

Modifikácia povrchu plnív a chovanie zmesí

Bc. Zuzana Berkyová

Diplomová práca
2010

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2009/2010

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Zuzana BERKYOVÁ**

Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Inženýrství polymerů**

Téma práce: **Modifikácia povrchu plniv a chovanie zmesí**

Zásady pro vypracování:

Cílem diplomové práce je posoudit změny chování povrchu plniv vlivem kompatibilizátorů a nalézt možnosti jednoduché charakterizace povrchově modifikovaných minerálních plniv pro gumárenské směsi. Hlavní cíle plynou ze zásad pro vypracování diplomové práce:

1. zpracování rešerše na dané téma,
2. následné odzkoušení plniv v kaučukových směsích,
3. vyhodnocení výsledků zkoušek a formulace závěru.



Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

WYPYCH, G.; Handbook of Fillers- A Definitive Userl. Guide and Databook, 2nd ed., ChemTec Publishing, 2000. ISBN 978-1-884-207-69-3.

DUCHÁČEK, V.; Hrdlička, Z., Gumárenské suroviny a jejich zpracování.VŠCHT Praha, 2009. ISBN 978-80-7080-713-2.

PREKOP, Š., VÁRKOLY, L., KUČERA, A., ĎURIŠ, Š., FEDOROVÁ, E., METUŠČINOVÁ, A., MICHÁLEK, J.; Gumárenská technológia, 1nd ed., EDIS-vydavateľstvo ŽU v Žiline, 1998. ISBN 80-7100-483-9.

Maláč, J.; Gumárenská technologie. Zlín, 2005. Učební texty. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická.

BROOKFIRD ENGINEERING LABORATORIES, INC. Návod k obsluhu viskozimetru. Manuál č. M/00- 151-B0704.USA.

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Jiří Maláč, CSc.**

Ústav inženýrství polymerů

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

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

Ve Zlíně dne 15. února 2010

doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



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

Příjmení a jméno: BĚRKYOVÁ ZUZANA.....

Obor: INŽENÝRSTVÍ POLYMERŮ

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně 19.05.2010

Zuzana Berkyová

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ABSTRAKT

Rozvoj minerálnych plnív ako prísad do gumárenských zmesí sa začal už pred viac ako storočím. Od počiatočnej éry keď minerálne plnivá slúžili predovšetkým pre zlacnenie gumárenských výrobkov sme sa posunuli do obdobia keď pomocou plnív a ich modifikátorov sme schopní zabezpečiť i vyššie požiadavky kladené na spracovateľské a fyzikálne vlastnosti gumárenských zmesí. Cieľom tejto práce je posúdiť zmeny chovania povrchu plnív vplyvom modifikátorov a nájsť možnosti jednoduchej charakterizácie povrchovo modifikovaných minerálnych plnív pre gumárenské zmesi.

Teoretická časť práce charakterizuje základné vlastnosti, spôsoby a možnosti modifikácie plnív. Následne pojednáva o vhodnosti použitia metódy stanovenia viskozity ich disperzie.

Praktická časť zoznamuje s výsledkami výskumu merania pomocou metódy viskozity disperzie minerálnych plnív a jej vhodnosti pre konkrétne uplatnenie v gumárenskom priemysle ako prvotnej skúšky pre určenie vlastností plniva.

KLúčové slová: gumárenská zmes, minerálne plnivo, modifikátor, kaolín, silika

ABSTRACT

The development of mineral fillers as an element of rubber compounds, began more than one hundred years ago. From the initial time when the fillers were used mainly for their costs we moved now to the period when the fillers and modifiers ensure the higher quality demands of finished rubber products. The basis of this thesis is to review a change of fillers surface behaviours under modifiers influence, and to find the possibilities of easy characterization of surface modified mineral fillers used in rubber compounds.

Theoretical part describes basic properties of fillers, ways and options of fillers modification. And subsequently concerns about the suitability of determination of dispersion viscosity method of these fillers.

Practical part appraises the research results which were realized by viscosity dispersion of mineral fillers method, and its suitability for particular use in rubber industry, as a primary trial for character of filler determination.

Keywords: rubber compound, mineral filler, modifier, kaolin, silica

Chcela by som sa predovšetkým poďakovať vedúcemu diplomovej práce doc. Ing. Jiřímu Maláčovi, CSc za jeho obetavú pedagogickú a odbornú pomoc i obrovskú snahu pomáhať mi pri prekonávaní problémov súvisiacich s touto prácou, za jeho ochotu a drahocenný čas. Ďalej by som sa chcela poďakovať Ministerstvu průmyslu a obchodu ČR za podporu grantového projektu 2A-1TP1/014, ktorého súčasťou je i moja diplomová práca. V neposlednej rade ďakujem rodine a priateľovi za trezlivosť a morálnu podporu.

Motto:

“

Pre mňa je každý krok, krokom k cieľu, to platí taktiež pre kroky späť.

”

Ernst Jünger

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 GUMÁRENSKÉ ZMESI	12
1.1 KAUČUK.....	13
1.2 PLNIVÁ.....	15
2 MINERÁLNE/SVETLÉ PLNIVÁ	20
2.1 OXID KREMIČITÝ SiO_2 (SILIKA)	21
2.1.1 Zrážaný oxid kremičitý	21
2.1.2 Pyrogenny oxid kremičitý	24
2.1.3 Mletý prírodný kryštalický kremeň.....	25
2.2 HYDRATOVANÝ KREMIČITAN HLINITÝ (KAOLÍN).....	26
2.2.1 Vzduchom triedený kaolín	28
2.2.2 Premývaný kaolín.....	29
2.2.3 Kalcinovaný kaolín	29
2.2.4 Delaminovaný kaolín	30
3 VISKOZITA DISPERZNYCH SYSTÉMOV	31
3.1 NEPRAVIDELNÁ ŠTRUKTÚRA PLNÍV A VYSTUŽENIE KAUČUKU.....	31
3.1.1 Teoretické metódy a predpoklady	32
3.2 MERANIE VISKOZITY NENEWTONSKÝCH KVAPALÍN.....	37
4 MODIFIKÁCIA POVRCHU PLNÍV	38
4.1 METÓDY POUŽITIA POVRCHOVÝCH MODIFIKÁTOROV	40
4.2 MODIFIKÁCIA POVRCHU MINERÁLNYCH PLNÍV.....	41
4.2.1 Organofunkčné silany	44
II PRAKTICKÁ ČÁST	49
5 CIELE DIPLOMOVEJ PRÁCE	50
6 POUŽITÉ PLNIVÁ A OLEJ	51
6.1 PLNIVÁ.....	51
6.2 PARAFÍNOVÝ OLEJ	51
7 METÓDA TESTOVANIA	53

7.1	STANOVENIE VISKOZITY DISPERZIE	53
7.1.1	Stanovenie optimálneho množstva použitých surovín	55
7.1.2	Merania viskozita disperzie 1:4	55
8	VÝSLEDKY MERANÍ A DISKUSIA	58
8.1	NEMODIFIKOVANÉ PLNIVÁ	58
8.2	MODIFIKOVANÉ PLNIVÁ	61
8.2.1	Modifikácia sušením	61
8.2.2	Modifikácia silanmi	64
8.2.3	Modifikácia rôznymi činidlami	69
8.2.4	Modifikácia dietylglykolom	81
8.2.5	Modifikácia dimetylsulfonom	88
	ZÁVER	93
	ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY	95
	ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A ZKRATIEK	98
	ZOZNAM OBRÁZKOV	101
	ZOZNAM TABULIEK	103
	ZOZNAM GRAFOV	104

ÚVOD

Gumárenské výrobky sú základom pre modernú priemyselnú ekonomiku. Väčšina svetovej produkcie kaučuku sa spotrebováva na výrobu pneumatík, no nesmieme zabúdať na nie menej dôležité aplikácie v ďalších odvetviach. Gumárenská technológia sa od ostatných spracovateľských odborov líši tým, že v priebehu hlavných výrobných fáz spracovania kaučuku dochádza k výrazným chemickým zmenám spracovávaných surovín. Vlastnosti vulkanizátov sa dajú ovplyvniť voľbou vhodného kaučuku či prísad a pozitívne tak meniť spracovateľnosť, ale i vlastnosti konečného výrobku. Jednou z týchto prísad pridávaných do gumárenských zmesí sú i minerálne plnivá.

Vývoj syntetických kaučukov umožnil okolo roku 1945 rýchly rozvoj minerálnych plnív ako je kaolín či silika. V tejto dobe boli využívané predovšetkým na zníženie ceny gumárenských výrobkov a dosiahnutie bielych farieb. Následný vývoj v tejto oblasti poukázal na ich schopnosť modifikácie fyzikálnych i spracovateľských vlastností.

Posledné dve desaťročia priniesli nový pohľad na využitie minerálnych plnív a to vďaka povrchovým modifikátorom. Postupné posúdenie výhod modifikácie minerálnych plnív a taktiež vylepšenie ich funkčností zabezpečili ich priemyselné prijatie. Využitie povrchových modifikátorov bolo spočiatku slabé z dôvodu ich vysokej ceny, no neskôr vďaka rozvoju trhu, väčšej technickej sofistikácii sa začali modifikátory oveľa viac uplatňovať vo výrobe. Kaučukovej zmesi zabezpečujú možnosť vyššieho plnenia pri súčasnom znížení viskozity.

Súčasný rozvoj gumárenského priemyslu je úzko spojený s rozvojom vedy a výskumu a následnou transformáciou získaných nových poznatkov a objavov do priemyselnej praxe. Požiadavky výrobkami presýteného trhu kladené na kvalitu výrobkov preto nútia výrobcov k neustálym investíciám do nových objavov. Nová metóda pre určenie charakteru štruktúry minerálnych plnív, použitá v tejto práci, je jasným dôkazom, že ešte stále je veľa priestoru pre nové objavy a výskumy v tejto oblasti.

I. TEORETICKÁ ČASŤ

1 GUMÁRENSKÉ ZMESI

Požiadavky kladené na výrobky z kaučukov sú tak vysoké, že v podstate neprichádza do úvahy použiť samotný kaučuk, ale len upravený ďalšími prísadami, ktoré spolu s ním tvoria gumárenskú zmes. Presné zloženie zmesi vždy závisí na danej aplikácii, no základnou zložkou je vždy kaučuk. Postupným pridávaním prísad umožňujeme jednak jeho vulkanizáciu, ale i zlepšenie spracovateľnosti. V modernom gumárenskom priemysle zostáva kaučuk (prírodný alebo syntetický), plnivo (sadze, silika, kaolín...) spolu s urýchľovačom sírnej vulkanizácie stále najvhodnejšou technikou na dosiahnutie konečného výrobku požadovaných mechanických vlastností. Z dôvodu bezpečnejšieho skladovania sa vyrábajú predzmesi (najbežnejšie sú zložené z kaučuku, zmäkčovadla a plniva). Nehrozí tak nebezpečenstvo samovoľného znehodnotenia. Úplné zmesi totiž reagujú vďaka vulkanizačnému systému i pri bežnej teplote (okolo 23 °C). Rôznorodosť jednotlivých zmesí je spôsobená rozdielnymi funkciami výrobkov [1, 2, 3].

Všeobecne každá gumárenská zmes obsahuje tieto základné zložky obsiahnuté v rôznych koncentráciách (dsk – diely na sto dielov kaučuku), ktoré sú postupne primiešavané do kaučuku. Jej rámcové zloženie je nasledovné (Tab. 1):

Tab. 1. Typické prísady používané pre gumárenské zmesi [4].

Základné ingrediencie	Prísady(dsk)	Funkcia
kaučuk	100	Určuje základné vlastnosti konečného produktu, ako napríklad elasticitu, odolnosť oxidácii a chemikáliám. Určuje dynamické, tepelné a elektrické vlastnosti.
vulkanizačný systém	5-15	Určuje stupeň vulkanizácie. Ovplyvňuje mechanické vlastnosti a stabilitu kaučuku.
antioxidanty, antiozonanty	0-7	Spomaľuje účinok kyslíku O ₂ a ozónu O ₃ a spomaľuje degradačné efekty kovových nečistôt.
modifikátory	0-2	Modifikujú rozhranie polymér-plnivo.
zmäkčovadlá	0-250	Modifikujú mechanické a spracovateľské vlastnosti.
plnivá	20-400	Modifikujú mechanické vlastnosti, spracovateľské charakteristiky a cenu.

Ako vidieť, typické plnenie kaučuku plnivom môže byť i niekoľko krát vyššie (10-15 krát) než u iných prísad [5].

1.1 Kaučuk

Kaučuky a z nich vyrobené pryže sú neodmysliteľnou súčasťou moderného sveta. Kaučuk je základnou zložkou každej gumárenskej zmesi a dáva vulkanizátu charakteristické vlastnosti. Najpoužívanějšími kaučukmi sú prírodný kaučuk (NR), styrén butadiénový (SBR), polybutadiénový, polyizoprenový a butyl kaučuk. V roku 2007 sa na celom svete spotrebovalo 13,6 miliónov ton syntetického kaučuku a 9,7 ton prírodného kaučuku. Z dôvodu vyšších úžitkových vlastností syntetického kaučuku bude jeho spotreba podľa odborníkov neustále narastať na úkor prírodného kaučuku.

Podľa odborníkov spotreba syntetického kaučuku i naďalej porastie na úkor kaučuku prírodného z dôvodu jeho vyšších úžitkových vlastností. Celosvetová recesia v roku 2009 spôsobila, že došlo k poklesu spotreby kaučuku. Globálna ekonomika stále spomaľuje a poklesla i produkcia kaučuku zo strany najväčších dodávateľov [6, 7, 8].

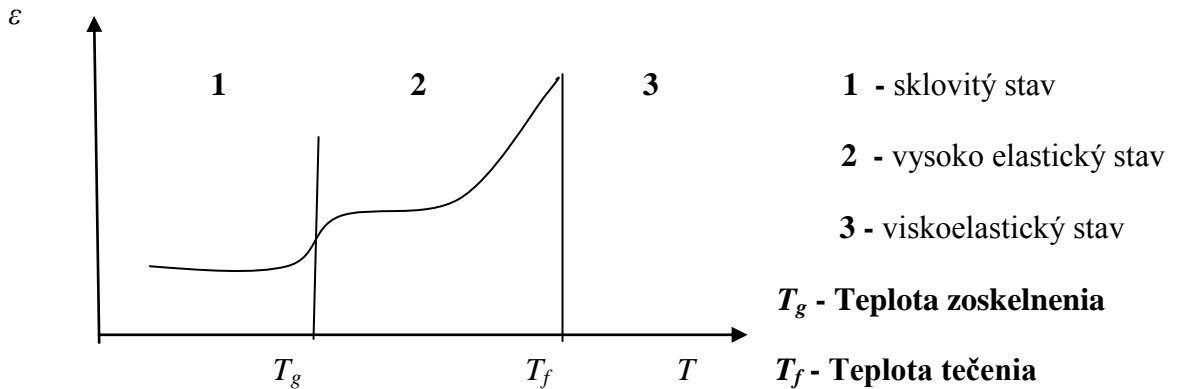
Kaučuk je makromolekulová látka získaná z latexu kaučukovníka alebo polymeráciou vhodných monomérov. Ide o polymér z mimoriadne vysokou elasticitou (pri izbovej teplote) a vynikajúcou vratnou deformáciou. Hovoríme teda, že vykazuje vysokoelastické chovanie (kaučukovité chovanie) = kaučukovitý stav.

Základné vlastnosti kaučuku:

- teplota skleného prechodu,
- viskozita,
- vulkanizovateľnosť (schopnosť elastoméru byť prevedený na pryž) [9, 10].

Správanie kaučukov v závislosti na teplote je možné vysvetliť na základe tepelného pohybu makromolekulárnych reťazcov či ich segmentov. Táto unikátna skupina polymérov sa vyskytuje nad T_g (teplota skleného prechodu) a pod T_f (teplota tečenia), teda v teplotnom intervale (Obr. 1). Tepelným pohybom sa tu prekonávajú medzimolekulárne sily, takže sa segmenty makromolekúl môžu medzi miestami kde sú viazané silnejšími sekundárnymi väzbami ohýbať prípadne voľne otáčať. Pri dostatočne vysokom polymeračnom stupni (vysokej molárnej hmotnosti) sa uvoľňuje rotačne vibračný pohyb segmentov do takej miery, že umožňuje zmeny konformácie celých makromolekúl pod vplyvom vonkajších mechanických síl. Pre tento stav sa vyžaduje malá medzimolekulová interakcia a nízka symetria štruktúry. Ak prestaneme silou pôsobiť zaujme klbko makromolekuly vplyvom tepelného pohybu segmentov opäť svoj najpravdepodobnejší tvar. Deformovaná vzorka sa teda

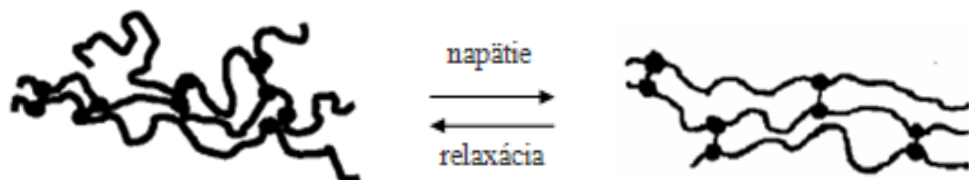
vráti do svojho pôvodného stavu. Dostatočné zapletenie makromolekúl (spojenie chemickou väzbou – zasieťovanie) spôsobené dlhými reťazcami (vysoké polymeračné číslo) zabraňuje viskóznemu toku materiálu (translačnému pohybu celých makromolekúl, ktorý nastáva nad T_f – makromolekuly po sebe kľžu) [4, 10, 11].



Obr. 1. Deformácia kaučuku pri konštantnom zaťažení pri zvyšujúcej sa teplote [11].

Kaučuky a kaučukové zmesi vykazujú viskoelastické chovanie komplikované vysokou elasticitou a časovo závislými javmi. Sieťovaním makromolekúl sa výrazne obmedzí tok materiálu a viskózna zložka deformácie vulkanizátu sa potom prejavuje predovšetkým ich ohrievaním pri cyklických deformáciách.

Samotná vysoko elastická deformácia sa vyskytuje len zriedka, zvyčajne ju sprevádza čiastočne plastická deformácia. Tento jav nastáva ak pôsobíme na kaučuk dostatočne dlho, uvoľňujú sa zapleteniny a preto je vylúčené, že po uvoľnení napätia by zaujali klbká makromolekúl svoj pôvodný tvar. Vykazujú teda navyše časovú závislosť. Viskoelastická odozva je preto chovaním zmiešaným, vykazujúcim charakteristiky deformácie ako telies elastických, tak aj telies viskózných (kvapalín). Vplyvom čiastočného toku materiálu dochádza v dôsledku určitého posunu makromolekúl vzájomne voči sebe ku vzniku určitej trvalej zostatkovej deformácie (tzv. creep) [10, 11, 12].



Obr. 2. Schematické znázornenie princípu kaučukovej elasticity.

1.2 PLNIVÁ

Využitie plnív v gumárenských výrobkoch je takmer tak staré ako použitie samotných kaučukov. Existujú rozličné typy gumárenských plnív s rôznou chemickou štruktúrou. Priemyselný trh vyprodukoval v roku 2006 približne 7,5 milióna ton plnív v odhadovanej cene 3-4 miliardy eur. Z toho asi 2,1 milióna ton sa každý rok použije v gumárenskom priemysle, pričom rámcové rozdelenie je nasledovné :

- 70 % sadze,
- 15 % kaolín,
- 8 % uhličitan vápenatý,
- 4 % zrážaná silika a iné [13].

Základnými a najviac používanými sú i v dnešnej dobe stále sadze, ale v neposlednom rade aj minerálne, inak nazývané i biele plnivá. Prvotným dôvodom pridávania plnív do kaučukových zmesí bolo pravdepodobne zníženie ceny výrobkov. Majú relatívne dlhú históriu, ale i napriek tomu stále zostávajú oblasti tejto vedy, ktoré dávajú možnosť novým objavom. Jedným z týchto dôvodov bola i neustála redukcia nákladov pri výrobe, čo spôsobilo, že veľa plnív je dodnes slabo popísaných a neexistujú jednoduché a jasné metódy podľa ktorých by sa dali charakterizovať samotné minerálne plnivá alebo povrchovo modifikované minerálne plnivá pre gumárenské zmesi. V súčasnej dobe je cena plnív stále prvoradá, avšak záujem o využitie plnív ako modifikátorov vlastností sa neustále zvyšuje a do značnej miery prekonáva dôraz na cenu, samozrejme s ohľadom na zamýšľané využitie [4, 9, 14].

Plnivá sú funkčne výhodné gumárenské prísady pridávané ku kaučukom spolu s ostatnými prísadami pred procesom výroby vo väčšom množstve (cca 30 hmotnostných %). Veľa gumárenských výrobkov by sme bez týchto pomerne malých časticových materiálov, tuhej práškovitej konzistencie, nemohli efektívne vyrábať [14, 15].

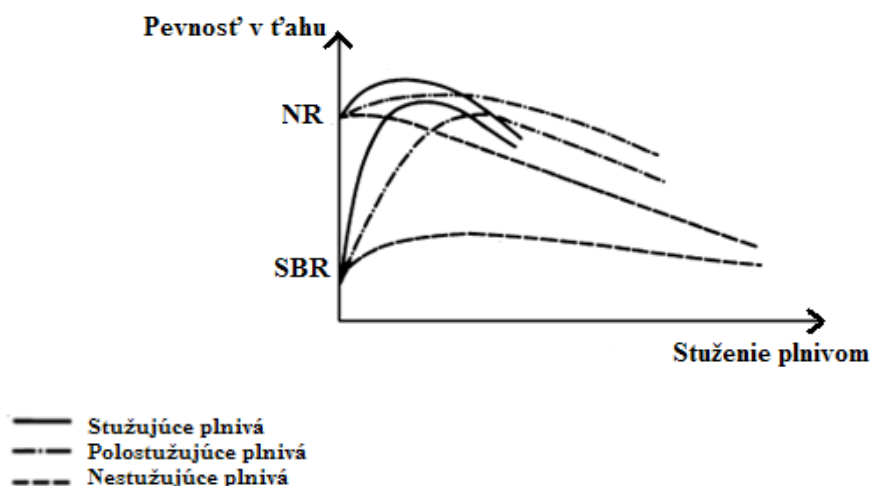
Tab. 2. Prehľad niektorých minerálnych plnív využívaných v gumárenskom priemysle [4].

plnivo	hlavný minerál(kryštalická fáza)	chemické zloženie	tvar
kaolín	kaolinit	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	doštičkovitý
kalcinovaný kaolín	metakaolinit	$Al_2Si_2O_7$	doštičkovitý s malým pomerom strán
kalcinovaný kaolín	amorfný	$Al_2Si_2O_7$	doštičkovitý s malým pomerom strán
silika	kremeň	SiO_2	kubický
silika	amorfný	SiO_2	agregáty
uhličitan vápenatý	kalcit	$CaCO_3$	hranatý s pomerom strán 3:1
mastenec	talk	$MgSiO_3$	doštičkovitý
sľuda	muskovit	$KFeMgAlSiO_n$	doštičkovitý
sľuda	phlogopit	$KFeMgAlSiO_n$	doštičkovitý
wolastonit	Wolastonit	$CaSiO_3$	ihlicovitý

Plnivá sú využívané z dôvodu:

➤ **Modifikácie fyzikálnych vlastností**

Predovšetkým znižujú elasticitu a zvyšujú tvrdosť, pevnosť v ťahu (prídavok plnív zvyšuje energiu potrebnú k pretrhnutiu, jej mierou je plocha pod ťahovou krivkou), zvyšujú oderuvzdornosť, znižujú ťažnosť a odrazovú pružnosť, menia farbu, mernú hmotnosť, adhéziu, elektrický odpor, odolnosť voči starnutiu, priepustnosť pre plyny a pary a podobne. Podľa obsahu plniva sa menia vlastnosti buď monotónne (tvrdosť, odrazová pružnosť) alebo sa zlepšujú len do určitého maxima (pevnosť) (Obr. 3), ďalším plnením by sa vlastnosti len zhoršovali.



Obr. 3. Stuženie kaučuku (NR, SBR) plnivom (typ plniva verzus pevnosť v ťahu).

➤ **Modifikácie spracovateľských vlastností**

Samotný kaučuk má slabé spracovateľské vlastnosti. Na uľahčenie spracovania musia byť za účelom lepšej tvarovej stálosti pridávané prísady v neelastickej forme ako sú plnivá.

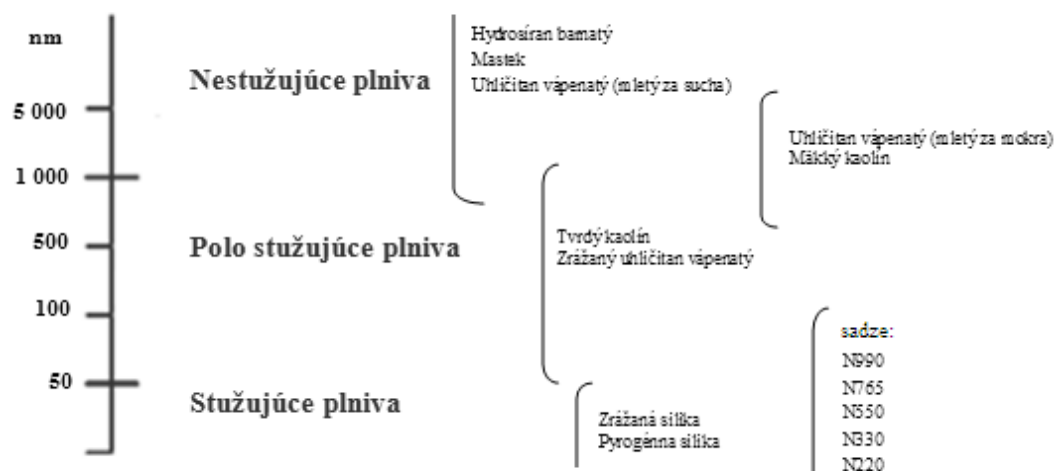
➤ **Zníženia ceny**

Objemová cena plnív je zvyčajne nižšia než cena kaučuku, v ktorom sú použité [4, 15, 16].

Účinok plnív nie je daný ich chemickým zložením, ale predovšetkým tvarom, veľkosťou častíc, ich distribúciou a povrchovou aktivitou. Preto i rozdelenie plnív je založené na stupni vystuženia kaučuku plnivom:

- **Nestužujúce plnivá**, ktoré vlastnosti vulkanizátu nezlepšujú. Častice sú príliš hrubé a podstatne zhoršujú mechanické vlastnosti. Pôsobia ako koncentrátoři napätia a fungujú ako miesta vzniku trhlin (napr. mäkký kaolín – veľkosť častíc cca 1 až 10 μm).
- **Polo stužujúce plnivá**, ktoré obvykle zvyšujú pevnosť v ťahu a štruktúrnu pevnosť, ale nie odolnosť proti oderu (napr. hrubé sadze, tvrdý kaolín – veľkosť častíc cca 0,1 až 1 μm).

Stužujúce plnivá, ktoré obvykle zvyšujú pevnosť v ťahu, štruktúrnu pevnosť a odolnosť voči oderu (napr. jemné sadze a zrážaná silika – veľkosť častíc cca 0,01 až 0,1 μm).

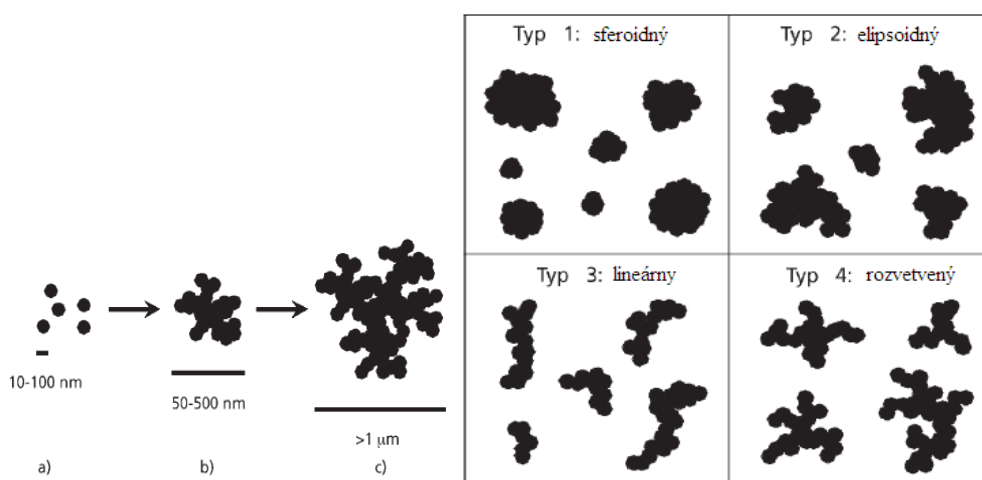


Obr. 4. Klasifikácia plnív podľa stupňa vystuženia kaučuku plnivom [17].

Všeobecne s klesajúcou veľkosťou častíc a teda rastúcim merným povrchom sa zvyšuje stupeň stuženia vulkanizátu. Platí teda zásada čím menšie častice tým lepšie stuženie [15, 16, 18].

Stužujúci účinok plniva (interakcia medzi kaučukom a plnivom) závisí na:

- veľkosti merného povrchu (rozsah 1 až 700 m²/g),
- distribúciu veľkostí častíc (plnivá so širokou distribúciou veľkostí častíc majú možnosť sa v matrici lepšie usporiadať a dávajú preto pri rovnakom dávkovaní kaučukovej zmesi vyššiu viskozitou než plnivá s úzkou distribúciou),
- tvarovom faktore (plnivá s väčším tvarovým faktorom, napríklad kaolín, dávajú väčší stužujúci účinok než plnivá s guľovými časticami),
- tvare primárnych častíc (guľa, kocka, kváder, doštička, ihla, vlákno...),
- rozmeroch a morfológii agregátov a schopnosti aglomerátov (tzv. časticovej siete) rozpadnúť sa v priebehu miešania. Časticové siete prestupujú vulkanizát ako samovoľne vznikajúce (obvykle fyzikálne viazané) nadmolekulárne štruktúry,



Obr. 5. Schematické zobrazenie štruktúry sadzí: a) primárne častice, b) agregát a jeho 4 rôzne tvarové typy, c) aglomerát [19].

- pórovitosti – mikropóry nachádzajúce sa na povrchu väčšiny plnív sú z hľadiska stuženia menej významným činiteľom, pretože sú veľmi malé nato, aby do nich prenikal polymérny reťazec. Z hľadiska chemického chovania povrchu je to dôležité predovšetkým u syntetických kremičitanov,
- chemickom zložení povrchu plniva, ale i kaučukových segmentov,
- štruktúre molekúl kaučuku,

- zmáčavosti plniva kaučukom, to znamená povrchovej aktivite danej povrchovou energiou plniva. Povrch aktívnych plnív sa vyznačuje vysokou povrchovou energiou (kaolín 500-600 mJm⁻²) v porovnaní s nízkou kohéznou energiou bežných kaučukov (15-60 mJm⁻²). To je dôvod prečo plnivá v kaučukovej matrici vytvárajú zložitejšie viazané útvary [4, 14, 15, 20].

Minerálne plnivá, ako kaolín či silika, majú často malú veľkosť častíc a teda veľký merný povrch i veľký tvarový faktor. Ale i napriek týmto výhodám majú relatívne slabý stužujúci účinok ak nie sú schopné adhézie s bežnou kaučukovou matricou. Obecne sú hydrofilné, ale stále reagujúce ako kyslé a teda schopné vytvárať vodíkové väzby.

