

Vplyv bielych plnív na vlastnosti kaučukových zmesí

Peter Klůčik

Bakalářská práce
2011



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2010/2011

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Peter KLÚČIK**

Osobní číslo: **T08690**

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

Studijní obor: **Chemie a technologie materiálů**

Téma práce: **Vliv bílých plniv na vlastnosti kaučukových směsí**

Zásady pro vypracování:

Vypracujte literární rešerši na:

1. Významu plniv v kaučukové směsi
2. Zhodnocení vlivu bílých plniv na zpracovatelské vlastnosti
3. Následné vyhodnocení efektu na mechanické vlastnosti
4. Diskutujte vyhledané informace

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. Sabu, Ranimol, **Rubber Nanocomposites – Preparation, Properties, and Applications**, John Wiley & Sons, ISBN: 978-0-470-82345-3, p. 724, 201
2. Wypych, **Handbook of Fillers (3rd Edition)**, ChemTec Publishing, p. 840, ISBN: 978-1-895198-41-6, 2010
3. Elektronické databáze UK
4. Internet

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Petr Zádrapa**
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce: **11. února 2011**

Termín odevzdání bakalářské práce: **30. května 2011**

Ve Zlíně dne 11. února 2011

doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



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

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 8. 8. 2011

.....


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 výdělků jim dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělků dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.*

ABSTRAKT

Od začiatku používania bielych plnív, kedy slúžili hlavne kvôli zníženiu ceny výrobku, ubehla dlhá doba. Biele plnivá prešli za ten čas veľkým vývojom, čo dokazuje aj veľká schopnosť konkurovať iným plnivám napríklad aktívnym sadziám. Cieľom tejto práce bolo zhodnotiť a vypracovať literárnu rešerš na význam a vplyv bielych plnív v gumárenských zmesiach.

Kľúčové slová: kaučuková zmes, sadze, biele plnivá

ABSTRACT

It is a long time ago, when the white fillers start being used in polymer industry. At the beginning, they were applied because its low price for reduction of product cost. During the time they were under intensive research. Nowadays, their influence on final product properties could compete to other fillers as carbon black. The aim of this work was to summarize last information about white filler effect on rubber compounds.

Keywords: rubber blend, carbon black, white fillers

Chcel by som sa poďakovať vedúcemu bakalárskej práce Ing. Petrovi Zádrapovi za jeho pedagogickú a odbornú pomoc pri problémoch súvisiacich s touto prácou a ochotu pomôcť mi ich riešiť.

Motto: „ Najťažšia vec na svete je poznať samého seba“

Sokrates

Prehlasujem, že odovzdaná verzia bakalárskej práce a verzia elektronická nahraná do IS/STAG sú totožné.

V Zlíne, 8. 8. 2011

.....

Podpis bakalára

OBSAH

ÚVOD	9
1 KAUČUKOVÁ ZMES	10
1.1 PLNIVÁ.....	11
1.2 SADZE	13
1.2.1 Chemické zloženie sadzí	14
2 BIELE PLNIVÁ	15
2.1 ROZDELENIE BIELYCH PLNÍV	15
2.2 FYZIKÁLNE VLASTNOSTI BIELYCH PLNÍV	17
2.3 CHEMICKÉ VLASTNOSTI BIELYCH PLNÍV	19
2.4 PLNIVÁ NA BÁZE SILÁNOV	21
3 VPLYV BIELYCH PLNÍV NA SPRACOVATEĽSKÉ VLASTNOSTI	22
3.1 VSKOZITA ZMESÍ	22
3.2 NÁRAST ZA HUBICOU	22
4 ZNÁME BIELE PLNIVÁ A ICH VLASTNOSTI	23
4.1 KRIEDA	23
4.2 PYROGÉNNY OXID KREMIČITÝ	24
4.3 MLETÝ KREMEŇ	24
4.4 ZRÁŽANÝ OXID KREMIČITÝ (SILIKA).....	25
4.5 KAOLÍN	26
4.6 HYDROXID HLINITÝ	27
ZÁVER	28
ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY	29
ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A SKRATIEK	33
ZOZNAM OBRÁZKOV	34
ZOZNAM TABULIEK	35

ÚVOD

Produkty z prírodného kaučuku objavil na začiatku 19. storočia Charles Goodyear a začal tak históriu gumárenského priemyslu. Americký objaviteľ vynášiel proces vulkanizácie kaučuku spojením nenasýtených väzieb sírou v roku 1839. Tieto výrobky boli nepraktické kvôli mäknutiu alebo krehkosti v horúcom, či studenom počasi, a tak sa ich vlastnosti museli zlepšiť pomocou prísad. Tento základný chemický proces sa stále používa a suroviny sa pridávajú v predpísanom množstve pre jednotlivé kaučukové zmesi. Skutočný rozvoj prišiel až neskôr, pretože ako prvý patentoval pneumatiku v roku 1845 Angličan Robert Thompson, ale praktického využitia sa dočkal až v roku 1888, kedy vzhľadovo podobnú pneumatiku, tento krát však už určenú pre bicykle, patentoval John Dunlop. S tým súvisel aj veľký rozmach gumárenského priemyslu. Gumárenské výrobky dnes tvoria na celosvetovom trhu nemalý podiel. Najviac kaučuku sa spotrebúva na výrobu autoplášťov, či už na osobné automobily alebo nákladné. V ich prípade sa používajú ako plnivo sadze, ktoré majú aj význam farbiva [1,5].

Náhradou sadzí v iných gumárenských produktoch sú tzv. biele plnivá. Patria sem nesadzové plnivá s najrôznejšou chemickou stavbou a niektorými spoločnými fyzikálnymi znakmi. V gumárenskom priemysle sa využívajú prakticky od počiatku priemyslového využitia kaučuku a pôvodne slúžili k dosiahnutiu svetlých farieb a k zlacneniu gumových výrobkov. Tieto svetlé plnivá dobre vyhovovali svojmu účelu, pokiaľ sa gumárenské výrobky vyrábali z prírodného kaučuku a malého množstva chloroprenového kaučuku. Príchodom syntetických kaučukov a rastúcou potrebou sa svetlé plnivá museli modifikovať a dnes sa svojimi účinkami mnohé blížia vysoko stužujúcim sadziám. [2].

1 KAUČUKOVÁ ZMES

V gumárenskom priemysle sa proces výroby každého výrobku začína surovinovou základňou jednotlivých zložiek, kedy sa ich spojením získa kaučuková zmes. Základnú zložkou kaučukovej zmesi tvorí kaučuk. Keď primiešame do kaučuku len niektoré prísady ako sú zmäkčovadlá a plnivá, získame predzmes alebo bėč (z angl. batch). Miešanie sa nazýva tzv. prvý stupeň, a nikdy sa v ňom nepridáva vulkanizačné činidlo, (napr. síra, organické peroxidy a iné). Robí sa tak z dôvodu predčasnej vulkanizácie, pretože v prvom stupni sa mieša pri vyššej teplote. Takáto predzmes sa môže aj dlhodobo skladovať, čo pri kompletnej zmesi nie je možné, pretože vulkanizačný systém reaguje i pri bežnej teplote (Obr.1). Vulkanizačné činidlo sa teda primiešava v druhom stupni miešania.



