

Teorie měření adheze vulkanizátů při využití plniv na bázi „saze – organojíl“

**Theory of vulcanizer adhesion measurement using
filling agents on the base of „carbon black –
organic clay“**

Tomáš Jiránek

**Bakalářská práce
2005**



**Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická**

Děkuji Ing. Ondřeji Wilczynskému, vedoucímu mé bakalářské práce za odborné vedení, obětavý přístup a cenné připomínky které mi v průběhu zpracování této práce poskytoval.

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

Ve Zlíně dne 30. 5. 2005

.....

podpis

ABSTRAKT

Bakalářská práce je obsahově rozdělena do desíti základních částí.

První tři části se zabývají obecnými gumárenskými pojmy. Je zde podrobně rozebrána problematika kaučuku, popsán průběh vulkanizace a jejich zákonitostí a také skladba směsí pro plněnou pryž. Čtvrtá část obsahově navazuje na část třetí a vysvětluje podrobně problematiku plniv a plnění. Části 5, 6 a 7 seznámí čtenáře se vznikem, vlastnostmi a využitím nových materiálů v gumárenském průmyslu – bentonity. Část osmá se zabývá pojmem nanomateriály, jejich strukturou a řízenou přípravou nanokompozitů pro gumárenské využití. Část devátá popisuje problematiku adheze i faktorů, které ji ovlivňují. Poslední, desátá část, může sloužit jako podrobný návod k obsluze přístroje pro měření adheze – Skid Testu.

The Bachelors Thesis is divided into ten main parts.

First three parts are concerned on terms generally used in rubber industry. These parts analyzes the problems of rubber, describes the process of vulcanization and its patterns and they also deals with the structure of mixtures for filled vulcanized rubber. The fourth part extends the third part and it explains in detail the problems of filling and filling agents. Parts 5, 6 and 7 tell us about creation, characteristics and implementation of new materials in rubber industry – bentonits. The eighth part is focused on nanomaterials, their structure and controlled preparation of nanocomposites for use in rubber industry. The ninth part aims at the problems of adhesion and factors which affects it. The last, tenth part should serve as detailed service instruction for the adhesion measurement device – Skid Test.

OBSAH

ÚVOD.....	8
1 KAUČUKY.....	10
1.1 PŘÍRODNÍ KAUČUK	12
1.2 VÝVOJ SYNTETICKÝCH KAUČUKŮ	15
1.3 VZNIK HLAVNÍCH DRUHŮ SYNTETICKÝCH KAUČUKŮ	16
1.4 POLYBUTADIEN	16
2 VULKANIZACE	19
2.1 VULKANIZACE JAKO POJEM.....	19
2.2 VULKANIZACE JAKO DĚJ MĚNÍCÍ VLASTNOSTI KAUČUKU.....	20
2.3 PRŮBĚH VULKANIZACE.....	20
2.4 VLASTNOSTI BUTADIENOVÝCH VULKANIZÁTŮ	22
3 SKLADBA SMĚSÍ.....	23
3.1 VOLBA ELASTOMERU.....	24
3.2 VULKANIZAČNÍ SYSTÉM – VULKANIZAČNÍ ČINIDLA	24
3.3 SÍRA	25
3.4 URYCHLOVAČE VULKANIZACE	26
3.4.1 Pomalé urychlovače (Denax, DPG).....	27
3.4.2 Středně rychlé urychlovače (Sulfenax, CBS)	28
3.4.3 Velmi rychlé urychlovače	29
3.4.4 Ultraurychlovače.....	29
3.5 AKTIVÁTORY VULKANIZACE	26
3.5.1 Trietanolamin (TEA)	30
3.5.2 Stearan zinečnatý	30
3.6 RETARDÉRY VULKANIZACE.....	30
3.7 INHIBITORY NAVULKANIZACE	31
3.8 ANTIDEGRADANTY	31
3.9 ZMĚKČOVADLA	31
4 PLNIVA	32
4.1 SAZOVÁ PLNIVA	34
4.1.1 Výroba a vlastnosti některých druhů sazí	34
4.1.2 Klasifikace a názvosloví sazových plniv	36

