

UNIVERZITA TOMÁŠE BATI VE ZLÍNĚ

FAKULTA TECHNOLOGICKÁ

VLIV FREKVENCE ROTORU DVOUVÁLCE NA
VÝSLEDNÉ VULKANIZÁTY PLNĚNÉ SVĚTLÝMI
NANOPLNIVY

Bakalářská práce

2005

Mazal Josef

Děkuji tímto vedoucímu bakalářské práce Ing. Martinu Mušinskému za konzultace, trpělivost, cenné rady a připomínky, které mi poskytl během vypracování mé bakalářské práce. Také za odbornou pomoc v laboratoři při měření výsledků.

Děkuji též Jarmile Zobačové za zapůjčení odborné literatury a poskytnuté informace k tématu.

Souhlasím s tím, že s výsledky mé bakalářské práce může být naloženo podle uvážení vedoucího bakalářské práce a vedoucího katedry. V případě publikace budu uveden jako spoluautor.

Prohlašuji, že na celé diplomové práci jsem pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval.

Ve Zlíně dne 6.6. 2005

.....

podpis

Obsah

Obsah	4
Úvod	7
1 Teoretická část	8
1.1 Elastomery	8
1.1.1 Druhy elastomerů	10
1.1.1.1 Butadienový kaučuk	12
1.1.1.2 Butadienstyrenový kaučuk	13
1.2 Plniva	14
1.2.1 Druhy plniv	14
1.2.1.1 Saze	15
1.2.1.2 Světlá plniva	15
1.2.2 Nanomateriály	17
1.2.2.1 Příprava nanomateriálů	18
1.2.2.1.1 Exfoliace-adsorpce	19
1.2.2.1.2 In situ interkalační polymerace	19
1.2.2.1.3 Interkalace tavením	19
1.2.2.1.4 Templátová syntéza	20
1.2.2.2 Jílové minerály	20
1.2.2.3 Montmorillonit	22
1.3 Urychlovače Vulkanizace	23
1.3.1 Pomalé urychlovače	23
1.3.2 Rychlé urychlovače	23
1.3.3 Velmi rychlé urychlovače	24
1.3.4 Ultraurychlovače	24

1.4	Další přísady kaučukových směsí	25
1.4.1	Aktivátory	25
1.4.2	Změkčovadla	25
1.4.3	Maziva	26
1.4.4	Antidegradanty, stabilizátory	26
1.4.4.1	Antioxidanty	26
1.4.4.2	Antiozonanty	28
1.4.5	Zvláštní přísady	29
1.4.5.1	Pigmenty	29
1.4.5.2	Faktisy	29
1.4.5.3	Nadouvadla	30
1.4.5.4	Retardéry hoření	30
1.5	Míchání	31
1.5.1	Míchací stroje	31
1.5.1.1	Míchání na válcích	31
1.5.1.1.1	Dvouválce	31
1.5.1.1.2	Tříválce	32
1.5.1.1.3	Víceválce	32
1.5.1.2	Hnětiče	32
1.5.2	Míchání na kalandru	33
1.5.2.1	Popis stroje	34
1.5.2.2	Postup při míchání na dvouválci	34
1.5.3	Míchání v hnětičích	35
1.5.3.1	Popis stroje	36
1.6	Vulkanizace	37

1.6.1	Vulkanizační činidla	37
1.6.1.1	Síra	37
1.6.1.2	Donory síry	38
1.6.1.3	Peroxidy	38
1.6.1.4	Reaktivní pryskyřice	39
1.6.1.5	Jiná vulkanizační činidla	39
1.6.2	Vulkanizace podle druhu kaučuku	40
1.6.2.1	Vulkanizace SBR kaučuků	40
1.6.2.2	Vulkanizace BR kaučuků	40
2	Stanovení cílů bakalářské práce	41
3	Experimentální část	42
3.1	Receptura směsí	42
3.2	Zpracovávání směsí	43
3.2.1	Míchání směsí	43
3.2.2	Vulkanizace směsí	44
3.2.3	Stanovení odrazové pružnosti	46
3.2.4	Stanovení tvrdosti	47
3.2.5	Stanovení tahových vlastností	49
4	Závěr	57
5	Resumé	58
6	Seznam použité literatury	59
7	Přehled obrázků	61
8	Přehled tabulek	63

ÚVOD

Sestavit správně kaučukovou směs pro daný účel tak, aby splňovala požadavky odběratele, bývá pro výrobce často složitým úkolem. Výrobce musí mít přehled o gumárenských surovinách a vědět, jak tyto materiály ovlivňují vlastnosti pryže. V této práci se budeme zabývat vlivem změny frekvence rotoru dvouválce na fyzikálně-mechanické vlastnosti při přípravě kaučukových směsí.

Nejprve se budeme teoreticky zabývat gumárenskými surovinami a jejich vlastnostmi, také jejich mícháním a vulkanizací. V experimentální části jsou popsány receptury zkoumaných směsí, zkušební metody a výsledné fyzikálně-mechanické vlastnosti v závislosti na frekvenci rotoru dvouválce.

Abstract

It is very complicated project for a producer to make up an rubber compound for given purpose so, that it would satisfy customer's requirements. A producer has to have a view of rubber's raw materials and has to know, how this materials influence the attributes of rubber. We will be interested in the influence of the modification two-roll mill rotor frequency to physical-mechanical attributes, during the preparation of rubber compound, in this work.

At the beginning we will be theoretically dealing with the rubber's raw materials their attributes, also we will be dealing with mixture and heating. There are described formulation of examined mixtures, sample sample methods and resulting physical-mechanical attributes in the dependance on two-roll mill rotors frequency, in the experimental part.

1 Teoretická část

1.1 Elastomery

Jako elastomery označujeme takové polymery, u nichž převažuje vysokoelastické chování (elastomery mají mimořádně vysokou elastickou - zcela vratnou - deformaci: 100 – 1000%) ve značném rozsahu teplot, což je jejich aplikační oblast. Mají velkou změnu konformací makromolekul, která je příčinou možných délkových změn, až v poměru 1:20. Podle nejznámějšího elastomeru, přírodního kaučuku, se často nazývají souborným názvem kaučuky.

Značná část těchto materiálů jsou polymery na bázi dienů, které dříve zcela převládaly a zdálo se, že dieny podmiňují kaučukovitý tvar. Dnes se vyrábí již celá řada polymerů s kaučukovitými vlastnostmi, které mají zcela jinou chemickou strukturu, jako např.: Chlorsulfonovaný polyetylen, akrylátové, polyéterové, fluoruhlíkové a silikonové kaučuky. Elasticity polydienových kaučukovitých látek však většinou nedosahují. Mezi další společné rysy elastomerů patří vysoká ohebnost, odolnost vůči oděru a tzv. entropická elasticita. [7]

Uvedené vlastnosti dosahují ty z polymerů, které splňují následující čtyři podmínky:

- 1) Velká délka řetězce umožňující dostatečné „zapletení molekul“ (zabraňující viskóznímu toku).
- 2) Mají amorfni strukturu v nedeformovaném stavu v důsledku snížené symetrie a zmenšení mezimolekulárních sil a velká pohyblivost segmentů.
- 3) Mají teplotu skelného přechodu $T_g < 40^{\circ}\text{C}$ (entropická elasticita je jen nad T_g a plně rozvinutá je při $T_g + 50^{\circ}\text{C}$).
- 4) Musí mít možnost řídkého nasíťování, které zabraňuje plastické deformaci při zatížení a tím umožňuje přechod od částečně plastické

k čistě vysokoelastické deformaci (zamezení viskózního toku), protože zesíťované makromolekuly jsou chemickými příčnými vazbami fixovány na stejném místě v polymerní hmotě a nemohou měnit těžiště. To vede k rozměrové stabilitě výrobku ve značném rozsahu teplot (teoreticky je výrobek jediná obří makromolekula). Tato vlastnost je podmínkou naprosté většiny dnešního použití elastomerů (např. u autoplášťů)

Dalším požadavkem je, aby elastomerní polymer měl ještě navíc tyto specifické vlastnosti [2]:

- Odolnost vůči povětrnostním podmínkám.
- Odolnost vůči vysokým teplotám.
- Odolnost vůči polárním rozpouštědlům (při jejich styku dochází k botnání). To znamená, že dochází k překonávání kohezních sil rozpouštědla a kaučuku kohezními silami mezi molekulami kaučuku a molekulami kapaliny.
- Specifické mechanické vlastnosti – oděr – malý vznik tepla při cyklické deformaci apod.

Jako první látka tohoto druhu byl znám přírodní kaučuk, který z Ameriky do Evropy zaslal francouzský vědec Charles Maria de la Condamine. V roce 1811 byla ve Vídni založena první továrna na zpracování kaučuku a v roce 1839 byla v Americe objevena Goodyearem vulkanizace kaučuku sírou. [1]

Ve 20. století začal velký vývoj syntetických elastomerů. V roce 1900 získal Kondakov polymerací dimetylbutadienu kožovitou, kaučuku podobnou hmotu a r. 1909 Lebeděv zjistil, že butadien polymeruje na látku podobnou přírodnímu kaučuku. V roce 1915 vypracoval Ostromyšlenskij syntézu butadienu z etanolu a acetaldehydu. V roce 1931 byla zahájena průmyslová výroba chloroprénového kaučuku, v roce 1932 polybutadienu SKB, 1935 Buny, 1937 nitrilového kaučuku, 1940 butylkaučuku, 1955 cis-1,4-polyizoprénu – synteticky připraveného přírodního kaučuku. Vývoj prudce pokračuje a počet vyráběných druhů roste. [1,8]

V roce 1979 byla produkce přírodního kaučuku na světě asi na 4 000 000 tun/rok. Výroba syntetických kaučuků ji převyšovala asi 2x. Kaučuky tedy patří k jednomu z nejvíce rozšířených umělých materiálů. [1,3]

Uplatnění kaučuků je mnohostranné. Vyrábí se z něj tisíce předmětů denní potřeby. Jejich význam je nesmírný a není si bez nich možné představit dnešní způsob života společnosti. Elastomery jsou potřebné pro výrobu pneumatik, obuvi, pro technické účely, kabely, izolace a ostatní zboží. [1]

1.1.1 Druhy elastomerů

Kaučuky jsou makromolekulární látky s dlouhými řetězci, molekulovou hmotností až 1 000 000, obvykle okolo 200 000. Podle chemické struktury je můžeme rozdělit do následujících skupin:

Tabulka I: Rozdělení elastomerů na bázi dienu podle chemické struktury

NR	Přírodní kaučuk	Přírodní polymer izoprenu
BR	Polybutadienový kaučuk	Polymer butadienu
SBR	Butadien-styrenový kaučuk	Kopolymer butadienu se styrenem
NBR	Nitridové kaučuky	Kopolymery butadienu s akrylonitrilem
IR	Izoprenový kaučuk	Syntetický polyizopren
CR	Chloroprénový kaučuk	Polymer chloroprénu
EPDM	Etylen-propylen dienový kaučuk	Kopolymer etylenu a propylenu obsahující nekonjugované dieny

K nim se řadí skupina kaučukovitých látek, jež nejsou polymery dienu a to :

Tabulka II: Rozdělení elastomerů nezaložených na bázi dienu

IIR	Butylkaučuk	Kopolymer izobutanu s izoprénem
EPM	Etylen-propylenové kaučuky	Kopolymery eténu s propenem
MQ, SI	Silikonové kaučuky	Polymery silandiolů
OT	Polysulfidové kaučuky	Polymer dichlorderivátů s polysulfidy
AU, EU	Polyuretanové kaučuky	Polymery glykolů a diizokyanátů
CFM, FPM	Fluorkaučuky	Kopolymery fluorovaných nenasycených uhlovodíků

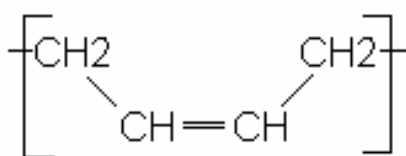
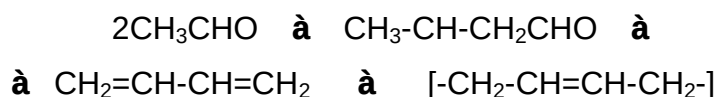
V normálním nenapjatém stavu jsou to nekystalické látky a jejich řetězce mají velmi nepravidelné uspořádání, zpravidla meandrovitého tvaru. Při působení mechanické síly v jednom směru dochází k orientaci řetězce. Řetězce se vyrovnají a často se objeví slabá krystalizace za uvolnění krystalizačního tepla (Jouleův efekt). Retroaktivní síly jsou však natolik velké, že po zrušení mechanické síly se molekuly vracejí do původního stavu, krystalizace mizí, kaučuk se ochlazuje a smršťuje se do téměř původního stavu. Krystalizace nastává již při protažení o 70 – 100%, zvyšováním orientace nabývá na intenzitě. [1,6]

Body T_g se pohybují u různých druhů kaučuků okolo -50°C až $+80^{\circ}\text{C}$ (přírodní kaučuk -73°C) a jejich hodnotu lze ovlivnit změkčovadly.

1.1.1.1 Butadienový kaučuk – BR

Prvně vyrobený syntetický kaučuk vyrobený za katalýzy sodíkem. Jeho význam byl zatlačen do pozadí SBR kaučuky. Dnes se opět začíná rozšiřovat pro své některé výhodné vlastnosti. Vyrábí se iontovou polymerací stereospecifickými katalyzátory. Nejlepší výsledky dávají katalyzátory na bázi triethylhliníku a sloučenin kobaltu v prostředí pyridinu a alkoholů. Takové polymery mají pravidelnou strukturu. Asi 95% tvoří adice cis-1,4-, nebo trans-1,4- (při allyl-Li katalyzátoru), popřípadě 1,2- (v malé míře). V případě cis-1,4- jsou makromolekuly dokonale lineární a je částečně krystalický. [1,8]

BR je produktem stereoregulární polymerace butadienu, který se může připravovat z acetaldehydu:

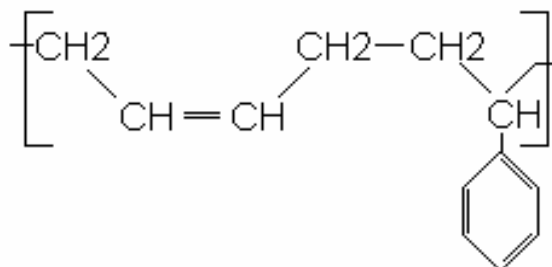


Obr. 1: Struktura BR

Směsi BR dosahují nižší pevnosti než přírodní kaučuk, jsou však stabilnější při vyšších teplotách, mají dobrou mrazuvzdornost a odolnost vůči praskání ve vrubu a málo se zahřívá při dynamickém namáhání. Také snáší velké dávkování sazí a oleje.