Obr. 1. Spôsob ukladania (vig-vag) kaučukovej zmesi [10].

Aby sa z kaučuku mohli pripraviť zmesi pre jednotlivé výrobky o požadovaných vlastnostiach, musí sa zmiešať s rôznymi prísadami, ktoré sa dajú rozdeliť na:

- vulkanizačné činidlá
- aktivátory a retardéry vulkanizácie
- urýchľovače vulkanizácie
- plnivá a stužovadlá
- prostriedky proti starnutiu – antidegradanty
- zmäkčovadlá

- pigmenty a organická farbiva
- zvláštne prísady

Prísady sa do kaučuku dávkujú tak , že sa ich množstvo prepočíta na dané množstvo kaučuku (Tab.1). Používa sa označenie dsk, ktoré znamená počet hmotnostných dielov prísady na sto hmotnostných dielov kaučuku v zmesi. Celková hmotnosť zmesi je teda závislá na obsahu prísad v kaučukovej zmesi [3].

Tab. 1. Typická gumárenská zmes [6].

Prísada	Množstvo(dsk)
kaučuk	100
vulk. činidlo	5 - 8
urýchľovače	0,5 - 4
plnivá	0 - 150
antidegradanty antiozonanty	1 - 4
zmäkčovadlá	0 - 150
modifikátory	0 - 2

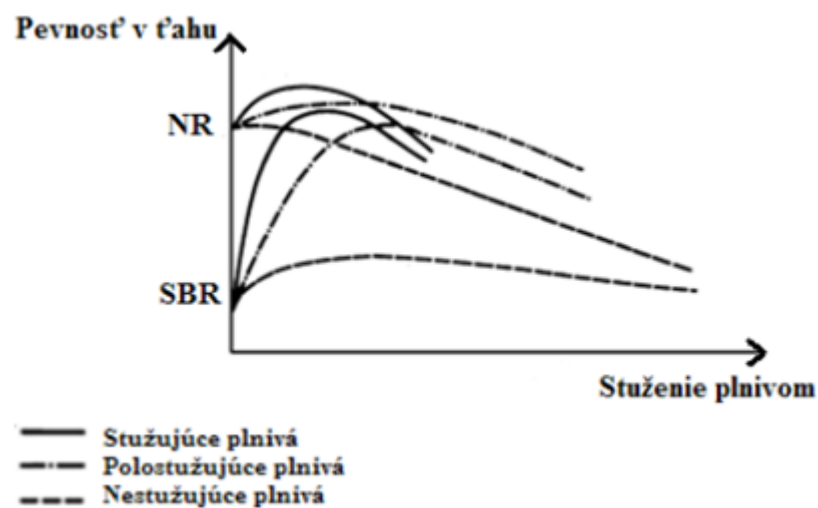
1.1 Plnivá

Kaučuk, vulkanizačný systém a zmäkčovadlo tvoria základnú zmes schopnú na spracovanie a vulkanizáciu. Guma získaná vulkanizáciou základných zmesí má niektoré základné charakteristiky dané použitím elastomerov, napr. odolnosť voči olejom s použitím butadién-akrylonitrilového kaučuku (NBR), odolnosť voči prestupom plynov pri butylovom kaučuku a pod. Vulkanizáty získané zo základných zmesí by pre väčšinu technických účelov boli však nepoužiteľné (napr. SBR vulkanizáty základných zmesí majú nízke mechanické pevnosti – okolo 2 MPa). Splnenie uvedených požiadavok sa dosahuje použitím plnív [5].

Plnenie je prídavok väčšieho množstva prísad (plnív) do kaučukovej zmesi. Plnivo sa obvykle pridáva vo forme prášku. Plnené zmesi obsahujú menšie množstvo kaučuku, ale pri správnej voľbe plniva a jeho obsahu spĺňajú plnené vulkanizáty lepšie svoj účel ako neplnené, a tak znižujú aj ceny výrobkov [4, 6].

Plnením sa menia všetky vlastnosti nevulkanizovaných zmesí, ale i vulkanizátov. Upravuje sa spracovateľnosť zmesí, tak isto sa mení merná hmotnosť výrobkov, pevnosť, ťažnosť, technický modul, dynamické vlastnosti a podobne. Niektoré vlastnosti sa menia jednotvárne s rastúcim obsahom plniva (tvrdosť, odrazová pružnosť), iné sa vylepšujú do určitého maxima, potom sa ďalším prídavkom plniva opäť zhoršujú (pevnosť) (Obr. 2). Plnivá, ktoré zlepšujú dôležité vlastnosti, ako je pevnosť, štruktúrna pevnosť, modul a podobne sa nazývajú aktívne plnivá, resp. stužujúce plnivá. Tieto plnivá zvyšujú pevnostné charakteristiky vulkanizátov tak, že prídavok stužujúceho činidla zväčšuje energiu potrebnú na pretrhnutie. Jej miera je plocha pod ťahovou krivkou [5, 11].

Takéto rozdelenie plnív na aktívne a neaktívne je len konvenčné, neexistuje preto plnivo, ktoré by bolo úplne inertné. Z praktického pohľadu sa rozlišujú svetlé plnivá a sadze. Účinok plnív nie je daný ich chemickým zložením, ale predovšetkým veľkosťou jeho častíc, ich tvarom a povrchovou aktivitou [4, 5, 6].



Obr. 2. Použitie typov plniva v kaučuku (SBR, NR) [11].

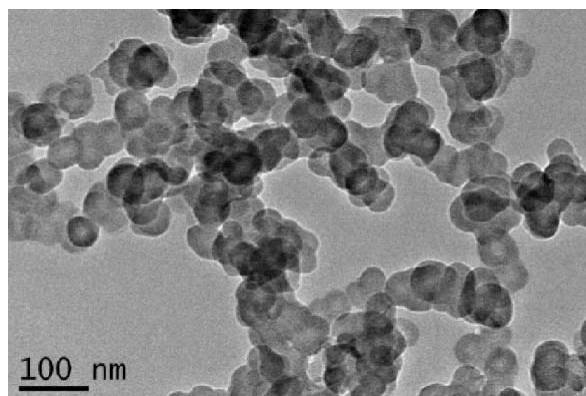
1.2 Sadze

Pri predstave a pohľade na väčšinu gumárenských výrobkov si každý všimne čiernu farbu výrobku, ktorá je výsledkom sadzí. Názov sadze je generický výraz pre dôležitú skupinu priemyslových výrobkov. V obecnom vyjadrení sú najrozšírenejším nanomateriálom so zložkami o rozmeroch desiatok až stoviek nanometrov (Obr. 3) [3].

Vznikajú neúplným spaľovaním resp. teplotným rozkladom uhlíkových zlúčenín (napr. uhlie). Svoje vlastnosti potom odovzdávajú zmesiam. Ich označenie sa robí podľa klasifikačného systému ASTM (Tab.2). Pre identifikáciu sa využíva štvormiestny kód, ktorý pozostáva z jedného písmena a troch čísiel. Písmeno označuje rýchlosť vulkanizácie, pre danú zmes plnenú týmto plnivom. Písmeno N označuje normálnu vulkanizáciu a písmeno S pomalú. Prvá číslica v názve udáva rozsah veľkosti častíc, čo je merný povrch. Ďalšie dve číslice udávajú rozdiely v špecifickom povrchu, (napr. jódová absorpcia a iné) a prideluje ich komisia ASTM. Ak majú sadze štandardnú štruktúru, tak druhá číslica je rovnaká ako prvá. Ak majú štruktúru vyššiu ako štandardnú, tak je druhá číslica väčšia ako prvá, a ak je štruktúra nižšia, je druhá číslica menšia ako prvá [4, 9].

