

Hodnocení procesu flokulace sazí v kaučukových směsích

Bc. Michaela Matošková

Diplomová práce
2014



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2013/2014

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Michaela Matošková**
Osobní číslo: **T130021**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Hodnocení procesu flokulace sazí v kaučukových směsích**

Zásady pro vypracování:

Cílem této práce je připravit standardizované kaučukové směsi, které obsahují různé typy sazí. Receptura směsí je v souladu s ASTM. Následně vyhodnotit vliv jednotlivých typů sazí na reologické vlastnosti kaučukových směsí. Měření reologických vlastností se provádí na reometru "Die reometer - RPA 2000".

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

Literatura:

MARK, J. E., ERMAN, B., EIRICH, F. R., The Science and Technology of Rubber, 3rd Ed., Elsevier Academic Press, Burlington, 2005, ISBN 0-12-464786-3.

CIESIELSKI, A., An Introduction to Rubber Technology, Rapra Technology Limited, Shrewsbury, 1999, 179 p., ISBN 1-85957-150-6.

BARLOW, F. W., Rubber compounding: principles, materials and techniques, Marcel Dekker, New York, 1993, 294 p., ISBN 0-8247-8968-7.

DICK, J. S., Rubber Technology, Hanser Publishers, München, 2001, ISBN 3-446-19186-0.

MALÁČ, J., Gumárenská Technologie, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Jakub Kadlčák

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce:

10. ledna 2014

Termín odevzdání diplomové práce:

14. května 2014

Ve Zlíně dne 11. února 2013


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




Ing. Lubomír Beníček, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: Michaela Matošková

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 obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 14. 5. 2014



.....

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 užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

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

ABSTRAKT

V této diplomové práci jsou popsány jednotlivé typy sazí, porovnány jejich charakteristické vlastnosti a chování v různých kaučukových maticích (EPDM, NR a SBR). Chování je porovnáno především z pohledu flokulace sazí v kaučukové matici. K flokulaci plniva dochází v kaučukových směsích po procesu míchaní, kdy se působením fyzikálních sil shlukují sazové agregáty a vytvoří aglomeráty. Speciální pozornost je věnována rozdílným vlastnostem sazí, které do velké míry ovlivňují vlastnosti kaučukové směsi a tedy i výrobu a kvalitu výrobků. Stejně tak má druh sazí vliv na průběh a rychlost flokulace. Konkrétně je v této práci zkoumán vliv viskozity matrice, velikost částic resp. velikosti jejich povrchu a vliv struktury sazí na flokulační proces.

Klíčová slova: saze, flokulace, kaučuková směs, viskozita, aglomerát

ABSTRACT

In this master, different types of carbon black, their characteristics and behaviour in various rubber matrices are described (EPDM, NR and SBR). The behaviour is considered from a flocculation process of carbon black in a rubber matrix point of view. The flocculation process proceeds after a mixing when aggregates due to physical forces reaggregate forming agglomerates. The special focus is given to different carbon black properties which significantly influence performance of rubber compounds and final products as well as progress and kinetic of the flocculation. In this work the influence of matrix viscosity, carbon black particle size, respectively their surface area and structure complexity on the flocculation process are investigated.

Keywords: carbon black, flocculation, rubber, compound, viscosity, agglomerate

Úvodem své práce bych chtěla poděkovat vedoucímu mé diplomové práce panu Ing. Jakubu Kadlčákovi za odborné vedení, cenné rady, trpělivost, ochotu a poskytnutí podkladových materiálů pro tvorbu mé diplomové práce.

Dále bych chtěla tímto poděkovat mé rodině a přátelům za obrovskou podporu při mém studiu na vysoké škole.

Tato práce byla napsána za finanční podpory Interní grantové agentury Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně (reg. číslo: IGA/FT/2013/012) financované ze zdroje specifického univerzitního výzkumu.

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

Motto:

„Trpělivost je nejlepší prostředek proti všem potížím.“

Plautus

OBSAH

| | |
|---|-----------|
| ÚVOD..... | 10 |
| I TEORETICKÁ ČÁST..... | 11 |
| 1 SKLADBA GUMÁRENSKÉ SMĚSI | 12 |
| 1.1 KAUČUK..... | 13 |
| 1.1.1 Přírodní kaučuk (NR)..... | 15 |
| 1.1.2 Butadien-styrenový kaučuk (SBR) | 16 |
| 1.1.3 Etylen - propylenové kaučuky (PDM a EPDM) | 17 |
| 1.2 VULKANIZAČNÍ SYSTÉM | 18 |
| 1.2.1 Síra | 18 |
| 1.2.2 Ostatní vulkanizační činidla | 18 |
| 1.2.3 Urychlovače vulkanizace | 19 |
| 1.2.4 Aktivátory vulkanizace | 20 |
| 1.3 ANTIDEGRADANTY..... | 20 |
| 1.3.1 Antioxidanty..... | 21 |
| 1.3.2 Antiozonanty | 21 |
| 1.4 PLNIVA..... | 22 |
| 2 SAZE..... | 23 |
| 2.1 VÝROBA SAZÍ | 23 |
| 2.1.1 Kanálové saze..... | 25 |
| 2.1.2 Retortové saze | 25 |
| 2.1.3 Termické saze..... | 27 |
| 2.1.4 Lampové a forsunkové saze | 27 |
| 2.1.5 Acetylenové saze..... | 28 |
| 2.2 CHARAKTERIZACE SAZÍ..... | 28 |
| 2.2.1 Měrný povrch | 28 |
| 2.2.2 Struktura..... | 29 |
| 2.3 KLASIFIKACE SAZÍ..... | 30 |
| 3 ZPRACOVÁNÍ GUMÁRENSKÉ SMĚSI | 32 |
| 3.1 PROCES MÍCHÁNÍ..... | 33 |
| 3.2 MÍCHACÍ ZAŘÍZENÍ | 34 |
| 4 FLOKULACE..... | 38 |
| 4.1 MECHANISMUS FLOKULACE | 39 |
| 4.2 KINETIKA FLOKULACE..... | 39 |
| II PRAKTICKÁ ČÁST | 41 |
| 5 KAUČUKOVÉ SMĚSI | 42 |
| 5.1 PŘÍPRAVA ZKUŠEBNÍCH VZORKŮ | 42 |
| 5.1.1 Míchání směsí | 45 |
| 5.1.2 Podmínky | 46 |
| 5.1.3 Zkušební tělíska | 46 |
| 6 MĚŘENÍ REOLOGICKÝCH VLASTNOSTÍ NA OSCILAČNÍM REOMETRU RPA 2000 | 47 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 6.1 | DYNAMICKÁ VISKOZITA | 48 |
| 6.1.1 | Podmínky měření | 48 |
| 6.2 | FLOKULAČNÍ PROCES | 48 |
| 6.2.1 | Podmínky měření | 49 |
| 7 | VÝSLEDKY A DISKUZE ZÍSKANÝCH DAT | 50 |
| 7.1 | DYNAMICKÁ VISKOZITA | 50 |
| 7.1.1 | Reálná složka dynamické viskozity | 50 |
| 7.2 | HODNOCENÍ FLOKULAČNÍHO PROCESU | 52 |
| 7.2.1 | Vliv sazí na flokulační proces | 52 |
| 7.2.2 | Vliv matrice na proces flokulace..... | 54 |
| 8 | ZÁVĚR..... | 59 |
| | SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY..... | 60 |
| | SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK..... | 67 |
| | SEZNAM OBRÁZKŮ | 71 |
| | SEZNAM TABULEK..... | 72 |

ÚVOD

Objevení přírodního kaučuku a později vyvinutí syntetické pryže, odstartovalo obrovský rozvoj gumárenských výrobků, nejen v automobilovém průmyslu. Dnes jsou výrobky z pryže běžnou součástí našeho života. Za posledních několik desítek let zaznamenal vývoj v gumárenském průmyslu velký posun. Vyvíjejí se speciální syntetické kaučuky, které mají konkrétní požadované vlastnosti a jsou schopny nahradit i jiné materiály, které jsou příliš nákladné.

Vlastnosti kaučukové směsi neovlivňuje pouze druh kaučuku. Kvalitu a vlastnosti směsi, stejně jako výrobní podmínky a vlastnosti výrobku, můžeme ovlivnit složením směsi a množstvím jednotlivých přísad.

V tomto případě je pozornost zaměřena na použití různých druhů sazí, jako plniva do tří odlišných kaučukových matic.

Dalším důležitým faktorem ovlivňujícím kvalitu gumárenské směsi je její správné a dostatečné zamíchání. Směs musí být homogenní - dokonalý rozptyl jednotlivých komponentů v celém objemu směsi. Míchání je energeticky náročné, proto je nutné, aby míchání probíhalo co nejkratší potřebnou dobu. Jinak by mohlo dojít k znehodnocení směsi např.: navulkanizací.

Některé přísady mají po zamíchání tendenci se ve směsi pohybovat vlivem přitažlivých sil a měnit tak vlastnosti a homogenitu směsi. Saze tvoří aglomeráty - shluky, které jsou rozrušovány při míchání. Po zpracování jsou saze schopny částečně toto seskupení částic obnovit. Tento proces se obecně nazývá flokulace. Tato práce je zaměřena na pozorování flokulačního procesu různých typů sazí v různých kaučukových maticích. Motivací je, že flokulace významně ovlivňuje finální vlastnosti plněných gumárenských výrobků, a proto je důležité se na tento jev zaměřit.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 SKLADBA GUMÁRENSKÉ SMĚSI

Gumárenská směs je meziproduktem při výrobě pryže. Je to komplexní disperzní soustava přísad homogenně rozptýlených případně rozpuštěných v matrici, kterou je v gumárenském průmyslu standardně kaučuk nebo směs kaučuků [1].

V gumárenských směsích se obvykle koncentrace přísad označuje jednotkou dsk (díl na sto dílů kaučuku) nebo phr (z anglického parts per hundred rubber) [13, 28].

Při vývoji směsi se obvykle sledují tři cíle:

- zpracovatelnost na strojích,
- zajištění požadovaných vlastností výrobků,
- dosažení nízkých materiálových i výrobních nákladů.

Požaduje se vyvážené splnění všech tří cílů. Nestačí řešení jednoho nebo dvou z nich. Standardně používaná gumárenská směs se skládá z několika základních složek a příklad receptury je uveden v Tab. 1.

Tab. 1 Rámcová receptura směsi saze [6]

| Složka směsi | Množství [dsk] |
|--------------|----------------|
| SMR | 100,0 |
| SBR 1723 | 0,0 |
| R 300 | 50,0 |
| Olej | 0,0 |
| ZnO | 5,0 |
| Stearin | 3,0 |
| MBTS | 0,6 |
| Síra | 8,0 |
| Celkem | 166,6 |

Nejdůležitější složkou směsi je kaučuk, který dává výrobku specifické fyzikálně – mechanické vlastnosti, jako je elasticita, vratná deformace, tažnost. Kaučuk sám o sobě, ale nemá všechny potřebné vlastnosti. Pevnost a odolnost proti oděru a rozpouštědlům získává, až po síťování. Proto další důležitou složkou gumárenské směsi je vulkanizační systém. Vulkanizační systém se skládá především z vulkanizačního činidla, které způsobí vytvoření sítě mezi kaučukovými řetězci a tím zajistí potřebné vlastnosti. Dalšími komponenty vulkanizačního systému pak jsou aktivátory vulkanizace a urychlovače vulkanizace. Ty zařídí

efektivnější a rychlejší průběh vulkanizace, čímž předcházíme možné tepelné degradaci kaučuku [7, 17, 29].

Nepřehlédnutelnou složkou gumárenské směsi je bez pochyb plnivo. Plniv je velká řada, dělíme je na aktivní, semi-aktivní a neaktivní. Obecně ve vulkanizátu mají funkci ztužovací, snižují elasticitu a další fyzikálně - mechanické vlastnosti a v neposlední řadě snižují cenu výrobku.

Antidegradanty zabraňují gumárenskému výrobku předčasně podléhat degradaci. Podle typu degradace, potom rozlišujeme antiozonanty, antioxidanty apod.

Do kaučukové směsi je možné zakomponovat řadu dalších přísad, jako například oleje, které jen mírně upravují zpracovatelské podmínky vulkanizátu, nebo barviva, která zlepšují vzhled výrobku [11].

V následujících kapitolách budou jednotlivé komponenty dále podrobně popsány.

1.1 Kaučuk

Kaučuky jsou polymerní materiály přírodního nebo syntetického původu, vyznačující se zejména velkou pružností, tedy schopností se pod účinkem vnějších sil výrazně deformovat (až 1000 %) a po uvolnění působící síly se opět vrátit do původního stavu [16].

Pevnost kaučukových materiálů je podstatně menší než mají jiné látky (kov, kůže a dřevo), ale stále ještě stačí k tomu, aby kaučukové materiály vyhověly požadavkům kladeným na ně při jejich použití. Menší pevnost je však mnohonásobně vyvážena jejich vysokou pružností, která je činí nepostradatelnými pro řadu různých výrobků a aplikací [8].

Kaučuky jsou hmoty značné relativní molekulové hmotnosti. Jejich střední relativní molekulová hmotnost však není konstantní, nýbrž mění se podle toho, jak bylo s kaučukem před zpracováním zacházeno.

Kaučuky se podle povahy monomerů rozpouštějí v některých kapalinách, při čemž vodítkem je polarita kaučuků i rozpouštědel. Platí, že polární kaučuk se bude rozpouštět v polárním rozpouštědle.

Teplota skelného přechodu (T_g)kaučuků se významně nemění ani přidávkem plniv ani vulkanizací a standardně se pohybuje pod hodnotou $-40\text{ }^\circ\text{C}$. Interval zesklennění lze posouvat k nižším teplotám přidávkem změkčovadel.

Zahříváním na vyšší teplotu kaučuk měkne, stává se lepivým a při teplotách nad 200 °C dochází k jeho degradaci. Některé kaučuky delším zahříváním na vyšší teplotu síťují a tvrdnou. Zvýšená teplota způsobuje tedy ve struktuře hluboké změny, které jsou nevratné.

Technicky nejvýznamnější vlastností kaučuků je schopnost vulkanizace, tj. vytváření pevných chemických vazeb mezi jejich makromolekulami, čímž se omezuje jejich vzájemný pohyb a částečně plastický materiál přechází na vysoce elastický [16, 17, 29].

V současnosti se v gumárenském průmyslu využívá celá řada typů kaučuků a jejich kombinací. Vzhledem k tomu, že se v této práci pracovalo konkrétně s typy kaučuku přírodního, butadien - styrenového kaučuku a etylen – propylenový kaučuk, je jim v následujících kapitolách věnována zvýšená pozornost.

Základní surovinou pro výrobu každého kaučuku je latex. Latex se vyskytuje v kaučukonosných rostlinách jako bílá tekutina, podobná mléku. Je to koloidní disperze, obsahující kaučukové částice rozptýlené ve vodném prostředí - tzv. sérum [14]. Kromě kaučuku a vody obsahuje ještě jiné sloučeniny jako bílkoviny, aminokyseliny, tříslovinu, atd. [8].

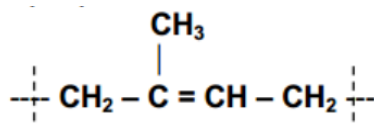
Latex je obsažen ve zvláštních oválných buňkách, které jsou uloženy v nové kůře (mezi kůrou a dřevem) po celém povrchu stromu. Latex standardně obsahuje mezi osmi a deseti procenty sušiny. Kaučukové částice, tvořené agregáty molekul kaučukového uhlovodíku, mají kulový nebo oválný tvar a pod mikroskopem vykazují Brownův pohyb [9, 14].

Čerstvý latex je slabě alkalický až neutrální (pH 7,0 až 7,2). Stáním na vzduchu však pH klesá na 5,8 a není-li přidáno stabilizační činidlo, nastává samovolná koagulace.

Latex lze koagulovat různými způsoby: přidávkem kyselin, roztokem solí některých kovů (např. vápníku, hořčíku, zinku, hliníku), alkoholů atd. Roztoky hydroxidů alkalických kovů latex nekoagulují, působí-li však delší dobu na proteiny v latexu obsažené, je výsledný kaučuk získaný odpařením lepivý. Latex se dále koaguluje varem, vymražením, dehydratací, třením a podobně [9].

Jak již bylo zmíněno, přírodní latex během několika hodin stání samovolně koaguluje. Aby se mohl v tekutém stavu delší dobu uchovávat, koncentrovat, dopravovat a dále zpracovávat musí se stabilizovat. Nejčastějším způsobem je přidávek amoniaku. Amoniak zvyšuje pH latexu, působí antisepticky tím, že zabraňuje činnosti bakterií a enzymů, a konečně sráží nestabilizující ion Mg^{2+} . Jeho výhodou je, že je těkavý a že jeho obsah lze podle potřeby snížit větráním, také jej lze vázat přidávkem formaldehydu [6, 29].

1.1.1 Přírodní kaučuk (NR)



Obr. 1 Chemický vzorec přírodního kaučuku [17]

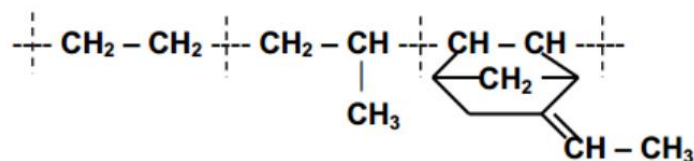
Přírodní kaučuk je téměř ze 100 % 1,4 - izopren. Získává se z latexu, nejčastěji z rostliny *Hevea Braziliensis*. Tři, v současné době, největší světoví producenti přírodního kaučuku jsou Thajsko, Indonésie a Malajsie. První kaučukové rostliny se však do světa rozšířily z Jižní Ameriky, odkud je přivezl Kryštof Kolumbus kolem roku 1500. Trvalo však dalších téměř tři sta let, než našel kaučuk první uplatnění. V polovině 18. století se začaly kaučukové kostičky používat ke gumování písma třením papíru. Významnějším využitím pak bylo užití přírodního kaučuku jako lepidla, které vzniklo po jeho rozpuštění v terpentýnu. K prvnímu komerčnímu využití kaučuku došlo na konci 18. století, kdy se začal používat k impregnaci textilu. Možnost vulkanizace přírodního kaučuku sírou, byla zjištěna v roce 1844 a gumárenský průmysl se tak mohl naplno rozběhnout [7, 18, 19].