Tab. 3. Prehľad veľkosti primárnych častíc minerálnych plnív a ich adhézie k elastomérom [4].

plnivo	veľkosť primárnej častice (μm)	adhézia plnivo-kaučuk
zrážaná silika	0,015-0,060	veľmi vysoká
pyrogénna silika	0,005-0,025	veľmi vysoká
kaolín	0,200-1,000	nízka
kalcinovaný kaolín	0,600-1,000	nízka
kalcinovaný kaolín	1,500-2,500	nízka
silanom upravený kaolín	0,200-1,000	veľmi vysoká

Všeobecne sa dajú plnivá rozdeliť podľa farby na sadze a svetlé plnivá. Podľa ich vplyvu na vlastnosti pryže ich delíme na aktívne, poloaktívne a tzv. neaktívne. Toto druhé delenie nie je úplne presné, ale vystihuje skutočnosť, že vplyv rôznych plnív na vlastnosti pryže nie je rovnaký [2].

2 MINERÁLNE/ SVETLÉ PLNIVÁ

Minerálne svetlé plnivá sú skupinou prírodných anorganických materiálov rôzneho chemického zloženia prakticky využívanou od počiatku priemyselného spracovávania kaučuku. Patria sem rôzne typy oxidu kremičitého, kremičitany, uhličitanu a sírany. Približne jedna tretina všetkých minerálov patrí do skupiny silikátov. V minulosti boli používané len ako nestužujúce prísady pre zníženie ceny a k dosiahnutiu svetlých farieb. Dnes ich využívame z dôvodu modifikácie vlastností.

V kaučukových zmesiach majú rôzny stužujúci účinok. Plnivá s vyššou aktivitou zásadne menia vlastnosti pryže, a to predovšetkým tvrdosť, modul, pevnosť, odolnosť oderu a odolnosť bobtnaniu. Plnivá s nižšou aktivitou sa používajú tam, kde je potrebná dobrá spracovateľnosť, nízka viskozita zmesi a dobrá trvalá deformácia (pre vytlačované farebné tesnenia, profily, hadice, atď.). V budúcnosti ich pravdepodobne budeme využívať predovšetkým z dôvodu rozsiahlych surovinových zdrojov, pretože surovinová základňa sadzí je obmedzená [9, 15, 16].

Spôsob získania a výroby minerálnych plnív:

➤ **Prírodné:**

Primárne – vyskytujú sa v ložisku, kde sa sformovali.

Sekundárne – sú erodované a transportované z primárneho miesta formovania a uložené na odľahlom mieste.

Takto vzniknuté plnivá sú vyťažené a následne mleté (za sucha, či za mokra pre získanie jemnejších častíc) na požadovanú veľkosť. Následné procesy ich spracovania zahrňujú:

Separáciu jemných a hrubých častíc na sieťach, vzduchom, vodnou flotáciou, alebo odstredivou filtráciou.

Odstránenie nečistôt praním, tepelnou úpravou, magnetickou separáciou alebo chemickou úpravou.

Povrchovú úpravu rôznymi chemikáliami k zvýšeniu interakcie s kaučukovou maticou.

➤ **Syntetické:**

Zrážané plniva sú vyrábané zrážaním roztokov za riadených podmienok. Zrážaním môžu vzniknúť primárne koloidné častice guľového, elipsovitého, valcového alebo trubkového tvaru navzájom kovalentne viazané do agregátov, alebo voľne fyzikálne

viazané aglomeráty [16, 21].

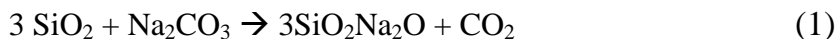
Najčastejšie uvádzané vlastnosti popisujúce plnivá sú: obsah vlhkosti, veľkosť primárnej častice, farba, veľkosť merného povrchu, olejová absorpcia, pH, distribúcia veľkosti častíc, miera znečistenia, chemické zloženie, hustota.

2.1 Oxid kremičitý SiO_2 (silika)

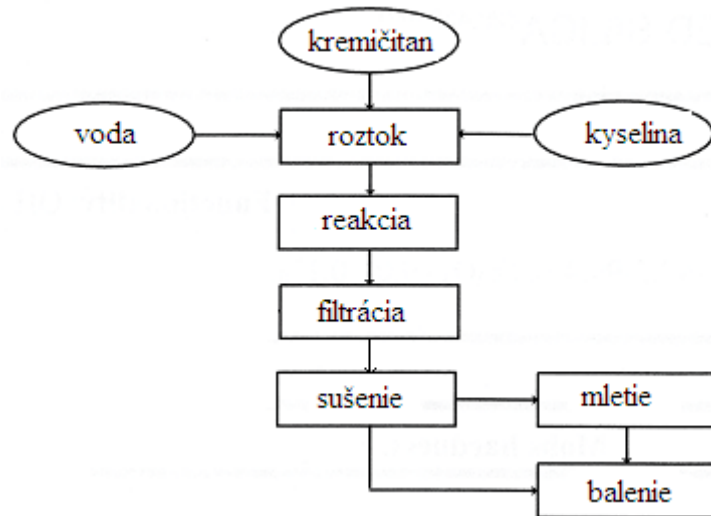
Približne jedna tretina všetkých minerálov patrí do skupiny silikátov. Do tejto skupiny zaraďujeme taktiež siliku, minerál zložený z jedného atómu kremíka a dvoch atómov kyslíka. Hlavnými dôvodmi využívania siliky sú chemická inertnosť, stálosť a v neposlednom rade i jej ľahká dostupnosť. Silika sa môže vyskytovať nielen ako prírodný materiál, ale je možné ju vyrábať i synteticky. Prírodné siliky rozdeľujeme na kryštalické (piesok, prírodný kryštalický kremeň) a zriedka sa objavujúce amorfné. Syntetické (amorfné) sú bielej farby a majú vysokú čistotu. Vyrábajú sa dvomi spôsobmi: mokrý spôsob (zrážaný oxid kremičitý) a pyrogénny alebo termálny (pyrogénny oxid kremičitý). Výsledné častice majú nízku hustotu, sú extrémne malé a majú preto veľký merný povrch [4, 14, 22, 23].

2.1.1 Zrážaný oxid kremičitý (precipitated silica)

Priemyselne je tento materiál vyrábaný v dvoch procesných krokoch. Prvým krokom je roztavenie piesku a jeho následná reakcia s uhličitanom sodným Na_2CO_3 . Výsledný kremičitan sodný je následne rozpustený za zvýšenej teploty (zabránenie vzniku gélu) v miešacej nádobe vo vode. Týmto spôsobom vytvoríme roztok vodného skla. V druhom kroku je roztok kremičitanu sodného neutralizovaný s kyselinou (zvyčajne chlorovodíkovou HCl alebo sírovou H_2SO_4) za vzniku siliky.

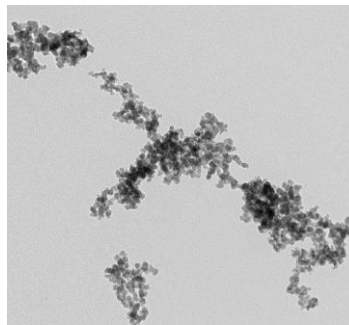


Táto neutralizácia sa uskutočňuje vo vyhrievanom reaktore za neustáleho miešania. Nahradením kyseliny čiastočne alebo úplne kovovými soľami dostaneme kovové kremičitany [5, 14, 24, 25].



Obr. 6. Mokrý spôsob výroby siliky [14].

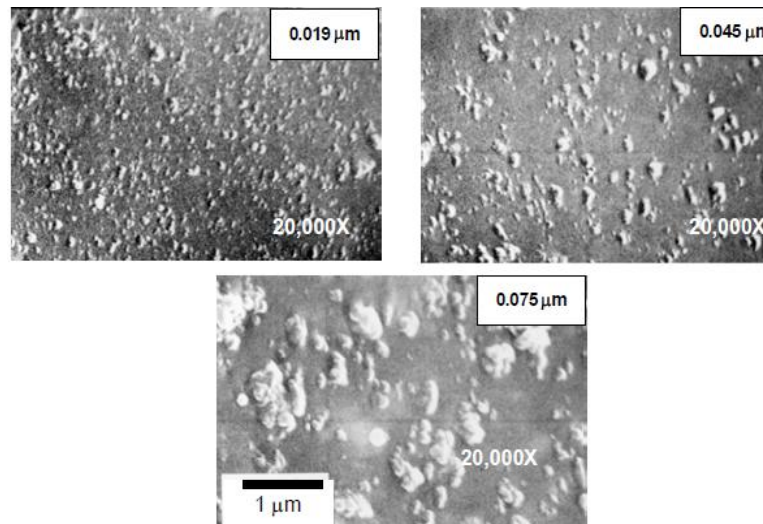
Chemické zloženie: SiO_2 97,5-99,4 %; Fe_2O_3 0,01-0,1 %; Al_2O_3 0,6 %; TiO_2 0,07 %; CaO 0,5 %; MgO 0,2 %; Na_2SO_4 0,8-1,5 %.



Obr. 7. Zrážaný oxid kremičitý [17].

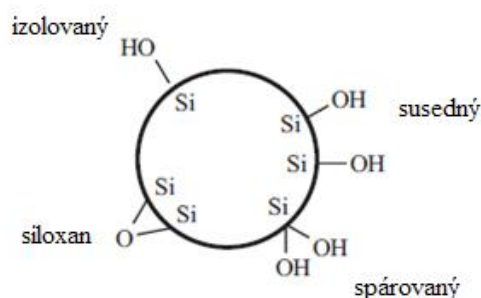
Zrážaný oxid kremičitý je najbežnejší typ siliky používaný v gumárskom priemysle. Sú to biele, ľahké častice (hustota cca 2 g/cm^3) amorfného charakteru, ktoré majú veľmi dobrý stužujúci účinok na pryž. Pre gumárské výrobky sa najčastejšie používa silika s merným povrchom 25 až $220 \text{ m}^2/\text{g}$ [4, 9,16].

Silika sa nachádza vo forme podobnej sadziám. V procese zrážania vznikajú najskôr približne guľové primárne častice (veľkosť 5-40 nm), ktoré následne vytvárajú agregáty veľkosti 100 až 500 nm a aglomeráty nad 500 nm. Podobne ako u sadzí sa i aglomeráty častíc siliky v priebehu miešania v kaučukových zmesiach čiastočne rozpadnú [19, 26].



Obr. 8. Elektrónová mikroskopia vulkanizovanej zmesi zrážanej siliky veľkosti 20 nm (30dsk) v NR ukazujúca vznik agregátov či aglomerátov (40-100 nm v priemere) [22].

Silika obsahuje približne 12 % vody, pričom 4 až 8 % je chemicky viazanej v silanolových skupinách (stanovuje sa žiňaním pri 1000 °C) a zvyšok je voľná voda fyzikálne absorbovaná na povrchu. Ak prekročíme hranicu 4-7 % vody voľne viazanej na povrchu, hrozia technologické problémy (horšie miešanie a odolnosť tepelnému starnutiu). Povrch siliky okrem obvyklej adsorbovanej a viazanej vody obsahuje siloxanové skupiny Si – O – Si a silanolové skupiny Si – OH zaberajúce priestor ako izolované, susedné, spárované (Obr. 9). Vysoký stupeň týchto skupín na povrchu dáva plnivú extrémne polárny charakter, ktorý je schopný reagovať s polárnymi prísadami. Zrážaná silika obsahuje viac silanolových skupín než pyrogénna silika.



Obr. 9. Siloxanové a silanolové skupiny na povrchu hydrofilnej siliky [4].

Silika má kyslý charakter vďaka kyslým silanolovým skupinám na povrchu. Spomaľuje preto vulkanizáciu sírou a dostávame tak nižší stupeň zosieťovania. V prítomnosti siliky je

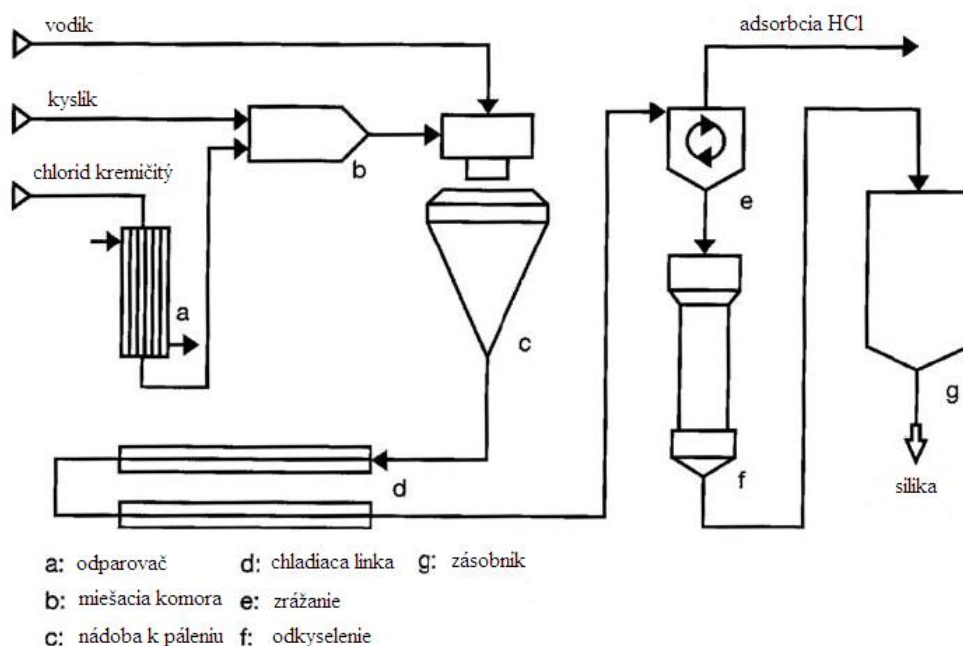
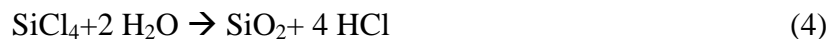
teda ťažké odlišiť vplyv stuženia plnivom a vplyv zmeny sieťovej hustoty. Vplyv stuženia silikou je preto lepšie študovať na systémoch sieťovaných peroxidom, ktorých sieťová hustota prítomnosť siliky neovplyvní.

Častice siliky vytvárajú v kaučukovej matrici oveľa pevnejšiu časticovú sieť než častice sadzí a to z dôvodu, že u siliky je vzájomné pôsobenie medzi časticami veľké. To sa prejavuje vyššou viskozitou oproti kaučukovým zmesiam so sadzami [4, 9, 14, 15, 16].

Prvotné využitie v gumárenských zmesiach bolo do behúňov osobných, neskôr i terénnych plášťov kde zlepšovali odolnosť proti vzniku a rastu trhlín (odolnosť proti pretrhnutiu), štruktúrnu pevnosť, avšak boli použité i pre podrážky na topánky. Je teda významným konkurentom sadzí vo vystužovaní pneumatík. Neskôr sa využívali v zmesiach pre nánosovanie syntetických textilov a oceľových kordov [13, 15, 24].

2.1.2 Pyrogénny oxid kremičitý (fumed, pyrogenic, thermal silica)

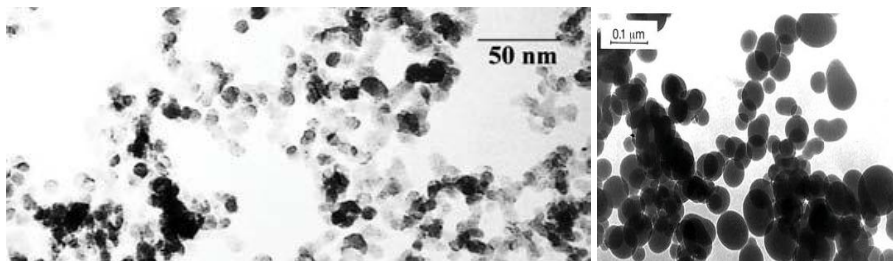
Pyrogénny oxid kremičitý sa vyrába hydrolyzou pary chloridu kremičitého SiCl_4 v plameni vodíka a kyslíka, teda parou zriedenou vzduchom za zvýšenej teploty (3, 4). Okamžite potom nasleduje uhasenie, premývanie a následne sušenie.



Obr. 10. Suchý spôsob výroby siliky [14].

Teplota reakcie je okolo 1 800 °C. Formovaná HCl je následne recyklovaná. Veľkosť častíc je daná riadeným pomerom vstupných zložiek [14, 27].

Chemické zloženie: SiO₂ 96-99,8 %; Al₂O₃ 0,05-1,3 %; Fe₂O₃ 0,003-0,06 %; TiO₂ 0,03 % [14].

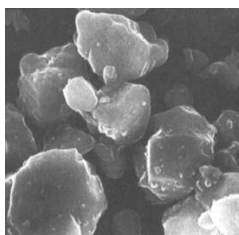


Obr. 11. Pyrogénny oxid kremičitý [14].

Pyrogénny oxid kremičitý pridávame predovšetkým do silikónového kaučuku (obvyklý merný povrch v kaučukoch vulkanizovaných za tepla je 200 až 300 m²/g a za studena cca 150 m²/g, pretože sa plnia menej aktívnym plnivom). Je to najaktívnejšie svetlé plnivo s veľkou čistotou (> 99 %). Veľkosť jeho primárnych častí je v rozmedzí 5-50 nm. Vyskytuje sa však aj vo forme aglomerátov.

Obsahuje menej než 2 % vody a stopy HCl. Svojou značnou kyslosťou (pH = 4) retarduje sírnu vulkanizáciu. Je veľmi dobrým výstužným plnivom, ale nie je ľahké ho dispergovať do bežných kaučukových zmesí (veľmi nízka hustota). Nielen jeho vysoká reaktivita, ale taktiež jeho vysoká cena obmedzuje jeho ďalšie využitie pre iné kaučuky než silikónové. Pyrogénna silika má dobré elektrické vlastnosti, je transparentná a za vysokých teplôt veľmi stabilná. Tieto vlastnosti ju predurčujú k použitiu so silikónovým kaučukom. Povrch pyrogenného SiO₂ sa pre niektoré aplikácie upravuje (hydrofobizuje) pomocou silanov, pretože jeho povrch je vysoko aktívny a obsahuje silanolové skupiny spôsobujúce hydrofilnosť plniva [4, 9, 24, 25, 27].

2.1.3 Mletý prírodný kryštalický kremeň



Obr. 12. Mletý prírodný kryštalický kremeň [17].

Nachádza sa v prírode ako minerál obsahujúci 70 % siliky a 30 % kaolínu. Kryštalická silika môže byť pomletá na častice 2 až 20 μm a používaná vo veľkom množstve ako jemne stužujúce plnivo s obsahom viac ako 99 % SiO_2 do lacných gumárenských výrobkov obzvlášť silikónových. Po mletí nasleduje čistenie v prúde vzduchu [9, 16, 28].

2.2 Hydratovaný kremičitan hlinitý (kaolín)

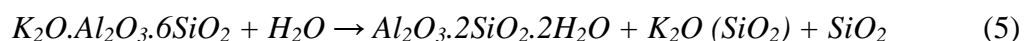
Kaolín je technický názov pre svetle sfarbenú zeminu tvorenú jemnými časticami rôznych zvetraných minerálov. Hlavnou zložkou je kryštalický kaolinit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Z dôvodu nízkej ceny (nižšej ako u siliky) a možnosti výberu vystuženia (mäkký či tvrdý kaolín) je najpoužívanejším svetlým plnivom.

Chemické zloženie: SiO_2 38.5-63 %, Al_2O_3 23-44.5 %, Fe_2O_3 0.2-1 %, TiO_2 0.2-1.9 %, K_2O 0.8-1 % [14, 24].

Dnes patrí kaolín medzi najdôležitejšie minerálne plnivá pre gumárenské zmesi (spotreba viac ako 50 % objemu minerálnych plnív) a z celkovej spotreby plnív pre gumárenské zmesi predstavuje cca 15 % [16].

Ku kaolinizácii, čiže premene hlinitých kremičitanov (živce, sľudy) dochádza rozkladom (zvetraním) hornín bohatých na živce v podmienkach teplého a vlhkého podnebia, v kyslom prostredí, alebo hydrotermálnym rozkladom, čiže premeny z rôznych hornín bohatých na živce [29].

Rozpad živcov kaolinizáciou vyjadruje rovnica (2):



živce (draselný)

kaolinit

(tento vzorec je len základný. Je pochopiteľné, že v tomto procese figurujú i ďalšie zložky napr. železité) [30].

Je to svetlohnedá, šedá, nažltlá či biela častica (po vypálení) o hustote 2,58 až 2,6 g/cm^3 (2,2–2,63 g/cm^3 kalcinovaný) a teplote tavenie $T_m = 1\,800\text{ }^\circ\text{C}$ [14].



Obr. 13. Farebná rôznorodosť kaolínu.

Povrch kaolínov ako aj iných kremeňov je z oxidu kremičitého (SiO_2), ktorý hydrolyzuje na silanolový ($-\text{SiOH}$). Tieto silanolové skupiny sa správajú ako kyseliny $\text{pH} = 4-5$ ($-\text{SiOH}^+$) a sú chemicky aktívne. Plochy doštičiek sú nabité záporne, zatiaľ čo hrany majú kladný náboj. Samostatná častica kaolinitu má tvar šesťuholníkovej tabule. Tieto doštičkové tabule pseudohexagonálneho tvaru sú navzájom viazané v blokoch vodíkovými mostíkmi. Rozptýlenie v kaučuku v priebehu spracovania preto nie je ľahké [5, 16].

Kaolín je hydrofilný, obsahuje okolo 14 % kryštalickej vody. Pre gumárenské účely sa však dodáva sušený na vlhkosť pod 1 %. Kompatibilita s matricou môže byť vylepšená povrchovou úpravou, pre bezvodné aplikácie je táto úprava nutná [5, 28].

Charakteristickými vlastnosťami kaolínu sú žiaruvzdornosť a plasticosť. Počas schnutia sa málo zmršťuje. Ľahko sa disperguje a má dobrú abrazivitu (obrusovanie). Vo vulkanizátoch zvyšuje kaolín modul a pevnosť. V SBR je ním možné dosiahnuť pevnosť pryže až 10 MPa. To je pre väčšinu technických výrobkov postačujúce. Táto pevnosť je sprostredkovaná Van der Waalsovými silami medzi primárnymi časticami [9, 31]. Najbežnejšou klasifikáciou používanou v gumárenskom priemysle je klasifikácia na dva typy a to tvrdý a mäkký kaolín.

Tab. 4. Stredná veľkosť primárnej častice a merný povrch tvrdého a mäkkého kaolínu.

	Stredná veľkosť častice (μm)	Merný povrch (m^2/g)
Mäkký kaolín	1,20-2,00	15-20
Tvrdý kaolín	0,25-0,50	20-26

Tvrдый kaolín je používaný ako polostužujúce plnivo pre kaučuky, kde poskytuje dobré mechanické vlastnosti ako: vysoký modul, pevnosť v ťahu, dobrú odolnosť voči oderu. Dáva vyššie stuženie a vyššiu pevnosť v ťahu než mäkký. Nevýhodou zmesi s takýmto kaolínom je, že majú horšie spracovateľské vlastnosti. Príčinou tejto nevýhody spôsobujúcej dlhšiu dobu vulkanizácie je, že tvrdé kaolíny absorbujú viac urýchľovačov.

Mäkký kaolín je hrubšie zrnitý, lepšie kryštalizovaný než tvrdý kaolín. Má nízky stužujúci efekt pre kaučuky, ktorým poskytuje nižší modul, pevnosť v ťahu, odolnosť voči oderu. Je rýchlejšie lisovateľný ako tvrdý kaolín, avšak s horšími vlastnosťami konečného výrobku oproti tvrdému kaolínu [5, 13, 16, 17, 24]

Tab. 5. Prehľad vlastností popisujúcich rôzne formy kaolínov [4].

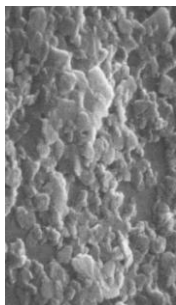
typ kaolínu	jemnejší kaolín.....hrubší kaolín					kalcinovaný kaolín	
						metakaolín	amorfný
veľkosti merného povrchu (v m ² /g)	30	16	13	10	7,5	12	8,5
povrchová koncentrácia hydroxilových skupín (nm ⁻²)	8	8	8	8	8	1	1
obsah vlhkosti (%)	2	1,4	1,2	1	0,7	0,3	0,2
absorpcia vody	veľmi vysoká	vysoká	priemerná	nízka	nízka	veľmi nízka	veľmi nízka
adsorpcia urýchľovaču a peroxidu	veľmi vysoká	vysoká	vysoká	priemerná	priemerná	veľmi nízka	nulová

Následne rozdelenie kaolínov na základe ich úpravy či spracovania je hlavne z dôvodu odstránenia nečistôt a príliš veľkých častíc.

2.2.1 Vzduchom triedený kaolín (Airfloat clay)

Vzduchom triedený kaolín je kaolín mletý za sucha, v ktorom sa následne pomocou vzduchovej separácie odstráni nečistoty a súčasne sa kontroluje veľkosť častíc (hrubšie podiely) ako je kremeň, slúda a iné. Získava sa tak zo surového kaolínu 15-50 % využiteľnej čistej suroviny.

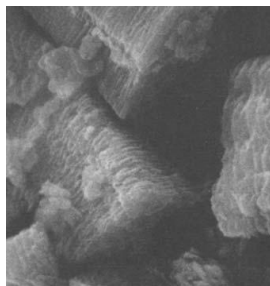
Viac ako 80 % takto získaného kaolínu sa používa pre gumárenský priemysel. Vysoký obsah Al₂O₃ a nízky obsah alkálií mu dodávajú vysokú stabilitu pri vyšších teplotách. Okrem vysokej stability v žiari má výbornú plasticnosť. Vzduchom triedený kaolín je lacnejší než premývaný, ale nedá sa dobre kontrolovať veľkosť jeho častíc. Je však s obľubou využívaný, pretože premývaný má horšiu farbu, viac nečistôt a vodou rozpustiteľné soli [5, 25].



Obr. 14. Vzduchom triedený kaolín [17].

2.2.2 Premývaný kaolín (Water-washed clay)

Úprava tohto kaolínu zahrňuje mletie a oddelenie nečistôt vo vode. Je teda odstredený alebo hydrocyklonovaný z dôvodu odstránenia nečistôt. Prečistená ílovitá kaša je buď zbavená vody (redukuje rozpustiteľné nečistoty) a vysušená, alebo koncentrovaná do 70% sušiny a predávaná v kašovitej forme. Má menší priemer častíc a belšiu farbu než plavené kaolíny. Sú teda často upravované pre zlepšenie jas. Takáto úprava pre belšiu farbu obsahuje chemické bielenie, alebo i vysoko intenzívne magnetické separovanie na odstránenie železa a titánových nečistôt. Takýto produkt dáva kaučukovým zmesiam dobré stuženie s možnosťou ovplyvniť pH, farbu a veľkosť častíc [5, 16, 25].



Obr. 15. Premývaný kaolín [17].

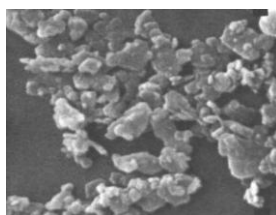
2.2.3 Kalcinovaný kaolín (Calcined clay)

Kalcinovaný kaolín je zvyčajne premývaný mäkký kaolín, ktorý je kalcinovaný (žíhaný pri 700 až 1 000 °C) buď čiastočne alebo úplne na odstránenie hydroxylových skupín z povrchu, teda zbavenie sa viazanej vody (cca 13 %). Takouto úpravou dochádza k chemickým i fyzikálnym zmenám. Gumárenský kalcinovaný kaolín má i po kalcinácii dostatok povrchových silanolových skupín schopných reagovať s komerčnými organosilánmi a ďalšími väzobnými činidlami. Na rozdiel od hydratovaných kaolínov vyniká bielou farbou. Kalcináciou sa zvyšuje jas, nepriehľadnosť, absorpcia oleja, tvrdosť a poskytuje tvrdšie, viac pórovité častice. V priebehu kalcinácie sa často znižuje tvarový faktor.

Zvyšuje sa priemerná veľkosť častíc (ktorá sa následne zníži mletím) a zvyšuje sa belosť kaolínu. U bezvodých je povrch často modifikovaný. Takáto modifikácia ponúka dobré stuženie, odolnosť voči vode a dobré elektrické vlastnosti.

Nové typy kalcinovaného kaolínu sa pripravujú rýchlou kalcináciou, čo vedie k vzniku vnútorných dutín a k poklesu mernej hmotnosti z cca $2,65 \text{ g/cm}^3$ na $2,05 \text{ g/cm}^3$.

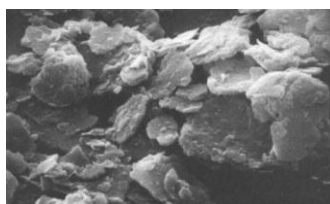
Hlavnou výhodou týchto nových typov je zlepšenie stužujúcich vlastností a výrazné zlepšenie farby [4, 5, 16].



Obr. 16. Kalcinovaný kaolín [17].

2.2.4 Delaminovaný kaolín (Delaminated clay)

Delaminovaný kaolín je oddelený z vody premývaním a trením drvený. Je mletý v atritore kvôli zníženiu kaolinitových hromád a rozdeľovaný na jednotlivé tenké a široké kaolinitové doštičky. Takéto rozdelenie zlepšuje jas a nepriehľadnosť, čím sa zväčší povrch a následne i stuženie kaučukových zmesí. Tento typ kaolínu má najvyšší tvarový faktor a výrobky teda najvyššiu tuhosť. K rozrušovaniu sa niekedy používajú i chemické prostriedky [5, 16].



Obr. 17. Delaminovaný kaolín [17].

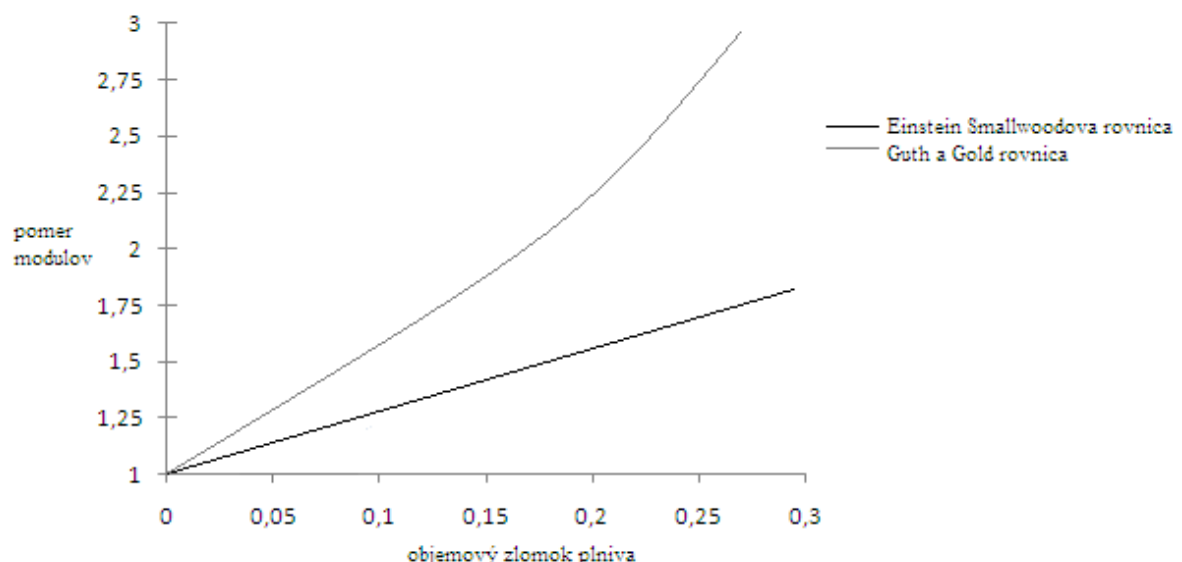
Hlavným svetovým využitím kaolínu je papier. Menšie, ale nezanedbateľné množstvo slúži na výrobu kaolínu pre plnenie kaučukov. 80 % kaolínu použitého v gumárenskom priemysle je vzduchom triedený kaolín. Premývaný a delaminovaný kaolín sa používajú predovšetkým pre zlepšenie farby, fyzikálnych vlastností a odolnosti oderu. Kalcinovaný a povrchovo modifikovaný kaolín zlepšujú predovšetkým elektrické vlastnosti a uľahčujú vytlačovanie [5].

