

# Využití bílých plniv v elastomerní matrici

Bc. Žaneta Divilová

---

Diplomová práce  
2008



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická  
Ústav inženýrství polymerů  
akademický rok: 2007/2008

## **ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE**

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Žaneta DIVILOVÁ**  
Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**  
  
Téma práce: **Využití bílých plniv v elastomerní matici**

Zásady pro vypracování:

1. Rešerše na dané téma
2. Zvládnutí přístroje RPA (Rubber Processing Analyser)
3. Zmapování reaktivity plniv s využitím přístroje RPA
4. Vyhodnocení směsi s vybraným plnivem

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. I. Franta a kolektiv, Gumárenské suroviny, SNTL Praha, 1979
2. J. Špaček, Technologie gumárenská a plastikářská, VUT Brno, 1987
3. P.A. Ciuillo, Industrial minerals and their uses, William Andrew Publishing, 1996, ISBN 0-8155-1408-5

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Petr Konečný**  
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce: **11. února 2008**

Termín odevzdání diplomové práce: **16. května 2008**

Ve Zlíně dne 11. února 2008



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.  
*děkan*



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

## **ABSTRAKT**

Práce se zabývá testováním přítomnosti -OH skupin na povrchu minerálních plniv (reaktivity) – srážené siliky, kaolinu, bentonitu 75, Sabenilu 65 a kalcinovaných kaolinů P05 a W05. Testy byly měřeny na přístrojích firmy Alpha Technologies. Přítomnost -OH skupin byla testována i reakcemi s organosilany. Na RPA 2000 (rubber process analyzer), byla měřena závislost kroutícího momentu na teplotě, viskozita, vulkanizační charakteristiky. Na T 2000 byly měřeny tahové zkoušky – moduly, strukturní pevnost, měrná deformační práce. Pro finální směsi byla vybrána dvě plniva – silika a kaolin. Reaktivita plniv dokázána u obou.

Klíčová slova: SBR, plniva, silika, kaolin, organosilany, kroutící moment, tahová zkouška

## **ABSTRACT**

Thesis deals with testing for presence of -OH groups on the surface of mineral fillers (reactivity) – precipitated silica, kaoline, bentonite 75, Sabenil 65 and calcinate kaolines P05 and W05. Tests were performed on test instruments by Alpha Technologies (RPA 2000 and T 2000). The presence of -OH groups was also tested at compounds with organosilanes. Speed-torque characteristics dependant on temperature variations, viscosity and vulcanising characteristics were measured on RPA 2000 (rubber processing analyzer). Tension tests – modules, structural strength, specific strain energy were measured on T2000. Silica and kaoline were chosen for the final compounds. The reactivity was proven on both the fillers.

Keywords: SBR, fillers, silica, kaoline, organosilane, torque, tension test

Ráda bych poděkovala svému školiteli Ing. Petru Konečnému, Ph.D. za vedení, poskytování informací a pomoc při měření experimentální části a také panu doc. Ing. Jiří Maláčovi, CSc., za pomoc a ochotu.

Největší poděkování patří především mým rodičům a mým nejbližším za podporu nejen při studiích.

Rozum je jediný dar, který příroda rozdělila spravedlivě,  
protože nikdo si nestěžuje, že ho má málo.

*Montaigne*

Prohlašuji, že jsem na diplomové práci pracovala samostatně a použitou literaturu jsem citovala. V případě publikace výsledků, je-li to uvolněno na základě licenční smlouvy, budu uvedena jako spoluautorka.

Ve Zlíně

.....  
Podpis diplomanta

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>8</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>9</b>
<b>1 SLOŽENÍ KAUČUKOVÝCH SMĚSÍ</b> .....	<b>10</b>
1.1 KAUČUK .....	11
1.1.1 Přírodní kaučuk .....	12
1.1.2 Syntetické kaučuky .....	13
<b>2 VULKANIZAČNÍ SYSTÉM</b> .....	<b>18</b>
2.1 VULKANIZAČNÍ ČINIDLA .....	18
2.1.1 Síra.....	19
2.1.2 Peroxidy.....	19
2.2 URYCHLOVAČE VULKANIZACE .....	20
2.3 AKTIVÁTORY VULKANIZACE .....	21
2.4 PLNIVA .....	21
2.4.1 Saze.....	23
2.4.2 Světlá plniva ( minerální ) .....	23
2.4.2.1 Silika – srážený oxid křemičitý SiO <sub>2</sub> .....	26
2.4.2.2 Kaolinit.....	28
2.4.2.3 Bentonit.....	30
2.4.2.4 Montmorillonit.....	32
2.5 ORGANOSILANY.....	34
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>36</b>
<b>3 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A ZVOLENÉ METODY TESTOVÁNÍ</b> .....	<b>37</b>
3.1 PLNIVA .....	37
3.2 CHEMIKÁLIE .....	37
3.3 ZKOUŠKY.....	39
3.3.1 Použitá míchací zařízení.....	39
3.3.2 Olejové číslo sazí.....	40
3.3.3 Měření dynamicko mechanických vlastností.....	40
3.3.4 Měření fyzikálních vlastností .....	43
3.3.4.1 Rychlost vulkanizace směsi .....	43
3.3.4.2 Strukturální pevnost .....	45
3.3.4.3 Tahová zkouška.....	46
<b>4 VÝSLEDKY A DISKUZE</b> .....	<b>49</b>
4.1 VÝBĚR VHODNÉHO REAKČNÍHO ČINIDLA .....	49
4.2 OLEJOVÉ ČÍSLO ( DBP) – ČÍSLO TEOS .....	54
4.3 FINÁLNÍ SMĚSI - PŘIPRAVENÉ V MITASU .....	64
4.3.1 Měření vulkanizačních charakteristik.....	64
4.3.2 Viskozita.....	67

4.3.3	Narůstání za hubicí .....	68
4.3.4	Tahové zkoušky .....	71
4.3.5	Tahová zkouška – vyhodnocení dle měrné deformační energie .....	74
4.3.6	Strukturní pevnost .....	78
<b>ZÁVĚR.....</b>		<b>80</b>
<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....</b>		<b>82</b>
<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK .....</b>		<b>84</b>
<b>SEZNAM OBRÁZKŮ.....</b>		<b>86</b>
<b>SEZNAM TABULEK .....</b>		<b>87</b>
<b>SEZNAM GRAFŮ.....</b>		<b>88</b>

## ÚVOD

Plniva jsou důležité přísady, které výrazně ovlivňují vlastnosti směsí i vlastních výrobků. Přidaným množstvím lze upravovat tyto vlastnosti v širokém spektru. Mezi plnivem a matricí nesmí docházet k vzájemným chemickým reakcím. Plniva se nepoužívají jen kvůli zlepšení vlastností, například zlepšení mechanických vlastností jako jsou tažnost, tvrdost, ale také bariérové vlastnosti, odolnost proti oděru a další. Důležitou roli pro používání plniv je snížení ceny výrobku. I když v dnešní době už to také nemusí být vždy pravda. Některá plniva mohou být několikanásobně dražší než samotné kaučuky. To díky schopnostem ovlivňovat vlastnosti směsí. Cena plniv je závislá na významném parametru – velikosti částic.

Gumárenská plniva je možno rozdělit podle vlivu na vlastnosti pryže, na aktivní, poloaktivní a tzv. neaktivní. Dále je můžeme rozdělit podle barvy na saze a světlá plniva. Saze dodávají pryži pevnost a tvrdost, zvyšují odolnost proti opotřebení a zahřívání. Ale způsobují tmavé zbarvení směsí a později výrobku. Ne všechny výrobky jsou žádoucí v černé barvě. Proto minerální plniva získávají na oblíbenosti.

K minerálním plnivům lze přiřadit například srážený oxid křemičitý - silika, různé druhy kaolinů, bentonity, montmorillonity, talek a další. Silika se svými ztužujícími vlastnostmi hodně blíží aktivním sazím. V současnosti největším významem siliky je v kombinaci s disfunkčními organosilany v běhounových směsích pro pneumatiky. Používá se také kvůli zlepšení strukturní pevnosti, odolnosti proti dynamické únavě a proti tepelnému stárnutí velkého množství výrobků. Nejdůležitějším minerálním plnivem pro gumárenské směsi je kaolin. Začal se používat již v polovině 19. století. Kaolin obsahuje zejména minerál kaolinit. Má destičkové částice navzájem vázány v blocích vodíkovými můstky, tudíž rozptýlení v polymeru při zpracování není jednoduché.



# **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 SLOŽENÍ KAUČUKOVÝCH SMĚSÍ

Elastomer je, jak název napovídá, vysoce elastický polymer, který můžeme za běžných podmínek malou silou značně deformovat bez porušení, přičemž deformace je převážně vratná. Nejpočetnější podmnnožinou elastomerů jsou kaučuky, z nichž se vyrábí pryž [1].

Základní složkou kaučukových směsí je kaučuk. Může být přírodní nebo syntetický, popřípadě jejich kombinace. Samotná směs vzniká po přidavku přísad, které umožňují vulkanizaci a modifikují vlastnosti výrobku. V gumárenských směsích se koncentrace přísad označuje jako dsk (díly na 100 dílů kaučuku), nebo z angličtiny phr (parts per hundred rubber) [1].

Základ gumárenské směsi tvoří vždy 100 dílů kaučuku (jeden nebo více typů společně). Použití 100 dílů kaučuku jako základ směsi usnadňuje dávkování nekaučukových přísad [3].

Neexistuje jen jedna receptura pro přípravu směsi. Složení směsi záleží na účelu, ke kterému bude použita [2].

Typická gumárenská směs pro sírou síťované nenasycené kaučuky může obsahovat na 100 dílu kaučuku například :

0-4 dsk síry

5 dsk ZnO

2 dsk stearinu

0,5-3 dsk urychlovačů

1-3 dsk antioxidantů

0-150 dsk plniv

0-150 dsk změkčovadel [3].

## 1.1 Kaučuk

Kaučuk je nesíťovaná elastomerní polymerní látka, která se chemickou reakcí dá převést na pryž. Kaučuk jako surovina je charakterizován neobvyklou kombinací fyzikálních vlastností: vysokou elasticitou při nepatrné tvrdosti a mimořádně velkou tažností. Pod pojmem kaučukovitý stav bývá chápána schopnost hmoty vracet se, po uvolnění síly působící deformaci tahem, tlakem nebo torzí, rychle do původního geometrického tvaru. Látky, které vykazují kaučukovité vlastnosti při normální teplotě, se označují jako elastomery [4].

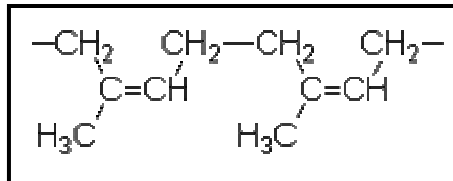
Na vlastnosti kaučuku má velký vliv teplota. Chování kaučuku, modul, viskozita a jiné vlastnosti se v závislosti na teplotě mění. Chování je dáno jeho charakteristickými teplotami, v oblasti pod teplotou zesílnění  $T_g$  se blíží ideálnímu tuhému tělesu. V rozmezí mezi teplotou zesílnění  $T_g$  a teplotou tání  $T_m$  se vlastnosti kaučuku blíží ideálnímu elastomeru. Nad teplotou tání  $T_m$  se chová jako nenewtonská kapalina [5].

Kaučuky lze z hlediska použití rozdělit na:

- Kaučuky pro všeobecné účely - polymery a kopolymery isoprenu, butadienu a styrenu (např. SBR – styrenbutadienový, NR – přírodní, IR – isoprenový)
- Kaučuky pro speciální účely – patří sem vlastně všechny ostatní elastomery (např. CR – chloroprenový, NBR – nitrilbutadienový) [6].

### 1.1.1 Přírodní kaučuk

Přírodní kaučuk je po chemické stránce polymer 2 - methyl -1,3 - butadienu čili izopren. Je to 1,4- cis- polyizopren.



Obr. 1 1,4- cis- polyizopren

Přírodní kaučuk se získává ze stromů kaučukovníku, zejména druhu *Hevea brasiliensis*. Je to strom pocházející z Jižní Ameriky, kde roste divoce v pralesích Brazílie, Bolívie a Peru. Vyžaduje vlhkou půdu a srážky kolem 250 cm rozdělené pravidelně po celý rok.

*Hevea brasiliensis* obsahuje kaučuk v podobě latexu, kterým je vyplněn systém náleků spirálovitě uložených v kůře stromu. Odtud se získává čepováním. Z jednoho stromu lze vytěžit 2 – 3 kg kaučuku za rok [6].



Obr. 2 *Hevea brasiliensis* [24]

Po naříznutí kůry stromu vytéká bílá, mlékovitá kapalina zvaná latex, která obsahuje 30 – 40 % koloidních částic kaučuku. Kaučuk se vysráží např. kyselinou mravenčí, vypere se vodou a suší se buď jen teplým vzduchem (bílá krepa) nebo dýmem (hnědá krepa, jinak též uzený kaučuk). Z jediného stromu lze získat 5 - 25 kg kaučuku.

Přírodní kaučuk kryl potřeby lidstva více než 100 let. Rozvoj automobilového průmyslu a s ním rostoucí potřeba kaučuku na výrobu pneumatik přiměl chemiky k hledání odpovídající náhrady. I když se dnes vyrábí desítky druhů různých syntetických kaučuků, přírodní kaučuk se používá stále, protože dodává směsím žádané vlastnosti [7].

### 1.1.2 Syntetické kaučuky

Snahy připravit syntetický kaučuk se objevily již v předminulém století. Poněvadž se zjistilo, že přírodní kaučuk lze odvodit od isoprenu. První syntetický kaučuk byl připraven v roce 1884 z isoprenu získaného pyrolýzou terpentýnu. Isopren však v tehdejší době nebyl vzhledem k obtížné syntéze vhodným monomerem [7].

Průmyslově vyráběných syntetických kaučuků je velký počet. Liší se druhem monomerů, jejich poměrem při kopolymeraci, způsobem a podmínkami polymerace, druhem použitého katalyzátoru polymerace, emulgátoru a stabilizátoru. Všechny tyto faktory mají vliv na molekulovou strukturu elastomerů, jejich molekulovou hmotnost a distribuci molekulových hmotností, a tím i na zpracovatelnost a fyzikálně mechanické vlastnosti [6].

#### **Kaučuky pro všeobecné použití**

Uvedené označení má tato skupina proto, že se z nich dá vyrábět většina běžných pryžových výrobků, od různých dílů technické pryže přes spotřební zboží až po pneumatiky, hadice a dopravní pásy. Hlavními představiteli jsou polymery a kopolymery izoprenu a butadienu. Nejběžnějším plnivem pro ně jsou saze. Obsahují v hlavních řetězcích svých

makromolekul dvojně vazby, jsou tedy nenasycené. Porot k jejich vulkanizaci nejčastěji používáme síru. V důsledku své nenasycenosti vyžadují ochranu proti degradaci, tj. přísadu antidegradantů.

Pro některé aplikace se používá vulkanizačních systémů, které propůjčují pryži zvětšenou odolnost vůči zvýšených teplotám, jsou to především vulkanizace pryskyřicemi a dialkyperoxydy [1].

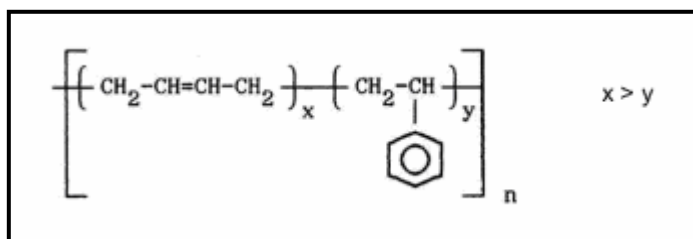
Základní typy kaučuků:

- Izoprenové – IR
- Butadienstyrenové – SBR – český výrobek Kralex, použití – běhouny pneumatik, běžné výrobky jako jsou podrážky, hadice, kabely, dopravníkové pásy, natírání textilií
- Butadienové – BR
- Ethylénpropylénové – EPM – opláštění kabelů, potravinářský průmysl, lékařství
- Butylkačky – IIR [ 16 ]

Kaučuky pro všeobecné použití mají také svá omezení náročnějšími aplikacemi, na ty se používají speciální syntetické kaučuky. K těm patří například ethylen-propylenové kaučuky – EPM a EPDM, chloroprenový – CR, Butadien-akrylonitrilový – NBR, butylkaučuk – IIR a další [3].

**Butadienstyrenový kaučuk – SBR**

Chemicky jsou to kopolymery butadienu se styrenem. Surovinou pro výrobu je ropa.



Obr. 3 Schematický vzorec SBR [ 1 ]

Butadienstyrenové kaučuky jsou nejdůležitějšími a nejpoužívanějšími syntetickými kaučuky.

SBR se vyrábí s různým *obsahem styrenu*, v emulzi (E-SBR) i v roztoku (S-SBR). Jsou dodávány i olejem nastavené typy. K dosažení dobrých mechanických vlastností musí SBR vulkanizát obsahovat ztužující plniva. E –SBR butadienstyrenové kaučuky pro všeobecné použití jsou statistické kopolymery obsahující většinou 23 % až 25 % styrenu. Vyrábějí se dnes nejčastěji tzv. studenou polymerací, tj. radikálovou emulzní kopolymerací při 5 °C (na rozdíl od starších, tzv. teplých typů, kopolymerovaných za teplot kolem 50 °C).

Kaučuk obsahuje od 5 % do 7 % mastných nebo pryskyřičných kyselin, které vznikají rozkladem emulgátoru. Český SBR má obchodní značku KRALEX; vyrábí jej společnost Kaučuk v Kralupech nad Vltavou.

SBR se v menší míře vyrábí také roztokovou kopolymerací za přítomnosti alkyllithiových katalyzátorů. Roztokové typy neobsahují organické kyseliny, proto mají obecně horší zpracovatelnost než emulzní; se sazemi v hnětacích strojích se však míchají dobře. Jsou doporučovány hlavně na běhouny osobních pneumatik, zejména do směsí plněných oxidem křemičitým.

Roztokovou kopolymerací se vyrábějí také tzv. vysokostyrenové SBR, které obvykle dělíme na:

- samoztužené elastomery, obsahující 40 % - 55 % styrenu, použitelné jako základní elastomer v kaučukové směsi
- butadienstyrenové pryskyřice, obsahující 70 % - 79 % styrenu, používané nejčastěji jako organická plniva o malé hustotě ve směsích běžných druhů butadienstyrenového, ale i přírodního, butadienakrylonitrilového nebo chloroprenového kaučuku. Nejvíce se jich spotřebuje v obuvnickém průmyslu na podešve [1].

SBR pokrývá asi polovinu spotřeby syntetických kaučuků a je většinou používán ve výrobě pneumatik, kde doplňuje použití přírodního kaučuku NR. Vlastnosti SBR vulkanizátů jsou podobné vlastnostem vulkanizátů z NR. Jejich horní teplota použití leží poněkud výše.

E- SBR vulkanizují pomaleji než S-SBR i než NR. A při vulkanizaci SBR směsí nedochází k reverzi.

K dosažení dobrých mechanických vlastností musí SBR vulkanizát obsahovat ztužující plniva. Schopnost přijmout větší obsah plniva a vyšší pevnost v tahu mají SBR vyrobené emulzní polymerací jsou čistší, neobsahují gel, mají lepší tokové vlastnosti a také mají velkou schopnost plnění.



Tab.1 : Hlavní rozdíly mezi emulzním a roztočovým SBR [8]

	Roztokový SBR S - SBR	Emulzní SBR E - SBR
Množství styrenu [hm.%]	18 - 25	23 - 40
Distribuce vinylových skupin [hm.%]	10 - 80	15 – 20
Distribuce styrenu	Bloky, resp. náhodná	Náhodná
Mastné kyseliny [hm.%]	0,5	6
Molekulová hmotnost	Kontrolovaná	Nekontrolovaná
Distribuce molekulových hmotností	Úzká	Široká
Rozvětvení hlavního řetězce	Nepatrné	Značné

**SBR 1500**

Jedná se o standardní typ SBR, vyrobený studenou emulzní polymerací na bázi mýdel pryskyřičných kyselin. Typicky obsahuje 23,5 % vázaného styrenu a je koagulovaný systémem kyselina + organický koagulant. Neobsahuje nastavovací oleje a je stabilizovaný barvicím antioxidantem.

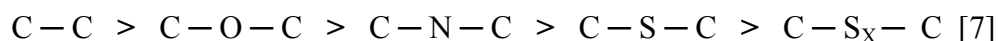
SBR 1500 je vhodný pro výrobu plášťů pneumatik, duší do pneumatik, dopravníkových pásů, obuvi, kabelů, hadic a různých dalších výrobků z technické pryže. SBR 1500 není určen pro použití při výrobě předmětů běžného užívání podle § 25 zákona 258/2000 Sb. o ochraně veřejného zdraví v platném znění [9].

## 2 VULKANIZAČNÍ SYSTÉM

Vulkanizace je fyzikálně chemický proces, při němž působením vulkanizačního činidla nebo energie dochází k strukturním změnám elastomeru. Elastomer (kaučuk) s lineární strukturou makromolekul se mění v pryž s prostorovou strukturou makromolekul. Během vulkanizace se mezi lineárními řetězci tvoří příčné vazby neboli můstky, které způsobí sesíťování struktury látky.

Podle použitého vulkanizačního činidla mohou být příčné vazby tvořeny jednoduchou chemickou vazbou (např. vazbou mezi atomy uhlíku jednotlivých řetězců nebo jedním ale i více atomy síry) nebo dokonce objemnými řetězci fenolformaldehydové pryskyřice.

Vlastnosti vulkanizátu jsou závislé na koncentraci příčných vazeb, na pravidelnosti jejich rozložení a na jejich stabilitě. Stabilita příčných vazeb klesá podle jejich chemické povahy v tomto pořadí:



Do skupiny přísad, které tvoří vulkanizační systém, můžeme zařadit vulkanizační činidla, urychlovače, aktivátory a retardéry vulkanizace [8].

### 2.1 Vulkanizační činidla

Jsou to látky schopné v nepříliš dlouhém čase chemickými vazbami navzájem spojit (tj. sesíťovat) kaučukové molekuly (dlouhá doba vulkanizace znamená nízkou produktivitu výroby). Síťováním (tj. vulkanizací) přejde viskosní kaučuková směs schopná tváření ve vysoce elastický vulkanizát. *Vulkanizace* se obvykle provádí zahříváním kaučukové směsi

s obsahem vulkanizačních činidel po dobu nutnou k sesíťování. Jako vulkanizační činidla lze použít např. síru, organické peroxidy, oxidy kovů nebo organické pryskyřice [3].

### 2.1.1 Síra

Gumárenská síra je žlutý prášek, který může mít různou velikost zrn. Pro snížení prašnosti, nebo pro zlepšení dispergovatelnosti může obsahovat i část oleje.

Síra se používá jako vulkanizační činidlo u řady nenasycených kaučuků, například NR, SBR a NBR. Pro gumárenské účely se používá mletá síra krystalická nebo v menší míře polymerní forma síry, která je amorfní, tzv. síra nerozpustná. Je nerozpustná v elastomeru a většinou rozpouštědel, při teplotě asi 100 °C se přemění na síru krystalickou. Používá se proti vykvétání síry na povrch.

Obsah síry ve výsledném výrobku se pohybuje mezi 0,25 – 40 dsk, pro měkkou pryž je to 0,25 – 5 dsk. Tvrdá pryž obsahuje mezi 25 – 40 dsk. Síťovací schopnost samotné síry je malá, proto se přidávají do směsi urychlovače. Urychlovačů je mnoho a v praxi se rozdělují na pomalé, rychlé, velmi- až ultrarychlé. Jsou to např. deriváty thiazolů, thiuramů, guanidinů, dithiokarbamatů, sulfenamidů aj. Aktivátorem je např. ZnO [10].

