Náhrada siliky v kaučukových směsích surovým a modifikovaným popílkem

Bc. Karel Vejrosta

Diplomová práce
2013

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2012/2013

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení:	**Bc. Karel Vejrosta**
Osobní číslo:	**T11561**
Studijní program:	**N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor:	**Inženýrství polymerů**
Forma studia:	**kombinovaná**
Téma práce:	**Náhrada siliky v kaučukových směsích surovým a modifikovaným popílkem**

Zásady pro vypracování:

1. **Vypracujte literární rešerši na téma možnosti využití popílku v kaučukových směsích.**
2. **Připravte kaučukové směsi s popílkem a silikou.**
3. **Změřte vybrané vlastnosti daných směsí a porovnejte je.**
4. **Zpracujte a diskutujte výsledky.**

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. PREKOP, Š., kolektiv. Gumárská technológia I. Žilina: Žilinská univerzita v Žilině, 1998, ISBN 80-7100-483-9
2. WYPYCH, G. Handbook of Fillers. Toronto, Canada: ChemTec Publishing, 2000. ISBN: 1-895198-19-4
3. Elektronická databáze UK
4. Internet

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Petr Zádrapa, Ph.D.**
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce: **11. února 2013**

Termín odevzdání diplomové práce: **17. května 2013**

Ve Zlíně dne 11. února 2013

doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

L.S.

UNIVERZITA TOMÁŠE BATI VE ZLÍNĚ
Fakulta technologická

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

Příjmení a jméno: VEJROSTA KABEL Obor: IP

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby [1)];
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 [2)];
- beru na vědomí, že podle § 60 [3)] odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 [3)] odst. 2 a 3 mohu užít 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, považují 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 17.5.2013

.....

[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 nevýdělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

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

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

[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). Odpírá-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 užít 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 přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRACT

Tato diplomová práce se zaměřuje na možnosti použití popílku z tepelných elektráren jako plniva do kaučukové směsi. Nejdříve je v teoretické části je vypracována rešerše dosavadních prací na toto téma. Největší pozornost je věnována pokusům o modifikaci povrchu plniv, zvláště tedy popílku. V praktické části je popílek z teplárny Otrokovice zkoumán pomocí infračervené spektrometrie a olejového čísla a následně modifikován pro jeho využití v kaučukové směsi. U těchto směsí jsou zkoumány mechanické vlastnosti vulkanizátů SBR s popílkem upraveným a neupraveným a výsledky srovnávány s vulkanizáty plněnými sráženou silikou.

Klíčová slova: Silika, popílek, povrchová modifikace, SBR.

ABSTRACT

The following master thesis deals with a possibility of fly ash application as a filler in rubber compounds. Fly ash is a waste produced by power stations. The theoretical part presents background of studies which were prepared earlier, with the focus on attempts to modify the surface of fillers, particularly fly ash. The practical part describes used fly ash from heating plant Otrokovice by FTIR and oil absorption number and its modification. Subsequently, the fly ash was compounded with SBR rubber. Prepared rubber compounds were tested and the results were compared with the comparative compound, which contained silica as a filler.

Keywords: Silica, fly ash, surface modification, SBR rubber.

Rád bych zde poděkoval vedoucímu mé diplomové práce Ing. Petru Zádrapovi, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady a připomínky při realizaci mé diplomové práce.

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

Ve Zlíně 17.5.2013

Karel Vejrosta

OBSAH

ÚVOD **10**
I TEORETICKÁ ČÁST **11**
1 POPÍLEK **12**
1.1 PROCES SPALOVÁNÍ – VZNIK POPÍLKU 12
1.2 SLOŽENÍ POPÍLKŮ 15
2 SILIKA **18**
2.1 MODIFIKACE POVRCHU PLNIV 20
2.1.1 Aktivace povrchu plniv organosilany 20
3 POPÍLEK JAKO PLNIVO DO KAUČUKOVÝCH SMĚSÍ **24**
II PRAKTICKÁ ČÁST **40**
4 ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE **41**
5 POUŽITÉ MATERIÁLY **42**
5.1 KAUČUKOVÁ SMĚS 45
5.1.1 Míchání směsí 46
5.2 PŘÍPRAVA VULKANIZÁTŮ 47
6 METODY TESTOVÁNÍ **48**
6.1 INFRAČERVENÁ SPEKTROMETRIE 48
6.2 ABSORPCE DIBUTYLFTALÁTU (DBP) - OLEJOVÉ ČÍSLO 49
6.3 VULKANIZAČNÍ CHARAKTERISTIKY 49
6.4 VISKOZITA MOONEY 51
6.5 TAHOVÁ ZKOUŠKA 52
6.6 STRUKTURNÍ PEVNOST 52
6.7 TVRDOST SHORE A 53
6.8 ODRAZOVÁ PRUŽNOST SCHOB 53
6.9 ODOLNOST PROTI ODĚRU 54
6.10 DISPERGACE PLNIV - DISPERGRADER+ 55
7 VÝSLEDKY A DISKUSE **57**

7.1 SILIKA, POPÍLEK - INFRAČERVENÁ SPEKTROMETRIE 57
7.2 ABSORPCE DBP – OLEJOVÉ ČÍSLO 59
7.3 VULKANIZAČNÍ CHARAKTERISTIKY 60
7.4 VISKOZITA MOONEY 61
7.5 TAHOVÉ VLASTNOSTI 62
7.6 STRUKTURNÍ PEVNOST 64
7.7 TVRDOST SHORE A 66
7.8 ODRAZOVÁ PRUŽNOST SCHOB 67
7.9 ODOLNOST PROTI ODĚRU 68
7.10 DISPERGACE PLNIV - DISPERGRADER+ 69
7.11 TEORETICKÝ MODEL STRUKTURY SMĚSÍ SE SILIKOU A POPÍLKEM 72
ZÁVĚR 73
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY 74
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK 80
SEZNAM OBRÁZKŮ 82
SEZNAM TABULEK 85
SEZNAM PŘÍLOH: 87

ÚVOD

Při spalování tuhých paliv v teplárnách a elektrárnách vznikají plynné a prachové zplodiny. Jednou z prachových zplodin je popílek. Je významným velkoobjemovým odpadem na celém světě, proto je důležité tento odpad dále zpracovávat a to ze dvou hledisek. Zaprvé se sníží množství odpadního produktu a za druhé získáme levnou surovinu pro další zpracování. Nejčastější zpracování popílku je ve stavebnictví. Dále se používá jako součást stabilizovaných směsí pro rekultivace, zásypy vytěžených dolů atp. Novou možností se zdá využití popílku jako plniva do kaučukových směsí namísto srážené siliky. Kromě zpracování odpadu by takové využití popílku by mělo přinést zlevnění kaučukové směsi a tím i konečného výrobku.

Zatím co použití srážené siliky (hydratovaný oxid křemičitý) jako plniva do kaučukových směsí je běžné a můžeme o tom najít celou řadu článků, použitím popílku (jehož značnou část tvoří oxid křemičitý) se doposud zabývalo jen velmi málo autorů. Publikované práce se vesměs zaměřují na srovnání vulkanizačních charakteristik a mechanických vlastností vulkanizátu plněného sráženou silikou a popílkem. Ve většině prací bylo konstatováno zhoršení sledovaných mechanických vlastností obzvláště při vyšším plnění směsi. Částečné zlepšení přineslo použití silanů jako modifikátoru povrchu částic oxidu křemičitého. Lze předpokládat, že problematické jsou oxidy kovů obsažené v popílku a velikost částic. S velikostí částic souvisí velikost měrného povrchu a tím i kvalita interakce kaučuk – plnivo. V některých pracích byly provedeny pokusy s eliminací kovových oxidů kyselinami. Rozdílných výsledků bylo dosaženo při použití různých typů kaučuků.

Obecně lze říci, že dosavadní práce na toto téma ukázaly výchozí pozice a nastínily možné směry pro další výzkum v dané problematice. Bezpochyby je třeba na tyto práce navázat a pokračovat ve výzkumu už proto, že toto téma řeší dva důležité problémy dnešní doby a to zpracování odpadu a ekonomiku výroby.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POPÍLEK

Popílek vzniká jako odpad v energetice při spalování fosilních paliv, především uhlí. Jsou to anorganické zbytky po spálení hořlavého paliva a obsahuje také zbytky nespáleného paliva (tzv. nedopal). Různé druhy uhlí a různé druhy kotlů používané při tomto procesu, produkují různou jakost popílku a některé jako křemičité, křemičito-vápenaté a vápenaté popílky, mají pucolánové nebo latentně hydraulické vlastnosti. Tyto vlastnosti předurčují popílek, jako zajímavý materiál pro široké použití ve stavebnictví. [1, 2]

V celosvětovém měřítku jde o jeden z nejvýznamnějších průmyslových odpadů. Například v České Republice vzniká ze spalování uhlí cca 10 mil. tun popílku ročně. [3]

Popílek se může před jeho použitím ve stavebnictví upravovat například tříděním, výběrem, prosévání, sušením, smícháváním, mletím nebo snižováním uhlíku k docílení optimální jemnosti, snížení obsahu nutné vody nebo zlepšení jiných vlastností. [1, 2]

Motivací proč zpracovávat popílek ovšem nemusí být jen potřeba zbavit se odpadu. Vzhledem k chemickému složení popílku, se nabízí možnost využít jej i jako materiálovou surovinu. Popílek by tak mohl stát cennou surovinou a přestat být pouhým zpracovávaným odpadem.

1.1 Proces spalování – vznik popílku

Spalování fosilních paliv je doposud hlavním zdrojem energie na Zemi. Fosilní paliva jsou především uhlí, zemní plyn a ropa. V energetice se nejčastěji setkáváme se spalováním uhlí. Při procesu spalování uhlí vznikají plynné emise a tuhé zbytky. Plynné emise jsou především oxid uhličitý (CO_2), oxid siřičitý (SO_2), oxidy dusíku (NOx) a vodní pára. Do tuhých zbytků patří škvára, struska, propad a popílek. Poměr těchto zbytků je určen především typem spalovacího kotle. [4]

Z hlediska spalovací technologie rozlišujeme:

- roštová ohniště (kusové palivo na pevném roštu) - v energetice nevýznamné
- prášková ohniště (uhelný prach se přivádí spolu se vzduchem do spalovací komory) - vysokoteplotní spalování - v energetice velmi častá technologie
- fluidní ohniště (palivo spolu s produkty spalování je ve spalovací komoře ve vznosu) - nižší teplota spalování [5]

Škvára vzniká především u roštových a granulačních kotlů. Struska u výtavných ohnišť. Propad jsou kousky uhlí, které propadly roštem. Popílek jsou jemné částice unášené spalinami ze spalovacího prostoru kotle do kouřovodů.[4]

Spaliny z kotle se musí následně odsířit. K tomu slouží proces odsíření spalin, který následuje v technologii po spalování. Produktem odsíření je energosádrovec (tzv. REA produkt). Po smíchání energosádrovce s popílkem vzniká granulát, který se podobně jako surový popílek často používá ve stavebnictví jako surovina. Souhrnně se tyto materiály označují jako vedlejší energetické produkty (VEP).

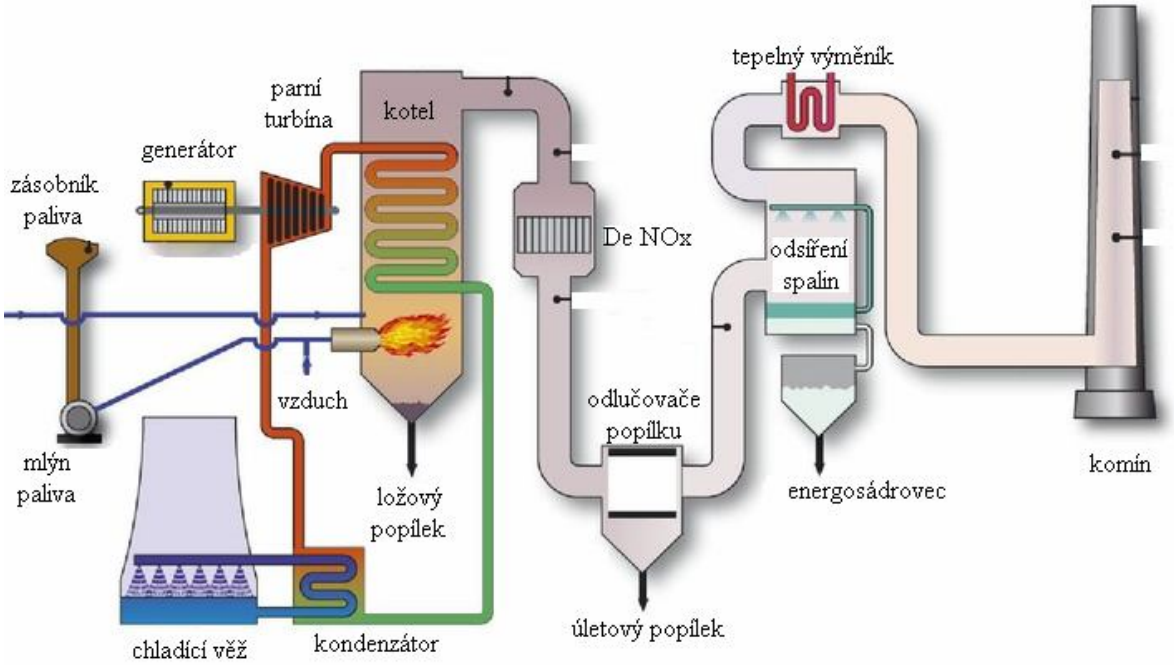
Celý proces výroby tepelné elektrárny nebo teplárny zachycuje Obr.1. Palivo (uhlí) padá ze zásobníku do mlýnů, kde se uhlí mele na prach, který je vháněn ve směsi se vzduchem do spalovací komory kotle. V kotli je spalováním uvolněna z paliva tepelná energie, která je předána nosnému mediu (většinou voda-pára). Následně je tepelná energie páry pomocí soustrojí parní turbína - generátor přeměněna na elektrickou energii. Těžší zbytky po spálení padají na dno kotle jako tzv. ložový popel. Lehké zbytky jsou unášeny spalinami jako úletový popílek. Spaliny jsou zbavovány oxidů dusíku NO_x. Snižování emisí NO_x se dělí na primární a sekundární. Primární se provádí optimalizací procesu spalování (především jde o jemnost mletí paliva a poměr palivo – vzduch). Sekundární metody jsou založeny na reakci iontů NH_2^- s NO_x za vzniku molekulárního dusíku N_2 a vody H_2O. [6]

V dalším stupni následuje odstranění jemného popílku ze spalin na odlučovačích. K zachycení těchto jemných částic se používají odlučovače mechanické, hydraulické, sedimentační, pneumatické, cyklónové, bateriové, žaluziové, mokré, elektrické a filtry. [19]

Nejčastěji se používají elektrostatické odlučovače. Spaliny z kotlů jsou přiváděny do elektrostatických odlučovacích filtrů, kde dochází k zachycení převážného množství tuhých znečišťujících látek - popílku. V elektrostatickém poli vytvořeném mezi zavěšenými elektrodami jsou ionizované částice popílku přitahovány k elektrodám, z nichž jsou v pravidelných intervalech oklepávány do výsypek pod filtry. Popílek dále propadává přes výsypky do pneumatických podavačů. [7]

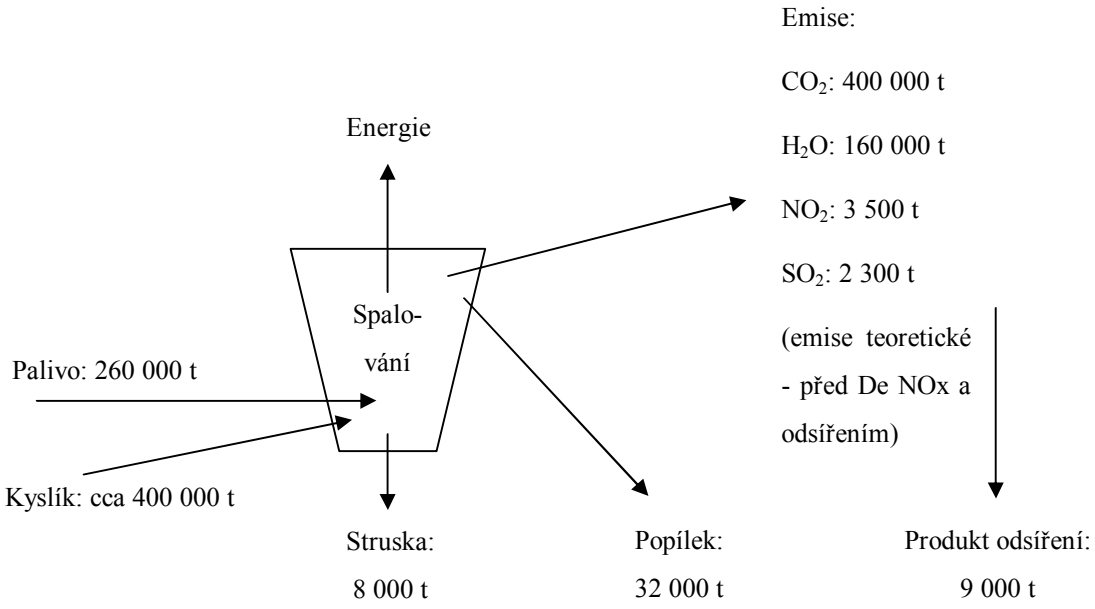
Spaliny jsou následně vedeny do technologie odsíření, kde se pomocí vápenné suspenze odstraňuje oxid siřičitý SO_2 za vzniku tzv. produktu odsíření - energosádrovce.

Takto vyčištěné spaliny jsou vedeny kouřovody do komína.



Obr.1 Schéma tepelné elektrárny – vznik popílku [8]

Reálný příklad roční produkce vedlejších energetických produktů ukazuje Obr.2. Do spalovacího procesu vstupuje palivo (skutečné množství) a vzdušný kyslík (dopočet). Z elementárního rozboru běžného hnědého uhlí jsou vypočteny teoretické emise oxidů jakožto produktů spalování. Struska, popílek a produkt odsíření vychází ze skutečnosti. [9]



Obr.2 Reálný příklad roční produkce popílku v tepelné energetice[9]

Tuhý odpad vyprodukovaný při spalování se následně zpracovává.

Škvára a struska, které v této bilanci tvoří 8 000 t se používají ve stavebnictví především jako plniva. Dále je možno je využít jako zdrsňující posypový materiál pro zimní údržbu komunikací a chodníků a pro výrobu cihlářských pálených výrobků.

Produkt odsíření Energosádrovec (REA produkt), kterého v této bilanci bylo 9 000 t se opět uplatňuje především ve stavebnictví. Zejména jako sádrokartonové desky, pro výrobu pórobetonu a možnému využití při výrobě cementu. Může se uplatnit i při výrobě nosných profilů, sádrových tvárnic nebo sádrotřískových desek.[10]

Z 32 000 t popílku je cca 25 000 t zpracováno ve stavebnictví jako plnivo do betonových výrobků a jako příměs do stavebních směsí. 7 000 t popílku je spolu s produktem z odsíření a struskou zpracováno do stabilizované směsi a skládkováno. [11]

Dále lze využít produkt z odsíření a popílek k výrobě stabilizované směsi – granulátu. Ten je finálním produktem procesu smíchání popílku, produktu z odsíření energosádrovce a vody v míchacím zařízení. Je to homogenizovaná směs těchto složek v definovaném hmotnostním poměru – poměry směsí lze kombinovat dle potřeb odběratele. Je určen pro násypy a zásypy, může být využit pro stavbu pozemních komunikací a dále pak pro různé asanace a rekultivace. [10]

1.2 Složení popílků

Popílek je heterogenní materiál o zrnitosti <1 mm, jehož chemické, fyzikální a technologické vlastnosti jsou závislé na druhu a kvalitě spalovaného uhlí (obsah hořlaviny, popelovin a vody) a technologii spalovacího procesu. [12]

Charakteristické chemické složení popílků vzniklých spalováním černého i hnědého uhlí zahrnuje kolem 50 % oxidu křemičitého, 25 - 30 % oxidu hlinitého a od 3 - 8 % oxidů železa. V malých množstvích jsou přítomny oxid titaničitý, oxid vápenatý, oxid hořečnatý, oxid sodný, oxid draselný a oxid sírový. [3]

V popílcích nacházíme hydraulické amorfní složky (amorfní bazické strusky s vysokým obsahem Al_2O_3, část sklovité fáze, aktivní SiO_2), hydraulické krystalické (metakaolinit, hlinitany), nehydraulické (CaO, MgO, anhydrid), budiče (sulfidy, alkalické soli). Jsou zde také nespálené uhlí, struska s vysokým podílem SiO_2 a krystalické složky (křemen, mullit). [3]

U práškových ohnišť je teplota spalování cca 1200 - 1700 °C. Popílek z této technologie obsahuje především oxid křemičitý. Proto má kyselou povahu a bývá tak i označován jako „kyselý popílek“. Vzhledem k nízkému obsahu CaO nemá sám o sobě hydraulické vlastnosti (s vodou nereaguje). Ve směsi s hydroxidem vápenatým ale vykazuje pucolánové vlastnosti podobně jako cement (latentní hydraulicita). Z hlediska spalovaného uhlí lze konstatovat, že vyšší obsah CaO mají popílky z hnědého uhlí. Popílky z fluidního spalování mají vyšší obsah CaO a vykazují hydraulické vlastnosti. [5, 13]

Srovnání složení popílku z práškového a fluidního spalování je uvedeno v Tab.1.

Tab.1 Srovnání složení typických popílků z práškového a fluidního spalování [12]

	Práškové	Fluidní
Složka	%	%
SiO_2	52,2	42,3
Al_2O_3	28,0	19,4
CaO	3,1	20,8
MgO	1,4	2,5
TiO_2	2,4	1,6
Fe_2O_3	9,7	5,8
SO_3	0,6	5,3
Na_2O	0,5	0,4
K_2O	1,6	1,4
ztráta žíháním	5,9	10,7

Z hlediska použití materiálu ve stavebnictví jsou důležité jeho hydraulické a pucolánové vlastnosti. Hydraulicita znamená, že po přidání vody se z oxidů začnou tvořit kalciumsilikáty a kalciumaluminát. To je možné jen v případě, že materiál již obsahuje dostatek CaO. Pokud je pro tyto reakce potřeba dodat CaO nebo $Ca(OH)_2$ nazýváme tuto vlastnost pucolanita (latentní hydraulicita). Následující rovnice naznačují princip hydraulických a pucolánových reakcí.

$SiO_2 + Ca(OH)_2 + H_2O \rightarrow CaO\text{-}SiO_2\text{-}H_2O$ kalciumsilikáty

$Al_2O_3 + Ca(OH)_2 + H_2O \rightarrow CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}H_2O$ kalciumaluminát

Pro potřeby stavebnictví byla vytvořena celá řada klasifikací popílků podle různých hledisek. Popílky se rozdělují například podle poměrného zastoupení jednotlivých oxidů, obsahu CaO, zdroje (paliva) atd.

Pro vysoký obsah SiO_2 v popílku se vědci začali zabývat také jeho možným využitím jako plniva do kaučukových směsí. Z tohoto hlediska by popílky z práškových ohnišť měly být vhodnější než popílky fluidní, neboť mají vyšší obsah SiO_2 (viz Tab.1).

Popílek má ve studiích, které se zabývají použitím popílku jako plniva do kaučukových směsí, různé složení. Porovnání dle místa jejich vzniku můžeme vidět v Tab.2. [14, 15, 29, 16, 17]

Tab.2 Složení popílků [14, 15, 29, 16, 17]

	Pákistán	Thajsko	Indie	Thajsko
Složka	%	%	%	%
SiO_2	49,9	35,1	63,0	46,3
Al_2O_3	14,3	20,1	29,0	26,4
Fe_2O_3	22,9	9,1		10,7
CaO	6,0	9,6	0,2	7,6
MgO	1,9	2,3	3,5	2,2
K_2O	0,6	1,9	0,3	3,1
Na_2O	1,3	1,2	0,2	1,1
SO_3	4,6	1,4		1,9
TiO_2		0,3		
P_2O_5		0,4		

2 SILIKA

Silika je srážený oxid křemičitý (SiO_2) a řadí se ke ztužujícím plnivům. Z hlediska rozdělení plniv do kaučukových směsí podle původu je silika minerálním plnivem. Z pohledu výroby patří silika mezi syntetická plniva vyráběná srážením z roztoku. [18, 19, 20, 21]

Minerální plniva obecně původně sloužila především k dosažení světlých barev výrobků nebo ke zlevnění výrobků. I srážená silika se původně přidávala do kaučukových směsí především za účelem snížení ceny směsí. Ve spojení s organosilany se však postupně stala významným plnivem ve směsích pro výrobu pneumatik. Pevná vazba mezi plnivem a kaučukem působí kladně na řadu vlastností. Například v běhounových směsích se přidává do směsí za účelem snížení hřetí, valivého odporu a zlepšení chování za mokra a na sněhu. Dále se silika jako plnivo používá také ve směsích pro nánosování textilů a ocelových kordů. [18]

Silika se vyrábí srážením z vodného roztoku křemičitanu sodného (vodní sklo) kyselinou. Kyselina a roztok křemičitanu sodného jsou současně přidány do míchací nádoby s vodou. Při srážení se tvoří bílé, lehké, amorfní částice. Po té se sraženina pere, filtruje a suší. Následovat může mletí a třídění podle požadované velikosti částic. [22]

Různými výrobními postupy lze připravit siliku s různou velikostí primárních částic. Výsledné vlastnosti siliky lze ovlivnit mícháním, délkou srážecího procesu, rychlostí přidávání jednotlivých složek, teplotou, koncentrací a pH. [18, 23]

V procesu srážení nejprve vznikají přibližně kulové primární částice, které následně vytváří agregáty a aglomeráty. [18]

Faktory způsobující ztužení jsou u siliky následující:

- velikost měrného povrchu - určující je velikost primárních částic
- struktura - prostorové uspořádání primárních částic
- povrchová aktivita daná povrchovou energií [18]

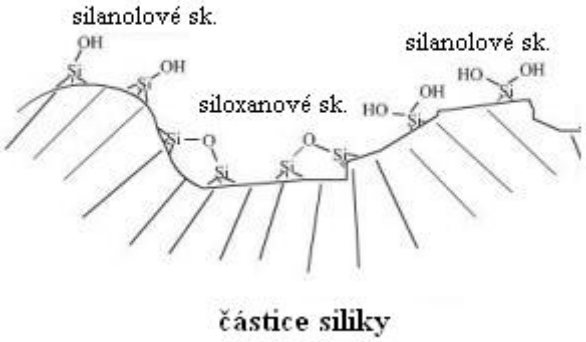
Měrný povrch siliky je v rozmezí cca 80 - 300 $m^2.g^{-1}$. Primární částice mají velikosti 5 - 50 nm, agregáty až 500 nm a aglomeráty až 100 μm. [18, 22]

Strukturou u siliky, podobně jako u sazí, míníme rozsah aglomerace primárních částic. [18, 23]

Povrchová aktivita částic siliky je dána povrchovou energií. Ta se skládá z disperzní složky a specifické (polární) složky. Disperzní složka určuje vzájemné působení plnivo-kaučuk a polární složka určuje vzájemné působení mezi částicemi plniva. Na rozdíl například od sazí, je u siliky velký podíl polární složky povrchové energie, což vede k tvorbě pevnější částicové sítě v kaučukové směsi. To má za následek zvýšení viskozity kaučukové směsi. [18]

Povrch siliky obsahuje kromě vázané vody (4 - 8 %) siloxanové a silanolové skupiny (viz Obr.3). Silanolové skupiny jsou reaktivní, způsobují hydrofilnost povrchu a způsobují také kyselý charakter siliky. [23]

Kyselý charakter siliky zpomaluje sirnou vulkanizaci. Tento vliv lze částečně omezit přídavkem polyfunkčních alkoholů a polyaminů. Nejčastěji se doporučuje dávkování 0,6 DSK alkoholu nebo aminu na 10 DSK siliky. Dalšího zlepšení lze dosáhnout s pomocí difunkčních organosilanů. [18]



Obr.3 Povrch siliky - funkční skupiny [24]

Přítomnost silanolových skupin na povrchu siliky způsobuje její velkou polaritu. Z této vlastnosti siliky pramení potíže s dispergací v nepolárních kaučucích. Při míchání se ve směsi tvoří nerozdispergované aglomeráty plniva, které mohou způsobit zhoršení mechanických vlastností. Pro zlepšení kompatibility siliky a nepolárních kaučuků se proto povrch siliky většinou modifikuje silany. [23]

2.1 Modifikace povrchu plniv

Většina minerálních plniv je přirozeně polárních (hydrofilních) a povrch jejich částic má proto špatnou kompatibilitu s uhlovodíkovými polymery, které jsou hydrofobní. To může vést k problémům při míchání směsí s těmito složkami. Špatná dispergace částic plniv má pak za následek nevyhovující mechanické vlastnosti vulkanizátů. Z tohoto důvodu se u takových plniv často provádí modifikace povrchu. Povrchová modifikace částic plniva vede ke zlepšení interakce plnivo-kaučuk a tím ke zlepšení vlastností vulkanizátu. Modifikace může spočívat ve fyzikální nebo chemické úpravě. [23]

Fyzikální modifikace spočívají ve zvětšení měrného povrchu plniv větším mechanickým rozmělněním. V podstatě se jedná o jakékoliv mechanické úpravy s cílem zmenšit velikost částic plniva a tím zvětšit měrný povrch.

