

# Vliv sazí na reologické charakteristiky gumárenských směsí

Bc. Lukáš Ridoško

---

Diplomová práce  
2013



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2012/2013

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Lukáš Ridoško**  
Osobní číslo: **T11776**  
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**  
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Vliv sazí na reologické charakteristiky gumárenských směsí.**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární rešerši na dané téma.
2. Připravte na integrálním hnětiči kaučukové směsi dle definované receptury
3. Změňte vybrané reologické charakteristiky kaučukových směsí
4. Sledujte změnu těchto charakteristik v čase.
5. Vyhodnocení vlivu sazí na jednotlivé reologické charakteristiky a změna charakteristik kaučukových směsí v čase.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. 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.
2. BARLOW, F. W., Rubber compounding: principles, materials and techniques, Marcel Dekker, New York, 1993, 294 p., ISBN 0-8247-8968-7.
3. JOHNSON, P. S., Rubber processing: An Introduction, Carl Hanser Verlag, München, 2001, ISBN 3-446-21578-6.
4. DONNET, J.-B., VOET, A., Carbon Black ? Physics, Chemistry and Elastomer Reinforcement, Marcel Dekker, Inc., New York, 1976, ISBN 0-8247-6345-9.
5. MALÁČ, J., Přednášky z Gumárenské Technologie I, UTB Zlín, Zlín, 2004.
6. WANG, M. J., Effect of Polymer-Filler and Filler-Filler Interactions on Dynamic Properties of Filled Vulcanizates, Rubber Chemistry and Technology, 1998, Vol.71, Iss. 3, P. 520-589

Vedoucí diplomové práce:

**Ing. Jakub Kadlčák**

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce:

**11. února 2013**

Termín odevzdání diplomové práce:

**17. května 2013**

Ve Zlíně dne 11. února 2013

  
doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.  
*děkan*



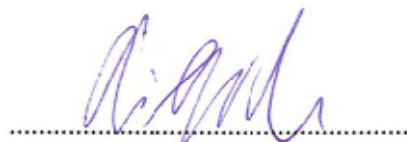
  
doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.  
*ředitel ústavu*

## 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 <sup>1)</sup>;
- 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 <sup>2)</sup>;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup>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 <sup>3)</sup>odst. 2 a 3 mohu užit své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 17.5.2013



---

<sup>1)</sup> 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.*

<sup>2)</sup> *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 vzdělávacího zařízení (školní dílo).*

<sup>3)</sup> *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 přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.*

## **ABSTRAKT**

V tejto diplomovej práci nájdete obecné uvedenie do problematiky vplyvu sadzí na reologické vlastnosti kaučukových zmesí. Je tu riešený jednak vplyv plnenia sadzí a tiež vplyv vlastností rôznych typov sadzí na jednotlivé charakteristiky butadién styrenových zmesí, ktoré boli zisťované pomocou rotačného a oscilačného bezrotorového reometru. Zvláštna pozornosť bola venovaná stužujúcemu efektu sadzí a charakterizácii tohoto javu, ktorý bol meraný dvoma odlišnými postupmi, tj. Payne efekt a bound rubber, a tie boli následne porovnané. Vzhľadom k tomu, že stuženie kaučukových zmesí je veľmi komplexný fenomén a je spolu s problematikou miešania a skladby kaučukových zmesí podrobne popísaný v teoretickej časti práce. V neposlednej rade bolo okrajovo sledované stárnutie kaučukových zmesí keďže experiment bol závislý od času.

**Kľúčové slová:** Kaučuková zmes, sadze, reológia, stuženie, bound rubber.

## **ABSTRACT**

In this master thesis you can find a general introduction into the problematique of the influence of carbon black on the rheological behaviour of rubber compounds. The thesis deals with the influence of carbon black amount and various carbon black properties on each measured characteristic of butadiene styrene compounds. Characteristics were measured using rotational and oscilating rotorless rheometers. A special focus was dedicated to the reifnorcing effect of carbon black and characterization of this phenomenon. The measurement of reinforcement was carried out by two different techniques, i. e. Payne effect and bound rubber. Considering the complexity of the reinforcement phenomenon of rubber compounds, this is together with rubber compound mixing and composition all detaily described in the theoretical part of the thesis. Moreover, the possible rubber compounds' ageing was monitored since the experiments were time dependent.

**Keywords:** Rubber compound, carbon black, rheology, reinforcement, bound rubber.

Touto cestou by som sa chcel poďakovať vedúcemu diplomovej práce pánovi Ing. Jakubovi Kadlčákovi, za odbornú pomoc, cenné rady, pripomienky a obetavú pedagogickú činnosť, ktoré mi počas vyhotovovania praktickej časti poskytnul a za konzultácie a drahocenný čas počas celého obdobia tvorby diplomovej práce. Poďakovanie rovnako patrí aj pánovi Mačákovi počas prípravy zmesi a testovania vzorkov na viskozimetri Mooney.

Poďakovanie patrí aj Alpha Technologies za umožnenie merania na prístroji RPA 2000.

Poďakovanie patrí i rodičom za podporu a trpezlivosť počas celého štúdia.

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

Motto:

*“Chci věřit, že žiji ve vyspělé společnosti, která lidi neposuzuje podle toho, jak vypadají, ale podle slov, činů a práce, kterou za sebou mají.”*

Prof. JUDr. Vladimír Franz

## OBSAH

<b>ÚVOD.....</b>	<b>10</b>
<b>I TEORETICKÁ ČASŤ.....</b>	<b>11</b>
<b>1 SKLADBA KAUKOVÝCH ZMESÍ.....</b>	<b>12</b>
1.1 KAUK.....	13
1.2 VULKANIZAČNÉ PRÍSADY.....	15
1.3 PLNIVO.....	18
1.4 STABILIZÁTORY.....	26
1.5 ŠPECIÁLNE PRÍSADY.....	27
<b>2 MIEŠANIE ZMESÍ.....</b>	<b>28</b>
2.1 MIEŠACÍ PROCES.....	28
2.2 MIEŠACIE ZARIADENIA.....	30
<b>3 REOLÓGIA ZMESI.....</b>	<b>36</b>
3.1 VSKOZITA.....	36
3.2 VSKOZIMETER MOONEY.....	39
3.3 VULKANIZAČNÁ KRIVKA.....	41
3.4 STUŽUJÚCI EFEKT.....	43
3.4.1 Payne efekt.....	44
3.4.2 Bound rubber.....	46
<b>4 STÁRNUTIE ZMESÍ.....</b>	<b>48</b>
4.1 ODOLNOSŤ VOČI KYSLÍKU.....	48
4.2 ODOLNOSŤ VOČI OZÓNU.....	49
<b>5 CIELE DIPLOMOVEJ PRÁCE.....</b>	<b>50</b>
<b>II PRAKTICKÁ ČASŤ.....</b>	<b>51</b>
<b>6 PRÍPRAVA SKÚŠOBNÝCH ZMESÍ.....</b>	<b>52</b>
6.1 POUŽITÉ KOMPONENTY GUMÁRENSKÝCH ZMESÍ.....	53
<b>7 MERANIE REOLOGICKÝCH CHRAKTERISTÍK NA PRÍSTROJI RPA 2000.....</b>	<b>57</b>
7.1 MERANIE VULKANIZAČNÝCH CHARAKTERISTÍK.....	59
7.1.1 Variácia plnenia.....	59
7.1.2 Variácia sadzí.....	62
7.2 VSKOZITA.....	65
7.2.1 Variácia plnenia.....	66
7.2.2 Variácia sadzí.....	67
7.3 PAYNE EFEKT.....	69
7.3.1 Variácia plnenia.....	69
7.3.2 Variácia sadzí.....	70
7.3.3 Skrátený test Payne efektu.....	70
<b>8 MERANIE NA VSKOZIMETRI MOONEY.....</b>	<b>73</b>
8.1 VARIÁCIA PLNENIA.....	74
8.2 VARIÁCIA SADZÍ.....	75
<b>9 BOUND RUBBER.....</b>	<b>77</b>



9.1	VARIÁCIA PLNENIA .....	78
9.2	VARIÁCIA SADZÍ.....	80
<b>ZÁVER .....</b>		<b>83</b>
<b>ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY .....</b>		<b>84</b>
<b>ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A SKRATIEK.....</b>		<b>93</b>
<b>ZOZNAM GRAFOV .....</b>		<b>97</b>
<b>ZOZNAM OBRÁZKOV .....</b>		<b>99</b>
<b>ZOZNAM TABULIEK .....</b>		<b>100</b>
<b>ZOZNAM ROVNÍC .....</b>		<b>101</b>
<b>ZOZNAM PRÍLOH.....</b>		<b>102</b>

## ÚVOD

Výrobky z gumárenských zmesí majú nezastupiteľné miesto na dnešnom trhu a sme s nimi v každodennom kontakte. Vývoj technológii napreduje míľovými krokmi a nevyhol sa ani gumárenskému priemyslu. Hlavnou zložkou gumárenskej zmesi je kaučuk. Prvým kaučukom bol prírodný kaučuk. Od objavu prírodného kaučuku prešla makromolekulárna chémia veľkým pokrokom a v dnešnej dobe existuje veľký počet rôznych druhov syntetických kaučukov. Syntetické kaučuky sa delia na bežne využívané (najviac využívané) a špeciálne (pre špeciálne aplikácie – mrazuvzdornosť, odolnosť voči vysokým teplotám, kyslíku, chemickým činidlám), ktorých cena sa úmerne zvyšuje s náročnosťou. V tejto diplomovej práci sa využíval len SBR kaučuk.

Mnoho priemyselných odvetví by sa bez gumárenských výrobkov nezaobišlo. Najväčším spotrebiteľom kaučukových zmesí je pneumatikársky priemysel. Ďalej sa z kaučukových zmesí vyrábajú klinové remene, dopravné pásy, podrážky topánok a mnoho ďalších. Aby gumárenské výrobky dosahovali požadované mechanické vlastnosti, musí sa kaučuková zmes z vulkanizovať. K procesu vulkanizácie dochádza pod tlakom a za zvýšenej teploty v lisoch. Kaučukové zmesi nevulkanizujú samostatne. Pre vulkanizáciu sa najčastejšie využíva síra u nenasýtených kaučukov (peroxydy a oxidy kovov u nasýtených), spolu s urýchľovačmi a aktivátormi vulkanizácie. Medzi ďalšie prísady patria zmäkčovadlá, stabilizátori, špeciálne prísady a plnivá, ktoré majú veľký význam v kaučukovej zmesi a podstatne ovplyvňujú jej dynamické, fyzikálne a mechanické vlastnosti. Plnivo prevzalo v kaučukovej zmesi strategickú úlohu.

Ďalším faktorom, ktorý ovplyvňuje vlastnosti kaučukovej zmesi je miešanie. Dôležitá je hlavne kvalitná distribúcia a dispergácia a z toho vyplývajúca homogenita vlastností zmesi v celom jej objeme. Miešanie je energeticky náročný proces, respektíve celý gumárenský priemysel je energeticky veľmi náročný, preto sa vyžadujú čo najkratšie doby miešania pri dobrej homogenizácii.

Bežne využívaným zariadením na skúšky finálne zamiešaných zmesí je rotačný viskozimeter Mooney a bezrotorový oscilačný reometer RPA 2000 na ktorých sa merala viskozita, vulkanizačné charakteristiky a pre pochopenie interakcií medzi sadzami a kaučukom tzv. Payne efekt test. Interakcie medzi sadzami a kaučukom boli dokazované aj pomocou metódy viazaného kaučuku (bound rubber).

## **I. TEORETICKÁ ČASŤ**

## 1 SKLADBA KAUČUKOVÝCH ZMESÍ

Pri skladbe kaučukových zmesí je hlavná ich receptúra a použité gumárenské chemikálie. Jedná sa o komplexnú materiálovú vedu. Úlohou je vytvoriť kaučukovú zmes (Tabuľka 1) s takým zložením, aby jej výsledné vlastnosti splňovali požiadavky zamyslenej aplikácie vulkanizátu. Dnešné gumárenské suroviny ponúkajú širokú paletu chemikálii a prísad, ktorými technológ ovplyvní výsledné vlastnosti gumárenskej zmesi. Technológ musí ovládať vedomosti z rôznych odborov: organickej, anorganickej a makromolekulárnej chémie, fyziky materiálov, reológie tečenia zmesi a technológie spracovávania kaučukových zmesí. Z širokej palety súčasných gumárenských prísad vie technológ upraviť vlastnosti gumárenskej zmesi pre rôzne aplikácie s cieľenými vlastnosťami. Pritom je nutné brať do úvahy tiež ochranu životného prostredia, vzhľadom k tomu, že nie všetky gumárenské chemikálie sú bezpečné pre životné prostredie. Do úvahy treba brať aj bezpečnosť práce pri manipulácii a používaní gumárenských chemikálii. V neposlednej rade sa berie do úvahy aj dostupnosť chemikálii a ich cena. Všetky tieto aspekty potom dávajú správnu gumárenskú zmes pre použitie v pneumatikárskom priemysle (pretože pneumatiky zaťažujú životné prostredie veľkým množstvom, objemom a dlhou životnosťou), v priemysle technickej pryže pre priemysel alebo domácnosť, automobilový priemysel, atď. [1, 2, 9, 10]. Typická skladba gumárenských zmesí je uvedená v Tabuľke 2.

Tabuľka 1 – Gumárenské prísady pre kaučukovú zmes [2, 10].

<b>Kaučuk</b>	Prírodný alebo syntetický (SBR, CR, IR, SI, NBR, atď.)
<b>Vulkanizačné prísady</b>	Síra, peroxidy, aktivátory, urýchlovače, inhibítory
<b>Plnivo</b>	Sadze, kaolín, vápenec, silika
<b>Stabilizátory</b>	Antioxidanty, antiozonanty, svetelné stab., tepelné stab.
<b>Špeciálne prísady</b>	Pigmenty, spracovateľské prísady, fungicídne prísady, nadúvadlá, zmäkčovadlá

Tabuľka 2 – Príklad zmesi na bázi styrén butadiénový kaučuku [2].

Prísada	Množstvo [dsk]
SBR 1500	100
ZnO	3
Stearín	2,5
Sadze HAF	50
Minerálny olej	10
Antioxidant	1
Síra	2,5
Sulfenax CB/30	1,5
Kumarónová živica	10

Zo zdravotného hľadiska môžu byť závadné zmesi z prírodných kaučukov kde môže ostať proteín ktorý následne môže vyvolávať alergické reakcie. U syntetických kaučukov predstavuje zdravotné riziko zbytkový monomér z polymerizácie. Urýchlovače, ktoré môžu produkovať nitrosaminy. Gumárenské prísady zo zbytkami ťažkých kovov ako je Cd a Pb, prísady s obsahom trikrezylfosfátu, halogenové retardéry horenia, fenylendiamínové antioxidanty, rezorcín, nafténické a aromatické oleje, ale aj sadze a ZnO [9].

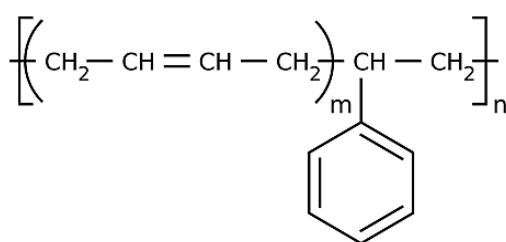
## 1.1 Kaučuk

Hlavnou zložkou gumárenskej zmesi je kaučuk, ktorý sa vyberá ako prvý podľa vopred vybraných požadovaných vlastností výrobku. Je najdrahšou surovinou kaučukovej zmesi, preto sa jeho výber neuskutočňuje len z materiálového hľadiska ale aj ekonomického. V dnešnej dobe je veľký výber z rád syntetických kaučukov na ktoré je treba značné znalosti v tejto oblasti. Pre náročnejšie aplikácie kde sú vyžadované vlastnosti ako olejovzdornosť, odolnosť proti stárnutiu, praskaniu, ozónu, bobtnaniu, zvýšeným a zníženým teplotám sa využívajú špeciálne kaučuky [5, 6].

Spracovateľnosť je tiež významnou vlastnosťou kaučukov pri ich výbere, rovnako ako húževnatosť kaučukov, ktorá je daná ich molekulovými hmotnosťami. V prípade syntetických kaučukov sa dajú ich molekulové hmotnosti riadiť podmienkami polymerizácie. Vlastnosti kaučukových zmesí pri ich spracovaní sa dajú ovplyvniť tiež podmienkami miešania a kombináciou viacerých kaučukov (behúňové zmesi pneumatík).

### 1.1.1 Butadién styrenový kaučuk SBR

Je veľmi často využívaným syntetickým kaučukom. Prvým SBR bol Buna S a bol veľmi ťažko spracovávateľný. Pri polymerizácii polymerizuje niekoľko tisíc jednotiek butadiénu za sebou vďaka dvojitej väzbe monoméru. Monomér (Obrázok 1) môže mať tri podoby a to: *cis*-1,4; *trans*-1,4 alebo vinyl (tiež nazývaný aj 1,2). V polymérnom reťazci môžu byť všetky tri náhodne spojené do makromolekuly. Do butadiénového monoméru je rozdispergovaný styren a vznikne blokovaný kopolymér (väčšie segmenty jedného a druhého druhu monoméru sú náhodne zaradené za sebou –SSSSBBBBBSSSSBBBB– ) alebo štepený kopolymér (styren je naštepaný na hlavný reťazec butadiénu). SBR sa vyrába v emulzii (E-SBR) alebo v roztoku (S-SBR). Dodávajú sa aj olejom nastavované SBR. E-SBR sa vyrába ako hot (napr. SBR 1000) vyrábaný pri vyššej teplote alebo cold (napr. SBR 1500) vyrábaný pri nižšej teplote. Obedva obsahujú emulgátor. Cold SBR sa vyrába pri 5 °C radikálovou polymerizáciou s redukčne – oxidačnou iniciáciou na 60 % konverziu a je častejšie využívaný. V Českej republike sú najpredávanejšie SBR kaučuky pod obchodným názvom Krallex od firmy Synthos Kralupy a.s. Olejom nastavený SBR (napr. OESBR alebo SBR 1700) obsahuje okolo 37,5 dsk aromatického alebo naftenickeho oleja. Dáva zmesi dobrú odolnosť voči oderu (behúne pneumatík, podrážky topánok, remene, dopravné pásy, podlahoviny), lepšie dynamické vlastnosti, dobré izolačné vlastnosti (oplášťovanie káblov, podlahoviny) a využíva sa aj na tvrdú pryž [3, 4].



Obrázok 1 – Monomér SBR kaučuku [22].

SBR sa vulkanizuje sírou, ktorá sa štandardne dávkuje v množstve od 1,5 do 2 dsk. SBR vulkanizuje pomalšie pretože obsahuje organické kyseliny, ktoré pôsobia ako retardéry. Z tohoto dôvodu sa dávkuje viac urýchlovačov ako je tomu u konvečných systémov vulkanizujúcich sírou. SBR má nízku pevnosť preto sa využívajú aktívne plnivá pre vysoký stužujúci účinok (napr. sadze N121). U SBR počas stárnutia prevládajú sieťovacie reakcie nad štepnými a z toho dôvodu gumárske zmesi časom tvrdnú. Preto sa do zmesí zamiešavajú

antidegradanty a zmäkčovadlá. Ako zmäkčovadlá sa používajú aromatické a naftenické oleje (až 30 dsk). Parafinické oleje sa nepoužívajú z dôvodu zlej vzájomnej rozpustnosti [2].

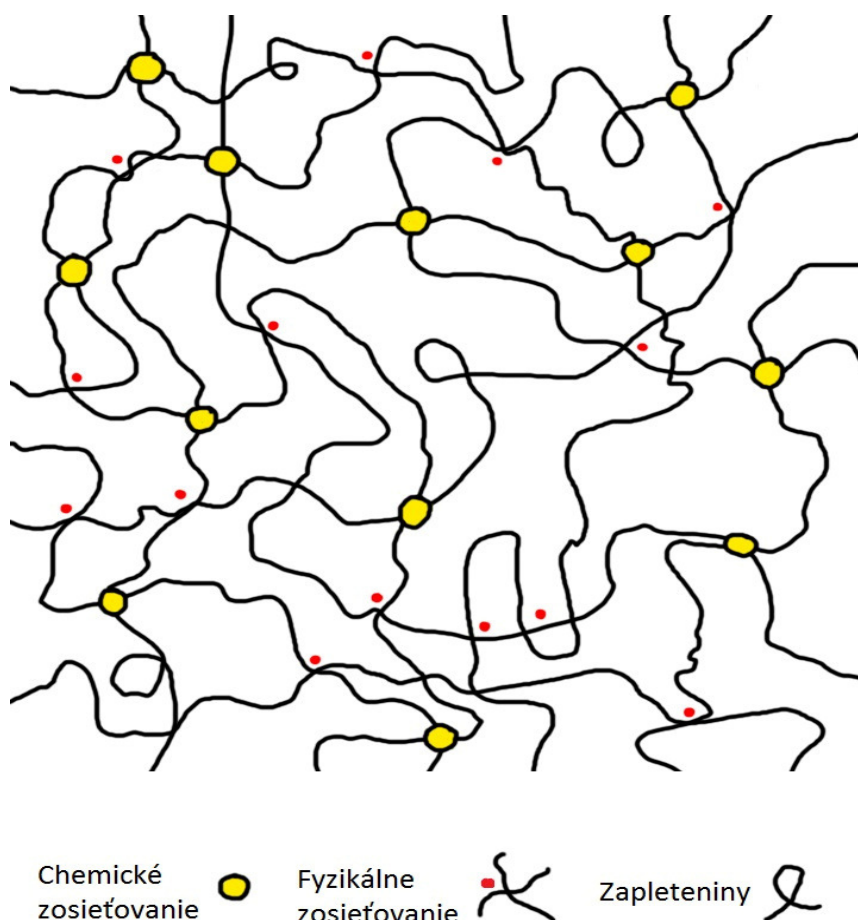
## 1.2 Vulkanizačné prísady

Roku 1839 keď Charles Goodyear vynášiel vulkanizáciu sa stal gumárenský priemysel progresívnym smerom. Behom procesu vulkanizácie dochádza k chemickej reakcii pri ktorej vzniknú chemické (kovalentné) priečne väzby medzi makromolekulami. Aby sa vytvorili priečne väzby je nutné do kaučukovej zmesi pridať vulkanizačné činidlá. Tie môžu byť rôzne. Najpoužívanejším vulkanizačným činidlom je síra ale využívajú sa aj peroxidy alebo oxidy kovov. Vulkanizovať je možné aj pomocou voľných radikálov, ktoré behom reakcie vytvárajú C – C väzby. Takáto sieť je potom stálejšia. Alternatívy k síre sa využívajú predovšetkým u nasýtených kaučukov (napr. EPDM). Medzi vulkanizačné prísady patrí vulkanizačné činidlo, urýchlovače a aktivátory.

### 1.2.1 Síra

Ako bolo už zmienené najčastejšie sa využíva síra ako vulkanizačné činidlo. Dajú sa ňou vulkanizovať prírodné a aj väčšina syntetický kaučukov. Materiál ktorý z vulkanizuje prechádza s lepkavého, rozpustného materiálu na nerozpustný materiál. U vulkanizácie sa vytvárajú tzv. sirné mostíky, teda priečne chemické väzby medzi nenasýteným kaučukom a sírou. Tieto priečne väzby môžu mať rôznu dĺžku. Popri priečnym chemickým väzbám sa vytvára aj fyzikálne sieťovanie a zapleteniny (Obrázok 2), ktoré sa strácajú pri dynamickej námahe. Z vulkanizovaná kaučuková zmes len napučíava v rozpúšťadlách, zvyšuje sa pevnosť, pružnosť, odolnosť voči zvýšeným a zníženým teplotám a majú vyššiu tvrdosť. Tvrdosť sa dá ovplivniť množstvom pridanej síry. Mäkkú pryž dostaneme pridaním 0,5 až 4 dsk síry a tvrdú získame pridaním 35 až 50 dsk síry. Síra sa ťaží v rôznych častiach sveta (Sicília, Texas, Japonsko, Poľsko) a dodáva sa v mletej podobe a čistote až 99,8 %. Ovšem síra sa môže dodávať s rôznou veľkosťou zrn. Niektoré druhy síry môžu obsahovať olejovú zložku, ktorá má za následok zníženie prašnosti a lepšiu dispergáciu, ktorá je veľmi dôležitá. Cena síry je oproti ostatným surovinám relatívne nízka a dáva zmesi dobré vlastnosti pri dynamickom namáhaní, možnosť vulkanizácie v prítomnosti kyslíku, možnosť riadenia kinetiky vulkanizácie, širokú variabilitu pri zostavovaní receptúry a v neposlednej rade ekonomické výhody [1, 2, 5, 9, 11].

Aj keď je objavenie vulkanizácie Charlesom Goodyearom pokladané za najväčší objav v gumárenskom priemysle rozvoj nastal až s príchodom urýchlovačov a aktivátorov. Prispel k tomu aj objav stužujúceho efektu sadzí a objav antidegradantov. Pretože bez plnív, antidegradantov a ostatných zložiek sírneho vulkanizačného systému by zmes tvorená len z kaučuku a síry neposkytla požadované dynamické, fyzikálne a mechanické vlastnosti. Vulkanizácia by trvala niekoľko hodín pri vysokých tlakoch a teplote.

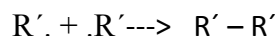
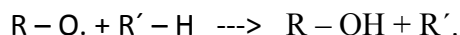


Obrázok 2 – Obecná štruktúra z vulkanizovanej pryže.

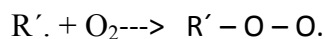
### 1.2.2 Peroxidy

Peroxidy sieťujú hlavne nasýtené kaučuky ale dokážu vulkanizovať aj nenasýtené kaučuky. Peroxidy boli predovšetkým v minulosti využívané u špeciálnych kaučukov (silikónové a fluoruhlíkové kaučuky). Najpoužívanejšie peroxidy sú dibenzoylperoxid a dikumylperoxid. Sieťovanie nastáva pomocou peroxidickej väzby ktorá sa homolyticky rozpadá na voľné radikály. Tieto radikály odtrhnú vodíky z makromolekúl a následnou rekombináciou vytvárajú väzbu C-C [1, 2, 5].





V prítomnosti atmosferického kyslíka sa rekombinácia komplikuje naviazaním kyslíku čo je vlastne degradácia (oxidácia).



### 1.2.3 Oxidy kovov

Oxidy kovov sa používajú predovšetkým na vulkanizáciu chloprenových kaučukov a halogénovaných butyl kaučukov. Oxidy kovov sa využívajú u kaučukov s dvojitémi väzbami v dôsledku elektronegatívnej substitúcie pre menej reaktívne sírne vulkanizačné systémy alebo pre kaučuky, ktoré majú pozdĺž reťazca funkčné skupiny. Využíva sa najčastejšie ZnO, MgO [1, 2, 5].

Ďalej sa ako vulkanizačné činidlá môžu využívať Te, Se, SCl, PbO, živice.

### 1.2.4 Ostatné zložky vulkanizačného systému

Medzi vulkanizačné činidlá patria okrem vulkanizačného činidla tiež urýchlovače, aktívatory, inhibítory a retardéry.

Aktívatory vulkanizácie predovšetkým aktivujú vulkanizáciu. Znižujú závislosť rýchlosti vulkanizácie na teplote. Aktivátory zvyšujú účinnosť urýchlovačov. Niektoré plnivá môžu pôsobiť ako aktívatory (retortové sadze, vápenec). Patria sem ZnO, MgO, PbO, CdO, mastné kyseliny (stearová, palmitová). Aktivátory sú veľmi dôležitou zložkou gumárenskej zmesi [1, 2, 5].

Urýchlovače vulkanizácie podstatne zvyšujú rýchlosť vulkanizácie a skracujú čas vulkanizácie. Niektoré vulkanizačné procesy by mohli bez urýchlovačov trvať aj niekoľko hodín. Zvyšujú odolnosť voči tepelnému namáhaniu, oxidácii a oderu. Dokážu upravovať vulkanizačný priebeh podľa požiadavkov technológie. U urýchlovačov sa dá využívať synergizmu [1, 2, 5].

Inhibítory a retardéry sa využívajú u zmesí ktoré majú malú bezpečnosť zmesi. Bezpečnosť zmesi je doba do začiatku vulkanizácie. Pri skladovaní, preprave alebo ďalšom spracovaní môžu byť zmesi náchylné k vulkanizácii. Retardéry spomalujú vulkanizáciu. Inhibí-

tory vulkanizácie oddiaľujú začiatok vulkanizácie a majú tzv. inhibičnú periódu, čo je vlastne čas oddialenia vulkanizácie.

### 1.3 Plnivo

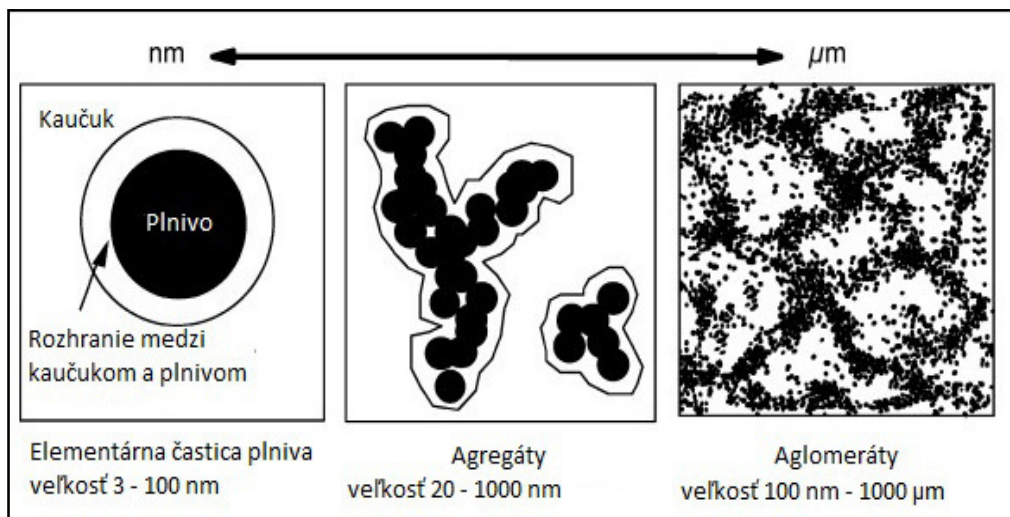
V gumárenskej praxi sa používajú rôzne typy plnív. Medzi najpoužívanéjšie patria sadze a biele plnivá. Plnivo výrazne ovplyvňuje kaučukovú zmes. Plnivá by sa mohli pomyslene deliť na inaktívne, stredne stužujúce a aktívne plnivá. Aktívne plnivá napr. zvyšujú odolnosť voči oderu ale naopak môžu zvyšovať hriatie zmesi počas používania. Ale presná hranica ktorá ich oddeľuje sa nedá určiť, pretože plnivá sa správajú inak v rôznych kaučukoch. Dávajú sa vo veľkom množstve 50 až 100 dsk a sú v práškovej alebo inej forme (sadze sa spracovávajú aj do peliet a granulý). Plnivá priaznivo zvyšujú modul, tvrdosť a pevnosť. Existuje veľa druhov plnív ktoré sa základne rozdeľujú na čierne (sadze) a biele plnivá (kaolín, vápenec, baryt, silika) [7, 8]. Rozdelenie iba na čierne a biele plnivá v dnešnej dobe nestačí a každé plnivo sa rozdeľuje podľa veľkosti a tvaru častíc, veľkosti povrchu plniva, štruktúry a povrchovej aktivity. Tieto hodnoty sú najdôležitejšie u gumárenských plnív [9].

#### 1.3.1 Sadze

Jedná sa o najrozšírenejší nanomateriál na svete. Je to najčastejšie plnivo pre gumárenské zmesi. Sadze (Obrázok 3) sú zložené s elementárneho uhlíka, ktorý je zložený z častíc, ktoré majú čiastočne grafitickú štruktúru. Častice sú ďalej spojené do reťazcov ktoré sú spojené do dlhých trojrozmerných agregátov o veľkosti do 1000 nm. Častice a agregáty sú viazané Van der Walsovými silami do aglomerátov s veľkosťou až 1000  $\mu\text{m}$  (Obrázok 4). Tieto sily ale neodolávajú veľkému mechanickému zaťaženiu. Aktívne sadze sa skladajú z častíc, ktoré majú približne sférický tvar [4, 12]. Sadze pridané do kaučukovej zmesi majú stužujúci účinok. Stužujúci účinok rastie s klasajúcou veľkosťou častíc. S malými časticami sa zvyšuje viskozita Mooney, odolnosť proti oderu, hysterezia zmesi, pevnosť a štruktúrnou pevnosť. Sadze s vyššiou štruktúrou sú lepšie dispergovateľné. Nízka koncentrácia plniva ovplyvňuje narastanie za hubicou a viskozitu. Naopak pri veľkých koncentráciách majú zmesi malé narastanie za hubicou a veľkú viskozitu Mooney, ktorá rastie lineárne s plnením a závisí na stužujúcom účinku sadzí. Preto u sadzí je dôležité nájsť optimum plnenia kde sadze spolu s kaučukom majú optimálne vlastnosti [4, 9].