Sadze môžeme rozdeliť podľa spôsobu výroby:

- rértortové
- kanálové
- termické
- lampové
- vodivé



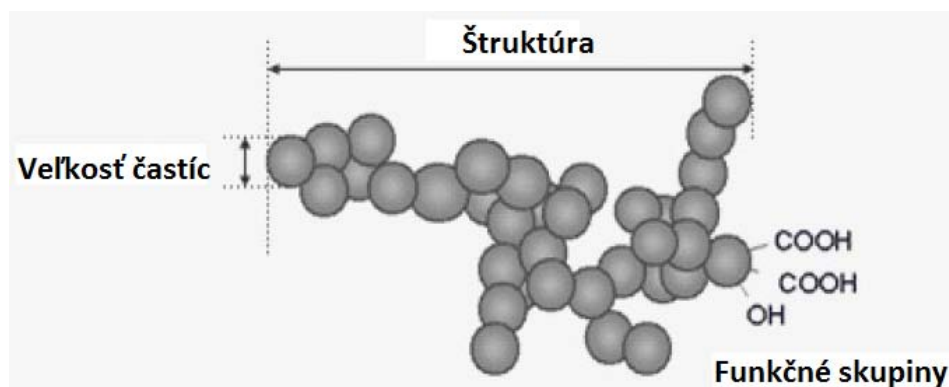
Obr. 3. TEM snímok častíc sadzí [13].

Tab. 2. Klasifikácia niektorých sadzí podľa ASTM D 1765-93 [4].

ASTM značenie	Typ	Jódová absorpcia (mg/g)	DBP absorpcia (ml/100g)
N 110	SAF	145	113
N 115	SAF	160	113
N 121	SAF - VHS	121	132
N 125	SAF - LM	117	104

1.2.1 Chemické zloženie sadzí

Väčšina sadzí pre gumárenský priemysel obsahuje približne 98 % uhlíka, pričom zvyšok tvorí kyslík, dusík, vodík a síra. Popol vyjadruje obsah anorganických látok a jeho obsah býva veľmi nízky (pod 1 %). Na povrchu sadzí sa nachádzajú hlavne tieto kyslíkaté skupiny: fenoly, karboxyly, ketóny, chinóny a laktóny (Obr. 4). Na ich množstve a charaktere závisí kyslosť vodného výluhu sadzí (pH sadzí). Žiňaním na 950 °C bez prístupu vzduchu, sa stanovuje ich obsah prachových látok. Tak sa odštepujú organické funkčné skupiny, ale aj organické látky adsorbované na povrchu len fyzikálne [4].



Obr. 4. Štruktúra a funkčné skupiny sadzí [14].

2 BIELE PLNIVÁ

Pri výrobkoch, ktoré sú svetlé a svetlo sfarbené sa namiesto sadzí používajú minerálne plnivá o rôznom chemickom zložení, a niektorými spoločnými znakmi. Prírodné kaučuky nepotrebovali na dosiahnutie mechanických vlastností až tak stužujúce plnivá ako sú sadze, a tak sa pre väčšinu spotrebného tovaru používali biele plnivá. K ich vývoju prispel aj objav syntetických kaučukov. K najvýznamnejšiemu pokroku je použitie kremičitých plnív modifikovaných silánmi. V roku 1991 uverejnil Michelin Patent 501227 A1, ktorý sa zaoberá behúňovými zmesami pre osobné radiálne plášte s nízkym valivým odporom s použitím bielych plnív. Začal tak veľký rozvoj, čoho výsledkom sú stužujúce účinky bielych plnív v niektorých prípadoch porovnateľné s aktívnymi sadzami, (napr. špeciálne typy oxidu kremičitého). Ďalšie biele plnivá už taký stužujúci účinok nemajú. Okrem ich nízkej cene v porovnaní so sadzami majú biele plnivá širokú surovinovú základňu [4, 8].

2.1 Rozdelenie bielych plnív

Klasifikácia bielych plnív nie je tak prepracovaná ako u sadzí, kde ide o produkt z jednotného chemického zloženia, prakticky čistého uhlíka. Druhy sadzí sa od seba odlišujú len spôsobom výroby veľkosťou a tvarom ich častíc, stupňom sekundárnej štruktúry, pórovitosťou a chemickým charakterom povrchu.

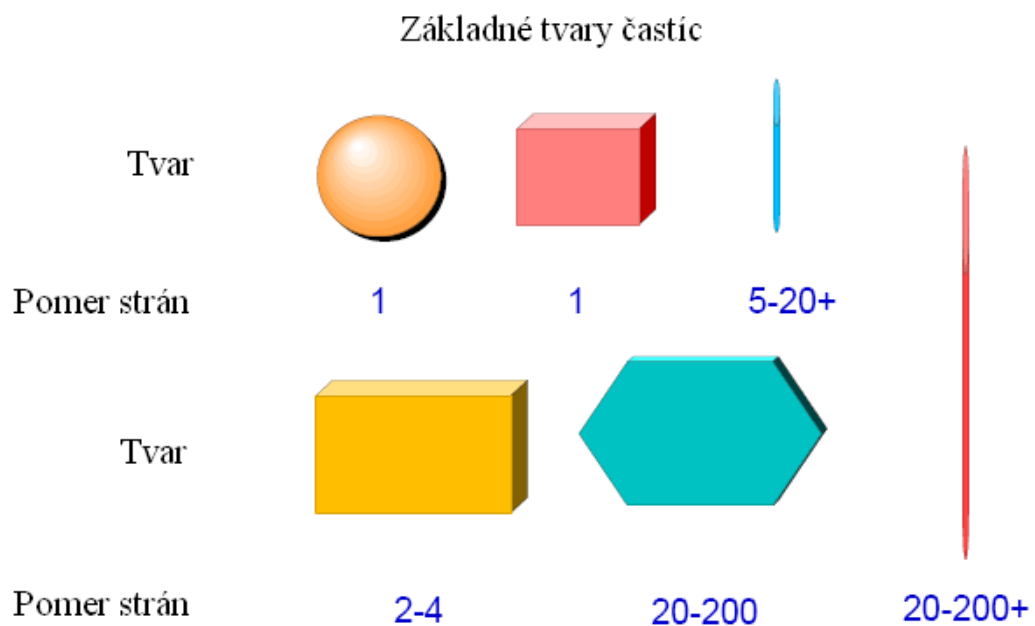
U bielych plnív sú rozdiely v zložení a v štruktúre odlišné, nehovoriac o spôsobe výroby. Biele plnivá nám ponúkajú aj oveľa väčšiu škálu veľkosti častíc ako sadze. Niektoré druhy bielych plnív sa vyrábajú rovnakým spôsobom, avšak v kaučukových zmesiach sa rovnako nechovajú, z čoho vyplýva, že ich klasifikácia podľa výrobného spôsobu nám neudáva spoľahlivú orientáciu [2].