4.2	SVĚTLÁ PLNIVA	37
4.2.1	Rozdělení a klasifikace světlých plniv.....	38
4.2.2	Přehled některých druhů světlých plniv.....	40
5	BENTONITY	43
5.1	HISTORIE BENTONITŮ	43
5.2	ROZDĚLENÍ BENTONITŮ	44
5.3	VYUŽITÍ BENTONITŮ	44
5.4	AKTIVOVANÉ BENTONITY	45
6	SMEKTITY – SMEKTICKÉ JÍLY	46
6.1	HISTORIE	46
6.2	VZNIK LOŽISK SMEKTITŮ (BENTONITŮ).....	46
7	MONTMORILLONIT	48
7.1	CHARAKTERISTIKA MINERÁLNÍHO MONTMORILLONITU	49
7.1.1	Chemická charakteristika.....	49
7.1.2	Fyzikální charakteristika.....	49
7.2	KRYSTALOCHEMIE MONTMORILLONITU	49
7.3	MIKROSTRUKTURA MONTMORILLONITU	51
7.4	APLIKACE A VÝHODY V GUMÁRENSKÉM A PLASTIKÁŘSKÉM PRŮMYSLU	53
7.5	MODIFIKOVANÉ FORMY SMEKTITŮ.....	55
7.6	KATIONTOVÁ VÝMĚNA	55
7.7	KOMPATIBILIZAČNÍ ČINIDLA.....	56
7.8	ALKYLAMONIOVÉ IONTY	57
8	NANOMATERIÁLY.....	59
8.1	STRUKTURA NANOKOMPOZITU	59
8.2	ELASTOMER – JÍLOVÁ SYNTÉZA NANOKOMPOZITU	62
9	ADHEZE	63
9.1	ADHEZE JAKO POJEM	63
9.2	ADHEZE PNEUMATIK.....	63
9.3	FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ ADHEZI PNEUMATIK.....	65
9.4	VLIV PLNIVA NA ADHEZI PNEUMATIKY	67
10	MĚŘENÍ ADHEZE VULKANIZÁTŮ – SKID TEST	70
	ZÁVĚR	73
	RESUMÉ	74

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....	75
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	77
SEZNAM OBRÁZKŮ	79
SEZNAM TABULEK.....	80

ÚVOD

Důležitou charakteristikou pneumatiky vzhledem k bezpečnosti silničního provozu je její schopnost přenosu záběrových a zejména brzdících účinků na vozovku. Tuto schopnost hodnotí ukazatel, který se nazývá součinitel (koeficient) přílnavosti – adheze. Byl stanoven experimentálně a udává se v hodnotách od 0,01 až do 1,2. Čím je hodnota součinitele adheze vyšší, tím účinněji lze brzdit, tím vyšší může být i přiměřená rychlost vozidla.

Faktorů ovlivňujících adhezi pneumatiky k vozovce je mnoho. Je to např. rychlost jízdy, vlhkost a znečištění vozovky, zatížení pneumatiky, povětrnostní podmínky apod. Z hlediska výrobce pneumatik, ať už pro osobní nebo nákladní automobily, jsou nejdůležitějšími faktory ovlivňujícími hodnotu koeficientu adheze, zejména konstrukce pneumatiky a složení pryže běhounu pneumatiky.

Složení jak směsí, tak pryže velmi výrazně ovlivňuje druh a množství zvoleného plniva.

Plnivo je co do objemu kromě kaučuku hlavní složkou směsí. Plněním se mění prakticky všechny vlastnosti: hustota, tvrdost, modul, elasticita, pevnost, tažnost, strukturní pevnost, zpracovatelnost a především i cena pryže. Účinek plniva závisí jednak na velikosti a tvaru částic, na chemické povaze povrchu a jednak na dokonalosti disperze.

Hlavním typem gumárenských plniv jsou saze. Jsou obsaženy v převážné většině výrobků. Své uplatnění našly zejména v pneumatikářských směsích.

Dalším hojně využívaným typem plniv jsou tzv. světlá plniva. Jedná se o anorganické látky. Světlá plniva se uplatňují v gumárenském průmyslu jako prostředek k ovlivňování vlastností pryžových výrobků prakticky od počátku průmyslového využití kaučuku.

Výzkum v oblasti světlých plniv se zaměřoval a doposud zaměřuje na vývoj takových plniv a přísad, které by se účinkem vyrovnali sazím, popř. je i předčily. Nejvýznamnějším pokrokem v této oblasti bylo použití světlých plniv na bázi oxidu křemičitého, označovaných jako silika. Ta do jisté míry nahradila ve funkci plniv pro pneumatikářský průmysl plniva sazová.

V posledních několika letech byla objevena nová skupina materiálů, které se nazývají nanokompozity. Jedná se o dvoufázový materiál, kde jedna z fází je rozptýlena do druhé na úrovni nanometru.