Nenasycené kaučuky lze síťovat jak sírou, tak i peroxidy. Síra je výhodnější kvůli lepšímu řízení kinetiky vulkanizace, větší volnosti při sestavování receptur, možnosti řízení délky vazeb mezi řetězci kaučuků, možnosti vulkanizace v přítomnosti kyslíku, lepším vlastnostem vulkanizátu za dynamického namáhání a z ekonomických důvodů [3,6,11].

### 2.1.2 Peroxidy

Nasycené elastomery nelze vulkanizovat sírou a jsou proto často vulkanizovány peroxidy. Peroxidy mohou být použity také pro některé typy fluorokaučuků, silikony, chlo-

roprenové kaučuky a většinu nenasycených kaučuků. Vulkanizace pomocí peroxidů probíhá přes volné radikály, které odštěpují vodík z polymerního řetězce za vzniku makroradikálů, které mezi sebou reagují za vzniku příčných vazeb. Peroxid nahrazuje při vulkanizaci celý sirný vulkanizační systém ( síra + ZnO + stearin + urychlovač ) [3].

## 2.2 Urychlovače vulkanizace

Patří k nejdůležitějším složkám gumárenských směsí. Spolu s vulkanizačními činidly ovlivňují průběh vulkanizace i vlastnosti vulkanizátů. Používají se zejména ve vulkanizačních systémech na bázi síry. Jejich hlavní úlohou je urychlovat síťování řetězců elastomerů a zvyšovat síťovací činnost síry. Významně zkracují čas potřebný na vulkanizaci (z několika hodin na několik minut), umožňují snížit obsah síry v směsi (z 10 dsk přibližně na 2 dsk) a v některých případech umožňují i snížení teploty vulkanizace. Příznivě ovlivňují vlastnosti vulkanizátů, zejména jejich odolnost vůči oxidaci, teplotě i oděru, zmenšují pravděpodobnost výskytu vykvétání síry. Umožňují vulkanizovat i vysoce plněné směsi, což je výhodné zejména z ekonomického hlediska.

Dříve se jako urychlovače sirné vulkanizace používaly látky anorganické povahy, například oxidy, hydroxidy a jiné sloučeniny olova, zinku, vápníku nebo hořčíku. Větší význam pro rozvoj sirné vulkanizace měli až první urychlovače organického charakteru, kterými byli anilín a některé jeho deriváty.

V současnosti se průmyslově vyrábí velké množství organických urychlovačů různého chemického složení, ve formě kapalin s různou viskozitou, granulátu, prášků nebo past. Urychlovače lze rozdělit na základě chemického složení na :

- Aldehydaminy
- Guanidiny
- Tiazoly
- Sulfonamidy

- Tiuramy
- Ditiokarbamany
- Xantogenany

Podle aktivity ve vulkanizačním systému na:

- Pomalé ( guanidiny, aldehydaminy )
- Rychlé ( tiazoly, sulfonamidy )
- Velmi rychlé ( tiuramy )
- Ultra rychlovače ( xantogenany, ditiokarbamany )

### 2.3 Aktivátory vulkanizace

Je to skupina anorganických a organických látek, které v směsích aktivují účinek vulkanizačních činidel. Bez přídavku aktivátoru by byla síra málo účinným vulkanizačním činidlem. Z anorganických sloučenin se používají různé oxidy kovů ( ZnO, MgO, CaO, PbO), z organických sloučenin jsou to zejména vyšší mastné kyseliny a jejich soli, slabé aminy a aminoalkoholy. Oxid zinečnatý je nejznámějším aktivátorem sírné vulkanizace

### 2.4 Plniva

Kaučuk, vulkanizační systém a změkčovadla tvoří základní směs schopnou zpracování a vulkanizace. Vulkanizát takové směsi by byl pro většinu technických účelů nepoužitelný. Špatně se zpracovává a pro většinu použití by byl příliš drahý. Proto se kvůli úpravám zpracovatelnosti, získání určitých fyzikálních vlastností a snížení ceny přidávají do kaučukových směsí plniva [11].

U většiny gumárenských směsí tvoří cca 30 hmot. % plniva. Jsou to čističové materiály přidávané do gumárenských směsí z důvodu:

- úprava zpracovatelských vlastností směsí, zejména snížení elasticity
- snížení ceny
- úpravy fyzikálních vlastností vulkanizátů jako je tvrdost, pevnost, tažnost, oděr, tlumení vibrací, elektrický odpor, barva, adheze, odolnost proti stárnutí, plynopropustnost atd.

Přidáním plniv a tím zlepšení vlastností vulkanizátů se nazývá ztužení. Pod tímto pojmem tedy rozumíme všechny změny vlastností vulkanizátů s pozitivním účinkem na vlastnosti výrobku. Mimo saze má ve vulkanizátech ztužující účinek také silika, některé silikáty a pryskyřice.

Podle účinku na vlastnosti kaučukové směsi plniva dělíme na:

- ztužující plniva, která obvykle zvyšují pevnost v tahu, strukturní pevnost a odolnost proti oděru (např. jemné saze a srážená silika – velikost částic cca 0,01 – 0,1  $\mu\text{m}$ )
- poloztužující plniva, která obvykle zvyšují pevnost v tahu a strukturní pevnost, ale ne odolnost proti oděru (např. hrubé saze, tvrdý kaolin a srážený  $\text{CaCO}_3$  – velikost částic cca 0,1 - 1  $\mu\text{m}$ )
- neztužující plniva, která vlastnosti vulkanizátů nezlepšují (např. měkký kaolin,  $\text{CaCO}_3$ , mastek – velikost částic cca 1 – 10  $\mu\text{m}$ )

Částice nad 10  $\mu\text{m}$  by v kaučukové směsi být neměly, protože velké částice působí ve vulkanizátu jako koncentrátoři napětí a fungují jako místa iniciace vzniku trhlin. Rozsah ztužení závisí nejen na velikosti částic plniva, ale i na jeho struktuře a ba aktivitě jeho povrchu [3].

#### 2.4.1 Saze

V gumárenském průmyslu se jako plnivo nejčastěji používají gumárenské typy sazí. Použitím sazí se umožní využití pryží pro běžné aplikace, které by bez obsahu ztužujících plniv nebyly možné. Saze výrazně ovlivňují důležité mechanické vlastnosti pryže, zejména modul, strukturní pevnost, tvrdost, tažnost, odolnost proti oděru, valivý odpor, záběrové vlastnosti, dynamické vlastnosti a odolnost proti únavě.

Většina gumárenských sazí obsahuje kolem 98 % uhlíku, zbytek tvoří kyslík, vodík, dusík, síra a anorganické látky vyjádřené obsahem popela [11].

#### 2.4.2 Světlá plniva ( minerální )

Pod pojmem světlá plniva zahrnujeme nesazová plniva s nejrůznější chemickou stavbou některými společnými fyzikálními znaky.

U minerálních plniv jsou rozdíly v chemickém složení, struktuře i ve způsobu výroby větší a zásadnější, mají mnohem větší rozsah velikostí částic, než saze pro gumárenské účely. Různé druhy světlých plniv vyráběné stejným způsobem se nechovají v kaučukových směsích stejně. Proto doposud nebyla zavedena vyhovující klasifikace světlých plniv. Základním parametrem, kterým lze charakterizovat plniva, je velikost částic.

Na tomto principu velikosti částic se dají klasifikovat světlá plniva podle jejich ztužujícího účinku v kaučuku:

- plniva s průměrnou velikostí částic větší než 5  $\mu\text{m}$  - velmi hrubé a podstatně zhoršují mechanické vlastnosti vulkanizátů, používají se výjimečně
- plniva s velikostí mezi 1 – 5  $\mu\text{m}$  – nezvyšují pevnost, ale ani při větším plnění nezhoršují, lze je nazvat jako zřed'ovala – patří sem například křída, mikromletý vápenec, měkký kaolin, ...
- plniva s průměrnou velikostí částic pod 1  $\mu\text{m}$  – zlepšují mechanické vlastnosti. Lze je charakterizovat jako poloztužující plniva. Patří sem tvrdý kaolin a srážený uhličitan vápenatý. Oxid zinečnatý a oxid titaničitý svými vlastnostmi zde také patří, ale pro vysokou cenu se jako plniva uplatňují jen velmi málo.
- Plniva s průměrnou velikostí částic menší než 0,1  $\mu\text{m}$ ; zvyšují pevnost vulkanizátů, zlepšují další mechanické vlastnosti. Lze je charakterizovat jako skupinu ztužujících plniv. Patří sem jemné typy sráženého uhličitanu vápenatého, křemičitany hlinité, křemičitan vápenatý a další [8].

Velikost a měrný povrch, tvar a stupeň sekundární struktury, pórovitost částic a aktivity povrchu patří k nejdůležitějším vlastnostem určujícím chování světlých plniv v kaučukové směsi.

- velikost a měrný povrch částic - čím menší jsou částice plniv, tím větší je velikost jejich měrného povrchu a tím roste stupeň ztužení vulkanizátu. Měrný povrch světlých plniv se pohybuje od 1  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  ( hrubá plniva) do 100  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Důležitá je i distribuce velikostí částic. U všech typů světlých plniv je žádoucí úzká distribuce
- tvar a stupeň sekundární struktury částic – stejně jako u sazí závisí na způsobu výroby. Sekundární strukturou se rozumí odchylka primárních agregátů plniva od kulového tvaru a velikosti těchto agregátů.



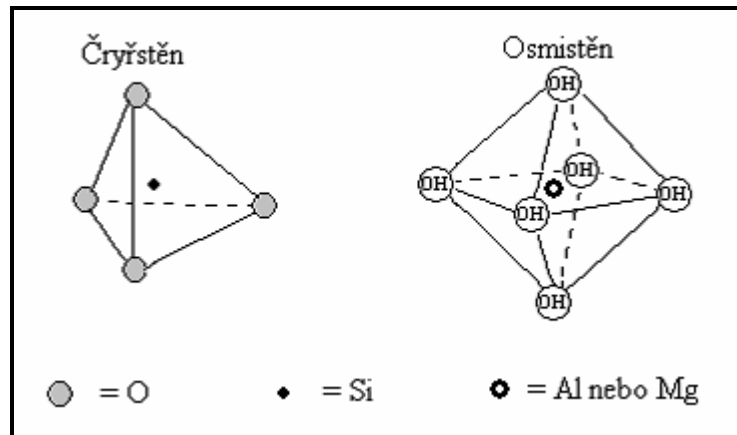
- pórovitost částic – mikropóry na povrchu některých světlých plniv zmenšují efektivní vnější povrch částice, který je smáčen segmenty kaučukové molekuly a tím důležitý pro uplatnění ztužení. Do mikropórů také mohou pronikat některé nízkomolekulární složky kaučukových směsí, např. urychlovače, čímž se systém ochuzuje o aktivní složky.
- aktivita povrchu – aktivní místa na povrchu plniv umožňují chemické reakce mezi polymerem a plnivem. Na rozdíl od sazí, které obsahují na povrchu karboxylové a další organické funkční skupiny, které zvyšují interakci polymer – plnivo, světlá plniva mají nižší specifickou aktivitu povrchu a tím i menší afinitu ke kaučukům. Proto se světlá plniva různě povrchově modifikují [8,11].

## Silikáty

Silikáty tvoří až 75 % zemské kůry. Kromě toho jsou také důležitou skupinou nerostných surovin. Silikáty nacházejí široké spektrum využití např. v oblasti sklářského a keramického průmyslu nebo ve stavebnictví.

Z pohledu chemické stavby je základem silikátů pravidelný křemíko-kyslíkový tetraedr  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  (Obr. 4). Podle vzájemného uspořádání tetraedrů v krystalové struktuře se silikáty dělí do šesti tříd:

- nesilikáty
- sorosilikáty
- cyklosilikáty
- inosilikáty
- fylosilikáty
- tektosilikáty



Obr. 4 Čtyřstěn a osmistěn [ 12 ]

Tab. 2 Krystalové silikáty

minerál	chemický vzorec
kaolinit	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
montmorillonit	$(\text{Na}, \text{Ca})_{0.33}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$
mastek	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

Většinou se vyskytují ve vzájemných směsích a ve směsích s dalšími minerály [13].

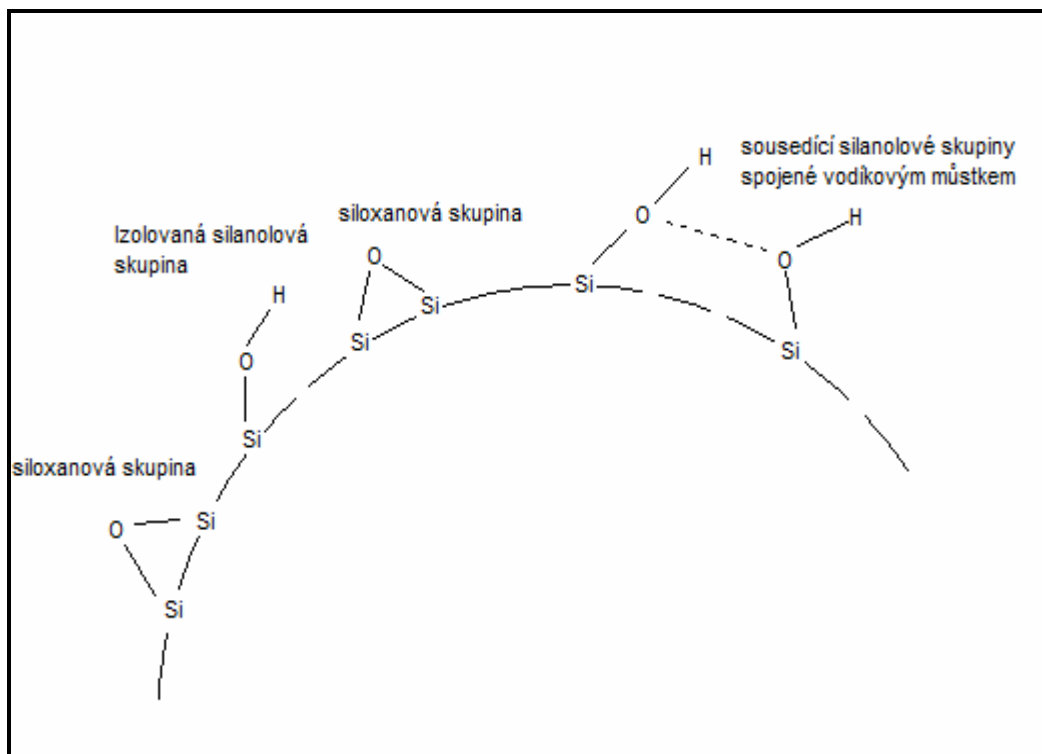
#### 2.4.2.1 Silika – srážený oxid křemičitý $\text{SiO}_2$

Srážená silika je amorfni formou  $\text{SiO}_2$  a výroba je založena na okyselení roztoku křemičitanu sodného různými činidly (např.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). V procesu srážení siliky vznikají nejprve přibližně kulové primární částice a následně se vytvářejí jejich agregáty a aglomeráty.

Povrch siliky mimo obvyklé množství 4 – 8 % adsorbované a vázané vody obsahuje siloxanové skupiny a silanolové skupiny, kterými je určen chemický charakter. Silanolové

skupiny na povrchu siliky jsou reaktivní. Vytváří příznivý předpoklad pro chemickou reakci s řetězcem elastomeru prostřednictvím vhodných činidel (např. silanů) a tím zvýšení jejich ztužujícího účinku.

Praktický význam mají zatím jen jejich modifikační reakce s organosilany. Částice siliky v kaučukové matrici vytváří pevnější čističovou síť než částice sazí. Pevnější čističová síť siliky se u nesesíťovaných směsí projeví vyšší viskozitou, než mají sazové kaučukové směsi.



Obr. 5 Povrch siliky

### 2.4.2.2 Kaolinit

Své jméno dostal kaolinit podle lokality Kao-Ling v Číně. Struktura kaolinitu je tvořena ze silikátové skupiny ( $\text{Si}_2\text{O}_5$ ), která je vázána na gibbsitovou vrstvu  $\text{Al}_2(\text{OH})_4$ . Vazba mezi silikátovou a gibbsitovou vrstvou je slabá, což způsobuje štěpnost minerálu a jeho měkkost.

Kaolinit je významnou surovinou pro výrobu keramiky a porcelánu. Největší poptávku po kaolinitu však mají papírenské společnosti. Slouží k výrobě lesklého papíru.

Tab. 3 Kaolinit [12]

Chemický vzorec:	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Soustava:	monoklinická nebo triklinická
Barva:	bílá, hnědobílá, šedobílá, žlutobílá, šedozelená
Vryp:	bílý

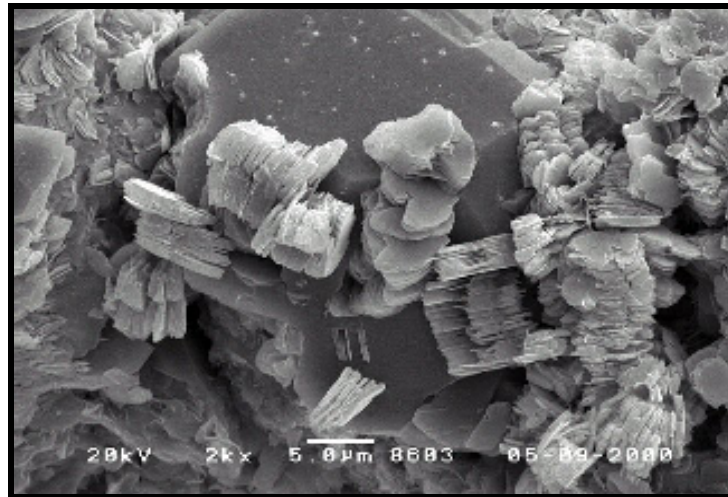
Podle Mohsovy stupnice je tvrdost kaolinitu 1,5 – 2. Minerál je dokonale štěpný, má hustotu  $2,6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Krystaly v podobě lupínků jsou průhledné až průsvitné. Má zemitý, matný případně perleťový lesk. Minerál je rozpadavý. Po dodání vody jsou vlastnosti kaolinitu podobné jílu.

Kaolinit se vyskytuje v podobě zemitých agregátů. Krystaly jsou velmi vzácné, jsou obvykle mikroskopické.

Kaolinit vzniká zvětráváním draselných živců v granitech a arkózách. Získává se také přeplavením kaolinu.

K významným lokalitám ve světě patří např. Kao-Ling v Číně, okolí Drážďan v Německu, Ukrajina, Cornwall a Devon ve Velké Británii, Haute-Vienne ve Francii.

V České republice je kaolinit (Obr. 6) např. v okolí Horní Břízy, na Karlovarsku, jižní Moravě.



Obr. 6 Kaolinit - Šupinky (kryptokrystalický) [12]

Úprava kaolinu pro gumárenské účely spočívá v třídění vytěžené suroviny plavením, frakcionováním odstředěním v hydrocyklonech nebo sucho frakcionací proudem vzduchu.

Podle způsobu přípravy se kaoliny dělí na:

- Vzduchem tříděné
- Zpracované za mokra
- Kalcinované
- Povrchově upravené

### 2.4.2.3 Bentonit

Bentonitem se rozumí reziduální, nepřemístěná jílovitá hornina s mohutnou sorpční schopností, vysokou hodnotou výměny kationtů, bobtnáním a plastičností. Nositeli těchto vlastností jsou jílové minerály, především montmorillonit, případně beidelit. Přesné chemické i minerální složení bentonitu však nelze vyjádřit. Bentonity vznikly mechanickým a chemickým zvětráváním matečné horniny (v alkalickém prostředí), především sopečných tufů (sopečná usazenina, zpevněná pyroklastická hornina) a tufitů, v menší míře i andezitů (geol. výlevná hornina různé barvy odpovídající složením dioritu (nazv. podle pohoří Andy)), ryolitů (vyvěřelá hornina složením podobná žule), čedičů a jiných převážně třetihorních hornin. Technologicky se k bentonitům řadí i montmorillonitické jíly, u nichž obsah montmorillonitu výrazně ovlivňuje jejich vlastnosti a umožňuje jejich průmyslové využití.

#### Rozdělení bentonitů

- Silně bobtnavé Na-bentonity, tzv. bentonity wyomingského typu. Ložiska této suroviny se nacházejí především v USA. V ČR se ložiska sodných bentonitů nevyskytují.
- Méně bobtnavé draselné, vápenaté a hořečnaté bentonity případně jejich kombinace. Tyto bentonity lze průmyslově obohacovat sodíkem tzv. aktivací. Bobtnací schopnosti aktivovaných bentonitů však stále nedosáhnou takové hodnoty jako u Wyomingu.

#### Využití bentonitů

Ve slévárenství se bentonitů využívá jako základní pojivo pro formovací směsi. Slévárenství je největším odběratelem bentonitu.

Ve stavebnictví se bentonit používá jako těsnění (skládek, tunelů, přehrad a jiných vodních děl, dále při zlepšování zemin injektáží a ochraně spodních vod), bentonit se také přidává jako přísada do betonů a omítek, při vrtných pracích se využívá tixotropních (vratný děj, při němž přechází gel v sol) vlastností bentonitů pro vrtné výplachy a jako „tekuté“ pažení.

Při čištění odpadních vod se využívá bentonitů jako sorbentu ropných nečistot, těžkých kovů, barvicích pigmentů atd.

Do keramických hmot je bentonit přidáván jako plastifikátor.

Při výrobě nátěrových hmot se bentonit používá jako zahušťovadlo.

Potravinářství využívá bentonitů pro čištění, odbarvování a stabilizaci rostlinných a živočišných tuků a olejů. Při výrobě nápojů je bentonit aplikován např. při čerání vín, moštů, při stabilizaci piva a při čištění cukerných šťáv.

Ve farmacii slouží bentonit jako plastifikátor při výrobě mastí, prášků, léčiv a kosmetických krémů.

Dále se bentonit používá v papírenském průmyslu, při výrobě plastů, gumy, výbušnin, molekulových sít, skleněných a minerálních vláken, kapalných hnojiv a dalších.

V posledních dvaceti letech se ve světě navíc zkoumá možnost využití bentonitů jako účinné bariéry při ukládání radioaktivního odpadu.

V České republice se z jmenovaných odvětví v omezené míře bentonit využívá ve farmaceutickém a potravinářském průmyslu. Důvodem je vyšší obsah železitých oxidů u českých bentonitů, které surovinu barví do okrového odstínu. Jedinou lokalitou v ČR s

bílým bentonitem je ložisko Ivančice – Réna, těžba této suroviny je však i zde velice problematická.

Tab. 4 Průměrné chemické složení severočeských bentonitů [14] (dle Keramostu a.s)

SiO <sub>2</sub> 50,0 - 57,0 %	CaO 1,7 - 3,1 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 15,7 - 17,3 %	K <sub>2</sub> O 0,3 - 1,2 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 8,8 - 17,0 %	FeO 0,1 - 1,0 %
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> 5,3 - 6,3 %	Na <sub>2</sub> O 0,1 - 0,4 %
TiO <sub>2</sub> 3,8 - 6,3 %	MnO 0,1 - 0,3 %
MgO 2,5 - 3,5 %	Li <sub>2</sub> O 0,1 %
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0,1 %
(obsah montmorillonitu - 65-80 %)	

#### Možnost náhrady

U slévarenských formovacích směsí lze bentonit nahradit pojivy obsahujícími grafit, umělé polymery či jiné jílové minerály. U vrtných výplachů se dají použít analogické náhrady, u plniv pak křída, dolomity, vápence atd., v ekologických aplikacích zeolity. Při výrobě železorudných pelet se bentonit nahrazuje páleným vápnem, polymery a dalšími pojivy [15].