Chemická modifikace spočívá ve vytvoření pevné vazby mezi plnivem a kaučukem. V odborné literatuře se lze setkat například s použitím silanů, alkoholů, organických barviv a roubovacích reakcí. Nejčastěji používaným způsobem, jak chemicky spojit anorganické plnivo s organickými makromolekulami kaučuku je použití organosilanů. Ty jsou k tomuto účelu již mnoho let používány obzvláště spolu se sráženou silikou. Vytváření takových vazeb označujeme jako tzv. chemické ztužování. [18]

2.1.1 Aktivace povrchu plniv organosilany

Pro zvýšení hydrofóbnosti plniv a zvýšení soudržnosti kaučuk-plnivo se nejčastěji používaní vazebná činidla, jako jsou např. organosilany. Organosilan je chemická látka jejíž molekula má dva druhy funkčních skupin. Jeden druh je schopen se navázat na povrch plniva přes silanolovou skupinu a vytvořit tak pevnou siloxalovou vazbu. Druhá funkční skupina je vybrána tak, aby byla schopna se vázat na polymerní řetězce daného kaučuku. Tím, že silany reagují se silanolovými skupinami na povrchu minerálních plniv a snižují také jejich výraznou hydrofilitu. [18]

Obecně mají silany vzorec:

$$Y(CH_2)_nSi(OR)_3$$

kde:

Y je funkční skupina schopná interakce s kaučukem (amino-, merkapto-, vinyl-, atd.)

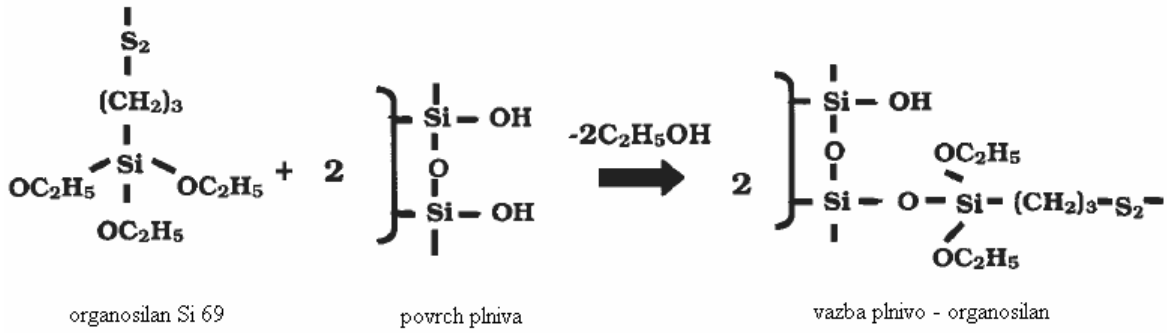
R je nejčastěji methyl, ethyl, nebo isopropyl [25]

V Tab.3 je uveden přehled nejčastěji používaných organosilanů v gumárenském průmyslu.

Tab.3 Přehled organosilanů používaných v gumárenství [18]

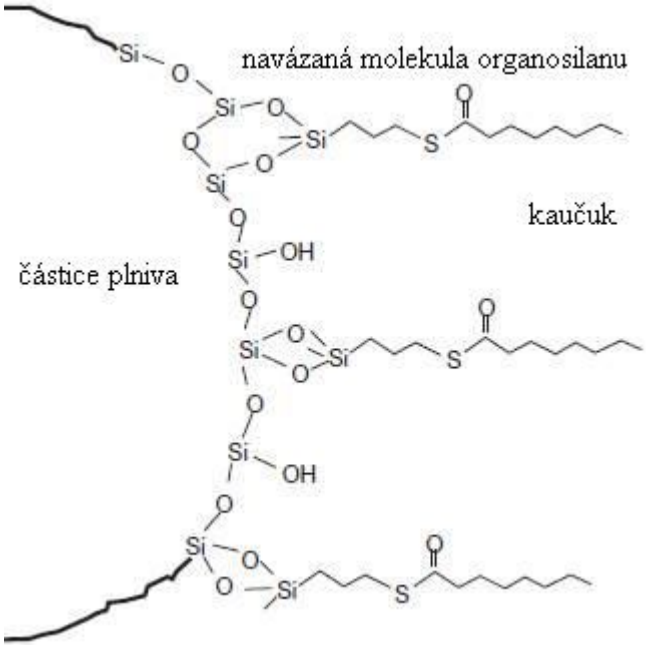
zkratka	název	vzorec
VTEO	vinyltrialkoxysilan	$(RO)_3Si\text{-}CH{=}CH_2$ (kde R je nejčastěji ethyl)
Cl-PTES	γ-chlorpropyltriethoxysilan	$(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3Cl$
MTMO	γ-merkaptopropyltrimethoxysilan	$(CH_3O)_3Si(CH_2)_3SH$
TCPTS	γ-thiokyanatopropyltriethoxysilan	$(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3SCN$
TESPT	bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfan	$(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_4(CH_2)_3Si(OC_2H_3)_3$

Vůbec nejčastěji používaným organosilanem v gumárenském průmyslu je bis-(3-triethoxysilylpropyl) tetrasulfane (Si69 nebo TESPT). Tento organosilan je používám jako modifikátor siliky v běhounových směsích pneumatik. [18] Princip působení tohoto silanu je znázorněn na Obr.4.



Obr.4 Vazba Si69 na povrch plniva se silanolovými skupinami[15]

Obdobně probíhá reakce povrchu plniva i u ostatních silanů. Na Obr.5 je znázorněna interakce povrchu siliky, organosilanu a kaučukové matrice v případě použití NXT* silanu, který byl použit v praktické části.



Obr.5 Vazba silanu NTX na povrch siliky [26]*

Reakce mezi silanolovou skupinou na povrchu plniva a organosilanem je tzv. primární reakcí. Následně mohou probíhat také tzv. sekundární reakce. To jsou například reakce mezi sousedními, již navázanými, molekulami organosilanů. Sekundární reakce probíhají pomaleji než primární, protože pro tyto reakce je nutná přítomnost vody. [18]

Rychlost reakce mezi organosilanem a silanolovými skupinami je závislá především na teplotě míchání a na velikosti alkoxy skupiny silanu. Vyšší teplota míchání rychlost reakce zvyšuje a methoxy skupiny reagují rychleji než ethoxy skupiny. Teplota míchání je však u organosilanů obsahujících síru omezena možností navulkanizace kaučuku. [18]

Použitím systému silika-TESPT v kaučukových směsích dosahujeme především:

- snížení viskozity směsi
- zvýšení stupně vulkanizace
- zlepšení tahových vlastností
- zvýšení tvrdosti
- zlepšení oděruvzdornosti
- snížení hřetí (vnitřního tření) [18]

Silanizace se provádí třemi možnými způsoby:

- přídavkem silanu při míchání kaučukové směsi (k reakci mezi plnivem a silanem dochází v průběhu dispergace plniva)
- suchým postupem - klasická metoda (produktem je modifikovaná silika)
- mokrým postupem - nová, moderní metoda (produktem je rovněž modifikovaná silika) [18]

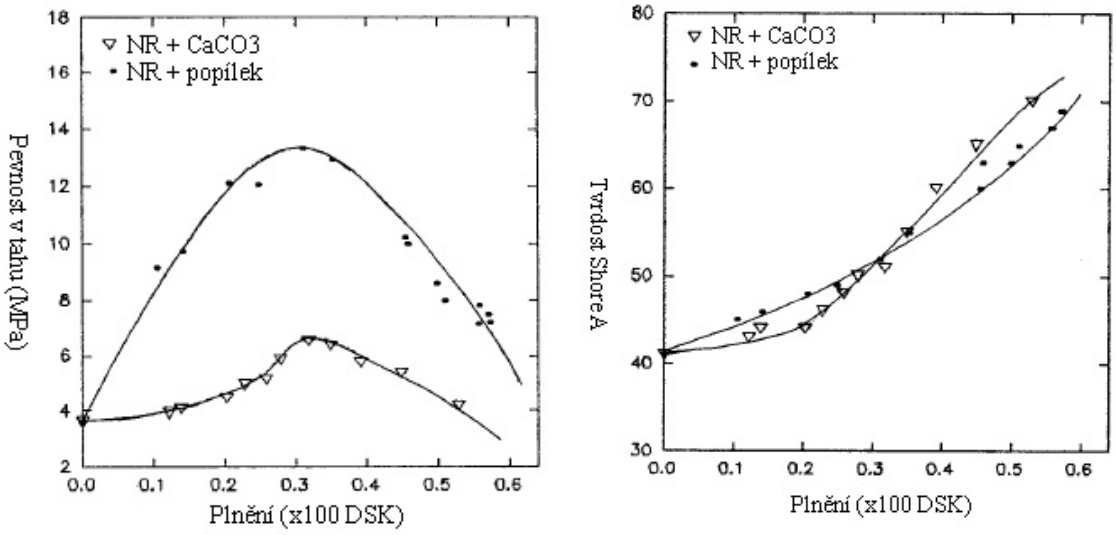
3 POPÍLEK JAKO PLNIVO DO KAUČUKOVÝCH SMĚSÍ

Srážená silika se jako plnivo v gumárenském průmyslu používá běžně. Má dobré ztužující vlastnosti a oproti sazím zlepšuje chování vulkanizátů za nižších teplot a snižuje vnitřní tření. Ačkoliv je oxid křemičitý nejvýznamnější složkou popílků, je možné použití popílků jako plniva do elastomerů zatím jen předmětem výzkumu.

Doposud bylo publikováno několik článků o této problematice a v následujícím textu budou shrnuty nejdůležitější výsledky.

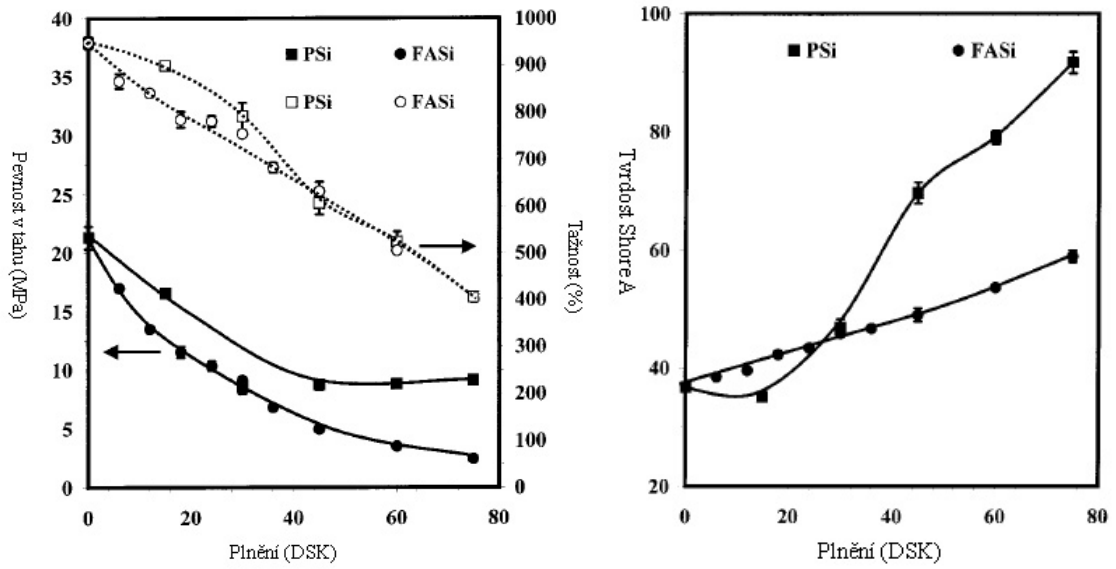
První publikované práce se zabývají především srovnáním vlastností směsí a vulkanizátů z různých druhů kaučuků s použitím neupraveného popílku a jiných plniv. Další práce už pracují s popílkem modifikovaným organosilanem. Byly také provedeny pokusy s fyzikálním čištěním kyselinou nebo hydroxidem a opět následnou modifikací pomocí organosilanu. Fyzikální úpravy měly za cíl především snížit množství jiných složek, než SiO_2 a zvětšit velikost měrného povrchu popílku. Očekávalo se při tom omezení vzniku lokálních koncentrátorů napětí a zlepšení interakce plniva a kaučuku. Chemická modifikace spočívala v navázání silanu na silanolové skupiny na povrchu SiO_2 s cílem zlepšit dispergaci částic oxidu křemičitého ve směsi a zajistit přímou vazbu mezi modifikovaným povrchem SiO_2 a kaučukem. Poslední publikované práce se zaměřují především na stanovení použitelného poměru plnění kaučukových směsí upraveným popílkem a silikou.

V jedné z prvních prací Hundiwale a kol. srovnávali mechanické vlastnosti směsí a vulkanizátů z přírodního kaučuku (NR) plněného popílkem a uhličitanem vápenatým ($CaCO_3$) bez povrchové modifikace. Z tohoto srovnání vyplynulo, že vulkanizáty s popílkem dosahovali lepších vlastností než vulkanizáty plněné $CaCO_3$. Optimum tahových vlastností leželo v rozmezí 30 - 45 DSK, kde například pevnost v tahu vulkanizátu s popílkem byla lepší o více než 100 %. Tvrdost se s rostoucím plněním zvyšovala pro obě plniva na podobné hodnoty. Srovnání zmíněných vlastností je patrné na Obr.6. [27]



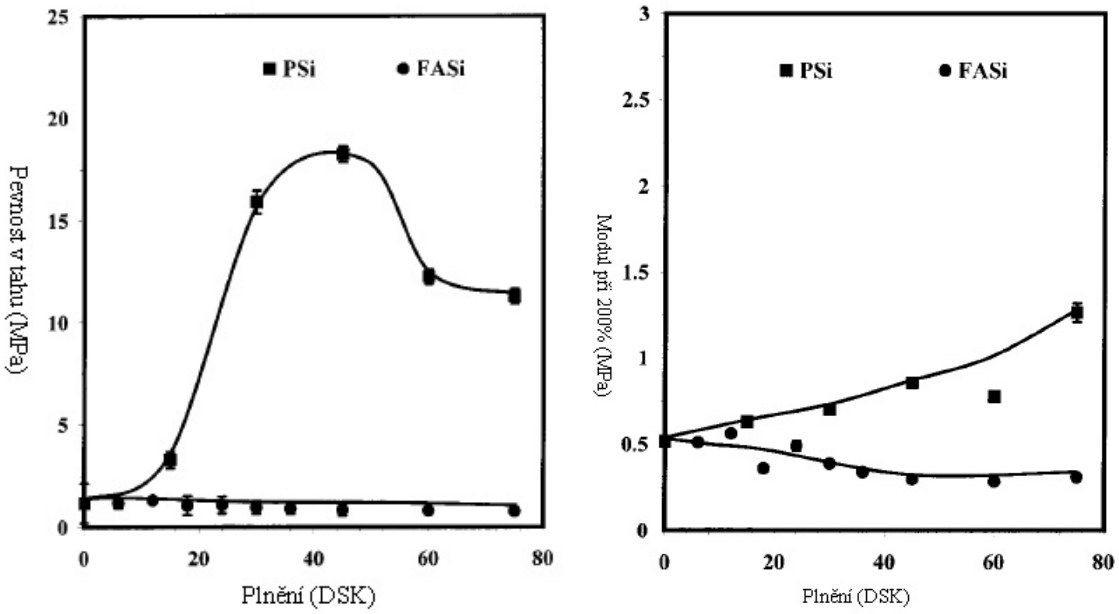
Obr.6 Srovnání mechanických vlastností vulkanizátů NR plněných $CaCO_3$ a popílkem [27]

Sombatsompop a kol. se v další práci zaměřili na zkoumání vlastností směsí z neupraveného popílku v NR a butadien-styrenového kaučuku (SBR) v plnění 0 - 80 DSK. Srovnávali vlastnosti těchto vulkanizátů se stejně plněnými vulkanizáty se sráženou silikou. Zjistili, že u NR jsou mechanické vlastnosti popílkem a silikou plněných směsí srovnatelné při plnění 0 - 30 DSK. Nad tyto koncentrace se již vlastnosti vulkanizátů s popílkem téměř neměnily, zatímco u vulkanizátů se silikou se vlastnosti ještě mírně zlepšovaly. Grafické vyjádření těchto srovnání je na Obr.7.



Obr.7 Mechanické vlastnosti vulkanizátů z NR plněné sráženou silikou (PSi) a popílkem (FASi) [16]

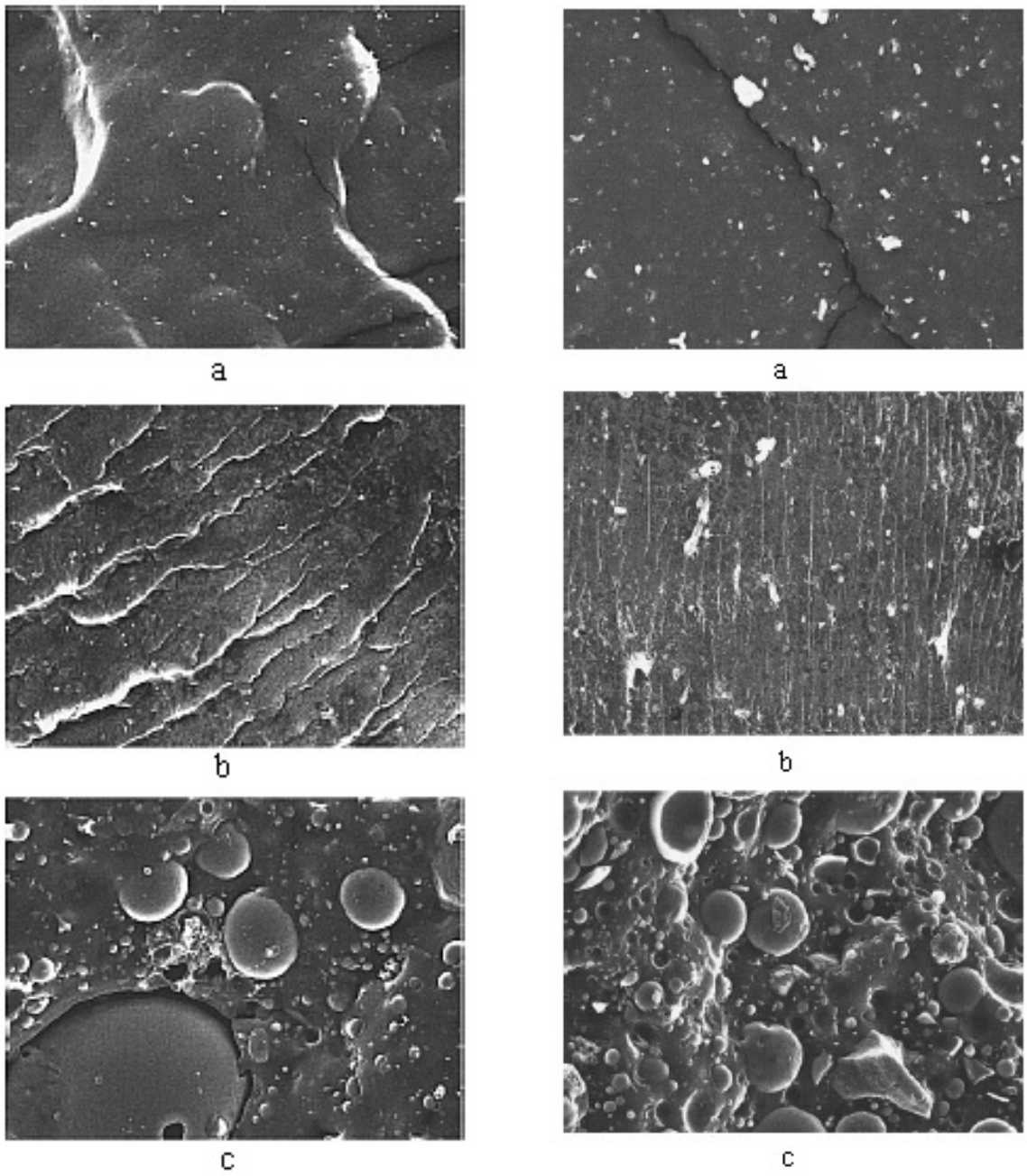
U směsí a vulkanizátů založených na SBR byly mechanické vlastnosti směsí plněných popílkem podstatně horší než u směsí se silikou. Použití popílku jako plniva místo siliky mělo dokonce za následek naopak zhoršování mechanických vlastností, jak je vidět na Obr.8 u pevnosti v tahu a modulu 200 %. [16]



Obr.8 Mechanické vlastnosti vulkanizátů z SBR plněné sráženou silikou (PSi) a popílkem (FASi) [16]

Z výše uvedeného vyplývá, že použití popílku v NR vulkanizátech je při dodržení určitých omezení možné. U vulkanizátů SBR se však použití neupraveného popílku naprosto neosvědčilo.

V práci provedli rovněž mikroskopické srovnání povrchu vulkanizátů, plněných sráženou silikou a popílkem (viz Obr.9). Z tohoto srovnání je patrné, že popílek má ve vulkanizátech nepoměrně větší velikost částic a je od kaučukové matrice separovaný.

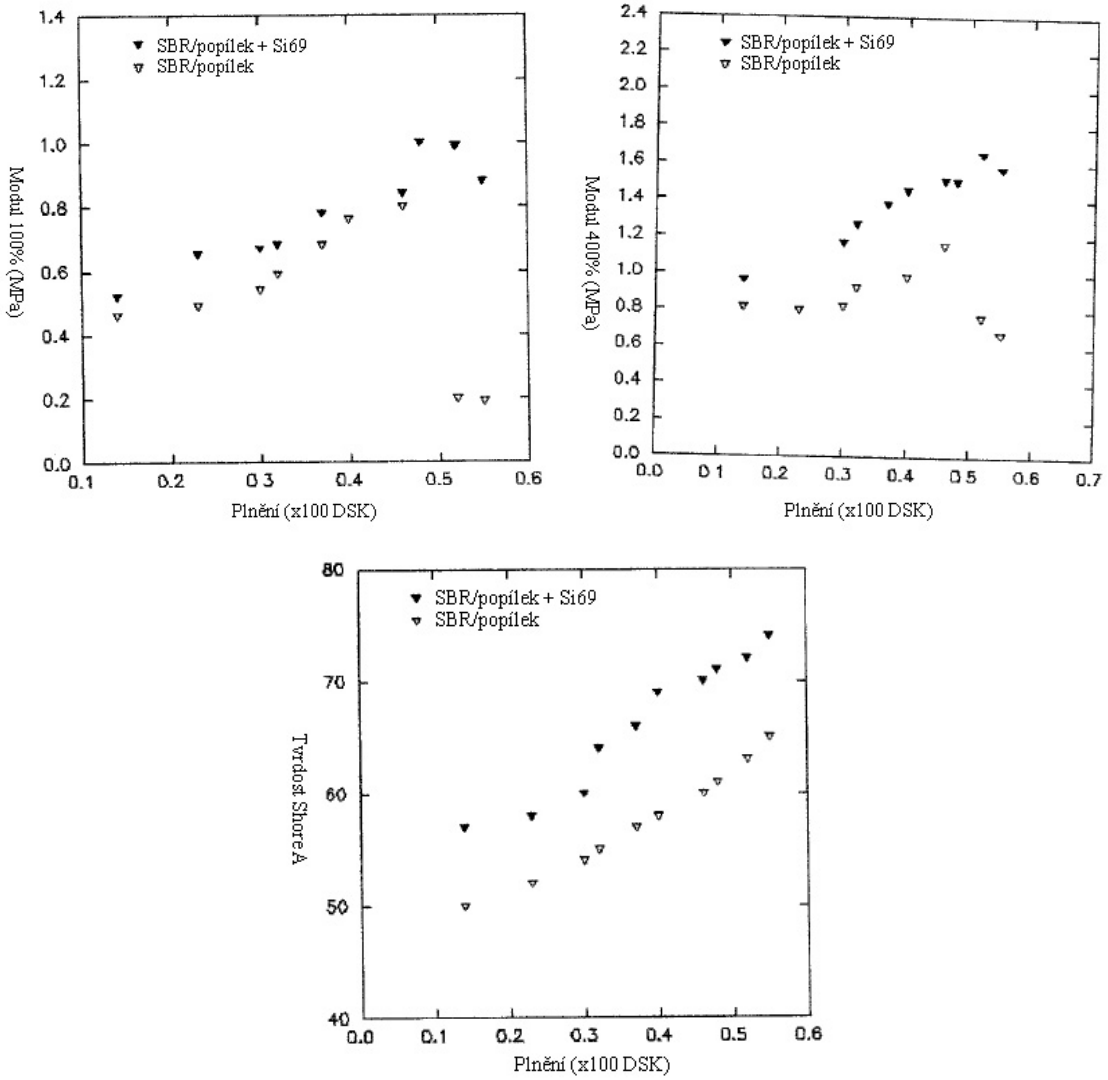


Obr.9 Fotografie povrchů vulkanizátů z NR (vlevo) a SBR (vpravo)

a – neplněný, b – 75 DSK srážené siliky, c- 75 DSK popílku [16]

V další práci Alkadasi a kol. použili jako plnivo do SBR popílek modifikovaný organosilanem Si69 (1 g silanu na 100 g plniva). Srovnávali směsi s plněním 0 - 60 DSK. Díky této modifikaci dosáhli zlepšení pevnosti v tahu, modulu pružnosti 100 % a 400 % a tažnosti. U tvrdosti Shore-A došlo u modifikovaných směsí ke zlepšení o cca 10°. U směsí s popílkem modifikovaném Si69 se jako nejvýhodnější jevilo plnění 45 - 50 DSK, zatím co u směsí

s nemodifikovaným popílkem byly nejlepší výsledky pozorovaných vlastností při plnění 40 - 45 DSK. Vlastnosti směsí s vyšším plněním se výrazně zhoršovaly (viz Obr.10). [28]



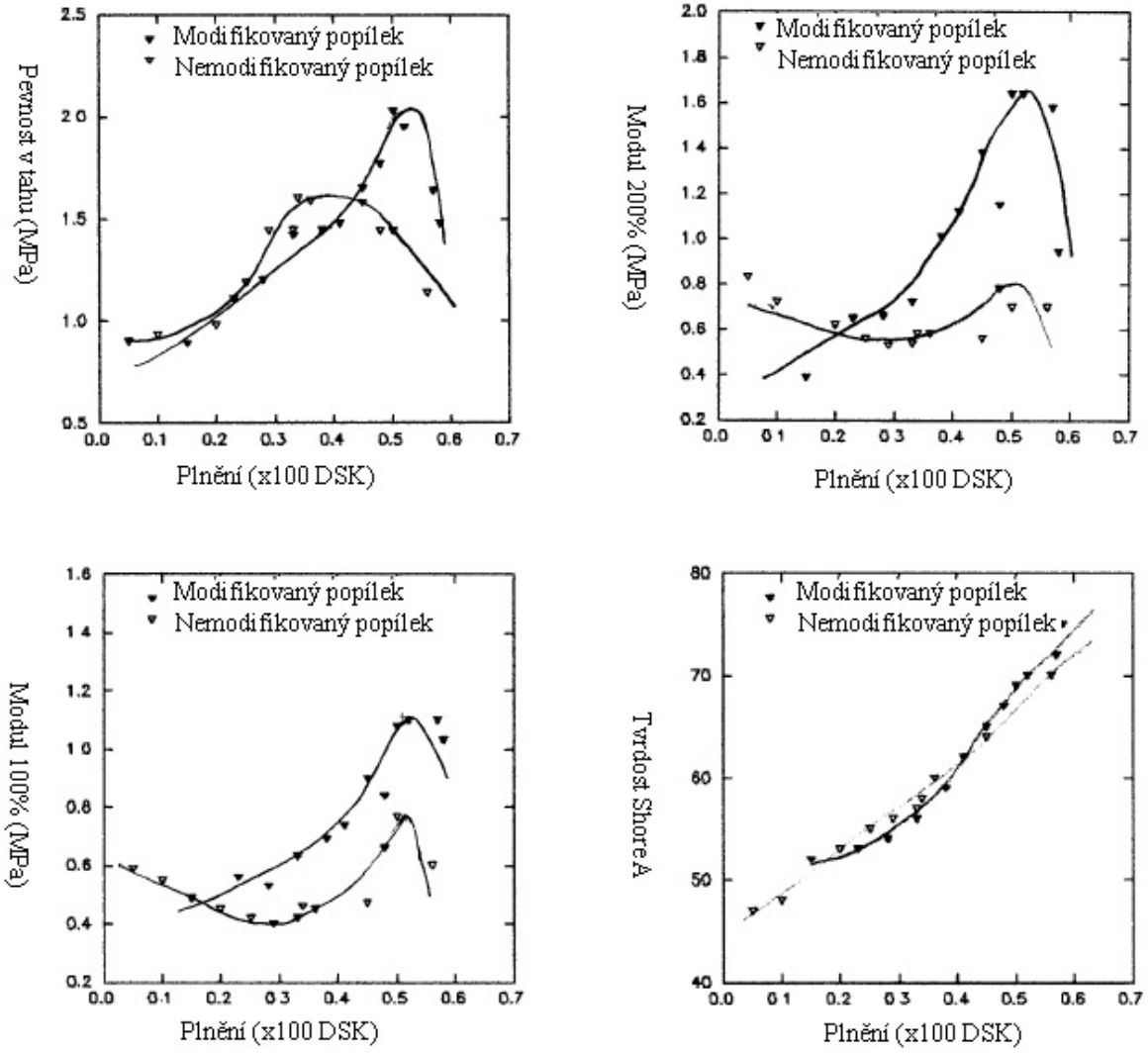
Obr.10 Srovnání mechanických vlastností vulkanizátů SBR plněných popílkem bez silanu a se silanem Si69 [28]

