

Ztužující účinek plniv v kaučukových směsích

The Fillers Reinforcing Effect
in Rubber Compounds

Monika Kukuczková

Diplomová práce
2005



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2004/2005

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Monika KUKUCZKOVÁ**
Studijní program: **M2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Technologie a management – GPT**

Téma práce: **Ztužující účinek plniv v kaučukových směsích**

Zásady pro vypracování:

- asistence při přípravě kaučukových směsí ve firmě **Mitas**
- vyhotovení vulkanizačních charakteristik, trhacích křivek a provedení dalších zkoušek
- z naměřených výsledků samostatně vyhodnotit míru ztužení sazí a tyto uvést ve své diplomové práci

Děkuji ing. Petru Konečnému, vedoucímu diplomové práce, za odborné vedení, poskytnuté zkušenosti, rady a nemalou pozornost, kterou mi věnoval při vypracování diplomové práce.

Děkuji firmě MITAS a. s. za poskytnutí materiálů pro experimentální část mé diplomové práce a dále chci poděkovat zaměstnancům této firmy, zejména paní ing. Janě Voldánové, za pomoc a rady při přípravě kaučukových směsí. Také děkuji ing. Pavlu Priekalovi, který mi umožnil měření na přístrojích firmy Alpha Technologies a ing. Martinu Mušínskému za poskytnuté zaškolení při měření.

Prohlašuji, že jsem na celé diplomové práci pracovala samostatně a použitou literaturu jsem citovala.

Ve Zlíně, 09. 05. 2005

.....

podpis diplomanta

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá posouzením ztužujícího účinku gumárenských plniv v kaučukových směsích na bázi styrenbutadienového kaučuku (SBR) a standardního malajského kaučuku (SMR). Pro účely experimentu byly jako plniva do SBR použity saze typu N220, N330, N550 a dále pro SMR kombinace sazí N330 s různými druhy kaolinu v poměru 1:1. Teoretická část popisuje skladbu kaučukových směsí a charakteristiku jejích složek. V experimentální části jsou popsány metody, zkoušky a použitá měřicí zařízení. Nosnou částí práce jsou výsledky a diskuse, kde je uvedeno vyhodnocení míry ztužení kaučukových směsí.

This master thesis deals with fillers reinforcing effect in styrenebutadiene rubber-based (SBR) and standard malaysian rubber-based (SMR) compounds. For the purposes of this work different types of carbon blacks as N220, N330, N550 for SBR and combination of carbon blacks N330 with different kaolin clays in ratio 1:1 for SMR have been used. The theoretical background introduces rubber compounds and features their components. Experimental part describes methods, tests and used measuring instruments. Results and discussion is major part of this thesis and it assesses reinforcing effect in rubber compounds.

OBSAH

ÚVOD	7
1 TEORETICKÁ ČÁST	8
1.1 Složení kaučukové směsi	8
1.1.1 Kaučuk	9
1.1.2 Vulkanizační činidla	14
1.1.3 Aktivátory a retardéry vulkanizace	16
1.1.4 Urychlovače	17
1.1.5 Plniva	19
1.1.6 Změkčovadla	33
1.1.7 Antidegradanty	34
1.2 Způsob přípravy kaučukové směsi	35
1.2.1 Charakteristika procesu míchání	35
1.2.2 Dispergace a distribuce plniv	36
1.2.3 Zařízení pro míchání kaučukových směsí	37
2 CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE	39
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	40
3.1 Použité materiály	40
3.2 Příprava kaučukových směsí	40
3.2.1 SBR směsi plněné sazemi	40
3.2.2 SMR směsi plněné kombinací sazí a světlého plniva	42
3.3 Příprava vulkanizátů	43
3.4 Měřicí přístroje a zařízení	44
3.4.1 Viskozimetr Mooney	44
3.4.2 Rubber Process Analyser 2000	45
3.4.3 Trhačka	48
3.4.4 Tvrdoměr Shore A	50
3.4.5 Schobův odrazoměr	51

4	VÝSLEDKY A DISKUZE	52
4.1	Vyhodnocení nevulkanizovaných SBR směsí plněných sazemi.....	52
4.1.1	Viskozita Mooney	52
4.1.2	Reologické vlastnosti a Payne efekt	54
4.1.3	Vulkanizační charakteristiky	57
4.2	Vyhodnocení vulkanizátů SBR směsí plněných sazemi.....	60
4.2.1	Tahová zkouška	60
4.2.2	Strukturní pevnost	62
4.2.3	Odrazová pružnost Schob	63
4.2.4	Tvrdost Shore A.....	64
4.2.5	Dynamické charakteristiky	65
4.3	Vyhodnocení nevulkan. SMR směsí plněných sazemi a kaolinem	66
4.3.1	Viskozita Mooney	66
4.3.2	Reologické vlastnosti a Payne efekt	68
4.3.3	Vulkanizační charakteristiky	70
4.4	Vyhodnocení vulkanizátů SMR směsí plněných sazemi a kaolinem.....	73
4.4.1	Tahová zkouška	73
4.4.2	Strukturní pevnost.....	75
4.4.3	Odrazová pružnost Schob	76
4.4.4	Tvrdost Shore A.....	77
4.4.5	Dynamické charakteristiky	78
	ZÁVĚR	80
	RESUMÉ	82
	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	84
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	86
	SEZNAM OBRÁZKŮ	88
	SEZNAM TABULEK.....	90
	SEZNAM PŘÍLOH.....	91

ÚVOD

V dnešní době jsou pryžové výrobky nepostradatelným materiálem jak pro gumárenský průmysl, tak pro mnoho dalších průmyslových odvětví. Použití pryží nachází uplatnění při výrobě pneumatik, obuvi, opláštování kabelů, pogumování textilu apod. Na pryžové výrobky jsou kladeny náročné požadavky – vysoká tvrdost, pevnost, odolnost vůči oděru, odolnost vůči působení kyslíku, ozónu, tepla a různých chemikálií.

Splnění konkrétních aplikačních požadavků, jež jsou kladeny na pryžový výrobek, závisí především na druhu použitého kaučuku, na složení kaučukové směsi, způsobu její přípravy (délka doby míchání směsi), na zvolených podmínkách a způsobu síťování (čas, teplota).

Základem pro výrobu pryže a důležitou složkou každé směsi je tedy kaučuk, a to buď přírodní nebo syntetický, anebo jejich kombinace. Kaučuky jsou polymerní látky, které síťovací reakcí (vulkanizací) za účinku tepla dávají materiály – pryže vyznačující se vysokou elasticitou při pokojové teplotě. Kaučuk je při zpracování míchán s dalšími přísadami na kaučukovou směs. Kaučukové směsi jsou vícesložkové systémy obsahující několik komponent v různém vzájemném poměru, jenž se mění dle požadavku na výrobek. Tyto směsi se pak různým způsobem tvářejí nebo kombinují s jinými materiály a nakonec se síťovací reakcí převedou na konečný pryžový produkt – vulkanizát.

Jednou z důležitých přísad kaučukových směsí jsou plniva. Přídavkem plniv se obecně mění všechny vlastnosti nevulkanizovaných směsí a pryží. Dochází ke zlepšení jak fyzikálních, tak i zpracovatelských vlastností a v neposlední řadě je důležité, že se snižuje cena směsí, neboť výrobky tvořené pouze samotným kaučukem by byly drahé a s nevyhovujícími vlastnostmi.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Složení kaučukové směsi

Kaučuková směs je tvořena směsí přírodního nebo syntetického kaučuku (nebo jejich kombinací) s dalšími přísadami, které upravují zpracovatelnost směsi, umožňující její vulkanizaci a určující konečné vlastnosti vulkanizátu – pryže. Kvalita vulkanizátu je jedním ze základních předpokladů pro kvalitní hotový gumárenský výrobek. Jednotlivé části výrobku mají rozdílné funkce, a proto se také liší druhy směsí, které tyto části tvoří nebo je spojují.

Při volbě skladby směsí je cílem vypracovat směsi, které musí být zpracovatelné danou technologií na zařízení, které je k dispozici a které vulkanizaci dávají pryž požadovaných vlastností. Přitom je nutné přihlédnout i k ekonomii výroby. Směsi nejlevnější nemusí být nejekonomičtější. Dříve než se přistoupí k sestavování směsí a volbě konkrétního složení, je třeba zvážit požadavky na hotový výrobek. Je nutné posoudit v jakém prostředí a jakým teplotním podmínkám má být vulkanizát vystaven, jakým způsobem bude mechanicky a dynamicky namáhán, jaká má být jeho životnost, jaká je dostupnost surovin, náročnost přípravy a zpracování směsi. (1,3)

Příprava a míchání kaučukových směsí je jedním z nejdůležitějších procesů gumárenské technologie, protože směs představuje složitý mnohasložkový a polydisperzní systém kaučuku s přísadami různého chemického složení a nacházející se v různém fyzikálním stavu (nejčastěji v pevném nebo kapalném). Vzájemná míchatelnost kaučuku a přísad nacházejících se převážně v práškovém stavu, bude záviset na jejich velikosti, tvaru a povrchu části apod. Jednotlivé přísady se přidávají v malých množstvích, mají však velký vliv na fyzikálně-mechanické vlastnosti vulkanizátů, proto musí být ve směsi dokonale homogenně rozptýlené, tj. dispergované. Složení směsi udává receptura v hmotnostních dílech na sto dílů kaučuku (dsk).

Tab. I. Rámcové složení základních složek kaučukové směsi (3)

Složka směsi	Obsah složky [dsk]
Elastomer – přírodní a syntetické kaučuky nebo jejich kombinace	100
Plniva	0 - 200
Změkčovadla	0 - 40
Aktivátory vulkanizace	0 - 40
Stabilizátory – antioxidanty, antiozonanty a ochranné vosky	0 - 9
Vulkanizační činidla	0,25 - 40
Urychlovače vulkanizace	0,3 - 4
Pomocné gumárenské přísady – lepicí a plastikační činidla, pigmenty, nadouvadla	0 - 10

1.1.1 Kaučuk

Vlastnosti a druhy kaučuků

Kaučuk je nezesíťovaná elastomerní polymerní látka, převoditelná síťovací chemickou reakcí (vulkanizací) účinkem tepla na pryž (vulkanizát). Kaučukem nebo kaučukovitým materiálem se rozumí látka, která je schopna deformovat se již malou silou nejméně o 100 % své původní délky a po uvolnění síly se rychle vrací do téměř původního stavu. Molekuly kaučuku jsou tvořeny opakováním jednoho nebo střídáním dvou (zřídka více) monomerů. Kaučuky po zesíťování dávají materiály s vysokou elasticitou při pokojové teplotě a z převážně plastického stavu přecházejí do převážně elastického stavu. Při vyšších teplotách a působení deformačních sil má kaučuk zvýšený viskózní tok, takže za vhodných podmínek může být zpracovaný do požadovaného tvaru. Vulkanizáty se vyznačují vysokou houževnatostí a také vysokou odolností proti oděru.

Kaučuky se navzájem liší:

1. chemickou povahou monomerních jednotek,
2. jejich vzájemnou vazbou a uspořádáním,
3. relativní molekulovou hmotností, distribucí, větvením, přítomností gelu apod. (1,2,3,11)

Na vlastnosti kaučuku má velký vliv teplota, chování kaučuku, jeho modul, viskozita a jiné vlastnosti se v závislosti na teplotě mění. Chování je dáno jeho charakteristickými teplotami, v oblasti pod teplotou zesklňení T_g se blíží ideálnímu tuhému tělesu, v rozmezí teplot mezi teplotou skelného přechodu T_g a teplotou tání T_m se vlastnosti kaučuku blíží ideálnímu elastomeru, nad teplotou tání T_m se kaučuk chová jako nenewtonská kapalina (plastický stav).(5)

Důležitou vlastnost vulkanizátů představuje také odolnost proti tepelnému stárnutí. Jako horní teplota použití se obvykle u kaučuků uvádí teplota, při které si vulkanizát zachová minimálně 50 % počáteční tažnosti a pevnosti v tahu po 1008 hodinách (6 týdnů) expozice. (4)

Kaučuky se běžně rozdělují na:

□ *kaučuky pro všeobecné účely*

- polymery a kopolymery isoprenu, butadienu, a styrenu:
styrenbutadienový (SBR), přírodní (NR), butadienový (BR),
izoprenový (IR)

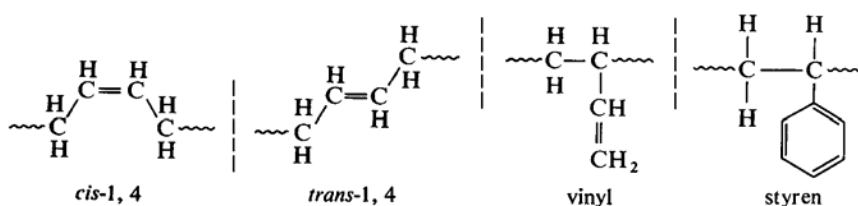
□ *kaučuky pro speciální účely*

- kaučuky odolné proti botnění v olejích a jiných kapalinách:
polychloroprenový (CR), butadienakrylonitrilový, butylový,
polysulfidový, silikonový
- kaučuky teplovzdorné (1)

Styrenbutadienový kaučuk (SBR)

▪ ***Výroba a struktura***

Styrenbutadienové kaučuky jsou nejdůležitějším a nejpoužívanějším druhem syntetického kaučuku. SBR je kopolymer butadienu a styrenu a surovinou pro jeho výrobu je ropa. SBR se vyrábí s různým obsahem styrenu, jak v emulzi (E-SBR) za tepla (40 – 50 °C) nebo za studena (4 – 8 °C), tak i v roztoku (S-SBR).



Obr. 1. Schéma struktury řetězce SBR kaučuku (8)

Emulzní polymerizace butadienu se styrenem probíhá radikálovým mechanismem, kaučuk vzniká ve formě latexu, tedy ve stejné formě jako se získává přírodní kaučuk. Při emulzní polymerizaci jsou rostoucí radikály od sebe fyzicky oddělené. Tím je značně omezena pravděpodobnost končení, a proto jsou dosahované molekulové hmotnosti dostatečně vysoké. Při výrobě roztokových typů se používají alkylové katalyzátory (nejčastěji Li). Reakci chybí terminační mechanismus, po smíchání polymerů začíná růst prakticky ze všech iniciačních center, vzniklé polymery mají úzkou distribuci molekulových hmotností. Butadien má větší reaktivitu než styren a tendence k blokové kopolymerizaci se dá potlačit přidávkou modifikačních činidel (např. étery).

Standardní typy E-SBR obsahují kolem 23,5 % styrenu a jsou nabízeny i speciální typy SBR kaučuků s obsahem 15 – 40 % styrenu. E-SBR s obsahem 60 – 80 % styrenu se používá do některých gumárenských směsí jako ztužující pryskyřice. Obsah butadienových jednotek v 1,2 pozici (obsah vinylů) nelze u E-SBR regulovat (obsah 1,2 je cca 20 %). Pro S-SBR lze řídit nejen obsah styrenu, ale i poměr butadienu zabudovaného v 1,2 a 1,4 pozici.

Jestliže se do E-SBR latexu před koagulací přidá olej, vzniknou olejem nastavené typy označované OE-SBR. (3,4) Zlepšují se pevnostní vlastnosti a odolnost proti opotřebení a zmenšuje se hřetí při dynamickém namáhání. Fyzikálně mechanické vlastnosti pryží

vyrobených z kaučuků nastavených olejem jsou poněkud horší než vlastnosti pryží z kaučuků nenastavených, ale zato jsou levnější. (2)

Tab. II. Hlavní rozdíly mezi emulzním a roztokovým SBR (3)

	Roztokový SBR	Emulzní SBR
Množství styrenu [hm. %]	18 - 25	23 - 40
Distribuce vinylových skupin [hm. %]	10 - 80	15 - 20
Distribuce styrenu	bloky resp. náhodná	náhodná
Mastné kyseliny [hm. %]	0,5	6
Molekulová hmotnost	kontrolované	nekontrolovaná
Distribuce molekulových hmotností	úzká	široká
Rozvětvení hlavního řetězce	nepatrné	značné

▪ ***Vlastnosti směsí z SBR kaučuků***

SBR pokrývá cca 1/2 spotřeby syntetických kaučuků a je většinou používán ve výrobě pneumatik, kde doplňuje použití přírodního kaučuku (NR). Vlastnosti SBR vulkanizátů jsou podobné vlastnostem vulkanizátů z NR, jejich horní teplota použití leží poněkud výše. E-SBR vulkanizují pomaleji než S-SBR a než i NR a při vulkanizaci SBR směsí nedochází k reverzi.

K dosažení dobrých mechanických vlastností musí SBR vulkanizát obsahovat ztužující plniva. Schopnost přijmout větší obsah plniva a vyšší pevnost v tahu mají SBR vyrobené emulzní polymerací za studena (oproti za tepla). Produkty připravené roztokovou polymerací jsou čistší (bez zbytků mýdel), neobsahují gel, mají lepší tokové vlastnosti a také mají velkou schopnost plnění. (4,5,11)

Standardní malajský kaučuk (Standard Malaysian Rubber - SMR)

Starší klasická výroba plantážového kaučuku se v stále větším rozsahu nahrazuje novým způsobem označovaným SMR. Starší výroba přírodního kaučuku a jeho získávání z latexu spočívá v tom, že na plantážích se připravuje výlučně srážením. Kromě kaučuku vyrobeného srážením vzniká určité množství kaučuku přirozenou koagulací resp. zasycháním. Jsou to pásy zaschlého kaučuku na řezu strhávané před převedením dalšího

řezu (*tree lace*), a zbytky zaschlého latexu v nádobkách neboli zasychající latex pod řezem (*cup lumps*).

Při novém způsobu výroby se postupuje tak, že koagulovaný kaučuk se změní na drobné částice, ty se perou, rychle se suší proudem teplého vzduchu při teplotě do 100 °C, slisují do balíků s hmotností $33,3 \pm 0,5$ kg o rozměrech 330 x 670 x 170 mm a balí do polyetylenových obalů. Balíky jsou lehčí, přesně dimenzované a ulehčující manipulaci, dopravu a skladování a výroba je časově krátká s větším stupněm mechanizace.

Koagulovaný kaučuk se mění na drobné částičky dvojím způsobem a to mechanickým a chemicko-mechanickým:

1. *Způsob mechanický* je vhodný jen pro čerstvý vlhký koagulát z latexu. Používají se rotující nože nebo závitový peletizátor, granule mají rozměr asi 5 mm.
2. *Chemicko-mechanický způsob*, známý také jako *Hevea Crumb*, spočívá v přidavku malého množství oleje působícího jako separační činidlo vlhkých kaučukových granul (0,2 – 0,7 % ricinového oleje), následuje koagulace kyselinou. Mokrý desky se následně několikanásobně propouští mezi válci, čímž se koagulát rozpadne na drobnou drť. Tento způsob se dá použít jak pro čerstvý koagulovaný latex, tak i pro různé koaguláty z plantáží – *cup lumps*, resp. *field grade* materiál, který se skládá z *cup lumps* nebo jejich směsí s menším podílem listového materiálu z latexu.

Prvním kritériem při třídění je obsah nečistot stanovený analyticky při použití síta s průměrem oka 0,044 mm. Na jeho základě se kaučuk třídí do 4 stupňů čistoty. Použije-li se kaučuk světle obarvený, připojuje se označení L.

Specifikace SMR se doplňuje o *index zachování plasticity – PRI (Plasticity Retention Index)*. Ten vyjadřuje poměr plasticity kaučuku vystaveného tepelnému působení 30 minut při teplotě 140 °C k výchozí plasticitě (vyjádřen v %). PRI je objektivním měřením oxidovatelnosti kaučuku. Přestože PRI nedefinuje kvalitu kaučuku, je jedním z důležitých faktorů podávající číselné vyjádření informace o jeho chování při zpracování (např. plastikace při vyšších teplotách) a o změnách vlastností při stárnutí vulkanizátu během používání. Specifikace SMR je doplněná údajem o maximálním obsahu popela, dusíku a prchavých látek. (3,7)

Tab. III. Specifikace SMR (7)

	Druh kaučuku				
	SMR 5L	SMR 5	SMR 10	SMR 20	SMR 50
Index PRI [%]	60	60	50	40	30
obsah nečistot [%]	0,05	0,05	0,10	0,20	0,50
popel [%]	0,5	0,5	0,8	1,0	1,5
měď [ppm]	8	8	8	8	8
mangan [ppm]	10	10	10	10	10
dusík [%]	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
těkavé složky [%]	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0

1.1.2 Vulkanizační činidla

Vulkanizační činidla jsou látky schopné zajistit intermolekulární sesíťování kaučukových molekul. Vulkanizací se podstatně mění vlastnosti kaučuku, přechází z plastického do elastického stavu. Zlepšují se vlastnosti jako pevnost, odrazová pružnost, odolnost vůči nízkým a vysokým teplotám, roste tvrdost a modul pružnosti v tahu, snižuje se tažnost a trvalá deformace. Nejběžnějšími vulkanizačními činidly jsou: síra, donory síry (tetramethylthiuramdisulfidy), peroxidy, oxidy kovů, chinondioximy, reaktivní pryskyřice, diaminy, selen, telur, diizokyanáty, deriváty chinonů, bisfenoly. (3,4)

▪ *Síra*

Síra slouží jako vulkanizační činidlo pro řadu nenasycených kaučuků jako je kaučuk přírodní, butadienstyrenový, butadienakrylonitrilový, butadienový, butylkaučuk a některé další syntetické kaučuky. Pro gumárenské účely se používá mletá síra krystalická (kosočtverečná modifikace, jejíž molekuly jsou tvořeny osmičlennými kruhy S₈) nebo v menší míře polymerní forma síry, která je amorfni, tzv. síra nerozpustná. Tato síra má relativní molekulovou hmotnost 100 000 až 300 000, je nerozpustná v elastomeru a většině rozpouštědel, a při teplotě přibližně 100 °C se přemění v síru krystalickou. Nerozpustná síra se používá proti vykvétání síry na povrch. Gumárenská síra může mít různou velikost zrn a může obsahovat i část oleje pro snížení prašnosti nebo pro zlepšení dispergovatelnosti (pasty). Pro měkkou pryž se obvykle dává síra v koncentraci cca

0,25 až 5 dsK, pro tvrdou pryž cca 25 až 40 dsK. Samotná síťovací účinnost síry je malá a proto je nutný přídavek urychlovačů. Bez přísadků urychlovačů a aktivátorů musí zreagovat 40 – 60 atomů síry, aby vznikla 1 příčná vazba. Tzn. účinnost kolem 0,02.

Kaučuky s dvojnými vazbami je možno síťovat jak sírou, tak i peroxidy. Síťování sírou oproti síťování peroxidy, je výhodnější kvůli možnosti lepšího řízení kinetiky vulkanizace, větší volnosti při sestavování receptur, možnosti řízení délky vazeb mezi řetězci kaučuků, možnosti vulkanizace v přítomnosti kyslíku, lepším vlastnostem vulkanizátu za dynamického namáhání a z ekonomických důvodů - delší doba vulkanizace přináší nižší produktivitu výroby. Cena síry je relativně nízká v porovnání s peroxidy. (2,4,7)

▪ *Peroxidy*

Nasycené kaučuky nelze vulkanizovat sírou a jsou proto často vulkanizovány peroxidy. Peroxidy mohou být použity také pro některé typy fluorokaučuků, silikony, chloroprenové kaučuky a většinu nenasycených kaučuků. Vulkanizace pomocí peroxidů probíhá přes volné radikály, které odštěpují vodík z polymerního řetězce za vzniku makroradikálů, které mezi sebou reagují za vzniku příčných vazeb. Peroxid nahrazuje při vulkanizaci celý sírný vulkanizační systém (síra + ZnO + stearin + urychlovač). Hlavním kritériem pro volbu peroxidu a ovlivnění kinetiky vulkanizace je u peroxidické vulkanizace tzv. poločas rozpadu, tj. doba, za kterou se rozpadne polovina peroxidu při dané teplotě.

