztokem kaučuku v terpentýnové silici. Kaučukové zboží však v letním období měklo a stávalo se lepivým a naopak tvrdlo a křehlo v chladu zimního období.

Tyto nedostatky odstranili až dva objevitelé vulkanizace, Američan Charles Goodyear a Angličan Thomas Hancock. Zjistili, že zahříváním směsi kaučuku se sírou vzniká produkt nových vlastností, kterému dnes říkáme pryž.

Díky vynálezu pneumatiky a dalšímu technickému pokroku v dopravě se datuje rychlý rozvoj gumárenského průmyslu a s ním související vzestup spotřeby kaučuku způsobil, že na přelomu 19. a 20. století bylo již přírodního kaučuku získávaného z volně rostoucích stromů, nedostatek. Ten podnítil jednak pokusy připravit kaučuk uměle, jednak vedl k zakládání plantáží na pěstování kaučukovníků i mimo oblast tropické Ameriky [2].

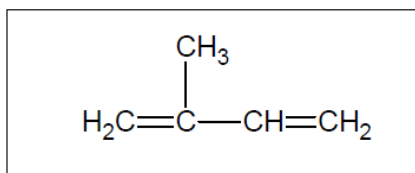
1.2 Přírodní kaučuk

Řada rostlin obsahuje mléčně zbarvenou mizu, která se nazývá latex. Pro gumárenské aplikace se většinou používá latex z plantáží stromů *Hevea brasiliensis*. Tři největší producenti přírodního kaučuku jsou nyní Thajsko, Indonésie a Malajsie [1].

Složení latexu a procentuální zastoupení jednotlivých složek je závislé na způsobu čepování, ročním období, počasí, stáří stromu atd. [3].

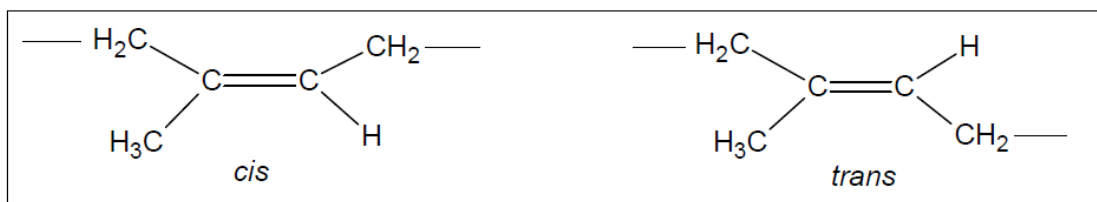
Čerstvý latex je koloidní disperze cis-1,4-polyisoprenu ve vodném mediu zvaném sérum. Kaučuk je přítomen ve formě částic o průměru 0,05 až 5 μm . Latex obsahuje cca 30% kaučuku, 1% proteinů, 1% lipidů, 1% uhlohydrátů a řadu dalších látek v menších množstvích.[1]. Základní stavební jednotkou kaučukové molekuly je uhlovodík sumárního vzorce C_5H_8 – isopren, vedle sumárního vzorce můžeme použít strukturní vzorec, který je zobrazen na obrázku 1.

Obr. 1: Isopren



Kaučukový uhlovodík jako nenasycená chemická látka, může být v různých izomerních formách. Přírodní kaučuk má tradiční uspořádání cis konformace, může se však vyskytovat i kaučuk s převažující trans konformací (gutaperča). Tyto izomerní formy se svou povahou značně liší, zejména elasticitou [8]. Jejich strukturní vzorce jsou ukázány na obrázku 2.

Obr. 2: Izomerní formy isoprenu



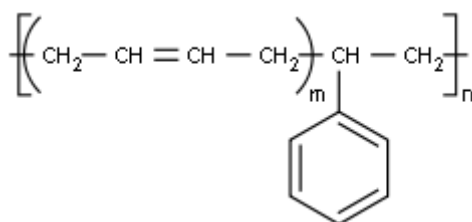
Většina dodávaných typů přírodního kaučuku má v důsledku vysoké molekulové hmotnosti vysokou viskozitu a musí být před zpracováním nejprve upravena plastikací (tj. mechanickým odbouráním). Po plastikaci mají směsi z přírodního kaučuku obvykle dobré zpracovatelské vlastnosti, dobrou pevnost před vulkanizací (tzv. green strength), vysokou konfekční lepivost a vysokou rychlost vulkanizace. Nevýhody plastikace kaučuku je energetická náročnost procesu a vyšší nároky na kontrolu teploty [2].

1.3 Syntetické kaučuky

Počátky vývoje syntézy kaučuku spadají už do první poloviny 19. století. Avšak výroba syntetických kaučuků se rozvinula až za druhé světové války, kdy se kaučuk stal strategickou surovinou. A to zejména v Německu a USA. Mezi první významné syntetické kaučuky patří butadienový kaučuk. Hlavní surovinou pro výrobu butadienového kaučuku bylo uhlí, jehož pražením s oxidem vápenatým vznikal karbid vápenatý a ten se při styku s vodou měnil na acetylen, výchozí látku pro syntézu butadienového kaučuku. V USA se rozvinula výroba spočívající v dehydrogenaci ethanolu na acetaldehyd a v následné kondenzaci acetaldehydu s ethanolem přímo butadien [3].

Hlavním typem syntetického kaučuku je butadienstyrenový kaučuk (SBR), který postupně nahrazuje kaučuk přírodní téměř ve všech odvětvích gumárenského výroby. [2] Strukturální vzorec tohoto kaučuku je uveden na obrázku 3.