Kritériom klasifikačného systému vypracovaného podľa M. P. Wagnera je takisto ako u sadzí veľkosť častíc:

1. Plnivá, ktoré majú priemernú veľkosť väčšiu ako 5 μm patria medzi veľmi hrubé. Výrazne zhoršujú mechanické vlastnosti výrobku a ich použitie je ojedinelé.
2. Plnivá, ktorých veľkosti častíc sú v rozmedzí 1 až 5 μm . Ich vplyv na pevnosť nie je veľký, dokonca ju pri väčšom plnení výrazne nezhoršujú. Nazývajú sa tiež zried'ovadlá, a patria sem krieda, mikromletý vápenec, mäkký kaolín a podobne.

3. Do tejto skupiny zaraďujeme plnivá s priemernou veľkosťou častíc pod 1 μm , ktoré už zlepšujú mechanické vlastnosti. Pre svoje účinky sa tiež nazývajú polostužujúce. Najdôležitejšie sú tvrdý kaolín, zrážaný uhličitan vápenatý a spadajú sem aj oxid zinočnatý a titaničitý, ale pre svoju vysokú cenu sa používajú len málokedy.

4. Plnivá, ktoré podstatne zvyšujú a zlepšujú pevnosť výrobkov, a tým aj ich ďalšie dôležité mechanické vlastnosti. Pre svoje účinky sa nazývajú stužujúce. Ide hlavne o jemné druhy zrážaného uhličitanu vápenatého, kremičitany hlinité, kremičitan vápenatý, hydratovaný (zrážaný) oxid kremičitý a oxid kremičitý vyrobený pyrogénnym spôsobom [4].



Obr. 5. Základné tvary častíc bielych plnív [12].

Podrobná je tiež klasifikácia a triedenie podľa F. Endtera a H. Westlinningena. Zakladá si na rozdelení podľa spôsobu výroby, chemického zloženia a stužujúcich účinkov plniva v gume:

- Označenie podľa spôsobu výroby:

PP - výroba pyrogénnymi procesmi (vytváranie pevných a oddeľovanie pevných zložiek v plynnej fáze)

TP - výroba tepelnými procesmi (rozklad pevných materiálov)

WP - výroba mokrými procesmi

N - prírodné produkty

- Používajú sa symboly, ktoré označujú stužujúce účinky plniva v gume:

LR - málo stužujúci účinok

MR - stredne stužujúci účinok

SR - veľmi vysoký stužujúci účinok

ER - mimoriadne stužujúci účinok

Keďže dochádza neustále k vývoju a rozširovaniu bielych plnív, musí byť triedenie prehľadné [2, 7, 23].

2.2 Fyzikálne vlastnosti bielych plnív

Vlastnosti, ktoré určujú správanie bielych plnív v kaučukovej zmesi, ako aj výrobkov, ovplyvňujú rovnako ako u sadzí dôležité fyzikálne vlastnosti. Patria sem tieto vlastnosti:

- veľkosť a distribúcia častíc (merný povrch plniva):

Je najdôležitejšia charakteristika, ktorá udáva jeho stužujúci účinok. Pojem stužujúci účinok je schopnosť plniva zvyšovať modul a zlepšovať deštrukčné vlastnosti gumy (štruktúrna pevnosť, pevnosť v ťahu, odolnosť proti oderu). Pri klesaní veľkosti častíc, a teda s rastom merného povrchu daného plniva, tiež rastie i stupeň stuženia výrobku. Vzťah medzi veľkosťou častíc plniva a jeho merným povrchom je ovplyvňovaný tvarom častíc, pórovitosťou a stupňom agregácie častíc. Rozhodujúcim faktorom pre mieru stuženia je celková veľkosť medzifázového povrchu v zmesi. Je určená merným povrchom daného plniva a jeho dávkovaním. Za jej mieru môžeme považovať tzv. kontaktný povrch. Je to súčin hodnoty merného povrchu a obsahu plniva v zmesi. Distribúcia veľkosti častíc je u bielych

plnív dôležitá. Žiadne plnivo pre gumárske účely by nemalo obsahovať väčšie množstvo častíc, ktorých veľkosť je 5 μm až 10 μm , pretože zhoršujú mechanické vlastnosti [2, 4].

- stupeň sekundárnej štruktúry častíc a ich tvar:

Táto štruktúra je ďalším významným fyzikálnym znakom, ktorý určuje vlastnosti plniva v kaučukovej zmesi a gume. O tejto štruktúre sa hovorí predovšetkým u syntetických plnív, pretože ich sekundárna štruktúra závisí na spôsobe výroby podobne ako u sadzí. Niektoré amorfné plnivá vyrobené v krátkom čase napr. oxid kremičitý, majú guľové primárne častice, ktoré sa behom výroby spájajú do stabilných reťazových základných agregátov. Tieto agregáty sa potom v matrici uplatňujú ako celok a môžu ďalej aglomerovať do tzv. aglomerátov, ktoré sa ale pri príprave zmesi ľahko mechanicky narúšajú. Sekundárna štruktúra je teda rozdiel základných agregátov plniva od guľového tvaru a veľkosti týchto agregátov. Stupeň sekundárnej štruktúry častíc sa hodnotí u bielych plnív rovnako ako u sadzí. Robí sa olejovou alebo dibutylftalátovou (DBPA) absorpciou (Tab. 3). Pri usporiadaní častíc sa medzi nimi vytvorí voľný objem, na ktorého zaplnenie je potreba väčšieho množstva skúšobnej kvapaliny (dibutylftalátu).

Tab. 3. Porovnanie olejovej absorpcie niektorých stužujúcich plnív [4].

	Olejová absorpcia DBP ml / 100g		Merný povrch	M - 300	Pevnosť	Ťažnosť	Tvrdosť
	Ručne	Automaticky	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	MPa	MPa	%	Sh A
Sadze							
N - 220	135	115	115	10,5	22,5	520	59
N - 330	135	105	75	11	21	500	59
N - 772	70	70	20	7	14	540	55
S - 300	-	95	100	8,5	25,5	560	63
Svetlé plnivá							
Pyrogénny SiO ₂	150	120	190	4,6	32,5	660	69
Zrážaný SiO ₂ (Ultrasil VN - 3)	95	190	175	3,3	25	690	59
Zrážaný kremičitan vápenatý	20	110	80	3,2	16	590	58
Kaolín	-	25	5 až 10	4,5	18	590	62

- mikropórovitosť povrchu častíc:

Táto charakteristika je menej významný činiteľ z hľadiska stužujúcich schopností plniva, pretože póry na povrchu častíc sú príliš malé nato, aby mohol do nich prenikať polymérny reťazec. Pri stužovaní sa uplatňuje iba vonkajší povrch častíc, ktorý je zmočený segmentami kaučukovej molekuly, pretože do mikropórov môžu prenikať len niektoré nízko molekulárne látky napríklad urýchľovače, čím sa systém pripravuje o aktívne zložky. V prípade syntetických kremičitých plnív nám mikropórovitosť mení chemické chovanie povrchu, pretože póry uzatvárajú chemicky aktívne povrchové skupiny a nemôžu tak reagovať. Pri svetlých plnivách, ktoré sú používané na prípravu transparentných a farebných zmesí je dôležitý ich index lomu. Dôležitá je aj hustota a sypaná hmotnosť, pretože je závislá na ich chemickom zložení a štruktúre [2, 5].