Většina dodávaných přírodních kaučuků má v důsledku vysoké molekulové hmotnosti vysokou viskozitu a musí být před zpracováním nejprve upravena plastifikací. Po plastifikaci mají NR obvykle dobré zpracovatelské vlastnosti, dobrou pevnost před vulkanizací, málo se zahřívají při dynamickém namáhání, mají vysokou konfekční lepivost a dobře se vulkanizují. Přírodní kaučuk má špatnou odolnost proti benzínu a naftě způsobenou jeho nepolárním charakterem [16,17, 29].

Vulkanizáty z přírodního kaučuku mají vysokou mechanickou pevnost, vysokou elasticitu a velmi dobrou odolnost proti oděru. Vykazují velmi dobré dynamické vlastnosti, a proto se často používají při výrobě pneumatik, pružin a vibračních uložení.

Přírodní kaučuk je schopen krystalizovat za napětí a vulkanizáty z NR proto dávají vysoké pevnosti i bez přídavku plniv. Jsou však málo odolné proti UV záření, ozonu a zvýšené teplotě. Přírodní kaučuk měkne při teplotě 120 °C a při 200 °C přechází v hnědou kapalinu a rozkládá se. Atmosférický kyslík a ozon způsobují vznik volných radikálů, které mají za následek ztrátu mechanických vlastností. Dlouhodobé používání vulkanizátu z přírodního kaučuku je možné v rozmezí teplot od -57 do +75 °C [16, 17].

1.1.3 Etylen - propylenové kaučuky (PDM a EPDM)



Obr. 3 Chemický vzorec Etylen - propylenového kaučuku [17]

EPM je kopolymer etylenu a propylenu. Vlastnosti EPM kaučuků závisí na molekulární hmotnosti, distribuci molekulových hmotností a na poměru monomerů etylen/propylen. Na rozdíl od nenasycených kaučuků (jako NR a SBR) nemůže být EPM síťovat sírou. Vulkanizace EPM se tedy provádí peroxidy a radiací [17]. Nejrozšířenějším vulkanizačním peroxidem je dikumilperoxid. Nevýhodou tohoto vulkanizačního činidla je nepříjemný zápach jeho rozkladných produktů [9].

Pokud je v řetězci mimo etylen a propylen přítomen třetí monomer – nekonjugovaný dien (např. etylidennorbornen), vzniká terpolymer EPDM, který obsahuje dvojně vazby v postranních skupinách a je možno ho síťovat nejen peroxidy, ale i sírou [17].

Rychlost vulkanizace EPDM účinkem sirných systémů závisí na obsahu a typu dienu. Při daném obsahu dvojných vazeb v terpolymeru dává nejpomalejší vulkanizaci dicyklopentan, střední rychlost vulkanizace se získá při použití 1,4 –hexadienu a nejrychlejší jsou vulkanizace v přítomnosti nejčastěji používaného etylidennorbornenu.

EPDM je možno nastavovat velkým množstvím olejů a plniv bez výrazného zhoršení vlastností. Jako maximální teplota pro dlouhodobé použití EPDM se uvádí 126 až 150 °C v závislosti na složení směsi. EPDM vulkanizáty mají díky nasycenému hlavnímu řetězci velmi dobrou odolnost proti ozonu a povětrnosti, zejména vodě [9, 17].

1.2 Vulkanizační systém

Některé vlastnosti kaučuku byly známy již před objevením vulkanizace. Širší využití této suroviny však znemožňovala jeho lepivost. Teprve vulkanizací dochází ke změně plastického stavu kaučuku v elastický s dobrými fyzikálními a mechanickými vlastnostmi [7].

Vulkanizace je nezvratný, fyzikálně chemický děj, při kterém účinkem vulkanizačních činidel dochází ke změnám struktury kaučuku. Při vulkanizaci se pomocí vulkanizačních činidel vytvářejí mezi řetězci kaučuku můstky, dochází k jeho sesíťování a vznikají makromolekuly vulkanizovaného kaučuku s prostorovou strukturou. Přitom se postupně mění jeho rozpustnost v běžných organických rozpouštědlech, plasticita a citlivost k změnám teploty. Kaučuková směs se postupně mění na pryž, která je pevnější, odolnější proti organickým rozpouštědlům a vlivům teploty [7, 8,10].

Vulkanizační systém není tvořen pouze vulkanizačním činidlem, ale také urychlovači vulkanizace a aktivátory vulkanizace [7]. Nejčastěji používaným vulkanizačním činidlem v gumárenské praxi je síra [8, 10].

1.2.1 Síra

Jak již bylo zmíněno, nejdůležitějším a nejpoužívanějším vulkanizačním činidlem je síra. Ta se během procesu míchání jemně rozptýlí v kaučukové směsi a se zvyšováním teploty se v ní částečně rozpouští. Rozpustnost síry v kaučukové směsi je přímo závislá na teplotě. Při určité teplotě se tedy vytváří nasycený roztok síry v kaučuku. Ochlazením síry za tohoto nasyceného stavu nastane vylučování krystalické síry na povrch směsi. Tento jev se v běžné praxi nazývá vykvétání [8,10].

1.2.2 Ostatní vulkanizační činidla

Vulkanizace se dříve spojovala výhradně s používáním síry jako vulkanizačního činidla. Nyní tento pojem označuje i chemické procesy, při nichž se příčné vazby vytvářejí vlivem jiných prvků nebo sloučenin, jako je např.: selen, telur, chlorid siričitý, thiuramdisulfidy, oxidy kovů (zinku, hořčíku, olova), peroxidy a aktivní pryskyřice, které vulkanizaci kaučuků také umožňují [7].

Vulkanizace peroxidy je rovněž poměrně rozšířená a využívá se především u vulkanizace speciálních kaučuků jako je například kaučuk silikonový. U vulkanizace peroxidy se nepoužívá ani urychlovačů ani aktivátorů. Vulkanizací peroxidy lze vyrábět transparentní vulkanizáty [7].

1.2.3 Urychlovače vulkanizace

Vulkanizace sírou bez urychlovačů je pomalá a výsledkem je vulkanizát s nevyhovujícím pevnostním chováním a nízkou odolností proti stárnutí. Význam urychlovačů sírné vulkanizace spočívá hlavně v tom, že:

- značně zvyšují rychlost a účinnost síťování,
- dávkováním a kombinacemi urychlovačů je možno řídit průběh síťování,
- kombinace urychlovačů často vykazují synergické efekty,
- kombinace urychlovačů s různou koncentrací síry umožňují řídit vlastnosti sítě a tím i vlastnosti vulkanizátů,
- snížení teploty vulkanizace v přítomnosti urychlovačů umožňuje použít v kaučukových směsích i organická barviva a vyrábět také transparentní výrobky [9, 10].

Urychlovače sírné vulkanizace jsou organické sloučeniny, které lze rozdělit do několika chemických tříd. Mezi ty nejpoužívanější patří merkaptidy (MBT, ZMBT) a guanidiny (DPG, DOTG), ale používají se i další, jako např. aminy (BAA, CEA), thiomočoviny (ETU, DPTU) nebo dithiofosfáty (ZBPD, AOPD). Některé urychlovače na bázi aminů mohou při vulkanizaci kaučukových směsí uvolňovat karcinogenní nitrosaminy. Urychlovače jsou s tohoto hlediska průběžně testovány a použití nebezpečných typů je postupně omezováno.

Z hlediska gumárenské technologie je také možné třídění urychlovačů podle rychlosti vulkanizace kaučukové směsi na:

- pomalé (guanidiny),
- rychlé (sulfenamidy, dithiofosfáty),
- velmi rychlé (thiuramsulfidy),
- ultraurychlovačů (xantháty, dithiokarbamáty).

Rychlejší urychlovače obvykle umožňují nižší dávkování síry a nižší teplotu vulkanizace. Účinnost vulkanizačních systémů značně závisí na poměru koncentrace urychlovač (U) ke koncentraci síry (S).

Podle účinnosti se rozeznávají systémy:

- konvenční (U/S \approx 0,2)
- semi-účinné, tzv. semi EV (efficient vulcanization) (U/S \approx 1)
- účinné, tzv. EV (U/S \approx 5 a víc)

S rostoucí účinností vulkanizačního systému roste tepluvzdornost vulkanizátů a odolnost proti trvalé deformaci, ale klesá pevnost i tažnost, stejně jako odolnost proti dynamickému namáhání.

Urychlovače je možno používat samostatně nebo v kombinacích. Často se kombinují pomalé urychlovače s rychlými, čímž lze upravit podmínky vulkanizace podle požadavků výroby.

1.2.4 Aktivátory vulkanizace

Aktivátory vulkanizace jsou anorganické nebo organické chemikálie, které zvyšují účinnost síťování, tj. za stejných podmínek vulkanizace zvyšují koncentraci příčných vazeb mezi molekulami kaučuku ve vulkanizátu. Nejvíce používaný anorganický aktivátor vulkanizace je ZnO. Dále se také, již méně používá PbO nebo MgO. Do sirných vulkanizačních systémů se nejčastěji používá kombinace ZnO a stearin (kyselina stearová), které spolu ve směsi reagují a vytvářejí v kaučuku rozpustný stearin zinečnatý. Stearin zinečnatý spolu s urychlovači značně zvyšuje účinnost i rychlost vulkanizace.

1.3 Antidegradanty

Obecně je možné antidegradanty rozdělit na dvě skupiny podle typu ochrany:

- Antioxidanty
- Antiozonanty [10].

Antidegradanty jsou přísady, které mají chránit gumové výrobky před vlivy zapříčiňující jejich stárnutí. Při stárnutí nastává přerušování, degradace a následné zkracování řetězců kaučuku případně jeho sesíťování. Navenek se tyto změny projevují na výrobku změnou barvy a výrobky z přírodního kaučuku a butylkaučuku měknou a stávají se lepivými.

Antidegradanty se dávkuje do směsi v množství 1 až 2 dsk. Předepsané dávkování je nutno dodržovat, jelikož při větších dávkách dochází k jejich migraci na povrch výrobku. Migrace některých antidegradantů a zbarvování světlých výrobků patří mezi jejich hlavní nevýhody [10].

1.3.1 Antioxidanty

Antioxidanty se do kaučukových směsí přidávají za účelem ochrany vulkanizátů proti teplotě, účinkům povětrnosti, únavy a světla [9]. Tyto organické látky zpomalují stárnutí vulkanizátu tím, že samy oxidují na bezbarvé nebo barevné produkty, které jsou relativně stálé a neinicují další degradační reakce polymeru. Antioxidanty přerušují kinetický řetězec. Dělí se na primární, které blokují peroxidické radikály a sekundární, tzv. preventivní antioxidanty, které rozkládají primárně vzniklé hydroperoxydy. Antioxidanty se obvykle používají v synergických kombinacích (tj. v kombinacích, jejichž účinnost je vyšší než pouze součet účinností jednotlivých složek) [11].

K nejpoužívanějším antioxidantům patří aminy, fenoly a estery kyseliny fosforečné. Aminy patří k nejstarším známým antioxidantům. Jsou velmi účinné, ale pokud je výrobek vystavený delší dobu účinkům světla, silně ho zbarvují. Dobře chrání před oxidací a zvýšenou teplotou a příznivě ovlivňují vlastnosti výrobku [10].

1.3.2 Antiozonanty

Antiozonanty jsou látky, které působí na povrchu vulkanizátu, kde reagují s ozonem. Jelikož ozon do hloubky materiálu neproniká. Z hlediska výběru antiozonantů je nutno rozlišovat aplikace antiozonantů do statických a dynamicky namáhaných výrobků [11].

K fyzikální ochraně staticky namáhaných výrobků se používají vosky a parafíny. Při vyšších dávkách migrují na povrch výrobku, kde vytvářejí souvislou vrstvu, která chrání proti účinkům ozonu a současně poskytují ochranu proti povětrnostním vlivům [10]. Ropné

vosky se dodávají parafinické nebo mikrokrystalické. Mikrokrystalické vosky mají obvykle vyšší molekulovou hmotnost, takže migrují k povrchu pomaleji. Vytvořená struktura je tvrdá a není odolná proti dynamickému namáhání [11].

Antiozonanty používané pro dynamicky namáhané výrobky jsou většinou na bázi p - fenylendiaminů. Tyto látky vytvářejí hnědé vločky nebo granule. Patří k nejúčinnějším antiozonantům. Dobře chrání i proti atmosférickému, tepelnému stárnutí a oxidaci. Při dlouhodobém působení světla zbarvují výrobek [10].

Tyto chemické antiozonanty se mohou také kombinovat s vosky, především pak, dithio-karbamát niklu (NBC) nebo různé deriváty parafenylendiaminu (PPDs) [11].

1.4 Plniva

Plniva jsou přísady, které zlepšují některé fyzikální vlastnosti vulkanizátu jako pevnost, tvrdost, tuhost a podobně. Mezi nejrozšířenější patří saze a minerální plniva jako silika, uhličitan hořečnatý a sražený uhličitan vápenatý [8]. Vzhledem k tomu, že v průběhu experimentu bylo jako plnivo použito pouze sazí, kterých se také celá práce týká, v následující kapitole budou saze důkladně popsány.

2 SAZE

V gumárenském průmyslu jsou z hlediska objemu nepoužívanější surovinou hned po kaučuku právě saze, Obr. 4. Saze jsou, vzhledem k používání syntetického kaučuku, jednou z nejdůležitějších surovin a roční celosvětová produkce sazí dosahuje cca 7,5 mil. tun.

Vulkanizát ze samotného kaučuku je velmi měkký, poměrně malým zatížením už dochází k velkému stlačení nebo protažení. Značnou deformací pod zatížením se pryž hodně zahřívá. Proto byla snaha kaučuk naplnit různými plnivými, z nichž se saze projeví neočekávaným zlepšením některých vlastností např. odolnosti proti opotřebení (u pneumatik), kdy během díky plnění neprodělával tak velké deformace během zatížení, a tedy dynamické vlastnosti byly lepší. Mimoto, černá barva sazí pohlcuje světelné záření, takže saze působí současně i jako účinný UV absorbér a chrání gumárenské výrobky proti degradaci slunečním zářením [11, 33, 36].



Obr. 4 Ukázka typu sazí [34, 35]

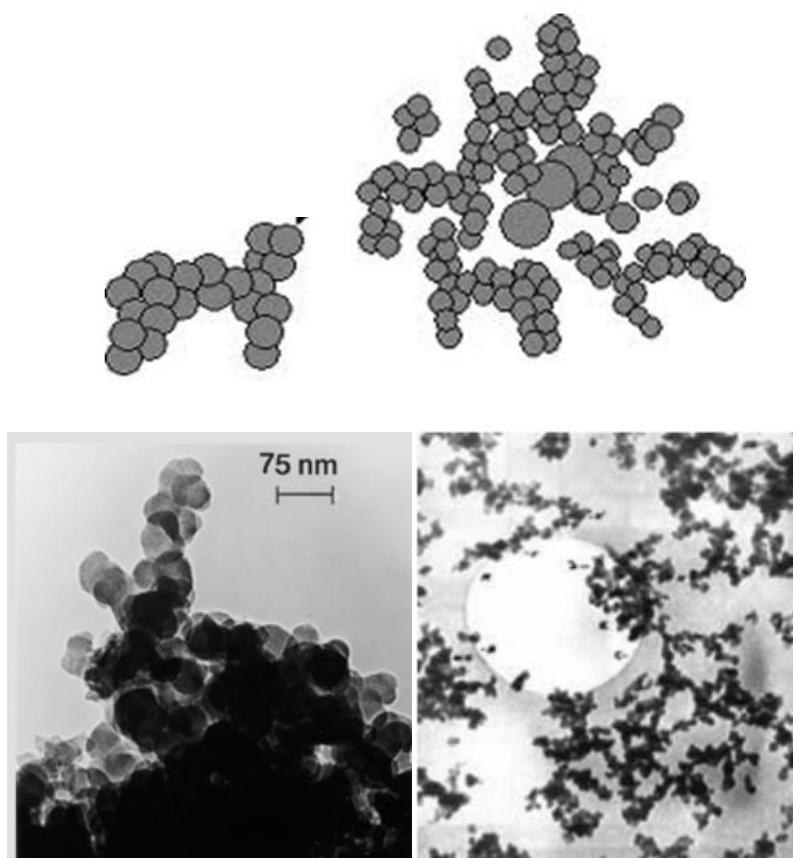
2.1 Výroba sazí

Proces výroby sazí je poměrně komplexní, ne zcela objasněná, záležitost. Předpokládá se, že tepelným rozkladem nejprve vznikají radikály C_2 až C_4 , které vzájemnými reakcemi vytvářejí cyklické struktury v kapalném stavu. Výchozí malé kapičky se postupně spojují ve větší kapalně částice. Dehydrogenací uhlíkatých struktur roste viskozita a tyto přibližně kulovité primární částice se navzájem spékají v agregáty. Při vzniku sazí tedy probíhají tyto základní děje: rozklad uhlovodíku, jeho dehydrogenace, tvorba grafitických vrstev, jejich srůstání za vzniku částic složitěho tvaru a aglomerace těchto částic. Celý proces trvá jen zlomek

sekundy. Sazové částice se získávají usazováním (narážením na povrch překážky) nebo filtrací. Vyrábí se asi 50 druhů sazí, jejichž vlastnosti se značně překrývají [9, 36].

Sazové agregáty obsahují různý počet pevně spojených primárních částic, které jsou navzájem různým způsobem uspořádány a tím definují strukturu sazí. Rozlišuje se struktura sazí primární a sekundární, viz Obr. 5. Primární struktura sazí je na základě mezinárodní normy ASTM D3053 definována jako míra nepravidelnosti a odchylky od kulovitého tvaru jednoho agregátu ve vzorku sazí. Sekundární struktura je potom termín používaný k popisu aglomerátů, které drží pospolu pomocí Van der Waalsových přitažlivých sil. Během procesu míchání a disperze dochází pouze k nepatrným změnám v primární struktuře. K jejich narušení je zapotřebí velké energie. Oproti tomu, struktura sekundární je během zpracování rozrušena poměrně snadno. Změny v sekundární struktuře sazí jsou ovšem, zejména díky působení Van der Waalsových sil, vratné [22,33, 36].