#### **2.4.2.4 Montmorillonit**

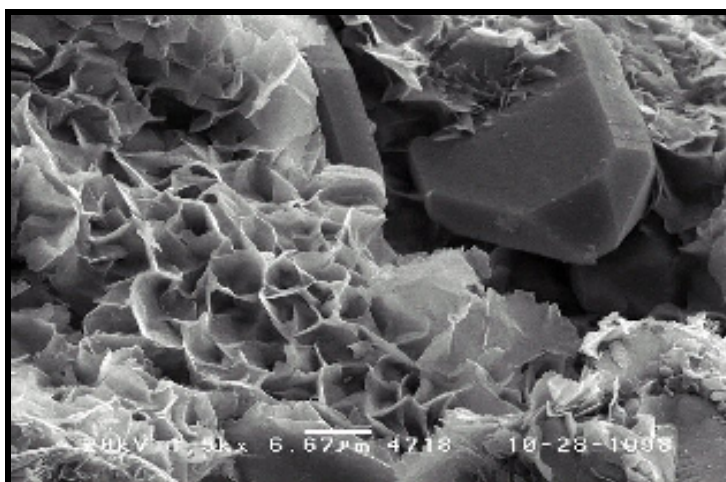
Název je odvozen podle francouzského města Montmorillon [18]. Vzniká větráním čedičových tufů, je častou složkou jílovitých hornin a půd. Je důležitou složkou až 12 m mocných vrstev tzv. bentonitů, tedy zvětralých vulkanických tufů třetihorního stáří.



Tab. 5 Montmorillonit [17]

Chemický vzorec:	$(\text{Na}, \text{Ca})_{0,33}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Soustava:	monoklinická nebo nepravidelná turbostratická struktura
Barva:	bílá, narůžovělá, nažloutlá, nazelenalá, nahnědlá
Vryp:	bílý

Vyskytuje se v podobě jemnozrnných agregátů složených z mikroskopických nedokonale omezených. Je dokonale štěpný. Má zemitý lom, bílý vryp. Tvrdost 1–2, hustota 2–3 g.cm<sup>-3</sup>.



Obr. 7 Montmorillonit [12]

Je běžnou složkou jílovitých hornin a půd.

Má velmi široké využití: jako jílový výplach ve vrtech a k těsnění vrtů; Montmorillonit, respektive bentonitové horniny s montmorillonitem jako hlavní složkou, se používá k čištění olejů, tuků, odpadních vod, plynů, pitné vody, ve farmacii a kosmetickém průmyslu, jako plnivo při výrobě barev, tužek, mazadel, pojivo slévárenských forem, jako izolační hmota, při zpracování ropy, výrobě plastů a rozmanitých chemikálií, ve stavebnictví, jako mazadlo atd. Hlavními producenty bentonitů jsou USA, Rusko, Řecko, Turecko a Itálie [13].

Charakteristickou vlastností montmorillonitu je možnost expanze, tj. adsorpce vody mezi jednotlivými vrstvičkami. Minerály montmorillonitové skupiny (někdy nazývané smektity) mají schopnost výměny iontů, jeví značně proměnlivý poměr  $\text{SiO}_2$  ku  $\text{R}_2\text{O}_3$  a jejich Al může být nahrazován železem a hořčíkem. Železem bohatý montmorillonit se nazývá nontronit, horečnatá odrůda saponit. Minerály této skupiny vznikají zvětráváním bazických hornin nebo silikátů chudých na draslík, a to v alkalických podmínkách za přítomnosti Ca a Mg [19].

## 2.5 Organosilany

Organosilany se používají tam, kde je potřeba navzájem chemicky spojit anorganické materiály (plniva) a organické materiály (kaučuky). Trialkoxysilyl- skupina je schopna vytvářet siloxynové vazby s minerálními povrchy a tím modifikovat minerální plnivo nebo skelné vlákno. Druhá skupina je obvykle vybírána tak, aby reagovala s použitým polymerem.

Difunkční organosilany umožňují zajistit tzv. chemické ztužování, což je zavedení kovalentních vazeb mezi plnivo a kaučuk [3].

Rovnoměrné pokrytí povrchu minerálních plniv silanolovými skupinami Si-OH vytváří příznivé předpoklady pro kontrolovanou chemickou reakci s trialkoxysilyl- skupinami silanu za vzniku silaxanových sloučenin.

Silanizační reakci lze prakticky provést třemi způsoby:

- Přidáním silanu při míchání směsi, kdy reakce silanu s plnivem probíhá během dispegace plniva

- Suchým postupem, kdy silan a plnivo jsou nejdříve rozmíchány a reakce proběhne až po zahřátí na 100 až 140 °C
- Mokrým postupem, kdy je silan přidán do vodné suspenze a následně přiveden k reakci zvýšením teploty

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

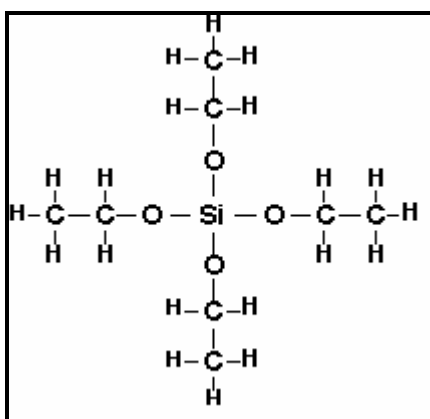
### 3 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A ZVOLENÉ METODY TESTOVÁNÍ

#### 3.1 Plniva

Vybráno bylo několik typů dostupných typů světlých plniv : srážená silika - perkasil KS 408, sedlecký kaolin OT76M, dva kalcinované kaoliny P05 a W05 z Českých lupkových závodů, Sabenil 65 a B76 z Keramostu.

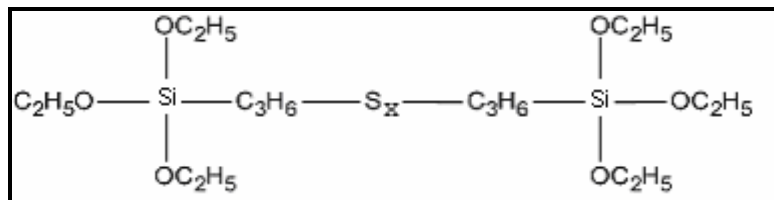
#### 3.2 Chemikálie

K modifikaci struktury plniv byla vybrána látka patřící do skupiny organosilanů – TEOS ( tetra-ethyl-ortho-silikát). Obsahuje čtyři ethoxy skupiny schopné reagovat s aktivním skupinami na povrchu určitých plniv. TEOS



Obr. 8 TEOS [34]

Z dalších byla použita látka TESPT bis-[triethoxysilylpropyl]polysulfid a Deolink TESPT.



Obr. 9 TESPT [35]

TESPT je jeden z nejdůležitějších silanů v gumárenské praxi. Obchodní název SI 69. Přídavek TESPTu do gumárenských směsí se světlými plnivy zajistí:

- Snížení viskozity směsi
- Zvýšení stupně vulkanizace
- Zlepšení tahových vlastností
- Zvýšení tvrdosti
- Zlepšení oděruvzdornosti
- Snížení tření při dynamickém namáhání

Použití silanů umožňuje vyřešit hlavní problémy kaučukových směsí se silikou. Přítomnost TESPT zde zejména:

- Zlepšuje zpracovatelnost směsí
- Zvyšuje oděruvzdornost vulkanizátů

Silanizovaná minerální plniva jsou již z technického hlediska schopna nahradit saze téměř ve všech aplikacích. Kombinace silika/TESPT je dražší než dosud používané saze. Navíc i zpracování směsí se silikou je náročnější, protože provedení silanizační reakce vyžaduje delší doby míchání a často i větší počet míchacích cyklů. Tím se proti sazovým směsím zvyšuje také cena míchání. Systém silika/silan se používá jako náhrada jen v těch případech, kde se dosáhne zlepšení aplikačních vlastností [3].

Dále pak hydroxid vápenatý  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , nebo-li hašené vápno je lehký, bílý beztvary prášek nebo bílá krystalická látka, která je téměř nerozpustná ve vodě a s rostoucí teplotou rozpustnost ještě klesá. Vyrábí se reakcí *páleného vápna* (oxidu vápenatého) s vodou nebo reakcí vápníku s vodou [37].

### 3.3 Zkoušky

#### 3.3.1 Použitá míchací zařízení

Směsi pro výběr vhodného reakčního činidla a plniv, byly připravovány na laboratorním dvouválci 400 x 150 mm. Byl smíchán kaučuk SBR s plnivem a reakčním činidlem a promícháván 30 minut.

Finální směsi, s vybraným reakčním činidlem a plnivem, byly připraveny ve firmě Mitas na tlakovém hnětiči typu Buzuluk.

Technické údaje BUZULUK:

- Obsah míchací komory 245 litrů
- Příkon hl. motoru 736/368 kW – 6 kV
- Dvoje otáčky 990/495 ot/min
- Frikce 1 : 1,226 [38]

Směsi byly připravovány třífázově. V první fázi byl smíchám kaučuk s plnivem a aktivačním činidlem, byl promícháván asi 4 - 5 minut na 140 – 150 °C. v druhé fázi byl

přidán ZnO a stearin opět 4 – 5 minut a ve třetí fázi na kalandru byly vmíchány urychlovače (MBTS, MBT, DPG) a síra.

### 3.3.2 Olejové číslo sazí

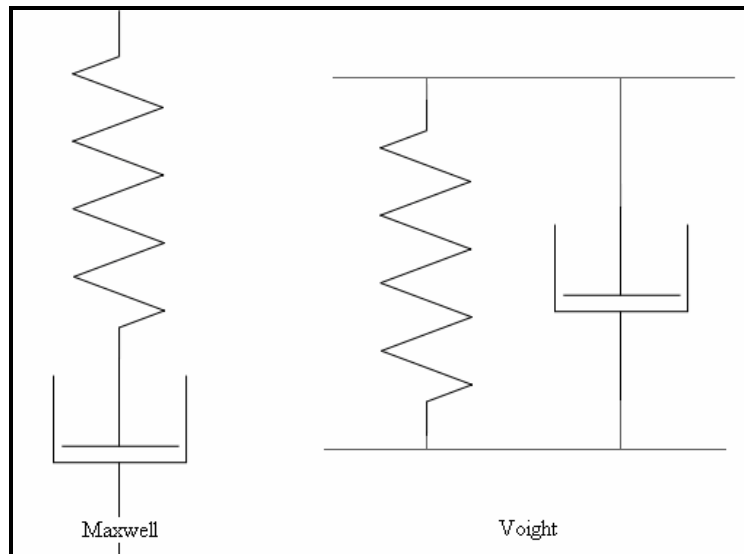
Olejové číslo je charakteristika, která pomáhá lépe klasifikovat sekundární strukturu plniva. Název této metody vychází z původního provádění této metody, kdy se používal lněný olej. Zjednodušeně lze říci, že čím větší je olejové číslo, tím lepší je ztužující účinek plniva. Což znamená, že struktura plniva je pravděpodobně rozvětvenější. Dnes se místo lněného oleje používá DBP (dibutylftalát), který je z byrety přikapáván a vmícháván do daného množství plniva v takovém množství, dokud nevznikne kompaktní kulička. Spotřeba DBP se zaznamená a dosazuje do vztahu:

$$\text{Olejové číslo} = \text{spotřeba DBP [ml]} / \text{navážka plniva [g]}$$

### 3.3.3 Měření dynamicko mechanických vlastností

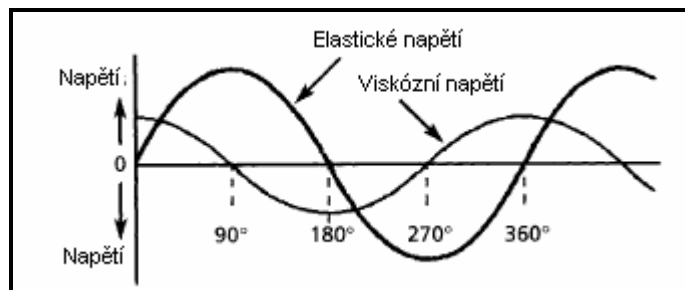
I když se zdá, že je pryž zcela elastický materiál, obsahuje i viskózní podíl, který nedokáže vracet do vzorku absorbovanou energii. Z toho vyplývá, že je pryž viskoelastický materiál. Pro jeho popis se používá systém pružiny (pro elastický podíl) a válce (pro viskózní podíl) Obr. 10





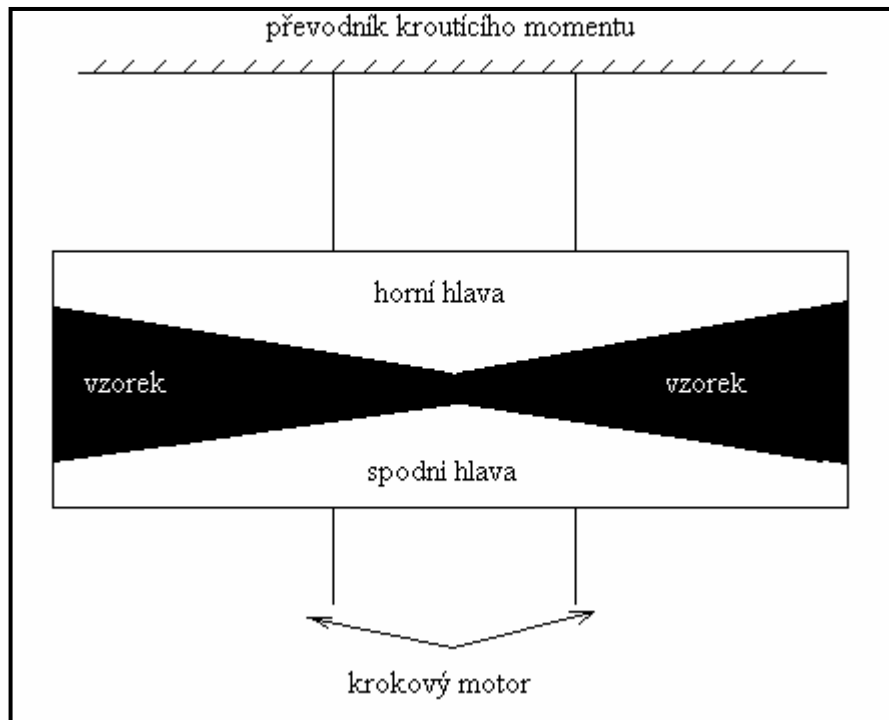
Obr. 10 Maxwell a Voight model [36]

Elastický podíl ihned plně vrací vloženou energii, viskózní podíl je vůči napětí posunut zpět o  $90^\circ$ .



Obr. 11 Vektorový diagram dynamických veličin [36]

Dynamicko mechanické vlastnosti byly měřeny na RPA 2000 (rubber process analyser) od firmy Alpha technologies. Podle Obr. 12 zařízení se skládá ze dvou konických hlav, z nichž jedna je statická, vybavena převodníkem kroučícího momentu a druhá osciluje díky krokovému motoru. Vzorek se umísťuje mezi tyto dvě hlavy.



Obr. 12 Schéma testovací komory

Je to univerzální stroj pro vyhodnocování reologických a dynamických vlastností materiálů včetně vulkanizačních charakteristik a umožňuje i měření a hodnocení v každém stupni výrobního procesu, od nezpracovaných polymerů, až po finální směsi.

Měření na přístroji RPA 2000 je ovládáno pomocí testů, které lze volitelně programovat v programech Pathfinder Enterprise a Workbench. RPA umožňuje měření v širokém rozsahu frekvence od 0,0015 – 33,33 Hz nebo výchylky 0,02 – 90 ° (0,3 – 1255 %). U teplot je to rozmezí od 30 – 230 °C.

Reologické a dynamické veličiny, které lze měřit na RPA 2000

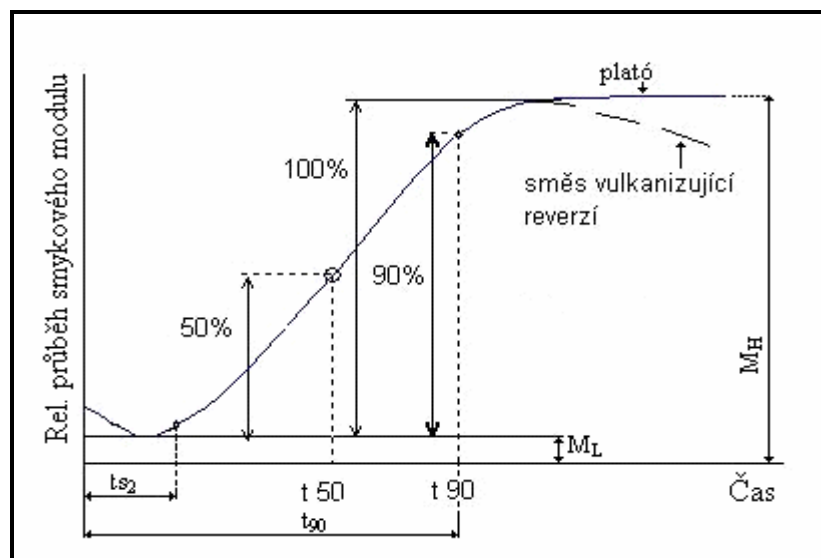
- Celkový kroutící moment  $S^*$
- Reálnou (viskózní) složku  $S'$
- Imaginární (elastická) složka  $S''$
- Celkový smykový modul  $G^*$

- Akumulovaný smykový modul  $G'$
- Ztrátový smykový modul  $G''$
- Komplexní dynamická viskozita  $\eta^*$
- Reálná dynamická viskozita  $\eta'$
- Imaginární dynamická viskozita  $\eta''$
- Ztrátový úhel  $\tan\delta$

### 3.3.4 Měření fyzikálních vlastností

#### 3.3.4.1 Rychlost vulkanizace směsi

Během vulkanizace se mění fyzikálně - mechanické vlastnosti kaučukových směsí, proto pro jejich zpracování má rozhodující význam znalost časového průběhu vulkanizace, zejména stanovení optimální vulkanizační doby. Za toto optimum je považován čas, kdy krouticí moment dosáhne 90 % z maxima kroutícího momentu (Obr. 13).



Obr. 13 Vulkanizační křivka [32]

$t_{s2}$  doba tečení (bezpečnost směsi) [min]

$t_{90}$  čas potřebný pro dosažení 90 % sesíťování vzorku [min]

$M_H$  Maximální kroučící moment

$M_L$  Minimální kroučící moment

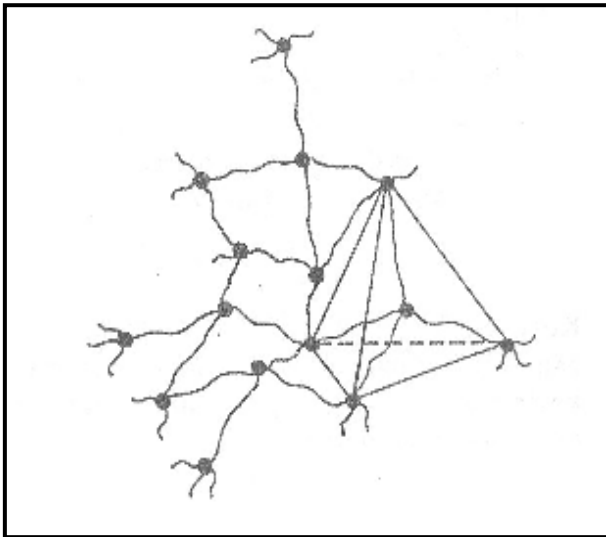
### Vulkanizovatelnost [24]

- vulkanizací ztrácí kaučuk prakticky všechny svoje vlastnosti (ztrácí i rozpustnost v rozpouštědlech – pouze v nich bobtná)
- hodnota  $T_g$  vulkanizací jen nepatrně vzrůstá
- u přírodních a ostatních krystalizujících kaučuků se zmenšuje sklon k jejich samovolné krystalizaci => rozšíření oblasti použitelnosti pryže až do teplot  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  – srov. pneumatiky v zimě

### Vulkanizace

- chemická reakce mající stejné chemické zákonitosti jako
- nízkomolekulární sloučeniny
- reakce mezi kaučukem a složkami kaučukové směsi za vzniku
- příčných vazeb

- směs se zahřívá na vhodnou teplotu (např. 150°C), za určitou dobu
- dojde k vlastní vulkanizaci, přičemž koncentrace vulkanizačního činidla
- klesá na nulu
- většinou za tlaku – zabránění vzniku pórů a vypařování vody



Mezi původními lineárními řetězci makromolekul kaučukového uhlovodíku se vytvoří chemické vazby, které celou strukturu spojí v jedinou prostorovou síť

Obr. 14 vulkanizace [24]

#### 3.3.4.2 *Strukturní pevnost*

Při zkouškách strukturní pevnosti pryžových materiálů se vyhodnocuje:

- odpor proti natržení a dalšímu trhání – zkouší se na běžných trhacích strojích se speciálně upravenými zkušebními tělesy. [26] Odpozem proti natržení se vyjadřuje odolnost pryže proti natržení při napínání. Vyjadřuje se v kg/cm tloušťky. Při zkoušce se těleso plynule napíná konstantní rychlostí až do zatížení, při kterém se celé přetrhne. Dosažené hodnoty

jsou jenom relativně srovnatelné. Zkušební tělesa je třeba ke zkoušce připravit tak, aby bylo možno zjišťovat odpor proti natržení ve dvou kolmých směrech. Na zkušebních tělesech musí být označen směr válcování, aby se mohl posoudit vliv kalandrovacího efektu. Zkušební tělesa se vysekávají speciálním nožem z pryžových destiček tloušťky 1,8 – 2,2 mm.

Odpor proti natržení se počítá ze vzorce:

$$B = P_p / S_o$$

B – odpor proti natržení v kg/ cm

$P_p$  - zatížení při přetržení zkušebního tělesa v kg

$S_o$  - tloušťka zkušebního tělesa před zkouškou v cm

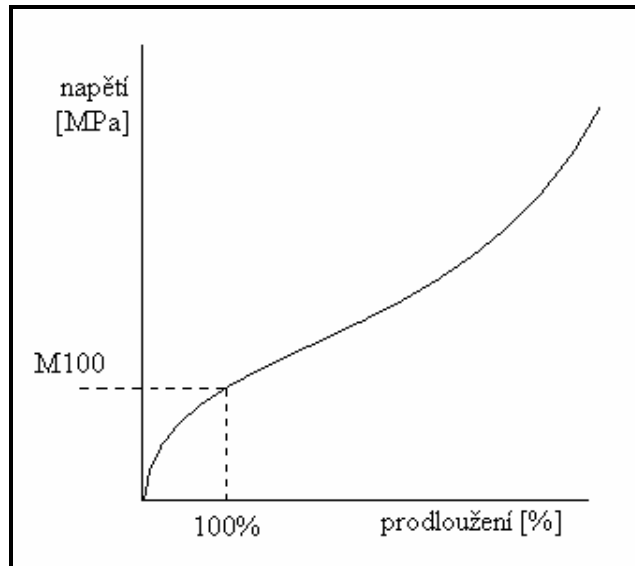
- odolnost proti odírání - zjišťování odolnosti pryžového materiálu, hlavně běhounů pneumatik, proti mechanickému porušování odíracím prostředím. Podle odírání pryže se posuzuje životnost mnohých pryžových výrobků [27].

### 3.3.4.3 Tahová zkouška

Tahové zkoušky jsou velmi používány k charakterizaci mechanických vlastností materiálů [19].

Na základě tahových zkoušek je možné hodnotit základní vlastnosti pryžového materiálu. Závislost zatížení na prodloužení je pro každou pryž charakteristická. Díky této závislosti lze kontrolovat i pravidelnost technologických postupů, např. stupeň vulkanizace

Tahové zkoušky se provádějí na trhacích strojích s vhodným rozsahem zatížení. Trhací stroje jsou vybaveny upínacími čelistmi různého tvaru pro různé druhy materiálu a tvary zkušebních těles.