Výhodou peroxidické vulkanizace je možnost skladování směsí bez nebezpečí navulkanizace, vysoká rychlost vulkanizace při vysokých teplotách bez reverze, jednoduchá kovulkanizace s jinými polymery, reaktivními změkčovadly a monomery, lepší odolnost proti stárnutí za tepla a menší trvalou deformaci než sírné vulkanizáty.

Nevýhodou peroxidické vulkanizace je omezený výběr přísad kvůli jejich reakcím s peroxidy (antioxidanty, změkčovadla, pryskyřice), obtížné nastavení poměru zpracovatelská bezpečnost/rychlost vulkanizace, dlouhé doby vulkanizace při nižších teplotách, citlivost průběhu vulkanizace na přítomnost kyslíku a v neposlední řadě i vyšší cena. V praxi se z peroxidických činidel používají dialkylperoxidy (např. dikumylperoxid, ditercbutylperoxid) a diacylperoxidy (dibenzoylperoxid, p-chlor-benzoylperoxid).

- ***Donory síry***

Zde se řadí tiuramdisulfidy nebo tiuramtetrasulfidy, které plní funkci vulkanizačních činidel. Z ostatních organických sirných sloučenin se jako vulkanizační činidla používají morfoliny (ditiodimorfolin), které při vyšších teplotách uvolňují síru, snižuje se obsah polysulfidických vazeb, zvyšuje se obsah mono- a disulfidických vazeb, což má pozitivní vliv na odolnost vůči vysokým teplotám a trvalé deformaci. Základním zástupcem této řady je Sulfasan DTDM (Flexsys). (3,4)

1.1.3 Aktivátory a retardéry vulkanizace

- ***Aktivátory***

Aktivátory vulkanizace zvyšují účinnost síťování, tj. za stejných podmínek vulkanizace zvyšují koncentraci příčných vazeb. Do sirných vulkanizačních systémů je nutno přidat ZnO a stearin ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$), které spolu reagují a vytvářejí v kaučuku rozpustný stearan zinečnatý. Ten spolu s urychlovači značně zvyšuje rychlost sirné vulkanizace. Síťovou hustotu peroxidických vulkanizátů zvyšuje přítomnost vícefunkčních monomerů, jako jsou např. vícefunkční akryláty, metakryláty, triallylové sloučeniny a deriváty kyseliny maleinové. (4)

- ***Retardéry***

Retardéry jsou přísady schopné regulovat zpracovatelskou bezpečnost směsí a málo ovlivňují rychlost síťování a vlastnosti vulkanizátů. Používají se při zpracování kaučukových směsí, u kterých vznikají problémy s předčasným navulkanizováním směsi při zpracování. Nejčastěji se používaly látky snižující pH jako kyselina salicylová, kyselina fталová a její anhydrid. Ty však snižovaly rychlost vulkanizace a proto se dnes používají nové typy např. N-nitrozodifenylamin, N-cyklohexyltioftalimid. (3)

1.1.4 Urychlovače

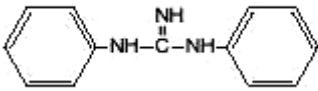
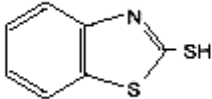
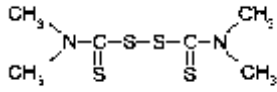
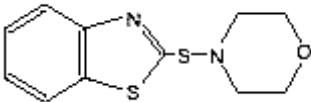
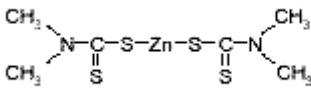
Vulkanizace sírou bez urychlovačů je pomalá a dostává se vulkanizát s nevyhovujícím pevnostním chováním a s nízkou odolností proti stárnutí. Urychlovače značně zvyšují rychlost síťování, dávkováním a kombinacemi urychlovačů lze řídit průběh vulkanizace, kombinace urychlovačů s různou koncentrací síry umožňují řídit vlastnosti sítě a snížení teploty vulkanizace účinkem urychlovačů umožňuje používat i organická barviva a vyrábět transparentní výrobky. Protože urychlovače zvyšují síťovací účinnost, lze při jejich použití podstatně omezit dávkování síry. Proti původně používaným 8 – 10 dsk síry stačí dnes 0,5 – 3 dsk. Tím se také zmenšilo množství volné síry ve vulkanizátu, která proto již na povrch pryže nevykvétá. Aktivita urychlovačů v procesu vulkanizace závisí na typu použitého kaučuku, konkrétního složení směsi a podmínek vulkanizace. Stejný urychlovač může být v různých směsích různě aktivní. (2,4)

Podle rychlosti vulkanizace se urychlovače dělí na:

- *pomalé* (guanidiny: DPG, DOTG; aldehydaminy: HMT, TTTA)
- *rychlé* (thiazoly: MBT, MBTS, ZMBT; sulfenamidy: CBS, MBS, TBBS, DCBS)
- *velmi rychlé* (thiuramy: TMTM, TMTD, TETD)
- *ultraurychlovače* (xantogénany: ZIX; dithiokarbamany: ZDMDC) (3)

S účinností vulkanizačních systémů klesá koncentrace polysulfidických příčných vazeb a roste koncentrace vazeb monosulfidických a disulfidických. Tím roste teplotuvzdornost a odolnost proti trvalé deformaci, klesá však i pevnost i tažnost, stejně jako odolnost proti dynamickému namáhání. Některé látky (organické disulfidy a tetrasulfidy) jsou schopny dodat síru potřebnou k vulkanizaci ze své vlastní chemické struktury, takže dávkování síry je možno snížit nebo se síra nemusí přidávat vůbec. Jsou to tzv. donory síry.

Tab. IV. Přehled základních urychlovačů (2,3,7)

Typ urychlovače	Vzorec	Název	Aktivační teplota
Guanidin		N,N'-difenyylguanidin (DPG)	135°C
Thiazol		2-Merkaptobenzothiazol (MBT), kaptax	120°C
Thiuram		Tetramethylthiuramdisulfid (TMTD), tiuram	110°C
Sulfenamid		2-(morfolinothio)-benzothiazol (MBS)	nad 135°C
Dithiokarbanát		Dimethyldithiokarbamat zinečnatý (ZDMDC)	90 – 100°C

Vulkanizační rychlost se musí vždy nastavit tak, aby byla dosažena:

- dostatečná zpracovatelská bezpečnost (aby směs nesít'ovala už během zpracování)
- vysoká rychlost vulkanizace
- dobré finální vlastnosti vulkanizovaných výrobků
- nízká cena použité směsi (4)

Tab. V. Charakteristika základních typů urychlovačů (16)

Typ urychlovače	Bezpečnost	Rychlost vulkanizace	Délka sirných můstků
Žádný	-	velmi pomalá	velmi dlouhá
Guanidiny	střední	střední	střední – dlouhá
Thiazoly	střední	střední	střední
Sulfenamidy	dlouhá	rychlý	krátká – střední
Thiuramy	krátká	velmi rychlý	krátká
Dithiokarbanáty	nejmenší	velmi rychlý	krátká

1.1.5 Plniva

Kaučuk, vulkanizační systém a změkčovaadlo tvoří *základní směs* schopnou zpracování a vulkanizace. Pryž získaná vulkanizací základních směsí má některé základní charakteristiky dané použitými elastomery, např. odolnost vůči olejům při použití butadienakrylonitrilového kaučuku, odolnost vůči přestupu plynů u butylového kaučuku apod. Vulkanizáty získané ze základních směsí by pro většinu technických účelů byly nepoužitelné, např. SBR vulkanizáty základních směsí mají nízké mechanické pevnosti – kolem 2 MPa. Základní směsi se těžko zpracovávají a pro většinu použití by byly příliš drahé. Proto se pro úpravu zpracovatelnosti, získání určitých fyzikálních vlastností a snížení ceny přidávají do kaučukových směsí *plniva*.

Plněním se rozumí přídavek většího množství přísad, nejčastěji práškových, do kaučukové směsi. Plniva samy o sobě vulkanizaci neumožňují. Plněné směsi obsahují menší množství kaučuku, ale při správné volbě plniva a jeho obsahu vyhovují plněné pryže svému účelu lépe než neplněné.

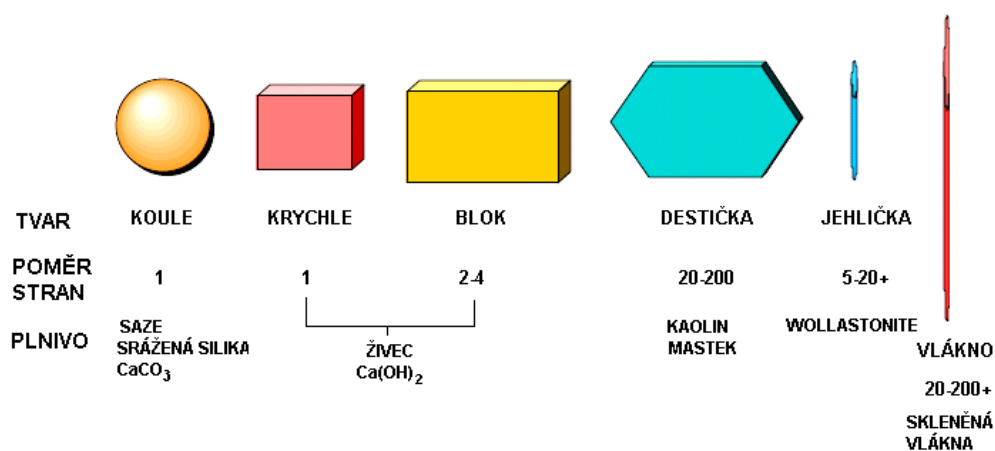
Přídavkem plniv se mění všechny vlastnosti nevulkanizovaných směsí a pryží. Mění se hustota pryže, její modul, tvrdost, pevnost v tahu, tažnost, odolnost proti opotřebení, dynamické vlastnosti apod. Některé vlastnosti se s rostoucím obsahem plniva mění monotónně: modul, tvrdost a hystereze plynule vzrůstají, odrazová pružnost klesá. Jiné vlastnosti se zprvu zlepšují až do určitého maxima a pak dalšími přídavky plniva zhoršují, zpravidla tomu tak bývá u pevnosti. (2,3,4,7) S plněním klesá plasticita a směsi se obtížněji hnětou a plniva s menšími částicemi snižují plasticitu větší mírou.

Výběr plniv určuje požadované vlastnosti směsí a pryží. Protože plniva ovlivňují prakticky všechny vlastnosti, dochází k neslučitelnosti vlastností, které je třeba řešit kompromisem. Např. při vysokém plnění aktivními plnivy za účelem dosažení dobré odolnosti proti opotřebení nemůže mít pryž zároveň nízký modul nebo vysokou odrazovou pružnost. (1)

Charakteristika plniv

Účinek plniv je dán obecnými základními charakteristikami, které mají vliv na výsledné vlastnosti kaučukové směsi resp. vulkanizátu:

- *průměrná velikost částic* – nízká průměrná velikost částic a zvýšený specifický povrch má největší vliv na zvýšení ztužujícího účinku plniva.
- *tvar a struktura částic* – anisometrické částice mají lepší ztužující vlastnosti než isometrické částice; míra ztužení vychází z většího specifického povrchu částic, který vede k větší ploše kontaktu mezi fázemi a k větší interakci plnivo-polymer
- *povrchová aktivita* – částice s vyšší povrchovou aktivitou ztužují více než s nízkou povrchovou aktivitou (3,4,15)



Obr. 2. Základní idealizované tvary částic plniv (6)

Rozdělení plniv

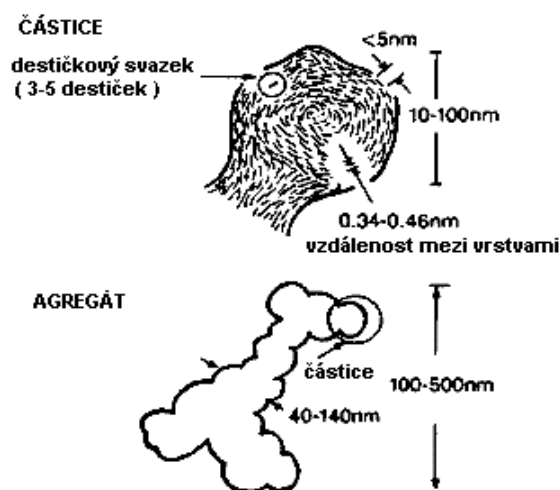
Rozdělení plniv na *aktivní* a *neaktivní* je jen konvenční, neexistuje plnivo, které by bylo úplně inertní. Protože se ztužující účinek plniv v závislosti na jejich vlastnostech plynule mění, lze plniva rozdělit i na *ztužující* (např. jemné saze, srážená silika), *poloztužující* (např. hrubé saze, srážený CaCO_3 , tvrdý kaolin) a *neztužující* (např. měkký kaolin, mastek). Z praktického hlediska se rozlišují na *saze* a *světlá plniva (minerální)*.

Saze

Saze jsou nejdůležitějším plnivem pro gumárenské směsi a většina sazí se používá jako plnivo při výrobě pneumatik. Použitím sazí se umožní využití pryží pro běžné aplikace, které by bez obsahu ztužujících plniv nebyly možné. Saze výrazně ovlivňují důležité

mechanické vlastnosti pryže, zejména modul, strukturní pevnost, tvrdost, tažnost, odolnost proti oděru, valivý odpor, záběrové vlastnosti, dynamické vlastnosti a odolnost proti únavě.

Většina gumárenských sazí obsahuje kolem 98 % uhlíku, zbytek tvoří kyslík, vodík, dusík, síra a anorganické látky vyjádřené obsahem popela. Saze se vyrábějí z organických látek, jejich nedokonalým spalováním resp. tepelným rozkladem uhlovodíkových sloučenin za vysokých teplot.(2,3,4)



Obr. 3. Struktura primární sazové částice a agregátu (10)

Ztužující saze se skládají ze *základních částic* tvaru koule, přibližně sférického tvaru, které mohou být spojeny v různém rozsahu do *agregátů*. Základní sazové částice jsou tvořeny uhlíkovými krystality, což jsou z uhlíkových atomů uspořádané grafitické vrstvy. *Primární strukturní agregáty* mají tvar řetězců nebo trojrozměrně rozvětvených útvarů, které odolávají mechanickému rozrušení a zachovávají se bez podstatných změn během zpracovatelských procesů včetně míchání. Agregáty a částice mohou dále tvořit van der Waalsovými silami vázané *aglomeráty* velikosti nad 5 μm . Sekundární vazby vytvářející aglomeráty jsou slabší než vazby v primární struktuře agregátů a méně odolávají mechanickému narušení. (1,2)

Ztužující účinek sazí je vysvětlován jako působení primárních a sekundárních mezimolekulárních sil mezi polymerními řetězci kaučuku a povrchem částic plniva, proto jsou pro velikost ztužujícího účinku důležité *faktory* ovlivňující interakci mezi sazemí a polymerní maticí. Existence primárních chemických vazeb je dokazována vznikem

vázaného kaučuku při procesu míchání a souvisí s povrchovou aktivitou sazí. Vázaný kaučuk lze experimentálně stanovit jako obsah nerozpustného sazového gelu v zamíchané směsi, kde část kaučuku tvoří se sazemi ještě před vulkanizací trojrozměrnou síťovou strukturu, která odolává působení rozpouštědla.

Zastoupení sekundárních vazeb kaučuk-plnivo v pryži je prokazováno Mullinsovým jevem. Při opakovaném tahovém namáhání plněné pryže je k dosažení stejného protažení v následujícím cyklu potřeba nižší napětí než v cyklu předchozím až se napětí ustálí na určité hodnotě. Po určité době zotavení, kterou lze zkrátit ohřevem, nabývá pryž původních vlastností. Potvrzením existence fyzikálních vazeb je skutečnost, že tyto vazby lze mechanicky narušit a po odstranění namáhání se vazby po určité časové prodlevě opět obnovují. (5) Na interakci mezi kaučukem a sazemi mají různý účinek rozdílné vlastnosti sazí a tím ovlivňují konečné mechanické vlastnosti plněné pryže.

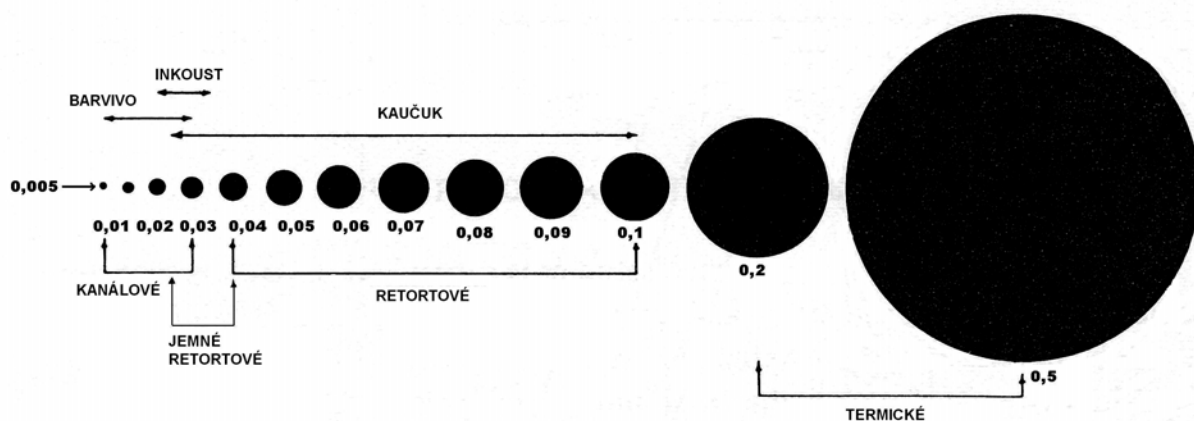
Hlavními faktory, na kterých závisí stupeň interakce kaučuk – saze jsou:

1. velikost a měrný povrch částic
2. struktura sazí
3. aktivita povrchu

1) Velikost a měrný povrch částic – tzv. extenzivní faktor

Hodnotou měrného povrchu sazí a jejich koncentrací v kaučuku je dána velikost styčné plochy mezi sazemi a kaučukem. Měrný povrch je určen velikostí základních částic a nemá přímý vztah k velikosti primárních agregátů. Velikost částic a měrný povrch ovlivňuje zejména ztužující účinek sazí, který je tím větší, čím menší jsou částice a čím větší je jejich povrch. S rostoucím měrným povrchem a klesající velikostí částic se při stejném plnění směsi dosahuje lepší odolnosti proti opotřebení, pevnosti v tahu, strukturní pevnosti a tvrdosti než při použití sazí s menším měrným povrchem, zhoršují se však dynamické vlastnosti pryže, zvyšují se hysterezní ztráty.

Malé částice se obtížně dispergují, díky větším silám mohou snadno vytvářet aglomeráty, které se velmi špatně rozmíchávají. Při míchání směsí se sazemi tvořenými



malými částicemi rychle vzrůstá viskozita, roste spotřeba energie, směsi se více zahřívají a zkracuje se zpracovatelská bezpečnost. Měrným povrchem sazí je v jisté míře určena také vodivost směsi a vulkanizátu. (2,3)

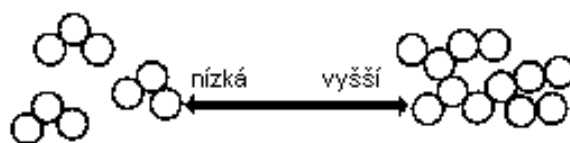
Obr. 4. Schematické znázornění velikostí primárních částic pro různé druhy sazí v μ (8)

2) Struktura sazí – tzv. geometrický faktor

Struktura sazí výrazně ovlivňuje zpracovatelnost směsí, viskozita směsí s rostoucí strukturou stoupá, směsi se více zahřívají. Saze s nízkou strukturou se hůře dispergují než saze tvořící agregací větší strukturní útvary, u sazí s vyšší strukturou probíhá proces vmíchání do kaučuku pomaleji a obtížněji, vyžadují delší míchací cyklus, ale dosahuje se lepší dispergace. Vyšší struktura sazí dává lepší vlastnosti směsi při vytlačování a válcování, menší narůstání za hubicí, hladší povrch, menší deformace, rozměrovou stálost, ostrost hran. Směsi plněné sazemi s vyšší strukturou mají hladší povrch a méně se srážejí

Ve vulkanizátech má struktura významný vliv na modul, který se výrazně zvyšuje za předpokladu, že saze mají vysokou povrchovou aktivitu. Vliv struktury na ostatní mechanické vlastnosti, zejména na odolnost proti opotřebení je dán zlepšenou schopností dispergace částic s vyšší strukturou. Struktura vyjadřuje stupeň v jakém se primární agregáty odchylují od kulového tvaru. Čím je odchylka od kulového tvaru větší, tím je

vyšší struktura, uspořádání v prostoru je méně husté a tím je větší volný objem mezi částicemi. Stanovení tohoto prázdného prostoru je způsob jak charakterizovat strukturu sazí. Pro kvantitativní určení struktury se používá metoda *dibutylftalátová absorpce (DBP)* nebo-li *olejové číslo sazí*.



Obr. 5. Struktura sazí (15)

Dibutylftalát se z byrety přidává do známého množství sazí a směs se promíchává. Při konci titrace se vytvoří souvislá pasta (ruční metoda). DBP lze stanovit i automaticky použitím absorbometru CABOT, kdy se konec titrace projeví náhlým zvýšením odporu vůči hnětení (krouťací moment). Výsledek se uvádí v cm^3 DBP na 100 g sazí.

3) Aktivita povrchu, tzv. intenzivní faktor

Aktivita povrchu je dána chemickým složením povrchu sazí, které ovlivňuje vulkanizaci. Kyselost sazí je dána obsahem kyslíku, který je vázán na povrchu částic v průběhu výroby za vzniku kyslíkatých funkčních skupin. Obsah kyslíku a kyselost souvisí s měrným povrchem částic. Kyselé saze vulkanizaci zpomalují, zvyšují bezpečnost proti navulkanizování, snižují modul, alkalita sazí vulkanizaci urychluje. Chemické složení povrchu ovlivňuje také ztužení, je-li aktivita povrchu vysoká, projevuje se kladný vliv struktury na některé vlastnosti vulkanizátu. Obsah kyslíkatých funkčních skupin má vliv také na vodivost směsi a pryže, větší obsah těchto skupin vodivost omezuje. (2,3)

▪ Označení a klasifikace sazí

Dlouho se pro klasifikaci sazí používal způsob, kde se uváděl výrobní postup a připojovaly se údaje o vyznačených vlastnostech, které saze dávají směsím nebo

vulkanizátům. K označení se přitom používaly počáteční písmena anglických názvů těchto vlastností.

V současnosti se pro identifikaci druhu sazí používá *klasifikační systém ASTM D 1765*. Tento systém používá čtyřmístný kód, který se skládá z jednoho písmene a tří číslic. Písmeno N (*angl. normal*) znamená, že rychlost vulkanizace kaučukové směsi plněné těmito saze je normální. Písmeno S (*angl. slow*) označuje pomalou vulkanizaci.