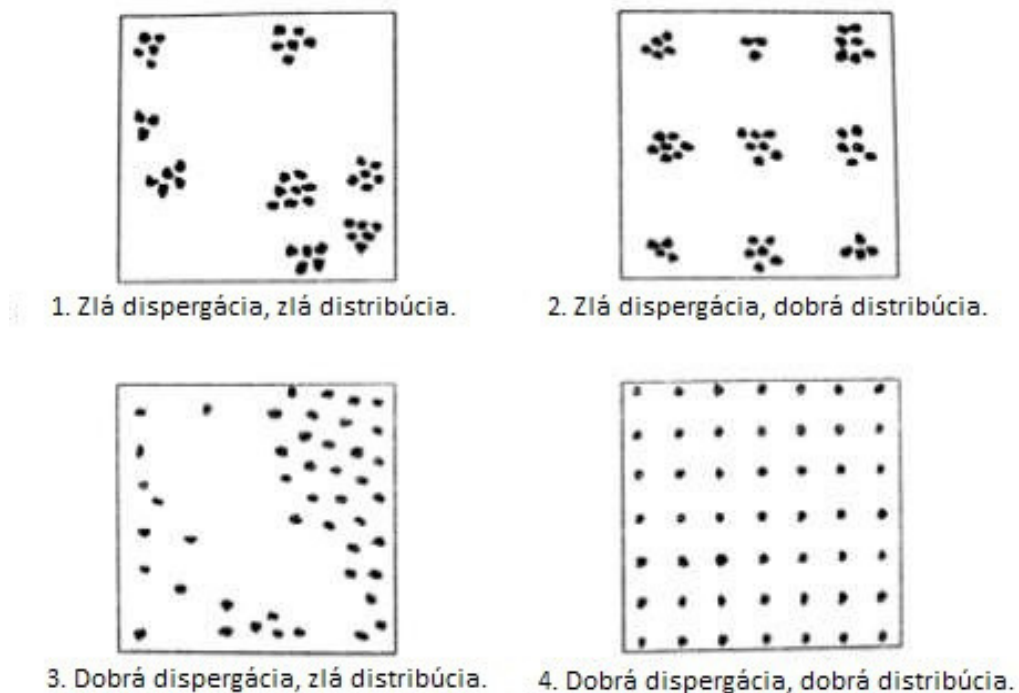


Obrázok 3 – Sadze s rôznymi veľkosťami aglomerátov [14].



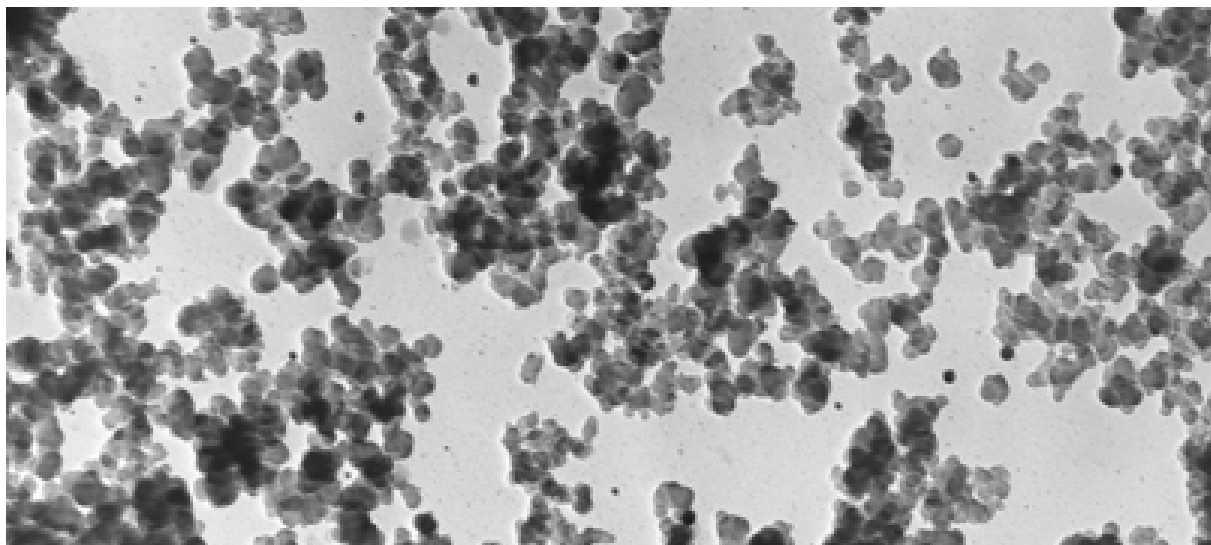
Obrázok 4 – Štruktúra sadzí [17].

Nie len výber sadzí ale aj dispergácia a distribúcia sadzí v zmesi je veľmi dôležitý faktor. Dispergácia a distribúcia sadzí (Obrázok 5) nesmie kolísať, musí byť pravidelná pre dosiahnutie dobrej úrovne zamiešania a kvality zmesi. Nežiadúcim dejom pri miešaní kaučuku so sadzami je tvorba aglomerátov. To je výsledkom zlej dispergácie a to môže viesť k zlým fyzikálnym vlastnostiam zmesi. Preto sa v dnešnej dobe dbá na to aby plnivo v zmesi bolo mikrodispergované [18].

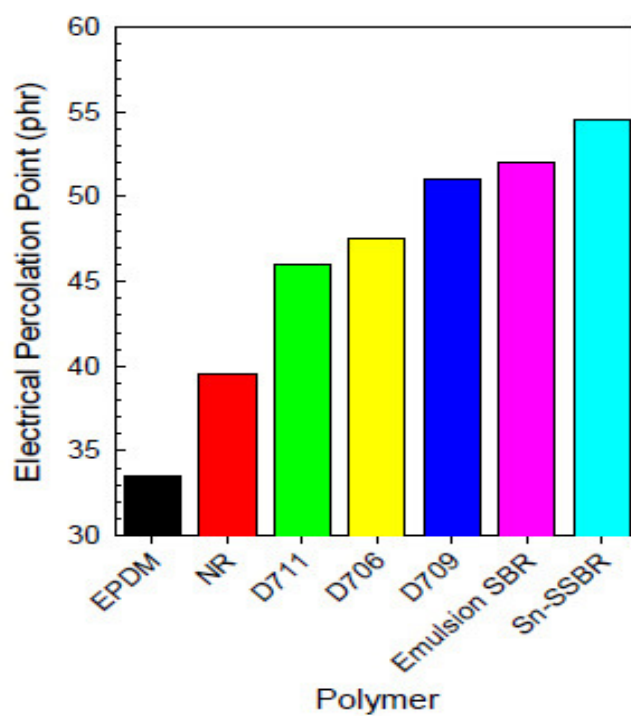


Obrázok 5 – Porovnanie dobrej a zlej dispergácie a distribúcie plniva v zmesi [18].

Mikrodispergácia priaznivo pôsobí na viskoelastické vlastnosti a taktiež reológiu zmesi. Na Obrázku 6 vidíme TEM snímok kaučukovej zmesi, ktorý dokazuje, že niektoré mikroobjemy kaučuku sa skoro vôbec nedotýkajú a tie majú najväčší vplyv na fyzikálne vlastnosti zmesi. Na zistenie dispergácie sadzí v kaučuku je rada meracích techník (mikroskopia, reflektometria, elektrické merania). Ako nepriame metódy sa úspešne využíva meranie elektrického odporu pomocou ktorého zistíme rozptyl sadzí v kaučuku [16]. Predovšetkým bolo dokázané, že elektrický perkolačný prah ( $E_p$ ) súvisí z rozptylom sadzí v kaučuku. Elektrický perkolačný prah je najmenšie množstvo sadzí potrebné k perkolácii. Perkolácia je vytvorenie vodivej cesty cez celý objem nevodivého materiálu a je rôzna u každého kaučuku. Čím vyššia je táto hodnota tým dosiahneme lepší rozptyl sadzí. Perkolačná teória rozptýlenia sadzí vysvetľuje vzájomnú súvislosť medzi koncentráciou náhodne distribuovaných vodivých častíc v nevodivej matici. Perkolačná teória ďalej slúži na výpočet pravdepodobnosti vytvorenia vodivej cesty v nevodivej matici. Ukážky niektorých kaučukov v ktorých sa sadze dispergujú a distribujú lepšie vidíme v Grafe 1 [19, 20, 21].



Obrázok 6 – TEM snímok zmesi [15].



Graf 1 – Elektrický perkolačný prah pre rôzne druhy kaučukov [15].

Preto je výber sadzí rovnako dôležitý ako kaučuk napr. kaučuk SBR by bez plnenia v dnešnej dobe nemal komerčné využitie. Sadze dávajú gumárenským výrobkom charakteristickú čiernu farbu. Výhodou čiernej farby výrobkov je, že čierna pohlcuje slnečnú energiu a preto je aj účinným UV absorbérom. Sadze obsahujú prevažne 98 % uhlíka a zbytok

tvorí vlhkosť, rôzne organické zlúčeniny O, N, H, a S. Sadze môžu byť: retortové, kanálové, termické, acetylénové a lampové [31].

Označenie sadzí bolo v minulosti podľa ich hlavného využitia (Tabuľka 4). Používali sa prvé písmena slov ktoré popisovali ich hlavné vlastnosti a spôsob výroby. Sadze sa v súčasnosti označujú podľa ASTM (Tabuľka 3). Prvé písmeno označenia je N alebo S. Písmeno N značí že sadze nemajú vplyv na rýchlosť vulkanizácie a písmeno S značí, že vulkanizáciu spomalujú. Za písmenom nasledujú tri číslice, ktoré nadobúdajú hodnoty od 110 do 990. Prvé číslo súvisí s veľkosťou primárnych častíc sadzí. Druhé dvojčísle spravidla značilo štruktúru sadzí ale v poslednej dobe je toto dvojčísle skôr dané voľbou výrobcu pred uvedením na trh [3, 24]

Tabuľka 3 – Vybrané druhy sadzí podľa označenia ASTM a ich špecifikácie [25].

Označenie podľa ASTM	BET [m <sup>2</sup> /g]	STSA [m <sup>2</sup> /g]	OAN [cm <sup>3</sup> /100 g]	COAN [cm <sup>3</sup> /100 g]
N110	127	115	113	97
N220	114	106	114	98
N330	78	75	102	88
N472	270	145	178	114
N550	40	39	121	85
N630	32	32	78	62
N762	29	28	65	59

Tabuľka 4 – Staršie značenie sadzí a ich stručný popis [5].

Označenie	Popis	Spôsob výroby
SAF	Najaktívnejšie sadze, dávajú najvyššiu odolnosť voči oderu	Retortové
ISAF	Vysoká odolnosť voči oderu	
HAF	Veľká odolnosť proti oderu	
FEF	Pre zmesi s vysokou rýchlosťou vytlačovania	
GPF	Pre všeobecné využitie	
HMF	Vysokomodulové	
SRF	Poloztužujúce	
XCF	Veľmi vodivé	
CF	Vodivé	
EPC	Ľahko spracovateľné	Kanálové
HPC	Horšie spracovateľné	
FT	Jemné	Termické
MT	Stredné	

### 1.3.1.1 Výroba sadzí

Výroba sadzí je odvetvie priemyslu s niekoľko ročnou tradíciou. Vyrábajú sa nedokonalým spaľovaním uhlovodíkov bez prístupu kyslíka. Využívajú sa predovšetkým aromatické uhlovodíky, pretože majú väčšie výťažky ako alifatické uhlovodíky. V dnešnej dobe sa najčastejšie vyrábajú sadze retortového typu. Do vyhriatej pece (1200 ° až 1800 °C) je vstriednutý vyhriaty olej, horenie sa reguluje a je zastavené pred dohorením oleja aby sa spálila iba malá časť oleja ktorá udrží reakčnú teplotu a zbytok uhlovodíkov sa rozloží za vzniku sadzí a ich agregátov. Tie sú unášané horkým plynom k ochladeniu a oddeleniu plynu od sadzí vo filtroch a k následnému zhutneniu a granulácii. Ukončenie reakcie sa uskutoční nástrekom vody do pece. Je to kontinuálna výroba, ktorá má ekonomické výhody a je značne flexibilná oproti ostatným typom výrob [4, 12, 13, 31].

Aby sa uľahčilo dávkovanie sadzí a manipulácia so sadzami je nutné ich peletizovať (granulovať).

Môžu sa peletizovať dvoma spôsobmi a to *suchou cestou* a *mokrou cestou*.

- *Suchou cestou*: využíva sa „efektu snehovej gule“ takže sa nevyužíva žiadny tlak.
- *Mokrou cestou*: za použitia hutných prísad alebo vody sa sadze zmiešajú za použitia tlaku. Sadze sa potom vysušia a získaná veľkosť sadzí je 2 až 3 mm.

Peletizácia mokrou cestou nám dáva tvrdšie granule a preto môže byť následná dispergácia ekonomicky náročnejšia [9].

### 1.3.1.2 Parametre sadzí

U použitých sadzí pre zmesi v tejto práci sa robili dve rozličné metódy charakterizácie sadzí. Metódy BET a STSA charakterizujú merný povrch sadzí a OAN a COAN charakterizujú štruktúru sadzí.

#### **Metódy merania merného povrchu sadzí**

Meranie merného povrchu ovplyňuje predovšetkým pórovitosť sadzí. U gumárenských zmesí je dôležitý merný povrch a interakcie medzi sadzami a kaučukom. Póri menšie ako 2 nm sú vzhľadom na dĺžku reťazcov nedostupné [24, 31]. Adsorpčné metódy sa zakladajú na fakte, že každá adsorbovaná molekula zaujíma na povrchu plniva plochu a adsorbované molekuly vytvárajú na celom povrchu monomolekulárnu vrstvu [9]. Z toho vyplýva že adsorpcia závisí aj od povrchovej energie plniva. Sadze majú široké rozdelenie aktivít ad-

sorpčných centier a je preto nepravdepodobný predpoklad rovnomerného pokrytia celého povrchu plniva monovrstvou adsorbovaných molekúl. Preto sa nezískajú úplne reálne hodnoty merného povrchu ale poskytujú špecifické hodnoty aktivity plnív [9, 24, 31].

**BET – Brunauer Emmet Teller:** Stanovuje množstvo dusíku absorbovaného na plnive pri teplote dusíka  $-192\text{ }^{\circ}\text{C}$  a zaznamenáva sa pokles tlaku. Hodnoty adsorb-  
cie BET sa vypočítavajú predpokladaním adsorb-  
cie dusíku v monomolekulárnej vr-  
svte podľa plochy ktorú obsadí jedna molekula dusíku ( $1,62\text{ nm}^2$ ). Molekuly dusíka  
sa teda dostanú aj do pórov sadzí. Do pórov sa ale nedostanú molekuly kaučuku a  
preto má metóda BET nespoľahlivé výsledky vzhľadom k stužujúcemu vplyvu plnív  
[9, 31].

**STSA – Statistical Thickness Surface Area:** Nazýva sa tiež aj viacnásobná dusíko-  
vá adsorpcia. Pri tejto metóde sa využíva cetyltrimetylamonium bromid, ktorý má  
väčšie molekuly ako dusík a tieto molekuly sú schopné preniknúť do pórov na po-  
vrchu sadzí. Preto táto metóda lepšie reprezentuje schopnosť adsorb-  
cie molekúl  
kaučuku na povrch sadzí [9].

### Metódy merania štruktúry sadzí

Pod termínom štruktúra sadzí sa rozumie, že primárne časti sadzí sú spojené do agregátov  
a tie potom do aglomerátov alebo reťazcov s rôznou hustotou vetvenia, teda majú rôznu  
štruktúru. U agregátov, aglomerátov alebo reťazcov je rôzny stupeň vetvenia pretože  
vetvenie je nepravidelné. Sekundárna štruktúra (aglomeráty) sa pri spracovaní kaučuko-  
vých zmesí pôsobením šmykových síl rozpadá. Vždy ale ostane trvalá štruktúra, ktorá sa  
nerozpadne ani pri spracovaní, teda primárna, ktorá je tvorená agregátmi sadzí. Aglomerá-  
ty, ktoré vznikli z rozvetvených agregátov majú väčší voľný objem [9, 24, 31].

Voľný objem  $V'$  sa počíta ako rozdiel medzi objemom aglomerátu plniva  $V_a$  a objemom  
ekvivalentného kompaktného pevného telesa  $V_k$ :

$$V' = V_a - V_k \quad (1)$$

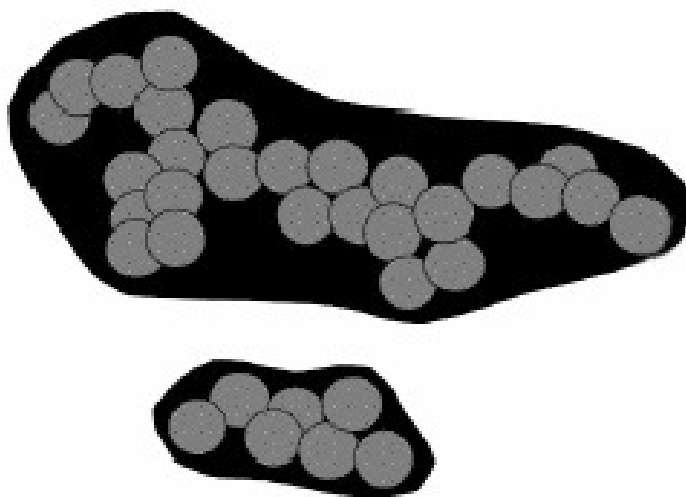
Z praktického hľadiska sa voľný objem charakterizuje objemom kvapaliny, ktorý absorbu-  
je stanovená hmotnostná jednotka plniva. Voľný objem nezáleží na veľkosti primárnych  
častíc ale záleží len na štruktúre sadzí. Čím viac je aglomerát rozvetvený tým má väčší  
voľný objem a väčšiu spotrebu oleja (Obrázok 7) [9].



**OAN – Oil Absorption Number:** Číslo olejovej absorpcie nám udáva ako sa nám bude meniť výsledný modul s použitým plnivom. OAN teda charakterizuje hodnotu interakcie s olejom alebo s kaučukom. Hodnota OAN rastie so štrúrou sadzí z ktorej následne vychádza miera interakcií plnivo – kaučuk [9, 24].

S praktického hľadiska sa u skúšky OAN postupuje tak, že k definovanému množstvu plniva sa počas miešania pridáva aromatický alebo parafinický olej za súčasného merania krútiaceho momentu do tej doby, až sa vzorok začne chovať plasticky a krútiaci moment začne prudko rásť. Výsledná hodnota sa udáva ako spotreba na 100 g vzorku [9]. Druhým spôsobom je ručné vtieranie oleja do vzorku. Špecifické množstvo sadzí (asi 1 g) sa naváži a postupne sa prikvapáva olej a laboratórnou špachtľou sa zmes mieša. Mieša sa do kompaktnej plastickej guľičky, ktorá sa po poklepaní nerozpadáva a na reze je hladká a bez mastných škvŕn. Ručný spôsob dáva väčšiu chybu testu pretože meranie je silno závislé na šikovnosti pracovníka [9].

**COAN – Crushed Oil Absorption Number:** Táto metóda sa používa aby sa odstránil vplyv sekundárnej štruktúry, ktorá sa rozpadá počas miešania. Je bližšie k skutočným hodnotám štruktúry sadzí zamiešaných do kaučukovej zmesi než metóda OAN. Test prebieha podobne ako v prípade OAN s tým rozdielom, že sadze sú pred samotným primiešaním oleja štyrikrát stlačené tlakom 24000 psi (cca 165,5 MPa) [9, 24].



Obrázok 7 – Spotreba závislá na veľkosti agregátu. Čierna farba znázorňuje viazaný olej alebo voľný objem [71].

### 1.3.2 Biele plnivá

Nie u všetkých výrobkov z kaučkových zmesí vyžadujeme čiernu farbu. Preto sa do svetlých výrobkov používajú biele minerálne plnivá. Využívajú sa aj u zmesí do ktorých sa primiešavajú pigmenty alebo farbivá [7, 8].

U bielych plnív, tiež ako u sadzí, záleží na stužujúcom účinku a na interakciách medzi plnivom a kaučukom. Významná je taktiež distribúcia častíc a merný povrch častíc. Väčšina bielych plnív sa používa do kaučkových zmesí z ekonomického hľadiska, ale na trhu gumárenských plnív sú aj minerálne plnivá s vysokým stužujúcim účinkom ktoré sa môžu vyrovnáť sadziám (jemné typy zrážaného uhličitanu vápenatého, kremičitany hlinité a vápenaté a mnoho ďalších). Minerálne plnivá ďalej zvyšujú tvrdosť, pevnosť v ťahu, odolnosť proti pretrhnutiu, odolnosť proti oderu a zlepšujú spracovateľnosť. Medzi najpoužívanejšie patria: kaolín ( $\text{AlSiO}_2$ ), zrážaný  $\text{SiO}_2$ , zrážaný  $\text{CaSiO}_2$ , krieda ( $\text{CaCO}_3$ ) a mnohé iné [4, 9].

## 1.4 Stabilizátory

Do tejto kategórie kaučkových prísad patria hlavne antidegradanty. Pod pojmom antidegradanty chápeme antiozonanty (chránia výrobok pred ozónovým stárnutím) a antioxidanty (chránia pred kyslíkovým stárnutím – oxidácii tým, že zabraňujú tvorbe radikálových peroxidov). Ako antiozonanty sa používajú vosky, ktoré migrujú na povrch a chránia výrobok pred ozónom tenkou vrstvičkou ale nie sú odolné voči dynamickému namáhaniu a preto sa kombinujú s chemickými antiozonantami.

Výhodnejšie na tom sú zmesi ktoré, majú vo svojej skladbe zakomponované nasýtené kaučuky. Nenasýtené kaučuky podliehajú degradácii ľahšie pretože pri vulkanizácii sa nevytvorujú všetky dvojité väzby. Na voľné dvojité väzby sa potom viaže  $\text{O}_2$  alebo  $\text{O}_3$ . Z reakcií vznikajú tzv. ozónové kruhy a tie sú náchylné na pretrhnutie. Z toho vyplíva skracovanie reťazcov a znižovanie molekulových hmotností. Tomuto stárnutiu dopomáha aj dynamické a tepelné namáhanie. Preto do zmesí primiešavame antioxidanty a antiozonanty v množstve 1 až 3 dsk. U niektorých zmesí postačuje primiešanie viac odolného kaučuku proti degradácii ktorý už v malom množstve zvýši odolnosť voči stárnutiu (EPM, EPDM) [4, 8].

### 1.5 Špeciálne prísady

Medzi tieto prísady patria: nadúvadlá, pigmenty, fungicídne prísady, spracovateľské prísady, zmäkčovadlá, antistatické prísady, živice, dispergátory atď. Väčšinou sa tieto prísady nepoužívajú v tak veľkom merítku ako predchodzie prísady a preto sa ozančujú aj ako sekundárne prísady.

## 2 MIEŠANIE ZMESÍ

Miešanie je veľmi dôležitý proces prípravy kaučukových zmesí. V procese miešania sa do zmesi zamiešavajú všetky prísady, ktoré dávajú kaučukovej zmesi výsledné vlastnosti. U miešania hrá hlavnú rolu výsledná homogenita zmesi, teplota, čas pri ktorom sa dávajú jednotlivé suroviny a celkový čas miešania. U miešania kaučukových zmesí majú prísady rôzne skupenstvá a rôzne parametry rozpustnosti oproti použitému kaučuku.

Obecne platí že miešateľnosť závisí z termodynamického hľadiska na tom aby bola voľná energia zmesi menšia ako voľná energia čistých zložiek. Zmena voľnej entalpie  $\Delta G$ , tiež nazývanej Gibbsova voľná energia, (tlak a teplota sú konštantné) je daná vzťahom [23]:

$$\Delta G = \Delta U + p \cdot \Delta V - T \Delta S \quad (2)$$

K miešaniu dochádza pokiaľ je  $\Delta G < 0$ . Kde:

$\Delta U$ ..... zmena vnútornej energie [J],

$\Delta S$ ..... zmena entropie (miera neusporiadanosti je väčšia ako u čistých látok),

$p$ ..... tlak [Pa],

$T$ ..... teplota [°C],

$\Delta V$ ..... zmena objemu pri miešaní [m<sup>3</sup>].

### 2.1 Miešací proces

Účelom procesu miešanie je vytvorenie homogénnej kaučukovej zmesi s dobre dispergovanými a distribuovanými prísadami, zaisťujúce zmesi účinnú vulkanizáciu a vlastnosti požadované koncovou aplikáciou. To všetko s minimálnymi požiadavkami na dobu miešania a energiu. Z tohoto dôvodu je dôležité o výslednej kaučukovej zmesi uvažovať aj z ekonomického hľadiska, pretože strojné zariadenia určené na miešanie sú energeticky náročné na prevádzku. Je teda dôležité vedieť čo chceme zamiešať a ako to chceme zamiešať [3, 6, 9].

Johnson rozdelil miešací proces do štyroch principiálnych stupňov [26]:

- Inkorporácia – jedná sa o prvú fázu miešania v ktorej jednotlivé prísady vytvárajú kompaktnú celistvú zmes.

- Dispergácia – proces pri ktorom dochádza k zmenšovaniu aglomerátov sadzí a ďalších prísad za pôsobenia šmykových síl na najmenšie možné útvary – agregáty.
- Distribúcia – Proces pri ktorom sú agregáty sadzí a ďalšie prísady distribuované v celom objeme miešanej zmesi resp. matrice.
- Plastikácia – jedná sa o záverečnú fázu miešania, kedy zmes dosahuje svoju finálnu viskozitu.

O homogenite zmesi, ako najdôležitejšom kvalitatívnom faktore miešania, ktorá je závislá mimo iné aj na stupni dispergácie a distribúcie, tvare miešacích elementov a šmykových silách v priestore miešania rozhoduje viacero faktorov [3, 6, 9]:

- Doba miešania – pri miešaní dochádza k disipácii (premena mechanickej energie na teplo), ktorá môže spôsobiť navulkanizovanie zmesi, degradáciu zmesi, zníženie viskozity a tým zníženie strihových síl. Určuje sa podľa bezpečnosti zmesi.
- Teplota – súvisí s dobou miešania a určuje sa podľa času potrebného na zamiešanie zmesi. U miešania sa zmes musí chladiť aby teplota neprekročila maximálnu povolenú hranicu.
- Otáčky – rýchlosť otáčania rotorov (válcov) určuje strihové sily. Výkon miešacieho zariadenia musí byť postačujúci.
- Konštrukcia – určuje štrbinu medzi rotormi (válcami) a vytvorenie šmykových síl. V konštrukcii miešacieho zariadenia sú nežiadúce slepé miesta v ktorých sa môže zdržiavať zmes a dochádza k degradácii [9, 26].

Pri poradí pridávania surovín obecné platí, že postup pridávania je nasledujúci: kaučuk, plnivá, ostatné prísady (zmäkčovadlá, stabilizátory, urýchlovače, atď.) a nakoniec síra aby sme minimalizovali riziko navulkanizovania počas miešania. Zmäkčovadlá by sa mali pridávať vždy po poslednej dávke stužujúcich sadzí. Nestužujúce sadze sa miešajú spolu so zmäkčovadlami. Zmes sa po zamiešaní síry nesmie skoro vypustiť pretože síra sa pridáva v malom množstve a je nutné aby bola v zmesi dokonale rozdispergovaná [6, 26, 27]. Miešanie sa môže robiť aj obrátene, kde sa nadávajú najprv všetky suché prísady okrem kaučuku za ktorými nasledujú tekuté prísady (zmäkčovadlá). Kaučuk sa pridáva ako posledný. Tento postup je využívaný hlavne u zmesí s veľkým obsahom zmäkčovadiel [6, 26].

Ďalším miešacím spôsobom je sendvičová metóda miešania. Využíva sa to u nemiešateľných alebo ťažko miešateľných kaučukov. Postup je nasledovný: zamieša sa prvý kaučuk

s plnivami a zmäkčovadlami s prídavkom druhého kaučuku na záver. Využíva sa efektu, že kaučuková zmes má lepšiu znášateľnosť k prísadám ako kaučuk samotný [6, 26].

Miešanie prebieha v dávkach (môže byť aj viac ako 500kg) a uskutočňuje sa ako jednoduché, dvojstupňové alebo trojstupňové [11, 27].

U jednoduchého miešania je zmes miešaná len raz. Síra sa pridáva na koniec alebo sa môže domiešať na dvojtvalci. Jednoduché miešanie sa používa pre menej náročné zmesi a zmesi ktoré nie sú náchylné na disipované teplo. Jednoduché miešanie sa považuje za konvečné miešanie u ktorého sa dosahujú najdlhšie časy [6, 11, 26].

Dvojstupňové miešanie je najpoužívanejší spôsob miešania zmesí. Najprv sa mieša tzv. sadzový základ (základ zmesi) do ktorého sa zamiešajú všetky prísady okrem vulkanizačných prísad. Bez vulkanizačných prísad sa môže sadzový béc miešať pri vyššej teplote. Po zamiešaní sa zmes uskladní a na zamiešanú zmes vplíva vpliv „zrenie zmesi“. Zmesi majú vysoký stupeň dispergácie a distribúcie. Zmes uložená v nekonečných pásoch sa po schládnutí seká na menšie časti a premieša sa druhý raz s pridaním vulkanizačných prísad [11].

Trojstupňové miešanie je veľmi podobné ako dvojstupňové. Využíva sa pre zmesi potrebné pre náročnejšie aplikácie. Trojstupňové miešanie je energeticky a časovo náročné a nevyužíva sa tak často ako dvojstupňové. Viacstupňové miešanie sa môže používať aj u zmesi ktoré neprešli kvalitou kontroli ako dodatočné premiešanie zmesi.

## 2.2 Miešacie zariadenia

Miešanie prebieha v hnetičoch, na dvojtvalcoch alebo v kontinuálnych hnetičoch. Najrýchlejší, najúčinnější, najekonomickejší a priemyselne najrozšírejší spôsob je miešanie v hnetičoch pretože miešanie na dvojtvalcoch bolo časovo náročné a zamiešané dávky sú malé. V dnešnej dobe už kapacitne nedostačujú. Ale aj tak majú dvojtvalce v gumárenskom priemysle svoje nezastupiteľné miesto. Hnetiče boli zavedené aj kvôli pokroku v oblasti syntetických kaučukov pretože sa kládli nároky na miešacie zariadenie aby zvládli zamiešať aj tuhšie a viskóznejšie zmesi, ktoré vytvárajú viac tepla pri miešaní [23].

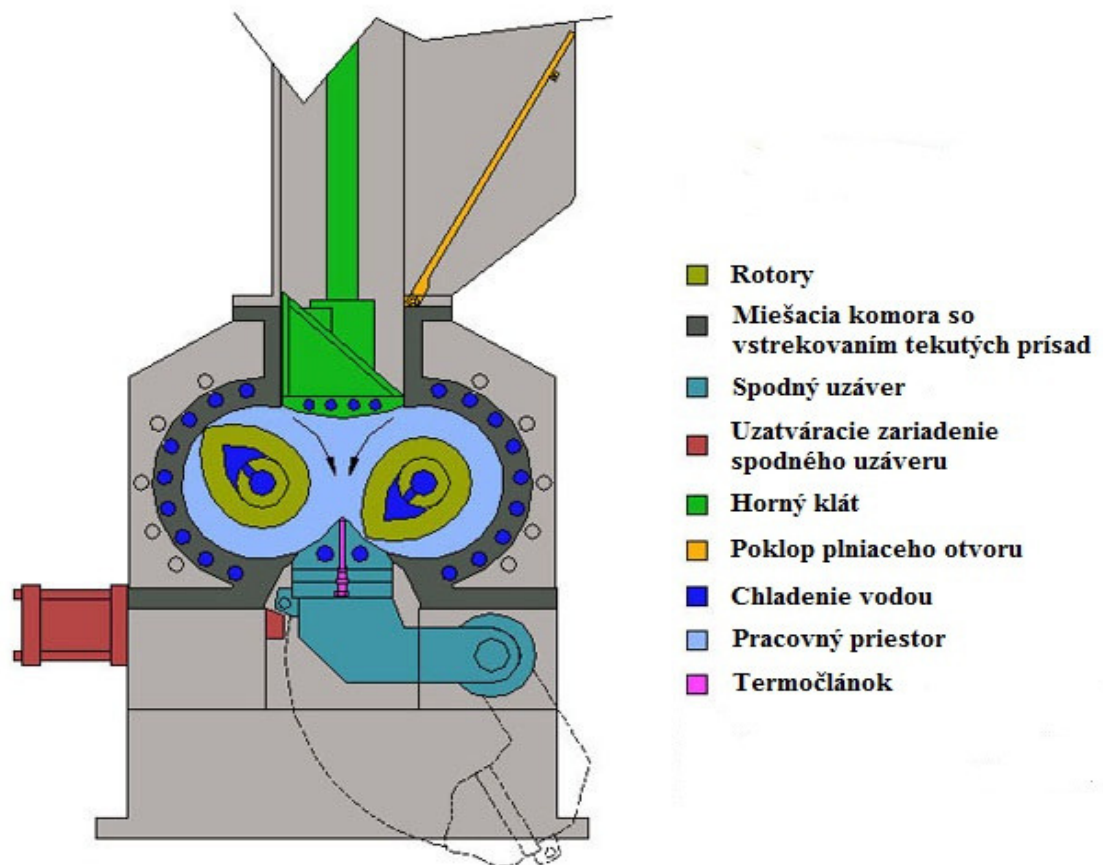
### 2.2.1 Hnetič

Využíva sa na rýchle zamiešanie kaučukovej zmesi (do 10 minút). Hnetiče (Obrázok 8) majú robustnú konštrukciu, pretože kaučuková zmes je veľmi viskózna. Pri miešaní do-

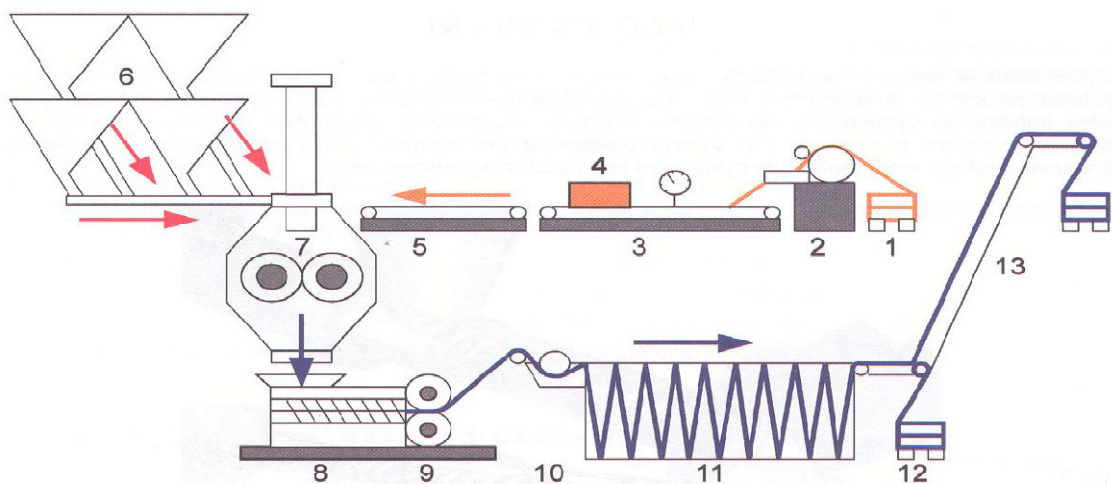
chádza k disipácii tepla, ktoré je potrebné odviešť. Preto majú hnetiče chladiaci okruh, ktorý temperuje plášť aj miešacie elementy. Samotný princíp hnetiča je rovnaký ako u dvojváľca. Rozdiel je len v tom, že hnetič má rotory uzavreté v komore a na rotoroch má brity, ktoré zvyšujú strihové a šmykové sily. Ďalšiou výhodou je, že pri miešaní v hnetičoch nie sú žiadne straty surovín pretože sa mieša v uzavretej komore. Z hľadiska bezpečnosti práce sa hnetiče vyznačujú znížením prašnosti na pracovisku. Miešanie prebieha za zvýšeného tlaku. Tlak na zmes v hnetiči vytvára vrchný klát, ktorý uzatvára hnetiaciu komoru po naplnení všetkými prísadami. Navažovanie a miešanie je v dnešnej dobe plne automatizované a riadené z „velína“. Hnetiče sú zaradené do veľkých miešacích lieni. Pod spodným uzáverom hnetiča sa väčšinou nachádza dvojválec alebo pasírovací stroj (závitkový vytlačovací stroj s umiestnenými sitami v hlave, ktoré zachytávajú nečistoty a úlomky strojných zariadení, nerozmiešané prísady, atď.). Za ním sa nachádza separačná lázen, chladiaci dopravníkový systém a ukladacie zariadenie ktoré ukladá konečný pás zmesi na paletu (Obrázok 9). Nevýhodou miešania v hnetiči je, že to je diskontinuálny proces [9, 11].