3 VISKOZITA DISPERZNÝCH SYSTÉMOV

Viskozita disperzie je v dôsledku prítomnosti disperzných častíc (minerálne plnivo) vždy vyššia než viskozita disperzného prostredia (parafínový olej). Disperzné častice minerálneho plniva značne prevyšujú rozmery molekúl disperzného prostredia parafínového oleja. Disperzné častice pri toku vykonávajú translačný pohyb a vrstvička kvapaliny, ktorá prilieha k ich povrchu vykonáva tento pohyb s nimi. Pri miešaní sa teda pôsobením disperzných častíc menia dráhy jednotlivých molekúl oleja čo vedie až k premiešaniu jednotlivých vrstiev. Častice taktiež znižujú priestor, ktorý zaujíma v prúde kvapalina sama a tým zväčšujú priemerný gradient rýchlosti v smere kolmom na smer prúdenia. Takto vzniknutý gradient premení v disperznom systéme nevratne viacej práce na teplo než pri prietoku čistého disperzného prostredia [32, 33].

3.1 Nepravidelná štruktúra plnív a vystuženie kaučuku

Vzťah medzi vlastnosťami plnív a stužením elastomeru sa zvyčajne študuje na statickom, či dynamickom (šmykovom, ťahovom) module. U plnených zmesí je najčastejším kritériom modulu hodnota napätia pri preťažení o 300 % tj. M300. Pri malých koncentráciách plnív sa M300 mení málo, pri veľkých vzrastá modul s koncentráciou strmo.



Obr. 18. Závislosť pomeru modulov f na objemovom zlomku plniva s guľovými časticami ϕ [17].

Nevýhodou týchto pozorovaní je, že medzi jednotlivými plnivami sú veľké rozdiely vo vplyve na modul. Ukázalo sa však, že pri danej koncentrácii plniva platí uspokojivá lineárna úmernosť medzi hodnotou modulu M300 a hodnotou olejovej adsorpcie. Problémom je, že táto závislosť platí len pre sadze ak významne neznižujú sieťovacia účinnosť. U minerálnych plnív ako silika nastávajú značné odchýlky, pretože svojou kyslosťou sieťovacie účinky síry značne znižujú. Výsledný modul je preto nižší a nevypovedá presne o nepravidelnosti štruktúry plnív a vystužení kaučuku [9, 34].

Plnený polymérny systém je zložený z rozptýlenej fázy plniva a spojitej fázy polyméru. Dohromady tieto fázy tvoria suspenziu. Je však ťažké pozorovať vplyv plnív v konkrétnej kaučukovej zmesi a výsledky adekvátne a presne vyhodnotiť.

Dôvodom skúmania odlišnou metódou riešenou v tejto práci je práve vyššie uvedená zložitosť správania sa kaučuku a jeho unikátne vlastnosti. Skúmanie dvojfázového systému pre stanovenie reologických charakteristík, kde jedna fáza je pevná (častice plniva) a druhá fáza je voda či organické kvapaliny (benzén, olej), je oveľa jednoduchšie. Skúmaním štruktúry a správania samotných, či modifikovaných plnív pomocou viskozity olejovej disperzie by mali byť výsledky presnejšie, pretože môžeme zanedbať vplyv zložitej, ťažko pozorovateľnej makromolekulárnej látky ako je kaučuk a môžeme merať za izbovej teploty. Klasické prístupy k elasticite plneného kaučuku nie sú dostatočné na fyzikálny opis už spomínaného nepravidelného systému. Namiesto toho musíme vychádzať z rôznych teoretických metód zaoberajúcich sa rôznymi interakciami a následne výstužnými mechanizmami [34, 35].

3.1.1 Teoretické metódy a predpoklady

Gulovitým časticiam bolo v minulosti venovanej viac pozornosti než negulovitým a asymetrickým. Preto je väčšina teoretických metód platná len pre sadze. V prípade zriedenej suspenzie gulovitých častíc je nárast šmykového modulu G plneného kaučuku rovný:

$$f = \frac{G}{G_0} = 1 - \frac{15(1-\nu_m)\left(1-\frac{G_1}{G_0}\right)\varphi}{7-5\nu_m+2(4-5\nu_m)\frac{G_1}{G_0}} \quad (6)$$

kde,

fpomer modulov (f je priamo úmerný φ)

Gšmykový modul zmesi

G_0šmykový modul matrice

G_1šmykový modul plniva

φ objemový zlomok plniva v zmesi

ν_m Poissonov koeficient matrice

Vychádzame z predpokladu, že v zriedenej suspenzii tvrdých guľovitých častíc v nestlačiteľnej matrici by mal byť nárast šmykového modulu plnených zmesí popísaný *Einstein-Smallwoodovou rovnicou*:

$$f = \frac{G}{G_0} = 1 + 2,5\varphi \quad (7)$$

($G_1 \gg G_0$; $\nu_m = 1/2$)

U aktívnych plnív nie je pomer f jednoduchou funkciou objemového zlomku plniva, ale závisí na takzvanom efektívnom objemovom zlomku plniva. Tento objem vypočítaný podľa Einsteinovej rovnice z experimentálnej hodnoty viskozity. Zahŕňa i časť kaučukovej matrice zadržanú v štruktúre agregátu plniva [20, 34, 36].

Hore uvedený vzťah (7) vychádza z rovnice, ktorú odvodil Einstein v roku 1906 pre viskozitu suspenzie η .

$$\eta = \eta_0(1 + \alpha_E \cdot \varphi) \quad (8)$$

kde,

η_0viskozita čistého disperzného prostredia

α_EEinsteinova konštanta $\alpha_E = 2,5$

Rovnica vyjadruje závislosť viskozity zriedených disperzných systémov η na koncentrácii disperzného podielu (objemovej frakcii) φ , ktorého častice sú tuhé nedeformovateľné gule bez elektrického náboje, veľké v porovnaní s molekulami disperzného prostredia, ale malé v porovnaní s priestorom, v ktorom k prúdeniu dochádza.

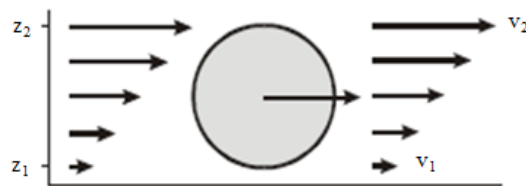
Podľa Einsteinovej rovnice je teda viskozita zriedených disperzných systémov s tuhými guľovitými časticami nezávislá na stupni disperzity. Reiner a Kurgaev zistili pri overovaní Einsteinovej rovnice pre plnivá, že rovnica s $\alpha_E = 2,5$ platí pre koncentrácie plnív $\varphi = 0,003$ až $0,05$. S dostatočnou presnosťou platí do objemových zlomkov cca $0,01$

[18, 36].

Odchýlky môžu byť spôsobené:

- nabobtnaním častíc disperzným prostredím,
- adsorpciou disperzného prostredia na povrchu častice [32].

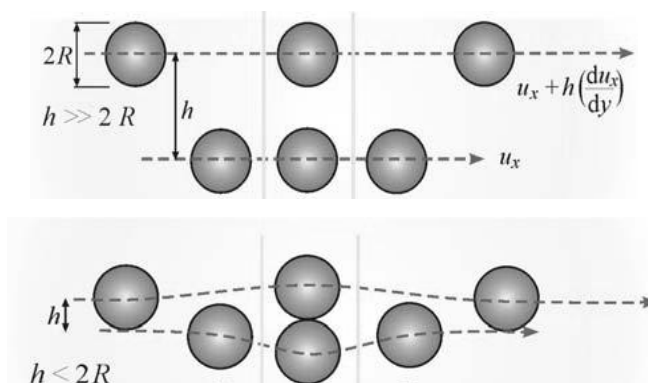
Problémom je fakt, že Einsteinova rovnica bola odvodená za predpokladu, že sa uplatňujú len interakcie medzi časticami a disperzným prostredím.



Obr. 19. Gul'ová disperzná častica unášaná tečúcim disperzným prostredím [36].

Gul'ová disperzná častica unášaná tečúcim disperzným prostredím sa ocitne v rýchlostnom gradiente. Ak má kvapalina vo výške z_1 rýchlosť v_1 , potom vo výške $z_2 = z_1 + 2R$ naberá rýchlosť $v_2 = v_1 + 2R \cdot (dv/dz)$, R – polomer častice.

V systémoch obsahujúcich väčšie hmotnostné percento disperzných častíc (plnivá cca 30 hmot. %) je nutné uvažovať i so vzájomným ovplyvňovaním častíc pri prúdení. Častice sa pri prúdení vzájomne ovplyvňujú a spôsobujú určitú zmenu trajektórie kvapaliny, tým dochádza k spotrebe energie a následne k zvýšeniu viskozity [33].



Obr. 20. Poloha dvoch častíc v tokovom poli v rôznych časových okamžikoch, na dvoch vzdialených hladinách ($h \gg 2R$) a dvoch blízkyh hladinách ($h \ll 2R$) [33].

Pretože pravdepodobnosť vzájomného priblíženia dvoch častíc je úmerná štvorci objemo-

vého zlomku, Einsteinovu rovnicu je preto nutné rozšíriť o ďalšie členy:

$$\eta = \eta_0 + (1 + 2,5\varphi + k_2 \cdot \varphi^2 + k_3 \cdot \varphi^3 + \dots) \quad (9)$$

[32].

Guth a Gold pridali k pôvodnej Einsteinovej rovnici kvadratický člen a pre vyšší podiel plnenia dostali vzťah (7) :

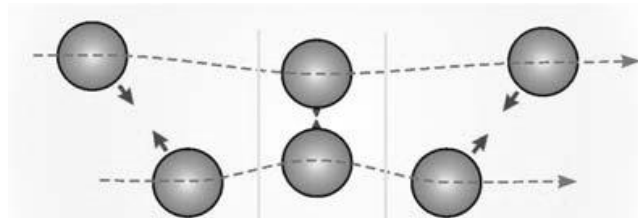
$$f = \frac{\sigma}{\sigma_0} = 1 + 2,5 \cdot \varphi + 14,1\varphi^2 \quad (10)$$

Vplyv vyšších koncentrácií plnív (až do plnenia obvyklého v aplikáciách $\varphi \sim 0,35$) niekedy lepšie popisuje teoretická aproximácia:

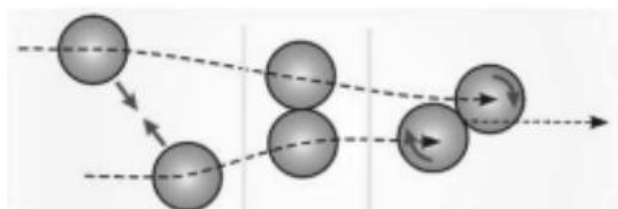
$$f \approx 1 + 2,5\varphi + 5,0\varphi_2 + \dots \approx 1 + \frac{2,5\varphi}{1-2\varphi} \quad (11)$$

[20].

Je nutné vziať do úvahy vplyv príťažlivých síl medzi časticami. Častice sa vzájomne príťahujú a to prispieva k deformácii dráhy, brzdeniu a vzrastu viskozity. Tieto efekty vzrastajú s rastúcou veľkosťou síl medzi časticami.



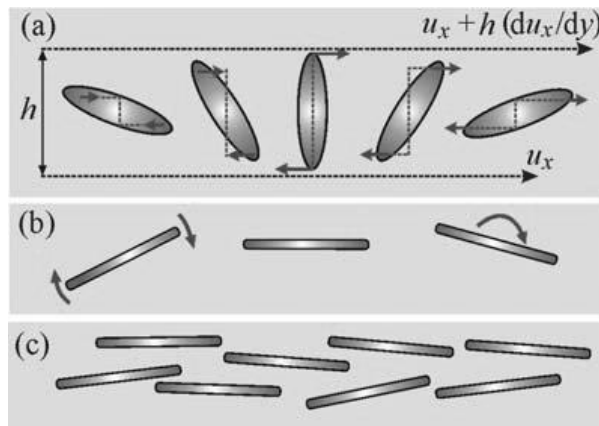
Obr. 21. Mierne príťažlivé sily častíc spôsobujúcich deformáciu trajektórií pri toku [33].



Obr. 22. Silné príťažlivé sily vedúce k vytváraniu rotujúcich dubletov pri toku [33].

Silné príťažlivé sily vedú k vytváraniu rotujúcich dubletov a tento jav predstavuje ďalšie zvýšenie viskozity – Brawnov pohyb je zanedbateľný [33].

Dôležitý je taktiež vplyv tvaru častíc. Anizometrické častice vykonávajú pri toku rotačný pohyb. Tento rotačný pohyb a súčasné zvýšenie viskozity je spôsobené tým, že relatívna rýchlosť kvapaliny voči častici má v rôznych vrstvách rôzne znamienko a veľkosť. Ak sú častice silne anizometrické je ich pohyb oveľa intenzívnejší než u častíc izometrických. Pre udržanie takéhoto pohybu je nutné ďalšie zvýšenie energie a viskozita vzrastá [32].



Obr. 23. Rotačný pohyb anizometrických častíc v tokovom poli [33].

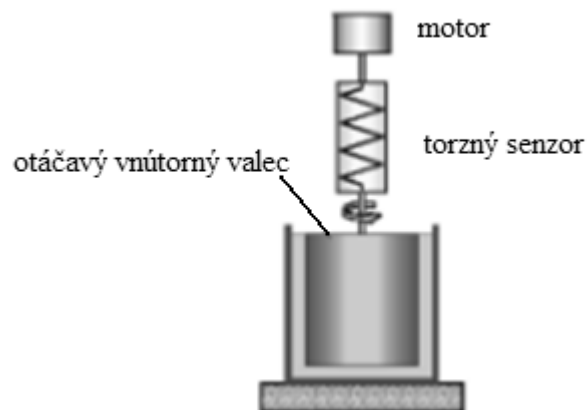
- Otáčavý moment častice závisí na jej orientácii relatívne ku smeru toku. Ak je častica kolmo ku smeru toku tak sú otáčavý moment a uhlová rýchlosť najväčšie a najmenšie ak je častica postavená paralelne.
- Pri paralelnej orientácii je otáčavý moment nulový. Dalo by sa očakávať, že častice zaujmú paralelné postavenie v smere toku a rotácia ustane. Vplyvom Brownovho pohybu sa však častice z času na čas ľahko pootočia a potom pôsobením síl dochádza k rotácii.
- Ako rastie pomer osí, rastie zmena uhlovej rýchlosti a i napriek rotácii častíc väčšinu času strávia v paralelnej orientácii. U silne anizometrických častíc rotácia spočíva v príležitostných obratoch o 180° a má malý vplyv na viskozitu. Takáto kvapalina už nie je opticky izotropná, ale nastáva u nej dvojlom za toku. Jeho objavenie je jasným dôkazom, že častice sú silne anizometrické [23, 33].

Viskozita sústav obsahujúcich anizometrické častice závisí na rýchlosti prúdenia. Rýchlostný gradient orientuje dlhšiu osu anizometrickej častice po smere toku. Proti tejto orientácii pôsobí tepelný pohyb častice, ktorý orientáciu narušuje. Výsledkom je rovnovážny stav, v ktorom je preferované zastúpenie častíc orientovaných v smere toku. Pri malých prietokových rýchlostiach prevláda vplyv tepelného pohybu. S rastúcou prietokovou rých-

lost'ou sa častice viac orientujú po smere toku a kladú tak menší odpor prúdeniu. Preto viskozita takýchto systémov s rastúcou rýchlosťou prúdenia klesá [39].

3.2 Meranie viskozity nenevtonských kvapalín

Pre meranie viskozity nenevtonskej kvapaliny (štúdium plnených polymérnych systémov) za konštantnej izbovej teploty slúži rotačný viskozimeter. Je zostavený z dvoch susedných valcov, z ktorých vnútorný sa otáča konštantnou uhlovou rýchlosťou. Vnútrotným trením kvapaliny sa otáčavý moment prenáša na druhý valec a torzný senzor. Po ustálení rovnováhy sa meria uhol pootočenia valca od pôvodnej polohy [35].

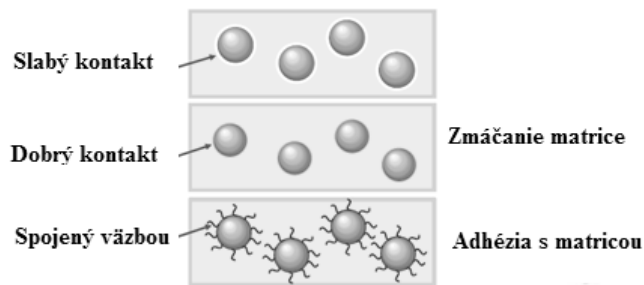


Obr. 24. Couettov rotačný viskozimeter valec – valec [32].

4 MODIFIKÁCIA POVRCHU PLNÍV

Dôvodom skúmania a štúdií v oblasti modifikácie plnív je predpoklad, že by v budúcnosti slúžili predovšetkým ako modifikátory reologických vlastností [28].

Vlastnosti plnených materiálov sú závislé predovšetkým na medzifáze, teda kontakte medzi plnivom a kaučukom (Obr. 25).

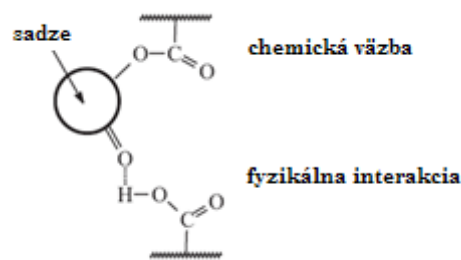


Obr. 25. Rôzne interakcie medzi kaučukovou matricou a plnivom [17].

Typy interakcie sú závislé na charaktere interakcie, ktorá je sprostredkovaná buď fyzikálnymi silami, alebo chemickými väzbami. Na modifikovanie plnív sú teda použité dva všeobecné prístupy:

- cieľom prvého je zlepšiť počet aktívnych miest na povrchu plniva. To je zvyčajne dosiahnuté fyzikálnymi úpravami, alebo pH (kyslou) úpravou,
- druhá a väčšia skupina metód, vrátane existovania aktívnych skupín, mení chemické zloženie. Patrí sem napríklad modifikácia pomocou silanov.

Obidva typy prispievajú k vystuženiu kaučukovej matrice. Rozdielnosť medzi fyzikálnou interakciou a chemickou väzbou medzi plnivom a nitrilbutadienovým kaučukom NBR je poukázaná na Obr. 26. V skutočnosti však obidva tieto prípady obsahujú chemickú väzbu. V prípade formácie kovalentnej väzby je spojenie permanentnejšie a preto je považované za chemickú väzbu. Vodíkové väzby môžu byť disociované tepelnou energiou a znovu reformované. Teda vodíkové väzby sú považované za fyzikálnu interakciu. Po modifikácii jednou z týchto metód sa plnivo stáva reaktívne s inou chemickou skupinou (zmení sa funkčnosť), alebo sa zmení povrchový charakter z hydrofilného na hydrofóbny. K zmene povrchového charakteru pristupujeme z dôvodu, že plnivá sú zvyčajne hydrofilné a je ťažké ich kombinovať s kaučukmi, ktoré sú predovšetkým hydrofóbne.

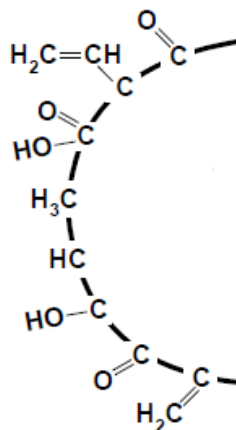


Obr. 26. Príklad interakcie medzi

NBR a povrchom sadzí [28].

Za predpokladu dokonalej dispergácie plnív v zmesi, čiže dokonalej interakcie plnív s kaučukom a následne vytvorenej chemickej väzby medzi maticou a povrchom plniva, môžeme dosiahnuť najlepšie fyzikálne vlastnosti pryže. Predovšetkým vysokú životnosť pri dynamickom namáhaní. Medzifázové chemické väzby môžu zlepšiť medzilaminárnu adhéziu, delaminárny odpor či odolnosť, únavovú odolnosť.

- **Častice sadzí** majú karboxylové a mnohé iné organické funkčné skupiny, ktoré spolu s vysokým merným povrchom sadzí podporujú vysokú afinitu plniva ku kaučuku.

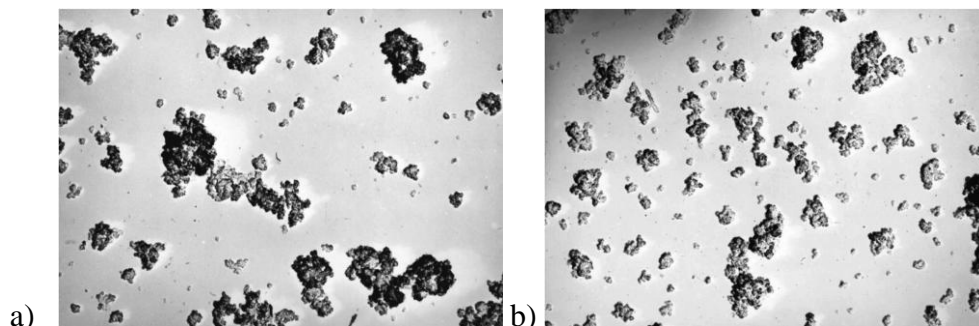


Obr. 27. Rôzne funkčné chemické skupiny

zistené na povrchu sadzí [22].

- **Minerálne plnivá** ako kaolín či silika majú často malú veľkosť častíc a teda veľký merný povrch i veľký tvarový faktor. Napriek týmto výhodám majú relatívne slabý stužujúci účinok ak majú nízku povrchovú aktivitu pre afinitu s bežnou kaučukovou maticou. Sadze sú na povrchu nepolárne a preto je ich kompatibilita s uhl'ovodíkovými kaučukmi dobrá. Povrch väčšiny svetlých plnív je polárny na rozdiel od väčšiny elastomerov, ktoré sú nepolárne. Spôsobuje to výrazne horšiu

dispergáciu plnív. Následkom toho je horšia odolnosť pryže oderu, menšia konfekčná lepiivosť (hlavne u syntetických kaučukov). Preto je modifikácia u svetlých plnív dôležitá.



Obr. 28. Fotografie častíc siliky (elektronickým mikroskopom 20 000x)
a) nemodifikovaná b) modifikovaná silanom [37].

Predpoklad dokonalej dispergácie je teda ťažké dosiahnuť, no i napriek tomu sa pokúšame reakciu optimalizovať. Na dosiahnutie tohto efektu bolo vyvinutých mnoho chemikálií majúcich jedinú funkciu. Tou je reagovať s povrchom plniva a zlepšenie zmáčania kaučukom a disperziu plniva v ňom. Povrchová modifikácia tak môže často zlepšiť plnivové vlastnosti ako i zabezpečiť im funkciu modifikátorov reologických vlastností [4, 9, 17].

Hlavné dôvody vyhľadávania povrchových modifikátorov plnív sú nasledovné.

- **Zlepšujú spracovateľnosť.** Modifikovaný povrch často zlepšuje stupeň začlenenenia v kaučuku a redukuje viskozitu zmesi. To môže viesť k význačným úsporám energie, alebo zvýšenej výrobnnej kapacite.
- **Zlepšujú produkciu plnív.** Môžu byť použité ako pomoc pri drvení, na zlepšenie filtrácie a redukcie tvrdosti počas sušenia.
- **Napomáhajú lepšiemu vystuženiu.**
- **Ochrana plniva počas skladovania a v konečných aplikáciách.**
- **Zlepšujú vlastnosti zmesi.** Zvyšujú pevnosť v ťahu, tuhosť, odolnosť voči oderu, trvalej deformácii a dynamickej únave, znižujú adsorpciu, zabraňujú sedimentácii, dispergácii a aglomerácii, zmes menej bobtná pôsobením vody a iných tekutín.

4.1 Metódy použitia povrchových modifikátorov

Modifikácia povrchu plnív môže byť vykonaná mnohými spôsobmi. Jedným z nich je úprava povrchu plnív výrobcami už v priebehu výroby samotných plnív (pre-coating agent). Takéto plnivá všeobecne zlepšujú vlastnosti vulkanizátu. Tento typ plnív je oveľa

výhodnejší než využitie modifikačného činidla (v rovnakej koncentrácii) ako prísady pri miešaní kaučukovej zmesi (in situ). Takéto plnivo nemá len negatívne využitie a je dôležité upozorniť na jeho výhody. Spracovateľovi kaučuku totiž umožňuje stanoviť obsah väzobného prostriedku a tým lepšie regulovať požadované vlastnosti pryže s ohľadom na jej použitie. Taktiež ekonomickosť výroby je dôležitá, pretože plnivá s upraveným povrchom vyžadujú prídavné spracovateľské kroky, preto sú drahšie než plnivá neupravené a je dôležité nimi neplytváť. Okrem toho nadmerné množstvá môžu niekedy viesť k škodlivému efektu [4].

Optimálna úroveň množstva modifikátora bude závisieť na požadovanom efekte ako aj na faktoroch:

- reakcii (fyzikálnej/chemickej) modifikátora s povrchom plniva,
- pokrytí povrchu modifikátorom,
- hrúbke, štruktúre a orientácii modifikátoru,
- chemickej štruktúre, mechanizme pôsobenia, reaktivite s matricou,
- charaktere a chemickom zložení povrchu plniva, ale i matrice.

Za týmto komplexným zoznamom faktorov stojí približne 40 rokov praktických experimentov, ktoré nám umožňujú lepšie porozumieť súčasným procesom [4, 9, 28].

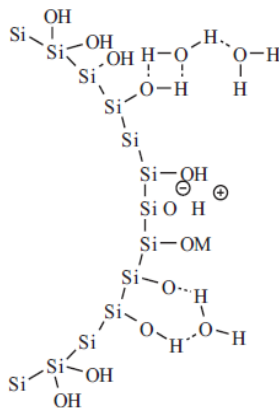
Relatívna dôležitosť rôznych faktorov sa bude meniť v závislosti na prirodzenosti modifikátora a plniva a na podmienkach spracovania zmesi. Reakcia modifikátora s plnivom je často dosiahnutá počas procesu drvenia alebo pri miešaní v mixéry. Podmienky (teplota, čas) musia byť vybrané opatrne tak aby zaistili kompletne pokrytie povrchovej vrstvy. Typ mixéru bude vždy závisieť na type plniva [4, 15].

4.2 Modifikácia povrchu minerálnych plnív

Silika, kaolín a iné podobné plnivá majú výraznú afinitu plnivo-plnivo a tým sa znižuje schopnosť reaktivity s nepolárnymi kaučukmi. Toto je hlavným dôvodom nižšej produkcie v gumárenských aplikáciách, kde je medziplošná adhézia medzi plnivami nežiaduca [4, 9, 28].

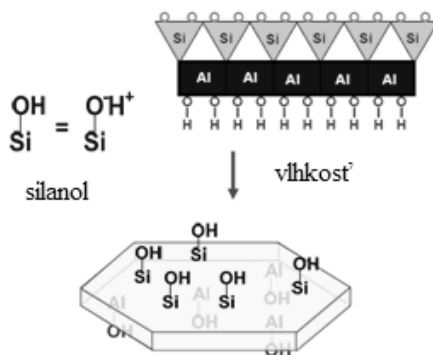
Čím je plnivo aktívnejšie, tým je ťažšie jeho spracovanie. Vysoko aktívne biele plnivá vo väčšom dávkovaní vyvolávajú značný vývoj tepla, spotrebu energie pri miešaní a tuhnutie surových zmesí pri odležaní. Ich vmiešavanie do kaučuku je teda oveľa ťažšie

než u sadzí. Skupiny oxidu křemičitého SiO_2 ochotně hydrolyzují na silanol $-\text{SiOH}$ za přítomnosti vlhkosti. Silanolové skupiny se chovají jako kyseliny $-\text{SiO}-\text{H}^+$ a jsou chemicky aktivní. Silanolové skupiny na povrchu plniva mají tedy kyselý charakter a spomaľují tak vulkanizaci.



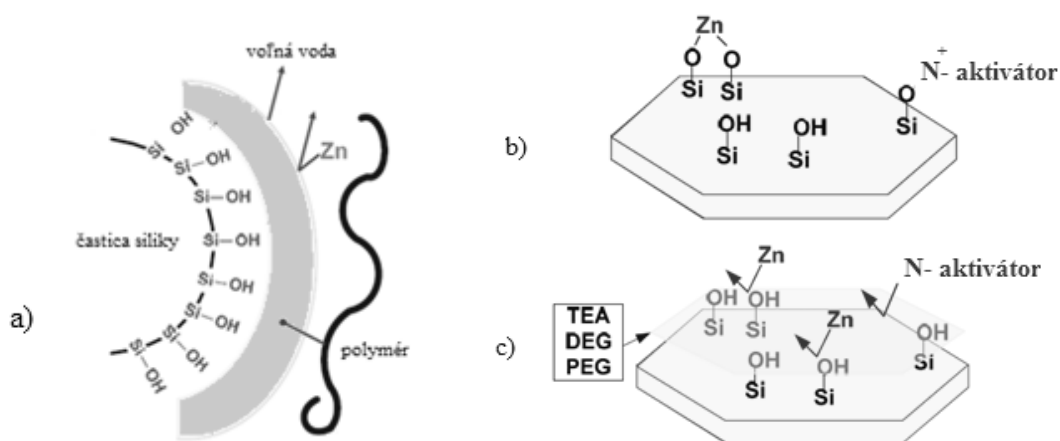
Obr. 29. Různé funkční chemické skupiny zistené na povrchu minerálních plnív (siliky a kaolínu) [28].

Silika i kaolín obsahují volňú vodu na povrchu čo redukuje silanolovú reaktivitu a spomaľujú tak vytváranie väzieb medzi kaučukom a plnivom (Obr. 30, 31 a)).



Obr. 30. Povrch kaolínu obsahujúci volňú vodu [17].

Treba však poznamenat', že táto volňá voda taktiež bráni reakcii plniva s urýchl'ovačom a zinkom. Veľa urýchl'ovačov sírnej vulkanizácie obsahuje aminové skupiny. Silanoly s ich príbuznosťou ku karboxylovým kyselinám sú schopné reagovať s aminovou skupinou a znižovať tak účinok urýchl'ovača. Podobný efekt nastáva i pri reakcii plniva s iontami zinku. Voda nám teda môže poskytnúť i určité benefity, pretože tomu zabraňuje (Obr. 31 a), 31 b)).



Obr. 31. Rôzne interakcie povrchov plnív počas vulkanizácie (trietanolamín (TEA), dietylén glykol (DEG) a vysokomolekulárny polyetylén glykol (PEG)) [17].