První číslice charakterizuje rozmezí, v kterém se pohybuje velikost částic, resp. jejich měrný povrch. Např. číslo 1 znamená velikost částic v rozmezí 11 – 19 nm, zatímco číslo 9 znamená průměrnou velikost částic 201 – 500 nm. Rozmezí velikosti části je volené tak, aby přibližně odpovídalo typu sazí podle staré klasifikace. Druhá a třetí číslice charakterizují rozdíly ve specifickém povrchu, struktuře a dalšími charakteristikami a jsou přidělovány komisí ASTM. Platí pravidlo, že pokud saze mají standardní strukturu, 2. číslice je stejná jako 1. Je-li struktura vyšší, je 2. číslice větší než 1. Pokud je struktura nižší než standardní, je 2. číslice menší než 1. (3,15)

Tab. VI. Přehled některých druhů sazí podle ASTM klasifikace (12)

Označení ASTM	Typ	Specifický povrch [nm]	Aktivní povrch [m ² /g]	DBP index [cm ³ /100g]
N110	SAF	20 - 25	143	113
N220	ISAF	24 - 33	119	114
N330	HAF	28 - 36	79	102
N326	HAF	28 - 36	81	72
N347	HAF-HS	28 - 36	83	124
N550	FEF	39 - 55	42	121
N762	SRF-LM	70 - 96	28	57
N990	MT	250 - 350	9	43

▪ ***Druhy, výroba a vlastnosti sazí***

1. Retortové saze (angl. furnace carbon black)

Jsou v gumárenském průmyslu nejpoužívanějším druhem, tvoří 90 % spotřeby sazí. Vyrábějí se nedokonalým spalováním predehřátých plynných a kapalných uhlovodíků pomocí hořáků v pecích (retortách) ze regulovaného přívodu vzduchu při teplotách

1200 – 1500 °C. Saze suspendované ve spalných plynech jsou z pece plynule odváděny, chladí se vodní sprchou, separují se v cyklonech a pytlových filtrech. Produktem jsou vysoce čisté saze, u nichž lze změnou výrobních podmínek řídit jejich velikost, strukturu i aktivitu, vlastnosti jsou ovlivněny množstvím přiváděného vzduchu, teplotou, délkou setrvání v plameni. Retortové saze se agregují do vyšších struktur, pomaleji se vmíchávají do směsí, ale dosahuje se lepšího stupně dispergace, jsou vhodné do namáhaných pryží, směsi mají dobré zpracovatelské vlastnosti. Díky nižšímu obsahu kyslíkatých sloučenin na povrchu jsou alkalické, proto jsou směsi více náchylné k navulkanizování a vyžadují bezpečný vulkanizační systém.

2. Termické saze (thermal carbon black)

Vznikají tepelným rozkladem plyných nebo zkapalněných plyných uhlovodíků (1200 °C). Tepelný rozklad probíhá ve vyhřátých komorách bez přístupu vzduchu, z komory jsou saze odnášeny plynem (vodíkem), chlazeny vodní sprchou a zachycovány v cyklonech, usazovacích komorách nebo na filtrech. Termické saze mají velké částice, málo vyvinutou primární strukturu a malou povrchovou aktivitu. Pryže s termickými sazemi mají nízký modul, jsou vhodné pro dynamické namáhání, méně se zahřívají, mají dobrou tažnost. Pro dosažení vyšší pevnosti je nutné vyšší plnění.

3. Acetylenové saze (acetylene carbon black)

Vyrábějí se tepelným rozkladem acetylenu při 800 °C v trubkovém reaktoru za vzniku uhlíku a vodíku a je zachycován v cyklonech. Acetylenové saze lze vyrábět také vysokotlakým způsobem, kdy se surovina stlačí na 1 MPa a přivede se k explozi elektrickou jiskrou. Tento druh sazí má velkou čistotu, větší částice a vysoký stupeň primární struktury. Při použití ve směších dávají dobrou zpracovatelnost, mají malý ztužující účinek. Díky své struktuře, měrnému povrchu a aktivitě jsou vhodné pro výrobu vodivých pryží.

4. Kanálové saze (channel carbon black)

K výrobě se používá zemní plyn, který se přečišťuje a spaluje se na velkém množství malých hořáků za omezeného přístupu vzduchu. Plyn se postupně rozkládá na uhlík

a vodík, částice uhlíku jsou zachycovány na povrchu pohybujících se traverz, odkud jsou uvolňovány přitlačnými škrabkami. Vlastnosti sazí lze regulovat tvarem hořáků, vzdáleností hořáků od traverz, množstvím přiváděného vzduchu. Kanálové saze mají velký obsah kyslíku, který se váže na jejich povrch při výrobě z okolního vzduchu. Díky obsahu kyslíku jsou kanálové saze kyselé, což zaručuje větší bezpečnost proti navulkanizování při zpracování směsí. Sazové částice jsou jemné, struktura je středně vyvinutá, dávají dobrou odolnost proti opotřebení, pevnost i strukturní pevnost, jsou vhodné pro pryže soudržné s kovy a nevodivé pryže. Výroba kanálových sazí je málo ekonomická a zatěžuje životní prostředí, probíhá hlavně při zužitkování přebytků plynu v odlehlých ropných polích.

5. Lampové saze (lamp carbon black)

Vyrábějí se nedokonalým spalováním kapalných nebo roztavených paliv na litinových pánvích, zplodiny jsou odváděny do usazovacích komor nebo cyklónů a filtrů. Lampové saze mají částice o velikosti 160 – 200 nm, mají vyvinutou primární strukturu, ve směsích dávají dobrou zpracovatelnost, pryže mají dobré dynamické vlastnosti a málo se zahřívají (2,16).

Světlá plniva (minerální)

U minerálních světlých plniv jsou rozdíly v chemickém složení, struktuře i ve způsobu výroby větší a zásadnější, mají mnohem větší rozsah velikostí částic, než sortiment sazí pro gumárenské účely. Různé druhy světlých plniv vyráběné stejným způsobem se nechovají v kaučukových směsích stejně. Z těchto důvodů doposud nebyla zavedena podrobná a potřebám gumárenského průmyslu vyhovující klasifikace světlých plniv. Základním parametrem, kterým však lze charakterizovat každé plnivo jak saze, tak i minerální světlá plniva, je *velikost částic*.

Na tomto principu velikosti částic se dají klasifikovat světlé plniva podle jejich ztužujícího účinku v kaučuku:

1. Plniva s průměrnou velikostí částic *větší než 5 μm* ; velmi hrubé a podstatně zhoršují mechanické vlastnosti vulkanizátů, *používají se výjimečně*.
2. Plniva s velikostí částic *mezi 1– 5 μm* ; nezvyšují pevnost, ale také ji ani při větším plnění nezhoršují, lze je nazvat také jako zřed'ovadla. Patří zde *křída, mikromletý vápenec, měkký kaolin apod.*
3. Plniva s průměrnou velikostí částic *pod 1 μm* ; zlepšují mechanické vlastnosti. Lze je charakterizovat jako poloztužující plniva. Patří zde *tvrdý kaolin a srážený uhličitán vápenatý. Oxid zinečnatý a titaničitý* svou povahou zde také patří, ale pro jejich vysokou cenu se jako plniva uplatňují jen zřídka.
4. Plniva s průměrnou velikostí částic *menší než 0,1 μm* ; podstatně zvyšují pevnost vulkanizátů, zlepšují další mechanické vlastnosti. Lze je charakterizovat jako skupinu ztužujících plniv. Patří zde *jemné typy sráženého uhličitánu vápenatého, křemičitany hlinité, křemičitan vápenatý, hydratovaný (srážený) oxid křemičitý a oxid křemičitý připravený pyrogenním způsobem (bezvodý)*. (3)

Nejdůležitějšími fyzikální vlastnosti určující chování minerálních světlých plniv v kaučukové směsi nebo vulkanizátu jsou:

1. velikost a měrný povrch částic
2. tvar a stupeň sekundární struktury částic
3. pórovitost částic
4. aktivita povrchu

1) Velikost a měrný povrch částic

Podobně jako u sazí velikost částic rozhoduje o ztužujícím účinku. Čím menší jsou částice plniva, tím větší je velikost jejich měrného povrchu a roste stupeň ztužení vulkanizátu. Rozhodujícím faktorem pro míru ztužení je celková velikost mezifázového povrchu polymer-plnivo a je určena měrným povrchem plniva a jeho dávkováním. Měrný povrch světlých plniv kolísá od 1 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (hrubé minerální plniva) až do 100 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

(pyrogenní oxid křemičitý). Důležitá je i distribuce velikostí částic. Úzká distribuce je žádoucí u všech typů světlých plniv a zaručuje se kvalitním tříděním.

2) Tvar a stupeň sekundární struktury částic

Jako u sazí, závisí tvar částic a stupeň sekundární struktury (anizotropie částic) světlých plniv na způsobu výroby. Sekundární strukturou se rozumí odchylka primárních agregátů plniva od kulového tvaru a velikost těchto agregátů, resp. průměrný počet primárních částic plniva v jednom primárním agregátu (viz. Obr. 2. Základní idealizované tvary částic plniv na str. 20). Stupeň sekundární struktury se podobně jako u sazí hodnotí dibutylftalátovou absorpcí (DBPA), nebo měřením stlačitelnosti suchého plniva se zjišťuje volný prostor mezi částicemi plniva.

3) Pórovitost částic

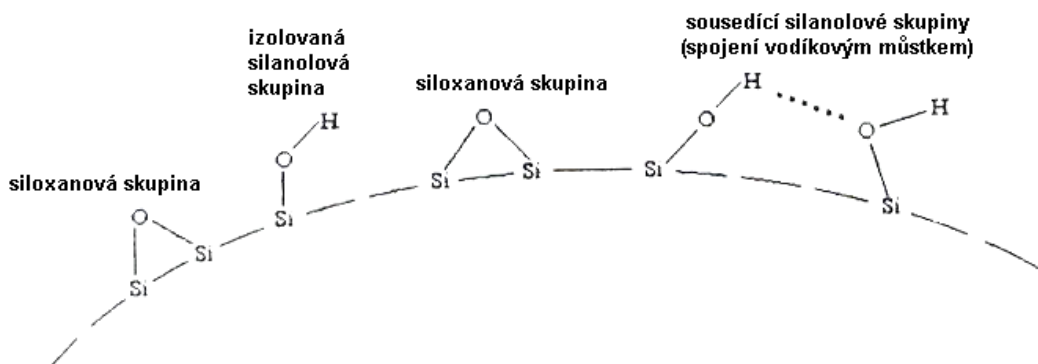
Mikropóry na povrchu některých světlých plniv zmenšují efektivní venkovní povrch částice, který je smáčen segmenty kaučukové molekuly a tím důležitý pro uplatnění ztužení. Do mikropórů také mohou pronikat některé nízkomolekulární složky kaučukových směsí, např. urychlovače, čímž se systém ochuzuje o aktivní složky.

V případě syntetických křemičitanových plniv ovlivňuje mikropórovitost také chemické chování povrchu, neboť aktivní povrchové skupiny uzavřené v pórech nemohou reagovat s polymerem. Např. pyrogenní oxid křemičitý je dokonale nepórovitý až do velikosti měrného povrchu $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, čímž se liší od pórovitých částic sráženého SiO_2 , u kterého může být až 30 % povrchu v pórech. (2,3,6)

4) Aktivita povrchu

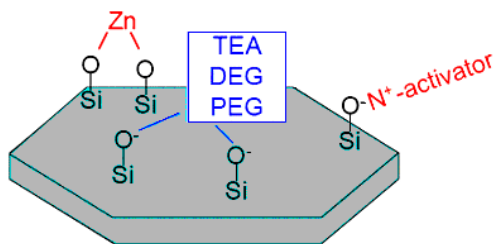
Aktivní místa na povrchu plniv umožňují chemické reakce mezi polymerem a plnivem. Na rozdíl od sazí, které obsahují na povrchu karboxylové a další organické funkční skupiny, jež zvyšují interakci polymer–plnivo, světlá plniva mají nižší specifickou aktivitu povrchu a tím i menší afinitu ke kaučukům. Proto se světlá plniva různě povrchově modifikují. Silika, kaolin a křemičitá plniva obsahují silikátové skupiny (SiO_2), které hydrolyzují na skupiny silanolové ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$). Tyto silanolové skupiny se chovají jako kyseliny ($\equiv\text{SiO}-\text{H}^+$) a jsou chemicky reaktivní. Sousedící silanolové skupiny spolu reagují

prostřednictvím vodíkových můstků a jsou málo reaktivní. Dále povrch obsahuje siloxanové ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$), které jsou nepolární a velmi stabilní a nejsou významné pro chemickou reaktivitu povrchu.



Obr. 6. Chemické skupiny na povrchu oxidu křemičitého (6)

Silanolové skupiny reagují s aminy, alkoholy a železitými ionty a plniva také obsahují vázanou vodu na povrchu částic, která snižuje reaktivitu těchto silanolových skupin. Při míchání směsí se tato voda odpařuje a povrch se stává reaktivnějším. Některé reakce silanolových skupin mohou mít významný vliv na vlastnosti gumárenské směsi, převážně s vulkanizačními činidly. Většina urychlovačů používaných při sírové vulkanizaci obsahuje aminoskupiny. Výrazná adsorpce nebo reakce s částicemi plniv může snížit množství urychlovačů potřebných pro vulkanizační systém. Může dojít ke snížení rychlosti vulkanizace a stupně vulkanizace. Podobný efekt mají i reakce zinečnatých iontů s částicemi plniva. Z důvodů těchto reakcí je zapotřebí zvýšení vulkanizační rychlosti přibližně o 15 – 25 %. Avšak tento negativní efekt na vulkanizační systém lze redukovat nebo úplně odstranit přidáním dalších chemických činidel, která jsou schopna se navázat na silanolové skupiny a tím snížit jejich reaktivitu. Za tímto účelem se používají trietanolamin (TEA), dietylglykol (DEG) a vysokomolekulární polyetylglykol (PEG). Tyto látky se přidávají do směsí přednostně před přidáním vulkanizačního systému. (6)



Obr. 7. Způsob redukce reaktivnosti silanolových skupin (6)

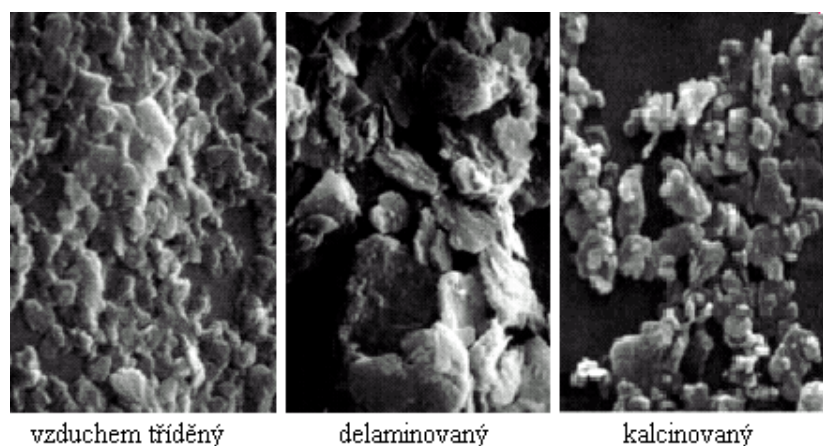
▪ ***Kaolin***

Kaoliny jsou hydratované křemičitany hlinité ze skupiny přírodních jílů s vrstevnatou strukturou a obecným vzorcem $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Skutečné složení se mění podle naleziště, kromě oxidu křemičitého a oxidu hlinitého se mění i poměr ostatních oxidů, které nahrazují Al_2O_3 . Na trhu existuje velká nabídka různých kaolinů, které se odlišují od výrobce k výrobcí neboť každý výrobce kaolinu používá různá zařízení a metody. Úprava kaolinu pro gumárenské účely spočívá v třídění vytěžené suroviny plavením, frakcionováním odstředěním v hydrocyklónech nebo suchou frakcionací proudem vzduchu.

Podle způsobu přípravy se kaoliny dělí na:

- vzduchem tříděné
- zpracované za mokra
- kalcinované
- povrchově upravené

Frakcionací se připravuje řada různých druhů lišících se od sebe velikostí a distribucí částic. Typy zpracované *za mokra* (pomocí hydrocyklonu) jsou dražší, ale kvalitnější než *vzduchem tříděné typy*. Kalcinovaný kaolin (žháním při 700 – 1000 °C zbavený vody) dává směsi s dobrými elektroizolačními vlastnostmi. Některé další vlastnosti vulkanizátů zlepšuje *povrchová úprava* použitého kaolinu. Zvláštní případ představují *delaminované* kaoliny, které dávají velmi nízké propustnosti pro plyny a páry.



Obr. 8. Mikrosnímky kaolinů (6)

Kaoliny se dělí na měkké (*soft clay*) a tvrdé (*hard clay*) typy. Tvrdé kaoliny mají menší průměrnou velikost částic a proto vyšší ztužující účinek než měkké kaoliny. Využití kaolinu spočívá ve výrobě podrážek obuvi, těsnících desek, nánosování válců, nátěrových hmot a jako příměs při výrobě cementu pro zvýšení jeho životnosti. Kalcinované kaoliny, zvláště některé speciálně povrchově upravené se používají k zlepšení elektrických vlastností PVC, jinak jsou většinou používány v izolacích elektrických kabelů, které mohou být používány při napětí více než 75 kV. (3,4,13)

▪ ***Srážený oxid křemičitý SiO_2 (silika)***

Srážená silika je amorfní formou SiO_2 a výroba je založena na okyselení roztoku křemičitanu sodného různými činidly (např. H_2SO_4). V procesu srážení siliky vznikají nejprve přibližně kulové primární částice (podobně jako u sazí) a následně se vytvářejí jejich agregáty a aglomeráty. Povrch siliky mimo obvyklé množství 4 – 8 % adsorbované a vázané vody obsahuje siloxanové skupiny a silanolové skupiny, kterými je určen chemický charakter. Silanolové skupiny na povrchu siliky jsou reaktivní. Praktický význam mají zatím jen jejich modifikační reakce s organosilany. Částice siliky v kaučukové matrici vytvářejí pevnější částicovou síť než částice sazí. Pevnější částicová síť siliky se u nesetřované směsi projeví vyšší viskozitou, než mají sazové kaučukové směsi.

V současnosti má silika největší význam v kombinacích s difunkčními organosilany v běhounových směsích pro pneumatiky se zlepšenými dynamickými vlastnostmi.

Ve směsích se základem roztokového SBR silika zlepšuje valivý odpor a adhezi za mokra, další rozsáhlé použití je v nánosových směsích na ocelové kordy, běhounových pláštů nákladních vozidel. *Pyrogenní SiO₂* je plnivo mimořádně čisté, s velkým ztužujícím účinkem, proto je daleko dražší než srážená silika. V gumárenství se používá převážně jako plnivo do silikonových kaučuků. (3,4,14)

1.1.6 Změkčovadla

Změkčovadla jsou přísady snižující tuhost kaučukové směsi a upravující její zpracovatelnost. Při vyšším dávkování plniv by ještě v neztvrdlém stavu viskozita směsi vzrostla natolik, že by to ohrozilo její zpracovatelnost. Pro je třeba viskozitu snížit a za tímto účelem se do směsi přidávají změkčovadla. Nejčastěji jde o produkty ropného původu (minerální oleje, parafin, asfalty, vosky), produkty uhelných dehtů (oleje, pryskyřice, smoly), produkty zpracování dřeva (smrkový dehet, kalafuna), syntetická změkčovadla (estery, pryskyřice), látky rostlinného a živočišného původu (oleje, tuky, vosky) (7).

Změkčovadla snižují mezimolekulární síly mezi řetězci kaučuku a zvyšují jeho deformovatelnost. Při nízkých koncentracích urychlují změkčovadla dispergaci plniv ve směsi. Při vyšším dávkování snižují viskozitu a elasticitu směsi a tím snižují i spotřebu energie při zpracování (nižší teplota při míchání). Změkčovadla snižují cenu směsi hlavně proto, že umožňují vyšší dávkování plniv. (3,4)

Tab. VII. Rozdělení olejů na základě VHK a viskozity (3)

Viskozitně hustotní konstanta	Třída	Označení	Kinematická viskozita při 100 °C v.10 ⁶ [m ² .s ⁻¹]
0,79 - 0,82	A	parafinický	3,0
0,82 - 0,85	B	relativně parafinický	3 - 6
0,85 - 0,90	C	naftenický	6 - 12
0,90 - 0,95	D	relativně aromatický	12 - 24
0,95 - 1,00	E	aromatický	24 - 48
1,00 - 1,05	F	vysoce aromatický	48 - 96
nad 1,05	G	extrémně aromatický	nad 96

K charakterizaci olejů se používá *viskozitně hustotní konstanty (VHK)*. Její hodnotu lze odečíst z monogramu, je-li známa hustota oleje při 15 °C a kinematická viskozita při 99°C. Oleje se dále hodnotí *anilinovým bodem (AB)*, který je definován jako nejnižší teplota, při níž je zkoumaný vzorek oleje ještě dokonale mísitelný se stejným objemem anilinu. AB nezávisí jen na chemickém složení ale také na molekulové hmotnosti. Čím nižší je anilinový bod, tím je olej snášenlivější s kaučukem a tím agresivněji botná pryž. (7)

Tab. VIII. Relace mezi VHK a AB (7)

Typ oleje	VHK	AB
parafinický	0,79	115
naftenický	0,89	71
aromatický	0,96	21

1.1.7 Antidegradanty

Vulkanizáty podobně jako jiné materiály mění časem své mechanické vlastnosti, převládají nepříznivé změny označované jako stárnutí. Stárnutím se nevratně mění řada vlastností, jako je pevnost, tažnost, modul, tvrdost, projevují se i změny povrchu. Proto se do směsí přidávají přísady jako *antioxidanty a antiozonanty*, které mají uvedené změny zpomalovat, aby si výrobek uchoval své užité vlastnosti určené skladbou směsí a vulkanizací co nejdéle.

Hlavním činitelem při stárnutí je kyslík, který je ve vulkanizátu přítomen v koncentraci dostačující pro průběh chemických reakcí. Odolnost vulkanizátů proti degradaci je dána především chemickou strukturou použitého kaučuku. Např. dienové kaučuky jsou (vzhledem k vysoké reaktivitě dvojných vazeb) napadány kyslíkem a ozonem daleko silněji než nasycené kaučuky. Na stárnutí mají vliv i vlastnosti sítě. Sírné systémy s nižším obsahem síry nebo produkty peroxidické vulkanizace dávají obvykle lepší odolnost proti stárnutí a zvýšeným teplotám než konvenční vulkanizační systémy.

Antioxidanty (AO) zpomalují stárnutí vulkanizátu tím, že samy oxidují na bezbarvé (u nezbarvujících AO - fenoly) nebo na barevné (u zbarvujících AO - aminy) produkty, které jsou obvykle relativně stálé. Antioxidanty přerušující kinetický řetězec blokují

peroxidické radikály, zatímco tzv. preventivní AO reagují již s primárně vznikajícími hydroperoxidy.

Antiozonanty difundují na povrch vulkanizátu, kde reagují s ozonem, který neproniká do hloubky. K fyzikální ochraně proti ozonu se používají vosky, které vykvétají na povrch. Pro dynamicky namáhané výrobky se vosky kombinují s chemickými antiozonanty. Ozonuvzdornost kaučuků roste s jejich rostoucí nasyceností.

Nejdůležitějšími antidegradanty, které se používají při výrobě pláštů jsou Poly-1,2-dihydro-2,2,4-trimetlychinolin (TQM), N-izopropyl-N'-fenyl-p-fenyldiamin (IPPD), N-(1,3-dimetylbutyl)-N'-fenyl-p-fenyldiamin (6 PPD). (2,3,4)

1.2 Způsob přípravy kaučukové směsi

1.2.1 Charakteristika procesu míchání

Vlastnosti vulkanizátů určuje druh, množství složek ve směsi a podmínky zpracování. Míchání je složitý proces, během kterého se působením mechanických sil složky jednotlivých přísad vzájemně promíchávají a vytvářejí různě homogenní směsi. Míchání musí zajistit stejné rozložení jednotlivých složek v každém objemu směsi, tj. dobrou dispergaci a distribuci.