Svémi dynamickými vlastnostmi a odolností proti oděru předčí přírodní kaučuk. Sám se nedá použít pro pneumatiky, protože vysoká odrazivost omezuje kontakt s vozovkou, čímž se snižují adhezivní vlastnosti. Existují také kapalné polybutadienové kaučuky s reaktivními skupinami (-OH, -COOH, -SH či -Br). Používají hlavně ve směsích s SBR a při výrobě hPS. [1,8]

1.1.1.2 Butadienstyrenový kaučuk – SBR



Obr. 2: Struktura SBR

Představují nejdůležitější druh kaučuků, připravují se emulzní polymerací i polymerací aniontovou. Výchozími monomery je butadien a styren, který se připravuje Friedel-Craftsovou syntézou z benzenu a etylenu v přítomnosti bezvodého chloridu hlinitého při 95°C podle reakce:



Při radikálové polymeraci je poměr butadienu a styrenu 70-78:22-30 %. Výroba se provádí polymerací ve vodní emulzi („teplý kaučuk“), nebo kontinuální emulzní polymerací („studený kaučuk“). „Studený kaučuk“ má oproti „teplému“ typu jednodušší strukturu a lepší mechanické vlastnosti – ty jsou však nižší než u přírodního kaučuku. Používá se pro běhouny pneumatik a pro technickou pryž. [1,8]

U polymerace aniontovým mechanismem je katalyzátor butyllitium (umožňuje řídit poměr 1,4- a 1,2- struktur butadienových jednotek a vyrábět tak různé typy SBR). Provádí se v roztoku alifatického rozpouštědla. Obecně se používá ve formě latexu jako přírodní kaučuk, pro pěnovou pryž, impregnaci kordů a textilu, kůže a k výrobě nátěrových hmot. Ve formě suchého kaučuku má použití jako přírodní kaučuk.

100% SBR směsi se obecně používají na výrobu pneumatik. Dále jsou to lisované technické výrobky, dopravní pásy, hadice, izolace kabelů a obuvnické materiály. [1,8]

1.2 Plniva

Základní kaučuková směs se podle požadavků na žádanou pryž upravuje, a to nejčastěji přidáním plniv. Plněním se mění téměř všechny vlastnosti pryže: měrná hmotnost, tvrdost, pevnost, tažnost, modul, odolnost proti odírání, dynamickému namáhání, praskání apod. Se stoupajícím plněním lze pozorovat u některých vlastností trvalý vzestup či pokles hodnot a u některých vlastností zase neměnnost hodnot.

Plniva ukazující změny některých důležitých vlastností, hlavně pevnosti, strukturní pevnosti a odolnosti proti odírání, se nazývají aktivní plniva nebo také ztužovadla. Ostatní se označují jako plniva. Vždy je třeba mít na mysli, že zlepšení jedné skupiny vlastností je nutno porovnat se zhoršením jiných vlastností a do kladného nebo záporného hodnocení zahrnout i cenu výsledné směsi. U gumárenských směsí se obvykle udává koncentrace přísad v hmotnostních dílech připadajících na sto hmotnostních dílů kaučuku; označuje se zkratkou *dsk*. [1]

1.2.1 Druhy plniv

Saze

Mají v gumárenství nesmírný význam, protože podle velikosti částic jsou mnohé z nich velmi aktivními plnivy.

Světlá plniva

Pro bílé a světle zbarvené výrobky se používají anorganická i organická plniva o různém chemickém složení. Velký ztužující účinek, srovnatelný s aktivními sazemi, vykazují speciální typy oxidu křemičitého. Ostatní světlá plniva mají menší ztužující účinek. Patří sem, kromě dalších typů oxidu křemičitého, křemičitany, uhličitany a sírany.

1.2.1.1 Saze

Kanálové – vyrábějí se pálením traverzy plamenem (zemního plynu). Usazené uhlíky se seškrabávají. Výtěžnost na uhlík bývá asi 3%, při úpravách až 35%. Tyto saze ve směsích zvyšují pevnost, strukturní pevnost, odolnost proti odírání, tvrdost, snižují elasticitu (způsobují zahřívání). Jsou velmi aktivní. [1,7]

Retortové – Pro výrobu se používají hořáky, ve kterých se spaluje přehřáté palivo s kontrolovaným množstvím vzduchu při 1 200 – 1 500°C. Po ochlazení plynu se saze zachytí v cyklónech. Výtěžky jsou kolem 20 – 40 %. Tyto saze jsou nejpoužívanější a jejich ztužující účinek je větší než u kanálových sazí. Při použití u „studeného“ SBR je odolnost proti opotřebení kaučuku výborná a zpracovatelnost směsí je také dobrá. [1,3]

Termické – vyrábí se ve vyhřátých komorách, kde se zplyněné kapalně uhlovodíky smísí s určitým množstvím vzduchu a dochází ke karbonizaci. Po ochlazení se saze zachytí v cyklónech. Tyto saze mají poměrně velké částice, jimi dosahované ztužení směsi je malé. [1,3]

Lampové a forsunkové – získávají se nedokonalým spalováním topných olejů s vysokým obsahem aromátů na plochých mísách za omezeného přístupu vzduchu. Zachycují se v komorách. Speciální saze se vyrábějí také rozkladem acetylénu. Tyto saze jsou asi střední účinnosti. [3,7]

Aktivní saze mají nesmírný význam pro pryže s vysokou odolností proti opotřebení; např. běhouny pneumatik obsahují až 40% aktivních sazí. Druh a množství sazí jsou zásadním faktorem určujícím kilometrovou životnost pneumatik. Ostatní tmavá plniva nejsou tak významná. [1,3]

1.2.1.2 Světlá plniva

Nejdůležitější je uhličitán vápenatý, slída, křída, kaolín, zásaditý uhličitán hořečnatý, kysličník křemičitý, kysličník zinečnatý, baryt, různá organická plniva aj. Pokud jsou ve velmi jemné formě (např. připravená srážením) mají dobrý ztužující účinek (jsou aktivními plnivými)

Mletý křemen (SiO_2)

Křemen je mletý na velikost částic pod 20 μm . Je levným, mírně ztužujícím plnivem do směsí pro výrobu tepelně odolných pryží, zvláště silikonových. Lze jej dávkovat ve velkém množství bez rizika interference s vulkanizací a zlevňovat tak směsi. Kvalitní druhy mletého křemene vynikají vysokou čistotou (přes 99% obsahu oxidu křemičitého), malou vlhkostí (pod 0,1% vody) a chemickou netečností. [1,3]

Uhličitan vápenatý (CaCO_3)

Je aktivnější než křída. Vyrábí se buď záměrně, nebo vzniká jako vedlejší produkt, např. při výrobě sody. Je to alkalické plnivo o velikosti částic od 0,1 do 3 μm . Ztužuje nevulkanizované směsi a zlepšuje vytlačování. Typy povrchově upravené steatitem vápenatým, kyselinou stearovou, nebo jinými mastnými kyselinami se v kaučukové směsi lépe dispergují bez tvorby agregátů. [3,7]

Kaolín (hydratovaný křemičitan hlinitý)

Levné a dobré plnivo. Pro gumárenské účely se dodává sušený na vlhkost pod 1 %. Je mírně aktivní a v SBR je s ním možno dosáhnout pevnosti pryže až 10 MPa. Je nejpoužívanější světlé plnivo. [1,3]

Křída (CaCO_3)

Vyrábí se mletím skořápek malých organismů a tříděním mokrým (velikosti částic 1 až 5 μm), nebo suchým postupem (velikosti částic 2 až 30 μm). Oba druhy mají krystalickou strukturu. Snadno se vmíchávají do všech druhů kaučuků i při vysokém plnění, pro svou laminární strukturu se hodí do směsí pro vytlačování. Kvalitní typy kříd jsou povrchově upraveny mastnými kyselinami nebo jejich solemi. [1,7]

Slída (křemičitan hlinitodraselný)

Minerál výrazné lamelární struktury. Mele se na šupinky, nejjemnější druhy mají tloušťku 25 μm a průměr 50 až 80 μm . Slída významně zvětšuje tepelnou odolnost pryže a snižuje její paropropustnost pro plyny a páry. [3]

1.2.2 Nanomateriály

Je to nová třída materiálů, kde polymery plněné částicemi mají alespoň jeden rozměr disperzních částic v nanooblasti. Tyto materiály jsou většinou získané interkalací (vsunutím) polymeru (nebo monomeru s následnou polymerací) do mezivrstev hostitelských krystalů.

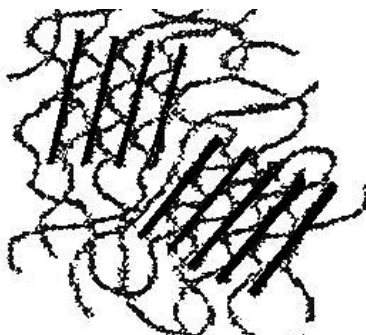
Interkalace je obecné označení pro vložení atomů nebo molekul do hotové krystalické struktury bez toho, aby se narušily kovalentní vazby. [5]

K dispozici je široká variace syntetických a přírodních plniv, které jsou vhodné za specifických podmínek interkalovat polymer. Nanomateriály získané dispergací nanočástic ukázaly výrazné zlepšení mechanických, termických, optických a fyzikálně-chemických vlastností v porovnání s čistým polymerem a nebo s konvenčními (mikročástečnými) materiály. Zlepšení vede například k zvýšení modulu, pevnosti a tepelné rezistence, ale i k snížení propustnosti plynů a hořlavosti. [4]

Nanomateriály jsou tvořené z polymeru a nanoplňiv. Z hlediska morfologie a mikrostruktury rozměrů nanomateriálů je můžeme rozdělit do dvou skupin: [14,15]

a) interkalované

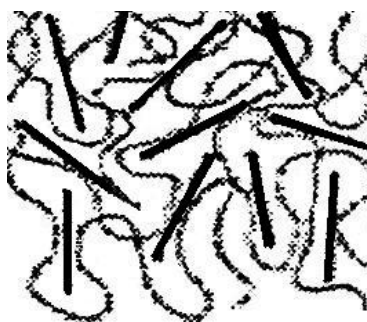
Do struktury nanoplňiva je zabudovano několik polymerních řetězců, což je výsledkem zvětšení mezivrstevové vzdálenosti.



Obr. 3: Interkalovaný nanomateriál

b) exfoliované

Silikátové vrstvy jsou individuálně rozdispergované v polymerní matrici, ve které průměrná vzdálenost mezi oddělenými vrstvami závisí na množství plniva.



Obr. 4: Exfoliovaný nanomateriál

Struktura reálných polymerních nanomateriálů plněných anorganickými plnivy se nachází obvykle mezi těmito dvouma ideálními nanostrukturami. [14]

1.3.2.1 Příprava nanomateriálů

Pro přípravu polymerních nanomateriálů se nejčastěji používá vrstevnatých minerálů příbuzných slídy, zejména montmorillonit. Částice montmorillonitu mají tvar vloček menších jak $2\text{ }\mu\text{m}$ a skládají se z vrstev o tloušťce 1 nm . Díky své chemické struktuře je montmorillonit hydrofilní. Pro dosažení dobré adheze s nepolárními polymery je třeba tento minerál chemicky modifikovat. [4,15]

1.3.2.1.1 Exfoliace-adsorpce

Vrstevnatý silikát je rozvrstvený do jednoduchých vrstev za použití rozpouštědla, ve kterém se polymer rozpouští. Tyto vrstevnaté silikáty mají slabé mezivrstvé síly a proto můžou být lehce rozdispergované v požadovaném rozpouštědle. Polymer se potom adsorbuje na rozvrstvené plochy a po odpaření rozpouštědla dojde k opětovnému složení vrstev sendvičového polymeru, případně k obnovení vícevrstvé struktury. K takovému procesu patří také nanomateriály získané přímo emulzní polymerací, při kterých vrstevnaté silikáty jsou dispergované ve vodní fázi. [4,14]

1.3.2.1.2 In situ interkalační polymerace

V této technice je vrstevnatý silikát nasátý kapalným monomerem, a nebo roztokem monomeru tak aby polymer vznikal přímo mezi interkalovanými plochami. Polymerace může být iniciována ohřevem, radiací, difúzí vhodným iniciátorem, nebo organickým iniciátorem nebo katalyzátorem, který se předtím připraví přímou kationtovou výměnou uvnitř mezivrstvy ještě před jeho nasátí monomeru. [14,15]

1.3.2.1.3 Interkalace tavením

Při interkalaci tavením se vrstevnatý silikát smíchá s roztavenou polymerní matricí. Za podmínky, že použité plnivo je dostatečně kompatibilní s vybraným polymerem, může polymer migrovat do mezivrstvového prostoru a tvořit interkalovaný a nebo exfoliovaný nanomateriál. Tato technika si nevyžaduje rozpouštědlo. [14,15]