2.3 Chemické vlastnosti bielych plnív

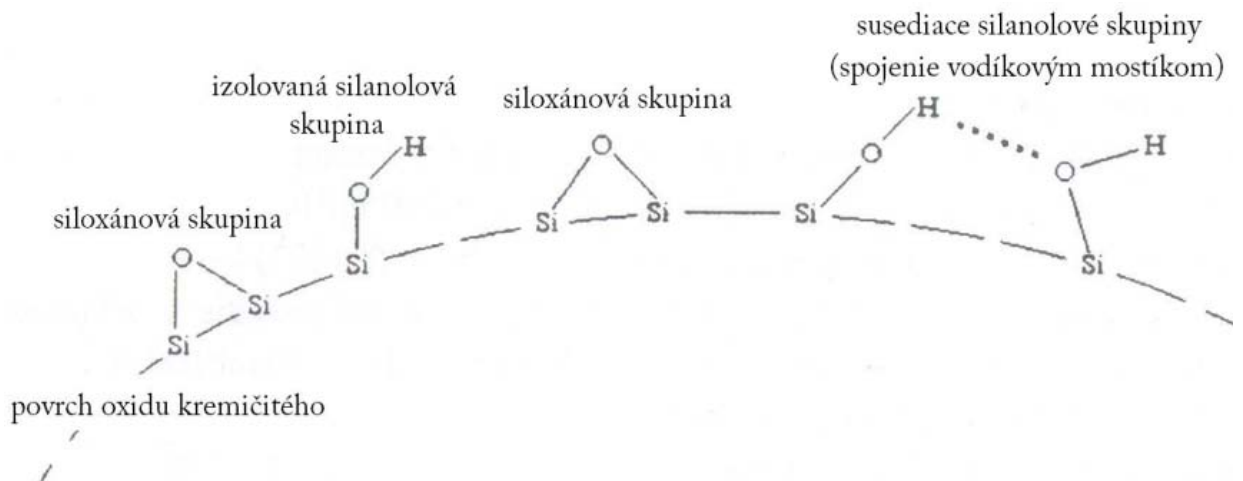
Z dôvodu rôznych typov a chemických zložení bielych plnív sa v gume v porovnaní s fyzikálnymi vlastnosťami nijak toto chemické zloženie neprejavuje, pokiaľ plnivo spĺňa požiadavky tepelnej stálosti pri spracovaní a pri vulkanizácii. Je totiž známe, že plnivami o rôznom chemickom zložení sa dajú dosiahnuť skoro zhodné účinky. Chemická povaha plniva má niekedy vplyv na tvar jeho častíc a do istej miery aj veľkosť. Pri výrobe bielych plnív je chemické zloženie plniva jedným z určujúcich faktorov. Svetlé plnivá často obsahujú voľnú alebo viazanú vodu [2, 5].

Voľná voda teda vlhkosť, je obsah vody absorbovanej na povrchu, ktorá je v rovnováhe so vzdušnou vlhkosťou a určujeme ju sušením pri 105 °C. Ak je táto vlhkosť nadmerná môžu vznikáť problémy pri miešaní (hrudkovanie, lepenie na valec) alebo pri spracovávaní (pórovitosť výrobkov). Tým sa skracaje životnosť gumených výrobkov dôsledkom zhoršenej odolnosti proti tepelnému starnutiu. Preto nesmie plnivo prekročiť maximálnu povolenú hranicu vlhkosti a musí byť správne zabalené a uskladnené. Niektoré plnivá pre špeciálne účely musia byť ešte zvlášť vysušané. Niektoré druhy oxidu kremičitého sú schopné absorbovať až 15 % voľnej vody, ktorá sa stanoví žiňaním plniva pri teplote 900 až 1100 °C. Voľná voda je v plnivách viazaná vo forme silanolových skupín. Samozrejme je voľná voda aj zložkou kremičitých plnív (napr. hydratovaný oxid kremičitý) [2].

Chemický charakter povrchu častíc bielych plnív je z hľadiska vulkanizácie a rýchlostí vulkanizačných reakcií dôležitou vlastnosťou. Je základom pre chemické povrchové modifikácie, ktorými sa zlepšujú vlastnosti v kaučuku a dosť ovplyvňujú aktivitu povrchu plniva a elastomeru. Väčšina minerálnych plnív má k elastomeru chemicky inertný povrch a neovplyvňuje priebeh vulkanizácie. Chemická reaktivita jednotlivých plnív sa meria pomocou pH ich vodného výluhu (Tab. 4). Chemický charakter povrchu kremičitých plnív (napr. SiO_2 , silikáty) je v skupine bielych plnív dominantný. Je určovaný prítomnosťou silanolových a siloxanových skupín. Ak by bola na každom atóme kremíka povrchu SiO_2 viazaná jedna silanolová skupina, tak by ich maximálna koncentrácia dosiahla hodnotu 7,85 SiOH na 1 nm^2 povrchu. Bežné typy SiO_2 majú koncentráciu silanolových skupín 3 až 4 SiOH nm^2 (Obr. 6) [1, 2, 4, 6].

Tab. 4. Hodnoty pH vodného výluhu [2].

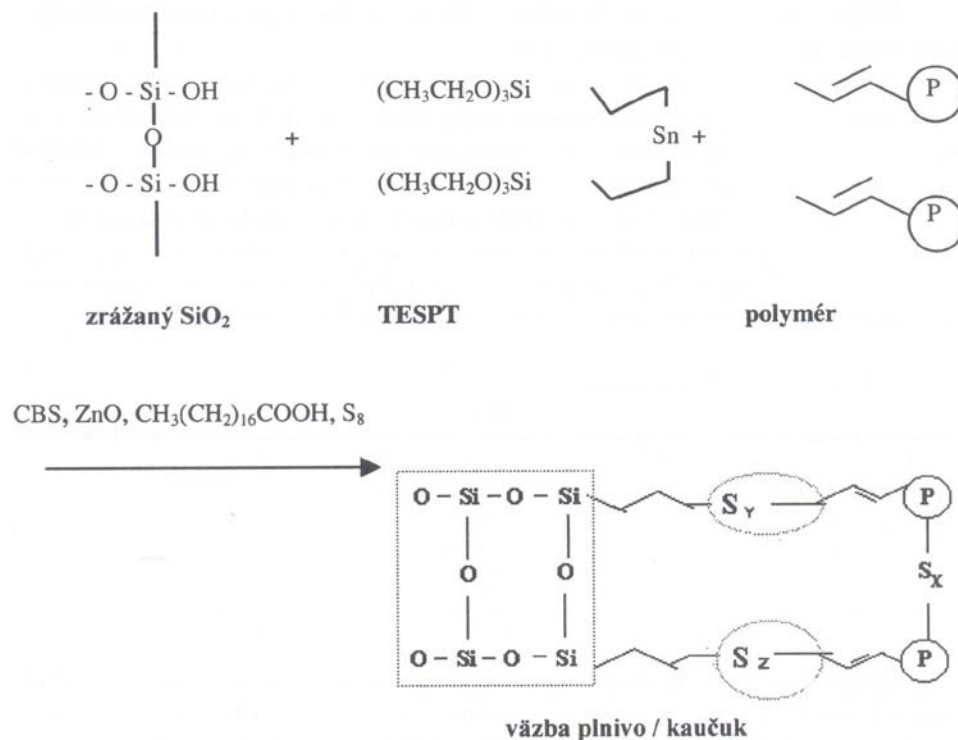
Plnivo	Hodnota pH
kaolíny	4 - 8
krieda a mleté vápence	8 - 10
pyrogénne oxidy kremičité	3,5 - 4,5
hydratované oxidy kremičité	6 - 7
silikáty	10

Obr. 6. Chemické skupiny na povrchu SiO_2 [4].

