

Měření disperze plniv u reálných gumárenských směsí

Bc. Ondřej Mechl

Diplomová práce
2010

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2009/2010

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Ondřej MECHL**
Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Technologie a management**
Téma práce: **Měření disperze plniv u reálných kaučukových směsí**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární rešerši na dané téma
2. Provedte měření na zařízení RPA2000 a disperGRADER
3. Učiňte patřičné závěry

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

Gumárenská technologie I, Franta a kol. Praha 1963

Rubber Technology, John S. Dick, Munich 2001

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Ondřej Wilczyński, Ph.D.**

Datum zadání diplomové práce: **15. února 2010**

Termín odevzdání diplomové práce: **14. května 2010**

Ve Zlíně dne 15. února 2010



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: MECHL ONDŘEJ

Obor: TECHNICKÁ
A
MANAGEMENT

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 2 a 3 mohu užit své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považuji se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 14.5.2010

Ondřej Mechl

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

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

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

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

²⁾ *zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3;*

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

³⁾ *zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:*

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

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

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

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá vlivem disperze plniv u reálných kaučukových směsí na její vybrané vlastnosti. V průběhu práce byly používány stroje Alpha Technologies.

Dále bylo porovnáno měření dosažené disperze při míchání optickou metodou na přístroji DisperGRADER+ s měřením dynamických vlastností na stroji RPA 2000. Výsledky měření byly srovnány s fyzikálně-mechanickými vlastnostmi kaučukových směsí.

V teoretické části je zpracována literární rešerše na téma míchání směsí, používaná plniva a vliv disperze na vlastnosti kaučukových směsí.

Klíčová slova: kaučuková směs, disperze, fyzikálně-mechanické vlastnosti, RPA 2000, DisperGRADER+, smykový modul, ztrátový úhel, ztrátový faktor, míchání kaučukových směsí, závislost deformace na napětí.

ABSTRACT

The master thesis deals with the influence of dispersion on chosen material properties. The rubber compounds were tested using Alpha Technologies testing equipment.

Furthermore the achieved levels of dispersion were measured utilizing optical method on DisperGRADER+ and dynamic method on RPA 2000. The results of the independent methods were compared with the physical mechanical-properties of the rubber compounds.

The theoretical part describes the mixing process, fillers in use and the influence of dispersion on rubber compound properties.

Keywords: rubber compound, dispersion, physical-mechanical properties, RPA 2000, DisperGRADER+, shear modulus, loss angle, loss factor, rubber compound mixing and compounding, stress-strain properties.

Děkuji svému vedoucímu mé diplomové práce Ing. Ondřeji Wilczynskému PhD za přiblížení problematiky míchání kaučukových směsí, sdílení jeho odborných znalostí, rady v průběhu psaní a pomoc v experimentální části diplomové práce.

Děkuji zkušeným praktikům z gumárenské praxe, kteří mě uvedli do dané problematiky.

Tam, kde jsem použil jejich rady a zkušenosti správně, jedná se o jejich zásluhu. V případě, že jsem uvedl některé informace nesprávně, jedná se o mé pochybení, plynoucí z nepochopení jejich správně míněných rad.

Za tyto případné nepřesnosti si nesu plnou odpovědnost já sám.

Either lead, follow or get out of the way

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

Ve Zlíně

.....

Podpis studenta

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 POLYMERY	12
1.1 ELASTOMERY	12
1.2 PLASTOMERY	13
1.3 TERMOPLASTY	13
1.4 REAKTOPLASTY	13
1.5 TERMOPLASTICKÉ ELASTOMERY (TPE)	13
2 KAUČUK	14
2.1 HLAVNÍ VLASTNOSTI KAUČUKU	14
2.2 PODMÍNKY VISKOELASTICKÉHO STAVU	14
2.3 SMĚSI KAUČUKŮ	15
2.4 KAUČUKOVÁ SMĚS	15
2.4.1 Obvyklé složení kaučukové směsi	16
2.5 PLNIVA	17
2.5.1 Charakteristika plniv	17
2.5.2 Srážený oxid křemičitý (silika, SiO ₂)	19
2.5.3 Saze	21
3 MÍCHÁNÍ KAUČUKOVÝCH SMĚSÍ	23
3.1 DISPERZE A DISTRIBUCE	23
3.2 MÍCHACÍ PROCES	25
3.3 HNĚTIČ	27
3.3.1 Tangenciální rotory	28
3.3.2 Intermix rotory	28
3.4 MÍCHACÍ LINKA	28
3.5 MÍCHACÍ POSTUPY	29
4 ZKUŠEBNÍ METODY A VLASTNOSTI	31
4.1 ZÁKLADNÍ POJMY	31
4.1.1 Plasticita	31
4.1.2 Elasticita	31
4.1.3 Viskoelastické chování	31
4.1.4 Hystereze	31
4.1.5 Payne efekt	32
4.1.6 Valivý odpor	32
4.2 ZKOUŠKY	33
4.2.1 Tahové zkoušky	34
4.2.2 Strukturní pevnost	36

4.2.3	Dynamické vlastnosti	37
4.2.4	Disperze.....	38
5	CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE	40
II	PRAKTICKÁ ČÁST.....	41
6	ZKUŠEBNÍ SMĚSI.....	42
7	ZKUŠEBNÍ STROJE.....	43
7.1	RUBBER PROCESS ANALYZER RPA 2000	43
7.1.1	Oblasti použití RPA 2000.....	43
7.1.2	Měření interakce plnivo-plnivo a plnivo-polymer na RPA 2000	46
7.1.3	Měření $\tan \delta$ na RPA 2000	47
7.2	DISPERGRADER+.....	47
7.2.1	Oblasti použití DisperGRADER+.....	48
7.2.2	Hodnota X.....	48
7.2.3	Hodnota Y.....	49
7.2.4	Hodnota Z	49
7.2.5	% Disperze	50
7.2.6	Měření disperze.....	50
7.3	TENSOMETER 2020.....	51
7.3.1	Tahové zkoušky.....	52
7.3.2	Strukturní pevnost	52
7.4	CUTTER 2000R.....	52
8	VÝSLEDKY A DISKUSE.....	54
	ZÁVĚR	66
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	68
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	71
	SEZNAM OBRÁZKŮ.....	72
	SEZNAM TABULEK	73
	SEZNAM PŘÍLOH	74

ÚVOD

Pláště pro osobní automobily se skládají ze zhruba dvaceti polotovarů a tyto jsou složeny z více než patnácti různých směsí, samotné směsi se pak často skládají z více než deseti přísad.

Vlastnosti kaučukové směsi jsou nestálá veličina a kolísají i za jinak konstantních podmínek. Elastomery samotné mají proměnlivé vlastnosti a mícháním a dalším zpracováním se tyto rozdíly jen prohlubují. Všechny přísady a způsob jejich dávkování a míchání dále ovlivňují vlastnosti kaučukových směsí. Pokud jsou tyto ještě špatně zamíchány, směs pak obsahuje oblasti s příliš vysokým obsahem a jiné oblasti s malým obsahem přísad. Taková směs má potom výrazně zhoršenou řadu důležitých vlastností a také zpracovatelnost. Uvádí se, že špatně zamíchaná směs na běhouny může způsobit zhoršení výkonů pláště až o 30 %. Vlivy nejsou nezávislé veličiny, což znamená, že změna jedné vlastnosti obvykle ovlivňuje další vlastnosti nebo výkonové parametry. Kaučukové směsi musí být svým složením odlaďeny pro splnění svého účelu tak, aby odpovídaly mnoha, často protichůdným požadavkům.

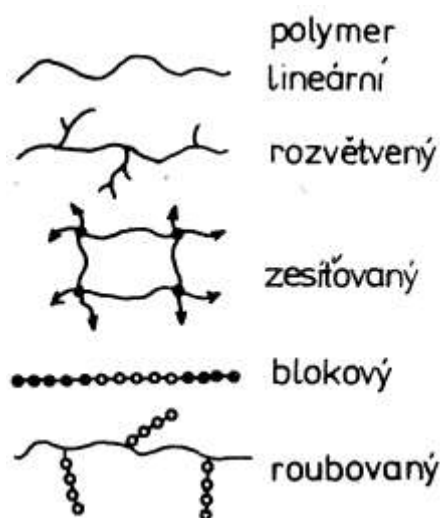
Pro udržení konstantního výstupu je potřeba zajistit konstantní vstupy, je potřeba dosáhnout minimálních výrobních tolerancí pro bezproblémové zpracování v po sobě jdoucích výrobních krocích. Kontrolovat kvalitu vstupujících složek lze pomocí vhodných zkoušek. Výběr zkoušek, jejich četnost a způsob interpretace je pak kombinací zkušeností, znalostí a finančních možností daného zpracovatele. Ze složitých podstaty makromolekulárních látek vyplývá, že pokud je zkouška jednoduchá a levná, pak nemívá vysokou vypovídající hodnotu. Mnohé veličiny jsou navíc obtížně měřitelné, závislé na mnoha faktorech s různým vlivem.

V této diplomové práci byly sledovány především vlastnosti související s plnivem, distribucí a disperzací plniv a jejich výsledný vliv na vlastnosti směsi v jednotlivých míchacích cyklech na dvou reálných kaučukových směsích. Jejich vzájemným porovnáním byla pak posuzována jejich vzájemná interakce a vliv na fyzikálně mechanické a dynamické vlastnosti směsí.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYMERY

Jsou chemické látky obsahující ve svých velkých molekulách většinou prvky uhlíku, vodíku a kyslíku, často pak také dusíku, chloru a jiných prvků. Jejich relativní molekulová hmotnost se pohybuje v řádech desítek až miliónů. Jiný používaný výraz pro polymer je makromolekulární látka, vznikající pospojováním molekul nízkomolekulárních látek, monomerů, chemickými vazbami. [1]



Obrázek 1 Makrostruktura řetězců [2]

Polymery můžeme dělit buď podle technických vlastností na elastomery a plastomery (též plasty) nebo podle změny vlastností s teplotou na termoplasty, reaktoplasty a termoplastické elastomery. [3]

1.1 Elastomery

Elastomer je vysoce elastický polymer, který můžeme za běžných podmínek malou silou značně deformovat bez porušení, přičemž deformace je převážně vratná. Nejpočetnější podmnnožinou elastomerů jsou kaučuky, které mohou být vulkanizací převedeny na pryž. Jsou to polymery s mimořádně vysokou elastickou (zcela vratnou) deformací, slabě síťované, za běžných teplot měkké a ohebné. Použití elastomerů se předpokládá nad teplotou skelného přechodu.

1.2 Plastomery

Plastomery (plasty) jsou za běžných podmínek většinou tvrdé, zčásti křehké polymery. Při zvýšené teplotě se stávají plastické a tvarovatelné.

1.3 Termoplasty

Jsou polymery, které lze zvýšením teploty uvést do plastického stavu a ochlazením zpět do tuhého stavu. Jedná se o tuhé, nesíťované materiály.

1.4 Reaktoplasty

Jsou polymery, které nevratnou chemickou reakcí (vytvrzováním) přecházejí z lineárního do síťovaného stavu. Na rozdíl od elastomerů se vytvoří hustě síťované materiály. Jsou netavitelné a nerozpustné (v rozpouštědlech maximálně nabotnají), za zvýšené teploty nepřejdou do taveniny, ale dojde k chemickému rozkladu.

1.5 Termoplastické elastomery (TPE)

TPE je polymerní materiál, který při pokojové teplotě má vlastnosti elastomeru, ale dá se zpracovávat jako termoplast. Ve srovnání s pryží pak odpadá vulkanizace při zachování analogických užitných vlastností. V podstatě jde o polymerní materiál, který obsahuje tvrdé a měkké domény v různých poměrech, charakterizované různými teplotami zesklnění (T_g) nebo tání (T_m). [1]

2 KAUČUK

V angličtině si kaučuky (rubber) své jméno získaly v roce 1770 po té, co John Priestly zjistil, že je s nimi možné vymazat (rub out) poznámky tužkou. [4]

2.1 Hlavní vlastnosti kaučuku

- a) Velká elasticita – schopnost velkých deformací bez porušení hmoty; deformace jsou prakticky vratné; ohebnost spojená s elasticitou je pro kaučuk charakteristická,
- b) schopnost si podržet (akumulovat) při deformaci značná množství energie – nízké hysterezní ztráty,
- c) odolnost proti opakovaným deformačním cyklům,
- d) pevnost, houževnatost, odolnost proti opotřebení apod.,
- e) dobrá nepropustnost pro vodu a plyny,
- f) značná chemická odolnost,
- g) dobré elektroizolační vlastnosti,
- h) důležité vlastnosti lze ve značném rozsahu upravovat podle potřeby,
- i) uvedené vlastnosti si pryž udržuje ve značném rozsahu teplot,
- j) značná životnost za přiměřených podmínek,
- k) v surovém stavu má vlastnosti, které dovolují zpracovávat na nejrůznější tvary poměrně jednoduchými a levnými úkony, vhodnými pro sériovou výrobu; výrobky mohou mít značný rozsah tvrdostí, v závislosti na použitých přísadách,
- l) výrobky jsou poměrně levné. [5]

2.2 Podmínky viskoelastického stavu

- 1) Velká délka řetězce (polymerační stupeň je větší než 1000) umožňující dostatečné „zapletení makromolekul“ zabraňující viskóznímu toku.
- 2) Amorfní struktura v nedeformovaném tvaru v důsledku snížené symetrie a zmenšení mezimolekulárních sil. Z toho vyplývá velká pohyblivost segmentů. Pokud jsou deformovány, mohou částečně krystalizovat.

- 3) Mají teplotu skelného přechodu (teplota zesklenní, T_g) nižší než $-40\text{ }^\circ\text{C}$ (entropická elasticita je jen nad T_g a plně rozvinutá jen při $T_g + 50\text{ }^\circ\text{C}$).
- 4) Musí mít možnost řídkého nasíťování, které zabraňuje plastické deformaci při zatížení a tím umožňuje přechod od částečně plastické k čistě vysokoelastické deformaci. [3]

2.3 Směsi kaučuků

Cílem míchání kaučukových směsí je vytvořit nové materiály, jejichž vlastnosti spojují přednosti rozdílných polymerů.

Polymerní slitiny umožňují využít předností jedné každé složky, na rozdíl od klasických kopolymerů, kde se dosáhne např. zvýšení houževnatosti za cenu značného snížení teploty měknutí. Výhody polymerních slitin jsou:

- příznivá cena,
- jednoduchost mísení,
- možnost využití silných stránek jednotlivých polymerů,
- široká možnost úpravy vlastností (různý poměr výchozích složek),
- možnost zhodnocení odpadních polymerů. [6]

2.4 Kaučuková směs

Kaučuková směs se skládá z různých přísad, které mají buď dosáhnout požadovaných vlastností směsi, ovlivnit její chování v průběhu následných procesů nebo poskytnout určité fyzikálně-mechanické vlastnosti vulkanizátu.

Ve většině případů jednotlivé elastomery postrádají jednu nebo více vlastností potřebných k výrobě použitelného výrobku. Je nutné přidat určité množství přísad, aby bylo možné je prakticky používat. Mísení kaučuků a přísad je způsob jak zajistit použitelné vlastnosti.

Složení kaučukové směsi se začíná výběrem elastomeru, plniv, vulkanizačního systému a ostatních přísad, které po smíchání poskytnou směs s požadovanými vlastnostmi. Míchání kaučukové směsi je pak následováno následujícími operacemi, jako jsou válcování, vytlačo-

vání a konfekcí, tyto pak vedou k závěrečnému kroku – vulkanizaci, kde se kaučuková směs přemění z termoplastického do zesíťovaného stavu a stane se pryží.

Většina syntetických elastomerů je vyrobena roztokovou nebo emulzní polymerací. V některých případech jsou použity obě metody, aby se zajistily charakteristické výhody plynoucí z dané metody. Obecně lze prohlásit, že emulzní polymerace poskytuje širší distribuci molekulové hmotnosti a lepší válcovatelnost. Roztoková polymerace vede k užší distribuci molekulové hmotnosti, horší válcovatelnosti, ale k lepším fyzikálním vlastnostem vulkanizátu. [4], [7]

2.4.1 Obvyklé složení kaučukové směsi

- 1) elastomer – přírodní nebo syntetický kaučuk, jejich směs, popř. s přídavkem regenerátu,
- 2) plniva – ztužující, poloztužující nebo neztužující,
- 3) změkčovadla,
- 4) ochranné látky – proti stárnutí, únavě, působení kyslíku, ozónu, UV záření apod.,
- 5) aktivátory a retardéry vulkanizace,
- 6) urychlovače vulkanizace,
- 7) vulkanizační činidlo.

Dále může obsahovat

- 8) pigmenty,
- 9) zvláštní a zpracovatelské přísady. [8]

Směs skládající se z kaučuku, vulkanizačních přísad a změkčovadla je schopna zpracování a vulkanizace. Pryže získané z uvedených základních složek by měly jen omezené použití a vlastnosti a i pryže z nekystalizujících kaučuků by byly skoro nepoužitelné. Základní vlastnosti se proto upravují plněním. [8]

2.5 Plniva

Plniva jsou pevné látky, schopné změnit fyzikální nebo chemické vlastnosti materiálů díky svojí fyzikální podstatě a vzhledem ke svojí schopnosti nebo nemožnosti povrchově interagovat.

Slovo plnivo samo o sobě je zavádějící, naznačuje, že se jedná o látky, které mají za cíl pouze vyplnit prostor. Většina dnešních plniv však výrazně ovlivňuje vlastnosti a například SBR je bez plniv nepoužitelný.

V gumárenském průmyslu se za plnění považuje přídavek většího množství nejčastěji práškových přísad, čímž se změní prakticky všechny vlastnosti (hustota, tvrdost, modul, elasticita, pevnost, tažnost, strukturální pevnost apod.). Upravuje se tak zpracovatelnost a v neposlední řadě i cena. Upravuje se jak množstvím, tak i typem plniva.

Existují dvě základní skupiny plniv - saze a minerální plniva. Saze se používají pro ztužující účinek, odolnost proti počasí, oděru, snížení hystereze, zlepšení dynamických vlastností a pružnosti. Minerální plniva se používají pro úpravu elektrických vlastností. Zlepšení odolnosti proti teplu, ohni, trhání a vlhku, snížení narůstání za hubicí a snížení ceny.