Primární struktura Sekundární struktura



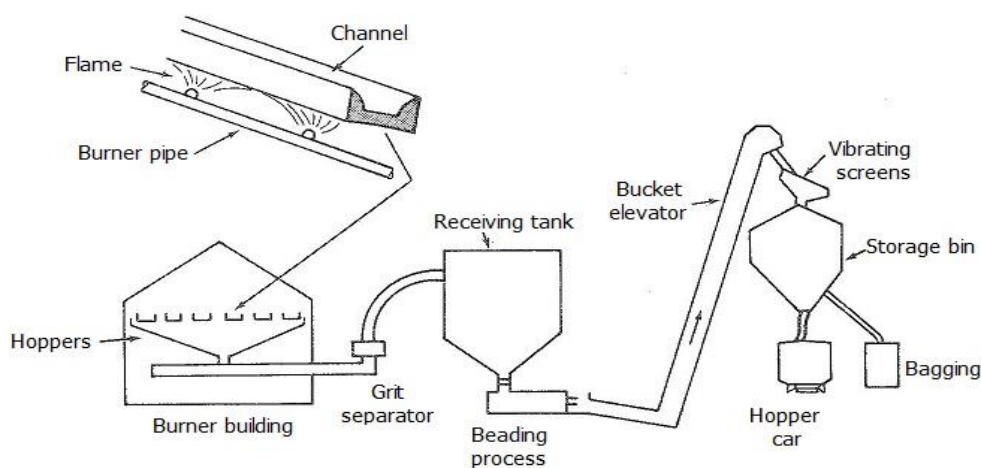
Obr. 5 Primární (agregát) a sekundární (aglomerát) struktura sazí [37, 38, 39]

Saze se, podle výrobních technologií, dělí na několik typů, z nichž každý má rozdílné vlastnosti a povětšinou i odlišné využití:

- kanálové saze
- retortové saze olejové a plynové,
- termické saze,
- lampové a forsunkové saze,
- acetylenové saze.

2.1.1 Kanálové saze

První zpráva o přidání sazí do kaučukových směsí se datuje do roku 1912, kdy je použili Faw a Oenslager ke ztužení běhounů u pneumatik. První saze určené specificky gumárenskému průmyslu se vyráběly v USA kanálovým způsobem, jak je schematicky zobrazeno na Obr. 6. (výroba patentována v roce 1892). Byly zakládány sazovny na odlehlých petrolejových polích, kde se unikající zemní plyn nedal jinak využít. Tyto saze byly charakterizovány malými částicemi, velkým povrchem a velkou krycí mohutností. Velmi dobře se uplatnily jako plnivo ve všech druzích přírodního kaučuku.



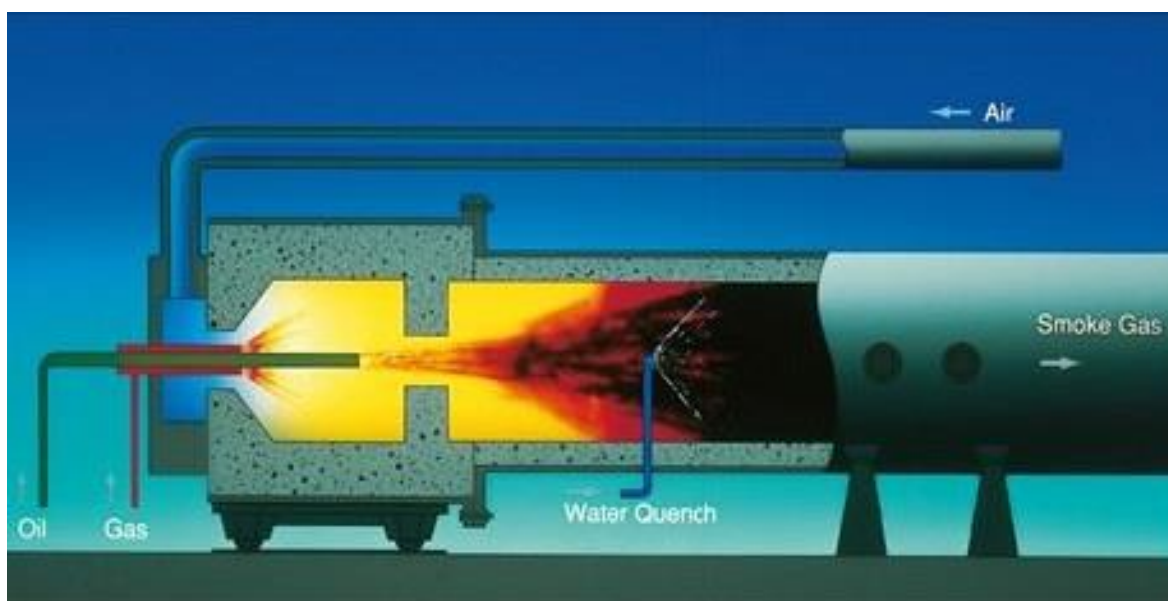
Obr. 6 Výroba kanálových sazí [24]

2.1.2 Retortové saze

Zavedením syntetického kaučuku, který nedosahoval kvality přírodního, protože měl poloviční pevnost, malou strukturní pevnost a rychle se opotřeboval, stouply požadavky na

kvalitu sazí. Byla to otázka hlavně zpracovatelská, která si vynutila výrobu tzv. retortových sazí, které se do syntetického kaučuku lépe zamíchávaly a měly mimo jiné také vliv na menší zahřívání. Retortové saze jsou vyráběné kontinuální částečnou oxidací nejčastěji ze směsi zemního plynu, odpadních olejů a dehtů. V současné době zaujímají více než 95 % celkového objemu výroby a spotřeby gumárenských sazí.

Při výrobě retortových sazí je surovina přehřívána na potřebnou teplotu a po-té nastříknuta do plamene, viz Obr. 7. Obsah kyslíku je natolik nízký, že dochází převážně jen k oxidaci vodíku v molekulách a uhlík zůstává ve formě sazí. Termický rozklad probíhá při 1200 °C až 1800 °C (s rostoucí teplotou klesá velikost primárních částic sazí). Z reakční směsi ochlazené nástřikem vody na 260 °C až 280 °C se oddělí saze od plynných látek a získávají se nekompaktní saze, takzvané fluffý [29].



Obr. 7 Výroby retortových sazí [25]

Protože jsou fluffý saze velmi náročné na manipulaci a přepravu, provádí se u nich peletizace (granulace). Ta se standardně provádí dvojím způsobem:

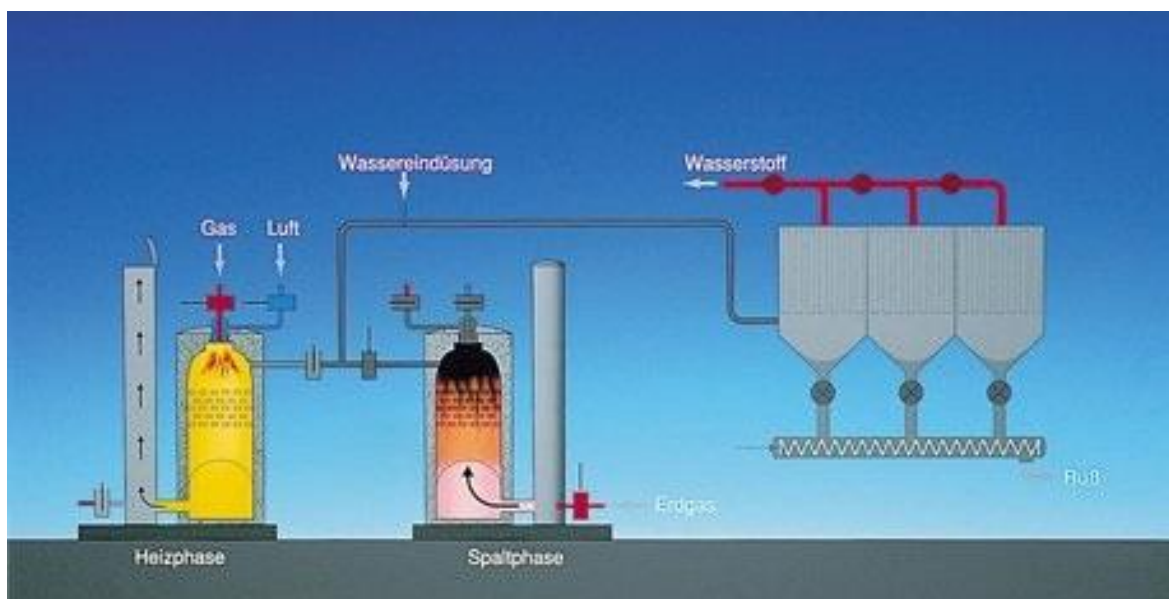
- Za mokra – je to častější způsob peletizace, kdy se přidává voda nebo olej a další přísady. Saze se následně vysuší a velikost pelet je 2 až 3 mm.
- Za sucha – probíhá bez tlaku pomocí tzv. „efektu sněhové koule“.

Nevýhodou peletizace je, že příliš tvrdé pelety mohou ztížit dispergaci sazí při jejich vmíchávání do kaučuku a zvýšit tak energii potřebnou pro zamíchání kaučukové směsi.

2.1.3 Termické saze

Termické saze jsou charakteristické velkými částicemi poskytujícími výrobkům vysokou elasticitu a dobré dynamické vlastnosti. Termické saze byly patentovány v roce 1916. Měrný povrch termických sazí je obvykle malý (cca $6 \text{ m}^2/\text{g}$) a jsou proto málo aktivní. Používají se v aplikacích, kde je nutný vysoký stupeň plnění a nehrají při tom žádnou roli ani dynamické vlastnosti, ani odolnost proti oděru vulkanizátu.

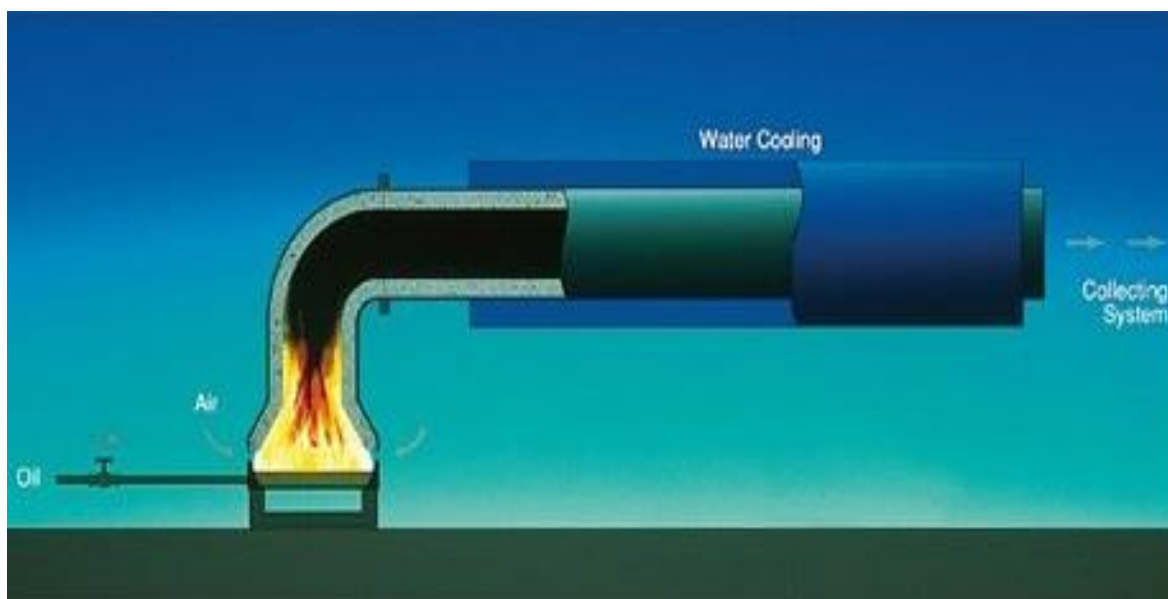
Termické saze se nejčastěji připravují tepelným rozkladem zemního plynu za nepřítomnosti vzduchu dvoukomorovým způsobem, jak zjednodušeně uvedeno na Obr. 8. [11, 29]



Obr. 8 Výroba termických sazí [25]

2.1.4 Lampové a forsunkové saze

Kromě těchto tří základních druhů se ve větším množství vyrábějí lampové saze a jejich vývojem vzniklé saze forsunkové. Jejich vlastnosti leží někde mezi sazemi retortovými a termickými. Způsob výroby vidíme na Obr. 9.



Obr. 9 Výroba lampových a forsunkových sazí [25]

2.1.5 Acetylenové saze

Zvláštní místo zaujímají saze acetylenové, vyráběné v poměrně menším množství tepelným rozpadem acetylenu. V účincích se podobají sazím retortovým, mají však odlišnou strukturu a ve srovnání se sazemi retortovými se vyznačují značně vyšší vyhlazovací schopností a vysokou elektrickou vodivostí. Vyznačují se velkým měrným povrchem částic a vysokým obsahem grafitické struktury [11].

2.2 Charakterizace sazí

Mezi primární vlastnosti sazí, které souvisejí s vlastnostmi pryže a směsi patří:

- velikost částic (jejich měrný povrch),
- struktura (hodnota olejové absorpce),
- chemický charakter povrchu.

2.2.1 Měrný povrch

Částice sazí nemají zcela kulový tvar, vytvářejí agregáty a jejich povrch není homogenní. Jednou z nejpoužívanějších metod pro stanovení měrného povrchu sazí je metoda BET.

Stanovuje se množství dusíku, které se rovnovážně adsorbuje na povrch plniva při teplotě mírně nad bodem varu dusíku ($-150\text{ }^{\circ}\text{C}$) a přepočte se na monomolekulární vrstvu.

Nejrychlejší je stanovení měrného povrchu metodou adsorpce jodu (z roztoku v CCl_4 nebo z vodného roztoku jodu v IK). Výsledek v m^2/g je pro retortové saze číselně srovnatelný s přímou metodou BET a běžně se používá [33, 40].

STSA (Statistical Thickness Surface Area) se také nazývá vícenásobná dusíková adsorpce. Při této metodě se využívá cetyl trimetyl amonium bromid, který má větší molekuly než dusík a tyto molekuly jsou schopny proniknout do pórů na povrchu sazí. Proto tato metoda lépe ukazuje schopnost adsorpce molekul kaučuku na povrch sazí. Výsledky této metody se vyjadřují v m^2/g [3, 13, 40].

2.2.2 Struktura

Volný objem V'

Z praktického hlediska se volný objem charakterizuje objemem kapaliny, viz olejové metody stanovení struktury níže, kterou absorbuje stanovená hmotnostní jednotka plniva nebo mechanickým stlačením, kterým se ve svých pracích podrobně zabývá Joyce [22, 23]. Volný objem nezáleží na velikosti primárních částic, ale záleží jen na struktuře sazí. Čím více je aglomerát rozvětvený tím má větší volný objem, tj. rozvětvenější strukturu a větší spotřebu oleje.

Volný objem V' se počítá jako rozdíl mezi objemem aglomerátu plniva V_a a objemem ekvivalentního kompaktního pevného tělesa V_k [32]:

$$V' = V_a - V_k$$

Olejové číslo sazí OAN (Oil Absorption Number)

Olejové číslo sazí je charakteristika, která pomáhá lépe klasifikovat sekundární strukturu plniva. Název této metody vychází z původního provádění metody, kdy se používal lněný olej. Je to metoda, která charakterizuje do značné míry schopnost interakce plniva s olejem nebo s kaučukovým uhlovodíkem. Zvětšuje se s měrným povrchem, ale respektuje ještě

další interakce, které se mezi plnivem a polymerem uplatňují. Předpokládá se, že olej ani kaučuk neproniká do jemných pórů, do kterých proniká dusík. Zjednodušeně lze říci, že čím větší je olejové číslo, tím lepší je ztužující účinek plniva. Což znamená, že struktura je rozvětvenější. Dnes se místo lněného oleje používají parafinické a aromatické oleje a nejvíce potom dibutylftalát (DBP), který je z byrety přikapáván a vmícháván do daného množství plniva v takovém množství, dokud nevznikne kompaktní kulička při ručním stanovení nebo u automatizovaného stanovení, dokud nedojde ke vzrůstu krouticího momentu na definovanou hodnotu. Spotřeba DBP se zaznamená a dosazuje do vztahu [21]:

$$\text{Olejové číslo sazí} = \text{spotřeba DBP [ml]} / 100 \text{ g plniva}$$

Olejové číslo sazí stlačených COAN (Oil Absorption Number of Compressed Sample)

Tato metoda se používá, aby se odstranil vliv sekundární struktury, která se rozpadá při míchání. Je bližší ke skutečným hodnotám struktury sazí zamíchaných do kaučukové směsi než metoda OAN. Test probíhá podobně jako u OAN s tím rozdílem, že saze se před samotným mícháním s olejem čtyřikrát stlačí tlakem 24000 psi (165,5 MPa).

2.3 Klasifikace sazí

Klasifikace sazí je odvislá od jejich vlastností a je podrobně popsána v normě ASTM D1765, která doporučuje typ sazí označovat čtyřmístnou kombinací písmene a čísel. Písmeno N nebo S charakterizuje vliv sazí na rychlost vulkanizace, kdy N znamená, že průběh vulkanizace (obvyklé pro retortové saze) a písmeno S označuje snížení rychlosti vulkanizace. Číselný kód následující po písmenu má pro gumárenské saze rozsah od 110 do 990. První číslice roste podle ASTM s rostoucí velikostí primárních sazových částic. Další dvě číslice jsou vždy schvalovány ASTM na základě doporučení výrobců sazí. A obvykle rostou s rostoucí strukturou sazí. Mimo konvenční saze existují i vylepšené (improved) typy sazí vyráběné upravenou technologií. První typ na trhu představovaly saze N339, které proti konvenčním sazím se stejným měrným povrchem a stejnou strukturou dávají vyšší oděruvzdornost. Porovnání vybraných vlastností konkrétních typů sazí je uvedeno v Tab. 2. [11].