Obr. 3: Butadienstyrenový kaučuk



1.3.1 Syntetické kaučuky pro všeobecné použití

- Butadien–styrenový kaučuk (SBR)
- Butadienový kaučuk (BR)
- Isoprenový kaučuk (IR)

1.3.2 Speciální syntetické kaučuky

- Ethylen-propylenové kaučuky (EPM a EPDM)
- Chloroprenový kaučuk (CR)
- Butadien-akrylonitrilový kaučuk (NBR)
- Butylkaučuk (IIR)
- Chlorovaný a chlorosulfonovaný PE
- Akrylátové kaučuky (ACM), (ASA)
- Ethylen-akrylátové kaučuky (AEM)
- Epichlorhydrinové kaučuky (ECO)
- Silikonové kaučuky (Q)
- Fluorokaučuky
- Polyuretanové kaučuky

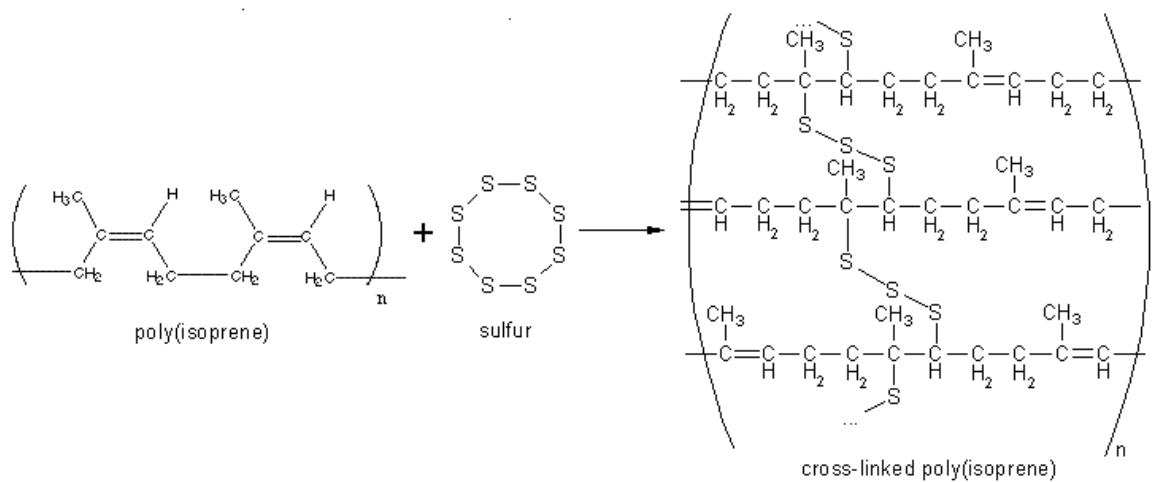
1.4 Směsi kaučuků

Požadavky aplikací na vlastnosti vulkanizátu v některých případech lépe splňuje směs dvou nebo více kaučuků. Pro dobrou kovulkanizaci kaučuků je nutné, aby kaučuky tvořící směs byly dostatečně mísitelné. Vzhledem k obsahu značného množství dvojných vazeb nečiní kovulkanizace směsi různých polydienových kaučuků obvykle problémy. Pro směsi nemísitelných kaučuků je možno používat i dispergační přísady, které zajišťují lepší dispergaci fází v heterogenní směsi. Kaučuky jsou ve velkých objemech míchány také s plasty. Cílem je buď modifikace vlastností kaučuků, nebo zlepšení rázové houževnatosti plastů [1].

2 VULKANIZACE

Vulkanizace je chemický proces, při kterém se plastická kaučuková směs mění v pryž vlivem příčných (chemických) vazeb, které se působením vulkanizačních činidel mezi kaučukovými makromolekulami vytvářejí. Vulkanizací se v kaučukové hmotě vytvoří prostorová síť, v níž jsou makromolekuly pomocí příčných vazeb vzájemně spojeny [9]. Například vulkanizace polyizoprénu sírou viz obrázek 4.

Obr. 4: Vulkanizace polyizoprénu sírou



Průmyslové využití vulkanizačních systémů závisí do značné míry na rychlosti, jakou vulkanizační proces probíhá. Rychlost vulkanizace je závislá na složení kaučukové směsi, zejména na typu kaučuku, vulkanizačního systému a vulkanizačního zařízení a na teplotě, při které vulkanizace probíhá.

Hlavním důvodem, proč se kaučuk vulkanizuje je, že se podstatně vylepší jeho mechanické i fyzikálně chemické vlastnosti. Z mechanických vlastností se zvýší pevnost v tahu, strukturální pevnost (odolnost proti dalšímu trhání), odolnost v oděru i pružnost, ale zároveň se sníží tažnost. Na rozdíl od nevulkanizovaného kaučuku, který je rozpustný v některých organických rozpouštědlech, vulkanizovaný kaučuk v nich jen bobtná. Vulkanizovaný kaučuk je také méně citlivý ke změnám teploty a zachovává si ohebnost i tuhost ve značném teplotním rozsahu [9].

3 GUMÁRENSKÉ SMĚSI

Požadavky kladené na výrobky z polymerů jsou tak různorodé, že prakticky nepřichází v úvahu používání samotných, čistých polymerů, ale jen upravených dalšími látkami-přísadami, které spolu s polymery tvoří polymerní směsi. Koncentrace přísad v polymerní směsi se obvykle vyjadřuje ve hmotnostních dílech přísady připadajících na 100 hmotnostních dílů polymeru a označuje se dsp (dílu na sto polymeru) [2].

V gumárenských směsích se obvykle koncentrace přísad označuje dsk (díly na sto dílů kaučuku) nebo phr (z anglického parts per hundred rubber).