1.3.2.1.4 Templátová syntéza

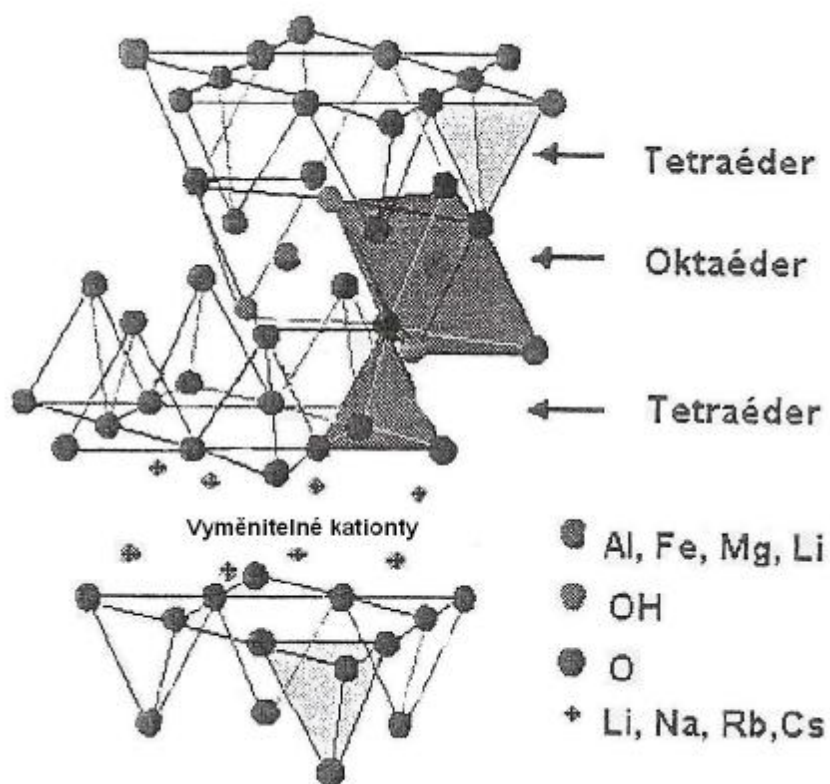
Tento způsob syntézy se používá s širokým rozsahu při přípravě dvojvrstevných nanomateriálů založených na hydroxylovém základě, ale už méně se využívá na přípravu vrstevnatých silikátů. V této technice vrstevnaté silikátové nanomateriály vznikají in situ hydrotermální krystalizací jílových vrstev ve vodném roztoku obsahujícím polymerní gel. Polymer často působí jako matrice pro vznik vrstev, podporuje nukleaci a růst anorganických hostitelských krystalů. Polymer zůstává zachycený mezi vrstvami během jejich růstu. Mezivrstevová vzdálenost lineárně závisí od hm % včleněného polymeru. Zdá se, že včlenění polymeru uvnitř rostoucích vrstev je limitované přesnou rovnováhou mezi zápornými náboji jílových vrstev a kationty, které nesou polymerní řetězce. [4,15]

Vrstevnaté silikátové nanomateriály získané templátovou syntézou nemůžou konkurovat přírodním vrstevnatým silikátům z kinetického hlediska jejich struktury a jejich průměrná délka je limitována. Dosahuje přibližně jednu třetinu délky přírodních vrstevnatých silikátů. [4]

1.2.2.2. Jílové minerály

Jílové minerály patří k přírodním nanomateriálům, jejichž strukturu lze dle potřeby modifikovat a pak technologicky využít. Jílové minerály patří mezi nejrozšířenější minerály v horninovém systému zemské kůry. Jsou podstatnou částí půdního horizontu.

Hlavní vlastnosti jílu jsou malá velikost částic a kvalita keramického střepu po vypálení. Jíl je směsný přírodní materiál, primárně složený z jemně zrnitých minerálů, který je obecně plastický při přiměřeném obsahu vody a ztvrdne po vysušení či vypálení. Součástí jílu bývají především fylosilikáty, tj. silikáty s vrstevnou strukturou, ale kromě nich mohou být v jílech obsaženy i jiné minerály a organická hmota, které mohou, ale také nemusí ovlivňovat jejich vlastnosti. [13]



Obr. 5: Struktura 2:1 Fylosilikátů

Minerály přítomné v jílech lze rozdělit do dvou skupin:

Jílové minerály

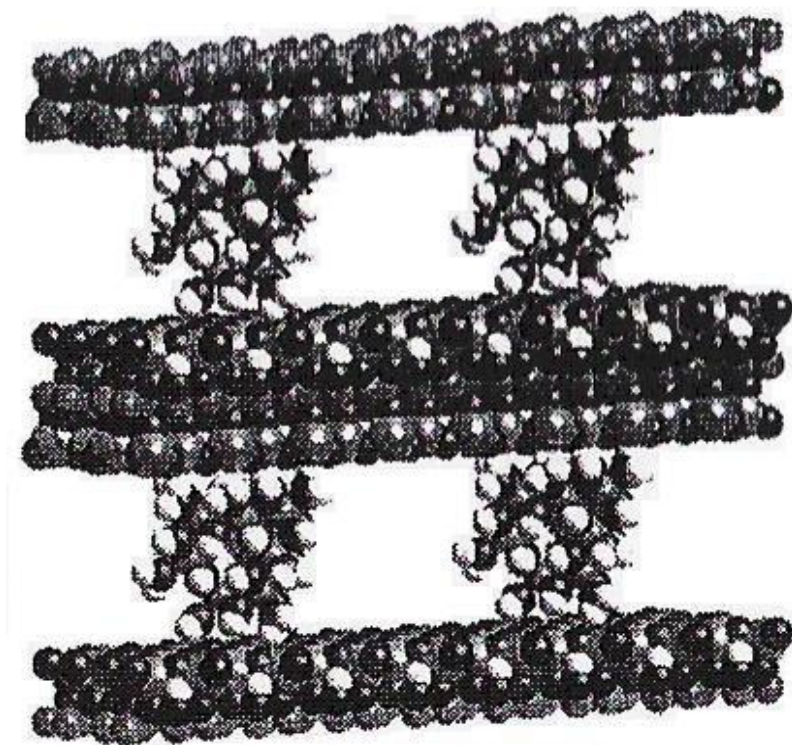
Mezi ně patří nejen všechny fylosilikáty, ale také další minerály, jako například minerály skupiny alofánu, či některé hydroxidy, oxy-hydroxidy a oxidy, které udělují jílům plasticitu a které se vytvrzují po vysušení či vypálení. Na rozdíl od fylosilikátů, bývají však obvykle pouze minoritními složkami jílu.

Doprovodné minerály

Jsou pak ty minerály, které sice mohou být v jílech obsažené, ale nepatří mezi výše uvedené jílové minerály. [13]

1.2.2.3 Montmorillonit

Je to složitý hlinitokřemičitan ze skupiny jílových minerálů. Má vrstevnatou molekulární strukturu, značný vnitřní povrch, a tím i vynikající sorpční vlastnosti. Je to vrstevnatý silikát, jehož název je odvozen od francouzského města Montmorillonu, v jehož blízkosti jsou významná naleziště. Když se mezi rovnoběžné molekulární vrstvy přírodního montmorillonitu vsunou rozměrné komplexní kationty, vrstvy se stejnoměrně rozestoupí a mezi pilíři kationtů vzniknou dutiny o průměru zhruba 1 nm. Ty jsou schopny zachycovat molekuly. [5,15]



Obr. 6: Vzniklé dutiny mezi pilíři kationtů.

1.3 Urychlovače Vulkanizace

Vulkanizační činidla vulkanizaci umožňují, urychlovače s aktivátory upravují její průběh i stupeň a do značné míry také mechanické vlastnosti vulkanizátu. Na trhu je několik set druhů urychlovačů, lišících se obchodním názvem, čistotou nebo úpravou. Při určování vhodného urychlovače se musí uvážit nejen vlastnosti pryže, ale i způsob, kterým výrobek chceme nebo můžeme vyrobit. Např. pro pryž přicházející do styku s potravinami se nemůže použít urychlovačů, které dodávají pryži hořkou chuť, nebo jsou zdraví škodlivé. [6,8]

1.3.1 Pomalé urychlovače

Guanidiny, bazické urychlovače. Málokdy se používají jako primární. Častěji se uplatňují jako sekundární k aktivaci thiazolů. Difenylguanidin (DPG) je aplikován jako primární urychlovač pro tvrdou pryž. Používají se pro potravinářskou pryž, protože nedodávají vulkanizátu žádnou chuť ani zápach. Výsledné vulkanizáty mají špatnou odolnost proti stárnutí. [6,7]

1.3.2 Rychlé urychlovače

Thiazoly, a od nich odvozené urychlovače tvoří nejvýznamnější skupinu. Patří mezi ně Kaptax (2-merkaptobenzthiazol), Altax (benzothiazylsulfid). Používalo se jich ve směsích z NR pro pláště. V kombinacích s SBR se používají benzothiazylsulfenamidy, které patří do skupiny sulfenamidů. To je zvláštní skupina moderních urychlovačů, které se používají také v kombinacích pro přírodní, polyizoprenové, polybutadienové, butadienstyrenové a butadienakrylonitrilové kaučuky. [6,7,8]

Základní thiazoly se mohou kombinovat s difenylguanidinem nebo thiuramy pro technickou pryž a obuv. Jejich vzájemnou kombinací lze průběh vulkanizace volit ve velmi širokém rozsahu. Thiazoly a thiuramy příznivě upravují nízkou odolnost proti stárnutí způsobovanému guanidiny, ale nemohou se používat pro potravinářské účely, jelikož jsou kyselé. [6]

1.3.3 Velmi rychlé urychlovače

Thiuramy, jsou příliš rychlé pro použití jako primární urychlovače (s normálním dávkováním síry). Používají se pro aktivaci thiazolů a guanidinů. Vulkanizační křivka thiuramu je ostrá a nehodí se proto pro masívní výrobky.

Používají se ve směsích s malým obsahem síry nebo s žádným obsahem síry. Vulkanizáty mají výbornou odolnost proti zvýšeným teplotám a proti stárnutí. [7,8]

1.3.4 Ultraurychlovače

Zřídka se užívají v suchých směsích. Hlavní uplatnění mají pro latex a samovulkanizující roztoky. V malých dávkách jich lze použít k aktivaci thiazolů. [6]

Dithiokarbamáty, jsou v podstatě soli kyseliny dithiokarbamové s různými substituenty (metylem, etylem, butylem apod.) v aminové skupině. Jsou schopné vulkanizovat i za obvyčejné teploty při prodloužené době vulkanizace. [8]

Xantogenáty, se používají pro krátké provozní vulkanizace směsí, zejména v kombinaci s dithiokarbamáty. Jsou to zvláště rychle pracující urychlovače, schopné vulkanizace při teplotě okolo 40°C. Zpravidla mají velmi omezenou skladovatelnost. [8]

1.4 Další přísady kaučukových směsí

1.4.1 Aktivátory

Rozlišujeme tři typy aktivátorů [3,6,8]:

- 1) Aktivátory vulkanizace sírou, kde je nejpoužívanějším aktivátorem oxid zinečnatý. Zvětšuje síťovací účinnost o 60 i více procent. Mezi další aktivátory se řadí uhličitán zinečnatý, stearan zinečnatý, oxid kademnatý, oxid olovnatý. Tyto oxidy vyžadují přítomnost dostatečného množství mastných kyselin, které je převádějí na formu rozpustnou v kaučuku. Přidává se kyselina stearová, laurová, nebo 2-ethylkapronová.
- 2) Aktivátory peroxidové vulkanizace, kde jsou aktivními částicemi volné radikály, vzniklé rozpadem organických peroxidů. Zvýšení síťovací účinnosti v jejich přítomnosti činí často více než 20%. Nejběžnějšími aktivátory jsou triallylkyanuran, triallylizokyanuran, estery dikarboxylových kyselin. Při větších koncentracích působí jako ztužovala. Používají se hlavně do ethylenpropylenových kaučuků a dalších polymerů.
- 3) senzibilizátory radiační vulkanizace, která je vyvolána účinkem záření o vysoké energii, především mikrovlnného, radioaktivního a proudu urychlených elektronů. Tyto aktivátory činí kaučukovou směs citlivější vůči záření. V jejich přítomnosti se ozářením kaučukové směsi získá při určité dávce záření podstatně více příčných vazeb, díky vytvoření větší koncentraci volných radikálů schopných síťovat daný kaučuk a potlačení nežádoucích štěpných reakcí. Jsou to esterové a další obdobné monomery, např. diallylftalát nebo divinylbenzen.