Tab. 2 Vybrané vlastnosti sazí [26]

| <i>Typ</i> | <i>ASTM označení</i> | <i>Průměrná velikost částic [nm]</i> | <i>Pevnost v tahu</i> | | <i>Relativní oděr</i> | <i>Odolnost proti oděru [%]</i> |
|-------------|--------------------------|--|-----------------------|----------------|---------------------------|---|
| | | | <i>[psi]</i> | <i>[kg/cm]</i> | <i>[%]</i> | |
| SAF | N110 | 20 - 25 | 3600 | 250 | 1,35 | 1,25 |
| ISAF | N220 | 24 - 33 | 3300 | 230 | 1,25 | 1,15 |
| HAF | N330 | 28 - 36 | 3200 | 225 | 1,00 | 1,00 |
| EPC | N300 | 30 - 35 | 3100 | 220 | 0,80 | 0,90 |
| FEF | N550 | 39 - 55 | 2600 | 185 | 0,64 | 0,72 |
| HMF | N683 | 49 - 73 | 2300 | 160 | 0,56 | 0,66 |
| SRF | N770 | 70 - 96 | 2100 | 150 | 0,48 | 0,60 |
| FT | N880 | 180 - 200 | 1800 | 125 | 0,22 | -- |
| MT | N990 | 250 - 350 | 1400 | 100 | 0,18 | -- |

3 ZPRACOVÁNÍ GUMÁRENSKÉ SMĚSI

Gumárenské směsi se tradičně zpracovávají mícháním v integrálních hnětičích nebo na dvouválcích, viz Obr. 10. Jedná se o velmi komplexní proces, který musí zajistit důkladnou dispergaci všech složek směsi a jejich následné stejnoměrné rozložení (distribuci) v objemu směsi. Směs musí přitom být snadno zpracovatelná v následných aplikacích a to vše s vynaložením minimálních nákladů, času a energie [3, 20].



Obr. 10 Stroje na přípravu gumárenské směsi [61]

Vzhledem k složitosti míchacího procesu se kaučuková směs obvykle míchá v několika krocích.

Při jednostupňovém míchání se směs míchá v hnětiči najednou, za postupného přidávání všech složek směsi včetně vulkanizačního systému. Po té se ještě směs promíchá na dvouválcích. Tento způsob se používá jen zřídka a to u směsí, které jsou málo náchylné na navulkanizování.

Nejpoužívanějším způsobem je dvoustupňové míchání. V prvním stupni se zamíchají všechny složky směsi kromě vulkanizačního činidla a urychlovačů. Následně potom v druhé části míchání je ke směsi dodán vulkanizační systém. Dvoustupňovým mícháním se dosahuje velmi dobré dispergace a to proto, že mezi prvním a druhým mícháním dochází ke zrání směsi. U prvního míchání může být směs míchána za vyšší teploty bez nebezpečí navulkanizování.

Vícestupňové míchání znamená, že mezi prvním a druhým stupněm dojde k jednomu nebo více promíchání základní směsi. Většinou je to z důvodů zdokonalení homogenity směsi [4].

3.1 Proces míchání

Pojem distribuce plniva je v literatuře používán v různých kontextech. V této práci je pojem distribuce, podle Parfitt [51], definován jako kompletní proces zamíchání plniva do kaučukové směsi.

Míchání sazí do kaučukových směsí lze standardně popsat několika fázemi:

1. Inkorporace

Jedná se o první fázi procesu míchání, kdy původně samostatné složky vytvářejí soudržnou hmotu, která ale ještě není zcela homogenní. Má takovou konzistenci, že ji mohou rotory hnětiče efektivně zpracovávat. Jedná se v podstatě o proces smáčení sazí kaučukem. Samotné míchání, především v hnětiči, probíhá působením vysokého smykového namáhání a deformačních sil. Během první fáze míchání působí dva paralelní mechanismy.

Nejprve dochází k tzv. mastikaci kaučuku, kdy se za vysokého tahového namáhání deformují polymerní řetězce, až dojde k jejich přerušení a dochází ke snižování viskozity. Po přidání sazí potom dochází k mísení s aglomeráty plniva a působením velkých deformačních sil dochází k jejich rozbíjení. Tím se zvyšuje plocha povrchu plniva, která může být smáčena kaučukem a také dochází k nahrazení tzv. volného objemu v aglomerátech vyplněného vzduchem makromolekulami kaučuku.

Když je všechen vzduch vytlačen a nahrazen polymerem směs dosáhne své konečné hustoty. Jakmile je smáčení kompletní, další distribuční nebo disperzní míchání nemá vliv na hustotu, ta se již vlivem smáčení dále nemění. Polarita a parametr rozpustnosti jsou nejvýznamnějšími faktory vzájemného smáčení složek. Snadné smáčení roste s rozdílem mezi parametry rozpustnosti.

Při míchání je nutné brát v úvahu jak extenzivní, tak smykový tok omezenou roztažnost kaučuku. Extenzivní tok je účinnější při míchání a rozbíjení pevných agregátů než tok smykový, a to při stejné rychlosti deformace. Z tohoto důvodu jsou hnětiče navrženy tak, aby oblast s vysokým napětím představovala pouze malé množství z celkové spotřebované energie.

2. Dispergace

Dispergace nastává po smáčení a prvotním míchání, kdy saze stále ještě tvoří poměrně velké aglomeráty (10 až 100 μm). Během dispergace jsou tyto aglomeráty rozbity na velikost menší než 1 μm . Konečná morfologie sazí nezávisí pouze na specifických charakteristikách sazí (struktura, povrchové napětí), ale také na podmínkách míchání (čas, teplota, smykové napětí) a na vlastnostech kaučuku (molekulová hmotnost, chemické složení). Tato fáze míchání vyžaduje vyšší smykové napětí a energii než fáze smáčení. Vyšší výkon a energii nutnou k zamíchání potom vyžadují saze s vysokou strukturou jako např. N347 a N765. Fyzikální vlastnosti směsi se s postupnou dispergací mění směrem k vyšším hodnotám. Saze se jen velmi zřídka vyskytují v kaučukové směsi jako velké aglomeráty.

3. Distribuce

Kromě smáčení a dispergace je důležité, aby na konci míchacího cyklu byla celá dávka homogenní ve vlastnostech. To znamená, že by měl mít vzorek odebraný z každé části zamíchané dávky stejný poměr jednotlivých složek směsi podle receptury.

K dosažení disperzního míchání je nutné vysoké působení disperzních sil buď ve štěrbině mezi rotory, nebo mezi rotorem a stěnou komory podle typu rotorů.

4. Flokulace

Vzhledem k tomu, že částice sazí jsou obvykle rozmíchány až v nano měřítku, mají částice tendence se působením přitažlivých sil a dalších efektů shlukovat. Je to dáno tendencí zaujmout energeticky co nevhodnější uspořádání. Tento proces se nazývá reaglomerace nebo flokulace. V této práci se pracuje s pojmem flokulace. Flokulace způsobuje, že kvalita disperze plniva dosažená po míchacím procesu se v tzv. post-mixing fázích mění. Z tohoto důvodu je potřeba tento proces monitorovat. Proces flokulace bude podrobněji popsán níže v kapitole 4. Flokulace [20, 23, 52].

3.2 Míchací zařízení

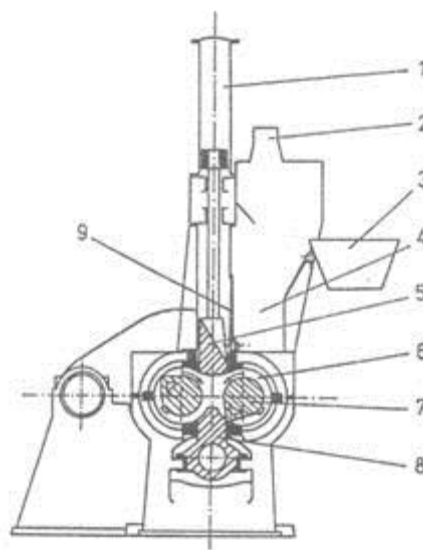
1. Integrální hnětiče

Kaučuk přijímá přísady někdy dost neochotně a dokonalé promísení směsi je vždy obtížné. Hnětací stroje mají mohutně dimenzované součásti, a proto mohou intenzivně zpracovávat

i vysoce viskózní materiály a zajistit tak dokonalé zapracování přísad do kaučukové matrice [12].

Hnětič je zařízení na kterém probíhá proces míchání diskontinuálně [2]. Hnětič v zásadě pracuje na stejném principu jako dvouválec, ale celé ústrojí je schováno v uzavřené komoře a míchání probíhá za zvýšeného tlaku. Jestliže se míchací elementy (rotory) otáčejí proti sobě, je zajištěn dopředný pohyb materiálu. Největší smykové síly potom působí mezi rotorem a stěnou hnětiče nebo ve štěrbině mezi hnětiči. U některých typů vnitřních hnětičů může být vzdálenost mezi rotory nastavitelná [3, 2]. Schéma hnětiče vidíme na Obr. 11.

Vnitřní hnětiče pracují s vyšším frikčním poměrem než je obvyklé u dvouválců. Energie disipovaná v materiálu v důsledku viskózních ztrát při míchání je proto velmi vysoká, což působí rychlý nárůst teploty materiálu během míchání. Protože průběh míchání silně závisí na teplotě míchaného materiálu, musí být všechny části hnětiče dobře chlazeny. To se standardně provádí vodou nebo jiným kapalným médiem jako je např. olej [3].

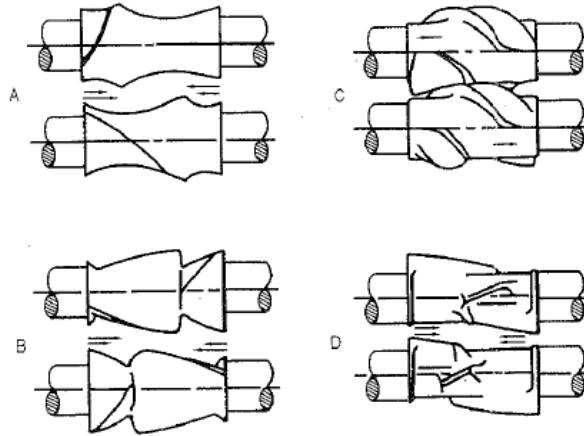


Obr. 11 Schéma vnitřního hnětiče

1. vzduchem ovládaný píst; 2,3,4. systém násypky; 5. tzv. klát; 6. komora hnětiče;
7. rotor; 8. dvířka výpusti; 9. komora klátu [5].

Existují dva základní typy míchacích elementů vnitřního hnětiče. Tangenciální typ hnětiče a tzv. intermeshing typ viz Obr.12. Tangenciální rotory, se jako u kotoučových mlýnů mohou otáčet nezávisle na sobě, a proto, v případě potřeby i různou rychlostí. Rotory navzájem nezasahují do míchacího prostoru druhého rotoru. Tzv. intermeshing rotory jsou jako

ozubená kola o stejném průměru, musí se otáčet stejnou rychlostí, protože si navzájem zasahují do pracovní části.

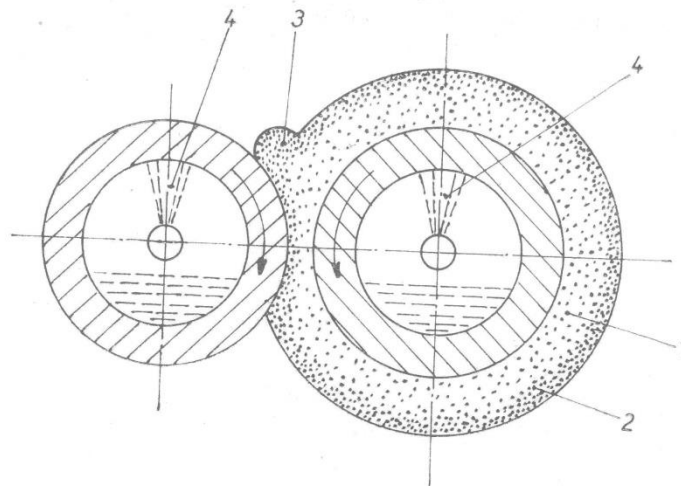


Obr. 12 Typy rotorů

A, B tangenciální typ rotoru, C, D integrální typ rotoru

2. Dvouválec (kalandr)

Míchání na dvouválci je nejstarší způsob přípravy kaučukové směsi, který se používá již od vzniku gumárenského průmyslu. Příprava směsi je zde však relativně pomalá a velikost míchané dávky je malá.



Obr. 13 Schéma dvouválcového kalandru [6]

Dvouválec se skládá ze dvou horizontálních navzájem rovnoběžných kovových válců, které se otáčejí proti sobě, schéma je uvedeno na Obr. 13. Aby se zajistila velká povrchová tvrdost, vyrábějí se válce z kokilové litiny. Uvnitř jsou duté, aby se mohli chladit nebo ohřívat [12]. K temperaci válců se používá voda nebo pára [3].

Dvouválec se používá k měkčení kaučuku, k míchání a k předehřívání směsi, k zjemňování a plástování regenerátu a k válcování hrubých fólií a desek (např. pro přípravu materiálu pro lisování ve formách) [12].

Vzdálenost mezi válci (štěrbina) a rychlost válců jsou nastavitelné. Samotné míchání probíhá ve štěrbině mezi dvěma válci, což je hlavní nevýhoda oproti hnětiči, kde dochází k míchání materiálu také mezi rotory a stěnou míchací komory. Zadní válec se obvykle otáčí rychleji než přední válec, což dále zvyšuje smyk ve zpracovávaném materiálu a zajišťuje ulpívání materiálu na předním válci, na kterém s ním operátor manipuluje [3]. Pro zpracování má menší význam pohyb materiálu v návalku (ruličce) nad mezerou válců [12].

Poměr rychlosti obou válců (frikční poměr) je nejčastěji dán konstrukcí dvouválce a pohybuje se většinou od 1:1,05 až 1:1,2. Smyk při míchání na dvouválci lze řídit nastavením štěrbin a rychlostí válců.

Dvouválec se v současné době nejčastěji používají k rychlému ochlazení kaučukových směsí po zamíchání v hnětiči a jejich tváření do formy pásů nebo plachet. Mimoto jsou dvouválce používány i k plastikaci kaučuku nebo k dodatečné dispergaci plniv ve směsi. Dvouválec se také dobře hodí k domíchávání vulkanizačních chemikálií při nízké teplotě. Vulkanizační systém se vždy přidává až na konci míchání aby nedošlo k navulkanizování směsi. Vulkanizační systém je nutno při míchání rozdělit po celé délce štěrbin dvouválce. K dosažení vyšší homogenity se směs během míchání prořezává z obou stran, kříží, překládá a obrací. Nakonec je hotová směs seřezána z dvouválce [3, 12]. Jak proces míchání na dvouválci, tak i v hnětiči jsou ošetřeny mezinárodními normami ASTM.

4 FLOKULACE

Disperzní systém může být definován stabilitou počtu částic v jednotce objemu. Tento počet se může v čase měnit v důsledku agregace (koagulace nebo flokulace), sedimentace anebo chemické reakce. Vzhledem k nejednotnému způsobu užívání pojmů flokulace, koagulace a agregace a jejich vzájemného překrývání je obtížné jejich odlišení.

Jedna z definic flokulace zní, že je to proces, při kterém jemné částice suspendované v tekutém prostředí tvoří stabilní agregáty označované termínem flokuly. Popis flokul jako stabilního agregátu je však nepřesný, protože flokuly mohou být intenzivním mícháním rozděleny. Podle nejobecnější definice je flokulace proces, při kterém dochází ke snížení počtu částic v systému bez ohledu na mechanismus procesu. Vedle flokulace se v literatuře poměrně častěji vyskytuje také termín koagulace. Tyto dva pojmy se často používají ekvivalentně a zcela nahodile čistě na základě osobní preference autora. Mimoto, někteří autoři navíc používají termín agregace jako termín obecný, a tento následně ještě rozlišují pojmy flokulace nebo koagulace. Napříč touto prací bude používán termín flokulace [33].

Elementární částice sazí jsou složeny z uhlíkových částic, které mají částečně grafickou strukturu. Tyto částice jsou téměř kulovitěho tvaru a mají malý rozměr. Průměr částic může být v rozsahu od 20 nm až do několika stovek nanometrů. Tyto částice se spojují v řetězové útvary a tvoří primární strukturu sazí - agregáty.

Agregát vzniká shlukem částic, který je trvalý. Agregáty jsou nejmenší možné částice, které se ve směsi při zpracování vyskytují. Struktura aglomerátu drží pevně ve svých kontaktních bodech, vázána silnými repulsními silami [32, 33, 52].

Agregáty mají tendenci se shlukovat a tvoří tak sekundární strukturu sazí. Agregáty jsou do sebe zapleteny, anebo k sobě vázány slabými Van der Waalsovými silami za vzniku aglomerátů. Aglomeráty mají otevřenou strukturu a jejich velikosti se mohou značně lišit (od méně než mikrometru až do několika milimetrů). Mohou být již malým mechanickým namáháním snadno rozdělovány na agregáty. Jestliže potom bude mechanické namáhání uvolněno, agregáty jsou schopny opětovně vytvořit aglomeráty [33, 43, 50].

Definici procesu flokulace, tak jak se s ní pracuje v této práci, nejlépe odpovídá definice, kterou uvedl Smith [52]. Flokulace je vratný dynamický proces, při kterém působením přitažlivých sil vznikají aglomeráty částic, které mohou být znovu rozdispergovány.

4.1 Mechanismus flokulace

Flokulace může být považována za dvoustupňový proces, kdy v prvním stupni dochází k destabilizaci distribuovaných objektů, což vede ke snížení odporu mezi nimi a následně dojde k jejich aglomeraci. Odpudivé síly mezi částicemi v disperzi zabraňují agregaci a přitažlivé síly ovlivňují odolnost aglomerátu vůči rušivým silám.