Na zníženie viskozity zmesi a zlepšenie vulkanizačných charakteristík využívame rôzne špeciálne prísady, ktorými je možné tieto vyššie spomínané negatívne účinky čiastočne obmedziť. Donedávna sa tieto problémy riešili dispergačnými činidlami (látky odvodené od polyolov a amínov, napr. etylénglykol, glycerol, propylénglykol, resp. trietanolamín, dibutylamín, cyklohexylamín, hexametylén tetramín, hexametoxy metyl melamín (Obr. 31 c)).

Využitie polyetylénglykol pre redukcii účinkov siliky a urýchľovača a zlepšenie efektu nestálej vlhkosti navrhol Wagner. Mnohé iné dispergačné prísady redukujú polaritu povrchu plniva a zlepšujú zmáčanie a disperziu plniva v nepolárnom kaučuku. Polyoly sa osvedčili do butan-styrenového kaučuku a amíny do kaučuku prírodného. Najčastejšie sa odporúča dávkovanie 0,6 dsk na 10 dsk plniva. Najbežnejšie sú však dnes k tomuto účelu využívané silany s rôznym chemickým zložením [5, 9, 15, 16, 22, 24, 28, 38].

Všeobecný princíp povrchovej modifikácie

U minerálnych plnív je v porovnaní so sadzami situácia odlišná. Na povrchu sadzí bývajú prítomné aktívne centrá s vysokou energiou a stuženie sadzových zmesí je obvykle dôsledkom fyzikálnej adsorpcie kaučukových segmentov na týchto aktívnych centrách. U minerálnych plnív, napríklad u častíc siliky, býva povrch s kaučukovými molekulami často zviazaný chemicky. Z tohto dôvodu boli vyvinuté špeciálne prísady na povrchovú úpravu, ktoré majú aktivovať chemické naviazanie plnív na kaučuk, čiže zlepšiť dispergáciu plniva pri miešaní a znížiť tak interakciu medzi časticami plniva, ktoré v neupravenej forme majú tendenciu medzi sebou vytvárať pevné väzby. Zväčšuje sa tak počet aktívnych miest

na povrchu plniva schopných kovulkanizácie s kaučukovou maticou. Umožníme tak lepšiu dispergáciu plnív v priebehu miešania kaučukovej zmesi a lepšiu stužujúci efekt. Tento hydrofobizačný efekt podstatne ovplyvňuje interakciu polymér-plnivo a zreteľne znižuje viskozitu. Tieto prísady nazývame promotóry pre biele plnivá, spojovacie činidlá, väzné prostriedky, kompatibilizátory, modifikátory [9, 16, 17].

4.2.1 Organofunkčné silany

Búrlivý rozvoj v oblasti povrchovej modifikácie sa začal v roku 1991 uverejnením Michelin Patentu 501227 A1, v ktorom boli použité biele kremičité plnivá modifikované silanmi v behúňovej zmesi. Od tejto doby silany hrajú významnú úlohu v modifikovaní plnív [15].

Organofunkčné silany typu: $R.....Si(OX)_3$

kde,

R – reaktívna, nehydrolyzovaná organofunkčná skupina (napr. amínová, diamínová, vinylová, epoxidová, metylakrylová, merkaptová, polysulfidová, vinylová) naviazaná obvykle cez krátky alkylový reťazec na atóm kremíku substituovaný hydrolyzovanou alkoxykupinou –X (metoxy, etoxy).

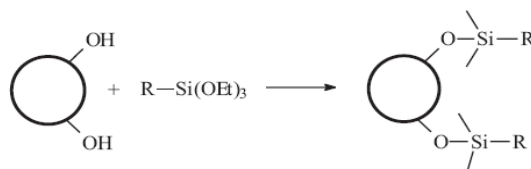
Tab. 6. Bežné typy komerčných organosilanov [19, 34, 37].

typ silanu	chemický názov
Amino	Aminopropyltriethoxysilan
Diamino	N-(2-aminoetyl)-3-amino-propyltrimethoxysilan
Metacrylát 3	3-Metacryloxypropyltrimethoxysilan
Epoxy	3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan
Mercapto	3-Mercaptopropyltrimethoxysilan
Vinyl	Vinyltrimethoxysilan
	Vinyltriethoxysilan
Chloro	3-Chloropropyltriethoxysilan
	3-Chloropropyltrimethoxysilan
Alkyl	Metyltrimethoxysilan
	Metyltriethoxysilan
	Propyltrimethoxysilan
	Isobutyltrimethoxysilan
	Oktyltriethoxysilan

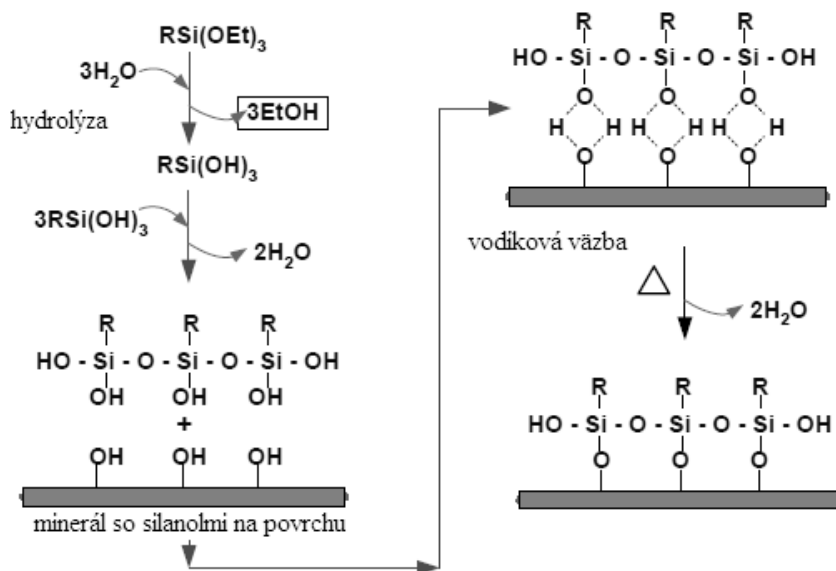
Povrchová modifikácia siliky pomocou silanov:

Tento proces je relatívne jednoduchý v porovnaní s inými plnivami. Silika má mnohé povrchové skupiny. Jej modifikácia nie je však ľahká vďaka reaktivite, ale vďaka organofunkčným silanom, ktoré na povrchu siliky slúžia ako modifikátory orientované kolmo k povrchu plniva.

Skupina atómu kremíka substituovaného hydrolyzovanými alkoxy skupinami je schopná vytvoriť stabilné siloxanové väzby s povrchom minerálneho plniva, ktorý obsahuje silanolové skupiny na povrchu (-Si-OH) a tým ho modifikovať. Druhá organická, reaktívna, nehydrolyzovaná skupina naviazaná obvykle cez krátky alkylový reťazec na atóm kremíka je zvyčajne reaktívna s použitým elastomérom [9].

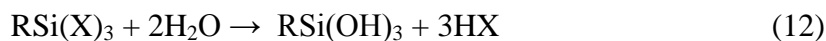


Obr. 32. Reakcia medzi povrchom siliky a silanom [28].

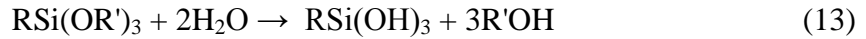


Obr. 33. Modifikačný mechanizmus medzi povrchom siliky a silanom [17].

Celý mechanizmus začína hydrolyzou alkoxy silanu na formu silantriolu a alkoholu:



X skupina je zvyčajne alkoxylová, preto je následná reakcia presnejšie vyjadrená rovnicou:



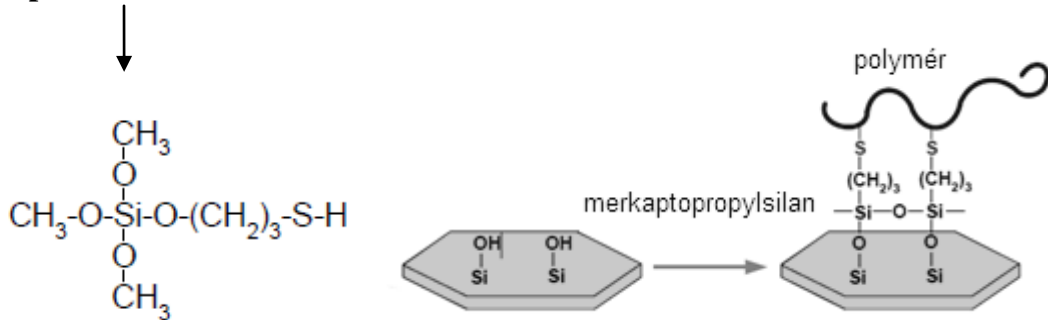
Najrýchlejšia hydrolyza sa vyskytuje práve s týmito funkčnými alkoxy skupinami.

V ďalšom kroku po hydrolyzovaní silanu prebieha reakcia medzi vzniknutým silantriolom, či oligomerom, ktorý s –OH skupinami na povrchu plniva spočiatku tvorí vodíkovú väzbu. Následne pomocou pyrolýzy sa vytvorí modifikovaný povrch siliky [14, 19].

➤ **Silany pre sírou vulkanizované kaučukové zmesi:**

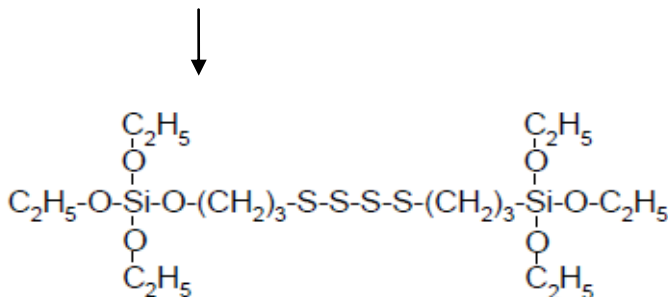
Pre biele plnivá sú najúčinnnejšími väzobnými činidlami hlavne silany obsahujúce sírne funkčné skupiny reagujúce s kaučukom v priebehu vulkanizácie. Komerčne sú ponúkané rôzne typy ako napríklad:

Merkaptosilan-



Obr. 34. Cenovo najvýhodnejšia úprava merkaptopropylsilanom [17].

Tetrasulfid silan-



Metoxy a etoxy skupiny reagujú so silanolmi na povrchu minerálneho plniva a zároveň sírne skupiny obsiahnuté v modifikačnom činidle reagujú s kaučukom počas vulkanizácie. Obidva uvedené typy sú používané prevažne u sírou vulkanizovaných kaučukových zmesiach [5].

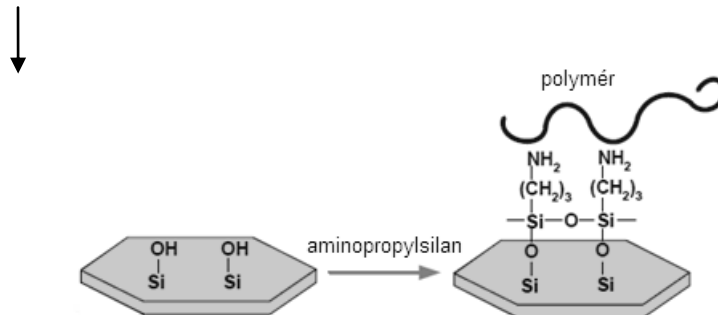
Ďalší veľmi dôležitý krok je pridávanie silanov počas miešania zmesi, špeciálne pri použití tetrasulfidu. Aby bolo použitie týchto drahých chemikálií čo najefektívnejšie je dôležité miešať kaučuk, plnivo a silany 1 až 2 minúty pred pridaním ďalších prísad, ktoré by bránili

reakcii medzi plnivom a silanom. V prípade, že sa teplota miešania príliš zvyšuje (okolo 150 až 160 °C) tetrasulfidová skupina môže byť predčasne zničená a obmedzí sa tým schopnosť vytvorenia väzby s polymérom počas vulkanizácie [5].

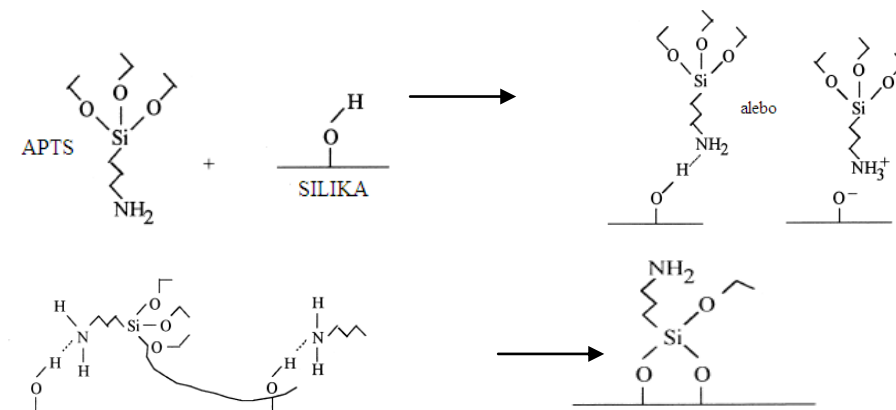
➤ **Silany pre nesírne kaučukové zmesi:**

Silany s inými funkčnými skupinami ako napríklad amino, vinyl, metakryl, epoxy sú používané prevažne s nesírnym vulkanizačným systémom. Napríklad: vinyl-tris(β - metoxyetoxy) silan, bis-(triethoxysilylpropyl)tetrasulfid, γ -metakryl-oxopropyltris(metoxy) silan, γ - aminopropyl či γ -merkaptopropyl-tris(etoxy)silan. Všetky majú minimálne dve reaktívne chemické skupiny v molekule.

Amino silany-



Obr. 35. Úprava aminopropylsilanom [17].



Obr. 36. Proces modifikácie siliky 3-amonopropyltriethoxysilanom (APTS) [37].

Interakcia silanu s minerálnym plnivom i s kaučukom spôsobuje zlepšenie vlastností kaučukových zmesí i vulkanizátov. Vysoko aktívna silika v kombinácii s difunkčnými organosilany umožňuje dosiahnutie vlastností, ktoré sú lepšie než vlastnosti zmesí plnených len sadzami. Tento materiál je obrovskou náhradou prírodnej suroviny. Táto kombinácia má v súčasnej dobe i napriek vyššej cene najväčší význam v behúňových zmesiach pre pneumatiky so zlepšenými dynamickými vlastnosťami. Vo vulkanizátoch sa prejavuje nižším

hriatím, znížením valivého odporu napr. u behúňov pneumatík na báze SBR (tj. nižšou spotrebou pohonných hmôt vozidla) a zvýšením adhézie za mokra. Je však potrebné si uvedomiť, že sadze sú stále dominantné v použití do pneumatík. Z dôvodu dlhej histórie v gumárenskom priemysle sú schopné neustále vytláčať v mnohom výhodnejšiu siliku. Tento fakt je hlavným dôvodom prečo napríklad nevyrábame zelené a inak farebné pneumatiky pomocou siliky. Sadze sú vďaka čiernej farbe UV odolné a teda pre bežného spotrebiteľa stále výhodnejšie než spomínaný, komerčný reklamný ťah s farbou [1, 16, 17, 24, 38, 39].

II. PRAKTICKÁ ČASŤ

5 CIEĽE DIPLOMOVEJ PRÁCE

Cieľom diplomovej práce je posúdiť zmeny chovania povrchu plnív vplyvom kompatibilizátorov a nájsť možnosti jednoduchej charakterizácie povrchovo modifikovaných minerálnych plnív pre gumárenské zmesi.

Hlavné ciele plynú zo zásad pre vypracovanie diplomovej práce:

1. spracovanie rešerše na danú tému,
2. následné odskúšanie plnív v zmesiach,
3. vyhodnotenie výsledkov skúšok a formulácie záverov.

Záveru z rešerše:

Plnivá zlepšujú vlastnosti elastomérov v mnohých smeroch. Modifikujú fyzikálne i spracovateľské vlastnosti kaučukových zmesí aj samotného vulkanizátu. Táto práca pojednáva o vzťahu medzi povrchovými vlastnosťami minerálnych plnív a vystužením kaučuku. Minerálne plnivá sú anorganické, hydrofilné a preto majú viac povrchovej vody a je oveľa ťažšie ich rozptýliť a zaistiť ich dostatočnú adhéziu ku kaučuku. Povrch aktívnych plnív sa vyznačuje vysokou povrchovou energiou v porovnaní s nízkou kohéznou energiou bežných kaučukov čo je dôvod prečo plnivá v kaučukovej matrici vytvárajú zložitejšie viazané útvary. Nižšia interakcia kaučuku k minerálnemu plnivu sa rieši ich povrchovou modifikáciou. Častice minerálnych plnív vytvárajú v kaučukovej matrici oveľa pevnejšiu časticovú sieť než častice sadzí a to z dôvodu, že u minerálnych plnív je vzájomné pôsobenie medzi časticami veľké. To sa prejavuje vyššou viskozitou oproti kaučukovým zmesiam so sadzami, preto je u minerálnych plnív povrchová modifikácia dôležitá.

Pre skúmanie štruktúry a správania samotných, či modifikovaných minerálnych plnív sa nám javí ako najvhodnejšia metóda stanovenie viskozity ich disperzie. Skúmaním chovania plnív v olejovej disperzii by mali byť výsledky presnejšie, pretože olej vykazuje len viskóznu zložku tokového chovania a môžeme teda zanedbať vplyv viskoelastických vlastností zložitej, ťažko charakterizovateľnej makromolekulárnej látky ako je kaučuk.

6 POUŽITÉ PLNIVÁ A OLEJ

6.1 Plnivá

V experimentálnych stanoveniach bolo použitých niekoľko minerálnych plnív líšiacich sa povrchovou úpravou pomocou rôznych modifikačných činidiel a taktiež neupravené minerálne plnivá slúžiace k porovnaniu výsledkov úpravy plnív.

Použité typy plnív:

- Komerčne zrážaná silika: **PERKASIL KS 408**.
- Komerčne kalcinované kaolíny: **Filemon P05, Filemon W05**.
- Laboratórne pripravené kalcinované kaolíny: **K12T3M4, K12T4M4, K13T4M4, K13T3M4**.
- Silanmi modifikované kalcinované kaolíny v VÚAnCh (Výskumný ústav anorganickej chémie, Ústí nad Labem): **30V, 31V, 32V, 61V, 74V, 75V, 76V, 153V, 154V, 155V, 156V**.
- Laboratórne rôzne modifikované kaolíny v laboratóriu FT UTB Zlín: **K1-p až K11-p, K1-w až K4-w**.
- Laboratórne rôzne modifikované siliky v laboratóriu FT UTB Zlín: **S1 až S11**.

6.2 Parafínový olej

Parafínový olej je účinné bezfarebné zmäkčovadlo pre nepolárne kaučuky (etylén propylénové kaučuky, butylkaučuk), kde dáva obvykle nižšiu hysteréziu. Vyrába sa hydrogenačnou rafináciou ťažkých frakcií ropy. Je teda rafinovanou zmesou tekutých nasýtených uhľovodíkov získaných z ropy. Pre svoj prevažne parafinický charakter nie je príliš vhodný do zmesí samotného SBR, pretože je v ňom obmedzene rozpustný. Používame ho však do zmesí s prírodným kaučukom a jeho kombináciou s polybutadiénom či SBR. Parafínový olej som zvolila z dôvodu jeho nulového karcinogénneho rizika a predovšetkým pre jeho bezfarebnosť, ktorá ho predurčuje do svetlých zmesí [9].

K testovaniu bol použitý typ: PARAFFINUM PERLIQUIDUM šarže 747613 (č. cert.: 453/078/536).

Tab. 7. Základné vlastnosti parafínového oleja [40].

fyzikálne/ chemické vlastnosti	
skupenstvo (pri 20 °C)	kvapalina
farba	priezračná
zápach (vôňa)	neutrálna
viskozita kinetická pri 40 °C (mm ² /s)	17,8
hustota pri 15 °C (g/cm ³)	0,853

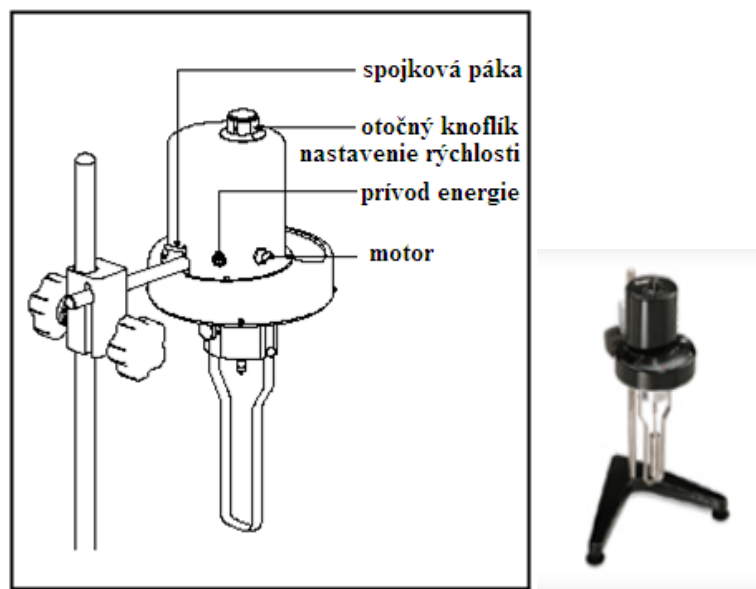
7 METÓDA TESTOVANIA

Skúšaním samotných vstupných surovín, ktorých výsledkom sú predovšetkým fyzikálne konštanty dostávame dôležité informácie, z ktorých možno predpokladať čistotu suroviny. Dôvodom výberu testovania plnív pomocou stanovenia viskozity disperzie plniva a oleja bola skutočnosť, že pozorovať vplyv plnív v konkrétnej kaučukovej zmesi a výsledky adekvátne a presne vyhodnotiť je zložité. Zvolená metóda pre stanovenie reologických charakteristík dvojfázového systému, kde jedna fáza je pevná (častice plniva) a druhá fáza je voda či organické kvapalina (benzén, olej), by mala byť oveľa jednoduchšia.

7.1 Stanovenie viskozity disperzie

Viskozita je miera vnútorného trenia kvapalín. Je určená Newtonskou rovnicou ako konštanta úmernosti medzi tangenciálnym napätím a gradientom rýchlosti. Jednotkou dynamickej viskozity je Pa.s. Je dôležitou fyzikálnou konštantou, pretože úzko súvisí s čistotou látok. Stanovujeme ju u olejov a kvapalných zmäkčovadiel [41].

Viskozitu disperzie sme stanovili na prístroji Viskozimeter BROOKFIELD s odpočtom na stupnici a elektronickým pohonom (manuál číslo M/00-151-B0704) v laboratóriu FT UTB Zlín (Obr. 37).



Obr. 37. Viskozimeter BROOKFIELD [42].

Viskozimeter Brookfield so stupnicou meria mieru odporu kvapaliny proti toku, teda viskozitu kvapaliny pri daných šmykových rýchlostiach. Citlivý element viskozimetra rotuje v kvapaline a viskozimeter meria krútiaci moment potrebný pre prekonanie viskózneho

odporu ku vloženému pohybu. Toto je docielené ovládaním ponoreného elementu, nazývaného vreteno, cez pružinu zo zliatiny berýlia a medi. Stupeň rozvinutia pružiny, indikovaný červeným ukazovateľom, je úmerný viskozite kvapaliny. Viskozimeter je schopný merať v rade rozsahov, pretože pre určité vychýlenia pružiny je okamžitá viskozita úmerná rýchlosti vretena a vzťahuje sa k rozmeru a tvaru vretena. Pre látku danej viskozity sa bude odpor zvyšovať so zväčšením rozmeru vretena alebo s nárastom rýchlosti rotácie. Minimálny rozsah viskozity sa získa pri použití najväčšieho vretena pri najvyššej rýchlosti. Maximálny rozsah pri použití najmenšieho vretena pri najnižšej rýchlosti.

Pri meraní vzoriek neznámej viskozity použijeme Brookfield model LV s daným krútiacim momentom pružiny $6,737 \cdot 10^{-3}$ Nm a rýchlosťami rotácie vretena (60; 30; 12; 6; 3; 1,5; 0,6; 0,3 ot/min).



Obr. 38. Stupnica pre odpočet Viskozimetra BROOKFIELD [42].

Okolnosti prevádzania meraní:

Rozsah pracovných teplôt	0 °C až 40 °C
Relatívna vlhkosť	20 % až 80 %
Percento krútiaceho momentu v rozsahu	10 % až 100 %

Všetky stupnicové viskozimetre majú presnosť v rozsahu plnej stupnice ± 1 % pre akúkoľvek kombináciu vreteno – rýchlosť rotácie. Prevedenie odpočtu pod 10 % rozsahu je riskantné, pretože možná chyba viskozity ± 1 % je pomerne vysokým číslom v pomere k odpočtu na prístroji.

Meranie musí byť prevádzané za laminárnych podmienok toku. Je to tok, v ktorom sa pohyb všetkých častíc deje vo vrstvách riadených silou šmyku. Pre rotačný systém to znamená, že pohyb celej kvapaliny je obvodový. Ak zotrvačné sily pôsobiace na kvapalinu sa stanú príliš veľkými, kvapalina môže prejsť do toku turbulentného, v ktorom sa pohyb častíc kvapaliny stane náhodným a prietok sa nedá analyzovať štandardným matematickým

modelom. Táto turbulencia vyvoláva falošne vysoký odpočet viskozimetra so stupňom nelineárneho zvýšenia v odpočte v priamom vzťahu ku stupni turbulencie kvapaliny [42].

7.1.1 Stanovenie optimálneho množstva použitých surovín

Pre metódu merania viskozity disperzie som si zvolila rôzne druhy minerálnych plnív a parafínový olej. Pred samotným testovaním bolo potrebné stanoviť optimálny pomer hmotnosti plniva ku parafínovému oleju. Po mnohých skúškach a testovaní som zistila, že ako optimálny pre meranie viskozity disperzie sa javí pomer 1:4 (plnivo : parafínový olej). Množstvo surovín pre stanovenie bolo obmedzené veľkosťou kadičky (priemer 35 mm, výška 70 mm) vyrobenej špeciálne pre tieto merania. Ako optimálnu hmotnosť pre pomer 1:4 (plnivo : parafínový olej) bez rizika úniku surovín počas miešania som stanovila 8 g vzorku plniva a 32 g parafínového oleja.

7.1.2 Meranie viskozity disperzie 1:4

Zadanie: meranie viskozity disperzie 1:4

Zariadenie: kadičky (priemer 35 mm, výška 70 mm), sklenená tyčinka, miešadlo s vrchným miešaním RW 11, stupnicový viskozimeter s elektronickým pohonom (s rozsahom 0,015-2 000 Pa.s), laboratórny stojan, sada 4 vretien

Materiál: minerálne plnivo, parafínový olej

Postup:

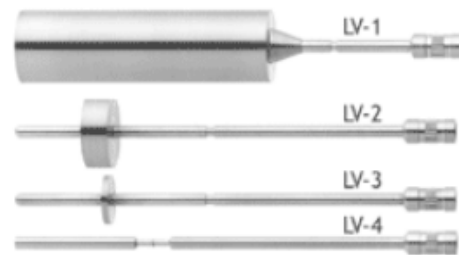
- 1) Do kadičky odvážíme 8 g vzorku plniva, potom pridáme 32 g parafínového oleja (1:4), obe s presnosťou na 0,0001 g.
- 2) Obsah kadičky premiešavame miešadlom 2 minúty pri stálej rýchlosti miešania 1/3 rozsahu otáčok miešadla (667 ot/min), kým nebude zmes rovnomerne premiešaná a potom necháme 24 hodín pri izbovej teplote (23 °C) ustáliť (po každom premiešaní je potrebné miešadlo dôkladne očistiť!).



Obr. 39. Miešadlo v rozsahu otáčok 0-2000 ot/min [43].

- 3) Po 24 hodinách znovu obsah kadičky premiešavame miešadlom 2 minúty pri stálej rýchlosti miešania 667 ot/min a vzápätí hneď zmeriame viskozitu na vopred nastavenom viskozimetri BROOKFIELD model LV s vretenami číslo 1-4 na požadovanú rýchlosť 12 ot/min.
- 4) Pomaly ponoríme vhodne zvolené vreteno podľa typu plniva pod hladinu kvapaliny šikmým smerom, aby sme sa vyhli zachyteniu bublín pod vretenom tvaru disku.

vreteno	rozsah viskozity (mPa.s)
LV-1	15-20 000
LV-2	50-100 000
LV-3	200-400 000
LV-4	1 000-2 000 000



Obr. 40. Typ vretien s rozsahom viskozity u Viskozimetra BROOKFIELD [42].

Typ použitého vretena do značnej miery závisí na zvolenom druhu plniva. Pre kaolíny je vhodné vreteno LV-3. U siliky je vzájomné pôsobenie medzi časticami veľké. To sa prejavuje vyššou viskozitou v porovnaní s kaolínom a preto je vhodnejšie vreteno LV-4.

- 5) Po 1 minúte (minimálne 5 otáčok) prevádzame odpočet percent krútiaceho momentu. Podľa použitého čísla vretena a rýchlosti otáčok stanovíme faktor z uvedenej tabuľky (Tab. 8). Následne vypočítame viskozitu vynásobením získanej hodnoty so zisteným faktorom.

Tab. 8. Stanovenie faktoru [40].

rýchlosť vretena [ot/min]	Číslo vretena			
	1	2	3	4
0,3	200	4K	10K	20K
0,6	100	500	2K	10K
1,5	40	200	800	4K
3	20	100	400	2K
6	10	50	200	1K
12	5	25	100	500
30	2	13	40	200
60	1	5	200	100

Pozn.: $K = 1\ 000$

odpočet zo stupnice x faktor = viskozita (mPa.s)

- 6) Po každom meraní nasleduje okamžité vyčistenie všetkých použitých častí prístroja čistou, suchou neabrazívnou látkou. Pred čistením musí byť vreteno z prístroja zložené!

Postup práce ako i postupy pri meraní boli stanovené na základe experimentálnych skúšobných meraní, teoretických znalostí a návodu pre ovládanie viskozimetra BROOKFIELD s odpočtom na stupnici a elektronickým pohonom.

Stanovenie viskozity disperzie 1:4

Pomôcky: kadička (priemer 35 mm, výška 70 mm), lyžička, sklenená tyčinka, miešadlo, stupnicový viskozimeter s elektronickým pohonom, laboratórny stojan, sada 4 vretien

Kvapalina: parafínový olej

Navážka: 8 g minerálneho plniva + 32 g parafínového oleja (1:4)

Vzorku + parafínový olej zamiešame miešadlom a necháme pri izbovej teplote (25 °C) 24 h ustáliť, opäť premiešame miešadlom a meriame viskozitu. Odpočet prevádzame po 1 minúte na viskozimetri **BROOKFIELD ML VT 230** (stanovenie sa prevádza 3x pre každý typ plniva).

8 VÝSLEDKY MERANÍ A DISKUSIA

8.1 Nemodifikované plniva

Neupravené minerálne plniva (kalcinované kaolíny – žíhané pri teplotách 750 a 1 150 °C, zrážaná silika) som použila pre porovnanie výsledkov merania viskozity disperzie 1:4 rôzne upravených plnív. Meranie samotných nemodifikovaných plnív nám tiež slúži na overenie samotnej testovacej metódy a poukázanie na jej vhodnosť pri určovaní minerálnych plnív [44].

➤ **Filemon P05**

Komerčne kalcinovaný kaolín pri 750 °C.