Pod pojmem skladba směsi rozumíme technické požadavky, znalosti a zkušenosti, pomocí kterých lze vybrat kaučuk + odpovídající přísady a zvolit jejich poměr tak, aby výsledná směs byla dobře zpracovatelná, měla vlastnosti, které splňují nebo překračují požadavky odběratele a aby její cena byla srovnatelná s konkurencí. Gumárenská směs obsahuje řadu různých složek. Každá složka směsi plní určitou funkci. Současně však obvykle ovlivňuje i zpracovatelnost a vlastnost výrobku, stejně jako materiálové a zpracovatelské náklady. Počet možných kombinací přísad je veliký [1].

Při vývoji směsí se obvykle sledují tři cíle[1]:

- Zpracovatelnost na strojích, které jsou k dispozici
- Zajištění požadovaných vlastností výrobku
- Dosažení nízkých materiálových a výrobních nákladů

Požaduje se vyvážené splnění všech tří cílů. Nestačí řešení jednoho nebo dvou z nich, ani kdyby bylo vynikající. Vývoj směsi je ukončen, až když je možno výrobek opakovaně vyrábět v požadované kvalitě a toleranci. [1]

4 PŘÍŠADY A CHEMIKÁLIE

Gumárenské výrobky, jak je známe z každodenního života, jsou vulkanizované kaučukové směsi. Možnost ovlivnit vlastnosti vulkanizátů volbou kaučuků, chemikálií a přísad (a možnost přizpůsobit jejich vlastnosti požadavkům aplikací) rozšiřuje oblast použití gumárenských výrobků [1].

Níže jsou uvedeny jednotlivé druhy přísad a chemikálií s jejich vlivem na vlastnosti a chování kaučukových směsí a vulkanizátů.

4.1 Vulkanizační činidla

Obecně patří mezi vulkanizační činidla všechny látky, které mají schopnost vytvářet chemickou reakci mezi řetězci kaučukového uhlovodíku příčné vazby. Tuto schopnost má v určité míře větší množství látek, ale prakticky se osvědčily pouze některé. Přesto, že s nástupem nových syntetických kaučuků se objevila i nová vulkanizační činidla, zůstala nejpoužívanějším elementární síra [2].

Vulkanizační činidla jsou látky schopné v nepříliš dlouhém čase chemickými vazbami navzájem spojit (tj. sesít'ovat) kaučukové molekuly (dlouhá doba vulkanizace znamená nízkou produktivitu výroby). Síť'ováním (tj. vulkanizací) přejde viskosní kaučuková směs schopná tváření ve vysoce elastický vulkanizát. Vulkanizace se obvykle provádí zahříváním kaučukové směsi s obsahem vulkanizačních činidel po dobu nutnou k sesít'ování. Jako vulkanizační činidla lze použít např. elementární síru, organické peroxidy, oxidy kovů nebo organické pryskyřice [1].

4.1.1 Síra

Pro gumárenské účely se používá hlavně přírodní mletá síra krystalická, jejíž molekuly jsou tvořeny osmičlennými kruhy S_8 nebo v menší míře polymerní forma tzv. síra nerozpustná [2].

Síra v gumárenských směsích chemicky reaguje s řetězci nenasycených kaučuků a vytváří mezi nimi příčné vazby (tzv. sírné můstky) různé délky. Síť'ované kaučukové směsi (vulkanizáty) jsou pak elastické, rozměrově stálé a jejich vlastnosti daleko méně závisí na teplotě než vlastnosti nevulkanizovaných směsí [1].

Síra slouží jako vulkanizační činidlo pro řadu nenasycených kaučuků, jako je kaučuk přírodní, butadienstyrenový, butadienakrylonitrilový, butadienový, butylkaučuk a některé další syntetické kaučuky [2].

4.1.2 Peroxidy

I když peroxidy jsou schopny síťovat i nenasycené kaučuky, začaly se jako vulkanizační činidla prakticky používat až k vulkanizaci nasycených kaučuků, které není možno vulkanizovat sírou [2].

Pro síťování kaučuků se obvykle používají vybrané organické peroxidy, které jsou při teplotě skladování a teplotě zpracování dostatečně stálé a při teplotě vulkanizace se rychle rozpadají. Nejčastěji se jedná o dialkylperoxidy, t-butyl peroxiketaly a některé diacyl a peroxiesterové peroxidy [1].

4.1.3 Oxidy kovů

Oxidy kovů reagují s kaučuky, obsahujícími halogen jako jsou např. chloroprenový a halogenový butylkaučuk. Síťování může být uskutečněno buď pomocí samotného oxidu zinečnatého, oxidu hořečnatého nebo oxidu olovnatého nebo jejich kombinací a téměř vždy pomocí aktivátoru, jako je kyselina stearová, stearát zinečnatý nebo oktoát zinečnatý. Společným rysem těchto kaučuků je přítomnost halogenového atomu náchylného k nukleofilní substituční chemické reakci [12].

4.1.4 Reaktivní pryskyřice

Pro některé kaučuky se jako vulkanizační činidla používají reaktoplastické pryskyřice, např. fenolformaldehydové k vulkanizaci butylkaučukových směsí určených pro výrobu teplotvzdorné pryže, nebo epoxidové, hlavně k vulkanizaci flurokaučukových směsí určených na výrobky, které mají vykazovat malou trvalou deformaci při namáhání za zvýšených teplot [2].

4.1.5 Další vulkanizační činidla

V současné době jsou v menším rozsahu používána i další vulkanizační činidla, jako je např. chinondioxim (hlavně pro butylkaučuk) nebo diizokyanatany (hlavně pro polyurethany). Diaminy se používají především k vulkanizaci fluorokaučků a polyakrylátů. Vývoj nových typů vulkanizačních činidel stále pokračuje [1].