Míchání není pouze mechanický proces, dochází při něm také k vzájemnému působení jednotlivých komponent, uplatňují se fyzikálně chemické procesy vzájemné interakce mezi kaučukem, plnivem a jinými přísadami. Při míchání může vlivem velkých smykových sil nastat trhání makromolekul kaučuku a vznik volných radikálů, které potom mohou iniciovat chemickou reakci kaučuku s přísadami nebo s jinými radikály. Vznik kaučukových radikálů a jejich reakce s částicemi plniva napomáhá jejich ztužujícímu účinku. U některých směsí se určité vlastnosti dosáhnou jen při nedokonalém rozmíchání složek (např. elektrická vodivost sazových směsí, odolnost proti oděru směsí z několika kaučuků). (4,5)

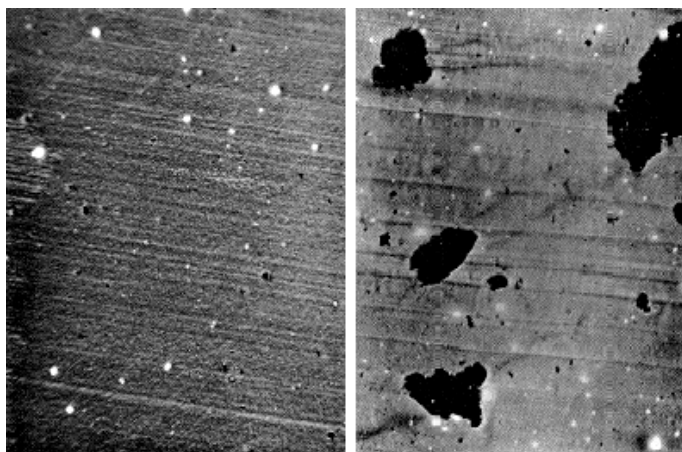
Požadavky na míchání:

- dosáhnout dostatečného rozložení složek ve směsi
- dobré řízení teploty
- zajistit co nejkratší míchací dobu

1.2.2 Dispergace a distribuce plniv

Vmíchávání plniv do kaučuku je energeticky náročný a složitý proces. Funkce míchacího procesu spočívá z velké části v dispergaci a distribuci složek tak, aby získaná směs byla dostatečně homogenní. Při míchání sazí s kaučukem jsou saze ve formě velkých aglomerátů. Během jejich dispergace (zjemňování pevné fáze na menší částice) se aglomeráty postupně zmenšují až na velikost 1 μm . Při dávkování plniva na míchacím stroji se obvykle objevuje *první maximum* závislosti krouticího momentu na čase. Vzduch je vytlačován z prostor mezi částicemi plniva, což vede k postupnému zmenšování objemu směsi a poklesu krouticího momentu. Počínající smáčení povrchu částic plniva kaučukovými řetězci umožňuje zlepšený přenos smykových sil na aglomeráty a tím i urychlení jejich odbourávání. Dobrý kontakt kaučuk–plnivo a částečné vtlačení polymerní taveniny do prázdných prostor v aglomerátech zvyšuje postupně viskozitu kaučukové směsi a průběh krouticího momentu má zde *druhé maximum*. Čas potřebný pro dosažení tohoto druhého maxima se používá jako zpracovatelská charakteristika sazových kaučukových směsí (*angl. Black Incorporation Time – BIT*).

Finální stupeň dispergace plniv závisí nejen na specifických charakteristikách (morfologie a povrchová aktivita plniva, makro- i mikrostruktura polymeru), ale také na postupu a podmínkách míchání jako jsou čas, teplota, výkon, otáčky rotoru a na samotných vlastnostech kaučuku (distribuci M_w). Během dalšího míchání jsou zbylé aglomeráty a agregáty rovnoměrně rozděleny ve směsi. Dispergace a distribuce částic plniva se během míchání navzájem překrývají a rostoucí počet malých částic se účastní vzniku různých klastrů plniv a vzniku tzv. částicové sítě ve směsi. (3,4,9)



Obr. 9. Příklad dobré (vlevo) a špatné (vpravo) disperze ISAF sazí v SBR kaučuku (8)

1.2.3 Zařízení pro míchání kaučukových směsí

Gumárenské směsi je možné připravovat na dvouválcích, v hnětičích nebo kontinuálních hnětičích, při dvoustupňovém míchání se používá kombinace těchto zařízení.

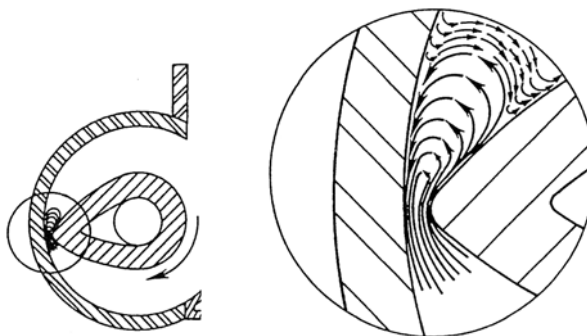
1) *Míchání na dvouválcích*

Směs se promíchává mezi dvěma válci, kde vlivem skluzu vznikají smyková napětí. Ve štěrbině se vytvoří návalek, homogenizace se dosahuje prořezáváním a překládáním vrstvy směsi opásávající přední válec. Tento způsob míchání je málo produktivní, k přípravě směsí se používá hlavně v laboratorních podmínkách. Při průmyslové výrobě se používá dvouválců zařazeného v lince za hnětičem k ochlazení směsi, domíchání vulkanizačních přísad a homogenizaci. (7)

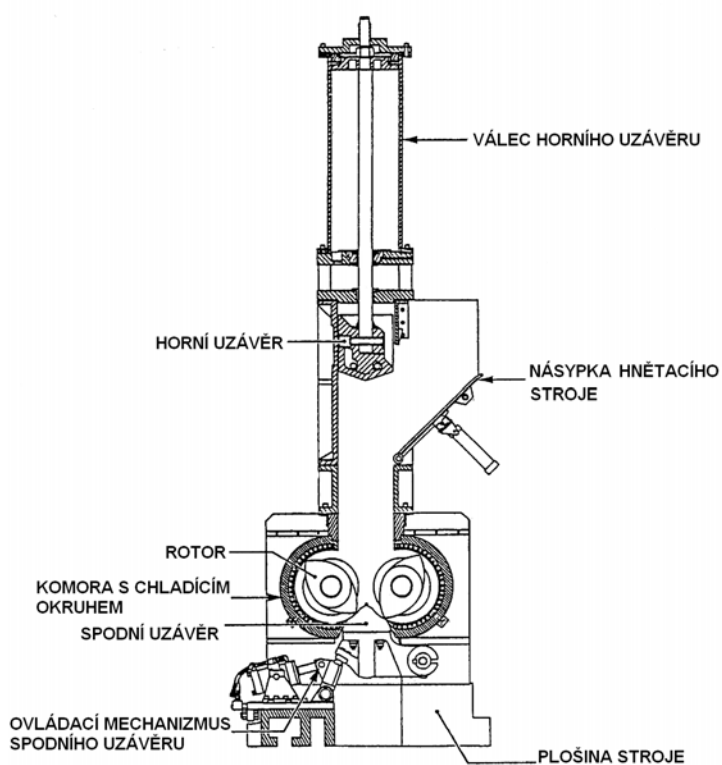
2) *Vnitřní hnětič*

Ve vnitřním hnětiči se kaučuková směs míchá působením velkých smykových napětí pod tlakem v uzavřené komoře. Rotory se otáčejí opačným směrem a s rozdílnými otáčkami, zajišťují příčný pohyb materiálu a vyvolávají smyková napětí, přičemž se směs promíchává mezi rotory a mezi rotory a stěnou míchací komory. Intenzitu míchání lze

ovlivnit počtem otáček rotorů, tlakem přítlačného klátu a stupněm zaplnění komory hnětiče směsí. Míchací účinek závisí také na teplotě a tlaku, čase a geometrii rotorů. (4,9)



Obr. 10. Mechanismus míchání směsi v komoře hnětiče (9)



Obr. 11. Konstrukční prvky hnětacího stroje (9)

2 STANOVENÍ CÍLŮ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem diplomové práce je posouzení ztužujícího účinku použitých plniv na vybraných vlastnostech kaučukových směsí a vulkanizátů.

Vyhodnocení kaučukových směsí a vulkanizátů bude provedeno na základě těchto zkoušek:

- viskozita Mooney
- vulkanizační, reologické a dynamické charakteristiky na přístroji *Rubber Process Analyser 2000*
- tahová zkouška
- strukturní pevnost
- odrazová pružnost Schob
- tvrdost Shore A

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité materiály

Bylo zhotoveno celkem 12 druhů základových směsí s označením: 1-NCB, 2-N220, 3-N330, 4-N550, 5-V19, 6-V19 P, 7-V20, 8-V20 P, 9-V21, 10-V21 P, 11-V22 a 12-V22 P.

K přípravě základových směsí pro 1-NCB, 2-N220, 3-N330 a 4-N550 byly použity tyto materiály: SBR Kralex 1500, stearin, oxid zinečnatý (běloba zinková) a saze typu HAF N220, N330, N550 firmy CABOT. K základovým směsím byl přidán vulkanizační systém tvořený mletou olejovanou sítou a urychlovačem TBBS.

K přípravě základových směsí pro 5-V19, 6-V19 P, 7-V20, 8-V20 P, 9-V21, 10-V21 P, 11-V22 a 12-V22 P byly použity tyto materiály: standardní malajský kaučuk (SMR), antioxidant IPDT, saze typu HAF N330, světlá plniva (metakaolin, Filemon, Werbalink, PoleStar 200R), polyetylenglykol (PEG), stearin, oxid zinečnatý, síra, a urychlovač CBS.

3.2 Příprava kaučukových směsí

3.2.1 SBR směsi plněné sazemi

Tyto kaučukové směsi byly připraveny ve fyzikálně – mechanické laboratoři firmy MITAS a.s., Zlín pomocí laboratorního hnětiče BUZULUK a laboratorního dvouválce. Základové směsi byly o hmotnosti 2450 g. Jednotlivé směsi se od sebe lišily druhem použitých HAF sazí. Směs 1-NCB neobsahovala žádné saze (*angl. non carbon black*), směs 2-N220 obsahovala saze typu N220, směs 3-N330 saze N330 a směs 4-N550 obsahovala saze N550. Jednotlivé navážky surovin byly provedeny s přesností na 0,1 g.

Přepočet dsk pro navážku jednotlivých surovin tvořících základovou směs (SBR, stearin, ZnO, saze) byl vztažen na celkovou hmotnost 2450 g.

Tab. IX. Receptury směsí 1 – 4

Surovina	Receptura 1-NCB [dsk]	Receptura 2-N220, 3-N330, 4-N550 [dsk]
SBR	100	100
síra	1,75	1,75
stearin	1	1
saze HAF	-	50
ZnO	3	3
urychlovač TBBS	1	1
celkem	106,75	156,75

Postup přípravy

Příprava směsí spočívala v odvážení předepsaného množství kaučuku a jeho hnětení v laboratorním hnětiči pro dosažení požadované plastikace kaučuku. Otáčky hnětadel byly 60 ot/min. Po uplynutí 1 minuty plastikace bylo současně přidáno předepsané množství ZnO, stearinu a sazí. Během hnětení se teplota směsi zvolna zvyšovala a u směsi 1-NCB bylo hnětení ukončeno v čase 3,5 minuty od počátku hnětení, při teplotě 145 °C. Hnětení směsí 2-N220, 3-N330 a 4-N550 trvalo 5,5 - 6 minut a konečná teplota směsi, kdy hnětení bylo zastaveno, byla 150 °C. Poté byly směsi protaženy přes dvouválec a nechaly se odležet. Následně další den byly směsi válcovány na laboratorním dvouválci, několikrát prořezány pro dosažení potřebné homogenity v celém objemu, a ponechány volně k vychladnutí. Poté byl během míchání na dvouválci přidán vulkanizační systém (síra, urychlovač TBBS) po 1 minutě ohřevu směsi na teplotu dvouválce 80 °C.

3.2.2 SMR směsi plněné kombinací sazí a světlého plniva

Tyto kaučukové směsi byly připraveny ve fyzikálně – mechanické laboratoři firmy MITAS a.s., Zlín pomocí laboratorního hnětiče BUZULUK a laboratorního dvouválce. Každá směs byla plněna stejným množstvím sazí a světlého plniva v poměru 1:1. Všechny směsi byly plněny totožným druhem sazí HAF N330, kdežto druh použitého světlého plniva se lišil. Některé směsi obsahovaly navíc modifikační složku polyetylenglykol.

Tab. X. Přehled druhů použitých světlých plniv - kaolinu

Směs	Světlé plnivo
5-V19	metakaolin
6-V19 P	metakaolin + PEG
7-V20	Filemon
8-V20 P	Filemon + PEG
9-V21	Werbalink
10-V21 P	Werbalink + PEG
11-V22	PoleStar 200R
12-V22 P	PoleStar 200R + PEG

Tab. XI. Receptura směsí plněných sazemi a světlým plnivem

Surovina	Receptura [dsk]
SMR	20
síra	2
stearin	2
antioxidant IPTD	1
saze N330	30
bílé plnivo	30
PEG	3
ZnO	5
urychlovač CBS	1
celkem	94

Postup přípravy

Příprava směsí spočívala v odvážení předepsaného množství kaučuku a jeho hnětení v laboratorním hnětiči pro dosažení požadované plastikace kaučuku. Otáčky hnětadel byly 60 ot/min. Po uplynutí 1 minuty plastikace bylo současně přidáno předepsané množství sazí, světlého plniva a případně polyetylenglykolu. Během hnětení se teplota směsi zvolna zvyšovala a hnětení bylo ukončeno při dosažení teploty směsi 150 °C. Poté byly směsi protaženy přes dvouválec a nechaly se odležet. Následující den byl po 1 minutě ohřevu na laboratorním dvouválci byl přidán stearin a ZnO. Směsi se opět nechaly odležet do následujícího dne a následovalo opět míchání na laboratorním dvouválci a přidání vulkanizačního systému tj. síry a urychlovače CBS.

3.3 Příprava vulkanizátů

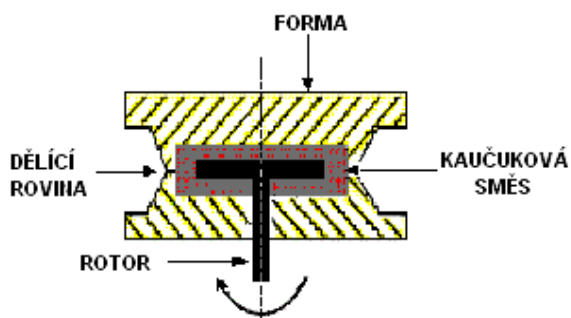
Příprava vulkanizátů ze všech kaučukových směsí probíhala v laboratoři UIP na FT UTB ve Zlíně lisováním pomocí pneumatického ručního lisu při teplotě 160 °C a po dobu t_{90} , která byla pro jednotlivé směsi stanovena ze záznamu přístroje RPA 2000 (viz. Tab. XIV. Vulkanizační charakteristiky směsí 1-4 na str. 57 a Tab. XX. Vulkanizační charakteristiky směsí 5-12 na str. 70). K přípravě pryžových destiček byla použita forma o tloušťce 2 mm a vnitřních rozměrech rámečku 125 x 125 mm. Zhotovené vulkanizáty jednotlivých směsí byly použity pro vysekávání zkušebních těles pro tahovou zkoušku a zkoušku strukturní pevnosti a posloužily dalším zkouškám jako měření tvrdosti Shore A a odrazové pružnosti Schob.

3.4 Měřicí přístroje a zařízení

3.4.1 Viskozimetr Mooney

Viskozimetr Mooney pracuje na principu měření odporu proti hnětení. Kromě viskozity lze stanovit také bezpečnost a rychlost navulkanizování. Ve válcové dutině zkušební komory vyplněné zkoušeným materiálem se protáčí drážkovaný válcový rotor stanovených rozměrů a za určitých podmínek.

Zkouška spočívá v měření kroutícího momentu na ose smykového disku přístroje při dané teplotě a konstantní rychlosti otáčení. Zkušební materiál se ohřívá 1 minutu při teplotě $(100 \pm 1) ^\circ\text{C}$ a pak se spustí otáčení rotoru. Viskozita Mooney (ML) je hodnota odporu proti protáčení rotoru přístroje ve zkoušeném materiálu, změřená ve 4. minutě po začátku otáčení přístroje. (17,19,20)



Obr. 12. Schéma viskozimetru Mooney (12)

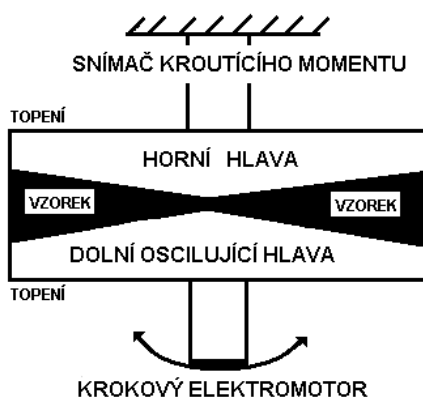
Stanovení viskozity Mooney bylo provedeno v laboratoři Demoroom ALPHA TECHNOLOGIES na FT UTB ve Zlíně na přístroji MV2000 s velkým rotorem (*large rotor*). Vzorek směsi tvaru válečku o hmotnosti přibližně 27 g, vyseknutý na vysekávacím stroji CUTTER 2000M, se vložil do dutiny komory, a spustil chod stroje. Výsledná hodnota viskozity se udává v jednotkách Mooney ML.

3.4.2 Rubber Process Analyser 2000 (RPA)

Přístroj *angl. Rubber Process Analyser (RPA 2000)* firmy Alpha Technologies je univerzální nástroj pro vyhodnocování reologických a dynamických vlastností materiálů včetně vulkanizačních charakteristik a umožňuje měření a hodnocení v každém stupni výrobního procesu, od dosud nezpracovaných (surových) polymerů až po finální směsi. Rychlé a účinné vyhodnocení usnadňuje a zefektivňuje výrobní proces.

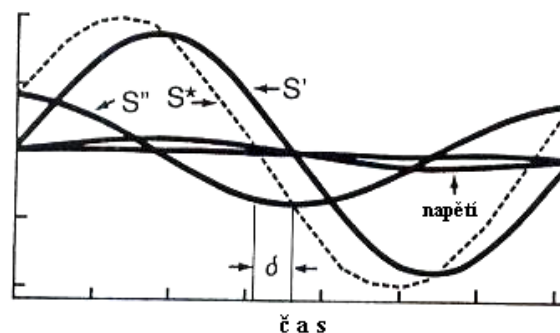
Zařízení se skládá ze dvou vyhřívaných bikonických hlav, které tvoří dutinu formy, do které se vkládá zkušební vzorek. Spodní hlava formy během zkoušky osciluje. To vyvolává smykovou deformaci zkušební tělesa, přičemž síla (krouticí moment) potřebná ke kmitání spodní hlavy závisí na tuhosti (smykovém modulu) kaučukové směsi. Schéma testovací komory je na obr. 13.

Měření na RPA je ovládáno pomocí softwarového vybavení *Pathfinder Enterprise* a *Workbench*, která umožňují volitelné kombinace v naprogramování testů. Díky možnosti volitelně nastavitelného kmitavého pohybu spodní hlavy umožňuje RPA měření v širokém frekvenčním rozsahu (*frequency sweep*) 0,0015 – 33,33 Hz nebo výchylky (*strain sweep*) 0,02 – 90° (0,3 – 1255 %). Přístroj také umožňuje měření v rozsahu teplot 30 – 230 °C a časovém rozmezí 0,01 – 9999,99 min.



Obr. 13. Schéma testovací komory RPA 2000 (12)

Na obr. 14 je zobrazena deformace při sinusovém průběhu napětí, jež působí na testovaný zkušební vzorek. Celková odezva krouticího momentu S^* se zaznamená jako fázový posun díky viskoelastickým vlastnostem testovaného kaučuku. Tento fázový posun je kvantitativně určen fázovým úhlem δ .



Obr. 14. Průběh a odezva sinusového krouticího momentu (14)

Reologické a dynamické veličiny měřitelné na RPA2000:

- celkový krouticí moment S^*
 - viskózní složku S'' (cos vlna, mimofázová)
 - elastickou složku S' (sin vlna, soufázová)
 - celkový smykový modul G^*
 - akumulovaný smykový modul G'
 - ztrátový smykový modul G''
 - komplexní dynamická viskozita η^*
 - reálná dynamická viskozita η'
 - imaginární dynamická viskozita η''
 - ztrátový úhel $\tan \delta$
- (a další)

Se změnou vlastností vzorku během postupu vulkanizace se mění odpor materiálu proti oscilaci, a tím dochází i ke změně krouticího momentu. Tato změna se elektronicky snímá a graficky se zaznamenává jako funkce doby vulkanizace. Výsledkem je pak vulkanizační křivka, ze které lze stanovit *základní vulkanizační charakteristiky* měřitelné na RPA:

- *ML (minimální kroutící moment)* – je to hodnota odpovídající krouticímu momentu surové směsi při teplotě vulkanizace.
- *MH (maximální kroutící moment)* – je to hodnota odpovídající krouticímu momentu zvulkanizovaného vzorku.
- *ts_2 (zpracovatelská bezpečnost)* – určuje dobu, za kterou kroutící moment dané teploty stoupne o hodnotu 2 dN.m (0,2 N.m) na ML.
- *t_{90} (doba vulkanizace směsi – vulkanizační optimum)* – je to čas odpovídající dosažení 90 % změny maximálního kroutícího momentu, tj. $0,9(MH - ML)$.
(12,14,18,21)

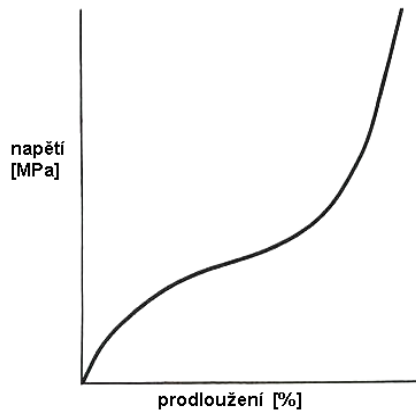
Komplexní dynamická viskozita η^* vypočítaná přístrojem RPA je analogická se zdánlivou viskozitou počítanou pomocí kapilárního reometru, zatímco reálná dynamická viskozita η' je analogická s korigovanou viskozitou počítanou pomocí kapilárního reometru.

Měření reologických a dynamických vlastností včetně vulkanizačních charakteristik na přístroji RPA2000 proběhlo v laboratoři Demoroom ALPHA TECHNOLOGIES na FT UTB ve Zlíně. Zkušební vzorky tvaru válečku byly připraveny na vysekávacím stroji CUTTER 2000R.

3.4.3 Trhačka

Tahová zkouška

Zkouška spočívá v protahování standardních zkušebních těles na trhacím stroji konstantní rychlostí. Odečítají se hodnoty síly a prodloužení potřebné k hodnocení požadovaných charakteristik zkušebních těles v průběhu jejich protahování a v okamžiku přetržení. Pro každou pryž je závislost zatížení na prodloužení charakteristická. Tahovou zkouškou se zjistí konečné zatížení – pevnost, ale i konečné prodloužení – tažnost a zatížení potřebné k určitému prodloužení – modul.



Obr. 15. Typická tahová křivka pro pryže (14)

- *Pevnost v tahu* je definována jako maximální napětí v tahu, potřebné k přetržení zkušebního tělesa, je udávána v MPa.
- *Tažnost* je definována jako tahová deformace pracovní délky v okamžiku přetržení. Prodloužení při přetržení je dáno rozdílem délky pracovní části zkušebního tělesa při přetržení k původní délce pracovní části. Tažnost je v %.
- *Modul* je poměrné napětí v MPa, při kterém se dosáhne určitého předem zvoleného prodloužení pracovní části zkušebního tělesa (např. M50, M100, M200, M300, M500).