Obr. 15 Průběh tahové křivky pryže

K hlavním tahovým zkouškám patří hodnocení:

- Pevnosti v tahu – zatížení potřebné k přetržení zkušebního tělesa. Vypočítá se ze zatížení při přetržení, vztaženého na původní rozměr. Udává se v pascálech. Při použití oboustranných lopatek se vypočte:

$$\sigma_p = P_p / b_0 s_0$$

$\sigma_p$  – pevnost v tahu [Pa]

$P_p$  – zatížení při přetržení [kg]

$b_0$  – původní šířka pracovní části [cm]

$s_0$  – původní tloušťka pracovní části [cm]

- Prodloužení – rozdíl mezi délkou pracovní části zkušebního tělesa v určitém okamžiku zkoušky a původní délkou. Vyjadřuje se v procentech původní délky pracovní části tělesa.
- Modul – zatížení potřebné k dosažení určitého prodloužení. Stanovuje se při různém prodloužení (50, 100, 300, ...) a udává se v pascálech. Modul se vypočte podle vzorce:

$$\sigma_x = P_x / b_0 s_0$$

$\sigma_x$  – modul [Pa] při x % prodloužení

$P_x$  - zatížení [kg] při x % prodloužení

$b_0$  - původní šířka pracovní části [cm]

$s_0$  - původní tloušťka pracovní části [cm]

- Tažnost – prodloužení při přetržení.
- Tahový součin – součin pevnosti v tahu a tažnosti pryže. Této hodnoty se používá např. k vyjadřování změn tahových vlastností při stárnutí. Stanoví se podle vzorce:

$$u = \sigma_p * \varepsilon_p / 100$$

u - tahový součin [Pa]

$\sigma_p$  – pevnost v tahu [Pa]

$\varepsilon_p$  – tažnost [%] [26,27,33,37]



## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 4.1 Výběr vhodného reakčního činidla

Bylo připraveno pět základních směsí o stejné receptuře, lišící se pouze druhem vazebného činidla. Snahou je vytipovat vhodné reakční činidlo schopné reagovat s –OH skupinami na povrchu povrchově aktivních plniv (například silikou). Pozornost bude věnována především teplotě, při které tyto kovalentní vazby vznikají.

Ke kaučuku SBR, plnivu – silice, byl přidán Deolink TESPT, dále pak hašené vápno, TEOS a TESPT, jedna směs zůstala bez vazebného činidla jako srovnávací. Směsi byly připraveny na dvouválci 400 x 150 cm.

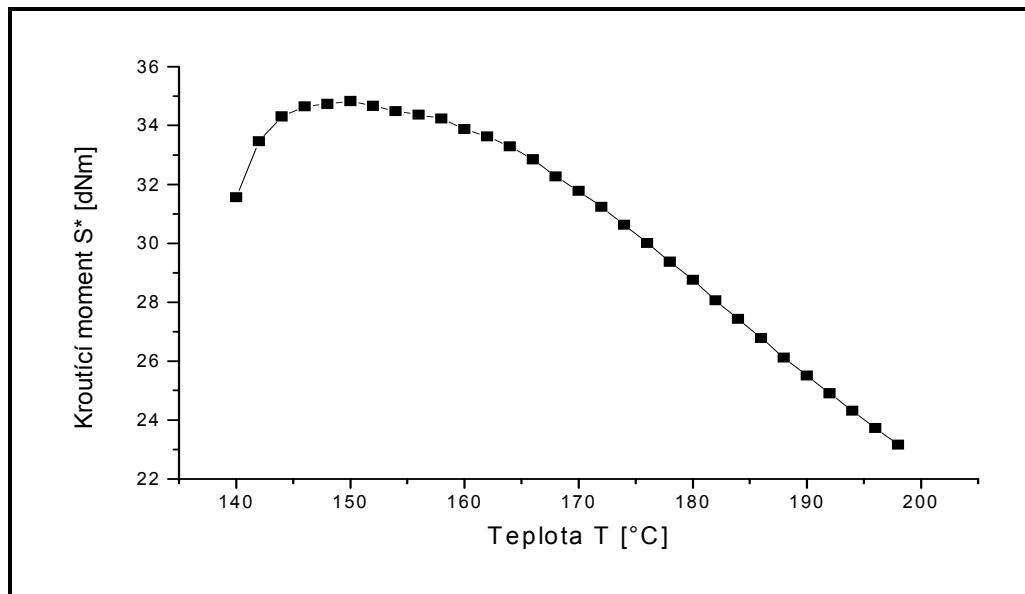
Na přístroji RPA 2000 byl sledován kroutící moment v závislosti na rostoucí teplotě.

Tab. 6 Složení směsi

	dsk	dsk
SBR 1500	100	100
Silika KS 408	60	60
Vaz. Činidlo	15	-
Celkem	175	160

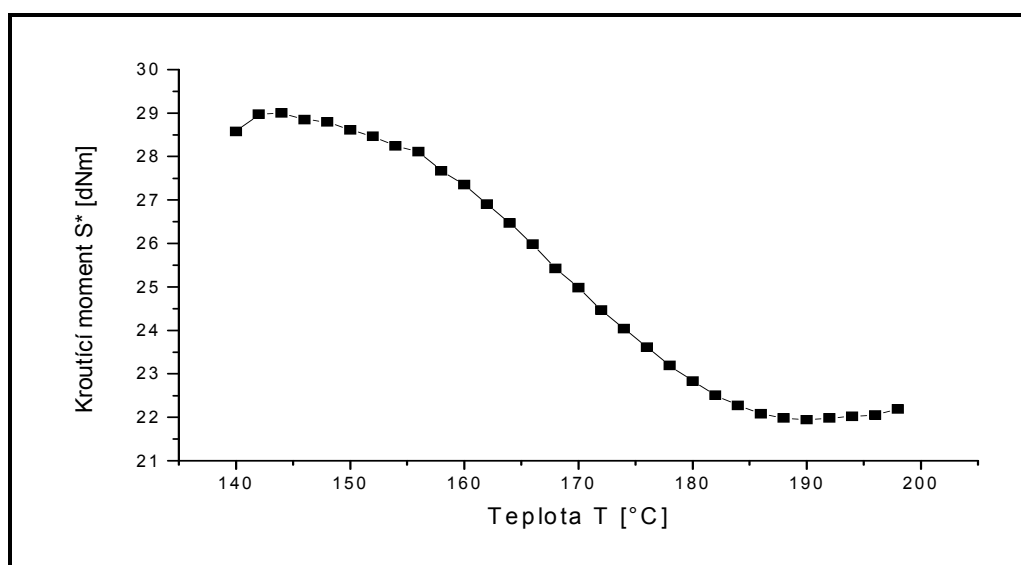
Chování směsi bez vazebného činidla můžeme sledovat v Grafu č. 1. Kromě počátku, kdy probíhá zatékání směsi do drážek měřící dutiny, můžeme sledovat pokles kroutícího momentu s rostoucí teplotou, což lze vysvětlit měknutím celé směsi v důsledku snižování její viskozity.

Graf č. 1 Závislost kroutícího momentu na teplotě u srovnávací směsi



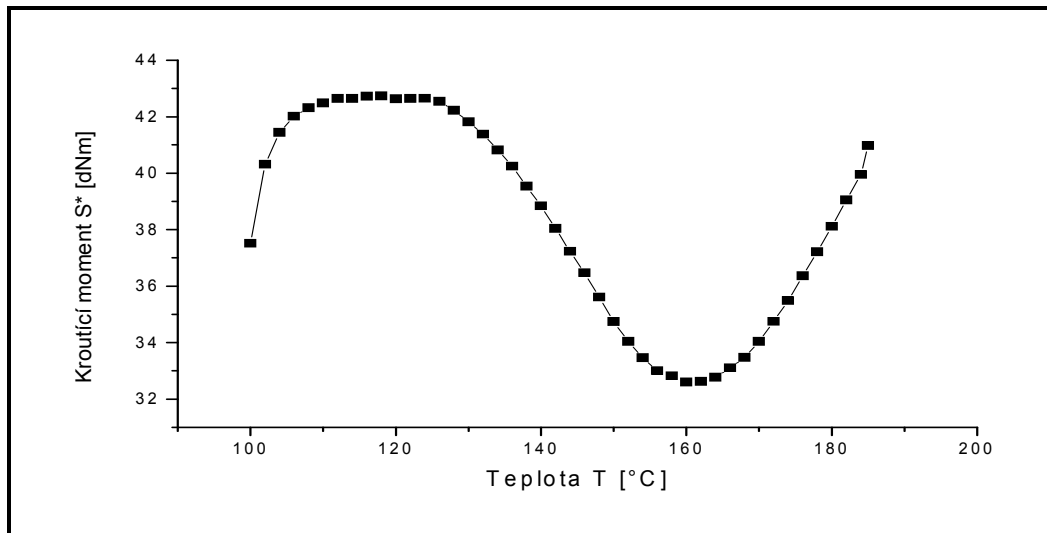
Prvním testovaným vazebným činidlem byl Deolink TESPT. Průběh závislosti kroutícího momentu na teplotě je zobrazen v Grafu č.2. Kroutící moment pozvolna klesá až do teploty kolem 185 °C, zde síťovací reakce má malou rychlost a pouze kompenzuje vliv rostoucí teploty. Teprve od 195 °C vzniká dostatečné množství vazeb mezi činidlem, silikou a kaučukem, tedy dochází k mírnému nárůstu kroutícího momentu. Oblast leží příliš ve vysokých teplotách, reakce sice probíhá, ale z praktického hlediska není vhodná k běžnému použití.

Graf č. 2 Závislost kroutícího momentu na teplotě - Deolink TESPT



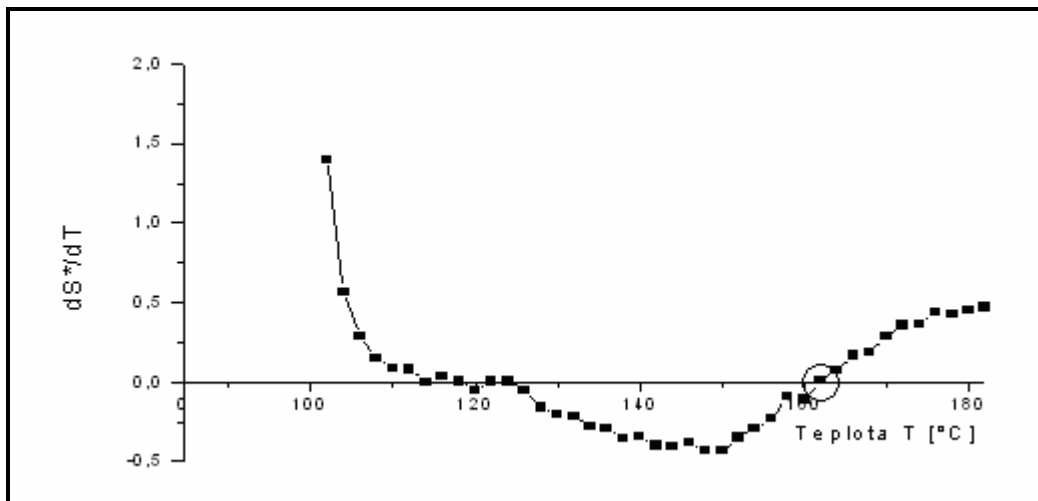
Dalším testovaným činidlem bylo  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Závislost je znázorněna v Grafu č.3. Přibližně do teploty  $160\text{ }^\circ\text{C}$  směs měkne. Od této teploty je patrný opětovný nárůst kroutícího momentu  $S^*$  v důsledku vzniku kovalentních vazeb mezi částicemi siliky a  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Graf č. 3 Závislost kroutícího momentu na teplotě - směs s vápnem



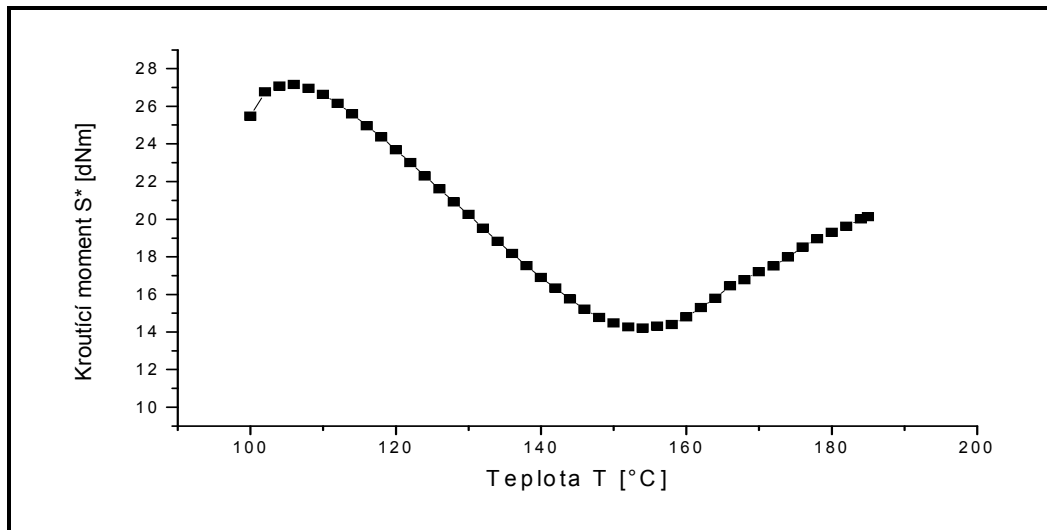
Pokud průběh kroutícího momentu  $S^*$  derivujeme v závislosti na teplotě, dostaneme průběh křivky, z ní lze odečíst počátek nárůstu kovalentních vazeb. Za tento by mohl být považován přechod křivky ze záporných do kladných hodnot. V případě vápna by tomuto mohla odpovídat teplota  $164\text{ }^\circ\text{C}$ .

Graf č. 4 Derivace kroutícího modulu  $S^*$  v závislosti na teplotě - vápno



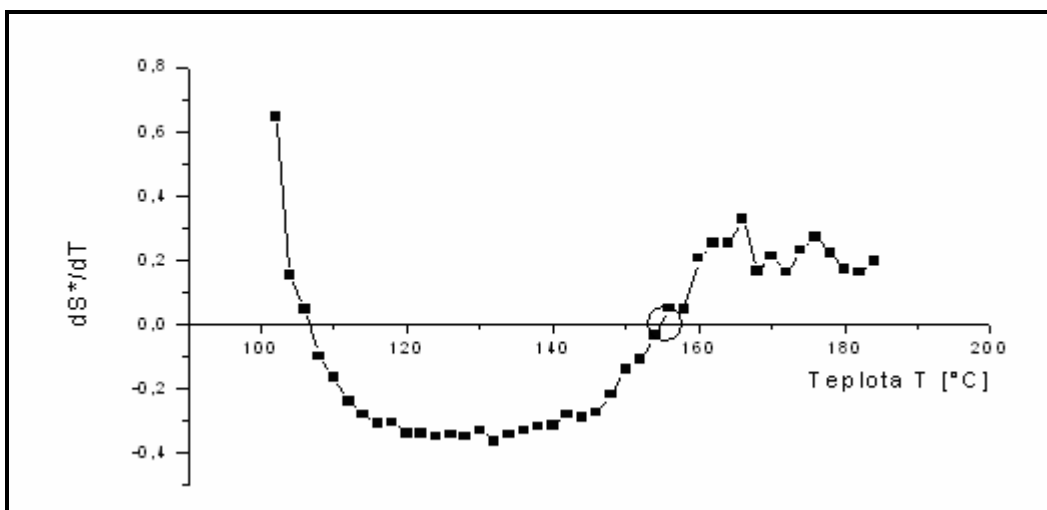
TEOS byl dalším testovaným činidlem. V Grafu č. 5 lze vidět, že opět docházelo k měknutí směsi a následnému zvyšování kroutícího momentu od teploty přibližně 155°C.

Graf č. 5 Závislost kroutícího momentu na teplotě - TEOS



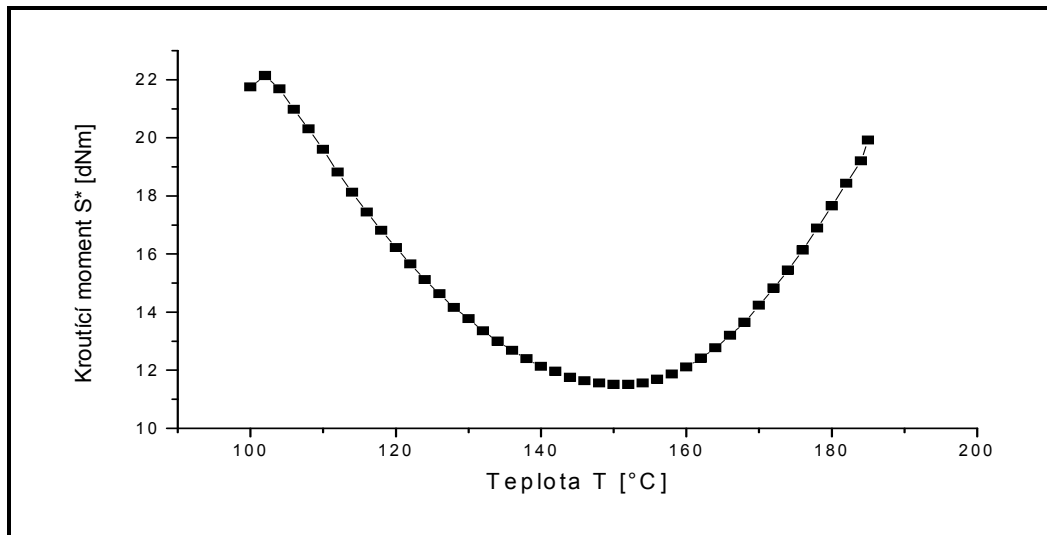
Derivací průběhu kroutícího momentu  $S^*$  na teplotě, získáme průběh křivky, kdy počátek reakce mezi kaučukem, plnivem a aktivačním činidlem (Graf č. 6) začíná až při teplotě 156 °C. Což je z praktického hlediska opět velmi příznivé. Nevýhodou by mohla být zhoršená ekonomická výhodnost této chemikálie.

Graf č. 6 Derivace kroutícího momentu  $S^*$  v závislosti na teplotě - TEOS



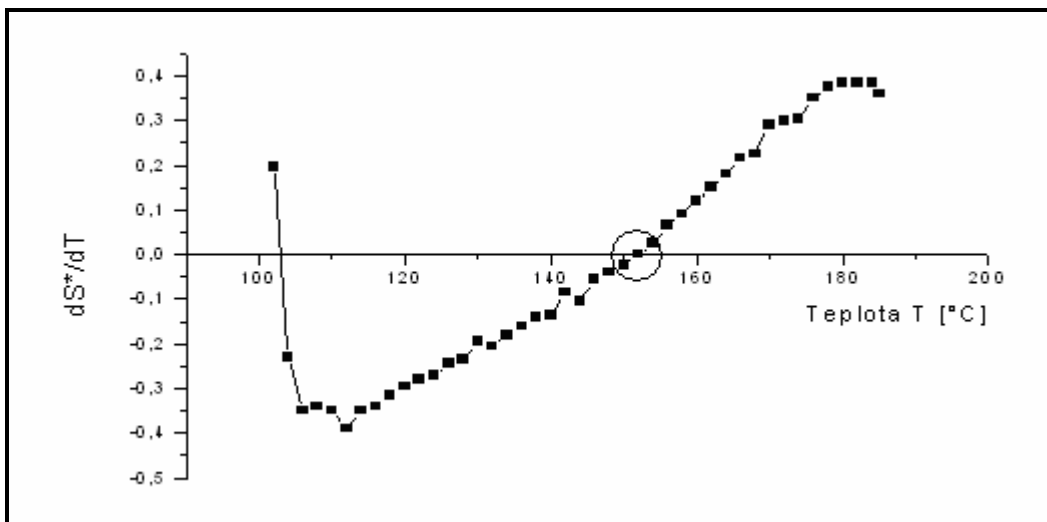
Posledním typem vazebného činidla byl TESPT. V Grafu č.7 můžeme pozorovat sedlovitý průběh. Z počátku měknutí směsi přibližně do teploty 150 °C a dále opět jeho nárůst ( $S^*$ ), a to v důsledku vzniku kovalentních vazeb mezi částicemi siliky.

Graf č. 7 Závislost kroutícího momentu na teplotě - TESPT



Derivací kroutícího momentu  $S^*$  v závislosti na teplotě byla získána křivka, ze které lze odečíst hodnota 154 °C, kdy nastal začátek reakce mezi plnivem a vazebným činidlem, došlo k růstu kovalentních vazeb mezi částicemi siliky, organosilanu a kaučuku.

Graf č. 8 Derivace kroutícího momentu  $S^*$  v závislosti na teplotě - TESPT



Srovnáním  $\text{Ca(OH)}_2$ , TEOS a TESPT, volba padá na TESPT. Podle derivací bylo zjištěno, že u TESPTU dochází k počátku reakce při nejnižší teplotě, a to 154 °C, následoval TEOS s teplotou 156 °C a nejvyšší teplotu, kdy začala reakce mezi plnivem a vazebným činidlem, byla u  $\text{Ca(OH)}_2$  s teplotou 164 °C

#### 4.2 Olejové číslo (DBP) – Číslo TEOS

Na základě předchozích výsledků bylo jako vazebné činidlo vytipován TEOS. Bylo snahou tento smíchat v odpovídajícím množství s různými typy různě ztužujících plniv a vybrat takto vhodná destičková povrchově aktivní plniva schopná vazebné reakce. Proto jsme se rozhodli provést srovnání mezi klasickým olejovým číslem a titrací plniva TEO-Sem.

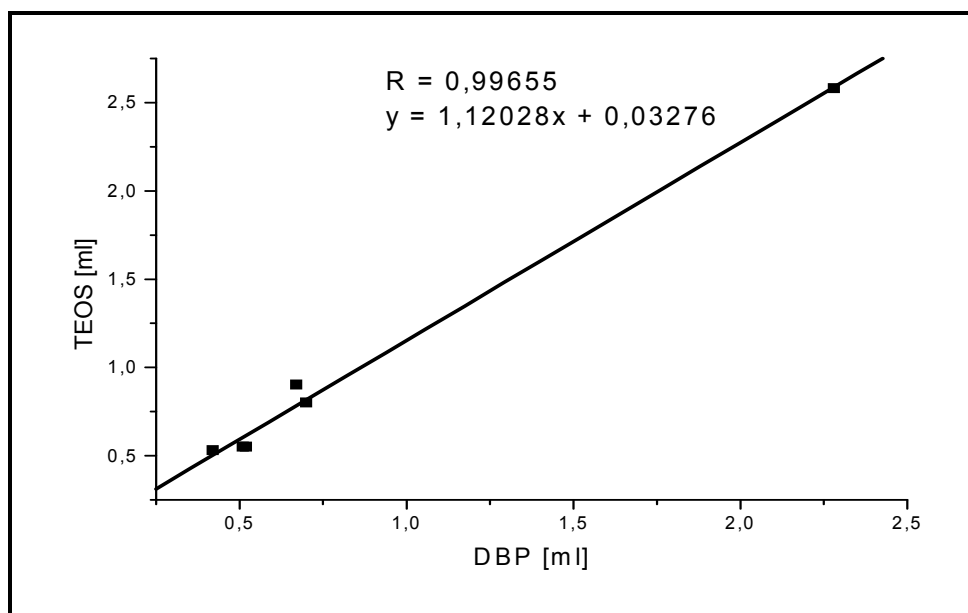
Spotřebované množství TEOS a DBP, navážky plniv a olejová čísla jsou zaznamenána v Tab. 7

Tab.7 Olejové číslo plniv

Plnivo	m [g]	DBP [ml]	Olejové číslo [100 ml /g]	m [g]	TEOS [ml]	Olejové číslo [100 ml /g]
Silika KS 408	1,001	2,28	227,8	0,999	2,58	258,3
Sabenil 65	1,003	0,42	41,9	1,002	0,53	52,9
Bentonit 75	0,996	0,51	51,2	1,000	0,55	55,0
Kaolin OT76M	0,998	0,67	67,1	0,997	0,90	90,3
Filemon P05	1,000	0,70	70,0	1,000	0,80	80,0
Filemon W05	1,001	0,52	51,9	0,999	0,55	55,6

Podle Grafu č.9 je patrné, že vzájemná korelace mezi titrací DBP a TEOS vykazuje velmi dobrou shodu ( $R=0,9965$ ). Z tohoto pohledu se zdá, že titrace TEOS velmi dobře koreluje k olejovému číslu a může tedy být použita při stanovení reaktivity plniv. Různá plniva mají různou velikost částic, tím i odlišný měrný povrch, proto bylo a je opodstatněné zjistit potřebné množství vazebného činidla.

