

ÚVOD

Kaučuk je charakterizovaný neobvyklou kombinací fyzikálních vlastností, jako jsou vysoká elasticita a velká tažnost. Pod pojmem kaučukovitý stav bývá chápána schopnost hmoty vracet se po uvolnění síly působící deformaci tahem nebo tlakem do původního tvaru. Látky, které vykazují kaučukovité vlastnosti při normální teplotě se označují jako *elastomery*. Základní dělení kaučuku je na přírodní a syntetický. Před druhou světovou válkou byl prakticky k dispozici jen kaučuk přírodní. Dnes je nutno volit z velkého počtu typů a druhů kaučuků nejvhodnější, popř. kaučuky kombinovat. Důvody, které vedly k vývoji a rozvoji syntetických kaučuků, jsou technické i ekonomické. Šlo o to, doplnit nebo nahradit kaučuk přírodní kaučuky s podobnými vlastnostmi, které by bylo možné vyrábět v dostatečném množství, tj. z dostupných surovin a za cenu blízkou kaučuku přírodnímu.

Ke kaučuku se přidávají různé přísady, které podstatně ovlivňují vlastnosti směsi, podněcují vznik vulkanizátů a v rozhodující míře modifikují jeho užitkové vlastnosti. Základní vlastnosti směsí se proto upravují plněním a tím se kaučuky stávají vhodnými k použití. Plněním se rozumí přidavek většího množství nejčastěji práškových přísad. Plněním se mění prakticky všechny vlastnosti: hustota, tvrdost, modul, elasticita, pevnost, tažnost, strukturní pevnost apod.

Plniva jsou jemné prášky, které modifikují vlastnosti materiálu, ve kterém jsou rozptýlené. Použití plniv má dva důvody. Prvořadým důvodem je úprava zpracovatelnosti směsí a fyzikálně mechanických vlastností vulkanizátů. Druhý důvod je ekonomický, použitím levných plniv se dosahuje podstatného snížení ceny výrobků. Proto jsou téměř všechny gumárenské výrobky plněné.

Vlastnosti plniv, které ovlivňují jejich ztužující účinek, jsou velikost, tvar částic a aktivita částic v kaučukových směsích. S klesající velikostí částic roste jejich měrný povrch a roste i jejich ztužující účinek.

Nejdůležitějším ztužujícím plnivem jsou doposud saze. V posledních desetiletích je výzkum zaměřen i na vývoj jiných ztužujících plniv, které by mohli alespoň částečně nahradit saze. Z minerálních plniv je hlavní pozornost věnovaná sráženému oxidu křemičitému (silika) a kaolinu.

1. TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Kaučuk

Gumu, správněji kaučuk, přivezl do Evropy v roce 1736 Charles de la Condamine z Peru, kde byla známá už po staletí. Vědělo se o ní, že dokáže vymazat stopy tužky a pochází odněkud z "Indie", jak se tehdy ve Velké Británii říkalo oběma americkým kontinentům. Byla známá jako "indiánská guma". Získávala se (a získává se dosud) z latexu kaučukodárných rostlin, obvykle stromu *Hevea*, rostoucího původně v tropických oblastech Ameriky. Později byly vysázeny gumovníkové plantáže i ve Východní Indii. Přírodní latex je bílá mlékovitá šťáva, vytékající po naříznutí kaučukodárné rostliny. Latex obsahuje asi 35 % kaučuku. Kaučuk lze z latexu získat vysrážením kyselinou octovou nebo mravenčí, praním sraženého kaučuku a sušením spojeným obvykle s uzením. Hlavními plantážovými druhy jsou "kaučuk uzený" (ribbed smoked sheet) a "bílá krepa" (pale latex crepe). Kaučuk je elastomerní nezesíťovaná makromolekulární látka, která zesíťováním přechází v pryž. [1]

1.1.1 Vlastnosti kaučuku

Je-li surový kaučuk za normálních teplot namáhán krátce trvajícím napětím, pak se nahodile uspořádané makromolekuly uspořádají ve směru tohoto napětí. Po uvolnění napětí se vzorek vrací do původního tvaru. Při větších a déle trvajících deformacích však dochází k vyvléknutí makromolekul z propletenin, a k jejich skluzu a nevratné deformaci. Řídkým zesíťováním při vulkanizaci se tomuto zabráňuje a takto získaná praz je schopná velkých deformací a je méně citlivá na změny teploty. [2, 3]

1.1.2 Druhy kaučuku

Základní dělení kaučuku je na přírodní a syntetický. Před druhou světovou válkou byl prakticky k dispozici jen kaučuk přírodní. Dnes je nutno volit z velkého počtu typů a druhů kaučuků nejvhodnější, popř. kaučuky kombinovat. Není tedy již třeba vnucovat kaučuku vlastnosti, které má jen ve velmi omezené míře. Tak např. je možno v jistých mezích zlepšit odolnost proti botnání i u přírodního kaučuku; možnosti jsou však nepatrné ve

srovnání s hodnotami odolnosti proti botnání v nepolárných kapalinách, jichž lze dosáhnout např. při použití kaučuku butadienakrylonitrilového. Podobně je tomu např. i s odolností proti ozónu, zvýšené teplotě apod.

Kaučuky se dělí z hlediska použití na:

- *Kaučuky pro všeobecné použití* - přírodní, cis,1,4-polyizoprén, cis,1,4-polybutadien, butadienstyrenový, butadienový, etylénpropylenový
- *Kaučuky speciální* - chloroprénový, butadienakrylonitrilový, butylový, polysulfidový, silikonový a některé další. [4]

1.1.3 Butadienstyrenový kaučuk

Butadienstyrenové kaučuky (SBR) jsou nejdůležitějším druhem syntetických kaučuku a toto postavení si udrží i nadále. Objem jejich výroby činí kolem 60% z celkové světové produkce syntetických kaučuků. Největším spotřebitelem SBR je pneumatický průmysl.

Průmyslová výroba SBR byla umožněna zvládnutím emulzní polymerace už před druhou světovou válkou. Prvním syntetickým kaučukem tohoto typu byla německá *BUNA S*.

SBR se vyrábí emulzní a roztokovou polymerací. Emulzní polymerace se provádí při 50°C (kaučuk označován jako teplý) nebo při 5°C (kaučuk označován jako studený), podle použitého katalyzátoru. Použití nízkých teplot se projevuje v jednodušší struktuře a ve výhodnějších fyzikálních vlastnostech. SBR vyrobený emulzní polymerací obsahuje 22 až 30 % styrenu staticky rozmístněného v polymerním řetězci. Elasticita a dynamické vlastnosti emulzního SBR jsou horší než vlastnosti přírodního kaučuku. Emulzní SBR se používá pro běhouny pneumatik i pro technickou pryž.

SBR vyrobený roztokovou polymerací je vlastnostmi i složením podobné emulzním typům, je však připraven aniontovou polymerací s alkyllithiovými katalyzátory. Vznik statických kopolymerů se zajišťuje tzv. randomizéry. Tyto kaučuky mají regulovanou strukturu. Proto jsou lépe zpracovatelné, rychleji vulkanizují a převyšují emulzní SBR

v odolnosti proti oděru. Roztokovou polymerací jde připravit i kopolymery blokové struktury, která dodává produktu plastické vlastnosti a tím i lepší zpracovatelnost. [5]

1.2 Vulkanizační systém

Teprve zesíťováním – vulkanizací – se stává z kaučuku resp. z kaučukové směsi technicky použitelný materiál – pryž. Zesíťování lze dosáhnout i fyzikálními způsoby, např. radiací; tohoto způsobu se však dosud používá jen velmi málo. Při vulkanizaci se váže síra na kaučuk za tvorby síťové struktury. Podle množství vázané síry se vulkanizáty rozdělují do tří technologických skupin:

1. Měkká pryž – vulkanizát obsahuje asi do 4 dsk síry. Výraz měkká pryž charakterizuje zde ovšem dávkování síry, nikoliv skutečnou tvrdost měřenou tvrdoměrem, která závisí na použitém plnivu a na jeho množství.

2. Polotvrdá pryž – vulkanizát kožovitého charakteru se zhoršenou tažností; obsahuje 12 – 25 dsk. Pryž má všeobecně špatné mechanické vlastnosti a velmi omezené použití; nazývá se také *semiebonit*.

3. Tvrdá pryž – vulkanizát značné tvrdosti, nepatrné tažnosti a omezené ohebnosti. Tvrdá pryž je částečně termoplastická – za tepla ji lze v malém rozsahu tvarovat. Tvrdosti se dosahuje vázáním velkého množství síry, nikoliv plněním. Čistá, neplněná pryž s vulkanizačním koeficientem 47 se nazývá *ebonit*.

1.2.1 Vulkanizační systém se sírou

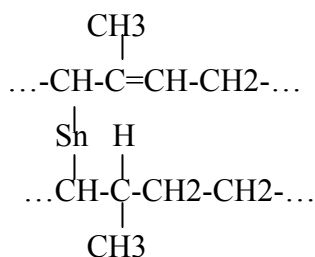
Tento způsob vulkanizace je nejrozšířenější a nejvýznamnější. Vulkanizačním činidlem je síra urychlená organickým urychlovačem. Jako aktivátoru se používá zinkové běloby a kyseliny stearové. Při vulkanizaci se sírou probíhá řada reakcí, jejichž výsledkem je příčná vazba polysulfidického charakteru:



kde R je kaučukový uhlovodík, S – síra, n- počet atomů síry v příčné vazbě.

Počet atomů síry v příčné vazbě je velmi důležitý, neboť na typu polysulfidické vazby závisí některé vlastnosti pryže. Má na něj vliv druh použitého urychlovače vulkanizace, koncentrace síry a urychlovače, dále typ použitého kaučuku a teplota vulkanizace.

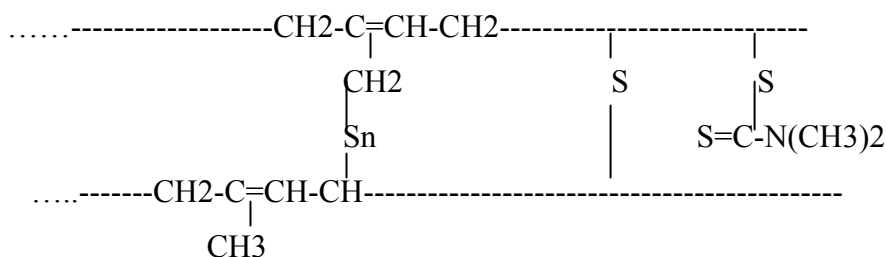
Chemicky lze základní jednotku kaučukové struktury, vzniklé vulkanizací kaučuku se sírou, vyjádřit takto:



1.2.2 Vulkanizační systém s thiuramdisulfidy

Systém využívá schopnosti některých látek, např. tetraalkylthiuramdisulfidy, působit jako vulkanizační činidlo bez přítomnosti síry. Thiuramdisulfidy, které síru obsahují, jsou již dlouho známými velmi rychlými urychlovači vulkanizace. V roce 1921 se zjistilo, že při větším dávkování (kolem 4 dsk) mohou též působit jako vulkanizační činidlo. Vulkanizační systém s thiuramdisulfidy dává vulkanizáty velmi odolné proti stárnutí. Vulkanizační systém tvoří tetraalkylthiuramdisulfid a oxid zinečnatý.

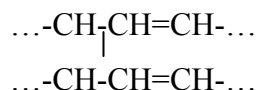
Příčná vazba, která se při vulkanizaci tímto vulkanizačním systémem vytvoří, má monosulfidický a polysulfidický charakter a základní jednotku chemické struktury lze chemicky vyjádřit takto:



1.2.3 Vulkanizační systém s peroxidy

Způsob vulkanizace s peroxidy je velmi starý. Objeven byl kolem roku 1915. Prakticky se však uplatnil až v posledních deseti letech při vulkanizaci speciálních kaučuků, jako je např. kaučuk silikový. Při vulkanizaci pomocí peroxidů se nepoužívá ani urychlovačů ani aktivátorů. Vulkanizací s peroxidy lze vyrábět transparentní vulkanizáty.

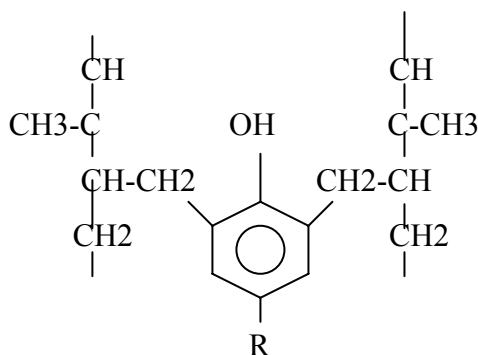
Příčná vazba má charakter vazby C-C, je tedy velmi pevná a vulkanizát má velmi dobrou odolnost proti stárnutí. Jeho pevnost je však malá. Základní jednotku struktury pryže získané vulkanizací peroxidy lze znázornit takto:



1.2.4 Vulkanizační systém s fenolformaldehydovými pryskyřicemi

Tento vulkanizační systém je nejvíce rozšířen při vulkanizaci butylkaučuku. vulkanizáty jsou velmi odolné proti únavě vlivem vysokých teplot a jejich použití pomáhá řešit některé závažné technologické problémy, např. prodloužení životností lisovacích membrán moderních vulkanizačních membránových lisů.

Příčná vazba má charakter vazby uhlík-uhlík v kombinaci s benzenovým kruhem. Základní jednotku vulkanizátu ukazuje tento vzorec:



1.3 Gumárenské přísady

Přísady lze též nazvat gumárenskými chemikáliemi. V užším slova smyslu se však pod tímto názvem rozumí látky, které se přidávají ke kaučuku v relativně malém množství, přičemž podstatně ovlivňují vlastnosti směsi, podněcují vznik vulkanizátů a v rozhodující míře modifikují jeho užitkové vlastnosti.

1.3.1 Urychlovače

Urychlovače se přidávají do kaučukových směsí z těchto důvodů:

- snižují vulkanizační teplotu,
- zkracují trvání vulkanizace,
- umožňují úsporu síry,
- zlepšují fyzikálně-mechanické vlastnosti vulkanizátů,
- zlepšují odolnost proti stárnutí.

Při volbě urychlovače se musí uvážit nejen vlastnosti pryže, tj. požadavky kladené na výrobek, ale i způsob, kterým výrobek chceme nebo můžeme vyrobit. Po přidání všech složek vulkanizačního systému do směsi při dostatečné teplotě nastává jeho působení, které spočívá nejdříve v tvorbě aktivního meziprojektu, později ve vzniku příčných vazeb. Jakmile tvorba příčných vazeb dosáhne určitého stupně, mění se zpracovatelské vlastnosti, indukované změnou plasticity. Doba potřebná k dosažení této změny se nazývá bezpečnost směsi. Nejčastěji se určuje viskozimetrem Mooney.

I . skupina – pomalé urychlovače

Tu skupinu charakterizují guanidiny. Jsou to urychlovače bazické, pro svou pomalost zřídka používané jako primární. Častěji se uplatňují jako sekundární k aktivaci thiazolů. Difenyguanidin (DPG) je urychlovač s širokou vulkanizační křivkou. Odolnost vulkanizátů, připravených za použití tohoto urychlovače, proti stárnutí je špatná. DPG je s úspěchem aplikován jako primární urychlovač pro tvrdou pryž.

II . skupina – rychlé urychlovače

Do této skupiny patří thiazoly a urychlovače od thiazolu odvozené; tvoří nejčastější skupinu. Thiazoly jsou kyselé urychlovače s plochou vulkanizační křivkou; vulkanizáty mají výborné stárnutí a dobrou odolnost proti opotřebení. Kaptex (2-merkaptobenzthiazol, MBT) není ve směsích s retortovými sazemi dosti bezpečný při zpracování. Altax (benzothiazylsulfid, MBTS) jako první urychlovač se zpožděním účinkem je bezpečnější. Obou urychlovačů se dlouho používalo ve směsích z přírodního kaučuku pro pláště.

S přechodem na kombinace s butadienstyrenovým kaučukem a retortovými sazemi se používá ve stále větší míře benzothiazylsulfenamidů, které jsou bezpečnější. Základní thiazoly – Kaptax – Altax – jsou stále velmi oblíbené v kombinacích s difenylguanidem nebo thiuramy pro technickou pryž a obuv. Vzájemnou kombinací uvedených urychlovačů lze průběh vulkanizace volit ve širokém rozsahu.