Tab. 9. Navážky vzorky plniva P05 a parafínového oleja.

	Navážka plniva	Navážka oleja
	[g]	[g]
Vzorka 1	8,0060	32,0001
Vzorka 2	8,0018	32,0012
Vzorka 3	7,9992	31,9997
Aritmetický priemer	8,0023	32,0003

Viskozita(mPa.s)

typ plniva	1	2	3	priemer	sm. odchýlka	typ vretena
P05	7 080	7 230	7 110	7 140	79,37	3

Příklad výpočtu viskozity pre prvú vzorku P05:

Viskozimetr LV s vretenom č. 3 pri 12 ot/min

Odpočet zo stupnice: 70,8 Faktor: 100

odpočet zo stupnice x faktor = viskozita (mPa.s)

$$70,8 \times 100 = 7\,080 \text{ mPa.s}$$

➤ **Filemon W05**

Komerčne kalcinovaný kaolín pri 1 150 °C.

Viskozita (mPa.s)

typ plniva	1	2	3	priemer	sm. odchýlka	typ vretena
W05	1 950	2 070	1 758	1 926	157,38	3

➤ **K12T3M4**

Laboratórne pripravený kalcinovaný kaolín pri 750 °C.

Viskozita (mPa.s)

typ plniva	1	2	3	priemer	sm. odchýlka	typ vretena
K12 T3M4	33 200	32 150	32 550	32 633	529,94	4

➤ **K12T4M4**

Laboratórne pripravený kalcinovaný kaolín pri 1150 °C.

Viskozita (mPa.s)

typ plniva	1	2	3	priemer	sm. odchýlka	typ vretena
K12 T4M4	5 500	5 300	6 200	5 667	472,58	4

➤ **K13T4M4**

Laboratórne pripravený kalcinovaný kaolín pri 1150 °C.

Viskozita (mPa.s)

typ plniva	1	2	3	priemer	sm. odchýlka	typ vretena
K13 T4M4	5 500	5 700	5 700	5 633	115,47	4

➤ **K13T3M4**

Laboratórne pripravený kalcinovaný kaolín pri 750 °C.

Viskozita (mPa.s)

typ plniva	1	2	3	priemer	sm. odchýlka	typ vretena
K13 T3M4	7 800	7 800	7 800	7 800	0,00	4

➤ **PERKASIL KS 408**

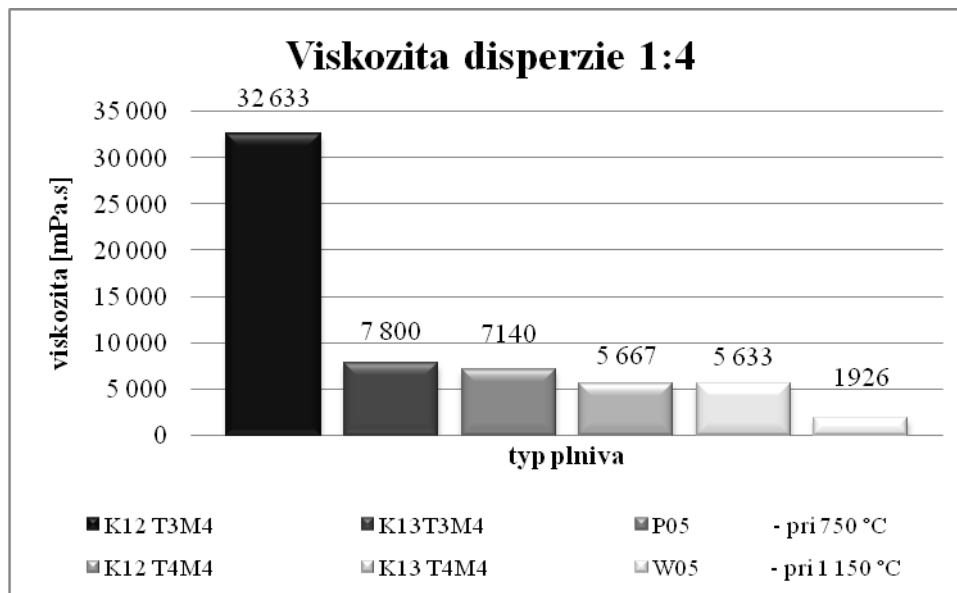
Komerčne zrážaná silika.

Viskozita (mPa.s)

typ plniva	1	2	3	priemer	sm. odchýlka	typ vretena
KS 408	21 450	18 150	16 050	18 550	2722,13	4

Tab. 10. Viskozita pre nemodifikované kalcinované kaolíny.

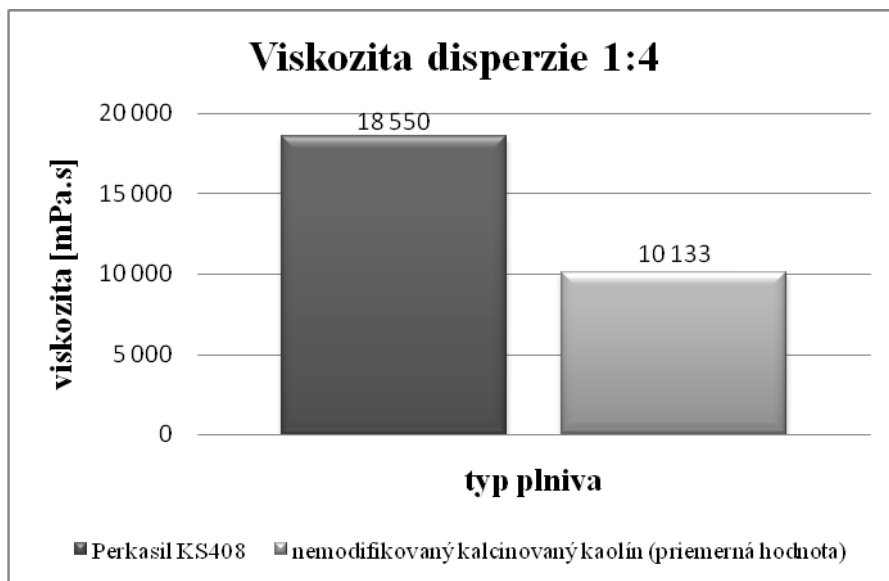
typ plniva	teplota kalcinácie (°C)	viskozita (mPa.s)
Filemon P05	750	7 140
Filemon W05	1 150	1 926
K12 T3M4	750	32 200
K12 T4M4	1 150	5 667
K13 T3M4	750	7 800
K13 T4M4	1 150	5 633



Graf 1. Nemodifikované kalcinované kaolíny pri teplotách 750 a 1150 °C.

Meraním samotných nemodifikovaných plnív komerčne, ale i laboratórne pripravených sa potvrdila vhodnosť použitej testovacej metódy. Pri meraní kalcinovaných plnív pri vyššej teplote došlo k väčšej strate povrchovej vody počas kalcinácie a tým k ľahšiemu rozdispergovaniu plnív v oleji. Voda na povrchu plniva v tomto prípade má negatívnu funkciu, pretože bráni plnivu v priamom kontakte s minerálnym olejom. Viskozita plnív kalcinova-

ných pri vyššej teplote je preto nižšia.



Graf 2. Priemerná hodnota viskozity použitých nemodifikovaných kalcinovaných kaolínov a viskozita použitej nemodifikovanej siliky.

U kalcinovaných kaolínov použitých pri týchto meraniach je priemerná viskozita oveľa nižšia v porovnaní so silikou. Pôsobenie medzi časticami siliky je oveľa väčšie a tým sa vytvára oveľa pevnejšia časticová sieť počas miešania než u kaolínov. Celkové výsledky z merania sa zhodujú s teoretickými predpokladmi a tým bola splnená základná úloha dokázanie vhodnosti metódy stanovenia viskozity disperzie 1:4 pri určovaní minerálnych plnív.

8.2 Modifikované plnivá

8.2.1 Modifikácia sušením

Zadanie: modifikácia plnív sušením

Pomôcky: kadička (priemer 35 mm, výška 70 mm), porcelánová trecia miska s tĺčikom, lyžička, sušiareň

Kvapaľina: parafínový olej

Navážka: 8 g minerálneho plniva (príp. vysušený pri 150 °C/2h) + 32 g parafínového oleja (1:4) [45].

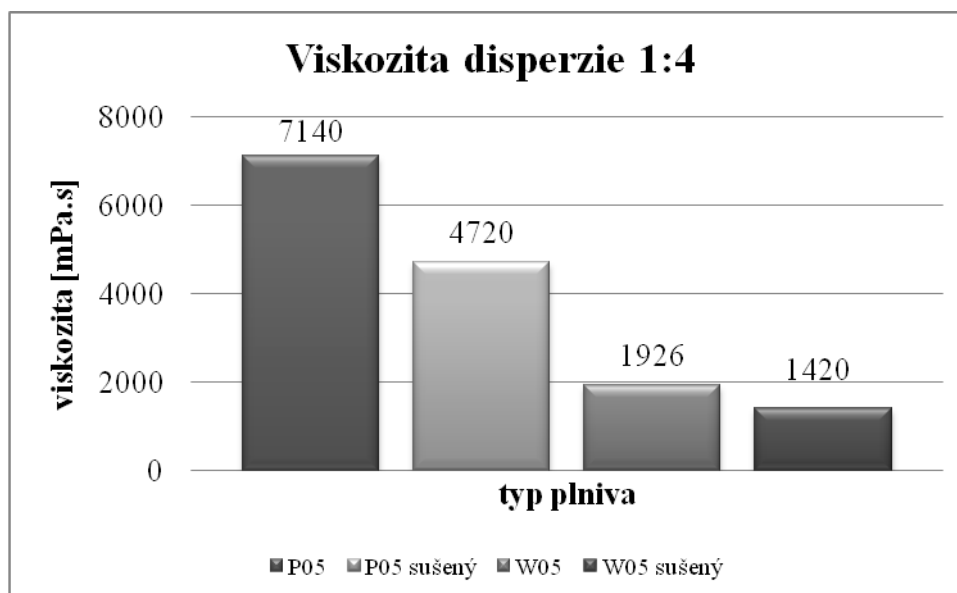
Vzorku + parafínový olej premiešame miešadlom a necháme pri izbovej teplote (25 °C) 24 h ustať, opäť zamiešame miešadlom a meriame viskozitu. Odpočet prevádzame po 1 mi-

núte na viskozimetri **BROOKFIELD ML VT 230** (stanovenie sa prevádza 3x pre každý typ plniva).

➤ **Filemon P05 a Filemon W05 (sušený a nesušený)**

Tab. 11. Viskozity pre kaolíny kalcinované, modifikované sušením pri rôznych teplotách.

typ plniva	Viskozita (mPa.s)
Filemon P05	7 140
Filemon P05 sušený	4 720
Filemon W05	1 926
Filemon W05 sušený	1 420



Graf 3. Kalcinované kaolíny sušené a nesušené.

Viskozita komerčne kalcinovaných kaolínov Filemon P05 a Filemon W05 sa po modifikáčnej úprave sušením značne znížila. Gumárenský kalcinovaný kaolín má i po kalcinácii dostatok povrchových –OH skupín a teda kalcináciou nedochádza k úplnému odstráneniu povrchovej vody. Dodatočným sušením kalcinovaných kaolínov odstránime zvyšnú voľnú vodu na povrchu, aj keď nie úplne, a docielime tak ešte ľahšiu dispergáciu plniva v oleji počas miešania. Pri miešaní sa pôsobením častíc plniva menia dráhy jednotlivých molekúl oleja čo vedie až k premiešaniu jednotlivých vrstiev. Voľná voda na povrchu bráni časticiam plniva pri toku v kontakte s olejom a teda bráni dispergácii plniva v oleji. Preto má vysušený kaolín nižšiu viskozitu. Výsledky z modifikácie sušením taktiež potvrdzujú teo-

retický predpoklad a vhodnosť metódy pri určovaní minerálnych plnív.

➤ **PERKASIL KS 408**

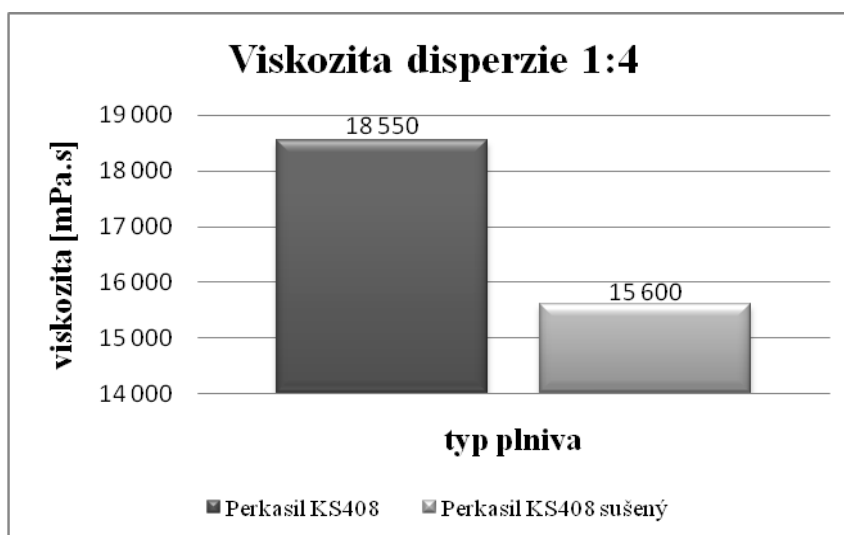
Komerčne zrážaná silika.

Viskozita(mPa.s)

typ plniva	1	2	3	priemer	sm. odchýlka	typ vretena
KS 408	15 550	14 050	17 200	15 600	1 575,6	4

Tab. 12. Viskozity pre zrážanú siliku modifikovanú sušením.

typ plniva	Viskozita (mPa.s)
PERKASIL KS 408	18 550
PERKASIL KS 408 sušený	15 600



Graf 4. Zrážaná silika sušená a nesusená.

Viskozita komerčne zrážanej siliky PERKASIL KS 408 je v porovnaní s komerčne kalcinovanými kaolínmi Filemon P05 a Filemon W05 značne vyššia. Dôvodom sú častice siliky, ktoré vytvárajú v oleji oveľa pevnejšiu časticovú sieť než častice kaolínu, pretože u siliky je vzájomné pôsobenie medzi časticami veľké. Po modifikačnej úprave sušením sa viskozita siliky znížila z dôvodu straty povrchovej vody sušením zhodne ako u kalcinovaných kaolínov.

8.2.2 Modifikácia silanmi

Kalcinované kaolíny boli modifikované silany v VÚAnCh a následne označené **30V**, **31V**, **32V**, **61V**, **74V**, **75V**, **76V**, **153V**, **154V**, **155V** a **156V**.

➤ 30V

Kalcinovaný kaolín pri 1 150 °C.

Úprava: polydimethylsiloxan

Viskozita (mPa.s)

typ plniva	1	2	3	priemer	sm. odchýlka	typ vretena
30V	280	260	260	267	11,55	3

➤ 31V

Kalcinovaný kaolín pri 750 °C.

Úprava: polydimethylsiloxan

Viskozita (mPa.s)

typ plniva	1	2	3	priemer	sm. odchýlka	typ vretena
31V	520	540	520	527	11,55	3

➤ 32V

Kalcinovaný kaolín pri 1 150 °C.

Úprava: 3-oktanoylthio-1-propyltriethoxysilan

Viskozita (mPa.s)

typ plniva	1	2	3	priemer	sm. odchýlka	typ vretena
32V	60	60	60	60	0	3

➤ 61V

Kalcinovaný kaolín pri 1 150 °C.

Úprava: methyltrimethoxysilan

Viskozita (mPa.s)

typ plniva	1	2	3	priemer	sm. odchýlka	typ vretena
61V	110	110	110	110	0	3

➤ **74V**

Kalcinovaný kaolín pri 750 °C.

Úprava: 3-oktanoylthio-1-propyltriethoxysilan

Viskozita (mPa.s)

typ plniva	1	2	3	priemer	sm. odchýlka	typ vretena
74V	110	90	90	97	11,55	2

➤ **75V**

Kalcinovaný kaolín pri 750 °C.

Úprava: Silquest A VS 142

Viskozita (mPa.s)

typ plniva	1	2	3	priemer	sm. odchýlka	typ vretena
75V	1 190	1 340	1 400	1 310	108,17	3

➤ **76V**

Kalcinovaný kaolín pri 750 °C.

Úprava: methyltrimethoxysilan

Viskozita (mPa.s)

typ plniva	1	2	3	priemer	sm. odchýlka	typ vretena
76V	290	340	310	313	25,17	3

➤ **153V**

Komerčne kalcinovaný kaolín Filemon W05 pri 1 150 °C.

Úprava: Silquest A 171 (vinyltrimethoxysilan)

Viskozita (mPa.s)

typ plniva	1	2	3	priemer	sm. odchýlka	typ vretena
153V	85	85	75	82	5,77	2

➤ **154V**

Komerčně kalcinovaný kaolín Filemon P05 pri 750 °C.

Úprava: Silquest A 171 (vinyltrimethoxysilan)

Viskozita (mPa.s)

typ plniva	1	2	3	priemer	sm. odchýlka	typ vretena
154V	165	158	165	163	4,33	2

➤ **155V**

Komerčne kalcinovaný kaolín Filemon W05 pri 1 150 °C.

Úprava: Silquest A 1170 (bis(gama-trimethoxysilylpropyl)amin)

Viskozita (mPa.s)

typ plniva	1	2	3	priemer	sm. odchýlka	typ vretena
155V	120	115	128	121	6,56	2

➤ **156V**

Komerčne kalcinovaný kaolín Filemon P05 750 °C.

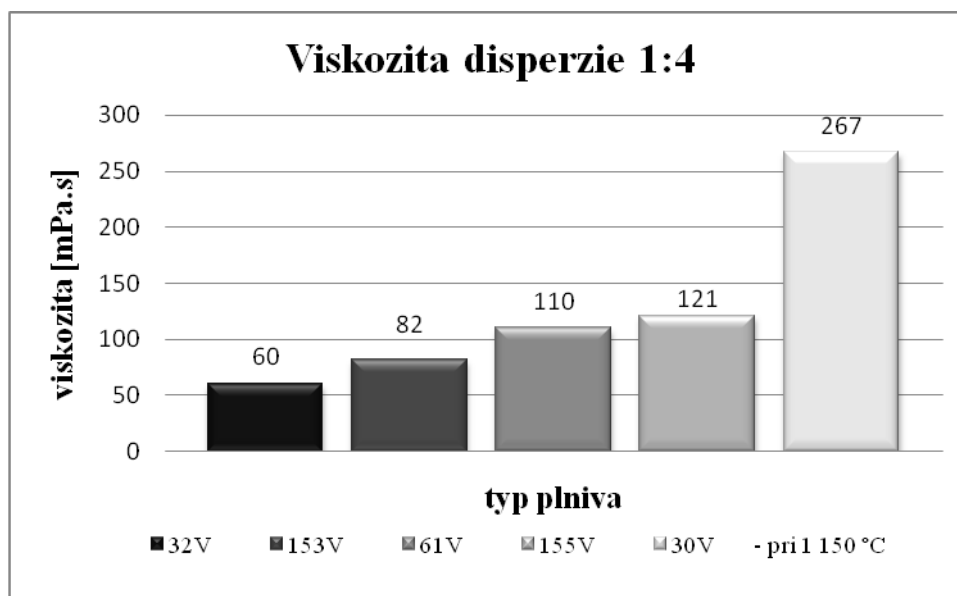
Úprava: Silquest A 1170 (bis(gama-trimethoxysilylpropyl)amin)

Viskozita (mPa.s)

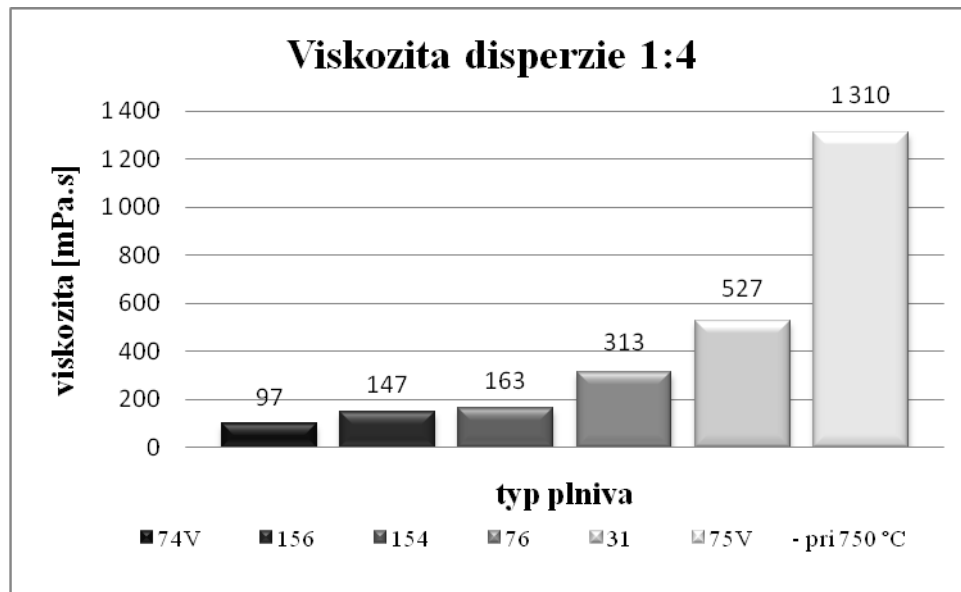
typ plniva	1	2	3	priemer	sm. odchýlka	typ vretena
156V	160	128	153	147	16,82	2

Tab. 13. Viskozity pre kaolíny kalcinované pri rôznych teplotách modifikované silanmi.

typ plniva	viskozita (mPa.s)	typ modifikátoru	teplota kalcinácie (°C)
32V	60	3-oktanoylthio-1-propyltriethoxysilan	1 150 °C
153V	82	Silquest A 171 (vinyltrimethoxysilan)	
61V	110	methyltrimethoxysilan	
155V	121	Silquest A 1170 (bis(gama-trimethoxysilylpropyl)amin)	
30V	267	polydimethylsiloxan	
74V	97	3-oktanoylthio-1-propyltriethoxysilan	750 °C
156V	147	Silquest A 1170 (bis(gama-trimethoxysilylpropyl)amin)	
154V	163	Silquest A 171 (vinyltrimethoxysilan)	
76V	313	methyltrimethoxysilan	
31V	527	polydimethylsiloxan	
75V	1 310	Silquest A VS 142	



Graf 5. Kalcinované kaolíny pri 1 150 °C modifikované silanmi.



Graf 6. Kalcinované kaolíny pri 750 °C modifikované silanmi.

Kalcinovaný kaolín bol upravený pomocou rôznych modifikačných činidiel a to konkrétne silanmi typu: polydimethylsiloxanom, methyltrimethoxysilanom, 3-oktanoylthio-1-propyltriethoxysilanom, vinyltrimethoxysilanom, bis(gamatrimethoxysilylpropyl)aminom. Plnivá v nemodifikovanej forme majú oveľa vyššiu viskozitu než modifikované silanmi a majú tendenciu medzi sebou vytvárať pevné väzby. U všetkých diskutovaných kalcinovaných kaolínov sa vďaka modifikácii pomocou silanu znížila interakcia medzi časticami plniva a následne sa znížila i viskozita disperzie. Silany svojim hydrofobizačným efektom podstatne ovplyvňujú interakciu parafínový olej-plnivo a zreteľne tak znižujú viskozitu. U kaolínov kalcinovaných pri teplote 1 150 °C (32V, 153V, 61V, 155V, 30V) bola viskozita nižšia a rozdiely účinku jednotlivých silanov na plnivá neboli až tak výrazné v porovnaní s kaolínmi kalcinovanými pri teplote 750 °C (74V, 156V, 154V, 76V, 31V, 75V). Príčinou bola voda na povrchu plniva, ktorá nielenže bráni ľahkej dispergácii plniva v oleji, ale i spomaľuje účinok modifikačného činidla. Preto silanmi modifikované plnivá kalcinované pri vyššej teplote majú nižšiu viskozitu než by zodpovedalo zhodne modifikovaným kaolínom kalcinovaným pri nižšej teplote. Táto metóda teda potvrdila teoretické predpoklady známeho účinku silanov na minerálne plnivo akým je i kalcinovaný kaolín. Ako najvhodnejšie modifikačné činidlo pre kalcinovaný kaolín pri 1 150 °C i pri 750 °C z rady použitých silanov bol 3-oktanoylthio-1-propyltriethoxysilan a k najmenej výraznému zníženiu viskozity došlo u polydimethylsiloxanu.

8.2.3 Modifikácia rôznymi činidlami (rozpúšťadlo, olej, kyselina, alkohol)

Kalcinované kaolíny Filemon W05, Filemon P05 a zrážaná silika PERKASIL KS 408 boli modifikované rôznymi činidlami pri rôznych koncentráciách v laboratóriu FT UTB Zlín a následne označené **K1-p až K11-p**, **K1-w až K4-w**, **S1 až S11**.

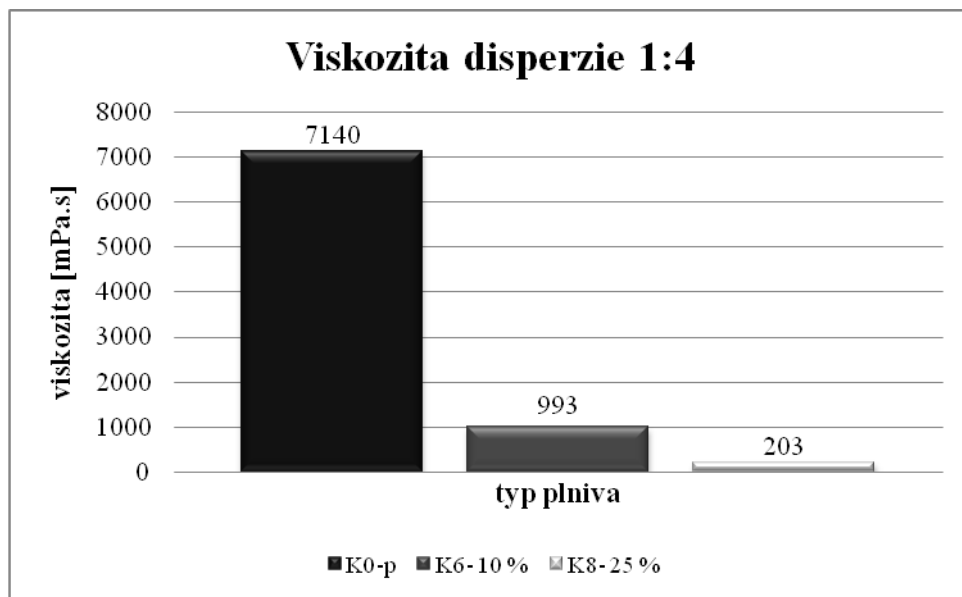
➤ **Filemon P05 modifikovaný (rozpúšťadlom, olejom, kyselinou, alkoholom)**

Ako základné plnivo sme použili **Filemon P05** (komerčne kalcinovaný kaolín pri 750 °C), následne označený **K0-p**.

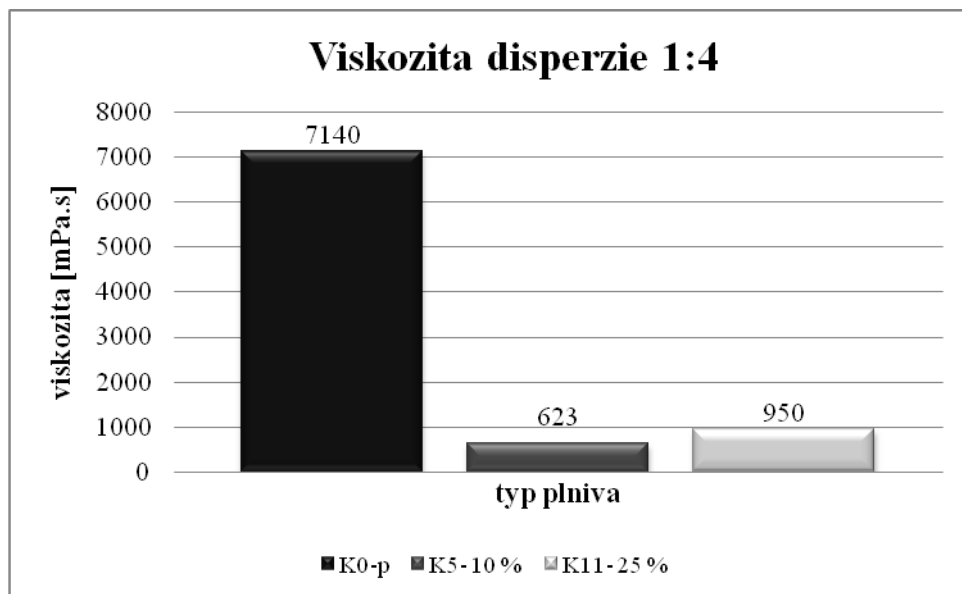
Viskozita (P05 nemodifikovaný) = **7 140 mPa.s**

Tab. 14. Viskozity pre kalcinovaný kaolín P05 modifikovaný činidlami o rôznej koncentrácii.

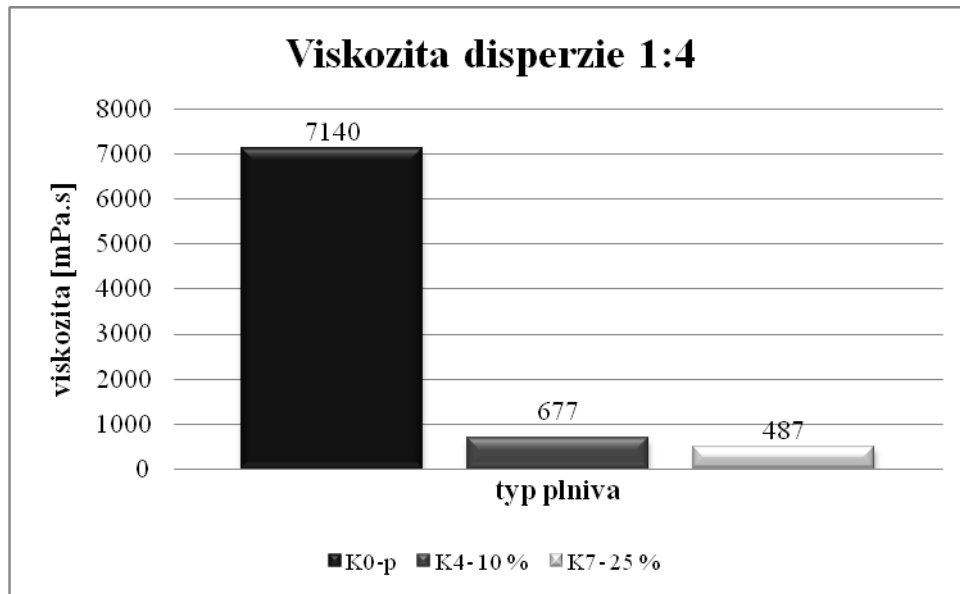
typ plniva	typ modifikátoru	koncentrácia (%)	viskozita (mPa.s)
K0-p	nemodifikovaný	0	7 140
K1-p	dimetylsulfon	1	950
K2-p		2	1 097
K3-p		3	380
K9-p		10	638
K10-p		25	540
K6-p		parafínový olej	10
K8-p	25		203
K5-p	kyselina benzoová	10	623
K11-p		25	950
K4-p	benzylalkohol	10	677
K7-p		25	487

Modifikácia parafínovým olejom pri rôznych koncentráciách:

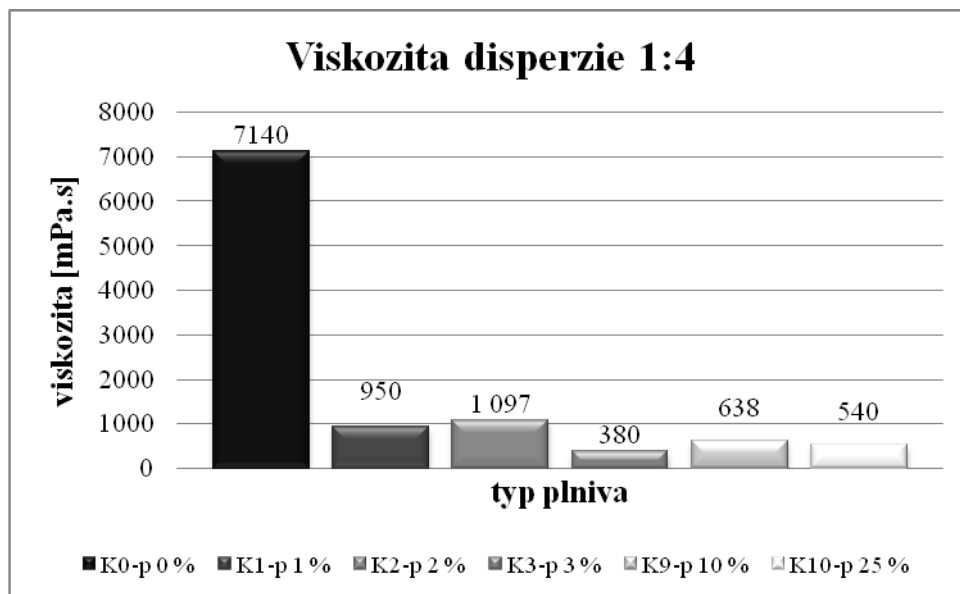
Graf 7. Kalcinované kaolíny modifikované rôznymi koncentraciami parafínového oleja.