Ke srážkám mezi částicemi zajišťujícím aglomeraci dochází buď z důvodu Brownova pohybu, indukovaným tokem nebo diferenciální sedimentací. V případě Brownova pohybu se částice v disperzi pohybují v důsledku kolizí mezi částicemi a molekulami kapalného prostředí, které částice obklopuje. Je to tedy reakce na tepelné fluktuace okolního prostředí. Tento typ aglomerace je nazýván perikinetický. Obecně k flokulačním procesům dochází téměř vždy za podmínek, kde je disperze namáhána nějakou formou smýkání, ať už je to míchání nebo tok. Transport částic působením toku média může způsobit enormní vzrůst rychlosti kolizí částic. Tento mechanismus aglomerace se nazývá orthokinetický.

Poslední mechanismus aglomerace je založen na sedimentaci částic rozdílné hustoty a velikosti, které se usazují v různých rychlostech. Příslušný pohyb může způsobit srážky, flokulaci a následný vznik aglomerátů. Diferenciální sedimentace je potom významná v případě, že systém obsahuje velké částice s vysokou hustotou.

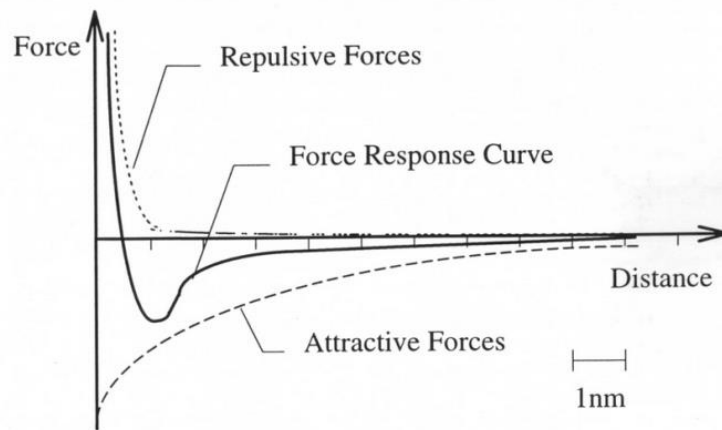
Disperzní systémy mohou být klasifikovány také jako vratné nebo nevratné. V případě, že aglomeráty vytvořené v disperzi mohou být opětovně rozdispergovány mechanickým namáháním, systém se označuje jako reverzibilní (vratný), tj. polymerní disperze. V případě, že aglomeráty nemohou být znovu rozdispergovány mechanickými prostředky, systém je nevratný. Většina lyofobních disperzí patří do druhé kategorie [52].

4.2 Kinetika flokulace

Kinetika flokulace (nebo koagulace) se zabývá časově závislými změnami v disperzích a suspenzích. Kinetika flokulace je studována z praktických i teoretických důvodů, neboť

flokulační rychlost naznačuje disperzní stabilitu a poskytuje cenné informace o interakci částic.

Kinetika flokulace je rychlá, pokud je každá srážka efektivní, nebo pomalá pokud je kolizní účinnost menší než jedna. Tato situace je způsobena buď energetickou bariérou danou tepelnou energií, která je vyjádřena jako $k_B T$, nebo mělkým primárním nebo sekundárním minimem jak ukázáno v Obr. 15, také definovaným tepelnou energií $k_B T$, kde k_B je Boltzmannova konstanta a T je absolutní teplota.



Obr. 14 Závislosti potenciálu mezi částicemi na jejich vzájemné vzdálenosti [42]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 KAUČUKOVÉ SMĚSI

V rámci této diplomové práce byl zkoumán proces flokulace sazí v kaučukových směsích v závislosti na typu kaučukové matrice a typu sazí. Na jednotlivých kaučukových směsích bez obsahu sazí byly provedeny testy dynamické viskozity, které měly odlišit jednotlivé typy kaučuků na základě jejich vlastností a chování při namáhání. Kaučukové směsi plněné sazemi, byly testovány pomocí modifikovaného flokulačního testu vycházejícího z testu, který prvně publikoval Coran a Donnet[43].

5.1 Příprava zkušebních vzorků

Pro účely experimentu byly vybrány tři typy kaučuků, kterými byly kaučuk přírodní (NR), butadien styrenový (SBR) a etylen-propylen dienový (EPDM). Recepturu, podle které byly zkušební směsi připraveny, je možné vidět v Tab. 3. Příprava směsí probíhala podle mezinárodní normy ASTM D3192-09 na integrálním hnětiči typu POMINY FARREL BANBURY MIX, jehož míchací elementy jsou tangenciálního tvaru, na Fakultě technologické Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně (FT UTB). Na rozdíl od receptury směsí, kterou popisuje norma, připravené směsi neobsahovaly vulkanizační systém z důvodu zamezení nebezpečí navulkanizace v průběhu flokulačního testu.

Tab. 3 Složení připravovaných směsí.

| Složka | Množství [dsk] |
|--------------------|----------------|
| Kaučuk | 100,0 |
| Saze | 50,0 |
| Antioxidant | 1,5 |
| Antiozonant | 2,5 |
| Stearin | 3,0 |
| ZnO | 5,0 |

V následujících tabulkách (Tab. 4, Tab. 5 a Tab. 6) jsou uvedeny připravené směsi a jejich označení s vysvětlivkami.

Tab. 4 Označení připravených směsí přírodního kaučuku

| Označení směsi | Typ kaučuku | Typ sazí | Množství sazí [dsk] |
|----------------|-------------|----------|---------------------|
| NR_N121_50 | NR | N121 | 50 |
| NR_N220_50 | NR | N220 | 50 |
| NR_N326_50 | NR | N326 | 50 |
| NR_N339_50 | NR | N339 | 50 |
| NR_N550_50 | NR | N550 | 50 |
| NR_N660_50 | NR | N660 | 50 |

Tab. 5 Označení připravených směsí styren-butadienového kaučuku

| Označení směsi | Typ kaučuku | Typ sazí | Množství sazí [dsk] |
|----------------|-------------|----------|---------------------|
| SBR_N121_50 | SBR | N121 | 50 |
| SBR_N220_50 | SBR | N220 | 50 |
| SBR_N326_50 | SBR | N326 | 50 |
| SBR_N339_50 | SBR | N339 | 50 |
| SBR_N550_50 | SBR | N550 | 50 |
| SBR_N660_50 | SBR | N660 | 50 |

Tab. 6 Označení připravených směsí etylen - propylenového kaučuku

| Označení směsi | Typ kaučuku | Typ sazí | Množství sazí [dsk] |
|----------------|-------------|----------|---------------------|
| EPDM_N121_50 | EPDM | N121 | 50 |
| EPDM_N220_50 | EPDM | N220 | 50 |
| EPDM_N326_50 | EPDM | N326 | 50 |
| EPDM_N339_50 | EPDM | N339 | 50 |
| EPDM_N550_50 | EPDM | N550 | 50 |
| EPDM_N660_50 | EPDM | N660 | 50 |

Jak již bylo zmíněno v úvodu této kapitoly, u připravených směsí se kromě vlivu kaučukových vlastností na proces flokulace sledoval také vliv vlastností sazí. Do směsí bylo dle normovaného postupu zamícháno šest typů sazí lišících se ve vlastnostech. Typy a vlastnosti sazí, které byly do směsí zamíchány, jsou uvedeny v Tab. 7.

Tab. 7 Typy sazí obsažených ve zkušebních směsích a jejich vlastnosti podle dodavatele [33]

| Typ sazí | BET [m ² /g] | STSA [m ² /g] | OAN [ml/100g] | COAN [ml/100g] |
|----------|----------------------------|-----------------------------|------------------|-------------------|
| N121 | 144,8 | 107,1 | 135,7 | 116,3 |
| N220 | 106,7 | 101,9 | 112,7 | 101,1 |
| N326 | 73,7 | 73,7 | 74,3 | 70,5 |
| N339 | 88,3 | 86,6 | 120,1 | 97,6 |
| N550 | 39,2 | 39,1 | 119,4 | 86,6 |
| N660 | 35,8 | 34,8 | 91,7 | 75,0 |

5.1.1 Míchání směsí

Prvotní zamíchání jednotlivých komponent směsi proběhlo na integrálním hnětiči POMINY FARREL BANBURY MIX (viz Obr. 15). Následně se směs dohomogenizovala na dvouválci typu FARREL MIXING MILL 6-2605, laboratorní typ dvouválce (viz Obr. 16).



Obr. 15 Integrální hnětič typu POMINY FARREL BANBURY MIX [48]



Obr. 16 Laboratorní dvouválec typu FARREL MIXING MILL 6-2605 [48]

5.1.2 Podmínky

Veškeré přísady použity na výrobu testované směsi, byly skladovány v suchu při laboratorní teplotě.

Veškeré přísady směsi byly postupně přidávány do hnětiče v přesně stanovených intervalech a množstvích. Podmínky blíže definuje norma ASTM D 3192-09.

Míchání na hnětiči probíhalo při rychlosti 59 otáček /minutu. A teplota v komoře hnětiče byla nastavena tak aby se výsledná teplota směsi po zamíchání pohybovala mezi 115 °C a 130 °C.

Na dvouválci, kde se směs dohomogenizovala byla teplota válců nastavena na 30 °C.

5.1.3 Zkušební tělíska

Zkušební tělíska byla vyseknuta z připravených nezvulkanizovaných směsí, na objemovém vysekávacím stroji CUTER 2000R viz Obr. 17. Zkušební tělíska mají kulatý tvar a přibližnou váhu 6g.



Obr. 17 Vysekávací stroj CUTER 2000R [47]

6 MĚŘENÍ REOLOGICKÝCH VLASTNOSTÍ NA OSCILAČNÍM REOMETRU RPA 2000

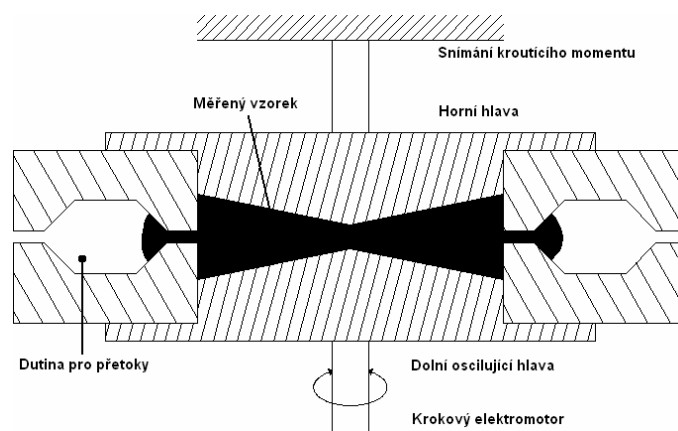
Samotná charakterizace vzorků probíhala na bezrotorovém oscilačním reometru RPA 2000 viz Obr. 18., tento přístroj popisuje norma ASTM D3192-09.

Na tomto oscilačním reometru lze měřit reologické vlastnosti vzorků za různých podmínek měření, kdy je možné nastavit teplotu, deformaci a frekvenci měření [47].



Obr. 18 Oscilační reometr RPA 2000 [47]

Měřicí komora přístroje RPA 2000 má geometrii kužel – kužel, jak je znázorněno na Obr. 19.



Obr. 19 Schéma měřicí dutiny stroje RPA 2000 [26]

6.1 Dynamická viskozita

Použitím Cox – Merzova pravidla, které popisuje vztah mezi zdánlivou viskozitou $\eta^*(\dot{\gamma})$, měřenou pomocí kapilárního reometru a komplexní dynamickou viskozitou $\eta'(\omega)$, měřenou pomocí oscilačního reometru lze zjistit, že skutečná dynamická viskozita η' odpovídá korigované viskozitě měřené pomocí kapilárního reometru. Z tohoto důvodu, reálná část dynamické viskozity η' byla použita pro charakterizaci testovaných matric [49].

$$\eta^*(\dot{\gamma}) = \eta'(\omega)$$

Pro charakterizaci ne-newtonských kapalin jako jsou i kaučukové směsi se používá tzv. shear thinning, který je popsán pomocí odezvy viskozity na zvyšující se rychlost smykové deformace. [49].

6.1.1 Podmínky měření

Teplota v měřicí komoře byla nastavena na 70 °C. Měření probíhalo při frekvenci od 0,005 po 33 Hz a deformaci 1 % po dobu 20 minut.

Na každé jednotlivé matrici bylo provedeno měření tří vzorků. Z těchto výsledků měření byl vypočítán aritmetický průměr. Tyto průměrné hodnoty byly použity ve vyhodnocení výsledků.

Vyseknutý vzorek kruhového tvaru vložíme do oscilačního reometru. Vzorek je separován od okolí separační folií pro snazší čištění komory. Uzavřeme komoru přístroje a spustíme test, který byl nastaven dle předem stanovených podmínek.

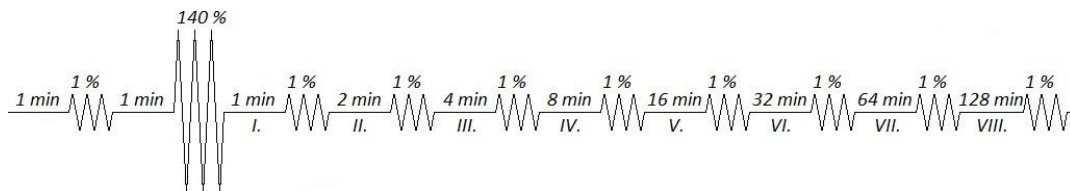
Výsledky měření dynamické viskozity η' byly zaznamenány do grafu, který je podrobně popsán v kapitole: 7 Výsledky a diskuze získaných dat.

6.2 Flokulační proces

K hodnocení flokulačního procesu slouží řada metod. Coran a Donnet [43, 46] hodnotili proces flokulace na základě reologických měření, Klüppel [44] naproti tomu hodnotil flokulační proces na základě dielektrických vlastností kaučuků. Flokulaci je možné také pozorovat pomocí transmisního elektronového mikroskopu (TEM) [45].

V této práci byl flokulační proces hodnocen pomocí reologických charakteristik, kdy byla sledována změna dynamického modulu v čase za působení dynamického namáhání. Průběh měření je popsán na Obr. 20. Jak je možné vidět, nejprve byl vzorek po dobu jedné minuty ponechán v klidu, aby došlo k relaxaci napětí vlivem uzavření vzorku mezi geometrie. Následně byla působením velké amplitudy (140 %) rozbita sazová struktura ve vzorku. Tento proces popsal ve své práci Payne a také Wang [59, 60]. Toto nelineární chování plněných směsí je známo jako Paynův efekt. Rozbití sazové sítě má za následek pokles dynamického modulu. Ovšem jak je možno vidět na schéma testu, dynamický modul po uvolnění velké deformace začíná okamžitě růst. V rámci navrženého flokulačního testu jsme sledovali působením nízké amplitudy (1 %) míru tohoto nárůstu a porovnávali vliv jak vlastnosti sazí, tak matrice [53].

Na Obr. 20. lze mimo jiné vidět, že amplitudy působí na vzorek v definovaných časových intervalech. Po uvolnění velké deformační amplitudy (140 %) byl vzorek po jedné minutě namáhán nízkou amplitudou. Časový interval mezi nízkými amplitudami rostl násobkem dvou. Celková doba experimentu byla cca 4,5 hodiny. Tento čas byl odhadován jako dostatečný pro úplné zotavení modulu.



Obr. 20 Podrobný popis deformačních amplitud ve flokulačním testu

6.2.1 Podmínky měření

Měření probíhalo na oscilačním reometru RPA 2000 za frekvence 1,667 Hz a teploty 70 °C [55, 56].

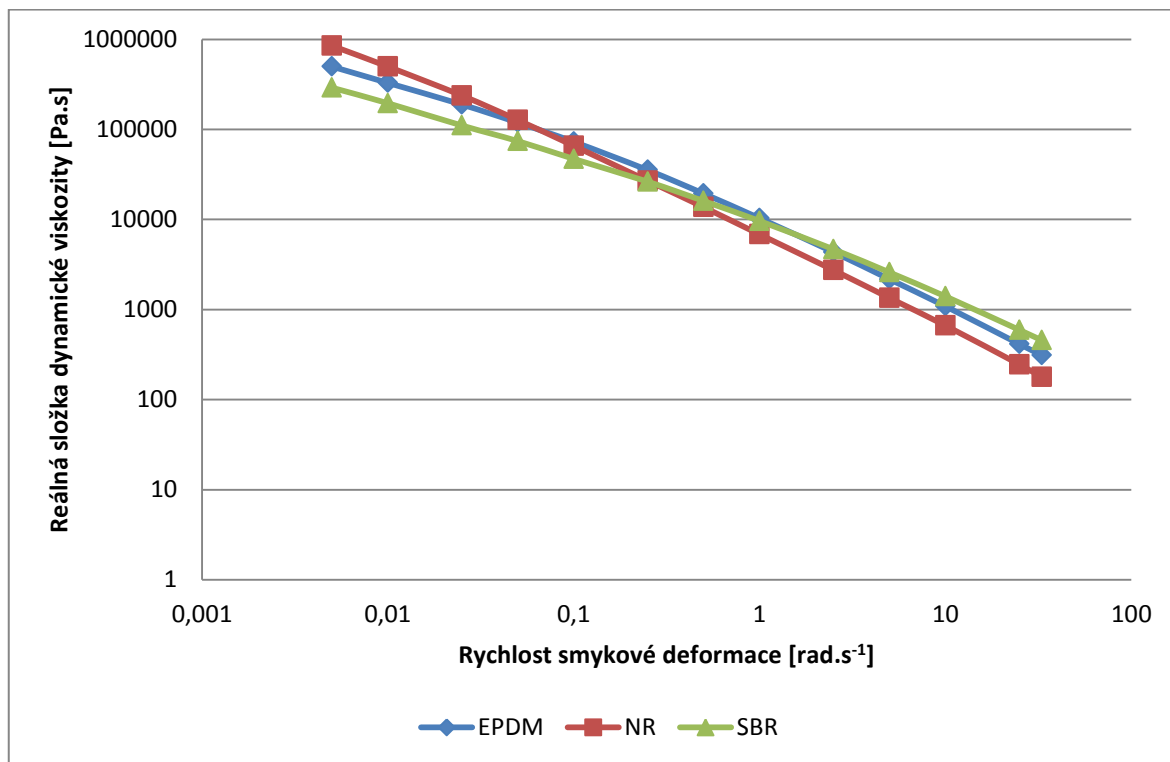
Vzorek byl po vyseknutí na vysekávacím stroji vložen do předehřáté komory oscilačního reometru. Zde byl umístěn mezi dvě separační folie a komora byla uzavřena. Započne spuštění testu. Podmínky tohoto testu byly předem definovány a nastaveny v programu, ve kterém se také ukládají výsledky měření.