4.2 Aktivátory vulkanizace

Aktivátory vulkanizace jsou anorganické nebo organické chemikálie, které zvyšují účinnost síťování, tj. za stejných podmínek vulkanizace zvyšují koncentraci příčných vazeb mezi molekulami kaučuku ve vulkanizátu [1].

Nejběžnější je oxid zinečnatý mající největší účinek v přírodním a izoprenovém kaučuku. Často je nazýván zinkovou bělobou, protože se pod tímto názvem vyrábí jako bílý pigment pro nátěrové hmoty. Dobrým aktivátorem vulkanizace sírou je také oxid olovnatý, který je však jedovatý a drahý [2].

4.3 Urychlovače sirné vulkanizace

Urychlující účinek některých organických sloučenin na sirnou vulkanizaci objevil v roce 1906 Oenslanger, kterému se podařilo přidavkem anilinu podstatně zkrátit vulkanizaci a zlepšit vlastnosti vulkanizátu. Anilin byl brzo pro svou jedovatost nahrazen řadou jiných urychlovačů, ale zůstal pro mnohé z nich základní surovinou [3].

Vulkanizace sírou bez urychlovačů je pomalá a výsledkem je vulkanizát s nevyhovujícím pevnostním chováním a nízkou odolností proti stárnutí. Význam urychlovačů sirné vulkanizace spočívá hlavně v tom že [1]:

- značně zvyšují rychlost a účinnost síťování
- dávkováním a kombinacemi urychlovačů je možno řídit průběh síťování
- kombinace urychlovačů často vykazují synergické efekty
- kombinace urychlovačů s různou koncentrací síry umožňují řídit vlastnosti sítě a tím i vlastnosti vulkanizátu

- snížení teploty vulkanizace v přítomnosti urychlovačů umožňuje používat v kaučukových směsích i organická barviva a vyrábět také transparentní výrobky

Urychlovače je možno klasifikovat různým způsobem, například podle chemického složení, nebo podle jejich vlivu na vlastnosti pryže, ale nejvýhodnější je rozdělení podle urychlovacího účinku. Obecně platí pravidlo, že rychlejší urychlovač je také účinnější a umožňuje proto použít nižšího dávkování síry a nižší teplotu vulkanizace[2]. Jak je uvedeno v tabulce I.

Tabulka 1: Rozdělení sírné vulkanizace

skupina urychlovačů	optimální koncentrace síry [dsk]	optimální teplota vulkanizace [C]
pomalé: guanidiny	3,0 až 4,0	145 až 155
rychlé:thiazoly, sulfenamidy	1,5 až 3,0	135 až 150
velmi rychlé: thiuramsulfidy	1,0 až 2,0	125 až 140
ultrarychlé: xantháty	0,5 až 1,5	100 až 125

4.4 Antidegradanty

Vedle urychlovačů vulkanizace představují prostředky proti stárnutí, neboli antidegradanty, nejpočetnější skupinu v oblasti gumárenských chemikálií, a to jak podle počtu existujících chemických struktur tak i podle počtu obchodních názvů produktu [11].

V průběhu stárnutí mění vulkanizáty vlastnosti nejčastěji v důsledku změn vlastností sítě a v důsledku oxidačních procesů urychlovaných teplem, světlem a dynamickým namáháním, které mají za následek štěpení řetězců, síťování, únavové a povrchové praskání.

Proto se do kaučukových směsí přidávají přísady [1]:

- Světelné stabilizátory
- Antioxidanty
- Antiozonanty

Při volbě antidegradantu je nutno vzít v úvahu jak použitý typ elastomeru, tak i předpokládaný typ sítě, aplikační podmínky vulkanizátu i jeho barvu. Nejsou známy antidegradanty, které by maximálně chránily vulkanizát proti degradačním procesům a přitom neměnily barvu. Obvykle platí, že silně zbarvující antidegradanty jsou účinnější než antidegradanty nezbarvující. Každý antidegradant má přitom své „spektrum účinnosti“ [1].

Příklad antidegradantu: **Styrenovaný a alkylovaný fenol - SAPH**

Jantarová kapalina. Nebarvící a neskvrnící antioxidant pro přírodní kaučuk a syntetický kaučuk, rovněž pro latexy. Vhodný pro potravinářskou pryž.

Označení výrobce (Goodyear) je WinstayV [11].

4.5 Plniva

Plniva zlepšují zpracovatelské vlastnosti kaučukových směsí a vlastnosti vulkanizátů. Obvykle snižují i cenu gumárenských směsí. Použití plniv (zvláště pak sazí) spolu s vulkanizací kaučukových směsí zůstávají základním postupem k dosažení velkého rozsahu mechanických vlastností potřebných pro moderní gumárenské výrobky [10].

Používají se dnes nejen do kaučuků, což bylo jejich historicky první použití, ale i do plastů. Jejich dávkování se pohybuje ve velmi širokých mezích, od jednotek někdy až do stovek hmotnostních dílů. Gumárenské plniva lze jednoznačně rozdělit podle barvy na saze a světlá plniva. Podle jejich vlivu na vlastnosti pryže pak na plniva aktivní, poloaktivní a tzv. neaktivní. Toto druhé dělení není přesné. Vystihuje však, že vliv různých plniv na vlastnosti pryže není stejný, ale značně se liší podle typu plniva .

Plniva lze obecně použít pro ovlivňování těchto vlastností[2]:

- Zvýšení strukturní pevnosti
- Zvýšení adheze k vláknům
- Zvýšení odolnosti proti oděru
- Zvýšení chemické odolnosti
- Snížení ceny
- Barvení směsí

Saze – jsou hlavním druhem gumárenských plniv. Jsou obsaženy v převážné většině pryžových výrobků. Obecně vznikají saze nedokonalým hořením organických látek [2].