Modifikácia kyselinou benzoovou pri rôznych koncentráciách:

Graf 8. Kalcinované kaolíny modifikované rôznymi koncentraciami kyseliny benzoovej.

Modifikácia benzylalkoholom pri rôznych koncentráciách:

Graf 9. Kalcinované kaolíny modifikované rôznymi koncentraciami benzylalkoholu.

Modifikácia dimetylsulfonom pri rôznych koncentráciách:

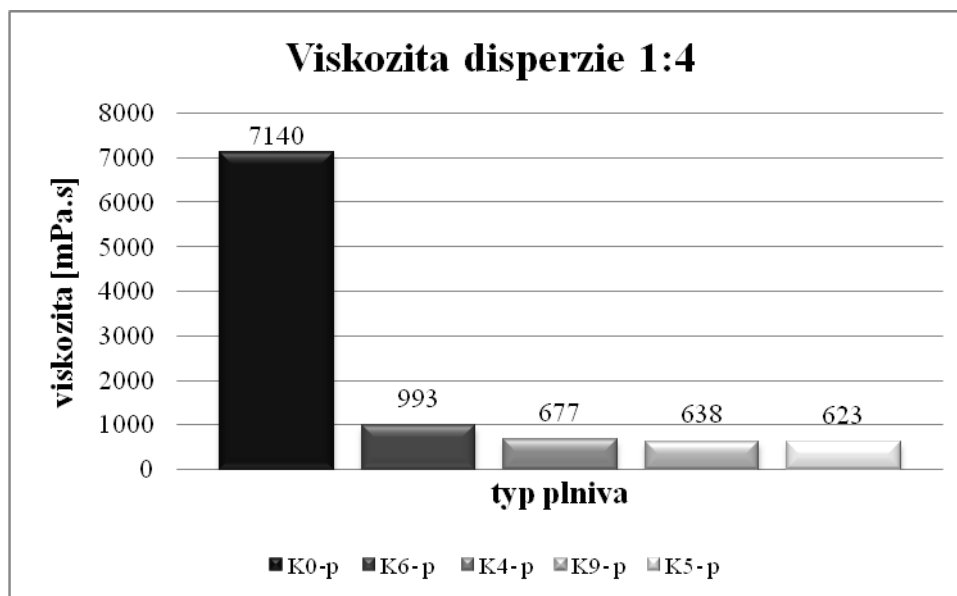
Graf 10. Kalcinované kaolíny modifikované rôznymi koncentraciami dimetylsulfonu.

Pri odskúšaní činidiel ako je parafinový olej, kyselina benzoová, benzylalkohol a dimetylsulfon o ich koncentracii (konc.) 10 a 25 % na plnivo pre účely modifikácie povrchu plnív som zistila, že viskozita pri každom type činidla o konc. 25 % je nižšia než u konc. 10 % až na prípad kyseliny kde bol výsledok opačný. Pomocou metódy viskozity

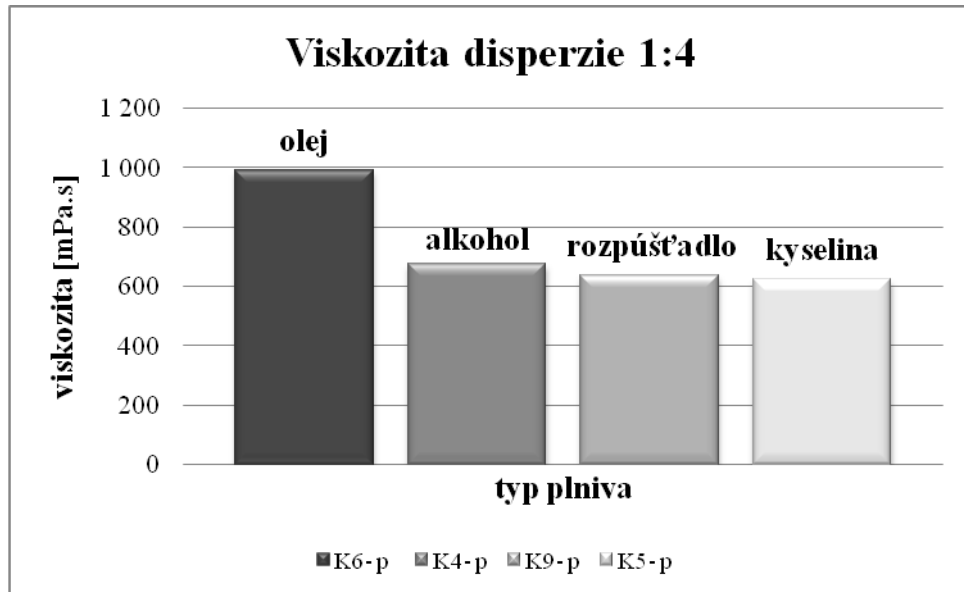
disperzie 1:4 som zistila, že viskozita u všetkých plnív značne klesla v porovnaní s nemodifikovaným plnivom, rádovo v tisíckach mPa.s. Tento výsledok poukazuje na vhodnosť všetkých uvedených činidiel vo funkcii modifikátoru povrchu plnív, pretože znižujú viskozitu. Skutočnosť, že vďaka nim dôjde k lepším vlastnostiam zmesi je nutné overiť následnými meraniami v kaučukových zmesiach.

Pre účely odskúšania účinku činidla za podmienok nižšej koncentrácie bol zvolený dime-tylsulfon. Takto modifikované plnivo vykazovalo pri zvyšovaní koncentrácie z 10 % na 20 % nevýrazné zmeny viskozity a preto sa dá predpokladať, že k výraznejšiemu zníženiu došlo už oveľa skôr. Po odskúšaní som zistila, že toto zníženie nastalo už pri hodnote koncentrácie 1 % dimetylsulfonu. Následným zvyšovaním došlo taktiež k zníženiu, ale nie podstatnému a preto sa koncentrácia okolo 1 % javí ako postačujúca k modifikácii týmto činidlom.

**Filemon P05 modifikovaný rozpúšťadlom, olejom, kyselinou, alkoholom
o koncentrácii 10 %:**



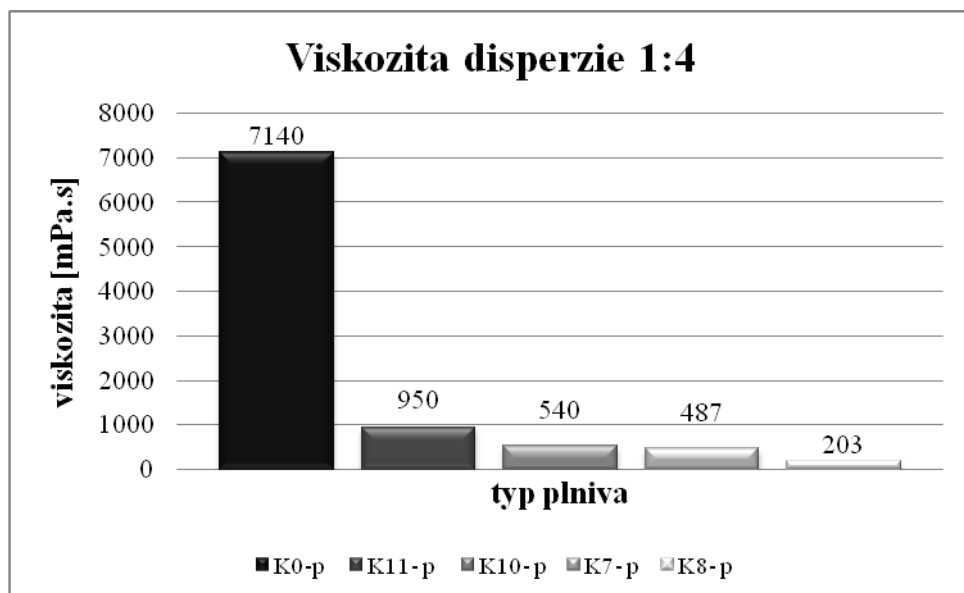
Graf 11. Kalcinovaný kaolín Filemon P05 nemodifikovaný a modifikovaný rôznymi činidlami pri koncentrácii 10 %.



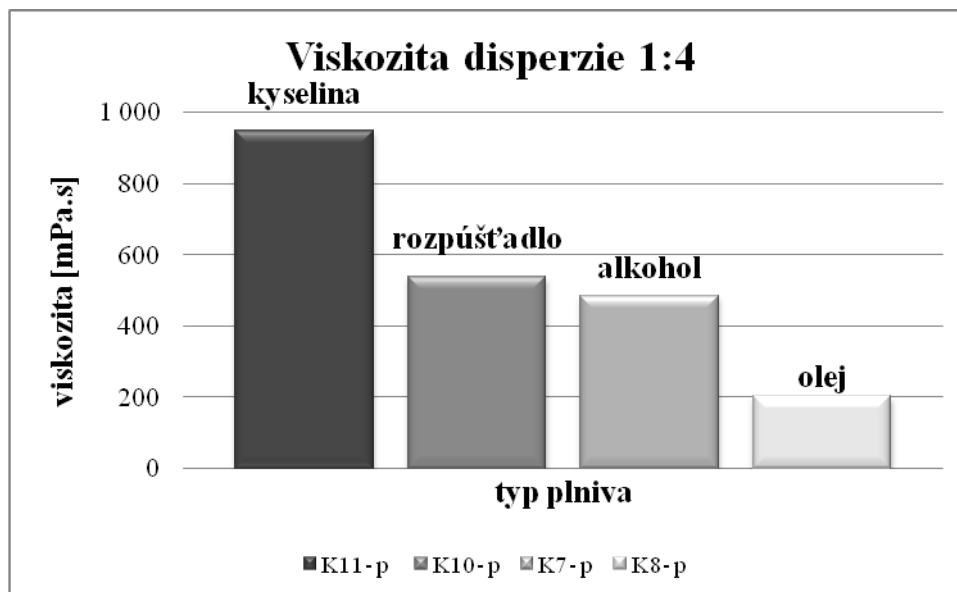
Graf 12. Kalcinovaný kaolín Filemon P05 modifikovaný rôznymi činidlami pri koncentrácii 10 %.

Účinok použitých činidiel pri koncentrácii 10 % pre modifikáciu kalcinovaného kaolínu je zjavný. Pôsobenie parafínového oleja bolo najslabšie, no v porovnaní s pôvodným nemodifikovaným plnivom bol i jeho účinok na plnivo značný.

Filemon P05 modifikovaný rozpúšťadlom, olejom, kyselinou, alkoholom v koncentrácii 25 %:



Graf 13. Kalcinovaný kaolín Filemon P05 nemodifikovaný a modifikovaný rôznymi činidlami pri koncentrácii 25 %.



Graf 14. Kalcinovaný kaolín Filemon P05 modifikovaný rôznymi činidlami pri koncentrácii 25 %.

Zvýšením koncentrácií na 25 % bol dosiahnutý podobný efekt pomocou činidiel, avšak rozdiely medzi výslednými hodnotami viskozity boli výraznejšie. Najvýraznejšie zníženie nastalo u parafínového oleja.

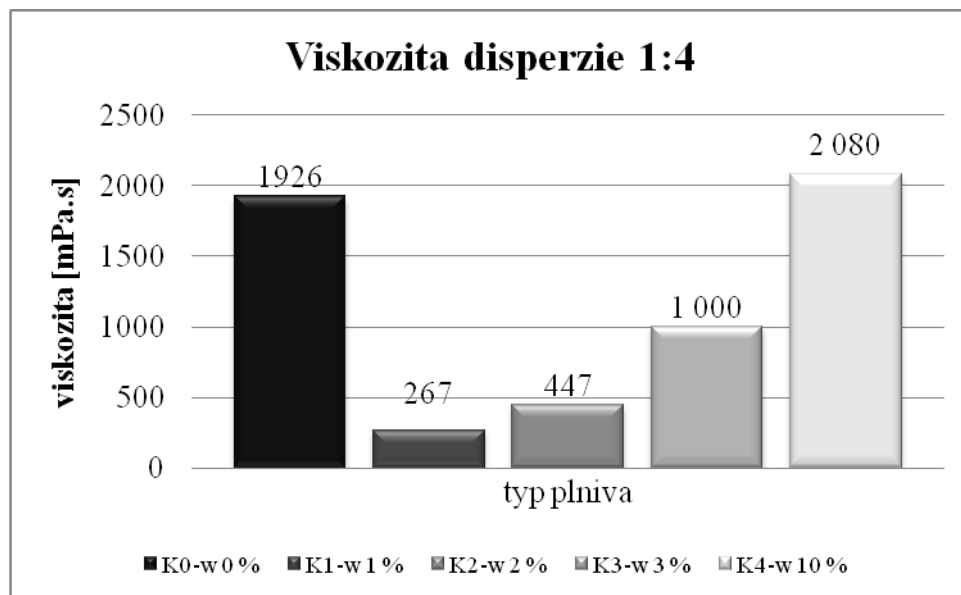
➤ **Filemon W05 modifikovaný (rozpúšťadlom, olejom, kyselinou, alkoholom)**

Ako základné plnivo sme použili **Filemon W05** (komerčne kalcinovaný kaolín pri 1 150 °C), následne označený **K0-w**.

Viskozita (W05 nemodifikovaný) = **1 926 mPa.s**

Tab. 15. Viskozity pre kalcinované kaolíny modifikované rôznymi koncentráciami dimetylsulfonu.

typ plniva	typ modifikátoru	koncentrácia (%)	viskozita (mPa.s)
K0-w	nemodifikovaný	0	1 926
K1-w	dimetylsulfon	1	267
K2-w		2	447
K3-w		3	1 000
K4-w		10	2 080

Modifikácia dimetylsulfonom pri rôznych koncentráciách:

Graf 15. Kalcinované kaolíny modifikované rôznymi koncentraciami dimetylsulfonu.

Pre overenie účinku dimetylsulfonu som použila kalcinovaný kaolín pri 1 150 °C. Viskozita u kaolínu Filemon W05 kalcinovanom pri 1 150 °C bola najnižšia pri koncentrácii 1 % dimetylsulfonu. Ďalším zvyšovaním koncentrácie dimetylsulfonu až na 10 % dochádzalo len k horším výsledkom. Výsledok modifikácie dimetylsulfonom potvrdil predchádzajúce tvrdenie, že 1 % dimetylsulfonu je postačujúce a najvhodnejšie pre kalcinované kaolíny. Celkové výsledky viskozity u W05 boli pri 1 % trojnásobne nižšie než u P05, ktorý je kalcinovaný pri teplote 750 °C.

➤ **PERKASIL KS 408 modifikovaný (rozpúšťadlom, olejom, kyselinou, alkoholom)**

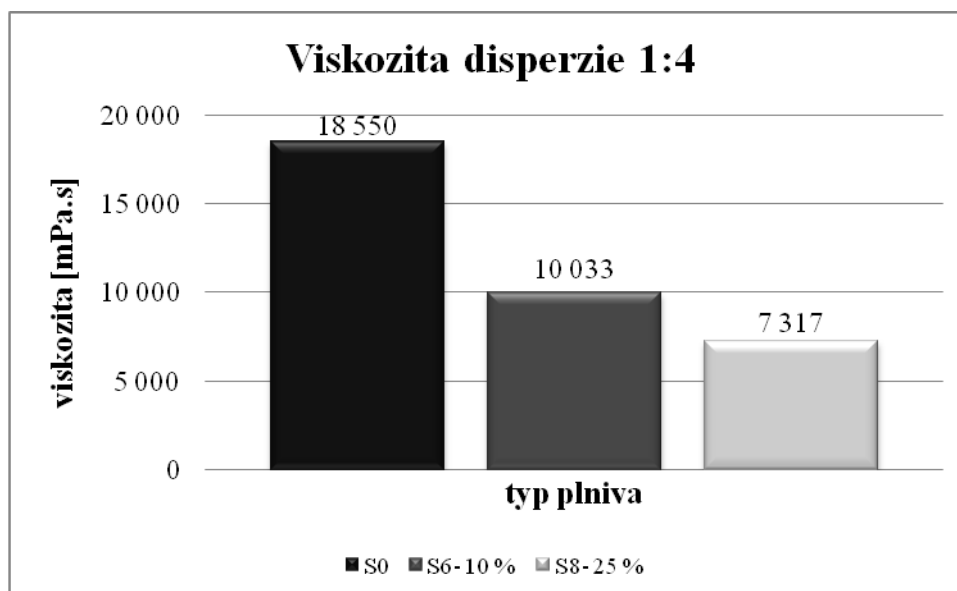
Ako základné plnivo sme použili PERKASIL KS 408, ktorý sme označili **S0**.

Viskozita (**PERKASIL KS 408** nemodifikovaný) = **18 550 mPa.s**

Tab. 16. Viskozita pre zrážanú siliku PERKASIL KS 408 modifikovanú činidlami o rôznej koncentrácii.

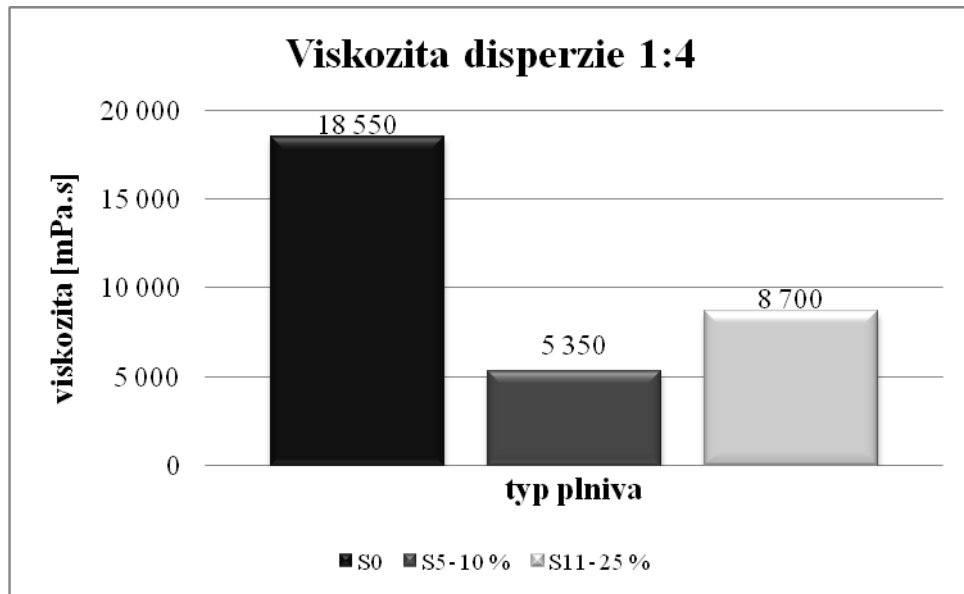
typ plniva	typ modifikátoru	koncentrácia (%)	viskozita (mPa.s)
S0	nemodifikovaný	0	18 550
S1	dimetylsulfon	1	13 383
S2		2	10 067
S3		3	9 850
S4		10	4 500
S5		25	5 350
S6	parafínový olej	10	10 033
S7		25	2 977
S8	kyselina benzoová	10	7 317
S9		25	12 983
S10	benzilalkohol	10	11 833
S11		25	8 700

Modifikácia parafínovým olejom pri rôznych koncentráciach:



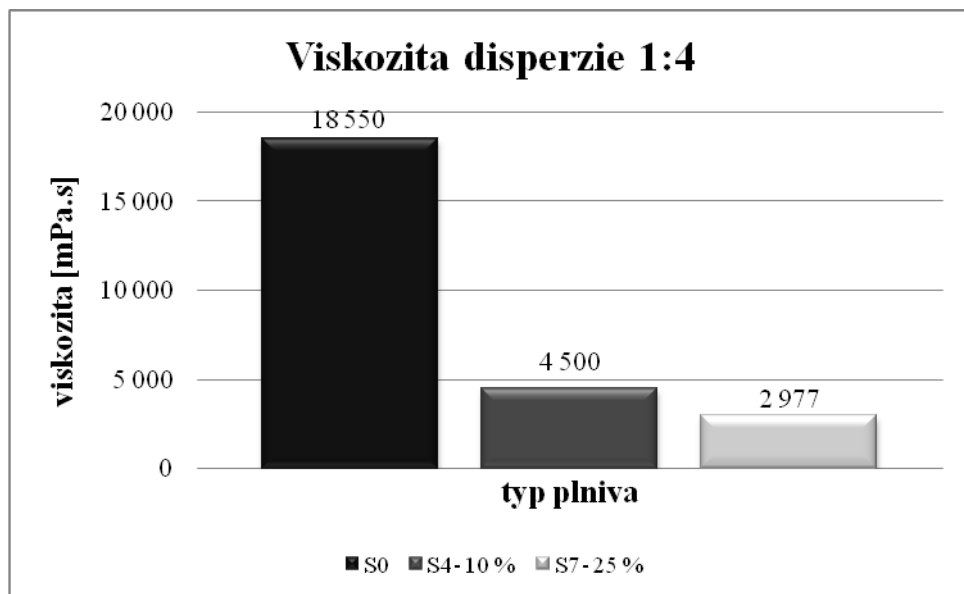
Graf 16. Silika modifikovaná rôznymi koncentraciami parafínového oleja.

Modifikácia kyselinou benzoovou pri rôznych koncentráciach:

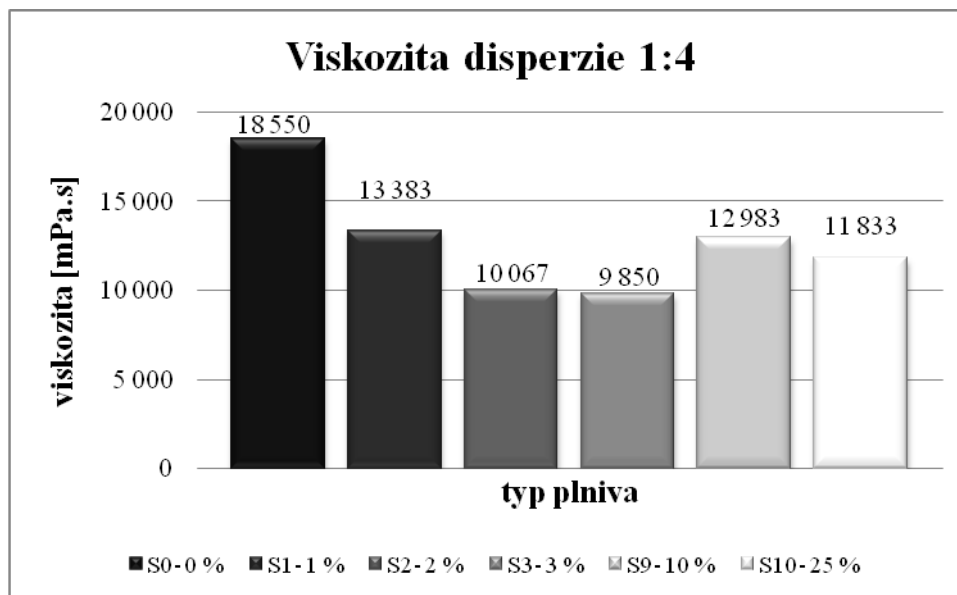


Graf 17. Silika modifikovaná rôznymi koncentraciami kyseliny benzoovej.

Modifikácia benzilalkoholom pri rôznych koncentráciach:



Graf 18. Silika modifikovaná rôznymi koncentraciami benzylalkoholu.

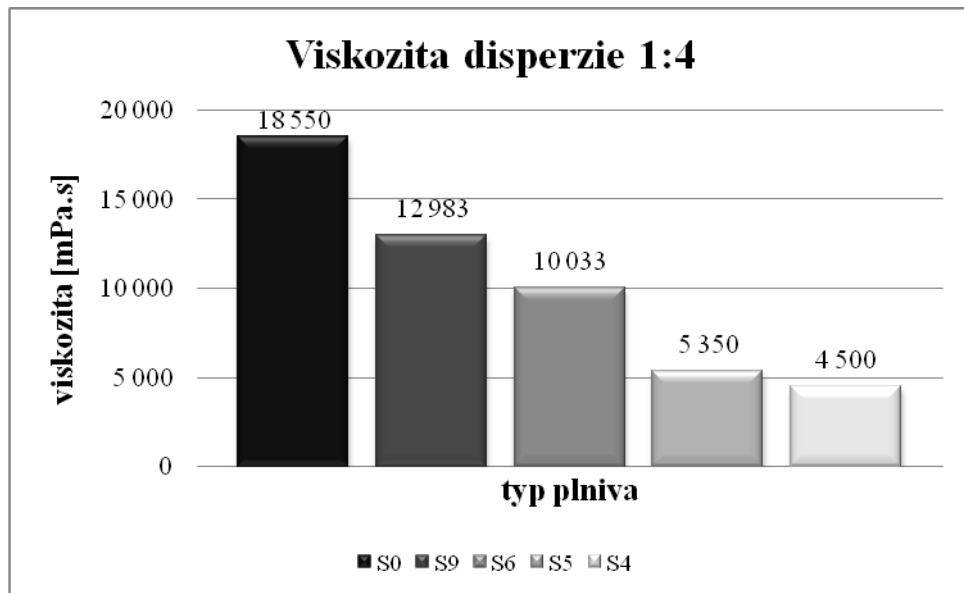
Modifikácia dimetylsulfonom pri rôznych koncentráciách:

Graf 19. Silika modifikovaná rôznymi koncentraciami dimetylsulfonu.

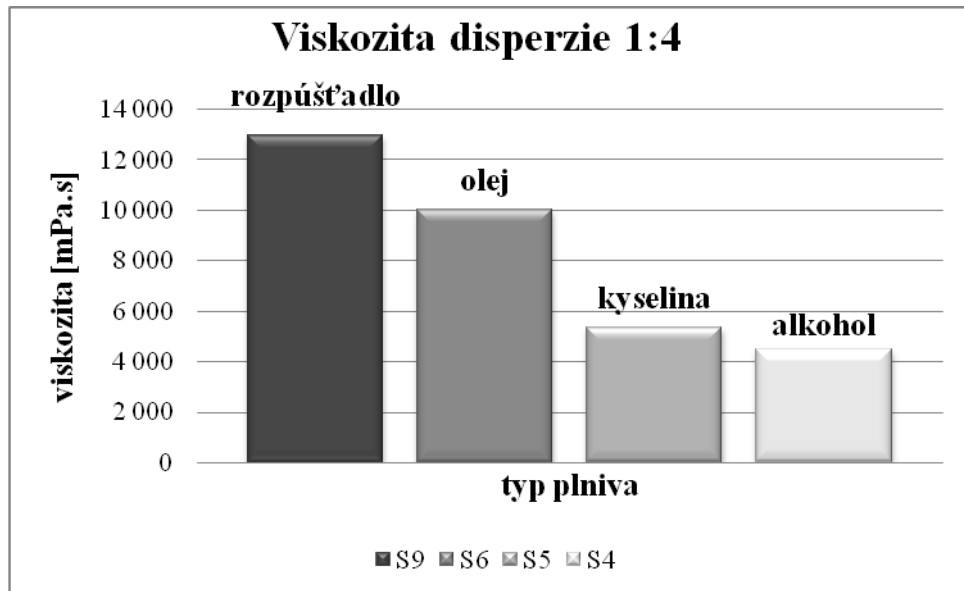
Odkúšaním činidiel ako je parafínový olej, kyselina benzoová, benzylalkohol a dimetylsulfon o koncentráciách 10 a 25 % na siliku bol výsledok podobný ako u kalcinovaného kaolínu. Viskozita pri každom type činidla o konc. 25 % je nižšia než pri konc. 10 % až na prípad kyseliny kde výsledok bol tiež opačný. Pri všetkých činidiel taktiež došlo k zníženiu viskozity v porovnaní s nemodifikovaným plnivom.

Výsledok merania viskozity pri modifikácii siliky pomocou dimetylsulfonu je výrazný. Pomocou metódy viskozity disperzie 1:4 som zistila, že viskozita plniva klesla v porovnaní s nemodifikovaným plnivom, rádovo v tisíckach mPa.s a toto činidlo sa javí ako vhodné k účelu modifikácie siliky. K výraznému zníženiu došlo už pri hodnote koncentrácie 1 % dimetylsulfonu tak ako u kalcinovaných kaolínov a následným zvyšovaním som už nedosiahla tak výrazný efekt. Cena modifikátorov je vysoká a preto účinok už pri 1 % je dobrým zistením v priemyselnom meradle. Či vďaka dimetylsulfonu taktiež dôjde k lepším vlastnostiam zmesí je nutné overiť následnými meraniami v kaučukových zmesiach.

Silika modifikovaná rozpúšťadlom, olejom, kyselinou, alkoholom v koncentrácii 10 %:



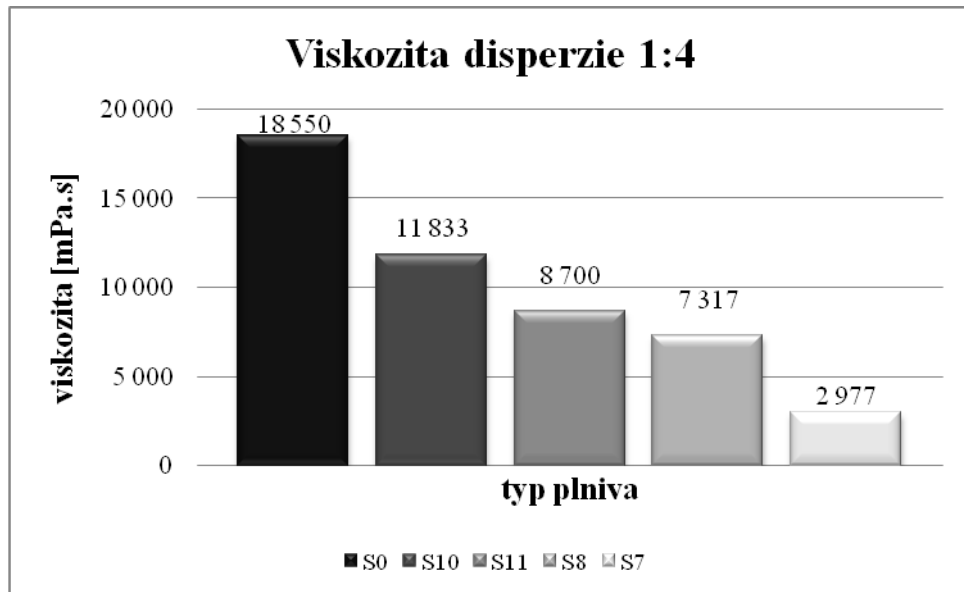
Graf 20. Silika nemodifikovaná a modifikovaná rôznymi činidlami pri koncentrácii 10 %.