Hnetenie v hnetičoch nastáva v štrbine medzi stenou komory a rotormi. Štrbina má okolo 6 – 7 mm a nastáva tam najväčšia strihová a šmyková sila. Rotory majú rozdielne rýchlosti otáčania a opačný zmysel otáčania. Rotory sú vyrobené z tvrdennej oceli a sú duté kvôli temperovaniu. Dutina v rotoroch je prispôbená vonkajšiemu tvaru pre účinnejšie temperovanie. Dávkovanie zmäkčovadiel sa robí pomocou čerpadiel, ktoré vstreknú olej priamo do komory. Výhodou je, že neostávajú zbytky olejov na násypke a tým nedochádza k nalepovaniu ďalších práškových prísad na steny násypky. Neklesá ani účinnosť miešania pretože sa zamädzí preklzovaniu rotorov. Objem pracovného priestoru priemyselného hnetiča sa pohybuje v stovkách litrov [9, 11, 23, 28].

Zvýšením rýchlosti otáčania zvýšime účinnosť miešania. Pri dvojnásobnom zvýšení sa zvýši teplota o zhruba 30 %. Zvýšenie teploty má za následok zníženie príkonu. Zo zvýšením rýchlosti otáčiek sa zvýši aj tlak kaučukovej zmesi na steny miešacej komory a tým sa skráti miešacia doba. Pri tuhších zmesiach je tlak vrchného klátu veľmi dôležitý, pretože by sa zmes dostávala do neúčinného priestoru kde nedochádza k miešaniu. Pri zvýšení rýchlosti otáčiek sa vyvíja vyšší tlak, ktorý musí byť v rovnováhe s vrchným klátom. Naopak u mäkkších zmesí sú dôležité otáčky pretože zmes ľahšie tečie medzi rotormi a stenami komory a netreba veľkého tlaku na vrchný klát [4, 23].



Obrázok 8 – Rez hnetičom s popisom hlavných častí [42].



Obrázok 9 – Schéma miešacej linky s hnetičom. 1 – Paleta so základovou zmesou, 2 – Podávač, 3 – Pásová váha, 4 – Kaučuk, 5 – Plniaci dopravník, 6 – Zásobníky prísad, 7 – Hnetič, 8 – Vytlačovací stroj, 9 – Zásobovací dvojjálec, 10 - Separčná lázeň, 11 – Chladička, 12 – Skladanie pásu do Wig-Wag (Cik-Cak) na paletu, 13 – Dopravník pre zamiešanú zmes pre viacstupňové miešanie [23].



Rozlišujú sa dva typy hnetičov podľa tvaru rotorov a miesta pôsobenia šmykových síl:

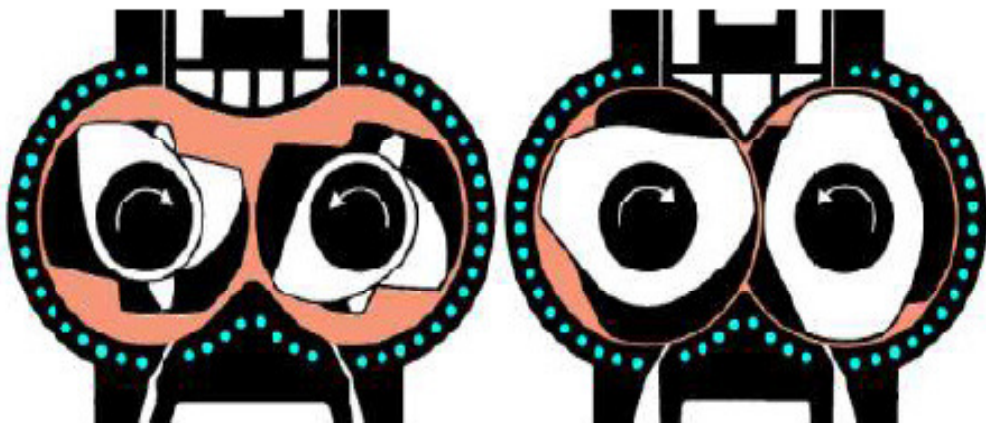
- Tangenciálny hnetič
- Intermix

### *Tangenciálny hnetič*

U hnetiča s tangenciálnym uložením rotorov (Obrázok 10, vľavo) obežné dráhy rotorov nezasahujú do svojich pracovných priestorov. Najväčší miešací účinok je medzi stenou komory a britmi na rotoroch. Zmes je šmýkaná a tlačaná po stene komory. Rotory zaberajú v komore menej miesta preto sa môže v tangenciálnych hnetičoch miešať väčšie množstvo zmesi. Dosahuje sa kratších časov a teda rýchlejšieho zamiešavania. Výhodou u tangenciálnych hnetičov je že rotory môžu mať rôzne obvodové rýchlosti pretože nezasahujú do svojho pracovného priestoru, pričom dochádza k frikcií a proces miešania je ešte intenzívnejší. U intermix hnetičov nie je možné nastaviť rozdielne obvodové rýchlosti rotorov. Tangenciálny hnetič ponúka väčšiu variabilitu britov [29].

### *Intermix*

U týchto typov hnetičov zasahujú výstupky na rotoroch (brity) do seba (Obrázok10, vpravo). Obežné dráhy rotorov sa krížia a dochádza tak k intenzívnejšiemu miešaniu. K miešaniu dochádza predvážne v spoločnom priestore medzi rotormi kde sa rotory krížia a dochádza tam k trhaniu a prekladaniu zmesi. Dosahuje sa vysokého stupňa dispergácie a lepšej kontrole teploty. Využívajú sa prevažne na miešanie zmesí zo silikou. Na sadzové zmesi kde je potreba veľkých dávok zmesi a dbá sa na produktivitu sa využívajú tangenciálne rotory [29].



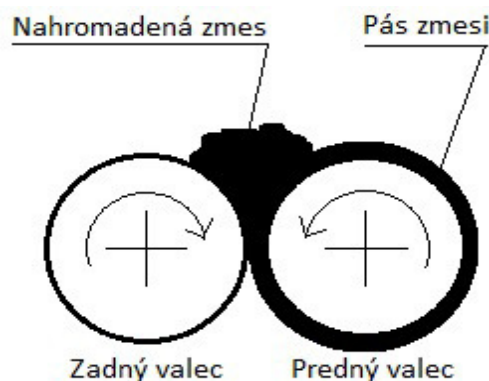
Obrázok 10 – Rozdiel medzi tangenciálnym hnetičom (vľavo) a hnetičom intermix (vpravo) [29].

### 2.2.2 Dvojválec

Dvojválec sa dnes už nevyužívajú toľko ako tomu bolo v minulosti ale stále majú svoje nazastupiteľné miesto v gumárenskom priemysle ako pomocné stroje pri dodatočnej homogenizácii zmesi po zamiešaní v hnetiči a k chladeniu zmesi po zamiešaní, poprípade sa na nich miešajú špeciálne zmesi v malom množstve. Väčšinou sú to farebné zmesi s vysokými nárokmi na dodržanie odtieňu a sýtosti farieb alebo na zmesi s nadúvadlami. Nevýhodou dvojválca je riziko pracovného úrazu, prašnosť pri pridávaní sypkých prísad, dlhé miešanie (20 až 40 minút), nerovnomerná hrúbka válcovaného pásu, bubliny a celý proces je celkovo neekonomický [11].

Dvojválec sa skladá z dvoch dutých horizontálne uložených válcov z vysoko leštenej a tvrdennej ocele. Válcové môžu byť temperované vodou alebo horkou parou. Válcové sa otáčajú smerom k sebe a majú rozdielne rýchlosti otáčania v pomere 1:1,2 až 1:1,5. Tento pomer rýchlosti otáčania jednotlivých válcov sa nazýva frikčný pomer. U syntetických kaučukov sa využíva menšieho sklzu, pretože syntetické kaučuky môžu mať menšiu pevnosť. Vyššia rýchlosť sa volí u zadného válca, ktorý zmes pritlačuje na predný pracovný valec. Medzi válcami je štrbina cez ktorú prechádza kaučuková zmes. Štrbina je nastaviteľná a jej veľkosť určuje intenzitu miešania [9, 10, 23].

Ako už bolo povedané, zmes sa na dvojvalci obopása okolo predného pomalšieho válca (Obrázok 11), ktorý sa nazýva aj pracovný pretože na ňom sa zrezáva pás zmesi ktorá sa stiahne a napokon sa pustí a tým sa zmes v štrbine prekladá a dochádza k lepšiemu zamiešaniu. Tým dosiahneme disperzie zbytkových zhlukov prísad, ktoré sa nepodarilo zamiešať v hnetiči. Prebytočná zmes sa nahromaďuje nad štrbinou medzi válcami. Niekedy má zmes tendenciu sa lepiť na zadný valec čomu sa mimo zmeny rýchlosti otáčania válcov predchádza tiež úpravou teploty válcov, znížením teploty zadného válca [9, 23].



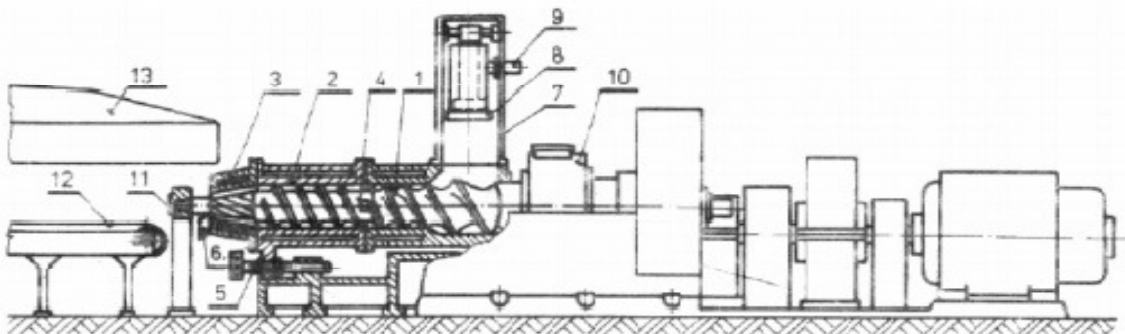
Obrázok 11 – Schéma dvojválca.

### 2.2.3 Kontinuálne hnetiče

Zvyšujúci tlak na produkciu gumárenských zmesí bol podnetom k návrhu kontinuálnych hnetičov. Rovnako k tomu viedli aj úspora energie a kvalita zamiešanej zmesi. Kontinuálne hnetiče sú v podstate upravené vytlačovacie stroje s rôznymi miešacími elementami. Môžu byť jednozávitkové a viaczávitkové.

Postup výroby je automatizovaný. Plastifikovaný kaučuk sa spracuje na pelety alebo granulule vo vytlačovacom stroji, ktorý môže mať v hlave sitá na čistenie zmesi (pasírovanie). Prečistená zmes vo forme peliet sa dopraví do zásobníku ku kontinuálnemu hnetiču. Do kontinuálneho hnetiča sa pridávajú prísady spolu s peletizovaným kaučukom. Závitovka kontinuálneho hnetiča je nahradená dutým profilovaným válcom k intenzívnejšiemu miešaniu. K miešaniu dochádza v štrbine medzi válcom a pracovným plášťom. Po vytlačení zamiešanej zmesi nasleduje separačná lázeň a sušenie.

Dnes sa využíva veľké množstvo kontinuálnych hnetičov od rôznych výrobcov. Medzi najznámejšie patria hnetič Rotomil, Gordon (Obrázok 12.), Farrell CM a ďalšie [23, 30].



Obrázok 12 – Hnetič Gordon. 1 – Závitovka, 2 – Plášť závitovky, 3 – Hlava, 4 – Profily, 5 – Pohybová skrutka, 6 – Nôž, 7 – Plniaci komín, 8 – Baran, 9 - Západka, 10 – Ložisko, 11 – Pomocné ložisko, 12 – Dopravník, 13 - Odsávanie [30].

### 3 REOLÓGIA ZMESI

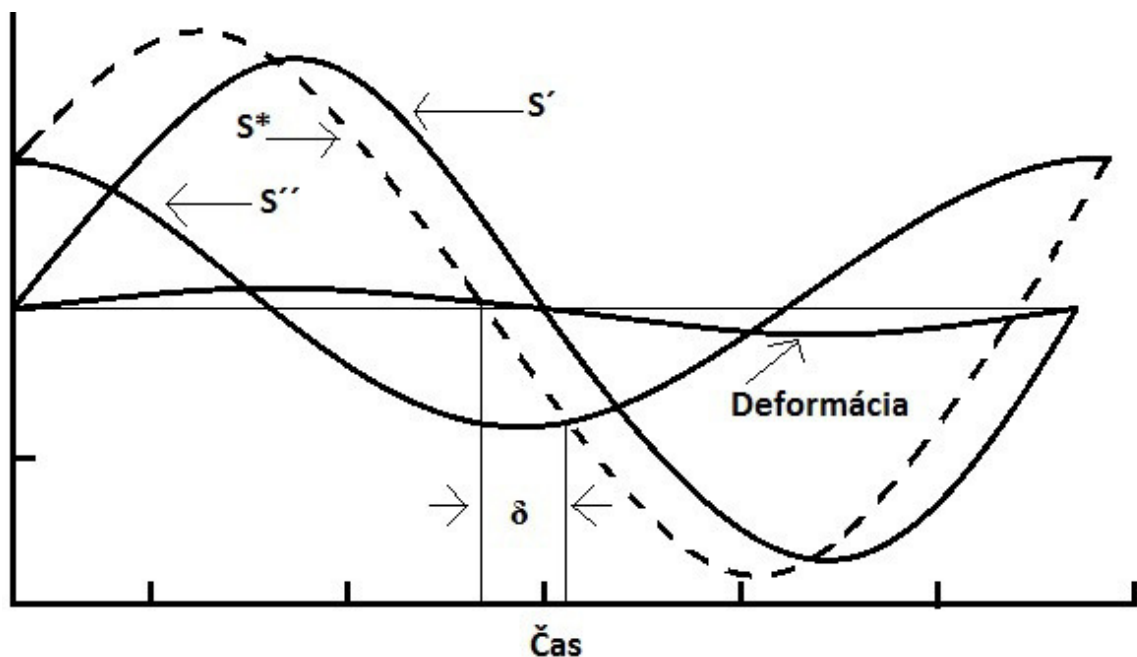
Je veľmi dôležité poznať reologické vlastnosti zmesi ešte pred samotným spracovaním. Z reologických meraní zistíme radu reologických veličín (viskozita, plasticita, bezpečnosť zmesi, optimum vulkanizácie, priebeh relaxácie ktorá charakterizuje elastické chovanie zmesi a mnoho ďalších). Avšak meranie neprebíha pri takých vysokých šmykových rýchlostiach pri akých je zmes namáhaná pri miešaní a spracovaní na polotovary a výrobky. U bezrotorovo oscilačného reometru RPA 2000 (RPA 2000 – Rubber Process Analyzer, Alpha technologies) sa dá nastaviť presne teplota, frekvencia, amplitúda merania a preto získame širšiu oblasť charakteristiky zmesi– spracovateľnosť. U skúšok je dôležité aby boli jednoduché a spoľahlivé [9].

Aby sme charakterizovali spracovateľnosť je nutné zistiť viskoelastické chovanie zmesi. Popis viskoelastického toku plnených kaučukových zmesí je veľmi dôležitý hlavne u polotovarov ako je napríklad vytlačovanie behúňov pre pneumatiky. Viskoelastický tok je veľmi zložitý. Kaučukové zmesi sa správajú neneutonsky a so zvyšujúcou sa rýchlosťou šmykového napätia sa ich chovanie správa viac neneutonsky. Sadze, ktoré majú tendenciu sa zhlukovať do aglomerátov sa rozpadajú so zvyšujúcou sa šmykovou rýchlosťou. Sadze interagujú s reťazcami kaučuku a vytvárajú trojrozmernú sieť, ktorá je labilná a rozpadá sa pri vyšších šmykových rýchlostiach. Interakcie medzi sadzami a kaučukovými reťazcami môžu mať mechanickú, fyzikálnu a chemickú povahu. Preto pri vyšších šmykových rýchlostiach je tok viskoelastických látok zložitý na popis [27, 31].

#### 3.1 Viskozita

Je to odpor taveniny voči deformácii za určitého tlaku. Plasticita charakterizuje ako ľahko k tejto deformácii dochádza. Často sa zamieňajú pojmy plasticita a viskozita. Vysoko plasticitný materiál tečie ľahko, zatiaľčo vysoko viskózný materiál tečie ťažko. Plasticita sa meria tzv. indexom zachovania plasticity (PRI – Plasticity Retention Index a meria sa u prírodného kaučuku na vplyv oxidácie pri skladovaní). Matematicky sa viskozita vyjadruje ako podiel šmykového napätia a rýchlosti šmykovej deformácie. Viskozita je veľmi silne závislá na teplote, šmykovej rýchlosti a distribúcii molekulových hmotností [9, 27]. V tejto práci sa merala viskozita na bezrotorovom reometry pracujúcom v oscilačnom móde (RPA 2000) a na reometry namáhajúcim skúšaný vzorok rotačným pohybom (Mooney). Meranie sa robí vo vyhrievanej komôrke pod tlakom. Oscilácia má sínusoidový priebeh

(Graf 2). V minulosti sa využívali oscilačné reometre s oscilujúcim alebo rotujúcim rotorom vo vnútri. Tie však mali radu nevýhod a zaťažovali gumárenský priemysel chybami. Ich nevýhodou bolo, že samotný rotor pôsobil na zmes ako chladič pretože rotor nie je vyhrievaný. To je nevyhovujúce z izotermického hľadiska. Moment sa meria na rotore, ktorý má určité trenie a tak vznikali šumi v prenose signálu. Rovnako trenie skresluje aj skutočné dynamické vlastnosti kaučukovej zmesi. Ďalšou z rady nevýhod je aj nemožnosť proces automatizovať pretože sa pokaždé musí rotor vytiahnúť a očistiť. Tento problém u RPA analyzátoru odpadá z dôvodu použitia ochranných fólií (PTFE), medzi ktoré sa skúšaný vzorok vloží a zaistí sa automatický proces. Bezrotorový reometer je zložený z dvoch vertikálne pohyblivých hláv, ktoré po uzavretí vytvárajú meraciu komoru o geometrii kužel – kužel s najmenšími vzdialenosťami medzi geometriami 0,476 mm. Krútiaci moment sa zo spodnej hlavy prenáša na hornú, snímaciu, cez kaučukovú zmes vo vnútri. Vzorok je tenší čo je výhodné z dôvodu rýchleho rovnomerného ohreву vzorku v celom objeme. Má teda ďaleko citlivejšie a presnejšie temperovanie ako rotačný reometer Mooney [9, 27, 39].



Graf 2 – Aplikovaný sínusoidový priebeh frekvencie a neskorenie deformácie za napätím [27].

Komplexný krútiaci moment sa označuje ako  $S^*$  (jedná sa o komplexný krútiaci moment) a má dve zložky. Elastickú zložku krútiaceho momentu  $S'$  a viskóznou zložku krútiaceho

momentu  $S''$  (Graf 2). Podiel týchto dvoch zložiek sa nazýva strátový faktor  $\tan \delta$  a určuje mieru disipácie energie pri cyklických deformáciach. Zo stúpajúcou elasticou zložkou krútiaceho momentu  $S'$  sa bude strátový faktor blížiť k nule [27, 34].

Reálna časť šmykového modulu sa spočíta podľa:

$$G' = |G^*| \cdot \cos \gamma \quad (3)$$

Imaginárna alebo strátová zložka šmykového modulu  $G''$  je daná vzťahom:

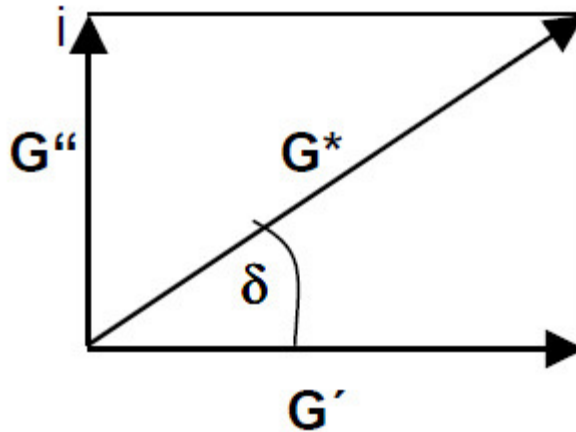
$$G'' = |G^*| \sin \gamma \quad (4)$$

Z reálneho šmykového modulu  $G'$  a strátovej zložky šmykového modulu vypočítame komplexný modul  $G^*$  [27, 34]:

$$G^* = G' + iG'' \quad (5)$$

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (6)$$

Kde  $\tan \delta$  je strátový faktor. Vzťahy medzi uvedenými veličinami sú znázornené v Graf 3 [9].



Graf 3 – Vektorový diagram pre komplexný šmykový modul [9].

Z komplexného modulu sa dá spočítať komplexná dynamická viskozita  $\eta^*$ :

$$\eta^* = \frac{G^*}{\omega} \quad (7)$$

kde  $\omega$  je frekvencia, ktorá má sínusový priebeh. Jednotkou frekvencie sú radiány za sekundu. Na oscilačnom reometry môžeme zistiť aj reálnu dynamickú viskozitu  $\eta'$ , ktorá je daná vzťahom [27, 34]:

$$\eta' = \frac{G'}{\omega} \quad (8)$$

Komplexná dynamická viskozita  $\eta^*$  nameraná na oscilačnom reometry je analógom k zdánlivej viskozite, ktorú nameráme na kapilárnom reometry  $\eta_{app}$ . Reálna zložka dynamickej viskozity  $\eta'$  meraná na oscilačnom reometry je zas analógom korigovanej viskozity nameranej na kapilárnom reometry [35, 36] (počítaná s korigovaného šmykového napätia a rýchlosti šmykovej deformácie pomocou Bagleyho a Rabinowitshovej korekcie) [27]. Cox a Merz vo svojej práci [32] uviedli, že medzi zdánlivou viskozitou  $\eta_{app}$  a komplexnou dynamickou viskozitou  $\eta^*$  existuje empirický vzťah:

$$\eta_{app}(\dot{\gamma}) = \eta^*(\omega) \quad (9)$$

za podmienky že  $\omega = \dot{\gamma}$ .

- $\eta_{app}$  (Nekorigovaná viskozita) – vypočíta sa z rýchlosti šmykovej deformácie  $\dot{\gamma}$  [ $s^{-1}$ ]
- $\eta^*$  (Komplexná dynamická viskozita) – vypočíta sa z frekvencie  $\omega$  [rad/s]

Empirický vzťah neplatí vždy [33, 34]. Správnosť empirického vzťahu závisí od veľkosti plnenia kaučukových zmesí.

### 3.2 Viskozimeter MOONEY

Viskozita Mooney sa v dnešnej dobe radí medzi najčastejšie robené skúšky kaučukových zmesí. Viskozimeter Mooney vynašiel Melvin Mooney, americký fyzik v roku 1930 v U.S. Rubber Company [9, 27].

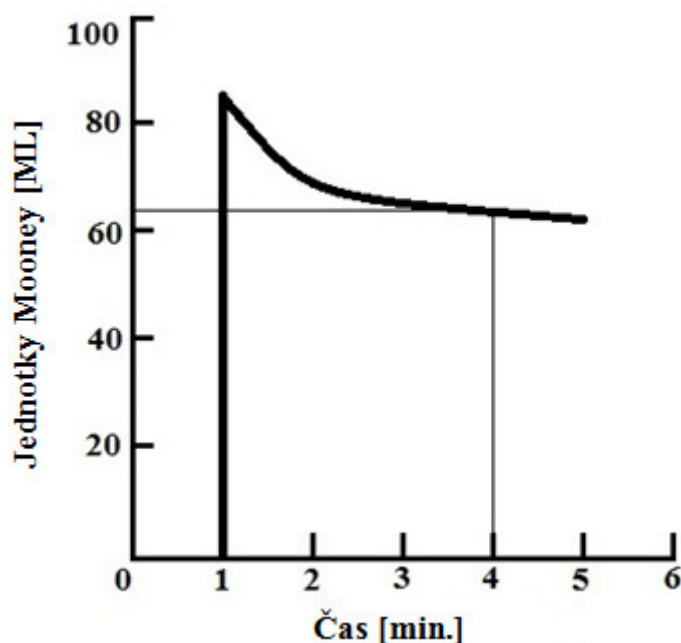
Hlavný rozdiel medzi RPA 2000 a Mooney je ten že u RPA 2000 sa oscilácia neprenáša cez rotor ale cez kaučukovú zmes a u Mooney sa dynamické vlastnosti merajú cez rotujúci rotor. Šmykové sily pôsobia hlavne medzi rotorom a stenou komory. Drážkovaný povrch rotora a zvýšený tlak v komore sú z dôvodu zabráneniu preklzovania. Avšak aj cez tieto opatrenia dochádza pri vulkanizovaní k preklzovaniu rotora a trhaniu vzorku. Preto u Mooney nezískame celú vulkanizačnú krivku. U viskozimetru Mooney sa meria krútiaci moment rotora ktorý je v uzavretej komore do ktorej sa vkladá kaučuková zmes.

U viskozimetru Mooney je možnosť dvoch typov merania každý typ merania vyžaduje inú veľkosť rotoru [37, 38].

- Meranie viskozity kaučukových zmesí, veľký rotor.
- Meranie vulkanizačných charakteristík (relaxácia, doba bezpečnosti, doba vulkanizácie), malý rotor [9].

### 3.2.1 Viskozita Mooney

Viskozita Mooney sa meria tak, že vzorok sa vloží do komory ktorá je vytemperovaná na 100 °C. Komora sa následne uzavrie a vzorok sa začína zahrievať ale rotor nerotuje. Po 1 minúte sa rotor začne otáčať a rotuje 4 minúty. Zaznamenáva sa viskozita Mooney v jednotkách ML (L je podľa veľkého rotoru – Large). Po piatich minútách sa odčíta viskozita Mooney (Graf 4). Jednotky Mooney nadobúdajú hodnoty od 0 do 100 ML. Pri vyšších hodnotách nad 80 ML má viskozimeter zvýšenú citlivosť kvôli zlej dispergácii alebo kvôli rozdielom v prísadách [9, 27, 37].



Graf 4 – Ukážka viskozitnej krivky pri meraní na viskozimetri Mooney [27].

Viskozita Mooney závisí na priemernej molekulovej hmotnosti kaučuku a dispergácii. Pri veľkom plnení kaučukovej zmesi, môže byť zmes až príliš tvrdá a zmes sa môže začať

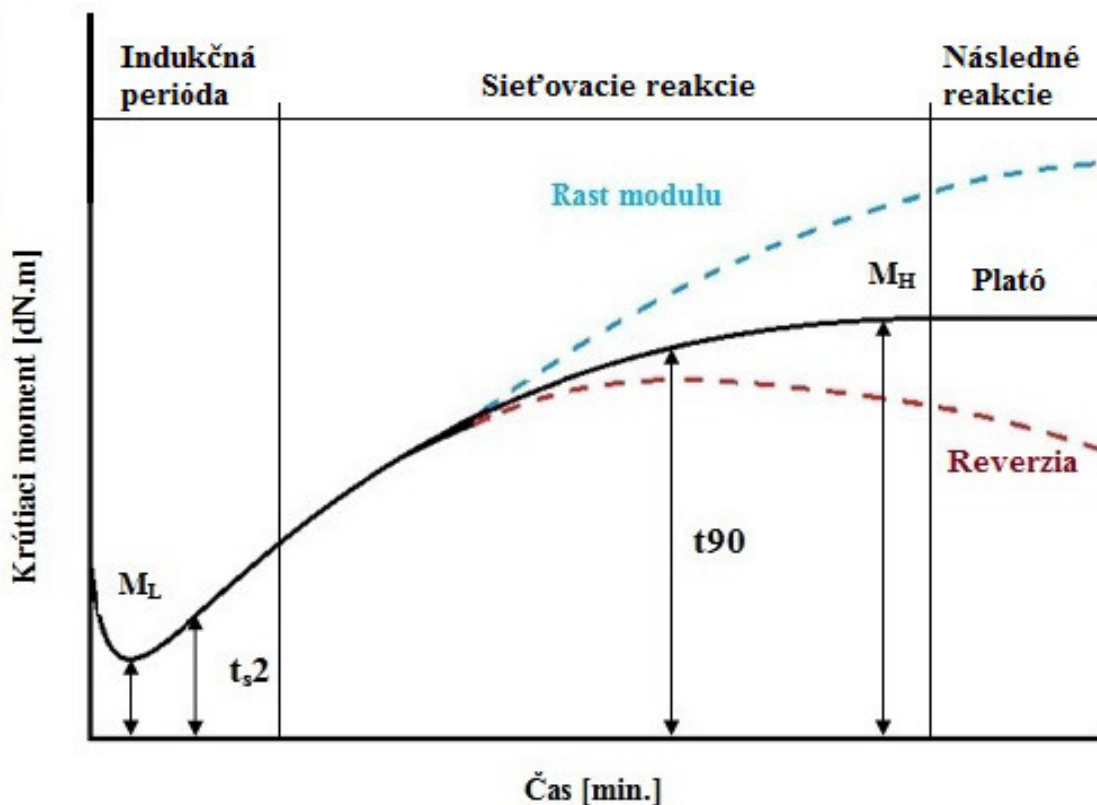


trhať a rotor začne preklzovať. Jedným riešením je test nastaviť na 125 °C ale to môže spôsobovať problém u zmesí s krátkou bezpečnosťou zmesi. Druhým spôsobom je vymeniť veľký rotor za menší rotor (MS). Viskozimeter Mooney môže merať aj relaxáciu Mooney (meranie poklesu krútiaceho momentu po náhlom zastavení rotoru) [9, 27].

### 3.3 Vulkanizačná krivka

Vulkanizačná krivka je daná závislosťou krútiaceho momentu na čase (Graf 5). V tejto diplomovej práci bol pre meranie vulkanizačných charakteristík využitý oscilačný reometer RPA 2000. Výhodou je bezrotorové oscilačné meranie, ktoré zabráni potrhaniu vzorku a nedochádza k preklzovaniu rotoru (Mooney). Preto je možné meranie celej vulkanizačnej krivky.

Prvotný pokles krivky značí, že zmes vložená do dutiny prístroja je studená. Prístroj ma nastavenú svoju teplotu, pričom zmes sa začína predohrievať, teda znižuje svoju viskozitu (pokles krútiaceho momentu) a následne je zmes zahriata a dosahuje bodu  $M_L$  kde začína vulkanizácia (rast krútiaceho modulu). U RPA je prvotný pokles minimálny a v meraní ho nie je vidno pretože tam nie je rotor.



Graf 5 – Obecná schéma vulkanizačnej krivky s parametrami vulkanizácie [27].

Vulkanizačná krivka sa vyznačuje nasledujúcimi parametrami:

$M_L$  – Najnižší krútiaci moment – odpovedá viskozite zmesi.

Vysoká hodnota  $M_L$  značí, že v kaučukovej zmesi sa nachádza veľa plniva alebo málo zmäkčovadiel, teda zmes je tvrdá. Na zníženie hodnoty  $M_L$  uberieme plnenie alebo pridáme zmäkčovadlo [9, 27].

$M_H$  – Najväčší krútiaci moment – odpovedá tuhosti vulkanizátu.

Vysoká alebo nízka hodnota  $M_H$  značí problémy s vulkanizačným systémom a tým pádom aj zlým stupňom sieťovania. Je potreba upraviť navážky vulkanizačného činidla alebo urýchlovača [9, 27].

$t_{s2}$  – Bezpečnosť zmesi – čas za ktorý krútiaci moment vzrastie o 2 dN.m od  $M_L$ .

Nízka bezpečnosť zmesi môže byť spôsobená vysokou teplotou miešania, zlým dávkovaním vulkanizačných prísad, prípadne je zlý chladiaci systém po zamiešaní zmesi a príliš dlhé skladovanie [9, 27].

$t_{90}$  – Optimum vulkanizácie – čas pri ktorom je 90 % rozdielu  $M_H - M_L$  [9, 27].

Optimum vulkanizácie je podobne ako najvyššia hodnota krútiaceho momentu závislá na stupni sieťovania.