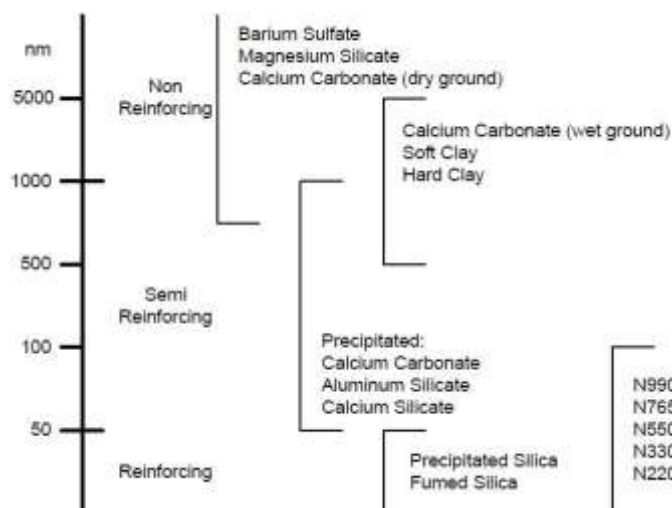
Plniva, která zlepšují některé technicky důležité vlastnosti, se nazývají aktivní plniva nebo ztužovadla, ostatní jsou neaktivní a říkáme jim prostě plniva. Toto rozdělení (stejně jako pojem ztužení) není přesné, ale v praxi vyhovuje. [8]

Charakteristiky, které určují, jak plnivo ovlivňuje vlastnosti v kaučukové směsi, jsou velikost částice, velikost povrchu, struktura a povrchová aktivita. [4], [7], [8], [9]

2.5.1 Charakteristika plniv

Velikost částice

Velikost aktivních plniv se pohybuje od 0,01 do 0,1 μm , velikost poloztužujících je od 0,1 do 1 μm a neaktivní plniva mají částice o velikosti od 1 až 10 μm .



Obrázek 2 Závislost velikosti částice plniv na ztužujícím účinku [4]

Tvrdé cizí částice v polymerní matrici fungují jako tzv. koncentrátoři napětí. Nejedná se pouze o částice plniva, ale také případně další tuhé částice jiných přísad. Materiál se chová tak, jakoby v okolí částice působilo větší napětí, cca dvojnásobné. Proto se velké cizí částice (za kritickou se považuje velikost částic přesahujících 10 μm) projevují jako iniciátory lomového procesu, takzvané generátory trhlin, které pak dále rostou. Vedle primárních hrubých částic se jako koncentrátoři napětí chovají i agregáty plniva, které v materiálu zůstávají po nedokonalé dispergaci jemných částic. Je zřejmé, že počet agregátů roste s koncentrací plniva. [4], [6]

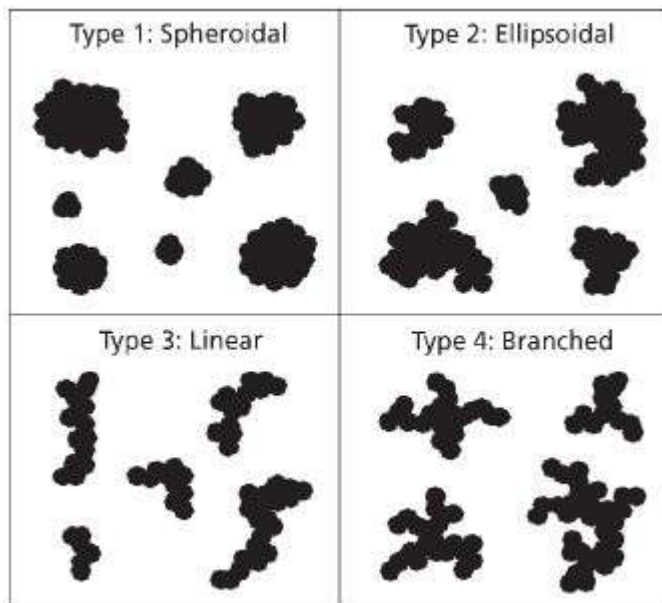
Měrný povrch

Velikost částice obecně vyjadřuje obrácenou hodnotu měrného povrchu. Pro ztužující účinek je nutný blízký kontakt částice plniva s elastomerem, plniva s větším povrchem mají větší kontaktní plochy a tudíž větší ztužující potenciál. Tvar částice má také vliv, ploché částice mají větší kontaktní plochu než kulovité částice se stejným průměrem. Částice sazí a siliky mají sice kulovitý tvar, ale tvoří agregáty se složitějším tvarem a to jim zajistí velký povrch. [4]

Struktura

Popisuje počet částic spojených dohromady tvořících agregát a také jejich tvar. Čím více je částic v agregátu, tím složitější je struktura a tím větší se utvoří volný objem pro polymer. [10]

Tvar částice samotné je méně důležitý než tvar útvaru, který je rozptýlen v kaučukové směsi. Obecně platí, čím více se agregát liší ve tvaru od kulovité částice a čím je větší, tím vyšší má strukturu. A čím je struktura vyšší, tím má větší ztužující účinek. [4]



Obrázek 3 Kategorizace tvaru agregátů [11]

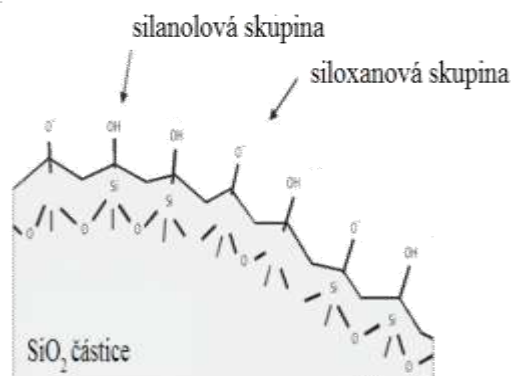
Povrchová aktivita

Je nejhůře definovatelná a měřitelná veličina plniva.

Aktivita povrchu je určena chemickou a fyzikální povahou povrchu ve vztahu k elastomeru. Plnivo s velkým povrchem a vysokou strukturou stále může poskytnout jen malý ztužující účinek, pokud má nízkou aktivitu povrchu. Je požadována základní chemická příbuznost, kdy polární plniva se nejlépe hodí k polárním elastomerům a naopak. Dále jsou důležitá aktivní místa (reaktivní skupiny) na povrchu plniva. [4]

2.5.2 Srážený oxid křemičitý (silika, SiO_2)

Amorfní silika se skládá z částic neorganického polymeru $(\text{SiO}_2)_n$, kde atom křemíku je kovalentně vázán v čtyřstěnném uspořádání ke čtyřem atomům kyslíku. Každý z těchto čtyř atomů kyslíků je kovalentně vázán k alespoň jednomu atomu křemíku a tvoří buď siloxanovou (-Si-O-Si-) nebo silanolovou (-Si-O-H) skupinu.



Obrázek 4 Povrch křemičitého plniva tvořený silanolovými a siloxanovými skupinami [12]

Srážená silika se získává srážením z vodného roztoku, fyzikální a chemické vlastnosti závisí na způsobu výroby. Jednotlivé samostatné částice se po srážení slučují do agregátů. Agregáty jsou trojrozměrné shluky částic kovalentně vázané přes siloxanové skupiny o velikostech do 500 nm v průměru. Agregáty pak mohou dále aglomerovat skrze mezimolekulární vodíkové můstky na povrchových silanolových skupinách a dosáhnout velikostí až 100 μm v průměru. Střední velikost agregátů se pohybuje mezi 20 a 50 μm v průměru, ale může být snížena mletím na 1 μm . [10]

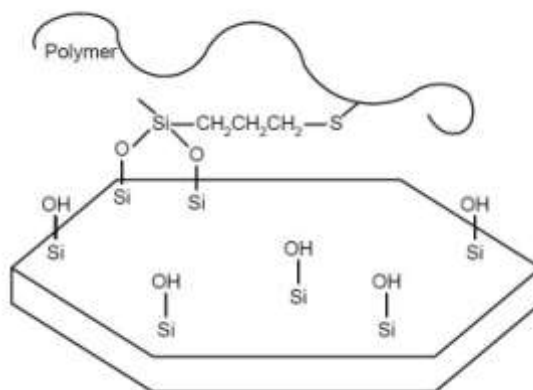
Z velké části se používá v náročných aplikacích ve směsích založených na SBR s využitím patentu Michelin 501227 A1 (použití křemičitých plniv modifikovaných silany), kdy zlepšuje adhezi za mokra, statickou i dynamickou elasticitu, snižuje vývin tepla a valivý odpor, zvyšuje oděruvzdornost a trvalou deformaci.

Problém nastává v okamžiku porovnání polarit siliky a kaučuků. Kaučuky jsou povahy hydrofobní (odpužují vodu), naopak silika je značně hydrofilní (přijímá do své struktury vodu a ve většině případů vodu obsahuje). Tento fakt následně vede ke špatným interakcím mezi polymerem a plnivem a nízké vzájemné afinitě. To má za následek snížení hodnot odolnosti proti oděru, snížení hodnot pevnosti a zejména pak problémy při vulkanizačních reakcích. [10], [12]

Silanizace

Je modifikace povrchu, která zajišťuje chemickou vazbu mezi silikou a plnivem. Jedná se o chemickou reakci, kdy organosilan v prvním kroku hydrofobizuje silanolové skupiny na povrchu a v druhém kroku se naváže přes sирné můstky na makromolekulu elastomeru.

Tím dochází k pevnému spojení přes kovalentní vazby. Organosilany se dávkuje do směsi vždy s částí nebo veškerým ztužujícím plnivem jako, první pro nerušený průběh reakce. Silanizační reakce probíhá přímo v hnětiči při teplotách mezi 140 až 160 °C. Kvalita silanizační reakce je závislá na přesné regulaci podmínek v komoře po stanovený čas.



Obrázek 5 Povrch částice siliky vázané silanem na elastomer [4]

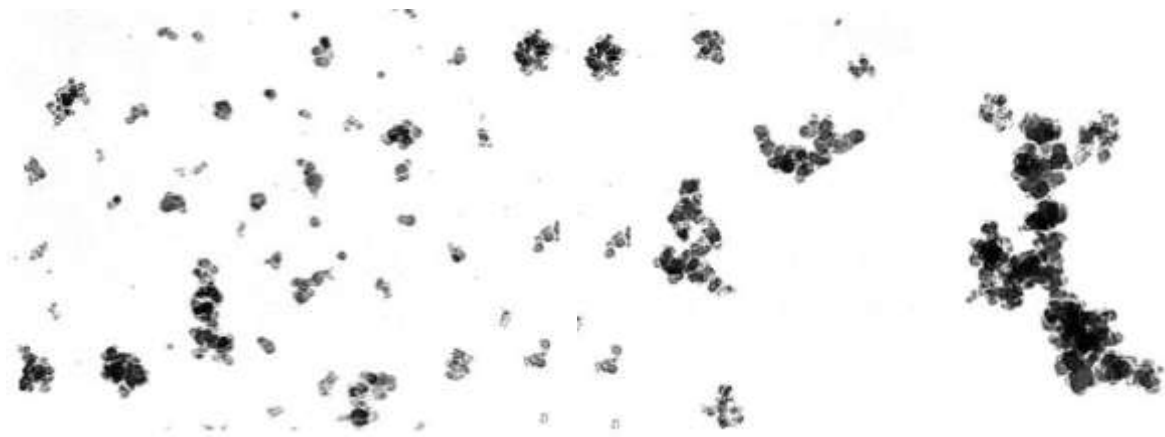
Nejznámější organosilan je Si69 (Bis-[3-(triethoxysilyl)-propyl]-tetrasulfát (dále v textu jen TESPT), jedná se o dvojfunkční látku s dávkováním kolem 8 dsk. [12]

2.5.3 Saze

Saze jsou elementární uhlík ve formě jemných amorfních částic kulovitěho tvaru. Tyto částice se nevyskytují samostatně, ale tvoří shluky různých tvarů a velikostí. Částice jsou tak silně sloučené dohromady, že nemohou být odloučeny v průběhu běžných gumárenských procesů, tvoří tak nejmenší částice sazí rozmísitelných v kaučukové směsi. [10]

Saze obsahují 95 až 99 % uhlíku, dále stopové prvky Zn, Ni, Ba, Si, Fe, Cr, Mg, Al, V, Ca, Sr, Na, K, S a funkční skupiny OH, COOH, SO₃, ONa. [9]

Skupiny agregátů dohromady tvoří aglomerát. Disperze sazí jak popisováno a měřeno dále v textu pak znamená rozpad aglomerátů na jednotlivé agregáty v polymerní matici.



Obrázek 6 Porovnání sazí N326 s nízkou strukturou (vlevo) a vysokou strukturou (vpravo) [9]

Přídavek sazí ovlivňuje doslova všechny zpracovatelské fáze, výkonové vlastnosti konečného výrobku. Nejdůležitější charakteristiky, rozhodující o účinku sazí jsou struktura a velikost agregátů. Mezi výrobci jsou pak nejlepší ti, kteří jsou schopni nejlépe regulovat tyto průměrné hodnoty.

Saze jsou klasifikovány čtyřmístným kódem. Písmenem (N odpovídá normální vulkanizaci a S zpomalené vulkanizaci) a třemi čísly: první udává rozsah průměrné velikosti částic v nanometrech, druhé a třetí číslo pak udává strukturu určenou ASTM.

3 MÍCHÁNÍ KAUČUKOVÝCH SMĚSÍ

Míchání směsí je základní a kritický proces v gumárenské technologii. Disperze a distribuce musí být pravidelná bez kolísání dosažené úrovně, protože plniva mají podstatný vliv na řadu vlastností (pevnost v tahu, strukturální pevnost, odolnost proti opotřebení vulkanizátu) a zpracovatelnost.

Kaučuky mají velkou schopnost být míseny s jinými kaučuky, polymery, plnivými a dalšími přísadami ve vysokých koncentracích. To umožňuje dosáhnout kaučukovým směsím širokou škálu vlastností. Výběr těch správných přísad a jejich poměr je klíčový pro výsledné vlastnosti vulkanizátu. Elastomery jsou základem pro pryže s vlastnostmi, které by bez přísad nebyly ani zdaleka dosaženy.

Kaučuky jsou hmoty značné relativní molekulové hmotnosti. Jejich střední relativní molekulová hmotnost není konstantní, ale mění se podle toho, jak bylo s kaučukem před zpracováním a během zpracování zacházeno. Hodnota relativní molekulové hmotnosti má přímý vliv na mechanické vlastnosti a nedoporučuje se ji snižovat více, než je nutné pro zajištění dobré zpracovatelnosti. [1], [13]

3.1 Disperze a distribuce

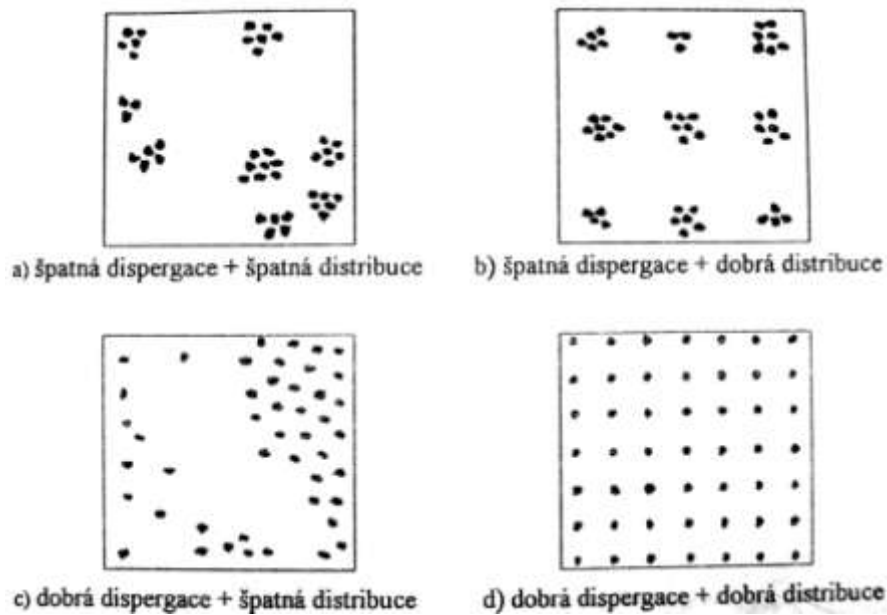
Disperze

Děj, kdy dochází k zjemňování pevné fáze na menší částice, rozpad. Zvyšuje se plocha dotyku, rozptýlení a odbourávání aglomerátů.

Distribuce

Homogenizace ve směsi, kdy pohlcené saze (plniva) jsou distribuovány uniformně ve směsi. Dochází k pravidelnému rozmístění částic ve hmotě.

Disperze je vlastnost, která určuje, jak dobře jsou částice a agregáty plniva rozmíchány v kaučukové směsi po míchání. Vztahuje se nejen na plniva, ale také na vulkanizační systém, urychlovače apod. Špatná disperze vede k vysokým rozdílům ve fyzikálních vlastnostech vulkanizátu. Nízká disperze snižuje odolnost proti oděru, trhání, únavě, hysterezi a jiným dynamickým vlastnostem. [10]



Obrázek 7 Porovnání dobré a špatné dispergace a distribuce [14]

Střihové síly ve směsi způsobují rozbití aglomerátů na agregáty pro dosažení požadované disperze. Saze s vyšší strukturou jsou lépe dispergovatelné, protože díky své vysoké ztužující schopnosti způsobují vyšší viskozitu směsi. Místem působení největších střihových sil je prostor mezi rotory a stěnou komory, u dvouválce je to štěrbina mezi válci.

Kvalita disperze (stupeň disperze) se mění v závislosti na:

- otáčkách rotorů – rychlost rotorů ovlivňuje střihové napětí vznikající mezi stěnou komory, míchanou směsí a rotory,
- době míchání – v průběhu míchání dochází ke vzrůstu teploty, která je limitována teplotou spuštění navulkanizace nebo přímo chemické degradace, snížením viskozity a tím poklesem napětí a třecích sil,
- tlaku horního klátu – zvýšení tlaku horního uzávěru se zlepšuje kvalita směsi, zvyšuje se produktivita, ale výrazně se zvyšuje růst teploty při míchání, zmenší se totiž volný objem, zvýší se plnění komory a zvyšují se tak smykové síly,
- konstrukci komory a rotorů – optimalizovaná štěrbina mezi stěnou komory a břity rotorů, nevytváření slepých míst, kde by se mohla směs zdržovat, u tangenciálních rotorů vyladění jejich chodu,
- hodnoty plnicího faktoru komory hnětiče. [15]

V okamžiku, kdy se dosáhne dostatečné doby míchání k získání požadované disperze, už nemá její další prodlužování podstatnější vliv na fyzikálně mechanické vlastnosti vulkanizátů.