Graf č. 9 Korelace DBP vs. TEOS



### PLNIVA + TEOS

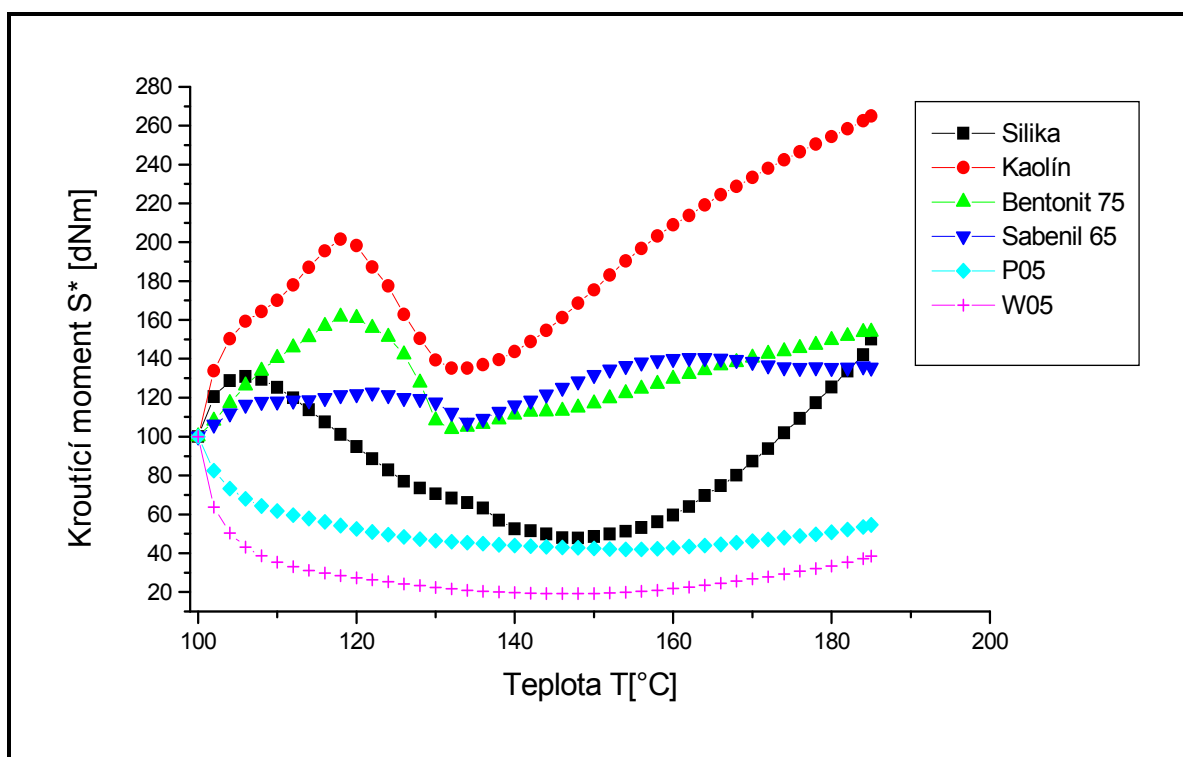
Ze spotřeb vazebného činidla TEOS zjištěných při určování olejového čísla, byly připraveny kuličky (podobné těm při určování DBP čísla), tyto byly vloženy do RPA 2000 a následně měřen kroutící moment  $S^*$  v závislosti na teplotě. Výsledky znázorňují dva následující grafy.

Výsledkem měření jsou opět křivky odlišných tvarů (pro různé typy plniv). Pro lepší orientaci, byly hodnoty počátků křivek kroutících momentů  $S^*$  přepočítány na 100 % (způsobeno různou ztužující schopností plniv).

Podíváme-li se na průběh křivky siliky, pozorujeme již klasický průběh. Zprvu měknutí „pasty“ a to cca. do 150°C a následný nárůst  $S^*$  (způsoben reakcí mezi silikou a TEO-Sem). Avšak u destičkových plniv jsme svědky něčeho jiného. (s výjimkou kalcinovaných kaolinů P05 a W05 kde průběh v celé šíři pozorovaných teplot je téměř konstantní). U destičkových plniv sledujeme nejprve nárůst  $S^*$ , následuje jeho pád, který je střídán opětovným vzestupem. Zde může docházet k botnání TEOS do struktury plniva a tím zkreslení celého výsledku. Například u kaolinu a bentonitu pravděpodobně došlo nejdříve k již zmiňovanému botnání, následně k měknutí směsi a pak k reakci mezi plnivem a vazebným činidlem. U kalcinovaných kaolinů P05 a W05, naopak nedocházelo k žádnému botnání. (Graf č.10) a zjevně ani k žádné intermolekulární reakci.

Z následujícího Grafu č. 10 vyšla volba na siliku a kaolin, protože u těchto plniv došlo k nejvyššímu procentuálnímu nárůstu mezi počátkem a koncem měření. To odpovídá počtu  $-OH$  skupin na povrchu daných plniv.

Graf č. 10 Kroučící moment plniv převedeno na 100 %

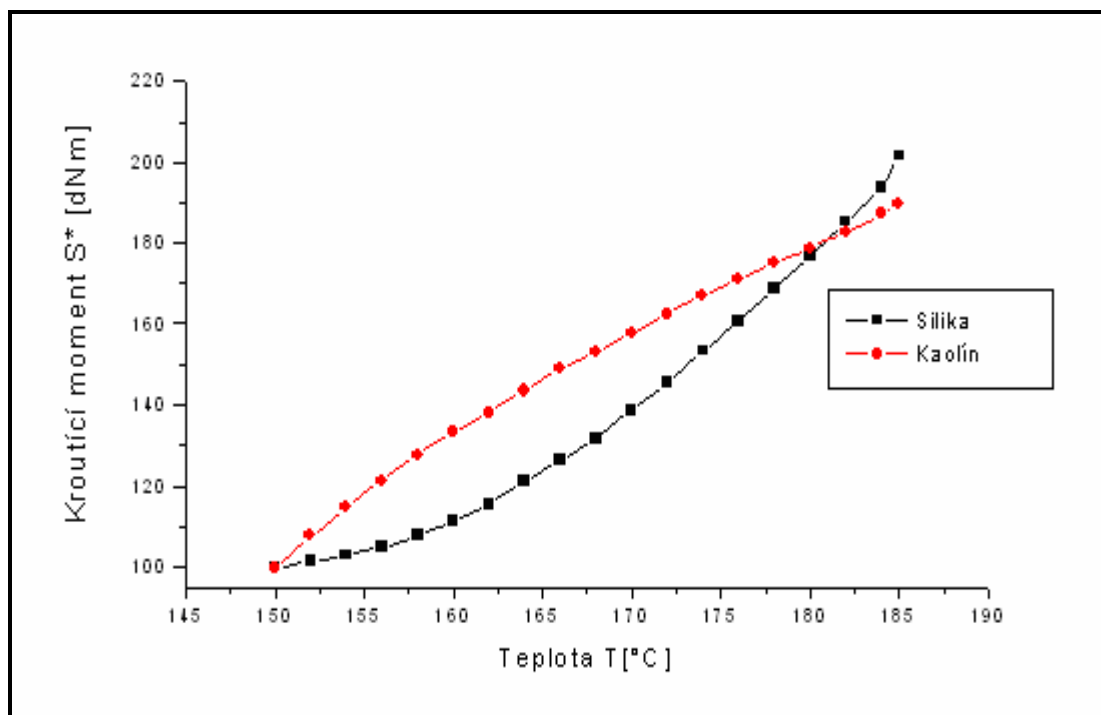




Pro upřesnění, protože samotná reakce mezi plnivem a vazebným činidlem, projevující se opětovným nárůstem krouticího momentu  $S^*$ , začala až při teplotě přibližně 150 °C, což je patrné opět z Grafu č. 10, byly hodnoty u siliky a kaolinu srovnány z tohoto pohledu.

Jako výchozí hodnota krouticího momentu byla brána ta při teplotě 150 °C. Podle vynesných hodnot došlo k největšímu procentuálnímu nárůstu mezi počátkem a koncem měřené oblasti u siliky a kaolinu (Graf č. 11). Tento byl upraven tak, aby počáteční hodnoty začátku reakce vycházely z jednoho bodu, začátku 100%. Z tohoto srovnání vyplývá, že by na povrchu kaolinu mělo být srovnatelně –OH skupin jako u siliky.

Graf č. 11 Závislost krouticího momentu na teplotě, převedena na 100 od teploty 150 °C



TESPT vmícháván do směsí SBR s různými plnivy

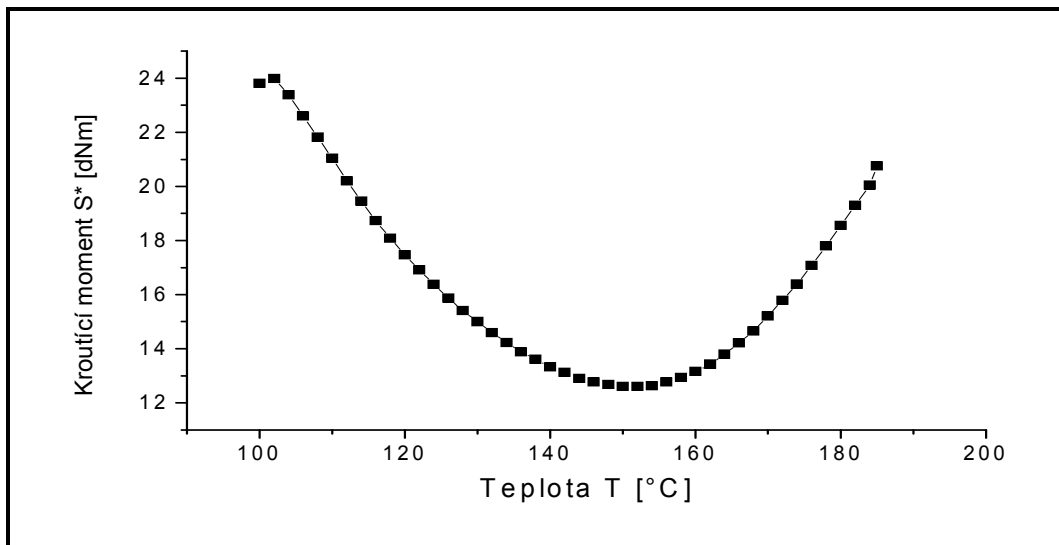
Z předešlého výsledku vyplývá, že kaolin má na povrchu přibližně stejné množství –OH skupin jako silika. Toto je však nutné si ověřit ve skutečném, reálném systému „kaučuk – organosilan - plnivo“ a tímto vyloučit případnou chybu z předešlého měření.

Tab. 8 Receptura směsí

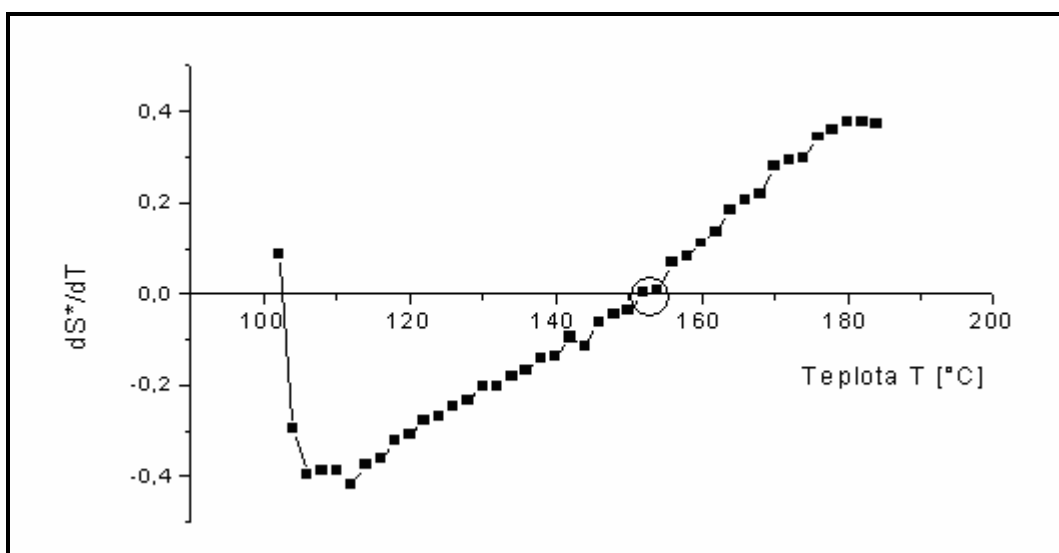
	dsk
SBR 1500	100
Plnivo Silika KS 408	60
Vaz.Činidlo TESPT	15
Celkem	175

Jak již bylo řečeno, pro konečný výběr nejvhodnějšího minerálního plniva byly připraveny směsi o složení SBR + plnivo + organosilan. Byly připravovány na laboratorním dvouválci 400 x 150 cm, promíchávány a prořezávány byly 30 minut. Na RPA 2000 byl měřen opět kroučící moment  $S^*$ . Při přípravě směsí bylo použito několik druhů plniv: srážená silika - perkasil KS 408, původní kaolin OT76M, Bentonit 76, Sabenil 65, kalcinované kaoliny - Filemon P05 a Filemon W05.

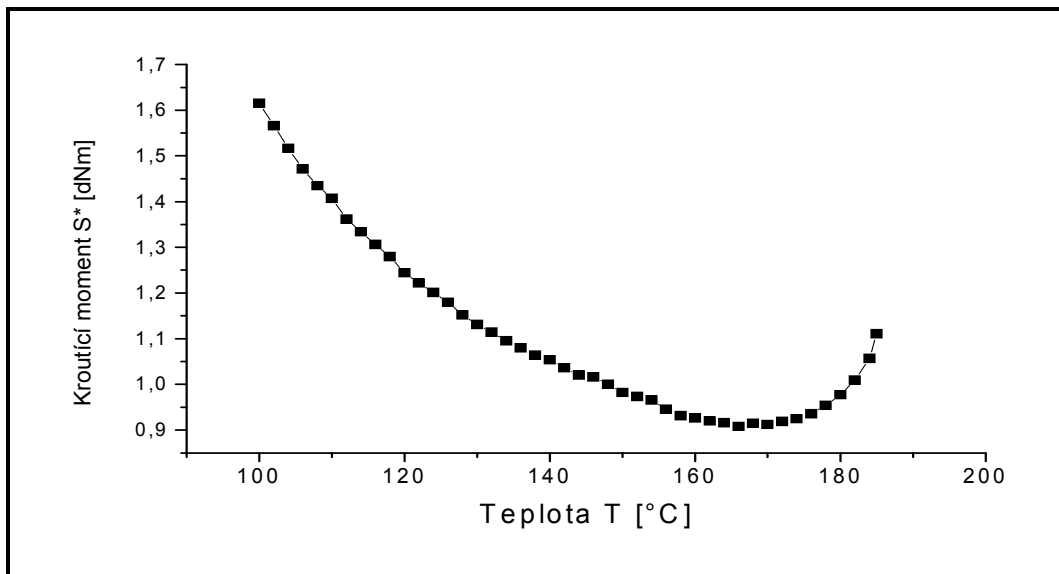
V první měřené směsi o složení SBR + Silika + TESPT docházelo nejprve k poklesu kroučícího momentu  $S^*$  v důsledku měknutí směsi a to, až do teploty kolem 150 °C. Nad touto teplotou dochází k opětovnému nárůstu kroučícího momentu, což lze vysvětlit začátkem reakce mezi silikou, TESPTem a kaučukem. Toto je patrné z Grafu č. 12

Graf č. 12 Závislost kroutícího momentu  $S^*$  na teplotě  $T$  - Silika + TESPT

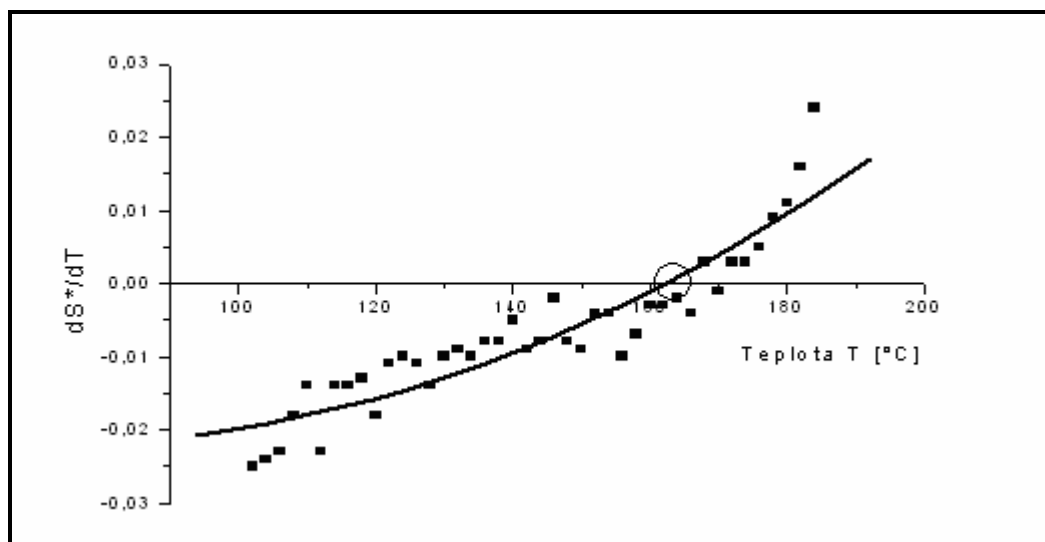
Derivací kroutícího momentu  $S^*$  v závislosti na teplotě byla získána křivka, z níž lze vyčíst, že začátek nárůstu počtu kovalentních vazeb byl při teplotě přibližně 150 °C kdy se derivace dostává ze záporných do kladných hodnot.

Graf č. 13 Derivace kroutícího momentu  $S^*$  v závislosti na teplotě - silika

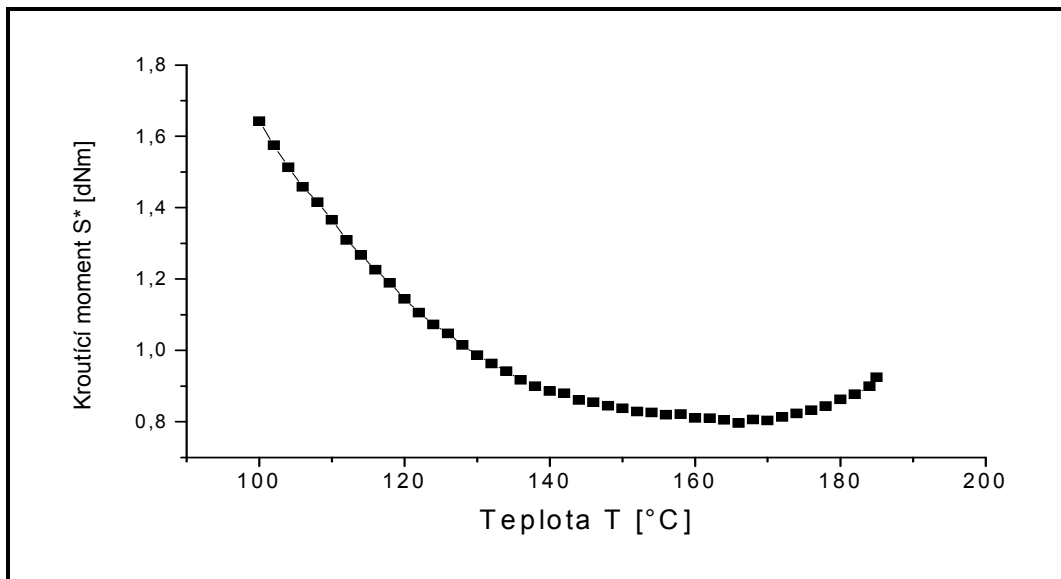
Závislost kroutícího momentu  $S^*$  v závislosti na teplotě směsi SBR + Kaolin + TESPT je vidět na Grafu č. 14. Kroutící moment klesá až do teploty kolem 160 °C, pak nastává opět nárůst, což znamená reakci mezi plnivem, kaučukem a organosilanem TESPT.

Graf č. 14 Závislost kroutícího momentu  $S^*$  na teplotě  $T$  - Kaolin + TESPT

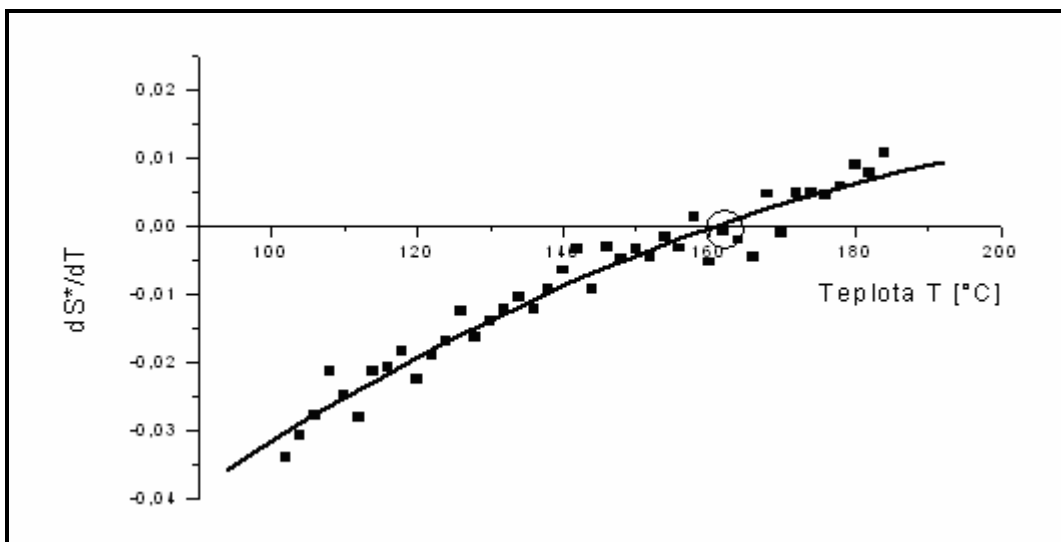
Derivací kroutícího momentu  $S^*$  podle teploty, byla vynesena křivka (Graf č. 15), ze které lze vyčíst teplota přibližně 160 °C, kdy derivace dosahuje kladných hodnot, a opět začíná reakce mezi plnivem, kaučukem a vazebným činidlem.