III . skupina – velmi rychlé urychlovače

Urychlovače této skupiny, představované thiuramy, jsou příliš rychlé pro použití jako primární urychlovače. Jsou vhodnější k aktivaci thiazolů a guanidinů. Vulkanizační křivka thiuramů je ostrá a nehodí se proto pro masivní výrobky. Vulkanizáty se vyznačují dobrou odolností proti zvýšeným teplotám a proti stárnutí.

IV . skupina – ultraurychlovače

Ultraurychlovače se zřídka přidávají do suchých směsí. Hlavní jejich uplatnění je pro latex a samovulkanizující roztoky. V malých dávkách jich lze použít k aktivaci thiazolů. [4, 6, 7]

1.3.2 Aktivátory

K plnému využití síry a urychlovače je nutná přítomnost aktivátorů, které jsou součástí vulkanizačního systému. Aktivátory urychlují průběh vulkanizace. Jako aktivátoru se používá téměř ve všech směsích *oxidu zinečnatého*. ZnO ovlivňuje rychlost síťovací reakce, a tím i rychlost vázání síry na kaučuk. Podstatně zvyšuje účinnost síťovací reakce, čímž ovlivňuje povahu příčných vazeb a modifikuje řetězce kaučukového uhlovodíku a tím i vlastnosti pryže.

Protože přírodní kaučuk obsahuje kolísavé množství mastných kyselin, je třeba přidat organickou kyselinu, nejčastěji stearovou, aby byl převáděn zinek na formu rozpustnou v kaučuku. Obsah organických kyselin je třeba upravovat i u kaučuků syntetických.

Uhličitan zinečnatý – se přidává jako aktivátor do transparentních směsí protože je jenom málo zbarvuje. Do směsi se špatně zamíchává a má sklon k hrudkovatění.

Stearan zinečnatý – je bílý, jemný, amorfni prášek, který nemá obsahovat volnou stearovou ani olejovou kyselinu. Aktivují se ním transparentní směsi.

Oxid olovnatý (PbO) – je velmi účinný aktivátor, ale nepoužívá se pro jedovatost. Světlé směsi s ním tmavnou.

Oxid horečnatý (MgO) - je aktivátorem ve směsích, které obsahují přísady kyselé povahy, např. bílý faktis. Váže uvolňující se chlorovodík a často se používá ve směsích s chloroprenového kaučuku. [4, 7, 8]

1.3.3 Prostředky proti stárnutí

Základní charakter dodává směsi elastomer, vulkanizační systém umožňuje zesíťování a dává pryži i některé dobré mechanické a technologické vlastnosti, plniva upravují mechanické vlastnosti, změkčovadla činí směsi lépe zpracovatelnými a upravují některé vlastnosti pryže; jsou tedy základními složkami směsí. Antioxidanty mají na vlastnosti pryže jen nepřímý vliv tím, že některé vlastnosti dané základními složkami chrání a činí trvanlivějšími; samy však tyto vlastnosti nevyvolávají.

Nejdůležitějšími antioxidanty jsou aminy a jejich deriváty. Všechny se na světle silně zbarvují a nelze jich použít pro světlou pryž ani pro pryže kombinované s jinými světlými pryžemi.

Nejčastěji používanými antioxidanty této skupiny aminů jsou stále fenylnaftyloaminy, a to díky dobře vyvážené kombinaci ochrany proti přirozenému stárnutí, teplu a opakované deformaci. Příznivě působí i jejich snadná dostupnost a poměrně levná cena. Pro dosažení lepších odolností v některém směru se fenylnaftyloaminy kombinují s dobrým ekonomickým i technickým úspěchem s jinými účinnějšími, ale dražšími antioxidanty.

Druhou velkou skupinou antioxidantů tvoří fenoly a jejich deriváty. Liší se podstatně od předešlé skupiny v tom, že se méně zbarvují na světle a jejich ochranný účinek proti přirozenému stárnutí, působení tepla a prolamování je podstatě horší. Substituenty nejružnější povahy potlačují kyselost fenolů a různě upravují jejich účinnost. Nepodařilo se však dosud touto cestou podstatněji zlepšit jejich ochranný vliv proti prolamování. Aby se dosáhlo žádaného účinku, antioxidanty se často kombinují. Kombinaci lze dosáhnout i nižšího dávkování drahých prostředků proti stárnutí bez újmy na ochranném účinku, a tak zlevnění celého systému.

1.3.4 Změkčovadla

Směsi obsahující vulkanizační systém lze již vulkanizovat. Většinou by se však těžko zpracovávaly a je třeba je upravovat změkčovadly. Působení změkčovel má fyzikální povahu. Změkčovadla ovlivňují v různé míře jak zpracovatelnost směsí, tak vlastnosti vulkanizátu.

Především je to tedy plasticita. Čím je směs měkčí, tím snáze se materiál při zpracovávání přeskupuje, směs se méně zahřívá a má menší sklon k navulkanizování. Uplatňují se zde jednak změkčovadla dobře s elastomerem mísitelná, nazývaná dříve také změkčovadla pravá neboli prostá, jednak změkčovadla nepravá. Pravá změkčovadla neupravují směsi v tom smyslu, že tvar daný jim zpracováním si v největším možném rozsahu zachovávají. Nezaručují hladkost vyválnované kaučukové fólie (faksinku), hladkost a ostré, nezatřhané hrany vytlačeného profilu, neupravují v dostatečné míře srážení nebo narůstání materiálu po zpracování. Tuto vlastnost upravují naopak změkčovadla s omezenou mísitelností s kaučukem, tj. změkčovadla nepravá neboli maziva.

Vysokomolekulární viskózní změkčovadla nepodporují pohyblivost molekul, což se projevuje při běžných i nižších teplotách. Tato změkčovadla i při větším dávkování neovlivňují tak nepříznivě mechanické vlastnosti a některá působí i jako organická plniva nebo ztužovadla.

Uhlovodíková změkčovadla a syntetické pryskyřice jsou převážně inertní. Vysoce aromatická změkčovadla mají nepříznivý vliv na stárnutí. Zvláštním případem je kyselina stearová. Dlouhý parařinický řetězec omezuje její rozpustnost v kaučuku a kyselina stearová je proto mazivem. Karboxylová skupina je však velmi reaktivní, reaguje s oxidem zinočnatým, bazickými urychlovači a stává se tak součástí vulkanizačního systému. Mimoto se kyselina stearová adsorbuje svým karboxylem na povrchu částic plniv a zlepšuje tak jejich disperzi. [4]

1.4 Plniva a plnění

Směs skládající se z kaučuku, vulkanizačních přísad a změkčovel je schopná zpracování a vulkanizace. Pryže získané vulkanizací takových směsí mají některé vlastnosti dané použitím elastomerem, např. dobré dynamické vlastnosti, odolnost proti botnání, ozónu, zvýšené teplotě, prostupu plynu apod. Vlastnosti těchto pryží lze v malém rozsahu měnit volbou vulkanizačních přísad a změkčovel. Pryže získané z uvedených

složek by však měli omezené použití a byly by drahé. Pryže z nekystalujících kaučuků mají v neplněném stavu mechanické vlastnosti dokonce tak špatné, že jsou prakticky nepoužitelné.

Základní vlastnosti směsí se proto upravují plněním a tím se činí vhodnými k použití. Plněním se rozumí přidavek většího množství nejčastěji práškových přísad. Plněním se mění prakticky všechny vlastnosti: hustota, tvrdost, modul, elasticita, pevnost, tažnost, strukturní pevnost apod. Upravuje se jím i zpracovatelnost a samozřejmě i cena pryže. Vlastnosti pryže se mění jak množstvím, tak typem plniva.

Plniva jsou částicové materiály přidávané do gumárenských směsí z několika důvodů:

- *Úprava zpracovatelských vlastností směsí* – vysoká elasticita kaučuku působí často problémy při zpracování. Elasticitu kaučukových směsí je možno snížit přísadami s nízkou elasticitou, jako je např. plnivo nebo změkčovaadlo.
- *Úprava fyzikálních vlastností vulkanizátů* – jako je např. tvrdost, pevnost, tažnost, oděr, tlumení vibrací, elektrický odpor, barva, adheze, odolnost proti stárnutí, propustnost pro plyny a páry.
- *Snížení ceny* – cena za kilogram plniva je obvykle nižší než cena za kilogram kaučuku.

1.4.1 Charakteristika plniv

Nejdůležitější charakteristiky plniv, které mají zásadní vliv na výsledné vlastnosti gumárenské směsi resp. vulkanizátů, jsou:

- o Průměrná velikost částic
- o Tvar částic
- o Specifický povrch částic
- o Aktivita povrchu částic
- o Modifikace povrch

1.4.1.1 Průměrná velikost částic

Snížení průměrné velikosti částic provázané zvětšením specifického povrchu má na zvýšení ztužujícího účinku plniva největší vliv.

Napětí je přenášeno z elastomerní matrice do tuhých a pevných částic plniva. Jestliže velikost částic značně překročí meziřetězcové vzdálenosti polymeru, má to za následek vznik koncentrace napětí a možnost vzniku trhlin. Proto se snižující velikosti částic platí lepší přenos napětí a tím i větší ztužující schopnost.

Podle ztužujícího účinku v kaučukové směsi a velikosti částic dělíme plniva nejčastěji do tří skupin:

- *Ztužující plniva* – které obvykle zvyšují pevnost v tahu, strukturní pevnost a odolnost proti oděru (např.jemné saze a srážená silika – velikost částic cca 0,01 až 0,1 μm).
- *Poloztužující plniva* - které obvykle zvyšují pevnost v tahu a strukturní pevnost, ale ne odolnost proti oděru (např.hrubé saze, tvrdý kaolin a srážený CaCO_3 – velikost částic cca 0,1 až 1 μm).
- *Neztužující plniva* – obvykle nezlepšují vlastnosti vulkanizátů (např. měkký kaolin, CaCO_3 , mastek,... - velikost částic cca 1 až 10 μm).

Částice nad 10 μm by ve směsi neměli být. Přítomnost velkých částic snižuje pevnost vulkanizátů. Velké částice působí jako koncentrátoři napětí a fungují proto jako místa vzniku trhlin.

1.4.1.2 Tvar částic (struktura částic)

Tvar částic plniva má důležitou roli ve schopnosti ztužovat kaučukové směsi. Anisometrické částice (velký rozdíl v délce a šířce) mají lepší ztužující vlastnosti než isometrické částice (podobné rozměry délky a šířky).

Základní tvary částic jsou charakterizovány pomocí poměru stran a jsou znázorněny na obr.1.

Tvar	koule	bloky	destička	jehlička	vlákno
Poměr stran	1	1-4	20-200	5-20+	20-200+
Plnivo	saze srážená silika CaCO_3	živec Ca(OH)_2	kaolin mastek	wollastonite	skleněná vlákna

Obr.1 Základní tvary částic, poměr stran a příklady plniv

Isometrické částice jsou přibližně ve tvaru koule, krychle, nebo kvádrů a mají nízký poměr stran. Destičkové, jehličkové a vláknové tvary mají naopak vysoký poměr stran.

Poměr stran částic se nemůže používat v případě sazí a srážené siliky. Primární částice těchto plniv jsou sice kulové, ale agregují za vzniku vyšší sekundární struktury s různým stupněm řetězení a větvení částic. Tyto anisometrické sekundární struktury poskytují větší ztužující potenciál. [4, 9]

1.4.1.3 Specifický povrch částic

Největší specifický povrch vede k větší ploše kontaktu mezi fázemi a tedy i k větší interakci polymer-plnivo. To má za následek daleko větší vyztužení kaučukové směsi. Specifický povrch částic je spojen s velikostí a tvarem částic. Menší částice plniva mají větší specifický povrch. Anisometrické částice tvaru destiček mají větší kontakt povrchu s řetězcem kaučuku než částice kulové. Z toho vyplývá, že menší a nepravidelné částice poskytují daleko větší specifický povrch a tím i ztužující schopnosti.

1.4.1.4 Aktivita povrchu částic

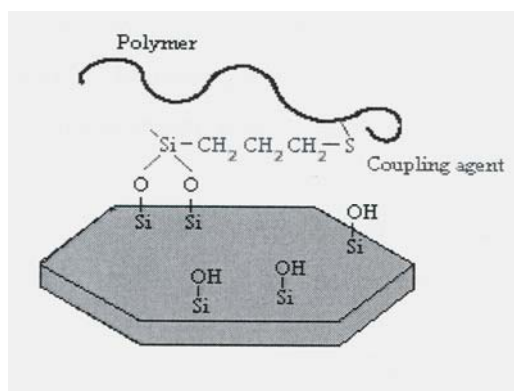
Fyzikální nebo chemická interakce mezi povrchem plniva a polymerní matricí zvyšuje pevnost vulkanizátů. Vysoce strukturní plniva s velkým specifickým povrchem mohou poskytovat relativně špatné ztužující schopnosti, pokud je specifická aktivita povrchu nízká.

Specifická aktivita na rozhraní polymer-plnivo je určena fyzikální a chemickou povahou obou povrchů. Nepolární plniva se lépe hodí pro nepolární polymery a polární plniva lépe fungují v polárních plnivech.

Aktivní místa na povrchu plniva umožňují i chemické reakce mezi plnivem a polymerem. Například saze obsahují karboxylové a další organické funkční skupiny, které mohou vytvářet chemické vazby s polymerními řetězci a tím zvyšovat interakci polymer-plnivo. Nesazová plniva mají nižší specifickou aktivitu povrchu a tím i menší afinitu k elastomerům. Tento nedostatek lze kompenzovat vhodnou povrchovou modifikací.

1.4.1.5 Modifikace povrchu

Modifikací povrchu se zvětšuje počet aktivních míst na povrchu částic plniva zavedením reaktivních atomů, nebo skupin schopných kovolkanizace s kaučukovou matricí. Tato úprava se provádí pomocí tzv. vazebních činidel. Ztužující přísady jsou většinou monomerní alkokoxysilany obecného vzorce $R'-(CH_2)_n-Si(OR)_3$. Alkokoxyskupina (CH_2 , $-C_2H_5-$ apod.) se snadno hydrolyzuje vlhkostí přítomnou v plnivu za vzniku silanolového meziprojektu. Tento meziprojekt pak reaguje se silanolovými skupinami na povrchu křemičitých plniv za vzniku stabilní vazby $Si-O-Si$. Na povrchu plniva jsou pak vázány různé funkční skupiny R' , které jsou za podmínek vulkanizace schopny reagovat s polymerem. Výsledkem jsou chemické vazby mezi plnivem a elastomerem, které mají za následek zvýšení modulu a pevnosti vulkanizátů, strukturní pevnost, odolnost proti oděru a další mechanické vlastnosti.



Obr.2 Princip funkce vazebných činidel
na povrchu částic plniva

Se sirou vulkanizované směsi plněné světlými plnivem se běžně používají tři druhy vazebných činidel:

- o tetrasulfidsilan,
- o thiokyanátsilan,
- o markaptosilan.

Při modifikaci plniv ztužujícími přísadami je velmi důležité správné přidávání jednotlivých složek do směsi. Kaučuk, plnivo a silan se běžně míchají 1 až 2 minuty před přidáním dalších složek, čím se zabrání reakci mezi urychlovači, ZnO a povrchovými silanolovými skupinami plniva.

Protože silany jsou relativně drahé chemikálie, používají se také předem silanem modifikované typy plniv, které obvykle dávají lepší konečné vlastnosti vulkanizátu než přidání silanu do směsi až při jejím míchání. [9, 10, 11, 12, 13]

1.4.2 Minerální plniva

Minerální plniva jsou většinou přírodní materiály, které jsou jen těženy a mlety na požadovanou velikost částic. Mletí může probíhat za sucha, nebo (při získání jemnějších částic) za mokra. Následné procesy mohou zahrnovat:

- *Separaci* – jemných a hrubých částic na sítích, vzduchem, vodní flotací nebo odstředivou filtrací.
- *Odstranění nečistot* – praním, tepelnou úpravou, magnetickou separací nebo chemickou úpravou.
- *Povrchovou úpravu* – různými chemikáliemi ke zlepšení mísitelnosti s kaučukovou matricí.

U minerálních plniv se obvykle sledují:

- specifický povrch,
- olejová absorpce,
- průměrná velikost částic,
- distribuce velikosti částic,
- zbytek na síť
- barva, vlhkost, pH, nečistoty a chemické složení.