1.4.2 Změkčovadla

Mají za úkol zmenšit tuhost kaučukové směsi a usnadnit její zpracovatelnost. To je možné dosáhnout přidáním nízkomolekulárních látek do kaučuku. Jejich účinek je fyzikální. Oddělují řetězce od sebe a usnadňují jejich vzájemné posouvání a snižují viskozitu. Do kategorie změkčovadel se počítají i látky, které zlepšují i jiné vlastnosti, např. lepivost, mrazuvzdornost

a další. Některé mají i jiné účinky např. antioxidační apod. Jejich přísada má značný vliv na výsledné mechanické vlastnosti. Nejdůležitější změkčovadla jsou parafín, ozokerit, vazelína, ropné oleje, aromatické i nearomatické uhlovodíky, asfaltéry, kumaronová pryskyřice (frakce černouhelného dehtu), smrkový dehet, kyselina stearová aj. [1,3]

1.4.3 Maziva

Nejsou to typická změkčovadla, neboť jsou v kaučucích za teploty kolem 20°C omezeně rozpustné, Vyrábějí se v několika druzích lišících se teplotou tání. Maziva byla původně vyvinuta pro usnadnění zpracování obtížně zpracovatelných plastů, např. polyvinylchloridu, polystyrenu, polytetrafluoretylenu. Později se staly základem zpracovatelských přísad do kaučuků pro zlepšení jejich zpracovatelnosti bez negativního ovlivnění užitných vlastností pryžových výrobků. Jsou to mastné kyseliny a jejich deriváty a pryskyřičné produkty. [2,3]

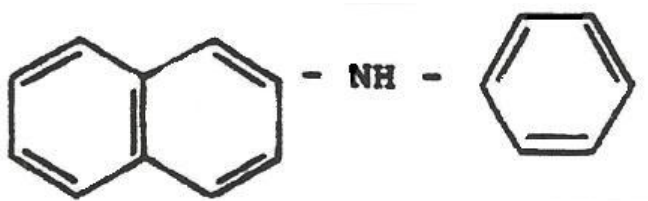
1.4.4 Antidegradanty, Stabilizátory

Kaučuky jsou běžně stabilizovány, proti degradaci během skladování a zpracování, přísadou chemikálií, které v nich působí jako stabilizátory. Také vulkanizovaný kaučuk je třeba chránit proti škodlivému vlivu prostředí, v němž je používán. Proto se do kaučukové směsi přidávají sloučeniny, které jsou schopny chránit výrobek po dlouhou dobu před degradací. Nazýváme je antidegradanty. Jejich koncentrace je od desetin dsk (stabilizátory), do 3 dsk (antidegradanty), až po 5 dsk ve speciálních případech. [2,9]

1.4.4.1 Antioxidanty

Jsou pro ochranu pryže před kyslíkem. Nejúčinnější antioxidanty patří do skupiny zbarvujících, např. difenylamin, 4-aminodifenylamin. K barvícím antioxidantům patří kondenzační produkty aldehydů a ketonů s aminy, např. acetonu s difenylaminem nebo acetonu s fenyl-β-naftylaminem. Jsou to

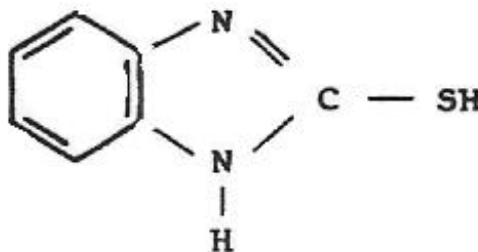
tmavě viskózní kapaliny, pryskyřice nebo granule rozpustné v benzenu a chloroformu. Vulkanizáty se na světle zbarvují do hněda. [3,9]



Obr. 7: Fenyl-β-naftylamin

Do skupiny nebarvících antioxidantů patří fenoly substituované alkyly, cykloalkyly nebo aralkyly, bisfenoly a thiobisfenoly. Jsou to nažloutlé kapaliny nebo práškovité látky mísitelné s benzenem, acetonem a ethanolem. Patří k nim např. 2,6-ditercbutyl-4-methylfenol (antioxidant 4, Komol) nebo styrenovaný fenol (Antioxydant 3, Montaclere). [3,9]

Antioxidanty blokují peroxidové radikály a zamezují tak propagaci oxidační radikálové řetězové reakce. Nebo reagují s primárně vznikajícími hydroperoxy iontovým mechanismem na neaktivní produkty. V kombinaci antioxidantů s těmito vlastnostmi se získají nejúčinnější směsné antioxidanty. Takové směsi se nazývají synergické, např. 2-merkaptobenzoimidazol (antioxidant MB). [3,9]

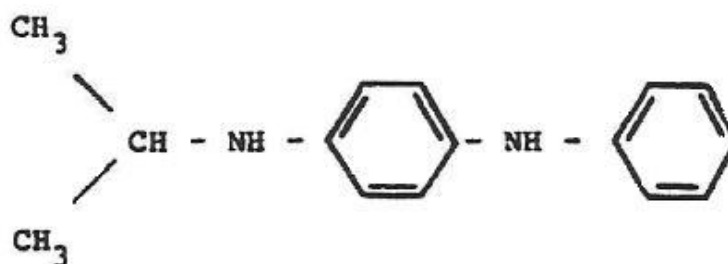


Obr. 8: 2-merkaptobenzoimidazol

1.4.4.2 Antiozonanty

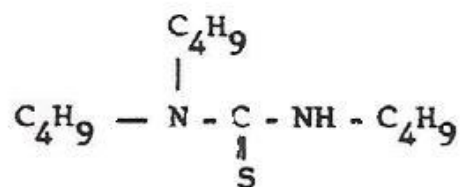
Jejich významnou vlastností má být schopnost difundovat k povrchu pryže a tam reagovat s ozonem, neboť ozón napadá právě povrch pryže a neproniká do hloubky, pokud nevznikne prasklina.

Nejúčinnějšími antiozonanty jsou zbarvující deriváty p-fenylendiaminu, zejména N-izopropyl-N'-fenyl-p-fenylendiamin (Santoflex IP, Dusantox IPPD).



Obr. 9: Dusantox IPPD

Mírně účinným antiozonantem, ale nezbarvujícím je tributylthiomočovina (santowhite TBTU) a ethylthiomočovina.



Obr. 10: Tributylthiomočovina

K fyzikální ochraně proti ozónu se běžně používá přísada vosků a mikrokryсталických parafínů. Jsou omezeně rozpustné v pryži, vykvétají na povrch a vytváří spojitou vrstvičku, kterou ozón neproniká. Jsou vhodné pro statickou ochranu. Pro dynamicky namáhané výrobky jsou použitelné jen v kombinaci s chemickými antiozonanty. Těm také pomáhají difundovat k povrchu pryže, čímž zvyšují jejich účinnost. [3,9]

1.4.5 Zvláštní přísady

Přidávají se jen do některých kaučukových směsí pro dosažení určitých speciálních vlastností pryže. Patří k nim zejména: nadouvadla, pigmenty, faktisy, retardéry hoření (zhášedla) aj.

1.4.5.1 Pigmenty

Pigmenty zbarvují pryže na požadovaný odstín. Jsou na ně kladeny celkem všeobecné požadavky: aby snášely podmínky vulkanizace, neovlivňovaly vulkanizační proces a stárnutí pryže. Z toho důvodu nesmějí obsahovat mangan a měď. Použití pigmentů na vybarvení pryží je pro všechny elastomery stejné. Pokud chceme získat bílé nebo světlé pryže, tak musíme použít elastomery a antidegradanty, které se působením světla nezbarvují. Pigmenty jsou anorganické a organické podstaty. [1,3]

Mezi anorganické pigmenty patří titanová běloba (TiO_2), Litopon (směs koprecipitátu sulfidu zinečnatého se síranem barnatým, cca 30% ZnS), Zinková běloba (ZnO), kadmiová žluť (CdS), červeň H (Fe_2O_3), Ultraamarin, saze (v malé koncentraci s kombinací se bílými pigmenty pro šedou barvu, popř. s Červenými pro tmavě hnědou barvu). Organické pigmenty se vyrábějí v širokém měřítku a v široké paletě barev v podobě prášku nebo v neprášivé úpravě jako velmi koncentrované béče v inertním pojivu. Pro latexy se dodávají pigmenty jako vodou ředitelné, koncentrované pasty. [6]

1.4.5.2 Faktisy

Přidávají se pro zlepšení hladkosti povrchu některých směsí při vytlačování, pro přesnější dodržování tvaru vytlačeného profilu a dalších vlastností polotovarů. Dávkuje se v jednotkách až desítkách dsk. Při větších koncentracích faktisy snižují fyzikálně-mechanické vlastnosti pryže. Činí ji však měkkou a vláčnou, čehož se využívá k výrobě velmi měkké pryže, určené např. na potahy některých tiskových válců.

Faktisy jsou hnědé a bílé. Hnědý faktis se vyrábí reakcí nenasycených rostlinných olejů se sírou za tepla a není vhodný do světlých směsí. Bílý faktis se vyrábí reakcí rostlinných olejů s dichloridem disirným. Bývá kyselý od zbytků HCl a proto retarduje vulkanizaci. Používá se hlavně do stěracích pryží, kde se jeho kyselost paralyzuje přísadou větších koncentrací bazických urychlovačů nebo oxidu hořečnatého. [3]

1.4.5.3 Nadouvadla

Organická i anorganická se používají k výrobě pěnové pryže. Z anorganických nadouadel se uplatňují hydrouhličitan sodný, hydrouhličitan a uhličitan amonný. Při rozkladu uvolňují plyny a vytvářejí jemné a pravidelné póry, otevřené i uzavřené. Dnes se hlavně používají k výrobě porézní pryže převážně organická nadouvadla, která jsou rozpustná v kaučuku a proto poskytují jemnější póry a umožňují tak výrobu mikroporézní pryže. Nejpoužívanějším nadouadlem (uvolňujícím N_2) je N,N-dinitrosopentametylentetramin (Chempor, Pyrofor DNO) a Benzensulfonylhydrazid (pyrofor BSH, Genitron BSH) [1,3]

1.4.5.4 Retardéry hoření

U některých pryžových výrobků je důležité dosáhnout jejich nehořlavosti. Příkladem jsou dopravní pásy pro černouhelné doly, kde je nebezpečí vzniku požáru kritické. Používají se ty kaučuky, které obsahují halogeny, jelikož ty snižují hořlavost. Např. přidáním oxidu antimonitého k polychloroprenu, se díky přítomnosti Cl, získá téměř nehořlavá pryž. Jako změkčovadla se zde používají chlorované paraфіny, jež usnadňují vznik $SbCl_3$, který je v tomto případě vlastním retardérem hoření. Také tritolylfosfát a další fosfátová změkčovadla se ukázaly vhodnými přísadami pro zlepšení nehořlavosti chloroprenové pryže. Pro některé směsi se doporučuje boritan zinečnatý, který působí tím, že vytváří na výrobku spojitou krustu, která brání přístupu kyslíku a plamen zhasíná. Pro dobrou zhašivost se musí použít vysokých koncentrací zhašedel. [1,3]

1.5 Míchání

Míchání směsí je základní a nejdůležitější proces v gumárenské technologii. Na rozdíl od technologie plastických hmot, kde se většina základních surovin zpracovává přímo nebo jen s malým množstvím příměsí, obsahuje gumárenská směs kromě výchozího kaučuku průměrně až deset složek. Každá z těchto složek má svůj specifický úkol, a proto účelem míchání je zajistit co nejstejněměrněji jejich rozptýlení čili disperzi v kaučukové směsi.

1.5.1 Míchací stroje

Směsi se míchají buď na válcových strojích, v hnětacích strojích, nebo v kontinuálních zařízeních.

1.5.1.1 Míchání na válcích

Míchání na válcích je způsob kontinuálního zpracování tvářecí hmoty v plastickém stavu. Hmota se zavádí do štěrbin vytvořené dvojicí proti sobě se otáčejících válců. Stoupajícím tlakem v oblasti tzv. skusu se hmota postupně formuje na plást o tloušťce usměrňované štěrbinou. Po opuštění štěrbin se plást odebírá a stabilizuje ochlazením. Při náročnějších postupech prochází hmota několika štěrbinami a mění se rychlost válců. Válcování se uplatňuje u plochých pásů určité tloušťky, šířky a libovolné délky. Tlak v poslední štěrbině lze využít k otištění dezénu. [10]

1.5.1.1.1 Dvouválec

Dvouválce mají značně široké použití v gumárnách, kde slouží ve všech fázích zpracování kaučuku na kaučukovou směs. Používá se jich též k předeřívání směsí, k mletí pryžového odpadu i v konečné fázi výroby regenerátu. Jejich použití k válcování desek a pásu je omezené. Menší uplatnění mají při zpracování plastických hmot. Hnětou, homogenizují a

plastikují jen některé termoplasty, především polyvinylchlorid a některé fenoplasty. [10,12]

1.5.1.1.2 Tříválce

Používají se především při úpravě textilních materiálů nanášením kaučukové směsi a při slepování textilu. Trojválce jsou ojediněle také ve variantách s profilovanými válci k válcování běhounů. Dále se válcují směsi na stélky, klenkové ztužení, půdování. Jsou to součásti s nízkým obsahem kaučuku. [10]

1.5.1.1.3 Víceválce

Používá se jich v gumárnách k válcování fólií a pásů z kaučukových směsí na výrobu různého spotřebního zboží, k válcování fólie, která slouží jako mezifólie a poduška při výrobě plášťů pneumatik.. Větší typy víceválců se používají k nanášení termoplastických hmot na textilie. [10]

1.5.1.2 Hnětiče

V nynějším gumárenském průmyslu se využívá hnětacích strojů k těmto operacím:

- k míchání směsí
- k plastikaci přírodního a syntetického kaučuku
- k regeneraci pryžového odpadu

Jejich předností je velká výkonnost, výrobní operace probíhá velmi intenzivně v uzavřeném prostoru, přísady se nerozptylují do okolí a celý cyklus lze zmechanizovat a zautomatizovat. Přitom je zajištěna maximální bezpečnost práce. Nevýhodou je diskontinuálnost pochodu, příliš intenzivní a rychlé zahřívání zpracovávané hmoty a s tím spojené nebezpečí předčasné vulkanizace nebo tepelného rozkladu. Také nelze vždy zaručit dokonalé dispergování všech přísad ve směsi a nevýhodou je též nevhodný tvar

zpracovávané hmoty při výstupu ze stroje. Hmoty a směsi choulostivé na teplo nelze v hnětacím stroji zpracovávat. [6,10]

Konstrukce hnětacích strojů pro kaučuk a pro plastické hmoty se v zásadě neliší. V gumárnách se zpracovávají větší objemová množství směsí, a proto se používá velkých typů hnětacích strojů. V plastikářských závodech, kde bývá mnohem pestřejší sortiment co do barev materiálů, vyhovují hnětací stroje menších a středních velikostí s dobře přístupným pracovním prostorem. Tyto stroje se lépe čistí při změnách barvy zpracovávané hmoty. Protože se plastické hmoty zpracovávají za vyšších teplot, musí být hnětací stroje vybaveny topným systémem v pracovním prostoru. Naopak zase hnětací stroje pro gumárenské účely musí mít pracovní prostor velmi intenzivně chlazený. [6,10]

Míchání viskoelastických materiálů v hnětačích je složitým a nedostatečně prozkoumaným procesem, při kterém v různých podmínkách, převážně u smykových deformací, probíhá dispergování přísad v kaučuku.

1.5.2 Míchání na dvouválci

Hlavními faktory, které ovlivňují plastikaci kaučuku na dvouválci a výslednou plasticitu směsi jsou [11]:

- množství plastikovaného kaučuku
- rozměry válců
- obvodová rychlost válců
- skluz (frikce)
- šířka štěrbiny mezi válci
- teplota kaučuku
- druh a koncentrace plastikačního činidla
- osobní vlivy (způsob prořezávání apod.)

1.5.2.1 Popis stroje

Zařízení se skládá ze dvou ocelolitinových válců rovnoběžně horizontálně uložených, které se otáčejí různou rychlostí proti sobě. Skluz válců bývá 1:1,2 - 1,5. Pro syntetické kaučuky s malou pevností se používá menšího skluzu.