Pro bílé a světle zbarvené gumárenské výrobky se k přípravě kaučukových směsí používají anorganická plniva o různém chemickém složení. Velký ztužující účinek, srovnatelný s aktivními saze, vykazují speciální typy oxidu křemičitého, na druhou stranu prakticky neaktivním a také nejlevnějším světlým plnivem je mletá křída (přírodní uhličitan vápenatý) [2].

4.6 Změkčovadla a zpracovatelské přísady

Změkčovadly rozumíme přísady, které zmenšují tuhost kaučukové směsi a upravují tak její zpracovatelnost (míchání, válcování, vytlačování atd.). Tuto úlohu mohou splňovat nejrůznější nízkomolekulární kapaliny nebo tuhé látky, pokud se s kaučukem mísí [3].

Principem působení změkčovadel na polymery je zvyšování tzv. vnitřní pohyblivosti jejich makromolekulárních řetězců, která určuje tuhost a teplotu zesklnění polymerů a která je dána ohebností makromolekul, jednak jejich vzájemnou přitažlivostí, tj. velikostí mezimolekulárních sil, která zase závisí na vzdálenosti makromolekul mezi sebou [2].

Změkčovadla jsou látky různé chemické povahy a konzistence. Přirozená klasifikace je dělí podle původu; tento způsob má své oprávnění v tom, že látky z téhož zdroje mají řadu společných vlastností. Hlavní skupiny jsou [2]:

- Produkty ropného původu (parafin, oleje, asfalty)
- Produkty zpracování uhelných dehtů (oleje, pryskyřice, smoly)
- Produkty zpracování dřeva (smrkový dehet, kalafuna)
- Syntetická změkčovadla (estery, kapalné polymery, pryskyřice)
- Přirozené tuky, oleje

4.7 Adhesivní směsi

Do gumárenských směsí se užívají i různé prostředky pro zvýšení adheze kaučukové směsi ke kovu a textilu. Základní pravidla jsou v obou případech podobná, když zajištění adheze ke kovovým výztužím je poněkud složitější. Kaučuková směs musí mít dostatečnou bezpečnost a vhodnou viskozitu, aby došlo již před vulkanizací k potřebnému smočení povrchu a k vytvoření kontaktu mezi směsí a výztuží. Výrazného zvýšení adheze ke kovu se dosahuje spojením přes sírou vulkanizované kaučukové mezivrstvy. Obzvláště vysokou adhezi mají sírou vulkanizované kaučukové směsi k mědi a mosazi. Ke zvýšení adheze se povrch ocelových kordů často upravuje pomosazením. Pro zlepšení adheze je možno v sirných NR směsích použít kobalt, pryskyřice a sráženou siliku [1].

4.8 Další přísady

Další přísady dávají vulkanizátu speciální vlastnosti [1]:

- Pigmenty zajišťují požadované zbarvení
- Nadouvadla se při vulkanizaci rozkládají na plynné produkty (obvykle dusík nebo oxid uhličitý) a umožňují tak výrobu lehčené pryže
- Antistatické přísady snižují elektrický odpor kaučukových směsí plněných světlými plnivy (saze mají dostatečnou elektrickou vodivost, takže není nutno přidávat anti-statické přísady)

5 HLAVNÍ TYPY KAUČUKŮ POUŽÍVANÝCH V AUTOMOBILOVÉM PRŮMYSLU

Automobilový průmysl patří mezi hlavní spotřebitele polymerního materiálu, zejména kaučuk přírodní a syntetický si našel uplatnění při výrobě širokého spektra výrobků jako jsou pneumatiky, klínové řemeny, těsnění hadic pro radiátory, brzdové hadičky, benzínové hadice, těsnění do motoru, antivibrační součástky atd..... Odhadovaná spotřeba elastomerních materiálů je ukázána na tabulce 2.

Tabulka 2 - Relativní spotřeba nejběžněji používaných kaučuků

Zkratka	Název	Spotřeba[%]	určení
NR	přírodní kaučuk	32	pro všeobecné použití
IR	izoprenový kaučuk	3	
SBR	butadienstyrenový kaučuk	37	
BR	butadienový kaučuk	10	
EPM/EPDM	ethylenpropylenový kaučuk	7	
IIR	butylkaučuk	3	
CR	chloroprenový kaučuk	3	olejovzdorné
NBR	butadienakrylonitrilový kaučuk	3	
ACM	akrylátový kaučuk	0,5	
OT	polysulfidový kaučuk	0,1	
MQ	silikonový kaučuk	0,1	tepluvzdorné
FPM	fluoruhlíkový kaučuk	1	

5.1 Přírodní kaučuk

Přírodní kaučuk (NR) – téměř 100% poly cis 1,4 izopren, vulkanizovaný sírou

Použití - všeobecné, vysoká odolnost proti oděru

5.2 Syntetické kaučuky

Butadienstyrenový kaučuk (SBR) - nejdůležitější druh kaučuků, 23% až 25% styrenu, 5% až 7% emulgátoru, vulkanizace sírou

Použití – impregnace kordů, vhodný pro výrobu pláštíků pneumatik, duší do pneumatik

Butadienový kaučuk (BR) – dobrá mrazuvzdornost, 95% až 98% monomerních jednotek, vulkanizuje sírou

Použití – samostatně se nepoužívá, přidává se do směsí zejména pro běhouny pneumatik

Izoprenový kaučuk (IR) – vyšší tažnost ve směsi s jinými kaučuky, strukturní čistota až 98% cis 1,4 – polyizopren, vulkanizace sírou