Minerální plniva byla v gumárenských směsích dlouho používána jen jako neztužující přísady sloužící ke snížení materiálových nákladů. Až v 70. letech minulého století začali být vyvíjeny gumárenské směsi s cílem optimalizovat unikátní vlastnosti, které jim přítomnost minerálních plniv může poskytnout. Špatné vlastnosti některých výrobků plněných minerálními plnivami nejsou často výsledkem špatných vlastností minerálních plniv, ale spíše důsledkem nesprávných nebo nedostatečných znalostí o použití minerálních plniv v kaučukových směsích. [9]

1.4.3 Světlá plniva

Pod pojmem světlá plniva zahrnujeme nesazová plniva s nejrozličnější chemickou stavbou a některými společnými fyzikálními znaky, které je předurčují pro použití v gumárenském průmyslu.

Světlá plniva se uplatňují v gumárenském průmyslu jako prostředek k ovlivňování vlastností pryžových výrobků prakticky od počátku průmyslového využití kaučuku. Původně sloužila především k dosažení světlých barev a ke zlevnění pryžových výrobků, hlavně u směsí z přírodního kaučuku. Byla to hlavně *křída, zinková běloba, baryt, oxidy železa a olova, různé typy kaolinu, slída, mastek, azbest, srážený uhličitan vápenatý, různé druhy přírodního oxidu křemičitého, pemza, litopon a uhličitan hořečnatý*.

Do příchodu syntetických kaučuků vyhovovala běžná světlá plniva svému účelu. Rostoucí spotřeba syntetických kaučuků si vyžádala vývoj bílých aktivních plniv. Rozdělení světlých plniv není tak propracované jako u sazí. Mají oproti sazím rozdílné chemické složení a vyrábějí se různými způsoby. Byla snaha je dělit na aktivní a neaktivní. Nyní je však přechod tak nevýrazný, že se s tímto dělením nevystačí. Proto je vhodnější dělit světlá plniva na:

- *Přírodní plniva* – uhličitan vápenatý, kaolín, těživec, křemelina
- *Chemicky připravená* – bezvodý kysličník křemičitý, hydratovaný kysličník křemičitý, křemičitan vápenatý

Nesazová plniva se používají k ovlivňování vlastností pryže, jako jsou:

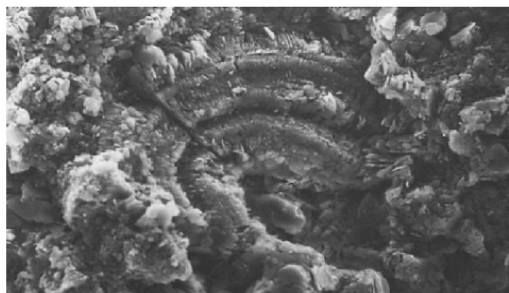
- Zvyšování strukturní pevnosti
- Zvyšování adheze k vláknům nebo spojování různých kaučukových směsí
- Snižování hystereze

- Zvyšování odolnosti proti oděru
- Snižování nebo zvyšování frikčního koeficientu
- Snižování ceny [5]

1.4.3.1 Kaolin

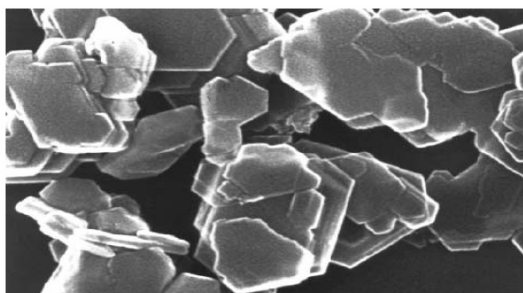
Kaolin je produkt rozpadu žuly a bílého živce. Typický rys kaolinu je jemnost. Přes poslední dvě století, se kaolin stal tak populární, že to je nyní největší exportní položka ze Spojeného Království po oleji Severního moře.

Po zpracování se jíl stává vhodný pro některé aplikace ale pro jiné se musí ještě upravovat. Jednou z fází úpravy je čištění.. Některé stupně jsou odbarvené, tím se zvýší jejich bělost. Jiné stupně jsou vystaveny k mletí. Obr.5 ukazuje hromady porcelánového jílu před ostřením.



Obr.3 Struktura porcelánového jílu před zpracováním

Kaolin je minerál s idealizovaným chemickým složením $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Destičkové částice kaolinu jsou pseudohehexagonálního tvaru a jsou navzájem vázány v blocích vodíkovými můstky, takže jejich rozptýlení v polymerní matrici během zpracování není snadné. Destičky kaolinu jsou relativně tenké a poměr plošných rozměrů k tloušťce (tzv.tvarový faktor) je obvykle cca 8:1 až 100:1

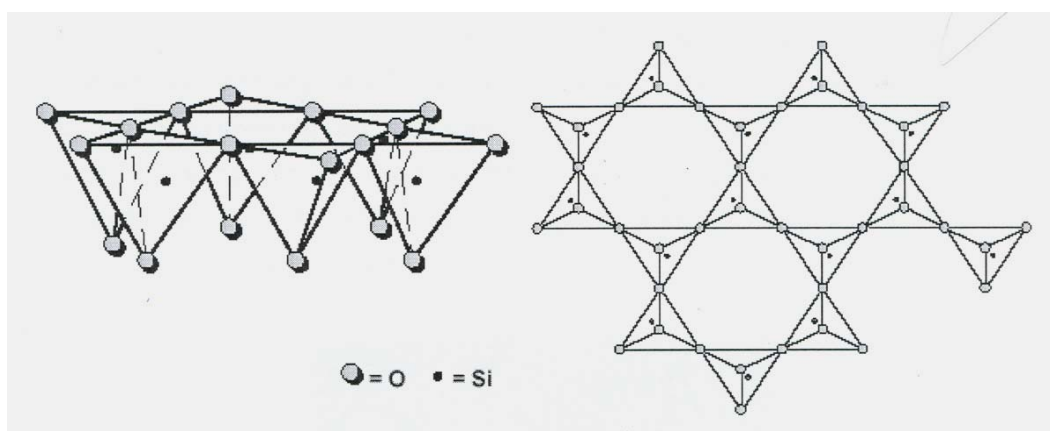


Obr.4 Morfologie kaolínu – destičkové částice

Zpracování přírodního kaolínu ovlivňuje řadu jeho charakteristických vlastností (jako je např. průměrná velikost částic a distribuce velikosti částic). Různým zpracováním dostáváme řadu rozdílných druhů kaolínu.

1.4.3.2 Struktura kaolínu

Plniva destičkového tvaru jako jsou kaoliny a silikáty (mastek, slída) můžeme považovat za anorganické polymery na bázi dvou strukturních jednotek- silikátového tetraedru a aluminiového nebo magnesiového oktaedru. Tyto jednotlivé strukturní jednotky jsou spojeny do vrstev, a to do vrstvy silikátové a vrstvy tvořené oktaedry. Silikátová vrstva se skládá z tetraedrů, které jsou propojeny přes kyslík do silikátových prstenců, jak je znázorněno na obr.5.



Obr.5 Struktura silikátové vrstvy – spojené silikátové prstence

V případě minerálního plniva kaolinitu je vrstva ze silikátových prstenců spojena z jedné strany k vrstvě z aluminiových oktaedrů přes sdílený kyslík. [9, 12, 13, 14]

1.4.3.3 Druhy kaolinu

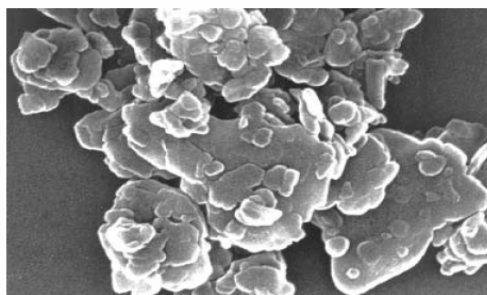
Z geologického hlediska rozeznáváme:

- *primární kaolin* – který se těží v místě svého vzniku
- *sekundární kaolin* – tento typ kaolinu je odplaven z místa vzniku na sekundární naleziště.
- *terciální kaolín* – komerčně nejvýznamnější, protože obsahuje více než 80% částic menších než 2 μm a má vysokou čistotu, což je výsledkem přenosu jemných částic vodou ze sekundárního naleziště na nové místo.

Kaolin pro gumárenské směsi se obvykle dělí na:

- *tvrdý kaolin* – s průměrnou velikostí částic 0,25 až 0,5 μm . Ve směsi dává vyšší ztužení, vyšší pevnost v tahu a vyšší tvrdost než měkký kaolin. Tvrdý kaolin se v gumárenském průmyslu používá častěji než měkký kaolin, protože má poloztužující účinek a je použitelný jako levný přídatek k jiným plnivům.
- *měkký kaolin* – má průměrnou velikost částic cca 1 až 2 μm a je používán tam, kde je důležitější vyšší dávkování (pro snížení materiálových nákladů) nebo vyšší rychlost zpracování, než konečné vlastnosti výrobků.
- *kalcinovaný kaolin* - jestliže je kaolin zahříván na 450 až 750 °C, ztrácí svou krystalizační vodu, endotermicky dehydroxyluje a přechází na metakaolin Al_2SiO_7 , který je tepelně stálý až do cca 950°C. Při teplotě 950 až 1050 °C ztrácí kaolin krystalinitu a přechází v amorfni formu.

Během kalcinace mají destičky kaolinu tendenci navzájem se spojovat svými plochami, což snižuje tvarový faktor částic plniva a zvětšuje průměrnou velikost jeho částic.



Obr 6. Struktura kalcinovaného kaolinu

Kalcinovaný kaolin je využíván při výrobě profilů a izolací elektrických vodičů, protože zde dává vynikající kombinací zpracovatelských a užitných vlastností.

- *silanem modifikovaný kalcinovaný kaolín* – povrchová úprava silanem usnadňuje dispergaci kaolinu a další zpracování gumárenských směsí. Při vulkanizaci zajišťuje povrchová úprava silanem vznik chemické vazby mezi povrchem plniva a kaučukovými řetězci. Tím zvyšuje odolnost vulkanizátů proti vlhkosti, proti působení mechanického napětí a prodlužuje životnost výrobků za zvýšených teplot.

V ČR jsou kaoliny rozděleny podle použitelnosti:

- kaolin pro výrobu porcelánu a jemné keramiky (KJ) - požadavky: čistota, reologické vlastnosti, pevnost po vysušení, čistě bílá vypalovací barva (obsahy $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ do 1,6 %), žáruvzdornost min. 33 s.ž. (1730°C), zbytek na síť 0,063 mm max. 2 %.
- kaolin pro keramický průmysl (KK) - nemá přesně definované vlastnosti, používá se v různých keramických recepturách. Ceněna je bílá a bělavá vypalovací barva, nízké obsahy barvicích kyslíčků aj.
- kaolin pro papírenský průmysl (KP) - používá se jako plnivo do papíru a jako nátěrový - zde je požadována vysoká bělost za syrova a nízké obsahy abrazivních částic. Dále jako plnivo do gumy (zde se požadují nízké obsahy tzv. "gumárenských jedů" - Mn do 0,002 %, Cu do 0,001 % a Fe do 0,15 %) a plastů.
- kaolin titaničitý (KT) - má obsah TiO_2 nad 0,5 % a vyskytuje se pouze na Karlovarsku. Zkoušky prokázaly v některých případech možnost snížení obsahů

TiO₂ vysokointenzitní elektromagnetickou separací, pak jsou některé z těchto kaolinů využitelné jako KJ, příp. KK.

- kaolin živcový (KZ) - obsahuje vyšší podíly nekaolinizovaných živců, používal se hlavně pro keramický průmysl, zejména pro výrobu sanitní a užitkové keramiky.

1.4.3.4 Výroba kaolinu

Při výrobě kaolinu pro gumárenské směsi se většinou využívá některého z těchto postupů:

- *třídění kaolinu vzduchem* – surovina je jen pomleta a vzduchem tříděná, aby se odstranily nečistoty (jako je křemen, slída a bentonit) a získala se požadovaná distribuce velikosti částic. Cca 80 % kaolinu používaného v gumárenské průmyslu je vzduchem tříděný tvrdý kaolin.
- *praní kaolinu vodou* – zahrnuje gravitační oddělení nečistot a získání frakcí s požadovanou velikostí částic, často i chemické bělení a magnetickou separaci pro zlepšení barvy. Dává dobré ztužení a možnost řídit pH, barvu a velikost částic.
- *delaminace kaolinu* – hrubá frakce kaolinu z praní vodou se mele v atritoru. K rozrušení blokové struktury kaolinu se někdy používá i chemických prostředků. Získají se jednotlivé tenké destičky kaolinu, čímž se zvětší specifický povrch plniva a zvýší ztužení kaučukových směsí. Zlepší se i barva kaolinu. Po magnetické separaci může následovat bělení, filtrace, sušení v rozprašovací sušárně a mletí. Delaminovaný kaolin má nejvyšší tvarový faktor ze všech kaolinů, dává kaučukovým směsím nízké narůstání za hubicí a výrobkům nejvyšší tuhost.

1.4.3.5 Možnosti náhrady kaolinu

Podle oborů užití je situace následující:

- při výrobě porcelánu není kaolin nahraditelný.
- v keramických recepturách se částečně případ od případu kaolin může nahrazovat jíly, mastkem, wollastonitem a mullitem i v syntetické formě, ale většinou jde o náhrady cenově náročné.

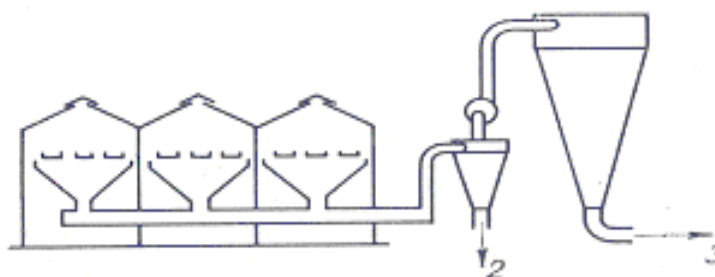
- ve výrobě papíru (kde se spotřebovává téměř polovina celkové spotřeby kaolinu) jsou možnosti náhrady největší - kaolin působí jako plnivo a dá se nahradit super jemně mletým vápencem, dolomitem (i syntetickým - sráženým), slídou (světlou), mastkem, wollastonitem atd.
- v ostatních případech, kde se kaolin užívá jako plnivo (izolační materiály, barvy, skleněná vlákna), je situace analogická.
- při výrobě žáruvzdorného materiálu a v aplikacích ve stavebnictví je kaolin dobře nahraditelný jinými surovinami požadovaných vlastností. [9,15]

1.4.4 Saze

Saze vznikají neúplným spalováním uhlovodíkových surovin. Jsou nejdůležitějším a nejpoužívanějším plnivem pro kaučukové směsi. Saze mají v kaučuku ztužující účinek, který je tím větší, čím menší jsou částice a čím větší je povrch sazí. Důležitým faktorem jsou povrchové síly mezi plnivem a polymerní maticí, jakož i tvar částic. Ztužující plniva snižují do značné míry nehomogenitu v síti, která by mohla vést k rychlému růstu trhlin. Ztužující plniva zvyšují strukturní pevnost a snižují tažnost. Záleží ovšem na rychlosti deformace. Mezi reálnými plnivy jsou rozdíly, které závisí na velikosti částic, vzdálenosti mezi jednotlivými částicemi a smáčivostí. Podle způsobu výroby saze dělíme na:

Kanálové saze – byly vyráběny průmyslové jako první a před zavedením syntetických kaučuků převládali. Vyrábějí se buď ze zemního plynu nebo ze zplyněných aromatických olejů. Dnes jsou na ústupu neboť se dává přednost olejovým retortovým sazím. Klasická výroba kanálových sazí nedokonalým spalováním zemního plynu byla používána v odlehlých oblastech, kde nebylo pro přebytek plynu jiné upotřebení. V jednotce se 2000 až 4000 hořáků se denně získalo asi 50 tun sazí při výtěžku 3 až 5% na surovinu. Malé motýlkové plamínky se dotýkali dna chlazených kanálů a zachycené saze se odstraňovali škrabáky.