Nejběžnější rozměry válců jsou: 550 x 1500, 600 x 1800, 650 x 2100 mm. V laboratoři se používá menších dvouválců: 150 x 400, 300 x 600. Válce jsou duté nebo jinak uzpůsobené pro chlazení vodou, či vyhřívání parou. Štěrbina mezi válci se nastavuje podle potřeb ručně či motoricky. Pod válci je kovová mísa pro zachytávání nezamíchaných přísad a nad válci je odsávání. Stroj bývá často doplněn chladícím zařízením. [10]

1.5.2.2 Postup při míchání na dvouválci

Dávka kaučuku má větší objem, než je dán šířkou, obvodem válce a šterbinou mezi válci, tím vytváří přebytečné množství kaučuku nad šterbinou tzv. návalek. Ten je jeden z důležitých předpokladů pro zlepšení míchání – Kompozity se přidávají těsně nad návalek ve kterém, díky jeho protrhávání, jsou zamíchávány do směsi. Prořezávání a předkládání plástu je nutné pro promíchání kompozitů ve vnějších stranách do středu plástu. Krajiní plást se přeloží do středu míchané směsi. [6,11]

Kaučukové směsi mohou mít nejrůznější složení. Mohou se skládat z mnoha druhů kaučuku, regenerátu a nejrůznějších přísad. Tyto přísady se musí míchat za určitých obecných podmínek [6]:

- 1) Elastomer se vkládá doprostřed mezi válce. Štěrbina se může roztahovat podle množství elastomeru, či plasticity. Je nutné aby se kaučuk navázal na přední pracovní válec (pro lepší zpracovávání).
- 2) Je-li v předpise na směs regenerát, faktis nebo kalafuna, přidávají se ještě do tuhého kaučuku.
- 3) Prášková plniva se přidávají postupně po celé šíři kaučukového plástu.

- 4) Kapalná změkčovadla se přidávají vesměs s plnivem, a to po menších dávkách doprostřed plástu.
- 5) Při míchání je nutné upravovat šířku štěrbin, aby objem návaľku nebyl příliš velký.
- 6) Prořezávání je nutné provádět tak aby se přidané přísady nedostali na povrch válců.
- 7) Kysličník zinečnatý, antioxidanty a některé druhy urychlovačů a kyselinu stearovou je vhodné přidávat na začátku míchání.
- 8) Síra se přidává nakonec po celé šířce plástu směsi.
- 9) Homogenizace se ukončuje ruličkováním (plást se sroluje a znovu projede mezi válci), pro lepší promíchání a vytlačení vzduchu ze směsi.

Při míchání mohou nastat různé závady, které je nutno ihned řešit [6,10]:

- 1) Trhání plástu kaučuku samotného nebo při přidávání přísad → zužit štěrbinu, ochladit válce, přidávat postupně v menších dávkách, ručně pomoci k navázání elastomeru na sebe kolem válce.
- 2) lepení plniv na povrch válce → příliš plastický kaučuk, zchlazení válců nános odstranit ručně
- 3) Směs padá z válce → zchladiť válce, zužit štěrbinu
- 4) Směs přechází na zadní válec → zvolit vhodný poměr teplot obou válců (NR drží lépe na teplém válci, SBR na studeném), zužit štěrbinu, a při nejhorším domíchat směs na zadním válci.

1.5.3 Míchání v hnětičích

Hmota a další přísady určené ke zpracování jsou do hnětací komory obvykle vtlačována vnější silou, a proto se tyto stroje nazývají též tlakové hnětací stroje. K vlastnímu hnětení dochází hlavně mezi hnětadly a stěnou komory a jen částečně mezi hnětadly. Hmota se hnětadly roztírá po stěně

komory. Nestejná obvodová rychlost hnětadel (1:1,1) se volí proto, aby jedno hnětadlo vyhrnovalo hmotu z druhého.

Má-li se dosáhnout dokonalého rozptýlení přísad ve směsi a dokonalé plasticity hmoty, musí mít stěny komory a určitou teplotu, aby se hmota na ně lepila a nehrnula se jen před hnětadly. Velikost teploty je omezena nebezpečím rozkladu hmoty nebo navulkanizováním kaučukové směsi. [6,10]

1.5.3.1 Popis stroje

Hnětadla jsou různě profilované válce, které mají na obvodu několik zpravidla šikmo uspořádaných činných hran. Hnětadla jsou buď ocelová, kovaná nebo litá z kokilové litiny. Uvnitř jsou dutá, pro temperování. Chladicí voda se přivádí i odvádí hrdlem v čepu hnětadla. Čepy hnětadel jsou uloženy v ložiskách mimo hnětací komoru, aby se ložiska mohla co nejdokonaleji chránit před vnikáním zpracovávané hmoty v komoře. Zároveň se tím zabrání vnikání maziva z ložisek do zpracovávané hmoty. Ložiska hnětadel bývají kluzná, ale u nově vyráběných strojů se dává přednost ložiskům valivým. [10]

Plnicí otvor hnětacího stroje je vždy opatřen násypkou. Násypka je uzavřený prostor a zabraňuje rozprašování a zachycuje též nepříjemné a škodlivé plynné podíly vznikající při zpracovávání hmoty, které jsou odsávány potrubím.

Komora se zhotovuje jako odlitek a vnitřek bývá vyložen pouzdrem odolným proti odírání. Komora je zvnějšku opatřena účinným temperovacím systémem. Hnětací stroje, které jsou jen chlazeny, mají vnější povrch komory členitý a vydatně obšťikovaný vodou z velkého počtu trysek. Hnětací komora s dvojitým pláštěm může být též vyhřívána párou nebo kapalnou látkou, která cirkuluje v meziplášti. Velikost hnětacích strojů bývá obvykle definována objemem hnětací komory. Menší typy provozních strojů mají teoretický objem 60 až 90 litrů, střední typy 160 až 190 litrů a těžší typy kolem 250 litrů. Největší kolem 600 litrů. [3.6]

1.6 Vulkanizace

Základní proces, kterým z kaučuku vzniká pryž, je vulkanizace, neboli zesíťování. Zesíťování se dosahuje různými vulkanizačními činidly. Vulkanizace je jednou z nejdůležitějších reakcí kaučuku. Dochází při ní k zesíťování kaučuku, při němž se mění původní, převážně plastický kaučuk ve vysoce elastický vulkanizovaný kaučuk – pryž. Mezi kaučukem a pryží neexistuje ostrý přechod. Síťové vazby můžeme zavádět postupně, což vede k získávání řady přechodných produktů. Vulkanizace syntetických produktů je obecně poněkud pomalejší než vulkanizace přírodního kaučuku. [2,7]

1.6.1 Vulkanizační činidla

Vulkanizační činidla jsou látky schopné vytvářet chemickou reakcí příčné vazby mezi řetězci kaučukového uhlovodíku. Nejběžnějšími vulkanizačními činidly jsou : síra, donory síry, selén, telur, peroxidy, kovové kysličníky, chinondioximy, reaktivní pryskyřice, diamíny a diizokyanáty. S nástupem nových syntetických kaučuků se objevují i nové vulkanizační systémy, a tedy i nová vulkanizační činidla. [7,12]

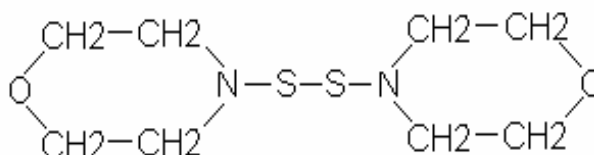
1.6.1.1 Síra

Nejpoužívanějším vulkanizačním činidlem je elementární síra. Její molekuly jsou tvořeny osmičlenným kruhem. Dodává se mletá jako vulkanizační síra, někdy je smáčena olejem. Čistota síry musí být minimálně 99,5 % a obsah popela maximálně 0,5 %. Nesmí být kyselá, aby se nesnížil vliv vulkanizace. Používá se síra se středně jemnými částicemi, jelikož lépe disperguje. [12]

1.6.1.2 Donory síry

Donory síry působí disulfidy (tiuramdisulfidy), tetrasulfidy (tiuramtetrasulfidy), 4,4-dithiodimorfolín nebo-li Dimirfolinodisulfid (při vulkanizaci uvolňuje přes 25 % síry), které plní jak funkci vulkanizačních činidel, tak funkci urychlovačů

vulkanizace. Charakter příčných vazeb se při použití donorů síry mění ve srovnání s běžnou sírovou vulkanizací. Snižuje se obsah polysulfidických vazeb a zvyšuje se obsah mono- a disulfidických vazeb, což má příznivý vliv na odolnost proti vysokým teplotám a trvalé deformaci vulkanizátů. [7,12]

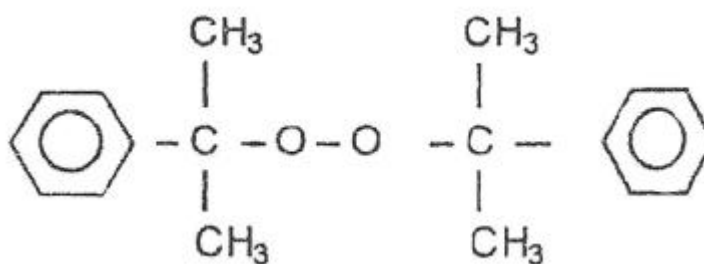


Obr. 11: Dimorfolinodisulfid

1.6.1.3 Peroxidy

Peroxidy jsou schopny síťovat i nenasycené kaučuky, ale používají se spíše k vulkanizaci nasycených elastomerů, které není možno vulkanizovat sírou. Jejich vulkanizační schopnost se zakládá na homolytickém rozpadu peroxidické vazby na volné radikály za zvýšených teplot. Tyto radikály pak odtrhují vodíkový atom z polymerního řetězce kaučukové makromolekuly za vzniku makroradikálů. Jejich vzájemnou rekombinací se nakonec vytvářejí příčné vazby typu C – C.

Peroxidy jsou energeticky bohaté sloučeniny. Nejstabilnější jsou peroxidy s terciárním uhlíkovým atomem. Proto se z dialkylperoxidů používají hlavně dikumylperoxid a 2,5-di(tercbutylperoxy)-2,5-dimethylhexan (zejména pro ethylenpropylenový a silikonový kaučuk). Z diacylperoxidů to jsou dibenzoylperoxid a 2,4-dichlordibenzoylperoxid (pouze pro vulkanizaci silikonového kaučuku).



Obr. 12: Dikumylperoxid

1.6.1.4 Reaktivní pryskyřice

Síťování reaktivními pryskyřicemi se v praxi uplatňuje především při vulkanizaci IIR. Používá se různých druhů fenolformaldehydových pryskyřic, např. Amberol ST 137. Vulkanizace pryskyřicemi se však může použít i pro BR, SBR a jiné elastomery. Vulkanizáty mají dobré fyzikálně mechanické vlastnosti, jsou odolné proti vysokým teplotám a proti korozním účinkům agresivních prostředí. Výběr pryskyřic je rozsáhlý. [12]

1.6.1.5 Jiná vulkanizační činidla

Ostatní vulkanizační činidla zahrnují látky jako kovové kysličníky, deriváty chinonů (p-chinondioxim, dibenzoát-p-chinondioximu), diaminy a polyaminy, diizokyanáty pro vulkanizaci polyuretanů, azodikarboxyláty, ditiolové kyseliny, mýdla a silné organické báze pro síťování akrylátových kaučuků, bisfenoly, diepoxidy atd. Účinek těchto prvků je ve srovnání se sírou slabší. Mezi používaná vedlejší vulkanizační činidla patří selén a telur, které se přidávají v menším množství k síře nebo k donorům síry. Obsah síry pak může být podstatně snížen. Takto vulkanizovaná pryž vykazuje zvláště dobrou teplovzdornost v horkém vzduchu a páře a má vysoké tahové vlastnosti. Nevýhodou je jedovatost selénu a teluru. [12]

1.6.2 Vulkanizace podle druhu kaučuku

Různé druhy kaučuků vyžadují díky své struktuře určité aktivátory, retardéry a urychlovače vulkanizace.

1.6.2.1 Vulkanizace SBR kaučuků

Všechny typy SBR vulkanizují účinkem stejných vulkanizačních činidel jako u NR. Síry se přidává menší množství než u NR. Např. v pneumatikářských směsích je 1,5 – 2,0 dsk oproti NR, 1,75 – 2,5 dsk. SBR kopolymery vulkanizují při urychlené sirné vulkanizaci pomaleji než NR a mají delší dobu navulkanizování. Proto se přidávají účinnější urychlovače nebo kombinace urychlovačů než do směsí NR a dávky urychlovačů jsou vyšší. Druhy SBR obsahující mastnou kyselinu vulkanizují o něco rychleji než druhy obsahující kalafunu nebo druhy koagulované síranem hlinitým. Poměr obsahu urychlovače a síry je u směsí SBR většinou vyšší než u směsí NR. Nižší dávkování síry je příznivé z hlediska odolnosti pryže proti tepelnému stárnutí. Rozdíly v rychlosti a stupni vulkanizace NR a SBR nejsou velké. [7,8]

1.6.2.2 Vulkanizace butadienových kaučuků

Pro dávkování síry a urychlovačů v pneumatikářských směsích platí podobné závěry jako pro SBR. Běžné dávkování síry je menší než u NR, ale dávkování urychlovačů je naopak větší. Při vulkanizaci BR nedochází k reverzi. Toho se využívá ve směsích BR s NR, neboť přítomnost BR potlačuje tendenci přírodního kaučuku k reverzi. [7]

2 Stanovení cílů bakalářské práce

Cílem bakalářské práce bylo seznámit studenta s problematikou míchání gumárenských směsí. Sledovali jsme zda zvyšování frekvence rotoru dvouválce při míchání směsí, má vliv na výsledné fyzikálně-mechanické vlastnosti pryže.

3 Experimentální část

3.1 Receptura směsí

K zamíchání směsí jsme dostali recepturu na tři směsi: BR, SBR a kombinace BR + SBR,.