3.2 Míchací proces

Míchání probíhá po dávkách na dvouválcích nebo v uzavřených hnětičích nebo kontinuálně ve šnekových vytlačovacích strojích. Dále v textu bude popsán jen míchání v hnětičích, kdy se jedná o průmyslově nejrozšířenější používanou metodu.

Míchání v uzavřených hnětičích se odehrává ve třech krocích:

- Plnění hnětiče dle receptu v daných časech.
- Vlastní míchací proces za dodržení požadovaných teplot a časů.
- Vypouštění a zpracování zamíchané směsi.

Účelem je vytvořit produkt, který má složky dostatečně dispergovány a distribuovány skrze celou dávku, tak aby se dal tvarovat a tvářet v následných procesech, zvulkanizoval a dodal požadované vlastnosti konečnému výrobku, to vše za minimálních nákladů na strojní vybavení a energii. [7]

V průběhu míchacího procesu dochází ke čtyřem fázím:

- Vmíchání přísad – při pohybu rotorů dochází k vytváření kapes, do kterých se uzavírá plnivo a je následně vmícháno do elastomeru, dále dochází k vmíchání plniva v prostoru mezi rotorem a stěnou hnětiče. Důležitým faktorem usnadňujícím vmíchání přísad je podobná polarita.
- Disperze – rozpad aglomerátu z původních 10 až 100 μm až na konečných 1 μm v závislosti na charakterizaci plniva a podmínkách míchacího cyklu a vlastnostech elastomeru.
- Distribuce – homogenizace, jednotlivé složky jsou náhodně distribuovány ve směsi.
- Plastikace – snížení viskozity, kdy plastikační činidla změkčí směs. [7]

Popsané rozdělení je schematické a není v průběhu procesu míchání zřetelné, jednotlivé fáze se vzájemně překrývají, probíhají současně a například distribuce probíhá v celé délce míchacího cyklu.

Pro zajištění dobře zamíchané směsi je potřeba:

- Snížit počet přerušení míchacího cyklu na nezbytném minimu, při zvednutém klátu dochází k málo efektivnímu míchání.
- Přídavek plniv uskutečnit co nejdříve v míchacím cyklu, kdy má elastomer nízkou teplotu a vysokou viskozitu, což poskytuje vyšší smykové síly za stejných rychlostí.
- Oleje a změkčovadla, která snižují viskozitu přidat co nejpozději v cyklu.
- Oleje a změkčovadla mohou vytvořit povlak na rotorech a komoře, proto se dávkuje s částí plniv, která je absorbují. [7]

Pravidla pro dosažení dobře zamíchané směsi jsou protichůdná, tak jako více pravidel v gumárenském průmyslu.

Vzhledem ke složitosti míchacího procesu se kaučuková směs obvykle míchá v několika stupních:

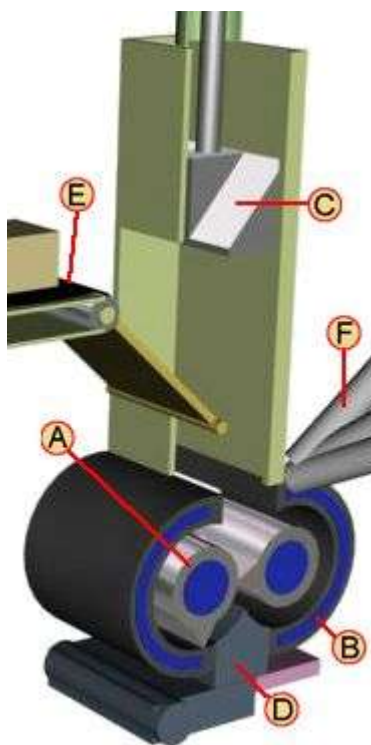
- Jednostupňové míchání – směs je míchána v hnětiči jen jednou za postupného přidávání složek směsi s přídavkem vulkanizačního systému na závěr nebo po míchání pomocí dvouválce. Používá se zřídka na jednodušší směsi, málo náchylné k produkci tepla při míchání.
- Dvoustupňové míchání – nejpoužívanější postup, kdy v prvním stupni se přidává elastomer, plniva a ostatní přísady mimo vulkanizační systém a urychlovačů a míchá se tzv. základová směs (batch). Ve druhém stupni dojde k zamíchání vulkanizačního systému a urychlovačů a výsledkem je finální směs schopná vulkanizace.
- Vícestupňové míchání – může znamenat, že mezi prvním a druhým stupněm dochází k jednomu nebo vícenásobnému přemíchání základní směsi. Důvodem může být zvýšení homogenizace směsi pro náročné aplikace, postupné přidávání přísad nebo nevyhovující výsledky testů a nutnost přemíchání.

Upřednostňovaným dvoustupňovým mícháním se získává dobrá disperze jednak proto, že se zde navíc projevuje vliv „zrání“ (difúzní pochody) při skladování základu, jednak proto, že mezi prvním a druhým dochází k ochlazení, materiál klade větší odpor a zvýšené namáhání ve stříhu (smyku) vede k lepší disperzi. Průběh prvního míchacího cyklu může proběhnout za vyšších teplot bez rizika navulkanizování. [8]

Míchací cyklus nesmí být příliš dlouhý, mohlo by pak dojít k plytvání času, energie a dále k vystavení směsi vysokým teplotám, smykovým silám a vmíchání plniv do kaučuku nebo k rozpadu organosilanů a navulkanizování.

3.3 Hnětič

Je zařízení, které ve kterém probíhá diskontinuální míchání směsí, pro svoji robustní konstrukci je především využíván pro míchání vysoce viskózních materiálů. V průběhu takového míchání dochází ke generování tepla, proto jsou hnětiče standardně vybaveny chlazeným pláštěm pro odvod tepla. Využívá stejného principu jako dvouválec, ale celé ústrojí je uzavřeno v komoře a probíhá za zvýšeného tlaku, ovládání včetně navažování je plně řízeno počítačovou jednotkou.



Obrázek 8 Schéma hnětiče [16]

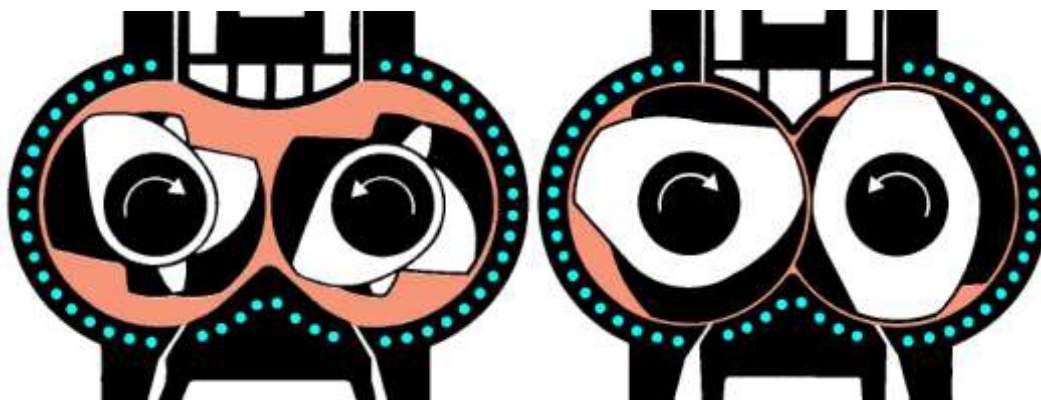
A – Hnětadla, rotory, uložené v hnětací komoře, B – hnětací komora, se zařízením pro vstříkávání tekutých přísad, C – horní přítlačný klín, D – spodní uzávěr, E – pásová váha s přísadami, F – násypka.

3.3.1 Tangenciální rotory

Tangenciální rotory jsou rotory v takovém uspořádání, kde se oběžné dráhy rotorů se neprotínají. Nejvyšší smykové síly se vytváří v prostoru mezi hranou rotoru a stěnou hnětiče tlačení a smýkáním směsi po stěně hnětiče. Trhání a překládání se uskutečňuje při přesunu směsi z jednoho rotoru ke druhému. Tangenciální rotory dosahují rychlejší vmíchání přísad a mají kratší míchací doby. V komoře zabírají méně místa, mohou tedy míchat větší dávky. Mají výhodu nezávislých rychlostí, variabilitu tvaru rotorů a počtu břitů.

3.3.2 Intermix rotory

Intermix rotory jsou rotory, jejichž oběžné dráhy se protínají a výstupky jednoho rotoru zapadají do prohlubní druhého rotoru. K míchání dochází převážně v prostoru mezi rotory při zasahování jednoho rotoru do druhého při hnaní materiálu v opačných směrech, kde se materiál posunuje po délce rotorů, překládá a trhá. Dosahují se vyšší intenzity míchání, lepšího stupně dispergace a lepší kontroly teploty skrze větší styčnou plochu. Byly vyvinuty k míchání základových silika směsí. [16]



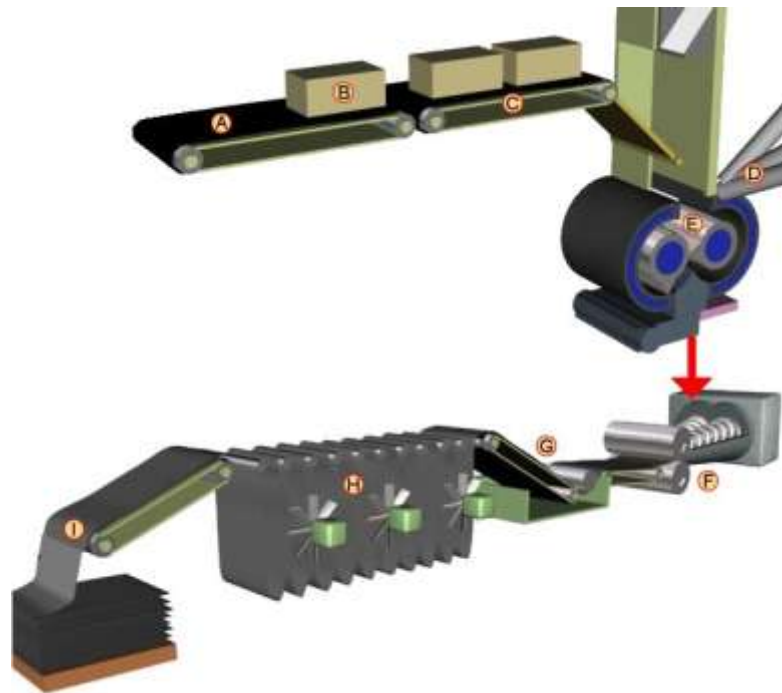
Obrázek 9 Rotory hnětiče: vlevo tangenciální, vpravo intermix rotory [16]

Zjednodušeně řečeno pro jednodušší sazové směsi, kde je důraz kladen na produktivitu míchacího procesu se používají tangenciální rotory, pro složitější silikové směsi se upřednostňují intermix rotory.

3.4 Míchací linka

Je zařízení, které obsahuje všechny prvky potřebné v průběhu procesu míchání. Proces je maximálně automatizován, pro zajištění stálosti míchacího procesu a eliminaci vlivu lid-

ského faktoru. Výstup z hnětiče je dávka směsi, výstupem z míchací linky je plást kaučukové směsi, zařazením hnětiče do linky se tedy dosáhne téměř kontinuálního výstupu.



Obrázek 10 Schéma míchací linky [16]

A – Pásová váha, B – kaučuk ve formě balíků, C – plnicí dopravník, D – násypky přísad, E – hnětič, F – vytlačovací stroj, G – smáčecí roztok se separační emulzí, H – chladička plástů, I – skládání plástů na paletu.

3.5 Míchací postupy

Postup přidávání jednotlivých přísad se ustálil na několika postupech:

- Konvenční metoda míchá elastomer s těžce rozmíchatelnými přísadami (plniva) jako první, kapalné složky (oleje) se přidávají později. Dosahují se nejdelší míchací časy a rychlý nárůst teploty, ale tato metoda umožňuje jednostupňové míchání.
- Obrácená metoda znamená, že se nadávkuje všechny suché ingredience mimo elastomer, následované tekutými přísadami. Kaučuky se přidávají naposled. Používá se při vysokém dávkování změkčovadel.
- Sendvičová metoda se používá v případě nutnosti použít dva nemísitelné (těžce mísitelné) kaučuky. Míchá se první kaučuk s plnivem, následován oleji s přísadkou druhé-

ho kaučuku na závěr. Využívá se skutečnosti, že kaučuková směs má lepší snášenlivost k přísadám než kaučuk samotný. [7], [15]

Pravidla pro výběr správné metody míchání není exaktní záležitostí a konečná volba je založena spíše na znalostech technologa a zkušenostech s danou směsí.

4 ZKUŠEBNÍ METODY A VLASTNOSTI

Zkoušky gumárenských směsí jsou hlavními faktory zajišťující stálou úroveň polotovarů a tím určující kvalitu výrobku.

Ideální zkouška je taková, která je rychlá, málo závislá na operátorovi a jednoduchá na přípravu. Zařízení by pak mělo být nenákladné na pořízení, levné na provozování a údržbu. V praxi používané zkoušky se provádí z důvodu sledování úrovně kvality směsi a nemají vždy přímou souvislost k vlastnostem. [7]

4.1 Základní pojmy

4.1.1 Plasticita

Schopnost trvale se nevratně deformovat účinkem vnější síly, synonymem je slovo tvárnost.

4.1.2 Elasticita

Schopnost materiálu se vratně deformovat účinkem vnější síly, tj. nabýt původního tvaru po odeznění deformačních sil. [1]

4.1.3 Viskoelastické chování

Chování pryžových výrobků pod cyklickým namáháním, což znamená, že část dodané energie se uloží vratně (elastické složka) a menší část se převede na teplo (viskózní složka). Skoro ve všech aplikacích je absorpce tepla nežádoucí, u pláštěů způsobuje vyšší valivý odpor a tím zvyšuje spotřebu paliva. Toto pravidlo neplatí pro všechny aplikace a použití, neplatí například pro závodní pláště a pláště HiTech, kdy velká část pohlcené energie má za následek výbornou přilnavost.

4.1.4 Hystereze

V gumárenském průmyslu se jedná o proces, kdy dochází k produkci tepla za dynamického namáhání. Hystereze je způsobena třením molekul mezi sebou a důsledkem je hřtí, což je vzrůst teploty tělesa při jeho vystavení dynamickému namáhání, část vložené energie se totiž přemění v teplo.

U plněných kaučukových směsí je ztráta energie důsledkem vnitřního tření a přerušování a obnovování vazeb plnivo – polymer. Dynamické namáhání má za důsledek vzrůst teploty způsobené hysterezi. Tato odezva materiálu se měří, rozkládá se na složky elastické a viskózní, které se pak používají k předpovědi chování vulkanizátu. Vzájemný poměr těchto je $\tan \delta$, což je obvyklý způsob vyjádření hystereze. [10]

Hystereze se měří na RPA 2000, kde je vzorek nejprve zvulkanizován bez namáhání, předejde se tak přerušování aglomerátů plniva. Potom se vzorek ochladí a při frekvenci 20 Hz je vystaven deformacím o 0,5 až 15 %. Výsledné $\tan \delta$ mezi 40 až 70 °C se používá pro predikci příspěvku běhounu k valivému odporu. Hodnoty ztrátového faktoru $\tan \delta$ za 0 °C se u běhounových směsí používají k predikci trakce za mokra. Čím je vyšší hystereze, tím lepší je trakce za mokra. U letních pláštů je zase požadováno dosažení co nejnižší hystereze, což koresponduje s dosažením nízkého koeficientu valivého odporu. Komplexní modul v rozmezí teplot -20 až 0 °C se používá k predikci trakci na sněhu a ledu, čím nižší je hodnota, tím lépe. [10]

4.1.5 Payne efekt

Jedná se o zmírnění napětí za malých deformací. Payne efekt je přiřazován rozpadu sítě agregátů plniva. Čím více je směs plněna, tím silnější je vytvořená síť plniva a tím silnější je Payne efekt, další zvýšení je dosaženo větším povrchem částic nebo také zmenšující se velikostí částic plniva. To je zapříčiněno menší vzdáleností agregátů a tudíž větší pravděpodobností vytvoření sítě. Při deformacích do 10 % je Payne efekt odpovědný za úroveň hystereze a důsledkem u zvulkanizovaného pláště je ovlivnění valivého odporu a elektrického odporu.

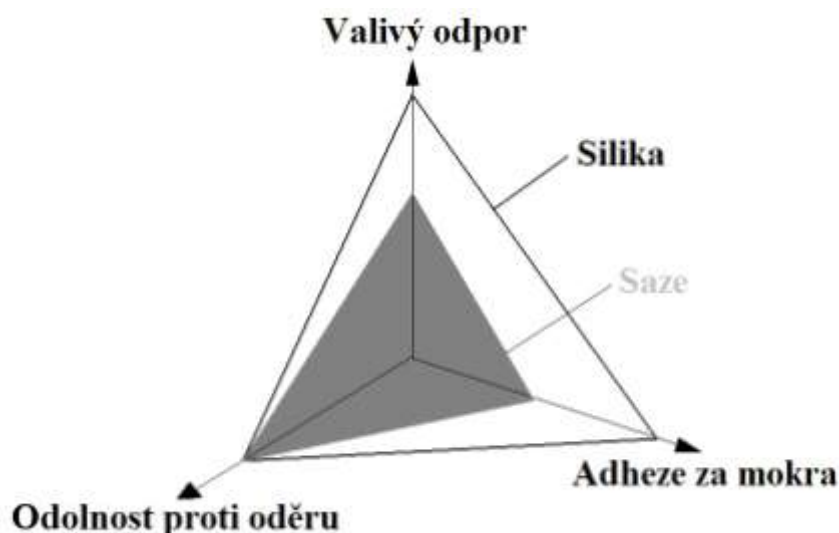
Payne efekt je snížen povrchovou aktivitou plniva, kdy se vytvoří silnější vazba polymer-plnivo. Vazby plnivo-plnivo a plnivo-polymer jsou tedy protichůdné procesy. [17]

4.1.6 Valivý odpor

Valivý odpor je síla potřebná k překonání hysterezní ztráty v odvalujícím se plášti. Tento parametr se stal důležitým po přijetí zákonů vyžadujícím snížení spotřeby pohonných hmot automobilů. Ve vyšších rychlostech se valivý odpor může podílet na spotřebě pohonných hmot až z jedné čtvrtiny energie potřebné na pohyb. Uvádí se, že snížení valivého odporu pláště o 30 % má za následek snížení spotřeby pohonných hmot automobilu o cca 5 %, na čemž se běhoun podílí 25 až 40 %.