Novou třídou plniv pro nanokompozity jsou přírodní smektické jíly (bentonity). Konkrétně se jedná o montmorillonit, který je v této skupině materiálů nejvíce zastoupen a který lze modifikovat výměnou kationtů organickými amonnými solemi, přičemž vzniká materiál, který se nazývá organojíl. Dále je to pak velký specifický povrch a tvar částic montmorillonitu, který jej předurčuje jako světlé plnivo do gumárenských směsí.

1 KAUČUKY

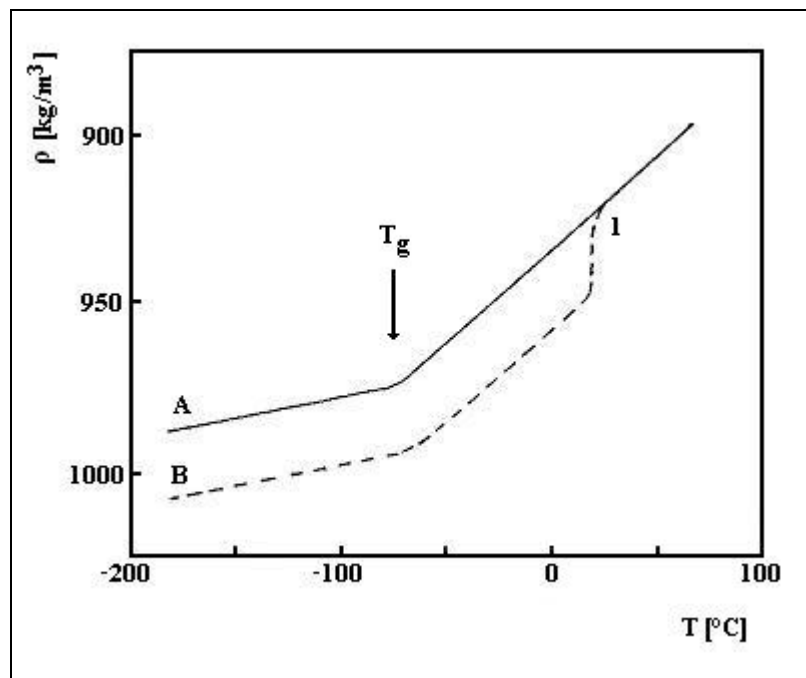
Kaučuk je základní surovinou gumárenského průmyslu. Rozvoj výroby syntetických kaučuků a stoupající nároky na vlastnosti pryže způsobily, že se v gumárenském průmyslu používá nejrůznějších typů kaučuku.(5)

Kaučuky jsou elastomerní nezesíťované makromolekulární látky s teplotou skelného přechodu T_g nižší než 0°C , složené z dlouhých, ohebných molekul, náhodně sbalených a propletených. Propletením vznikají mechanické uzly. Molekuly jsou tvořeny dvěma (zřídka více) monomery. Sekundární síly, fyzikální povahy, působící mezi molekulami jsou ve srovnání s primárními vazbami mezi atomy v molekulách kaučuků velmi slabé. Velikost sekundárních sil závisí na vzdálenosti molekul a teplotě. Uspořádání kaučukové hmoty, malé mezimolekulové síly, propletenost a mechanické uzly dávají kaučuku za určitých podmínek schopnost vratné deformace. Deformace kaučuku nesmí být příliš velká, smí trvat jen krátce a v malém teplotním rozmezí. Při větších deformacích, za zvýšené teploty dochází k trvalé deformaci. Kaučuky mají tedy jen velmi malé technické využití.(1)

Teprve zavedením vazeb mezi sousední molekuly se z kaučuku stává technicky použitelný materiál – pryž. Tento proces se nazývá vulkanizace [2]. Pryž je hmota schopná velkých vratných deformací ve větším rozsahu teplot, v kapalinách jen bobtnající.

Nejdůležitějšími vlastnostmi kaučuků jsou: teplota skelného přechodu, viskozita a vulkanizovatelnost.(1)

Ochlazením kaučuky tuhnou a nedochází přitom k nevratným změnám. Nebyl-li kaučuk po ochlazení mechanicky porušen vrací se zahříváním do původního stavu. Jde tedy o stavové změny. Tyto změny lze například sledovat na teplotní závislosti hustoty [Obr 1]. Hustota se s klesající teplotou zvětšuje lineárně, v jistém teplotním intervalu dochází ke zlomu, pod nímž je závislost opět lineární, ale má menší směrnici. Tento zlom se nazývá teplota skelného přechodu. Teplota skelného přechodu souvisí s povahou monomerů a jejich uspořádáním v řetězci a je významným ukazatelem pro posuzování mrazuvzdornosti.(1)