Graf č. 15 Derivace kroutícího momentu  $S^*$  v závislosti na teplotě - kaolin

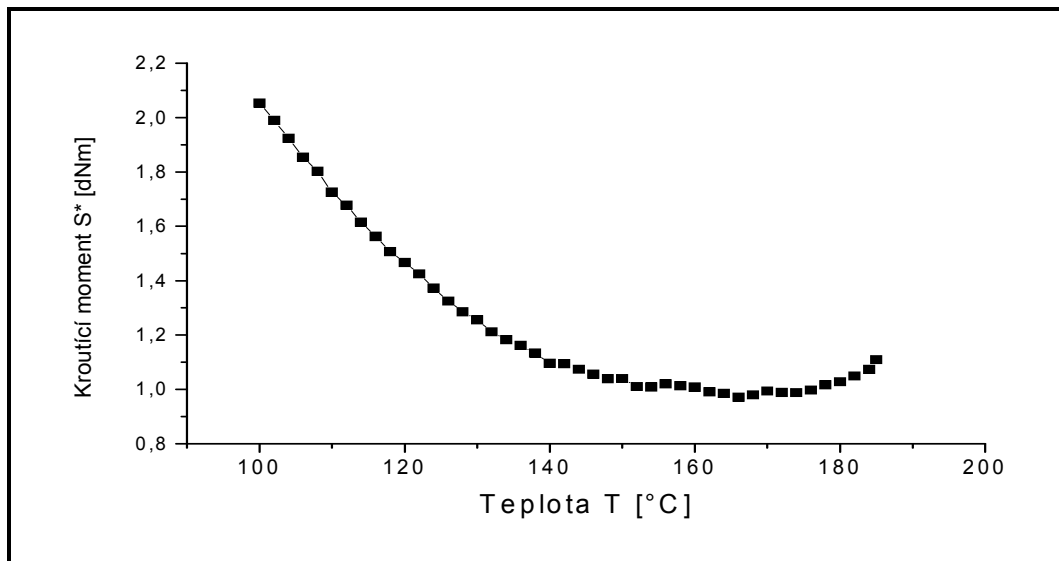
Další směsí u které byl měřen kroutící moment  $S^*$  byla směs SBR + Sabelil 65 + TESPT. Zde nastal nárůst kroutícího momentu a tedy i reakce mezi plnivem a vazebným činidlem kolem teploty 160 °C.

Graf č. 16 Závislost kroučícího momentu  $S^*$  na teplotě  $T$  - Sabenil 65 + TESPT

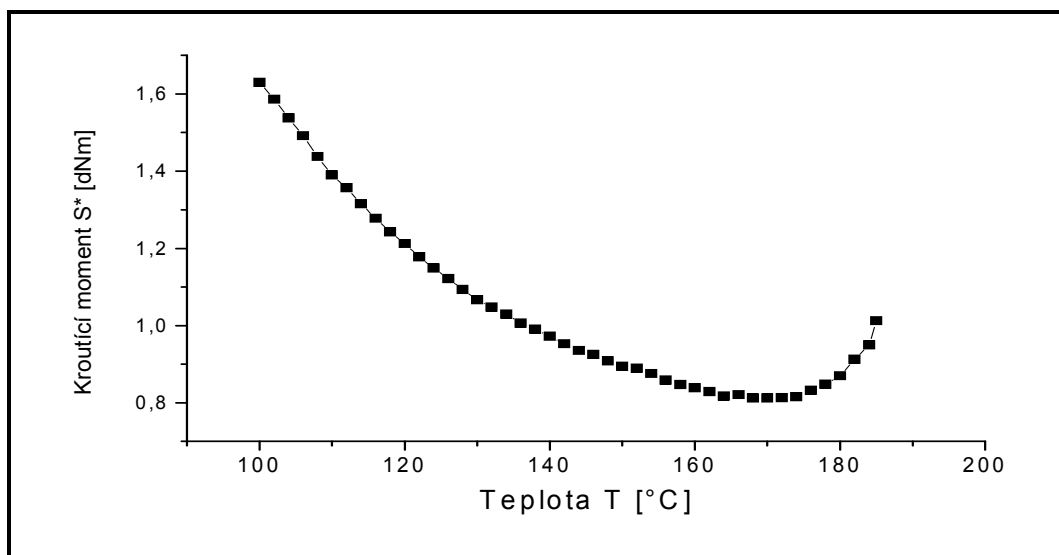
Derivací kroučícího momentu  $S^*$  v závislosti na teplotě u směsi se Sabenilem 65 bylo zjištěno, že k reakci mezi Sabenilem 65 a TESPTem došlo teplotě 160 °C.

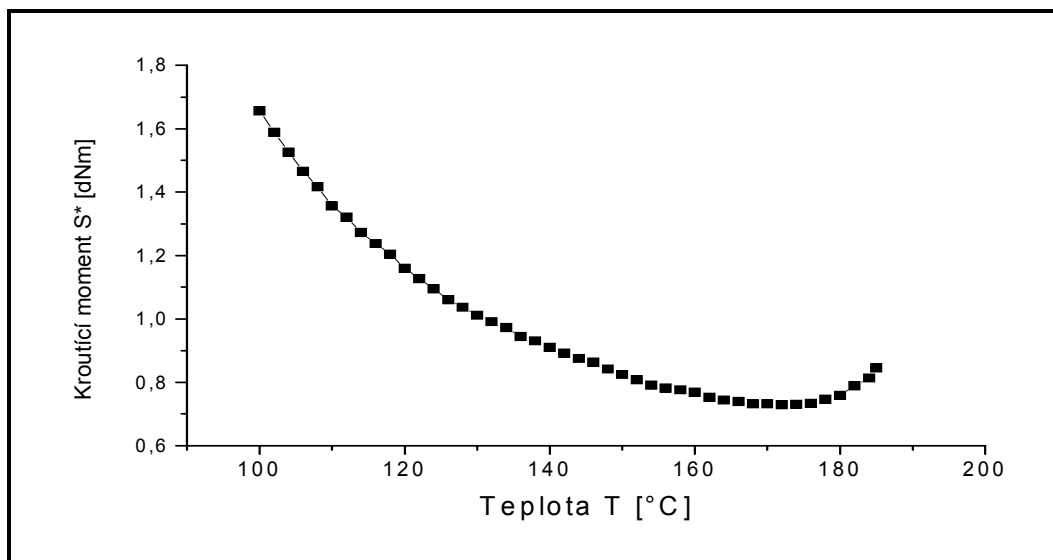
Graf č. 17 Derivace kroučícího momentu  $S^*$  v závislosti na teplotě – Sabenil 65

Kroučící moment  $S^*$  u směsi SBR + Bentonit + TESPT klesal s teplotou přibližně do 165 °C, pak nastal jeho nárůst a tím i reakce mezi Bentonitem 75 a TEPSTem.

Graf č. 18 Závislost kroutícího momentu  $S^*$  na teplotě  $T$  - Bentonit 75 + TESPT

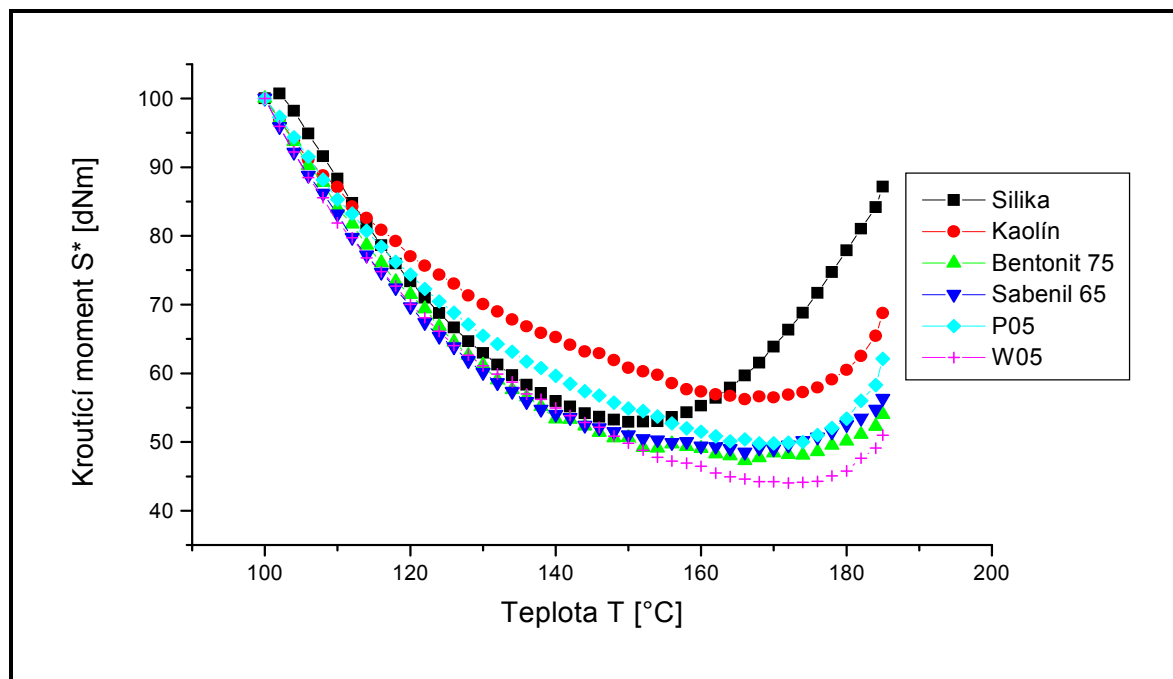
Poslední dvě měřené směsi byly směsi SBR + TESPT a kalcinované kaoliny P05 a W05. V obou případech reakce mezi kaučukem, plnivem a činidlem je nejméně viditelná. Toto je způsobeno tepelnou úpravou kaolinů a tím ztrátou povrchově aktivních  $-OH$  skupin, jak je patrné z Graf č. 19 pro P05 a z Grafu č. 20 pro W05.

Graf č. 19 Závislost kroutícího momentu  $S^*$  na teplotě  $T$  - P05 + TESPT

Graf č. 20 Závislost kroutícího momentu  $S^*$  na teplotě  $T$  - W05+ TESPT

Ze srovnání kroutících momentů plniv (graf č.21) je patrné, že nejvyšší počet –OH skupin vykazuje silika a kaolin. Tuto skutečnost dokazuje nejvyšší koncový kroutící moment křivek (těchto dvou plniv). Naproti tomu kalcinované kaoliny P05 a W05 se pohybují na opačném pólu. Jednotlivé kroutící momenty byly opět přepočítány tak, aby vycházely z hodnoty 100%, tak aby bylo možné jejich vzájemné srovnání.

Pokud bychom považovali kalcinovaný kaolin W05 jako úplně zbavený všech povrchových –OH skupin, a siliku KS408 jako jeho protipól ( Graf č. 21), lze se z koncového kroutícího momentu křivky pro kaolin domnívat, že tento obsahuje přibližně poloviční počet hydroxylových skupin. Koncový bod křivky kaolinu se nachází téměř přesně mezi koncovými body siliky a kaolinu W05.

Graf č. 21 Závislost kroutícího momentu  $S^*$  na teplotě přepočítána na 100 %

### 4.3 FINÁLNÍ SMĚSI - připravené v Mitasu

#### 4.3.1 Měření vulkanizačních charakteristik

Pro objektivní hodnocení výsledných vulkanizátů je důležité zjistit dobu potřebnou k sesíťování směsi. Dobou vulkanizace se volí čas, kdy hodnota kroutícího momentu dosahuje 90 % maximální hodnoty.

Směsi pro měření vulkanizačních charakteristik byly připraveny ve firmě Mitas na tlakovém hnětiči typu Buzuluk. Směsi byly připravovány třífázově. V první fázi byl smíchán kaučuk s plnivem a aktivačním činidlem, byl promícháván 4 - 5 minut při teplotě 150 °C. Tato předsměs se nechala 24 hodin odležet. V druhé fázi byl přidán ZnO a stearin a opět 4 – 5 minut míchán a prořezáván. Ve třetí a závěrečné fázi byly na kalandru vmíchány urychlovače (MBTS, MBT, DPG) a síra.



Měřené vzorky byly vyseknuty objemovou vysekávačkou. Postupně vkládány mezi dvě kónické hlavy vyhřáté na 150 °C. Vulkanizační charakteristiky byly měřeny na přístroji RPA 2000 v Alpha Technologies. Pro měření byla zvolena frekvence 1,67 Hz a konstantní výchylka 6,97 %. Testy byly měřeny 120 minut.

Tab. 9 Složení směsí

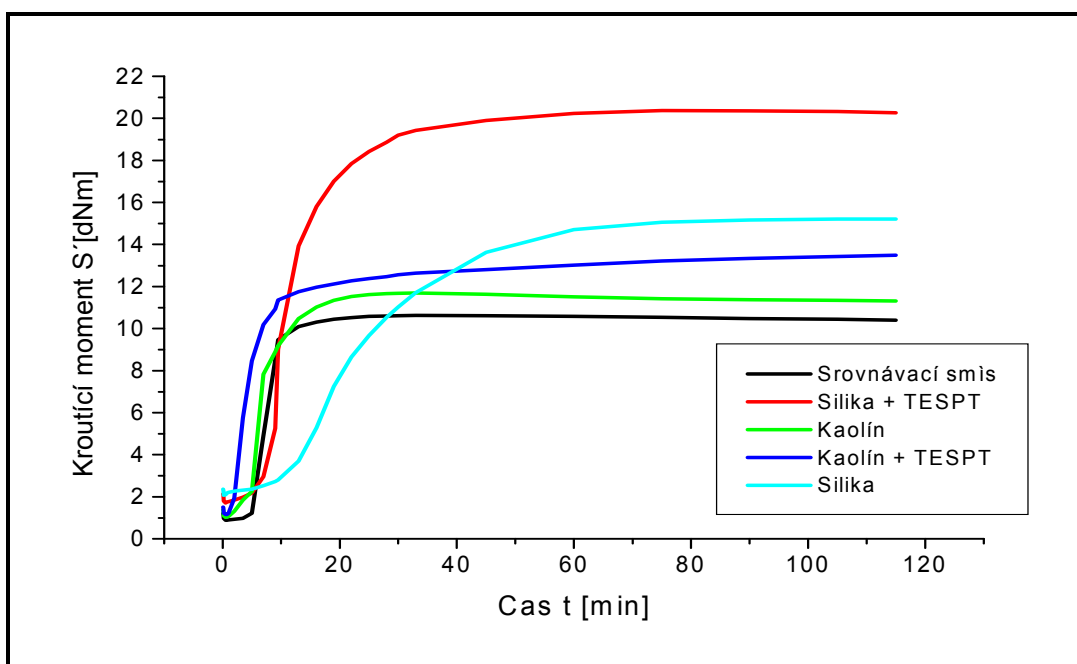
	Srovnávací neplněná směs	Silika	Silika + TESPT	Kaolin	Kaolin + TEPST
	dsk	dsk	dsk	dsk	dsk
SBR	100	100	100	100	100
Silika	-	30	30	-	-
Kaolin	-	-	-	30	30
TESPT	-	-	3	-	3
Stearin	1	1	1	1	1
ZnO	5	5	5	5	5
MBTS	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
MBT	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
DPG	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Síra	2	2	2	2	2
Celkem	110,4	140,4	143,4	140,4	143,4

Tab. 10 Naměřené hodnoty na RPA 2000

	Srovnávací neplněná směs	Silika	Silika + TESPT	Kaolin	Kaolin + TESPT
$t_{90}$ [min]	12,69	47,77	23,41	13,66	21,95
$S'_{min}$ [dNm]	0,89	2,03	1,69	1,02	1,15
$S'_{max}$ [dNm]	10,65	15,23	20,40	11,71	13,56
$S''_{max}$ [dNm]	0,20	1,30	1,07	0,51	0,42
$Tan\delta$ [-]	0,019	0,089	0,045	0,044	0,035
$t_{s1}$ [min]	6,11	10,64	6,92	3,24	2,12
$t_{s2}$ [min]	6,69	13,85	8,63	4,12	2,55

Z předchozí tabulky (Tab. 10) je patrné, že nejkratší dobu vulkanizace má neplněná směs a směs s kaolinem, obě kolem 13 minut. Naopak nejdelší dobu vulkanizace měla směs se silikou, téměř 50 minut. To by mohlo být přisuzováno vyššímu počtu kyselých – OH skupin na povrchu siliky, které tímto zpomalují samotný průběh vulkanizace.

Graf č. 22 Vulkanizační křivky



### 4.3.2 Viskozita

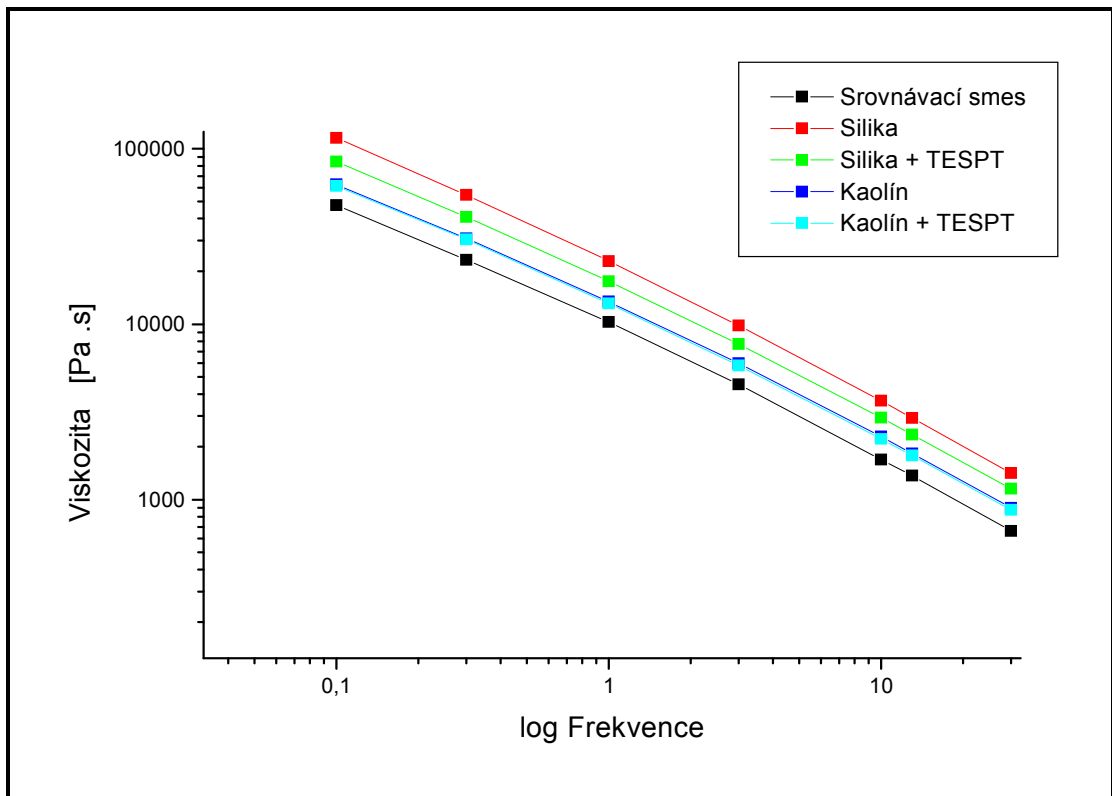
Viskozita materiálů byla měřena na přístroji RPA 2000 firmy Alpha Technologies. Pro měření byla zvolena frekvence oscilace 0,1; 0,3; 1; 3; 5; 10; 13; a 30 Hz při teplotě 100 °C a konstantní výchylce 10 %.

Tab. 11 Viskozita

Frekvence [ Hz]	Viskozita [Pa.s]				
	Neplněná směs	Silika	Silika + TESPT	Kaolin	Kaolin + TESPT
0,10	47581	115441	84708	62481	61442
0,30	23293	54577	40894	30892	30528
1,00	10299	22915	17579	13461	13139
3,00	4530	9819	7716	5986	5823
10,00	1688	3666	2934	2293	2214
13,00	1371	2928	2350	1835	1785
30,00	663	1416	1152	899	875

Naměřené hodnoty z Tab. 11 byly vyneseny do Grafu č. 23 závislosti viskozity na frekvenci. Nejvyšších viskozit dosahovala směs se silikou, následovala směs se silikou a TESPTem, dále obě směsi s kaolinem a nejnižších viskozit dosahovala neplněná směs.

Graf č. 23 Závislost viskozity na frekvenci



### 4.3.3 Narůstání za hubicí

Vytlačováním je vyráběno v gumárenské praxi velké množství výrobků. Gumárenská směs při výstupu z vytlačovací hlavy nekopíruje přesně její profil, ale dochází k narůstání za hubicí. Tento jev lze omezit

- konstrukcí vytlačovací hlavy
- snížením rychlosti vytlačování
- volbou vhodného plniva

Schopnost směsi narůstat můžeme měřit na přístroji RPA 2000. Posouzení je pouze relativní, nelze s jistotou říct jak velké narůstání za hubicí bude, ale můžeme ji porovnat s referenční směsí.

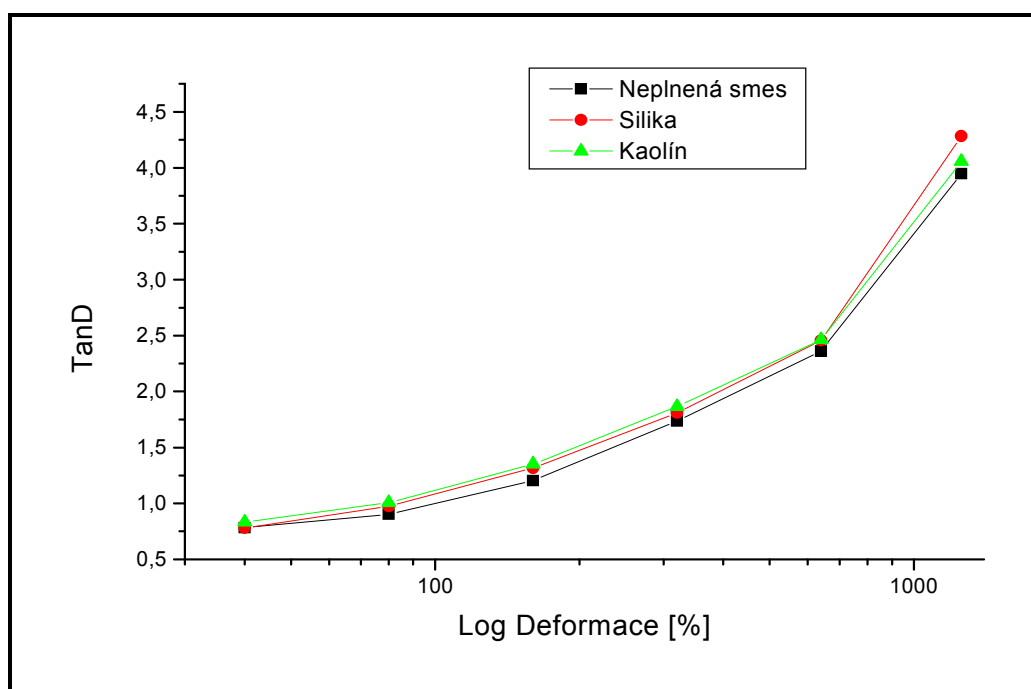
Narůstání za hubicí je způsobeno řetězci, tedy elastomerním podílem směsi. Pokud platí

$$\tan\delta = G'' / G'$$

tak při vyšším  $\tan\delta$  vliv elastomerního podílu menší a směs míň narůstá.