Původní pokusy o snižování hysterezních ztrát skončily zjištěním, že byla snížena také řada jiných důležitých vlastností běhounu, jako jsou adheze nebo oděruvzdornost, které jsou podmíněny vysokou hysterezí, ale v jiných frekvencích.

Valivé ztráty vznikají při nízkých frekvencích do 120 Hz a nízkých teplotách mezi 50 až 70 °C, adheze za mokra pak souvisí s vysokými frekvencemi (50 kHz až 1 MHz) a vyšší teplotou (100 až 150 °C). Požadavkem tedy je najít směs, která bude vykazovat za různých teplot a frekvencí rozdílné hodnoty ztrátového faktoru. Toho se dosahuje posunutím teploty skelného přechodu do blízkosti -20 °C (zvýšení $\tan \delta$), manipulací s makrostrukturou kaučuku a interakcí polymer-plnivo (snížení $\tan \delta$). [15], [18]



Graf 1 Trojúhelník popisující vzájemnou závislost mezi valivým odporem, odolností proti oděru a adhezí za mokra – silika vs. saze [12]

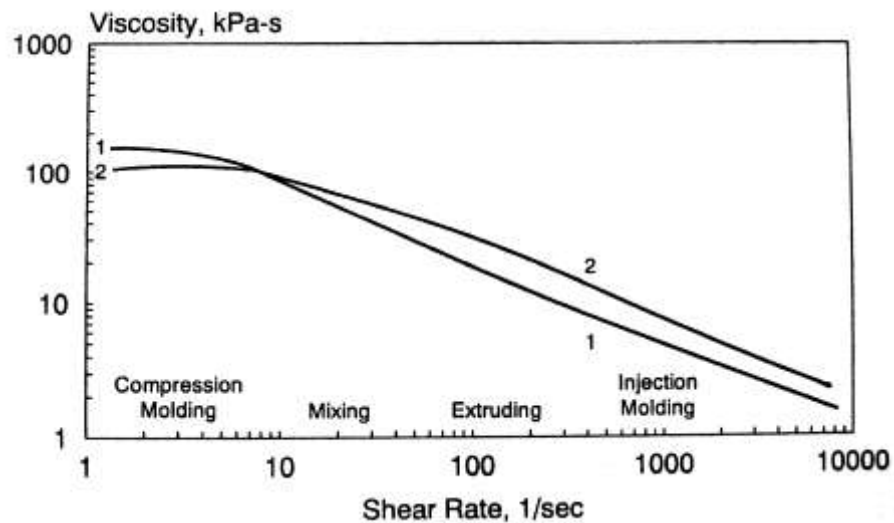
4.2 Zkoušky

Viskozita Mooney

Viskozita Mooney jen zhruba odpovídá průměrné molekulové hmotnosti a kvalitě míchání kaučukové směsi. Metoda je málo citlivá při hodnotách nad 80 MU a její další nevýhodou je měření při smykových rychlostech kolem 1 s^{-1} , což je mnohem níže, než kdy probíhají zpracovatelské procesy. [10]

Viskozita Mooney patří mezi často prováděné zkoušky, neodpovídá však na otázku o elasticitě polymeru, ani o vlastnostech kaučukové směsi ve zpracovatelských podmínkách,

nicméně vzhledem k četnosti používání se viskozita Mooney se asi nestane zbytečnou, ale jen se doplní o další testy. [15]



Graf 2 Porovnání dvou směsí se stejnou hodnotou Mooney, ale různým profilem [10]

4.2.1 Tahové zkoušky

Jedny z nejčastěji používaných zkoušek v gumárenském průmyslu. Provádí se na trhacích strojích, kde jsou z vulkanizované vzorky ve tvaru oboustranné lopatky natahovány danou rychlostí (obvykle 500 mm/min) za sledování celkové síly, protažení a síly potřebné k protažení na určenou délku. Křivka závislosti deformace nemá lineární průběh, proto se měří síla potřebná k protažení vzorku o danou délku (obvykle o 100 % a 300 % a tyto hodnoty se pak často, i když nesprávně, označují M100 respektive M300). [10]



Obrázek 11 Zkušební těleso pro stanovení pevnosti v tahu

Grafickým vyjádřením je tahová křivka, která nemá lineární průběh, ale připomíná tvar písmene S.

V průběhu praktické části byly měřeny:

Pevnost v tahu

Pevnost v tahu je zatížení potřebné k přetržení zkušební tělesa a vypočítá se:

$$\sigma_p = \frac{P_p \times s_0}{b_0}$$

kde σ_p – pevnost v tahu [Pa]

P_p – zatížení při přetržení [kg]

b_0 – původní šířka pracovní části [cm]

s_0 – původní tloušťka pracovní části [cm]. [13]

Prodloužení

Prodloužení je rozdíl měřené délky pracovní části zkušebního tělesa v určitém okamžiku zkoušky a původní délky pracovní části.

$$\varepsilon = \frac{(l - l_0)}{l_0} \times 100$$

kde ε – prodloužení v %, vztažené na původní délku pracovní části,

l – vzdálenost rysek pracovní části v určitém okamžiku,

l_0 – původní vzdálenost rysek pracovní části. [13]

Modul

Modul je poměrné napětí, při kterém se dosáhne určitého předem zvoleného prodloužení pracovní části zkušebního tělesa. Modul se stanovuje podle možných výsledků zkoušeného materiálu, u pryže se jedná obvykle o 100 % a 300 %. Udává se v přepočtu na původní průřez vzorku. Tento způsob se používá i přesto, že se technicky vzato nejedná o modul. Důvod je jednoduchý, změřit okamžitý průřez vzorku v momentu přetržení je poměrně komplikovaná záležitost. Hodnoty pak můžou být i řádově vyšší, ale této metody se používá na porovnání řady vzorků mezi sebou.

$$\sigma_x = \frac{P_x \times s_0}{b_0}$$

kde σ_x – je modul při x % prodloužení [Pa],

P_x – zatížení při x % zatížení [kg],

b_0 – původní šířka pracovní části [cm],

s_0 – původní tloušťka pracovní části [cm]. [13]

Většina výrobků z pryže není namáhána více než do 30 % protažení, takže závislost deformace na napětí není důležitá pro výrobek při používání, ale tato zkouška poskytuje nástroj pro sledování případné nekvality zamíchání směsi a míru elastických vlastností kaučukové směsi. Dříve sloužily také k určení optima vulkanizace.

4.2.2 Strukturní pevnost

Měří se odpor proti natržení a dalšímu trhání, zkouší se na stejném stroji jako pevnost a tažnost, ale používá se jiné zkušební těleso. Na těleso se působí silou až do úplného přetržení, přitom se sleduje síla k tomu potřebná. Působení síly na výrobek vede k růstu trhliny, tato obvykle 5 až 7 kolísá a dosahuje několika lokálních maxim a minim.

Tato zkouška se nevztahuje přímo na vlastnosti výrobku a naměřené hodnoty jednotlivých metod (druhy vzorků) nejsou mezi sebou porovnatelné. Výsledky testu jsou navíc velmi citlivé na přípravu vzorku, tloušťku, tvar, na množství a rozmíchání plniv a úroveň vulkanizace. Na základě odolnosti proti dalšímu trhání je možné usuzovat na hustotu síťování, stav vulkanizace a také na typu plniva a plnění. Síla potřebná k iniciaci růstu trhliny je odlišná od síly potřebné k růstu trhliny.

Rozšíření této zkoušky lze přičíst na vrub spíše jednoduchosti a rychlosti zkoušky, skutečnosti, že výsledky nevyžadují složitou interpretaci a naměřené hodnoty mohou být použity jako měřítko kolísání úrovně kvality. [10]

Vlastnost je především důležitá pro běhounové směsi, kde označuje odolnost proti vytržení dezénových bloků.

Vypočítá se podle vzorce:

$$A = \frac{P_p}{s_0}$$

kde A – odpor proti dalšímu trhání v kg / cm,

P_p - zatížení při přetržení zkušebního tělesa v kg,

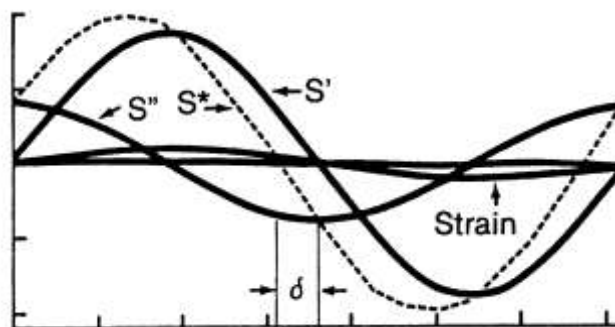
s_0 - tloušťka zkušebního tělesa před zkouškou v cm. [13]

4.2.3 Dynamické vlastnosti

Přezkové výrobky jsou často při svém použití dynamicky namáhány. Nejlepší způsob, jak se dá měřit a určit (kvantifikovat) dynamické vlastnosti vulkanizátu u kaučukové směsi je její vystavení sinusovému namáhání vulkanizátu a měření odezvy a výsledného fázového úhlu (δ). Z komplexního smykového modulu G^* je pak vypočítán ztrátový smykový modul G'' (viskózní složka modulu) a akumulovaný smykový modul G' (elastická složka modulu).

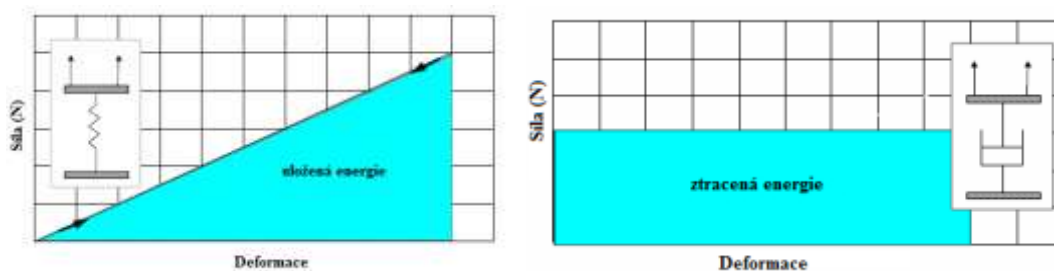
Měřením dynamických vlastností vulkanizátu lze predikovat úroveň valivého odporu, odezvu na řízení, trakci za sucha, mokra a na sněhu. Každá vlastnost je měřena za specifických podmínek, každý test má definovanou teplotu, frekvenci, dobu a deformaci. V průběhu testu je pak nutné přesně dodržet tyto dané podmínky zkoušky. [10]

Oscilační reometr RPA 2000 měří kroučící moment skrze vyvinutí sinusové deformace na nezvulkanizovaný vzorek v uzavřené a utěsněné komoře podle ASTM D6204.



Graf 3 Zpoždění deformace za napětím [10]

Odezva na působící kroučící moment je zpožděna o fázový úhel vlivem viskoelastického chování testovaného kaučuku. Fázový úhel vyjadřuje toto zpoždění. Z kroučícího momentu a fázového úhlu se pak vypočítá elastická složka kroučícího momentu S' a viskózní složka kroučícího momentu S'' .



Obrázek 12 Vektorové diagramy znázorňující dynamické vlastnosti [19]

Ztrátový smykový modul G'' se vypočítá podle vzorce:

$$G'' = \frac{k \times S''}{\varepsilon}$$

Ztrátový faktor se vypočítá podle vzorce:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad \text{nebo} \quad \tan \delta = \frac{S''}{S'}$$

Komplexní smykový modul se vypočítá podle vzorce:

$$G^* = \sqrt{G'^2 + G''^2}$$

kde k – konstanta vyjadřující geometrii dutiny,

G^* – komplexní smykový modul, modul pružnosti ve smyku,

G' – reálná část smykového modulu, elastický člen charakterizující tu část energie, která je při cyklických deformacích vratně uložena v materiálu,

G'' – imaginární část smykového modulu, viskózní člen charakterizující tu část energie, která se při cyklické deformaci přemění v teplo,

δ – ztrátový úhel, vyjadřuje fázový posun (zpoždění deformace za napětím) charakterizuje disipaci energie při cyklických deformacích,

$\tan \delta$ – ztrátový faktor je poměr zastoupení viskózní a elastické složky smykového modulu, vyšší $\tan \delta$ jsou obvykle znakem směsi s vyššími hysterezními ztrátami,

ε – deformace. [10]

4.2.4 Disperze

Existují tři základní metody pro měření disperze: elektrická, mechanická a optická. Elektrická metoda spoléhá na vodivost materiál, což vzhledem k nevodivosti siliky činí tuto metodu nepoužitelnou. Mechanická metoda využívá snímací hrot pro měření drsnost povrchu uřezaného vzorku. Příprava vzorku pro tuto metodu je poměrně časově náročná a strojní vybavení nákladné. Měření optickou metodou lze dvěma způsoby: metodu přeneseného světla a metodu odraženého světla. Metoda přeneseného světla je výrazně dražší

a komplikovanější, protože používá elektronového mikroskopu. Měření odraženého světla je rychlá, snadná na obsluhu a cenově příznivá metoda.

Koncept měření odrazem světla a vyhodnocování je porovnávání zvětšeného snímku ke zvolené stupnici a je založen na normě ISO 11345/B, která vychází z předpokladu, že směs, ve které je elastomer s přísadami dobře rozmíchan bude v odraženém světle vykazovat čistou texturu bez kazů. Přítomnost nedokonale rozmíchaných přísad se ukáže nerovnostmi ve formě „hrbolků a prohlubní“ naznačujících horší disperzi přísad. Velikost a četnost těchto nerovnoměrností je použita pro hodnocení stupně, do kterého je směs nedokonale rozmíchána.

5 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem diplomové práce bylo ověřit možnosti měření disperze plniv u reálných gumárenských směsí pomocí přístrojů RPA2000 a disperGRADER+, sledovat vliv kvality disperze na jednotlivé vlastnosti výsledných vulkanizátů a také homogenitu míchacího procesu v reálných podmínkách.

Dále bylo cílem diplomové práce provést literární rešerši na dané téma, vyhodnotit měření a učinit patřičné závěry.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

6 ZKUŠEBNÍ SMĚSI

Pro praktickou část diplomové práce byly vybrány dvě kaučukové směsi používané pro běhouny na bázi styrenbutadienového kaučuku v kombinaci s přírodním kaučukem. Z důvodu nemožnosti sdílet know how a prozradit přesné složení zkoušených směsí jsou uvedeny pouze hrubé charakteristiky obou směsí.

Složka	Směs A		Směs B	
	typ	dsk	typ	dsk
Elastomer	SBR	75	SBR	75
	NR	25	NR	25
Plniva	silika	90	silika	65
	saze	0	saze	0

Tabulka 1 Charakteristika směsí

Kaučukové směsi byly standardně míchány dvoustupňově, za použití hnětiče s intermix rotory a kontrolovanými otáčkami v závislosti na teplotě. Pro dvě dávky směsi B byl přidán třetí míchací stupeň, tzv. přemíchání, pro ověření stavu elastomerních řetězců při dalším míchání.

V průběhu míchacího cyklu byly všechny dávky směsí vystaveny teplotě, která umožňuje průběh silanizační reakci po dobu danou míchacím předpisem, ale udržovány pod teplotou degradace organosilanu, v tomto případě se jednalo o teplotu 155 °C, silanizační reakce probíhala po dobu tří minut.

7 ZKUŠEBNÍ STROJE

Zkoušky prováděné na kaučukových směsích jsou prováděny z důvodu zjištění, jak se bude daná směs chovat v dalším zpracovatelském kroku. Tyto zkoušky jsou nazývány zpracovatelské zkoušky. Obecně lze prohlásit, že pokud je zkouška jednoduchá, potom nevypovídá přesně o zpracovatelnosti a naopak, pokud má vypovídající hodnotu, pak není jednoduchá.

Zpracovatelnost je subjektivní pojem a do určité míry závisí na tom, jaké jsou požadavky na materiál, na jakých strojích bude zpracováván. Zpracovatelnost kaučukových směsí dále komplikuje fakt, že tyto jsou vystaveny kombinaci smyku a protažení. Jedná se o viskoelastické materiály, což znamená, že pokud jsou deformovány, vykazují obojí, jak viskózní tak i elastické odezvy. Viskózní odezva je úměrná rychlosti deformace, zatímco elastická odezva je úměrná velikosti deformace. Dále viskoelastické vlastnosti kaučuků kolísají se změnami v působené deformaci, frekvenci a teplotě. [7]

Měření bylo provedeno v demoroom v prostorách FT UTB na strojích Alpha Technologies.

7.1 Rubber Process Analyzer RPA 2000

Je testovací zařízení pro měření vlastností polymerů před, v průběhu a po vulkanizaci. RPA 2000 je schopno měřit dynamické vlastnosti vyvinutím sinusové deformace v různých teplotách o různých frekvencích na vzorek kaučuku vložený do uzavřené, tlakové komory. [20]

7.1.1 Oblasti použití RPA 2000

Měření vstupních elastomerů:

- stanovení dynamické viskozity v širokém rozsahu rychlosti smykové deformace,
- stanovení distribuce molekulové hmotnosti,
- stanovení odolnosti vůči stárnutí za přesně definovaných podmínek,
- kontrola zpracovatelnosti elastomerů.

Měření výsledných směs:

- kontrola kvality míchání,
- stanovení disperze použitých plniv,

- stanovení stupně silanizace,
- stanovení zpracovatelnosti.

Stanovení vulkanizačních charakteristik:

- isothermní vulkanizace,
- neisothermní vulkanizace.