Tabulka III. Receptura směsí

složka	dsk	Hmotnost [g]
elastomer	100	100
stearan zinečnatý	4,6	4,6
Cloisit 15A	10	10
CBS	1,2	1,2
DPG	0,3	0,3
síra	1,8	1,8

Tabulka IV. Obsah elastomerů ve směsích

elastomer	dsk	Hmotnost [g]
BR	100	100
SBR	100	100
SBR + BR	75 + 25	75 + 25

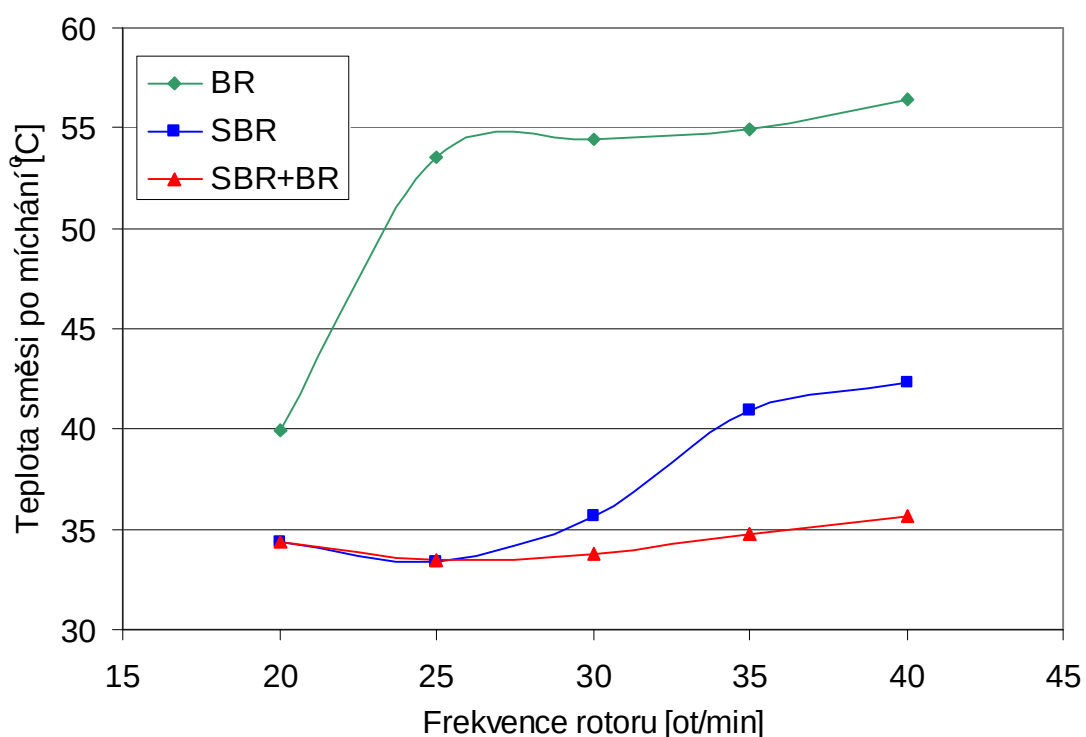
3.2 Zpracovávání směsí

3.2.1 Míchání směsí

Po zadání receptury jsme míchali směsi na malém dvouválci (rozměry 110 x 250 mm) s proměnnými otáčkami. Směsi jsme míchali postupně při frekvencích jednoho válce 20, 25, 30, 35 a 40 ot/min, zatímco zadní válec měl konstantní frekvenci 22 ot/min. Po rozmíchání složek ve směsi, jsme směs přenesli na druhý předeheřtý dvouválec (rozměry 150 x 400 mm), kde jsme směs prožezávali a ruličkovali pro vytlačení vzduchu.

Tabulka V: Hodnoty teploty směsí [°C] po míchání

Směs	20 ot/min	25 ot/min	30 ot/min	35 ot/min	40 ot/min
BR	39,9	53,5	54,4	54,9	56,4
SBR	34,4	33,5	33,8	34,8	35,7
BR + SBR	34,4	33,4	35,7	40,9	42,3



Obr. 13: Graf závislosti teploty směsi na změně frekvence rotoru dvouválce po míchání

Zvyšování otáček vedlo ke zrychlování míchání a zvyšování teploty směsí. V případě směsi BR až téměř k 60 °C, při které se špatně směs ruličkovala.

3.2.2 Vulkanizace směsí

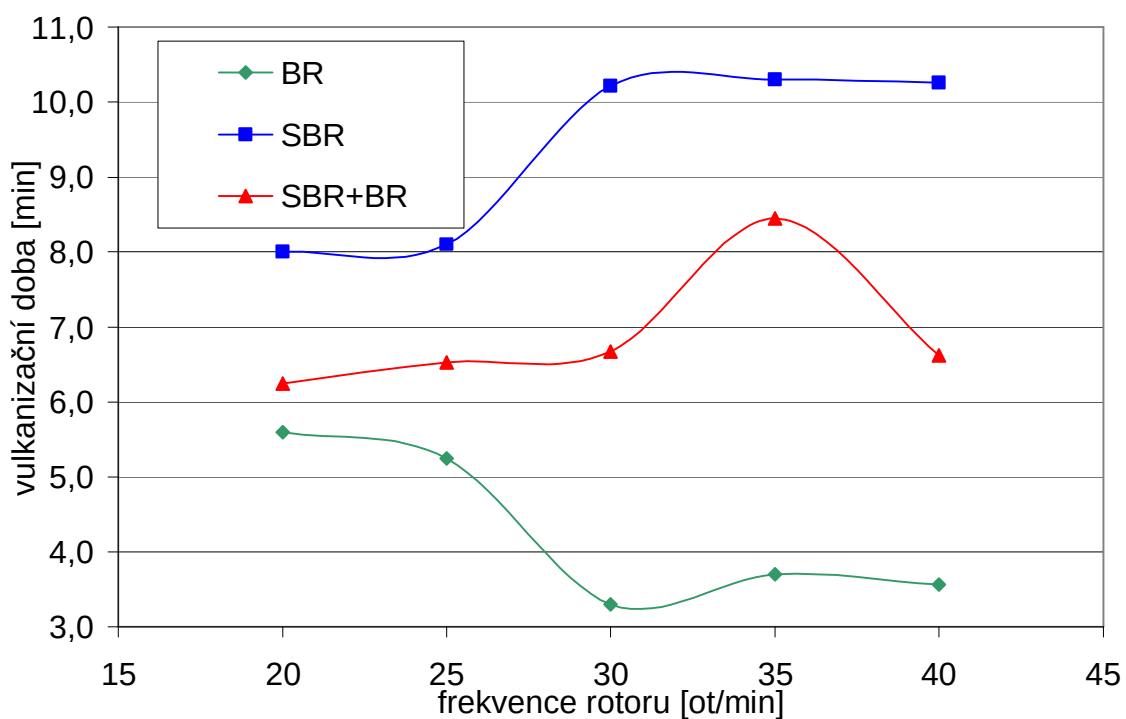
Průběh vulkanizace se sleduje na vulkanizační křivce, která je zapisována Rheometrem při dynamicky cyklickém namáhání zkušebního tělesa během vulkanizace. Snímá se kroutící moment a smykové napětí, ze kterých se zapisují vulkanizační charakteristiky.

Vulkanizační charakteristiky jsme zjišťovali na Rheometru (RPA 2000). Počítač z křivky vypočítal optimum vulkanizace t_{90} , což je čas

potřebný pro vulkanizaci. Směsi jsme vulkanizovali v hydraulických lisech při 160 °C do tvaru destiček o pracovní tloušťce 2 mm.

Tabulka VI: Hodnoty t_{90} [min] kaučukových směsí

Směs	20 ot/min	25 ot/min	30 ot/min	35 ot/min	40 ot/min
BR	5,6	5,3	3,2	3,7	3,3
SBR	8,0	8,1	10,2	10,3	10,3
BR + SBR	6,3	6,5	6,7	8,5	6,6



Obr. 14: Graf závislosti vulkanizační doby na změně frekvence rotoru dvouválce při teplotě 160 °C

Z hodnot vyplývá, že vliv frekvence rotoru dvouválce ovlivňuje hodnoty t_{90} . U směsí SBR se t_{90} výrazně zvyšovala, zato u směsí BR se t_{90} snižovala. Kombinace SBR + BR vykazovaly pouze mírný nárůst t_{90} . Při měření došlo k menším odchylkám u směsi BR a kombinace SBR + BR, které jsou v grafu zřejmé.

3.2.3 Stanovení odrazové pružnosti

Odrazovou pružnost jsme stanovili na přístroji Schob

Odrazová pružnost R_s - poměr energie vrácené k energii dodané při rázu vyjádřený v %. Odpovídá podílu výšky odskoku kladiva h_r a výšky pádu h_o

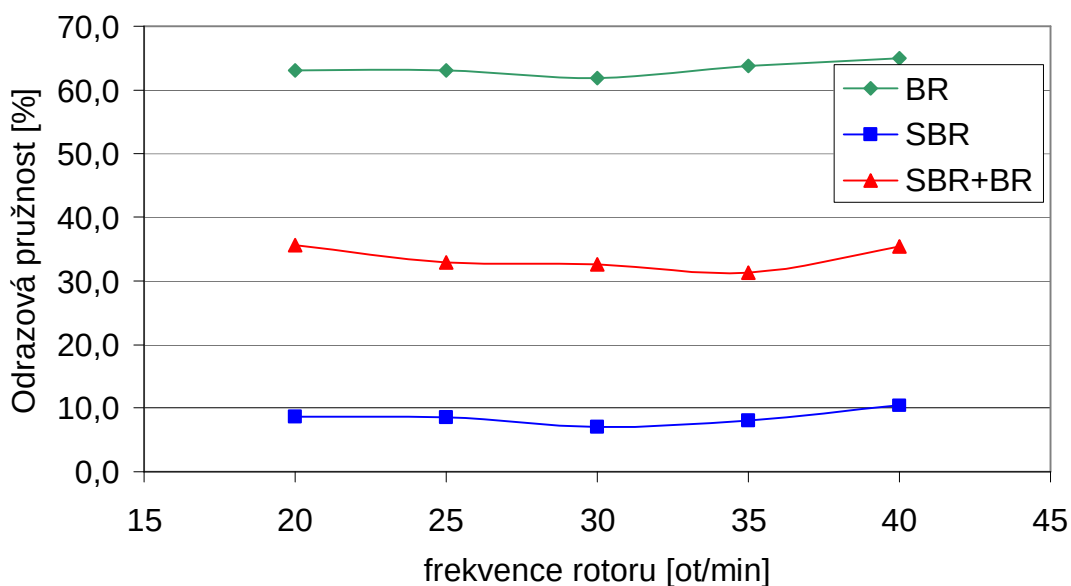
$$R_s = \frac{h_r}{h_o} \cdot 100\%$$

Pro stanovení odrazové pružnosti Schob jsme použili přístroj na stanovení odrazové pružnosti dle ČSN 62 1480.

Tloušťka zkušebních těles musí být nejméně 6 mm. Zkušební těleso jsme připevnili na podložku, spouštěli na něj kladivo a sledovali výšku jeho odrazu. Zaznamenávali jsme teprve 4., 5., a 6. odraz kladiva, jak udává norma. Výsledná hodnota odrazové pružnosti v % je aritmetický průměr ze 5 stanovení.

Tabulka VII: Hodnoty odrazové pružnosti [%] kaučukových směsí

Směs	20 ot/min	25 ot/min	30 ot/min	35 ot/min	40 ot/min
BR	63,1	63,1	61,9	63,8	65,0
SBR	8,6	8,5	7,0	8,0	10,4
BR + SBR	35,6	32,9	32,6	31,3	35,4

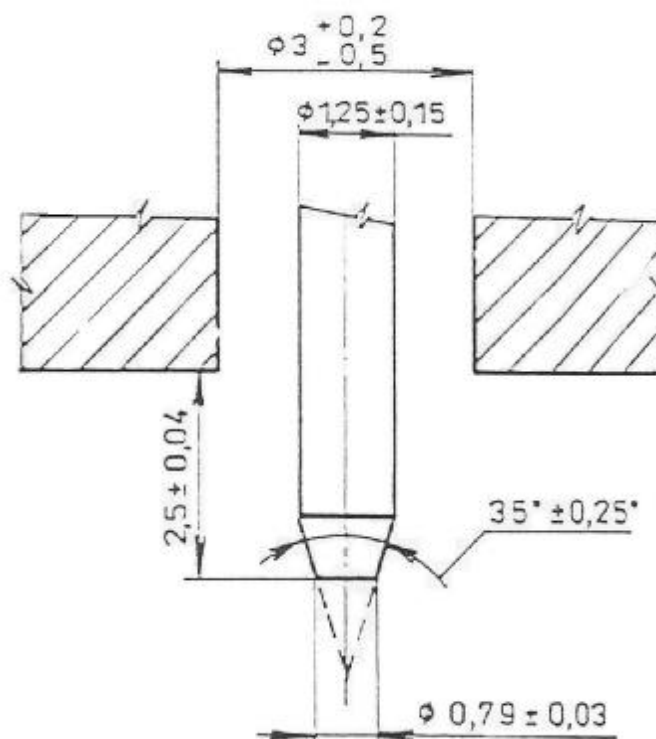


Obr. 15: Graf závislosti odrazové pružnosti na změně frekvence rotoru dvouválce

Z výsledku je patrné, že zvyšování frekvence rotoru nemá vliv na změnu odrazové pružnosti. Její hodnoty se nijak zvlášť nelišily a zůstaly přibližně ve stejných hodnotách.