Zkouška byla provedena na trhacím stroji T2000 v laboratoři Demoroom ALPHA TECHNOLOGIES na FT UTB ve Zlíně. Zkušební tělesa byla připravena a zkouška realizována dle normy ČSN ISO 37. Vzorky tvaru oboustranné lopatky byly vyseknuty pomocí vysekávacího nože o délce 110 mm a šířce pracovní části 6 mm.



Obr. 16. Zkušební vzorek pro tahovou zkoušku (14)

Každé zkušební těleso bylo upnuto do čelistí trhacího stroje tak, aby bylo zabezpečeno symetrické upnutí rovnoběžných částí lopatek, a aby byl tah rozložen rovnoměrně na příčný průřez tělesa. Poté se spustil automatický chod stroje a průběžně se zaznamenávaly změny pracovní délky zkušebního tělesa a síly po celou dobu zkoušky. Jmenovitá rychlost příčnicku s pohyblivou upínací čelistí byla 500 mm/min. Každá směs byla změřena čtyřikrát. (17,19,22)

Strukturní pevnost

Při měření strukturní pevnosti se zjišťuje nejvyšší síla, která je potřebná k přetržení úhlového zkušebního tělesa, upnutého v čelistech trhacího stroje. Síla potřebná k přetržení je vztažena k tloušťce zkušebního tělesa. Strukturní pevnost se udává v jednotkách N/mm.

Zkouška strukturní pevnosti byla provedena na trhacím stroji T2000 v laboratoři Demoroom ALPHA TECHNOLOGIES na FT UTB ve Zlíně. Zkušební tělesa byla připravena a zkouška realizována dle normy ČSN 621459.

Každé zkušební těleso bylo upnuto do čelistí trhacího stroje tak, aby bylo zabezpečeno symetrické upnutí obou konců. Poté se spustil automatický chod stroje. Byla zaznamenána

nejvyšší síla potřebná k přetržení zkušebního tělesa. Jmenovitá rychlost přičníku s pohyblivou upínací čelistí byla 500 mm/min. Každá směs byla změřena čtyřikrát. (17,19,23)



Obr. 17. Zkušební těleso pro zkoušku strukturní pevnosti (14)

3.4.4 Tvrdoměr Shore A

Podstatou stanovení tvrdosti je měření hloubky vniknutí zkušební hrotu vtlačovaného do materiálu za specifických podmínek. Hodnota tvrdosti je nepřímo úměrná hloubce vniknutí hrotu do materiálu a závisí na modulu pružnosti, viskoelastických vlastnostech materiálu a tloušťce materiálu. Pro měření tvrdosti Shore se používají tvrdoměry typu A (Shore A), který se používá ke stanovení tvrdosti měkčích materiálů a tvrdoměr typu D (Shore D) používaný ke stanovení tvrdosti tvrdších materiálů. (7,24)

Stanovení tvrdosti Shore A proběhlo v laboratoři ÚIP FT UTB a bylo provedeno dle ČSN ISO 7619 pomocí digitálního přístroje HHP-2001 pro měření tvrdosti Shore A a Shore D.

Při měření se tvrdoměr přiložil v kolmém směru na zkušební těleso tak, aby špička zkušební hrotu byla nejméně 12 mm od okraje zkušební tělesa. Tvrdost se odečítala na stupnici přístroje po uplynutí tří sekund od dosažení pevného dotyku mezi opěrnou patkou a zkušebním tělesem. Bylo provedeno deset měření tvrdosti na různých místech zkušební tělesa, vzdáleného od sebe nejméně 6 mm. Z takto naměřených hodnot se stanovila střední hodnota a další statistické veličiny.

3.4.5 Schobův odrazoměr

Zkouška odrazové pružnosti měkkých pryží se provádí pomocí přístroje Schob. Zkouška slouží k určování schopnosti pryže absorbovat mechanickou energii při nárazu. Metoda je založena na měření výšky odrazu ocelového kyvadla s kuličkou, které dopadlo z určité výšky na vzorek. Poměr výšky odrazu a pádu, vyjádřený v procentech, udává hodnotu odrazové pružnosti.

Zkouška odrazové pružnosti Schob byla provedena v laboratoři ÚIP FT UTB ve Zlíně dle normy ČSN 62 1480.

Zkušební těleso se připevnilo na podložku pružinou tak, aby náraz kladiva byl veden ve vzdálenosti nejméně 10 mm od okraje zkušebního tělesa. Kladivo se uvolnilo, nechalo se dopadnout na zkušební těleso a vrátilo se opět do původní polohy. Údery se opakovaly třikrát, přičemž se nesledovala výška odrazu kladiva. Teprve 4., 5., a 6., odraz kladiva se zaznamenal a zjistila se výška, do které se odrazilo vlivem elasticity materiálu. Výsledná hodnota odrazové pružnosti je aritmetickým průměrem ze tří stanovení. (19,25)

4 VÝSLEDKY A DISKUSE

Pro účely zjištění ztužujícího účinku plniv v kaučukových směsích bylo použito dvanáct směsí.

První čtyři směsi byly tvořeny styrenbutadienovým kaučukem, přičemž první směs neobsahovala žádné saze a každá další směs byla plněna pouze jedním druhem sazí HAF N220, N330 nebo N550. U dalších osmi směsí byl použit standardní malajský kaučuk. Všechny tyto směsi plněné SMR obsahovaly stejné množství sazí typu N330 a stejné množství světlého plniva v poměru 1:1. Jako světlé plnivo byly použity různé druhy kaolinů (metakaolin, Filemon, Werbalink, PoleStar 200R). Směsi byly namíchány vždy ve dvojicích se stejným druhem kaolinu, přičemž první směs obsahovala pouze kaolin a druhá směs kaolin a modifikační složku polyetylenglykol.

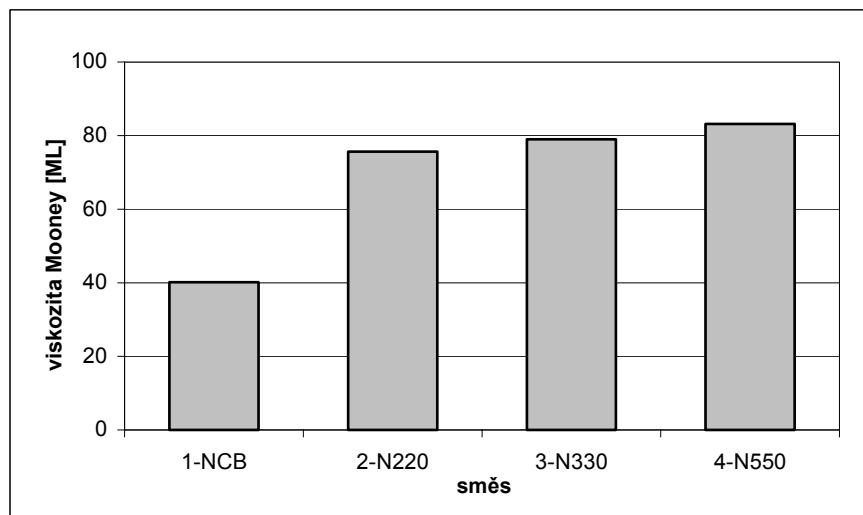
4.1 Vyhodnocení nevulkanizovaných SBR směsí plněných sazemí

4.1.1 Viskozita Mooney

Protokoly měření viskozity Mooney na přístroji MV2000 jsou uvedeny v příloze P1.

Tab. XII. Hodnoty viskozity Mooney

Směs	Viskozita Mooney [ML]
1-NCB	40,2
2-N220	75,7
3-N330	79,0
4-N550	83,2



Obr. 18. Vyhodnocení viskozity Mooney směsí 1-4

Směs 1-NCB, která neobsahovala žádné saze, měla nejnižší hodnotu viskozity Mooney, tudíž lepší tokové vlastnosti. Směsi plněné sazemí dosahují velmi podobné hodnoty ML (viz. Tab. XII) a ve srovnání s neplněnou směsí jsou přibližně dvojnásobné. Nejvyšší hodnotu viskozity Mooney z plněných směsí dosáhla směs 4-N550 a nejnižší měla 2-N220.

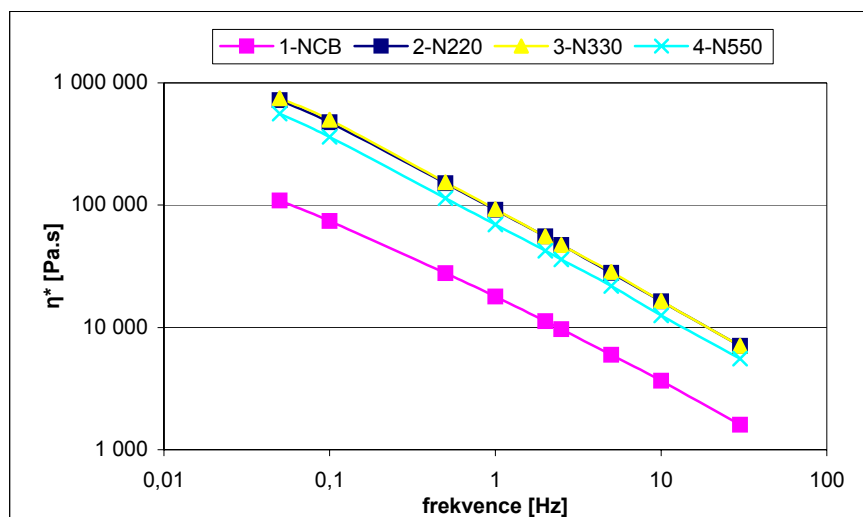
4.1.2 Reologické vlastnosti a Payne efekt

Měření komplexní dynamické viskozity η^* v závislosti na frekvenci (oscilaci spodní hlavy přístroje RPA2000), proběhlo ve zvoleném frekvenčním rozsahu 0,05 – 30 Hz (0,05; 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 2,5; 5; 10; 30 Hz).

Celkový smykový modul G^* (Payne efekt) a ztrátový úhel $\tan \delta$ měřené v závislosti na výchylce (vychýlení spodní hlavy přístroje RPA2000 vůči nulové pozici), byly změřeny v rozsahu 0,1 – 90°, tj. 1,4 – 1255 %.

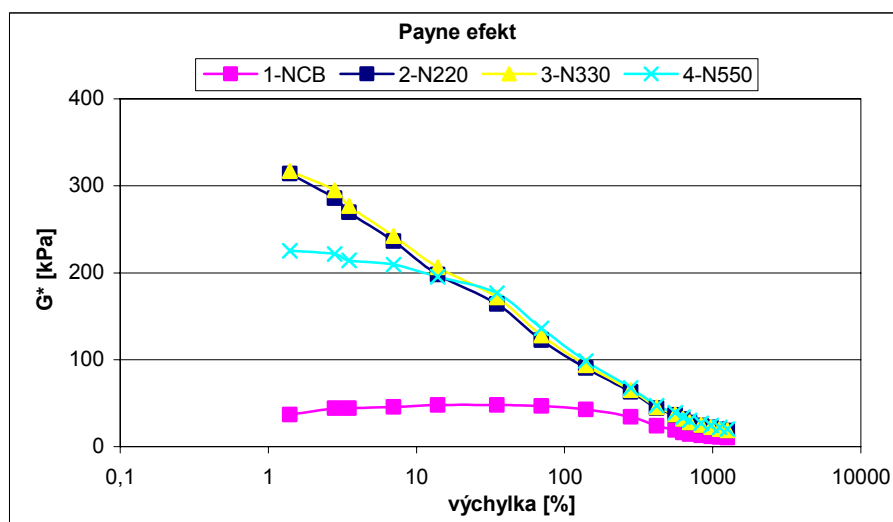
Tab. XIII. Rozsah měřené výchylky pro G^* a $\tan \delta$ ve stupních a odpovídající přepočet na procenta

Výchylka	
ve stupních [°]	v procentech [%]
0,1	1,4
0,2	2,8
0,25	3,5
0,5	7,0
1,0	13,9
2,5	34,9
5,0	69,7
10	139,4
20	278,9
30	418,3
40	557,8
45	627,5
50	697,2
60	836,6
70	976,1
80	1115,5
90	1255,0



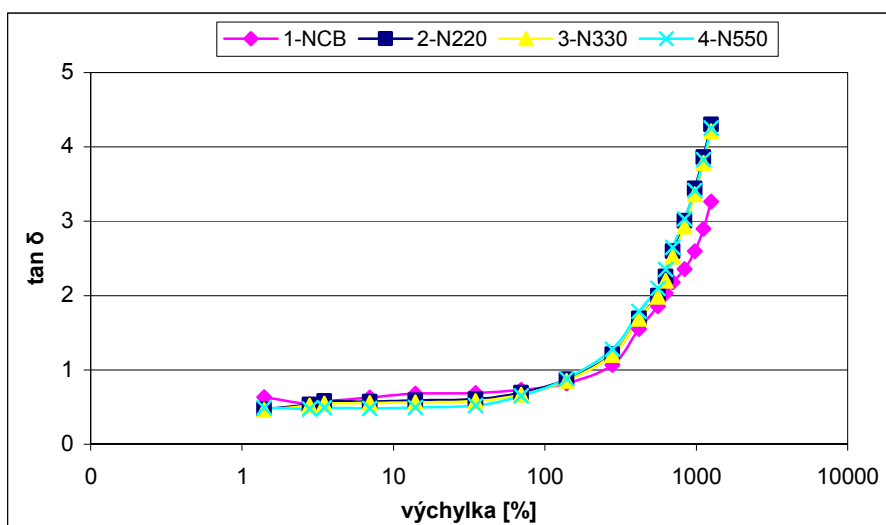
Obr. 19. Závislost komplexní dynamické viskozity na frekvenci pro směsi 1-4

Z obrázku je patrné, že komplexní dynamická viskozita nevulkanizovaných směsí s rostoucí frekvencí lineárně klesá. Ze všech směsí vykazovala neplněná směs 1-NCB nejnižší viskozitu, kdežto směsi 2-N220 a 3-N330 viskozitu nejvyšší. Na viskozitu plněných směsí má vliv průměrná velikost sazových částic. Čím je nižší, tím vyšší je viskozita.



Obr. 20. Závislost celkového smykového modulu na výchylce pro směsi 1-4

Z obr. 20 a z průběhu křivky pro neplněnou směs 1-NCB je patrná malá závislost průběhu smykového modulu na rostoucí výchylce. Naproti tomu u plněných směsí je vidět výrazně vyšší závislost G^* na rostoucí deformaci (výchylce). Směsi 2-N220 a 3-N330 dosahují zprvu vyšší hodnoty smykového modulu než směs 4-N550. Je pravděpodobné, že u směsi 4-N550 bylo dosaženo výrazně lepší dispergace sazových aglomerátů. Od místa deformace s výchylkou 14 % je vidět velmi podobný průběh křivek pro plněné směsi.



Obr. 21. Závislost ztrátového úhlu $\tan \delta$ na výchylce pro směsi 1-4

Z průběhů křivek závislosti ztrátového úhlu na výchylce vyplývá, že plněné směsi 2-N220, 3-N330 a 4-N550 budou mít velmi podobné narůstání za hubicí.

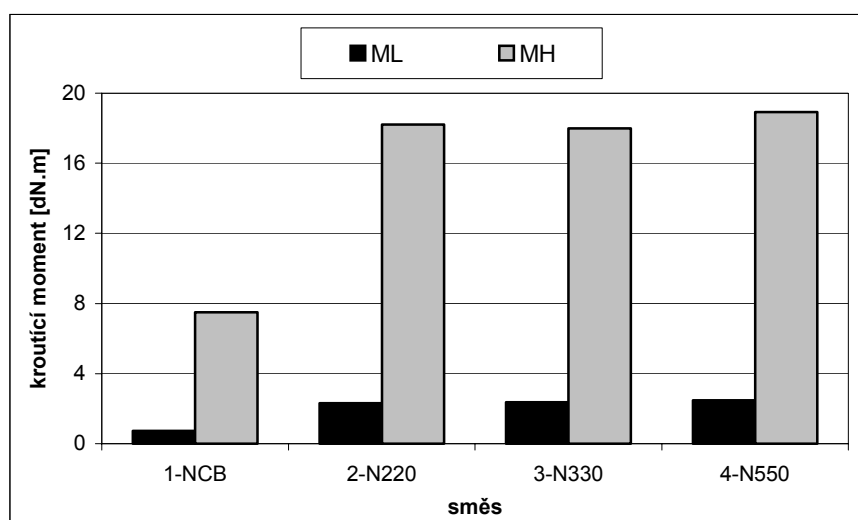
Z obr. 19, 20 a 21 je patrné, že průběhy křivek směsí 2-N220 a 3-N330 mají velmi podobný charakter. Na základě tohoto zjištění lze soudit, že přestože byly tyto směsi plněny různými druhy sazí, distribuce velikostí jejich primárních částic je pravděpodobně velmi podobná.

4.1.3 Vulkanizační charakteristiky

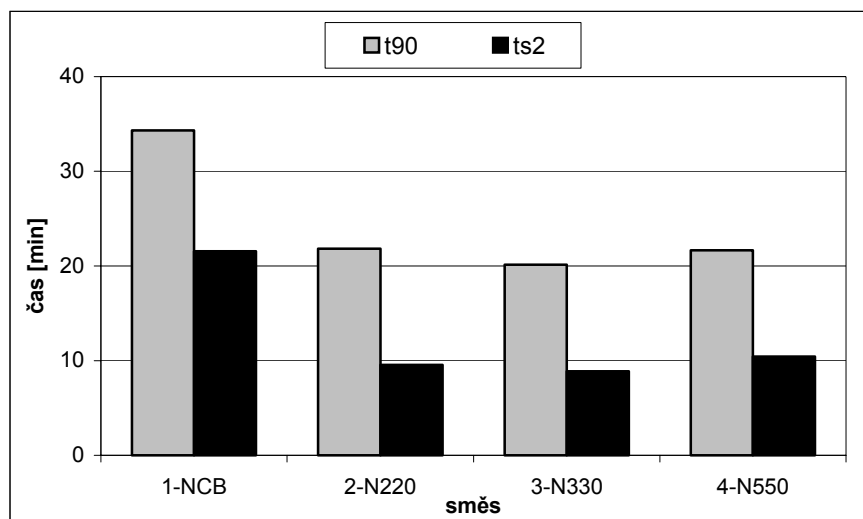
Podmínky zkoušky byly stanoveny pro všechny směsi stejné z důvodu korespondenčního srovnání. Vulkanizační teplota byla 160 °C a vulkanizační doba 60 minut.

Tab. XIV. Vulkanizační charakteristiky směsí 1-4

Směs	ML [dN.m]	MH [dN.m]	t ₉₀ [min]	t _{s2} [min]	tan δ ₉₀
1-NCB	0,73	7,5	34,3	21,6	0,031
2-N220	2,31	18,22	21,8	9,6	0,075
3-N330	2,37	17,99	20,1	8,9	0,073
4-N550	2,48	18,93	21,7	10,4	0,063



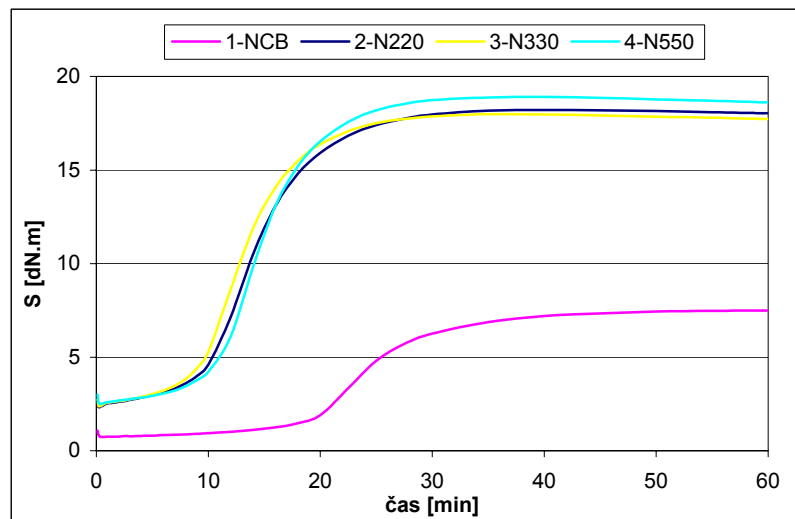
Obr. 22. Porovnání kroutících momentů ML a MH směsí 1-4



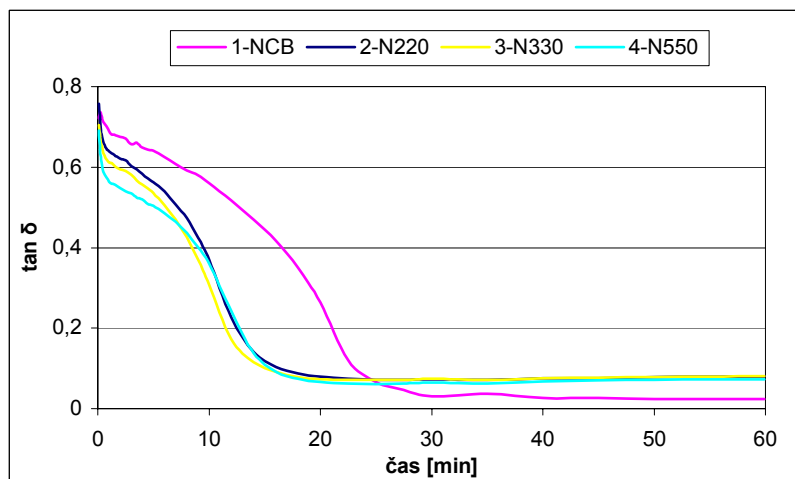
Obr. 23. Porovnání optima vulkanizace a zpracovatelské bezpečnosti směsí 1-4

Z naměřených vulkanizačních charakteristik vyplývá, že nejnižší maximální krouticí moment MH a nejnižší minimální krouticí moment ML byl naměřen u směsi 1-NCB. Tato neplněná směs vykazovala jak nejdelší zpracovatelskou bezpečnost ts_2 , tak i optimum vulkanizace t_{90} . Je patrné, že neplněná směs 1-NCB se svými vysokými hodnotami MH, ML, t_{90} a ts_2 velmi výrazně liší od všech sazemi plných směsí.

Nejvyšší MH a nejvyšší ML byly naměřeny u směsi 4-N550. Tato směs také vykazovala nejdelší zpracovatelskou bezpečnost ze všech sazemi plných směsí, zároveň byla přibližně o polovinu kratší než bezpečnost neplněné směsi 1-NCB. Nejnižší bezpečnost a nejnižší optimum vulkanizace včetně MH dosáhla směs 3-N330.



Obr. 24. Vulkanizační křivky kaučukových směsí 1-4



Obr. 25. Závislost tan δ na vulkanizačním čase pro směsi 1-4

Z vulkanizačních křivek vyplývá, že plněné směsi (vulkanizáty) 2-N220, 3-N330 a 4-N550 dosahují výrazně vyššího krouťícího momentu a tan δ v průběhu vulkanizace než směs 1-NCB, což je přímým důkazem ztužujícího účinku sazí v SBR směsích.