Měření výsledných vulkanizátů:

- stanovení tlumicích vlastností výsledných vulkanizátů,
- stanovení hodnoty valivého odporu pláštěů pneumatik,
- stanovení hodnoty „hřetí“ pláštěů pneumatik,
- stanovení stability výsledných vulkanizátů,
- stanovení stupně relaxace výsledných vulkanizátů. [19]



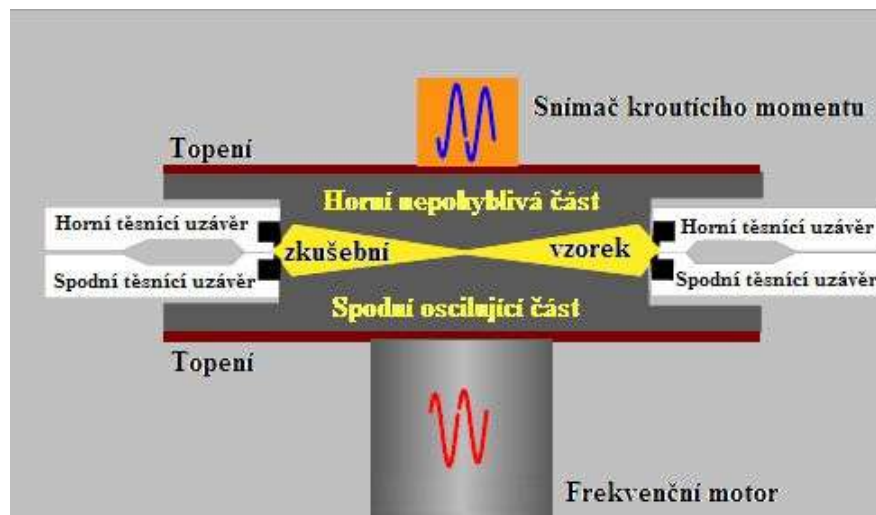
Obrázek 13 Rubber Process Analyzer RPA 2000 [21]

Vysoká citlivost umožňuje sledovat drobné změny v typech a množstvích přísad a jejich vlivu na změny vlastností směsí. RPA 2000 je navržen tak, aby umožňoval široké spektrum možného nastavení proměnných: teploty, oscilace, úhel oscilace a času.

Měřený vzorek o hmotnosti kolem 5 g je vložen do vyhřívané dutiny a uzavřen silou 15 kN a namáhán. Krouticí moment je z dolní matrice přenášen vzorkem na horní matrici a zde snímán čidlem. Konstrukce typu kužel – kužel je zvolen záměrně, aby po celém povrchu zkoušeného vzorku bylo zaručeno stejné smykové namáhání. Náměry z čidla jsou odeslány do počítače stroje, který vypočítá požadované vlastnosti, zobrazí výsledky a uchová data pro další analýzu. Pokročilé softwarové vybavení eliminuje vliv obsluhy od vložení vzorku, až po dokončení testů a zobrazení.

Celý proces probíhá za kontrolované teploty, která může zůstat konstantní v průběhu celého testu nebo se může pohybovat dle zadání v teplotním rozsahu 30 až 230 °C s přesností 0,3 °C.

RPA 2000 je vybaven samostatným pohonem, který umožňuje nastavit oscilaci v rozmezí od 0,05 do 90° (0,3 – 1255 %) a frekvencích od 0,03 do 90 Hz a provádět testy v délce 0 až 9999 minut. Unikátní vlastností toho přístroje je možnost měřit při velmi vysokých hodnotách úhlu deformace společně s vysokými hodnotami frekvence oscilace.



Obrázek 14 Měřicí ústrojí RPA 2000 [19]

Vzorek je v průběhu testu vložen mezi dvě biaxiálně orientované fólie z PTFE, který je stabilizován až do teploty 230 °C. Tloušťka je minimalizována na 23 µm pro zvýšení citlivosti snímání odezvy vzorku.

Všechny testy se definují v programu Eclipse Enterprise, který je běžnou součástí RPA 2000. Uživatel si testy tvoří v editoru podle vlastního uvážení, zadává podmínky měření, kombinuje testy a volí zobrazování výsledných měřených veličin. [19], [21]

7.1.2 Měření interakce plnivo-plnivo a plnivo-polymer na RPA 2000

Silanizace				
Fáze	Čas	Teplota	Frekvence	Úhel deformace
	[s]	[°C]	[Hz]	[%]
Ready	do dosažení teploty	100	0	0
Strain	dle délky testu	100	0,1	1; 450

Tabulka 2 Nastavení pro měření jednotlivých interakcí

V první fázi testu dochází k temperování vzorku na požadovanou teplotu. Zkouška samotná je rozdělena do dvou částí, kdy v první se měří interakce plnivo-plnivo při nízkých hodnotách deformace (1% oscilace) a zaznamenává se velikost elastického členu smykového modulu G' . V druhé části je deformace vysoká (450% oscilace) a hodnotí se velikost elastického členu krouticího momentu S' , což vypovídá o soudržnosti polymerní sítě. Čím nižší je interakce plnivo-plnivo tím lepší je disperze použité siliky a tím více volných silanolových skupin je zpřístupněno pro reakci se silanem. Z toho plyne vyšší účinnost silanizační reakce. Naopak hodnota krouticího momentu S' při vysokých úhlech deformace hodnotí, zda vlivem teploty při silanizační reakci nedošlo k nežádoucímu navulkanizování směsi. To znamená, že by při silanizační reakci byla překročena kritická teplota a došlo by k uvolnění síry z organosilanu, která by započala síťování. Proto by hodnota S' měla být co nejnižší [9]

7.1.3 Měření $\tan \delta$ na RPA 2000

Tan δ				
Fáze	Čas	Teplota	Frekvence	Úhel deformace
	[s]	[°C]	[Hz]	[%]
Ready	do dosažení teploty	160	0	0
Delay	dle T_{90}	160	0	0
Strain	dle délky testu	60	5	0 až 100

Tabulka 3 Nastavení pro měření $\tan \delta$

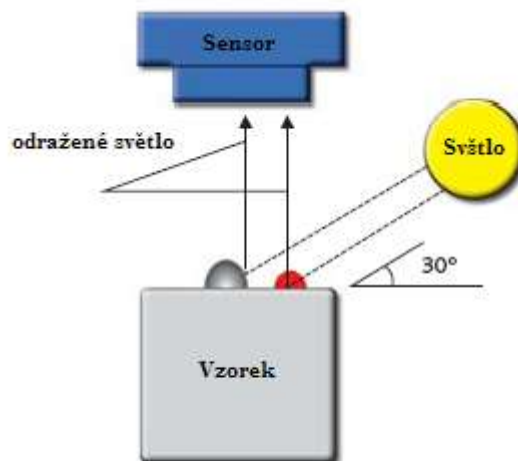
Tan δ může teoreticky nabývat hodnot v intervalu $\langle 0;1 \rangle$, kdy 0 znamená dokonale viskózní těleso a hodnota 1 představuje dokonale elastické těleso. V praxi jsou vždy zastoupeny obě složky a mezní stavy nenastávají.

V první fázi je vzorek z vulkanizován, ve druhé fázi se vytemperuje (ochladí) na požadovanou teplotu (60 °C) a ve třetí fázi je namáhán v proměnlivých deformacích od 0 do 100 %. Vyhodnocován je poměr viskózní k elastické složce krouticího momentu.

7.2 DisperGRADER+

Jedná se o zařízení pracující na principu odrazu světla z povrchu zkušební vzorku. Jde o tzv. Reflective Light Microscope (odrazový světelný mikroskop), který pomocí odraženého světla dopadajícího na povrch zkušební vzorku snímá jeho odraz a pomocí zvětšení jej převádí do počítačové formy. Rovná plocha je viděna jako černá, zatímco povrchové nečistoty jsou zobrazeny v odstínech šedobílé.

DisperGRADER+ nabízí přímé měření disperze a charakteristik souvisejících s disperzí, umožňuje digitální zpracování obrazu k určení stupně disperze, disperzi plniv a velikost aglomerátů. [21]



Obrázek 15 Princip měření disperze [19]

7.2.1 Oblasti použití DisperGRADER+

- kvantitativní hodnocení disperze,
- snadná a rychlá obsluha,
- přesné, plně automatické vyhodnocení,
- měření kaučukových směsí i hotových vulkanizátů,
- měření disperze u směsí na bázi sazí i siliky.

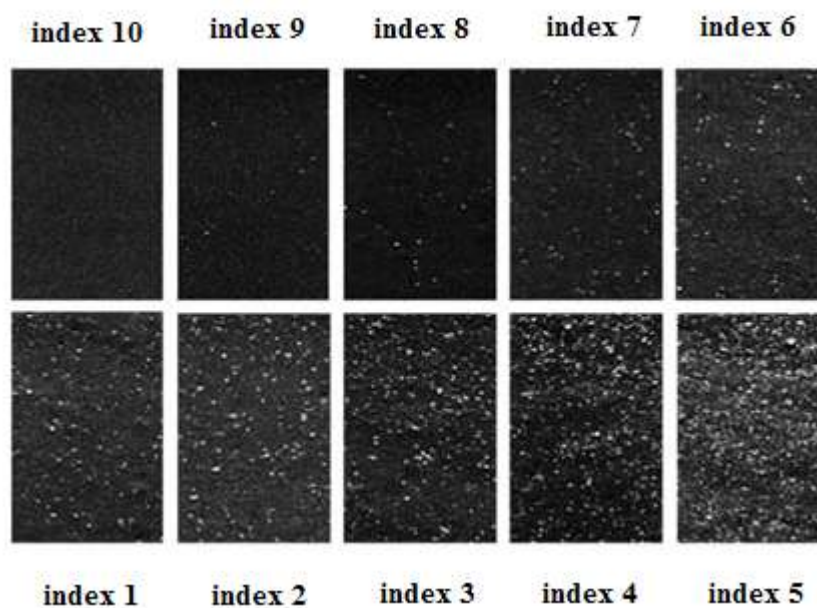
Pravidelné používání tohoto zařízení poskytuje informace o:

- efektivitě míchacích procesů,
- materiálových vlastnostech,
- zpracovatelských vlastnostech,
- kvalitě výsledných produktů. [21]

Výsledky měření jsou hodnoceny na třech stupnicích a vyjádřeny jako hodnoty X, Y a Z.

7.2.2 Hodnota X

Hodnota X může nabývat hodnot od 1 do 10. Hodnota X je hodnocení přirovnáním ke zvolené referenční stupnici pro daný typ kaučuku. Je to měřítko distribuce plniva. [22]



Obrázek 16 Stupně disperze plniv [21]

7.2.3 Hodnota Y

Hodnota Y může nabývat hodnot od 1 do 10. Hodnota Y je založena na velikosti a počtu aglomerátů způsobujících odraz světla od povrchu nerovností. Při stonásobném zvětšení jsou ignorovány agregáty o velikosti pod 23 μm , při třicetinasobném zvětšení jsou ignorovány agregáty o velikosti pod 20 μm . Hodnota Y je pak odvozena od množství výskytu agregátů odpovídajících rozlišení přístroje. Je nutné dodat, že má nízkou vypovídající schopnost v rozsahu dobře až velmi dobře zamíchané směsi. [22]

7.2.4 Hodnota Z

Hodnota Z byla zavedena, protože hodnoty X a Y mají svá omezení při popisu dispergace ve směsích, výsledky různých směsí totiž vykazují malé rozdíly, což přispívá k nízké rozlišovací schopnosti.

Jedná se o jednoduché, jedinečné a smysluplné vyjádření disperze. Hodnota Z nabývá hodnot od 0 (velmi špatně zamíchaná směs) až po 100 (dokonale zamíchaná směs). Vychází ze sledování experimentálně míchaných směsí a má nastavenou stupnici v rozsahu co nejlépe až co nejhůře zamíchaná směs. Využívá se několik stupnic z nabídky knihovny přístroje, pro různé směsi a různá plniva (ztužující, poloztužující a neztužující), přičemž výběr stupnice je věcí individuální volby. [22]

Vzorec pro výpočet hodnoty Z:

$$Z = 100 \times \frac{1 - WA}{35}$$

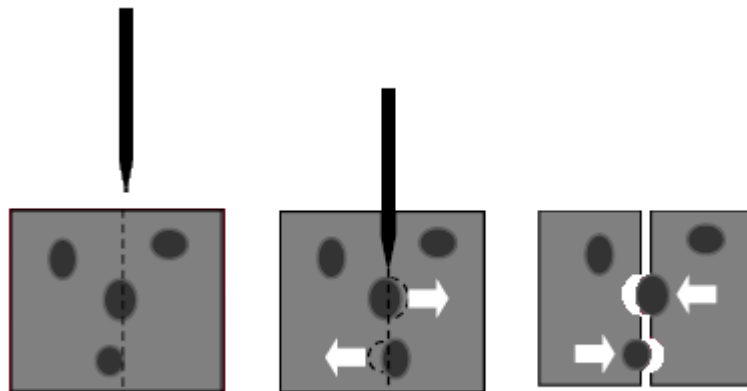
kde WA je procento šedobílé plochy

7.2.5 % Disperze

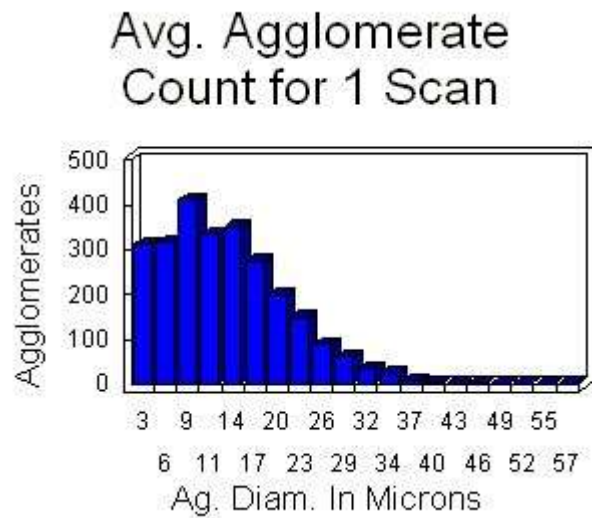
Je hodnota, která vypovídá o množství plniv, které jsou rozptýleny ve směsi na dostatečně malé částice. Nabývá hodnot od 0 do 100 [%]. Bere v úvahu jen viditelné částice nad prahovou hodnotou a bere v úvahu stupeň plnění směsi.

7.2.6 Měření disperze

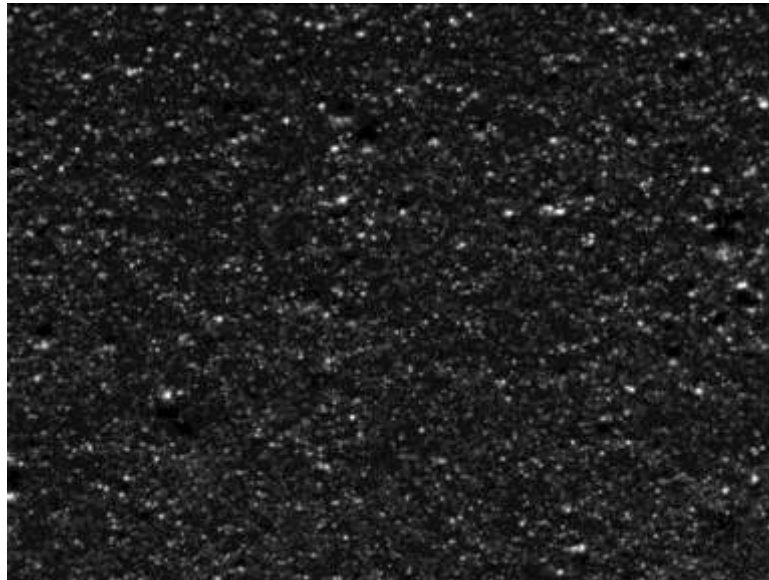
Pro vyhodnocování zkušebních směsí byla vybrána metoda CB_(X,Y), se stonásobným zvětšením a s velikostí snímané plochy 2,1x1,6 mm. Z nabídky knihoven DisperGRADERu byla vybrána nejpoužívanější stupnice E.



Obrázek 17 Příprava vzorku pro měření [21]



Obrázek 18 Histogram distribuce velikostí agregátů plniva



Obrázek 19 Naskenovaný řez vulkanizátu

7.3 Tensometer 2020

Jedná se o samostatný systém navržený pro gumárenský a plastikářský průmyslu, který odpovídá normě ISO 37. Vlastní počítačová jednotka umožňuje konfiguraci jednotlivých testů, sběr a vyhodnocení naměřených dat. Rychlost posuvu je standardně 500 mm/min, maximální síla je 30 kN, případné prodloužení se sleduje dotykovým extenzometrem. [21]



Obrázek 20 Tensometer 2020 pro tahové zkoušky [21]

7.3.1 Tahové zkoušky

Z vylisovaných plotniček o rozměrech 125x125x2 mm byly vyseknuty zkušební tělesa ve tvaru oboustranných lopatek. Rychlost posuvu čelistí stroje byla 500 mm/min. Měřeny byly vždy čtyři vzorky z jedné směsi a počítána průměrná hodnota.

7.3.2 Strukturní pevnost

Z vylisovaných plotniček o rozměrech 125x125x2 mm byly vyseknuty zkušební tělesa ve tvaru oboustranných lopatek. Rychlost posuvu čelistí stroje byla 500 mm/min. Měřeny byly vždy čtyři vzorky z jedné směsi a počítána průměrná hodnota.

7.4 Cutter 2000R

Cutter 2000R je pneumaticky ovládaný vysekávací stroj pro zajištění stejného objemu vzorku. Vyseknutí vzorku pomocí stroje Cutter 2000R zajistí stejnoměrnou velikost a objem vzorků pro měření na reometru RPA 2000, které jsou obecně citlivé na kolísavou velikost vzorků a případné nenaplnění dutiny mezi disky.



Obrázek 21 Zařízení pro vysekávání vzorků Cutter 2000R [21]

8 VÝSLEDKY A DISKUSE

Byly vybrány dvě směsi na bázi kombinace SBR a NR, plněné silikou pro měření disperze v průběhu míchání a udržení stálosti míchacího procesu. Měření bylo provedeno optickou metodou odraženého světla pomocí DisperGRADERu a na základě měření dynamických vlastností směsí na stroji RPA 2000. Tyto měření byly doplněny o měření tahových vlastností a strukturní pevnosti na stroji Tensometer 2020.