Použití - kopolymer, pneumatiky

5.3 Speciální syntetické kaučuky

Ethylen-propylenový kaučuk (EPM) – odolnost proti ozonu a povětrnosti, kopolymer ethylen, propylen 40% až 50%, vulkanizuje peroxidem,

Použití – těsnění bočních a střešních skel

Ethylen-propylen-dienový kaučuk (EPDM) – odolnost proti ozonu a povětrnosti, kopolymer ethylen, propylen 45% až 75%, 3% až 5% nekonjugovaných dienů, nejčastěji 5-etyliden-2-norbornen, vulkanizuje peroxidy i sírou

Použití – těsnění bočních a střešních skel, těsnění a hadice pro radiátory a topení

Chloroprenový kaučuk (CR) – olejovzdorný, odolný proti povětrnostnímu stárnutí i ozonu, chloropren - 2-chlor-1,3-butadien, struktura může být ovlivněna kopolymerací chloroprenu se sírou 2,3 dichloro-1,3-butadiene, je sírou vulkanizovatelný, ale nejběžnějším vulkanizačním činidlem je kombinace oxidů zinečnatého a hořečnatého. Tři základní typy G – W – T.

Použití - brzdové hadičky, zapouzdření, posilovač

Butadien-akrylonitrylový kaučuk (NBR) – olejovzdorný, kopolymerace butadienu s 18% až 49% akrylonitrylu (nejčastěji 28%33), vulkanizace sírou

Použití- klínové řemeny, benzínové hadice, těsnění

Butylkaučuk (IIR) – nízká propustnost plynů, kopolymer isobutylenu s 1% až 3% isoprenu, jednotlivé druhy lišící se obsahem isoprenu, vulkanizace sírou

Použití - duše a membrány pro vulkanizaci pneumatik,

Chlorbutyl kaučuk (CIIR) –Brombutyl kaučuk (BIIR) – lepší chemické vlastnosti včetně odolnosti vůči stárnutí oproti IIR , CIIR- při nenasycenosti 1,1-1,7%- obsahuje kolem 1,2% vázaného chlóru a BIIR asi 2% bromu, vulkanizace sírou

Použití – vnitřní guma bezdušových pneumatik, bočnice a duše pneumatik

Akrylátový kaučuk (ACM) – olejovzdorný a odolává zvýšeným teplotám, s monomery- atylakrylát, butylakrylát, 2-chlorvinyléter, vinilacetát a akrylonitril, vulkanizace s alkalickými hydroxidy.

Použití – hadice pro horký olej, těsnění pro automobily, pryžové součástky do motorů

Silikonové kaučuky (Q)- teplovzdorné, odolnost proti ozonu, monomer siloxany.

Vulkanizace za tepla – peroxidy, za normální teploty obvykle kapalné silikonové kaučuky zakončené OH skupinami

Použití – hadice, těsnění, manžety, automobilové zapalovací kabely

Epichlorhydrinové kaučuky (CO,ECO,GCO,GECO) – polyéterové elastomery, výhodná kombinace vlastností pro automobilový průmysl, polymery nebo kopolymery derivátů etylenoxidu – nejčastěji epichlorhydrinu.

Komerční polyéterové kaučuky jsou vyráběny na bázi *epichlorhydrinu*. Jsou nabízeny jako:

- homopolymer (CO)
- kopolymer s allylglycidyl eterem (GCO) nebo s ethylen oxidem (ECO)
- terpolymery s allylglycidyl eterem+ ethylen oxidem (GECO)

Epichlorhydrinové kaučuky obsahují hmotnostně 1/3 chlóru, takže jsou polární. Mají extrémně nízkou propustnost pro plyny a odolnost proti olejům.

Vulkanizace pomocí diaminů

Použití – výroba hadic v automobilovém průmyslu, těsnění, membrány, klínové řemeny a pružná obložení

6 VÝZNAM OLOVA

Obr. 5: Ryzí forma olova



Olovo je nejrozšířenější ze skupiny těžkých kovů. Je to šedomodrý, měkký, tažný a dobře tvarovatelný kov. V ryzí formě se v přírodě vyskytuje vzácně, zobrazen na obrázku 3, je tedy převážně vázáno ve sloučeninách – anglesitu, cerrusitu a jeho nejvýznamnější rudou je galenit [13].

Obr. 6: Galenit



6.1 Význam olova v kaučukových směsích a jejich alternativy

Příspěvky s olovem mají doposud své nezastupitelné místo v kaučukových směsích a to jak pro síťování speciálních kaučuků tak jako aktivátory vulkanizace.

6.1.1 Vulkanizační činidla

Vulkanizace CR směsí probíhá v protikladu k jiným dienovým kaučukům s pomocí síry, ale s použitím oxidů kovů. Především při použití PbO a Pb_3O_4 v dávkování do 20 dsk bylo navíc dosaženo velmi dobrého botnání ve vodě.

6.1.2 Aktivátory vulkanizace

V roli aktivátoru vulkanizace (například Pb_3O_4) zvyšují účinnost síťování, to znamená, že za stejných podmínek vulkanizace zvyšují koncentraci příčných vazeb mezi molekulami kaučuku ve vulkanizátu, taky slouží ke zlepšení fyz- chem. vlastností vulkanizátů.

Především v případech speciálních kaučuků jako jsou ACM, CR, ECO, kdy je požadováno nízké botnání ve vodě se používají aktivátory vulkanizace PbO , případně Pb_3O_4 . Tato vlastnost má velký význam například v sektoru kabelů. Jejich alternativou k použití může být ZnO [23].

Při použití kaučukových směsí na bázi NBR a SBR slouží ke zlepšení botnání ve vodě například 10-20 dsk PbO_2 , nebo Pb_3O_4 , opět jako alternativu lze použít MgO popřípadě ZnO .