Výsledná naměřená data byla zpracována do grafů, jež byly porovnány v následující kapitole 7.

7 VÝSLEDKY A DISKUZE ZÍSKANÝCH DAT

7.1 Dynamická viskozita

7.1.1 Reálná složka dynamické viskozity

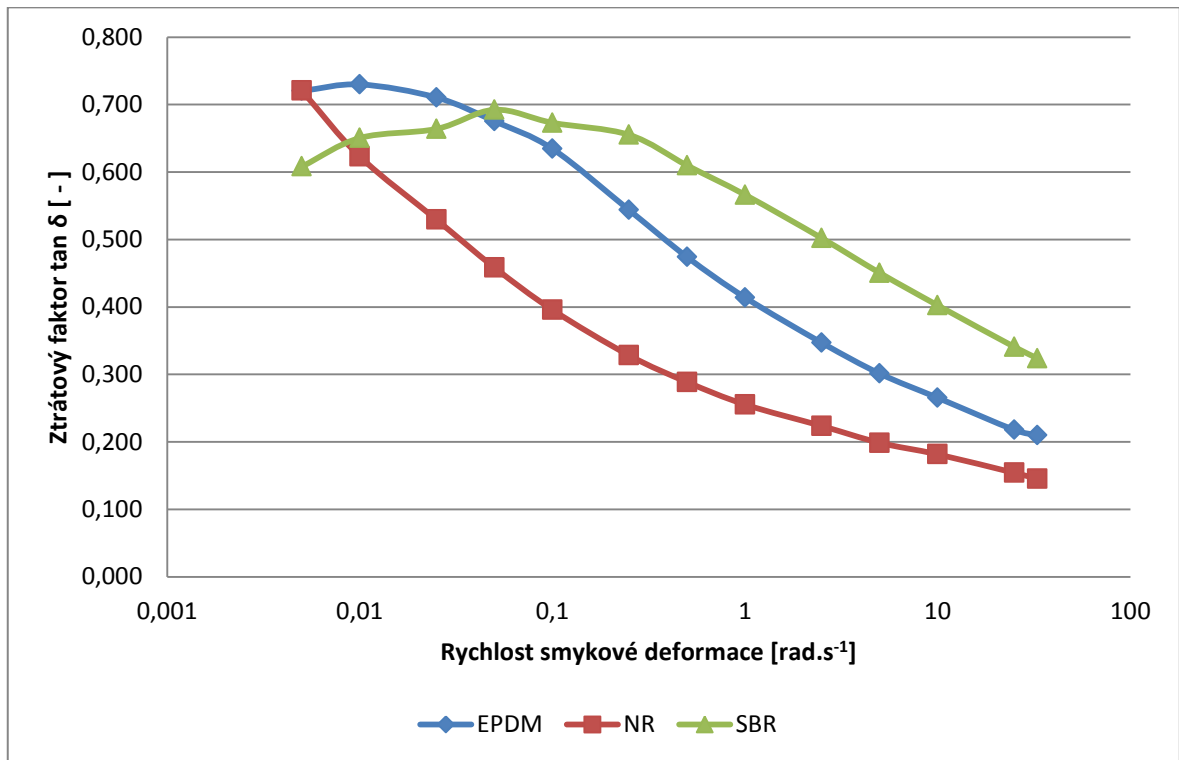


Obr. 21 Dynamická viskozita jednotlivých kaučukových matic

V Obr. 21 je uvedena závislost reálné složky dynamické viskozity na rychlosti smykové deformace. Z grafu lze vidět, že společným trendem pro všechny směsi je pokles, dynamické viskozity se zvyšující se rychlostí smykové deformace. Nejrychlejší pokles dynamické viskozity lze potom pozorovat u matrice NR, naopak matrice SBR vykazuje pouze postupný pokles modulu. To by mohlo být způsobeno tím, že makromolekuly SBR kaučuku jsou nejvíce zapleteny. Mimoto, SBR vykazuje nevyšší viskozitu v oblasti míchání, která je obecně definována v rozsahu mezi 10 až 100 rad.s⁻¹. Při rychlosti smykové deformace 13,83 rad.s⁻¹ byla naměřena viskozita, u NR = 1346 Pa.s⁻¹; pro EPDM = 2174 Pa.s⁻¹ a nejvyšší hodnotu vykazuje SBR = 2591 Pa.s⁻¹.

Z toho potom plynou nejvyšší smykové síly vytvořené v hnětiči vlivem vysoké viskozity matrice. Ty pravděpodobně způsobí, že v matrici SBR je dosaženo nejvyšší úrovně dea-

glomerace a distribuce. Mimo nejvyšší viskozitu vykazuje SBR také nejvyšší ztráty dynamického modulu pružnosti (G'), což zdokonaluje míchací účinek v důsledku toku materiálu.



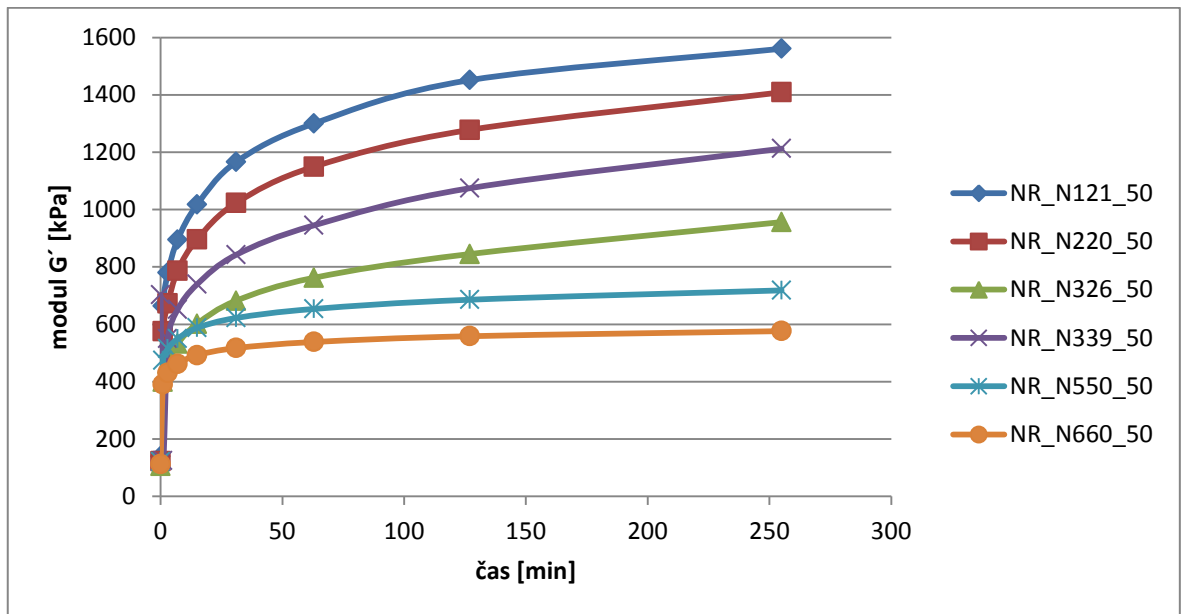
Obr. 22 Závislost ztrátového faktoru $\tan \delta$ na rychlosti smykové deformace.

Obr. 22 znázorňuje poměr viskózní a elastické části dynamického modulu obecně známý jako ztrátový faktor $\tan \delta$ v závislosti na rychlosti smykové deformace. Beelen [57] popsal, že tvar křivky ztrátového faktoru může napovídat o distribuci molekulových hmotností a větvení. Na základě jeho popisu bylo odvozeno, že NR matrice ukazuje lineární charakter a úzkou distribuci molekulových hmotností. Naproti tomu SBR a EPDM matrice ukazuje nižší závislost při nízkých rychlostech smykové deformace. V porovnání s NR ukazuje SBR a EPDM rozvětvenější makromolekulární strukturu a širší distribuci molekulární struktury a širší distribuci molekulových hmotností. V případě SBR by potom mělo být větvení nejvýznamnější a distribuce molekulových hmotností nejširší [57].

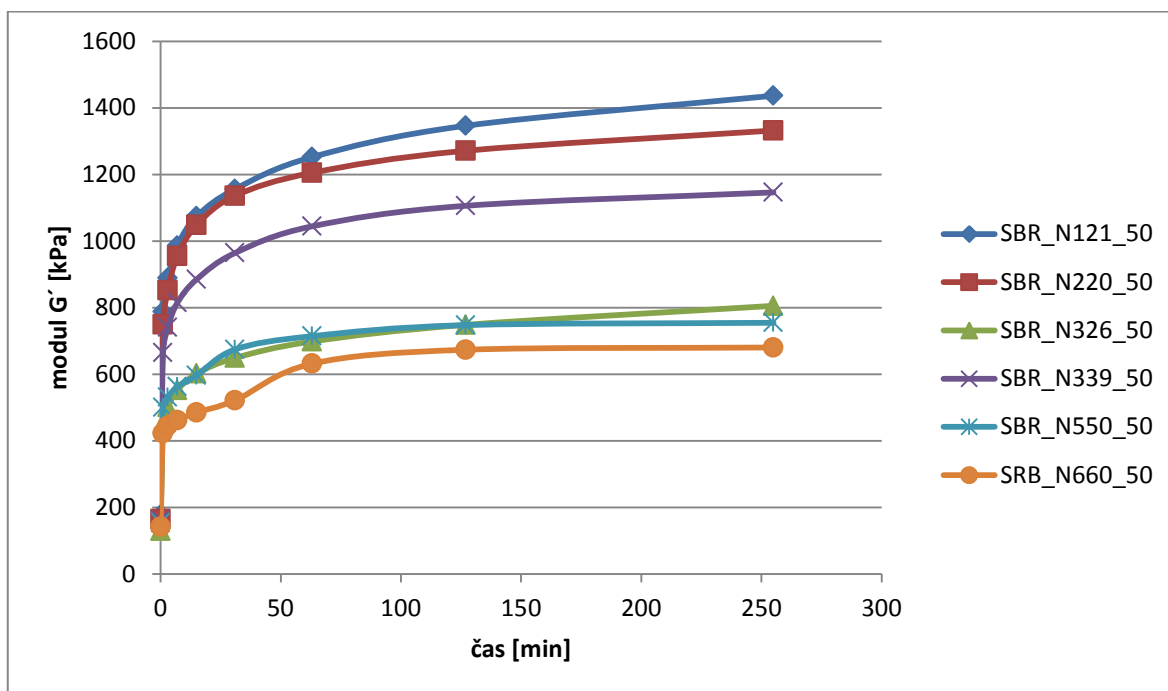
7.2 Hodnocení flokulačního procesu

7.2.1 Vliv sazí na flokulační proces

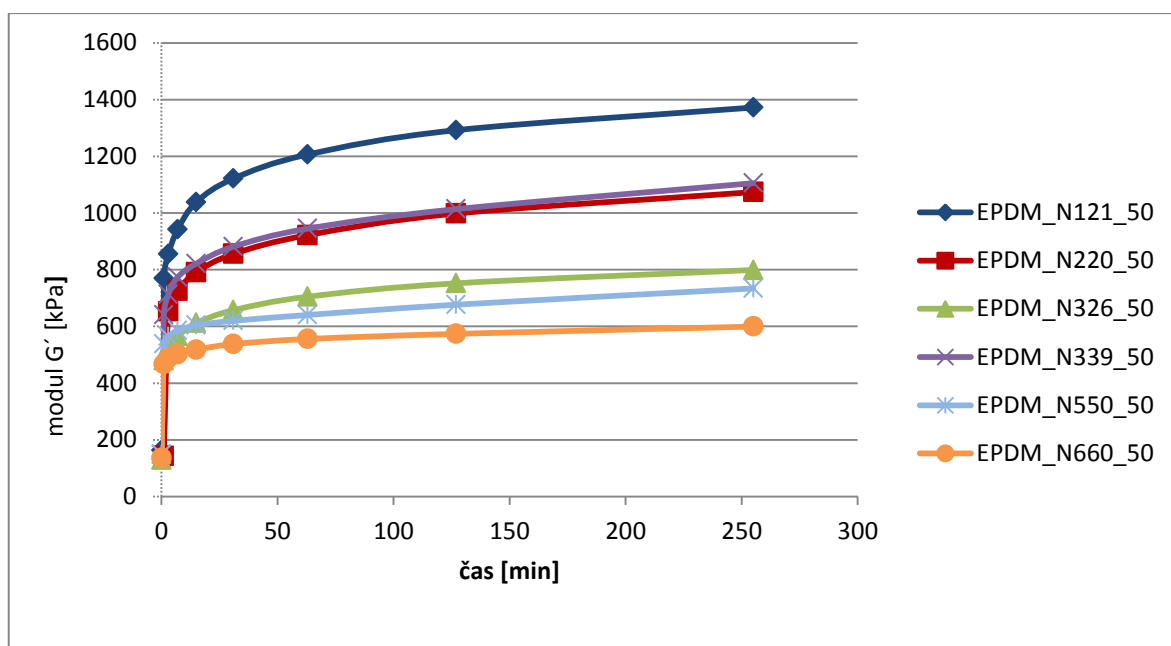
V této kapitole je hodnocen vliv sazí na flokulační proces. Porovnáme povrch sazí a difuzní koeficient v souvislosti nárůstu modulu.



Obr. 23 Flokulace sazí v matrici typu NR



Obr. 24 Flokulace sazí v matrici typu SBR



Obr. 25 Flokulace sazí v matrici typu EPDM

V Obr. 23-25 je možné vidět vliv jednotlivých typů sazí na průběh flokulace. Dominantní vliv na průběh má velikost povrchu, resp. poloměr částic sazí. Obecně platí trend, že čím menší je povrch sazí, viz Tab. 7., tím menší je nárůst modulu. Nejvýznamnější flokulace

byla ve všech případech zjištěna pro N121, naopak nejméně výrazná byla pro směsi plněné sazemí typu N660 s nejmenším povrchem.

Dosažené výsledky lze popsat pomocí Stokes - Einsteinovi rovnice pro výpočet difuzního koeficientu [58].

$$D_i = \frac{k_B \cdot T}{6\pi \cdot \eta_0 \cdot r_i}$$

Kde D_i představuje difuzní koeficient v metrech čtverečných za sekundu a k je Boltzmannova konstanta, T je teplota v Kelvinech (K) a η_0 je viskozita v Pascalech za sekundu a r je poloměr částic v metrech.

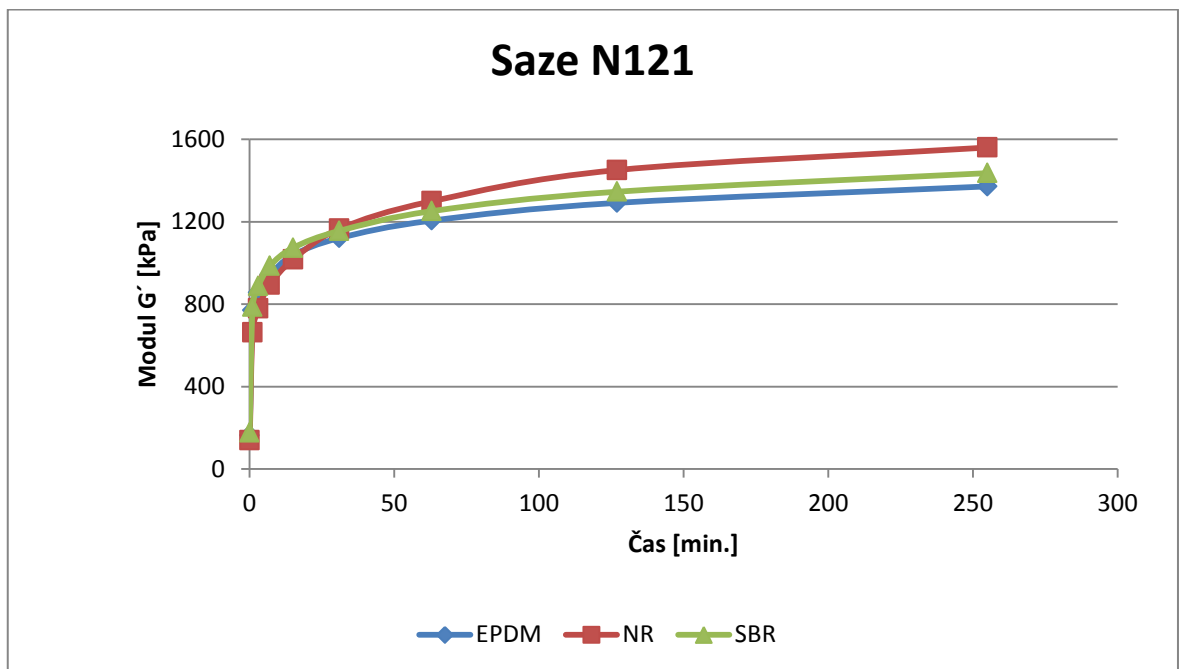
Obecně platí, že difuzní koeficient roste s klesající viskozitou a klesajícím poloměrem částic. Tento trend byl zjištěn také v případě těchto experimentálních dat, kdy největší difuzní koeficient byl změřen v případě sazí typu N 121 v přírodním kaučuku, jak je znázorněno v Tab.8.