Z optických měření byla použita jako nejvíce vypovídající hodnota Z a % disperze, jako smyspluplné a jednoznačné vyjádření stupně disperze. Hodnota X (přirovnání s uloženou škálou zamíchaných směsí) se stupnicí od 1 do 10 byla pro míchané směsi málo podrobná a všechny vzorky spadaly do dvou kategorií. Hodnota Y (histogram distribuce velikostí agregátů) je nevhodná pro vzájemné porovnání výsledků.

Z dynamických vlastností bylo měřeno G' (elastická složka smykového modulu) za malých deformací (1% oscilace disku) pro změření Payne efektu, které je měřítkem interakce plnivo-plnivo a vypovídá o vytvoření sítě plniva. Potvrzoval se tak předpoklad, že lépe zamíchaná směs s lepší distribucí plniv bude mít menší vzájemné interakce mezi částicemi plniva navzájem. Stavů dobře rozmíchaných plniv pak odpovídají výsledky optického měření disperze, kdy řez vulkanizátu vykazuje čistší řeznou plochu s méně nerovným povrchem. V druhé fázi testu na RPA 2000 bylo měřeno S' (elastická část krouticího momentu) za velkých deformací (450% oscilace disku), z které je usuzována míra interakce polymer-polymer. Hodnota S' by měla být dostatečně nízká, kdy nárůst S' signalizuje překročení teploty rozkladu organosilanů při míchání a nežádoucí nasítování směsi.

Dobře rozmíchaná směs obsahuje méně velkých shluků částic, které jako nečistoty, působí jako koncentrátoři napětí a snižují fyzikálněmechanické vlastnosti. Náměry tahových a strukturních zkoušek dobře rozmíchaných směsí vykazují stabilně vysoké hodnoty.

Směs A								
Směs	G' [1 %]	S' [450 %]	Hodnota Z	% Disperze	Tažnost	Pevnost	M300	Strukturní pevnost
	[kPa]	[dNm]	[%]	[%]	[%]	[MPa]	[MPa]	[N/mm]
1	233,16	7,85	57,63	68,44	502,48	26,40	9,81	26,40
2	277,52	9,27	54,18	64,13	447,38	27,70	10,03	27,70
3	275,42	8,27	55,11	65,28	474,70	26,39	10,05	26,39
4	272,95	7,64	57,31	70,69	519,63	31,71	8,81	31,71
5	294,13	7,43	64,13	68,15	504,77	27,30	9,05	31,24
6	232,39	6,99	58,77	73,04	514,75	26,74	9,53	26,74
7	273,77	7,63	48,21	44,89	472,48	27,40	9,94	27,40
8	243,39	7,22	58,96	63,45	465,35	28,55	9,33	28,55
9	285,37	7,60	60,26	73,28	373,73	28,13	10,81	28,13
10	282,53	8,17	48,68	53,83	492,95	28,90	8,00	28,90
11	304,30	7,50	38,24	24,96	522,40	32,79	7,81	32,79
12	296,41	7,30	47,83	50,24	512,55	28,47	8,28	28,47
13	295,08	5,74	50,68	49,22	502,35	27,84	8,46	27,84
14	307,16	5,90	40,96	28,76	514,03	33,55	8,66	31,68
15	274,78	5,69	52,92	61,30	458,93	29,86	8,63	29,86
16	312,75	4,97	54,29	60,55	511,20	29,44	8,50	29,44
17	265,23	5,00	65,71	56,59	452,43	27,84	9,15	27,84
18	313,96	5,22	47,32	43,26	503,82	27,27	8,59	27,27
19	291,84	5,42	48,00	47,80	500,35	31,10	9,10	31,10
20	261,33	5,95	55,20	63,34	512,13	29,26	8,55	29,26
21	279,04	7,05	47,91	43,90	498,35	27,96	8,87	27,96
22	295,98	7,56	51,41	52,13	502,16	31,14	8,32	31,14
průměr	280,38	6,88	52,90	55,78	489,04	28,90	9,01	28,99
min	232,39	4,97	38,24	24,96	373,73	26,39	7,81	26,39
max	313,96	9,27	65,71	73,28	522,40	33,55	10,81	32,79
smodch	22,55	1,17	6,68	13,00	33,34	1,98	0,74	1,84

Tabulka 4 Tabulka naměřených hodnot pro směs A

V tabulce č. 4 jsou zobrazeny naměřené hodnoty směsi A. Směsi byly měřeny v demoroom Alpha Technologies v prostorách FT UTB. Hodnoty elastické části smykového modulu (G') byly měřeny při malých deformacích (1% oscilace disku), hodnoty elastické části kroticího momentu byly měřeny při vysokých deformacích (450% oscilace disku) na stroji RPA 2000. Hodnota Z a % disperze byly měřeny na zvulkanizovaných vzorcích na principu odrazu světla z povrchu vzorku na stroji DisperGRADER+.

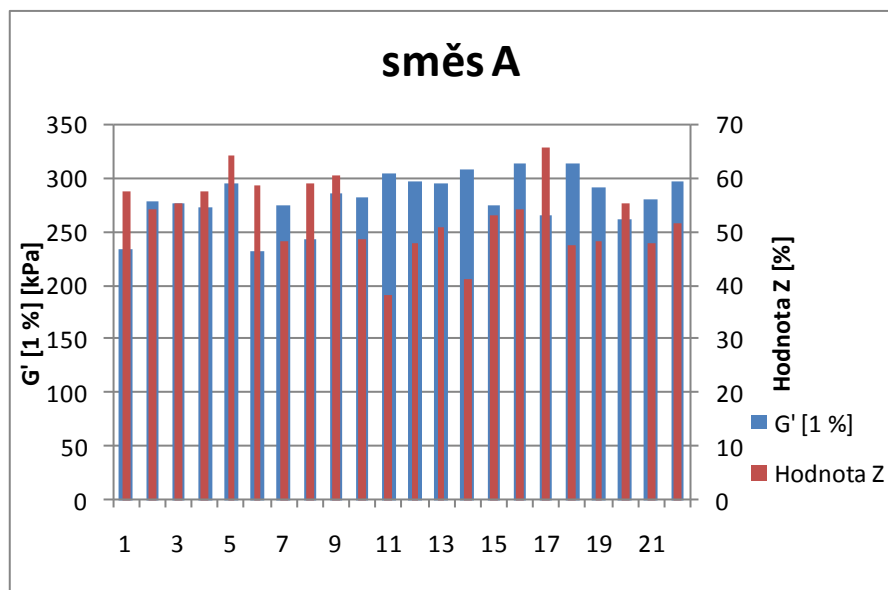
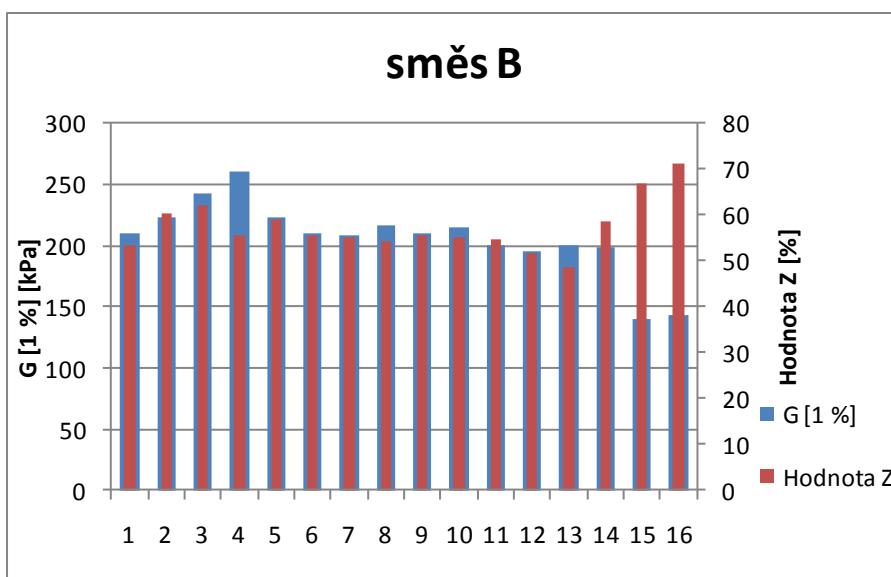
Hodnoty pevnosti, tažnosti a modulu M300 byl měřeny pomocí stroje Tensometer 2000.

Směs	Směs B							
	G [1 %] [kPa]	S [450 %] [dNm]	Hodnota Z [%]	% Disperze [%]	Tažnost [%]	Pevnost [MPa]	M300 [MPa]	Strukturní pevnost [N/mm]
1	209,86	5,56	53,52	66,21	402,45	14,36	9,86	26,16
2	223,24	5,34	60,39	73,72	520,70	16,44	8,79	25,72
3	243,52	5,12	62,34	76,77	380,13	13,95	10,31	25,12
4	261,30	5,01	55,77	70,98	410,70	14,76	10,10	24,29
5	222,40	4,98	59,17	71,58	385,18	15,95	11,60	23,31
6	210,39	6,43	55,79	68,81	395,08	16,23	11,62	23,03
7	209,22	6,77	55,10	66,48	345,10	13,61	11,40	22,95
8	216,08	6,88	54,37	65,36	404,03	16,55	11,57	23,61
9	210,80	6,44	55,60	70,48	373,33	15,16	11,39	22,06
10	215,24	5,15	55,02	66,27	369,75	14,45	11,25	22,22
11	200,18	5,51	54,69	65,01	379,48	15,24	11,47	21,38
12	195,68	5,75	51,63	50,36	374,75	14,26	10,84	27,47
13	200,50	5,47	48,67	55,62	351,68	13,90	11,54	20,65
14	198,08	5,13	58,65	70,92	340,17	13,35	11,44	24,71
15	139,36	5,50	66,96	86,74	408,82	17,49	11,56	24,58
16	143,65	5,41	71,39	89,91	427,98	19,41	11,84	22,57
průměr	187,93	5,54	57,83	69,41	378,25	15,41	11,42	23,21
min	139,36	5,13	48,67	50,36	340,17	13,35	10,84	20,65
max	215,24	6,44	71,39	89,91	427,98	19,41	11,84	27,47
smodch	27,52	0,39	7,18	12,78	26,63	1,91	0,27	2,09

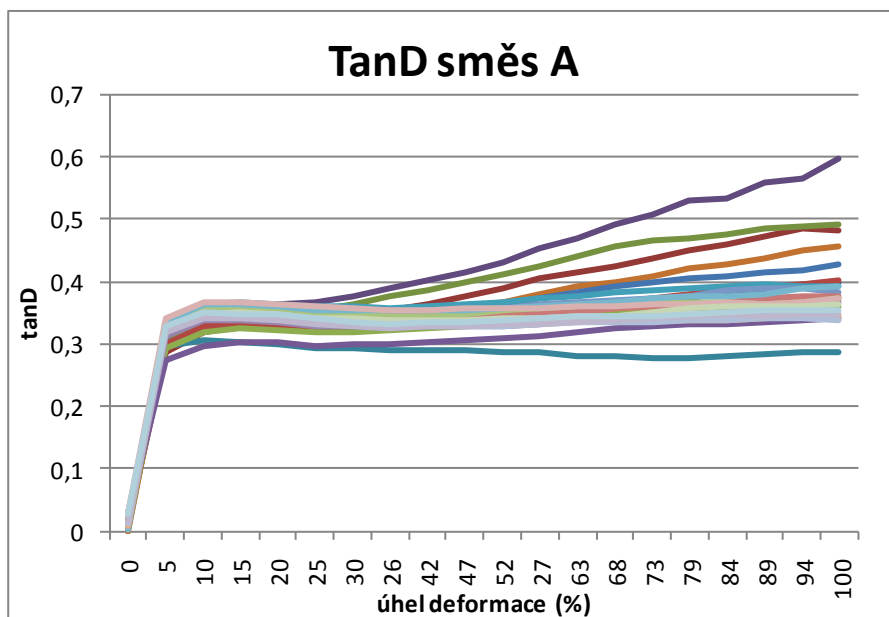
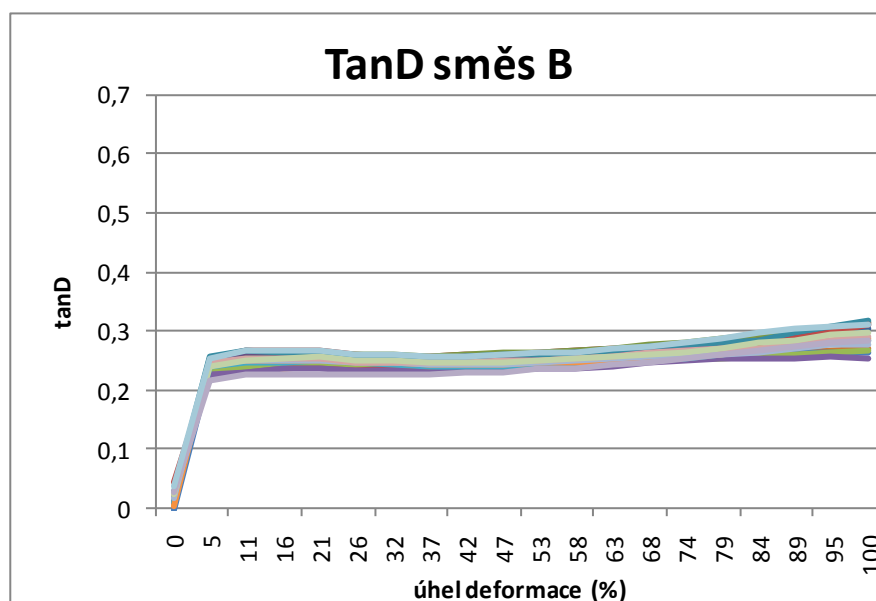
Tabulka 5 Tabulka naměřených hodnot pro směs B

V tabulce č. 5 jsou zobrazeny naměřené hodnoty směsi A. Směsi byly měřeny v demoroom Alpha Technologies v prostorách FT UTB. Hodnoty elastické části smykového modulu (G') byly měřeny při malých deformacích (1% oscilace disku), hodnoty elastické části kroučícího momentu byly měřeny při vysokých deformacích (450% oscilace disku) na stroji RPA 2000. Hodnota Z a % disperze byly měřeny na zvulkanizovaných vzorcích na principu odrazu světla z povrchu vzorku na stroji DisperGRADER+.

Hodnoty pevnosti, tažnosti a modulu M300 byl měřeny pomocí stroje Tensometer 2000.

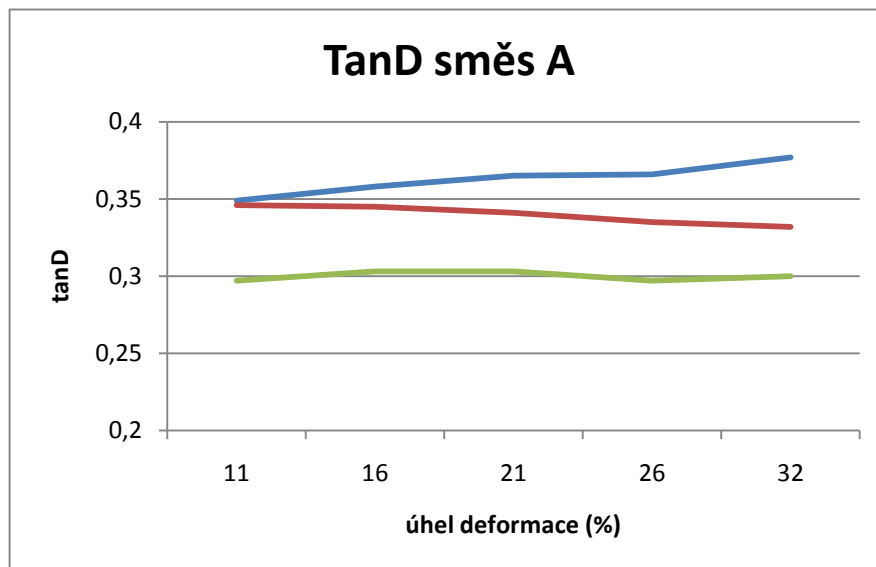
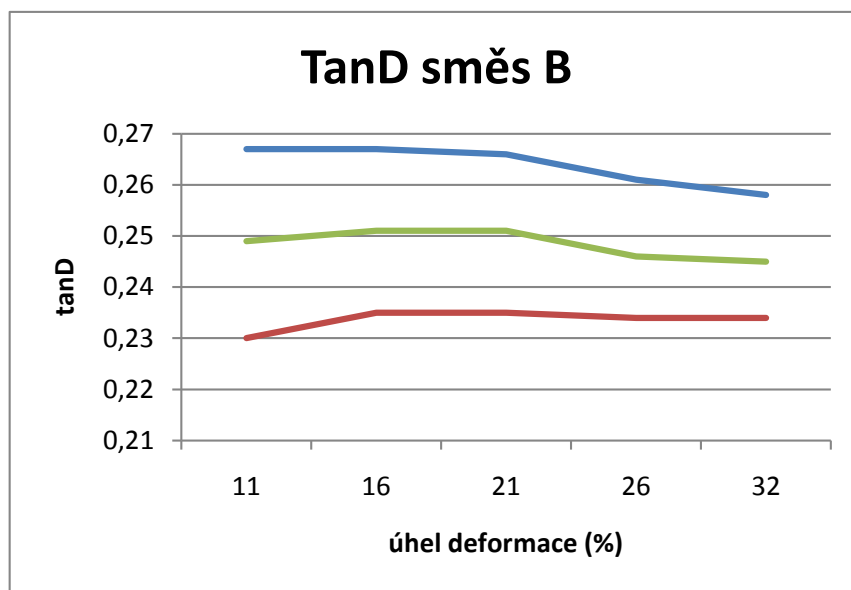
Graf 4 Naměřené hodnoty G' vs. hodnota Z směsi AGraf 5 Naměřené hodnoty G' vs. hodnota Z směsi B

Porovnáním výsledků hodnot interakce plnivo-plnivo na stroji RPA 2000 a hodnot Z ze stroje DisperGRADER+ zjistíme, že nižší hodnota G' za nízkých deformací, zhruba koreluje s vyšší hodnotou Z a naopak. Toto je nejpatrnější u směsi B a přemíchaných směsí č. 15 a 16, kdy zavedením dalšího míchacího cyklu se proti ostatním směsím výrazně zvýšila disperze a snížila se také hodnota G' .