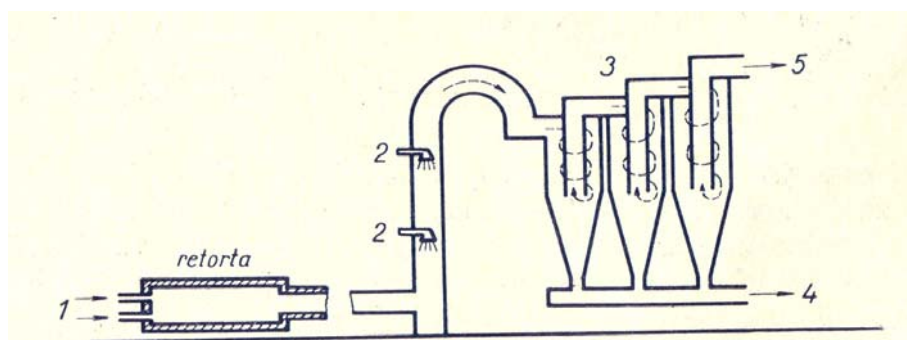
Dnes se kanálové saze vyrábějí z kapalných nebo i tuhých produktů získaných při zpracování uhlí. Takovou surovinou je např. anthracenový nebo impregnační olej. Oleje se nejdříve zahříváním zplyňují a popř. smíchají s topným plynem a potom se buď spalují malými hořáky a saze se zachycují na chlazených trubkových roštích nebo je hořák šterbinový a saze se zachycují na chlazeném otáčejícím se kovovém bubnu.



Obr.7 Schéma výroby kanálových sazí

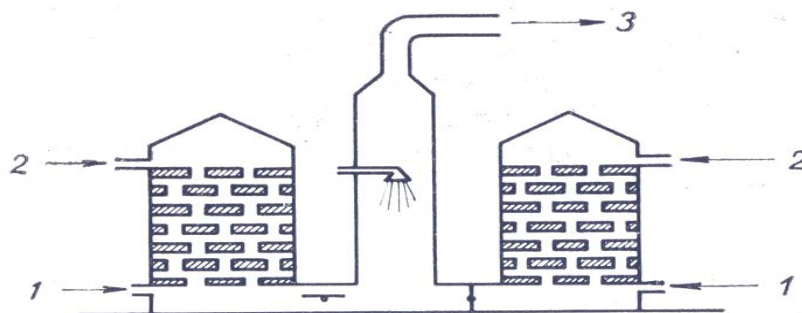
Retortové saze – Surovinou jsou buď plynné nebo kapalné uhlovodíky převážně aromatické povahy. Tímto způsobem se dnes vyrábí největší množství sazí pro gumárenský průmysl.

Saze opět vznikají nedokonalým spalováním použitého paliva. Místo velkého množství malých hořáčků se však používá několika velkých hořáků pro plynná paliva nebo jedné trysky pro kapaliny. Předehřátá uhlovodíková surovina se spaluje s kontrolovaným množstvím vzduchu za přesně regulovaných podmínek v ležaté, žárovzdorně vyzděné peci – retortě. Celá pec je přitom vyplněná žlutým plamenem. Rozklad plynů za tvorby uhlíku probíhá při teplotě 1200 až 1500°C. Saze suspendované ve spalných plynech složených z CO_2 , N_2 a vodní páry jsou plynule odváděny z retorty a chlazeny vodní sprchou asi na 200°C. Takto ochlazená směs se pak vede do série cyklonů, kde se zachytí asi 75% sazí. Zbytek po ochlazení asi na 150°C se zachycuje v pytlových filtrech ze syntetických vláken.



Obr. 8 Schéma výroby retortových sazí

Termické saze – vyrábějí se v menším množství, ale jsou nutnou součástí sazového sortimentu. Vznikají přímým rozkladem uhlíkaté suroviny v prostředí vyhřátém na teplotu rozkladu, aniž je zároveň část suroviny spalována. Surovinou jsou přírodní nebo generátorové plyny, kapalné uhlovodíky, zplodiny suché destilace apod. Výrobní proces není kontinuální jako v předešlých případech, nýbrž probíhá ve dvou cyklech, a to ve dvojici komor vyzděných žárovzdorným materiálem. Jedna z komor je nejdříve úplným spalováním paliva vyhřátá na rozkladnou teplotu za dostatečného přístupu vzduchu. Komora se tak vyhřívá na teplotu kolem 1200°C pak se přívod vzduchu přeruší a v druhém cyklu dochází k rozkladu paliva.



Obr.9 Schéma výroby termických sazů

Vznikající saze jsou odnášené plyny (převážně vodíkem), chlazené vodní sprchou a zachycovány v cyklónech, usazovacích komorách nebo na filtr. Mezitím se přímým spalováním vyhřívá druhá komora. Když v první komoře klesne teplota pod rozkladnou teplotu, začne se rozkladem v druhé komoře a první komora je znovu předehřívána. Výtěžky se poněkud snižují tím, že saze usazené v rozkladné komoře se při novém vyhřívacím cyklu spálí. Výtěžky obsahují jen 30 až 40 % uhlíkaté suroviny.

Acetylenové saze – se vyrábějí různým způsobem v poměrně malém množství, jen pro speciální účely.

- *nízkotlaký způsob* – rozklad se provádí v trubkovém reaktoru zahříváním suroviny na teplotu 800°C, kdy dochází k rozkladu acetylenu na uhlík a vodík. Rozklad je exotermní a probíhá za normálního tlaku, bez dalšího přívodu teploty. Uhlík je odváděn v proudu vodíku a po ochlazení zachycován v cyklónech.

- *vysokotlaký způsob* - acetylen se stlačí na 1 Mpa a pak se přivede k explozi elektrickou jiskrou. Tento způsob se nerozšířil. Acetylenové saze jsou velmi čistým uhlíkem a mají vysoký stupeň struktury. [5, 8]

1.4.5 Plniva na bázi silikátů

Silika – srážený oxid křemičitý se vyrábí srážením z vodného roztoku vodního skla kyselinou solnou. Obsahuje 10 – 14% chemicky vázané vody. Vyznačuje se dobrým ztužujícím účinkem na pryž. Čím je aktivnější plnivo, tím je těžší jeho zpracování do kaučuku, zvláště při větším dávkování, při sráženém oxidu křemičitém hraje úlohu interakce polymer – plnivo, čím víc je tato interakce zmenšená, tím víc se sníží viskozita směsi. Jestliže se do směsi přimíchají chemické sloučeniny, které jsou plnivem silněji adsorbované, získávají se měkčí směsi s lehčí zpracovatelností.

V současné době má silika největší význam v kombinacích s difunkčními organosilany v běhounových směsích pro pneumatiky se zlepšenými dynamickými vlastnostmi. Pro gumárenské výrobky se nejčastěji používá silika se specifickým povrchem 25 až 220 m² / g.

V procesu srážení siliky vznikají nejprve přibližně kulové primární částice (podobně jako u sazí) a teprve následně se vytvářejí jejich agregáty a aglomeráty. Pod pojmem struktura rozumíme rozsah aglomerace primárních částic. Podobně jako u sazí je možno připravit i siliku s nízkou nebo vysokou strukturou. Povrch siliky mimo obvyklé množství 4 až 8 % adsorbované a vázané vody obsahuje siloxanové skupiny Si – O – Si a silanolové skupiny Si – OH. Silanolové skupiny na povrchu siliky jsou reaktivní. Praktický význam mají zatím jen jejich modifikační reakce s organosilany.

Předpokládá se, že faktory způsobující ztužení jsou u sazí a siliky podobné a liší se jen z kvantitativního hlediska. Jedná se o:

- specifický povrch určený velikostí primárních částic
- strukturu, tj. o prostorové uspořádání primárních částic v plnivu
- povrchovou aktivitu danou povrchovou energií plniva

Částice siliky v kaučukové matici vytvářejí daleko pevnější částicovou síť než částice sazí. Pevnější částicová síť siliky se u nesítované kaučukové směsi projeví vyšší viskozitou, než mají kaučukové směsi se sazí.

Sírnou vulkanizací se zpomalují silanolové skupiny na povrchu siliky. Vliv silanolových skupin je možno omezit přidavkem polyfunkčních alkoholů (cca 5 dsk) a polyaminů (cca 2,5 dsk). [16]

Tabulka I. Příklady aktivátorů sírné vulkanizace pro směsi se silikou

polyfunkční alkoholy	polyaminy
Hexantriol	o-tolylbiguanidin
Glykol	HEXA
DEG	DOTG
TEG	DPG
Polywax 4000	TEA

1.5 Chování systému polymer/plnivo

1.5.1 Interakce polymer/plnivo

Ne všechny interakce jsou známy. Opravdu, to je velmi obtížné hodnotit specifický vliv nějakého daného plniva, protože jeho chemie, fyzika, nebo oba se s kroky zpracování mění. Přesto je známo, že část elastomeru je v přímém kontaktu se částicemi plniva. Tento jev je ovlivněn chemickou strukturou elastomeru a vlastnostmi povrchu plniva.

Mimo plniva a polymeru, je důležitá i oblast mezi nimi, jmenovitě, mezifáze která hraje zásadní roli ve zhotovení a následujícím chování plněného polymeru. Mezifáze je oblast, která odděluje plnivo od polymeru a zahrnuje oblast v okolí rozhraní. Ta je synonymní se slovy *meziplošní oblast* ale odlišná od termínu *rozhraní* které se dá formulovat jako povrch kde se dva materiály setkají. Pro některé plněné polymerní systémy může existovat víc než jedno rozhraní jako v případě vláknem plněných polymerních systémů. V takových případech, rozhraní vlákna a polymeru by mělo vlastnosti jejich vlastní.

Velikost ztužení závisí na struktuře a velikosti částic plniva a na aktivitě jeho povrchu. Tyto parametry ovlivňují interakci mezi kaučukem a plnivem. Vysoká mechanická pevnost je dosažena skrz silné vzájemné vazby, když plochy styku jsou extrémně velké. Nicméně, velká meziplošní oblast může vést k fyzicko-chemické nestálosti a k aglomeraci plniva kvůli vysoké energii. V nepřítomnosti dobré vzájemné vazby, vláknité plniva budou

ustupovat od polymeru a zruší účinek ztužení. Meziplošní vazba může být zvýrazněná a mechanický výkon se zlepší vhodnou povrchovou úpravou. Povrchová úprava:

- pomáhá chránit polymer před povrchovými trhlinami a jinými nedokonalostmi, které vzniknou během zpracování,
- pomáhá vyloučit vliv povrchových vad během zpracování plněných systémů,
- pomáhá udržovat vnější přebytkovou vlhkost a chrání plnivo před úbytkem vody, který oslabuje polymer,
- pomáhá rozvíjet silnější vazbu.

Mimo plochy povrchu plniva, také konfigurace a třecí vlastnosti povrchu plniva hrají důležitou roli v interakci polymer-plnivo. Nicméně, studia ukazují, že tření samotné je pouhé místní svařování mezi plnivem a polymerem a je závislé na povrchu plniva. Hladké povrchy plniva nenabízejí žádnou příležitost pro soudržnost spojení ale jsou mokří než ti s méně pravidelnými povrchy. Interakce polymer-plnivo je závislá také na chemickém složení kaučukových segmentů a na struktuře kaučuku. Interakci je ještě možno zvýšit vazebnými činidly, které vazbu mezi plnivem a kaučukem zlepšují.

Vazební činidla fungují podobně jako dispergační činidla, které jsou většinou povrchově aktivní látky a které působí na rozhraní polymer-plnivo, ale ještě navíc zajišťují i chemickou vazbu mezi povrchem plniva a kaučukovými řetězci. Už mnoho let se pro vytvoření chemické vazby anorganických materiálu s organickými používají *organosilany*. Pro gumárenské směsi jsou nabízeny různé druhy silanů s minimálně dvěma reaktivními chemickými skupinami v molekule. Difunkční organosilany v gumárenských směsích umožňují používat tzv. chemické ztužování, tj. zavádět kovalentní chemické vazby mezi plnivo a polymer. Pórovitost také, má přímý vliv na interakci polymer-plnivo.

Poznáme tři možné druhy interakce polymer-plnivo:

- Plnivo je fyzicky přítomné v nepolárním polymeru ale nevytváří žádnou interakci. Plnivo pak pouze funguje jako zmírňovač a je očekávané oslabení materiálu jeho přítomností.
- Plnivo je fyzicky přítomné v polymeru a na jeho povrchu kvůli vlastnímu spříznění polymeru s plnivem. Vazba mezi polymerem a plnivem způsobuje vzestup ve třecí odolnosti proti pohybu plniva a proto vyústí ve zvýšení pevnosti v tahu a pokles v tažnosti. Rozsah zvýšení mechanických vlastností je závislý na síle mechanického propojení mezi plnivem a polymerem.

- Plnivo zakládá opravdovou chemickou vazbu s polymerem. Toto vyústí v výjimečný rostoucí účinek. Tento případ interakce může být přítomný u sazí a skleněných vláken, ačkoli v obou případech to může být sporné zda je to skutečná chemická vazba nebo jen silná fyzická soudržnost. U vulkanizátů plněných sazemi byla povaha interakce hodně zkoumaná ačkoli je všeobecně známe, že Van der Waalsové síly jsou dostatečné a dávají ztužující účinky, je tam ale i důkaz chemického roubování mezi sazí a kaučukem. Proces, kterým jsou molekuly naroubované k povrchům sazí je volným radikálním mechanismem. Vysoká míra soudržnosti produkované roubováním pravděpodobně přispívá k neobyčejnému zesilování vlastností těchto materiálů. Nicméně, přílišné roubování může vést k obtížím v rozptýlení plniva a jiným škodlivým účinkům, které by mohly ovlivnit vlastnosti produktů. Je tam množství faktorů, které působí na interakci polymer-plnivo. [16, 17]

1.6 Dynamicko mechanické vlastnosti vulkanizátů

Dynamicko mechanické vlastnosti jsou důležité v mnohých aplikacích polymerů. Zkoumání dynamicko mechanických vlastností se ukázalo velmi užitečné ve určování oblasti přechodu a úrovně modifikace polymerů. Dynamická ztráta modulu nebo vnitřní tření je citlivé na mnoho druhů molekulárního pohybu, relaxačních procesů a strukturálních různorodostí. S pomocí těchto dat, chování polymerů může také být předpovídané.

1.6.1 Mechanické vlastnosti

Mechanické vlastnosti jsou často nejdůležitější vlastnosti protože prakticky všechny provozní podmínky a většina koncových uživatelských aplikací vyžaduje nějakou míru nakládání.

Přesto, tyto vlastnosti jsou nejméně srozumitelné pro většinou konstruktérů. Výběr materiálu pro paletu aplikací je docela často závislý na mechanických vlastnostech, jako pevnost v tahu, modul a prodloužení. V praktických využitích, kaučukové materiály jsou zřídka, jestliže někdy, vystavené jedné, stabilní deformaci bez přítomnosti jiných nepříznivých faktorů, jako prostředí a teplota. Důkladné pochopení mechanických vlastností a účinek nepříznivých podmínek na mechanické vlastnosti je extrémně důležité.

Polymery jsou relativně slabé materiály s nízkou tuhostí. Pro získání materiálu s mechanickými vlastnostmi, které jsou přijatelné pro strukturální aplikace, je nutné posílit jej s spojitými nebo nesouvislými vlákny. Přidání keramiky nebo kovových částecek k polymerům vyústí v materiály, které zvětšily modul, ale síla se významně nezvětšuje.

Mechanické chování zahrnuje deformaci materiálu použitými silami. Deformace může být rychlá nebo pomalá, vratná nebo nevratná, v závislosti na povaze materiálu a síly které je materiál vystaven. To může nastat u vysoké nebo nízké teploty. Jestliže materiál je perfektně pružný, deformace je reverzibilní. Většina pryskyřic má v měnících se stupních pružnosti deformace vratné, zatímco delší deformace způsobí přinejmenším nějaké změny v tvaru. [18]

1.6.2 Dynamické vlastnosti

Když se přidá k polymeru plnivo nastane značná změna v dynamických vlastnostech, ne jen v dynamickém a pružném modulu, ale také v jejich poměru, t.j. změní se ztrátový činitel, který je spojený s částí energie rozptýlené během dynamické deformace. V praxi, ztráta energie v kaučukových produktech během dynamického napětí je velmi důležitá, pokud jde o výkon těchto produktů s ohledem na vyvíjení tepla a životnost produktu.

Je také známo že dynamické vlastnosti směsí stejně jako jejich teplotní závislost může k velkému rozsahu být ovlivněna vlastnostmi plniva. Účinek morfologie plniva, jmenovitě, jeho jemnost, rozměr částic a distribuce a jeho struktura vztažená k jeho celkové nepravidelnosti tvarů a jejich distribuci, byl zkoumán, nicméně, důležitost povrchových charakteristik v dynamických vlastnostech plněných vulkanizátů nebyla zdůrazňována tak jak by to mělo být.