Obr. 1 – Závislost hustoty přírodního kaučuku na teplotě (1)

*A – rychlé ochlazování, B – pomalé ochlazování, T_g – teplota skelného přechodu,
1 – počátek samovolné krystalizace*

Teplota skelného přechodu se významně nemění ani přidávkem plniv ani vulkanizací. Podstatně vyšší T_g má ovšem tvrdá pryž. Příklady T_g vybraných druhů kaučuků jsou uvedeny v tabulce I.(9)

Tabulka I – Teploty skelného přechodu některých kaučuků (9)

Kaučuk	T_g [°C]
silikonový kaučuk	-120
butadienový kaučuk	-100
butylkaučuk	-79
přírodní a izoprenový kaučuk	-75
chloroprenový	-46
butadienstyrenový kaučuk	
s 23% styrenu v kopolymeru	-60
s 53% styrenu v kopolymeru	-14

Při velmi pomalém ochlazování lze zaznamenat u některých kaučuků ještě jednu změnu. Při určité teplotě (u přírodního kaučuku kolem 10°C) dojde k náhlé změně sledované veličiny, např. hustoty. Tato změna je způsobena samovolnou krystalizací [Obr. 1]. Předpokladem ke krystalizaci je pravidelná struktura molekul, která dovoluje

uspořádání značné části hmoty do krystalů, zbytek hmoty zůstává amorfni. Ke krystalizaci dochází např. i při protažení, což má značný význam pro mechanické vlastnosti vulkanizovaného kaučuku. Pryže připravované z kaučuků s pravidelným uspořádáním, schopné krystalizace (např. kaučuk přírodní a chloroprenový), mají velkou pevnost i v neplněném stavu.(1)

Zahřáním na vyšší teplotu kaučuk měkne, stává se lepkavým a při teplotách nad 200°C dochází k degradaci a následně k suché destilaci. Zvýšená teplota způsobuje ve struktuře kaučuku významné změny, které jsou nevratné.

Charakteristickou vlastností závislou na molární hmotnosti kaučuku a její distribuci je jeho viskozita. Charakterizuje zpracovatelnost kaučuku, tj. schopnost být mechanicky hněten a dále zpracováván.

Kaučuky jsou hmoty značné relativní molekulové hmotnosti. Jejich střední relativní molekulová hmotnost je však různá od způsobu výroby. Pohybuje od 1 000 000, v případě latexu, až po 100 000 což je hodnota průmyslové zpracovatelnosti. Hodnota relativní molekulové hmotnosti kaučuku má zásadní vliv na mechanické vlastnosti pryže a snižuje se tedy i při jeho zpracovávání. Ne však pod hodnotu nutnou ke zpracovávání, což by mělo za následek snížení zejména mechanických vlastností pryže.(1)

Viskozita kaučuků se vzrůstem teploty v důsledku poklesu mezimolekulárních soudržných sil, zvyšuje.

Tuhost nevulkanizovaného kaučuku je tedy velmi závislá na teplotě. Ohřátím kaučuk měkne, ochlazením tuhne. Tuto citlivost na teplotu prakticky ztrácí vulkanizací.

Technicky nejvýznamnější vlastností kaučuku je však schopnost podléhat vulkanizaci, tzv. vulkanizovatelnost.(1,9)

Kaučuky dělíme na přírodní a syntetické. Dnes přírodní kaučuk (NR) představuje určitý druh kaučuku polyisoprenového. Důležitým měřítkem pro posuzování používání přírodního a syntetického kaučuku při zpracování, je sortiment druhů syntetických kaučuků a sortiment gumárenských výrobků.(3)

1.1 Přírodní kaučuk

Kaučuk je v podobě latexu obsažen v řadě rostlin. Hospodářsky je významný jen strom *Hevea brasiliensis*, který rostl původně divoce v pralesích v povodí Amazonky.

Odtud také pocházel všechen kaučuk až do roku 1890, kdy se podařilo adaptovat sazenice dovezené z původního prostředí na Srí Lance a Cejlonu. Tím byl dán základ k pěstování na plantážích a výrobě plantážového kaučuku.(7)

Složení latexu a procentuální zastoupení jednotlivých složek je závislé na způsobu čepování, ročním období, počasí, stáří stromu, atd. Průměrný obsah kaučuku v latexu je 35%. Mezi ostatní složky patří: proteiny, acetonový extrakt, popel, cukry, voda o ostatní méně významné složky.(1)