Tab. 8 Vypočtené hodnoty difuzního koeficientu podle Stokes-Einsteinovi rovnice [33]

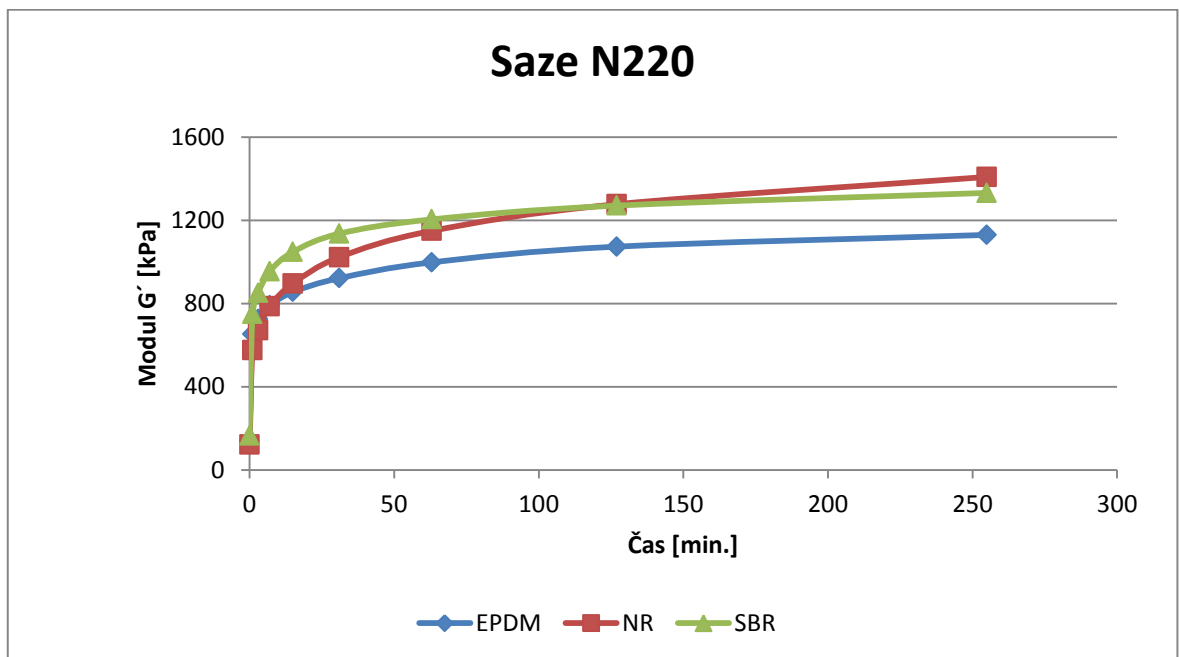
| Matrice | Difuzní koeficient D_i [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$] | | | | | |
|---------|---|----------|----------|----------|----------|----------|
| | N121 | N220 | N326 | N339 | N550 | N660 |
| NR | 5.28E-18 | 4.78E-18 | 3.72E-18 | 3.86E-18 | 1.80E-18 | 1.50E-18 |
| SBR | 3.57E-18 | 3.23E-18 | 2.51E-18 | 2.61E-18 | 1.21E-18 | 1.01E-18 |
| EPDM | 3.46E-18 | 3.13E-18 | 2.43E-18 | 2.53E-18 | 1.17E-18 | 9.80E-19 |

7.2.2 Vliv matrice na proces flokulace

V této kapitole je porovnáváno chování jednotlivých typů sazí v závislosti na typu matrice. V obrázcích níže jsou zobrazeny výsledky měření, kdy v každém z Obr. 26-31 jsou flokuláčnická data pro tři typy směsí plněné stejným typem sazí, ale lišící se v typu kaučukové matrice.



Obr. 26 Flokulační proces sazí typu N121 v jednotlivých kaučukových maticích



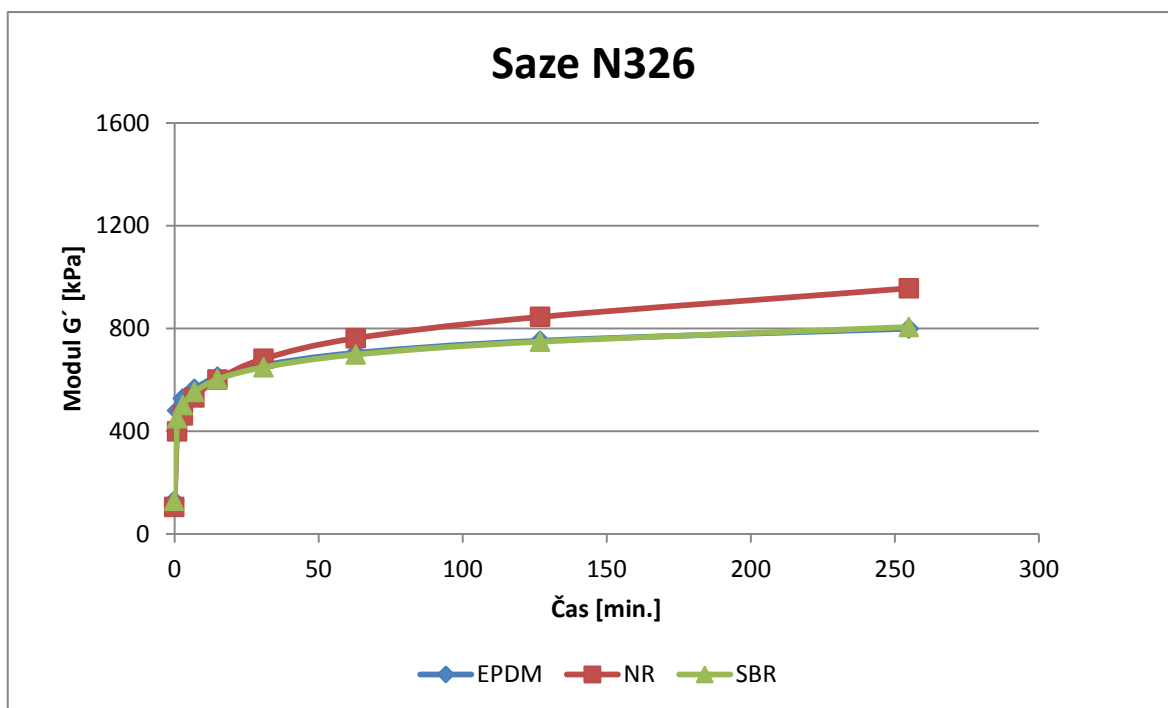
Obr. 27 Flokulační proces sazí typu N220 v jednotlivých kaučukových maticích

U kaučukových matic plněných sazemi N 121 pozorujeme nejvyšší hodnoty nárůstu modulu ze všech sazových vzorků. Mimoto, matrice z přírodního kaučuku plněného sazemi

N121 ukazuje maximální hodnotu dynamického modulu, a to 1560 kPa. Naopak nejnižší hodnoty modulu bylo dosaženo v kombinaci s EPDM matricí, a to bylo 1371 kPa.

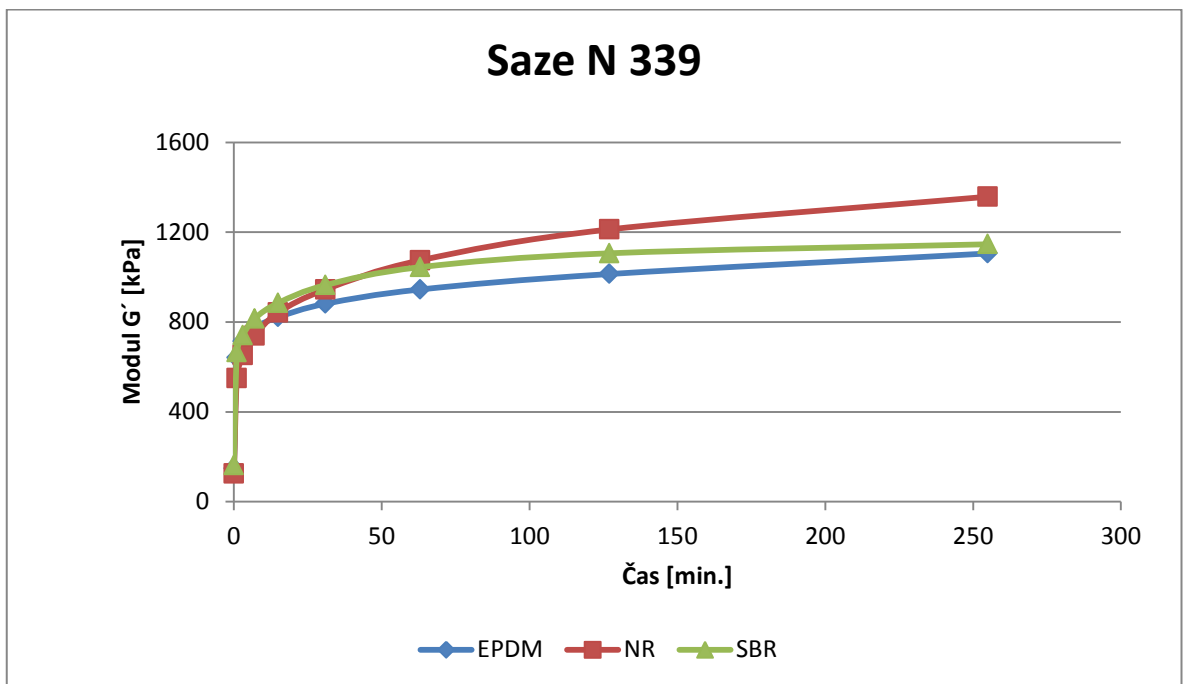
To by mohlo napovídat tomu, že saze typu N121 vytváří v matrici nejhustší plnivovou síť, která má za následek nejvyšší nárůst modulu, ale také že v interakci s polymerními řetězci přírodního kaučuku vytvářejí nejpevnější vazby. Obecně lze však říci, že rozdíly mezi moduly jednotlivých plněných směsí jsou nízké a interakce sazí s polymerem přispívají celkovému modulu spíše málo. Je tedy usuzováno, že proces ztužení (reinforcement) je způsoben především interakcemi mezi sazemi samotnými. Tento trend společný pro všechny směsi lze pozorovat i v dalších grafech uvedených níže.

V Obr. 27 pozorujeme mírně nižší hodnoty modulu, než u směsí plněnými sazemi N121. V začátečním nárůstu modulu má vyšší modul matrice SBR před NR.

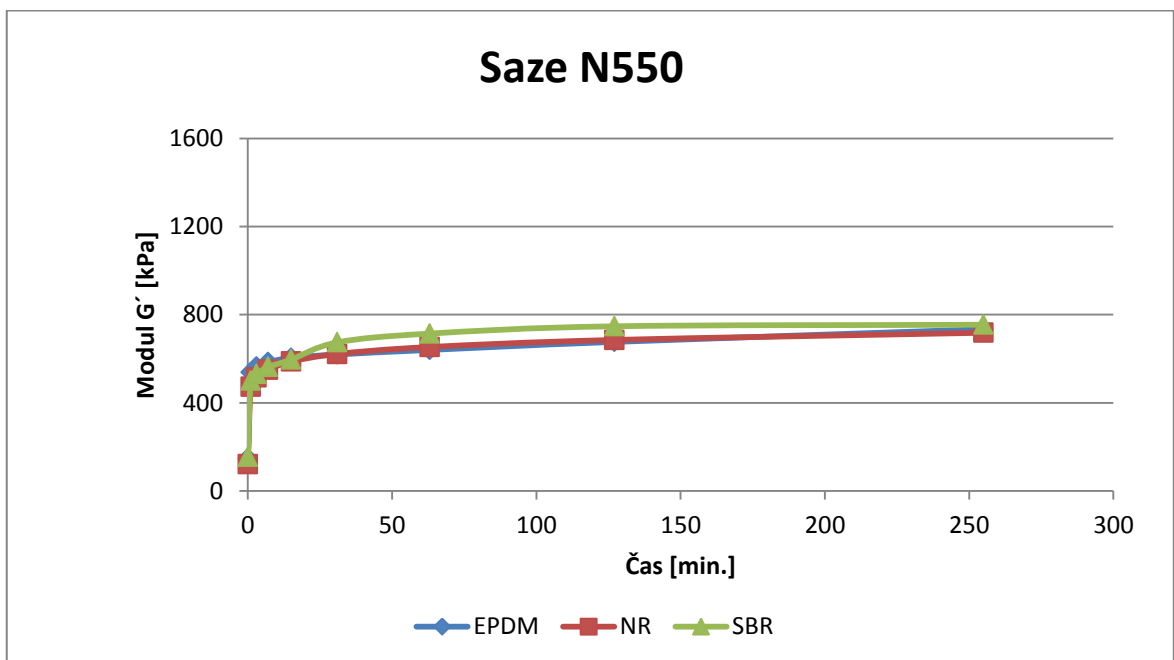


Obr. 28 Flokulační proces sazí typu N326 v jednotlivých kaučukových matricích

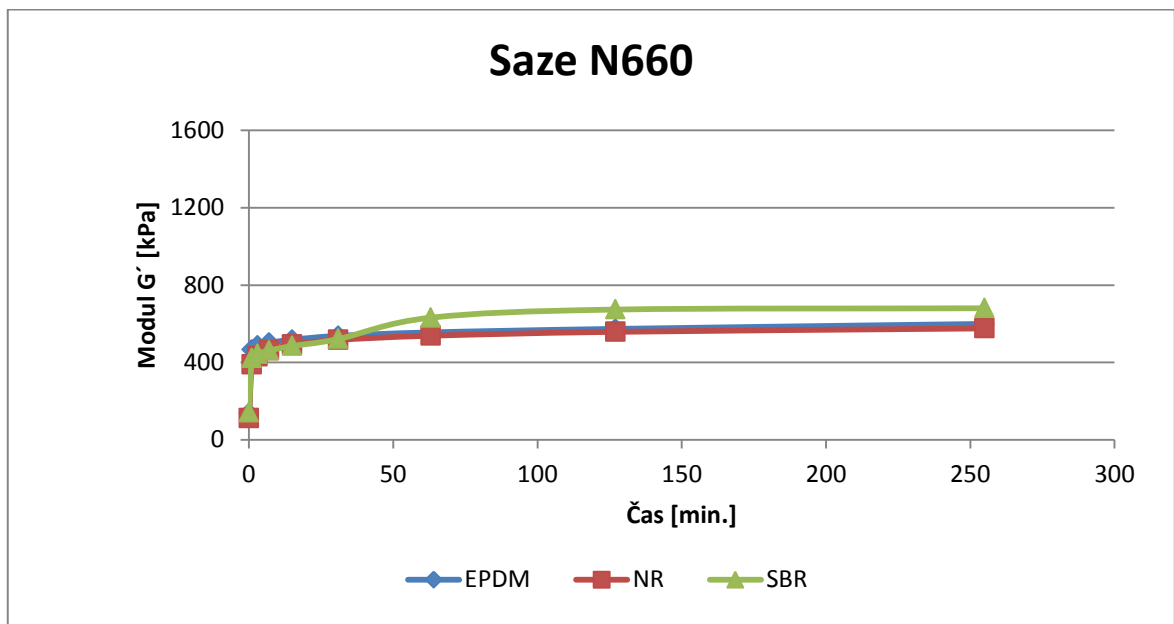
V Obr. 28. vidíme kaučukové matrice plněné sazemi N326. Matrice EPDM a SBR v tomto případě nabývají téměř stejných hodnot a rychlosti nárůstu modulu. Vliv různých vlastností jednotlivých matricí je zde tedy zanedbatelný, což potvrzuje tvrzení výše.



Obr. 29 Flokulační proces sazí typu N339 v jednotlivých kaučukových maticích



Obr. 30 Flokulační proces sazí typu N550 v jednotlivých kaučukových maticích



Obr. 31 Flokulační proces sazí typu N660 v jednotlivých kaučukových maticích

Na Obr. 30 a 31 lze pozorovat, že modul dosahuje výrazně nižších hodnot než u zbývajících druhů vzorků. To je způsobeno především velkým poloměrem těchto částic, který činí flokulační pohyb jednotlivých částic prakticky nemožný.

8 ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo připravit kaučukové směsi různého složení a pozorovat flokulační chování sazí v závislosti na vlastnostech sazí a vlastnostech maticí. Tyto směsi byly složeny ze tří druhů kaučukových maticí, kterými byly EPDM, NR a SBR lišící se ve vlastnostech. Během míchacím procesu byly do těchto maticí přidány vybrané typy sazí, které zde sloužili jako plnivo.

V první fázi měření byly charakterizovány kaučukové matrice pomocí dynamické viskozity, aby byly odhaleny rozdíly v jejich chování při namáhání. Následně byly změřeny flokulační křivky.

Během práce bylo zjištěno, že nejdůležitějším elementem během flokulačního procesu a majoritním příspěvkem takzvaného reinforcementu jsou saze, respektive interakce saze-saze, vzhledem k tomu, že rozdíly ve flokulačním chování při porovnávání různých matic plněných stejným typem sazí byly menší než rozdíly mezi různými sazemi v matici stejného typu.

Když se bude flokulační proces hodnotit podrobněji z hlediska vlastností sazí, je možné vidět, že matrice plněné sazemi N121 vykazují nejvyšší nárůst modulu. Je to dáno tím, že tyto saze mají největší povrch (tj. nejmenší poloměr částic). Nejnižší nárůst byl naopak pozorován pro typy sazí N 550 a N660, které mají nejmenší povrch. Toto chování je vysvětleno pomocí difuzního koeficientu vypočteného pomocí Stokes-Einsteinova vztahu. Nejvyšší moduly obecně byly zjištěny pro směsi přírodního kaučuku. Toto může být dáno nejsilnějšími interakcemi mezi sazemi a polymerními řetězci. Pro potvrzení toho tvrzení by však bylo potřeba udělat měření povrchové aktivity jak u sazí, tak u kaučukových maticí.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] *Technologie výroby technické pryže* [online]. 2011 [cit. 2014-05-14]. Dostupné z: mnkk.freepage.cz
- [2] MECHL, Ondřej. *Měření disperze plniv v reálných kaučukových směsích*. Zlín, 2010. Diplomová práce. UTB ve Zlíně.
- [3] MALÁČ, Jiří. *Gumárenská technologie: 5. Procesy*. Zlín, 2005. Skripta. UTB ve Zlíně.
- [4] JOHNSON, Peter S. *Rubber processing: an introduction*. Cincinnati, OH: Hanser, 2001. ISBN 34-462-1578-6.
- [5] *Tváření kovů a plastů – skripta* [online]. 2005 [cit. 2014-05-14]. Dostupné z: www.ksp.tul.cz
- [6] MATOŠKOVÁ, Michaela. *Vlastnosti a struktura gumárenské síry*. Zlíně, 2010. Bakalářská práce. UTB ve Zlíně.
- [7] MARCÍN, Jiří. *Vulkanizace*. Praha: SNTL– Nakladatelství technické literatury, 1972, 165 s. ISBN 04-624-72; 159.
- [8] DROBNÝ, Jiří, Zdeněk KOMÁREK a Juraj SCHINDLER. *Přehled technologie pryže*. Praha: SNTL– Nakladatelství technické literatury, 1962. ISBN 04-630-62.
- [9] FRANTA, Ivan. A KOLEKTIV. *Gumárenské suroviny*. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1979. ISBN 04-618-79.
- [10] ČERNÝ, František a Bronislava CHROMÁ. *Materiály*. Bratislava: Vydavateľstvo technickej a ekonomickej literatúry, 1988. ISBN 063-451-87.