Zajímavé je srovnání směsí SBR plněných neupraveným popílkem ve dvou předchozích zdrojích. Zatím co Sombatsompop a kol. zjistili zhoršování mechanických vlastností, Alkadasi a kol. zjistili naopak zlepšení vlastností vulkanizátů. Zásadní rozdíl je v použitém popílku jak ukazuje Tab.4. Z tohoto srovnání jasně plyne, že kvalita popílku (především obsah SiO_2) je určující pro výsledné vlastnosti vulkanizátu. [16, 28]

Tab.4 Srovnání použitých popílků ve vulkanizátech SBR [16, 28]

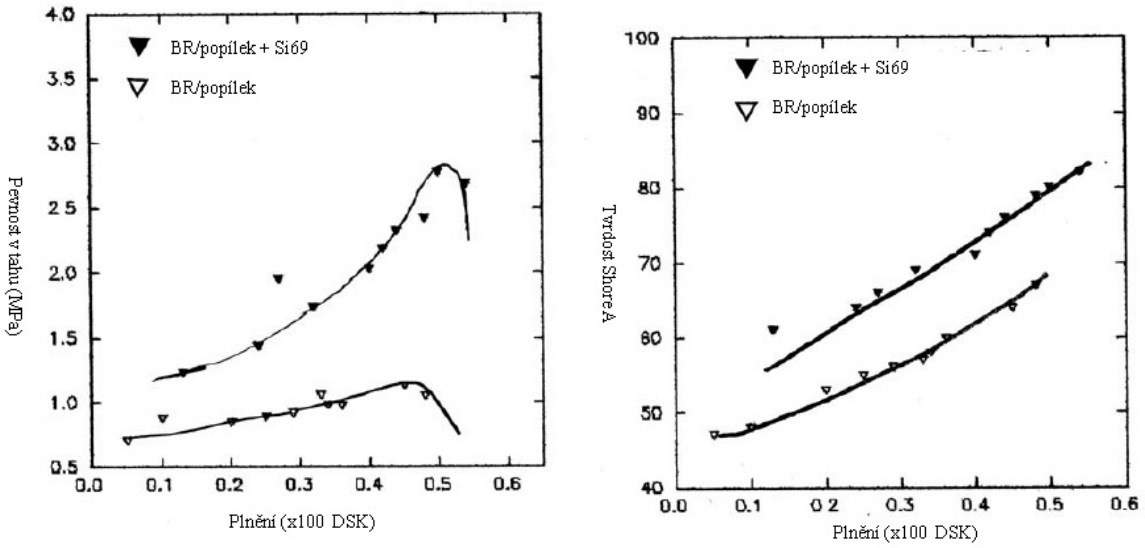
	Alkadasi a kol.[28]	Sombatsompop a kol. [16]
Složka	%	%
SiO_2	63,0	46,3
Al_2O_3	29,0	26,4
CaO	0,2	7,6

Dále Alkadasi a kol. použili Si69 pro povrchové modifikace částic popílku v polybutadienovém kaučuku (BR) v dávce 1 g silanu na 100 g popílku. Srovnávali směsi s plněním 0 - 70 DSK. Díky této modifikaci dosáhli zlepšení pevnosti v tahu a modulu pružnosti 100 % a 200 %. U tvrdosti došlo jen k zanedbatelné změně. U popílku modifikovaném Si69 se jako nejvýhodnější jevilo plnění 50 DSK. U nemodifikovaného popílku se jako nejvýhodnější jevilo plnění 40 - 50 DSK. Na Obr.11 vidíme srovnání mechanických vlastností těchto směsí. U pevnosti v tahu je v případě modifikovaného popílku maximum o 0,5 MPa vyšší. Modul při 100 % protažení se zlepšil o 0,3 MPa. Modul při 200 % protažení se zlepšil o 0,8 MPa. Tvrdost v případě modifikovaného i nemodifikovaného popílku rostla téměř lineárně spolu s množstvím plniva ve směsi. [29]



Obr. 11 Srovnání mechanických vlastností vulkanizátů BR plněných popílkem bez silanu a se silanem Si69 [29]

V další práci Alkadasi a kol. použili jako plnivo v BR stejný popílek opět modifikovaný silanem Si69, ale ve vyšší koncentraci (2 hm.% popílku). Srovnávali směsi s plněním 0 - 60 DSK. Díky této modifikaci dosáhli zlepšení pevnosti v tahu až o 2 MPa, modulu pružnosti 100 % a 400 % a tažnosti. U tvrdosti Shore-A došlo u modifikovaných směsí ke zlepšení o cca 10°. U popílku modifikovaném Si69 se jako nejvýhodnější jevilo plnění 50 DSK. Zlepšení pevnosti v tahu a tvrdosti dokumentuje Obr.12. [30]

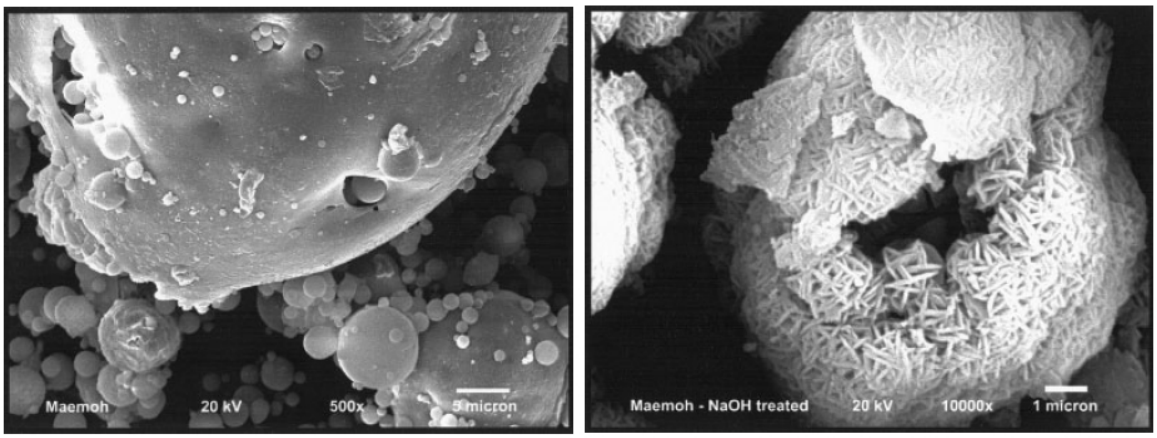


Obr.12 Srovnání mechanických vlastností vulkanizátů BR plněných popílkem bez silanu a se silanem Si69(2 hm.%) [30]

Ze srovnání výsledků předchozích dvou článků plyne, že zvýšení dávky organosilanu v popílkem plněném BR mělo za následek zlepšení mechanických vlastností vulkanizátů.

Thongsang a kol. zkoušeli v jiné práci srovnávat fyzikální modifikaci popílku pomocí hydroxidu sodného (NaOH) a chemickou modifikaci povrchu silanem Si69. Jejich cílem bylo i zjistit případný synergický efekt NaOH a silanu. Surový i upravený popílek použili jako plnivo do NR v dávce 30 a 60 DSK.

Výsledky jejich práce nejsou jednoznačné. Sami uvádí, že použití NaOH nevedlo k podstatnému zlepšení mech. vlastností, ačkoliv při pozorování v elektronovém mikroskopu byl povrch částic zjevně značně rozrušen (viz Obr.13).



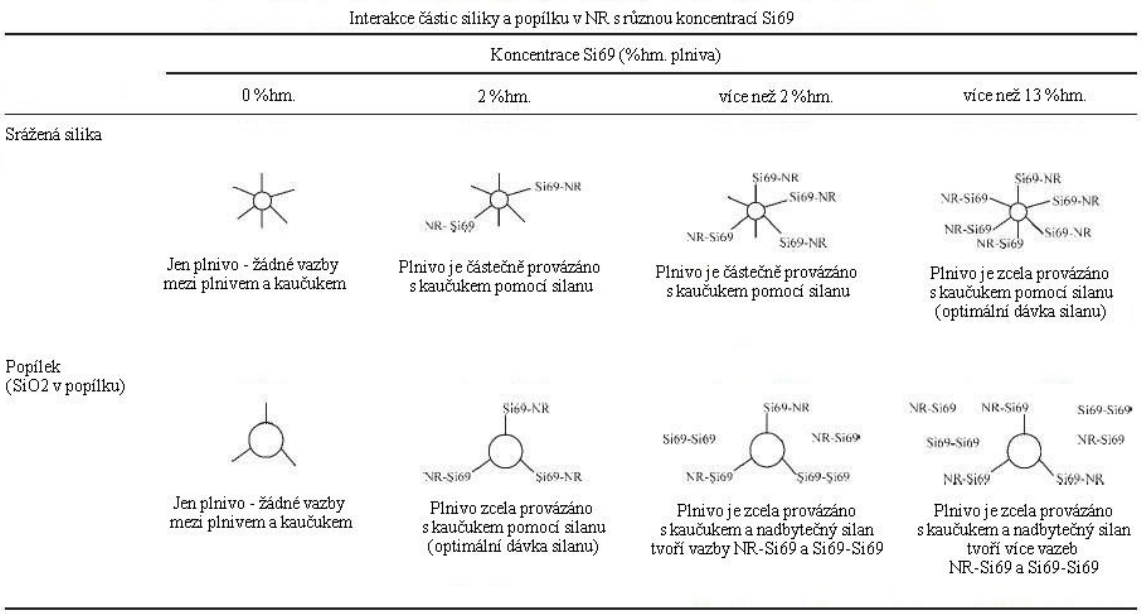
Obr.13 Srovnání povrchu částic popílku bez úpravy (vlevo) a povrchu po působení NaOH (vpravo) [15]

Použití Si69 k modifikaci přineslo nejlepší výsledky v koncentracích 2 - 4 hm.%. Při vyšších koncentracích došlo ke zhoršení mech. vlastností. Předpokládají, že nadbytek Si69 způsobuje polykondenzaci Si69 řetězců a tvorbu příčných vazeb typu kaučuk-silan-kaučuk. Dále předpokládají, že objemné boční skupiny na Si69 vytváří sterickou zábranu při síťování sírou. Synergický efekt při použití NaOH i Si69 nebyl pozorován. V Tab.5 je uvedeno srovnání mechanických vlastností vulkanizátů s nemodifikovaným popílkem, NaOH modifikovaným popílkem, Si69 modifikovaným popílkem a popílkem modifikovaným NaOH a Si69 spolu. Z těchto výsledků vyplývá u všech modifikací zlepšení modulu při 200 % protažení, ale zhoršení pevnosti v tahu.[15]

Tab.5 Srovnání mechanických vlastností vulkanizátů NR plněných popílkem bez úpravy, s NaOH, se silanem Si69 a s NaOH i silanem Si69 [15]

	Nemod.	Mod. NaOH	Mod. Si69	Mod. NaOH a Si69
Modul při 200% (MPa) 30 DSK	1,83	1,94	2,67	2,92
Modul při 200% (MPa) 60 DSK	2,13	3,70	2,85	-
Pevnost v tahu (MPa) 30 DSK	8,48	6,50	7,88	6,53
Pevnost v tahu (MPa) 60 DSK	3,95	4,04	3,71	5,69
Tvrdost Shore A 30 DSK	51	48	52	49
Tvrdost Shore A 60 DSK	65	66	66	71
Odrazová pružnost 30 DSK	61	49	67	55
Odrazová pružnost 60 DSK	62	46	64	52

Thongsang a kol. v jiné práci zkoumali vliv různého dávkování organosilanu Si69 na částice srážené siliky a částice popílku ve směsích s NR. Dospěli k závěru, že při použití popílku by mělo být dávkování organosilanu mnohem nižší (viz Obr.14). Srážená silika má mnohem větší povrchovou aktivitu než popílek. Z toho důvodu se pak u popílku všechen silan nespotřebuje na tvorbu vazby mezi plnivem a kaučukem, ale vznikají i vazby typu silan-silan. Tyto řetězce pak fungují ve vulkanizátu jako změkčovadlo. [31]



Obr.14 Chování organosilanu spolu s částicemi siliky a popílku[31]

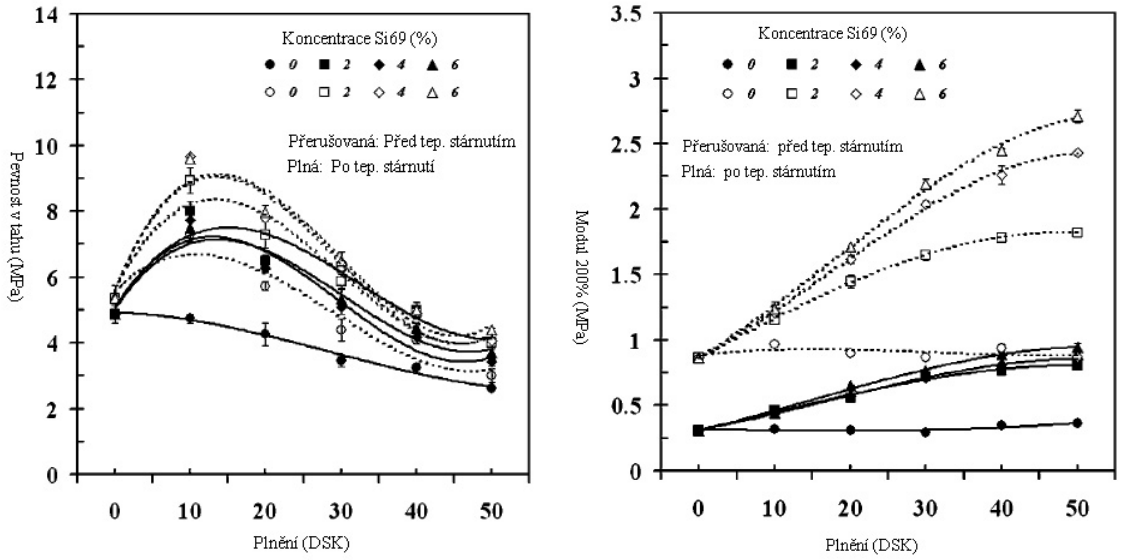
Vzhledem k solidním výsledkům popílkem plněných vulkanizátů z NR a podstatně horším výsledkům vulkanizátů z SBR se Sombatsompop a kol. v další práci nejdříve zaměřili na vyhodnocení jaký poměr NR a SBR je ve směsi nejvýhodnější při plnění popílkem (20 DSK). Tady zjistili, že optimální poměr je 1:1. Při tomto poměru byl nejvyšší modul při 200 % a tažnost. Tvrdost byla vyšší u vyššího obsahu SBR a pevnost v tahu byla lepší u vyššího obsahu NR. Čas vulkanizace se zkracoval se zvyšujícím se podílu NR ve směsi (viz Tab.6).

Tab.6 Mechanické vlastnosti vulkanizátů NR/SBR při různých poměrech kaučuků a při plnění 20DSK popílkem [17]

směs NR : SBR	Modul200	Pevnost v tahu	Tažnost	Tvrdost
DSK (poměr)	MPa	MPa	%	Shore A
0 : 100	2,20	1,20	720	34
25 : 75 (1 : 3)	2,70	2,60	1016	38
50 : 50 (1 : 1)	3,10	4,30	1126	36
75 : 25 (3 : 1)	3,00	5,00	1096	35
100 : 0	2,20	4,50	900	27

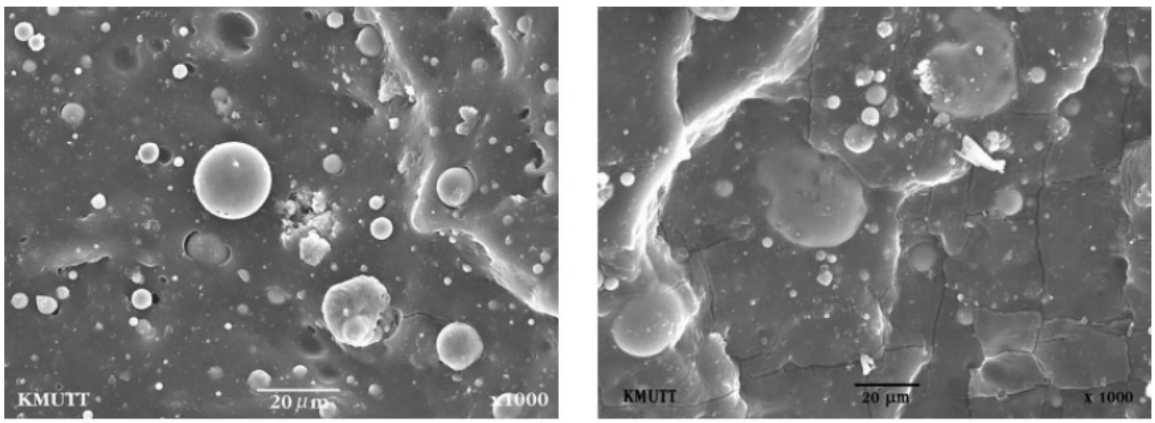
Dále tedy pokračovali se směsí NR+SBR 1:1 a plněním popílkem 0 - 50 DSK přičemž sledovali změny vlastností při dávce silanu Si69 0 - 6 hm.% na dávku plniva. Dále porovnávali všechny sledované vlastnosti vulkanizátů před a po tepelném stárnutí (70 °C po dobu 96 hod a kondiciování při pokojové teplotě 16 hod). Z výsledků měření vyplynulo, že optimální

dávka Si69 byla 2 hm.% a nejlepších vlastností bylo dosaženo při plnění 20 - 30 DSK. Větší koncentrace Si69 nepřinášela další výrazné zlepšení vlastností. Větší plnění mělo za následek zhoršování některých vlastností (viz Obr.15).



Obr.15 Tahové vlastnosti vulkanizátů plněných popílkem při různé dávce silanu a před a po tepelném stárnutí [17]

Srovnání povrchu vulkanizátů bez použití silanu a se silanem je patrné z Obr.16. Na obrázku s použitím silanu je zřetelně menší separace částic plniva od matrice.



(a) (b)

Obr.16 Srovnání povrchu vulkanizátů

a-bez silanu, b-s 2 % silanu Si69 na dávku plniva [17]

Následně porovnávali směs plněnou 20 a 30 DSK popílkem a směs plněnou 20 a 30 sráženou silikou při dávce Si69 2 hm.%. Obecně byly mechanické vlastnosti vulkanizátů se sili-

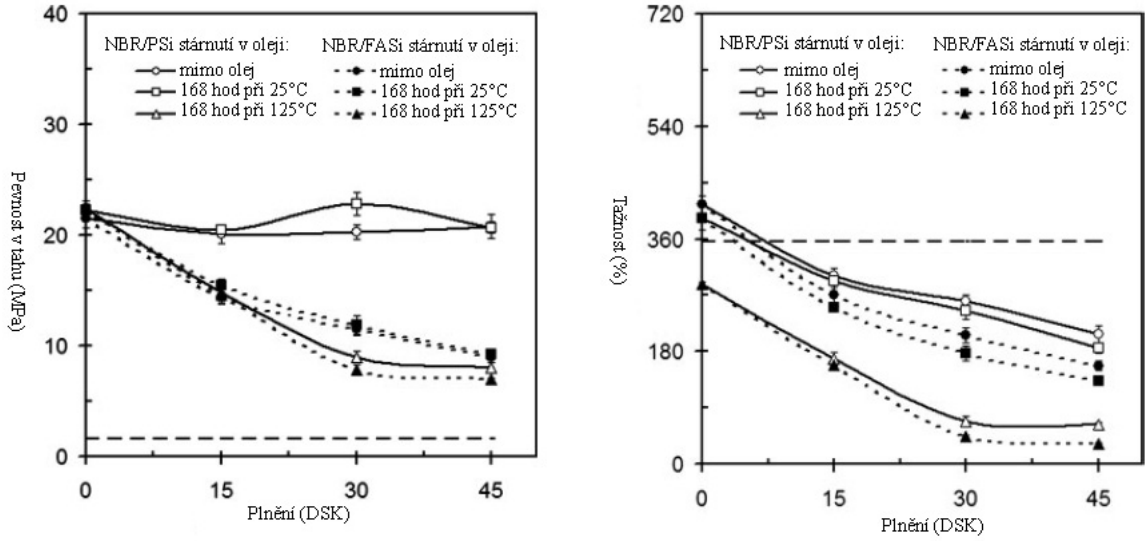
kou zřetelně lepší než s popílkem s výjimkou odrazové pružnosti, kde tomu bylo naopak. Se zvyšujícím se plněním se rozdíl ve vlastnostech zvětšoval (viz Tab.7).

Tab.7 Srovnání vulkanizátů plněných sráženou silikou (PSi) a popílkem (FASi) [17]

	20 DSK		30 DSK	
	Popílek	Silika	Popílek	Silika
Čas vulkanizace (min)	16	21	14	19
Modul při 200% (MPa)	6	11	7	12
Pevnost v tahu (MPa)	7	11	6	14
Tažnost (%)	920	1084	819	1124
Tvrdost Shore A	38	38	43	43
Odrazová pružnost (%)	60	37	58	31

Ze všech výsledků, které zaznamenali vyplývá možnost použít popílek modifikovaný 2 hm.% Si69 ve směsích s NR+SBR (1:1) s plněním 20 DSK namísto běžně používané sražené siliky. [17]

Sombatsompop a kol. v další práci pokračovali v testování popílku jako plniva do eleastomerů. Použili popílek jako sekundární plnivo do NBR plněného sazemi (60 DSK) a srovnávali jeho mechanické vlastnosti a odolnost proti olejům s NBR plněným sazemi (60 DSK) a sráženou silikou. Pro aktivaci povrchu popílku a siliky byl opět použit silan Si69 a to v koncentraci 4 hm.% siliky (nebo popílku). Plnění popílkem (nebo silikou) bylo 0, 15, 30 a 45 DSK. V tahových vlastnostech vykazovaly vulkanizáty plněné popílkem zřetelně horší vlastnosti než vulkanizáty plněné sráženou silikou. Poté byly vulkanizáty podrobeny zkoušce odolnosti vůči olejům (25 °C po dobu 168 hod a 125 °C po dobu 168 hod). U teploty 25 °C se vulkanizáty chovaly obdobně jako před zkouškou odolnosti olejům. Zajímavé bylo, že po zkoušce odolnosti proti olejům při 125 °C poklesly sledované vlastnosti vulkanizátů na téměř stejné hodnoty jak u těch plněných silikou tak i u plněných popílkem. Tzn. vlastnosti vulkanizátů se silikou se zhoršily výrazněji než s popílkem (viz Obr.17). [32]



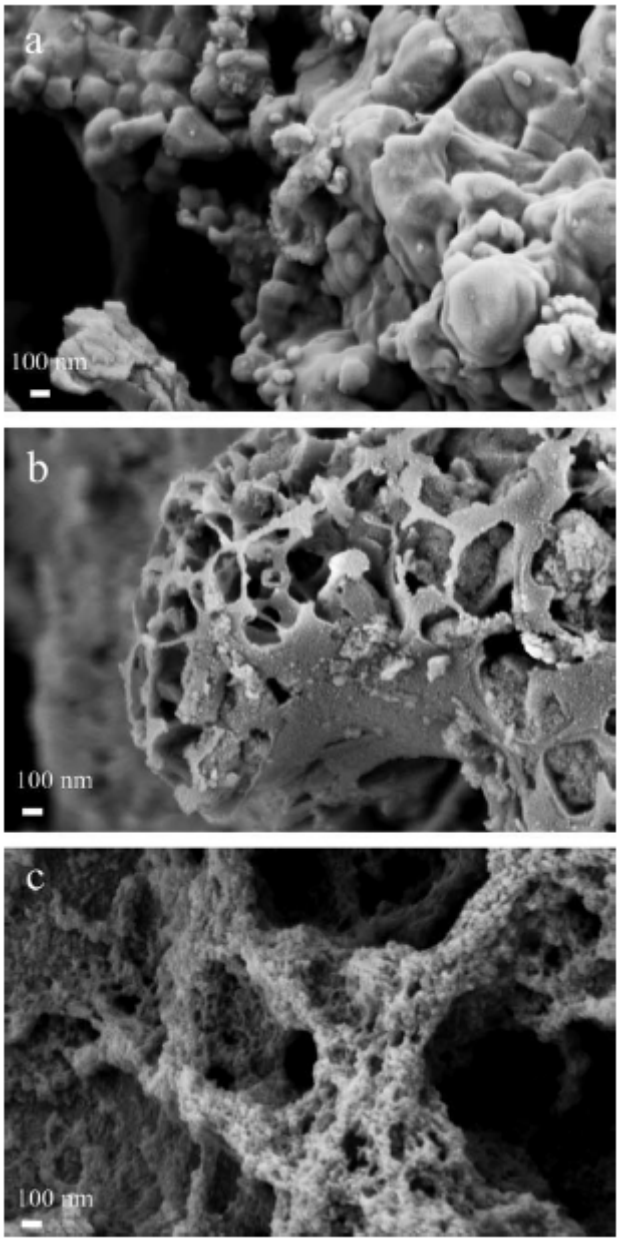
Obr.17 Srovnání tahových vlastností vulkanizátů NBR plněných sráženou silikou (PSi) a popílkem (FASi) před a po zkoušce odolnosti olejům [32]

Mahmood a kol. provedli nejdříve úpravu popílku pomocí kyseliny fosforečné a po té modifikaci pomocí organosilanu. Složení surového popílku je uvedeno v Tab.8.

Tab.8 Složení popílku [14]

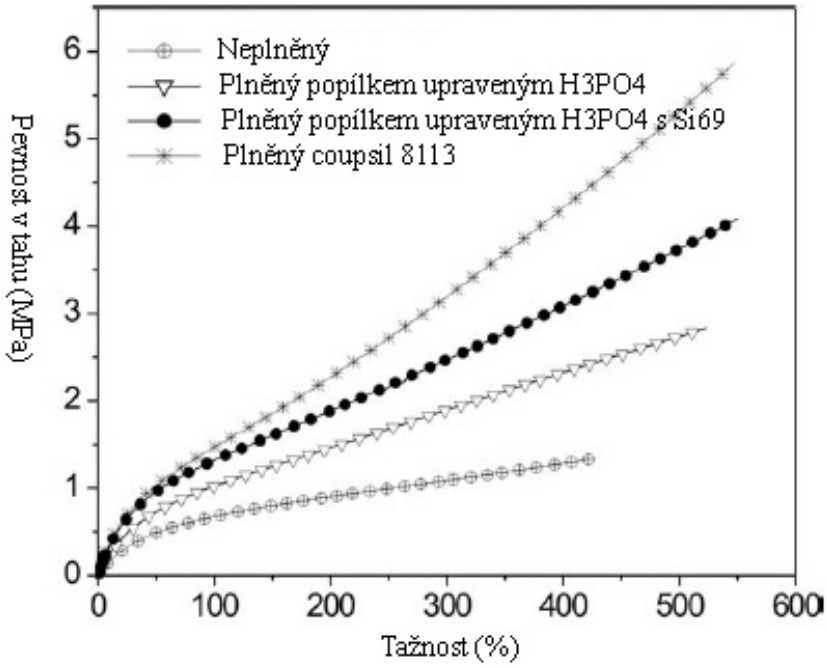
Složka	%
SiO_2	49,9
Al_2O_3	14,3
Fe_2O_3	22,9
CaO	6,0
MgO	1,9
K_2O	0,6
Na_2O	1,3
SO_3	4,6

Díky úpravě kyselinou fosforečnou se jim povedlo významně zvýšit podíl SiO_2 a řádově zvýšit jeho měrný povrch. Po následné chemické aktivaci povrchu difunkčním silanem Si69 (viz Obr.18) použili takto upravený popílek jako plnivo do směsi S-SBR+BR. Díky modifikacím, které provedli se jim podařilo zlepšit interakci plnivo-kaučuk a tím i zlepšit mechanické vlastnosti výsledných vulkanizátů (např. viz Obr.19).