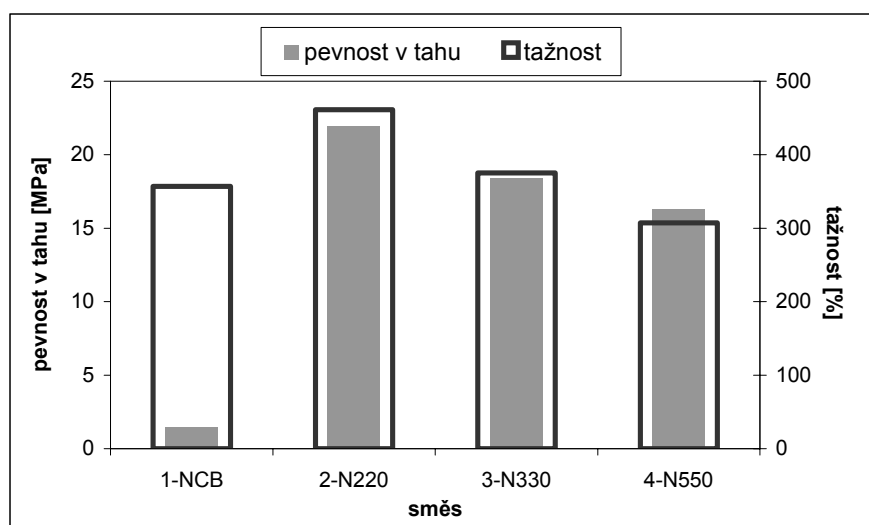
4.2 Vyhodnocení vulkanizátů SBR směsí plněných sazemi

4.2.1 Tahová zkouška

Protokoly s výsledky tahových zkoušek jednotlivých směsí jsou uvedeny v příloze P2.

Tab. XV. Hodnoty tahové zkoušky směsí 1-4

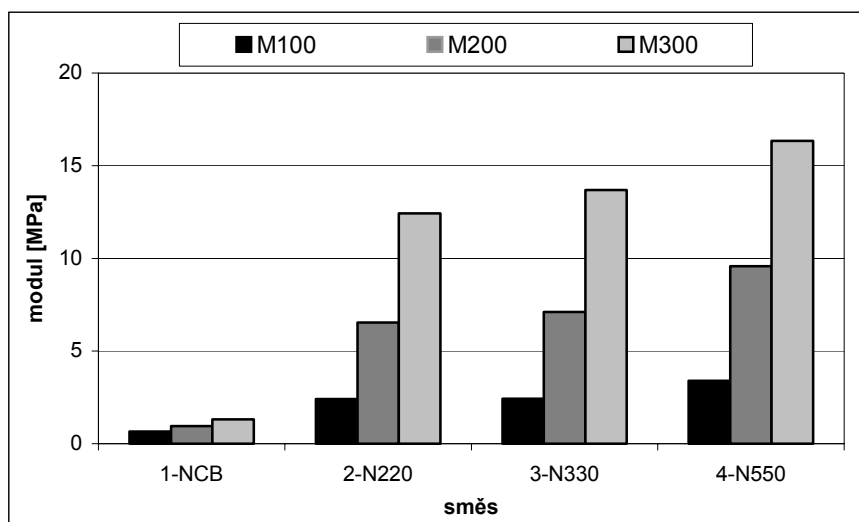
Směs	Pevnost v tahu [Mpa]	Tažnost [%]	M100 [Mpa]	M200 [Mpa]	M300 [Mpa]
1-NCB	1,490	356,62	0,660	0,947	1,304
2-N220	21,972	461,48	2,411	6,542	12,433
3-N330	18,408	375,18	2,431	7,117	13,681
4-N550	16,302	307,25	3,402	9,577	16,337



Obr. 26. Porovnání pevností v tahu a tažností směsí 1-4

Nejvyšší pevnost v tahu vykazovala směs 2-N220, druhou nejvyšší směs 3-N330, dále pak směs 4-550 a výrazně nejmenší hodnotu pevnosti v tahu měla neplněná směs 1-NCB. Je patrné, že nejvyššího ztužujícího účinku lze docílit použitím sazí typu N220, které svým vysokým aktivním povrchem zajišťují výraznější interakci kaučuk-plnivo a tím i ztužení.

Se snižující hodnotou aktivního povrchu a rostoucí strukturou sazí se snižuje i pevnost v tahu současně s tažností.



Obr. 27. Porovnání modulů M100, M200 a M300 směsí 1-4

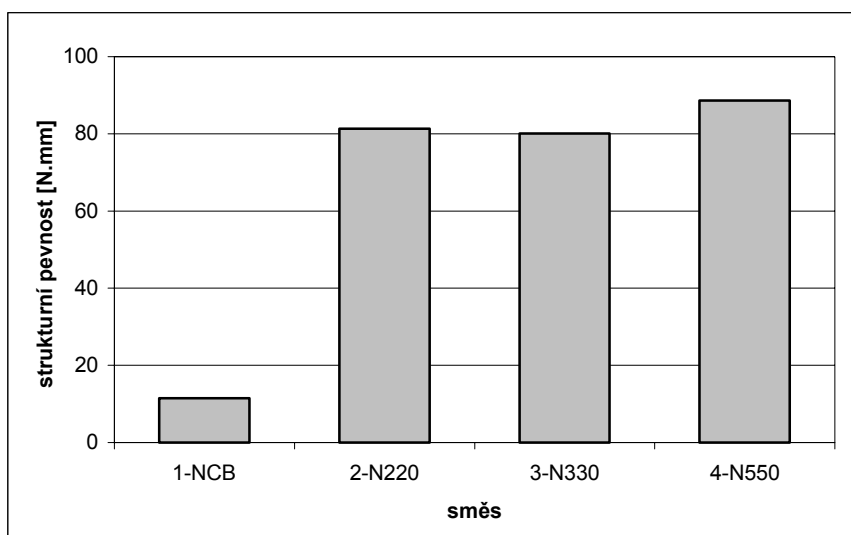
Nejvyšší hodnoty modulů M100, M200 a M300 dosáhla směs 4-N550. Porovná-li se moduly, pak nejnižší hodnoty vykazovala neplněná směs 1-NCB. Vysoké moduly směsi 4-N550 lze vysvětlit lepší dispergací plniva (viz. Obr. 20).

4.2.2 Strukturní pevnost

Protokoly s výsledky zkoušek strukturní pevnosti jednotlivých kaučukových směsí jsou uvedeny v příloze P3.

Tab. XVI. Hodnoty strukturní pevnosti

Směs	Strukturní pevnost [N/mm]
1-NCB	11,50
2-N220	81,33
3-N330	80,70
4-N550	88,65



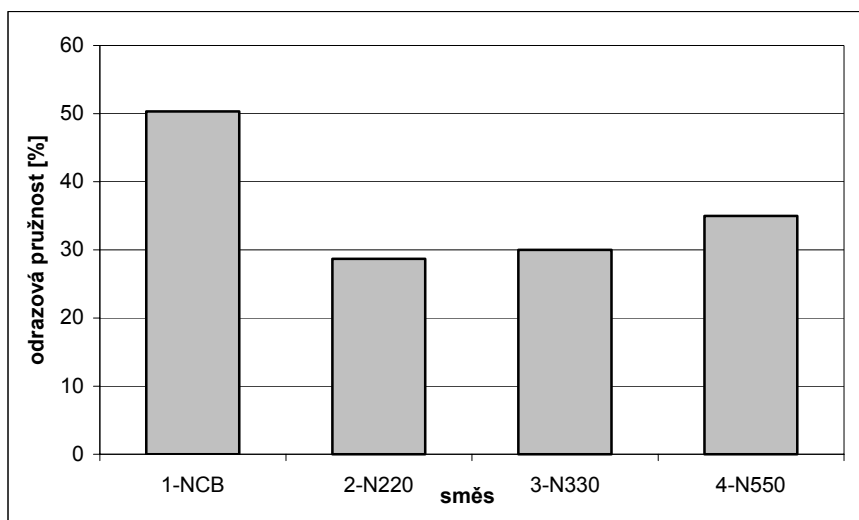
Obr. 28. Porovnání strukturní pevnosti směsí 1-4

Nejvyšší strukturní pevnosti dosáhla směs 4-N550 a nejnižší směs 1-NCB. Saze mají výrazný účinek na hodnotu strukturní pevnosti, která je u plněných směsí přibližně 8 x větší než u neplněné směsi 1-NCB.

4.2.3 Odrazová pružnost Schob

Tab. XVII. Hodnoty naměřených odrazových pružností Schob

Směs	Odrazová pružnost Schob [%]			
	1	2	3	průměr
1-NCB	50	51	50	50,3
2-N220	29	28	29	28,7
3-N330	30	30	30	30,0
4-N550	35	35	35	35,0

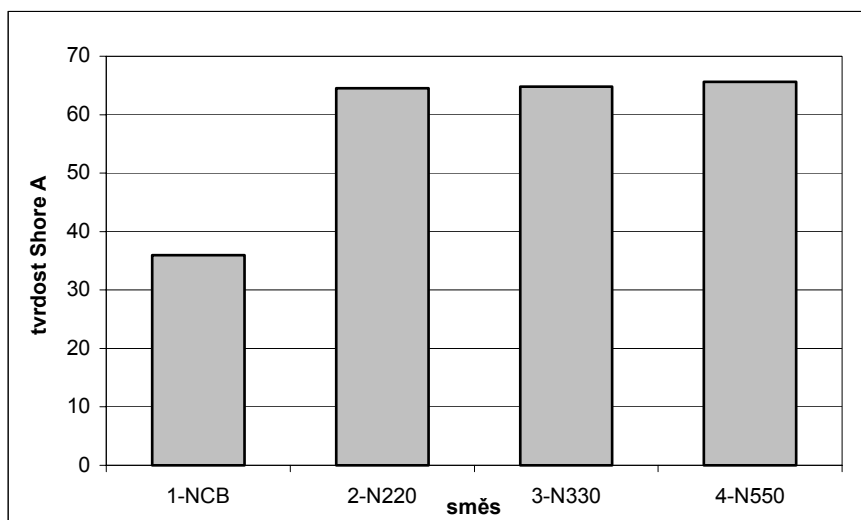


Obr. 29. Porovnání odrazové pružnosti Schob směsí 1-4

Nejnižší hodnotu odrazové pružnosti ze sazemi plněných směsí dosahuje směs 2-N220, a nejvyšší směs 4-N550. Z naměřených hodnot vyplývá, že odrazová pružnost je nepřímo úměrná ztužujícím schopnostem. Jasným důkazem ztužujícího účinku jež poskytuje přídavek sazí v kaučukových směších je výrazně nejvyšší hodnota odrazové pružnosti směsi 1-NCB, která neobsahovala žádné saze.

4.2.4 Tvrdost Shore A

Tabulka naměřených hodnot tvrdosti Shore A je uvedena v tabulce XVIII v příloze P4.

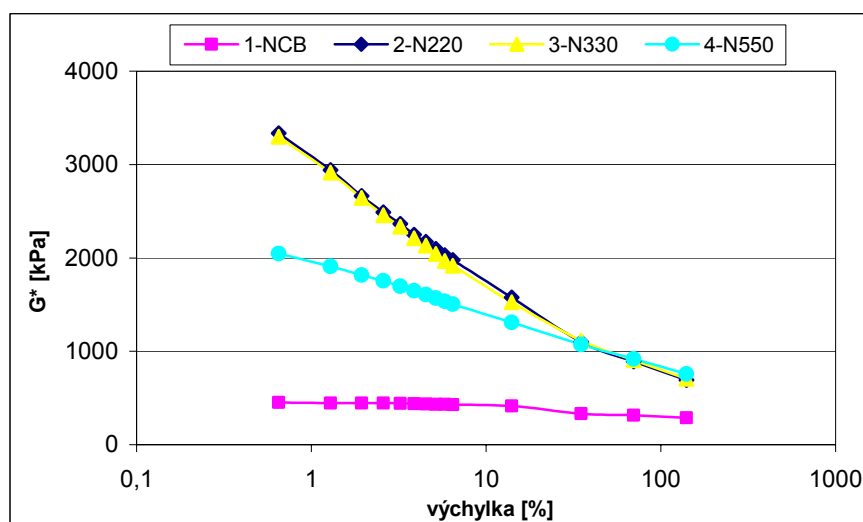


Obr. 30. Porovnání tvrdosti Shore A směsí 1-4

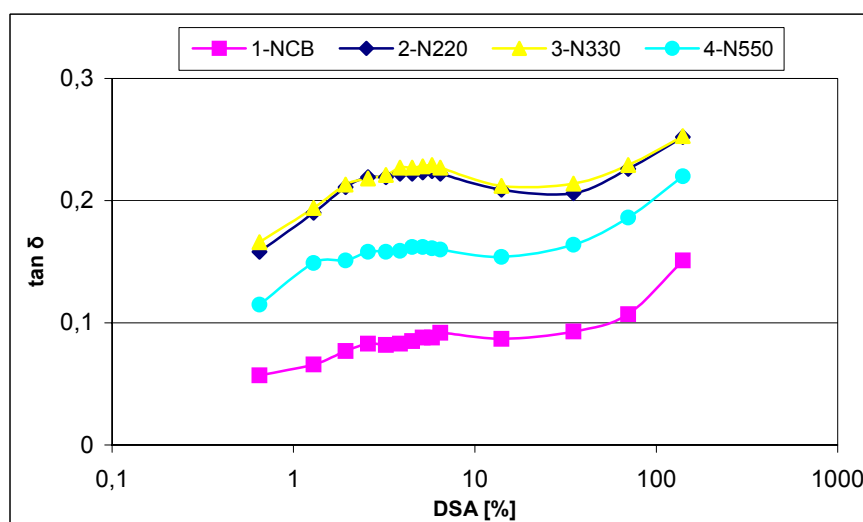
Nejnižší hodnotu tvrdosti Shore A měla směs 1-NCB. Hodnoty tvrdosti u plněných směsí, se vzájemně se od sebe příliš nelišily, ale oproti neplněné směsi byly výrazně vyšší. Lze říci, že saze mají podstatný vliv na hodnotu tvrdosti Shore A a jejich přidavkem se docílí u SBR vulkanizátů jejího přibližně dvojnásobného zvýšení.

4.2.5 Dynamické charakteristiky

Měření dynamických charakteristik vulkanizátů jako jsou celkový smykový modul G^* a ztrátový úhel $\tan \delta$ měřené v závislosti na výchylce, byly změřeny v rozsahu $0,05 - 30^\circ$, tj. $0,65 - 139,4\%$.



Obr. 31. Závislost celkového smykového modulu na výchylce pro vulkanizáty směsí 1-4



Obr. 32. Závislost ztrátového úhlu $\tan \delta$ na výchylce pro vulkanizáty směsí 1-4

Z obr. 31 je patrné, že průběh celkového smykového modulu G^* vulkanizátů je analogický s průběhy G^* nevulkanizovaných směsí. Smykový modul plněných směsí s rostoucí deformací klesá oproti neplněnému vulkanizátu. Je to způsobeno rozpadem částicové sítě a rozpadem aglomerátů plniva. Nejvyšší počáteční hodnoty G^* (při nízkých hodnotách deformace) dosahovaly směsi 2-N220 a 3-N330. Tyto ve smykovém namáhání vykazovaly velmi podobné vlastnosti. O něco nižších hodnot dosahovala směs 4-N550.

Při pohledu na obr. 32 je patrné, že nejvyššího $\tan \delta$ dosáhly směsi 2-N220 a 3-N330. Tyto směsi se tedy při dynamickém namáhání nejvíce zahřívají. O něco nižší $\tan \delta$ dosahovala směs 4-N550 a dále pak 1-NCB.

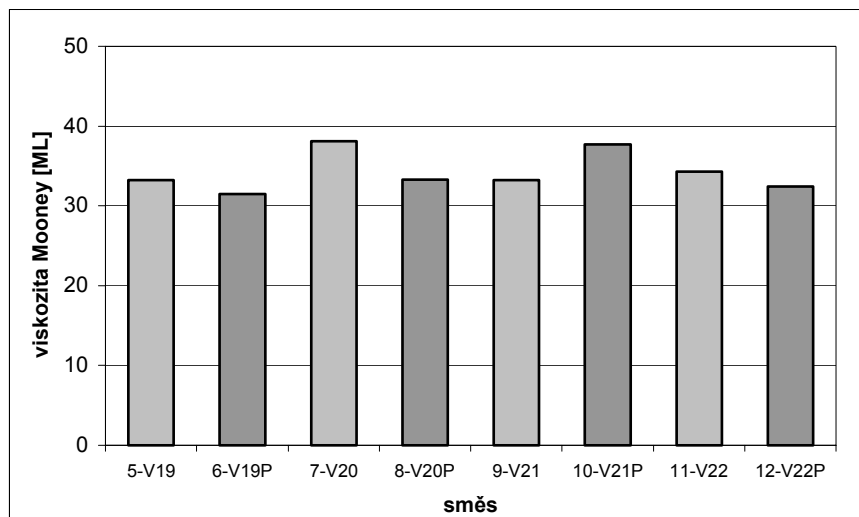
4.3 Vyhodnocení nevulkanizovaných SMR směsí plněných sazemí a kaolinem

4.3.1 Viskozita Mooney

Protokoly měření viskozity Mooney na přístroji MV2000 jednotlivých kaučukových směsí jsou uvedeny v příloze P1.

Tab. XIX. Hodnoty viskozity Mooney

Směs	Viskozita Mooney [ML]
5-V19	33,2
6-V19 P	31,5
7-V20	38,1
8-V20 P	33,3
9-V21	33,2
10-V21 P	37,7
11-V22	34,3
12-V22 P	32,4



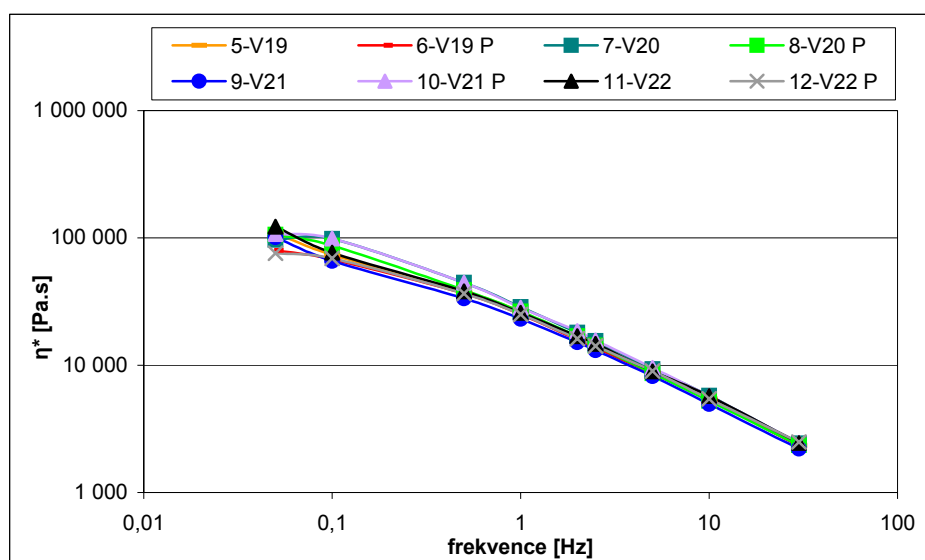
Obr. 33. Vyhodnocení viskozity Mooney směsí 5-12

Hodnoty viskozity Mooney směsí plněných kombinací sazí a kaolinu jsou poměrně podobné, avšak nejvyšší hodnoty viskozity Mooney dosáhly směsi 7-V20 s kaolinem Filemon a dále pak směs 10-V21 P obsahující Werbalink a PEG. Nejnižší ML měla směs 6-V19 P plněná metakaolinem a PEG.

4.3.2 Reologické vlastnosti a Payne efekt

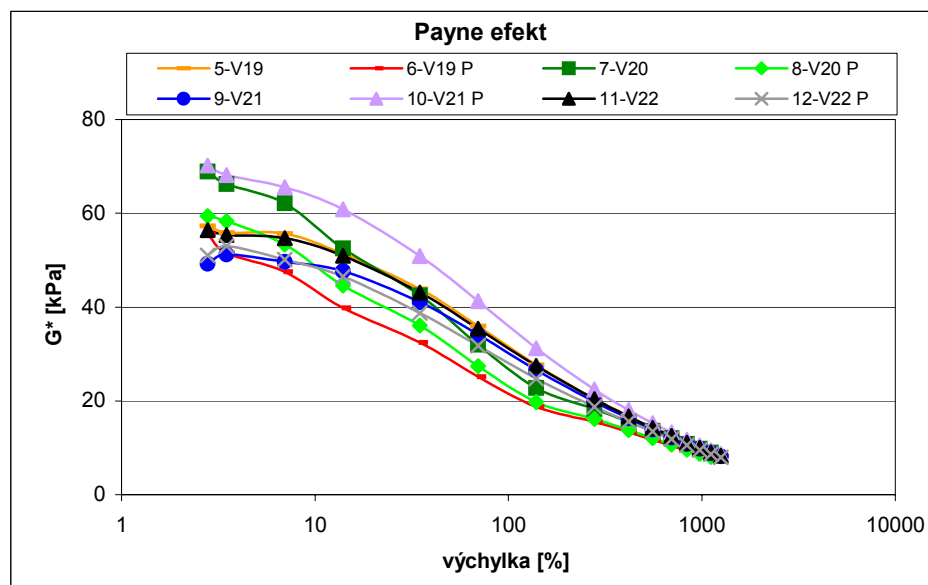
Měření komplexní dynamické viskozity η^* v závislosti na frekvenci (oscilaci spodní hlavy přístroje RPA 2000), proběhlo ve zvoleném frekvenčním rozsahu 0,05 – 30 Hz.

Celkový smykový modul G^* (Payne efekt) a ztrátový úhel $\tan \delta$ měřené v závislosti na výchylce (tj. vychýlení spodní hlavy přístroje RPA 2000 vůči nulové pozici), byly změřeny v rozsahu 0,25 – 90°, tj. 3,5 – 1255 %.

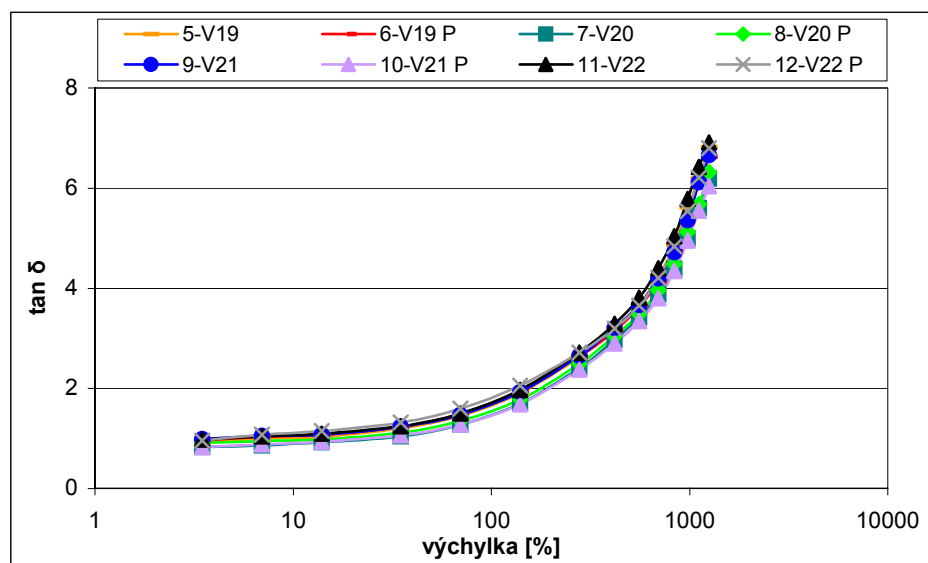


Obr. 34. Závislost komplexní dynamické viskozity na frekvenci pro směsi 5-12

Z obr. 34 je patrné, že komplexní dynamická viskozita nevulkanizovaných směsí s rostoucí frekvencí lineárně klesá a je téměř shodná u všech SMR směsí plněných použitou kombinací sazí N330 a kaolinů typu Filemon, metakaolin, Werbalink nebo PoleStar 200R. Tokové vlastnosti jednotlivých směsí jsou vesměs stejné.