2.4 Plnivá na báze silánov

Zpracovanie plniva do kaučuku je tým ťažšie, čím je plnivo aktívnejšie, najmä pri väčšom dávkovaní. Pri zrážanom SiO₂ je dôležitá interakcia polymér-plnivo, pretože čím viac je táto interakcia zmenšená, tým sa zníži viskozita zmesi. Ak sa do zmesi primiešajú chemické zlúčeniny, ktoré sú plnivom silnejšie adsorbované, získame mäkšiu zmes s ľahšou spracovateľnosťou. Väčšinou to bývajú zásadité látky (napr. DPG), pre ktoré sa používa výraz „aktivátory“ a nadobúdajú význam silány [4].

Silány reagujú so silanolovými skupinami zrážaného SiO₂ a vzniká tak „hydrofobizačný efekt“, ktorý podstatne ovplyvňuje interakciu polymér-plnivo, výrazne znižuje viskozitu (Obr.6). Najviac používaný silán je Si 69 - TESPT – Bis-(triethoxysilylpropyl)-tetrasulfid. Dávkovanie silánu je 8 dsk na 100 dsk plniva. Reakcia medzi silánom a plnivom, ktorá sa uskutočňuje vo vhodnom rozmedzí teplôt a určitom čase, prebieha pri miešaní v mixéri. TESPT zlepšuje statickú a dynamickú elasticitu, znižuje vývin tepla a valivý odpor, zvyšuje oderuvzdornosť a znižuje trvalú deformáciu. Hodí sa preto na dynamicky namáhané výrobky [2, 4, 6, 22].



Obr. 7. Reakčný mechanizmus zrážaný SiO₂/silán/kaučuk [4].

3 VPLYV BIELYCH PLNÍV NA SPRACOVATEĽSKÉ VLASTNOSTI

Výhodou kaučukov je schopnosť prijať veľké množstvo koncentrácie plnív. Tieto im zlepšujú ich vlastnosti, a preto sa plnia skoro všetky zmesi pre gumárenské výrobky. Spoločné znaky plnív, vlastnosti kaučukových zmesí a samotných výrobkov spolu súvisia. Vyššie dávkovanie plnív dodá vulkanizátu väčšiu tuhosť a ťahové chovanie. Môže za to ich špecifický povrch. Aby sme získali zmes o daných vlastnostiach musíme okrem predpísaných hmotností a množstve každej zložky vedieť aj správne tieto prísady zamiešať. Dobrá zmes rôznych kaučukov musí mať homogénne rozložené domény v matrici druhého polymeru, a to platí aj pre plnivo. Na dobrú dispergáciu plnív v zmesi slúžia aj dispergačné činidlá. Dôležitým faktorom je aj hydrodynamický efekt časticové siete [6, 25].

3.1 Viskozita zmesí

Pri neplnených zmesiach je u nízkych šmykových rýchlostiach viditeľný newtonský tok, ale pri zmesiach, ktoré sú plnené sa viskozita zväčšuje a líši sa tak od zmesí neplnených. Použitím plniva sa objemový zlomok kaučuku znižuje, ale rastie tak podiel reťazcov kaučuku, ktoré sú viazané s plnivom. Z toho vyplýva že s vyššou koncentráciou plnív sa zvyšuje aj viskozita. Viskozita tak rastie s väčším merným povrchom plniva. Najväčšiu viskozitu má zmes pri vmiešavaní plnív, pretože zmes ešte nie je homogénna. Naopak viskozita je najmenšia, keď je plnivo v zmesi dobre dispergované [6, 25].

3.2 Nárast za hubicou

Pri vytláčovaní zmesi dochádza za vytláčovacou hlavou k nárastu prierezu vytláčovaného profilu. Tento nárast je definovaný ako pomer prierezu vytláčeného profilu k prierezu vytláčovacej hubice. Je spôsobený zapletenou sieťou reťazcov makroštruktúry v kaučuku, ktoré boli pred vytlačením mierne orientované. Vďaka plnivu a jeho interakcie s kaučukom sa profil za hubicou zráža vo smere vytláčovania a naopak narastá na priemer [6].

4 ZNÁME BIELE PLNIVÁ A ICH VLASTNOSTI

Veľký stužujúci účinok porovnateľný s aktívnymi sadzami majú špeciálne typy oxidu kremičitého, na rozdiel od ostaných svetlých plnív, ktoré majú menší stužujúci účinok. Do takejto skupiny patria kremičitany, uhličitan a sírany. Plnivá sa vyberajú podľa účinku, ktorý dodá zmesi požadované vlastnosti a dávajú sa v predpísanej koncentrácii [21].

4.1 Krieda

Plnivo, ktoré je vyrábané mletím schránok malých organizmov a triedením podľa suchého alebo mokrého spôsobu. Oba tieto druhy majú kryštalickú štruktúru a ľahko sa vmiešavajú do všetkých druhov kaučukov a to i pri vysokom plnení. Pre ich laminárnu štruktúru sa hodí krieda do zmesí pre vytlačovanie. Slúži k zvýšeniu tvrdosti a zlacneniu výrobku. Kvalitné typy kriedy majú povrch upravený masnými kyselinami alebo soľami. Spolu s mletým vápencom patria medzi najlacnejšie plnivá [3, 11].



Obr. 8. Krieda [15].

4.2 Pyrogénny oxid kremičitý

Patrí mu prvé miesto najaktívnejšieho svetlého plniva. Má veľký merný povrch a najčastejšie sa vyrába hydrolýzou par chloridu kremičitého pomocou vodnej pary zriedenej vzduchom za zvýšenej teploty. Obsahuje stopy HCl a menej ako 2% viazanej vody a tak svojou značnou kyslosťou retarduje sírovú vulkanizáciu. Jeho kyslosť sa dá paralyzovať použitím napr. triethanolaminu. Používa sa ako najaktívnejšie plnivo pre silikónový kaučuk a do iných kaučukov sa takmer vôbec nepridáva, pretože je drahý [3, 11, 16, 22].



Obr. 9. Pyrogénny oxid kremičitý[16].