Obr.18 Povrch částic popílku

a-bez úpravy, b-po úpravě H_3PO_4, c-po úpravě H_3PO_4 a aplikaci silanu Si69 [14]



Obr.19 Tahové vlastnosti vulkanizátu

bez plnění, s popílkem upraveným H_3PO_4, s popílkem upraveným H_3PO_4 a silanem Si69 a se sráženou silikou modifikovanou Si69 (coupsil 8113) [14]

V závěru konstatují, že použití popílku jako ztužujícího plniva je možné za předpokladu zlepšení úrovně čištění a povrchové modifikace popílku. [14]

Thongsang a kol. zkoušeli použití směsného plniva z popílku a srážené siliky v NR vulkanizátech. Použili poměr 100:0, 75:0, 50:50, 25:70 a 0:100 popílku ku srážené silice. Pro zkoušky použili plnění 10 a 40 DSK. Pro plnění přitom použili popílek o velikosti částic 45-74 μm (u plnění 10 a 40 DSK) a popílek o velikosti částic <25 μm (u plnění 40 DSK). Primárně se tato práce zabývá odolností proti otěru při různých teplotách. Nicméně byly provedeny i zkoušky mechanických vlastností (viz Tab.9) z nichž vyplynulo několik zajímavých zjištění. U nižšího plnění (10 DSK) byl například zanedbatelný rozdíl mezi vulkanizáty s 0, 25 a 50 % siliky v plnivu. Až u 75 % siliky v plnivu byl znatelný nárůst mechanických vlastností. Dále se potvrdila důležitost velikosti částic plniva. Vulkanizát s částicemi plniva (pouze popílek) menšími než 25 μm měl například pevnost v tahu o 2,2 MPa lepší než stejný vulkanizát s částicemi plniva 45 - 74 μm. [33]

Tab.9 Mechanické vlastnosti[33]

	Plni-vo	Vel.částic	Siliky v objemu plniva (%)				
	DSK	μm	0	25	50	75	100
Modul při 300% (MPa)	10	45-74	2,4	2,6	2,5	3,0	3,3
	40	<25	5,5	6,4	6,8	6,3	5,9
	40	45-74	4,1	4,4	5,5	5,9	5,9
Pevnost v tahu (MPa)	10	45-74	17,6	17,5	17,5	19,9	21,7
	40	<25	10,4	12,6	15,3	19,5	24,0
	40	45-74	8,2	10,7	14,0	18,3	24,0
Tažnost (%)	10	45-74	782,9	776,2	761,2	794,8	869,0
	40	<25	527,7	507,5	556,9	629,0	711,1
	40	45-74	515,7	547,6	553,5	633,2	711,1
Tvrdost Shore A	10	45-74	45,5	41,3	42,2	42,3	41,3
	40	<25	59,0	60,4	60,2	63,7	63,1
	40	45-74	58,5	57,5	56,5	62,8	63,1

II. PRAKTICKÁ ČÁST

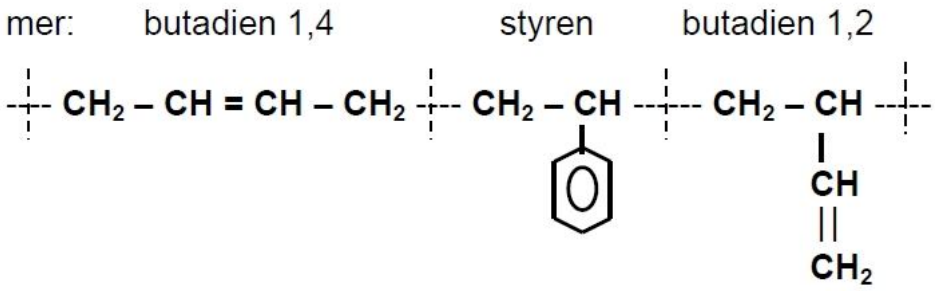
4 ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem této diplomové práce je posoudit možnosti použití popílku jako plniva do kaučukové směsi namísto srážené siliky. Vzorky upraveného a neupraveného popílku budou porovnány mezi sebou navzájem a se sráženou silikou měřením na infračerveném spektrometru a stanovením olejového čísla. U směsí s popílky a silikou budou stanoveny vulkanizační charakteristiky a viskozita Mooney. U vulkanizátů z těchto směsí budou stanoveny tahové vlastnosti, strukturní pevnost, tvrdost, odrazová pružnost, odolnost oděru a dispergace plniv.

5 POUŽITÉ MATERIÁLY

Kaučuk:

Jako kaučuk byl použit standardní typ SBR KRALEX SBR 1500 od výrobce Synthes Kralupy a.s. Vzorec SBR je na Obr.20. Kaučuk je vyroben studenou emulzní polymerací na bázi mýdel pryskyřičných kyselin. Typicky obsahuje 23,5 % vázaného styrenu a je koagulovaný systémem kyselina + syntetický koagulant. Neobsahuje nastavovací oleje. Je stabilizovaný barvícím antioxidantem. [34]



Obr.20 Butadienstyrenový kaučuk (SBR) [18]

Změkčovadlo:

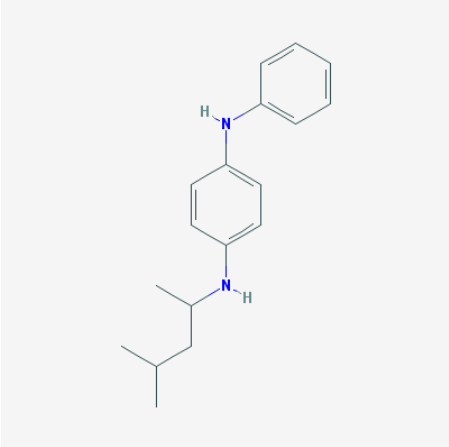
ložiskový olej LK 46

Aktivátory vulkanizace:

Oxid zinečnatý (ZnO) a stearin spolu ve směsi reagují za vzniku stearanu zinečnatého.

Antioxidant:

Vulkanox 4020/LG, (N-1,3-dimethylbuthyl)-N‘-fenyl-p-fenyleandiamin (viz Obr.21)

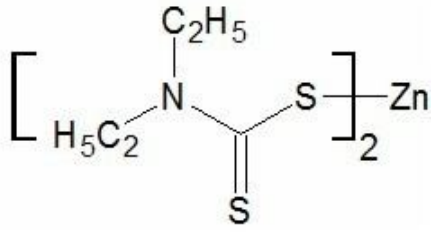


Obr.21 Vzorec použitého antioxidantu [35]

Vulkanizační systém:

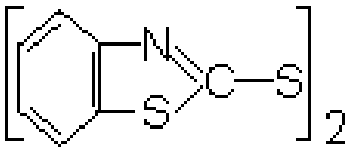
Síra

Urychlovač ZDEC (Zn-diethyldithiocarbamát) (viz Obr.22)



Obr.22 Vzorec urychlovače ZDEC [36]

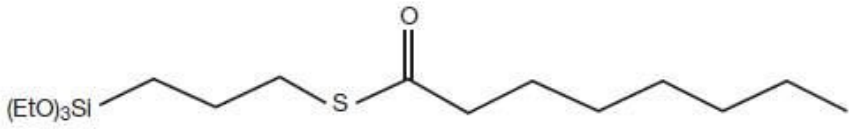
Urychlovač MBTS (dibenzothiazyldisulfid) (viz Obr.23)



Obr.23 Vzorec urychlovače MBTS [37]

Organosilan:

Momentive, NTX* silane (3-Octanoylthio-1-propyltriethoxysilane) (viz Obr.24). Tento organosilan doporučuje výrobce jako alternativu k častěji používanému TESPT v kaučukových směsích pro výrobu pneumatik. [26]



Obr.24 Vzorec použitého organosilanu [26]

Plniva:

Srážená silika - PERKASIL KS 408 - srážený oxid křemičitý SiO_2 od výrobce DAGALTI a.s. s měrným povrchem 180 $m^2.g^{-1}$ a průměrnou velikostí primárních částic 18 nm. Obsah SiO_2 je 98 %. [38]

Popílek - Producentem je Teplárna Otrokovice a.s. Jedná se o jemný úletový popílek, který je produktem spalování hnědého uhlí a technologie spalování odpovídá práškovému, granulačnímu ohništi. Popílek byl zachycen ze spalin na elektrostatických odlučovačích.

Na vzorku tohoto popílku byla provedena sítová analýza na soustavě sít (0,5; 0,25; 0,125; 0,09; 0,063 mm) a výsledky jsou uvedeny v Tab.10.

Tab.10 Sítová analýza

velikost frakce	podíl frakce
mm	%
nad 0,5	0,2
0,5-0,25	0,8
0,25-0,125	5,5
0,125-0,09	6,3
0,09-0,063	10,0
pod 0,063	77,3

Pro přípravu směsí a vzorků, byl použitý popílek upravený prosetím za sucha na jemnost pod 63 μm. Takto získaný jemný popílek byl rozdělen na dvě části. Jedna část byla bez další úpravy použita do směsí jako „neupravený popílek“ a druhá část byla dále upravována pomocí kyseliny fosforečné, za účelem odstranění oxidů kovů.

Úprava popílku

Jelikož použitý popílek obsahuje velké množství oxidů kovů, které jsou nežádoucí v kaučukových směsích, tak jsme přistoupili k jeho modifikaci. Metoda úpravy popílku byla zvolena dle postupu Mahmood a kol. [14]. Princip spočívá v louhování popílku v kyselině fosforečné H_3PO_4.

Pro příklad je zde uvedena reakce s oxidem železitým (Fe_2O_3):

$$2H_3PO_4 + Fe_2O_3 \rightarrow 2FePO_4 + 3H_2O$$

Postup úpravy popílku kyselinou fosforečnou:

1. K úpravě byl použit jemný popílek (pod 63 μm) v množství 1 kg. Toto množství jsme nechali ve 2 litrech 1 % roztoku H_3PO_4 po dobu 24 hodin za občasného promíchání. Následovala filtrace.

2. Předupravený popílek byl zahříván ve vodní lázni s 85 % H_3PO_4 za stálého míchání na teplotu cca 90 °C po dobu 30 minut (100 g popílku na 50 ml 85 % H_3PO_4). Po daném čase se směs zředila destilovanou vodou v poměru cca 1:1 a následovala filtrace a promývání destilovanou vodou. Tento postup bylo nutné zopakovat dvakrát, aby došlo k rozpuštění většiny nežádoucích oxidů kovů.
3. Po zfiltrování a promytí se upravený popílek vysušil v sušárně při 100 °C.

Modifikace povrchu organosilanem

Oba vzorky popílku (neupravený i upravený) byly použity ve směsích jako plnivo, a to jak bez organosilanu, tak s organosilanem. Dávka organosilanu byla zamíchána přímo do kaučukové směsi spolu s plnivem. V této diplomové práci byl použit organosilan od výrobce Momentive s obchodním názvem NTX* silane v dávce 2 DSK (dle předpisu výrobce).

5.1 Kaučuková směs

Pro zkoušky byla použita kaučuková směs s SBR, vulkanizovaná sírou a plněním 30 DSK. Přesná receptura směsi je uvedena v Tab.11.

Tab.11 Receptury směsí

	bez organosilanu			s organosilanem	
složka	DSK	m(g)		DSK	m(g)
Kaučuk	100	220		100	220
Plnivo	30	66		30	66
Organosilan	0	0		2	4,4
Stearin	2,5	5,5		2,5	5,5
ZnO	3	6,6		3	6,6
Antioxidant	2	4,4		2	4,4
Olej	6	13,2		6	13,2
Urychlovač ZDEC	0,5	1,1		0,5	1,1
Urychlovač MBTS	2,9	6,38		2,9	6,38
Síra	2	4,4		2	4,4
Suma:	148,9	327,58		150,9	331,98

Pro potřeby této práce bylo připraveno osm směsí. Označení směsí můžeme vidět v Tab.12. Množství plniva ve směsi bylo zvoleno na 30 DSK a to buď siliky nebo popílku. Směs SBR 30Si a SBR 30Si+S je plněna pouze silikou, přičemž do směsi SBR30Si+S je přidán organosilan. Směs SBR 30P a SBR 30P+S je plněna pouze neupraveným popílkem, přičemž

do směsi SBR 30P+S je přidán organosilan. Směs SBR 30PU a SBR 30PU+S je plněna pouze upraveným popílkem, přičemž do směsi SBR 30PU+S je přidán organosilan. Směs SBR 15Si,15PU a SBR 15Si,15PU+S jsou plněny silikou a upraveným popílkem v poměru 1:1, přičemž do směsi SBR 15Si,15PU+S je přidán organosilan. Grafické označení směsí v grafech je na Obr.24.

Tab.12 Označení směsí

směs	
označení	složení
SBR 30Si	30 DSK siliky
SBR 30Si+S	30 DSK siliky a silan
SBR 30P	30 DSK popílku neupraveného
SBR 30P+S	30 DSK popílku neupraveného a silan
SBR 30PU	30 DSK popílku upraveného
SBR 30PU+S	30 DSK popílku upraveného a silan
SBR 15Si,15PU	15 DSK siliky a 15 DSK popílku upraveného
SBR 15Si,15PU+S	15 DSK siliky a 15 DSK popílku upraveného a silan

Obr.24 Označení vzorků v grafech

5.1.1 Míchání směsí

Směsi byly míchány na laboratorním dvouválci Farell. Nejdříve jsme dle receptury navážili složky směsi s přesností ±0,01 g. Po nastavení dvouválce na počáteční parametry (viz Tab.13) byla dle časového harmonogramu připravena směs (viz Tab.14). Při přípravě směsí

jsme dbali na dobrou homogenizaci a co možná nejkratší zpracovávání s vulkanizačním systémem.

Tab.13 Nastavení dvouválce

Teplota válců:	80 °C
Otáčky předního válce:	10 ot/min
Otáčky zadního válce:	14 ot/min
Štěrbina na počátku míchání:	cca 1,0 mm
Štěrbina na konci míchání:	cca 3,0 mm

Tab.14 Pořadí a časový harmonogram míchání směsí

min	složka, činnost
0	kaučuk - začátek míchání
4	antioxidant
7	plnivo, olej, silan
25	ZnO, stearin
30	síra a urychlovače
35	ukončení míchání

5.2 Příprava vulkanizátů

Pro mechanické zkoušky vulkanizátů (deformace, napětí, strukturní pevnost, tvrdost, odrazová pružnost) jsme připravovali destičky o rozměru 150 x 150 x 2 mm. Tyto destičky jsme lisovali na hydraulickém laboratorním lisu při teplotě 150 °C. Doba vulkanizace byla zvolena podle výsledků měření vulkanizačních charakteristik jednotlivých směsí.

Postup lisování:

- vytemperování lisu a formy na požadovanou teplotu
- navážka potřebného množství směsi
- otevření lisu, vložení navážky směsi do formy, zavření lisu
- po uplynutí doby vulkanizace, otevření lisu a vyjmutí vulkanizátu

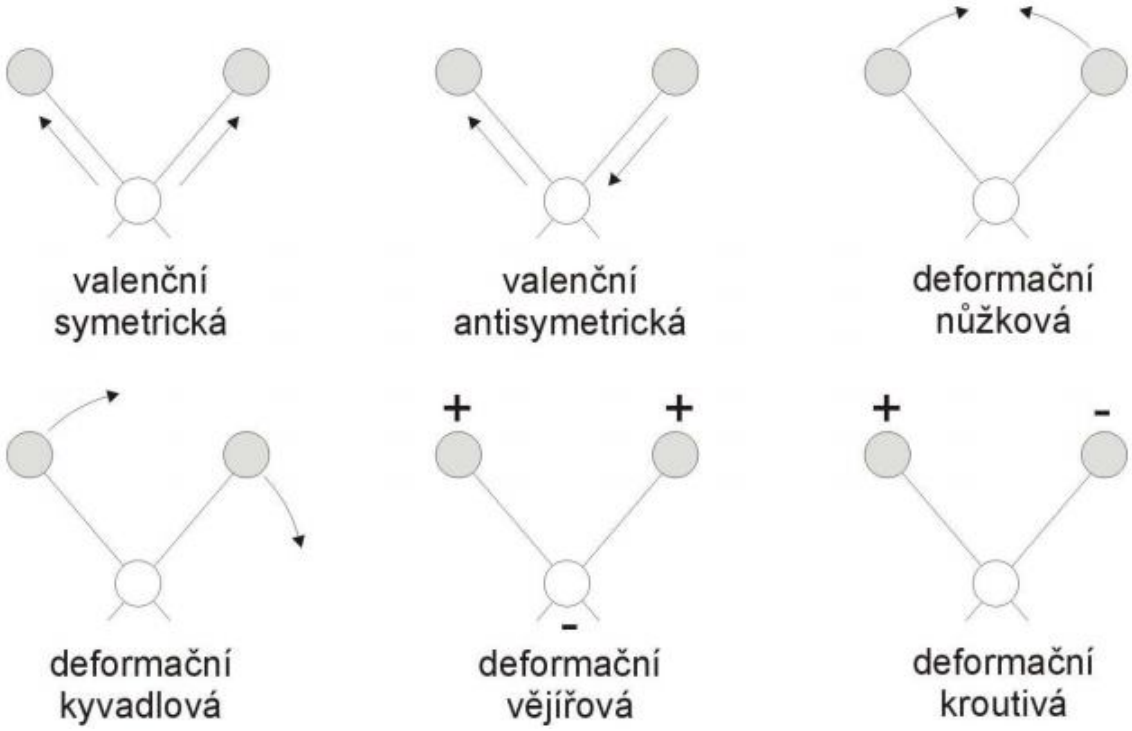
Z každé směsi jsme takto připravili dvě destičky vulkanizátu.

Pro zkoušku odolnosti proti oděru jsme připravovali válečky o průměru 55 mm a tloušťce 12 mm. Pro tyto zkušební tělesa je třeba zohlednit větší tloušťku vzorku a prodloužit dobu vulkanizace o 6 minut (1 minuta na 2 mm tloušťky). Teplota vulkanizace a postup lisování jsou stejné jako při lisování destiček.

6 METODY TESTOVÁNÍ

6.1 Infračervená spektrometrie

Infračervená (IR) spektrometrie (jinak též Vibračně-rotační spektrometrie) je nedestruktivní analytická metoda, která poskytuje informaci o složení zkoumaného vzorku. Podstatou metody je interakce elektromagnetického vlnění s chemickými vazbami ve zkoumané látce. Každá vazba interaguje s IR vlněním specificky. Při interakci dojde k pohlcení (absorpci), nebo vyzáření fotonů určitých specifických energií. Tím se změní energie vazby což způsobí změnu vibrace nebo rotace vazby. To pak pozorujeme při měření absorbance na IR spektru jako různě výrazný (intenzivní) pík. Možné typy vibrací jsou znázorněny na Obr.25.



Obr.25 Typy vibrací [39]

V IR spektrometrii se pro charakterizaci energie vlnění používá vlnočet (cm^{-1}) a oblast, kterou se IR zabývá je cca 12500 - 20 cm^{-1}. IR spektrometrie se ještě dále dělí na dalekou (FIR), střední (MIR) a blízkou (NIR) oblast. V této práci bylo provedeno měření ve střední oblasti IR spektra 4000 - 600 cm^{-1}.

K měření se používá IR spektrofotometr. Naměřená spektra vzorků lze porovnávat se spektry známých vzorků nebo hledat charakteristické píky pro určité vazby a funkční skupiny. [39, 40]

6.2 Absorpce dibutylftalátu (DBP) - olejové číslo

Zkouška je definována normou ASTM D2414 – 08a. Olejové číslo charakterizuje plnivo z hlediska jeho sekundární struktury. Zkouška spočívá ve stanovení objemu DBP, který je plnivo schopno pojmout a vyjadřuje se v ml DBP/100g plniva. Nejčastěji se tato metoda používá u sazí, ale lze ji použít i u minerálních plniv.

Při stanovení olejového čísla se do naváženého množství plniva (cca 1g) přikapává z birety DBP. Pomocí špachtle se DBP vtírá do plniva, aby se dosáhlo konzistence, která umožní vytvarovat kompaktní kuličku.

Výpočet olejového čísla se provede podle vzorce:

$$\text{Olejové číslo} = (a / b) \,.\, 100$$

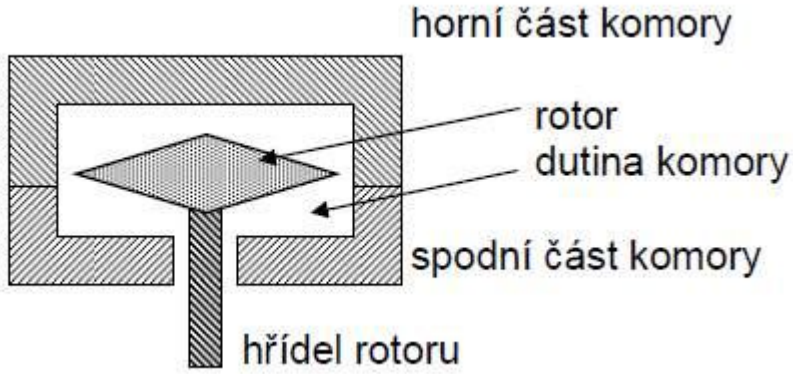
Kde:

a spotřeba DBP (ml)

b navážka vzorku (g) [18, 22, 41]

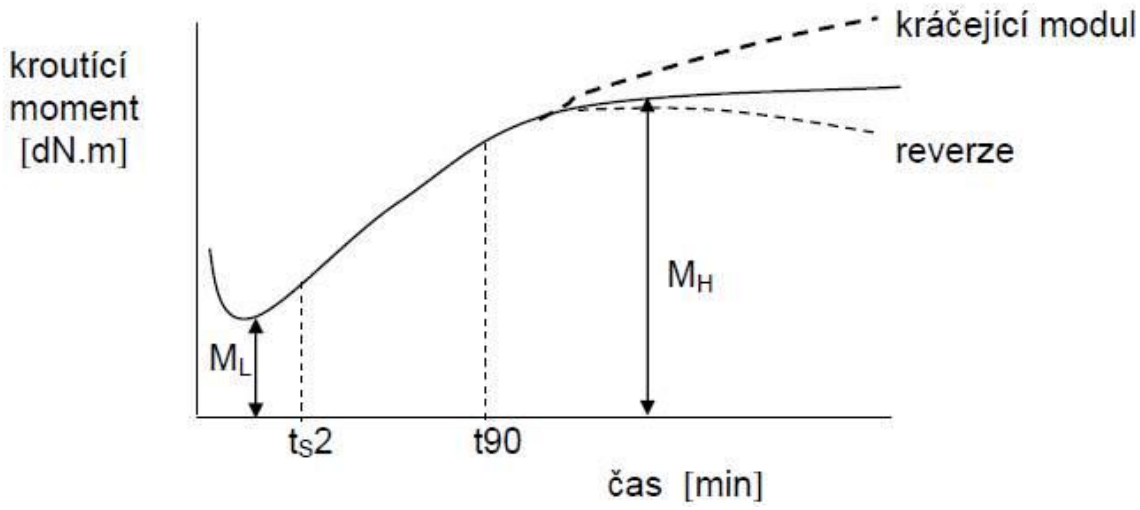
6.3 Vulkanizační charakteristiky

Zkouška je definována ČSN ISO 3417. Vulkanizační charakteristiky jsme stanovovali na vulkametru s oscilujícím diskem Monsanto 100. Přístroj má vyhřívanou komoru, ve které je rýhovaný oscilující disk viz Obr.26. Oscilace jsou jen 1 nebo 3°, aby nedocházelo k porušení vzorku ani po zvulkanizování. Tento přístroj umožňuje sledovat celý průběh vulkanizace.



Obr.26 Vulkametr s oscilujícím diskem [18]

Princip stanovení spočívá v měření kroutícího momentu v závislosti na čase vulkanizace. Do předem vyhřáté komory na teplotu vulkanizace se na disk vloží cca 10 g vzorku směsi. Poté se komora uzavře, spustí se motor disku a zapisovač. Na zapisovači pak sledujeme vulkanizační křivku, z které pak vyhodnotíme optimum vulkanizace t_{90} a bezpečnost směsi t_{s2} viz Obr.27.



Obr.27 Vyhodnocení vulkanizační křivky [18]

M_L - je kroutící moment odpovídající viskozitě kaučukové směsi při teplotě vulkanizace

M_H - je maximální kroutící moment na konci vulkanizace

t_{90} - čas při kterém je dosaženo 90% rozdílu M_H-M_L

t_{s2} – zpracovatelská bezpečnost směsi je doba v minutách, za kterou dojde ke vzrůstu kroutícího momentu o 2 dN.m nad hodnotu M_L (platí pro oscilaci 3°).

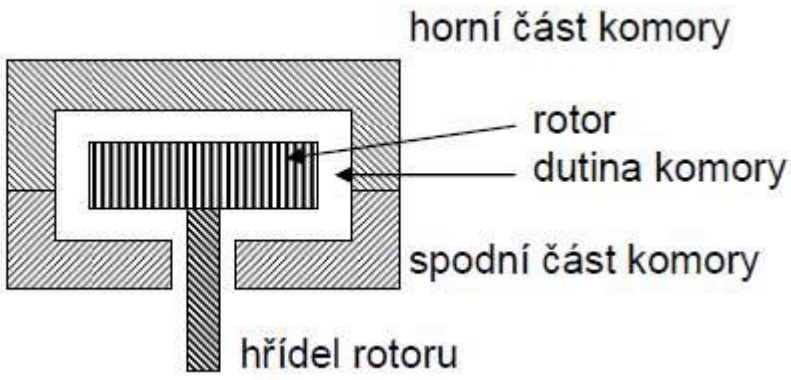
Je-li M_L příliš vysoká, je ve směsi mnoho plniva, nebo málo změkčovadla. Je-li M_L příliš nízká je ve směsi málo plniva, mnoho změkčovadel nebo u NR byl kaučuk příliš odbourán. Dojde-li po dosažení M_H k opětovnému poklesu kroutícího momentu, jde o tzv. reverzi (časté u NR směsí). Pokud nedojde k ustálení kroutícího momentu a moment stále mírně stoupá, jde o tzv. kráčející modul. Pak je nutno M_H z křivky odhadnout. [18, 42]

Pro stanovení vulkanizační charakteristiky na oscilačním vulkametru Monsanto 100 se naváží cca 10 g kaučukové směsi.

6.4 Viskozita Mooney

Zkouška je definována ČSN 62 1415. Viskozita Mooney (100 °C) je hodnota na křivce při 100 °C odečtená po 4 minutách od spuštění rotace rotoru. Podstatou zkoušky je stanovení kroutícího momentu v jednotkách Mooney při otáčení rotoru v komoře naplněné kaučukovou směsí (směs v komoře nevulkanizuje). Viskozita Money se pak vyjadřuje v jednotkách Mooney °ML. [18, 43]

Hlavní částí laboratorního přístroje Mooney je vyhřívaná komora s drážkovaným rotorem viz Obr.28.



Obr.28 Viskozimetr Mooney [18]

Po vložení kaučukové směsi do předem vyhřáté komory se rotor začne otáčet jednotnými otáčkami. Dle teploty formy je možno pracovat ve dvou teplotních režimech:

- měření viskozity Mooney (100 °C)
- měření rychlosti vulkanizace

Pro stanovení viskozity Money se vysekávají z plátu kaučukové směsi kolečka a mezikruží tak, aby došlo k úplnému zaplnění komory přístroje zkoušeným materiálem. V našem případě to byla tři kolečka a tři mezikruží na jedno stanovení o tloušťce každého z nich cca 2 mm.

6.5 Tahová zkouška

Zkouška je definována ČSN ISO 37. Tahová zkouška spočívá v plynulém protahování vzorku v podélném až do okamžiku přetržení. Provádí se na trhacím stroji a v průběhu protahování se odečítá působící síla a prodloužení. Před vložením vzorku je třeba změřit přesně jeho rozměr (průřez).