**Indukčná perióda** – Počas indukčnej periódy prebiehajú reakcie medzi vulkanizačnými prísadami a kaučukovou zmesou pomaly a nemajú vplyv na reologické vlastnosti zmesi. Do reakcií sa zapájajú všetky zložky vulkanizačného systému (aktivátory, urýchlovače, vulkanizačné činidlo). Indukčná perióda je veľmi dôležitá fáza vulkanizácie pretože dáva obraz o bezpečnom spracovaní a príprave kaučukovej zmesi. Táto perióda nie je ekvivalent k bezpečnosti zmesi ( $t_{s2}$ ) pretože sa vyhodnocuje ako doba do ktorej sa extrapoluje začiatok sieťovacích reakcií [5, 9].

**Sieťovacie reakcie** – Začiatok vzniku trojrozsomernej siete a reakcia sa zrýchľuje. Krivka má v tejto časti väčšinou exponenciálny charakter. Vo fázi 90 % vulkanizácie je sieťovanie postupne prekrývané zmenami v štruktúre vytvárajúcej siete a vulkanizácia prechádza do poslednej fázy vulkanizácie [5, 9].

**Následné reakcie** – tvar krivky v tejto fázi môže mať rôzny charakter a závisí od kaučuku, vulkanizačnom systéme a teplote. Krivka vulkanizácie môže po dosiahnutí najväčšieho

krútiaceho momentu  $M_H$  naďalej rásť (Graf 3). U tohoto prípadu je ťažké určiť optimum vulkanizácie a aj hodnotu  $M_H$ . Optimum sa musí odhadnúť pri viditeľnom poklese rastu krútiaceho momentu. Vulkanizačné činidlo prakticky celé zreagovalo, čoho dôsledkom je tvrdnutie vulkanizátu, zmenšovanie ťažnosti a zvyšovanie modulu. Príčinou sú sieťovacie reakcie spôsobené hydroperoxidmi. Tie vznikajú reakciou medzi kaučukom a kyslíkom počas skladovania, spracovania alebo zahrievania na vzduchu. SBR kaučuk je k tomuto sieťovaniu náchylný. V druhom prípade môže krútiaci moment dosiahnuť maximum  $M_H$  a moment je naďalej konštantný a vulkanizácia dosiahne tzv. plató. Tretí prípad je že po maxime  $M_H$  krútiaci moment klesá. Tento jav sa nazýva reverzia a znamená odolnosť proti zhoršovaniu vlastností vulkanizátu. Reverzia sa môže charakterizovať časom  $t_r$ . Čas je daný ako pokles krútiaceho momentu o 2 % z hodnoty  $M_H$  [9].

Po zistení vulkanizačných charakteristík nemusí vulkanizácia fungovať aj v praxi. Do úvahy sa berú ďalšie aspekty ako je hrúbka výrobku, tepelná vodivosť, tepelná história zmesi, kinetika vulkanizácie a podobne. Je obtiažné nájsť empirický vzťah medzi nameranými výsledkami a uplatnením výsledkov v praxi na konkrétnom výrobku. U RPA 2000 je možné vzorok aj ochladiť čím sa dajú demonštrovať rôzne problémy v praxi. Medzi vrchnou a spodnou polovicou komory sa dá zmerať časovo – teplotný profil. To uľahčuje nájsť empirický vzťah medzi meranými parametrami a napr. hrúbkou výrobku [27].

### 3.4 Stuzujúci efekt

Skúmanie stuzujúceho efektu kaučukových zmesí plnivami začalo v sedemdesiatých rokoch minulého storočia. Prvým dôvodom boli veľké zmeny vo fyzikálnych a mechanických vlastnostiach kaučukovej zmesi po pridaní plnív čo umožnilo rozsiahlejšie využitie pryžových výrobkov. Zo začiatku sa stuzujúci efekt sadzí bral ako chemická reakcia kyslík skupín na povrchu sadzí s kaučukom. Postupom času sa upustilo od chemickej povahy stuzujúceho efektu sadzí a zistilo sa že oxidácia povrchu sadzí znižuje ich stuzujúcu schopnosť. Dannenberg prišiel s návrhom procesu adsorpcie kaučuku na povrch sadzí a teória sa ihneď uplatnila [53, 54]. Chemická reakcia sa nevytlúčila úplne a prebehla štúdia na možné reakcie sadzí s radikálovými koncami kaučukových reťazcov, ktoré vznikli pri intenzívnom miešaní [55]. Dôvod štúdie v tejto oblasti je pochopiť mechanizmus

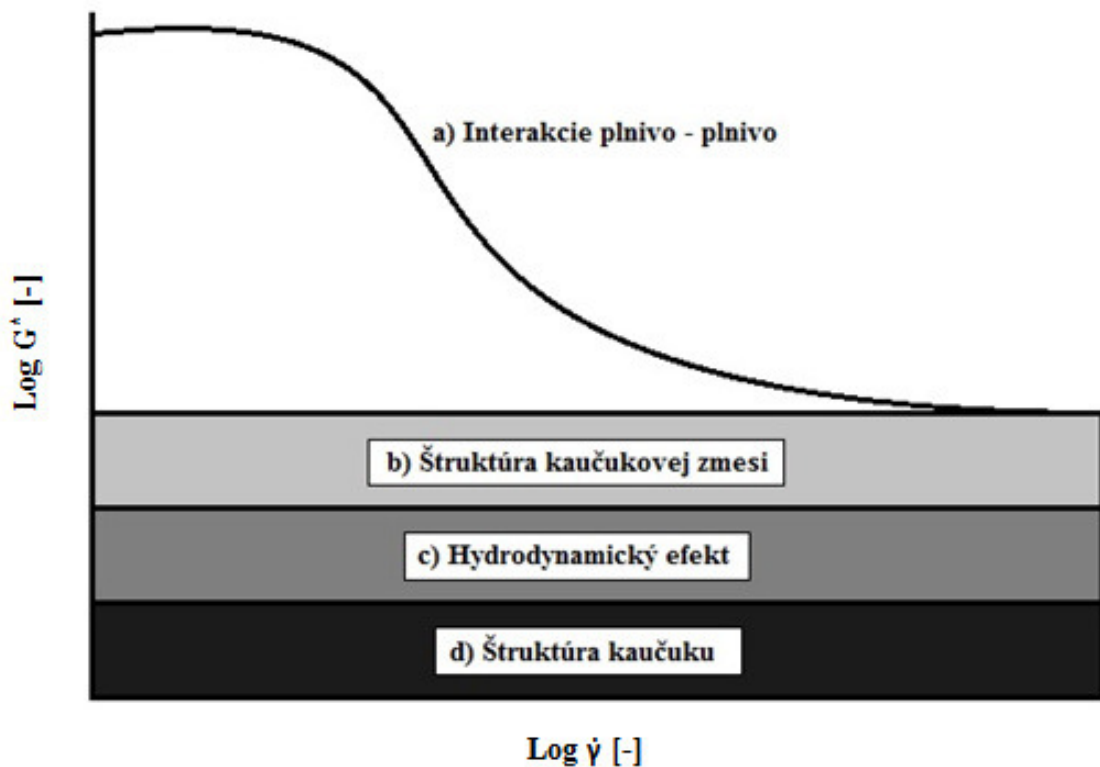
a interkcie medzi kaučukom a plnivom. Je veľký rozdiel do akej matrice sa pridávajú plnivá a v každej matrici sa správa plnivo rozlične a upravuje rôzne fyzikálne vlastnosti.

U miešania kaučuku so sadzami dosiahneme synergického efektu a tým získava kaučuková zmes svoje špecifické vlastnosti. Ako povedal Papirer: Sadze a kaučuk majú svadbu storočia [25].

Existuje niekoľko možností ako sa stužujúci efekt v kaučukových zmesiach môže merať. Principiálne ale všetky tieto testy vychádzajú z merania väzieb medzi plnivom a kaučukom. Charakterizácia ztužujúceho efektu pomocou reometru prebieha na základe merania závislosti šmykového modulu na amplitúde deformácie. Tento test je v gumárenskej praxi známy ako Paynov efekt. Ďalšou široko uznávanou technikou pre hodnotenie stužujúceho efektu je tzv. bound rubber.

#### 3.4.1 Payne efekt

Tento jav bol v roku 1950 pozorovaný Warringom [43] a neskôr bol intenzívnejšie študovaný Paynom po ktorom bol tento jav pomenovaný. Payne efekt súvisí s dynamickými vlastnosťami kaučukovej zmesi. Prudký pokles modulu s rastúcou amplitúdou deformácie je prisudzovaný Payne efektu. Payne efekt je v plnených kaučukových zmesiach priradzovaný rozpadu siete agregátov plniva. Čím viac je zmes plnená tým je vytvorená sieť silnejšia (viac ineterakcií medzi časticami plniva) a tým je výraznejší aj Payne efekt. Je to z dôvodu, že agregátov sadzí je viac a tým sú bližšie k sebe a môžu vytvoriť silnejšiu sieť. Zníženie Payne efektu dosiahneme zvýšením povrchovej aktivity plniva. Vytvorí sa silnejšia väzba medzi plnivom a kaučukom. Z toho vyplíva, že väzby plnivo – plnivo a plnivo – kaučuk sú protichodné. U sadzí zaisťujú súdržnosť siete Van der Walsove sily a u siliky sú to vodíkové mostíky. Payne efekt značne ovplyvňuje spracovanie a reológiu kaučukových zmesí. Sieť vytvorená sadzami sa môže v dôsledku vysokých šmykových síl pri miešaní rozpadnúť ale sieť sa postupom času môže vytvoriť nová, ktorá zo sebou prináša aj zmeny v materiálových vlastnostiach, tento jav pri ktorom dochádza k opätovnému vytvoreniu siete sa nazýva flokuácia alebo reaglomerácia [9, 40, 41].



Graf 6 – Idealizovaný tvar krivky elastického modulu [40].

Sadze, ako už bolo spomínané, veľmi priaznivo ovplyvňujú dynamické vlastnosti kaučukových zmesí. Graf 6 popisuje typické správanie komplexného šmykového modulu v závislosti na rýchlosti šmykovej deformácie, ktoré závisí na viacerých faktoroch:

- a) Interakcie medzi sadzami, ktoré miešame sa menia s vlastnosťami sadzí a rastú s objemom plniva. Tieto interakcie sú jednou zo zložiek prispievajúce k stuženiu vulkanizátov a merajú sa pomocou Payne efektu. Aglomeráty sadzí spolu interagujú a vytvárajú sieť, ktorá sa môže vratne rozpadnúť [62].
- b) Štruktúru kaučukovej zmesi určujú rovnakým dielom kaučuk aj sadze. Zvyšujúci podiel sadzí zvyšuje modul [40].
- c) Hydrodynamický efekt spôsobuje zosílenie odolnosti proti deformácii. To vyplíva z faktu, že plnivo je tuhej konzistencie, ktorá sa ťažšie deformuje a to prispieva k vyššiemu modulu [40].
- d) Štruktúra kaučuku je závislá na hustote zosieťovania a od charakteristických vlastností kaučuku [40].

### 3.4.2 Bound rubber

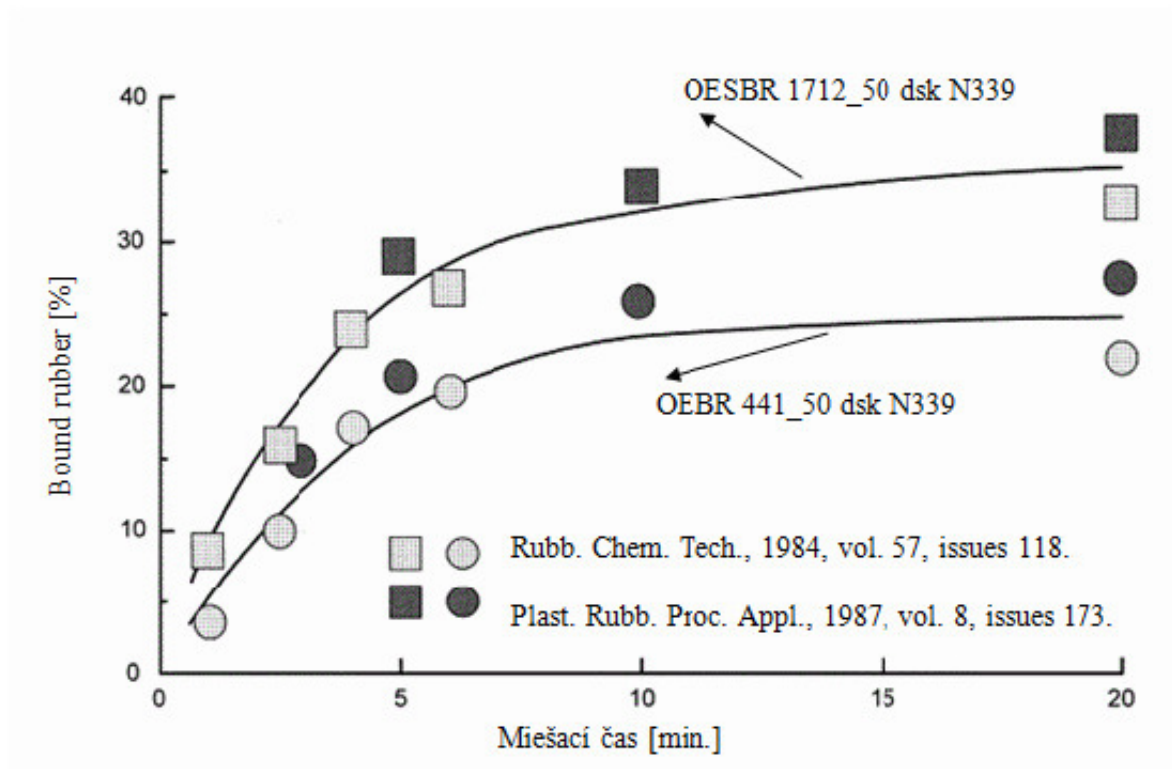
Sadze vytvárajú medzi sebou sieť a táto sieť je silnejšia s rastúcou povrchovou energiou sadzí. Na povrch takýchto sadzí je potom silno adsorbovaný kaučukový reťazec. Táto adsorpcia, aj keď je obmedzená na malú časť kaučukových reťazcov, veľmi spomaluje mobilitu kaučukových reťazcov [56, 57, 58]. Vysoká povrchová energia sadzí spolu s vysokým plnením spôsobuje že sa zvýši objemový zlomok sadzí o podiel viazaného kaučuku (tzv. bound rubber). Primárne častice majú medzi sebou menšiu vzdialenosť a tak vytvárajú medzi sebou sieť. Spolu s adsorpciou kaučukových reťazcov vytvárajú stužujúci účinok [59].

Bound rubber sa testuje na nevulkanizovaných kaučukových zmesiach. Pomocou vhodného rozpúšťadla sa rozpustí neviazaný kaučuk. Bound rubber je závislý od typu použitého rozpúšťadla, teploty a doby extrakcie. Nerozpustí sa časť kaučuku na ktorú sú viazané sadze. Bound rubber teda súvisí so sieťou ktorú vytvárajú sadze medzi kaučukovými reťazcami. Z toho vypláva, že Bound rubber závisí na adsorpcii kaučukového reťazca na povrch sadzí. To je závislé od druhu sadzí, merného povrchu, štruktúry a povrchovej energie sadzí. Grafitizácia sadzí naopak znižuje bound rubber [9, 60, 61].

U skúšky bound rubber vzniká gél, ktorý obsahuje veškeré sadze a kaučuk adsorbovaný na ich povrch. Viazanosť kaučuku sa zvyšuje pri miešaní kde je kaučuk nie len fyzikálne adsorbovaný ale aj mechanicky vtláčovaný do aglomerátov sadzí. Pri miešaní, teda v tavenine, je viazaný kaučuk viazaný nie len fyzikálne a mechanicky vtláčovaný do aglomerátov ale viazané sú aj reťazce viazané v zapleteninách. Okolo 80 % bound rubber vzniká v prvých piatich minútach miešania. Aby sa zabránilo u experimentu vplyvu miešania na bound rubber môžu sa vzorky tepelne exponovať na teplotu 145 °C po dobu jednej hodiny. S rastúcou teplotou pri ktorej prebieha extrakcia podiel viazaného kaučuku klesá k minimálnym hodnotám. To dokazuje, že interakcie medzi kaučukom a sadzami majú fyzikálnu podobu. Reťazce kaučuku sú na povrchu sadzí adsorbované na viacerých miestach. Dĺžka reťazca (molekulová hmotnosť) preto zvyšuje obsah viazaného kaučuku až po určitú kritickú hranicu. Preto u experimentu bound rubber je dôležitá distribúcia molekulových hmotností. Sadze adsorbujú prednostne dlhšie reťazce čo má za následok nízkomolekulárny podiel v matrici [9, 63].

Viazanosť kaučuku súvisí aj s miešaním kaučukových zmesí. Dlhšie miešanie a nižšia teplota miešania zvyšujú podiel viazaného kaučuku. Rovnako aj dlhšie skladovanie alebo vyššia teplota pri skladovaní zvyšuje podiel viazaného kaučuku. Na základe známych

podmienok skladovania zamiešaných zmesí budeme v praktickej časti porovnávať zmeny viazaného kaučuku v čase. Rovnako aj pridanie zmäkčovadla pred pridaním sadzí snižuje bound rubber. Zvýšenie viazaného kaučuku je základný predpoklad pre stužujúci efekt sadzí [9, 64].



Graf 7 – Závislosť bound rubber na miešacom čase pri teplote 80 °C a 50 otáčiek za minútu [75].

Detailný postup stanovenia bound rubber a jeho zmeny v čase je popísaný v experimentálnej časti.

## 4 STÁRNUTIE ZMESÍ

V kapitole stárnutie zmesi sa zameriame len na stárnutie spôsobené kyslíkom a ozónom, pretože moje zmesi boli vystavené len týmto dvom faktorom. Samozrejme na stárnutie kaučukovej zmesi majú vplyv aj iné faktory ako zvýšená teplota, žiarenie o vysokej energii, slnečné žiarenie, oheň, biologické činitele, chemické činidlá a podobne.

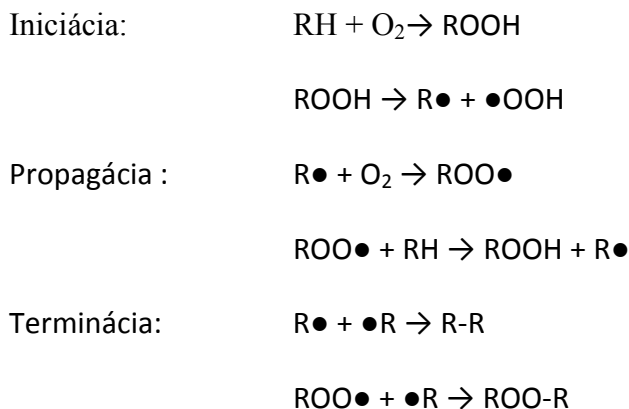
Ďalším problémom u kaučukových zmesí je ich skladovanie. Pri skladovaní zmesí sa zhoršujú parametre vulkanizačných charakteristík a ich reologické vlastnosti a v niektorých prípadoch môže dôjsť aj k samovolnej vulkanizácii. U niektorých zmesí sa vyžaduje tzv. „zrenie zmesi“ po zamiešaní a pred ďalším miešaním (u dvojstupňového a viacstupňového miešania) alebo spracovaním. Na základe známych podmienok skladovania sa robilo monitorovanie zmeny vlastností zmesí v čase. Zhoršovanie vlastností pri skladovaní závisí na účinnosti vulkanizačného systému. U veľmi účinných vulkanizačných systémov je pochopiteľne väčšie riziko samovolnej vulkanizácie. Vplyv na samovolnú vulkanizáciu má aj tepelná história zmesi pri miešaní. Rovnako sa v kaučukovej zmesi zvyšuje podiel viazaného kaučuku a tým sa menia reologické vlastnosti zmesi. Z rastúcim časom skladovania by zmesi mali vykazovať určité zmeny v správaní ako rastúca viskozita zmesí, rastúci podiel viazaného kaučuku [65]. Obsah viazaného kaučuku sa zvyšuje z dôvodu neustálych interakcií medzi plnivom. Vytvárajú sa rovnako primárne (tvoria ju agregáty) aj sekundárne (tvoria ju aglomeráty) väzby. Stárnutie zmesí pri skladovaní a zhoršovanie ich vulkanizačných charakteristík vedie aj k neefektívnosti výroby a rastúcemu podielu zmetkov vo výrobe. Skladovanie kaučukových zmesí by malo byť v podmienkach s nízkou relatívnou vlhkosťou, absenciou priameho slnečného žiarenia a teplota by sa mala pohybovať pod 10 °C. Vyššie teploty môžu viesť k štrukturálnym a reologickým zmenám v kaučukových zmesiach [66].

### 4.1 Odolnosť voči kyslíku

V prítomnosti kyslíku niektoré organické makromolekulárne látky oxidujú. Za zvýšenej teploty proces oxidácie nabera na intenzite. Najviac podliehajú oxidácii nenasýtené látky s voľnými dvojitými väzbami, teda kaučuky, ktoré sa vulkanizujú sírnym vulkanizačným systémom. Nie len chemické zloženie má vplyv na oxidáciu. Dôležitá je aj difúzia a rozpustnosť kyslíku v kaučuku. Veličina, ktorá charakterizuje difúziu a rozpustnosť kyslíku je priepustnosť polymeru pre kyslík.

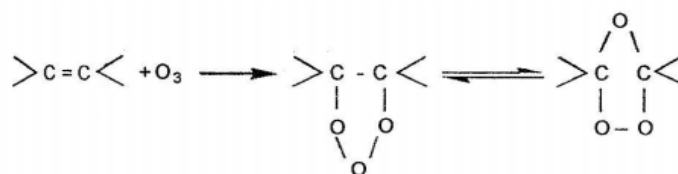


Oxidácia alebo termooxidácia je označovaná ako autokatalický degredačný proces. Náhodne vznikajúce hydroperoxydy a ich rozkladné produkty, ktoré rozkladnú radikálovú reakciu iniciujú a zároveň sú aj katalyzátory reakcie [5, 48, 49, 50].



#### 4.2 Odolnosť voči ozónu

Ozón ( $\text{O}_3$ ) je zložka zemskej atmosféry, ktorý sa vytvára v hornej vrstve atmosféry rozkladom kyslíka o určitom žiarení. V nižších vrstvách atmosféry sa nachádza v malých koncentráciách ale aj pri tak nepatrných koncentráciách spôsobujú degradáciu polymérov. Rovnako ako u oxidácie aj u degradácie ozónom sú náchylnejšie polyméry s voľnými dvojitými väzbami. Ozón reaguje s týmito nenasýtenými väzbami. SBR kaučuk má zníženú odolnosť proti povetnostným vplyvom a ozónu. Zabrániť degradácii sa dá realizovať znížením počtu voľných dvojitých väzieb. S rastúcou odolnosťou kaučuku voči ozónu rastie aj jeho cena. Degradácia ozónom je patrná už na povrchu výrobku. Výrobok sa pokryje tvrdou, našedlou a krehkou vrstvou ozonidu kaučuku. Táto vrstva je krehká a pri dynamickom namáhaní sa vytvárajú v tejto vrstve praskliny. Praskliny vytvárajú nový povrch v ktorom sa vytvára nová vrstva ozonidu a tým sa praskliny zväčšujú. Praskliny sa vytvárajú v smere kolmom na smer deformačnej sily. S chemického hľadiska sa vytvárajú na reťazcoch trojčlenné kruhy (Obrázok 14) [5, 47, 49, 50, 51].



Obrázok 13 – Chemické znázornenie stárnutia zapríčineného ozónom [5].

## 5 CIELE DIPLOMOVEJ PRÁCE

Cieľom diplomovej práce je štúdium dynamických vlastností gumárenských zmesí. Zmesi sa miešali s rozličnými druhmi sadzí podľa normovaného postupu podľa normy ASTM D3192-09 a meral sa ich vplyv na reologické vlastnosti kaučukových zmesí. Sledovala sa zmena týchto reologických vlastností v čase. Experimentálne sa sledovali:

- dynamická viskozita
- viskozita Mooney
- vulkanizačné charakteristiky
- Payne efekt
- Bound rubber

Experiment sa robil na prístrojoch RPA 2000 a Viskozimeter Mooney. Ďalším cieľom bolo vypracovať literárnu rešerž na danú tému.

## **II. PRAKTICKÁ ČASŤ**

## 6 PRÍPRAVA SKÚŠOBNÝCH ZMESÍ

Príprava zmesí prebiehala v miešarni v prízemí Fakulty technologickej. Zmesi sa miešali v hnetiči intermix POMINY FARREL BANBURY MIX (Obrázok 15) podľa normovaného postupu ASTM D3192-09. Otáčky hnetiča boli nastavené na 59 otáčiek za minútu. Teplota bola nastavená tak aby výstupná teplota zmesi bola v rozmedzí 115 až 125 °C. Na základe experimentu bola teda teplota miešacej komory nastavená na 70 °C. Miešací čas bol 7 minút. Prísady sa primiešavali v presne stanovenom čase a poradí (Graf 8). Po zamiešaní sa zmes dohomogenizovala na dvojválci FARREL MIXING MILL 6-2605 s rozmermi válcov 150 x 330 mm (Obrázok 16).

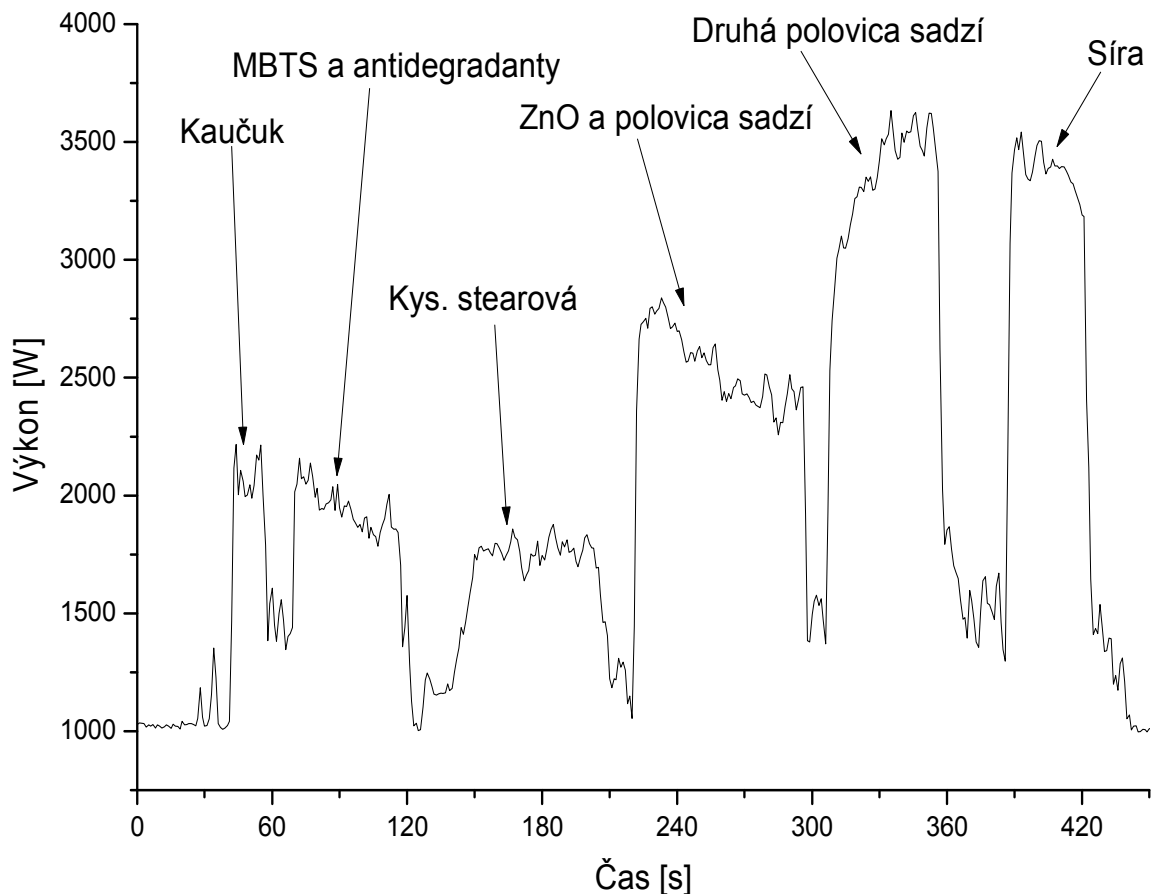


Obrázok 14 – Miešacie zariadenie POMINY FARREL BANBURY MIX.



Obrázok 15 – Dvojválec FARREL MIXING MILL 6-2605.

Pridávanie gumárenských prísad bolo dané rovnaké pre všetky zmesi. Podávali sa v presne stanovenom čase a poradí. Reprezentatívny záznam z miešania je zobrazený v Grafe 8. Všetky gumárenské suroviny boli poskytnuté FT UTB. Zmesi boli skladované pri teplote  $19\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$  a relatívnej vlhkosti  $50\% \pm 5\%$ .



Graf 8 – Závislosť výkonu hnetiča na čase pre zmes so sadzami N121\_60 s popisom píkovo pridávania jednotlivých surovín.

### 6.1 Použité komponenty gumárenských zmesí

Boli zamiešané dve várky zmesí. V jednej várke zmesí sa použili rozličné druhy sadzí pri rovnakom plnení. U druhej várky sa zmesi líšia plnením jedného druhu sadzí (N121). Celkovo bolo zamiešaných 13 rozličných zmesí, kde jedna zmes je referenčná bez obsahu sadzí. Ostatné gumárenské prísady majú všetky zmesi rovnaké s rovnakými navážkami (Tabuľka 5 a 6). Materiálové listy všetkých sadzí sa nachádzajú v prílohe PI – PVII.



## Kaučuk

- Kralex SBR 1500
  - Výrobca: Synthos;
  - Typ: Styren butadiénový kaučuk;
  - Viskozita Mooney: 44 až 54 ML;
  - Materiálový list sa nachádza v prílohe PVII.

## Sadze

- Charakteristické parametre sadzí (Tabuľka 7) merané v chemickom laboratóriu firmy CONTINENTAL TIRE, Hannover, Nemecko.

Tabuľka 7 – Namerané parametre použitých sadzí.

Typ sadzí	BET [m <sup>2</sup> /g]	STSA [m <sup>2</sup> /g]	OAN [cm <sup>3</sup> /100 g]	COAN [cm <sup>3</sup> /100 g]
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	35,0	34,8	91,4	74,0

## Síra

- Koloidná síra
  - Výrobca: LANXESS;
  - Veľkosť častíc: 5μm;
  - Hustota: 1,37 g.cm<sup>-3</sup>;
  - Obsah síry: minimálne 52±2 %.

## Urýchlovač

- Vulkacit® (MBTS)
  - Výrobca: LANXESS;
  - Veľkosť častíc: neznáme;

- Hustota:  $1,5 \text{ g.cm}^{-3}$ ;
- Obsah MBTS: minimálne 94 %.

### **Oxid zinočnatý**

- Zinkoxid aktiv®
  - Výrobca: LANXESS
  - Merný povrch:  $45 \text{ m}^2/\text{g}$ ;
  - Hustota:  $5,0 \text{ g.cm}^{-3}$ ;
  - Obsah ZnO:  $>93,0 \%$ .

### **Kyselina stearová**

- Zmäkčovadlo
  - Výrobca: LANXESS;
  - Veľkosť častíc, merný povrch: výrobca neudáva;
  - Hustota:  $0,847 \text{ g.cm}^{-3}$ ;
  - Obsah kyselina stearovej: výrobca neudáva;
  - Molekulová hmotnosť:  $284,48 \text{ g.mol}^{-1}$ .

### **Antidegradanty**

- Vulkanox® 3100
  - Výrobca: LANXESS;
  - Veľkosť častíc, merný povrch: výrobca neudáva;
  - Hustota: výrobca neudáva;
  - Obsah Vulkanox: výrobca neudáva.
  
- Vulcazon® AFD
  - Výrobca: LANXESS;
  - Veľkosť častíc, merný povrch: výrobca neudáva;
  - Hustota: výrobca neudáva;
  - Obsah Vulcazon: výrobca neudáva.



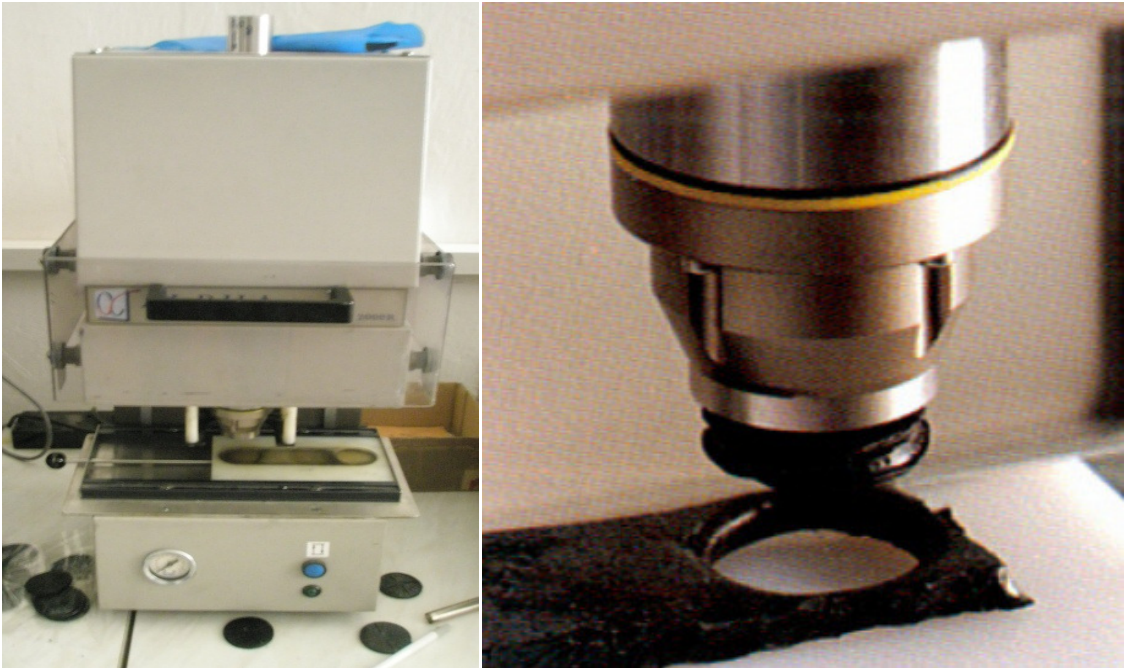
## 7 MERANIE REOLOGICKÝCH CHRAKTERISTÍK NA PRÍSTROJI RPA 2000

Meranie reologických charakteristík prebiehalo na bezrotorovom oscilačnom zariadení RPA 2000 (Obrázok 18), ktoré popisuje norma ASTM D3192-09 [67]. Na prístroji sa dajú stanoviť reologické vlastnosti kaučukových zmesí a ich kvalita a pomocou výsledkov sa dajú predpovedať spracovateľské podmienky. Požadované testy je nutné najprv naprogramovať a nadefinovať okrajové podmienky. Po spustení nastaveného testu sa výsledky zaznamenávajú do počítača s nainštalovaným softwérom Eclipse Enterprise. Následne sa pripraví vzorky na vysekávacíom prístroji CUTTER 2000R (Obrázok 19). Váha vyseknutého vzorku sa pohybuje okolo 5 g ktorý sa umiestnuje medzi dve separačné fólie. Vzorek je uzavretý do hlavy prístroja s geometriou kužel – kužel o sile 15 kN. O osciláciu sa stará motor, ktorý ju prenáša na spodnú časť hlavy a môže pracovať v širokom rozsahu frekvencií. Geometria kužel – kužel (Obrázok 20) je zvolená zámerne aby dochádzalo na celom povrchu vzorku k rovnakému šmykovému namáhaniu. Komora je opatrená pretokovou komorou do ktorej ja nadbytočné množstvo zmesi odvedené pomocou kanálikov [69].