Obr. 35. Závislost celkového smykového modulu na výchylce pro směsi 5-12



Obr. 36. Závislost ztrátového úhlu $\tan \delta$ na výchylce pro směsi 5-12

Porovnáním smykových modulů nevulkanizovaných směsí na obr. 35 je patrné, že směs 10-V21 P obsahující Werbalink a PEG dosahovala nejvyšších hodnot G^* a měla nejvyšší sekundární strukturu plniva. Naopak nejnižší hodnoty G^* (při malých hodnotách deformace) dosahovala zprvu směs 9-V21 a poté (v oblasti od 7 % deformace) 6-V19 P tvořená metakaolinem a PEG. Směsi modifikované PEG nemají na průběh G^* výraznější vliv.

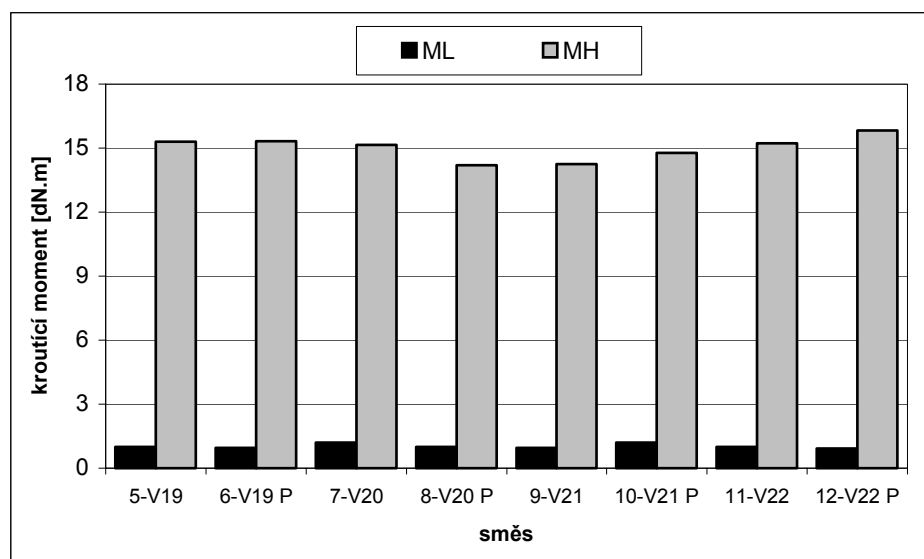
Z obr. 36 závislosti ztrátového úhlu $\tan \delta$ na výchylce lze jen stěží určit rozdíly v tokových vlastnostech, neboť průběhy křivek pro jednotlivé směsi jsou téměř totožné a i narůstání za hubicí bude u všech směsí velmi podobné.

4.3.3 Vulkanizační charakteristiky

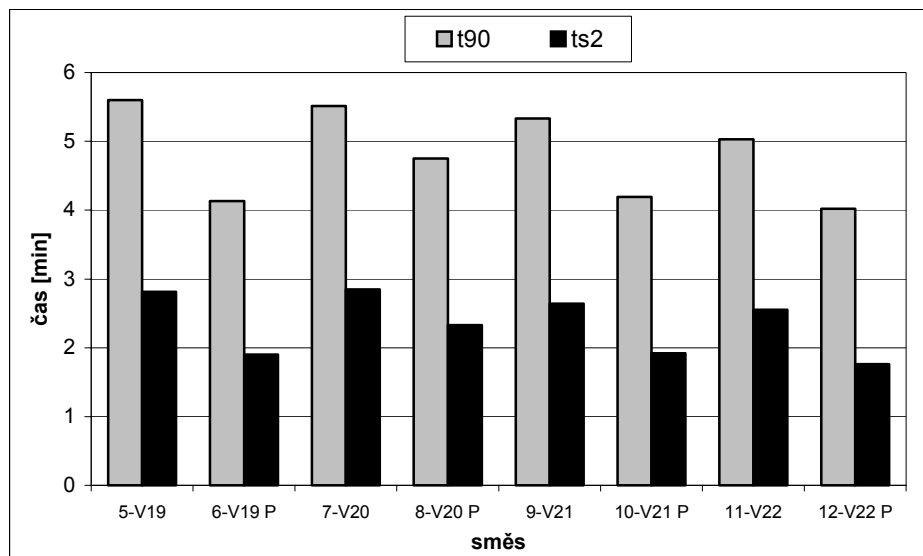
Podmínky zkoušky byly stanoveny pro všechny směsi stejné z důvodu korespondenčního srovnání. Vulkanizační teplota byla stanovena na 160 °C a doba vulkanizace 30 minut.

Tab. XX. Vulkanizační charakteristiky směsí 5-12

Směs	ML [dN.m]	MH [dN.m]	t_{90} [min]	t_{s2} [min]	$\tan \delta_{90}$
5-V19	0,99	15,29	5,60	2,81	0,024
6-V19 P	0,94	15,33	4,13	1,90	0,024
7-V20	1,19	15,14	5,51	2,85	0,023
8-V20 P	1,01	14,19	4,75	2,33	0,022
9-V21	0,94	14,24	5,33	2,64	0,026
10-V21 P	1,19	14,78	4,19	1,92	0,025
11-V22	0,99	15,22	5,03	2,55	0,027
12-V22 P	0,92	15,82	4,02	1,76	0,026



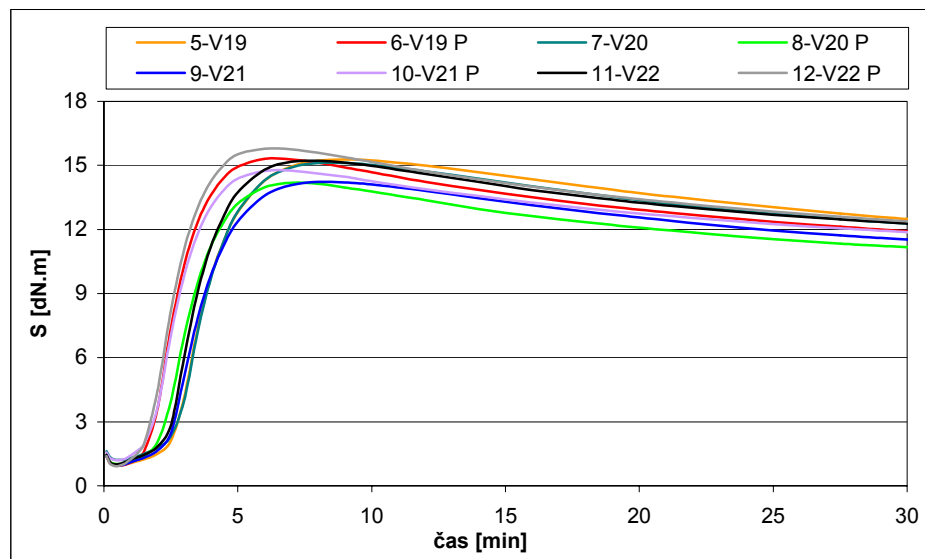
Obr. 37. Porovnání krouťicíh momentů ML a MH směsí 5-12



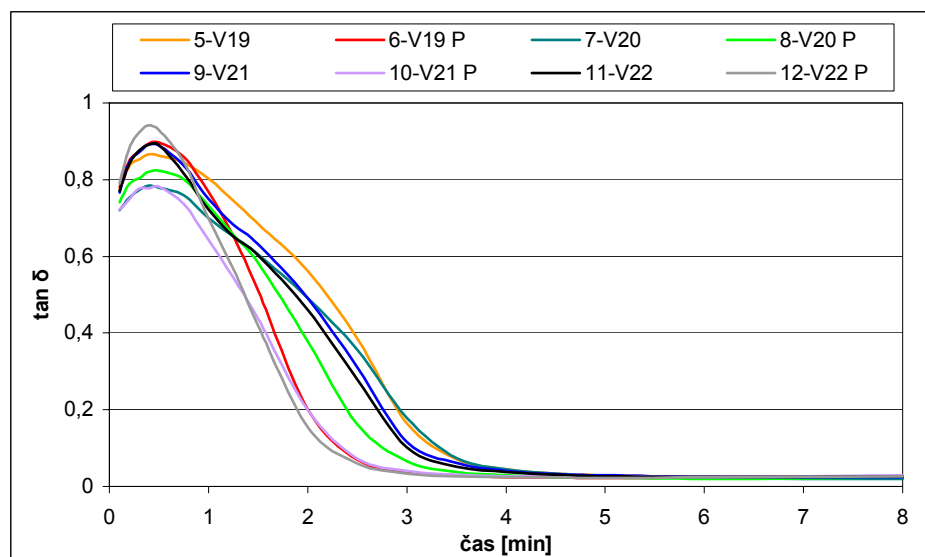
Obr. 38. Porovnání optima vulkanizace a zpracovatelské bezpečnosti

Z naměřených vulkanizačních charakteristik a jejich srovnání na obr. 37 a 38 vyplývá, že nejnižší minimální kroutící moment ML byl naměřen u směsi 12-V22 P a nejvyšší ML u směsí 7-V20 a 10-V21 P současně. Nejnižšího maximálního kroutící momentu MH dosáhla směs 8-V20 P a nejvyššího MH 12-V22 P. Tato směs se vyznačuje také nejnižší hodnotou optima vulkanizace a zpracovatelské bezpečnosti. Naopak nejvyšší hodnoty optima vulkanizace dosáhla směs 5-V19 a bezpečnosti směs 7-V20.

Je patrné, že přidavkem modifikační složky PEG došlo u všech směsí ke snížení doby optima vulkanizace a bezpečnosti, tedy urychlení procesu vulkanizace. Je to způsobeno sníženou kyselostí povrchu částic plniva.



Obr. 39. Vulkanizační křivky kaučukových směsí 5-12



Obr. 40. Závislost $\tan \delta$ na vulkanizačním čase pro směsi 5-12

Z porovnání vulkanizačních křivek na obr. 39 je patrné, že u všech směsí hodnota kroutícího momentu po dosažení jeho maxima začne klesat a dochází k reverzi, tj. rozpadu sírných intermolekulárních vazeb, což je způsobeno volbou elastomeru. Nejkratší dobu vulkanizace a zpracovatelskou bezpečnost poskytuje směs 12-V22 P obsahující PoleStar 200R a PEG.

Tan δ při 90 % zesíťování dosahuje u všech směsí (jak plněných různým druhem kaolinů, tak v kombinaci s PEG) velmi podobných hodnot.

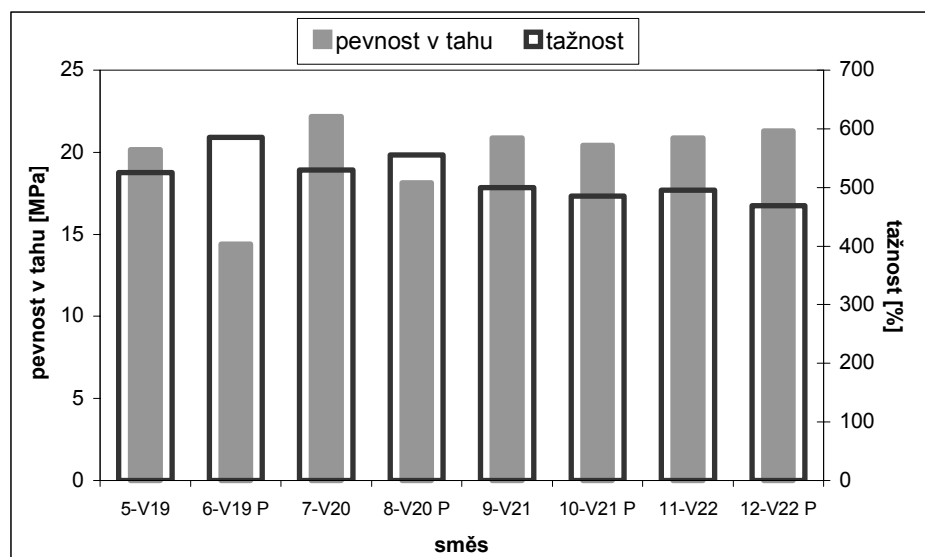
4.4 Vyhodnocení vulkanizátů SMR směsí plněných sazemi a kaolinem

4.4.1 Tahová zkouška

Protokoly s výsledky tahových zkoušek jednotlivých kaučukových směsí jsou uvedeny v příloze P2.

Tab. XXI. Hodnoty tahové zkoušky

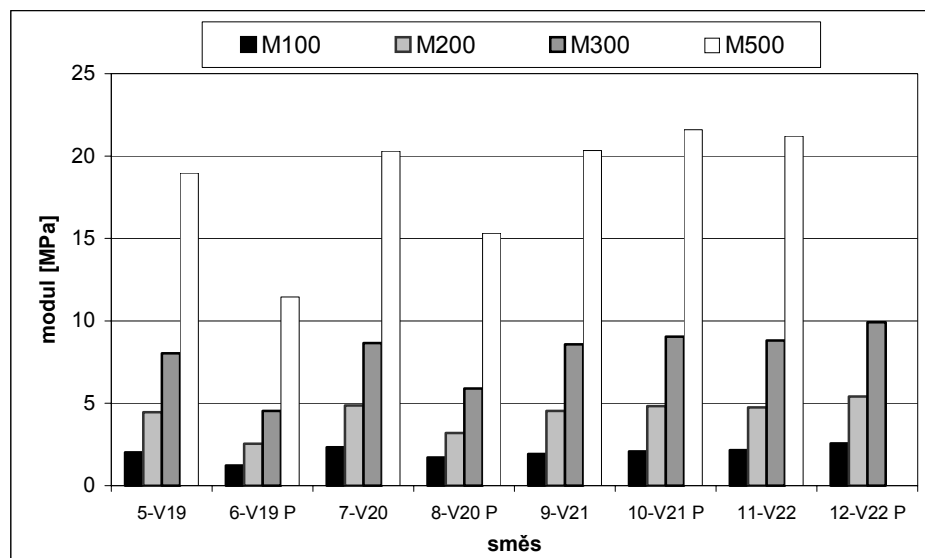
Směs	Pevnost v tahu [Mpa]	Tažnost [%]	M100 [Mpa]	M200 [Mpa]	M300 [Mpa]	M500 [Mpa]
5-V19	20,154	524,80	2,026	4,464	8,028	18,955
6-V19 P	14,416	585,20	1,230	2,551	4,544	11,446
7-V20	22,168	529,63	2,322	4,880	8,662	20,300
8-V20 P	18,137	555,70	1,710	3,203	5,899	15,321
9-V21	20,876	499,55	1,913	4,536	8,588	20,332
10-V21 P	20,404	485,55	2,076	4,828	9,047	21,597
11-V22	20,880	495,40	2,147	4,765	8,803	21,213
12-V22 P	21,288	468,43	2,557	5,412	9,920	-



Obr. 41. Porovnání pevností v tahu a tažností směsí 5-12

Nejvyšší hodnotu pevnosti v tahu vykazuje směs 7-V20 obsahující kaolin Filemon a dále pak 12-V22 P tvořená kaolinem PoleStar 200R. Směs 6-V19 P obsahující metakaolin a PEG poskytuje nejhorší tahové vlastnosti.

Lze říci, že přídavek PEG ve směsích způsobil snížení pevnosti s výjimkou směsí 11 a 12 obsahující kaolin PoleStar 200R.



Obr. 42. Porovnání modulů M100, M200, M300 a M500 směsí 5-12

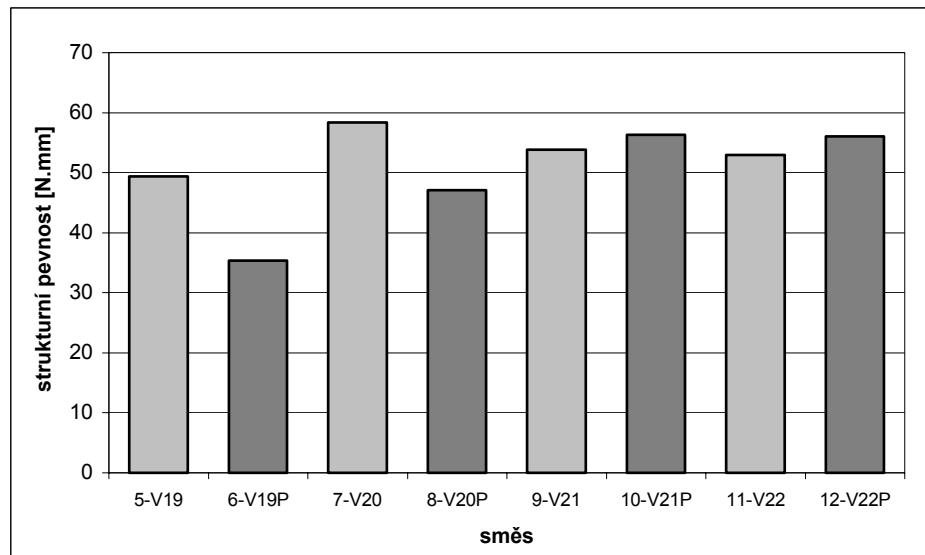
Porovnají-li se moduly, pak nejnižší hodnoty všech modulů M100, M200, M300 a M500 vykazuje směs 6-V19P. Směs 12-V22 P se vyznačuje nejvyššími hodnotami modulů M100, M200 a M300, avšak M500 tato směs, jako jediná ze všech, nedosáhla.

4.4.2 Strukturní pevnost

Protokoly s výsledky zkoušek strukturní pevnosti směsí jsou uvedeny v příloze P3.

Tab. XXII. Hodnoty strukturní pevnosti

Směs	Strukturní pevnost [N/mm]
5-V19	49,38
6-V19P	35,37
7-V20	58,32
8-V20P	47,04
9-V21	53,81
10-V21P	56,29
11-V22	52,98
12-V22P	56,02



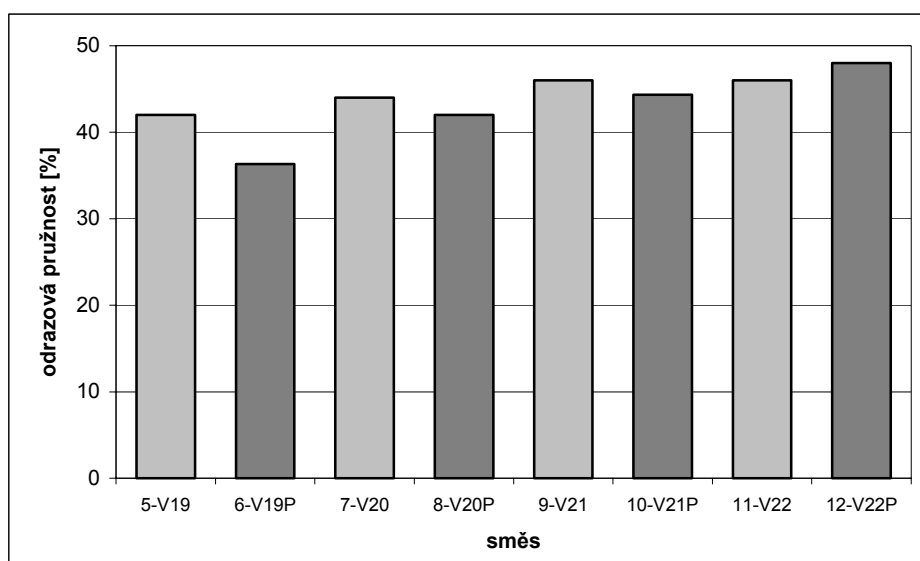
Obr. 43. Porovnání strukturní pevnosti směsí 5-12

Z naměřených hodnot vyplývá, že nejnižší strukturní pevnosti dosahuje směs 6-V19 P s metakaolinem a PEG. Ostatní směsi mají hodnoty strukturní pevnosti výrazně vyšší. Směs 7-V20 obsahující kaolin Filemon se vyznačuje nejvyšší strukturní pevností.

4.4.3 Odrazová pružnost Schob

Tab. XXIII. Hodnoty naměřených odrazových pružností Schob

Směs	Odrazová pružnost Schob [%]			
	1	2	3	průměr
5-V19	42	42	42	42,0
6-V19 P	37	36	36	36,3
7-V20	44	44	44	44,0
8-V20 P	42	42	42	42,0
9-V21	46	46	46	46,0
10-V21 P	44	44	45	44,3
11-V22	46	46	46	46,0
12-V22 P	48	48	48	48,0

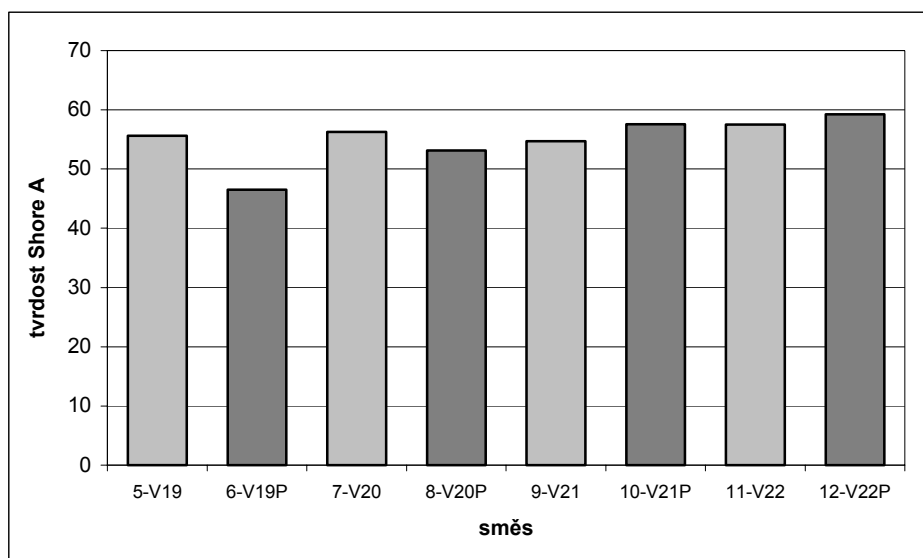


Obr. 44. Porovnání odrazové pružnosti Schob směsí 5-12

Směsi plněné kombinací sazí N330 a kaolinem se svými hodnotami odrazových pružností příliš neliší. Výrazněji nejnižší odrazovou pružností se však vyznačovala směs 6-V19 P obsahující metakaolin a PEG. Nejvyšší odrazovou pružnost měla směs 12-V22 P s kaolinem PoleStar 200R a PEG.

4.4.4 Tvrđost Shore A

Tabulka naměřených hodnot tvrdosti Shore A je uvedena v tabulce XVIII v příloze P4.