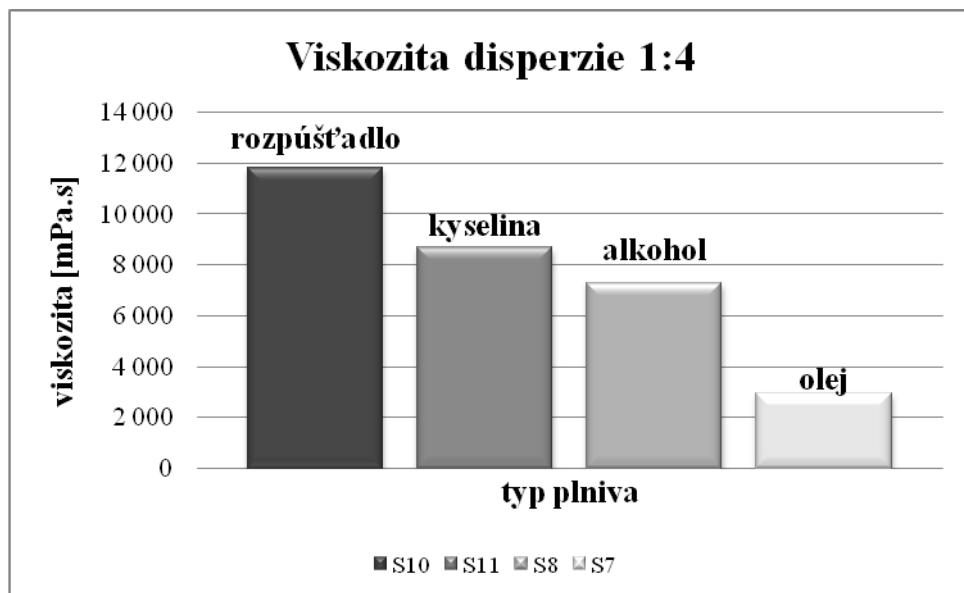
Graf 21. Silika modifikovaná rôznymi činidlami pri koncentrácii 10 %.

Účinok použitých činidiel pri koncentrácii 10 % pre modifikáciu siliky je najvýraznejší pri alkohole. Pôsobenie dimetylsulfonu bolo najslabšie, no v porovnaní s pôvodným nemodifikovaným plnivom bol i jeho účinok na plnivo značný.

Silika modifikovaná (rozpúšťadlom, olejom, kyselinou, alkoholom) v koncentrácii 25 %:



Graf 22. Silika nemodifikovaná a modifikovaná rôznymi činidlami pri koncentrácii 25 %.



Graf 23. Silika modifikovaná rôznymi činidlami pri koncentrácii 25 %.

Zvýšením koncentrácie na 25 % bol dosiahnutý podobný efekt pomocou činidiel. Najvýraznejšie zníženie nastalo u parafínového oleja.

8.2.4 Modifikácia dietylenglykolom

Zadanie: modifikácia povrchu plnív pomocou dietylenglykolu

Pomôcky: kadička (priemer 35 mm, výška 70 mm), lyžička, sklenená tyčinka, plastová pipeta

Kvapaliny: parafínový olej, modifikačné činidlo – dietylenglykol

$$M(C_4H_{10}O_3) = 106,12 \text{ g/mol}$$

Navážka: 8 g minerálneho plniva + 32 g parafínového oleja /1:4/ + (0,01 g; 0,07 g; 0,1 g; 0,2 g; 0,4 g; 0,8 g) dietylenglykolu

Do kadičky odvážime na predvážkach pomocou plastovej pipety 0,01 g; 0,07 g; 0,1 g; 0,2 g; 0,4 g; 0,8 g dietylenglykolu. Potom postupne privažujeme vzorku + parafínový olej a výslednú zmes zamiešame miešadlom a necháme pri izbovej teplote (25 °C) 24 h ustáliť, opäť zamiešame miešadlom a meriame viskozitu. Odpočet prevádzame po 1 minúte na viskozimetri BROOKFIELD ML VT 230 (*stanovenie sa prevádza 3x pri rovnakej vzorke pre každú koncentráciu dietylenglykolu*).

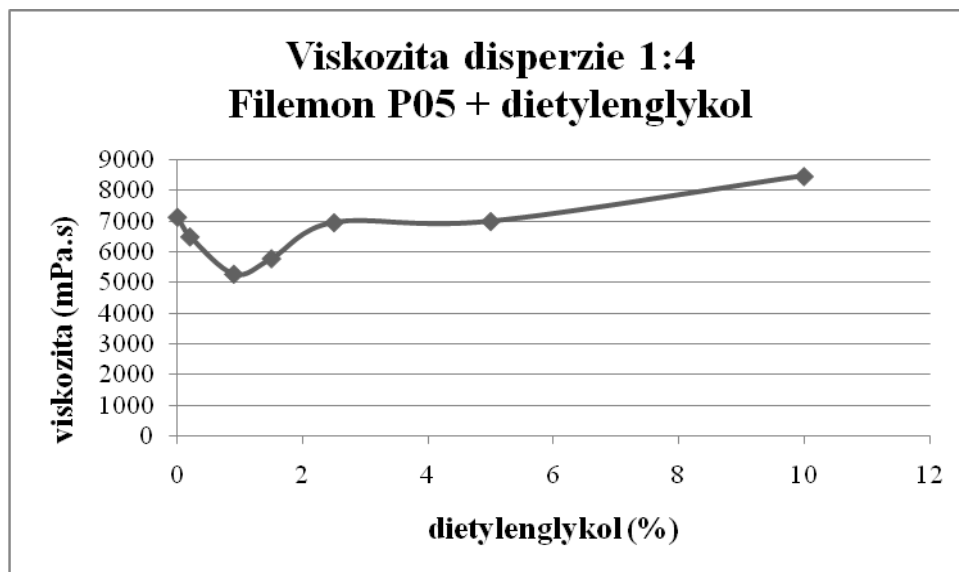
➤ Filemon P05 modifikovaný dietylenglykolom

Ako základné plnivo sme použili **Filemon P05** (komerčne kalcinovaný kaolín pri 750 °C) slúžiaci pre porovnanie výsledkov tohto plniva modifikovaného dietylenglykolom.

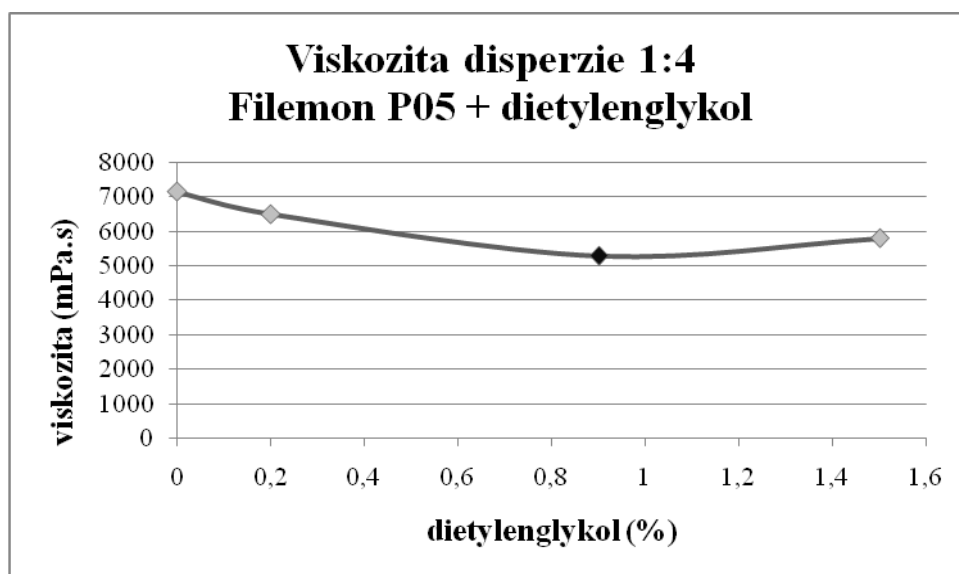
Viskozita (P05 nemodifikovaný) = **7 140 mPa.s**

Viskozita (mPa.s)

typ plniva	n	1	2	3	priemer	sm. odchýlka	typ vretena	dietylenglykol (g)
P05	1	6 550	6 560	6 390	6 500	95,39	3	0,0167
	2	5 200	5 600	5 060	5 287	280,24	3	0,0744
	3	5 800	5 720	5 860	5 793	70,24	3	0,1241
	4	6 890	7 020	6 980	6 963	66,58	3	0,2004
	5	6 900	6 900	7 200	7 000	173,21	3	0,4009
	6	8 300	8 800	8 300	8 467	288,68	3	0,8009



Graf 24. Závislosť viskozity Filemonu P05 na koncentrácii dietylenglykolu obsiah nutom v tomto plnive pri jeho modifikácii.



Graf 25. Bližšie zobrazenie poklesu viskozity Filemonu P05 modifikovanom dietylenglykolom o rôznych koncentráciách.

Dispergačné činidlo ako dietylenglykol je schopné zlepšiť dispergačnú schopnosť plniva pri miešaní. Tento efekt podstatne znižuje interakciu plnivo-plnivo a zreteľne znižuje viskozitu. Hodnota viskozity sa s rastúcim množstvom dispergačnej prísady, v našom prípade dietylenglykolu, znižovala až do hodnoty hmotnostnej koncentrácie 0,9 % dietylenglykolu, čo predstavovalo zníženie viskozity o 1 853 mPa.s. Modifikátory značne zvyšujú cenu plniva a preto optimálne množstvo 10 hmotnostných percent používané pri modifikácii plnív sa javí ako zbytočné. Následne s rastúcim množstvom dietylenglykolu sa viskozita začala

prudko zvyšovať a ďalším pridávaním dietylenglykolu len mierne stúpala. Pri koncentrácii rovnej 10 % dietylenglykolu na plnivo sa dostala cez hodnotu pôvodnej viskozity neupraveného plniva. Pravdepodobným dôvodom tohto stúpania nad hranicu pôvodnej viskozity nemodifikovaného plniva je, že dispergácia a distribúcia častíc plniva sa v priebehu miešania navzájom prekrývajú a dochádza tak pri rastúcom počte malých častíc k vzniku takzvaných klastrov. Vzájomné pôsobenie medzi časticami je veľké a majú teda tendenciu medzi sebou vytvárať časticovú sieť. Takzvaná časticová sieť pravdepodobne spôsobuje tento postupný nárast viskozity. Kaolíny sú značne anizometrické častice doštičkovitého tvaru. Pri toku môžu vykonávať rotačný pohyb z dôvodu, že relatívna rýchlosť kvapaliny voči častici má v rôznych vrstvách rôzne znamienko a veľkosť. To spôsobuje tento rotačný pohyb a zároveň zvýšenie viskozity.

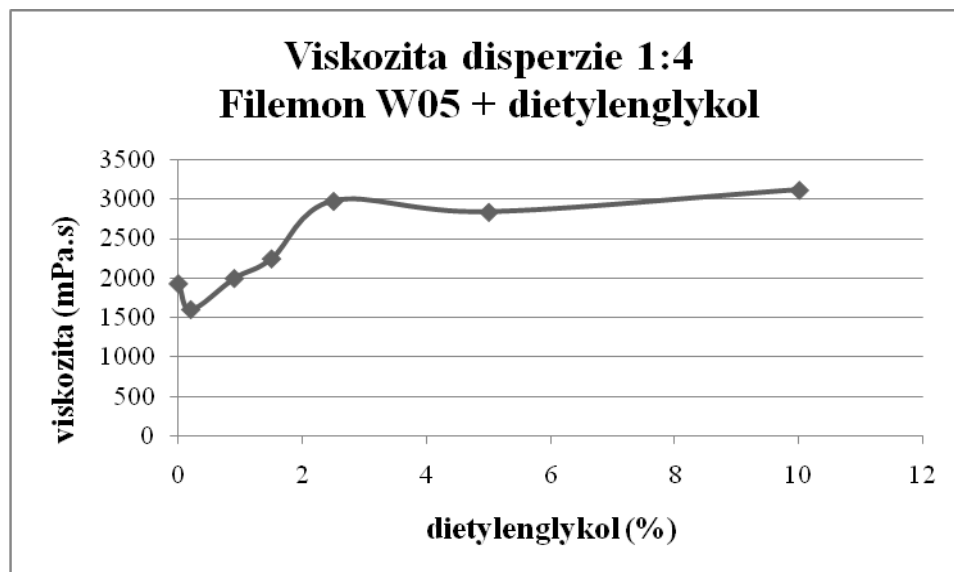
➤ **Filemon W05 modifikovaný dietylenglykolom**

Ako základné plnivo sme použili **Filemon W05** (komerčne kalcinovaný kaolín pri 1 150 °C).

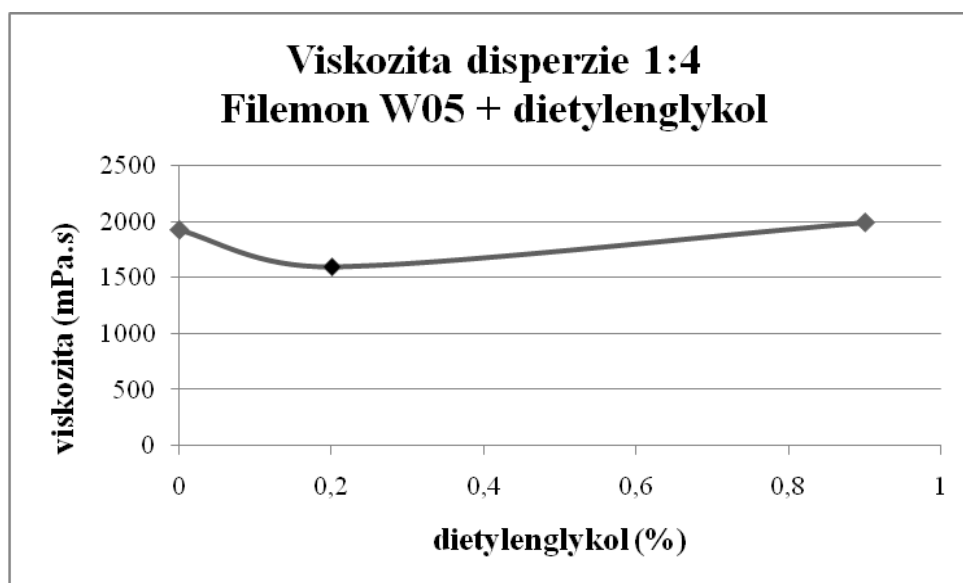
Viskozita (W05 nemodifikovaný) = **1 926 mPa.s**

Viskozita (mPa.s)

typ plniva	n	1	2	3	priemer	sm. odchýlka	typ vretena	dietylenglykol (g)
P05	1	1 560	1 610	1 620	1 597	32,15	3	0,0163
	2	1 960	2 120	1 900	1 993	113,72	3	0,0677
	3	2 200	2 290	2 240	2 243	45,09	3	0,1234
	4	3 090	2 970	2 870	2 977	110,15	3	0,2008
	5	2 800	2 910	2 800	2 837	63,51	3	0,3993
	6	3 400	2 800	3 150	3 117	301,39	3	0,8003



Graf 26. Závislosť viskozity Filemonu W05 na koncentrácii dietylenglykolu obsiahnutom v tomto plnive pri jeho modifikácii.



Graf 27. Bližšie zobrazenie poklesu viskozity Filemonu P05 modifikovanom dietylenglykolom o rôznych koncentráciách.

V prípade komerčne kalcinovaného kaolínu Filemon W05 je účinok modifikácie pomocou dispergačného činidla (dietylenglykolu) takmer totožný s plnivom diskutovaným v predchádzajúcom úseku. Výsledné zníženie predstavovalo 329 mPa.s, čo je oveľa menej v porovnaní z Filemonom P05. Dôvodom je pravdepodobne kalcinácia pri vyššej teplote u P05 a strata povrchovej vody už pred samotnou modifikáciou s následným znížením viskozity. U plniva W05 dochádzalo k poklesu viskozity až do hodnoty 0,2 % dietylenglykolu, čo podporilo výsledok predchádzajúceho merania plniva Filemon P05. U oboch je mo-

difikácia plniva do 1 % dietylenglykolu postačujúca. Stanovenie viskozity disperzie plniva v oleji je veľmi vhodná metóda pre skúmanie štruktúry a správania modifikovaných minerálnych plnív dietylenglykolom. Jej účinok je preukázaný na základe uvedených výsledkov.

➤ **Kalcinovaný kaolín s primárnymi časticami v nm modifikovaný dietylenglykolom**

Ako základné plnivo sme použili kalcinovaný kaolín s primárnymi časticami v nm.

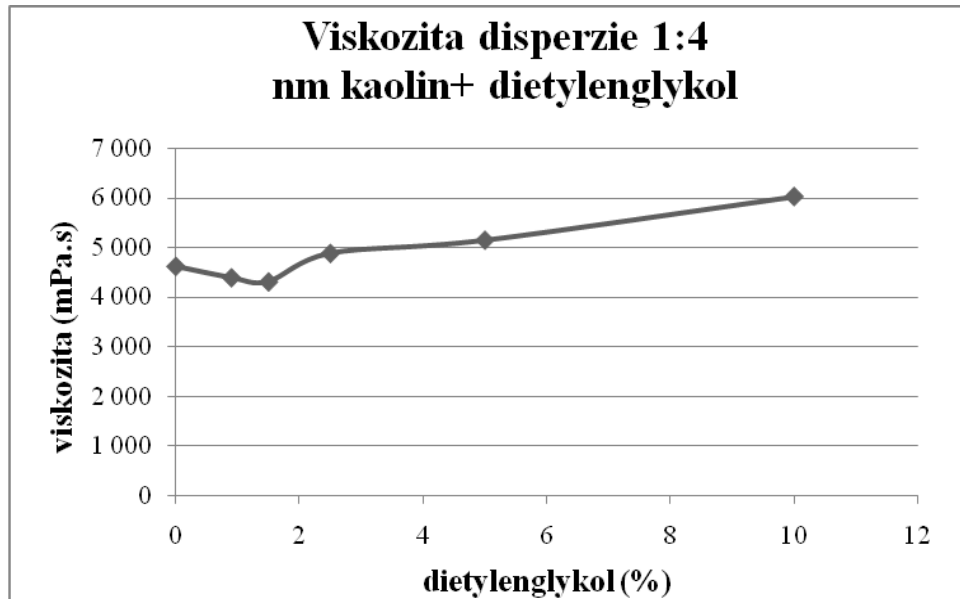
Viskozita (kaolín v nm nemodifikovaný) = **4 623 mPa.s**

Viskozita (mPa.s)

typ plniva	1	2	3	priemer	sm. odchýlka	typ vretena
kaolín(nm)	4 600	4 680	4 590	4 623	49,33	3

Viskozita (mPa.s)

typ plniva	n	1	2	3	priemer	sm. odchýlka	typ vretena	dietylenglykol (g)
kaolín (nm)	1	4 420	4 400	4 360	4 393	30,55	3	0,0662
	2	4 310	4 290	4 330	4 310	20,00	3	0,1010
	3	4 890	4 860	4 900	4 883	20,82	3	0,1992
	4	5 300	5 210	4 940	5 150	187,35	3	0,3995
	5	5 960	6 080	6 050	6 030	62,45	3	0,8000



Graf 28. Závislosť viskozity kalcinovaného kaolínu v nm na koncentrácii dietylenglykolu obsiahnutom v tomto plnive pri jeho modifikácii.

Predpokladané výsledky meraní, pri ktorých bol použitý kalcinovaný kaolín s primárnymi časticami veľkosti v nanometroch boli, že dietylenglykol bude schopný výraznejšie modifikovať a následne znižovať viskozitu u častíc menších rozmerov z dôvodu ich väčšieho merného povrchu schopného reagovať s modifikátorom. Priebeh modifikácie je totožný s kaolínmi veľkostí častíc v mikrometroch diskutovaným v predchádzajúcom úseku. Výsledné zníženie predstavovalo 313 mPa.s, čo nesplnilo daný predpoklad o výraznejšom znížení viskozity.

➤ **Silika modifikovaná dietylenglykolom**

Ako základné plnivo sme použili komerčne zrážanú siliku.

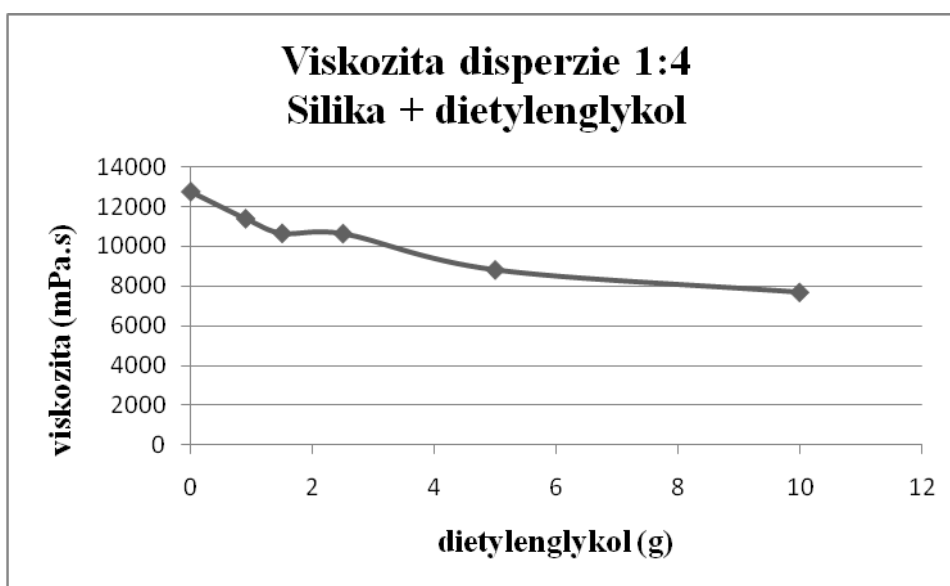
Viskozita (silika nemoifikovaná) = **12 750 mPa.s**

Viskozita (mPa.s)

typ plniva	1	2	3	priemer	sm. odchýlka	typ vretena
silika	11 000	14 250	13000	12 750	1639,36	4

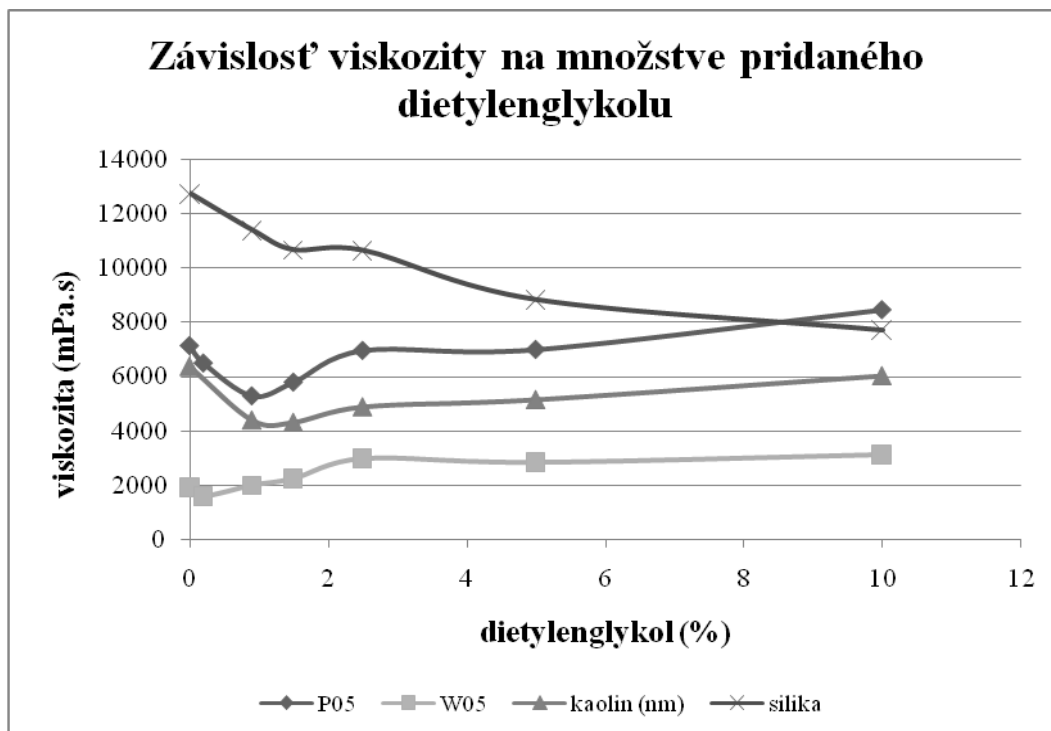
Viskozita (mPa.s)

typ plniva	n	1	2	3	priemer	sm. odchylka	typ vretena	dietylenglykol (g)
silika	1	11 300	9 600	13 300	11 400	1 852,03	4	0,0609
	2	11 550	10 750	9 700	10 667	927,81	4	0,1215
	3	10 700	9 250	12 000	10 650	1 375,68	4	0,2004
	4	9 100	8 900	8 500	8 833	305,51	4	0,3993
	5	8 025	7 500	7 600	7 708	278,76	4	0,7993



Graf 29. Závislosť viskozity siliky na koncentrácii dietylenglykolu obsahnutom v tomto plnive pri jeho modifikácii.

Ako jasne vidieť z grafu pre meranie odlišného typu minerálneho plniva, konkrétne siliky, je výsledok modifikácie pomocou dietylenglykolu v rôznych koncentráciách odlišný v porovnaní s kaolínmi. Viskozita pozvoľna klesá pri každom zvýšení koncentrácie rádovo o tisíc mPa.s až do meranej hodnoty 10 hmotnostných percent. Celkové zníženie viskozity z pôvodnej nemodifikovanej hodnoty až do 10 % dietylenglykolu je o 5 042 mPa.s. Modifikácia siliky do 1 % dietylenglykolu nie je postačujúca tak ako u kaolínov. Pri tomto type plniva je preto rozumné uvažovať o vyššej percentuálnej hodnote modifikátora na plnivo.



Graf 30. Súhrnný graf závislost' viskozity skúmaných plnív na koncentrácii dietylenglykolu obsiahnutom v týchto plnivách pri ich modifikácii.

Súhrnný graf závislosti viskozity rôznych plnív na percentuálnom obsahu dietylenglykolu použitom pre ich modifikáciu ukazuje podobnosť priebehu kalcinovaných kaolínov a rozdielnosť v porovnaní so silikou. Výsledky týchto meraní s dietylenglykolom poukázali na výrazne rozdielne chovanie plnív ako je silika a kaolín. Každé z týchto plnív potrebuje samostatný prístup pri zvažovaní o percentuálnom množstve pri modifikácii.

8.2.5 Modifikácia dimetylsulfonom

Zadanie: modifikácia povrchu plnív pomocou dimetylsulfonu a sušením

Pomôcky: kadička (priemer 35 mm, výška 70 mm), lyžička, sklenená tyčinka, hliníková fólia, sušiareň

Kvapaliny: parafínový olej

Navážka: 8 g minerálneho plniva + (0,01 g; 0,07 g; 0,1 g; 0,2 g; 0,4 g; 0,8 g) dimetylsulfonu (vysušené plnivo spolu s dimetylsulfonom pri 150 °C/2 h) + 32 g parafínového oleja (1:4)

Do kadičky odvážeme na predvážkach pomocou lyžičky 0,01 g; 0,07 g; 0,1 g; 0,2 g; 0,4 g; 0,8 g dimetylsulfonu. Potom postupne privažujeme vzorku a dôkladne prikryté hliníkovou

fóliou to necháme sušiť v sušiarňi 2 hodiny pri 150 °C. Po vytiahnutí zmes necháme ustátiť 24 h a potom pridáme parafínový olej a výslednú zmes zamiešame miešadlom. Necháme pri izbovej teplote (25 °C) 24 h opäť ustátiť. Dôkladne zamiešame miešadlom a meriame viskozitu. Odpočet prevádzame po 1 minúte na viskozimetri **BROOKFIELD ML VT 230** (stanovenie sa prevádza 3x pre každý typ plniva).

➤ **Filemon P05 modifikovaný dimetylsulfonom a sušením**

Ako základné plnivo som použila **Filemon P05** (komerčne kalcinovaný kaolín pri 750 °C, ktorý som sušila pred pridaním parafínového oleja) slúži pre porovnanie výsledkov tohto plniva modifikovaného dimetylsulfonom.

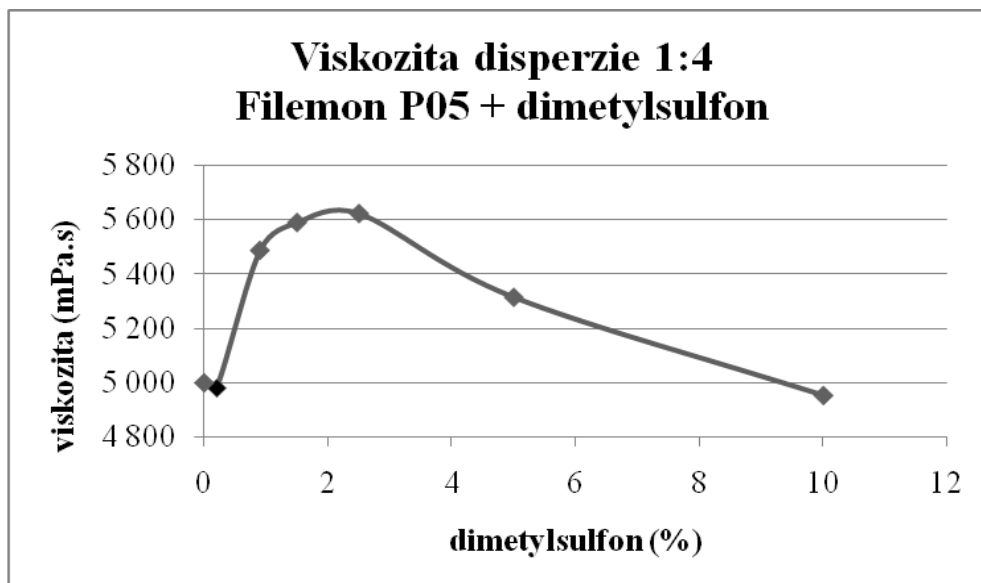
Viskozita (P05 nemodifikovaný, sušený) = **4 997 mPa.s**

Viskozita (mPa.s)

typ plniva	1	2	3	priemer	sm. odchýlka	typ vretena
P05	4 980	5 000	5 010	4 997	15,28	3

Viskozita (mPa.s)

typ plniva	n	1	2	3	priemer	sm. odchýlka	typ vretena	dimetylsulfon (g)
P05	1	4 830	5 100	5 010	4 980	137,48	3	0,0160
	2	5 400	5 760	5 300	5 487	241,94	3	0,0670
	3	5 710	5 460	5 600	5 590	125,30	3	0,1138
	4	5 520	5 650	5 700	5 623	92,92	3	0,2003
	5	5 000	5 540	5 400	5 313	280,24	3	0,4013
	6	4 940	4 960	4 950	4 950	10,00	3	0,8005



Graf 31. Závislosť viskozity Filemonu P05 na koncentrácii dimetylsulfonu obsiahnutom v tomto plnive pri jeho modifikácii.