4.3 Mletý kremeň

Biele plnivo, ktoré patrí medzi najlacnejšie a má mierne stužujúce účinky. Dávkuje sa do zmesí, z ktorých sa vyrábajú tepelne odolné výrobky, najmä zo silikónového kaučuku. Môže sa dávkovať vo veľkom množstve bez rizika interferencie vulkanizácie a zlacňovať tak samotnú zmes. Kremene vynikajú najmä vysokou čistotou a malou vlhkosťou. Jeho vdychovanie môže spôsobiť silikózu, a tak musí byť pracovisko opatrené vzduchotechnickým vybavením [3, 11].



Obr. 10. Mletý kremeň [17].

4.4 Zrážaný oxid kremičitý (Silika)

Získava sa zrážaním z vodného roztoku vodného skla pomocou kyseliny soľnej. Vytvára ľahké biele častice amorfného charakteru, s obsahom 10 až 14% chemicky viazanej vody. Má dobrý stužujúci účinok. Začala sa používať pre zmesi do podrážok na topánkach a pri pneumatikách sa najskôr používala do behúňových zmesí k zabráneniu vzniku a rastu trhlín. Až neskôr sa začala pridávať do zmesí pre pogumovanie textilu a oceľokordu. V behúňových zmesiach sa dnes silika používa v kombinácii s difunkčnými organosilánami, čo sa prejavuje zlepšenými dynamickými vlastnosťami. Vo vulkanizátoch sa prejavuje nižšie hriatie, lepšie chovanie sa za mokra a snehu a zníženie valivého odporu, a tým aj nižšia spotreba pohonných hmôt. Používa sa aj na zlepšenie štruktúrnej pevnosti, odolnosti voči dynamickej únave a proti tepelnému starnutiu množstva výrobkov ako sú hadice, dopravné pásy, uloženia motorov a gumených valcov. Má nízky index lomu a preto sa môže pridávať do transparentných zmesí. Povrchová energia γ , ktorú tvorí disperzná zložka γ_S^d a špecifické zložky γ_S^{sp} , nám tvoria vzťah: $\gamma = \gamma_S^d + \gamma_S^{sp}$. Disperzná zložka nám určuje vzájomné pôsobenie, ktoré vzniká medzi plnivom a kaučukom. Prejavuje sa hlavne pri stredných a veľkých deformáciach. Polárna zložka nám udáva vzájomné pôsobenie medzi časticami plniva a je významná pri malých deformáciach. U siliky je práve veľké pôsobenie medzi časticami, takže častice siliky v kaučukovej matrici vytvárajú pevnejšiu časticovú sieť ako častice sadzí. Nevýhodou však je, že pri silike je ťažké odlišiť účinok stuženia a zmeny sieťovej hustoty, pretože silika ovplyvňuje priebeh sírovej vulkanizácie. Tým je lepšie študovať stuženie siliky pri inej vulkanizácii (napr. peroxidom), pretože tu silika sieťovú hustotu neovplyvní [3, 6, 16, 19, 20].



Obr. 11. Zrážaný oxid kremičitý [16].

4.5 Kaolín

Je lacné a dobré domáce plnivo, s ktorým sa dá dosiahnuť dobrá pevnosť až 10 MPa s použitím SBR, čo pre väčšinu technických výrobkov stačí. Kaolín sa v gumárenských zmesiach začal používať v polovici 19. Storočia. Je mierne aktívny a je najpoužívanejším svetlým plnivom a zároveň aj najdôležitejším minerálnym plnivom. Jeho vlastnosti sú osvedčené pri izolácii káblov. Kaolín obsahuje prevažne kaolinit s idealizovaným chemickým zložením a až 14 % viazanej vody. Má doštičkovité častice pseudohexagonálneho tvaru, ktoré sú viazané v blokoch vodíkovými mostíkmi, čo zabraňuje dobré rozptýlenie v polymérnej matici behom spracovania. Pomer plošných rozmerov k hrúbke je 8:1. Jeho povrch býva kvôli jeho chémii využitý rôznymi chemickými modifikáciami, ktoré zlepšujú vlastnosti plnenej zmesi. Kaolín sa delí podľa rôznych kritérií a má veľa druhov. Pre gumárenské účely sa používa tvrdý a mäkký kaolín, ktoré sa líšia hlavne veľkosťou častíc a povrchom. Tvrdý sa zamiešava do zmesi horšie ako mäkký, pričom zmes má potom dlhšiu dobu vulkanizácie a horšie spracovateľské vlastnosti. Je to spôsobené tým, že tvrdý kaolín absorbuje viacej urýchľovačov, čo sa kompenzuje použitím väčšieho množstva urýchľovačov alebo použitím aktivátorov, podobne ako u siliky. Takéto vulkanizáty majú však lepšie ťahové vlastnosti, menšiu trvalú deformáciu a odolnosť voči ďalšiemu trhaniu ako pri použití mäkkého kaolínu. Pre gumárenský priemysel sa ešte používajú kaolíny upravené silánom, delaminovaný kaolín a kalcinovaný kaolín, pričom sa používajú aj nové typy kaolínu pripravené rýchlou kalcináciou. Každý typ kaolínu dodáva zmesi svoje špecifické účinky, ktoré sa odrážajú pri skúškach alebo samotnom výrobku [3, 6, 18, 24].



Obr. 12. Kaolín [18].

4.6 Hydroxid hlinitý

Získava sa ako medzi produkt pri výrobe hliníku z bauxitu. Ten sa následne melie a triedi ako väčšina typov minerálnych plnív. Používa sa ako retardér horenia a potlačuje vznik dymu. Pri teplote 230 °C sa začne uvoľňovať hydratačná voda, ktorá tvorí 34,6 hmot. % . Voda absorbuje teplo, čím chladí výrobok a riedi dym [6].

ZÁVER

Biele plnivá, ktoré sa v gumárenskom priemysle začali používať ako náhrada sadzí pre prírodný kaučuk, sú dnes vďaka svojim vlastnostiam a ich modifikáciám schopné konkurovať všetkým druhom sadzí. Je nimi možné plniť prírodný a syntetický kaučuk, a to v zmesiach, ktoré sú svetlo sfarbené až farebné. Okrem ich nízkej cene v porovnaní so sadzami majú biele plnivá širokú surovinovú základňu.

Zmesi, ktoré sú plnené bielymi plnivami majú dobré vlastnosti, či už spracovateľské alebo mechanické. Takéto výrobky majú odolnosť voči oderu, starnutiu, dobrú adhéziu, tvrdosť a podobne. Najlepšie vlastnosti bielych plnív určíme porovnaním so sadzami pomocou fyzikálnych vlastností ako sú veľkosť častíc a ich distribúcia, merný povrch, tvar častíc a pomer strán, sekundárna štruktúra, pórovitosť častíc, povrchové aktivity. Niektoré biele plnivá (napr. kaolín) má doštičkovité častice pseudohexagonálneho tvaru, čím viac sťužuje zmes ako guľovité častice, ktoré majú sadze. Doštičkovité častice sa v matrici lepšie usporiadajú a bránia tak prestupu plynov.

Silány, ktoré upravujú plnivá (napr. silika) ovplyvňujú interakciu polymér-plnivo, čím výrazne znižujú viskozitu. Zlepšujú statickú a dynamickú elasticitu, znižujú vývin tepla a valivý odpor, zvyšujú oderuvzdornosť a znižujú trvalú deformáciu.