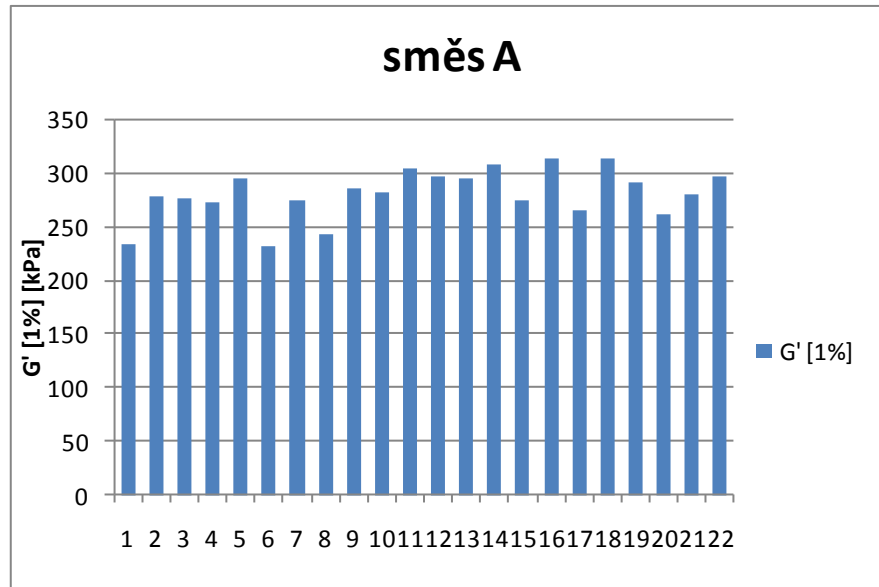
Graf 6 Hodnoty tan δ směsi AGraf 7 Hodnoty tan δ směsi B

Hodnoty tan δ ukazují míru zastoupení elastické vůči viskózní složce v materiálu. Naměřené hodnoty vypovídají o převaze elastické složky. U letních pláštů je žádoucí dosažení nízkých hodnot tan δ , kdy tyto nízké hodnoty korespondují s dosažením nízkého koeficientu valivého odporu pláštů.

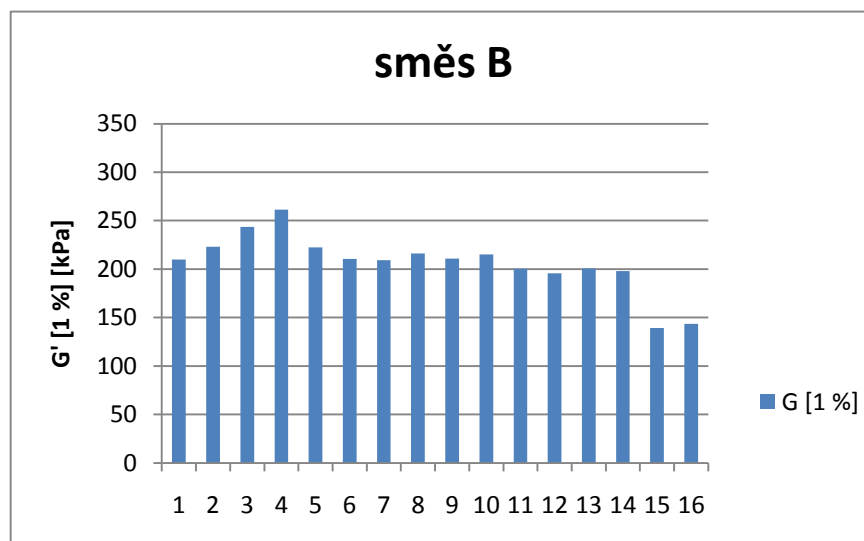
Hodnoty tan δ u směsi B se pohybují v úzkém pásmu, což značí ustálený proces se stálou kvalitou výstupu. Směs A vykazuje stabilní výstup pouze za deformací do 50 %, pak dochází k rozptylu hodnot.

Graf 8 Hodnoty $\tan \delta$ směsi A v rozhodující oblasti deformacíGraf 9 Hodnoty $\tan \delta$ směsi B v rozhodující oblasti deformací

Grafy 8 a 9 představují zoom oblasti s hodnotami $\tan \delta$ v rozhodující oblasti deformací mezi 10 a 30 %, což je rozsah deformací, ve kterých se běhouny pohybují. Vybrány byly mezní naměřené hodnoty a průměrná hodnota, kdy směsi s nejvyšší hodnotou $\tan \delta$ odpovídá nejnížší hodnoty Z a naopak a směsi se střední hodnotou $\tan \delta$ odpovídá střední míra disperze.

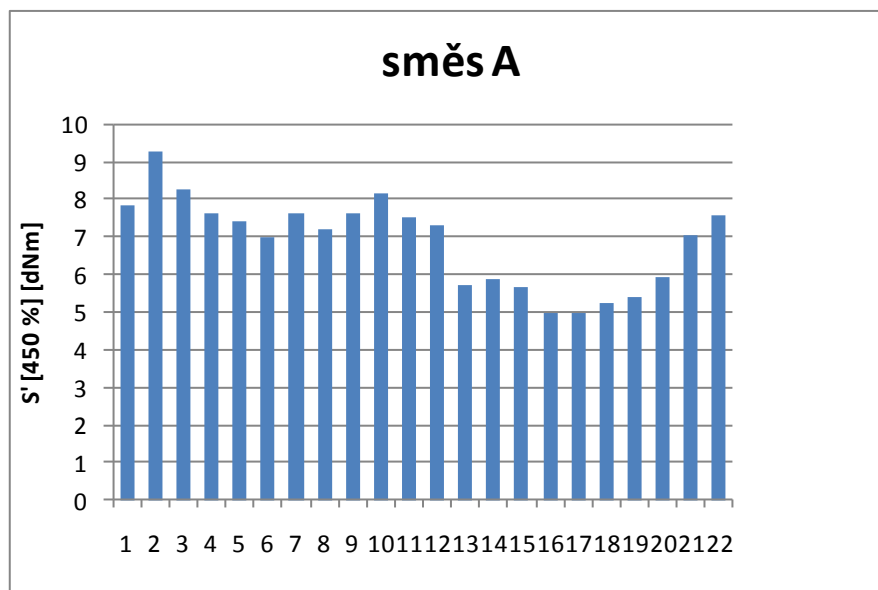


Graf 10 Interakce plnivo-plnivo směsi A

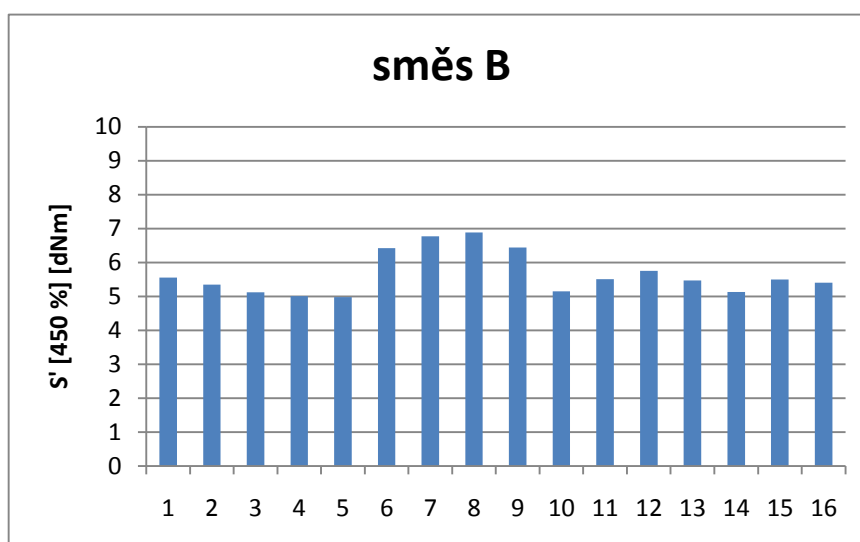


Graf 11 Interakce plnivo-plnivo směsi B

Naměřené hodnoty směsi A vykazují stálou úroveň míchání. U směsi B vykazují dávky č. 15 a 16 výrazně nižší hodnoty interakce plnivo-plnivo. Jedná se o směsi, které byly míchány ve třech stupních. Po základovém míchání byly směsi přemíchány (tzv. remill) a potom byla míchána finálová směs s přidavkem vulkanizačního systému. Došlo tak k výrazně lepší disperzi plniv, tyto neměly možnost vytvořit tak pevnou síť a byly naměřeny odpovídajícím způsobem nižší interakce plnivo-plnivo.

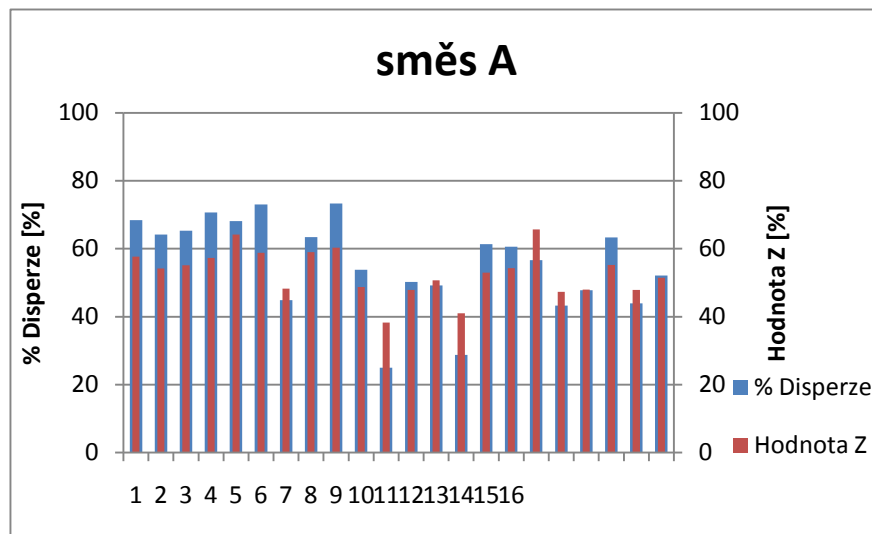


Graf 12 Naměřené hodnoty interakce plnivo-polymer směsi A

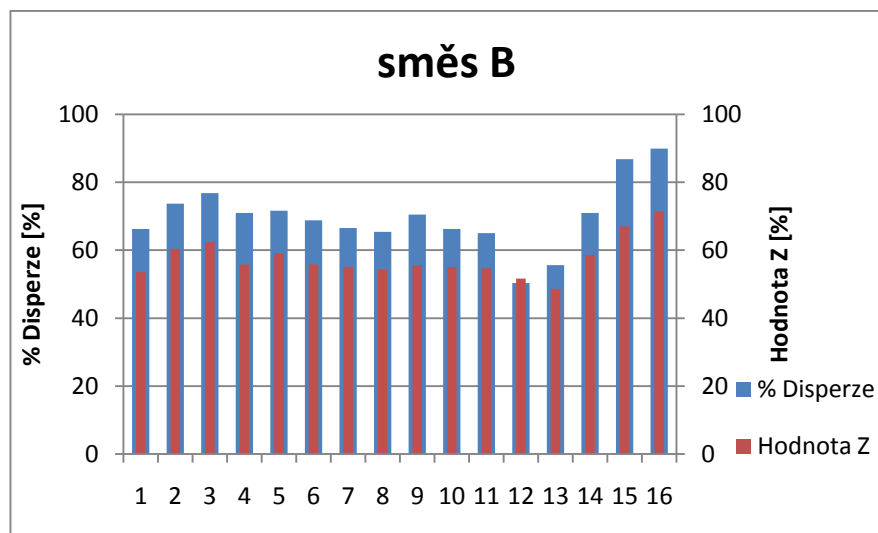


Graf 13 Naměřené hodnoty interakce plnivo-polymer směsi B

Na stroji RPA 2000 byla měřena interakce polymer-polymer, S' (elastická část krouticího momentu) za velkých deformací (450% oscilace disku). Z naměřených hodnot vyplývá, že v průběhu míchání proběhla silanizační reakce, ale ještě nedošlo k destrukci organosilanu a nasíťování směsi. Bylo tak dodrženo úzké zpracovatelské okno pro míchání (140 až 160 °C). Nasíťování by vykazovala směs s výrazným nárůstem hodnot S' , v literatuře [29] se uvádí jako prahové hodnoty hodnoty nad 20 dNm. Je zřejmé, že k nasíťování nedochází ani po zavedené třetího stupně míchání (přemíchání) v případě směsi B a dávek č. 15 a 16.



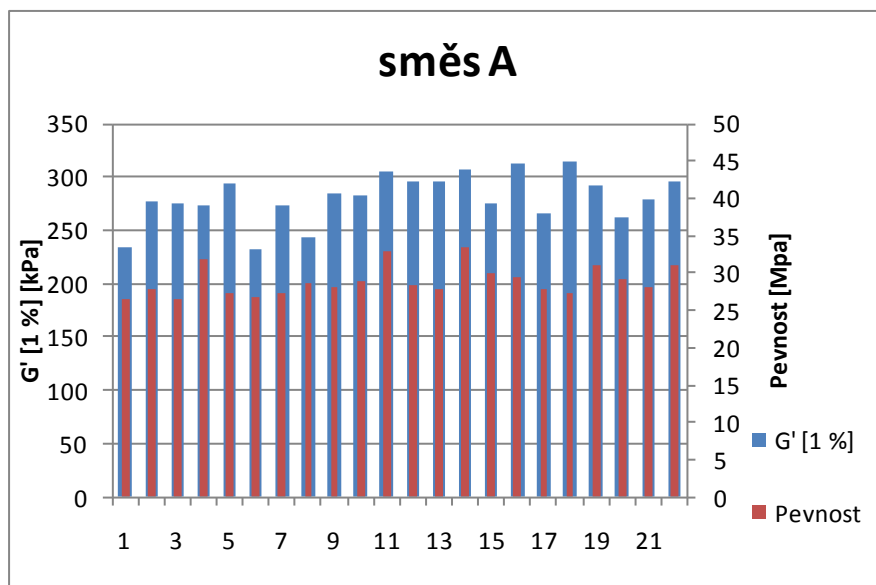
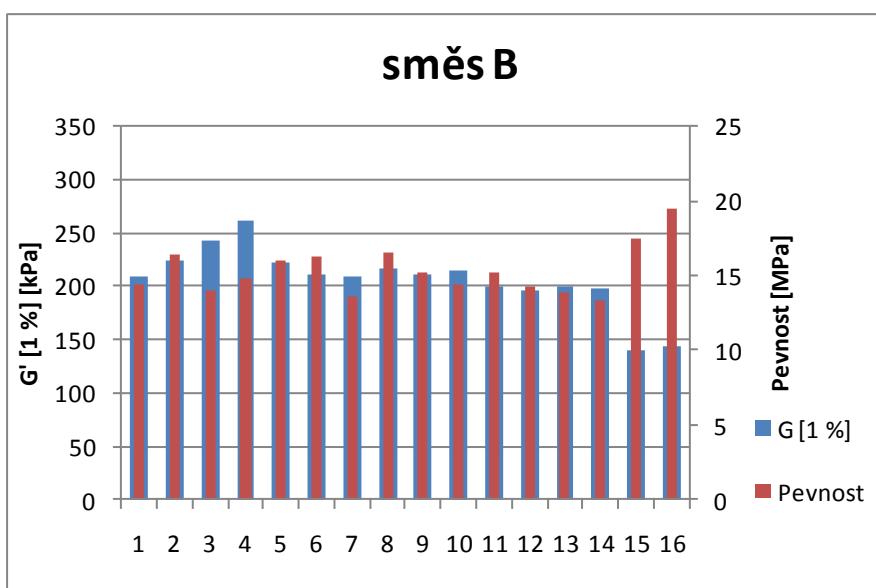
Graf 14 Srovnání hodnoty Z a % disperze směsi A



Graf 15 Srovnání hodnoty Z a % disperze směsi B

Ze srovnání naměřených hodnot Z a % disperze na stroji DisperGRADER+ lze usoudit na poměrně vysokou míru korelace výsledků měření. Obě hodnoty jsou obdobným způsobem vypovídající o kvalitě disperze směsí. V literatuře [21] a [22] je popsáno využití obou stupnic pro jednoznačné a smysluplné vyjádření míry disperze.

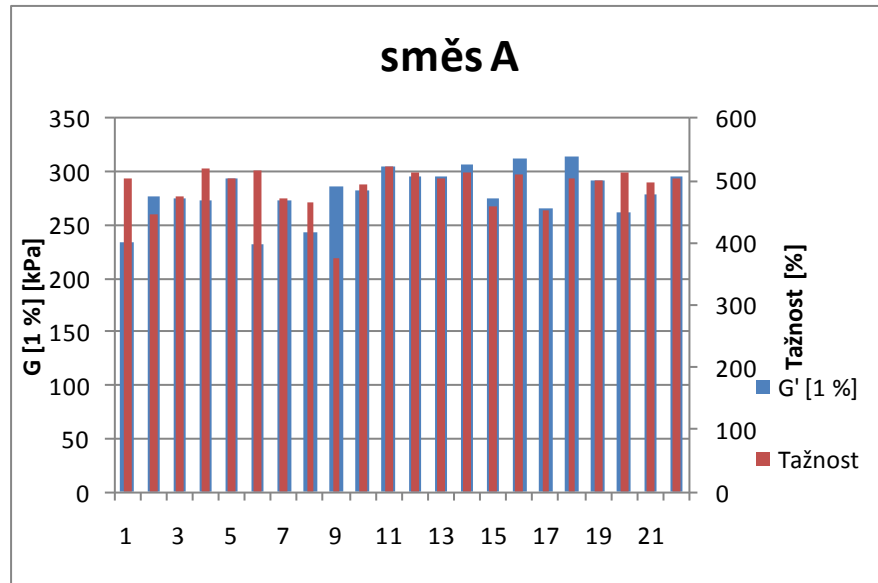
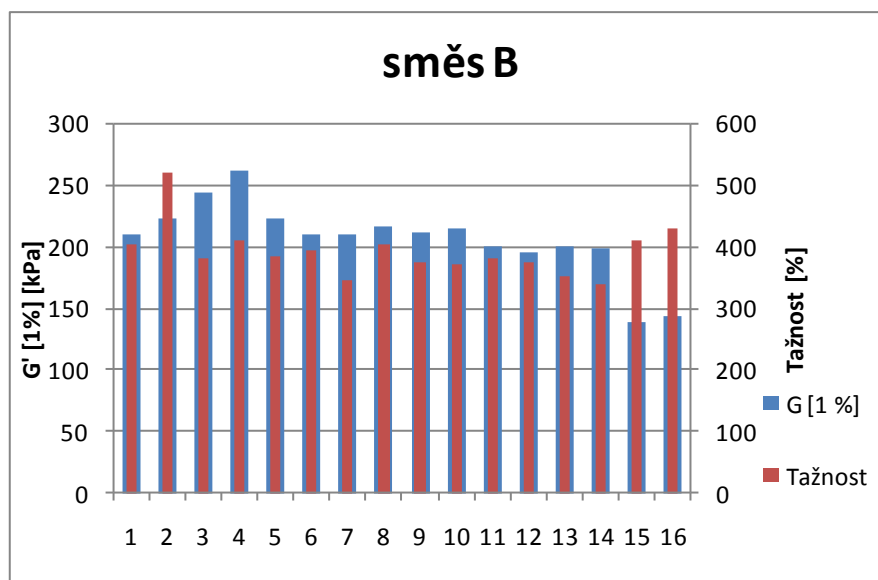
Hodnota Z vykazuje hodnoty blíže středu stupnice.