Kaučuk lze z latexu získat obecně různými způsoby. Při malovýrobě se ještě nyní využívá samovolné odpaření latexu na vzduchu, při průmyslové výrobě se provádí koagulace záměrná přidávkou vhodného koagulantu, např. kys. mravenčí nebo octové. Vysrážená hmota se používá na přípravu světlé krepy (pale crepe) nebo uzeného kaučuku (smoked sheet). Mezi druhy přírodního kaučuku, mimo výše uvedené, patří ještě: kaučuk sušený na vzduchu, skim rubber, žlutá krepa, bílá krepa, podešvová krepa a další. Jedná se o speciální druhy přírodního kaučuku, jejich vlastnosti jsou odvislé od způsobu získávání kaučuku z latexu a jeho následném zpracování.(1,7)

V současné době se stále více uplatňuje způsob výroby, kdy se koagulovaný kaučuk převede na drobné částice, ať už mechanicky, nebo chemicko-mechanicky, ty se pak perou, suší proudem horkého vzduchu, slisují a balí do PE obalů. Balíky jsou pak přesné hmotnosti (okolo 33 kg), usnadňují manipulaci, dopravu a skladování.

Kaučuk, jak bylo uvedeno výše, je obsažen v latexu v podobě malých částíček chráněných před slinutím proteinovým obalem a prostoupených zbytky nekaučukovitých složek latexu. Jak dalece si částice zachovaly svůj původní tvar, závisí na zpracování při výrobě. Kaučuk připravený odpařením latexu si nejlépe zachovává svou původní strukturu, naopak kaučuk uzený nebo krepa mají svou strukturu zpracováním ve válcových strojích již narušenou.(1)

Přírodní kaučuk není čistým kaučukovým uhlovodíkem, má obdobné složení, co do druhu látek obsažených, jako latex. Tyto nekaučukovité podíly mají však značný vliv na jeho vlastnosti. Mezi nejvýznamnější nekaučukovité složky patří: vlhkost, acetonový extrakt, proteiny a popel.

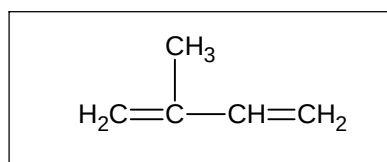
Vlhkost obsažená v kaučuku nepatří mezi složky významně ovlivňující vlastnosti. Jejím odpařováním dochází ke kolísání hmotností slisovaných balíků kaučuku, příliš velká vlhkost má za následek nejrozumnější vzhledové vady. Jde tedy o faktor, který ovlivňuje zejména tržní hodnotu kaučuku.(1)

V kaučuku byli identifikovány i nejrůznější mastné kyseliny, steroly a estery, souhrnně označovány jako acetonový extrakt (někdy nesprávně jako pryskyřice). Největší vliv mají mastné kyseliny, které ovlivňují průběh následné vulkanizace tím, že ji zpomalují. Ostatní složky acetonového extraktu mají spíše antioxidační účinek.

Z dusíkatých látek nejsou v kaučuku obsaženy jen ty, které byly v latexu, ale jsou v něm přítomny i produkty vzniklé biologickým rozkladem při výrobě. Jsou velmi účinnými aktivátory vulkanizace. Obsah dusíkatých látek má též vliv na absorpci vody, a tím i na elektrické vlastnosti pryže.(1)

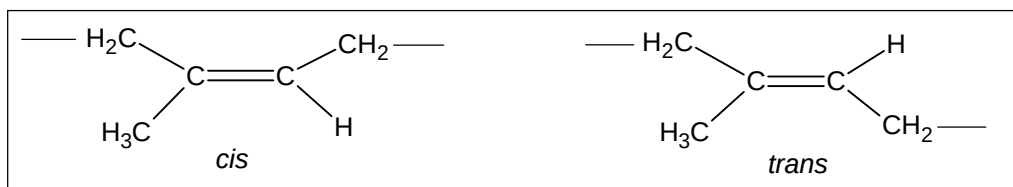
Kaučuk obsahuje vždy malé množství látek souhrnně označovaných jako popel. Ten je tvořen převážně fosforečnanem draselným a malým množstvím Ca, Mg, Na, SO₃ a Cl, dále pak stopová množství Cu, Mn. Tyto látky jsou někdy označovány též jako kaučukové jedy.

Základní stavební jednotkou kaučukové molekuly je uhlovodík sumárního vzorce C₅H₈ – isopren.



Obr. 2 – Isopren

Kaučukový uhlovodík jako nenasycená látka může být v různých izomerních formách. Kaučukový uhlovodík má uspořádání cis, na rozdíl od uhlovodíku gutaperčového, který má trans. Tyto izomerní formy se svou povahou značně liší.