Při tahové zkoušce zjišťujeme:

- Pevnost v tahu - tj. maximum napětí v MPa
- Tažnost - tj. maximální deformace v %
- Modul (např. M50, M100, M200, M300, M500) - tj. hodnota napětí při daném prodloužení (deformaci) v MPa [18, 44]

Pro stanovení maximálního napětí, deformace a modulů na trhacím stroji se z připravené destičky vulkanizátu vysekne s pomocí speciálního nože na vysekávacím stroji šest oboustranných lopatek viz Obr.29.

Obr.29 Zkušební těleso pro stanovení max. napětí, deformace a modulů [45]

6.6 Strukturní pevnost

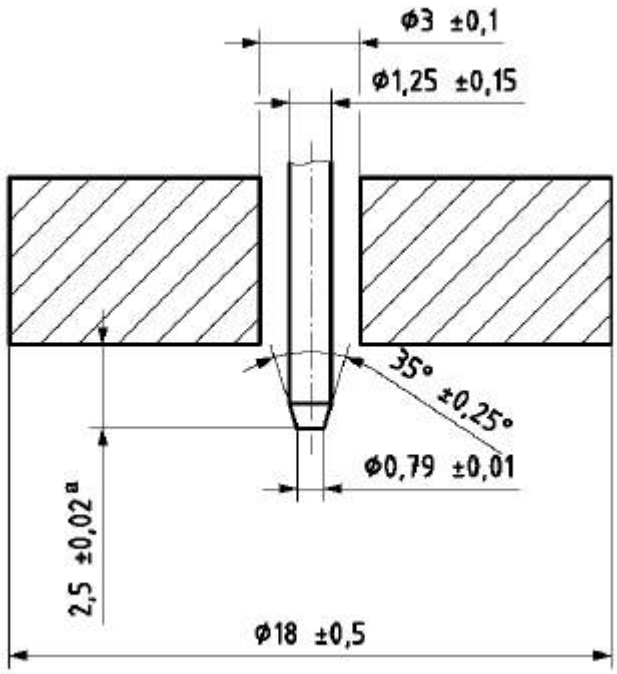
Zkouška je definována ČSN 62 1459. Strukturní pevnost je síla potřebná k přetržení zkušebního tělesa vztažená na tloušťku tělesa. Udává se v jednotkách N/mm. Strukturní pevnost udává vlastně odolnost materiálu vůči růstu trhliny. Zkouška se provádí stejně jako tahová zkouška na trhacím stroji. [18, 46]

Pro stanovení strukturní pevnosti na trhacím stroji se z druhé destičky vulkanizátu vysekne s pomocí speciálního nože na vysekávacím stroji šest profilovaných vzorků viz Obr.30.

Obr.30 Zkušební těleso pro stanovení strukturní pevností [45]

6.7 Tvrdost Shore A

Zkouška je definována ČSN ISO 7619-1. Tvrdost Shore A se stanovuje tvrdoměrem a podstatou zkoušky je vtlačování hrotu ve tvaru komolého kužele viz Obr.31. Po vtlačení hrotu se na stupnici odečítá hodnota po 15 sekundách. Pro měření měkčích materiálů (guma) se používá stupnice Shore A (tupý hrot) a pro měření tvrdších materiálů stupnice Shore D (ostrý hrot). [18, 47]



Obr.31 Hrot tvrdoměru Shore A [47]

Pro stanovení tvrdosti Shore A se použijí zbytky vulkanizátů po vyseknutí vzorků pro trhací stroj.

6.8 Odrazová pružnost Schob

Zkouška je definována ČSN 62 1480. Zkouška odrazové pružnosti spočívá v měření odrazu kladívka od zkoušeného vzorku. Poměr výšky ze které je kladívko spouštěno k výšce odra-

zu vyjadřuje odrazovou pružnost a je stanoven procentuelně. Před vlastním měřením se provedou tři odrazy kladívka od upevněného vzorku. Náhledně se provede několik měření, z nichž se vypočítá aritmetický průměr. [18, 48]

Pro stanovení odrazové pružnosti Schob se použijí zbytky vulkanizátů po vyseknutí vzorků pro trhací stroj.

6.9 Odolnost proti oděru

Zkouška je definována ČSN 62 1466. Metoda spočívá ve stanovení objemového úbytku zkušebního tělesa. Zkouška je srovnávací, protože absolutní hodnoty jsou ovlivněny změnami ve velikosti abrazivních částic, lepidlem, opotřebením, znečištěním atp. Srovnání se provádí se standardními vzorky pryže dle přílohy ČSN 62 1466. Podstatou zkoušky je odírání definovaného zkušebního tělesa definovaným povrchem, definovaným přítlakem na definované délce dráhy. Stanovuje se úbytek hmotnosti zkušebního tělesa a vypočte se relativní úbytek objemu materiálu (ΔV) dle vzorce:

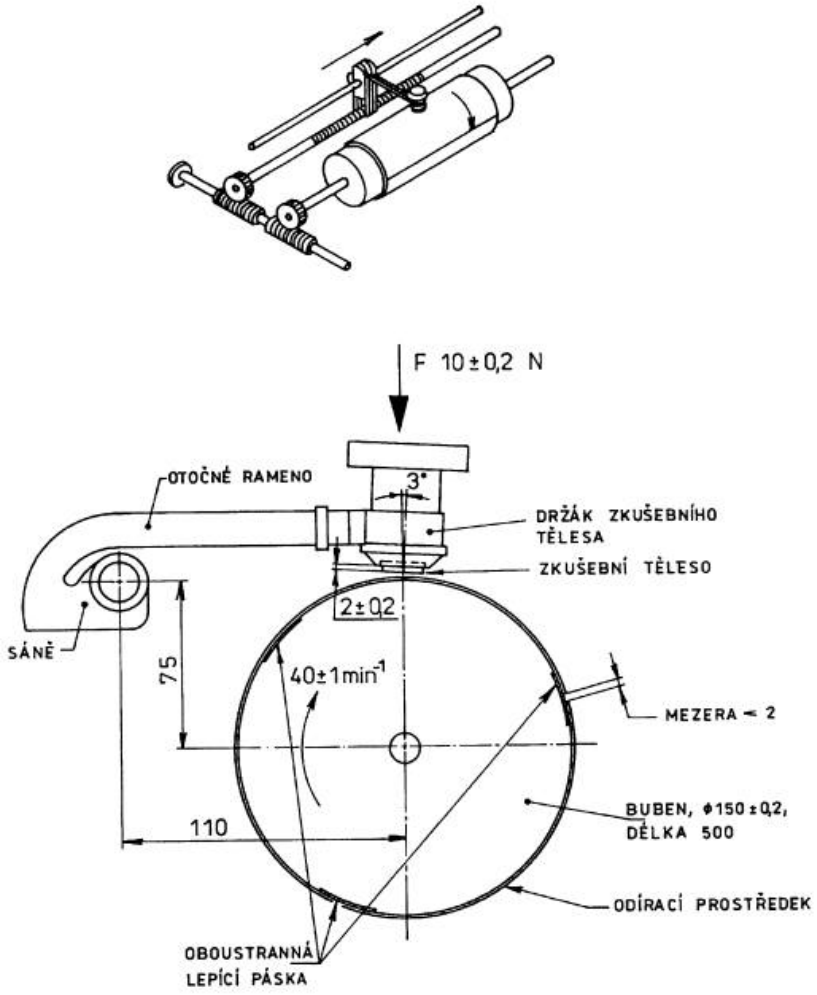
$$\Delta V = V_t \,.\, (200/m_s)$$

kde:

V_t je úbytek objemu zkoušené pryže v mm^3

m_s je úbytek hmotnosti standardní pryže v mg

Zkušební přístroj se skládá z držáku vzorku a otáčivého bubnu, na kterém je upevněn odírací prostředek (viz Obr.32). [49]



Obr.32 Přístroj pro měření odolnosti proti oděru [49]

6.10 Dispergace plniv - DisperGRADER+

DisperGRADER+ je přístroj s jehož pomocí lze posoudit dispergaci plniv v kaučukové směsi. Zařízení pracuje na principu odrazového světelného mikroskopu. Paprsek světla dopadá na čerstvě seřezanou plochu vzorku a odráží se do senzoru, který obraz předvede do digitální podoby. Optický rozsah tohoto přístroje je 3 - 57 μm. Výsledný obraz povrchu zachycuje černou kaučukovou hmotu a v ní bělošedé agregáty plniv. Vyhodnocovací software umožňuje z takových digitalizovaných obrazů mimo jiné zjistit průměrnou velikost agregátů, % disperze, hodnotu Z %. Hodnota % disperze vypovídá o množství plniva, které je ve směsi rozptýleno na dostatečně malé částice. Pro stanovení tohoto parametru je nutné znát množství plniv ve směsi. Hodnota Z je ukazatelem kvality míchání, přičemž 0 % je velmi špatně zamíchaná směs a 100 % dokonale zamíchaná směs. Tato hodnota byla zave-

dena, protože se ukázalo, že v praxi se nevyskytují hodnoty bělošedé plochy větší než 35 %. Hodnota Z je stanovena přepočtem z naměřeného procenta bělošedé plochy podle vztahu:

$$Z = (35-WA)/0,35$$

Kde:

WA je bělošedá plocha (White Area) změřená v % [50, 51]

7 VÝSLEDKY A DISKUSE

U popílku a siliky byla změřena spektra v IR oblasti. U připravených vzorků směsí a vulkanizátů byly postupně změřeny vulkanizační charakteristiky, viskozita Mooney, tahové vlastnosti, strukturní pevnost, tvrdost Shore A a odrazová pružnost Schob. Naměřené hodnoty a komentář k nim jsou shrnuty v následujících kapitolách.

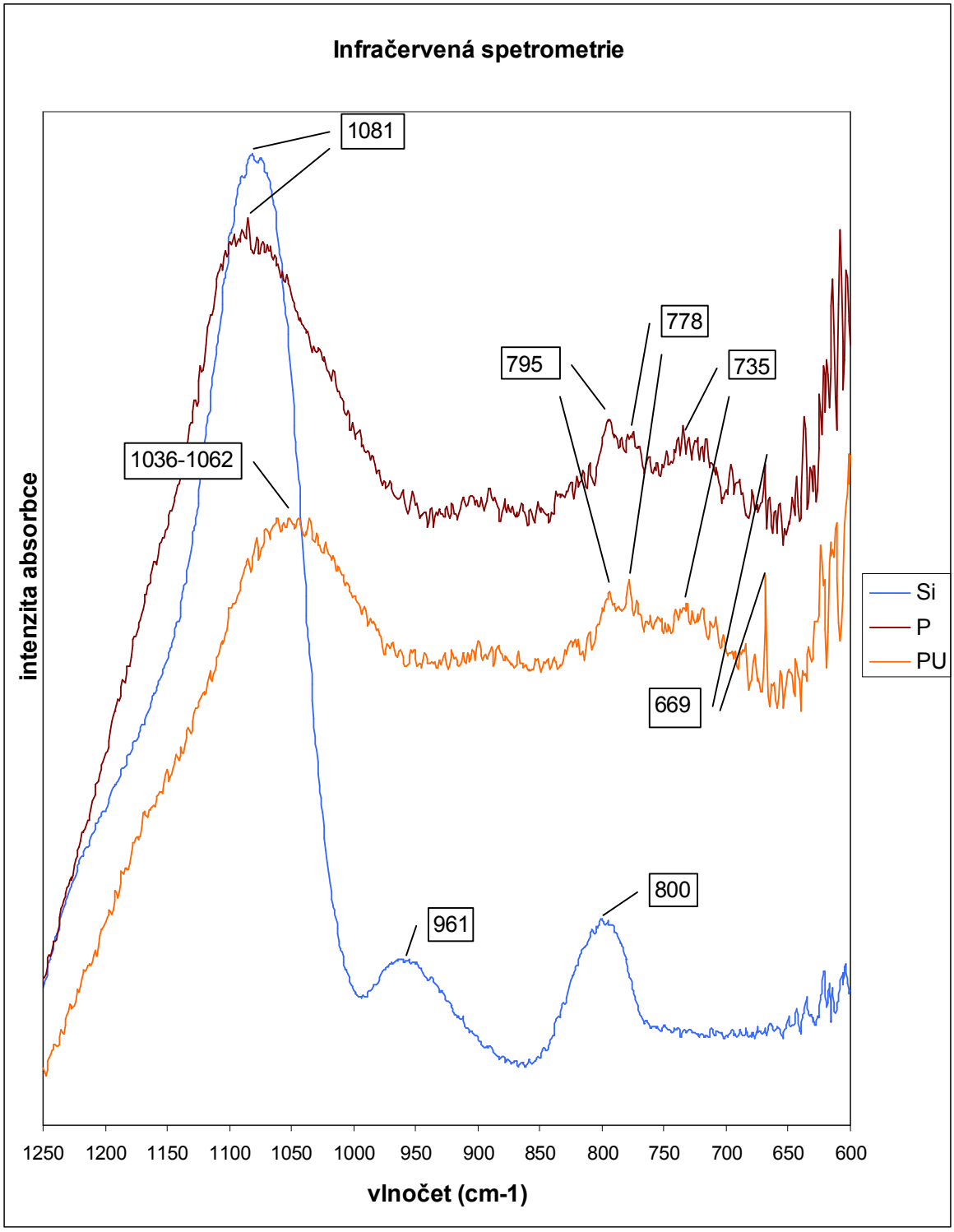
7.1 Silika, popílek - Infračervená spektrometrie

Na IR spektrometru bylo změřeno spektrum IR siliky (Si), neupraveného (P) a upraveného (PU) popílku. IR spektra s označenými píky jsou na Obr.33 a 34.

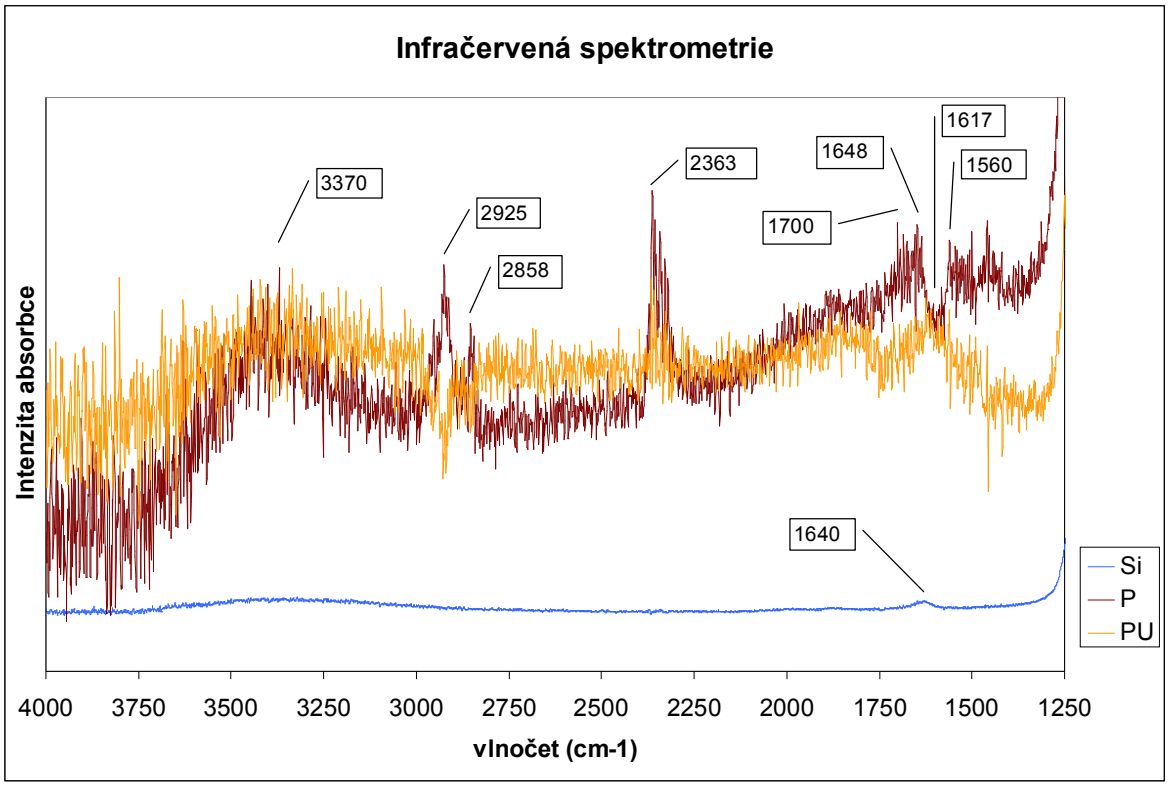
Je třeba zmínit, že nelze u neznámého vzorku odlišit vibrace vazeb Si-O a Al-O. V literatuře je v případě neznámého vzorku uváděno pouze T-O (kde T je Si nebo Al). Dále není možné v tomto spektru odlišit amorfní a krystalický podíl SiO_2. To je možné až ve vzdálené IR oblasti.

Zaznamenané spektrum siliky je oproti oběma popílkům hladké a píky nejsou zdaleka tak zubaté. Z toho je patrné, že popílek je na rozdíl od siliky materiál různorodý. Na spektru siliky je nejvýraznější absorbční pík s vrcholem na 1081 cm^{-1}, který odpovídá asymetrické valenční vibraci vazby Si-O. Tento pík je zřetelně dominantní i obou vzorků popílku, přičemž u upraveného popílku je jeho maximum vychýleno do rozmezí hodnot 1036 – 1062 cm^{-1}. Druhý nejvýraznější pík s vrcholem na 800 cm^{-1} odpovídá symetrické valenční vibraci Si-O. Na obou vzorcích popílku je v této oblasti také druhé nejvýraznější maximum absorbce. Pík na IR spektru siliky s vrcholem 961 cm^{-1} a 956 cm^{-1} odpovídá vibracím silanolových skupin Si-OH. Zajímavé je, že na spektrech popílku se takový pík nevyskytuje. Je dost pravděpodobné, že je překrytý jinými vibračními pásy. Malý pík na 1640 cm^{-1} odpovídá vibraci H-O-H (molekulární voda).

Průběh spektra neupraveného a upraveného popílku se od sebe příliš neliší. Přibližně od hodnoty vlnočtu 1800 cm^{-1} až po 600 cm^{-1} pozorujeme celkově nižší intenzitu absorbce u upraveného popílku. Pozorujeme také posun dominantního píku u upraveného popílku, jak bylo již výše zmíněno. [39, 40, 52, 53]



Obr.33 IR spektrum siliky (Si), neupraveného (P) a upraveného (PU) popílku v infračervené oblasti 1250 – 600 cm^{-1}



Obr.34 IR spektrum siliky (Si), neupraveného (P) a upraveného (PU) popílku v infračervené oblasti 4000 – 1250 cm^{-1}

7.2 Absorpce DBP – olejové číslo

U všech použitých plniv bylo změřena absorpce DBP – olejové číslo. K navážce plniva byl přikapáván z birety DBP, který byl laboratorní špachtlí zapracováván do plniva. Po dosažení tvarovatelné konzistence byla z plniv utvořena kompaktní kulička, která se nerozpadala ani neroztékala. Následně byla odečtena spotřeba DBP a proveden výpočet olejového čísla. Naměřené a vypočtené hodnoty jsou uvedeny v Tab.15.

Tab.15 Absorpce DBP - Olejové číslo

	navážka plniva	spotřeba DBP	Olejové číslo
	g	ml	ml/100g
neupravený popílek	1,005	0,34	34
upravený popílek	1,015	0,4	39
silika	1,014	2,55	251

U siliky bylo zjištěno olejové číslo 251 ml/100 g což představuje u siliky běžnou hodnotu. Neupravený popílek měl olejové číslo 34 ml/100 g a upravený popílek jen nepatrně vyšší

39 ml/100 g. Z těchto hodnot vyplývá, že oproti srážené silice má popílek velmi nízkou strukturu. Ani úprava popílku kyselinou fosforečnou velké zlepšení nepřinesla. Z nízké struktury popílku, lze usuzovat také na slabé ztužující účinky tohoto plniva.

7.3 Vulkanizační charakteristiky

Na vulkametru Monsanto 100 byly zjištěny vulkanizační charakteristiky jednotlivých směsí. Vulkanizační křivky jsou v příloze této DP č.: I. Teplota vulkanizace byla 150 °C.

Hodnoty vulkanizačních charakteristik jsou uvedeny v Tab.16. Z rozdílu maximálního kroutícího momentu M_H a minimálního kroutícího momentu M_L byl stanoven čas vulkanizace t_{90} pro jednotlivé směsi. Dále byla z vulkanizační křivky odečtena bezpečnost směsí t_{s2}. Pro směsi se silikou vycházely časy vulkanizace delší než pro směsi s popílkem. U směsí, kde je plnivo modifikováno silanem je vulkanizační čas delší. Výjimka je směs plněná 1:1 silikou a popílkem, kde je vulkanizační čas delší u směsi bez silanu.

Tab.16 Vulkanizační charakteristiky

	M_H	M_L	t_{90}	t_{s2}
směs	dN.m	dN.m	min	min
SBR 30Si	60,00	15,00	22,50	9,50
SBR 30Si+S	68,00	11,00	27,00	11,00
SBR 30P	55,50	5,50	13,25	8,00
SBR 30P+S	53,00	5,50	14,50	8,75
SBR 30PU	56,50	5,50	16,25	9,50
SBR 30PU+S	55,75	5,75	18,25	10,25
SBR 15Si,15PU	57,00	8,50	29,50	12,40
SBR 15Si,15PU+S	62,00	8,00	24,75	11,60

Z výsledků uvedených v Tab.16 vyplývá jednoznačně, že přídavek organosilanu do směsi SBR plněné silikou sníží viskozitu směsi při dané teplotě vulkanizace (tzn. ji změkčí při zpracování) a naopak zvýší hodnotu kroutícího momentu hotového vulkanizátu. Tím se potvrzuje zlepšení interakce plnivo - kaučuk při použití organosilanu u této kaučukové směsi. U vzorků plněných neupraveným a upraveným popílkem se tento efekt neprojevil. Naopak přidání organosilanu mělo za následek nepatrné změkčení vulkanizátu. U vzorků plněných 1:1 sráženou silikou a upraveným popílkem se tento efekt projevil v menší míře, než u vzorků plněných pouze silikou. To, že nedošlo ke zvýšení maxima kroutícího momentu u

vzorků plněných popílkem se silanem lze přisoudit převažujícího vlivu změkčení nad efektem zlepšení interakce plnivo-kaučuk.

7.4 Viskozita Mooney

Na viskozimetru Mooney byly změřeny hodnoty viskozity Mooney při 100 °C. Naměřené hodnoty viskozity Mooney jsou uvedeny v Tab.17. Nejvyšší viskozitu měly směsi plněné pouze silikou. Naopak nejnižší viskozita byla naměřena u všech směsí plněných popílkem.

Tab.17 Viskozita Mooney

	Viskozita Mooney
směs	°ML
SBR 30Si	65,5
SBR 30Si+S	56,0
SBR 30P	34,5
SBR 30P+S	34,0
SBR 30PU	37,0
SBR 30PU+S	34,0
SBR 15Si,15PU	45,5
SBR 15Si,15PU+S	43,5

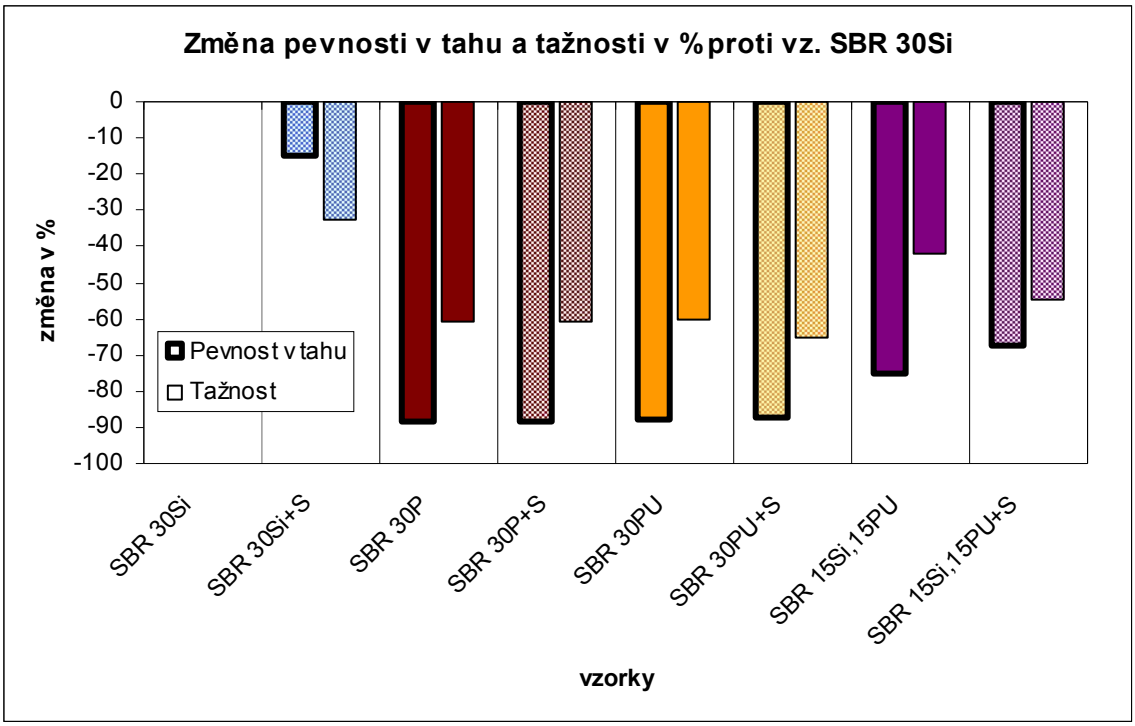
Měření viskozity Mooney při 100 °C potvrdilo naměřené hodnoty M_L z měření vulkanizačních charakteristik na vulkametru Monsanto 100. Přidáním organosilanu se snižuje viskozita směsi při zpracování. Nejmarkantněji se to projevilo u směsí plněných pouze sráženou silikou. O poznání méně u směsí plněných 1:1 silikou a upraveným popílkem. Oproti měření M_L se přídavek organosilanu projevil i u směsí plněných upraveným popílkem. U dvojice vzorků s neupraveným popílkem se změkčení projevilo nejméně.

7.5 Tahové vlastnosti

Na trhacím stroji byly naměřeny hodnoty pevnosti v tahu, tažnosti a moduly M50, M100, M200, M300. Tab.18 popisuje pevnost v tahu a tažnost při přetržení. Procentuální srovnání jednotlivých vzorků proti vzorku SBR 30Si ukazuje graf na Obr.35. Nejvyšší pevnost v tahu i tažnost měl vzorek SBR 30Si plněný pouze silikou bez organosilanu. Pevnost v tahu u tohoto vzorku byla 15,3 MPa a tažnost 809 %. Naproti tomu nejnižší hodnoty pevnosti v tahu i tažnosti byly u všech vzorků plněných popílkem bez silanu i se silanem. Pokles u pevnosti v tahu je kolem 90 % a u tažnosti více než 60 %. U vzorků plněných 1:1 silikou a popílkem došlo oproti vzorkům se silikou také k výraznému zhoršení pevnosti v tahu i tažnosti. Vzorek SBR 15Si,15PU měl pevnost v tahu 3,8 MPa a tažnost 470 % a vzorek SBR 15Si,15PU+S měl pevnost v tahu 5 MPa a tažnost 367 %. Při použití organosilanu tedy můžeme u vzorků plněných 1:1 silikou a popílkem pozorovat zlepšení pevnosti v tahu, ale zhoršení tažnosti. I tak je ale vzorek SBR 15Si,15PU+S oproti SBR 30Si v pevnosti v tahu o téměř 75 % horší.