Graf 16 Závislost G' na pevnosti směsi AGraf 17 Závislost G' na pevnosti směsi B

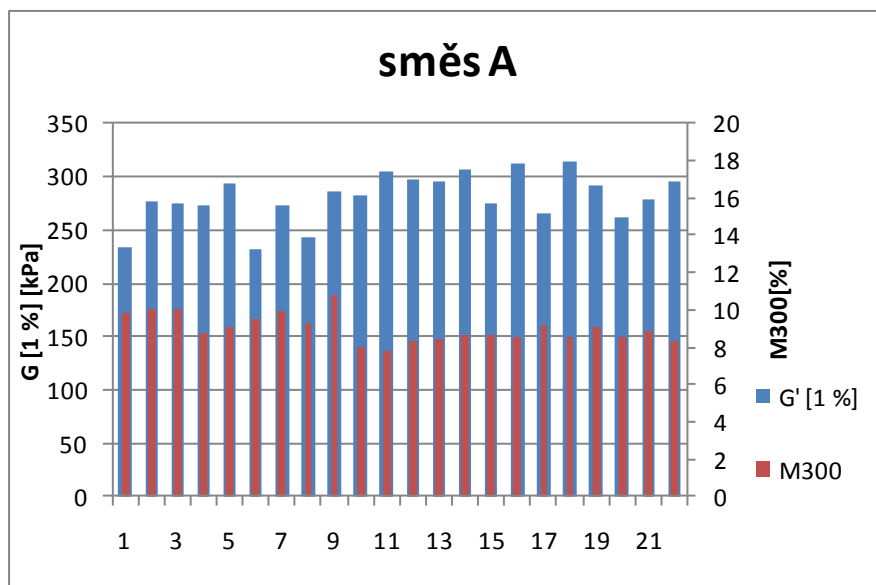
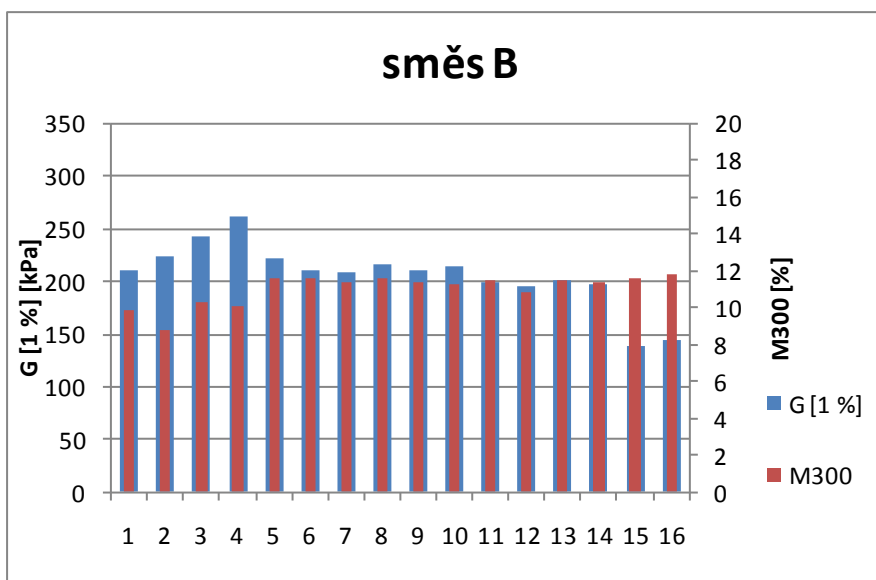
Při srovnání naměřených hodnot elastické části smykového modulu (G' měřeno za 1% deformace) a pevnosti, lze vyzorovat snížení hodnot pevnosti se sníženou disperzí. Pokles hodnot G' koreluje s růstem hodnot pevnosti a naopak.

Nejzřetelněji se tento vztah ukázal u přemíchaných směsí (směs B dávky č. 15 a 16) s výrazně lepší disperzí (nižším G') a skokovou změnou hodnot pevnosti.

Pro směs A lze vysledovat stabilní hodnoty disperze a tomu odpovídající náměry měření pevnosti.

Graf 18 Závislost G' na tažnosti směsi AGraf 19 Závislost G' na tažnosti směsi B

V podmínkách provozu se neprokázal s dostatečným rozlišením vliv disperze na hodnoty tažnosti. Všechny sledované směsi měly dostatečnou disperzi pro zajištění vysokých hodnot tažnosti.

Graf 20 Závislost G' na M300 směsi AGraf 21 Závislost G' na M300 směsi B

V případě směsi A i B jsou vidět stabilní hodnoty modulu M300. V podmínkách míchání se neprojevil významný vliv výkyvů kvality disperze na hodnoty M300. Disperze se stabilně pohybovala ve středních hodnotách úrovně disperze, což je dost pro zajištění odpovídajících hodnot modulu M300.

ZÁVĚR

Diplomová práce se zabývá disperzí, jejím vlivem na vlastnosti kaučukových směsí a způsobem měření disperze. V průběhu praktické části byly použity dvě metody měření, optická za použití DisperGRADERu a měřením dynamických vlastností (charakteristik G' a S') směsí pomocí RPA 2000. K těmto hodnotám pak byl přirovnán fyzikálněmechanické vlastnosti vulkanizátů.

Odběr vzorků a měření probíhaly na relativně velkém vzorku reálných gumárenských směsí míchaných v různých míchacích cyklech po delší časový úsek, výsledky jsou tedy zatíženy mnoha provozními vlivy, které ztížily jednoznačnou interpretaci v literatuře popisovaných závislostí.

Z měření DisperGRADERu vychází hodnota Z a % disperze jako nejlepší měřítka kvality disperze. Mezi oběma vyjádřeními nebyl nalezen významný rozdíl ve vypovídající hodnotě. Stupeň disperze plniva ovlivňuje výsledné vlastnosti směsi a vulkanizátu. Při měření disperze však byla u všech odebraných vzorků zjištěna dostatečná míra disperze pro zajištění požadovaných vlastností.

V reálných podmínkách je tak zajištěna dostatečná úroveň kvality míchacího procesu. Disperze všech vzorků byly hodnoceny ve střední části stupnice E , přičemž se nepotvrdilo, že by výkyvy v procesu měly vliv na výsledné vlastnosti. Zde se maximálně projevila optimalizace procesu, kdy by dosažení vyššího stupně disperze bylo provázeno nevyhnutelným prodloužením míchacího procesu, tím poklesu produktivity míchání a to bez opodstatnění nutností dosáhnout lepších vlastností.

Při měření interakce plnivo-plnivo při malých deformacích (1% oscilace) bylo zjištěno, že s vyšším stupněm disperze je dosahováno nižších hodnot G' . Toto je nejpatrnější u přemíchaných směsí, kde byla dosažena výrazně vyšší disperze a tomu odpovídal pokles hodnot G' .

Silanizační reakce proběhla stabilně u všech sledovaných vzorků dle předpokladu s tím, že nedošlo k výraznému nárůstu hodnot, což by značilo nasíťování v průběhu míchání, které může nastat v případě překročení teploty degradace organosilanů (nad 160 °C).

Všechny naměřené hodnoty $\tan \delta$ se u obou směsí pohybují v úzkém pásu hodnot, z čehož lze usuzovat na homogenní výstup z procesu míchání a na stabilní hodnoty valivého odporu z vulkanizovaných plášťů.

V průběhu této diplomové práce byla ověřena vhodnost využití měření pomocí přístrojů RPA 2000 a disperGRADER+ firmy Alpha Technologies pro potřeby měření, sledování a vyhodnocování výstupní kvality zamíchaných kaučukových směsí.

Další fází měření může zahrnovat sledování viskozity a její optimalizace s disperzí při zařazení vícestupňového míchání a vyhodnocení úrovně zkracování elastomerních řetězců při prodlouženém míchacím cyklu.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery : Výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Praha : Vydavatelství VŠCHT Praha, 2005. 354 s. ISBN 80-7080-241-3.
- [2] MEISSNER, Bohumil; ZILVAR, Václav. *Fyzika polymerů : Struktura a vlastnosti polymerních materiálů*. Praha : SNTL, 1987. 308 s. 04-634-87.
- [3] STOKLASA, Karel. *Makromolekulární chemie II : Polymerní materiály*. [online]. [cit. 2007-06-28]. Dostupný z WWW <http://web.ft.utb.cz/?id=0_2_5_3&iid=30&lang=cs&type=0>
- [4] CIULLO, P.A.; HEWITT, N. (1999). *Rubber Formulary*.. William Andrew Publishing/Plastics Design Library. Online version available at: http://knovel.com/web/portal/browse/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=289&VerticalID=0
- [5] FRANTA, Ivan. *Gumárenská technologie : Gumárenské suroviny*. 2.vydání. Praha : SNTL, 1963. 360 s.
- [6] VESELÝ, Karel. *Polymery : Struktura, syntézy, vlastnosti, zpracování*. Brno : Česká společnost průmyslové chemie, 1992. 178 s. 80-02-00951-7.
- [7] JOHNSON, Peter S. *Rubber Processing*. Mnichov : Hanser Gardner Publications, 2001. 145 s. ISBN 3-446-21578-6.
- [8] FRANTA, Ivan. *Gumárenská technologie II : Zpracování kaučukových směsí a vlastnosti pryže*. 2.vydání. Praha : SNTL, 1969. 540 s.
- [9] WYPYCH, George. *Handbook of Fillers* (3rd Edition).. ChemTec Publishing. Online version available at: http://knovel.com/web/portal/browse/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=2810&VerticalID=0
- [10] DICK, John S. *Rubber Technology : Compounding and testing for Performance*. Cincinnati : Hanser Gardner Publications Inc., 2001. 569 s.
- [11] WHITE, J.; DE S.K.; NASKAR, K. *Rubber Technologist's Handbook, Volume 2.. Smithers Rapra Technology*. Online version available at:

http://knovel.com/web/portal/browse/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=2606&VerticalID=0

- [12] WILCZYNSKI, Ondřej; POSPÍŠIL, Richard. Valivý odpor pneumatiky vs. životní prostředí. *Plasty a kaučuk*. 2009, 46, 3-4, s. 68-73. ISSN 0322-7340.
- [13] KUBÍK, Josef; ZYTKA, Arnošt. *Gumárenská technologie V : Zkušební metody v gumárenství*. Praha : SNTL, 1962. 300 s. 04-618-62.
- [14] KUTA, Antonín. *Technologie a zařízení pro zpracování kaučuků a plastů*. Praha : Vydavatelství VŠCHT Praha, 2007. 203 s. ISBN 80-7080-367-3.
- [15] PREKOP, Štefan, et al. *Gumárska technológia I*. Žilina : EDIS vydavateľství ŽU, 1998. 282 s. ISBN 80-7100-483-9.
- [16] KOLEKTIV AUTORŮ. *Gumárenská technologie*. Otrokovice : Barum Continental spol. s r.o., 2008. 100 s.
- [17] J. FROHLICH, W. NIEDERMEIER, H.-D. LUGINSLAND, The effect of filler-filler and filler-elastomer interaction on rubber reinforcement, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Volume 36, Issue 4, Filled and Nano-Composite Polymer Materials, April 2005, Pages 449-460, ISSN 1359-835X, DOI: 10.1016/j.compositesa.2004.10.004. (<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TWN-4F0854M-5/2/e872fc26f9297bbc0c83c9e362647db3>)
- [18] GENT, Alan N.; WALTER, Joseph D. *The Pneumatic Tire*. Washington : National Highway Traffic Safety Administration U.S. Department of Transportation, 2005. 699 s.
- [19] WILCZYNSKI, Ondřej; POSPÍŠIL, Richard. RPA 2000 – univerzální nástroj pro gumárenský průmysl. *Plasty a kaučuk*. 2008, 45, 11-12, s. 326-335. ISSN 0322-7340.
- [20] MALÁČ, Jiří. *Gumárenská technologie*. Zlín : FT UTB, 2005. 258 s. Dostupné z WWW: <http://web.ft.utb.cz/?id=0_2_5_3&iid=30{ =cs&type=0}>.

- [21] [Http://www.alpha-technologies.com](http://www.alpha-technologies.com) [online]. Akron, Ohio, USA : Alpha Technologies Services LLC, 2010 [cit. 2010-03-02]. Dostupné z WWW: <<http://www.alpha-technologies.com/products.aspx?page=rpa2k&rheo>>.
- [22] OTTO, Stephan, et al. New reference value for the descripton of filler dispersion with the DisperGRADER. *KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe*. 2005, 7-8, s. 390-393.
- [23] DUCHÁČEK, Vratislav. *Gumárenské suroviny a jejich zpracovávání*. 2.vydání. Praha : Vydavatelství VŠCHT Praha, 1999. 200 s. ISBN 80-7080-077-1.
- [24] MECHL, Ondřej. *Porovnání dynamických a viskoelastických vlastností běhounových směsí*. Zlín, 2008. 56 s. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně Fakulta technologická.
- [25] MA, Gai-ling; XU, Hong; CUI, Wen-yong. Computation of rolling resistance caused by rubber hysteresis of truck radial tire. *Journal of Zhejiang University*. 2007, 8, s. 778-785. ISSN 1862-1775.
- [26] PREKOP, Štefan, et al. *Gumárska technológia II*. Trenčín : GC TECH, 2003. 374 s. ISBN 80-88914-85-x.
- [27] MLEZIVA, Josef; ŠŇUPÁREK, Jaromír. *Polymery : Výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přepracované vydání. Praha : Sobotáles, 2000. 544 s. ISBN 80-85920-72-7.
- [28] JUMPASUT, P. Pneumatiky a kaučuk : jejich vztahy a budoucí scénáře. *Tire Technology International*. 2001, The Annual Review 2001, s. 98-101.
- [29] BURHIN, Henri B. Quality control of "green tyre" compounds. *Alpha Technologies Bulletin*. 2006, s. 1-16. Dostupný také z WWW: <<http://www.alpha-technologies.com/email.aspx?type=alphaliterature>>.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

NR	Přírodní kaučuk (natural rubber)
PK	Přírodní kaučuk
SBR	Styrenbutadienový kaučuk
BR	Butadienový kaučuk
IR	Izoprenový kaučuk
dsk	Dílů na sto dílů kaučuku
phr	Dílů na sto dílů kaučuku (per hundred rubber)
RPA	Rubber Process Analyzer RPA 2000
ASTM	American Society for Testing and Materials
TESPT	Bis-[3-(triethoxysilyl)-propyl]-tetrasulfan
TESPD	Bis(triethoxysilylpropyl)-disulfid
T_g	Teplota skelného přechodu
T_m	Teplota tečení
TPE	Termoplastický elastomer
S^*	Komplexní krouticí moment
S'	Elastická složka krouticího momentu
S''	Viskózní složka krouticího momentu
G^*	Komplexní smykový modul
G'	Akumulovaný smykový modul, elastická složka smykového modulu
G''	Ztrátový smykový modul G'' , viskózní složka smykového modulu
δ	Ztrátový úhel, vyjadřuje fázový posun
$\tan \delta$	Ztrátový faktor

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Makrostruktura řetězců [2]	12
Obrázek 2 Závislost velikosti částice plniv na ztužujícím účinku [4]	18
Obrázek 3 Kategorizace tvaru agregátů [11]	19
Obrázek 4 Povrch křemičitého plniva tvořený silanolovými a siloxanovými skupinami [12]	20
Obrázek 5 Povrch částice siliky vázané silanem na elastomer [4]	21
Obrázek 6 Porovnání sazí N326 s nízkou strukturou (vlevo) a vysokou strukturou (vpravo) [9]	22
Obrázek 7 Porovnání dobré a špatné dispergace a distribuce [14]	24
Obrázek 8 Schéma hnětiče [16]	27
Obrázek 9 Rotory hnětiče: vlevo tangenciální, vpravo intermix rotory [16]	28
Obrázek 10 Schéma míchací linky [16]	29
Obrázek 11 Zkušební těleso pro stanovení pevnosti v tahu	34
Obrázek 12 Vektorové diagramy znázorňující dynamické vlastnosti [19]	37
Obrázek 13 Rubber Process Analyzer RPA 2000 [21]	44
Obrázek 14 Měřicí ústrojí RPA 2000 [19]	45
Obrázek 15 Princip měření disperze [19]	48
Obrázek 16 Stupně disperze plniv [21]	49
Obrázek 17 Příprava vzorku pro měření [21]	50
Obrázek 18 Histogram distribuce velikostí agregátů plniva	51
Obrázek 19 Naskenovaný řez vulkanizátu	51
Obrázek 20 Tensometer 2020 pro tahové zkoušky [21]	52
Obrázek 21 Zařízení pro vysekávání vzorků Cutter 2000R [21]	53

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Charakteristika směsí.....	42
Tabulka 2 Nastavení pro měření jednotlivých interakcí.....	46
Tabulka 3 Nastavení pro měření $\tan \delta$	47
Tabulka 4 Tabulka naměřených hodnot pro směs A.....	55
Tabulka 5 Tabulka naměřených hodnot pro směs B.....	56

SEZNAM PŘÍLOH

PŘÍLOHA P I: NÁZEV PŘÍLOHY