Dynamické vlastnosti kaučukových materiálů jsou velmi závislé na formulaci kaučukové směsi. Polymer, saze a vulkanizační systém hrají důležité role v dynamických vlastnostech a výkonů kaučukových směsí pro automobilové a průmyslové aplikace. [19]

2. CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cíl diplomové práce vychází ze zadání diplomové práce vyžadující:

- Vypracování literární studii na dané téma
- Přípravu kaučukových směsí
- Měření vlastností kaučukových směsí
- Měření vlastností vulkanizátů
- Porovnání a zhodnocení výsledků

Cílem je porovnání vlivu různých typů kaolinu na vlastnosti kaučukové směsi a vulkanizátů na bázi butadien-styrenového kaučuku.

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1. Příprava směsí

Směsi byly připraveny podle receptury uvedené v tabulce II. a míchány na dvouválci v laboratoři na FT UTB ve Zlíně. Každá směs obsahuje jiný typ plniva podle tabulky III.

Tabulka II. Receptura směsí

Přísada	dsk	navážka [g]	čas [min.]	30-t
SBR 1500	100	1424,5	0	30
Plnivo	30	427,3	2	28
Stearin	1	14,3	10	20
ZnO	5	71,2	12	18
MBTS	1,2	17,1	17	13
MBT	0,7	10	18	12
DPG	0,5	7,1	19	11
Síra	2	28,5	25	5
CELKEM	140,4	2000	30	0

Tabulka III. Použité typy plniva

č.směsi	typ plniva
5-1	kalcinovaný kaolin PoleStar 200R
5-2	kalcinovaný kaolin K1T32M19M27
5-3	kalcinovaný kaolin K1T21-5M20M23
5-4	kalcinovaný kaolin U1M23
5-5	kalcinovaný kaolin U2M23
5-6	delaminovaný kaolin Polyfil DL

*SBR – butadienstyrenový kaučuk - elastomer

MBT – 2-merkaptobenzothiazol – rychlý urychlovač

MBTS – bis(2-benzothiazyl)disulfid – rychlý urychlovač

DPG – N,N' – difenylguanidin – pomalý urychlovač

ZnO – oxid zinočnatý - aktivátor

Míchání probíhalo na laboratorním dvouválci. Přísady se přidávali v pořadí a v časech uvedených v Tabulce II. Směs se pravidelně po přidání každé přísady několikrát prořezávala, aby se dosáhlo dostatečné homogenity v celém objemu směsi. Směs se válcovala na tloušťku 3 až 4 mm.

Z těchto směsí se vyhotovili zkušební vzorky pro stanovení viskozity Mooney a vulkanizačních charakteristik. Zkušební tělíska pro tahovou zkoušku, tvrdost, odrazovou pružnost a strukturní pevnost byla připravena lisováním na laboratorním lisu. Lisování probíhalo při teplotě 160 °C po dobu t₉₀ stanovenou na RPA 2000 a navýšenou o 5 minut.

3.2 Stanovení vlastností kaučukových směsí

3.2.1 Stanovení vlastností kaučukových směsí na přístroji RPA

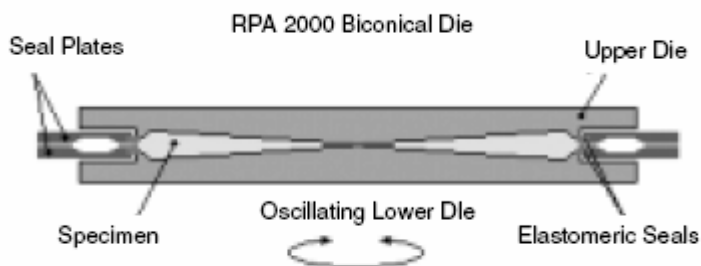
Kaučukový procesový analyzátor (RPA) je pokročilý testovací nástroj, navržený ke zjišťování vlastností polymerů a kaučukových směsí před, během a po vulkanizaci. RPA zjišťuje vlastnosti polymerů a zvyšuje poskytování obsáhlých údajů o klíčových parametrech jako jsou : Proces, charakteristiky vulkanizace, finální vlastnosti. Vysoká citlivost RPA umožňuje detekci malých změn v typech a úrovni přísad a následujících

změn ve vlastnostech směsí.. Proměnné testovací parametry jsou: teplota, frekvence, úhel oscilace a čas.

3.2.1.1 Stanovení vulkanizačních charakteristik

Stanovení vulkanizačních charakteristik a tokových vlastností bylo provedeno na zařízení RPA 2000 v laboratoři Demoroom ALFA TECHNOLOGIES na FT UTB ve Zlíně. Zkouška probíhala při teplotě 160 °C.

RPA je považovaný za velké zlepšení viskozimetru Mooney, protože RPA měří ne jen krouticí moment, ale také míru vulkanizace a stav vulkanizace. Na rozdíl od viskozimetru Mooney, který nepřetržitě točí rotorem, rotor RPA osciluje (kmitá). Toto dává RPA výhodu v tom, že může měřit křivku úplné vulkanizace.



Obr.10 Schéma principu RPA

Spodní deska osciluje a deformuje vzorek v smyku. Horní deska je stabilní a je propojená na snímač točivého momentu, který měří točivý moment přes vzorek. Hlavní výhodou RPA 2000 je možnost měnit parametry, jmenovitě frekvence, napětí a teplota. Rozsahy těchto parametrů jsou:

- Teplota (°C) 40 - 230
- Úhel oscilace (%) ± 0.7 - ± 1256
- Frekvence (Hz) 0.03 - 33

Teplota může být měněna během testu, nebo se může udržovat na konstantní hodnotě uvnitř ± 0.3 °C. [20]

Tabulka IV. Vulkanizační charakteristiky

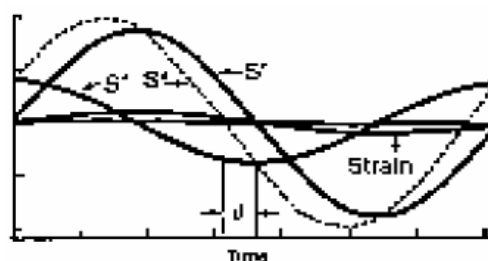
Směs	ML [dNm]	MH [dNm]	t90 [min]	ts2 [min]
5-1	0.99	12.42	9.11	2.38
5-2	0.97	11.55	13.49	4.14
5-3	0.91	11.65	10.22	3.78
5-4	0.87	10.59	15.84	5.71
5-5	0.97	11.11	16.13	5.9
5-6	0.91	11.05	9.54	3

- ML – minimální krouticí moment – je to hodnota odpovídající krouticímu momentu surové směsi při dané teplotě
- MH – maximální krouticí moment – je to hodnota odpovídající krouticímu momentu z vulkanizovaného vzorku.
- t90 – doba vulkanizace směsi (vulkanizační optimum) – je to čas odpovídající dosažené 90% změny maximálního krouticího momentu, tj. 0,9 (MH – ML)
- ts2 (bezpečnost) – určuje dobu, za kterou krouticí moment za dané teploty stoupne o hodnotu 2 dN.m (0,2 N.m) nad ML.

Výsledné hodnoty vulkanizačních charakteristik jsou uvedeny v tabulce IV. a protokly o zkoušce jednotlivých směsí na zařízení RPA 2000 v příloze P1.

3.2.1.2 Stanovení tokových vlastností

RPA 2000 umožňuje stopování procesu od surového polymeru k výslednému produktu. RPA měří dynamickou viskozitu prostřednictvím aplikace sinusového napětí na vzorek.



Obr.11 Sinusové napětí aplikované na
zkušební vzorek

Zvýšení rychlosti smykové deformace (smykové rychlosti) se dosáhne tím, že se zvýší frekvence sinusového napětí. Smyková rychlost může také být zvýšená tím, že se používá vyšší napětí. Někdy při použití vyššího napětí dosáhneme vyšší míru smyku. To může mít některé výhody oproti vyšším frekvencím.

Tabulka V. Hodnoty viskozity u jednotlivých frekvencí

Frekvence [Hz]	Viskozita [Pa.s]					
	5-1	5-2	5-3	5-4	5-5	5-6
0,05	119 898	118 133	102 376	98 661	123 991	101 385
0,1	95 907	92 916	84 939	86 268	87 916	76 048
0,5	35 319	34 607	35 209	34 416	35 812	34 174
1	24 334	23 730	22 730	22 455	23 032	22 334
2	15 703	15 242	14 736	15 070	15 393	14 580
2,5	14 186	13 005	12 686	12 963	13 003	12 403
5	8 538	8 232	7 896	8 253	8 180	7 906
10	5 260	5 084	4 723	5 022	5 327	4 991
30	2 374	2 291	2 241	2 395	2319	2 266

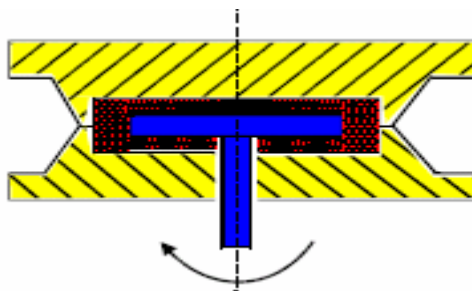
Tabulka VI. Hodnoty tanD u jednotlivých frekvencí

Frekvence [Hz]	5-1	5-2	5-3	5-4	5-5	5-6
0,05	0,45	0,409	0,373	0,389	0,432	0,489
0,1	0,494	0,481	0,465	0,451	0,48	0,445
0,5	0,507	0,507	0,514	0,529	0,521	0,567
1	0,531	0,521	0,522	0,522	0,527	0,533
2	0,496	0,503	0,548	0,5	0,487	0,513
2,5	0,483	0,475	0,529	0,505	0,494	0,514
5	0,449	0,465	0,444	0,471	0,493	0,508
10	0,371	0,378	0,405	0,484	0,413	0,471
30	0,396	0,365	0,39	0,377	0,375	0,381

3.2.2. Stanovení viskozity Mooney

Stanovení viskozity Mooney bylo provedeno na zařízení MV 2000 v laboratoři Demoroom ALFA TECHNOLOGIES na FT UTB ve Zlíně.

Mooney viskozimetr pracuje na principu protáčení drážkovaného válcového rotoru ve válcové dutině zkušební komory vyplněné zkoušeným materiálem za určitých podmínek. Schéma zařízení je zobrazena na obr.12.



Obr.12. Schéma principu viskozimetru
Mooney

Zkouška spočívá v měření krouticího momentu na ose smykového disku přístroje při dané teplotě a konstantní rychlosti otáčení. Zkušební materiál se ohřívá 1 minutu při teplotě 100 ° C a pak se spustí otáčení přístroje. Viskozita Mooney je hodnota odporu proti protáčení rotoru přístroje ve zkoušeném materiálu, změřená ve 4. minutě po začátku otáčení přístroje.[20,21,22]

Tabulka VII. Hodnoty viskozity Mooney

směs	5-1	5-2	5-3	5-4	5-5	5-6
ML	44,6	42,3	41,8	32,9	42,3	39,6

Výsledky zkoušky jsou uvedeny v tabulce č. VII a protokoly zkoušky v příloze P2. Zkouška byla provedena dle normy ČSN 62 1415.

3.3 Stanovení vlastností vulkanizátů

3.3.1 Odrazová pružnost na přístroji Schob

Zkouška odrazové pružnosti je jednou z nejznámějších metod k určování schopností pryže absorbovat mechanickou energii při nárazu.

Podstata zkoušky odrazové pružnosti na přístroji Schob spočívá v tom, že kyvadlo přístroje se nechá dopadnout na zkušební těleso a zjistí se výška, do které se odrazí vlivem elasticity materiálu. Kladivo se uvolní, nechá se dopadnout na zkušební těleso a vrátí se opět do původní polohy. Údery se opakují třikrát, přičemž se nesleduje výška odrazu

kladiva. Teprve 4,5 a 6 odraz kladiva se zaznamenává. Výsledná hodnota odrazové pružnosti je v %.[23,24]

Tabulka VIII. Hodnoty odrazové pružnosti

Směs	5-1	5-2	5-3	5-4	5-5	5-6
Odrazová pružnost [%]	46	47	47,6	46	47	46

Zkouška byla provedena na přístroji Schob v laboratořích FT UTB ve Zlíně dle normy ČSN 62 1480. Výsledky jsou uvedeny v tabulce VIII a v příloze P3.

3.3.2 Tvrdost Shore A

Podstatou zkoušky tvrdosti je měření hloubky vniknutí zkušební hrotu vtlačovaného do materiálu za specifických podmínek. Hodnota tvrdosti je nepřímo úměrná hloubce vniknutí hrotu do materiálu a závisí na modulu pružností, viskoelastických vlastnostech materiálu a tloušťce materiálu.

Pro měření tvrdosti se používají dva typy tvrdoměru. Tvrdoměr typu A (Shore A) se používá ke stanovení tvrdosti měkčích materiálu a tvrdoměr typu D (Shore D) se používá ke stanovení tvrdosti tvrdších materiálu. Hrot se vsunuje od 0 do 2,5 mm. Velikosti vysunutí odpovídá tvrdosti od 0 do 100. Při měření se tvrdoměr přiloží v kolmém směru na zkušební těleso tak, aby špička zkušební hrotu byla nejméně 12 mm od okraje zkušební tělesa. Tvrdost se odčítá na stupnici přístroje. [24,25]

Tabulka IX. Hodnoty tvrdosti Shore A

Směs	5-1	5-2	5-3	5-4	5-5	5-6
Tvrdost (°Sh A)	50,94	50,44	48,32	49,6	48,02	51,14

Zkouška byla provedena na tvrdoměru Shore A v laboratořích FT UTB ve Zlíně dle normy ČSN ISO 7619. Výsledky jsou uvedeny v tabulce IX a příloze P4.

3.3.3 Tahová zkouška

Podstata zkoušky spočívá v protahování standardních zkušebních těles na trhačím stroji konstantní rychlostí. Odečítají se hodnoty síly a prodloužení potřebné k hodnocení požadovaných charakteristik zkušebních těles v průběhu jejich protahování a v okamžiku přetržení.

Zkušební těleso se vloží do trhačího stroje tak, aby bylo zabezpečeno symetrické upnutí rovnoběžných částí lopatek a aby byl tah rozložen rovnoměrně na příčný průřez tělesa. Spustí se chod stroje a průběžně se zaznamenávají změny pracovní délky zkušební tělesa a síly po celou dobu zkoušky s přesností $\pm 2\%$. Zkušební těleso, u kterého dojde k přetržení mimo pracovní část, musí být z hodnocení vyřazeno a zkouška se opakuje na dalším zkušebním tělese.

- *Tažnost (%)* – je definována jako tahová deformace pracovní délky v okamžiku přetržení.
- *Pevnost v tahu (N)* – je definovaná jako maximální napětí v tahu, zaznamenané při protahování zkušební tělesa do okamžiku přetržení.
- *Modul* – je poměrné napětí, při kterém se dosáhne určitého předem zvoleného prodloužení pracovní části zkušební tělesa.

Tabulka X. Hodnoty tahové zkoušky

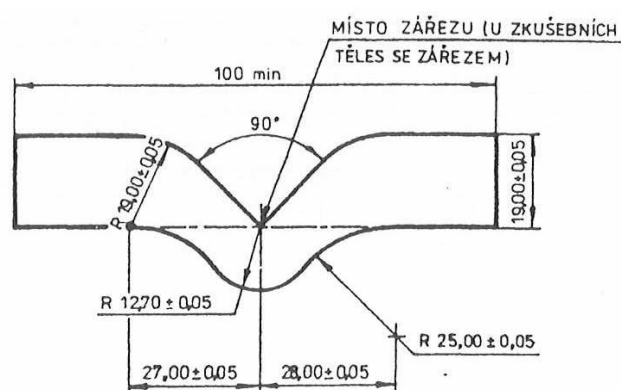
č.směsi	pevnost v tahu [Mpa]	Tažnost [%]	M100 [MPa]	M200 [MPa]	M300 [MPa]
5-1	3.695	339.70	1.446	2.450	3.572
5-2	3.987	353.53	1.560	2.707	3.858
5-3	2.216	299.60	1.295	2.167	-
5-4	3.753	354.23	1.410	2.441	3.591
5-5	2.880	339.13	1.222	1.968	2.7779
5-6	4.154	368.60	1.524	2.581	3.628

Zkušební tělesa byla připravena a zkouška realizována dle normy ČSN ISO 37 na trhačím stroji T 2000 v laboratoři ALFA TECHNOLOGIES na FT UTB ve Zlíně. Výsledky jsou uvedeny v tabulce X a příloze P5. [21,26]

3.3.4 Strukturní pevnost

Strukturní pevnost je síla stanovená podle typu zkušebního tělesa a potřebná pro jeho přetržení při namáhání tahem za předepsaných podmínek zkoušky, vztažená k tloušťce zkušebního tělesa.