3.2.4 Stanovení tvrdosti

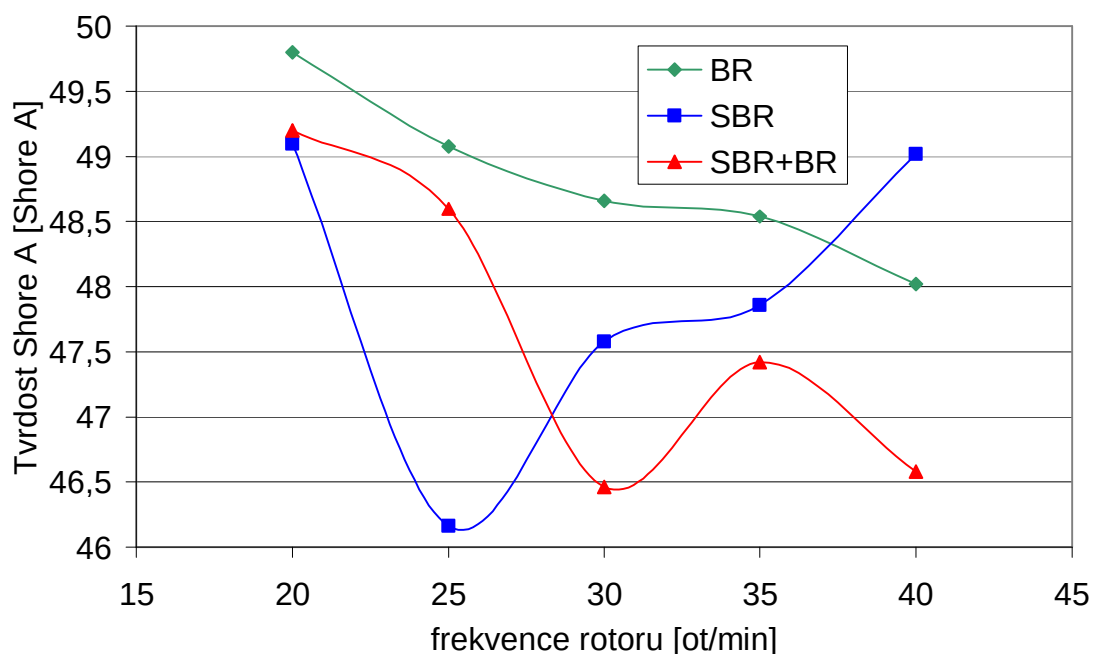
Změřili jsme ji vtlačováním hrotu kapesního tvrdoměru Shore: typ A. Tvrdoměr měří hloubku vniknutí stanoveného zkušební hrotu vtlačovaného do materiálu za specifikovaných podmínek. Hodnota tvrdosti je nepřímo úměrná hloubce vniknutí zkušební hrotu do materiálu a závisí na modulu pružnosti a viskoelastických vlastnostech materiálu. Tvrdost jsme změřili na pěti různých místech zkušební tělesa.



Obr. 16: Tvar a rozměry zkušebního hrotu tvrdoměrů typů Shore A.
[mm]

Tabulka VIII: Hodnoty tvrdosti směsí [Shore A]

Směs	20 ot/min	25 ot/min	30 ot/min	35 ot/min	40 ot/min
BR	49,80	49,08	48,66	48,54	48,02
SBR	49,20	48,60	46,46	47,42	46,58
BR + SBR	49,10	46,16	47,58	47,86	49,02



Obr. 17: Graf závislosti tvrdosti Shore A na změně frekvence rotorů dvouválce

Došlo zřejmě k chybám při měření a to u směsi SBR + BR (při 30 ot/min) a SBR (při 20 ot/min), jinak si odchylky tvrdosti neumíme vysvětlit. Pokud u směsi SBR zanedbáme první frekvenci (20 ot/min), tvrdost prudce stoupá. U směsí BR a kombinace SBR + BR tvrdost klesá.

3.2.5 Stanovení tahových vlastností

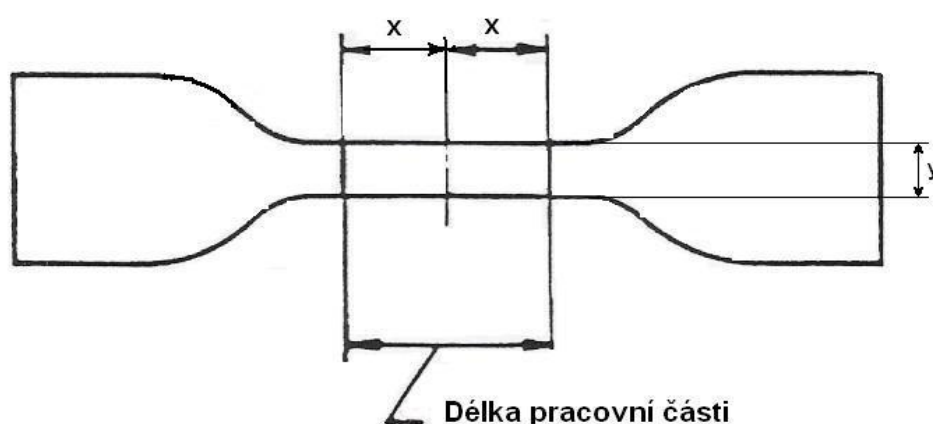
Pevnost v tahu – maximální napětí v tahu, zaznamenané v okamžiku přetržení zkušebního tělesa.

Tažnost – tahová deformace pracovní délky zkušebního tělesa v okamžiku přetržení.

Modul – tahové napětí způsobující dané prodloužení (100,300 či 500) pracovní části zkušebního tělesa.

Odolnost proti natržení – maximální napětí v tahu, zaznamenané při přetržení zkušebního vzorku.

Zkoušku jsme prováděli protahováním zkušebních těles ve tvaru oboustranných lopatek, na trhacím stroji (T-2000 Alpha technologies) konstantní rychlostí v upínacích čelistech. Zkušební tělesa jsme vysekali ve směru orientace materiálu.

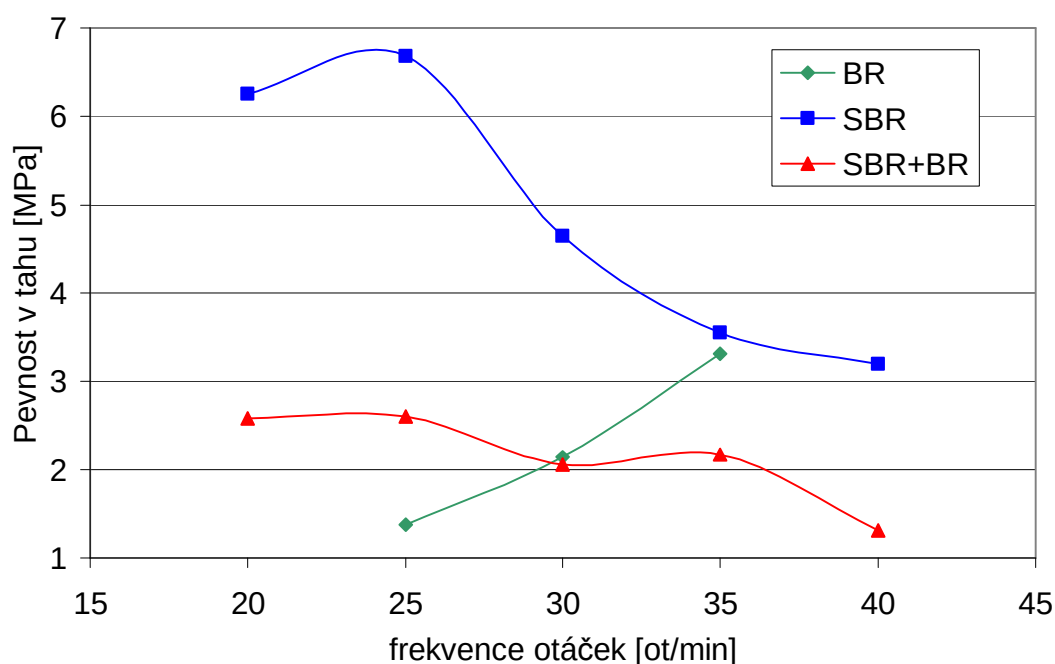


Obr. 18: Použité zkušební těleso tvaru oboustranných lopatek ($x = 1,25$ cm, $y = 6$ mm)

Trhací stroj vyhovoval požadavkům ISO 5893:1993. Trháno bylo při standardní laboratorní teplotě, rychlost posuvu čelistí byla 500 mm/min. Tloušťkoměrem jsme změřili tloušťku tělesa na třech místech v prostoru pracovní délky. Zkušební těleso jsme vložili do trhacího stroje tak, aby bylo zabezpečeno symetrické upnutí rovnoběžných částí lopatek a aby byl tah rozložen rovnoměrně na příčný průřez tělesa. Spustili jsme chod stroje, který zaznamenal změny pracovní délky zkušebního tělesa a síly po celou dobu zkoušky. U těles kde došlo k přetržení mimo pracovní část, nebo je stroj nezaregistroval, jsme z hodnocení vyřadili a zkoušku zopakovali na dalším zkušebním tělese. Výsledky zpracoval počítač napojený na trhací stroj.

Tabulka IX: Hodnoty pevnosti v tahu měřených směsí [MPa]

Směs	20 ot/min	25 ot/min	30 ot/min	35 ot/min	40 ot/min
BR	nenaměřeno	1,375	2,143	3,311	nenaměřeno
SBR	2,58	2,602	2,052	2,174	1,311
BR + SBR	6,257	6,685	4,645	3,55	3,196



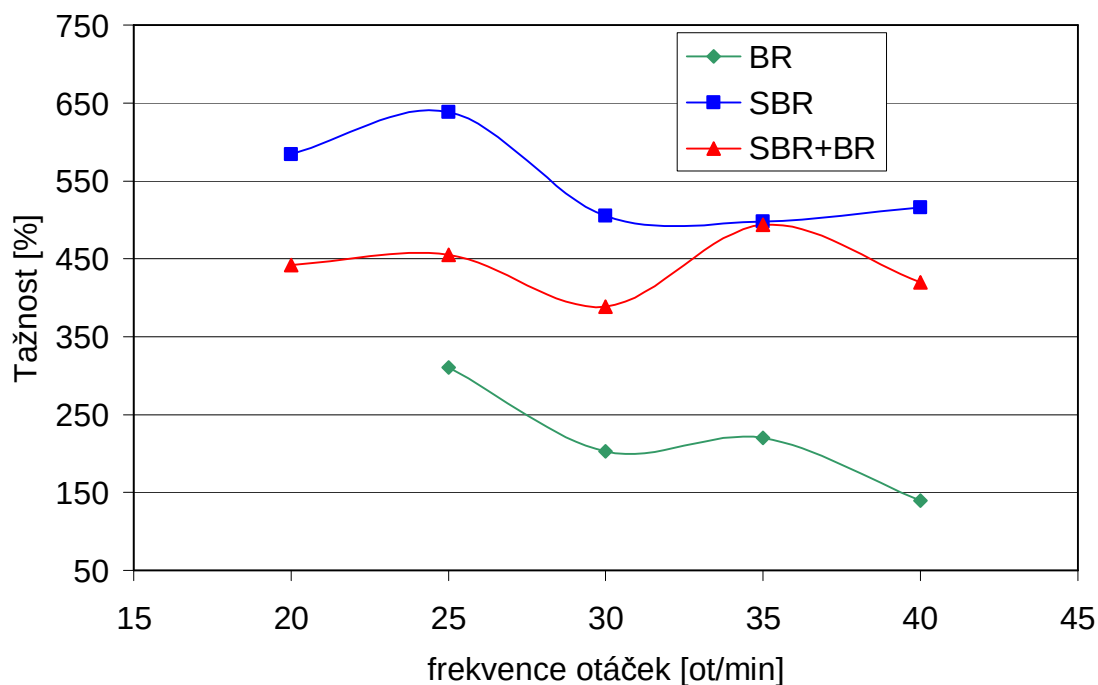
Obr. 19: Graf závislosti pevnosti v tahu na změně frekvence rotoru dvouválce

Směs BR stroj při přetrhnutí nebyl schopen zaznamenat ve dvou případech a proto jsme je z měření vyřadili. Pevnost v tahu při zvyšování frekvence rotoru dvouválce se zvyšovala pouze u směsi BR, přesto výsledná pevnost nebyla dle předpokladů. V našem případě pevnost v tahu se u směsi

SBR a kombinace SBR + BR snižovala vlivem špatné dispergace plniva do elastomeru.

Tabulka X: Hodnoty Tažnosti směsí [%]

Směs	20 ot/min	25 ot/min	30 ot/min	35 ot/min	40 ot/min
BR	Nenaměřeno	310,85	203,03	220,29	139,35
SBR	441,65	454,93	388,8	494,65	419,83
BR + SBR	584,78	638,6	505,85	498,35	516,48



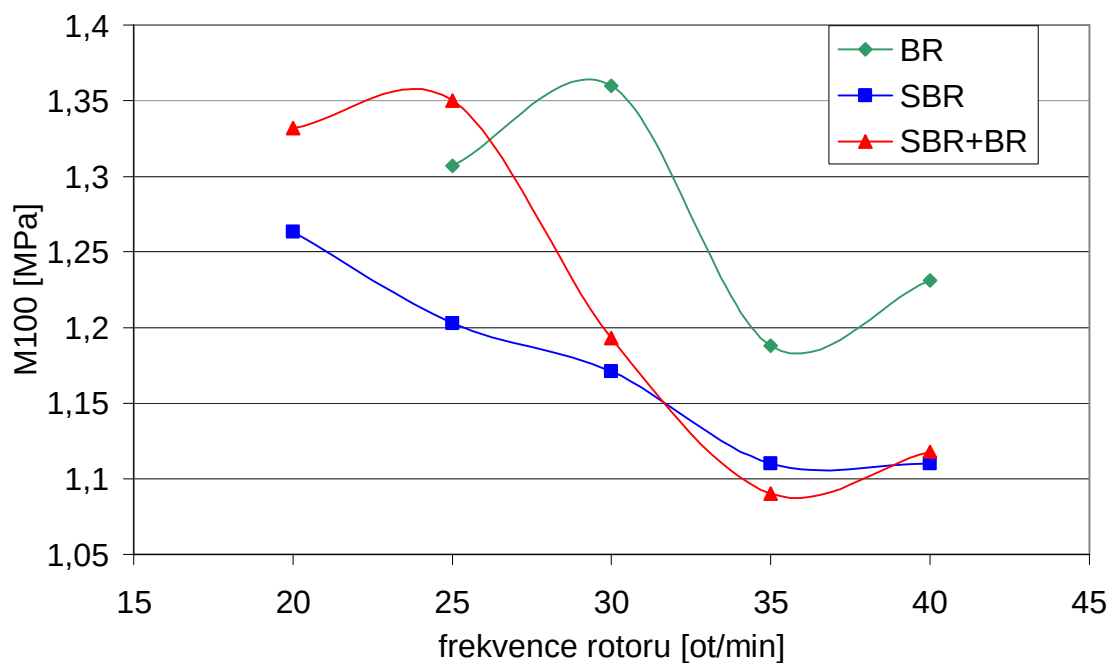
Obr. 20: Závislost tažnosti na změně frekvence rotoru dvouválce

Zvyšování frekvence rotoru dvouválce při míchání ovlivňovala zejména směsi BR, u kterých se tažnost mírně snižovala. Stejně tomu bylo i v případě směsí SBR. Tažnost kombinace SBR + BR zůstávala přibližně ve

stejných hodnotách. Vlivem frekvence nedošlo u kombinace SBR + BR k výrazným změnám.