Sušením Filemonu P05 (komerčne kalcinovaného kaolínu pri 750 °C) spoločne s dimetylsulfonom pred pridaním parafínového oleja som dosiahla zníženie viskozity v porovnaní s nemodifikovaným taktiež sušeným typom len v hodnote 0,2 % pridaného dimetylsulfonu. Následným zvyšovaním hodnota viskozity prudko stúpala až do hodnoty 2,5 % dimetylsulfonu. Ďalším zvyšovaním sa postupne znižovala, približne až na hodnotu pôvodného nemodifikovaného, sušeného P05. Dimetylsulfon ako modifikátor povrchu plnív je využitelný len v nízkych koncentráciách okolo 0,2 %.

➤ Silika modifikovaná dimetylsulfonom a sušená

Ako základné plnivo sme použili komerčne zrážanú siliku PERKASIL KS 408, sušenú pred pridaním parafínového oleja.

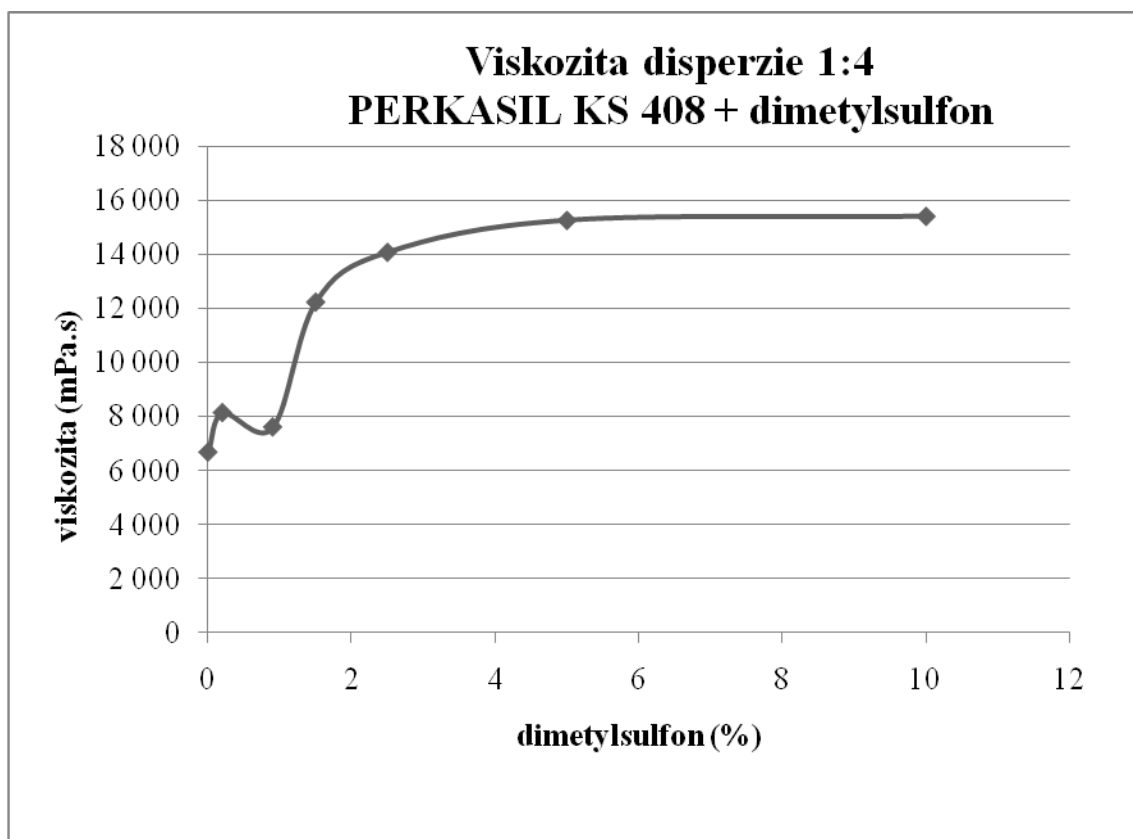
Viskozita (silika nemodifikovaná, sušená) = **6 667 mPa.s**

Viskozita (mPa.s)

typ plniva	1	2	3	priemer	sm. odchýlka	typ vretena
KS 408	7 300	6 000	6 700	6 667	650,64	4

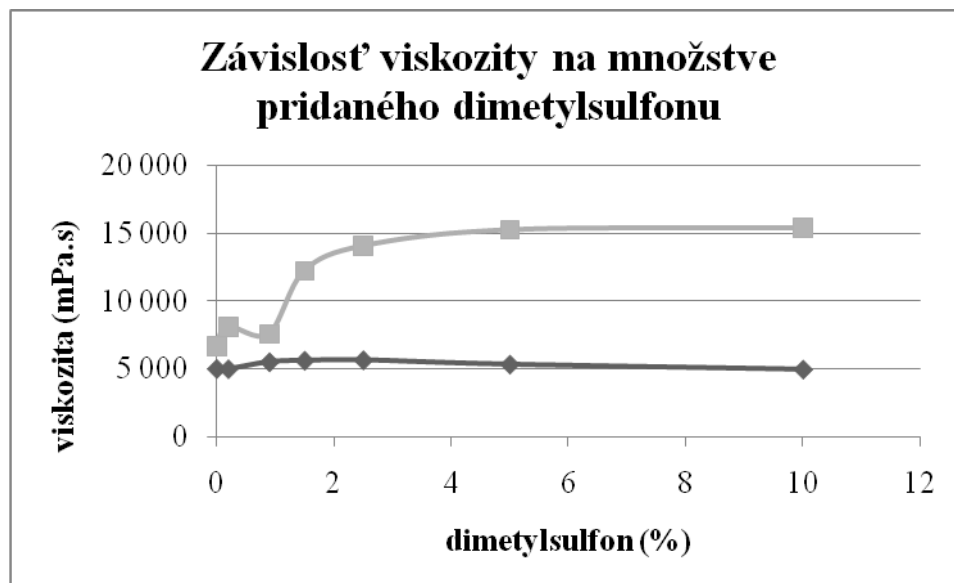
Viskozita (mPa.s)

typ plniva	n	1	2	3	priemer	sm. odchýlka	typ vretena	dimetylsulfon (g)
KS 408	1	7 800	8 500	8 100	8 133	351,19	4	0,0158
	2	6 600	9 000	7 200	7 600	1249,00	4	0,0657
	3	12 000	12 500	12 200	12 233	251,66	4	0,1125
	4	13 500	14 450	14 300	14 083	510,72	4	0,1997
	5	15 300	15 400	15 100	15 267	152,75	4	0,4008
	6	15 550	15 300	15 400	15 417	125,83	4	0,8003



Graf 32. Závislosť viskozity Siliky na koncentrácii dimetylsulfonu obsiahnutom v tomto plnive pri jeho modifikácii.

Sušením PERKASILU KS 408 (komerčne zrážaná silika) spoločne s dimetylsulfonom pred pridaním parafinového oleja som dosiahla menej výrazný efekt pôsobenia dimetylsulfonu. Zníženie v porovnaní s nemodifikovaným, sušeným typom tohto plniva nastalo až v hodnote 0,9 % pridaného dimetylsulfonu. Následným zvyšovaním dimetylsulfonu sa hodnota viskozity neustále zvyšovala až do hodnoty 10 %. Hodnotu pôvodnej nemodifikovanej, sušenej siliky už vôbec nedosiahla.



Graf 33. Súhrnný graf závislost' viskozity skúmaných plnív na koncentrácii dimetylsulfonu obsiahnutom v týchto plnivách pri ich modifikácii.

Výsledok meraní viskozity oboch plnív poukazuje na vhodnosť využitia dimetylsulfonu ako modifikátora povrchu plnív len v nízkych koncentráciách okolo 0,2 až 0,9 %. Sušením plniva spoločne s DMSO2 pri 150 °C došlo k roztaveniu DMSO2 ($T_m = 109$ °C) a pravdepodobné pôsobenie vody na povrchu plniva spôsobilo, že sa v nej DMSO2 rozpúšťal. Pri vyšších koncentráciách DMSO2 bola voda na povrchu nasýtená a preto vznikol nasýtený roztok, ktorý pri ochladzovaní na izbovú teplotu a 24 hodinovom odležaní rekryštalizoval do pôvodnej kryštalickej mriežky (ihličkovitého tvaru). Pri nižších koncentráciách k tomuto javu nedochádzalo, čo bolo pravdepodobným dôvodom znižovania viskozity.

ZÁVER

Cieľom mojej diplomovej práce bolo posúdenie zmien správania povrchu plnív vplyvom kompatibilizátorov a nájdenie možnosti jednoduchej charakterizácie povrchovo modifikovaných minerálnych plnív pre gumárenské zmesi.

V experimentálnych stanoveniach som použila niekoľko minerálnych plnív líšiacich sa povrchovou úpravou (30V až 32V, 61V, 74V až 76V, 153V až 156V, K1-p až K11-p, K1-w až K4-w, S1 až S11), pomocou rôznych modifikačných činidiel a taktiež neupravené minerálne plnivá (PERKASIL KS 408, Filemon P05, Filemon W05, K12T3M4, K12T4M4, K13T4M4, K13T3M4) slúžiace k zrovnaniu výsledkov úpravy plnív. Posúdenie zmien chovania povrchu plnív som uskutočnila pomocou metódy miešania disperzie plniva s olejom a následného merania viskozity.

Celkové výsledky charakterizácie nemodifikovaných minerálnych plnív pomocou tejto metódy sú v zhode s teoretickými predpokladmi. Viskozita plnív kalcinovaných pri vyššej teplote je nižšia, pretože pri kalcinácii došlo k väčšej strate povrchovej vody a tým k ľahšiemu rozdispergovaniu plnív v oleji. Pôsobenie medzi časticami siliky je oveľa väčšie než u kaolínov a tým sa vytvára oveľa pevnejšia časticová sieť počas miešania, viskozita stúpa. Vhodnosť tejto metódy pre ďalšie merania u rôzne modifikovaných plnív bola teda potvrdená.

Pri modifikácii sušením som zistila, že viskozita u kaolínov, ale aj u siliky klesla v porovnaní s nesusušenými typmi týchto plnív. K zníženiu došlo z dôvodu straty povrchovej vody u plniva. Voľná voda na povrchu bráni časticiam plniva pri toku v kontakte s olejom a teda bráni dispergácii plniva v oleji. Preto vysušené minerálne plnivo má nižšiu viskozitu.

U plnív modifikovaných silamni, bežne používanými ako modifikačné činidlo s hydrofobizačným efektom som opäť potvrdila teoretický predpoklad, že silany podstatne ovplyvňujú interakciu medzi časticami plniva a zreteľne znižujú viskozitu. Ako najvhodnejšie modifikačné činidlo pre kalcinovaný kaolín pri 1 150 °C i pri 750 °C z rady použitých silanov je 3-oktanoylthio-1-propyltriethoxysilan a k najmenej výraznému zníženiu viskozity došlo u polydimethylsiloxanu.

Modifikáciou plnív činidlami ako sú rozpúšťadlo, olej, kyselina či alkohol pri rôznych koncentráciách došlo u všetkých modifikovaných kalcinovaných kaolínov P05 i zrážanej

siliky PERKASIL KS 408 k zníženiu viskozity v porovnaní s nemodifikovaným typom. U kalcinovaného kaolínu W05 som modifikovala len rozpúšťadlom. Viskozita klesala až na prípad modifikácie 10 % dimetylsulfonu, keď mierne prevýšila hodnotu nemodifikovaného W05.

Modifikácia dietylglykolom a následné meranie viskozity poukázali na výrazne rozdielne chovanie plnív ako je silika a kaolín. Každé z týchto plnív potrebuje samostatný prístup pri zvažovaní o percentuálnom množstve pri modifikácii.

Výsledok meraní viskozity modifikovaných plnív P05 a PERKASIL KS 408 dimetylsulfonom a sušením poukazuje na vhodnosť využitia dimetylsulfonu ako modifikátora povrchu plnív len v nízkych koncentráciach okolo 0,2 až 0,9 %.

Z celkových meraní uvedených v tejto práci vyplýva, že metóda miešania disperzie plniva s olejom a následné meranie viskozity, nám prináša lepšie možnosti jednoduchej charakterizácie povrchovo modifikovaných minerálnych plnív pre gumárenské zmesi.

ZOZNAM POUŽITEJ LITERATURY

- [1] DICK, J. S.; Basic Rubber Testing: Selecting Methods for a Rubber Test Program, ASTM International, Bridgeport, 2003. ISBN 978-0-8031-3358-7.
- [2] DUCHÁČEK, V.; Polymery – výroba, vlastnosti, zpracování, použití. Vysoká škola chemicko – technologická v Praze, Praha, 2006. ISBN 80-7080-617-6.
- [3] FRANTA, I.; Gumárenská technologie II. – Zpracování kaučukových směsí a vlastnosti pryže, 2nd ed., SNTL Praha, 1969.
- [4] ROTRON, R., N., ROGER; Particulate-Filled Polymer Composites, 2nd ed., Smit-hers Rapsa Technology, UK, 2003. ISBN 1-85957-382-7.
- [5] CIULLO, P.A.; Industrial Minerals and their Uses: A Handbook and Formulary, New Jersey USA 1996. ISBN 978-0-8155-1408-4.
- [6] VÍTEK, A., J.; 100 let syntetického kaučuku; T+T Technika a trh č. 6. str. 21 2009.
- [7] Produkce kaučuku [online] [cit. 2009-16-11]. Dostupný z WWW:
<<http://www.finance.cz/zpravy/finance/228425-poklesne-produkce-kaucuku/>>.
- [8] HARPER, CH., A.; Handbook of Plastics, Elastomers & Composites, 4th ed., McGraw-Hill, Maryland, 2002. ISBN 978-0-07-138476-6.
- [9] DUCHÁČEK, V., HRDLIČKA, Z.; Gumárenské suroviny a jejich zpracování, VŠCHT Praha, 2009. ISBN 978-80-7080-713-2.
- [10] PROKOPOVÁ, I.; Makromolekulární chemie, 2nd ed., učební texty. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha, 2007. ISBN 978-80-7080-662-3.
- [11] STOKLASA, K.; Makromolekulární chemie II, učební texty, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Zlín, 2000.
- [12] GENT, A.; Engineering with Rubber – How to Design Rubber, 2nd ed., Hanser, USA, 2001. ISBN 978-3-446-21403-3.
- [13] CIULLO, P.A., HEWITT, N.; Rubber Formulary William Andrew Publishing/Plastics Design Library, New York, 1999. ISBN 978-0-8155-1434-3.
- [14] WYPYCH, G.; Handbook of Fillers, 3rd ed., ChemTec Publishing, 2010. ISBN 978-1-895198-41-6.
- [15] PREKOP, Š., VÁRKOLY, L., KUČERA, A., ĎURIŠ, Š., FEDOROVÁ, E., METUŠČINOVÁ, A., MICHÁLEK, J.; Gumárenská technológia, 1nd ed., EDIS-vydavateľstvo ŽU v Žiline, 1998. ISBN 80-7100-483-9.
- [16] MALÁČ, J.; Gumárenská technologie, učební texty. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Zlín, 2005.

- [17] Industrial minerals [online] [cit. 2009-25-11]. Dostupný z WWW:
<<http://www.rtvanderbilt.com/>>.
- [18] ŠPAČEK, J. L.; Technologie gumárenská a plastikářská II., Praha STNL, 1987.
- [19] WHITE, J., NASKAR, K.; Rubber Technologist's Handbook, Smithers Rapra Technology, UK, 2009. ISBN 978-1-84735-099-2.
- [20] MALÁČ, J.; Ztužení elastomerů plnivy; Plasty a kaučuk č. 1-2, str. 4-5, 2008.
- [21] HLAVÁČ, J.; Základy technologie silikátů, SNTL 1981. ISBN 04-826-81.
- [22] HEWITT, N.; Compounding Precipitated Silica in Elastomers. William Andrew Publishing/Plastics Design Library, USA, 2007. ISBN 978-0-8155-1528-9.
- [23] BRAUN, D., B., ROSEN, M., R.; Rheology Modifiers Handbook- Practical Use and Application, William Andrew Publishing, New York, 2000. ISBN 978-0-8155-1441-1.
- [24] CIESIELSKI, A.; An Introduction to Rubber Technology, Smithers Rapra Technology, UK, 1999. ISBN 978-1-85957-150-7.
- [25] DICK, J. S.; Basic rubber testing: selecting methods for a rubber test program, Bridgeport, 2003. ISBN 0-8031-3358-8.
- [26] Continental matador rubber Púchov, firemná literatura.
- [27] Silica [online] [cit. 2009-5-12]. Dostupný z WWW:
<<http://www.cabot-corp.com/Silicas-And-Aluminas>>.
- [28] WYPYCH, G.; Handbook of Fillers- A Definitive User's Guide and Databook, 2nd ed., Chemtec Publishers, 2000. ISBN 978-1-884-207-68-3.
- [29] MICHAELI, E.; Nerastné bohatstvo Slovenskej Republiky, vysokoškolské učebné texty Prešovská univerzita v Prešove, Fakulta prírodných a humanitných vied, 2006. ISBN 80-8068-4839.
- [30] ŽÍLA, K.; Keramika, Grada Publishing, 2005. ISBN 80-247-0920-1.
- [31] FRANKA, I., BRAJKO, V., MEISSNER, B., SCHATZ, M., VONDRÁČEK, P., ZAPLETAL, J., ZEMAN, J.; Gumárenské suroviny, SNTL Praha, 1979. ISBN 04-618-79.
- [32] BARTOVSKÁ, L., ŠIŠKOVÁ, M.; Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav, 5th ed., VŠCHT Praha, 2005. ISBN 80-7080-579-X.
- [33] Stanovení viskozity [online] [cit. 2010-21-01]. Dostupný z WWW:
<http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/labor/res_stanoveni_viskozity_roztoku/index.htm>.

- [34] HEINRICH, G., KLUPPEL, M., VILGIS, T.; Reinforcement Theories; Mark, J.,E.; Physical Properties of Polymers Handbook, 2nd ed.; Springer Science, Business Media, New York , 2007. ISBN 978-0-387-31235-4.
- [35] SHENOY, AROON, V.; Rheology of Filled Polymer Systems, Springer-Verlag, 1999. ISBN 978-0-412-83100-387.
- [36] MACOSKO, CH., W.; Rheology – Principles, Measurements and Applications, John Wiley & Sons, USA, 1994. ISBN 978-0-471-18575-8.
- [37] JESIONOWSKI, T., KRYSTAFKIEWICZ, A.; Influence of silane coupling agent on surface properties of precipitated silicas, Applied Surface Science, č. 1-2, str. 18-32, 2001.
- [38] MURPHY, J.; Additives for Plastics Handbook, 2nd ed., Elvier, 2001. ISBN 978-1-85617-370-4.
- [39] KIM, K.; WHITE, J.; Processability Studies of Silane Treated Silicas and Carbon Blacks in EPDM Matrix, ANTEC 2001 Plastics: The Lone Star, Dallas, 6-10. 5.
- [40] Paraffinum perliquidum [online] [cit. 2010-25-02]. Dostupný z WWW: <www.mah.cz/soubor.php?sid=5>.
- [41] PREKOP, Š., VÁRKOLY, L., akolektív.; Gumárenská technológia, 2nd ed., GC TECH Ing.Peter Gerši a ŽU v Žiline, 2003. ISBN 80-88914-85-X.
- [42] BROOKFIELD ENGINEERING LABORATORIES, INC. Návod k obsluhu viskozimetru. Manuál č. M/00- 151-B0704.USA.
- [43] Laboratorní potřeby [online] [cit. 2010-03-03]. Dostupný z WWW: <http://www.p-lab.cz/?gclid=COLjt_Ohv6ACFQw9ZgodXS2y8w>.
- [44] ČSN 72 0103 Základní postup rozboru silikátů. Stanovení ztráty žíháním.
- [45] ČSN 72 0102 Základní postup rozboru silikátů. Stanovení ztráty sušením.

ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

dsk	diely na sto dielov kaučuku
NR	prírodný kaučuk
O ₂	kyslík
O ₃	ozón
SBR	styrén butadienový kaučuk
T _g	teplota skleného prechodu
T _f	teplote tečenia
DBP	dibutylftalát
SiO ₂	oxid kremičitý
Na ₂ CO ₃	uhličitan sodný
HCl	kyselina chlorovodíková
H ₂ SO ₄	kyselina sírová
SiO ₂ Na ₂ O	kremičitan sodný
CO ₂	oxid uhličitý
H ⁺	vodíkový kation
H ₂ O	voda
Fe ₂ O ₃	oxid železitý
Al ₂ O ₃	oxid hlinitý
TiO ₂	oxid titaničitý
CaO	oxid vápenatý
MgO	oxid manganatý
Na ₂ SO ₄	siričitan sodný
Si – O – Si	siloxanová skupina
Si – OH	silanolová skupina

SiCl_4	chlorid křemičitý
H_2	vodík
K_2O	oxid draselný
T_m	teplota tavenia
$-\text{OH}$	alkoholová skupina
M300	hodnota napätia pri preťažení o 300 %
f	pomer modulov
G	šmykový modul zmesi
G_0	šmykový modul matrice
G_1	šmykový modul plniva
φ	objemový zlomok plniva v zmesi
ν_m	Poissonov koeficient matrice
η	viskozita suspenzie
η_0	viskozita čistého disperzného prostredia
α_E	Einsteinova konštanta
z	výška
v	rýchlosť
R	polomer častice
h	vzdialenosť hladín v tokovom poli
NBR	nitril butadienový kaučuk
Zn	zinok
TEA	trietanolamín
DEG	dietylén glykol
PEG	polyetylén glykol
$\text{RSi}(\text{X})_3$	alkoxisilan
$\text{RSi}(\text{OH})_3$	silantriol

APTS 3-amonopropyltrietyoxysilan

VÚAnCh Výskumný ústav anorganickej chémie, Ústí nad Labem

ZOZNAM OBRÁZKOV

Obr. 1. Deformácia kaučuku pri konštantnom zaťažení pri zvyšujúcej sa teplote	14
Obr. 2. Schematické znázornenie princípu kaučukovej elasticity	14
Obr. 3. Stuzenie kaučuku (NR, SBR) plnivom (typ plniva verzus pevnosť v ťahu)	16
Obr. 4. Klasifikácia plnív podľa stupňa vystuženia kaučuku plnivom	17
Obr. 5. Schematické zobrazenie štruktúry sadzí: a) primárne častice b) agregát a jeho 4 rôzne tvarové typy c) aglomerát	18
Obr. 6. Mokrý spôsob výroby siliky	22
Obr. 7. Zrážaný oxid kremičitý	22
Obr. 8. Elektrónová mikroskopia vulkanizovanej zmesi zrážanej siliky veľkosti 20 nm v NR ukazujúca vznik agregátov či aglomerátov	23
Obr. 9. Siloxanové a silanolové skupiny na povrchu hydrofilnej siliky	23
Obr. 10. Suchý spôsob výroby siliky	24
Obr. 11. Pyrogénny oxid kremičitý	25
Obr. 12. Mletý prírodný kryštalický kremeň	25
Obr. 13. Farebná rôznorodosť kaolínu	27
Obr. 14. Vzduchom triedený kaolín	29
Obr. 15. Premývaný kaolín	29
Obr. 16. Kalcinovaný kaolín	30
Obr. 17. Delaminovaný kaolín	30
Obr. 18. Závislosť pomeru modulov f na objemovom zlomku plniva s guľovými časticami ϕ	31
Obr. 19. Guľová disperzná častica unášaná tečúcim disperzným prostredím	34
Obr. 20. Poloha dvoch častíc v tokovom poli v rôznych časových okamžikoch	34
Obr. 21. Mierne príťažlivé sily častíc spôsobujúcich deformáciu trajektórií pri toku	35
Obr. 22. Silné príťažlivé sily vedúce k vytváraniu rotujúcich dubleto pri toku	35
Obr. 23. Rotačný pohyb anizometrických častíc v tokovom poli	36
Obr. 24. Couettov rotačný viskozimeter valec – valec	37
Obr. 25. Rôzne interakcie medzi kaučukovou matricou a plnivom	38
Obr. 26. Príklad interakcie medzi NBR a povrchom sadzí	39
Obr. 27. Rôzne funkčné chemické skupiny zistené na povrchu sadzí	39
Obr. 28. Fotografie častíc siliky (elektronickým mikroskopom 20 000x) a) nemodifikovaná b) modifikovaná silanom	40

Obr. 29. Rôzne funkčné chemické skupiny zistené na povrchu minerálnych plnív	42
Obr. 30. Povrch kaolínu obsahujúci voľnú vodu na povrchu	42
Obr. 31. Rôzne interakcie povrchov plnív počas vulkanizácie.....	43
Obr. 32. Reakcia medzi povrchom siliky a silanom	45
Obr. 33. Modifikačný mechanizmus medzi povrchom siliky a silanom	45
Obr. 34. Cenovo najvýhodnejší úprava merkaptosilanom.....	46
Obr. 35. Úprava amonopropylsilanom	47
Obr. 36. Proces modifikácie siliky 3-amonopropyltrietyoxysilanom.....	47
Obr. 37. Viskozimeter BROOKFIELD	53
Obr. 38. Stupnica pre odpočet u Viskozimetra BROOKFIELD.....	54
Obr. 39. Miešadlo v rozsahu otáčiek 0-2000 ot./min.....	56
Obr. 40. Typ vretien s rozsahom viskozity u Viskozimetra BROOKFIELD	56

ZOZNAM TABULIEK

Tab. 1. Typické přísady používané pre gumárenské zmesi	12
Tab. 2. Prehľad minerálnych plnív využívaných v gumárenskom priemysle	16
Tab. 3. Prehľad veľkosti primárnych častíc minerálnych plnív a ich adhézie k elastomérom	19
Tab. 4. Stredná veľkosť primárnej častice a merný povrch tvrdého a mäkkého kaolínu	27
Tab. 5. Prehľad vlastností popisujúcich rôzne formy kaolínov	28
Tab. 6. Bežné typy komerčných organosilanov	44
Tab. 7. Základné vlastnosti parafínového oleja	52
Tab. 8. Stanovenie faktoru	57
Tab. 9. Navážky vzorky plniva P05 a parafínového oleja	58
Tab. 10. Viskozity pre nemodifikované kalcinované kaolíny	60
Tab. 11. Viskozity pre kaolíny kalcinované modifikované sušením pri rôznych teplotách	62
Tab. 12. Viskozity pre zrážanú siliku modifikovanú sušením	63
Tab. 13. Viskozity pre kaolíny kalcinované pri rôznych teplotách a modifikované silanmi	67
Tab. 14. Viskozity pre kalcinovaný kaolín P05 modifikovaný činidlami o rôznej koncentrácii	69
Tab. 15. Viskozity pre kalcinované kaolíny modifikované rôznymi koncentráciami dimetylsulfonu	74
Tab. 16. Viskozity pre zrážanú siliku PERKASIL KS 408 modifikovanú činidlami o rôznej koncentrácii	76

ZOZNAM GRAFOV

Graf 1. Nemodifikované kalcinované kaolíny pri teplotách 750 a 1 150 °C.....	60
Graf 2. Priemerná hodnota viskozity použitých nemodifikovaných kalcinovaných kaolínov a viskozita použitej nemodifikovanej siliky	61
Graf 3. Kalcinované kaolíny sušené a nesušené	62
Graf 4. Zrážaná silika sušená a nesušená.....	63
Graf 5. Kalcinované kaolíny pri 1 150 °C modifikované silanmi	67
Graf 6. Kalcinované kaolíny pri 750 °C modifikované silanmi	68
Graf 7. Kalcinované kaolíny modifikované rôznymi koncentraciami parafrínového oleja	70
Graf 8. Kalcinované kaolíny modifikované rôznymi koncentraciami kyseliny benzoovej.....	70
Graf 9. Kalcinované kaolíny modifikované rôznymi koncentraciami benzylalkoholu	71
Graf 10. Kalcinované kaolíny modifikované rôznymi koncentraciami dimetylsulfonu	71
Graf 11. Kalcinovaný kaolín Filemon P05 nemodifikovaný a modifikovaný rôznymi činidlami pri koncentrácii 10 %	72
Graf 12. Kalcinovaný kaolín Filemon P05 modifikovaný rôznymi činidlami pri koncentrácii 10 %.....	73
Graf 13. Kalcinovaný kaolín Filemon P05 nemodifikovaný a modifikovaný rôznymi činidlami pri koncentrácii 25 %	73
Graf 14. Kalcinovaný kaolín Filemon P05 modifikovaný rôznymi činidlami pri koncentrácii 25 %.....	74
Graf 15. Kalcinované kaolíny modifikované rôznymi koncentraciami dimetylsulfonu	75
Graf 16. Silika modifikovaná rôznymi koncentraciami parafrínového oleja.....	76
Graf 17. Silika modifikovaná rôznymi koncentraciami kyseliny benzoovej.....	77
Graf 18. Silika modifikovaná rôznymi koncentraciami benzylalkoholu	77
Graf 19. Silika modifikovaná rôznymi koncentraciami dimetylsulfonu	78
Graf 20. Silika nemodifikovaná a modifikovaná rôznymi činidlami pri koncentrácii 10 %	79
Graf 21. Silika modifikovaná rôznymi činidlami pri koncentrácii 10 %.....	79
Graf 22. Silika nemodifikovaná a modifikovaná rôznymi činidlami pri koncentrácii 25 %	80
Graf 23. Silika modifikovaná rôznymi činidlami pri koncentrácii 25 %.....	80

Graf 24. Závislost' viskozity Filemonu P05 na koncentracii dietylglykolu obsiahnutom v tomto plnive pri jeho modifikácii	82
Graf 25. Bližšie zobrazenie poklesu viskozity Filemonu P05 modifikovanom dietylglykolom o rôznych koncentraciách.....	82
Graf 26. Závislost' viskozity Filemonu W05 na koncentracii dietylglykolu obsiahnutom v tomto plnive pri jeho modifikácii	84
Graf 27. Bližšie zobrazenie poklesu viskozity Filemonu P05 modifikovanom dietylglykolom o rôznych koncentraciách.....	84
Graf 28. Závislost' viskozity kalcinovaného kaolínu v nm na koncentracii dietylglykolu obsiahnutom v tomto plnive pri jeho modifikácii	86
Graf 29. Závislost' viskozity siliky na koncentracii dietylglykolu obsiahnutom v tomto plnive pri jeho modifikácii	87
Graf 30. Súhrnný graf závislost' viskozity skúmaných plnív na koncentracii dietylglykolu obsiahnutom v týchto plnivách pri ich modifikácii.....	88
Graf 31. Závislost' viskozity Filemonu P05 na koncentracii dimetylsulfonu obsiahnutom v tomto plnive pri jeho modifikácii	90
Graf 32. Závislost' viskozity siliky na koncentracii dimetylsulfonu obsiahnutom v tomto plnive pri jeho modifikácii	91
Graf 33. Súhrnný graf závislost' viskozity skúmaných plnív na koncentracii dimetylsulfonu obsiahnutom v týchto plnivách pri ich modifikácii.....	92