Obr. 3 – Izomerní formy isoprenu

Přírodní kaučuk je tedy hmota složená z dlouhých propletených řetězců, složených z isoprenových jednotek adovaných v poloze cis-1,4, se značným větvením.

Kaučuk jako nenasycená látka reaguje s mnoha chemickými činidly. Čistý přírodní kaučuk měkne zahříváním asi při 120°C, dalším zvyšováním teploty přechází v hnědou

viskózní kapalinu, která ochlazením netuhne a nemá již žádné charakteristické znaky kaučuku. Asi při 300°C nastává rozklad za vzniku velkého množství těkavých zplodin, frakce vroucí při 37°C obsahuje isopren.(1)

1.2 Vývoj syntetických kaučuků

Počátky vývoje syntézy kaučuku spadají už do první poloviny 19. století. Avšak výroba syntetických kaučuků se rozvinula až za druhé světové války, kdy se kaučuk stal strategickou surovinou. A to zejména v Německu a USA. Mezi první významné syntetické kaučuky patří butadienový kaučuk. Hlavní surovinou pro výrobu butadienového kaučuku bylo uhlí, jehož pražením s oxidem vápenatým vznikala karbid vápenatý a ten se při styku s vodou měnil na acetylen, výchozí látku pro syntézu butadienového kaučuku. V USA se rozvinula výroba spočívající v dehydrogenaci ethanolu na acetaldehyd a v následné kondenzaci acetaldehydu s ethanolem přímo na butadien.(1)

Rychlý vzrůst výroby syntetických kaučuků byl umožněn jejich zlevněním pod cenu přírodního kaučuku po druhé světové válce. Speciální druhy syntetických kaučuků jsou dnes již prakticky nepostradatelné pro řadu účelů, kde přírodní kaučuk pro menší odolnost (např. proti stárnutí, nebo proti motorovým palivům a olejům, ozónu, zvýšené teplotě, apod.) již nepostačuje. Vzhledem k typickým vlastnostem přírodního kaučuku, jako je jeho výborná elasticita spojená s malým zahříváním při opakovaných deformacích a výborná konfekční lepidelnost, jej činily po dlouhou dobu nepostradatelným zejména při výrobě pneumatik pro těžké nákladní automobily. Výborné dynamické vlastnosti přírodního kaučuku jsou dány dokonale pravidelným uspořádáním cis-isoprenových jednotek.

Přírodní kaučuk byl, co do vlastností, dostižen syntetickým cis-polyisoprenovým kaučukem a do jisté míry předstížen kaučukem cis-polybutadienovým. Podobně polymerací cykloolefinů byly připraveny nenasycené kaučuky, které dokonce předčí přírodní kaučuk v konfekční lepidelnosti a pevnosti nevulkanizovaných směsí.

Hlavním typem syntetického kaučuku je butadienstyrenový kaučuk (SBR), který postupně nahrazuje kaučuk přírodní téměř ve všech odvětvích gumárenské výroby. Zejména pak ve výrobě automobilových osobních plášťů. Naopak ve výrobě nákladních plášťů je použití přírodního kaučuku, vzhledem k jeho fyzikálně-mechanickým vlastnostem, nezbytné.

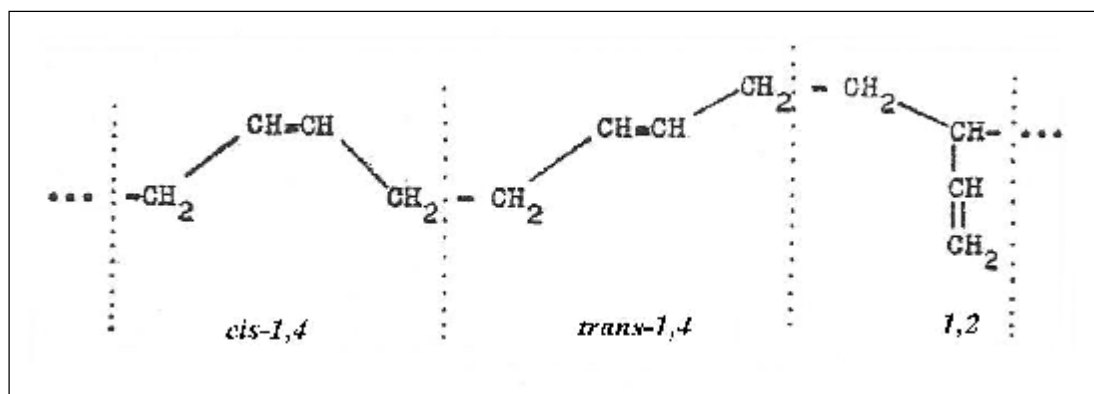
1.3 Vznik hlavních druhů syntetických kaučuků