Jako vulkanizační chemikálie u ACM kaučukových směsí se Pb_3O_4 používá v kombinaci s ETU a hexametylendiaminkarbonátem [23].

Náhradou lze použít aktivátory na podobné bázi ($CaCO_3$, $BaCO_3$, CaO , MgO , ...).

Ve většině případů je ovšem nutné pozměnit celou recepturu směsi z důvodů zachování původních mechanických vlastností vulkanizátů a přihlídnout k faktu, že při substituci olova ve vulkanizačních systémech v praxi je doba použitelnosti výrazně kratší než u vulkanizačních systémů obsahující olovo.

6.1.3 Stabilizátory, antidegradanty

Kaučuk obsahující chlor musí být stabilizován proti odštěpování chlorovodíku například přísadami oxidu kovů, jako je MgO nebo sloučeninami Pb.

U ACM směsí přichází v úvahu zabudování stabilizátorů absorbujících chlorovodík zejména Pb-fosfit, Pb-ftalát a Pb_3O_4 [23].

V případech HF akceptorů (u FKM) jsou požadovány bazické sloučeniny nebo oxidy kovů.

Při požadavcích k dosažení nejlepší tepelné odolnosti se doporučuje především Pb_3O_4 nebo acidobazický Pb-fosfit. Ty zvyšují odolnost především proti horké vodě a páře.

Olovo významně zlepšuje odolnost proti stárnutí, jeho levnější variantu představuje MgO [23].

V peroxidem síťovaném EPDM oxidy olova zase zlepšují tepelnou odolnost vulkanizátu [1].

Jako náhradu lze použít běžná síťovací činidla (síra, peroxidy...), pokud je zachována jejich schopnost vytvářet příčné vazby mezi polymerními řetězci daného eleastomeru.

7 NEVÝHODY UŽITÍ OLOVA

7.1.1 Účinky na lidské zdraví

Negativní vlivy olova na zdraví jsou dlouhodobě sledovány. Olovo se vstřebává převážně plicemi, ale také trávicím ústrojím (u dospělých 5-10%, u dětí až 53%). Olovo může ovlivňovat krvetvorný a nervový systém, ledviny, imunitní mechanismy, trávicí a reprodukční systém. Olovo se při vyšších dávkách hromadí v kostech, játrech a ledvinách. Trvalá expozice nízkými koncentracemi může vést hlavně u dětí k poruše jejich chování, např. k hyperaktivitě. Epidemiologické studie ukázaly, že na každých 10 ug Pb / 100 ml krve se IQ snižuje asi o 1- 3 body. Práh ale nebyl dokázán. Existují již některé důkazy, že při 7- 8 ug Pb / 100 ml krve lze očekávat deficit ve schopnosti učení. V zemích, kde není olovo přidáváno do benzínu, klesla koncentrace v krvi dětí na asi 4- 6 ug Pb / 100 ml. [13].

7.1.2 Dopady na životní prostředí

Olovo se ve vzduchu váže na prachové částice, které mohou být inhalovány, smyty deštěm do půdy či vody nebo se mohou usazovat na vegetaci. Přibližná doba setrvání olova v atmosféře je asi 10 dní. V neznečištěných vodách je koncentrace olova poměrně nízká z důvodu malé rozpustnosti sloučenin olova. V přítomnosti jílu za pH 5–7 se většina olova sráží a sorbuje ve formě rozpustných hydroxidů [13].

7.1.3 Administrativa

V neposlední řadě důvodů omezení olova a olovem kontaminovaných směsí jsou mezinárodní dohody. Ministerstvo životního prostředí je gestorem oblastí vztahující se k nakládání s chemickými látkami. Problematiku lze rozdělit na dvě části, do první patří legislativa vztahující se k chemickým látkám na národní a evropské úrovni (směrnice, nařízení) včetně nové chemické politiky REACH. Jmenovitě jde o zákon o chemických látkách a chemických přípravcích ve znění pozdějších předpisů a související předpisy a nařízení Evropského parlamentu a Rady Evropské unie č. 1907/2006. Do druhé části patří problematika chemických látek na mezinárodní úrovni v souvislosti s mezinárodními úmluvami k

chemickým látkám – Rotterdamská úmluva a Stockholmská úmluva o persistentních organických polutantech a dále aktivity Programu OSN pro životní prostředí (UNEP) ve vztahu k těžkým kovům (zejména rtuť, kadmium a olovo) a strategický přístup k mezinárodnímu nakládání s chemickými látkami (SAICM) [23].

7.1.3.1 REACH

Nový právní předpis EU v oblasti chemických látek, označovaný zkratkou REACH (Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals – registrace, hodnocení, povolení a omezování chemických látek), vstoupil v platnost dne 1. června 2007. Vztahuje se na všechny chemické látky vyráběné v EU nebo dovážené do EU v množství nejméně jedna tona ročně. Nové látky budou povinně registrovány od 1. června 2008 [22].

Jako jedno z prvních odvětví, které důsledně uplatňuje tyto restriktce je automobilový průmysl.

7.1.3.2 Rotterdamská úmluva

přijata 10. září 1998 v Rotterdamu Jménem České republiky byla Úmluva podepsána v New Yorku dne 22. června 1999. Úmluva vstoupila v platnost na základě svého článku 2 6 odst. 1 dne 24. února 2004 a tímto dnem vstoupila v platnost i pro Českou republiku [23].

ZÁVĚR

Cílem této práce bylo zmapování možnosti nahrazení přísad obsahující olovo, zdravotně a ekologicky nezávadnou alternativou.