Zkouška spočívá v namáhání zkušebních těles, které se upevní v čelistech trhacího stroje, rovnoměrně se namáhají tahem a zaznamenává se nejvyšší síla, která je potřebná k přetržení zkušebního tělesa.



Obr.13 Zkušební tělesa pro zkoušku
strukturní pevnosti

Tabulka XI. Hodnoty strukturní pevnosti

č.směsi	strukturní pevnost [N.mm]
5-1	19.34
5-2	24.34
5-3	18.08
5-4	25.68
5-5	18.60
5-6	19.72

Zkušební tělesa byla připravena a zkouška realizovaná dle normy ČSN 62 1459 na trhacím stroji T 2000 v laboratoři ALFA TECHNOLOGIES na FT UTB ve Zlíně. Výsledky jsou uvedeny v tabulce XI a v příloze P6 [21,27]

3.3.5 Elektrické vlastnosti

3.3.5.1 Kapacita

Kapacita kondenzátoru C je součinitel úměrnosti mezi absolutní hodnotou elektrického náboje Q na jedné z jeho elektrod a potenciálovým rozdílem U mezi elektrodami. Hodnota kapacity je závislá pouze na geometrii elektrod kondenzátoru. Kapacita je číselně rovna náboji kondenzátoru při napětí jeden volt mezi jeho elektrodami. Jednotka kapacity je jeden farad = 1 F . Definiční vztah:

$$Q = C U \quad (1)$$

Tabulka XII. Hodnoty kapacity

Směs	5-1	5-2	5-3	5-4	5-5	5-6
Kapacita C [pF]	24,13	24,44	26,25	25,63	25,75	29,3

3.3.5.2 Indukčnost

Vlastní indukčnost L je konstanta úměrnosti mezi magnetickým tokem Φ_B , který prochází plochou vodivého závitu a proudem I , který závitem protéká a kterým je magnetický tok vytvářen. Její velikost závisí na tvaru a rozměrech cívky, není li cívka ve vakuu, pak i na magnetických vlastnostech prostředí. Pro vlastní indukčnost cívky o N závitů platí vztah:

$$L = N \Phi_B / I \quad (2)$$

Tabulka XIII. Hodnoty indukčnosti

Směs	5-1	5-2	5-3	5-4	5-5	5-6
Indukčnost L [H]	1040	1030	960	980	980	860

3.3.5.3 Vodivost

Vodivost G je definována jako převrácená hodnota odporu. Jednotkou vodivosti je jeden siemens = S .

$$G = 1/R \quad (3)$$

Tabulka XIV. Hodnoty vodivosti

Směs	5-1	5-2	5-3	5-4	5-5	5-6
Vodivost G [nS]	1,9	2,4	2,2	2,8	3,5	3,9

3.3.5.4 Odpor

Elektrický odpor R je konstanta úměrnosti mezi napětím U přiloženým mezi dva body elektrického obvodu a elektrickým proudem I , který tímto úsekem protéká. Jednotkou odporu je jeden ohm = 1 Ω . Definiční vztah:

$$U = R I \quad (4)$$

Tabulka XV. Hodnoty odporu

Směs	5-1	5-2	5-3	5-4	5-5	5-6
Odpor R [$M\Omega$]	510	420	440	350	280	240

3.3.5.5 Měrný odpor

Měrný elektrický odpor ρ je konstanta úměrnosti mezi intenzitou elektrického pole E ve sledovaném bodě obvodu a hustotou proudu J tímto místem procházejícím. Jednotkou měrného odporu je ohm-metr = Ωm . [28]

Tabulka XVI. Hodnoty měrného odporu

Směs	5-1	5-2	5-3	5-4	5-5	5-6
Měrný odpor Z [$M\Omega m$]	6,59	6,52	6,05	6,2	6,18	5,24

Zkoušky stanovení elektrických vlastností byly provedeny v laboratořích FT UTB ve Zlíně. Výsledky jsou uvedeny v tabulkách XII, XIII, XIV, XV a XVI.

3.4 Stanovení dynamických vlastností

Zkouška dynamických vlastností probíhala na zařízení RPA 2000 v laboratoři Demoroom ALFA TECHNOLOGIES na FT UTB ve Zlíně. Měřili jsme závislost smykového modulu a $\tan \delta$ na úhlu oscilace, před i po vulkanizaci.

Před vulkanizací

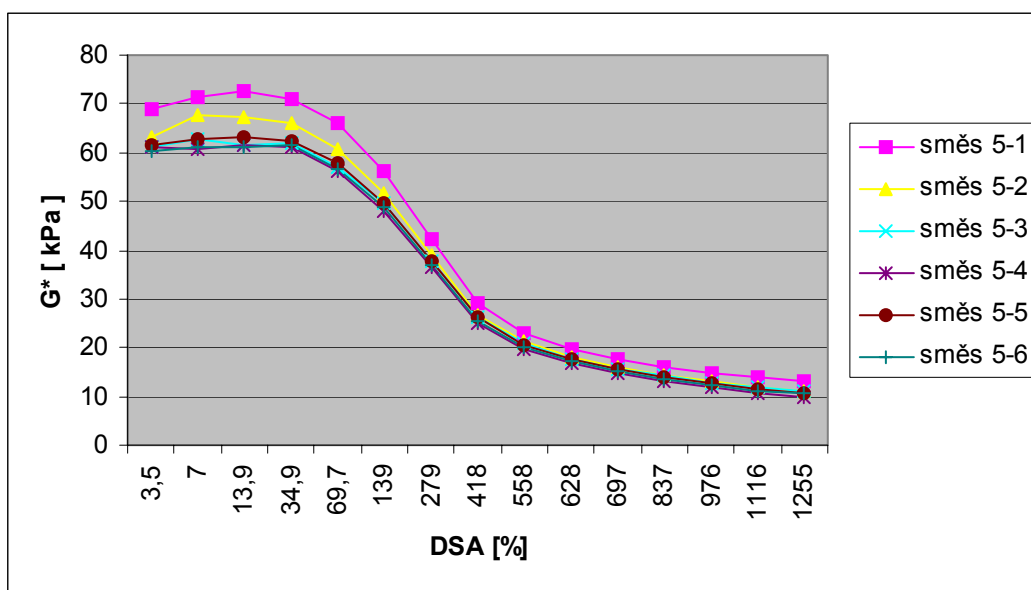
Zkouška probíhala při teplotě 100 ° C.

$$G^* = [(G')^2 + (G'')^2]^{1/2} \quad (5)$$

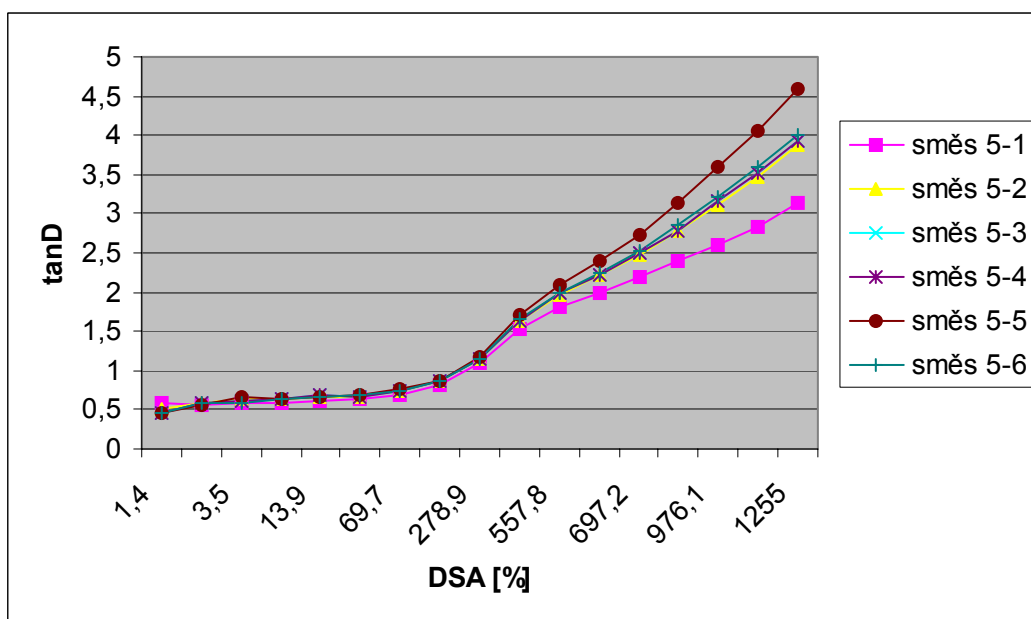
kde G^* je smykový modul.

$$\tan D = G'' / G' \quad (6)$$

kde $\tan D$ je ztrátový úhel, G'' je ztrátový modul a G' je účinný modul.



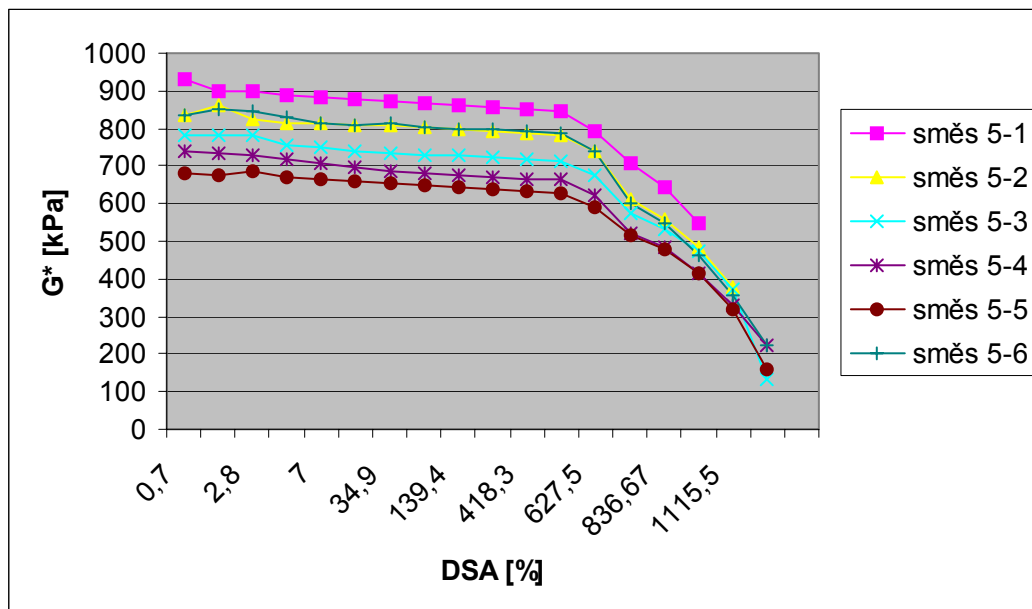
Obr.14 Graf závislosti smykového modulu na úhlu oscilace před vulkanizací



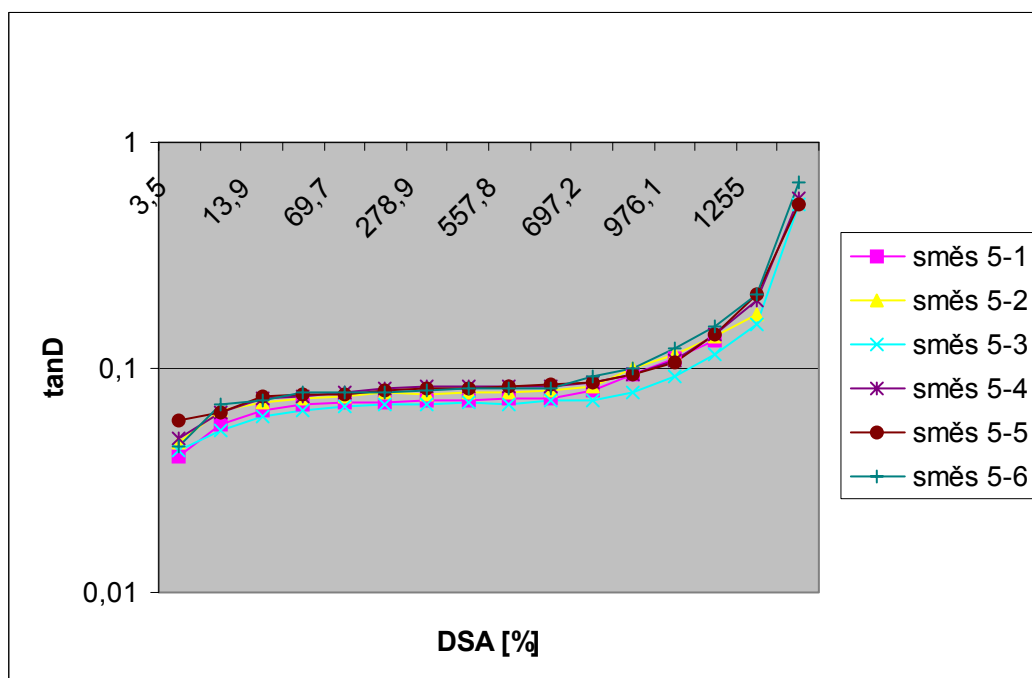
Obr.15 Graf závislosti $\tan D$ na úhlu oscilace před vulkanizací

Po vulkanizaci

Zkouška probíhala při teplotě 160° C.



Obr. 16 Graf závislosti smykového modulu na úhlu oscilace po vulkanizaci



Obr.17 Graf závislosti $\tan D$ na úhlu oscilace po vulkanizaci

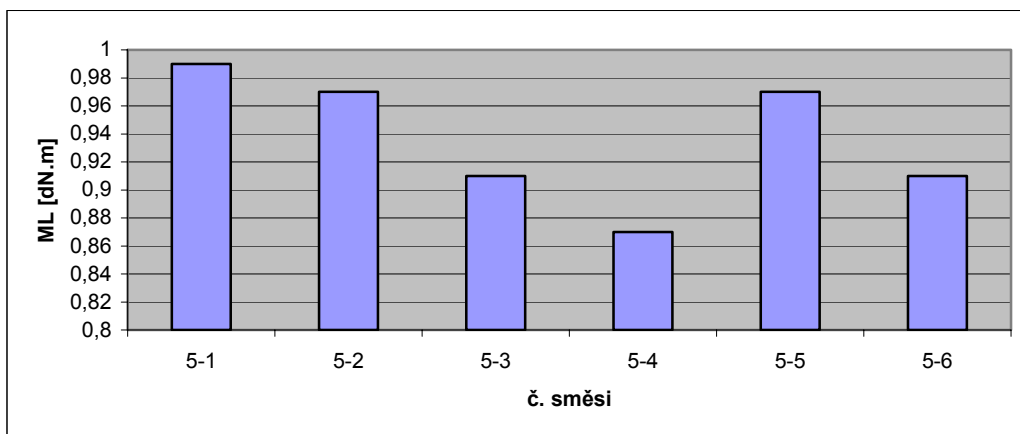
4. Diskuze

Ke zkouškám bylo použito šest kaučukových směsí. Na těchto směsích bylo provedeno osm druhů měření:

- stanovení vulkanizačních charakteristik
- stanovení tokových vlastností
- stanovení viskozity Mooney
- odrazová pružnost Schob
- tvrdost Shore A
- tahová zkouška
- strukturní pevnost
- stanovení elektrických vlastností