Tab.18 Tahové vlastnosti: pevnost v tahu a tažnost

	Pevnost v tahu		Tažnost	
	Pevnost v tahu	Směrodatná odchylka	Tažnost	Směrodatná odchylka
směs	MPa	MPa	%	%
SBR 30Si	15,3	1,5	809	61
SBR 30Si+S	13,1	0,9	544	25
SBR 30P	1,8	0,1	316	19
SBR 30P+S	1,8	0,2	319	28
SBR 30PU	1,9	0,1	320	48
SBR 30PU+S	1,9	0,1	284	39
SBR 15Si,15PU	3,8	0,4	470	23
SBR 15Si,15PU+S	5,0	0,5	367	29

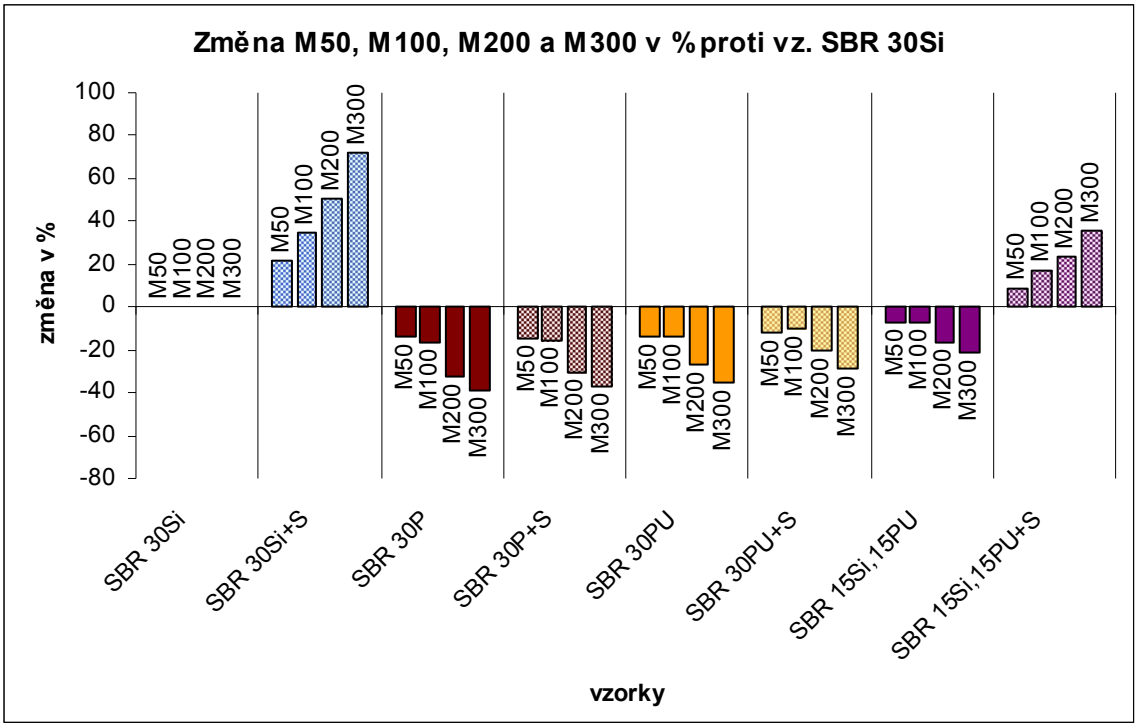


Obr.35 Změna pevnosti v tahu a tažnosti v % proti vz. SBR 30Si

Tab.19 popisuje hodnoty modulů při 50, 100, 200 a 300 % protažení. Procentuální srovnání jednotlivých vzorků proti vzorku SBR 30Si ukazuje graf na Obr.36. Za povšimnutí stojí především srovnání vzorků SBR 30Si, SBR 30Si+S a pak SBR 15Si,15PU+S. Například modul M300 je u směsi plněné 1:1 silikou a popílkem s použitím silanu o více než 30 % lepší než u vzorku plněného pouze silikou. Nejlepších hodnot modulů ale dosahuje vzorek plněný silikou s organosilanem, kde je například hodnota M300 lepší o více než 70 %.

Tab.19 Tahové vlastnosti: M50, M100, M200, M300

	M50		M100		M200		M300	
	M50	Směr. odch.	M100	Směr. odch.	M200	Směr. odch.	M300	Směr. odch.
směs	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa
SBR 30Si	0,826	0,022	1,155	0,049	1,923	0,111	2,725	0,177
SBR 30Si+S	1,004	0,021	1,557	0,054	2,898	0,136	4,699	0,258
SBR 30P	0,712	0,016	0,964	0,019	1,300	0,025	1,658	0,045
SBR 30P+S	0,707	0,008	0,974	0,013	1,332	0,028	1,715	0,059
SBR 30PU	0,712	0,047	0,994	0,077	1,402	0,124	1,770	0,187
SBR 30PU+S	0,731	0,027	1,044	0,038	1,524	0,058	1,938	0,066
SBR 15Si,15PU	0,764	0,020	1,073	0,030	1,613	0,051	2,143	0,072
SBR 15Si,15PU+S	0,897	0,020	1,348	0,040	2,381	0,088	3,700	0,178



Obr.36 Změna M50, M100, M200 a M300 v % proti vz. SBR 30Si

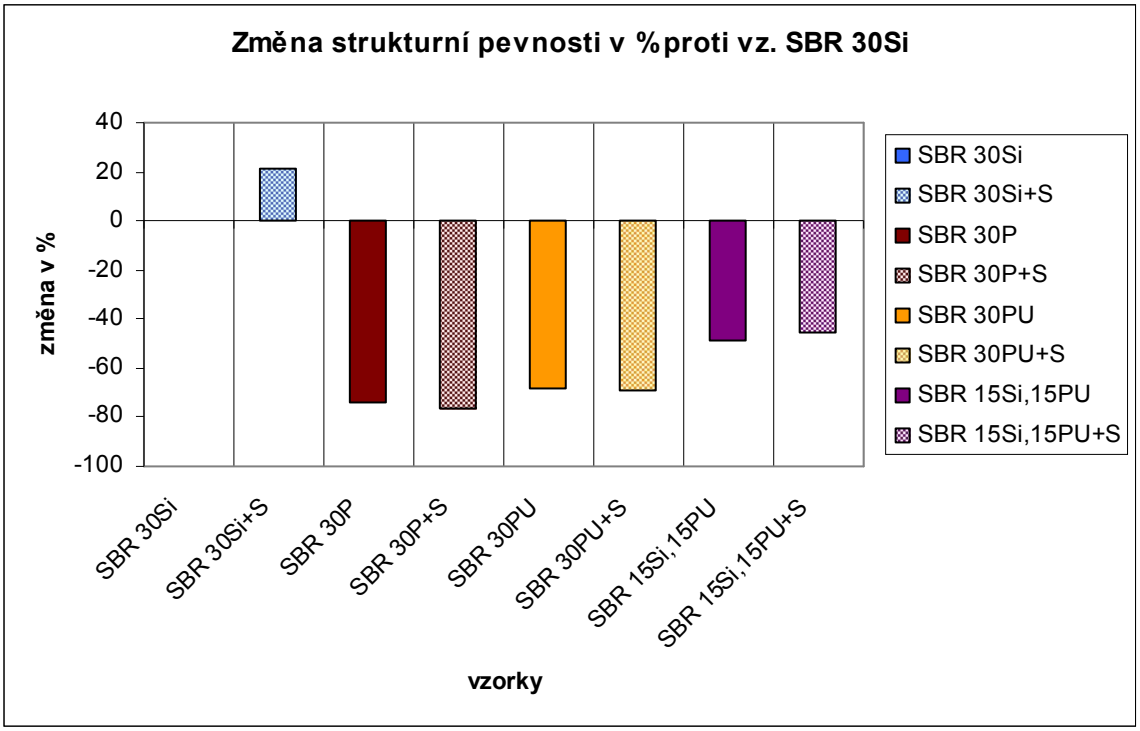
Z výše uvedeného je zřejmé, že vzorky plněné pouze popílkem mají dramaticky horší mechanické vlastnosti. I vzorky plněné 1:1 silikou a popílkem mají výrazně horší pevnost v tahu i tažnost. Nicméně je vidět zlepšení při použití organosilanu u vzorku SBR 15Si,15PU+S. Výsledky modulů M50, M100, M200 a M300 ukazují zajímavé srovnání vzorků SBR 30Si, SBR 30Si+S a SBR 15Si,15PU+S. Hodnoty modulů vychází u vzorku SBR 15Si,15PU+S (silika s upraveným popílkem 1:1 s organosilanem) mezi hodnoty modulů vzorků, které jsou plněné pouze silikou (bez a s organosilanem).

7.6 Strukturní pevnost

Na trhacím stroji byly naměřeny hodnoty strukturní pevnosti. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v Tab.20. Procentuální srovnání jednotlivých vzorků proti vzorku SBR 30Si ukazuje graf na Obr.37. Nejvyšší hodnotu strukturní pevnosti 47,9 N/mm měl vzorek SBR 30Si+S, který byl o více než 20 % lepší než vzorek SBR 30Si. U všech ostatních vzorků došlo k různě výraznému zhoršení v rozmezí 45 - 70 %.

Tab.20 Strukturní pevnost

	Strukturní pevnost	
		Sm.odch.
směs	N/mm	N/mm
SBR 30Si	39,61	2,035
SBR 30Si+S	47,90	1,963
SBR 30P	10,18	1,984
SBR 30P+S	9,40	1,549
SBR 30PU	12,64	1,496
SBR 30PU+S	12,12	0,991
SBR 15Si,15PU	20,21	1,535
SBR 15Si,15PU+S	21,63	0,878



Obr.37 Změna strukturní pevnosti v % proti vz. SBR 30Si

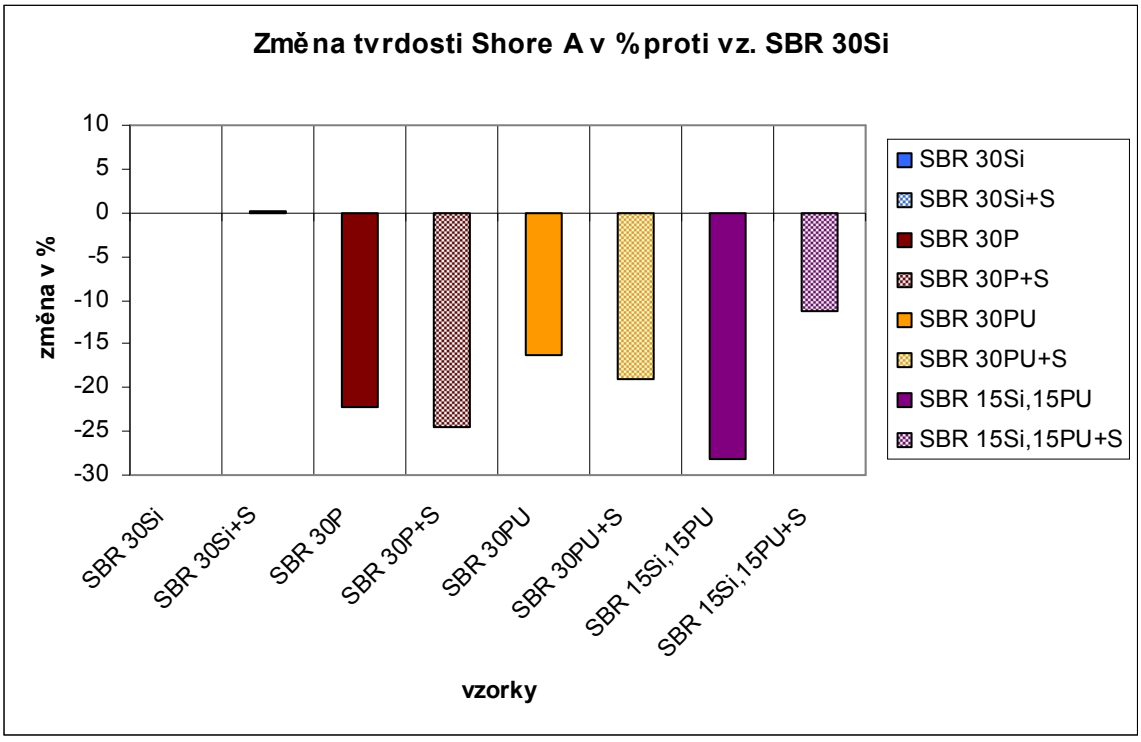
Měření strukturní pevnosti potvrdilo u vzorků plněných pouze silikou zlepšení vlastností po přidání organosilanu. U vzorků plněných popílkem se zlepšení opět neprojevilo, patrně díky velkému změkčení vulkanizátů nenavázaným organosilanem. U vzorků plněných 1:1 silikou a popílkem se oproti vzorkům plněných jen silikou zlepšení projevilo jen malé. To mohlo být způsobeno větším množstvím koncentrátorů napětí a rovněž i změkčením jako u vzorků plněných pouze popílkem.

7.7 Tvrdost Shore A

Na stolním tvrdoměru Shore A byly naměřeny hodnoty tvrdosti. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v Tab.21. Procentuální srovnání jednotlivých vzorků proti vzorku SBR 30Si ukazuje graf na Obr.38. Nejvyšší tvrdost měly oba vzorky plněné pouze silikou a to 36 Shore A. Nenižší tvrdost měl vzorek SBR 15Si,15PU, u kterého bylo naměřeno 26 Shore A.

Tab.21 Tvrdost Shore A

	Tvrdost Shore A	
		Sm.odch.
směs	Shore A	Shore A
SBR 30Si	36	0,433
SBR 30Si+S	36	0,673
SBR 30P	28	0,374
SBR 30P+S	27	0,716
SBR 30PU	30	0,512
SBR 30PU+S	29	1,419
SBR 15Si,15PU	26	0,415
SBR 15Si,15PU+S	32	0,650



Obr.38 Změna tvrdosti Shore A v % proti vz. SBR 30Si

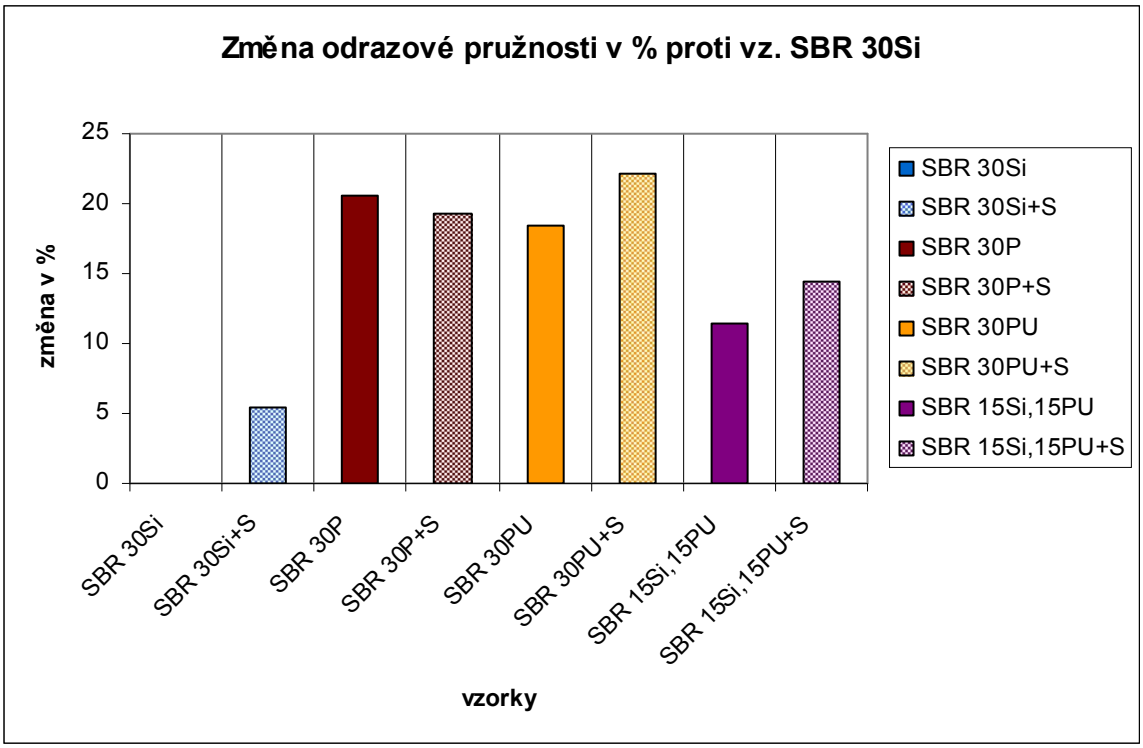
Měření tvrdosti Shore A potvrdilo slabé ztužení u vzorků plněných pouze popílkem. U vzorků plněných popílkem se silanem bylo navíc pozorováno změkčení vulkanizátu nadbytečným oragnosilanem. U vzorků plněných pouze silikou byla změřena téměř shodná tvrdost. U vzorku SBR 15Si,15PU byla naměřena nejmenší hodnota tvrdosti. Vzorek SBR 15Si,15PU+S byl co se tvrdosti týče mezi hodnotami vzorků plněných pouze popílkem a vzorků plněných pouze silikou.

7.8 Odrazová pružnost Schob

Na zkušebním přístroji Schob byly naměřeny hodnoty odrazové pružnosti. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v Tab.22. Procentuální srovnání jednotlivých vzorků proti vzorku SBR 30Si ukazuje graf na Obr.39. Nejvyšší odrazovou pružnost 56 % měl vzorek SBR 30PU+S. Naopak nejnižší 46 % měl vzorek SBR 30Si.

Tab.22 Odrazová pružnost

	Odrazová pružnost	
		Sm.odch.
směs	%	%
SBR 30Si	46	0,490
SBR 30Si+S	48	0,300
SBR 30P	55	0,000
SBR 30P+S	54	0,490
SBR 30PU	54	0,000
SBR 30PU+S	56	0,458
SBR 15Si,15PU	51	0,748
SBR 15Si,15PU+S	52	0,400



Obr.39 Změna odrazové pružnosti v % proti vz. SBR 30Si

Měření odrazové pružnosti potvrdilo dosavadní výsledky z jiných měření. Je zde asi nejlépe viditelné změkčení nadbytečným organosilanem. Vzorky plněné pouze silikou mají nejmenší odrazovou pružnost. Vzorky plněné pouze popílkem vykazují nižší ztužení a tím pádem větší odrazovou pružnost. Hodnoty odrazové pružnosti vzorků plněných 1:1 silikou a popílkem se pohybují mezi hodnotami vzorků plněných výhradně silikou a vzorků plněných výhradně popílkem.

7.9 Odolnost proti oděru

Na přístroji pro zkoušku odolnosti proti oděru byl nejprve změřen standard č. 1. Poté byly změřeny vždy dva vzorky od každé směsi a na závěr bylo provedeno měření standardu č. 2. Hustota vzorků pro výpočet objemového úbytku byla stanovena pomocí mokrého vážení v kapalině o známé hustotě. Použitou kapalinou byl líh o hustotě 789 kg.m^{-3}. Následně byl vypočten relativní úbytek objemu ve vztahu k úbytku změřených standardů. Naměřené a vypočtené hodnoty z této zkoušky jsou uvedeny v Tab.23.

Tab.23 Odolnost proti oděru

	Hmotnost před oděrem	Hmotnost po oděru	Hmotnostní úbytek	Hmotnost po oděru v lihu	Hustota vzorku	Objemový úbytek průměr	Relativní úbytek objemu
vzorek	g	g	g	g	$kg.m^{-3}$	mm^3	mm^3
Standard 1	1,2478	1,1424	0,1054	0,3323	1112,6	94,73	
SBR 30Si	2,4341	2,2652	0,1689	0,5927	1068,6	163,89	31,53
	2,4441	2,2628	0,1813	0,5915	1068,2		
SBR 30Si+S	2,4856	2,3890	0,0966	0,6223	1066,9	86,92	16,72
	2,4853	2,3964	0,0889	0,6246	1067,1		
SBR 30P	2,4332	2,1192	0,3140	0,5623	1074,0	302,14	58,13
	2,4609	2,1257	0,3352	0,5651	1074,7		
SBR 30P+S	2,4086	2,0898	0,3188	0,5598	1077,7	296,69	57,08
	2,4091	2,0884	0,3207	0,5595	1077,7		
SBR 30PU	2,3923	2,0699	0,3224	0,5409	1068,1	313,52	60,32
	2,3411	1,9937	0,3474	0,5212	1068,3		
SBR 30PU+S	2,3324	1,9980	0,3344	0,5246	1069,9	325,31	62,59
	2,2533	1,8915	0,3618	0,4970	1070,2		
SBR 15Si,15PU	2,4544	2,2690	0,1854	0,5905	1066,6	173,08	33,30
	2,4304	2,2466	0,1838	0,5847	1066,6		
SBR 15Si,15PU+S	2,4671	2,3212	0,1459	0,6078	1068,9	136,05	26,18
	2,4707	2,3258	0,1449	0,6085	1068,6		
Standard 2	1,3709	1,2684	0,1025	0,3690	1112,7	92,12	

Ze zkoušených směsí je jednoznačně nejlepší směs plněná silikou s použitím organosilanu, která měla relativní úbytek objemu 16,72 mm^3. Druhou nejlepší odolnost oděru měla směs plněná 1:1 silikou a popílkem s použitím organosilanu, která měla relativní úbytek objemu 26,18 mm^3. Následovaly směsi plněné silikou a 1:1 silikou a popílkem bez použití organosilanu, které měly hodnoty v rozmezí 31 – 34 mm^3. Směsi plněné pouze popílkem se pohybovali v rozmezí 57 – 63 mm^3, přičemž směsi s upraveným popílkem byly v odolnosti proti oděru horší než směsi s neupraveným popílkem.

7.10 Dispergace plniv - DisperGRADER+

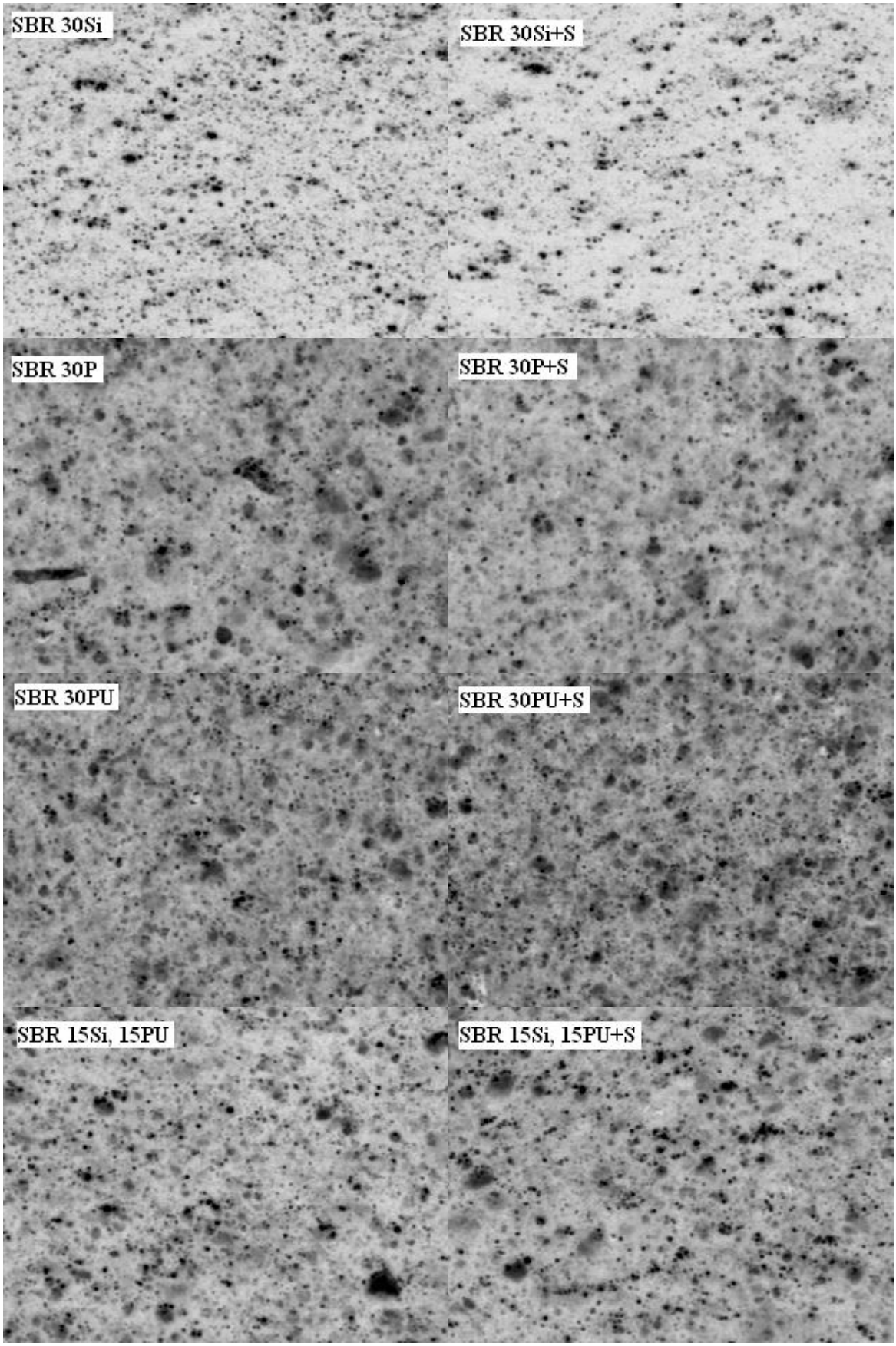
Na přístroji DisperGRADER+ byla změřena kvalita dispergace plniv v připravených kaučukových směsích. Protokoly z tohoto měření jsou přílohou této DP č.: II. Při měření byla

stanovena průměrná velikost agregátů, % disperzity a charakteristika Z. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v Tab.24.

Tab.24 Měření na DisperGRADER+

	Průměrná velikost agregátů	Směrodatná odchylka velikosti agregátů	% Disperzity	Z
	µm	µm	%	%
SBR 30Si	14,72	9,65	69,13	50,03
SBR 30Si+S	14,00	8,96	80,99	63,89
SBR 30P	15,62	9,89	72,09	55,60
SBR 30P+S	15,58	9,98	71,79	56,05
SBR 30PU	15,09	9,64	72,78	55,17
SBR 30PU+S	15,10	9,72	71,72	54,23
SBR 15Si,15PU	15,48	9,59	71,31	53,12
SBR 15Si,15PU+S	15,72	9,86	69,62	52,81

Ve všech změřených ukazatelích vychází nejlépe směs plněná silikou s použitím organosilanu. Má nejmenší průměrnou velikost agregátů 14 µm, % disperzity má nejvyšší 80,99 % a hodnotu Z má také nejvyšší 63,89 %. Všechny tyto hodnoty jsou výrazně lepší než hodnoty ostatních směsí. Zajímavé je porovnání se stejnou směsí bez organosilanu. Tato směs má sice druhou nejmenší průměrnou velikost agregátů, ale nejhorší hodnoty % disperzity a Z ze všech směsí. % disperzity má 69,13 % a hodnoty Z je 50,03 %. Toto srovnání potvrzuje problematické míchání směsí se silikou a výrazné zlepšení disperze plniv při použití organosilanu. Srovnání směsí s neupraveným a upraveným popílkem přineslo pouze zmenšení průměrné velikosti agregátů plniva u upraveného popílku cca 0,5 µm. Na další měřené charakteristiky u této zkoušky neměla úprava popílku ani použití organosilanu jednoznačný vliv. Směs plněná 1:1 silikou a popílkem s použitím organosilanu měla překvapivě nepatrně horší výsledky ve všech parametrech než stejná směs bez organosilanu. Na Obr.40 jsou digitalizované obrazy jednotlivých směsí z měření na DisperGRADER+ převedené do negativu. Vizuálně lze jednoznačně potvrdit nejjemnější dispergaci u vzorku SBR 30Si+S. U všech vzorků plněných popílkem lze pozorovat přítomnost větších částic, přičemž nejvíce jich je u vzorků plněných neupraveným popílkem.