V práci jsou uvedeny pouze některé dostupné náhrady těchto přísad a to z důvodů nízkého počtu publikací věnující se tomuto tématu.

Nízký zájem o problematiku bezolovnatých směsí v automobilovém průmyslu by mohl být způsoben těmito faktory:

- Nízké zastoupení směsí vyžadujících olovnaté přísady k celkovému objemu elastomerů používaných v automobilovém průmyslu.
- Nařízení omezující, případně zcela zakazující použití těžkých kovů jako je olovo, vstoupilo v platnost, jako první u automobilového průmyslu, teprve v roce 2007, proto začalo být hledání náhrady aktuální teprve v nedávné době.
- Restrikce uvedené v předchozím bodě jsou platná pouze pro Evropskou unii (REACH) a USA (EPA)

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] MALÁČ, Jiří. *Gumárenská technologie*. 1. vyd. Zlín : Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2005. 156 s.
- [2] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery : výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. 2. vyd. Praha : VŠCHT, 2006. 278 s. ISBN 80-7080-241-3.
- [3] FRANTA, Ivan, et al. *Gumárenská technologie I : Gumárenské suroviny*. Praha : SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1979. 607 s.
- [4] STOKLASA, Karel. *Makromolekulární chemie II.* 1. vyd. Zlín : Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2005. 87 s.
- [5] BÍNA, Jaroslav, et al. *Malá encyklopedie chemie*. Hana Keilová. Praha : SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1976. 796 s.
- [6] DUCHÁČEK, Vratislav. *Základní pojmy z chemie a technologie polymerů, jejich mazinárodní zkratky a obchodní názvy*. Praha : VŠCHT, 2004. 56 s. ISBN 80-7080-265-0.
- [7] STOKLASA, Karel. *Makromolekulární chemie I.* 1. vyd. Zlín : Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2005. 100 s.
- [8] SCHÄTZ, Miroslav. *Kaučuk*. Praha : Státní nakladatelství technické literatury, 1965. 178 s.
- [9] MARCÍN, Jiří. *Vulkanizace*. Praha : SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1972. 159 s.
- [10] MALÁČ, Jiří. Ztužení elastomerů plnivy. *Plasty a kaučuk*. 2008, roč. XLV, č. 1-2, s. 4-5.
- [11] SVOBODA, Jiří. *Přehled gumárenských surovin : antidegradanty pro kaučuk a pryž*. Gottwaldov : VÚGPT, 1975. 261 s.
- [12] POLEPILOVÁ, Renata. Přehled chemie vulkanizace. *Gumárenské listy*. 2002, roč. 6, č. 4, s. 4-6.
- [13] HAVEL, Milan, GAŽÁKOVÁ, Lucie. *Arnika : olovo* [online]. 2004 [cit. 2005-05-26]. Dostupný z WWW: <<http://www.arnika.org>>.

- [14] *Mindat* [online]. 22.10.2005 , 22.10.2008 [cit. 2009-04-20]. Dostupný z WWW: <<http://www.mindat.org/gallery.php?min=2358>>.
- [15] *mages.google.cz* [online]. 2000- , 2.4.2009 [cit. 2009-04-15]. Dostupný z WWW: <<http://images.google.cz/>>.
- [16] *Sciencedirect* [online]. 2000 , 15.5.2009 [cit. 2009-05-16]. Dostupný z WWW: <<http://www.sciencedirect.com/>>.
- [17] *Knovel* [online]. 1990 , 20.4.2009 [cit. 2009-04-21]. Dostupný z WWW: <<http://www.knovel.com>>.
- [18] *Kaucuk* [online]. 2005 , 15.10.2008 [cit. 2009-04-23]. Dostupný z WWW: <<http://www.kaucuk.cz>>.
- [19] *Dupontelastomers* [online]. 2000 , 20.5.2009 [cit. 2009-05-21]. Dostupný z WWW: <<http://www.dupontelastomers.com>>.
- [20] *Google* [online]. 1992 , 20.4.2009 [cit. 2009-04-25]. Dostupný z WWW: <<http://www.google.cz>>.
- [21] *Goliath.ecnext* [online]. 2000 [cit. 2009-05-20]. Dostupný z WWW: <<http://goliath.ecnext.com>>.
- [22] *Rheinchemie* [online]. 1998 , 20.5.2009 [cit. 2009-05-23]. Dostupný z WWW: <<http://www.rheinchemie.com/>>.
- [23] HOFMANN, Werner. Kautschuk-Technologie. Stuttgart : Gentner Verlag Stuttgart, 1980. 736 s. ISBN 3 87247 2623.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

- NR - Přírodní izoprenový kaučuk
- BR - Butadienový kaučuk
- SBR - Butadienstyrenový kaučuk
- IR - Syntetický izoprenový kaučuk
- EPM - Ethylenpropylenový kaučuk
- IIR - Butylkaučuk
- CR - Chloroprenový kaučuk
- NBR - Butadienakrylonitrilový kaučuk
- ACM - Akrylátový kaučuk
- OT - Polysulfidový kaučuk
- MQ - Silikonový kaučuk
- FPM - Fluoruhlíkový kaučuk
- REACH - Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals
- CO - Epichlorhydrin
- ECO - Epichlorhydrin s ethylen oxidem
- FKM - Fluoruhlíkový kaučuk

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Isopren	11
Obr. 2: Izomerní formy isoprenu	11
Obr. 3: Butadienstyrenový kaučuk.....	12
Obr. 4: Vulkanizace polyizoprénu sírou	14
Obr. 5: Ryzí forma olova	27
Obr. 6: Galenit	27

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Rozdělení sírné vulkanizace	19
Tabulka 2 - Relativní spotřeba nejběžněji používaných kaučuků.....	23