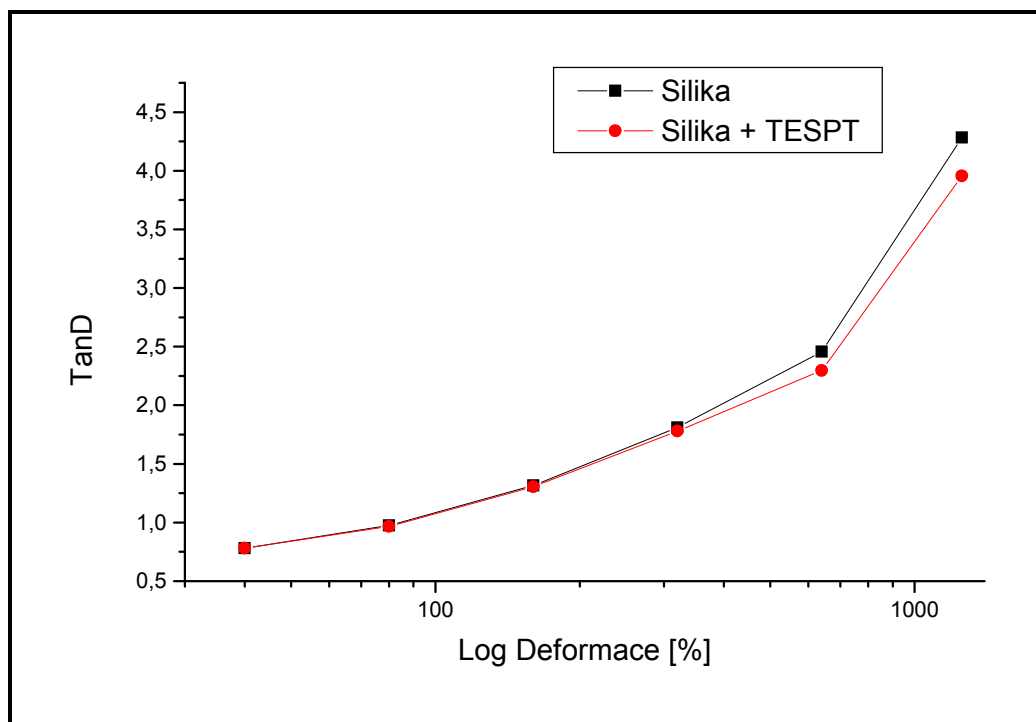
Z Grafu č. 24 vyplývá, že nejméně narůstá směs se silikou. Toto by mohlo být vysvětleno velkým ztužujícím účinkem siliky a tím i sníženým pohybem elastomerních řetězců. Nejvíce narůstá neplněná směs, kde pohyb elastomerních řetězců není nijak omeze. Směs s kaolinem se nachází z pohledu narůstání, někde mezi těmito krajními případy.

Graf č. 24 Závislost TanD na deformaci – silika – kaolin – neplněná směs



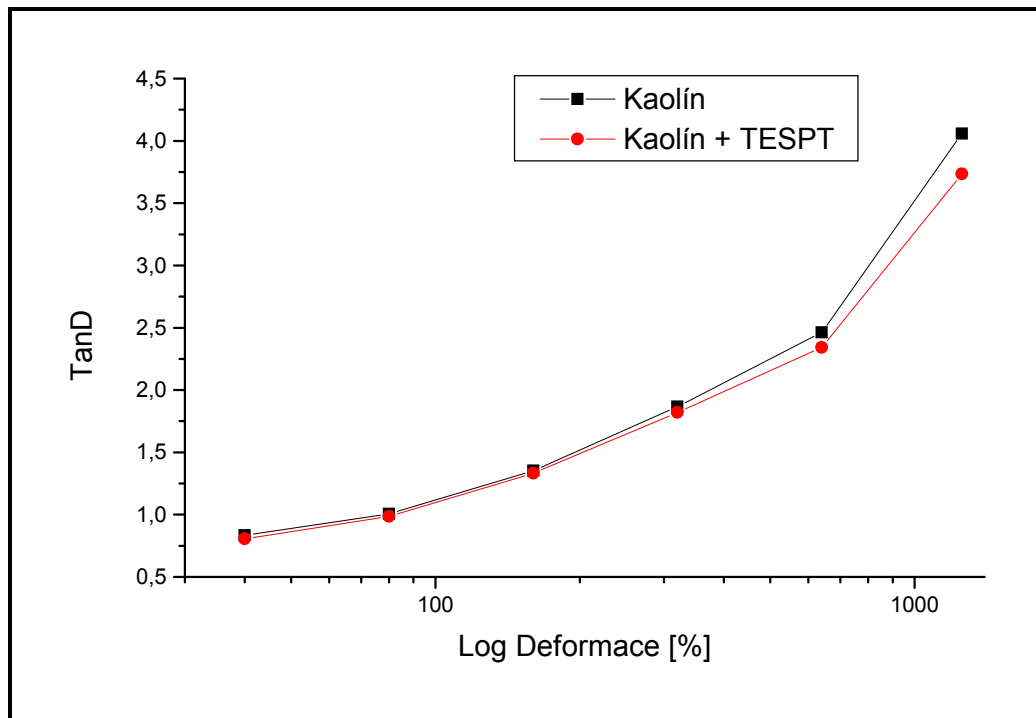
Ve srovnání směsí se silikou a silikou + TESPTem, méně narůstá směs se samotnou silikou. Toto může být důkazem již jakési sítě mezi částicemi plniva, spojené TESPTem, která se pravděpodobně podílí na zvýšení členu  $G'$ . Velmi podobný trend lze sledovat i u kaolinu (Grafy č. 25 a 26).

Graf č. 25 Závislost TanD na deformaci – silika – silika + TESPT



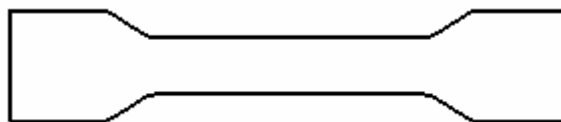
Z Grafu č. 25 a 26 lze usoudit, že vazebné činidlo TESPT zvyšuje narůstání za hubičí, jak u siliky, tak u kaolinu.

Graf č. 26 Závislost TanD na deformaci – kaolin – kaolin + TESPT



#### 4.3.4 Tahové zkoušky

Při 150 °C byly z připravených směsí a zjištěných vulkanizačních časů vylisovány plotničky 125 x 125 x 2 mm, ze kterých byla vyseknuta zkušební tělíska tvaru oboustranné lopatky (Obr. 16) Tahová zkouška byla měřena na trhacím stroji Tensometr 2000 (T2000) firmy Alpha Technologies dle normy ISO 37. Rychlost posuvu byla 500 mm/min. Byly měřeny vždy čtyři vzorky pěti směsí.



Obr. 16 Zkušební tělíska tvaru oboustranné lopatky

Z následující tabulky Tab. 12 je patrné, že má neplněná směs společně se směsí plněnou pouze silikou mají nejnižší moduly, ale silika dosahuje také hodnoty  $M_{300}$  a mnohem vyšší pevnosti. Příklad TEPSTu zvyšuje pevnost směsí, jak u siliky, tak i u kaolinu. Pro názornost byly hodnoty modulů vyneseny do grafů č. 27, 28, 29.

Tab. 12 Tahové vlastnosti směsí

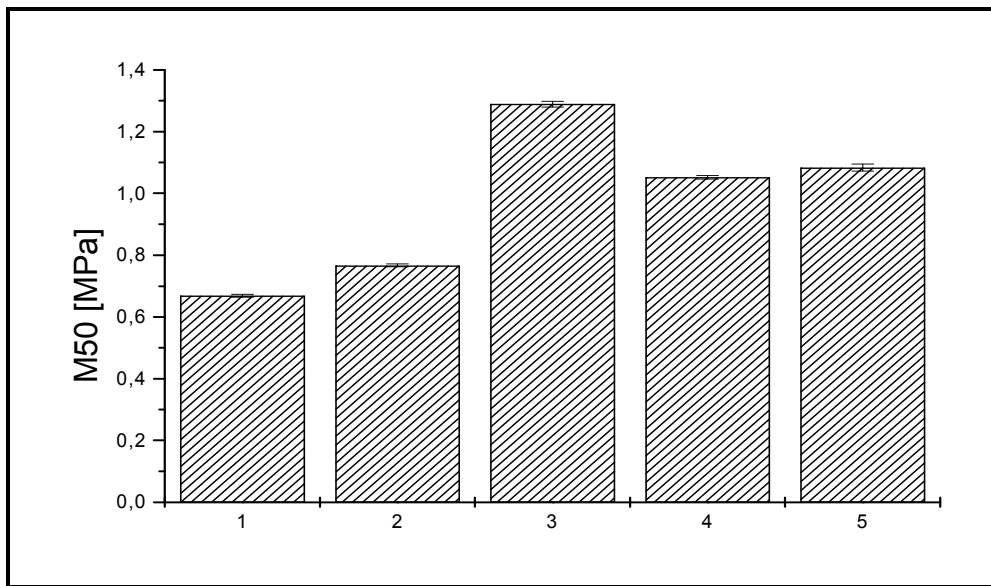
Typ plniva	$M_{50}$ [MPa]	$M_{100}$ [MPa]	$M_{300}$ [MPa]	$M_{500}$ [MPa]	Pevnost [MPa]	Prodloužení při přetržení [%]
Neplněná směs	0,669	0,996	1,988	-	1,898	283,10
Silika	0,767	0,960	1,891	3,932	11,502	742,30
Silika + TESPT	1,289	2,008	8,596	-	12,062	361,18
Kaolin	1,052	1,636	3,861	-	5,019	401,68
Kaolin + TESPT	1,084	1,886	6,059	-	7,343	372,05

$M_{50}$	napětí při 50 % prodloužení [MPa]
$M_{100}$	napětí při 100 % prodloužení [MPa]
$M_{300}$	napětí při 300 % prodloužení [MPa]
$M_{500}$	napětí při 500 % prodloužení [MPa]
Pevnost	napětí při přetržení [MPa]

Z Grafu č. 27 lze vyčíst, že nejnižší modul  $M_{50}$  má neplněná směs, hned za ní silika. Naopak nejvyšší má směs se silikou a TESPTem. Na rozdíl od siliky u kaolinu přírůstek TESPTu výrazně modul neovlivnil. Směsi s TESPTem dosahovaly vyšších hodnot, díky dodatečné síti elastomer – (organosilan) - plnivo, nejen elastomer – elastomer jak je tomu u směsí bez TEPSTu.



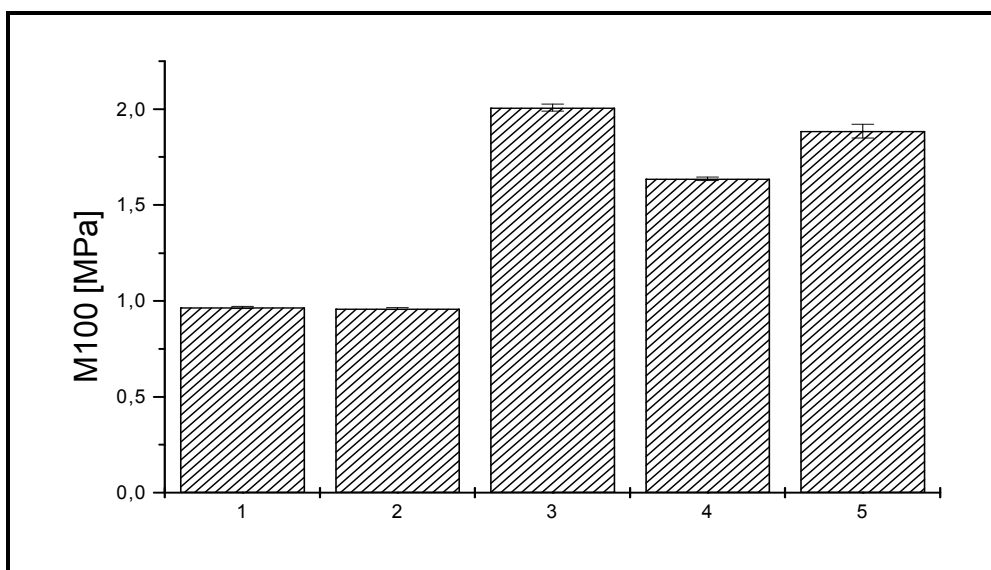
Graf č. 27 Modul M50



1 – srovnávací neplněná směs, 2 – silika, 3 – silika + TESPT, 4 – Kaolin, 5 – Kaolin + TESPT

Srovnáním modulů M100 (Graf č. 28) dostáváme výsledek, kdy nejnižších hodnot dosahuje opět neplněná směs a směs se silikou. Nejvyšší modul má směs se silikou s TESPTem. U tohoto modulu M100 TESPT u kaolinu způsobil větší rozdíl hodnot než u M50. Z pohledu obou plniv však vykazuje přidavek TESPTu vyšší účinnost u siliky než u kaolinu.

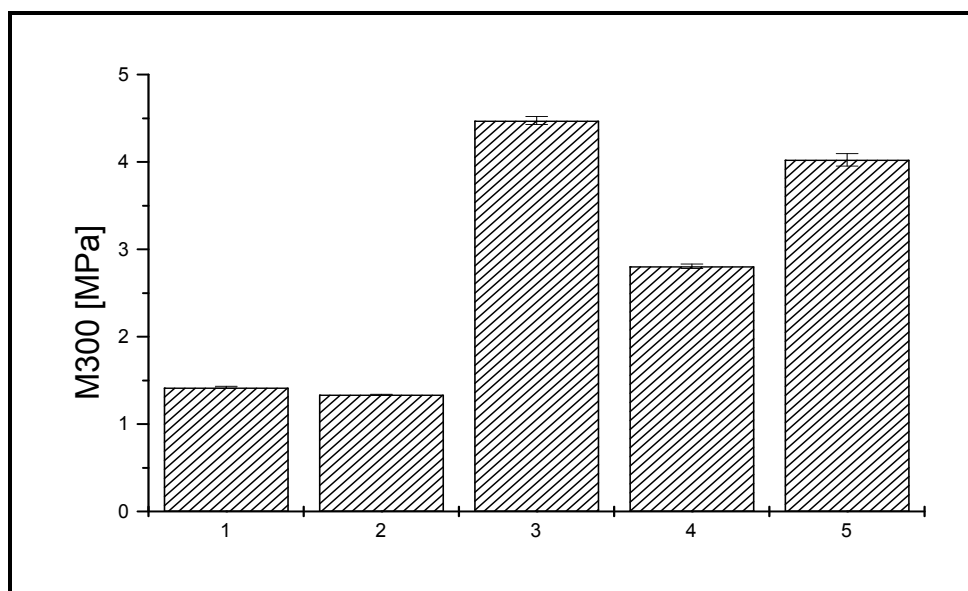
Graf č. 28 Modul M100



1 – srovnávací neplněná směs, 2 – silika, 3 – silika + TESPT, 4 – Kaolin, 5 – Kaolin + TESPT

V grafu č. 29 nejvyšší modul M300 dosahuje opět směs se silikou a TESPTem, následuje směs kaolinu a TESPTu. Nejnižší je opět neplněná směs a směs se silikou.

Graf č. 29 Modul M300



1 – srovnávací neplněná směs, 2 – silika, 3 – silika + TESPT, 4 – Kaolin, 5 – Kaolin + TESPT

#### 4.3.5 Tahová zkouška – vyhodnocení dle měrné deformační energie

Charakterizování tahového chování elastomerů je komplikováno tím, že závislost napětí na deformaci je nelineární a tvar křivky je ve tvaru S. Výsledkem tahových zkoušek elastomerů je nejčastěji technické napětí při 100 % a 300 % deformaci (moduly M100 a M300), pevnost v tahu a tažnost, hodnoty důležité především pro gumářenskou výrobu. Těmito hodnotami však nelze charakterizovat chování materiálů v aplikačních podmínkách, protože málo gumářenských výrobků je při použití deformováno o více než 30 %.

Hlavní výhodou měrné deformační energie je ta, že tato charakteristika není získávána pouze z jednoho bodu na křivce závislosti napětí – deformace, ale využívá všech bodů mezi počátkem a danou hodnotou deformace.

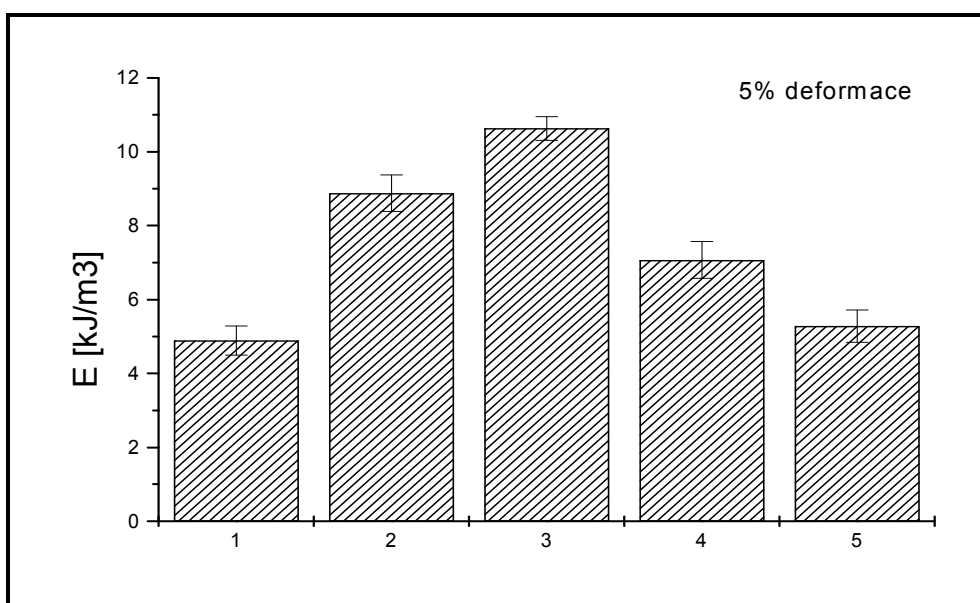
Tab. 13 Měrná deformační práce měřených směsí

	E-5 % [kJ/m <sup>3</sup> ]	E-10 % [kJ/m <sup>3</sup> ]	E-20 % [kJ/m <sup>3</sup> ]	E-50 % [kJ/m <sup>3</sup> ]	E-100 % [kJ/m <sup>3</sup> ]	E-300 % [kJ/m <sup>3</sup> ]
Neplněná směs	4,89	15,51	45,98	207,82	623,86	3506,65
Silika	8,88	25,25	73,94	277,03	713,66	3444,55
Silika + TESPT	10,63	32,67	100,17	419,75	1235,84	10730,76
Kaolin	7,07	21,43	69,62	323,22	998,47	6567,10
Kaolin + TESPT	5,28	22,03	66,76	318,86	1055,83	9044,79

Ztužující účinek plniv se projevuje zejména při nejmenších deformacích, proto byly vypočteny hodnoty nejen pro deformace 100% a 300% ale také pro 5%, 10%, 20%.

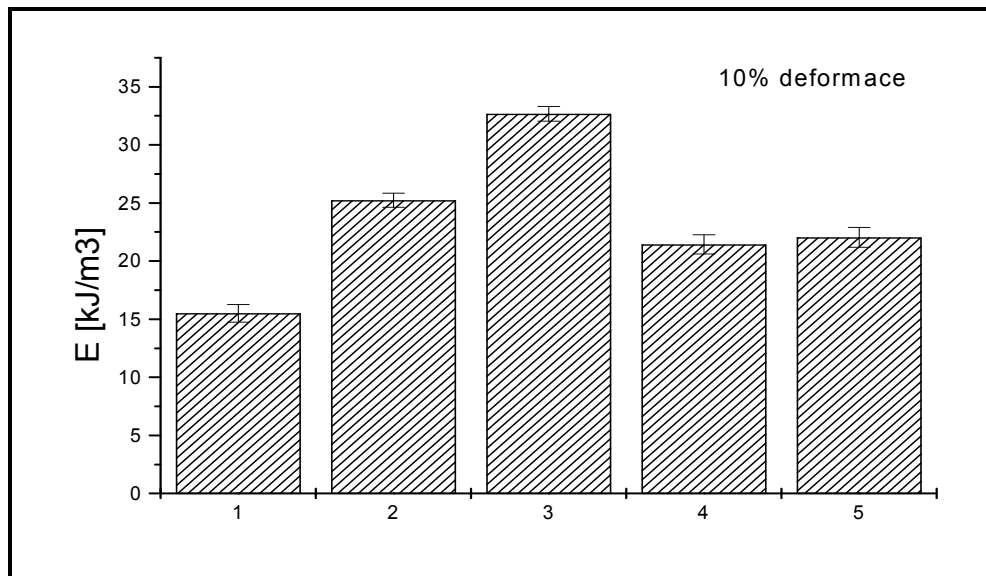
Při 5%, 10% a 20% deformaci (Graf č. 30,31,32) dosahuje nejvyšší měrné deformační energie směs siliky s TESPTem, následována směsí se silikou, tím se potvrdil největší počet -OH skupin na povrchu plniva.

Graf č. 30 Měrná deformační práce světlých plniv při 5% deformaci



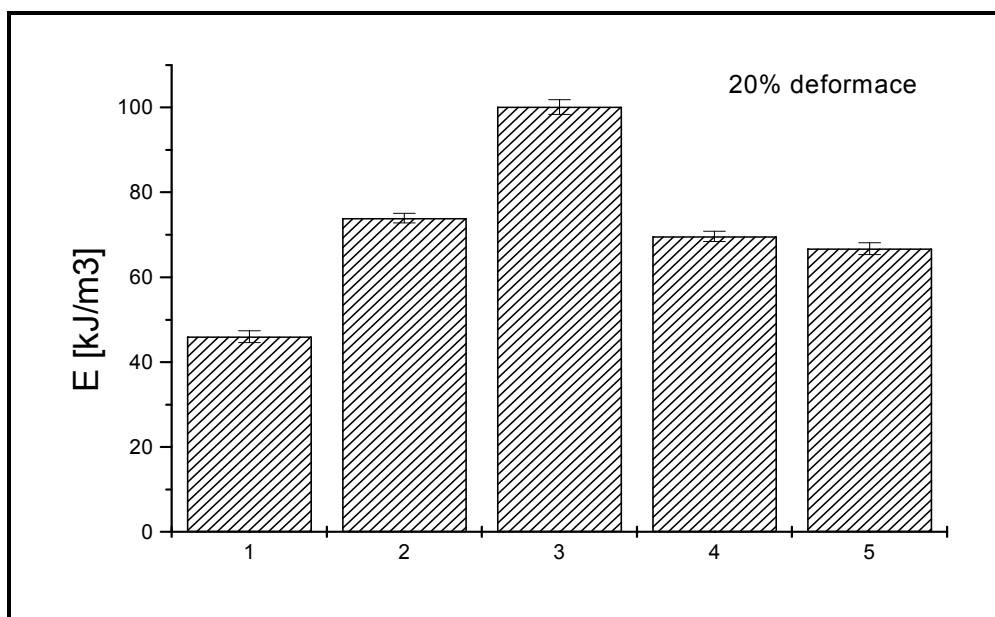
1 – srovnávací neplněná směs, 2 – silika, 3 – silika + TESPT, 4 – Kaolin, 5 – Kaolin + TESPT

Graf č. 31 Měrná deformační práce světlých plniv při 10% deformaci



1 – srovnávací neplněná směs, 2 – silika, 3 – silika + TESPT, 4 – Kaolin, 5 – Kaolin + TESPT

Graf č. 32 Měrná deformační práce světlých plniv při 20% deformaci

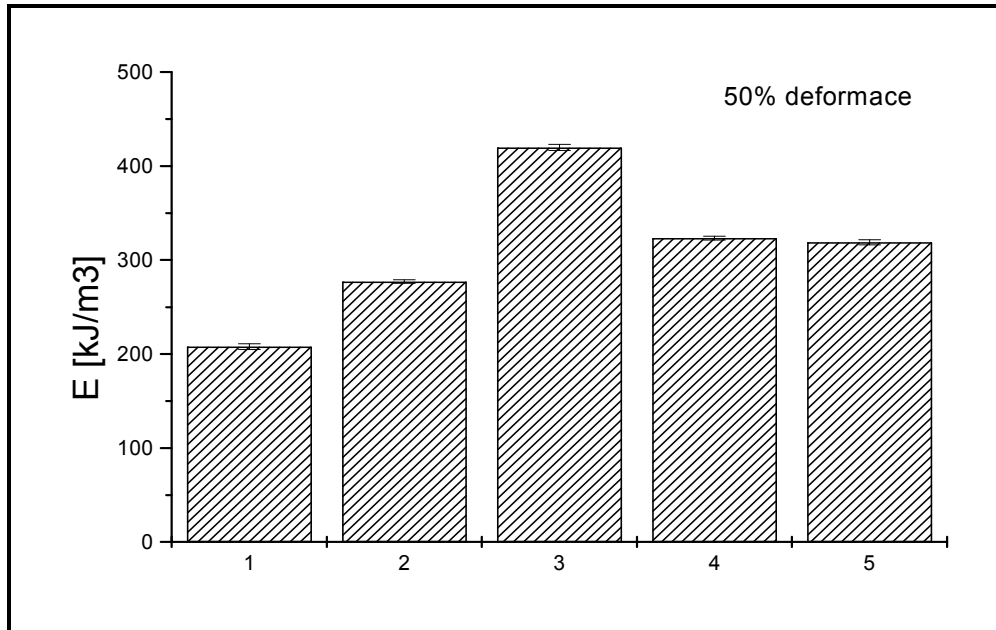


1 – srovnávací neplněná směs, 2 – silika, 3 – silika + TESPT, 4 – Kaolin, 5 – Kaolin + TESPT

Při malých deformacích hraje hlavní roli ztužující účinek plniva (grafy 30, 31, 32). Zde hodnota měrné deformační práce siliky (popř. siliky + TESPTu) převyšuje hodnoty směsi plněné kaolinem (kaolinem + TESPTem). Tento nesoulad byl patrně zapříčiněn špatným vmícháním vulkanizačních přísad, což se projevuje při vyšších deformacích (M50,

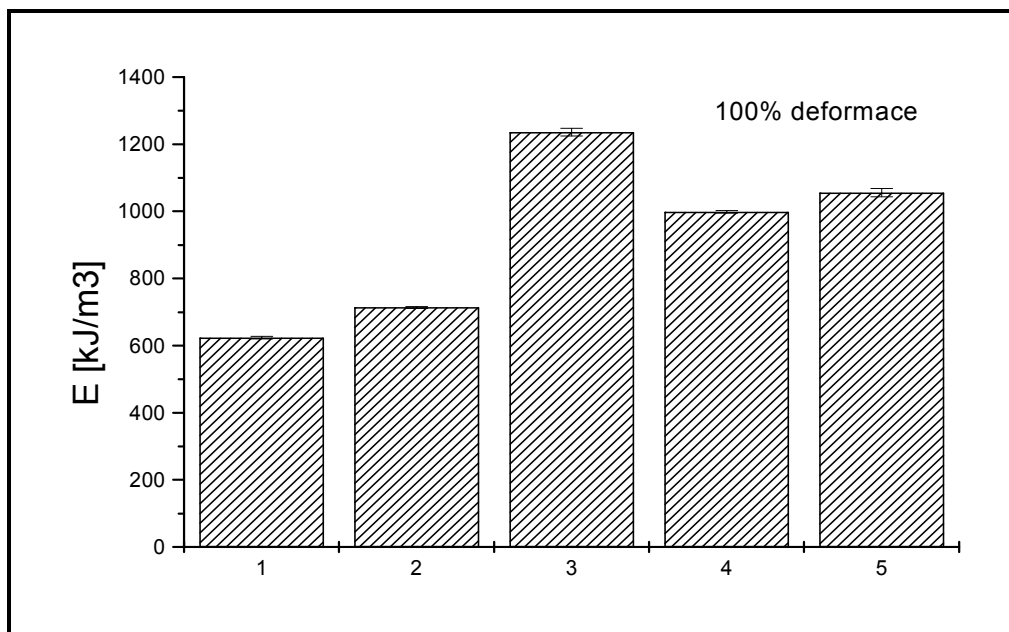
M100, M300) a je i patrný u jim odpovídajícím měrným deformačním pracím. Podobný trend můžeme sledovat dále u Grafů č. 33, 34, 35.