Tabulka XI: Hodnoty modulu M100 směsí [MPa]

Směs	20 ot/min	25 ot/min	30 ot/min	35 ot/min	40 ot/min
BR	nenaměřeno	1,307	1,360	1,188	1,231
SBR	1,332	1,350	1,193	1,090	1,118
BR + SBR	1,263	1,203	1,171	1,110	1,110

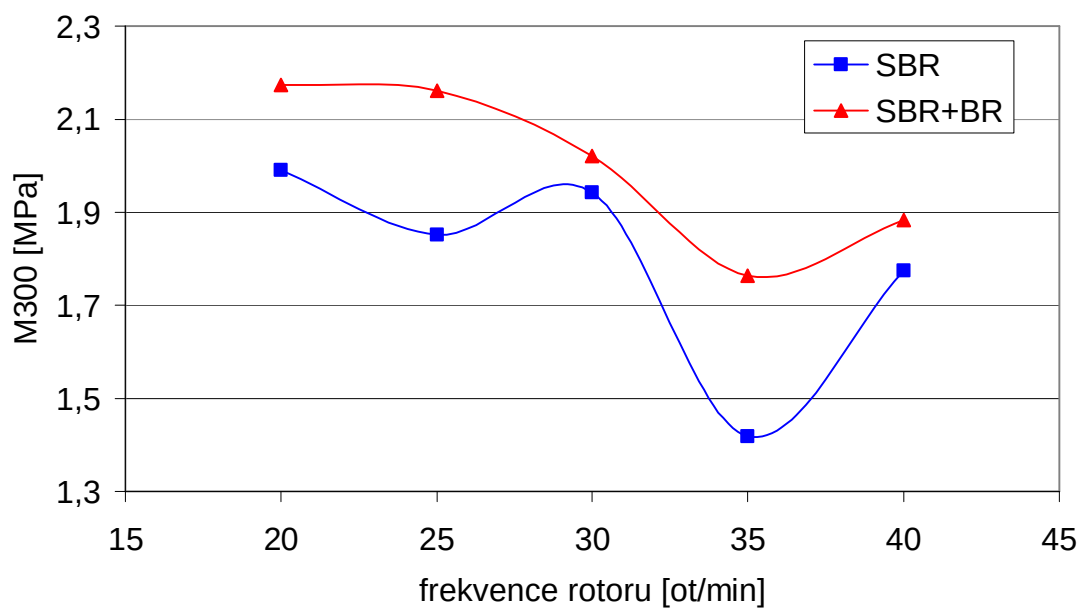


Obr. 21: Graf závislost modulu M100 na změně frekvence rotoru dvouválce

Hodnoty modulu M100, které byly naměřeny počítačem, vykazovaly odchylky, ale i tak je viditelné, že u všech směsí se modul se zvyšující frekvencí rotoru dvouválce mírně snižoval.

Tabulka XII: Hodnoty modulu M 300 směsí [MPa]

Směs	20 ot/min	25 ot/min	30 ot/min	35 ot/min	40 ot/min
BR	nenaměřeno				
SBR	1,992	1,851	1,943	1,418	1,774
BR + SBR	2,174	2,162	2,021	1,764	1,883

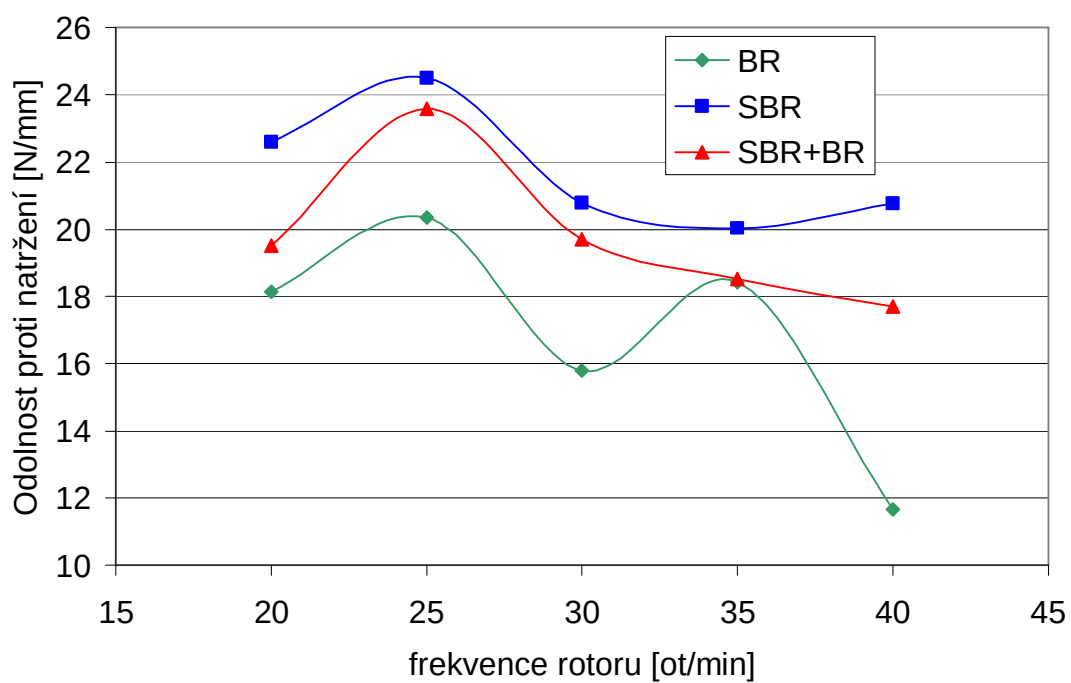


Obr. 22: Graf závislost modulu M300 na změně frekvence rotoru dvouválce

Směsi BR nebyly při daných podmínkách strojem naměřeny, kvůli špatné pevnosti zkušebních vzorků. Hodnoty u směsí SBR mírně klesaly. Kombinace SBR + BR s odchylkami také klesala.

Tabulka XIII: Hodnoty odolnosti proti natržení směsí [N/mm]

Směs	20 ot/min	25 ot/min	30 ot/min	35 ot/min	40 ot/min
BR	18,13	20,36	15,79	18,42	11,65
SBR	22,59	24,50	20,80	20,03	20,77
BR + SBR	19,51	23,58	19,70	18,52	17,69



Obr. 23: Graf závislost výsledné odolnosti proti natržení na změně frekvence rotoru dvouválce

Hodnoty vyšly s odchylkami, zvláště u směsí BR, kde bylo snižování odolnosti proti natržení znatelnější. Celkově docházelo se zvyšováním frekvence rotoru ke snižování odolnosti proti natržení také u směsí SBR a kombinace SBR + BR.

4. Závěr

Cílem bakalářské práce bylo zjistit vliv frekvence rotoru dvouválce na výsledné vulkanizáty plněné světlými nanoplňivy. Jako nanomateriál byl použit modifikovaný montmorillonit (obchodní název Cloisit 15A®). Sledovali jsme výsledné fyzikálně-mechanické vlastnosti a vulkanizační dobu.

Výsledky zkoušek byly proměnlivé a nedosahovaly předpokládaných výsledků, k čemuž mohlo dojít špatnou dispergací nanomateriálu, zejména u směsí BR. Špatná disperze plniva byla rozpoznatelná již pouhým okem.

Z výsledků, které jsme zaznamenali vyplývá, že fyzikálně-mechanické vlastnosti nejsou na změně frekvence rotoru dvouválce významně závislé.

5. Resumé

Práce se zabývala možnostmi ovlivnit vlastnosti pryží, vlivem změny frekvence rotoru používaného dvouválce. V této práci jsem se seznámil s mícháním kaučukových směsí, přípravou a navažováním jejich přísad.

Byly namíchaný směsi s různými druhy elastomerů a to BR, SBR a kombinace SBR + BR, z vulkanizovány a pak dostupnými metodami byly změřeny jejich fyzikálně-mechanické vlastnosti. Výsledky byly popsány a znázorněny v grafech.

Resumé

This work was oriented on the possibilities of the way, how to influence the attributes of a rubber through the modification of a frequency of used two-roll mill rotor. I have made the acquaintances of mixing the rubbers compounds, preparation and weighing of their additives, in this work.

It were mixtured the compounds with various kinds of elastomers, respectively BR, SBR and combinations of SBR + BR, they were heated, and were measured their physical-mechanical properties with obtainable methods. The effect were described and figured in the graphs.

6. Seznam použité literatury

1. Zámorský, Z.: Nauka o polymerech II [skriptum]. 1.vydání SNTL 1985. VUT Brno, Fakulta technologická
2. Štěpán, M.: Gumárenská technologie IV, Teoretické základy. SNTL 1965 Praha.
3. Ducháček, V.: Gumárenské suroviny a jejich zpracovávání [skriptum]. 3. vydání, VŠCH 1999 Praha
4. Mlynářčíková, Z., Borsig, E.: Polypropylénové kompozity. Vlákn a textil, 10, 2003, č.4, str. 172-175
5. Raab M.: Materiály a člověk. 1. vydání, Encyklopedický dům spol. s r.o. Praha
6. Franta, I. a kol.: Gumárenská technologie II, Zpracování kaučukových směsí a vlastnosti pryže. SNTL 1969 Praha.
7. Franta, I. a kol.: Gumárenská technologie I, Gumárenské suroviny. 3. vydání SNTL 1979 Praha
8. Bábek, M., Liška, J., Valenta, V.: Gumárenská technologie IX, Latexy – jejich druhy a zpracování. SNTL 1973 Praha.
9. Svoboda, J.: Antidegradanty pro kaučuk a pryž. Institut gumárenské technologie a testování 1997
10. Jahelka, M.: Gumárenské a plastikářské stroje. SNTL 1969 Praha
11. Špaček, J.: Speciální gumárenská výroba.
12. Špaček, J.: Technologie gumárenská a plastikářská II [skriptum]. 1. vydání SNTL 1980. VUT Brno. Fakulta technologická
13. Weiss, Z.: Jílové minerály, jejich nanostruktura a využití [skriptum]

14. Bolhová, E., Ujhelylová, A.: Morfológická štruktúra a mechanickofyzikálne vlastnosti nanokompozitných materiálov. Vlákna a textil, 10, 2003, č.3, str. 138-143
15. Jurenková M., Marcinčin A.: Vláknotvorné polymérne nanokompozity – I. Štruktúra polymérnych nanokompozitov. Vlákna a textil, 10, 2003, č.4, str. 189-193

7. Seznam obrázků

Obr. 1: Struktura BR	12
Obr. 2: Struktura SBR	13
Obr. 3: Interkalovaný nanomateriál	17
Obr. 4: Exfoliovaný nanomateriál	18
Obr. 5: Struktura 2:1 Fylosilikátů	21
Obr. 6: Vzniklé dutiny mezi pilíři kationtů	22
Obr. 7: Fenyl- β -naftylamin	27
Obr. 8: 2-merkaptobenzoimidazol	27
Obr. 9: Dusantox IPPD	28
Obr. 10: Tributylthiomočovina	28
Obr. 11: Dimorfolinodisulfid	38
Obr. 12: Dikumylperoxid	39
Obr. 13: Graf závislosti teploty směsi na změně frekvence rotoru dvouválce po míchání	44
Obr. 14: Graf závislosti vulkanizační doby na změně frekvence rotoru dvouválce při teplotě 160 °C	45
Obr. 15: Graf závislosti odrazové pružnosti na změně frekvence rotoru dvouválce	47
Obr. 16: Tvar a rozměry zkušebního hrotu tvrdoměrů typů Shore A.	48
Obr. 17: Graf závislosti tvrdosti Shore A na změně frekvence rotoru dvouválce	49
Obr. 18: Použité zkušební těleso tvaru oboustranných lopatek	50
Obr. 19: Graf závislosti pevnosti v tahu na změně frekvence rotoru dvouválce	51

Obr. 20: Závislost tažnosti na změně frekvence rotoru dvouválce	52
Obr. 21: Graf závislost modulu M100 na změně frekvence rotoru dvouválce	53
Obr. 22: Graf závislost modulu M300 na změně frekvence rotoru dvouválce	54
Obr. 23: Graf závislost výsledné odolnosti proti natržení na změně frekvence rotoru dvouválce	55

8. Seznam tabulek

Tabulka I: Rozdělení elastomerů na bázi dienu podle chemické struktury	10
Tabulka II: Rozdělení elastomerů nezaložených na bázi dienu	11
Tabulka III. Receptura směsí	42
Tabulka IV. Obsah elastomerů ve směsích	42
Tabulka V: Hodnoty teploty směsí po míchání	43
Tabulka VI: Hodnoty t_{90} kaučukových směsí	45
Tabulka VII: Hodnoty odrazové pružnosti kaučukových směsí	46
Tabulka VIII: Hodnoty tvrdosti směsí	48
Tabulka IX: Hodnoty pevnosti v tahu měřených směsí	51
Tabulka X: Hodnoty Tažnosti směsí	52
Tabulka XI: Hodnoty modulu M100 směsí	53
Tabulka XII: Hodnoty modulu M 300 směsí	54
Tabulka XIII: Hodnoty odolnosti proti natržení směsí	55