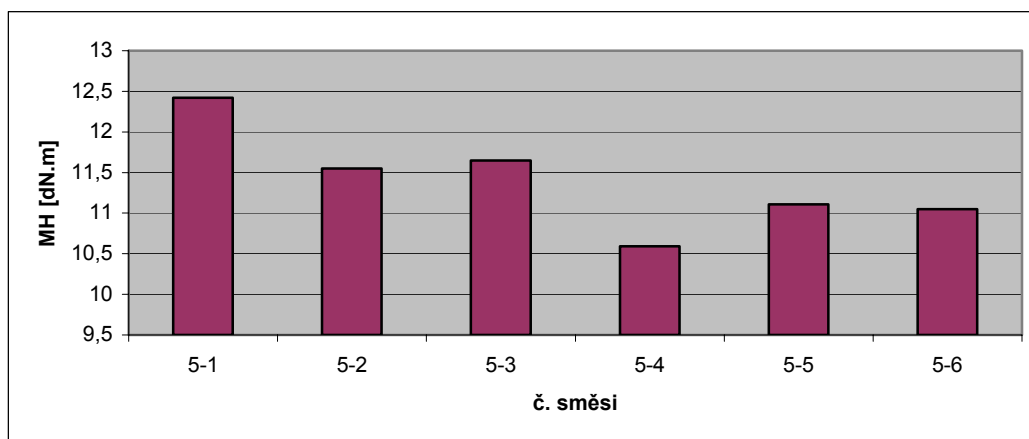
4.1 Vlastnosti kaučukových směsí

4.1.1 Vulkanizační charakteristiky



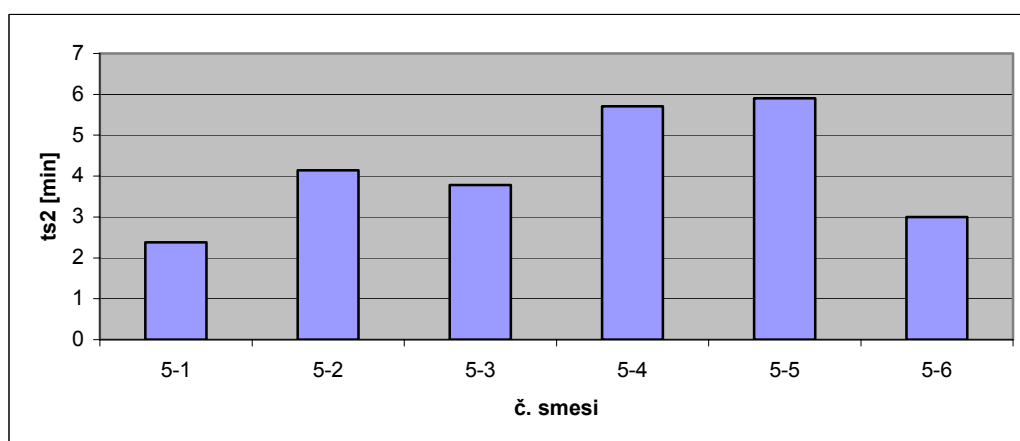
Obr. 18 Porovnání momentu ML

Z porovnání momentu v minimu je patrné, že hodnota ML směsi 5-4 je víc než dvakrát menší než u jiných směsí. Nejvyšší hodnotu ML má směs 5-1.

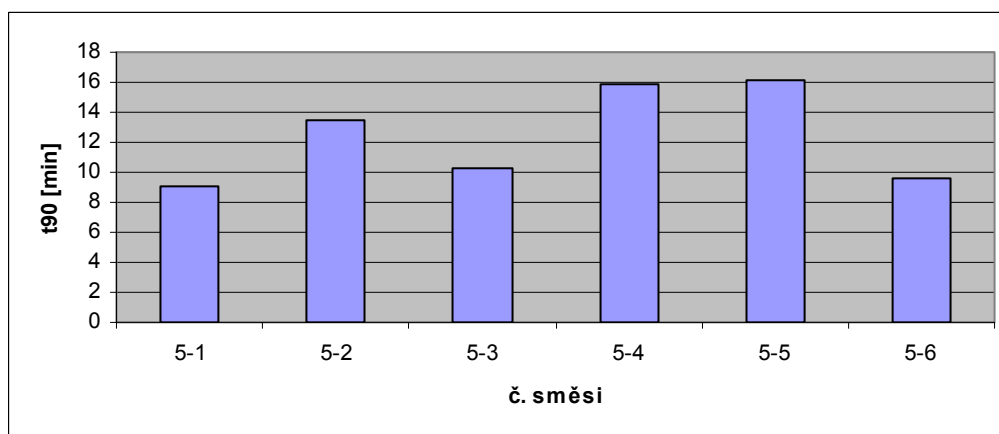


Obr. 19 Porovnání momentu MH

Pro porovnání hodnot maximálního momentu MH, platí obdobně jako pro stanovení minimálního momentu ML, že směs 5-4 má víc než dvakrát nižší hodnotu MH proti ostatním směsím a směs 5-1 má nejvyšší hodnotu MH.



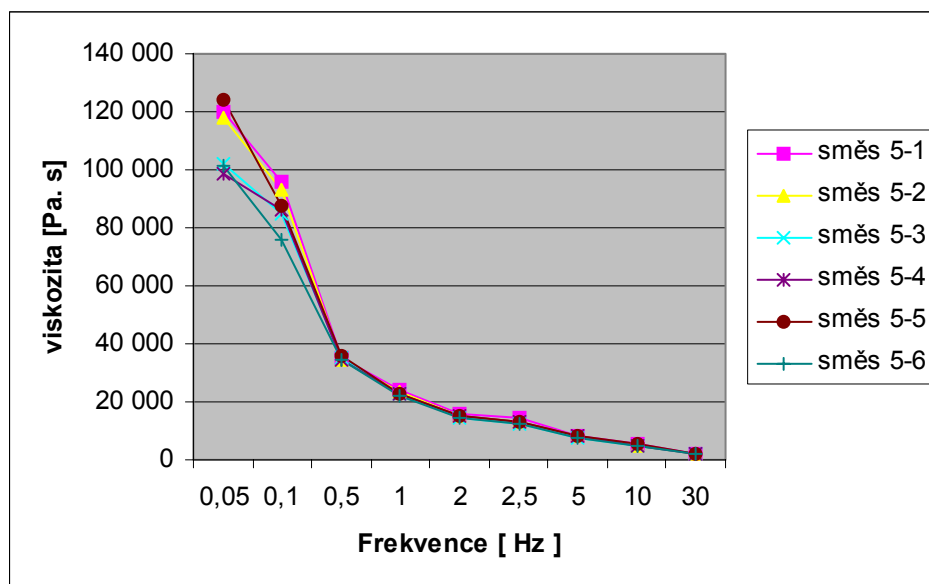
Obr.20 Porovnání bezpečnosti ts2



Obr.21 Porovnání doby vulkanizace t90

Z obrázku 20 a 21 vyplývá, že směsi 5-4 a 5-5, které obsahují kalcinované kaoliny U1M23 a U2M23 vulkanizují nejpomaleji, protože mají nejvyšší hodnoty t_{s2} a t_{90} . To může být způsobeno tím, že tyto kaoliny jsou zbytkové a nezaručují dostatečnou kvalitu kaučukovým směsím. Směsi 5-6 a 5-1 dosahují nejnižších hodnot t_{s2} a t_{90} a tím vulkanizují nejrychleji.

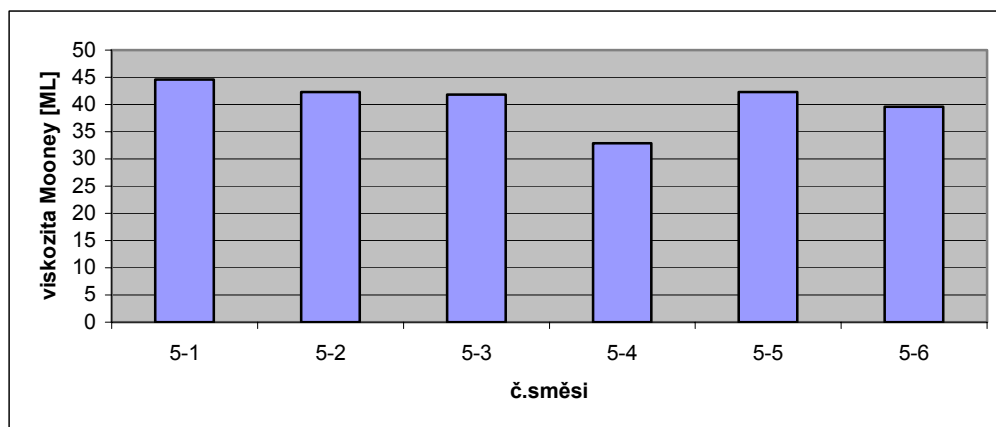
4.1.2 Tokové vlastnosti



Obr.22 Porovnání tokových vlastností

Z obrázku je patrné, že tokové vlastnosti jednotlivých kaučukových směsí se od sebe téměř neliší. Nedá se jednoznačně určit který druh kaolinu by dal směsím nejlepší tokové vlastnosti. Hodnoty všech kaolinů jsou přibližně stejné.

4.1.3 Viskozita Mooney ML 1+4 (100°C)

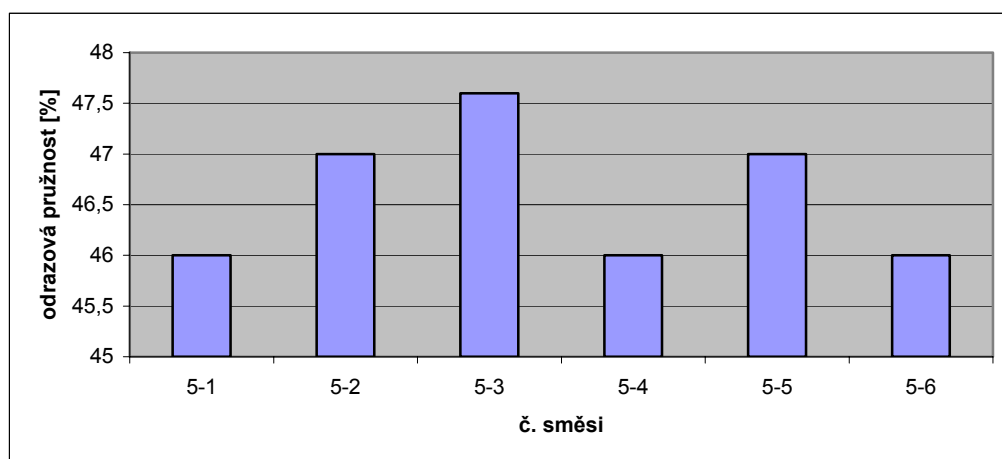


Obr.23 Porovnání viskozity Mooney

Nejnižší hodnotu viskozity Mooney má směs 5-4. Nejvyšší hodnotu viskozity Mooney má směs 5-1 a může to způsobovat vyšší ztužující účinek daného plniva. Všechny směsi mají přibližně stejné hodnoty, které se liší jen minimálně.

4.2 Vlastnosti vulkanizátů

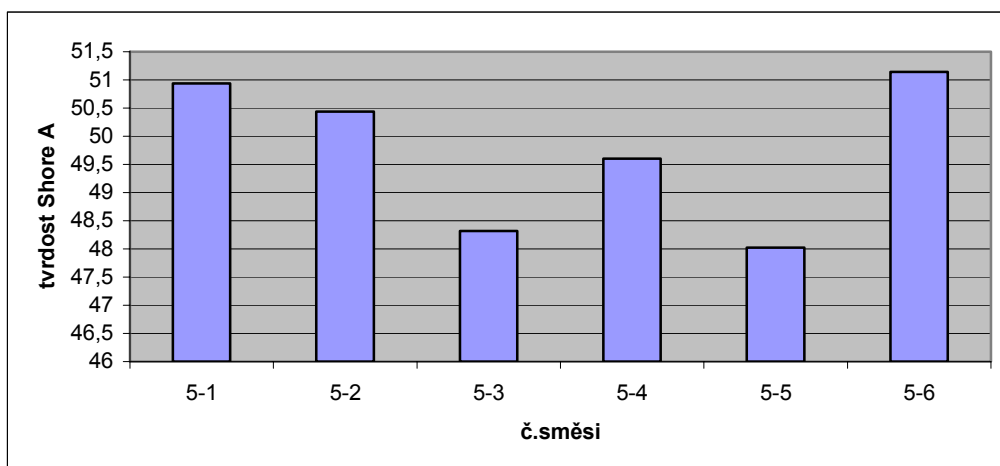
4.2.1 Odrazová pružnost na přístroji Schob



Obr.24 Porovnání odrazové pružnosti Schob

Nejnižších hodnot odrazové pružnosti dosahují směsi 5-1, 5-4 a směs 5-6. Jelikož odrazová pružnost je nepřímo úměrná ztužujícím schopnostem, lze říci, že tyto tři plniva dávají nejlepší ztužení vulkanizátů.

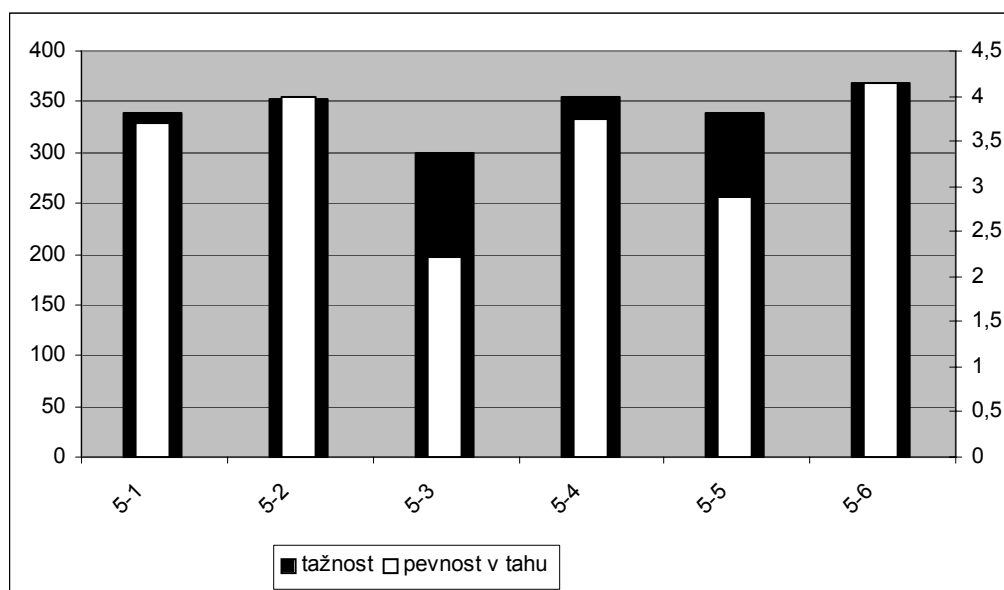
4.2.2 Tvrdość Shore A



Obr.25 Porovnání tvrdosti Shore A

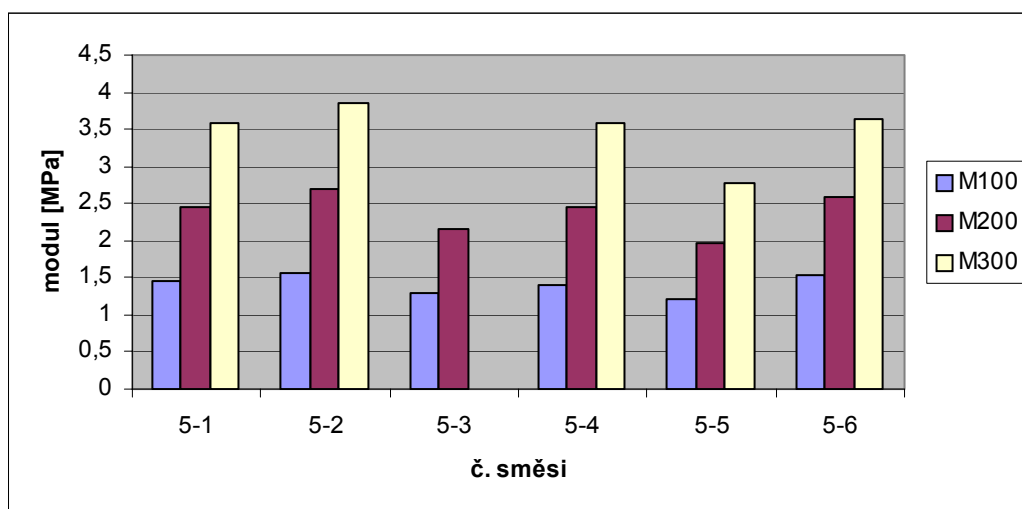
Nejvyšší hodnotu tvrdosti Shore A mají směsi 5-6 s delaminovaným kaolinem a 5-1 s kaolinem PoleStar 200R.. Z toho vyplývá, že tyto dva typy kaolinů dávají nejlepší ztužení kaučukových směsí. Nejnižší hodnoty tvrdosti Shore A mají směsi 5-5 a 5-3. Ostatní směsi mají hodnoty přibližně stejné.