Graf č. 33 Měrná deformační práce světlých plniv při 50% deformaci



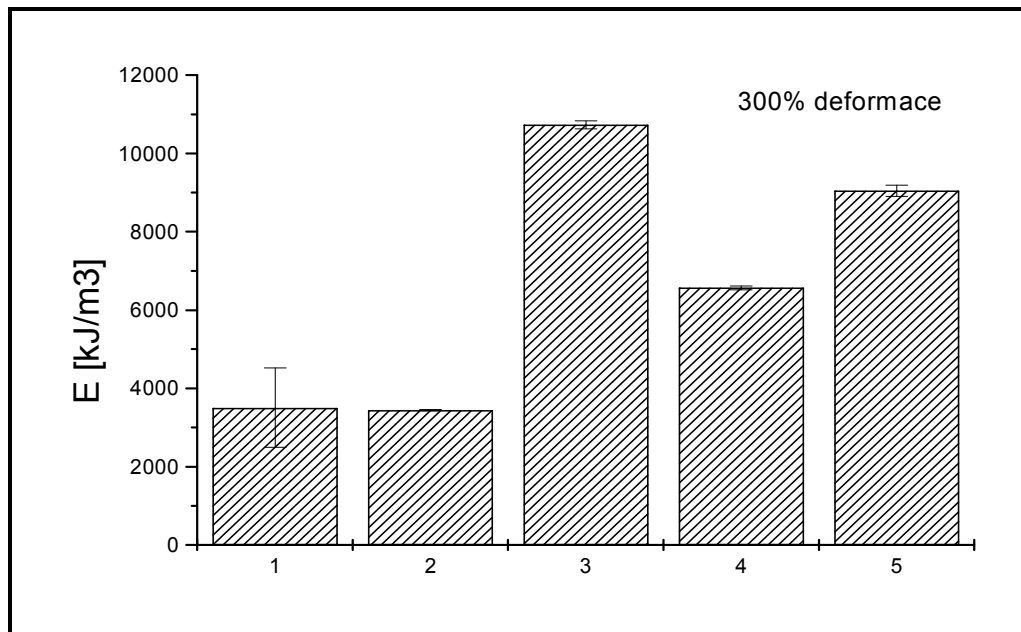
1 – srovnávací neplněná směs, 2 – silika, 3 – silika + TESPT, 4 – Kaolin, 5 – Kaolin + TESPT

Graf č. 34 Měrná deformační práce světlých plniv při 100% deformaci



1 – srovnávací neplněná směs, 2 – silika, 3 – silika + TESPT, 4 – Kaolin, 5 – Kaolin + TESPT

Graf č. 35 Měrná deformační práce světlých plniv při 300% deformaci



1 – srovnávací neplněná směs, 2 – silika, 3 – silika + TESPT, 4 – Kaolin, 5 – Kaolin + TESPT

#### 4.3.6 Strukturální pevnost

Při 150 °C byly z připravených směsí a zjištěných vulkanizačních časech vylisovány destičky 125 x 125 x 2 mm, ze kterých byla vyseknuta zkušební tělíska (Obr. 17)

Strukturální pevnost byla stejně jako tahová zkouška měřena na stroji T2000 od firmy Alpha Technologies. Rychlost posuvu byla 500 mm/min a stejně byly použita čtyři vzorky od všech pěti směsí.



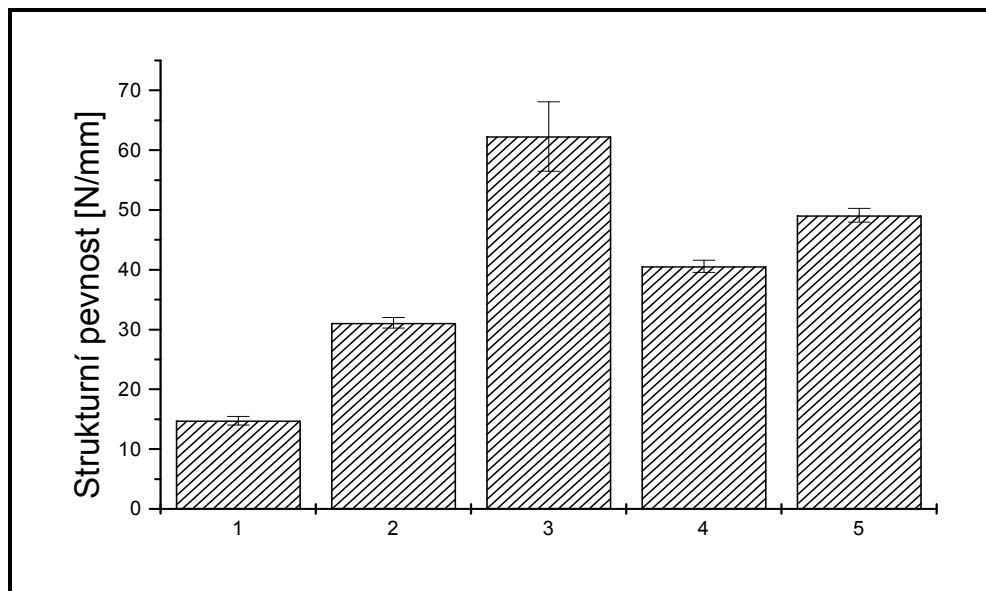
Obr. 17 Zkušební tělíska na měření strukturální pevnosti

Tab. 14 Strukturální pevnost měřených směsí (Aritmetický průměr)

	F [N/mm]
Neplněná směs	14,74
Silika	31,11
Silika + TESPT	62,27
Kaolin	40,58
Kaolin + TESPT	49,10

V tabulce Tab. 14 je vidět, že nejnižší strukturální pevnost má neplněná směs, následuje směs se silikou a dále s kaolinem. Přídavek TESPTu výrazně strukturální pevnost zvýšil. Graficky je strukturální pevnost porovnávána v následujícím Grafu č. 36

Graf č. 36 Strukturální pevnost



1 – srovnávací směs, 2 – silika, 3 – silika + TESPT, 4 – Kaolin, 5 – Kaolin + TESPT

## ZÁVĚR

V uvedené diplomové práci bylo testováno šest plniv – srážená silika Perkasil KS 408, sedlecký kaolin OT76M, dva kalcinované kaoliny P05 a W05 z Českých lupkových závodů, Sabenil 65 a B76 z Keramostu, čtyři reakční činidla –  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , Deolink TESPT, TEOS a TESPT ve styren-butadienovém kaučuku SBR 1500.

Výše uvedená plniva byla testována s reakčními činidly ve snaze porovnat jejich povrchovou aktivitu, této následně využít při praktické aplikaci. Naše volba padla na křemičitan s destičkovou strukturou kaolin OT76M, kterému byla věnována největší pozornost ve srovnání s poměrně dobře známým chováním siliky.

Měřenými vlastnostmi gumárenských plniv byl kroutící moment, viskozita, vulkanizační charakteristiky na přístroji RPA2000. Strukturní pevnost a tahové zkoušky. na přístroji T2000, oba firmy Alpha technologies. Tahová zkouška – vyjádřena moduly M100, M300, pevností v tahu při přetržení a tažností. Dále byla tahová zkouška hodnocena pomocí měrné deformační práce a blíže zkoumáno počáteční chování vulkanizátu, v 5%, 10%, 20% deformacích. Kdy se projevuje ztužující účinek plniva. Naopak od vyšších deformací, kde hraje roli vulkanizace.

Při měření vulkanizačních charakteristik, byly zjišťovány reakční časy vulkanizace  $t_{90}$ . Přítomnost  $-\text{OH}$  skupin způsobila, že u směsi se silikou bylo dosaženo nejdelšího reakčního času vulkanizace přibližně 50 minut, naopak nejkratší časy, asi 13 minut, byly naměřeny u směsi s kaolinem a u neplněné směsi.

Dále na přístroji RPA 2000 byla měřena závislost viskozity na změně frekvence. Nejvyšších viskozit dosáhla směs se silikou a se silikou a TESPTem, nejnižší viskozity neplněná směs. Při vytlačování plastů dochází k narůstání za hubicí. Podle naměřených výsledků, nejmenší narůstání za hubicí, nejvyšší hodnoty  $\tan\delta$  měla měřená směs se silikou,



dále směs s kaolinem a nejvíce narůstat by měla neplněná směs. Dále bylo zjištěno, že jak u siliky, tak u kaolinu přídavek TESPTu zvyšuje narůstání za hubicí.

Na přístroji T 2000 byly měřeny tahové zkoušky. Zaznamenávány byly moduly M50, M100, M300. Přídavkem TESPTu došlo k navýšení M100 z 0,96 MPa u siliky na 2,01 MPa, což je téměř o 100 %. U kaolinu to bylo o cca 15 % z 1,64 MPa na 1,89 MPa. M300 vzrostl u siliky o 350 % z 1,89 MPa na 8,60 MPa, u kaolinu to bylo z 3,86 MPa na 6,06 MPa, což je přibližně o 57 %.

U strukturální pevnosti se povedlo dokázat také, že přídavkem TESPTu došlo k navýšení u siliky o 100 % z 31,11 MPa na 62,27 MPa, u kaolinu to bylo ze 40,58 MPa na 49,10 MPa, což je nárůst o 20 %.

Závěrem je možné říci, že přídavkem organosilanu ke kaolinu OT76M dojde ke zvýšení užitečných vlastností, avšak toto zlepšení není natolik výrazné jakou u srážené siliky KS408. Toto je velmi pravděpodobně zapříčiněno nižším počtem hydroxylových skupin na povrchu kaolinu. Zdá se, že počet OH skupin na povrchu kaolinu je přibližně poloviční, než na povrchu siliky (odvozeno od průběhu krouťicího moment Graf č. 21 a navýšením modulu M300 po přídavku TESPTu do směsi obsahující jako plnivo kaolin)

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] Ducháček V., Gumárenské suroviny a jejich zpracování, VŠCHT Praha 1990
- [2] <http://www.mssch.cz/>
- [3] Maláč, J., Gumárenská technologie I., Zlín: UTB Zlín, 2005
- [4] Mleziva J., Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití, Sobotáles, Brno 2000, ISBN 80-85920-72-7
- [5] Štěpán M., Gumárenská technologie IV. Teoretické základy, Praha SNTL, 1965
- [6] Špaček J., Technologie gumárenská a plastikářská II., Vysoké učení technické v Brně, 1987
- [7] [http://www.mssch.cz/old/ma/cefic/oc/index.html#Gum%E1rensk%E9\\_sm%ECsi](http://www.mssch.cz/old/ma/cefic/oc/index.html#Gum%E1rensk%E9_sm%ECsi)
- [8] Prekop Š. a kol., Gumárenská technológia I., Žilina, 1998, ISBN 80-7100-483- 9
- [9] <http://www.unipetrol.cz/dokumentace/e333e62a/KRALEX.pdf>
- [10] [www.fch.vutbr.cz/home/klucakova/web14.doc](http://www.fch.vutbr.cz/home/klucakova/web14.doc)
- [11] Franta Ivan, a kol. Gumárenská technologie I – Gumárenské suroviny, Praha, SNTL, 1979, ISBN 04-618-79
- [12] <http://geologie.vsb.cz>
- [13] <http://www.velebil.net/minerality/jilove-minerality>
- [14] [http://ceg.fsv.cvut.cz/CZ/ceg-uvod/03\\_bentonit.htm](http://ceg.fsv.cvut.cz/CZ/ceg-uvod/03_bentonit.htm)
- [15] [http://www.czgs.eu/dokumenty/nersur\\_rocenky/rocenkanerudy99/html/bentonit.html](http://www.czgs.eu/dokumenty/nersur_rocenky/rocenkanerudy99/html/bentonit.html)
- [16] <http://www.kmt.vslib.cz/>
- [17] [http://skripta.dictor.net/system\\_min/montmorillonit.php](http://skripta.dictor.net/system_min/montmorillonit.php)
- [18] [http://pes.cojeco.cz/index.php?s\\_term=&s\\_lang=2&detail=1&id\\_desc=61508](http://pes.cojeco.cz/index.php?s_term=&s_lang=2&detail=1&id_desc=61508)
- [19] [http://www.geology.cz/aplikace/encyklopedie/term.pl?jilove\\_minerality](http://www.geology.cz/aplikace/encyklopedie/term.pl?jilove_minerality)
- [20] <http://www.otvarena-veda.cz/ov/data/konf/sbornik/012.pdf>
- [21] <http://www.fch.vutbr.cz/home/prikryl/praktikaletu/uloha6.doc>

- [22] <http://www.vishay.com/>
- [23] <http://www.specialchem4polymers.com/>
- [24] <http://www.ateam.zcu.cz/download/pryz.pdf>
- [25] <http://www.gapis.cz/html/produkty/P-3275.htm>
- [26] Knedla B. , Technická pryž, SNTL, Praha 1975, ISBN 04-626-75
- [27] Kubík J., Zytka A., Gumárenská technologie V - Zkušební metody v gumárenství, SNTL Praha 1962, ISBN 04-618-62
- [28] <http://www.rtvanderbilt.com/clayinrubber.pdf> 28.4.2008 nepoužito
- [29] [http://www.the-piedpiper.co.uk/th13\(a\).htm](http://www.the-piedpiper.co.uk/th13(a).htm)
- [30] Georgie Wypych, The handbook of fillers, ChemTec Publishing, 2000  
ISBN 978-1-884207-69-3
- [31] [http://www.timedomaincvd.com/CVD\\_Fundamentals/films/TEOS\\_O2\\_thermal.html](http://www.timedomaincvd.com/CVD_Fundamentals/films/TEOS_O2_thermal.html)
- [32] [http://web.ft.utb.cz/cs/docs/3\\_LABORATORN\\_\\_CVICEN\\_\\_MONSANTO.pdf?PHPSESSID=bd77b83355833f6343ba0a2411120437](http://web.ft.utb.cz/cs/docs/3_LABORATORN__CVICEN__MONSANTO.pdf?PHPSESSID=bd77b83355833f6343ba0a2411120437)
- [33] [http://www.instron.us/wa/applications/test\\_types/tension/default.aspx](http://www.instron.us/wa/applications/test_types/tension/default.aspx)
- [34] [http://www.timedomaincvd.com/CVD\\_Fundamentals/films/TEOS\\_O2\\_thermal.html](http://www.timedomaincvd.com/CVD_Fundamentals/films/TEOS_O2_thermal.html)
- [35] [http://www.asiasilicones.com/silanes/bis\(triethoxysilylpropyl\)disulfide.gif](http://www.asiasilicones.com/silanes/bis(triethoxysilylpropyl)disulfide.gif)
- [36] <http://cs.wikipedia.org>
- [37] <http://www.matweb.com/reference/tensilestrength.aspx>
- [38] <http://www.konty-g.cz/>

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

SBR	Butadien – styrenový kaučuk
E-SBR	Emulzní butadien – styrenový kaučuk
S-SBR	Suspenzní butadien – styrenový kaučuk
R	Butadienový kaučuk.
NBR	Akrylonitril-butadienový kaučuk
NR	Přírodní kaučuk
CR	Chloroprenový kaučuk
EPM	Ethylepropylenový kaučuk
EPDM	Ethylenpropylenový dienový kaučuk
IR	Izoprenový kaučuk
IIR	Izobuten-izoprenový kaučuk (butylkaučuk)
MBT	Merkaptobenzothiazol
MBTS	Merkaptobenzothiazol disulfid
dsk	Počet dílů na 100 dílů kaučuku
phr	Parts per hundred rubber
RPA 2000	Rubber processing analyse – zařízení pro hodnocení vlastností směsí ve smyku
$E^*, E', E''$	Modul v tahu [Pa]
$G^*, G', G''$	Modul ve smyku [Pa]
$\tan \delta$	Ztrátový úhel
DPG	Difenylguanidin
DBP	Dibutylftalát
TEOS	Tetraethylorthosilikát
TESPT	Bis-[triethoxysilylpropyl]polysulfid

$S^*, S', S''$  Kroucí moment [Nm]

$\eta^*, \eta', \eta''$  Viskozita [Pa.s]

$T_m$  Teplota tečení

$T_g$  Teplota zesklnění

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

Obr. 1 cis 1,4 polyizopren

Obr. 2 Hevea brasiliensis

Obr. 3 Schematický vzorec SBR

Obr. 4 Čtyřstěn a osmistěn

Obr. 5 Povrch siliky

Obr. 6 Kaolinit - Šupinky (kryptokrystalický).

Obr. 7 Montmorillonit

Obr. 8 TEOS

Obr. 9 TESPT

Obr. 10 Maxwell a Voight model

Obr.11 Vektorový diagram dynamických veličin

Obr. 12 Schéma testovací komory

Obr. 13 Vulkanizační křivka

Obr. 14 Vulkanizace

Obr. 15 Průběh tahové křivky pryže

Obr. 16 Zkušební tělísko tvaru lopatky

Obr. 17 Zkušební tělísko na měření strukturní pevnosti

**SEZNAM TABULEK**

Tab. 1 Hlavní rozdíly mezi emulzním a roztočovým SBR

Tab. 2 Krystalové silikáty

Tab. 3 Kaolinit

Tab. 4 Průměrné chemické složení severočeských bentonitů

Tab. 5 Montmorillonit

Tab. 6 Složení směsi

Tab. 7 Olejové číslo plniv

Tab. 8 Receptura směsí

Tab. 9 Složení směsí

Tab. 10 Naměřené hodnoty na RPA 2000

Tab. 11 Viskozita

Tab. 12 Tahové vlastnosti směsí

Tab. 13 Měrná deformační práce měřených směsí

Tab. 14 Strukturní pevnost měřených směsí

**SEZNAM GRAFŮ**

- Graf č. 1 Závislost kroutícího momentu na teplotě u srovnávací směsi
- Graf č. 2 Závislost kroutícího momentu na teplotě - Deolink TESPT
- Graf č. 3 Závislost kroutícího momentu na teplotě - směs s vápnem
- Graf č. 4 Derivace kroutícího modulu  $S^*$  v závislosti na teplotě – vápno
- Graf č. 5 Závislost kroutícího momentu na teplotě - TEOS
- Graf č. 6 Derivace kroutícího momentu  $S^*$  v závislosti na teplotě - TEOS
- Graf č. 7 Závislost kroutícího momentu na teplotě - TESPT
- Graf č. 8 Derivace kroutícího momentu  $S^*$  v závislosti na teplotě - TESPT
- Graf č. 9 Korelace DBP vs. TEOS
- Graf č. 10 Kroutící moment plniv převedeno na 100 %
- Graf č. 11 Závislost kroutícího momentu na teplotě, převedena na 100 % od 150 °C
- Graf č. 12 Závislost kroutícího momentu  $S^*$  na teplotě T - Silika + TESPT
- Graf č. 13 Derivace kroutícího momentu  $S^*$  v závislosti na teplotě - silika
- Graf č. 14 Závislost kroutícího momentu  $S^*$  na teplotě T - Kaolin + TESPT
- Graf č. 15 Derivace kroutícího momentu  $S^*$  v závislosti na teplotě – kaolin
- Graf č. 16 Závislost kroutícího momentu  $S^*$  na teplotě T - Sabenil 65 + TESPT
- Graf č. 17 Derivace kroutícího momentu  $S^*$  v závislosti na teplotě - sabenil
- Graf č. 18 Závislost kroutícího momentu  $S'$  na teplotě T - Bentonit 75 + TESPT
- Graf č. 19 Závislost kroutícího momentu  $S^*$  na teplotě T - P05 + TESPT
- Graf č. 20 Závislost kroutícího momentu  $S^*$  na teplotě T - W05+ TESPT
- Graf č. 21 Závislost kroutícího momentu  $S^*$  na teplotě přepočítána na 100 %
- Graf č. 22 Vulkanizační křivky
- Graf č. 23 Závislost viskozity na frekvenci
- Graf č. 24 Závislost TanD na deformaci – silika – kaolin – neplněná směs



Graf č. 25 Závislost  $\tan\delta$  na deformaci – silika – silika + TESPT

Graf č. 26 Závislost  $\tan\delta$  na deformaci – kaolin – kaolin + TESPT

Graf č. 27 Modul  $M_{50}$

Graf č. 28 Modul  $M_{100}$

Graf č. 29 Modul  $M_{300}$

Graf č. 30 Měrná deformační práce světlých plniv při 5% deformaci

Graf č. 31 Měrná deformační práce světlých plniv při 10% deformaci

Graf č. 32 Měrná deformační práce světlých plniv při 20% deformaci

Graf č. 33 Měrná deformační práce světlých plniv při 50% deformaci

Graf č. 34 Měrná deformační práce světlých plniv při 100% deformaci

Graf č. 35 Měrná deformační práce světlých plniv při 300% deformaci

Graf č. 36 Strukturální pevnost