Biele plnivá už prešli dlhú cestu a v dnešnej dobe jednoznačne patria do gumárenského priemyslu. Boli, sú a budú súčasťou mnohých receptov pre zmesi, z ktorých budú vznikáť nové gumárenské výrobky.

ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY

- [1] DICK, J. S.: Basic rubber testing: selecting methods for a rubber test program. Vol. 1, Bridgeport, 2003. ISBN 0-8031-3358-8.
- [2] FRANTA, I. A KOLEKTIV: Gumárenská technologie I – Gumárenské suroviny. 3. vyd. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1979. 608 s.
- [3] DUCHÁČEK, V., HRDLIČKA, Z.: Gumárenské suroviny a jejich zpracování. 4. vyd. Praha: VŠCHT Praha, 2009. 200 s. ISBN 978-80-7080-713-2.
- [4] PREKOP, Š., VÁRKOLY, L., KUČERA, A., ĎURIŠ, Š., FEDOROVÁ, E., METUŠČINOVÁ, A., MICHÁLEK, J.: Gumárenská technológia I. 1. vyd. Žilina: EDIS vydavateľstvo ŽU, 1998. 282 s. ISBN 80-7100-483-9.
- [5] FRANTA, I. A KOLEKTIV: Gumárenská technologie II – Zpracování kaučukových směsí a vlastnosti pryže. 2. vyd. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1969. 540 s.
- [6] MALÁČ, J.: Gumárenská technologie [online]. [cit. 2011-3-16]. Dostupný z WWW: <http://www.home.karneval.cz/0323339201/>.
- [7] HEINISCH, K. F.: Dictionary of rubber. Vol. 254, London: Applied Science Publishers LTD, 1974. ISBN 0-85334-568-6.
- [8] MAHOVSKÝ, I. A KOLEKTIV: Příručka pro gumárenskou praxi. 3. Praha: SNTL, 1974.
- [9] ŠPAČEK, J. L.: Technologie gumárenská a plastikářská II. Praha: STNL, 1987.

- [10] KRAIBURG Eood Company: [online]. [cit. 2011-4-14]. Dostupný z WWW: <<http://www.kraiburg.bg/index.php>>.
- [11] WYPYCH, G.: Handbook of Fillers. 3. vyd. ChemTec Publishing, 2010. 840s. ISBN 978-1-895198-41-6.
- [12] GEMME BLANC: [online]. [cit. 2011-4-18]. Dostupný z WWW: <<http://www.gemmechem.com/solutions/SolutionsInfo.asp?NewsID=38>>.
- [13] PARTICLEANDFIBRETOXICOLOGY: [online]. [cit. 2011-5-10]. Dostupný z WWW: <<http://www.particleandfibretoxicology.com/content/6/1/4/figure/F2>>.
- [14] COVILLE, NJ.: A review of shaped carbon nanomaterials. Vol. 107, No 3/4, South African Journal of Science 2011. [online]. [cit. 2011-6-16]. Dostupný z WWW: <<http://www.sajs.co.za/index.php/SAJS/rt/printerFriendly/418/650>>.
- [15] SHANDONG HAO NA IMPORT: [online]. [cit. 2011-6-17]. Dostupný z WWW: <<http://beitech.en.alibaba.com>>.
- [16] PRODEXIM: [online]. [cit. 2011-6-20]. Dostupný z WWW: <<http://www.prodexim.com>>.
- [17] GIACOMO: [online]. [cit. 2011-6-21]. Dostupný z WWW: <<http://www.8itc.com>>.
- [18] SEDLECKY KAOLIN: [online]. [cit. 2011-6-22]. Dostupný z WWW: <<http://www.sedlecky-kaolin.cz>>.

- [19] ANSARIFAR, A., AZHAR, A., IBRAHIM, N., SHIAH, S.F., LAWTON, J. M. D.: The use of a silanised silica filler to reinforce and crosslink natural rubber. *International journal of adhesion and adhesives*, 25, 77-86, 2005.
- [20] HASSAN, H. H., ATEIA, E., DARWISH, N. A., HALIM, S. F., ABD EL- AZIZ, A. K.: Effect of filler concentration on the physico-mechanical properties of super abrasion furnace black and silica loaded butadiene rubber. *Materials and design*, S0261-3069-00341-4, 2011.
- [21] WU, J., HUANG, J., CHEN, N., WEI, C., CHEN, Y.: Preparation of modified ultra-fine mineral powder and interaction between mineral filler and silicone rubber. *Journal of materials processing technology*, 137, 40-44, 2003.
- [22] LEBLANC, J. L.: Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds. *Progress in polymer science*, 27, 627-687, 2002.
- [23] YATSUYANAGI, F., SUZUKI, N., MASAYOSHI, I., KAIDOU, H.: Effect of secondary structure of fillers on the mechanical properties of silica filled rubber systems. *Polymer*, 42, 9523-9529, 2001.
- [24] HELALY, F. M., EL SABBAGH, S. H., EL KINAWY, O. S., EL SAWY, S. M.: Effect of synthesized zinc stearate on the properties of natural rubber vulcanizates in the absence and presence of some fillers. *Materials and design*, 32, 2835-2843, 2011.

- [25] STOCKELHUBER, K. W., DAS, A., JURK, R. HEINRICH, G.: Contribution of physico-chemical properties of interfaces on dispersibility, adhesion and flocculation of filler particles in rubber. *Polymer*, 51, 1954-1963, 2010.

ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A SKRATIEK

ASTM	Klasifikačný systém
DBPA	Dibutylftalátová absorpcia
Dsk	Dielov na sto dielov
γ	Povrchová energia
HCl	kyselina chlorovodíková
M 300	napätie pri preťažení 300%
NBR	Butadién-akrylonitrilový kaučuk
NR	Prírodný kaučuk
SBR	Butadién-styrénový kaučuk
SiO ₂	Oxid kremičitý
Si-OH	Silanolová skupina
Si-O-Si	Siloxánová skupina

ZOZNAM OBRÁZKOV

Obr. 1. Spôsob ukladania (vig-vag) kaučukovej zmesi.....	10
Obr. 2. Použitie typov plniva v kaučuku (SBR, NR).....	12
Obr. 3. TEM snímok častíc sadzí.....	13
Obr. 4. Štruktúra a funkčné skupiny sadzí.....	14
Obr. 5. Základné tvary častíc bielych plnív.....	16
Obr. 6. Chemické skupiny na povrchu SiO ₂	20
Obr. 7. Reakčný mechanizmus zrážaný SiO ₂ /silán/kaučuk.....	21
Obr. 8. Krieda.....	23
Obr. 9. Pyrogénny oxid kremičitý.....	24
Obr. 10. Mletý kremeň.....	25
Obr. 11. Zrážaný oxid kremičitý.....	26
Obr. 12. Kaolín.....	27

ZOZNAM TABULIEK

Tab. 5. Typická gumárenská zmes.....	11
Tab. 6. Klasifikácia niektorých sadzí podľa ASTM D 1765-93.....	14
Tab. 7. Porovnanie olejovej absorpcie niektorých stužujúcich plnív.....	18
Tab. 8. Hodnoty pH vodného výluhu.....	20