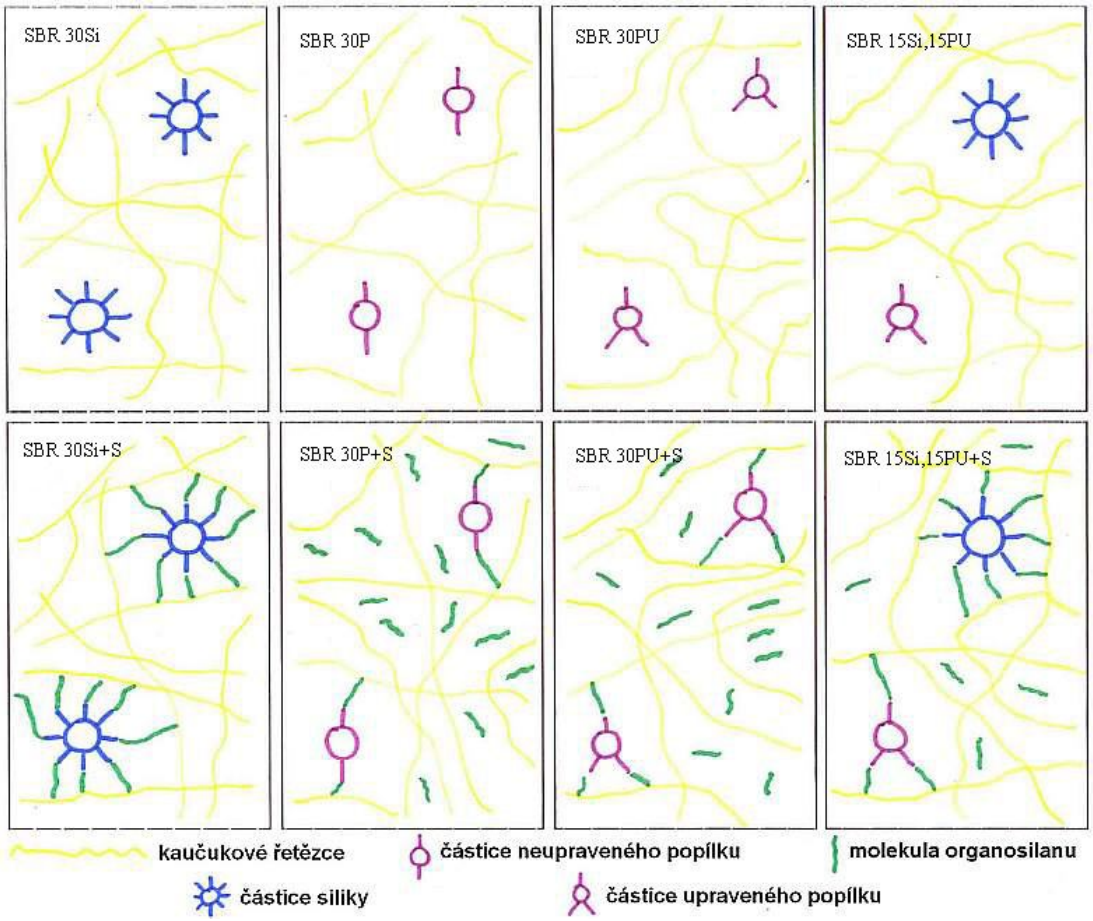


Obr.40 Digitalizované výřezy snímků z DisperGRADER+ převedené do negativu

7.11 Teoretický model struktury směsí se silikou a popílkem

Na Obr.41 je znázorněn návrh zjednodušeného teoretického schematického modelu struktury připravených vzorků. Návrh tohoto schématu vychází jak z literární rešerše, tak z měření, která byla v rámci této práce provedena. Částice siliky jsou znázorněny s velkým aktivním povrchem. Částice neupraveného popílku s malým aktivním povrchem. Částice upraveného popílku mají uvažovaný aktivní povrch oproti neupravenému popílku větší. Pro zjednodušení je uvažována pouze jedna vazba mezi částicí plniva a jednou molekulou organosilanu.U dávky organosilanu je opět pro zjednodušení předpokládáno, že dávka 2 DSK přesně odpovídá pokrytí veškerých aktivních míst částic siliky, tzn. ve vzorku č.2 kde je plnivem pouze silika, nejsou žádné volné molekuly organosilanu.

V literární rešerši dosavadních prací na toto téma bylo pozorováno u větších dávek organosilanu změkčení vulkanizátu. Výsledky, kterých bylo dosaženo v této práci tento efekt potvrzují. Tento efekt zároveň vysvětluje chování vulkanizátů SBR 30P+S, SBR 30PU+S a SBR 15Si,15PU+S, kde bylo pozorováno změkčení vulkanizátu.



Obr.41 Zjednodušený teoretický model vzorků

ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo zpracovat rešerši dosavadních poznatků o dané problematice a v praktické části posoudit použitelnost popílku jako plniva ve směsi s SBR namísto tradiční srážené siliky.

Ze zpracované rešerše plyne možnost použít upravený popílek s povrchovou modifikací organosilany ve vulkanizátech z NR v nižším plnění, případně v kombinaci se sráženou silikou. Jako použitelné se jeví také vulkanizáty NR/SBR (1:1) plněné opět upraveným popílkem s povrchovou modifikací organosilany v nižším plnění, případně v kombinaci se sráženou silikou.. Vždy ovšem bude záležet na konkrétních požadavcích na vlastnosti vulkanizátu. U SBR vulkanizátů s popílkem bylo ve srovnání s jinými kaučuky dosaženo nejhorších výsledků. Proto byla provedena řada pokusů o fyzikální i chemické modifikace popílku před jeho použitím. Prozatím nejlepších výsledků bylo dosaženo při čištění popílku kyselinou a následné aktivaci povrchu organosilanem.

Výsledky praktické části této diplomové práce potvrdily některé závěry z literární rešerše na dané téma. Jako zásadní se jeví kvalita použitého popílku a jeho případné úpravy ve prospěch interakce kaučuk - plnivo. U problematických vulkanizátů na bázi SBR jsou tyto zjištění obzvláště patrná. Nicméně především hodnoty modulů M50, M100, M200 a M300 naznačují, že by bylo možné uvažovat o použití popílku a siliky při plnění 1:1 s použitím organosilanu u méně mechanicky namáhaných výrobků z SBR směsí. Jako velmi důležité se jeví přesné dávkování organosilanu s ohledem na složení popílku a jeho povrchovou aktivitu. Nadměrné množství organosilanu má výrazně změkčující efekt.

Z literární rešerše dosavadních prací a výsledků praktické části této práce vyplývá, že výzkum v oblasti využití popílku v gumárenských směsích jako ztužujícího plniva je ještě stále na počátku a v nejbližší době by se měl v první řadě zaměřit na navržení postupů jak zlepšit vlastnosti popílku, ještě před jeho použitím. Tj. zajistit co největší jemnost, co nejmenší množství nežádoucích příměsí a co největší povrchovou aktivitu. Dále je třeba přesně stanovit dávku organosilanu v návaznosti na to jak kvalitně se podaří zlepšit vlastnosti popílku. Předmětem jiného zkoumání by pak mělo být to, do jaké míry bude po provedení těchto úprav ještě využití popílku jako plniva do kaučukových směsí ekonomické.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

[1] ČSN EN 450-1+A1, *Popílek do betonu - Část 1: Definice, specifikace a kritéria shody*, 2008

[2] ČSN 72 2071, *Popílek pro stavební účely - Společná ustanovení, požadavky a metody zkoušení*, 2011

[3] *Enviweb - Produkce popílků* [online]. [cit. 2012-10-5]. Dostupný z: http://www.enviweb.cz/clanek/odpady/48537/produkce-popilku

[4] SKÁLA, Z.: *Ekologie v energetice*, Vysoké učení technické v Brně, PC-DIR, 1994, ISBN 8021404779, 9788021404779

[5] FEČKO, P. a kol .: *Fly ash*, VŠB-TU, 2005, Ostrava

[6] GRYCMANOVÁ, M., ZBIEG, R.: *Metody dosažení emisních limitů emisí NOx kotlů velkých výkonů* [online]. [cit. 2013-6-4]. Dostupný z: http://biom.cz/cz/odborne-clanky/metody-dosazeni-emisnich-limitu-emisi-nox-kotlu-velkych-vykonu

[7] BALLNÉROVÁ, P.: *Příručka kvality pro výrobu popílku do betonu*, Teplárna Otrokovice a.s., 2010

[8] *Power Station: Clean energy production by intelligent analysis* [online]. [cit. 2013-20-3]. Dostupný z: http://www.sick.com/group/EN/home/solutions/industries/power_plant/Pages/power.aspx

[9] TOT a.s.: *Výroční zpráva 2011* [online]. [cit. 2013-22-3]. Dostupný z: http://www.tot.cz/cs/o_spolecnosti/vz/vyrocni-zprava-cz.pdf

[10] *Plzeňská energetika a.s.* [online]. [cit. 2012-10-5]. Dostupný z: http://www.pe.cz/energie-a-sluzby/stavebni-materialy.htm/

[11] TOT a.s.: *Interní dokumentace*, 2013

[12] MEDVECOVÁ, J., MUŽÍK, P.: *Nová surovina - fluidní popílek z tepelné elektrárny Hodonín* [online]. [cit. 2013-03-19]. Dostupný z: http://www.fce.vutbr.cz/veda/dk2004texty/pdf/04_Fyzikalni%20a%20stavebne

%20materialove%20inzenyrstvi/4_01_Fyzikalni%20a%20chemicke%20vlastnosti%20stavebnich%20hmot/Medvecova_Jaroslava2.pdf

[13] FEČKO, P. a kol .: *Popílky*, VŠB-TU, 2003, Ostrava

[14] MAHMOOD, N., KHAN, M.S., KHAN, A.U., STÖCKELHUBER, K.W., HEINRICH, G.: *Purification, Surface Modification of Coal Ash Silica and Its Potential Application in Rubber*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 117, 1493–1501 (2010)

[15] THONGSANG, S., SOMBATSOMPOP, N.: *Effect of NaOH and Si69 Treatments on the Properties of Fly Ash/Natural Rubber Composites*, Wiley Inter-Science, 2005

[16] SOMBATSOMPOP, N., THONGSANG, S., MARKPIN, T., WIMOLMALA, E.: *Fly Ash Particles and Precipitated Silica as Fillers in Rubbers. I. Untreated Fillers in Natural Rubber and Styrene–Butadiene Rubber Compounds*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 93, 2119–2130 (2004)

[17] SOMBATSOMPOP, N., WIMOLMALA, E., MARKPIN, T.: *Fly-Ash Particles and Precipitated Silica as Fillers in Rubbers. II. Effects of Silica Content and Si69-Treatment in Natural Rubber/Styrene–Butadiene Rubber Vulcanizates*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 104, 3396–3405 (2007)

[18] MALÁČ, J.: *Gumárenská technologie*, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2005

[19] PREKOP, Š., VÁRKOLY, L., KUČMA, A., ĎURIŠ, Š., FEDOROVÁ, E., MATUŠČINOVÁ, A., MICHÁLEK, J.: *Gumárenská technológia I.*, ŽU v Žilině, 1998, ISBN 80 – 7100 – 483 – 9

[20] FRANTA, I. a kol.: *Gumárenská technologie I.*, Praha SNTL, 1979, ISBN 04-618-79

[21] *Filler* [online]. [cit. 2013-13-3]. Dostupný z: http://www.gemmechem.com/solutions/SolutionsInfo.asp?NewsID=38

[22] DUCHÁČEK, V., HRDLIČKA, Z.: *Gumárenské suroviny a jejich zpracování*, VŠCHT v Praze, 2009 [online]. [cit. 2013-13-3]. Dostupný z: http://vydavatelstvi.vscht.cz/katalog/uid_isbn-978-80-7080-713-2/anotace/

[23] CIULLO, P.A.: *Industrial Minerals And Thein Uses - Handbook And Formulary*, Willian Andrew, New Jersey, 1996, ISBN 0-8155-1408-5

[24] *Silica surface* [online]. [cit. 2013-13-3]. Dostupný z: http://hplccourse.com/Silicasurface.php

[25] JESIONOWSKI, T., KRYSZTAFKIEWICZ, A.: *Influence Of Silane Coupling Agents On Surface Properties Of Precipitated Silicas*, Applied Surface Science, 2001, vol. 172, p. 18-32

[26] Momentive: *NXT* silane couplong agent for silica-reinforced tire trend compounds* [online]. [cit. 2013-13-3]. Dostupný z: http://www.momentive.com/WorkArea/DownloadAsset.aspx?id=27204

[27] HUNDIWALE, D.G., KAPADI, U.R., DESAI, M.C., BIDKAR, S.H.: *Mechanical Properties of Natural Rubber Filled with Flyash*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 85, 995–1001 (2002).

[28] ALKADASI, N.A.N., D SARMATE, B., HUNDIWALE, D.G., KAPADI, U.R.: *Effect of bis (3-triethoxy silylpropyl) tetrasulphide on the mechanical propertees of flyash filled styrene butadiene rubber*, Journal of Scientific & Industrial Research, Vol. 63, March 2004, pp 287–292

[29] ALKADASI, N.A.N., HUNDIWALE, D.G., KAPADI, U.R.: *Effect of Coupling Agent on the Mechanical Properties of Fly Ash–Filled Polybutadiene Rubber*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 91, 1322–1328 (2004)

[30] ALKADASI, N.A.N., HUNDIWALE, D.G., KAPADI, U.R.: *Studies on the effect of silane coupling agent (2.0 per cent) on the mechanical properties of flyash filled polybutadiene rubber*, Journal of Scientific & Industrial Research, Vol. 63, July 2004, 603–609

[31] THONGSANG, S., SOMBATSOMPOP, N.: *Dynamic Rebound Behavior of Silica/Natural Rubber Composites: Fly Ash Particles and Precipitated Silica*, Journal of Macromolecular Sciencew, Part B: Physics, 46:825–840, 2007

[32] SOMBATSOMPOP, N., WIMOLMALA, E., SIRISINHA, C.: *Fly Ash Particles and Precipitated Silica as Fillers in Rubbers. III. Cure Characteristics*

and Mechanical and Oil-Resistance Properties of Acrylonitrile–Butadiene Rubber, Journal of Applied Polymer Science,Vol. 110, 2877–2883 (2008)

[33] THONGSANG, S., VORAKHAN, W., SOMBATSOMPOP, N., WIMOLMALA, E..: *Dynamic mechanical analysis and tribological properties of NR vulcanizates with flyash/precipitated silica hybrid filler*, Tribology International, 53, 2012, 134–141

[34] SYNTHOS: *Kralex SBR 1500* [online]. [cit. 2013-8-4]. Dostupný z: http://kaucuk.cz/html/pdf.php?id=27&lng=1

[35] PUBCHEM: *N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-1,4-phenylenediamine - Compound Summary* [online]. [cit. 2013-8-4]. Dostupný z: http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=13101

[36] NURCHEM: *Rubber Accelerator ZDEC (ZDC, EZ,) NURCHEM ZDEC* [online]. [cit. 2013-8-4]. Dostupný z: http://www.nurchem.com/product/52-rubber-accelerator-zdec--zdc--ez----nurchem-zdec-427b/

[37] STAIRCHEM: *Vulcanization accelerator DM (MBTS)* [online]. [cit. 2013-8-4]. Dostupný z: http://www.stairchem.com/cgi/search-en.cgi?f=product_en+product_en_1_+company_en_1_&id=603742&t=product_en_1_

[38] *Silica* [online]. [cit. 2013-6-5]. Dostupný z: http://www.dagalti.com/silica.htm

[39] KANIA, P.: *Infračervená spektrometrie* [online]. [cit. 2013-1-5]. Dostupný z: http://www.vscht.cz/anl/lach1/7_IC.pdf

[40] *Vibračně-rotační spektrometrie* [online]. [cit. 2013-1-5]. Dostupný z: http://www.vscht.cz/lam/new/SpAnalPL-2.pdf

[41] ASTM D2414 – 08a, *Standard Test Metod for Carbon Black – Oil Absorption Number (OAN)*

[42] ČSN ISO 3417, *Kaučuky a pryže. Stanovení vulkanizačních charakteristik na vulkametru s kmitajícím diskem*, 1996

[43] ČSN 62 1415, *Kaučuky a gumárenské směsi. Stanovení viskozity a navulkanizování na viskozimetru Mooney*, 1989

[44] ČSN ISO 37, *Pryž, vulkanizovaný nebo termoplastický elastomer - Stanovení tahových vlastností*, 2012

[45] DICK, J. S.: *Rubber Technology. Compouding And Trstiny For Performance*, Hanser Publisher, Munich, 2001, ISBN 3-446-19186-0

[46] ČSN 62 1459, *Pryž. Stanovení strukturní pevnosti*, 1986

[47] ČSN ISO 7619-1, *Pryž, vulkanizovaný nebo termoplastický elastomer - Stanovení tvrdosti vtlačováním - Část 1: Stanovení tvrdoměrem (tvrdost Shore)*, 2011

[48] ČSN 62 1480, *Pryž. Stanovení odrazové pružnosti pryže*, 1992

[49] ČSN 62 1466, *Pryž, Stanovení odolnosti proti odírání na přístroji s otáčivým bubnem*, 1993

[50] *Alpha-technologies* [online]. [cit. 2013-10-5]. Dostupný z: http://www.alpha-technologies.com/

[51] *New Reference Value for the Description of Filler Dispersion with the Dispergrader 1000 NT* [online]. [cit. 2013-13-5]. Dostupný z: http://www.neue-verpackung.de/ai/resources/299aeff9664.pdf

[52] MUSIČ, S., FILIPOVIČ-VINCEKOVIČ, N., SEKOVANIČ, L.: *Precipitation of amorphous SiO2 particles and their properties* [online]. [cit. 2013-30-4]. Dostupný z: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-66322011000100011&script=sci_arttext

[53] VILLAMIZAR, O. J. A., MARTINEZ, H. J. A., ANTONIO, J., REYES, R. C. A.: *A Comparetive Study On Conversion Of Industrial Coal By-Products In Low SiO_2 Zeolite Of Faujasite Type* [online]. [cit. 2013-30-4]. Dostupný z: http://www.scielo.org.co/scielo.php?pid=S0012-73532012000600013&script=sci_arttext

[54] *Pražská teplárenská a.s.* [online]. [cit. 2012-10-5]. Dostupný z: http://www.ptas.cz/vedlejsi-energeticke-produkty/popilek/.

[55] FRANTA, I.: *Skladba směsí*, Praha SNTL, 1966, ISBN 440-33210

[56] STOKLASA, K.: *Polymerní materiály*, UTB ve Zlíně, 2000

[57] WHITE, J.L.: *Rubber Processing: Technoligy-Materials-Principles*, Carl Hanser Verlag, Munchen, 1995, ISBN 1-56990-165-1

[58] MARK, J.V.: *The Science And Technology Of Rubber*, Elsevier Academic Press, Burlington, 2005, ISBN 0-12-464786

[59] ŠPAČEK, J.: *Technologie gumárenská a plastikářská II.*, VUT Brno, Fakulta technologická, SNTL Praha, 1987

[60] LENFELD, P.: *Technologie II.* [online]. [cit. 2013-17-3]. Dostupný z: http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/03.htm#033

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

SBR	Butadien-styrenový kaučuk
FTIR	Infračervená spektrometrie
DSK	Dílů na sto dílů kaučuku
CO_2	Oxid uhličitý
SO_2	Oxid siřičitý
NOx	Oxidy dusíku obecně
H_2O	Voda
N_2	Dusík
De NOx	Odstranění oxidů dusíku ze spalin - obecně
REA	Produkt odsíření spalin
VEP	Vedlejší energetické produkty
Al_2O_3	Oxid hlinitý
CaO	Oxid vápenatý
MgO	Oxid horečnatý
SiO_2	Oxid křemičitý
$Ca(OH)_2$	Hydroxid vápenatý
pH	Záporný dekadický logaritmus koncentrace vodíkových iontů
$CaCO_3$	Uhličitan vápenatý
NR	Přírodní kaučuk
PSi	Srážená silika
FASi	Plnivo na bázi popílku
Si69	Druh organosilanu
BR	Butadienový kaučuk
NaOH	Hydroxid sodný

NBR	Butadien-akrylonitrilový kaučuk
H_3PO_4	Kyselina fosforečná
ZnO	Oxid zinečnatý
P	Neupravený popílek
PU	Upravený popílek
+S	Přídavek organosilanu
Fe_2O_3	Oxid železitý
IR	Infračervený
FIR	Daleká IR oblast
MIR	Střední IR oblast
NIR	Blízká IR oblast
DBP	Dibutylftalát

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr.1 Schéma tepelné elektrárny – vznik popílku

Obr.2 Reálný příklad roční produkce popílku v tepelné energetice

Obr.3 Povrch siliky - funkční skupiny

Obr.4 Vazba Si69 na povrch plniva se silanolovými skupinami

Obr.5 Vazba silanu NTX na povrch siliky*

Obr.6 Srovnání mechanických vlastností vulkanizátů NR plněných $CaCO_3$ a popílkem

Obr.7 Mechanické vlastnosti vulkanizátů z NR plněné sráženou silikou (PSi) a popílkem (FASi)

Obr.8 Mechanické vlastnosti vulkanizátů z SBR plněné sráženou silikou (PSi) a popílkem (FASi)

Obr.9 Fotografie povrchů vulkanizátů z NR (vlevo) a SBR (vpravo)

Obr.10 Srovnání mechanických vlastností vulkanizátů SBR plněných popílkem bez silanu a se silanem Si69

Obr. 11 Srovnání mechanických vlastností vulkanizátů BR plněných popílkem bez silanu a se silanem Si69

Obr.12 Srovnání mechanických vlastností vulkanizátů BR plněných popílkem bez silanu a se silanem Si69(2 hm.%)

Obr.13 Srovnání povrchu částic popílku bez úpravy (vlevo) a povrchu po působení NaOH (vpravo)

Obr.14 Chování organosilanu spolu s částicemi siliky a popílku

Obr.15 Tahové vlastnosti vulkanizátů plněných popílkem při různé dávce silanu a před a po tepelném stárnutí

Obr.16 Srovnání povrchu vulkanizátů

Obr.17 Srovnání tahových vlastností vulkanizátů NBR plněných sráženou silikou (PSi) a popílkem (FASi) před a po zkoušce odolnosti olejům

Obr.18 Povrch částic popílku

Obr.19 Tahové vlastnosti vulkanizátu bez plnění, s popílkem upraveným H_3PO_4, s popílkem upraveným H_3PO_4 a silanem Si69 a se sráženou silikou modifikovanou Si69 (coupsil 8113)

Obr.20 Butadienstyrenový kaučuk (SBR)

Obr.21 Vzorec použitého antioxidantu

Obr.22 Vzorec urychlovače ZDEC

Obr.23 Vzorec urychlovače MBTS

Obr.24 Vzorec použitého organosilanu

Obr.25 Označení vzorků v grafech

Obr.26 Typy vibrací

Obr.27 Vulkametr s oscilujícím diskem

Obr.28 Vyhodnocení vulkanizační křivky

Obr.29 Viskozimetr Mooney

Obr.30 Zkušební těleso pro stanovení max. napětí, deformace a modulů

Obr.31 Zkušební těleso pro stanovení strukturní pevností

Obr.32 Hrot tvrdoměru Shore A

Obr.33 Přístroj pro měření odolnosti proti oděru

Obr.34 IR spektrum siliky (Si), neupraveného (P) a upraveného (PU) popílku v infračervené oblasti 1250 – 600 cm^{-1}

Obr.35 IR spektrum siliky (Si), neupraveného (P) a upraveného (PU) popílku v infračervené oblasti 4000 – 1250 cm^{-1}

Obr.36 Změna pevnosti v tahu a tažnosti v % proti vz. SBR 30Si

Obr.37 Změna M50, M100, M200 a M300 v % proti vz. SBR 30Si

Obr.38 Změna strukturní pevnosti v % proti vz. SBR 30Si

Obr.39 Změna tvrdosti Shore A v % proti vz. SBR 30Si

Obr.40 Změna odrazové pružnosti v % proti vz. SBR 30Si

Obr.41 Digitalizované výřezy snímků z DisperGRADER+ převedené do negativu

Obr.42 Zjednodušený teoretický model vzorků

SEZNAM TABULEK

Tab.1 Srovnání složení typických popílků z práškového a fluidního spalování

Tab.2 Složení popílků

Tab.3 Přehled organosilanů používaných v gumárenství

Tab.4 Srovnání použitých popílků ve vulkanizátech SBR

Tab.5 Srovnání mechanických vlastností vulkanizátů NR plněných popílkem bez úpravy, s NaOH, se silanem Si69 a s NaOH i silanem Si69

Tab.6 Mechanické vlastnosti vulkanizátů NR/SBR při různých poměrech kaučuků a při plnění 20DSK popílkem

Tab.7 Srovnání vulkanizátů plněných sráženou silikou (PSi) a popílkem (FASi)

Tab.8 Složení popílku

Tab.9 Mechanické vlastnosti

Tab.10 Sítová analýza

Tab.11 Receptury směsí

Tab.12 Označení směsí

Tab.13 Nastavení dvouválce

Tab.14 Pořadí a časový harmonogram míchání směsí

Tab.15 Absorpce DBP - Olejové číslo

Tab.16 Vulkanizační charakteristiky

Tab.17 Viskozita Mooney

Tab.18 Tahové vlastnosti: pevnost v tahu a tažnost

Tab.19 Tahové vlastnosti: M50, M100, M200, M300

Tab.20 Strukturní pevnost

Tab.21 Tvrdost Shore A

Tab.22 Odrazová pružnost

Tab.23 Odolnost proti oděru

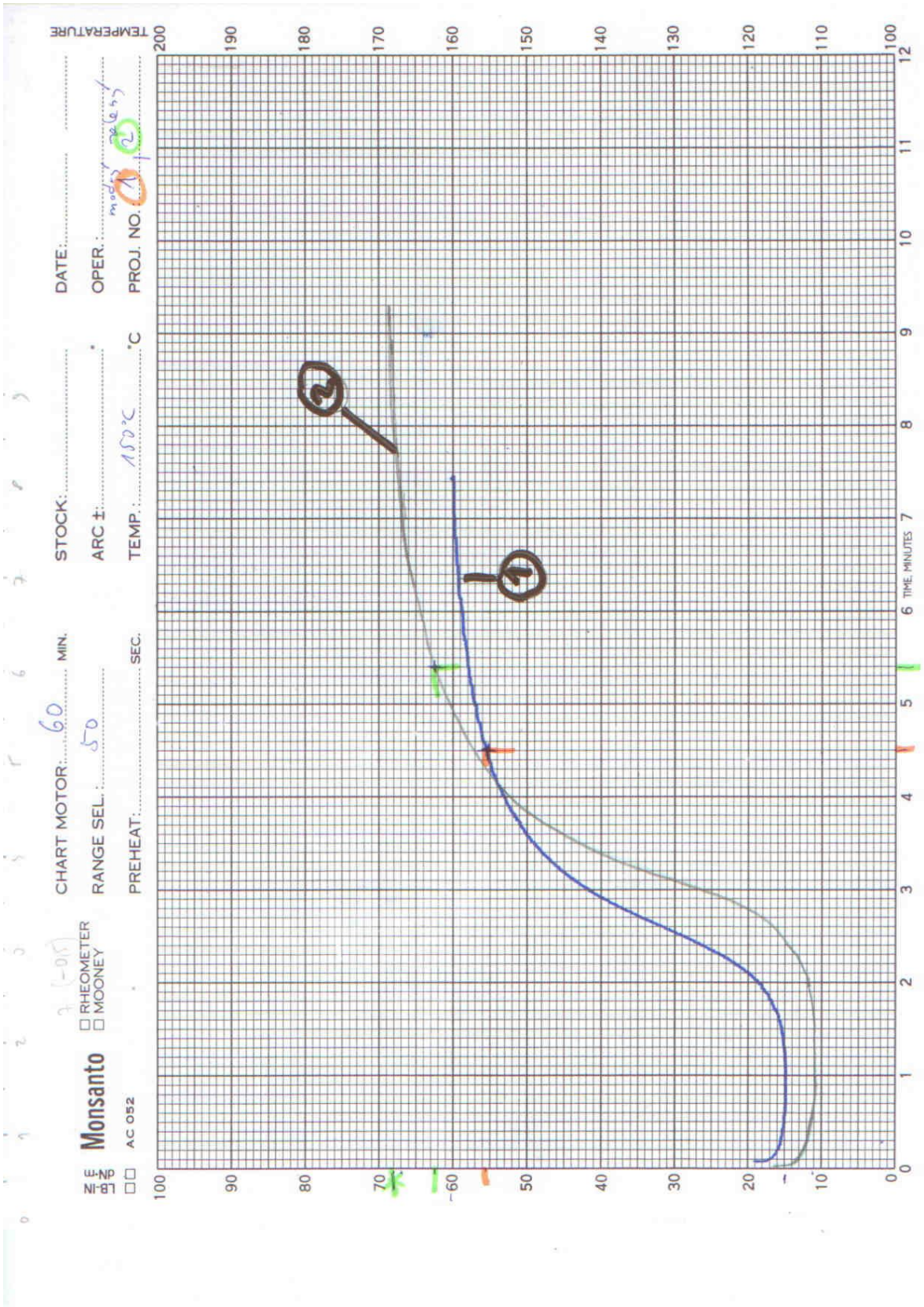
Tab.24 Měření na DisperGRADER+

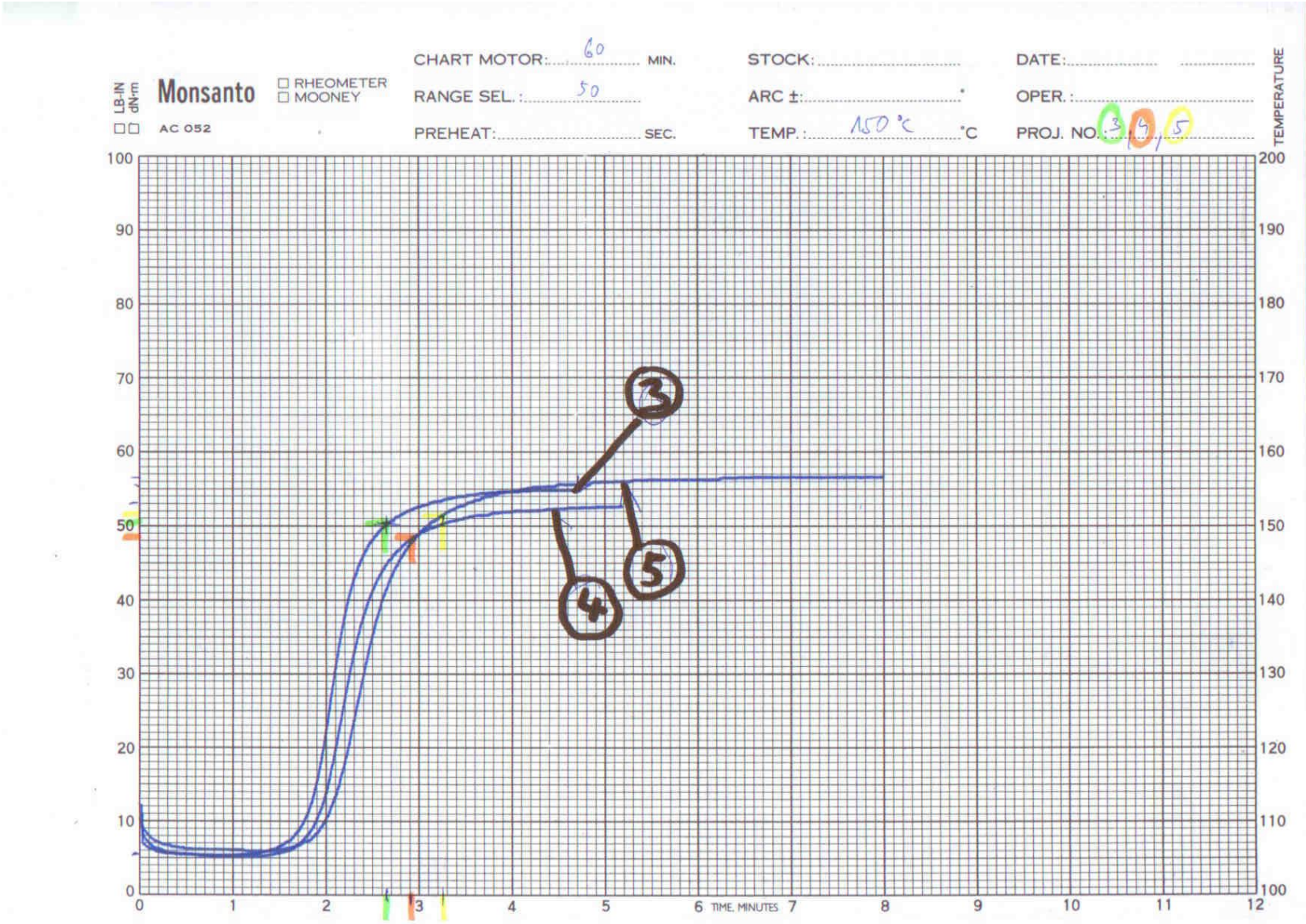
SEZNAM PŘÍLOH:

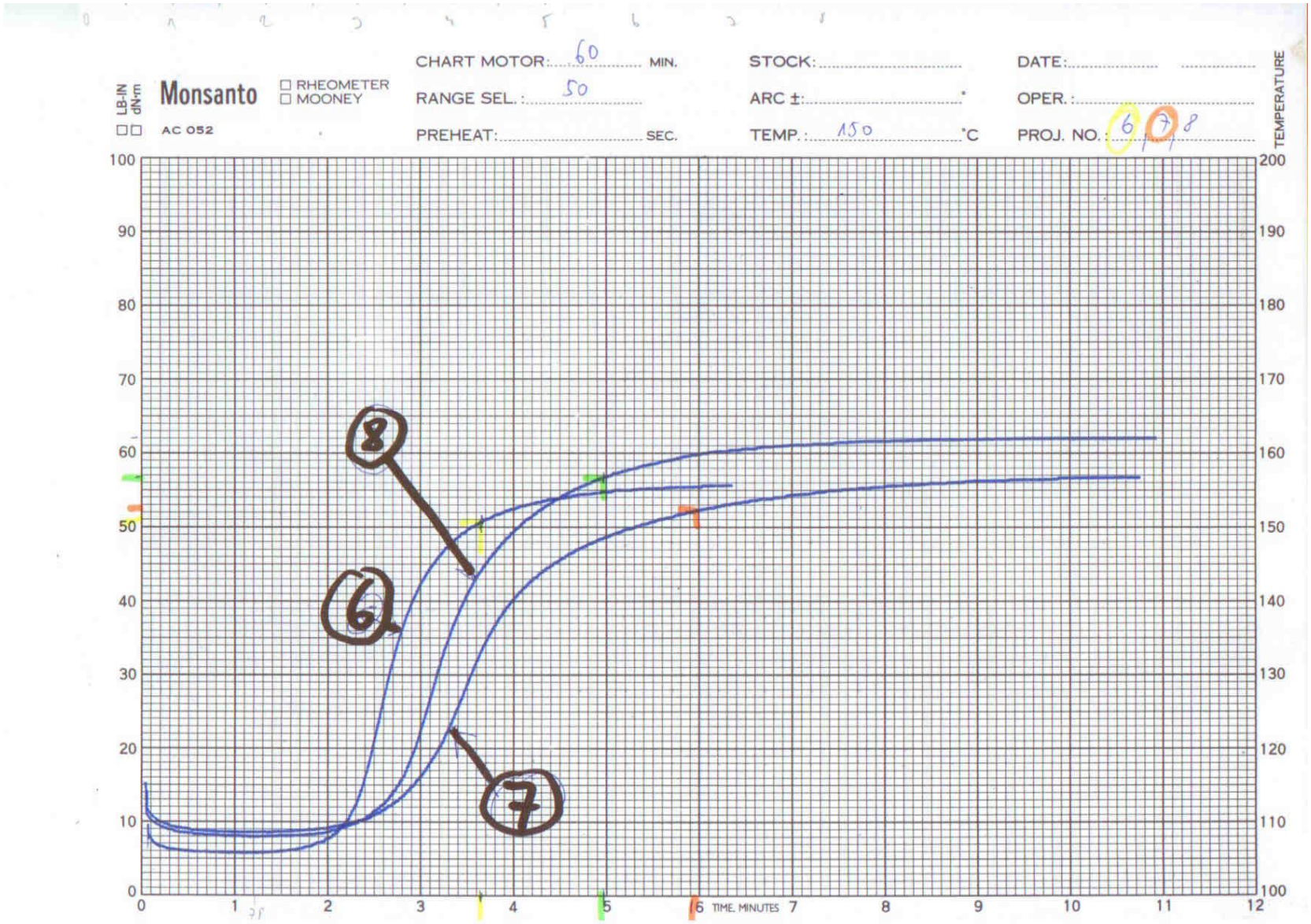
P I: Vulkanizační křivky

P II: Protokoly z měření disperzity na DisperGRADER+

PŘÍLOHA P I: VULKANIZAČNÍ KŘIVKY




LB-IN
dN•m
Monsanto
☐ RHEOMETER
☐ MOONEY
☐☐ AC 052
CHART MOTOR: 60 MIN.
RANGE SEL.: 50
PREHEAT: SEC.
STOCK:
ARC ±: °
TEMP.: 150 °C °C
DATE:
OPER.:
PROJ. NO.: 3 4 5
TEMPERATURE
100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0
200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100
0 1 2 3 4 5 6 TIME, MINUTES 7 8 9 10 11 12
3
4
5


Monsanto
☐ RHEOMETER
☐ MOONEY
AC 052
LB-IN
dN•m
CHART MOTOR: 60 MIN.
RANGE SEL.: 50
PREHEAT: SEC.
STOCK:
ARC ±: °
TEMP.: 150 °C
DATE:
OPER.:
PROJ. NO.: 608
TEMPERATURE
TIME, MINUTES
8
6
7

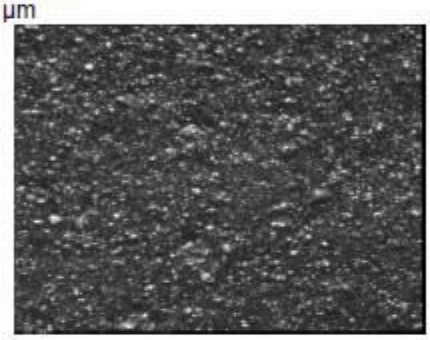
PŘÍLOHA P II: PROTOKOLY Z MĚŘENÍ DISPERZITY

Tech Pro, Inc.
Dispersion Report

Database Order No.	17-465
Object No.	1
Internal Order No.	1
Customer	
Project No.	
Sample ID	
Evaluation Carried Out By	
Date of Evaluation	5/9/2013
Compound	si
Filler Content	30%

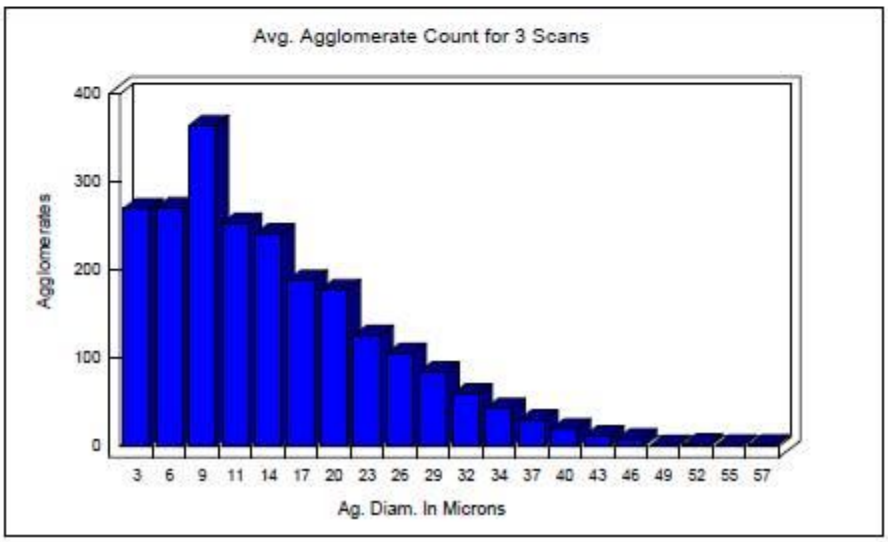
Images

Microscope	disperGRADER
Magnification	100 fold
Scans	3
Single Image Size	2.2x1.7 mm
Min/Max Particle Size	3 - 57 µm



Results

Avg. Ag. Size:	14.72 µm
SD of Ag. Size:	9.65 µm
% Dispersion	69.13 %
Z%:	50.03 %

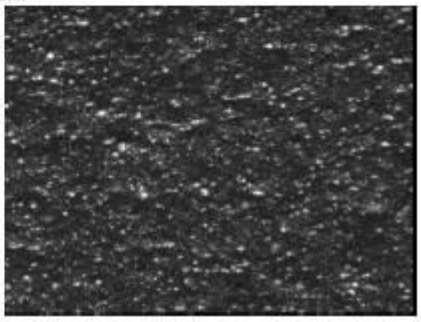


Tech Pro, Inc.
Dispersion Report

Database Order No.	17-465
Object No.	2
Internal Order No.	2
Customer	
Project No.	
Sample ID	
Evaluation Carried Out By	
Date of Evaluation	5/9/2013
Compound	si30+sil
Filler Content	30%

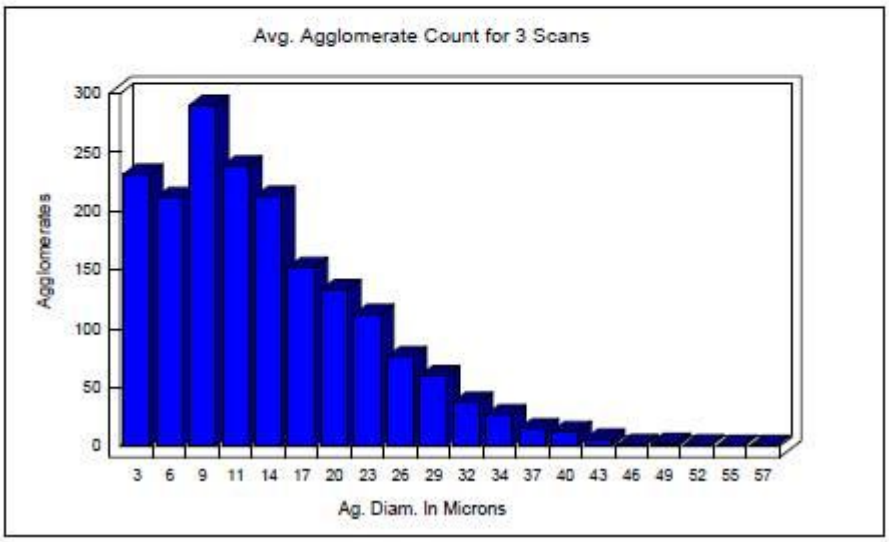
Images

Microscope	disperGRADER
Magnification	100 fold
Scans	3
Single Image Size	2.2x1.7 mm
Min/Max Particle Size	3 - 57 µm



Results

Avg. Ag. Size:	14.00 µm
SD of Ag. Size:	8.96 µm
% Dispersion	80.99 %
Z%:	63.89 %

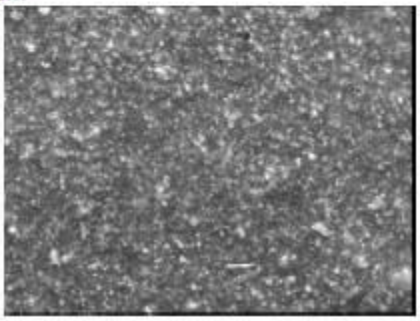


Tech Pro, Inc.
Dispersion Report

Database Order No.	17-465
Object No.	3
Internal Order No.	3
Customer	
Project No.	
Sample ID	
Evaluation Carried Out By	
Date of Evaluation	5/9/2013
Compound	pop3
Filler Content	30%

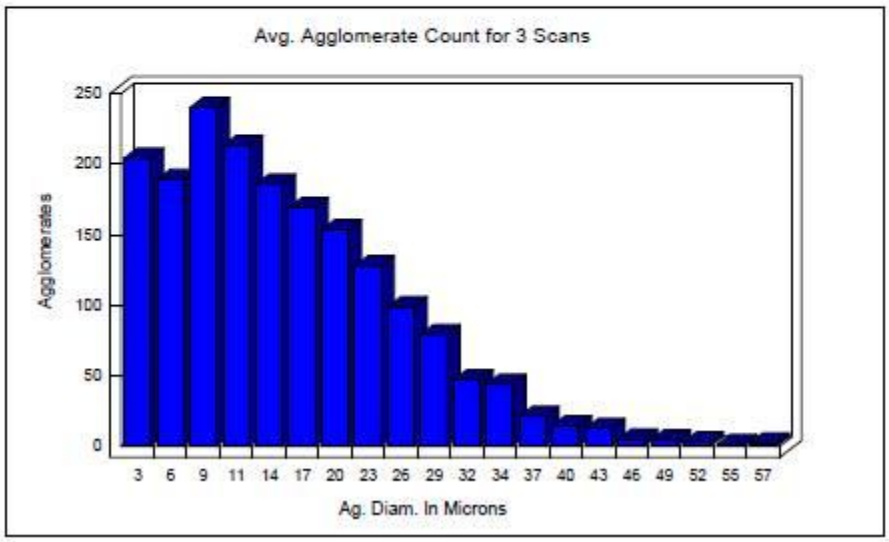
Images

Microscope	disperGRADER
Magnification	100 fold
Scans	3
Single Image Size	2.2x1.7 mm
Min/Max Particle Size	3 - 57 µm



Results

Avg. Ag. Size:	15.62 µm
SD of Ag. Size:	9.89 µm
% Dispersion	72.09 %
Z%:	55.60 %

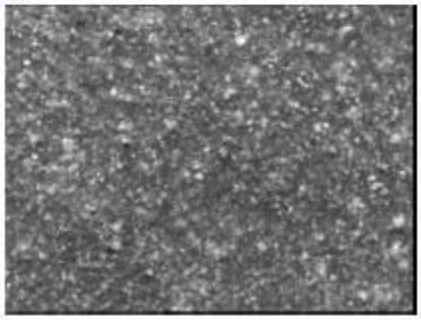


Tech Pro, Inc.
Dispersion Report

Database Order No.	17-465
Object No.	4
Internal Order No.	4
Customer	
Project No.	
Sample ID	
Evaluation Carried Out By	
Date of Evaluation	5/9/2013
Compound	pop+si
Filler Content	30%

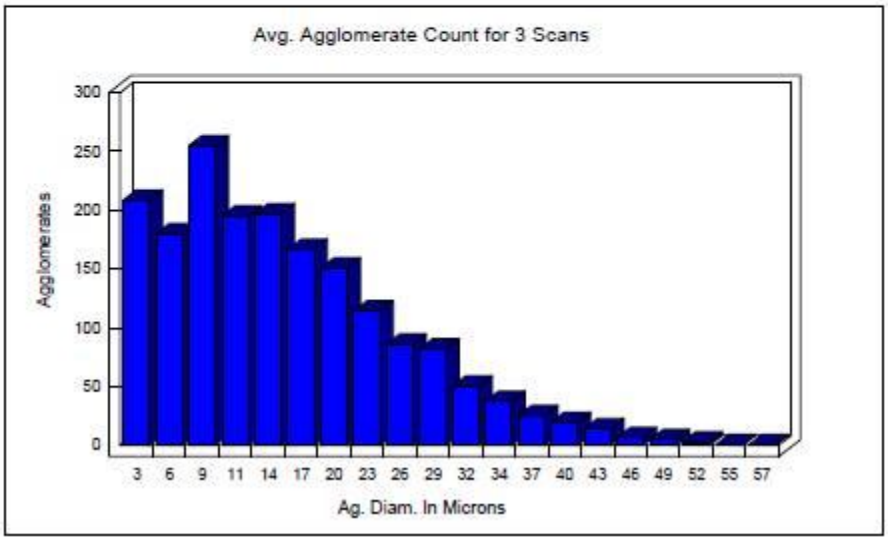
Images

Microscope	disperGRADER
Magnification	100 fold
Scans	3
Single Image Size	2.2x1.7 mm
Min/Max Particle Size	3 - 57 µm



Results

Avg. Ag. Size:	15.58 µm
SD of Ag. Size:	9.98 µm
% Dispersion	71.79 %
Z%:	56.05 %

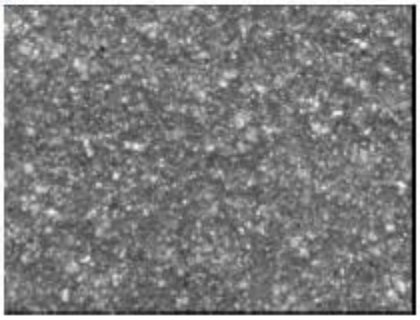


Tech Pro, Inc.
Dispersion Report

Database Order No.	17-465
Object No.	5
Internal Order No.	5
Customer	
Project No.	
Sample ID	
Evaluation Carried Out By	
Date of Evaluation	5/9/2013
Compound	pop-hpo3
Filler Content	30%

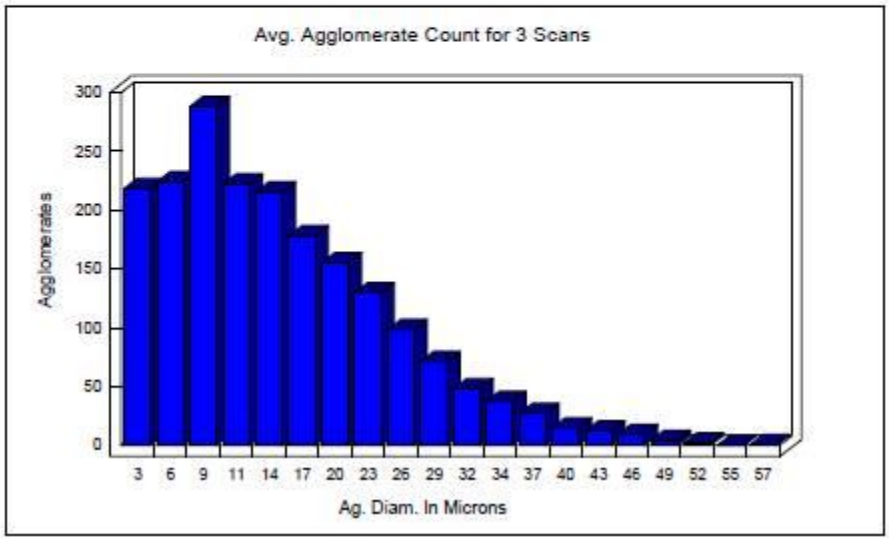
Images

Microscope	disperGRADER
Magnification	100 fold
Scans	3
Single Image Size	2.2x1.7 mm
Min/Max Particle Size	3 - 57 µm



Results

Avg. Ag. Size:	15.09 µm
SD of Ag. Size:	9.64 µm
% Dispersion	72.78 %
Z%:	55.17 %

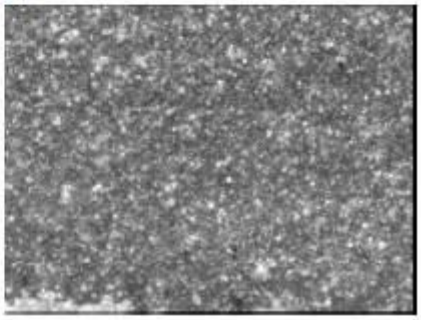


Tech Pro, Inc.
Dispersion Report

Database Order No.	17-465
Object No.	6
Internal Order No.	6
Customer	
Project No.	
Sample ID	
Evaluation Carried Out By	
Date of Evaluation	5/9/2013
Compound	pop-hpo-sil
Filler Content	30%

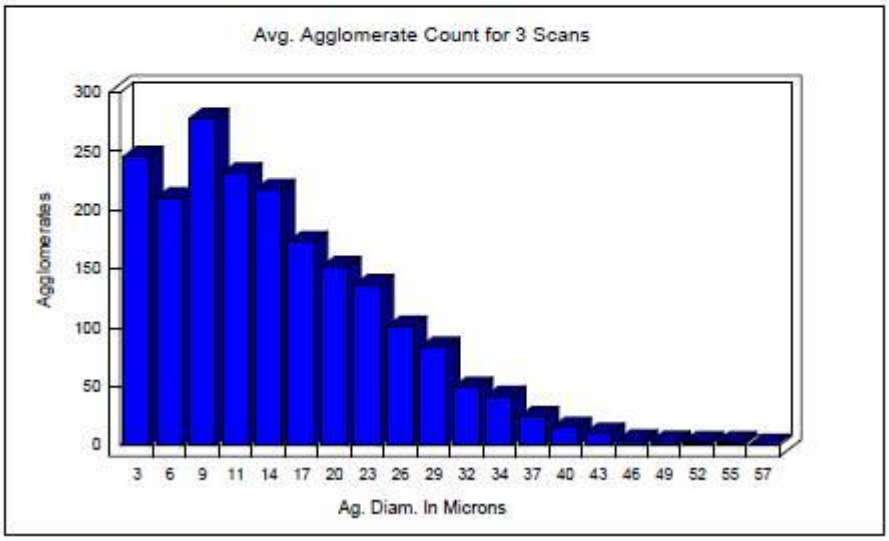
Images

Microscope	disperGRADER
Magnification	100 fold
Scans	3
Single Image Size	2.2x1.7 mm
Min/Max Particle Size	3 - 57 µm



Results

Avg. Ag. Size:	15.10 µm
SD of Ag. Size:	9.72 µm
% Dispersion	71.72 %
Z%:	54.23 %

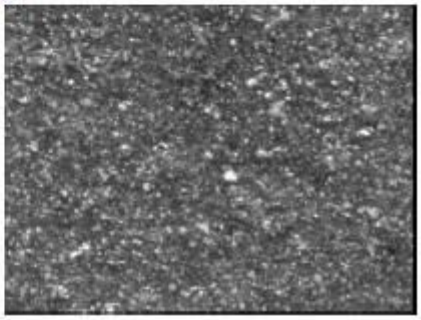


Tech Pro, Inc.
Dispersion Report

Database Order No.	17-465
Object No.	7
Internal Order No.	71
Customer	
Project No.	
Sample ID	
Evaluation Carried Out By	
Date of Evaluation	5/9/2013
Compound	siopop
Filler Content	30%

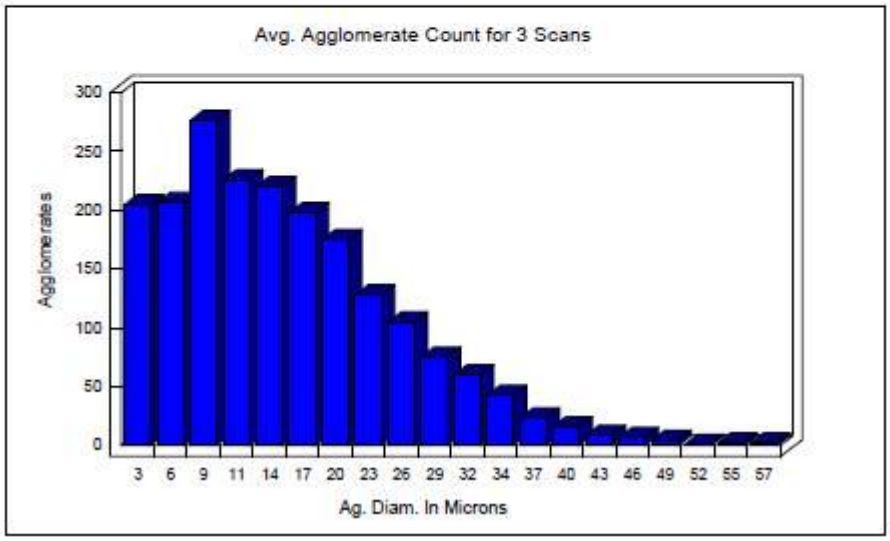
Images

Microscope	disperGRADER
Magnification	100 fold
Scans	3
Single Image Size	2.2x1.7 mm
Min/Max Particle Size	3 - 57 µm



Results

Avg. Ag. Size:	15.48 µm
SD of Ag. Size:	9.59 µm
% Dispersion	71.31 %
Z%:	53.12 %

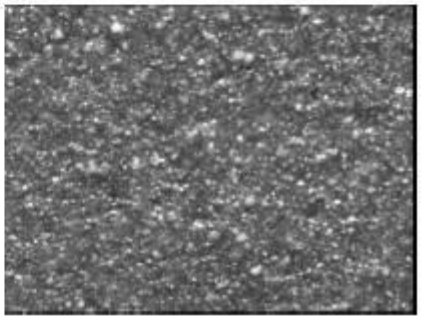


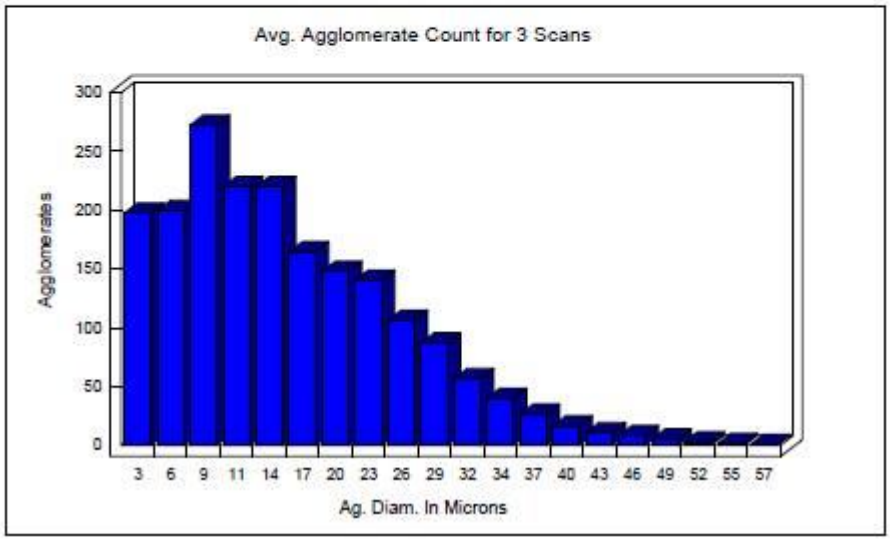
Tech Pro, Inc.
Dispersion Report

Database Order No.	17-465
Object No.	8
Internal Order No.	8
Customer	
Project No.	
Sample ID	
Evaluation Carried Out By	
Date of Evaluation	5/9/2013
Compound	silpop silo
Filler Content	30%

Images

Microscope	disperGRADER
Magnification	100 fold
Scans	3
Single Image Size	2.2x1.7 mm
Min/Max Particle Size	3 - 57 µm



Results

Avg. Ag. Size:	15.72 µm
SD of Ag. Size:	9.86 µm
% Dispersion	69.62 %
Z%:	52.81 %