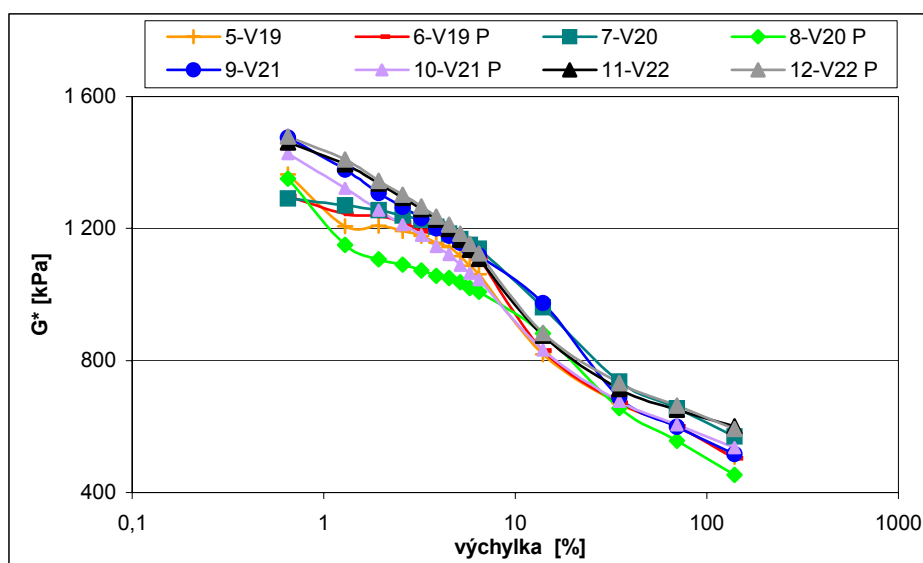


Obr. 45. Porovnání tvrdosti Shore A směsí 5-12

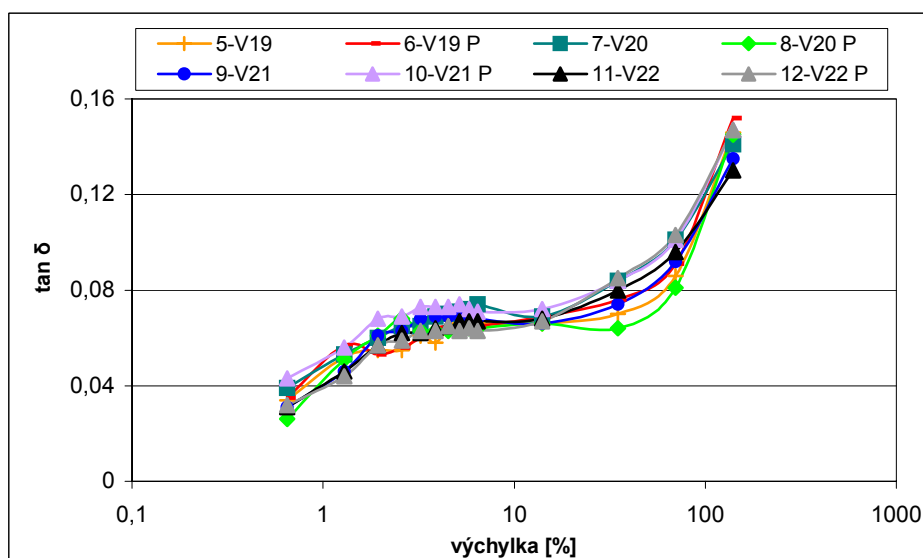
Směsi plněné kombinací sazí N330 a kaolinovými plnivy dávají velmi podobné hodnoty tvrdosti Shore A. Nejvyšší hodnotu tvrdosti Shore má směs 12-V22 P obsahující plnivo PoleStar 200R a PEG. Směs 6-V19 P tvořená metakaolinem a PEG se naopak vyznačovala nejnižší tvrdostí Shore A.

4.4.5 Dynamické charakteristiky

Měření dynamických charakteristik vulkanizátů jako jsou celkový smykový modul G^* a ztrátový úhel $\tan \delta$ měřené v závislosti na výchylce, byly změřeny v rozsahu $0,05 - 30^\circ$, tj. $0,65 - 140 \%$.



Obr. 46. Závislost celkového smykového modulu na výchylce směsí 5-12



Obr. 47. Závislost ztrátového úhlu $\tan \delta$ na výchylce směsí 5-12

Z obr. 46 je patrné, že celkový smykový modul G^* vulkanizátů se zvyšující deformací klesá. Je to způsobeno rozpadem částicové sítě a rozpadem aglomerátů plniva. Průběhy křivek jsou podobné a typ použitého kaolinu má na dynamické vlastnosti malý vliv, a to jak s PEG, tak bez něj. Nejvyšší počáteční hodnoty G^* (při nízkých hodnotách deformace při výchylce do 5 %) dosahovala směs 12-V22 P a celkově nejnižší hodnoty G^* směs 8-V20 P.

Naměřené závislosti ztrátového úhlu $\tan \delta$ na výchylce u všech směsí na obr. 47 ukazují, že jednotlivé typy kaolinu dávají směsi se stejným hřetím. Vliv modifikační složky PEG na $\tan \delta$ se příliš neprojevil.

ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo porovnání a vyhodnocení ztužujícího účinku plniv na vybraných vlastnostech kaučukových směsí a vulkanizátů. Bylo použito dvanáct směsí, z nichž první čtyři byly na bázi styrenbutadienového kaučuku a další na bázi standardního malajského kaučuku. SBR směsi byly plněny sazezi typu N220, N330 a N550 a za účelem porovnání dosaženého ztužení byla použita i neplněná směs. SMR směsi obsahovaly stejné množství sazí typu N330 a světlého plniva v poměru 1:1. Jako světlé plnivo byly použity různé typy kaolinů, a to metakaolin, Filemon, Werbalink a PoleStar 200R. Směsi byly namíchány vždy ve dvojicích se stejným druhem kaolinu, přičemž první směs obsahovala pouze kaolin a druhá směs kaolin a modifikační složku polyetylenglykol (PEG).

Sazezi plněné SBR směsi vykazovaly ve všech provedených zkouškách výrazně lepší vlastnosti oproti neplněné směsi. Neplněná směs 1-NCB se jevila z praktického hlediska jako zcela nevyhovující. Po srovnání jednotlivých typů sazí se nejvyšším ztužujícím účinkem projeví saze typu N220 (např. maximální pevnost v tahu, nejnižší odrazová pružnost). Ovšem v některých provedených zkouškách se jako nejlepší ukázaly saze typu N550 (např. nejvyšší modul M100 a strukturní pevnost). Ztužující účinek sazevých plniv nelze obecně vyjádřit pouze velikostí primárních částic, je nutno přihlédnout i k dalším faktorům jako je dispergace plniva, která byla lepší u směsi obsahující saze N550.

SMR směsi plněné sazezi N330 s různým typem kaolinu vykazovaly velmi podobné vlastnosti. Avšak i přes velmi podobné chování se jako nejlepší směsi jeví 7-V20 (N330 + Filemon) a 12-V22 P (N330 + PoleStar 200R + PEG). Směs 7-V20 dosahovala nejvyšších hodnot např. u viskozity Mooney, pevnosti v tahu a strukturní pevnosti. Směs 12-V22 P se vyznačovala nejvyššími hodnotami modulů M100, M200 a M300, tvrdosti Shore A a celkového smykového modulu u vulkanizátu. Nejhorší mechanické vlastnosti měla směs 6-V19 P (N330 + metakaolin + PEG).

Bylo zjištěno, že použitím polyetylenglykolu dochází k výraznému ovlivnění vulkanizačních charakteristik, především dochází ke snížení optima vulkanizace a zpracovatelské bezpečnosti. Vliv polyetylenglykolu na ostatní stanovené vlastnosti se příliš neprojevil.

Závěrem lze konstatovat, že typ použitých sazí má výraznější vliv na výsledné vlastnosti kaučukových směsí a vulkanizátu než typ kaolinu. Bylo potvrzeno, že saze mají vyšší ztužující účinek než kaolinová plniva. Avšak pro uplatnění konkrétních kaolinových plniv v gumárenských směsích bude potřeba dalších výzkumných prací a studia interakcí plnivo-polymer.

RESUMÉ

The aim of master thesis was to analyze fillers reinforcing effect on selected rubber compounds and vulcanizates properties. For the purpose of this thesis twelve compounds were used. Four compounds were styrenebutadiene rubber-based and next eight were standard malaysian rubber-based compounds. Each SBR compound was filled with different type of carbon blacks N220, N330 or N550 and for the purpose of comparing reached reinforcement one non filled compound was used. SMR compounds contained the equal amount of N330 carbon blacks and white fillers in ratio 1:1. As white fillers various types of kaolins were used (metakaolin, Filemon, Werbalink, PoleStar 200R). For each type of kaolin two compounds were prepared where in one of these PEG was added.

SBR filled with carbon blacks shows better properties than non filled compound. In practical point of view non filled compound was the worst compound. The highest reinforcing effect gives carbon blacks N220 (maximum tensile strenght, the lowest resilience). However due to some results and tests also carbon blacks N550 offered the best properties (the highest modulus M100 and tear stress). It is not possible to declare reached reinforcing effect of carbon blacks by primary particles size generally. It is necessary to consider another factors as fillers dispergation in rubber compound. The best dispergation was reached with 4-N550 compound.

SMR compounds filled with carbon blacks N330 and various types of kaolines achieved very similar properties. The best of these compounds were 7-V20 (N330 + Filemon) with highest Mooney viscosity, tensile strenght and highest tear stress and 12-V22 P (N330 + PoleStar 200R + PEG) with the highest modulus M100, M200, M300, highest hardness Shore A and shear modulus of vulcanizates. The worst mechanical properties had compound 6-V19 P (N330 + metakaolin + PEG).

Using polyethylenglycol in kaolin compouds causes strong effect on curing characteristics especially by decreasing cure optimum and processing security. The influence of PEG on another set properties was not observed.

It has been found that using carbon blacks as fillers have much more significant effect on rubber compounds and its vulcanizates properties than using kaolines.

Finally, it can be overall noted that this work confirmed higher reinforcing effect of carbon blacks than kaolin clays. For concrete application of kaolin clays in rubber compounds there is a need to continue with other researches and studies on interaction filler-polymer.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- (1) FRANTA, Ivan. *Skladba směsí*. Praha: SNTL, 1966. 440–33210
- (2) FRANTA, Ivan. a kol. *Gumárenská technologie I – Gumárenské suroviny*. Praha: SNTL, 1979. 04-618-79
- (3) PREKOP, Štefan a kol. *Gumárska technológia I*. Žilina: Žilinská univerzita v Žiline, 1998. ISBN: 80-7100-483-9
- (4) MALÁČ, Jiří. *Přednášky z gumárenské technologie I*. Zlín: UTB Zlín, 2004.
- (5) ŠTĚPÁN, M., *Gumárenská technologie IV. Teoretické základy*. Praha: SNTL, 1965.
- (6) R. T. Vanderbilt Company: Industrial Minerals and Chemicals. [online]. [cit. 2005-02-16]. Dostupný z URL: <<http://www.rtvanderbilt.com/ClayInRubber.pdf>>.
- (7) ŠPAČEK, Josef. *Technologie gumárenská a plastikářská II. Skripta*. Praha: SNTL; VUT Brno, Fakulta technologická ve Zlíně, 1987.
- (8) MORTON, M. *Rubber Technology, Second Edition*. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1973. ISBN: 0-442-25565-9
- (9) GROSSMAN, R. F. *The Mixing of Rubber*. London: Chapman & Hall, 1997. ISBN: 0-412-80490-5
- (10) WYPYCH, G. *Handbook of Fillers*. Toronto, Canada: ChemTec Publishing, 2000. ISBN: 1-895198-19-4
- (11) MEISSNER B. a ZILVAR V. *Fyzika polymerů. Struktura a vlastnosti polymerních materiálů*. Praha: SNTL, 1987. 04-634-87
- (12) Alpha Technologies: Rheological Seminar on Dynamic-mechanical Testing. [online]. [cit. 2005-03-25]. Dostupný z URL: <<http://www.volny.cz/malczyk/seminar2004.htm>>.
- (13) Azom: The A to Z of Materials. The Premier On-Line Materials Information Site, Supplier and Expert Directory. [online]. [cit. 2005-04-02]. Dostupný z URL: <<http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=1033>>.
- (14) DICK, John S. *Rubber Technology. Compounding and Testing for Performance*. Munich: Hanser Publishers, 2001. ISBN: 3-446-19186-0
- (15) PRITCHARD, G. *Plastics Additives: An A-Z Reference*. Springer – Verlag, 1998. ISBN: 0-412-72720-0

- (16) CIULLO, Peter A. *Industrial Minerals and Their Uses: A Handbook and Formulary*
New Jersey: Noyes Publication, 1996. ISBN: 0-8155-1408-5
- (17) SCHÄTZ, M. a VONDŘÁČEK P. *Zkoušení polymerů. Skripta*. Praha: 1978.
- (18) *Nové směry v gumárenství. IRS 2003, sborník přednášek*. Zlín: VUT Brno, 2003.
ISBN: 80-7318-149-5
- (19) KUBÍK, Josef. a ZYTKA Arnošt. *Zkušební metody v gumárenství*. Praha: SNTL,
1962. 04-618-62
- (20) ČSN 621415 Stanovení viskozity a navulkanizování na viskozimetru Mooney
- (21) ČSN ISO 3417 Stanovení vulkanizačních charakteristik na vulkametru s kmitajícím
diskem
- (22) ČSN ISO 37 Stanovení tahových vlastností
- (23) ČSN 621459 Stanovení strukturní pevnosti
- (24) ISO 7619 Stanovení tvrdosti vtlačováním pomocí kapesních tvrdoměrů
- (25) ČSN 621480 Stanovení odrazové pružnosti na přístroji Schob

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

dsk	hmotnostní díly na sto dílů kaučuku	
T _g	teplota skelného přechodu	[°C]
T _m	teplota tání	[°C]
NR	přírodní kaučuk (<i>natural rubber</i>)	
SBR	styrenbutadienový kaučuk	
E-SBR	emulzní styrenbutadienový kaučuk	
S-SBR	roztokový styrenbutadienový kaučuk	
OE-SBR	olejem nastavený styrenbutadienový kaučuk	
SMR	standardní malajský kaučuk	
ZnO	oxid zinečnatý	
CaCO ₃	uhličitan vápenatý	
SiO ₂	oxid křemičitý	
ASTM	mezinárodní klasifikační systém používaný pro identifikaci druhu sazí	
DBP index	dibutylftalátová absorpce – olejové číslo	[cm ³ /100g]
HAF	retortové saze vysoce odolné proti opotřebení, olejové	
HAF-HS	retortové saze vysoce odolné proti opotřebení, ol., vysokou strukturou	
ISAF	retortové saze odolné proti opotřebení, dobře zpracovatelné, olejové	
FEF	retortové saze snadno vytlačovatelné, olejové	
SRF-LM	retortové saze poloztužující, plynové, s nízkým modulem	
MT	střední termické saze	
TEA	trietanolamin	
DEG	dietylenglykol	
PEG	polyetylenglykol	
VHK	viskozitně hustotní konstanta	
AB	anilinový bod	
NCB	neosahující saze (<i>non carbon black</i>)	
N220	druhé označení sazí dle klasifikace ASTM	
N330	druhé označení sazí dle klasifikace ASTM	
N550	druhé označení sazí dle klasifikace ASTM	
DPG	N,N'-difenyguanidin	

DOTG	N,N'-di-o-tolylguanidin	
HMT	hexametylentetraamin	
TTTA	trikrotonylidentetraamin	
MBT	2-merkaptobenzothiazol	
MBS	2-(morfolinothio)-benzothiazol	
MBTS	bis(2-benzthiazol)disulfid, altax	
CBS	N-cyklohexyl-2-benzthiazolsulfenamid	
TBBS	N-terc.butyl-2-benzothiazolsulfenamid	
TMTM	tetrametylthiurammonosulfid	
TMTD	tetramethylthiuramdisulfid	
ZIX	izopropylxantogenan zinečnatý	
ZDMDC	dimethyldithiokarbamat zinečnatý	
RPA	měřicí zařízení <i>Rubber Process Analyser 2000</i>	
t ₉₀	optimum vulkanizace	[min]
ts ₂	bezpečnost vulkanizace	[min]
ML	viskozity Mooney	[ML]
ML	minimální kroutící moment	[dN.m]
MH	maximální kroutící moment	[dN.m]
M100	modul při protažení vzorku o 100 %	[MPa]
M200	modul při protažení vzorku o 200 %	[MPa]
M300	modul při protažení vzorku o 300 %	[MPa]
M500	modul při protažení vzorku o 500 %	[MPa]

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1	Schéma struktury řetězce SBR kaučuku.....	11
Obr. 2	Základní idealizované tvary částic plniv	20
Obr. 3	Struktura primární sazové částice a agregátu	21
Obr. 4	Schematické znázornění velikostí primárních částic pro různé druhy sazí	23
Obr. 5	Struktura sazí	24
Obr. 6	Chemické skupiny na povrchu oxidu křemičitého	30
Obr. 7	Způsob redukce reaktivnosti silanolových skupin.....	31
Obr. 8	Mikrosnímky kaolinů	32
Obr. 9	Příklad dobré (vlevo) a špatné (vpravo) disperze ISAF sazí v SBR kaučuku	37
Obr. 10	Mechanismus míchání směsi v komoře hnětače.....	38
Obr. 11	Konstrukční prvky hnětačího stroje.....	38
Obr. 12	Schéma viskozimetru Mooney	44
Obr. 13	Schéma testovací komory RPA 2000	45
Obr. 14	Průběh a odezva sinusového kroutícího momentu	46
Obr. 15	Typická tahová křivka pro pryže	48
Obr. 16	Zkušební vzorek pro tahovou zkoušku	49
Obr. 17	Zkušební těleso pro zkoušku strukturní pevnosti	50
Obr. 18	Vyhodnocení viskozity Mooney směsí 1-4	53
Obr. 19	Závislost komplexní dynamické viskozity na frekvenci pro směsi 1-4.....	55
Obr. 20	Závislost celkového smykového modulu na výchylce pro směsi 1-4	55
Obr. 21	Závislost ztrátového úhlu $\tan \delta$ na výchylce pro směsi 1-4.....	56
Obr. 22	Porovnání kroutících momentů ML a MH směsí 1-4.....	57
Obr. 23	Porovnání optima vulkanizace a zpracovatelské bezpečnosti směsí 1-4.....	58
Obr. 24	Vulkanizační křivky kaučukových směsí 1-4.....	59
Obr. 25	Závislost $\tan \delta$ na vulkanizačním čase pro směsi 1-4.....	59
Obr. 26	Porovnání pevností v tahu a tažností směsí 1-4.....	60
Obr. 27	Porovnání modulů M100, M200 a M300 směsí 1-4.....	61
Obr. 28	Porovnání strukturní pevnosti směsí 1-4	62
Obr. 29	Porovnání odrazové pružnosti Schob směsí 1-4.....	63
Obr. 30	Porovnání tvrdosti Shore A směsí 1-4	64
Obr. 31	Závislost celk. smykového modulu na výchylce pro vulkanizáty směsí 1-4.....	65

Obr. 32	Závislost ztrátového úhlu $\tan \delta$ na výchylce pro vulkanizáty směsí 1-4	65
Obr. 33	Vyhodnocení viskozity Mooney směsí 5-12	67
Obr. 34	Závislost komplexní dynamické viskozity na frekvenci pro směsí 5-12.....	68
Obr. 35	Závislost celkového smykového modulu na výchylce pro směsí 5-12	69
Obr. 36	Závislost ztrátového úhlu $\tan \delta$ na výchylce pro směsí 5-12.....	69
Obr. 37	Porovnání kroutících momentů ML a MH směsí 5-12.....	70
Obr. 38	Porovnání optima vulkanizace a zpracovatelské bezpečnosti směsí 5-12.....	71
Obr. 39	Vulkanizační křivky kaučukových směsí 5-12.....	72
Obr. 40	Závislost $\tan \delta$ na vulkanizačním čase pro směsí 5-12.....	72
Obr. 41	Porovnání pevností v tahu a tažností směsí 5-12.....	73
Obr. 42	Porovnání modulů M100, M200, M300 a M500 směsí 5-12	74
Obr. 43	Porovnání strukturní pevnosti směsí 5-12	75
Obr. 44	Porovnání odrazové pružnosti Schob směsí 5-12.....	76
Obr. 45	Porovnání tvrdosti Shore A směsí 5-12	77
Obr. 46	Závislost celk. smykového modulu na výchylce pro vulkanizáty směsí 5-12.....	78
Obr. 47	Závislost ztrátového úhlu $\tan \delta$ na výchylce pro vulkanizáty směsí 5-12	78

SEZNAM TABULEK

Tab. I.	Rámcové složení základních složek kaučukové směsi	9
Tab. II.	Hlavní rozdíly mezi emulzním a roztokovým SBR kaučukem	12
Tab. III.	Specifikace SMR	14
Tab. IV.	Přehled základních urychlovačů.....	18
Tab. V.	Charakteristika základních typů urychlovačů.....	18
Tab. VI	Přehled některých druhů sazí podle ASTM klasifikace	25
Tab. VII.	Rozdělení olejů na základě VHK a viskozity	33
Tab. VIII.	Relace mezi VHK a AB.....	34
Tab. IX.	Receptury směsí 1-4.....	41
Tab. X.	Přehled druhů použitých světlých plniv – kaolinů	42
Tab. XI.	Receptura směsí plněných kombinací sazí a bílého plniva	42
Tab. XII.	Hodnoty viskozity Mooney směsí 1-4	52
Tab. XIII.	Rozsah měřené výchylky pro G^* a $\tan \delta$ ve stupních a přepočet na procenta..	54
Tab. XIV.	Vulkanizační charakteristiky směsí 1-4.....	57
Tab. XV.	Hodnoty tahové zkoušky směsí 1-4	60
Tab. XVI.	Hodnoty strukturní pevnosti směsí 1-4.....	62
Tab. XVII.	Hodnoty naměřených odrazových pružností Schob pro směsi 1-4	63
Tab. XVIII.	Naměřené hodnoty tvrdosti Shore A směsí 1-12	P4
Tab. XIX.	Hodnoty viskozity Mooney směsí 5-12.....	66
Tab. XX.	Vulkanizační charakteristiky směsí 5-12	70
Tab. XXI.	Hodnoty tahové zkoušky směsí 5-12.....	73
Tab. XXII.	Hodnoty strukturní pevnosti směsí 5-12	75
Tab. XXIII.	Hodnoty naměřených odrazových pružností Schob pro směsi 5-12.....	76

SEZNAM PŘÍLOH

P1: Viskozita Mooney

P2: Tahová zkouška

P3: Strukturní pevnost

P4: Tvrdost Shore A

PŘÍLOHA P4

Tvrdost Shore A

Tab. XVIII. Hodnoty tvrdosti Shore A

Měření	Tvrdost Shore A											
	1-NCB	2-N220	3-N330	4-N550	5-V19	6-V19P	7-V20	8-V20P	9-V21	10-V21P	11-V22	12-V22P
1	35,9	64,8	64,9	66,0	55,5	46,4	56,2	53,0	54,9	57,3	57,3	59,5
2	35,4	64,8	64,7	65,6	55,1	46,7	56,1	53,3	54,9	57,3	57,4	58,9
3	36,2	64,1	64,3	64,8	55,8	46,2	56,5	53,1	54,7	57,7	57,7	59,3
4	36,6	64,6	65,3	66,0	55,9	46,6	56,2	53,3	54,6	57,5	57,9	58,7
5	35,8	64,6	64,7	65,8	56,0	46,8	56,4	53,2	54,5	57,8	57,2	59,5
6	35,7	64,2	64,2	65,2	55,5	46,2	56,1	53,0	54,7	57,4	57,6	59,7
7	36,1	64,5	65,0	65,8	55,7	46,4	56,3	53,3	54,9	58,0	57,3	58,7
8	36,4	64,7	65,1	65,5	55,3	46,7	56,5	53,3	54,3	57,8	57,8	59,4
9	35,6	64,2	64,8	65,6	55,4	46,5	56,2	53,1	54,8	57,5	57,3	59,9
10	36,3	64,6	64,7	65,9	55,9	46,8	56,5	53,1	54,7	57,6	57,5	59,0
průměr	36	64,51	64,77	65,62	55,61	46,53	56,3	53,17	54,7	57,59	57,5	59,26
min. hodnota	35,40	64,10	64,20	64,80	55,10	46,20	56,10	53,00	54,30	57,30	57,20	58,70
max. hodnota	36,60	64,80	65,30	66,00	56,00	46,80	56,50	53,30	54,90	58,00	57,90	59,90
median	36,00	64,60	64,75	65,70	55,60	46,55	56,25	53,15	54,70	57,55	57,45	59,35
směr.odchylka	0,36	0,24	0,32	0,36	0,28	0,21	0,15	0,12	0,18	0,22	0,23	0,40
variace	0,13	0,06	0,10	0,13	0,08	0,05	0,02	0,01	0,03	0,05	0,05	0,16