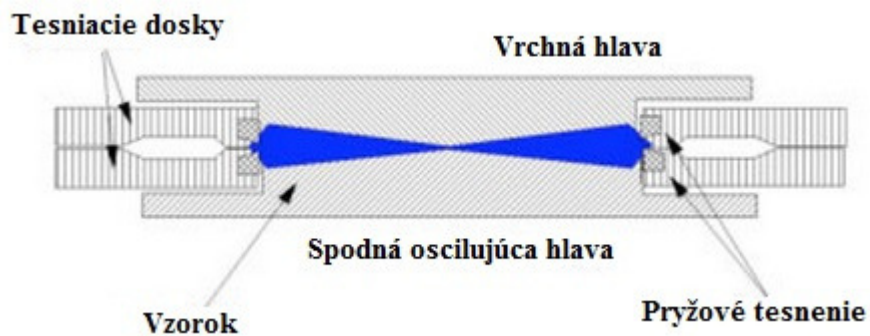
Meranie na RPA 2000 prebiehalo v priestoroch FT UTB v miestnosti demoroom firmy Alpha Technologies. V rámci experimentu boli spravené testy pre prvý, štvrtý a štrnásty týždeň. Bolo zistené, že hodnoty charakteristík sa v čase menili v rámci  $\pm 5\%$ . Preto boli pre účeli vyhodnocovania použité dáta pre prvý týždeň meraní.



Obrázok 16 – Bezrotorové oscilačné zariadenie RPA 2000, s detailom hlavy a vzorkom po meraní [68].



Obrázok 17 – Vysekávač vzorkov CUTTER 2000R [68].



Obrázok 18 – Geometria kužel – kužel s popisom častí hlavy [68].

U RPA 2000 sa teplota môže meniť počas testu alebo sa môže nastaviť na konštantnú hodnotu v rozmedzí  $\pm 0,3$  °C. Nastaviť môžeme aj uhol oscilácie  $\pm 0,7$  až  $\pm 1256$  % o frekvencií 0,03 až 33 Hz a v čase od 0 do 9999 minút [27].

Na RPA 2000 boli merané nasledujúce reologické vlastnosti:

- Vulkanizačné charakteristiky
- Viskozita
- Payne efekt

## 7.1 Meranie vulkanizačných charakteristík

V priebehu vulkanizácie sa mení krútiaci moment. Závislosť krútiaceho momentu na čase vulkanizácie je vulkanizačná krivka. S vulkanizačnej krivky sa v tejto práci používali nasledujúce vulkanizačné charakteristiky:

$M_L$  – najnižší krútiaci moment a zodpovedá viskozite zmesi,

$M_H$  – najvyšší krútiaci moment a zodpovedá tuhosti výsledného vulkanizátu,

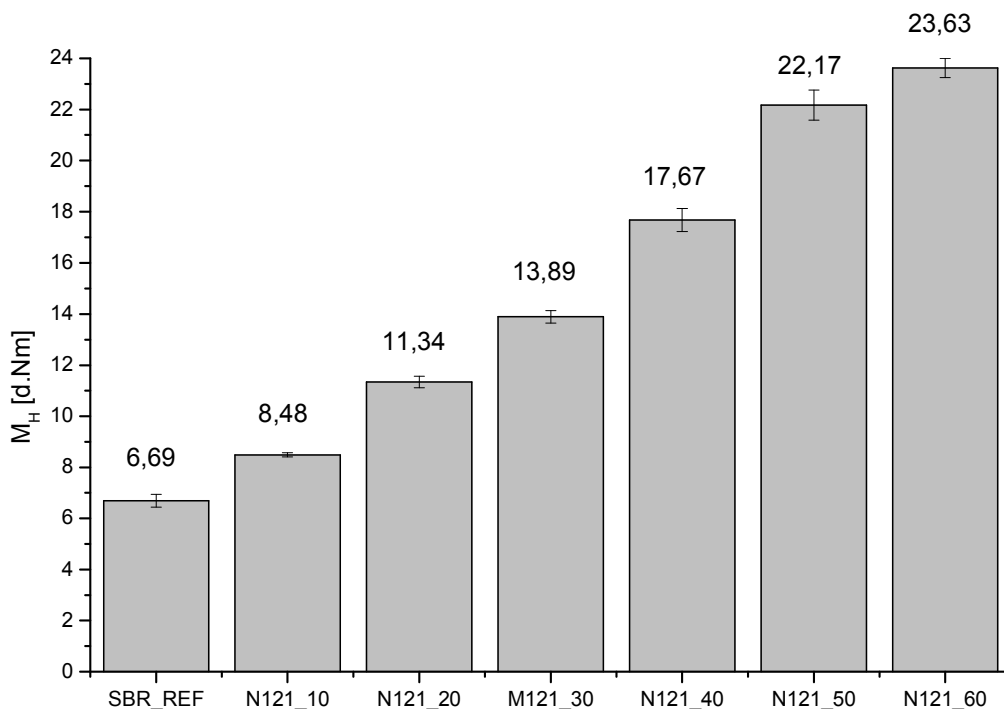
$t_{90}$  – optimum vulkanizácie, je to čas potrebný k 90 % rozdielu medzi  $M_H - M_L$ ,

$t_{s2}$  – bezpečnosť zmesi, čas kedy začína rásť krútiaci moment (Graf 3).

Test sa robí na nezvulkanizovanej kaučukovej zmesi. Test prebiehal pri teplote 180 °C, frekvencí 1,67 Hz a amplitúde 6,97 % po dobu 60 minút.

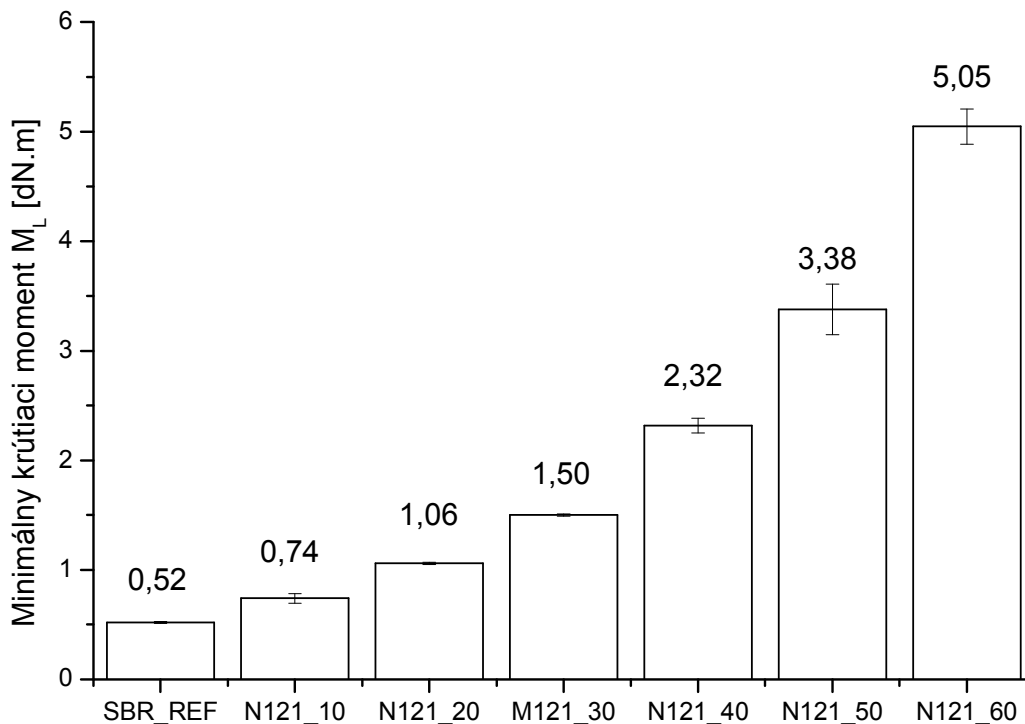
### 7.1.1 Variácia plnenia

V nasledujúcom Grafe 9 je zobrazené meranie maximálneho krútiaceho momentu ( $M_H$ ), kde je táto charakteristika porovnávaná medzi kaučukovými zmesami s variáciou plnenia jedným druhom sadzí (N121). Môžeme vidieť, že krútiaci moment s plnením rastie takmer lineárne, kde bola najvyššia hodnota  $M_H$  získaná pre zmes s najvyšším plnením.



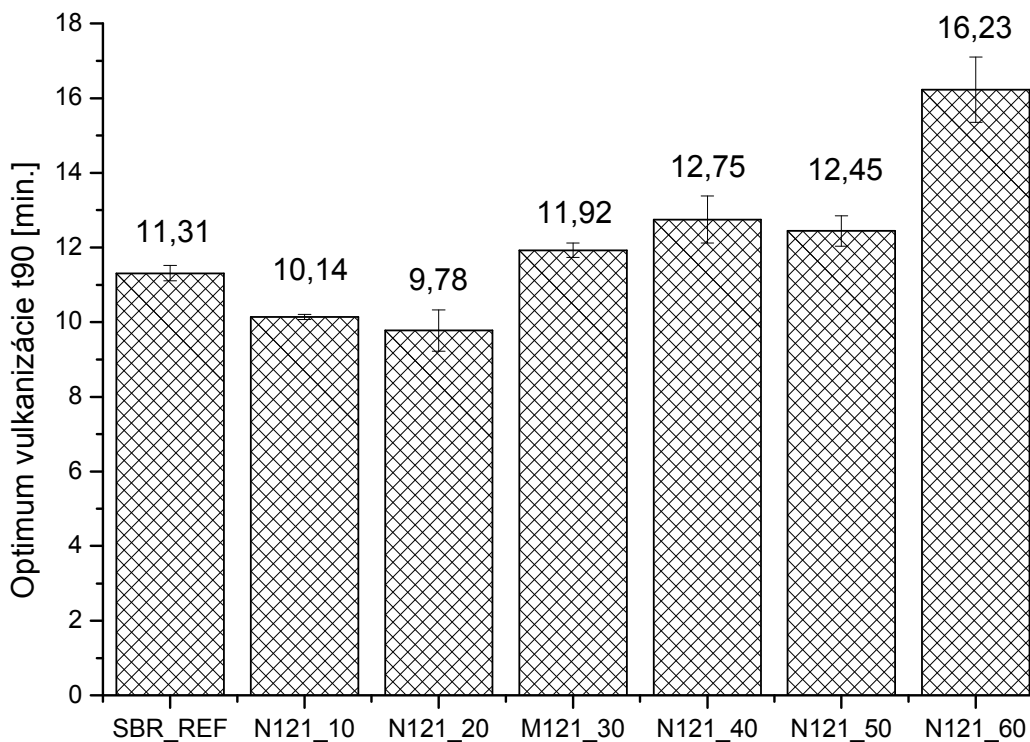
Graf 9 – Maximálny krútiaci moment pre zmesi s variáciou plnenia.

Rovnako ako u maximálneho krútiaceho momentu tak aj minimálny krútiaci moment (Graf 10) rastie so zvyšujúcim sa plnením kaučukovej zmesi. Je to z dôvodu zvyšovania viskozity zmesi.



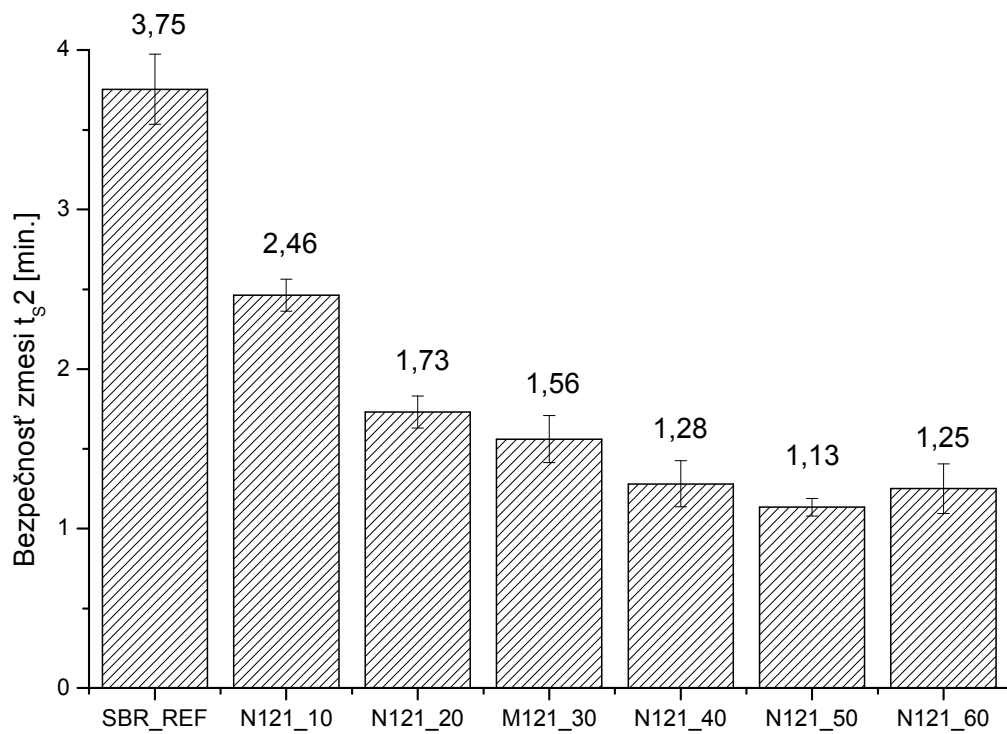
Graf 10 – Minimálny krútiaci moment pre zmesi s variáciou plnenia.

V Graf 11 vidíme optimum vulkanizácie zmesi s variáciou plnenia. S rastúcim plnením nemá optimum vulkanizácie klesajúci ani rastúci trend, ale je skôr nepravidelný. To môže byť spôsobené rôznymi vplyvmi a jedným z dôsledkov takéhoto chovania by mohlo byť, že síra nebola počas miešacieho procesu homogénne distribuovaná. Ďalším dôsledkom rôznych časov optima vulkanizácie v závislosti na plnení by mohol byť fakt, že sadze na povrchu obsahujú malé množstvo nečistôt, ktorými môžu byť zásadité alebo kyslé oxidy. Ako je známe, kyslá povaha látok má na priebeh vulkanizácie negatívny vplyv a vzhľadom k tomu, že zmesi boli skladované pri pokojovej teplote, kedy je vznik kyslých oxidov dominantný, je najdlhšie optimum vulkanizácie v prípade zmesi N121\_60 pochopiteľné. Táto zmes by mala obsahovať na povrchu sadzí najväčší počet kyslých oxidov [31].



Graf 11 – Optimum vulkanizácie pre zmesi s variáciou plnenia.

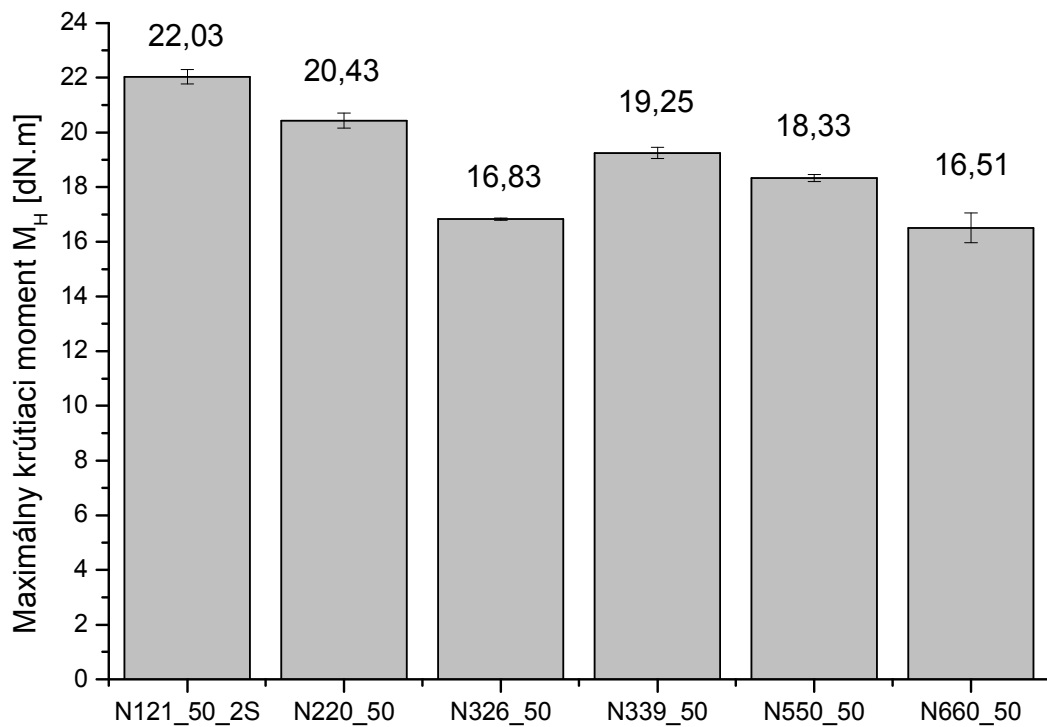
V nasledujúcom grafe môžeme pozorovať parametre bezpečnosti zmesi v závislosti na plnení. V Grafe 12 je vidno, že s rastúcim plnením sadzí bezpečnosť zmesi klesá. Množstvo sadzí v zmesi má teda na bezpečnosť veľký vplyv. Je ovšem nutné podotknúť, že rozdiel medzi najdlhším a najkratším časom bezpečnosti je cca 2,5 minúty, čo je z hľadiska doby vulkanizácie pomerne zanedbateľný časový údaj. Čisto z ekonomického hľadiska sa do zmesi niekedy pridávajú sadze aby bola zmes lacnejšia ale treba brať do úvahy tepelnú históriu zmesi a spracovateľské teploty, pretože zmesi môžu rýchlo navulkanizovať pri spracovaní a tým sa zvýši podiel zmetkov čo je neprijateľné z ekonomického hľadiska.



Graf 12 – Bezpečnosť zmesi pre zmesi s variáciou plnenia.

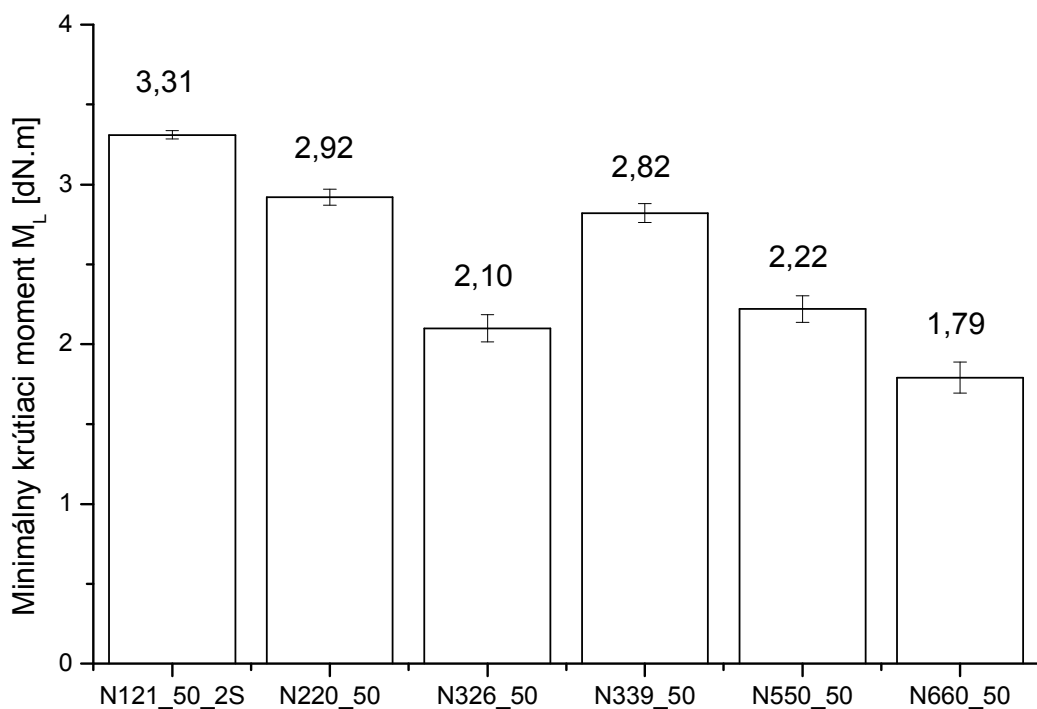
### 7.1.2 Variácia sadzí

U zmesí s variáciou sadzí je jasný trend ako tomu bolo u zmesí s variáciou plnenia. Ako vysoko stužujúce sadze sa ukázali sadze N121, N220 a N339, ktoré majú najvyššiu štruktúru a merný povrch a poskytujú tak zmesi najvyššiu tuhosť vyjadrenú maximálnym krútiacim momentom (Graf 13).



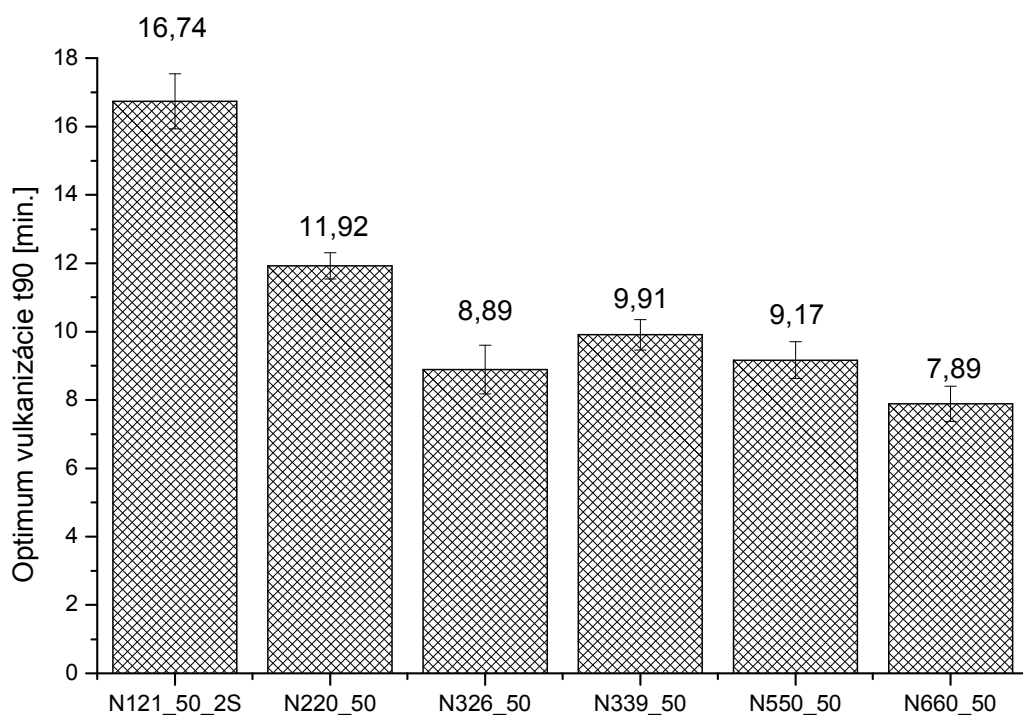
Graf 13 – Maximálny krútiaci moment pre zmesi s variáciou sadzí.

Z Grafu 14, kde je zobrazená závislosť minimálneho krútiaceho momentu na typu sadzí bol zistený rovnaký trend ako v prípade  $M_H$ . Sadze s najvyššou štruktúrou a merným povrchom poskytujú zmesi najvyššiu viskozitu, ktorá je tu vyjadrená parametrom  $M_L$ . Najnižšia hodnota bola potom nameraná pre sadze typu N660, ktoré majú najmenší merný povrch, ale nemajú najnižšiu štruktúru (Tabuľka 7). Z toho by sa dalo vyvodit', že väčší vplyv na merané vlastnosti zmesi má merný povrch.



Graf 14 – Minimálny krútiaci moment pre zmesi s variáciou sadzí.

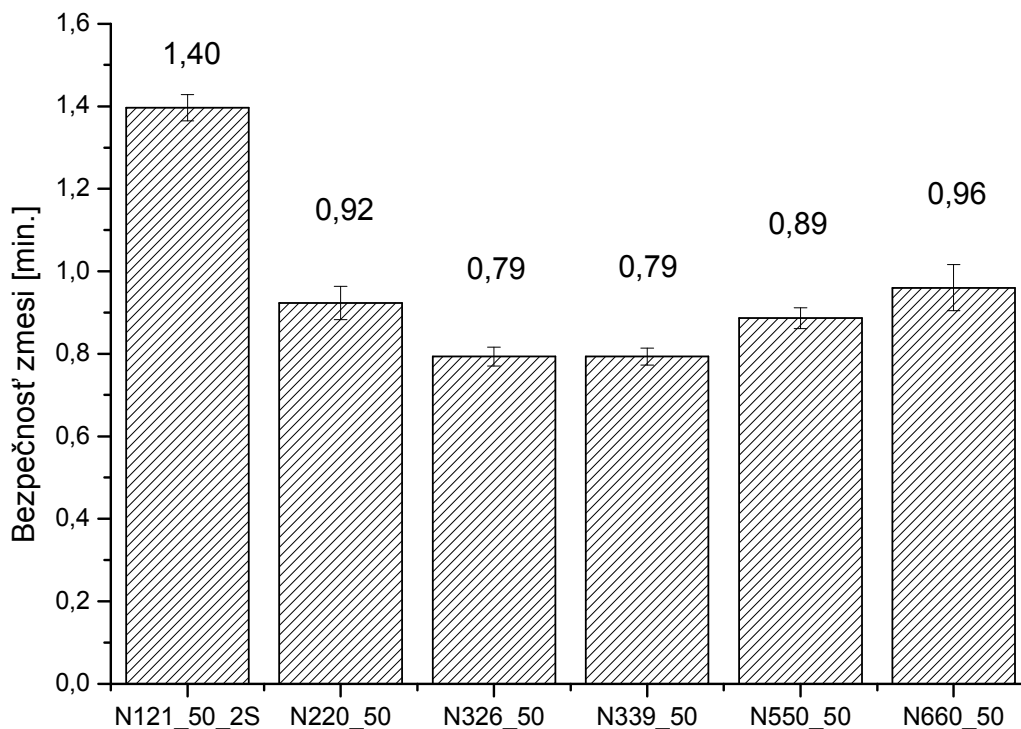
Optimum vulkanizácie má u zmesí s variáciou sadzí klesajúci trend v závislosti na vlastnostiach sadzí, ako je zobrazené v Grafe 15.



Graf 15 – Optimum vulkanizácie pre zmesi s variáciou sadzí.



Graf 16 zobrazuje bezpečnosť zmesi, ktorá nadobúda najvyššie hodnoty u zmesi plnenej sadzami typu N121. Ako už bolo zistené z predchádzajúcich charakteristík, vlastnosti tohto typu sadzí poskytujú zmesi najvyššie stuženie a viskozitu. Avšak opäť je treba brať do úvahy minimálne rozdiely medzi nameranými hodnotami pre všetky zmesi.



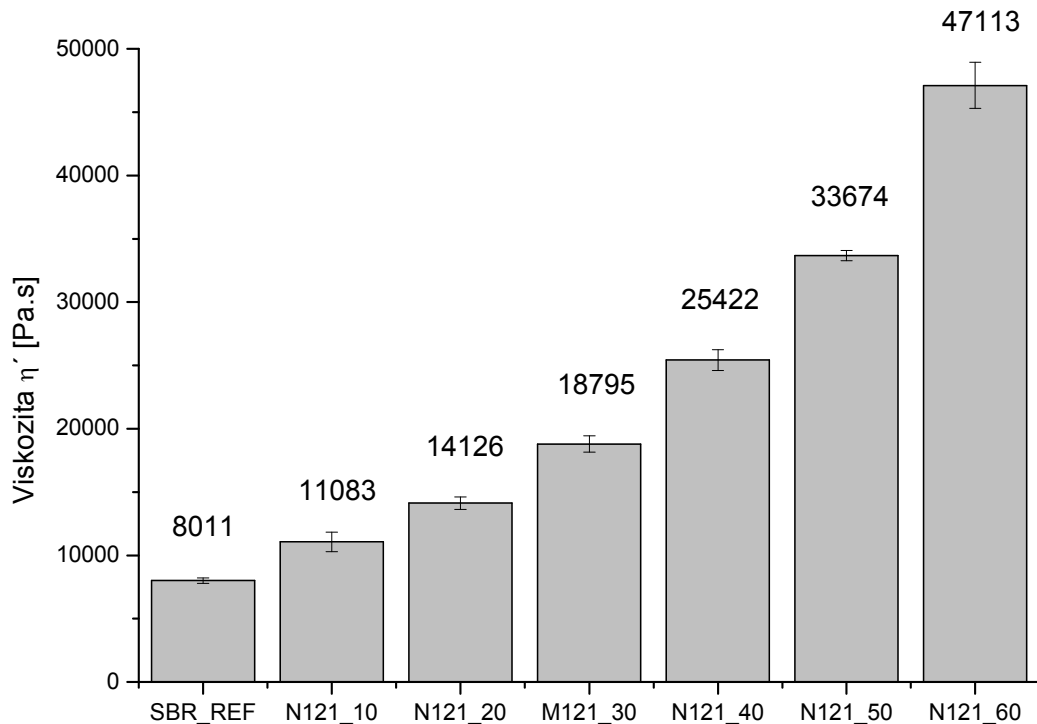
Graf 16 – Bezpečnosť zmesi pre zmesi s variáciou sadzí.

## 7.2 Viskozita

Stupeň plnenia a druh sadzí sa dá zistiť pomocou viskozity. Porovnanie vplyvu plniva na výslednú viskozitu zmesi slúži frekvenčná závislosť viskozity, čo je toková krivka. Rýchlosť šmykovej deformácie  $\dot{\gamma}$  má rovnaký rozmer ako je frekvencia na RPA 2000. Rastúca frekvencia má na kaučukovú zmes rovnaký účinok ako rastúca rýchlosť šmykovej deformácie a teda viskozita klesá s rastúcou frekvenciou. Dynamická viskozita dáva obraz o skutočnom chovaní materiálu pri rôznych frekvenciách. Tento fakt nám umožňuje sledovať kaučukové zmesi pri celej rade spracovateľských procesov. Pomocou merania viskozity môžeme zistiť molekulové hmotnosti vstupných surovín alebo stupeň degradácie pri príprave kaučukových zmesí [70]. Test komplexnej dynamickej viskozity sa robí na ne vulkanizovanej kaučukovej zmesi. Test prebieha pri teplote 100 °C, pri frekvenciách rastúcej od 0,005 do 33,000 Hz a pri jednotnej amplitúde deformácie 1 %.

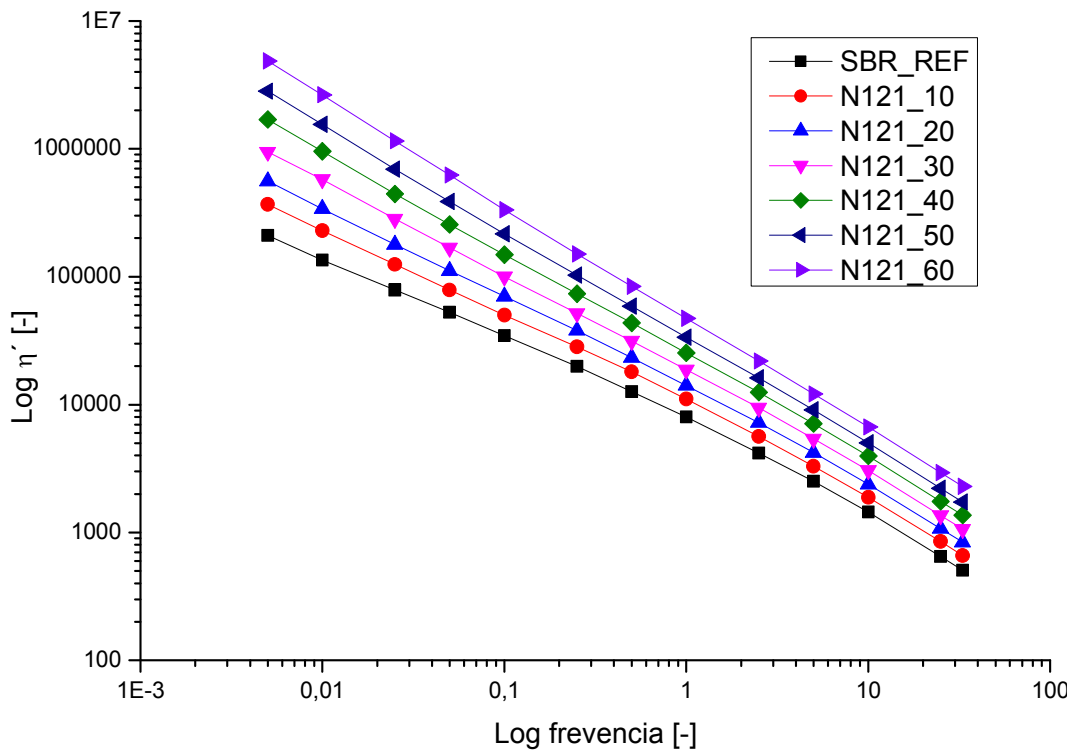
### 7.2.1 Variácia plnenia

V Grafe 17 môžeme sledovať závislosť reálnej zložky komplexnej dynamickej viskozity na frekvencií 1 Hz kde bolo zistené, že viskozita rastie s rastúcim obsahom sadzí v kaučukovej zmesi. S rastúcou viskozitou rastie aj tvrdosť zmesi. Veľmi viskózne zmesi sú energeticky náročné na spracovanie, pretože sú tuhé a húževnaté.