Kromě biosyntézy je zdrojem syntetických kaučuků chemická syntéza. Syntetické kaučuky dělíme do tří skupin:

1. Polymery diolefinů – do této skupiny patří butadienový, izoprenový, chloroprenový, butadienstyrenový, butadienakrylonitrilový kaučuk.
2. Polymery olefinů – sem patří například butylkaučuk.
3. Polykondenzační produkty – z této skupiny se vyznačují kaučukovitými vlastnostmi hlavně organické polysulfidy, polyestery a některé typy silikonů.(5)

1.4 Polybutadien

Butadienový kaučuk (BR) se připravuje iontovou polymerací butadienu. Butadien může vstupovat do řetězce v adici cis-1,4, trans 1,4 a 1,2 (vinylová struktura) [Obr. 4]. Cis-1,4 polybutadien je strukturní obdobou cis-1,4-polyisoprenu - přírodního kaučuku a trans-1,4 polybutadien je obdobou trans-1,4-polyisoprenu - gutaperči. Mikrostruktura molekul polybutadienu závisí především na složení použitého katalyzátoru [Tabulka II].



Obr. 4 – Schématické znázornění struktury BR(3)

Butadienový kaučuk vyráběný polymerací butadienu kovovým sodíkem, byl prvním syntetickým kaučukem pro všeobecné použití. Byl přímo zpracovatelný a používal se jako náhrada přírodního kaučuku u řady výrobků, na pneumatiky pro osobní automobily a ve směsích s přírodním kaučukem i pro nákladní automobily. Má však poměrně špatnou

mrazuvzdornost a dolní hranice jeho použití je asi -45°C . Mikrostruktura sodíkového polybutadienu je uvedena níže v tabulce II. Pryže ze sodíkového polybutadienu při protahování nekystalizují a v neplněném stavu mají malou pevnost.(1,2,3)

Butadienový kaučuk lze vyrábět i emulzní polymerací za použití alfinových katalyzátorů. Alfinový katalytický systém je trojsložkový. Skládá se ze směsi sodných solí sekundárních alkoholů, natriumolefinu a jemně dispergovaného NaCl. Emulzní polybutadien sice nedosahuje vlastností roztokových typů BR, je velmi obtížně zpracovatelný, má však výhodu v nižší ceně. Alfinové kaučuky se vyrábí především v Japonsku. Nejedná se však o homopolymery butadienu, nýbrž kopolymery se styrenem a isoprenem.(1)

Skutečný zlom v rozvoji butadienových kaučuků nastal v souvislosti s objevením stereospecifické polymerace. Roztokový polybutadien se obvykle řadí do skupiny stereoregulárních kaučuků.

Vlastnosti stereoregulárních polybutadienů závisí na stupni stereoregularity. Kaučuky, které mají v makromolekule úseky s různým typem stereoregularity nerovnoměrně rozdělené po celé délce řetězce, jsou charakterizovány menší krystalinitou než kaučuky s velkým obsahem struktury cis-1,4 a dávají pryže s menším modulem, větším protažením a horší pevností.(5)

Nevýhodou stereoregulárního polybutadienu je jeho horší zpracovatelnost. Jeho příčinou je velký sklon ke krystalizaci. Tento problém se řeší tím, že butadien polymeruje v roztoku za přítomnosti vhodného katalyzátoru.(5)

Roztokový butadienový kaučuk se vyrábí s použitím těchto katalytických systémů:

- alkyllithia, nejčastěji butyllithia
- komplexních organokovových Zieglerových katalyzátorů na bázi titanu, kobaltu, nebo niklu.

Roztokové polybutadieny vyrobené s použitím organokovových katalyzátorů zaujímají z hlediska svého významu důležité místo mezi pneumatikářskými syntetickými kaučuky. Během posledních let se stal roztokový butadienový kaučuk složkou prakticky všech pneumatikářských směsí. Používá se ve směsi s jinými kaučuky, protože směsi ze samotného polybutadienu jsou obtížně zpracovatelné.(1)

Tabulka II – Mikrostruktura polybutadienu při použití různých katalyzátorů

Katalytický systém	Obsah struktury (%)			T _g [°C]
	cis-1,4	trans-1,4	1,2	
Zieglerovský, na bázi Ni	98	1	1	-110
Co	97	2	1	-110
Ti	92	4	4	-110
buthyllithiový	36	54	10	-100
alfinový	10	70	20	-90
kovový sodík	14	20	66	-50

Jednotlivé sterické homopolymery mají tyto teploty skelného přechodu:

- cis-1,4-polybutadien - 114°C
- trans-1,4-polybutadien - 102°C
- 1,2-polybutadien - 7°C.