- [11] MALÁČ, Jiří. *Gumárenská technologie: 3 Přířady*. Zlín, 2005. Skripta. UTB ve Zlíně.
- [12] JAHĚLKA, Miroslav. *Gumárenské stroje a zařízení*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1965. ISBN 04-618-65.
- [13] MALÁČ, Jiří. *Gumárenská technologie: 4. Směsi*. Zlín, 2005. Skripta. UTB ve Zlíně.
- [14] KURÁŠ, Mečislav. *Kaučuk jako surovina*. Zlín, 1947.
- [15] *Přírodní kaučuk* [online]. 2004 [cit. 2014-05-14]. Dostupné z: old.mssch.cz.
- [16] STOKLASA, Karel. *MAkromolekulární chemie II*. Zlín, 2001. Skripta. UTB ve Zlíně.
- [17] MALÁČ, Jiří. *Gumárenská technologie: 2. Kaučuky*. Zlín, 2005. Skripta. UTB ve Zlíně.
- [18] *Technické informace: TYMA s. r. o* [online]. 2004 [cit. 2014-05-14]. Dostupné z: www.tyma.cz
- [19] CÍDLOVÁ, A SPOL. *Historie chemie* [online]. 2010 [cit. 2014-05-14]. Dostupné z: www.ped.muni.cz
- [20] JOHNSON, Peter S. *Rubber processing: an introduction*. Cincinnati: Hanser Gardner Publications, 2001, 145 p. ISBN 15-699-0309-3.
- [21] DIVILOVÁ., Žaneta. *Využití bílých plniv v elastomerní matici*. Zlín, 2008. Diplomová práce. UTB ve Zlíně.

[22] JOYCE, A. George Henry. *Modeling the equilibrium compressed voidvolume of Carbon Black: Rubber Division American Chemical*. Marietta: Society, 2005. ISSN 1547-1977.

[23] JOYCE, A. George Henry. *Advences in structure measurements of Carbon Black: Rubber Division American Chemical*. Mariette: Society, 2005. ISSN 1547-1977.

[24] DONNET, Jean-Baptiste a Andries VOET. *Carbon black: physics, chemistry, and elastomer reinforcement*. New York: M. Dekker, c1976, 351 p. ISBN 08-247-6345-9.

[25] *Carbon Black manufacturing* [online]. 2006 [cit. 2014-05-14]. Dostupné z: www.orionblacks.co

[26] KADLČÁK, Jakub. *Efekt modifikace ZnO na vlastnosti gumárenské směsi*. Zlín, 2010. Diplomová práce. UTB ve Zlíně.

[27] MORTON, Maurice. *Rubber technology*. 2d ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 1973, 603 p. ISBN 04-422-5565-9.

[28] ŠTĚPÁN, Miroslav. *Teoretické základy gumárenské technologie VI*. Praha: SNTL - Státní nakladatelství technické literatury, 1975. ISBN 04-632-65.

[29] SCHATZ, Miroslav. *Kaučuk*. Praha: SNTL - Státní nakladatelství technické literatury, 1968.

[30] KNEDLA, Boleslav. *Technická pryž*. Praha: SNTL – Státní nakladatelství technické literatury, 1975. ISBN 04-626-75.

[31] KOMÁREK, Zdeněk. *Přehled výroby pryže*. Praha: SNTL - Státní nakladatelství technické literatury, 1973. ISBN 04-613-73.

[32] RIDOŠKO, Lukáš. *Vliv sazí na reologické charakteristiky gumárenské směsi*. Zlín, 2013. Diplomová práce. UTB ve Zlíně.

[33] DONNET, Jean-Baptiste, Roop Chand BANSAL a Meng-Jiao WANG. *Carbon black: science and technology*. 2nd ed., rev. and expanded. New York: Dekker, c1993, 461 p. ISBN 08-247-8975-X.

[34] [online]. 2010 [cit. 2014-05-14]. Dostupné z: swedmed.ru.

[35] [online]. 2009 [cit. 2014-05-14]. Dostupné z: cs.wikipedia.org

[36] ŠPAČEK; Josef; *Technologie gumárenská a plastikářská II*; Praha 1987;

[37] *TMS* [online]. 2014 [cit. 2014-05-14]. Dostupné z: <http://www.tms.org/TMSHome.aspx>

[38] *Utronto.ca* [online]. 2013 [cit. 2014-05-14]. Dostupné z: <http://www.physics.utronto.ca>

[39] *Cabot* [online]. 1995 [cit. 2014-05-14]. Dostupné z: <http://www.cabot-corp.com/GlobalGateway.aspx>

[40] DUCHÁČEK, Vratislav a Zdeněk HRDLIČKA. *Gumárenské suroviny a jejich zpracování*. Vyd. 4., přeprac. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2009, 199 s. ISBN 978-80-7080-713-2.

[41] ASTM D3192-09. *Standard Test Methods for Carbon Black Evaluation in NR*. 2009.

[42] *ATOMIC FORCE MICROSCOPY* [online]. 2003 [cit. 2014-05-14]. Dostupné z: <http://www.jhu.edu/chem/fairbr/teach/AFM/AFwebpage.html>

[43] CORAN, A. Y.; Donet, J. B.; *The Disipation of Carbon Black in Rubber III*. The Effect of Dispersion Quality on the Dynamic Mechanical Properties of Filled Natural Rubber; *Rubb Chem Techmol* 1992.

[44] KLÜPPEL, Manfred; Meier, Johann G.; *Carbon Black Networking in Elastomers Monitored by Dynamic Mechanical and Dielectric Spectroscopy*; *Macromolecular Materials and Engineering* 2008.

[45] KIM, J.; Oh, T.; Lee, D.; *Morphology and rheological properties of nanocomposited on nitrile rubber and organophilic layered silicates*; *Polymer international*; 2003; Wiley online Library

[46] Kadlčák, J.; Lacayo, J.; Čermák, R. a spol.; *PlastkoConference 2012*; Zlín.

[47] *ICS* [online]. 2012 [cit. 2014-05-14]. Dostupné z: <http://www.icssweden.com/product/rheometers/rpa-2000/>

[48] *UTB* [online]. 2008 [cit. 2014-05-14]. Dostupné z: <http://www.utb.cz/>

[49] J. Kadlcak, I. Kuritka, L.B. Tunnicliffe, et al.. Rapid Payne Effect Test – A Novel Method for Study of Strain-Softening Behavior of Rubbers Filled with Various Carbon Blacks – Manuscript number POTE-D-14-00258(Polymer Testing).

[50] WITTEN, T.; Pincus, P.; *Strukturedfluids: polymers, koloids, surfactants*;

[51] PARFITT, G. *Dispersion of powders in liquids: with special reference to pigments*. 2nd ed. London: Applied Science Publishers, 1973, 418 p. Surfactant science series, v. 84. ISBN 08-533-4533-3.

[52] KISSA, Erik. *Dispersions: characterization, testing, and measurement*. New York: M. Dekker, c1999, vii, 708 p. Surfactant science series, v. 84. ISBN 08-247-1994-8.

[53] BUSFIELD, J.J.C.; Thomas, A.G.; Yamaguchi, K.; *Electrical and mechanical Behavior of Filled Rubber III, Dynamic Loading and the Rate of Recovery*; JPolysciPolPhys 2005; č. 43.

[54] VSCHT [online]. 2005 [cit. 2014-05-14]. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/fch/cz/pomucky/kolafa/simen13.8.pdf>;

[55] CORAN, Y.; Donet, J. B.; *The Dispersion of Carbon Black in Rubber*; I. Rapid Method for Assessing Quality of Dispersion; RubbChemTechnol 1992, č. 5.

[56] DONNET, J. B. a E. CUSTODERO. *Reinforcement of Elastomers by Particulate Fillers*. Science and Technology of Rubber: Elsevier Academic Press, 2005. ISBN 0–12-464786–3.

[57] BEELEN, H. J. H. High performance EPDM polymers based on a new technology of controlled long chain branching. *Paperat IRC*. 1997.

[58] WANG, M. J. Effect of Polymer – Filler and Filler Interactions on Dynamic; Propertis of filled Vulcanizates. *RubbChemTechnol.* 1998, č. 3.

[59] PAYNE, A. R. The Dynamic Properties of Carbon Black – Loaded Natural Rubber Vulcanizates. *ApplPolymSci.* 1962, č. 6.

[60] WANG, Meng-Jiao. Effect of Polymer – Filler and Filler Interaction on Dynamic Properties of Filled Vulcanizates. *RubbChemTechnol.* 1998, č. 3

[61] *ELAP* [online]. 2009 [cit. 2014-05-14]. Dostupné z: <http://www.elap.eu/rse/guma.htm>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

| | |
|------------------|---|
| % | Procento. |
| ≈ | Je přibližně rovno. |
| °C | Stupeň Celsia. |
| Apod. | A podobně. |
| ASTM | American Society for Testing and Materials. |
| Atd. | A tak dále. |
| BAA | Urychlovač sírné vulkanizace, třída aminy. |
| BET | Měrný povrch. |
| C ₂ | Radikál uhlíku. |
| C ₄ | Radikál uhlíku. |
| Cca | Přibližně. |
| CCl ₄ | Chlorid uhličitý. |
| CEA | Urychlovač sírné vulkanizace, třída aminy. |
| COAN | Olejové číslo sazí stlačených. |
| ČSN | Česká technická norma. |
| DBP | Dibutilftalát |
| D _i | Difuzní koeficient |
| DPTG | Urychlovač sírné vulkanizace, třída guanidiny. |
| DPTU | Urychlovač sírné vulkanizace, třída thiomocoviny. |
| dsk | Díl na 100 dílů kaučuku (jednotka). |
| EPDM | Etylen propylenový kaučuk. |
| EPDM_N121_50 | Označení zkoumaného vzorku. |
| EPDM_N220_50 | Označení zkoumaného vzorku. |
| EPDM_N326_50 | Označení zkoumaného vzorku. |

| | |
|--------------|---|
| EPDM_N339_50 | Označení zkoumaného vzorku. |
| EPDM_N550_50 | Označení zkoumaného vzorku. |
| EPDM_N660_50 | Označení zkoumaného vzorku. |
| E-SBR | Styren butadienový kaučuk v emulzi. |
| ETU | Urychlovač sírné vulkanizace, třída thiomočoviny. |
| G_0 | Komplexní modul. |
| Hz | Herce |
| IK | Jodid draselný. |
| k_B | Boltzmannova konstanta. |
| kPa | Kilopascal. |
| M^2/g | Metry čtvereční na gram. |
| MBT | Urychlovač sírné vulkanizace, třída merkaptyd. |
| Mg^{2+} | Kladný iont hořčíku. |
| MgO | Oxid hořečnatý. |
| Mil. | Milion. |
| Min. | Minuta. |
| ml/ 100g | Mililitry na sto gramů plniva. |
| Mm | Milimetry. |
| MPa | Megapascal. |
| N121 | Označení typu saze. |
| N220 | Označení typu saze. |
| N326 | Označení typu saze. |
| N339 | Označení typu saze. |
| N550 | Označení typu saze |
| N660 | Označení typu saze. |
| Např. | Na příklad. |

| | |
|---------------------|--|
| NBC | Dithiokarbamat niklu. |
| Nm | Nanometry. |
| NR | Přírodní kaučuk. |
| NR_N121_50 | Označení zkoumaného vzorku. |
| NR_N220_50 | Označení zkoumaného vzorku. |
| NR_N326_50 | Označení zkoumaného vzorku. |
| NR_N339_50 | Označení zkoumaného vzorku. |
| NR_N550_50 | Označení zkoumaného vzorku. |
| NR_N660_50 | Označení zkoumaného vzorku. |
| OAN | Olejoyvé číslo sazí |
| Obr. | Obrázek. |
| Pa.s | Pascal za sekundu. |
| PbO | Oxid olovnatý. |
| pH | Záporný dekadický logaritmus aktivity iontů H ⁺ . |
| phr | Parts per hundred rubber (jednotka). |
| PPDs | Parafenilen diamin. |
| PRA 2000 | Oscilační reometr. |
| R 300 | Saze. |
| Rad.s ⁻¹ | Radián za sekundu. |
| r _i | Poloměr částice |
| S | Síra. |
| SBR | Butadien styrenový kaučuk. |
| SBR_N121_50 | Označení zkoumaného vzorku. |
| SBR_N220_50 | Označení zkoumaného vzorku. |
| SBR_N326_50 | Označení zkoumaného vzorku. |
| SBR_N339_50 | Označení zkoumaného vzorku. |

| | |
|----------------|--|
| SBR_N550_50 | Označení zkoumaného vzorku. |
| SBR_N660_50 | Označení zkoumaného vzorku. |
| SMR | Kaučuk |
| S-SBR | Styren butadienový kaučuk v suspenzi. |
| STSA | Měrný povrch. |
| T | Absolutní teplota. |
| Tab. | Tabulka. |
| TEM | Transmisní elektronová mikroskopie. |
| T _g | Teplota skelného přechodu. |
| Tj. | To je. |
| Tzv. | Takzvaně. |
| U | Urychlovač. |
| USA | Spojené státy americké. |
| UV | Ultrafialové záření. |
| V' | Volný objem. |
| V _A | Objem aglomerátu plniva. |
| Viz. | Můžeme vidět. |
| V _K | Objem komplexního pevného tělesa. |
| ZMBT | Urychlovač sírné vulkanizace, třída merkaptyd. |
| ZnO | Oxid zinečnatý. |
| η ₀ | Zdánlivá viskozita. |
| π | Pí. |
| Ψ | Jednotka Psi. |

SEZNAM OBRÁZKŮ

| | |
|---|----|
| Obr. 1 Chemický vzorec přírodního kaučuku..... | 15 |
| Obr. 2 Chemický vzorec butadien - styrenového kaučuku..... | 16 |
| Obr. 3 Chemický vzorec Etylen - propylenového kaučuku..... | 17 |
| Obr. 4 Ukázka typu sazí..... | 23 |
| Obr. 5 Primární (agregát) a sekundární (aglomerát) struktura sazí | 24 |
| Obr. 6 Výroba kanálových sazí..... | 25 |
| Obr. 7 Výroby retortových sazí | 26 |
| Obr. 8 Výroba termických sazí | 27 |
| Obr. 9 Výroba lampových a forsunkových sazí | 28 |
| Obr. 10 Stroje na přípravu gumárenské směsi | 32 |
| Obr. 11 Schéma vnitřního hnětiče | 35 |
| Obr. 12 Typy rotorů | 36 |
| Obr. 13 Schéma dvouválcového kalandru | 36 |
| Obr. 14 Závislosti potenciálu mezi částicemi na jejich vzájemné vzdálenosti..... | 40 |
| Obr. 15 Integrální hnětič typu POMYNY FARREL BANBURY MIX..... | 45 |
| Obr. 16 Laboratorní dvouválec typu FARREL MIXING MILL 6-2605 | 45 |
| Obr. 17 Vysekávací stroj CUTER 2000R..... | 46 |
| Obr. 18 Oscilační reometr RPA 2000 | 47 |
| Obr. 19 Schéma měřicí dutiny stroje RPA 2000 | 47 |
| Obr. 20 Podrobný popis deformačních amplitud ve flokulačním testu | 49 |
| Obr. 21 Dynamická viskozita jednotlivých kaučukových matic..... | 50 |
| Obr. 22 Závislost ztrátového faktoru $\tan \delta$ na rychlosti smykové deformace. | 51 |
| Obr. 23 Flokulace sazí v matici typu NR | 52 |
| Obr. 24 Flokulace sazí v matici typu SBR | 53 |
| Obr. 25 Flokulace sazí v matici typu EPDM..... | 53 |
| Obr. 26 Flokulační proces sazí typu N121 v jednotlivých kaučukových maticích..... | 55 |
| Obr. 27 Flokulační proces sazí typu N220 v jednotlivých kaučukových maticích | 55 |
| Obr. 28 Flokulační proces sazí typu N326 v jednotlivých kaučukových maticích | 56 |
| Obr. 29 Flokulační proces sazí typu N339 v jednotlivých kaučukových maticích | 57 |
| Obr. 30 Flokulační proces sazí typu N550 v jednotlivých kaučukových maticích | 57 |
| Obr. 31 Flokulační proces sazí typu N660 v jednotlivých kaučukových maticích | 58 |

SEZNAM TABULEK

| | |
|--|----|
| Tab. 1 Rámcová receptura směsi saze | 12 |
| Tab. 2 Vybrané vlastnosti sazí | 31 |
| Tab. 3 Složení připravovaných směsí | 42 |
| Tab. 4 Označení připravených směsí přírodního kaučuku | 43 |
| Tab. 5 Označení připravených směsí styren-butadienového kaučuku..... | 43 |
| Tab. 6 Označení připravených směsí etylen - propylenového kaučuku | 44 |
| Tab. 7 Typy sazí obsažených ve zkušebních směsích a jejich vlastnosti podle dodavatele..... | 44 |
| Tab. 8 Vypočtené hodnoty difuzního koeficientu podle Stokes-Einsteinovi rovnice | 54 |