Graf 17 – Komplexná dynamická viskozita zmesí s variáciou plnenia.

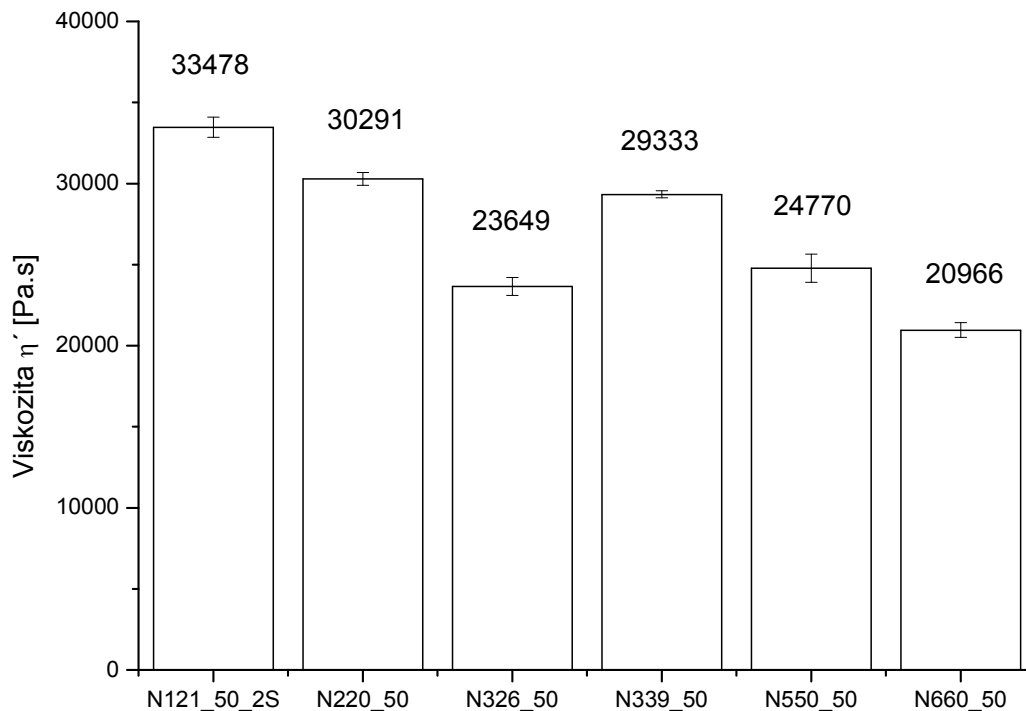
Najnižšia viskozitu (Graf 18) má podľa predpokladu neplnená referenčná zmes SBR\_REF pretože zmes neobsahuje žiadne plnivo. Viskozita rastie s rastúcim plnením čo bolo dokázané aj u viskozity Mooney.



Graf 18 – Tokové krivky zmesí s variáciou plnenia.

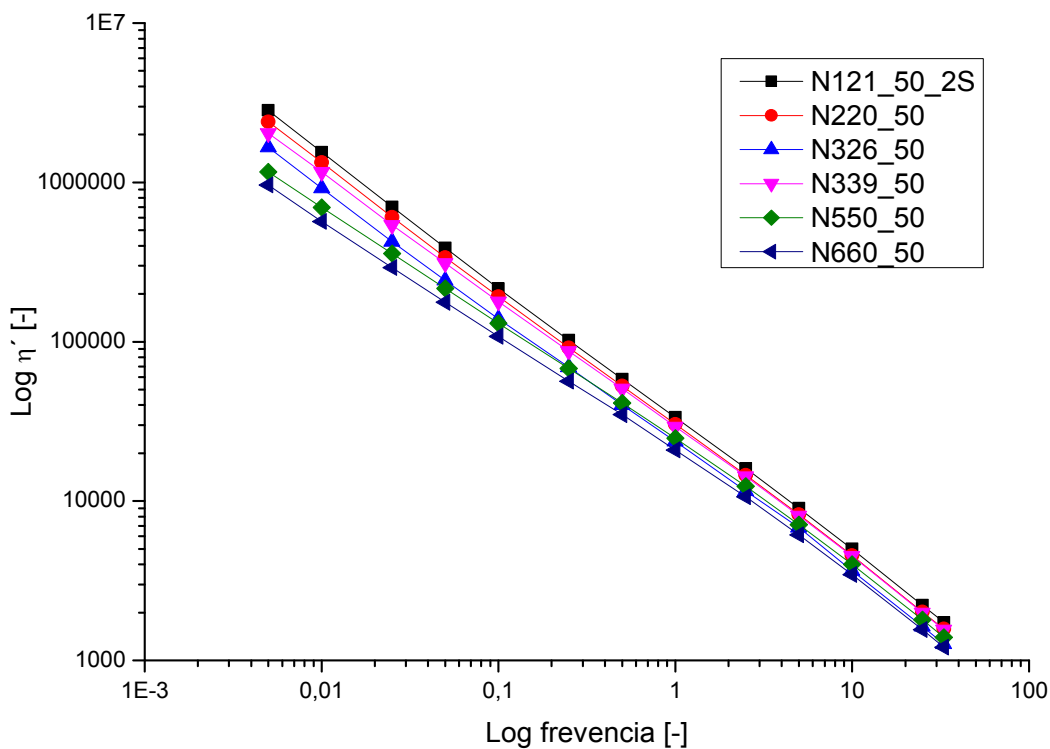
### 7.2.2 Variácia sadzí

Viskozita u zmesí s variáciou sadzí klesá s klesajúcim merným povrchom sadzí (Graf 19). Najvyššiu viskozitu má teda zmes N121\_50\_2S pretože sadze typu N121 majú najvyšší merný povrch. Zmesi N339\_50 a N220\_50 obsahujú sadze s väčším merným povrchom ako zmes N550\_50. U zmesi N121\_50 a N121\_50\_2S je minimálny rozdiel vo viskozite, pritom zmesi neboli miešané v jednom dni. To dokazuje, že pre všetky zmesi boli zabezpečené rovnaké podmienky pri miešaní (opakovateľnosť je teda dobrá).



Graf 19 – Komplexná dynamická viskozita zmesí s variáciou sadzí.

Tokové krivky (Graf 20) zmesí vykazujú rovnaké správanie ako u viskozity (Graf 19), ktoré závisí od merného povrchu sadzí.



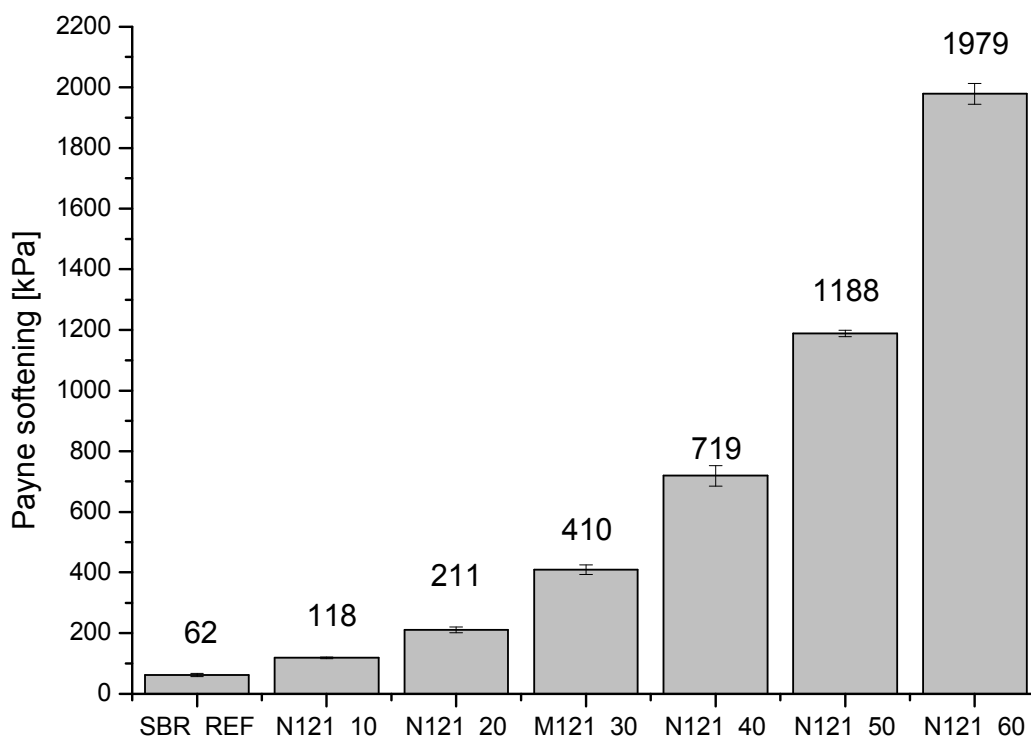
Graf 20 – Tokové krivky zmesí s variáciou sadzí.

### 7.3 Payne efekt

Test prebiehal na základe experimentu, ktorý popísal vo svojom článku Payne [76]. Skúšobný vzorok bol meraný medzi dvoma hlavami predohriatými na teplotu 70 °C, pri frekvencii 1,67 Hz za rastúcej amplitúdy deformácie. Amplitúda deformácie aplikovaná na vzorok nadobúdala hodnôt od 1 do 140 %. Následne bola spočítaná charakteristika nazývaná Payne softening, ktorá sa používa ako monitorovací nástroj stužujúceho efektu alebo ako miera interakcie medzi sadzami a kaučukom. Táto hodnota bola spočítaná jednoduchým odčítaním hodnoty reálnej časti šmykového modulu získanej pri maximálnej amplitúde (140 %) od hodnoty získanej pri minimálnej amplitúde (1 %).

#### 7.3.1 Variácia plnenia

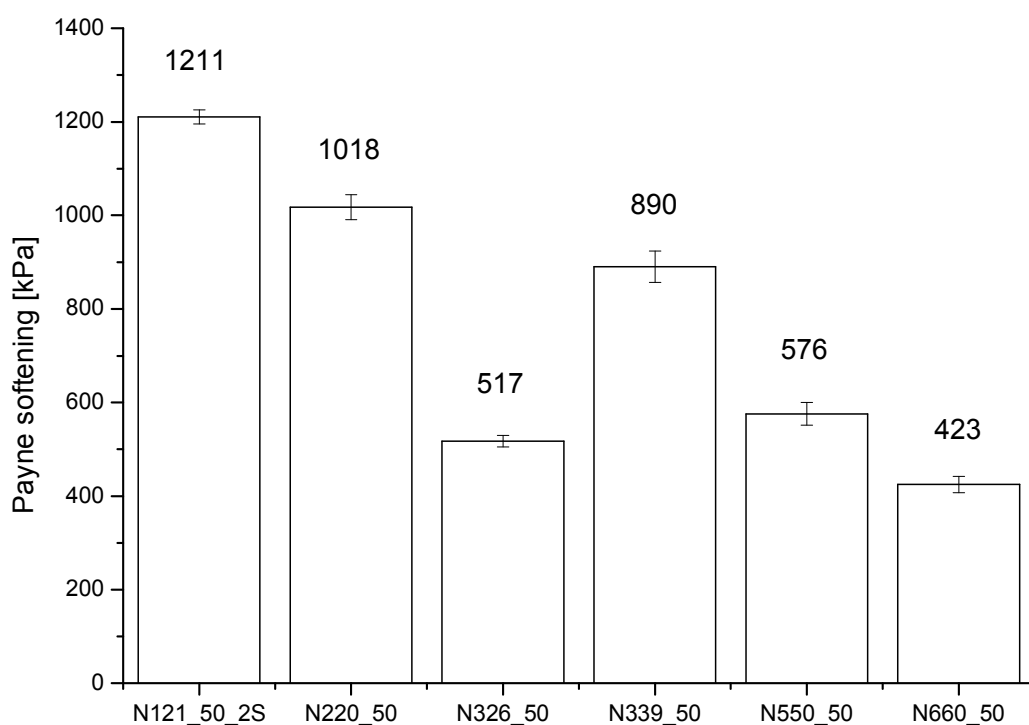
Čím väčšie je plnenie kaučukových zmesí tým väčší počet stužujúcich objektov sa v zmesi nachádza a väčšie množstvo interakcií vzniká. Plnivová sieť je hustejšia a komplexnejšia. Payne softening rastie takmer lineárne s plnením a najvyššia hodnota Payne softeningu bola získaná pre zmes s najvyšším množstvom sadzí (Graf 21).



Graf 21 – Payne softening zmesí s variáciou plnenia.

### 7.3.2 Variácia sadzí

V následujúcom Grafe 22, kde bol hodnotený vplyv vlastností sadzí na kaučukovú zmes, môžeme vidieť, že hodnoty Payne softeningu sú vysoko závislé na parametroch sadzí. Bol zistené, že sadze typu N121 s najvyššou štruktúrou a najväčším merným povrchom poskytujú zmesi najvyššiu hodnotu Payne softeningu. To značí, že v zmesi bola najviac rozvinutá plnivová sieť a interakcie medzi plnivom a kaučukom boli najsilnejšie. Vzhľadom k tomu, že sadze typu N121 majú najmenšiu veľkosť častíc, bol v zmesi tiež najvyšší počet stužujúcich objektov, čo malo na komplexnosť plnivovej siete veľký vplyv.



Graf 22 – Payne softening zmesí s variáciou sadzí.

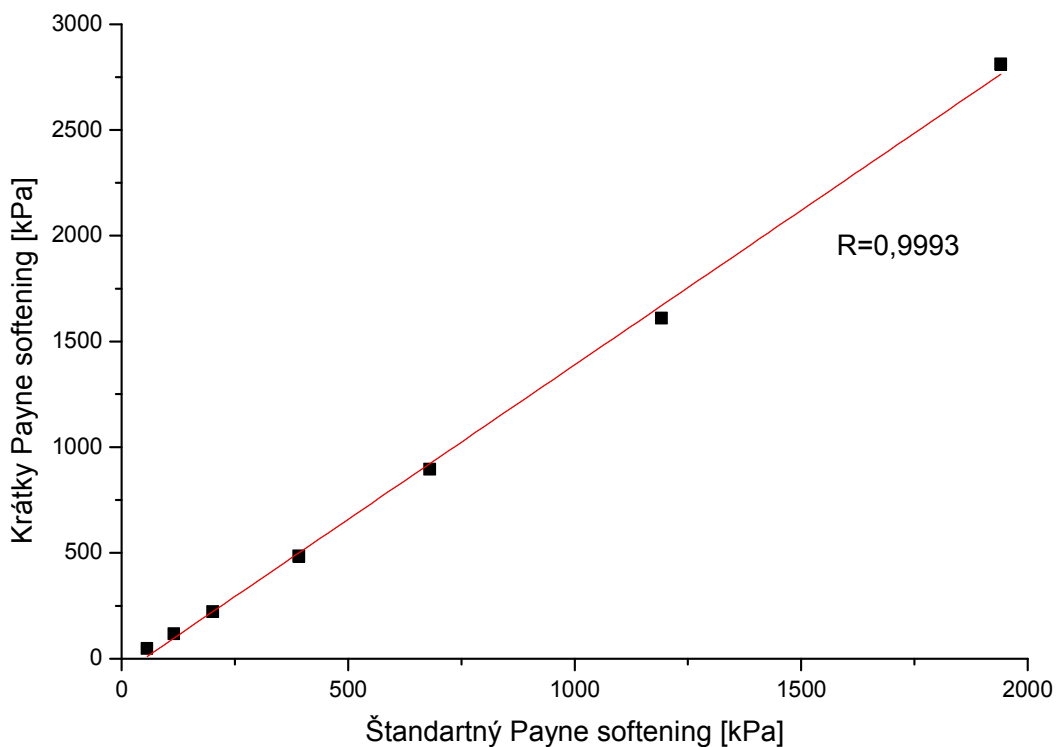
### 7.3.3 Skrátený test Payne efektu

Štandardný test Payne efekt trvá približne desať minút. Vzhľadom k tomu, že je to test udávajúci informáciu o interakciách medzi plnivom a kaučukom (o stužujúcom efekte), môže teda slúžiť ako praktický monitorovací nástroj miery týchto interakcií, ktorý je ľahko využiteľný v priemysle. Z dôvodu zrýchlenia tohoto testu, a tak zvýšenie praktickosti bol navrhnutý skrátený test trvajúci cca 2 minúty. Tento test prebiehal podobne ako u testu štandardného Paynovho testu s tým rozdielom, že vzorok bol namáhaný len dvoma amplitúdami. Na začiatku bola vložená amplitúda deformácie 1 % a následne bola vložená

140 %. Rovnakým postupom ako u štandardného Payne testu bol spočítaný Payne softening. Výsledky Payne softeningu so štandardného testu boli porovnané s výsledkami skráteného testu.

### 7.3.3.1 Variácia plnenia

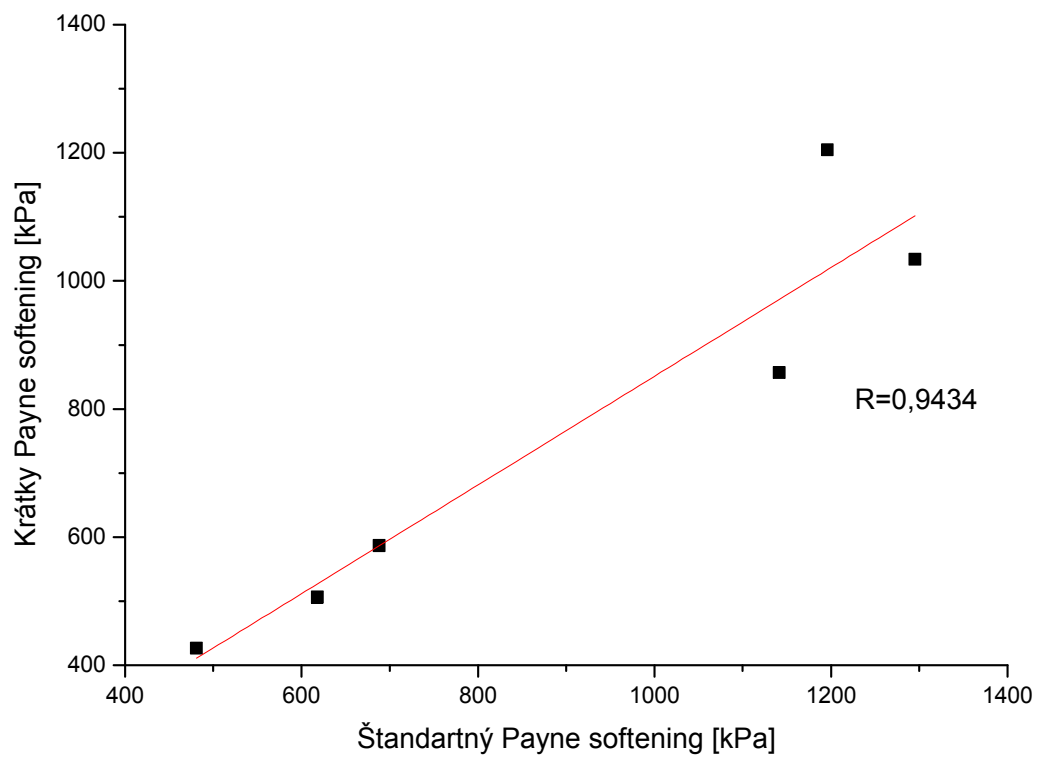
Ako je možné vidieť s Grafu 23, kde je vynesená závislosť skráteného Payne softeningu na štandardnom, má parameter spoľahlivosti R hodnotu 0,9993 a môžeme teda prehlásiť, že skrátený test Payne efektu je schopný nahradiť štandardný u zmesí s variáciou plnenia. U korelácie je dôležité aby parameter bol čo najbližšie k hodnote 1.



Graf 23 – Korelácia medzi štandardným a krátkym testom Payne efektu zmesí s variáciou plnenia.

### 7.3.3.2 Variácia sadzí

U zmesí s variáciou sadzí má parameter spoľahlivosti R stále ešte pomerne vysokú hodnotu 0,9434 (Graf 24) a skrátený test Payne efektu by tiež mohol nahradiť štandardný test, rovnako ako u zmesí s variáciou plnenia.



Graf 24 – Korelácia medzi štandardným a krátkym testom Payne efektu zmesí s variáciou sadzí.



## 8 MERANIE NA VISKOZIMETRI MOONEY

Viskozita Mooney sa merala na viskozimetry MONSANTO MOONEY 1500S (Obrázok 21) v prízemí FT UTB. Viskozimeter Mooney je využívaný k charakterizácii zmesi pomocou viskozity Mooney už viac ako 70 rokov. Viskozimeter nedokáže zmerať celú vulkanizačnú krivku z dôvodu rotačného disku v komore s rýchlosťou otáčania 2 otáčky/minútu. Ten sa otáča a pri rastúcej vulkanizácii sa začne prešmykovať a vzorok sa začne trhať. Z meraní môžeme získať aj niektoré vulkanizačné charakteristiky ako je bezpečnosť zmesi a rýchlosť vulkanizácie [27].



Obrázok 19– MONSANTO MOONEY 1500S so zapisovacím zariadením.

Príprava vzorkov prebiehala na hydraulickom vysekávacom stroji ZPS 06102 P1 (Obrázok 22) a je vyseknutá vo forme koliečka s priemerom 50 mm, hrubého 10 mm. Na jednu skúšku treba jeden pár koliečok. Jedno z nich musí mať tvar medzikrúžia aby sa dal cez vzorok pretiahnuť hriadeľ rotora. Po vložení vzorku do komory, ktorá je drážkovaná (kvôli zamädzeniu preklzovania) sa začne predohrev, ktorý je pri teste viskozity nastavený na

100 °C v našom prípade (je možné teplotu nastaviť aj na 125 °C v prípade viac viskózných zmesí) [9, 27, 37].



Obrázok 20 – Hydraulický vysekávací stroj ZPS 06102 P1.

Po predohreve sa začne rotor otáčať konštantnou rýchlosťou 2 otáčky/minútu a šmyková rýchlosť je asi  $1,3 \text{ s}^{-1}$ . Meranie v komore prebieha za zvýšeného tlaku. Zapisovacie zariadenie začne zapisovať zmenu krútiaceho momentu v jednotkách MU (Mooney Units) po dobu 4 minúty. Podľa použitého rotoru sa jednotky označujú:

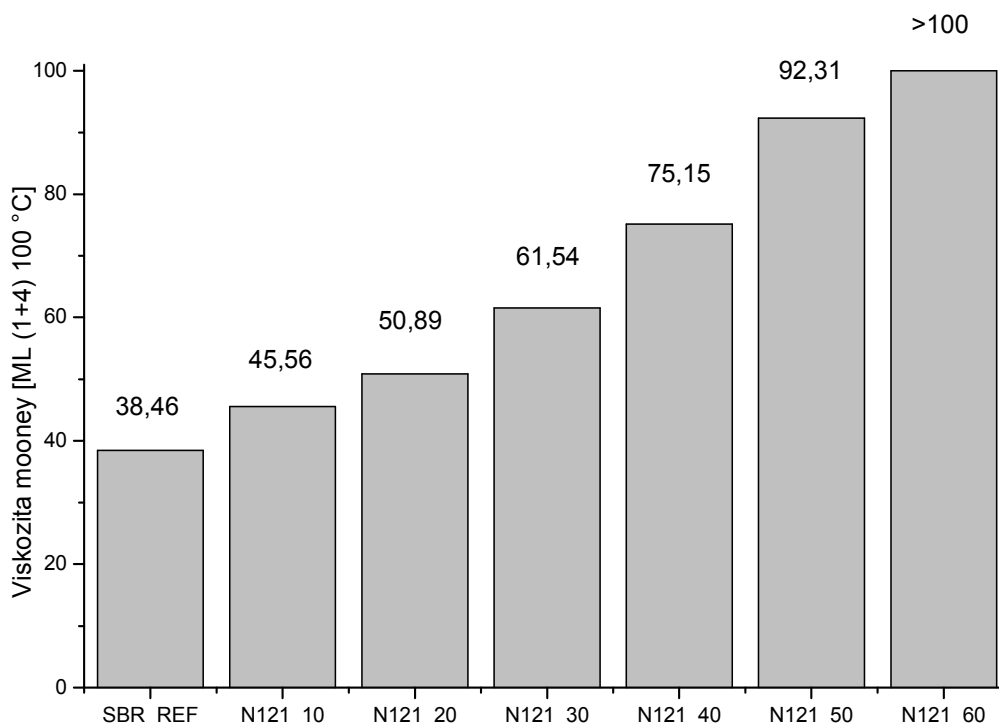
- ML (Mooney Large), Veľký rotor pre menej viskózne zmesi.
- MS (Mooney Small), Malý rotor pre viac viskózne zmesi [9, 27, 37].

Viskozita Mooney sa zapisuje v nasledujúcom formáte: ML [(1+4)100 °C]. Viskozita Mooney nám zabezpečí kontrolu kvality šarží kaučuku alebo kaučukových zmesí, dá sa predpovedať spracovateľské chovanie a zistenie navulkanizovania materiálu. Približne charakterizuje priemernú molekulovú hmotnosť a stupeň zamiešania [9].

## 8.1 Variácia plnenia

Z Grafu 25 je vidno stúpajúci trend. Viskozita Mooney rastie s plnením kaučukových zmesí. Ako už bolo spomínané viskozita Mooney je najrozšírenejšia skúška kaučukových zme-

sí a dáva obraz o spracovateľnosti zmesi. Čím vyššia je viskozita, tým horšia je spracovateľnosť kaučukovej zmesi. Zmes N121\_60 má viskozitu väčšiu ako 100 ML (1+4) 100 °C keďže meranie prebiehalo s veľkým rotorom. Presnú hodnotu viskozity by sme získali zvýšením teploty testu viskozity Mooney na 125 °C alebo výmenou veľkého rotora za malý. Neplnená zmes SBR\_REF má viskozitu 38,46 ML (1+4) 100 °C čo je ešte nižšia viskozita ako je deklarovaná výrobcom v materiálovom liste (príloha P VII). To môže byť spôsobené prídavkom kyseliny stearovej a, že zmes neobsahuje žiadny prídavok sadzí. Vysoko plnené zmesi sú energeticky náročné na spracovanie a majú horšie tokové vlastnosti.

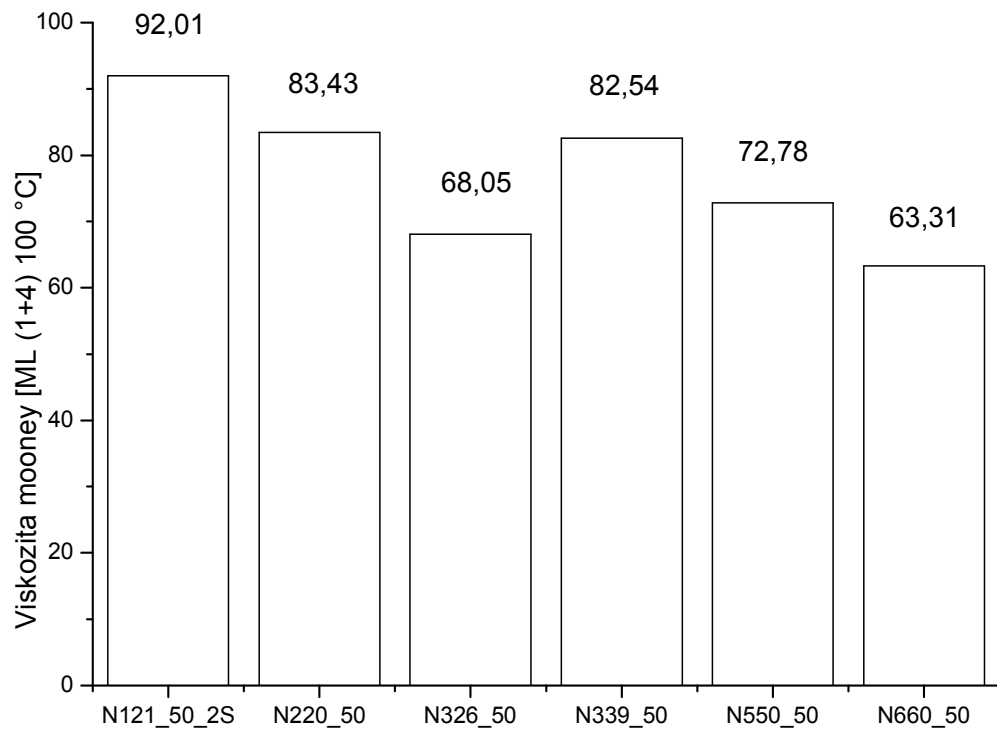


Graf 25 – Viskozita Mooney zmesí s variáciou plnenia.

## 8.2 Variácia sadzí

U zmesí s variáciou sadzí (Graf 26) bolo rovnaké plnenie u všetkých zmesí preto sa u viskozity Mooney prejavil vplyv sadzí na viskozitu kaučukovej zmesi. Najvyššiu viskozitu má podľa očakávania zmes N121\_50\_2S (označenie 2S je kvôli odlišeniu od zmesi, ktorá je v zmesiach s variáciou plnenia) pretože sú v zmesi zamiešané vysokostužujúce sadze. Rozdiel vo viskozitách zmesí N121\_50 a N121\_50\_2S je minimálny čo zaručuje, že všetky zmesi mali rovnaké podmienky a postup pri miešaní napriek tomu že zmesi sa miešali dva dni. U zmesí s variáciou sadzí sa teoreticky očakával klesajúci trend s klesajúcim stužujú-

cím účinkom, avšak zmes N326\_50 má nižšiu viskozitu ako zmes N339\_50. Tento trend sa prejavuje u všetkých meraní.



Graf 26 – Viskozita Mooney zmesí s variáciou sadzí.

## 9 BOUND RUBBER

Test bound rubber prebiehal podľa postupu, ktorý poprvý krát uviedli Brennan a Jermyn [72]. Prvá zmienka experimentu bola v roku 1925 a zaslúžil sa o ňu Twiss [73] a názov bound rubber (viazaný kaučuk) jej dal Fielding [74] a od tej doby sa stal bežným štandardom pri zisťovaní interakcií plnivo – sadze. Problematika bound rubber je podrobne popísaná v kapitole 3. Bound rubber sa robí na nevulkanizovaných vzorkoch. Vzorky sa postrihali na kúsky o veľkosti približne 1 až 2 mm. Na analytických váhach sa navážilo 0,2 g tejto nastrihanej drti. Následne sa drť pomocou pinzety kvantitatívne previedla na sitko (Obrázok 23). Sitko sa vložilo do 500 ml kádinky. Do kádinky sa vleje 100 ml toulénu, ktorý pôsobí ako rozpúšťadlo kaučuku. Kádinka sa zabezpečí proti odparovaniu a aparátúra sa nehá v digestori na 72 hodín v pokoji pri laboratórnej teplote.



Obrázok 21 – Použitá aparátúra pre Bound rubber.