4.2.3 Tahová zkouška



Obr. 26 Porovnání pevnosti v tahu a tažnosti

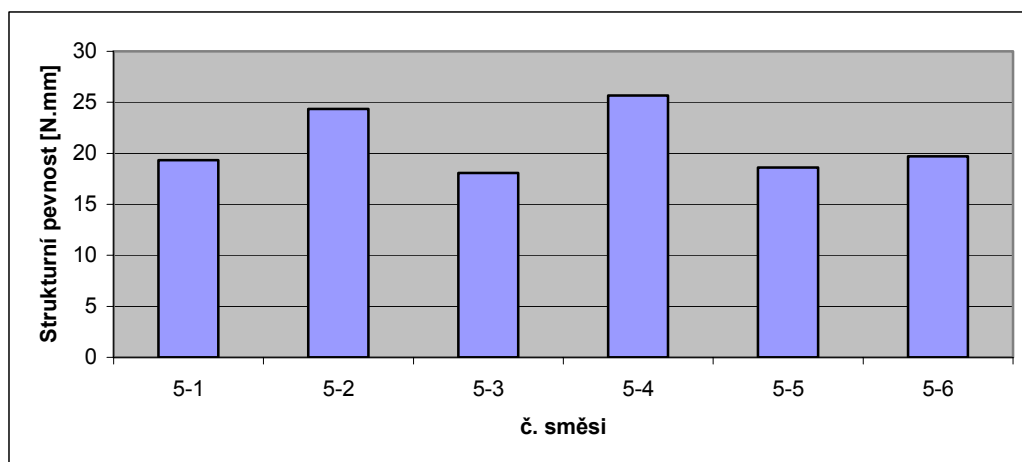
Z obrázku vyplývá, že nejvyšší pevnost v tahu a tažnost má směs 5-6, která obsahuje delaminovaný kaolin. Nejnižší hodnoty pevnosti v tahu a tažnosti má směs 5-3.



Obr.27 Porovnání modulů M100, M200 a M300

S rostoucí deformací kaučukových vulkanizátů dochází k růstu modulu. Nejvyšší hodnoty M100 a M200 mají směsi 5-2 a 5-6, nejnižší moduly M100 a M200 mají směsi 5-3 a 5-5. Modul 500 nedosáhla žádná se směsí a směs 5-3 nedosáhla ani M300. Nejvyšší M300 má směs 5-2.

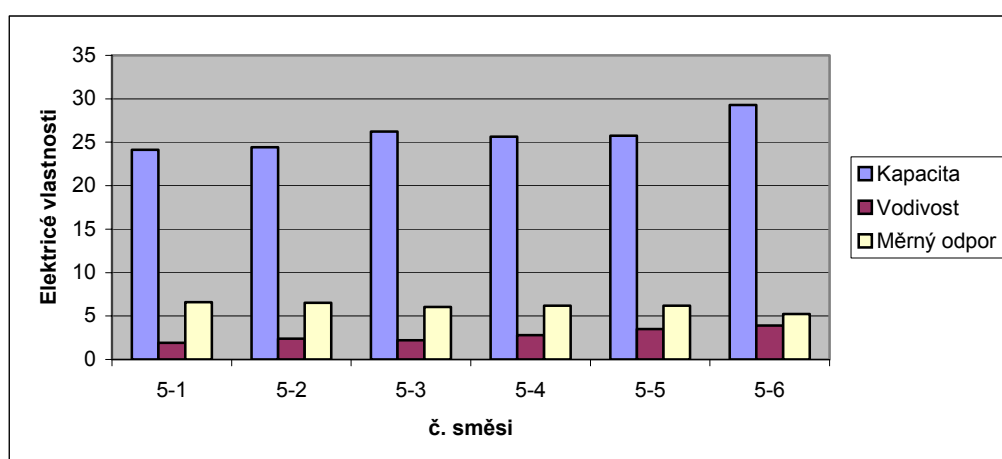
4.2.4 Strukturní pevnost



Obr.28 Porovnání strukturní pevnosti

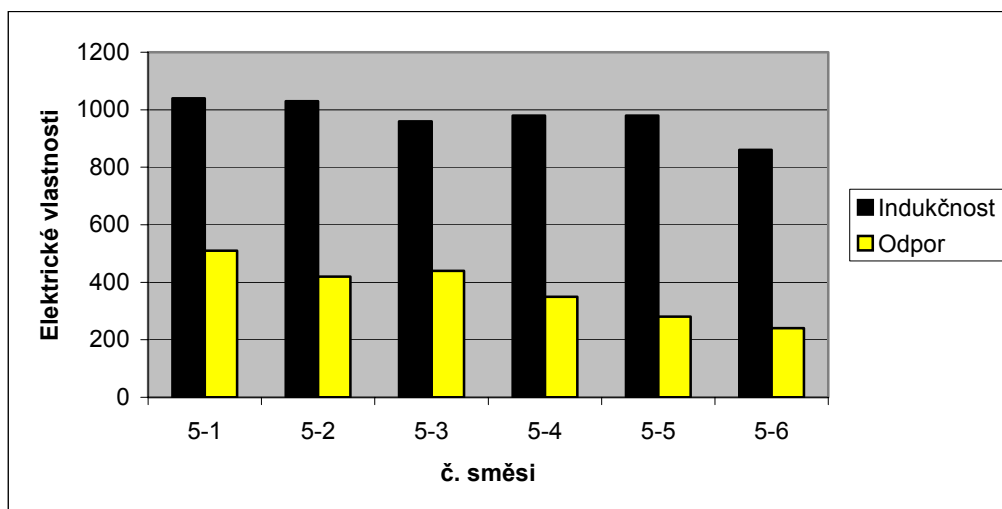
Z naměřených hodnot vyplývá, že nejvyšší strukturní pevnost má směs 5-4. To znamená, že tato směs je nejvíc odolná vůči růstu trhlin. Nejnižší hodnoty strukturní pevnosti mají směsi 5-3 a 5-5

4.2.5 Elektrické vlastnosti



Obr.29 Porovnání kapacity, vodivosti a měrného objemu

Nejvyšší kapacitu a vodivost má směs 5-6, která obsahuje delaminovaný kaolin. Nejnižší hodnoty kapacity a vodivosti má směs 5-1. To znamená, že směs 5-1 je nejlepší izolant.



Obr.30 Porovnání indukčnosti a odporu

Nejvyšší hodnotu odporu má směs 5-1 a nejnižší hodnotu odporu má směs 5-6, která obsahuje delaminovaný kaolin. Nejvyšší hodnoty indukčnosti mají směsi 5-1 a 5-2. Nejnižší hodnoty pak směs 5-6. Hodnoty všech směsi jsou přibližně stejné a liší se jen minimálně.

4.3 Dynamické vlastnosti

Z grafů závislosti smykového modulu na úhlu oscilace (obr.14 a 16) je zřejmé, že hodnoty smykového modulu po vulkanizaci jsou několika násobně vyšší. Je to způsobeno tím, že směs po zesíťování má větší odpor vůči deformaci.

Nejvyššího smykového modulu před i po vulkanizaci dosáhla směs 5-1, která obsahuje kaolin PoleStar 200R. Je to pravděpodobně způsobeno tím, že tento typ kaolinu má ve směsích nejvyšší ztužující účinky. Nejnižšího smykového modulu po vulkanizaci dosáhla směs 5-5, která obsahuje kalcinovaný kaolin U2M23.

Z grafů závislosti $\tan D$ na uhlu oscilace (obr.15 a 17) je patrné, že hodnoty $\tan D$ po vulkanizaci jsou nižší než před vulkanizací. To znamená, že po zesíťování je směs více elastická, kvůli větší hustotě příčných vazeb mezi řetězci a nevzniká tam tak velký ztrátový uhel jako před vulkanizací.

Hodnoty všech typů kaolinů jsou téměř stejné. To znamená, že vlastnosti těchto plniv jsou podobné a nemají rozdílný vliv v tomhle případě na dynamické vlastnosti směsi.

ZÁVĚR

Diplomová práce se zabývá přípravou směsí, stanovením vulkanizačních charakteristik a mechanických vlastností šesti kaučukových směsí. Cílem bylo porovnat vliv jednotlivých druhů kaolinů na vlastnosti směsi na bázi butadien-styrenového kaučuku.

Pět směsí obsahuje kalcinovaný kaolin a jedna směs delaminovaný kaolin. Z vulkanizačních charakteristik vyplývá, že nejlepších vulkanizačních časů (nejnižších) dosáhla směs s delaminovaným kaolinem a směs plněná kaolinem PoleStar 200R. Nejpomaleji vulkanizují směsi plněné zbytkovými kaoliny.

Z tahové zkoušky vyplývá, že nejlepší pevnost v tahu a tažnost dosáhla směs, která obsahuje delaminovaný kaolin.

Z měření odrazové pružnosti a tvrdosti je patrné, že směs plněná delaminovaným kaolinem a směs plněná kaolinem PoleStar 200R, dávají lepší ztužení směsí než ostatní typy kaolinů.

Všechny zkoumané vlastnosti kaučukových směsí i vulkanizátů se od sebe lišili jen minimálně, takže se nedá s určitostí říct, že by některý typ kaolinu byl výrazně lepší.

SEZNAM OBRÁZKŮ

- Obr.1 Základní tvary částic-poměr stran a příklady plniv
- Obr.2 Princip funkce vazebných činidel na povrchu částic plniva
- Obr.3 Struktura porcelánového jílu před zpracováním
- Obr.4 Morfologie kaolínu – destičkové částice
- Obr.5 Struktura silikátové vrstvy – spojené silikátové prstence
- Obr.6 Struktura kalcinovaného kaolínu
- Obr.7 Schéma výroby kanálových sazí
- Obr.8 Schéma výroby retortových sazí
- Obr.9 Schéma výroby termických sazí
- Obr.10 Schéma principu RPA
- Obr.11 Sinusové napětí aplikované na zkušební vzorek.
- Obr.12 Schéma principu viskozimetru Mooney
- Obr.13 Zkušební tělesa pro zkoušku strukturní pevnosti
- Obr.14 Graf závislosti smykového modulu na úhlu oscilace před vulkanizací
- Obr.15 Graf závislosti $\tan \delta$ na úhlu oscilace před vulkanizací
- Obr.16 Graf závislosti smykového modulu na úhlu oscilace po vulkanizaci
- Obr.17 Graf závislosti $\tan \delta$ na úhlu oscilace po vulkanizaci
- Obr.18 Porovnání momentu ML
- Obr.19 Porovnání momentu MH
- Obr.20 Porovnání bezpečnosti t_{s2}
- Obr.21 Porovnání doby vulkanizace t_{90}
- Obr.22 Porovnání tokových vlastností
- Obr.23 Porovnání viskozity Mooney
- Obr.24 Porovnání odrazové pružnosti Schob
- Obr.25 Porovnání tvrdosti Shore A
- Obr.26 Porovnání pevnosti v tahu a tažnosti
- Obr.27 Porovnání modulů M100, M200 a M300
- Obr.28 Porovnání strukturní pevnosti
- Obr.29 Porovnání kapacity, vodivosti a měrného objemu
- Obr.30 Porovnání indukčnosti a odporu

SEZNAM TABULEK

Tabulka I. Příklady aktivátorů sírné vulkanizace pro směsi se silikou

Tabulka II. Receptura směsi

Tabulka III. Použité typy plniva

Tabulka IV. Vulkanizační charakteristiky

Tabulka V. Hodnoty viskozity u jednotlivých frekvencí

Tabulka VI. Hodnoty $\tan \delta$ u jednotlivých frekvencí

Tabulka VII. Hodnoty viskozity Mooney

Tabulka VIII. Hodnoty odrazové pružnosti

Tabulka IX. Hodnoty tvrdosti Shore A

Tabulka X. Hodnoty tahové zkoušky

Tabulka XI. Hodnoty strukturní pevnosti

Tabulka XII. Hodnoty kapacita

Tabulka XIII. Hodnoty indukčnosti

Tabulka XIV. Hodnoty vodivosti

Tabulka XV. Hodnoty odporu

Tabulka XVI. Hodnoty měrného odporu

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

SBR – Butadien-styrenový kaučuk

dsk- Díl na 100 dílů kaučuku

KJ - kaolin pro výrobu porcelánu a jemné keramiky

KK - kaolin pro keramický průmysl

KP - kaolin pro papírenský průmysl

KT - kaolin titaničitý

KZ - kaolin živcový

PbO - oxid olovnatý

MgO – oxid horrečnatý

TiO₂ – oxid titaničitý

ZnO – oxid zinočnatý

MBT – 2-merkaptobenzothiazol

MBTS – bis(2-benzothiazyl)disulfid

DPG – difenylguanidin

RPA - Kaučukový procesový analyzátor

ML – minimální kroutící moment

MH – maximální kroutící moment

t₉₀ – doba vulkanizace směsi (vulkanizační optimum)

ts₂ - bezpečnost

MV2000 – vizkozimetr Mooney

T2000 – trhací stroj

η – viskozita [Pa.s]

C – kapacita [pF]

L –indukčnost [H]

G – vodivost [nS]

R- odpor [M Ω]

Z - měrný odpor [M Ω m]

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] www.quido.cz/objevy/guma.htm, 5.3.2005
- [2] Mleziva J.: Polymery-výroba, struktura, vlastnosti a použití, 1.vydání,1993
- [3] Ing. Josef Špaček, Csc.: Technologie gumárenská a plastikářská II; 1.vydanie, VUT Brno,1980
- [4] Franta I. a kolektiv: Zpracování kaučukových směsí a vlastnosti pryže, 2.vydání, SNTL Praha, 1969
- [5] Prof. Ing. Dr. Franta I. a kol.: Gumárenské suroviny, 2.vydání, SNTL Praha, 1979,
- [6] Marcín J.: Vulkanizace, 2. vydání, SNTL Praha, 1977
- [7] Blažej A., Pokludová E.: Polyméry v kožiarskom, obuvníckom a galantérnom priemysle, 1. vydání, Alfa Bratislava, 1980
- [8] Černý F.: Chemická technologia polymerů, SNTL Praha, 1982
- [9] Plasty a kaučuk, Ročník 40/2003, č.11,str.324-326
- [10] Ciullo P. a Hewitt N: The rubber formulary, New York, USA 1999
- [11] Ciullo P. a Hewitt N: Industrial minerals and their uses, New Jersy, USA 1996
- [12] R.T. Vanderbilt Copany, Inc.: Minerals Fillers for Rubber, Kaolin Clay
- [13] Ciullo P.: Functional Silicate Fillers: Basic Principles, Norwalk,2002
- [14] www.knovel.com, 21.1. 2005
- [15] www.geofond.cz/dokumenty%5Crocenkanerudy99/html/kaolin.html, 16.2.2005
- [16] Maláč J.: Suroviny, směsi, zkoušení, přednášky jaro 2004
- [17] <http://www.knovel.com/knovel2/SearchResults.jsp>, 3.3.2005
- [18] Rubber testing,Vishu Shahm,Consultek Brea, California
- [19] Effect of polymer-filler and filler-filler interactions on dynamic properties of filled vulcanizates, Rubber Chemistry and Technology, Wang, Meng-Jiao, Jul/Aug 1998
- [20] www.alpha-technoogies.com, 17.2.2005
- [21] Schatz M. a Vondráček P.: Zkoušení polymerů (Skripta), Praha, 1978)
- [22] ČSN 62 1415 Stanovení viskozity a navulkanizování na viskozimetru Mooney
- [23] ČSN 62 1480 Stanovení odrazové pružnosti na přístroji Schob
- [24] Kubík J., Zytka A.: Zkušební metody v gumárenství
- [25] ČSN ISO 7619 Stanovení tvrdosti vtlačováním pomocí kapesních tvrdoměrů
- [26] ČSN ISO 37 Stanovení tahových vlastností
- [27] ČSN 62 1459 Stanovení strukturní pevnosti
- [28] Halliday, D., Resnick, R., Walker, J., Fyzika, Nakladatelství VUTIUM 2000

SEZNAM PŘÍLOH

P1	Vulkanizační charakteristiky
P2	Viskozita Mooeny
P3	Odrazová pružnost Schob
P4	Tvrdost Shore
P5	Tahová zkouška
P6	Strukturní pevnost