Po uplynutí 72 hodín sa se sitko vytiahne aj so zbytkom viazaného kaučuku, ktorý sa nerozpustil na misku. Neviazaný kaučuk sa rozpustil v touléne a na sitku ostal gél kaučuku (viazaný kaučuk so sadzami). Sitko sa položilo na petriho misku vložilo sa aj miskou do sušiarne nastavenej na teplotu 50 °C a vzorok sa suší do konštantnej hmotnosti. Po vysušení sa viazaný kaučuk zváži a vypočíta podľa vzorca:

$$\text{Bound rubber} = \left( \frac{FG - F}{GK} \right) \cdot 100 \text{ [\%]} \quad (10)$$

Kde:

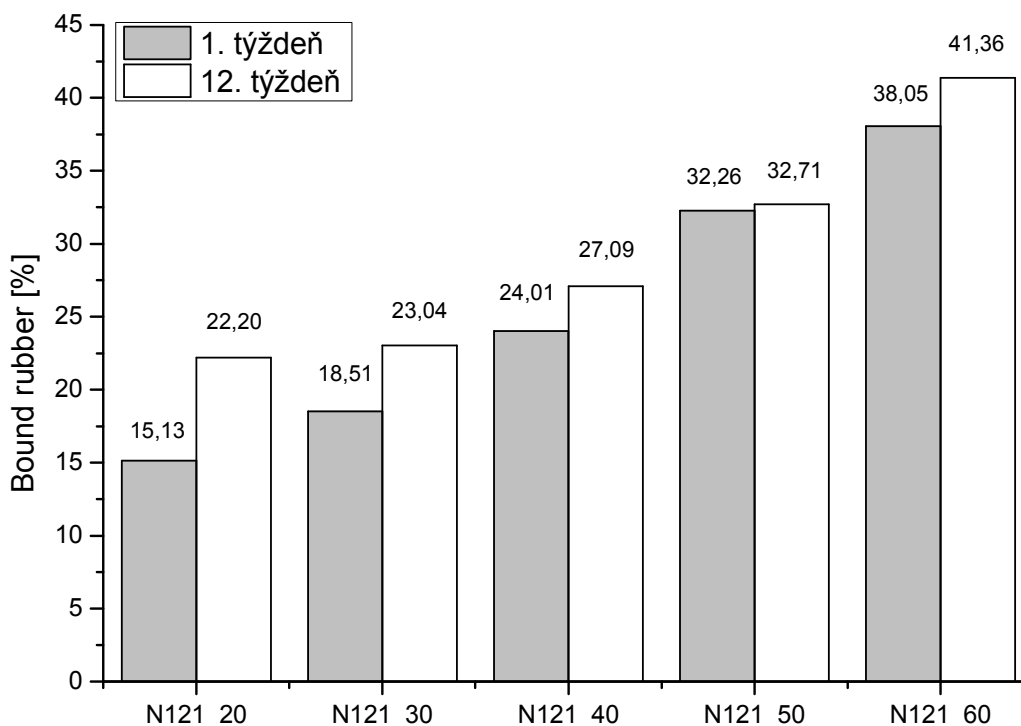
FG – obsah gélu s plnivom

F – obsah plniva

GK – celkový obsah kaučuku

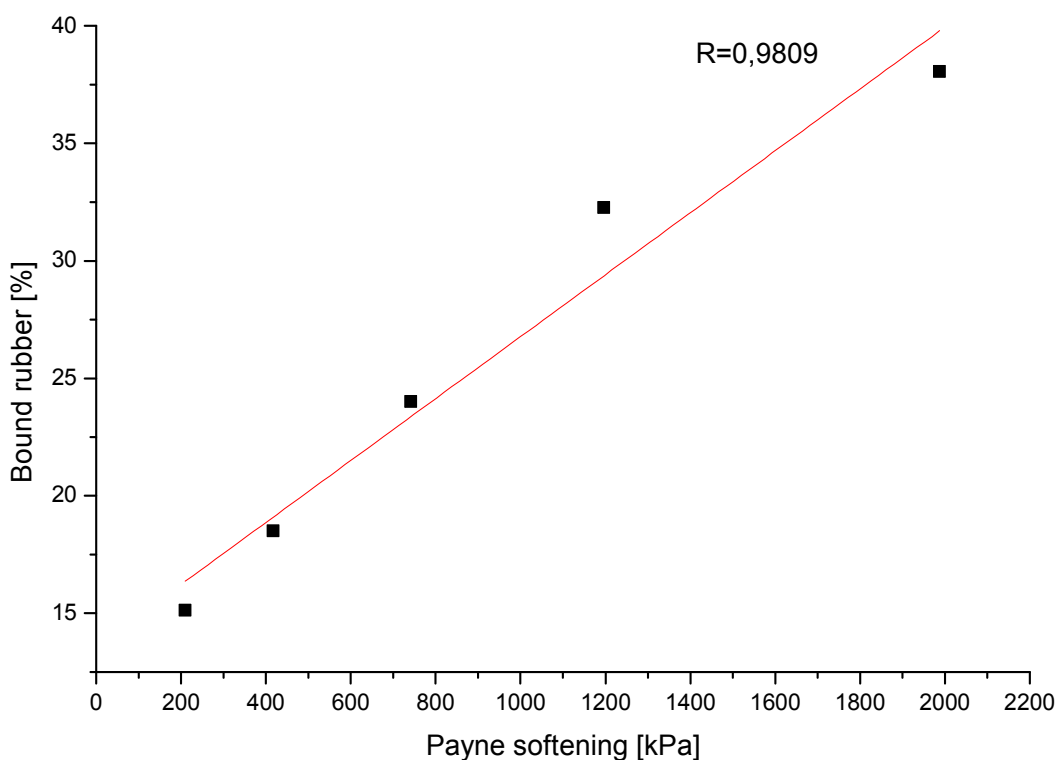
## 9.1 Variácia plnenia

Z Grafu 27 vidíme, že bound rubber rastie s rastúcim plnením. S väčším plnením rastie množstvo interakcií plnivo – kaučuk a tým sa zvyšuje podiel viazaného kaučuku. Viazanosť kaučuku môžeme zvýšiť aj prídavkom prísad ako sú dispergátori, látky zvyšujúce povrchovú aktivitu sadzí a ďalšie. Podiel viazaného kaučuku sa zvýšil počas skladovania. Rozdiel medzi 1. a 12. týždňom je najväčší u zmesi N121\_10 a rozdiel klesá s rastúcim plnením. Tým sa dokázalo, že skladovanie má veľký vplyv na množstvo interakcií, ktorých množstvo rastie v čase. U zmesi N121\_60 a N121\_50 sa sadze naviazali na kaučuk takmer všetky hneď pri miešaní a počas skladovania sa bound rubber zvýšil len o približne 8 a 1,37 % zatiaľ čo u zmesi N121\_10 sa zvýšil takmer o 32 %.

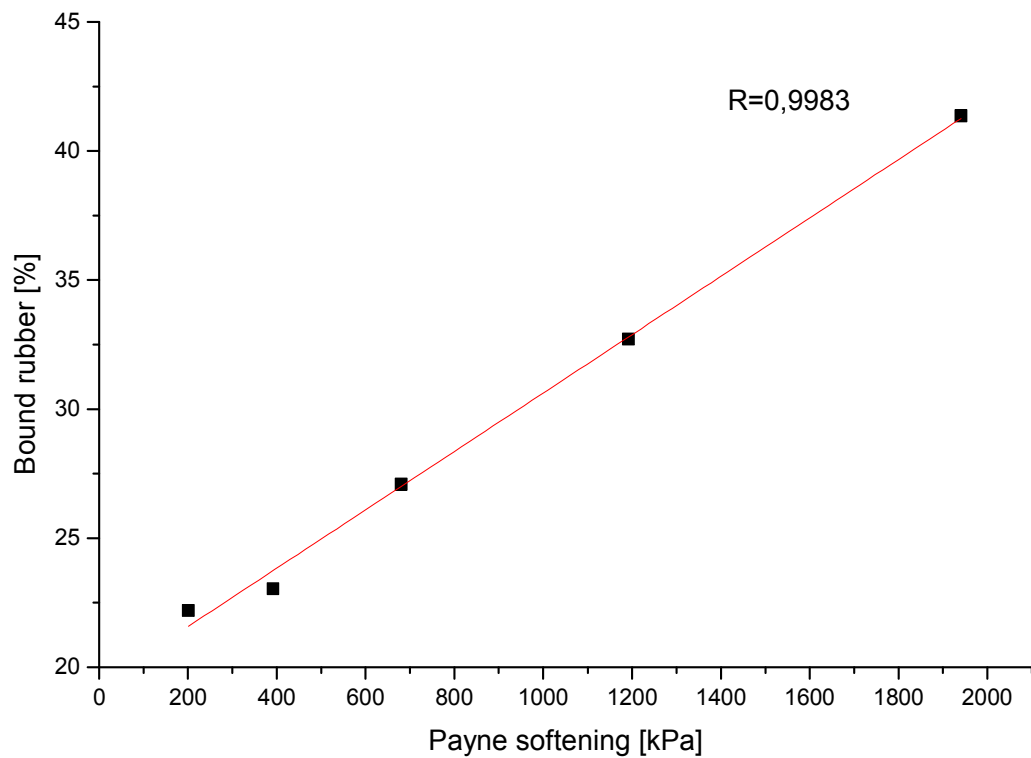


Graf 27 – Porovnanie zmesí s variáciou plnenia v bound rubber v 1. a 12. týždni.

U Grafov 28 a 29 je vynesená závislosť bound rubber na hodnotách Payne softeningu zisteného štandardnou cestou a body sú preložené lineárnou regresiou. S Grafov 28 a 29 vidíme že parameter spoľahlivosti R sa zmenil z hodnoty 0,9809 na hodnotu 0,9983 čím sa dokázalo že viazanosť kaučuku a interakcie kaučuk – plnivo sa menia v čase a skladovanie má na to podstatný vplyv. Vzájomná korelácia medzi parametrami bound rubber a Payne softeningu je opodstatnená, pretože ako Payne softening tak bound rubber sú testy používané sa pre charakterizáciu stužujúceho efektu sadzí, tj. mieru interakcií plnivo – kaučuk, resp. plnivo – plnivo. Vysoké hodnoty korelačných parametrov nám potom potvrdily správnosť naprogramovania obidvoch týchto techník merania.



Graf 28 – Korelácia bound rubber s Payne softeningom pre 1. týždeň.

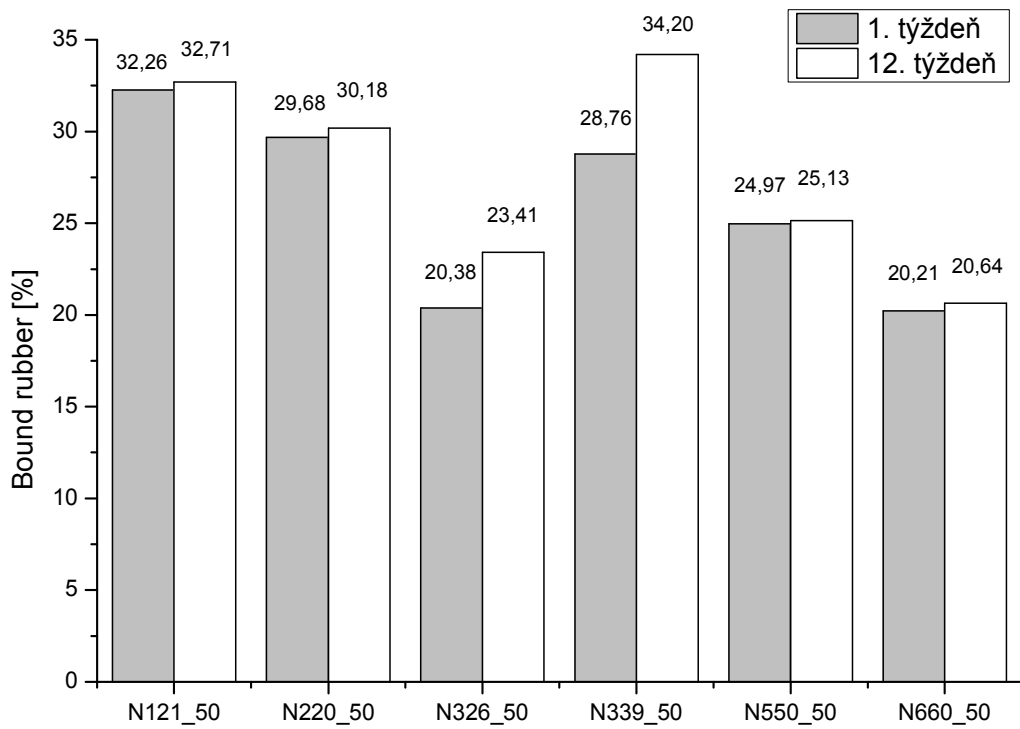


Graf 29 – Korelácia bound rubber s Payne softeningom pre 12. týždeň.

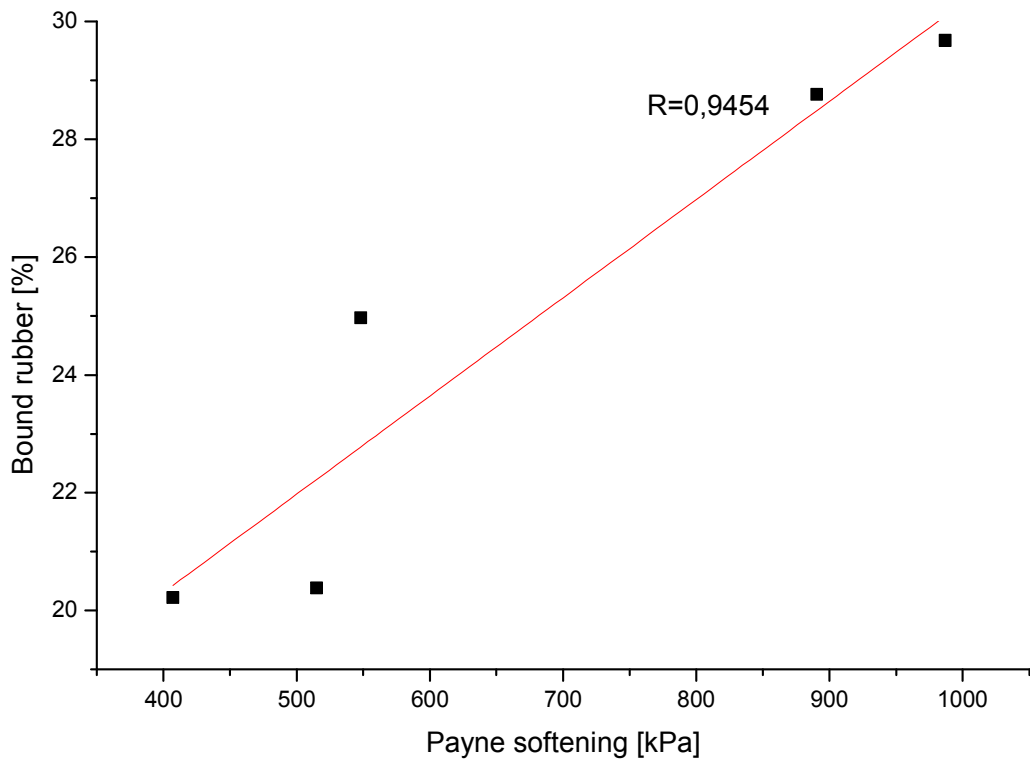
## 9.2 Variácia sadzí

V Grafe 30 vidíme zmenu bound rubber v čase pre zmesi s variáciou sadzí. Ako sadze s najväčšou štruktúrou a merným povrchom sa ukázali sadze N121, N220 a N339. U sadzí N339 je dokonca po dvanástom týždni najvyššia hodnota bound rubber, čo je dôsledkom asi najväčšej interakcie plnivo – kaučuk.



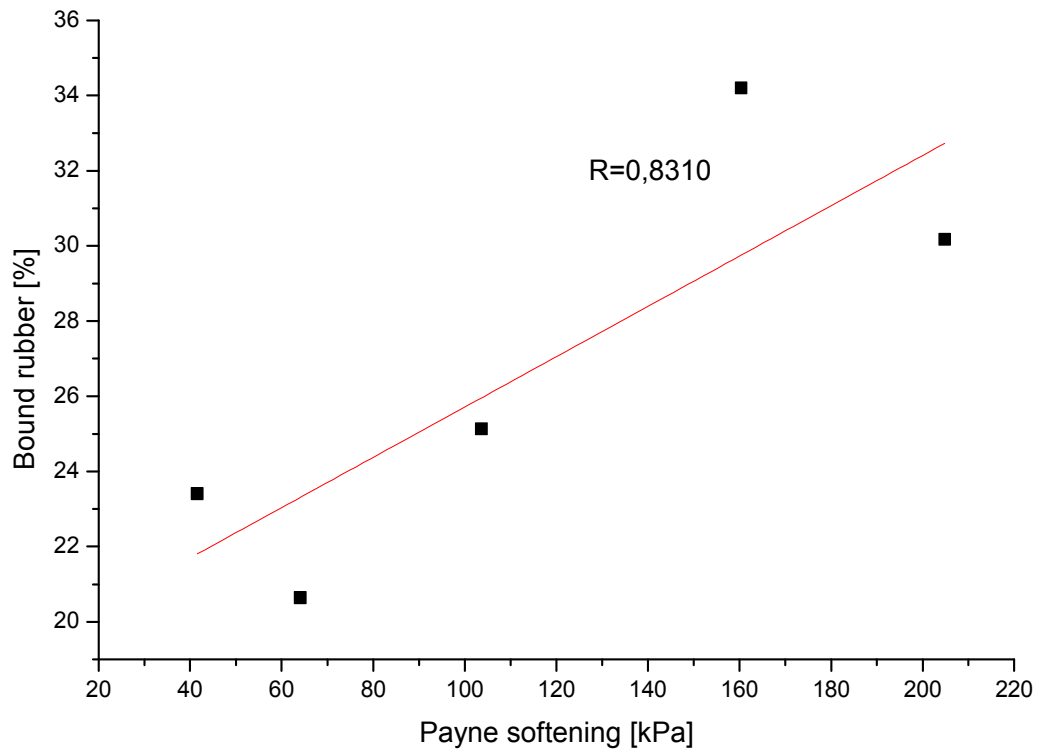


Graf 30 – Porovnanie zmesí s variáciou sadzí v bound rubber v 1. a 12. týždni.



Graf 31 – Korelácia bound rubber s Payne softeningom pre 1. týždeň.

V Grafoch 31 a 32 je vynesená závislosť bound rubber na hodnotách Payne softeningu zisteného štandardnou cestou a body sú preložené lineárnou regresiou. Parameter spoľahlivosti R sa v čase zmenil s hodnoty 0,9454 na hodnotu 0,8310. Korelácia má nižšie parametre spoľahlivosti ako je tomu u zmesí s variáciou plnenia ale aj napriek tomu môžeme povedať, že korelácia je postačujúca.



Graf 32 – Korelácia bound rubber s Payne softeningom pre 12. týždeň.

## ZÁVER

Cieľom diplomovej práce bolo zistiť vplyv plnenia sadzí a vplyv rôznych druhov sadzí s odlišnými vlastnosťami (rozdielny merný povrch a štruktúra sadzí) na reologické parametre kaučukových zmesí. Meranie prebiehalo na viskozimetri Mooney kde sa merala viskozita zmesí a na RPA 2000, kde prebiehalo merenie vulkanizačných charakteristík, viskozity a pre lepšie pochopenie interakcií plnivo – plnivo a plnivo – kaučuk sa uskutočnil test Payne efektu. Interakcie plnivo – kaučuk boli skúmané aj metódou bound rubber.

Zmesi sa merali v prvý týždeň po zamiešaní, štvrtý a štrnásty týždeň. Vplyv stárnutia a skladovania sa na zmesiach prejavil do 5 %, čo sa bralo ako minimálna zmena vlastností kaučukových zmesí. Testy na RPA 2000 boli časovo náročné z dôvodu veľkého počtu zmesí.

Všetky vlastnosti zmesí sa menili s rastúcim plnením. U všetkých meraných veličín rástli vlastnosti lineárne s rastúcim plnením. U optima vulkanizácie zmesí s variáciou plnenia nebol lineárny trend, čo bolo okomentované vznikom kyslých oxidov na povrchu sadzí. Kyslé oxidy spomalujú a predlžujú vulkanizáciu.

Zmesi s variáciou plnenia mali tiež takmer lineárne trendy v závislosti od štruktúry a merného povrchu sadzí. Ako najstužujúcejšie sadze sa ukázali sadze N121, N220 a N339. Sadze sú vhodné pre náročnejšie aplikácie ako sú behúňové zmesi autoplášťov a pre zmesi vyžadujúce vysoký stužujúci účinok a odolnosť voči oderu. Medzi menej stužujúce sadze sa zaradili sadze v nasledujúcom poradí N550, N326 a N660. Tieto sadze mali najmenšie všetky merané parametre pretože majú malý merný povrch a malú štruktúru. Tieto sadze sú dobré na použitie pre zmesi s nižšou kvalitou, ktoré nepotrebujú vysokú odolnosť proti oderu a pre zmesi napr. do kostry autoplášťov kde sa vyžadujú sadze, ktoré majú nízke hriatie.

V tejto práci sa korelovali výsledky skráteného testu Payne efektu so štandardným testom. Zo vzájomnej korelácie vyšlo, že skrátený test plne postačuje na zistenie hodnoty Payne softeningu. Skrátený Payne test trvá dve minúti oproti štandardnému desať minútovému.

Druhou koreláciu je porovnanie dvoch rôznych metód charakterizujúcich stužujúci účinok, tj. ineterakcie plnivo – kaučuk a plnivo – plnivo. Kde jednou z nich je Payne softening a druhou metódou bound rubber kde vyšlo, že testy boli nastavené dobre, čoho dôkazom sú vysoké hodnoty parametrov spoľahlivosti.

**ZOZNAM POUŽITEJ LITERATURY**

- [1] ORLÍK, Ivo. *Gumárske chemikálie. 1. vyd.* Bratislava: Alfa, 1979, 404 s.
- [2] KOMÁREK, Zdeněk. *Přehled výroby pryže. 1. vyd.* Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1973, 326 s.
- [3] MORTON, Maurice. *Rubber technology. 2nd ed.* New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1973, 603 s.
- [4] BLOW, C. *Rubber technology and manufacture.* London: Butterworth, 1971, 527 s.
- [5] DUCHÁČEK, V. a Z. HRDLIČKA. *Gumárenské suroviny a jejich zpracování. 4. vyd.* Praha: VŠCHT Praha, 2009, 200 s., ISBN 978-80-7080-713-2.
- [6] PREKOP, Š. a L. VÁRKOLY, A. KUČERA, Š. ĎURIŠ, E. FEDOROVÁ, A. METUŠČINOVÁ a J. MICHÁLEK. *Gumárenská technológia I. 1.vyd.* Žilina: EDIS vydavateľstvo ŽU, 1998, 282 s., ISBN 80-7100-483-9.
- [7] MAHOVSKÝ, I. a KOLEKTIV. *Príručka pro gumárenskou praxi. 3.* Praha: SNTL, 1974.
- [8] ŠPAČEK, Jozef. *Technologie gumárenská a plastikářská II.* Praha: STNL, 1987.
- [9] MALÁČ, Jiří. *Prednášky z Gumárenské Technologie.* UTB Zlín, Zlín, 2004.
- [10] BARLOW, F. W. *Rubber compounding: principles, materials and techniques.* New York: Marcel Dekker, 1993, 294 s., ISBN 0-8247-8968-7.

[11] FRANTA, Ivan a KOLEKTIV. *Gumárenská technologie I – Gumárenské suroviny*. 3. vyd. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1979, 608 s.

[12] DVOŘÁK, Zdeněk. *Gumárenská technologie, přednášky*. elektronická podpora UTB FT UVI.

[13] INTEGROVANÁ PREVENČIA A KONTROLA ZNEČIŠŤOVANIA ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA. *Referenčný dokument o najlepších dostupných technikách výroby veľkoobjemových anorganických chemických látok – pevných a iných látok*. [online], 2006, [cit. 2013-03-01], dostupný z WWW: <https://circabc.europa.eu/sd/d/d5071335-ff11-451b-a5e5-0b6c99742593/LVIC%20Solids%20SK.doc>.

[14] EUROPEAN COATINGS. *Evonik successfully closes divestment of its carbon black business*. [online], 2011, [cit. 2013-03-01], dostupný z WWW: <http://www.european-coatings.com/Markets-Companies/Evonik-successfully-closes-divestment-of-its-carbon-black-business>

[15] Gerspacher, M. *Carbon black: Micro dispersion*. Fort Worth, United States, Sir Richardson Carbon Company, 2003.

[16] Gerspacher, M., C. P. O'Farrell and L. Nikiel. *ACS Rubber Division Paper 155*, Orlando, 1999.

[17] Kohjiya, Shinzo, Atsushi Kato and Yuko Ikeda. *Progress in Polymer Science*, 2008, vol. 33, issues 10, 979 – 997 s.

[18] Kuta, Antonín. *Technologie a zařízení pro zpracování kaučuků a plastů*. Praha, Vydavatelství VŠCHT Praha, 2007, 203 s., ISBN 80-7080-367-3.

- [19] MARŠÁLKOVÁ, Miroslava. *Elektrické chování textilií s antistatickými vlastnostmi a způsoby jejich hodnocení*. Liberec, 2008, Disertační práce, Technická univerzita v Liberci.
- [20] MIČUŠÍK, Matej. *Polymérne mikro- a nano-kompozity s modifikovanými plnivami*. Ústav polymérov, Slovenská akadémia vied, Bratislava, 2007.
- [21] VILČÁKOVÁ, Jarmila. *Habilitation thesis, Electrical and magnetic properties of polymer composites*. UTB ve Zlíně, 2007, ISBN 978-80-7318-519-0.
- [22] CHEMICAL-TECHNOLOGY. *Asahi Kasei chemicals S-SBR plant*. [online], 2012, [cit. 2013-03-28], dostupné z WWW: <http://www.chemicals-technology.com/projects/asahi-kasei-plant/asahi-kasei-plant3.html>.
- [23] DVOŘÁK, Zdeněk. *Zpracovatelské procesy gumárenské, pro konstručné směry*. UTB Zlín, 2011.
- [24] KLIMENT, Josef. *Saze*. Zlín: Česká společnost průmyslové chemie, místní pobočka Gumárenská skupina Zlín, c2007, 179 s., ISBN 978-80-02-02004-2.
- [25] EIRICH, F., Burak ERMAN a James E. MARK. *Science and technology of rubber. 3rd ed.* Amsterdam: Elsevier Academic Press, 2005, 743 s., ISBN 0124647863.
- [26] JOHNSON, Peter S. *Rubber Processing*. Mnichov: Hanser Gardner Publications, 2001, 145 s., ISBN 3-446-21578-6.
- [27] DICK, John S. *Rubber technology: compounding and testing for performance. 2nd ed.* Munich: Hanser Publishers, 2009, 567 s., ISBN 978-1-56990-465-7.

[28] MAŇAS, M. a F. TOMIS. *Výrobní stroje a zařízení – gumárenské a plastikářské stroje I. I. vyd.* Brno, 1987, VUT v Brně.

[29] KOLEKTIV AUTORŮ. *Gumárenská technologie*. Otrokovice : Barum Continental spol. s r.o., 2008, 100 s.

[30] JAHELKA, Miroslav. *Gumárenské a plastikářské stroje*. Praha, SNTL – Nakladatelství technické literatury, 1969, 60-185 s., ISBN 04-624-69.

[31] DONNET, Jean-Baptiste a Andries VOET. *Carbon black: physics, chemistry, and elastomer reinforcement*. New York: Marcel Dekker, c1976, 351 s., ISBN 0-8247-6345-9.

[32] COX, W. P. and E.H. MERZ. *Journal of polymer science*, 1958, vol. 28, issues 619.

[33] KHANNA, Y. P. *Dynamic melt rheology 1: Re-examining dynamic viscosity in relationship to the steady shear flow viscosity*. Polymer engineering and science. 1991, vol. 31, no.6, 440 s.

[34] DICK, John and Henry PAWLOWSKI. *Application of the rubber process analyzer in characterizing the effect of silica on uncured and cured compound properties. Presented at a meeting of the rubber division ACS at Montreal*. 1997, No. 34, Published in ITEC'96 select by rubber and plastic news.

[35] MORRISON, Faith A. *Shear viscosity measurement in capillary rheometer*. [online], Michigan Tech. Uuniversity, [cit. 2013-04-06], dostupné z WWW: [http://www.chem.mtu.edu/~fmorriso/cm4655/lecture\\_2\\_cm4655.pdf](http://www.chem.mtu.edu/~fmorriso/cm4655/lecture_2_cm4655.pdf).

[36] BĚHÁLEK, Luboš. *Reologietavenin termoplastů v průmyslové praxi, Laboratorní cvičení programu Strojní inženýrství.*, [online], Technická Univerzita v Liberci, [cit. 2013-04-06], dostupné z WWW: <http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/Intech/Reologie.pdf>.

[37] PAVLÍNEK, Vladimír. *Kontrolní a zkušební metody.* přednášky, elektronická podpora UTB FT.

[38] ČSN 62 1415. *Kaučuky a gumárenské směsi: Stanovení viskozity a navulkanizování na viskozimetru Mooney.* 1989.

[39] RPA 2000 DATA SHEET. *Alpha technologies.*[online], 2013, [cit. 2013-04-07], dostupné z WWW: [http://www.alpha-technologies.com/stuff/contentmgr/files/1/f17e90fa9a0481d424750ee099dcf6a2/pdf/rpa\\_2000\\_data\\_sheet.pdf](http://www.alpha-technologies.com/stuff/contentmgr/files/1/f17e90fa9a0481d424750ee099dcf6a2/pdf/rpa_2000_data_sheet.pdf).

[40] FROHLICH, J., W. NIEDERMEIER and H. D. LUGINSLAND. *The effect of filler-filler and filler-elastomer interaction on rubber reinforcement.* *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.*[online], 2005, [cit. 2013-04-07], vol. 36, issue 4, 449 – 460 s., Filled and Nano-Composite Polymer Materials, ISSN 1359-835X, DOI: 10.1016/j.compositesa.2004.10.004, Dostupné z WWW: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TWN-4F0854M-5/2/e872fc26f9297bbc0c83c9e362647db3>.

[41] WANG, Meng-Jiao. *The role of filler networking in dynamic properties of filled rubber.* 1998, Paper presented at a meeting of the Rubber Division, American Chemical Society, Indianapolis, Indiana.

[42] GOLDSRING ENTERPRISE Inc. [online], [cit. 2019-04-10], Dostupný z WWW: [http://www.goldspring.com.tw/product\\_show.php?twID=20](http://www.goldspring.com.tw/product_show.php?twID=20).



[43] WARRING, J. R. S. *Transaction International Rubber Industry*. 1950, vol.26, issues 4.

[44] MEDALIA, A. I. *Rubber Chemistry and Technology*.1972, vol.45, issues 1171.

[45] MEDALIA, A. I. *Journal of Colloid and Interface Science*.1967, vol.24, issues 393.

[46] WOLFF, S. and J. B. DONNET. *Rubber Chemistry Technology*. 1990, vol. 63, issues 32.

[47] BATEMAN, L. *The chemistry and physics of rubber-like substances: studies of the Natural Rubber Producers Research Association*. London: Maclaren and Sons, 1963, 784 s.

[48] WHITE, J.R. and S.K. DE. *Rubber technologist hanbook*. RAPRA Technology Ltd., 2001, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, SY44NR, UK, ISBN 1-85687-262-6.

[49] GENT Alan. N. *Engineering with rubber, How to design rubber components 2nd edition*, Polymer science 3909, The university of Akron, HanserGardner Publication Inc., ISBN 1-56990-299-2, 2001.

[50] DUCHÁČEK, V. *Polymery - výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. 2. vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, [online], Praha 2006, ISBN 80-7080-617-6, [cit. 2013-04-15], dostupný z WWW: [http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_isbn-80-7080-617-6/pages-img/obsah.html](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-80-7080-617-6/pages-img/obsah.html).

[51] GUMEX. *Základní informace o použití kaučuků*. [online], [cit. 2013-04-15], dostupný z WWW: [http://www.gumex.cz/files/catalog/PRY%C5%BDE\\_PLASTY.pdf](http://www.gumex.cz/files/catalog/PRY%C5%BDE_PLASTY.pdf).

[52] PRYŽ. [online], [cit. 2013-04-15], dostupný z WWW: <http://www.ateam.zcu.cz/download/pryz.pdf>.

[53] DANNENBERG, E. M. *Rubber Chemistry Technology*. 1975, vol. 48, issues 410.

[54] DANNENBERG, E. M. and J. J. BRENNAN. *Rubber Chemistry Technology*. 1966, vol.39, issues 597.

[55] Le BRAS, J. and E. PAPIRER. *Rubber Chemistry Technology*. 1979, vol. 52, issues 43.

[56] LEGRAND, A. P., N. LECOMTE, A. VIDAL, B. HAIDAR and E. PAPIRER. *Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposia*. 1992, vol.46, issues 2223.

[57] McBRIERTY, V. J. and J. C. KENNY, *Kautchuk Gummi Kunststoffe*. 1994, vol.47, issues 342.

[58] VILGIS, T. A. and G. HEINRICH. *Macromolecules*. 1994, vol. 27, issues 7846.

[59] SONE, K. *International Polymer Science Technology*. 1999, vol. 26, issues 60.

[60] MEISSNER, B. *Journal of Applied Polymer Science*. 1993, vol . 50, issues 285.

[61] WOLFF, S., M. J. WANG and E. H. TAN. *Rubber Chemistry Technology*. 1993, vol.66, issues 163.

[62] MEDALIA. A.I. *Rubber Chemistry Technology*. 1978, vol. 51, issues 437.

[63] CHOI, S. S. *Effect of bound rubber on characteristics of highly filled styrene-butadiene rubber compounds with different types of carbon black*. Journal of Applied Polymer Science. 2004, vol. 93, 1001–1006 s., doi: 10.1002/app.20567.

[64] BRENNAN, J.J. and T.E. JERMYN. *Rubber Chemistry Technology*. 1967, vol. 40, issues 817.

[65] BRISTOW, G. M. *Changes in the viscosity and cure behaviour of natural rubber compounds during storage at 20-40°C*, *NR Technology*. 1987, vol.18, issues35.

[66] SMITH, David and Martin LEE. *A case study: elimination of batch variation in rubber compounds, Clwyd compounders limited*. UK, Rubber Chemistry, [online], 1999, [cit. 2013-04-25], Dostupné z WWW: [http://www.clwydcompounders.com/pdf/tech\\_papers/RubberChem%2099.pdf](http://www.clwydcompounders.com/pdf/tech_papers/RubberChem%2099.pdf).

[67] ZIMMERMANN, J., John DICK. *Testing syntetic rubber. Basic rubbertesting – selecting methods for a rubber test program*. ASTM International, 2003, ISBN 978-1-60119-436-7.

[68] ALPHA TECHNOLOGIES. [online], 2013, [cit. 2013-04-25], dostupný z WWW: <http://www.alpha-technologies.com/rubber-process-analyzer-rpa-2000-dynamic-mechanical-rheological-tester>.

[69] HOFMANN, W. *Rubber Technology Handbook*. 1989, New York Ed. Hanser, 651 s., ISBN 0-19520-757-2.

[70] WILCZYNSKI, Ondřej a Richard POSPÍŠIL. *RPA - univerzální nástroj pro gumárenský průmysl*. Plasty a kaučuk. 2008, vol. 45, issues 11 – 12, 326-334 s., ISSN 0322-7340.

[71] Firemný materiál firmy CABOT corporation. *What is carbon black?*. 2003.

[72] BRENNAN, J. J. a T. E. JERMYN. *Correlation of vulcanizate properties with polymer and black interaction*. Journal of applied science. 1965, vol. 9, issues 2749.

[73] TWISS, D. F. *Journal of society. chemistry industry*. 1925, vol. 44, issues 1067.

[74] FIELDING, J. H. *Industrial engineering chemistry*. 1937, vol. 29, issues 880.

[75] LEBLANC, L. Jean. *Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds*. Progress in polymer science. 2002, vol. 27, issues 4, 627 – 687 s.

[76] PAYNE, A.R. *The dynamic properties of carbon black – loaded natural rubber vulcanizates*. Journal of applied polymer science. 1962, vol. 6, issues 19, 57 – 63 s.

**ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A SKRATIEK**

°C	Stupeň Celzia
$\text{Al}_2(\text{SiO}_2)_3$	Kremičitan Hlinitý
Atd'	A tak ďalej
BET	Brunauer – Emmett – Teller
$\text{CaCO}_3$	Uhličitan Vápenatý
$\text{CaSiO}_2$	Kremičitan Vápenatý
Cd	Kadmium
CdO	Oxid Kademnatý
cca	Cirka
$\text{cm}^3/\text{g}$	Centimeter kubický na gram
COAN	Crushed Oil Absorption Number
cos	Cosínus
CR	Chloroprénový kaučuk
DBP	Dibutyl ftalát
dN.m	Deci newton meter
Dsk	Dielov na sto dielov kaučuku
Ep	Elektrický perkolačný prah
EPDM	Etylén Propylén Diénový kaučuk
EPM	Etylén Propylén kaučuk
E-SBR	Emulznou polymerizáciou pripravený styrén butadiénový kaučuk
F	Obsah plniva
FG	Obsah gélu s plnivom
g	Gram
$\text{g.cm}^{-3}$	Gram na centimeter kubický
$G^*$	Komplexný šmykový modul
$G'$	Reálna zložka šmykového modulu
$G''$	Imaginárna zložka šmykového modulu
$G'_f$	Šmykový modul neplnenej zmesi
$G'_{\text{gum}}$	Šmykový modul plnenej zmesi
GK	Celkový obsah kaučuku
H	Vodík
Hz	Hertz

IR	Izoprénový kaučuk
J	Joule
kg	Kilogram
kN	Kilonewton
kPa	Kilopascal
Log	Logaritmus
m <sup>2</sup> /g	Meter štvorcový na gram
m <sup>3</sup>	Meter kubický
MBTS	2,2' - dithiobisbenzothiazol
MgO	Oxid Horečnatý
M <sub>H</sub>	Najväčší krútiaci moment
min.	Minúta
M <sub>L</sub>	Najnižší krútiaci moment
ML	Mooney large
ml	Mililiter
mm	Milimeter
MPa	Megapascal
MS	Mooney small
MU	Mooney units
N	Dusík
NBR	Butadién akrylonitrilový kaučuk
nm	Nanometer
nm <sup>2</sup>	Nanometer štvorcový
O <sub>2</sub>	Kyslík
O <sub>3</sub>	Ozón
OAN	Oil Absorption Number
OE-SBR	Olejom nastavený styren butadiénový kaučuk
p	Tlak
Pa	Pascal
Pb	Olovo
PbO	Oxid Olovnatý
PRI	Index zachovania plasticity
psi	Libra sily na štvorcový palec

PTFE	Polytetrafluóretylén
rad/s	Radiány za sekundu
Resp.	Respektíve
RPA 2000	Rubber Process Analyzer 2000
S	Síra
S*	Komplexný krútiaci moment
S'	Elastická zložka krútiaceho momentu
S''	Viskózna zložka krútiaceho momentu
s <sup>-1</sup>	Reciproká sekunda
SBR	Styrén butadiénový kaučuk
SCl	Chlorid Sírny
Se	Selén
SI	Silikónový kaučuk
sin	Sínus
SiO <sub>2</sub>	Oxid Kremičitý
S-SBR	Roztokový styrén butadiénový kaučuk
STSA	Statistical Thickness Surface Area
T	Teplota
t <sub>90</sub>	Optimum vulkanizácie
Tan δ	Strátový uhol
Te	Telúr
TEM	Snímok z transmisného elektronického mikroskopu
t <sub>j</sub>	to jest
t <sub>s2</sub>	Doba bezpečnosti
Tzv.	Takzvaný
UV	Ultra fialové žiarenie
V'	Voľný objem
V <sub>a</sub>	Objem aglomerátu plniva
V <sub>k</sub>	Objem ekvivalentného kompaktného pevného telesa
W	Watt
ZnO	Oxid Zinočnatý
γ̇	Rýchlosť šmykovej deformácie
ΔG	Gibbsova voľná energia

---

$\Delta S$	Zmena entropie
$\Delta U$	Zmena vnútornej energie
$\Delta V$	Zmena objemu pri miešaní
$\eta^*$	Komplexná viskozita
$\eta'$	Dynamická viskozita
$\eta_{app}$	Nekorigovaná viskozita
$\mu m$	Mikrometre
$\Phi$	Objemový zlomok
$\omega$	Uhlová rýchlosť



**ZOZNAM GRAFOV**

Graf 1 – Elektrický perkolačný prah pre rôzne druhy kaučukov [15].	21
Graf 2 – Aplikovaný sínusoidový priebeh frekvencie a neskorenie deformácie za napätím [27].	37
Graf 3 – Vektorový diagram pre komplexný šmykový modul [9].	38
Graf 4 – Ukážka viskozitnej krivky pri meraní na viskozimetri Mooney [27].	40
Graf 5 – Obecná schéma vulkanizačnej krivky s parametrami vulkanizácie [27].	41
Graf 6 – Idealizovaný tvar krivky elastického modulu [40].	45
Graf 7 – Závislosť bound rubber na miešacom čase pri teplote 80° C a 50 otáčiek za minútu [75].	47
Graf 8 – Závislosť výkonu hnetiča na čase pre zmes so sadzami N121_60 s popisom píkov pridávania jednotlivých surovín.	53
Graf 9 – Maximálny krútiaci moment pre zmesi s variáciou plnenia.	59
Graf 10 – Minimálny krútiaci moment pre zmesi s variáciou plnenia.	60
Graf 11 – Optimum vulkanizácie pre zmesi s variáciou plnenia.	61
Graf 12 – Bezpečnosť zmesi pre zmesi s variáciou plnenia.	62
Graf 13 – Maximálny krútiaci moment pre zmesi s variáciou sadzí.	63
Graf 14 – Minimálny krútiaci moment pre zmesi s variáciou sadzí.	64
Graf 15 – Optimum vulkanizácie pre zmesi s variáciou sadzí.	64
Graf 16 – Bezpečnosť zmesi pre zmesi s variáciou sadzí.	65
Graf 17 – Komplexná dynamická viskozita zmesí s variáciou plnenia.	66
Graf 18 – Tokové krivky zmesí s variáciou plnenia.	67
Graf 19 – Komplexná dynamická viskozita zmesí s variáciou sadzí.	68
Graf 20 – Tokové krivky zmesí s variáciou sadzí.	68
Graf 21 – Payne softening zmesí s variáciou plnenia.	69
Graf 22 – Payne softening zmesí s variáciou sadzí.	70
Graf 23 – Korelácia medzi štandardným a krátkym testom Payne efektu zmesí s variáciou plnenia.	71
Graf 24 – Korelácia medzi štandardným a krátkym testom Payne efektu zmesí s variáciou sadzí.	72
Graf 25 – Viskozita Mooney zmesí s variáciou plnenia.	75
Graf 26 – Viskozita Mooney zmesí s variáciou sadzí.	76
Graf 27 – Porovnanie zmesí s variáciou plnenia v bound rubber v 1. a 12. týždni.	78

---

Graf 28 – Korelácia bound rubber s Payne softeningom pre 1. týždeň.....	79
Graf 29 – Korelácia bound rubber s Payne softeningom pre 12. týždeň.....	80
Graf 30 – Porovnanie zmesí s variáciou sadzí v bound rubber v 1. a 12. týždni.....	81
Graf 31 – Korelácia bound rubber s Payne softeningom pre 1. týždeň.....	81
Graf 32 – Korelácia bound rubber s Payne softeningom pre 12. týždeň.....	82

**ZOZNAM OBRÁZKOV**

Obrázok 1 – Monomér SBR kaučuku[22].	14
Obrázok 2 – Obecná štruktúra z vulkanizovanej pryže.	16
Obrázok 3 – Sadze s rôznymi veľkosťami aglomerátov [14].	19
Obrázok 4 – Štruktúra sadzí [17].	19
Obrázok 5 – Porovnanie dobrej a zlej dispergácie a distribúcie plniva v zmesi [18].	20
Obrázok 6 – TEM snímok zmesi [15].	21
Obrázok 7 – Spotreba závislá na veľkosti agregátu. Čierna farba znázorňuje viazaný olej alebo voľný objem [71].	25
Obrázok 8 – Rez hnetičom s popisom hlavných častí [42].	32
Obrázok 9 – Schéma miešacej linky s hnetičom.	32
Obrázok 10 – Rozdiel medzi tangenciálnym hnetičom (vľavo) a hnetičom intermix (vpravo) [29].	33
Obrázok 11 – Schéma dvojválca.	34
Obrázok 12 – Hnetič Gordon[30].	35
Obrázok 14 – Chemické znázornenie stárnutia zapríčineného ozónom [5].	49
Obrázok 15 – Miešacie zariadenie POMINY FARREL BANBURY MIX.	52
Obrázok 16 – Dvojválec FARREL MIXING MILL 6-2605.	52
Obrázok 18 – Bezrotorové oscilačné zariadenie RPA 2000, s detailom hlavy a vzorkom po meraní[68].	57
Obrázok 19 – Vysekávač vzorkov CUTTER 2000R [68].	58
Obrázok 20 – Geometria kužel – kužel s popisom častí hlavy [68].	58
Obrázok 21– MONSANTO MOONEY 1500S so zapisovacím zariadením.	73
Obrázok 22 – Hydraulický vysekávací stroj ZPS 06102 P1.	74
Obrázok 23 – Použitá aparátúra pre Bound rubber.	77

**ZOZNAM TABULIEK**

Tabuľka 1 – Gumárenské prísady pre kaučukovú zmes [2, 10]. .....	12
Tabuľka 2 – Príklad zmesi na bázi styrén butadiénový kaučuku [2]. .....	13
Tabuľka 3 – Vybrané druhy sadzí podľa označenia ASTM a ich špecifikácie[25]. .....	22
Tabuľka 4 – Staršie značenie sadzí a ich stručný popis [5]. .....	22
Tabuľka 5 – Receptúry zmesí s variáciou plnenia. ....	54
Tabuľka 6 – Receptúry zmesí s variáciou sadzí. ....	54
Tabuľka 7 – Namerané parametre použitých sadzí. ....	55

**ZOZNAM ROVNÍC**

(1)	.....	24
(2)	.....	28
(3)	.....	38
(4)	.....	38
(5)	.....	38
(6)	.....	38
(7)	.....	38
(8)	.....	39
(9)	.....	39
(10)	.....	77

**ZOZNAM PRÍLOH**

Príloha 1 – Materiálový list sadzí N121. ....	103
Príloha 2 – Materiálový list sadzí N220. ....	104
Príloha 3 – Materiálový list sadzí N326. ....	105
Príloha 4 – Materiálový list sadzí N339. ....	106
Príloha 5 – Materiálový list sadzí N550. ....	107
Príloha 6 – Materiálový list sadzí N660. ....	108
Príloha 7 – Materiálový list SBR kaučuku KRALEX 1500. ....	110

## PRÍLOHA P I: ŠPECIFIKÁCIE SADZÍ N121

## STANDARD SPECIFICATION

## MATERIAL SPECIFICATION

Master Name : N 121		Manufacturer-Name : COLUMBIAN TISZAI CARBON LTD.				
Material Number : CC012104		Manufacturer-Location : TISZAJVAROS , Hungary				
Material Name : STATEX N 121						
Chemical Composition : Amorphous carbon, furnace grade (SAP), wet pelletized, pelletizing agent						
Density ( typical ) : 1.8 g/cm[3] at 20.0 degr.C						
Appearance : Beads						
Properties	UNITS	Target	LSL	USL	Method	FNO
<b>RAW MATERIAL DATA</b>						
<b>IDENTIFICATION</b>						
DBP absorption /OAN	ml/100g	132	127	137	1.3-43/1	C
iodine adsorption	mgI/g	121	116	126	1.3-41	C
24M4-DBP/COAN	ml/100g		108	118	1.3-43/2	
nitrogen surface area (BET)	m(2)/g		119	129	1.3-127	
STSA surface area	m(2)/g		112	122	1.3-75	C
tinting strength	%		114	128	1.3-47	
<b>HEATING</b>						
loss on heating at 125 degr C	%			1.5	1.3-38/1	1,C
loss on heating at 125 degr C (bags)	%			2.0	1.3-38/1	2,C
residue on ignition at 950 degr C	%			0.5	1.3-7/2	C
<b>SIEVE ANALYSIS</b>						
sieve residue on 0.045 mm	%			0.01	1.3-6	C
sieve residue on 0.180 mm	%			0.005	1.3-6	
finest content (bulks)	%			7	7.3-45	C
finest content (big bags)	%			10	1.3-45	
finest content (bags)	%			12	1.3-45	
<b>CONTENTS</b>						
total sulfur content	%			1.0	1.3-13	
<b>PH-VALUES</b>						
pH-value			7.0	10.0	1.3-28	
<b>MISCELLANEOUS</b>						
shelf life at rt after production	d		360			P
<b>PELLET</b>						
single pellet hardness (mv n=20)	cN		15	45	1.3-39	C
single pellet hardness (mv n=5 hardest)	cN			65	1.3-39	C
<b>FOOTNOTES (FNO)</b>						
C)Property to be reported in the certif. of analysis (in ac. with DIN EN 10204 3.1, variations are arranged separately) provided with every shipment						
P)Property tested by the producer using his test method.						
1)bulks, big bags, PE bags						
2)paper bags						

<b>REMARKS</b>		
Measurement of the above mentioned test criteria carried out using the producer method rather than the specified 1.3 methods accepted because the producer and Continental procedures are so well in agreement that the values determined by Continental and producer are applicable to the above specification limits. The above statement is approved by mutual agreement.		
The Supplier must notify the Customer in advance about any fundamental changes which may influence the properties of the product. This concerns the manufacturing process, the relocation of production to other factories, the switching of production to other machinery, any change in the raw material basis, etc, as far as nothing has been agreed on by contract.		
Issued by : MEISSNER, STEFFI		Printed by : korbaloap
Proprietary and confidential. Distribution only by express authority of Continental AG or its subsidiaries		
The control specification is online in the Continental AG Comp.Basic system,GUTS.Any printout is an uncontrolled copy.		
Date : 18-Dec-2006	Issue: 002	MAT-SPEC page 1 of 1

PRÍLOHA P II: ŠPECIFIKÁCIE SADZÍ N220

STANDARD SPECIFICATION

MATERIAL SPECIFICATION

Master Name : N 220		Manufacturer-Name : COLUMBIAN TISZAI CARBON LTD.				
Material Number : CCO22009		Manufacturer-Location : TISZAUJVAROS , Hungary				
Material Name : STATEX N 220						
Chemical Composition : Amorphous carbon, furnace grade (ISAF), wet pelletized, pelletizing agent						
Density ( typical ) : 1.8 g/cm(3) at 20.0 degr.C						
Appearance : Beads						
Properties	UNITS	Target	LSL	USL	Method	FNO
<b>RAW MATERIAL DATA</b>						
<b>IDENTIFICATION</b>						
DBP adsorption /GAN	ml/100g	114	109	119	1.3-43/1	C
iodine adsorption	mgI/g	121	116	126	1.3-41	C
24M4-DBP/COAN	ml/100g		95	105	1.3-43/2	
CTAB	m(2) /g		106	116	1.3-74	C
tinting strength	%		110	120	1.3-47	
<b>HEATING</b>						
loss on heating at 125 degr C	%			1.5	1.3-38/1	1,C
loss on heating at 125 degr C (bags)	%			2.0	1.3-38/1	2,C
residue on ignition at 950 degr C	%			0.5	1.3-7/2	C
<b>SIEVE ANALYSIS</b>						
sieve residue on 0.045 mm	%			0.02	1.3-6	C
sieve residue on 0.180 mm	%			0.007	1.3-6	
finest content (bulks)	%			7	1.3-45	C
finest content (big bags)	%			10	1.3-45	
finest content (bags)	%			12	1.3-45	
<b>CONTENTS</b>						
total sulfur content	%			1.5	1.3-13	
<b>PH-VALUES</b>						
pH-value			7.0	9.0	1.3-28	
<b>PELLET</b>						
single pellet hardness (mv n=20)	cN		15	40	1.3-39	C
single pellet hardness (mv n=5 hardest)	cN			65	1.3-39	C
<b>FOOTNOTES (FNO)</b>						
C)Property to be reported in the certif. of analysis (in ac. with DIN EN 10204 3.1, variations are arranged separately) provided with every shipment						
1)bulks, big bags, PE bags						
2)paper bags						

<b>REMARKS</b>		
Measurement of the above mentioned test criteria carried out using the producer method rather than the specified 1.3 methods accepted because the producer and Continental procedures are so well in agreement that the values determined by Continental and producer are applicable to the above specification limits. The above statement is approved by mutual agreement.		
The Supplier must notify the Customer in advance about any fundamental changes which may influence the properties of the product. This concerns the manufacturing process, the relocation of production to other factories, the switching of production to other machinery, any change in the raw material basis, etc, as far as nothing has been agreed on by contract.		
Issued by : MATTHIJSSEN, ARNO		Printed by : korblovap
Proprietary and confidential. Distribution only by express authority of Continental AG or its subsidiaries		
The control specification is online in the Continental AG Comp.Basic system,GUTS.Any printout is an uncontrolled copy.		
Date : 04-Mar-1998	Issue: 003	MAT-SPEC page 1 of 1



PRÍLOHA P III: ŠPECIFIKÁCIE SADZÍ N326

STANDARD SPECIFICATION

MATERIAL SPECIFICATION

Master Name : N 326		Manufacturer-Name : COLUMBIAN TISZAI CARBON LTD.				
Material Number : CC032603		Manufacturer-Location : TISZAUJVAROS , Hungary				
Material Name : NEOTEX N 326						
Chemical Composition : Amorphous carbon, furnace grade (HAF-LS), wet pelletized, pelletizing agent.						
Density ( typical ) : 1.8 g/cm(3) at 20.0 degr.C						
Appearance : Beads						
Properties	UNITS	Target	LSL	USL	Method	FNO
<b>RAW MATERIAL DATA</b>						
<b>IDENTIFICATION</b>						
DBP absorption /GAM	ml/100g	72	67	77	1.3-43/1	C
iodine adsorption	mgI/g	82	77	87	1.3-41	C
nitrogen surface area (BET)	m(2)/g		73	83	1.3-127	
STSA surface area	m(2)/g		71	81	1.3-75	C
<b>HEATING</b>						
loss on heating at 125 degr C	%			1.0	1.3-38/1	1,C
loss on heating at 125 degr C (bags)	%			1.5	1.3-38/1	2,C
residue on ignition at 950 degr C	%			0.5	1.3-7/2	
<b>SIEVE ANALYSIS</b>						
sieve residue on 0.045 mm	%			0.05	1.3-6	C
sieve residue on 0.180 mm	%			0.01	1.3-6	
finer content (bulks)	%			7	1.3-45	C
finer content (big bags)	%			10	1.3-45	C
finer content (bags)	%			12	1.3-45	C
<b>CONTENTS</b>						
total sulfur content	%			1.5	1.3-13	
<b>PH-VALUES</b>						
pH-value			7.0	10.0	1.3-28	
<b>MISCELLANEOUS</b>						
shelf life at rt after production	d		360			P
<b>PELLET</b>						
single pellet hardness (mv n=20)	cN		15	45	1.3-39	C
single pellet hardness (mv n=5 hardest)	cN			65	1.3-39	C
<b>FOOTNOTES (FNO)</b>						
C) Property to be reported in the certif. of analysis (in ac. with DIN EN 10204 3.1, variations are arranged separately) provided with every shipment						
P) Property tested by the producer using his test method.						
1) Bulks, Big bags, PE bags.						
2) Paper bags.						

<b>REMARKS</b>		
Measurement of the above mentioned test criteria carried out using the producer method rather than the specified 1.3 methods accepted because the producer and Continental procedures are so well in agreement that the values determined by Continental and producer are applicable to the above specification limits. The above statement is approved by mutual agreement.		
The Supplier must notify the Customer in advance about any fundamental changes which may influence the properties of the product. This concerns the manufacturing process, the relocation of production to other factories, the switching of production to other machinery, any change in the raw material basis, etc, as far as nothing has been agreed on by contract.		
Issued by : MEISSNER, STEFFI		Printed by : korbelovap
Proprietary and confidential. Distribution only by express authority of Continental AG or its subsidiaries		
The control specification is online in the Continental AG Comp.Basic system,GUTS.Any printout is an uncontrolled copy.		
Date : 23-Aug-2011	Issue: 008	MAT-SPEC page 1 of 1

PRÍLOHA P IV: ŠPECIFIKÁCIE SADZÍ N339

STANDARD SPECIFICATION

MATERIAL SPECIFICATION

<b>Master Name</b> : N 339		<b>Manufacturer-Name</b> : COLUMBIAN TISZAI CARBON LTD.				
<b>Material Number</b> : CC033905		<b>Manufacturer-Location</b> : TISZAUJVAROS , Hungary				
<b>Material Name</b> : STATEX N 339						
<b>Chemical Composition</b> : Amorphous carbon, furnace grade (HAF), wet pelletized, pelletizing agent						
<b>Density ( typical )</b> : 1.8 g/cm(3) at 20.0 degr.C						
<b>Appearance</b> : Beads						
Properties	UNITS	Target	LSL	USL	Method	FNO
<b>RAW MATERIAL DATA</b>						
<b>IDENTIFICATION</b>						
DBP absorption /OAN	ml/100g	120	115	125	1.3-43/1	C
iodine adsorption	mgI/g	90	85	95	1.3-41	C
24M4-DBP/COAN	ml/100g		96	106	1.3-43/2	
nitrogen surface area (BET)	m(2)/g		87	97	1.3-127	
STSA surface area	m(2)/g		83	93	1.3-75	C
tinting strength	%		106	116	1.3-47	
<b>HEATING</b>						
loss on heating at 125 degr C	%			1.0	1.3-38/1	1,C
loss on heating at 125 degr C (bags)	%			1.5	1.3-38/1	2,C
residue on ignition at 950 degr C	%			0.5	1.3-7/2	C
<b>SIEVE ANALYSIS</b>						
sieve residue on 0.045 mm	%			0.02	1.3-6	C
sieve residue on 0.180 mm	%			0.007	1.3-6	
finest content (bulks)	%			7	1.3-45	C
finest content (big bags)	%			10	1.3-45	
finest content (bags)	%			12	1.3-45	
<b>CONTENTS</b>						
total sulfur content	%			1.5	1.3-13	
<b>PH-VALUES</b>						
pH-value			7.0	9.0	1.3-28	
<b>MISCELLANEOUS</b>						
shelf life at rt after production	d		360			P
<b>PELLET</b>						
single pellet hardness (mv n=20)	cN		15	40	1.3-39	C
single pellet hardness (mv n=5 hardest)	cN			65	1.3-39	C
<b>FOOTNOTES (FNO)</b>						
C)Property to be reported in the certif. of analysis (in ac. with DIN EN 10204 3.1, variations are arranged separately) provided with every shipment						
P)Property tested by the producer using his test method.						
1)bulks, big bags, BB bags						
2)paper bags						

<b>REMARKS</b>		
Measurement of the above mentioned test criteria carried out using the producer method rather than the specified 1.3 methods accepted because the producer and Continental procedures are so well in agreement that the values determined by Continental and producer are applicable to the above specification limits. The above statement is approved by mutual agreement.		
The Supplier must notify the Customer in advance about any fundamental changes which may influence the properties of the product. This concerns the manufacturing process, the relocation of production to other factories, the switching of production to other machinery, any change in the raw material basis, etc, as far as nothing has been agreed on by contract.		
Issued by : MREISSNER, STEFFI		Printed by : korblovap
Proprietary and confidential. Distribution only by express authority of Continental AG or its subsidiaries		
The control specification is online in the Continental AG Comp.Basic system,GUTS.Any printout is an uncontrolled copy.		
Date : 18-Dec-2006	Issue: 006	MAT-SPBC page 1 of 1

## PRÍLOHA P V: ŠPECIFIKÁCIE SADZÍ N550

## STANDARD SPECIFICATION

## MATERIAL SPECIFICATION

Master Name	:N 550	Manufacturer-Name	:YAROSLAVL PLANT				
Material Number	:CC055035	Manufacturer-Location	:YAROSLAVL , Russian Federation				
Material Name	:N 550						
Chemical Composition	:Amorphous carbon, furnace grade (PEF), wet pelletized, pelletizing agent.						
Density ( typical )	:1.8 g/cm(3) at 20.0 degr.C						
Appearance	:Beads						
Properties	UNITS	Target	LSL	USL	Method	PNO	
<b>RAW MATERIAL DATA</b>							
<b>IDENTIFICATION</b>							
DBP absorption /OAN	ml/100g	121	116	126	1.3-43/1	C	
iodine adsorption	mgI/g	43	38	48	1.3-41	C	
24M4-DBP/COAN	ml/100g		80	90	1.3-43/2		
nitrogen surface area (BET)	m(2)/g		35	47	1.3-127		
CTAB	m(2)/g		37	47	1.3-74	C	
<b>HEATING</b>							
loss on heating at 125 degr C	%			1.0	1.3-38/1	1,C	
loss on heating at 125 degr C (bags)	%			2.0	1.3-38/1	2,C	
residue on ignition at 950 degr C	%			0.75	1.3-7/2		
<b>SIEVE ANALYSIS</b>							
sieve residue on 0.045 mm	%			0.1	1.3-6	C	
sieve residue on 0.500 mm	%			0.001	1.3-6		
finest content (bulks)	%			7	1.3-45	C	
finest content (bags)	%			12	1.3-45	C	
<b>CONTENTS</b>							
total sulfur content	%			1.1	1.3-13		
<b>PH-VALUES</b>							
pH-value			7.0	10.0	1.3-28		
<b>MISCELLANEOUS</b>							
bulk density	g/l		335	385	1.3-126		
toluene extract (transmission)	%		80				
<b>PELLET</b>							
single pellet hardness (mv n=20)	cN		20	35	1.3-39	C	
single pellet hardness (mv n=5 hardest)	cN			60	1.3-39	C	
<b>FOOTNOTES (PNO)</b>							
C)Property to be reported in the certif. of analysis (in ac. with DIN EN 10204 3.1, variations are arranged separately) provided with every shipment							
1)Bulks, big bags, PE bags.							
2)Paper bags.							

<b>REMARKS</b>		
Measurement of the above mentioned test criteria carried out using the producer method rather than the specified 1.3 methods accepted because the producer and Continental procedures are so well in agreement that the values determined by Continental and producer are applicable to the above specification limits. The above statement is approved by mutual agreement.		
The Supplier must notify the Customer in advance about any fundamental changes which may influence the properties of the product. This concerns the manufacturing process, the relocation of production to other factories, the switching of production to other machinery, any change in the raw material basis, etc, as far as nothing has been agreed on by contract.		
Issued by : DR.SCHOBERT,KLAUS	Printed by : korbelovap	
Proprietary and confidential. Distribution only by express authority of Continental AG or its subsidiaries		
The control specification is online in the Continental AG Comp.Basic system,GUTS.Any printout is an uncontrolled copy.		
Date : 21-Jan-2008	Issue: 001	MAT-SPEC page 1 of 1

**PRÍLOHA P VI: ŠPECIFIKÁCIE SADZÍ N660**

362957

16/8/12



**Certificate Of Analysis**

Delivery No: 123645

Despatch Date : 15 / August / 2012

Customer : BARUM CONTINENTAL  
OTROKOVICE  
CZECH REPUBLIK

Grade: N660W  
Customer Code: CC06600112  
No of Items: 24  
Unit Desc: Big bags  
Date of Production 10 / May / 2012

Postcode:

Comments: TRUCK:RS 690 BV,RS 977 YF  
THIS COA IS FILLED ACCORDING TO DIN EN 10204 2.3.

Lot No: 0730-120510 BB:25-48

Fax:  
Attention :

**CHEMICAL/PHYSICAL PROPERTIES**

Test	Value	Specification Limits		Method
		Upper	Lower	
OAN	91.20 <i>91.4</i>	95.00	85.00	D2414
I2	34.00 <i>34.0</i>	40.00	32.00	D1510
MOIS	0.30	1.00	0.00	D1509
ASH	0.26	0.50	0.00	D1506
325M	89.00	100.00	0.00	D1514
5F	3.20	10.00	0.00	D1508
CSAV	35.70	40.00	15.00	D5230
CSM5	46.80	65.00	0.00	D5230
STSA	34.80	39.00	29.00	D6556
TEMP	49.00	70.00	0.00	

The above material conforms to your specification  
Quality Assurance Release:

*Bala Gabriel*

Previous Shipments

08/15/2012	05/15/2012	09/15/2012	04/17/2012	04/10/2012	01/02/2012	15/02/2011
11/02/2011	08/08/2011	06/07/2011	06/07/2011	05/05/2011	05/05/2011	01/03/2011
12/01/2010	09/14/2010	06/25/2010				

Columbian Tiszai Carbon Ltd.  
H-3581 Tiszaujváros  
TVK Ipartelep, POB 61

Telephone: +36 49 544 000  
Fax: +36 49 522 003  
E-mail: ctc@adityabirla.com  
Website: www.birlacarbon.com



ISO 9001:2008  
ISO 14001:2009  
BS OHSAS 18001:2007

## PRÍLOHA P VII: KRALEX 1500

Strana 1 z 2

**KRALEX<sup>®</sup> 1500**

Styren-butadienový kaučuk - SBR

## Technický list

Datum vydání/revize: 01/01/2012

Vydání: 5

Schváleno: Zdeněk Herber, Produktový manažer

Předchozí verze tohoto dokumentu ztratily platnost.

**VŠEOBECNÁ CHARAKTERISTIKA**

KRALEX<sup>®</sup> 1500 je standardní typ styren-butadienových kaučuků vyráběný technologií studené emulzní kopolymerace na bázi směsi mýdel mastných a pryskyřičných kyselin. Typicky obsahuje 23,5 % vázaného styrenu a je koagulovaný systémem kyselina a syntetický koagulant. Neobsahuje nastavovací oleje a je stabilizovaný barvicím antioxidantem.

**OBECNÉ POŽADAVKY**

Rozměry briket kaučuku KRALEX<sup>®</sup> 1500 jsou po vylisování 700x360x180 mm. Přítomnost jakýchkoliv mechanických nečistot není přípustná.

**TECHNICKÉ PARAMETRY****ZÁKLADNÍ VLASTNOSTI KAUČUKU**

Parametry	Jednotka	Hodnota	Zkušební metoda
Viskozita Mooney ML 1+4 (100°C) – kalandrovaný vzorek	°ML	44 ± 54	ASTM D1646
Obsah těkavých látek	% hm.	max. 0,75	ASTM D5668
Obsah popela	% hm.	max. 0,4	ASTM D5667
Obsah organických kyselin	% hm.	5,0 ± 7,5	ASTM D5774
Obsah mýdel	% hm.	max. 0,3	ASTM D5774
Vázaný styren	% hm.	22,5 ± 24,5	ASTM D5775

Garantované hodnoty vztahující se k technickým parametrům výrobku jsou vždy součástí vzájemné dohody.

**BALENÍ**

KRALEX<sup>®</sup> 1500 je dodáván ve formě briket o hmotnosti 33 ± 1 kg o rozměrech 700 x 360 x 180 mm, které jsou baleny ve folii z vysokotlakého polyethylenu. Každá briketa je opatřena barevným potiskem označujícím typ kaučuku. Brikety jsou ukládány do vratné kovové bedny. Čistá hmotnost obsahu kovové bedny je asi 1200 kg. Alternativně může být produkt dodán v dřevěné bedně (s dřevěným spodkem), vyložené černou polyethylenovou fólií. Čistá hmotnost obsahu dřevěné bedny je asi 800 kg.

Obaly s kaučukem jsou označovány samolepicími štítky s následujícími údaji: jméno výrobce, název výrobku a označení typu, číslo výrobní šarže, číslo palety, brutto a netto hmotnost, datum výroby.

**DOPRAVA**

Dodávky kaučuku se expedují podle specifikace zákazníka, uvedené v kupní smlouvě. Ke každé dodávce je vystaven atest s údaji o vlastnostech zjištěných výstupní kontrolou. Rozsah atestu je dohodnut v kupní smlouvě.

Výrobek je běžně dopravován krytými nákladními automobily, krytými železničními vozy nebo ve standardních námořních kontejnerech.

KRALEX<sup>®</sup> 1500 není nebezpečnou látkou pro přepravu.

**Synthos Kralupy a.s.**

O. Wichterleho 810, 278 01 Kralupy n. Vltavou, Česká republika

tel.: +420 315 711 111, fax: +420 315 723 566

[www.synthosgroup.com](http://www.synthosgroup.com)


**SKLADOVÁNÍ**

Výrobek má být skladován v zastřešených a zastíněných prostorách při teplotě nepřesahující 30°C. Kaučuk nesmí být vystaven sálavému teplu, vzdálenost od topných těles musí být nejméně 2 m. Při těchto podmínkách skladování je zaručena skladovací doba dvanáct (12) měsíců od data výroby.

**POUŽITÍ**

KRALEX® 1500 je vhodný pro výrobu plášťů pneumatik, duší do pneumatik, dopravníkových pásů, obuvi, kabelů, hadic a různých dalších výrobků z technické pryže.

Výrobek není určen pro použití při výrobě předmětů běžného užívání přicházejících do styku s potravinami a pitnou vodou.

---

*Tento dokument má pouze informativní charakter. Informace zde uvedené jsou založeny na současném stavu znalostí a zkušeností. Uvedené informace o kvalitě a vlastnostech produktu nemohou být základem jakékoliv reklamace a nemohou být použity pro přípravu směsí s žádnými jinými hmotami. Výrobek by měl být dopravován, skladován a použit v souladu s platnými předpisy a s ohledem na vhodné pracovní a hygienické podmínky.*

*Za využití informací stejně jako použití produktu neodpovídá výrobce. Správné stanovení bezpečných podmínek pro použití produktu je výhradně odpovědnost zákazníka.*

---

Synthos Kralupy a.s.  
O. Wichterleho 810, 278 01 Kralupy nad Vltavou, Česká republika  
tel.: +420 315 71 11 11, fax: +420 315 723 566  
[www.synthosgroup.com](http://www.synthosgroup.com)

**synthos**  
RUBBERS