Jak je patrné, největší vliv na zvýšení teploty skelného přechodu má přítomnost vinylových substituentů, vznikajících při adici 1,2. Tím lze vysvětlit špatnou mrazuvzdornost sodíkového polybutadienu a výbornou mrazuvzdornost jak butyllithiového, tak zvláště zieglerovského polybutadienu.

Z uvedených druhů polybutadienů pouze zieglerovské typy mají dostatečně pravidelnou mikrostrukturu, aby mohli samovolně krystalizovat.(1)

Největší zájem je o BR s vysokým obsahem cis-1,4 struktury pro jeho vysokou elasticitu v širokém rozmezí teplot, nízké hysterezní ztráty a odolnost proti oděru, zvláště za drastických jízdních podmínek.(2)

Polybutadien s 85 – 90% adice trans-1,4 je méně krystalický, svým vzhledem a částečně i fyzikálně mechanickými vlastnostmi připomíná PE. Je termoplastický, má velkou tvrdost, pevnost, dobrou odrazovou pružnost a znamenitou odolnost proti oděru. Díky jeho vlastnostem našel využití při výrobě tvrdých pryžových výrobků, podešví a podlahovin.

Samotný butadienový kaučuk se užívá jen výjimečně, a to při výrobě golfových míčků. Jednou z významných aplikací je použití butadienového kaučuku při výrobě houževnatého polystyrenu.(1)

Butadienové kaučuky se dají vulkanizovat sírou podobně jako jiné nenasycené uhlovodíkové kaučuky. Vyšších hodnot stupně zesíťování se dosahuje při použití

kombinace většího množství urychlovače a menšího obsahu síry, než je obvyklé u přírodního kaučuku. Menší obsah síry se příznivě projevuje při stárnutí.(3)

2 VULKANIZACE

2.1 Vulkanizace jako pojem

Vulkanizace je klíčovým procesem v celé gumárenské technologii, protože je energeticky nejnáročnější a vzniká při ní výsledný produkt – vulkanizát neboli pryž. Ta má své charakteristické vlastnosti, které ji předurčují pro nejrůznější aplikace prakticky ve všech oborech lidské činnosti.(9)

Základní schopností pryže je její schopnost být bez poškození a vratně deformována (v řádu stovek procent) při poměrně nízké hodnotě modulu pružnosti. Tato vlastnost, kterou nemá v podobném rozsahu žádná jiná dosud známá hmota, souvisí především se sítovou strukturou pryže, vznikající právě vulkanizací.(9)

Zahříváním kaučukové směsi na vhodnou teplotu dojde za určitou dobu k její vulkanizaci. Probíhají při ní chemické reakce mezi kaučukem a ostatními složkami kaučukové směsi za vzniku chemických příčných vazeb mezi kaučukovými makromolekulami. Vulkanizací se v kaučukové hmotě vytváří prostorová síť, v níž jsou makromolekuly pomocí příčných vazeb vzájemně spojeny. Tyto příčné vazby vznikají působením různých vulkanizačních nebo síťovacích činidel. Koncentrace vulkanizačního činidla přitom postupně klesá, téměř až na nulovou hodnotu.(2,9)

Vulkanizační systém se obvykle skládá z vulkanizačního činidla (nejběžnějším způsobem vulkanizace nenasycených elastomerů je vulkanizace sírou), urychlovače a aktivátoru. Nejdůležitější charakteristikou vznikající trojrozměrné sítě vulkanizátu je její hustota. Na vlastnosti vulkanizátu má dále vliv množství příčných vazeb a pravidelnost jejich rozmístění.(8)

Kaučukové směsi vulkanizujeme většinou při zvýšeném tlaku. Ten zde není důležitý z hlediska chemických reakcí, ale zabraňuje vzniku nežádoucích pórů ve výrobku v důsledku vývoje plyných látek.(9)

2.2 Vulkanizace jako děj měnící vlastnosti kaučuku

Vytvořením prostorové sítě se zamezí volné pohyblivosti původních makromolekul kaučukového uhlovodíku a tím také toku v hmotě. To se projeví typickými změnami vlastností původního kaučuku, resp. kaučukové směsi.

Vulkanizací mizí rozpustnost polymeru. V rozpouštědlech vulkanizát pouze botná. Rozpouštědlem lze vyextrahovat pouze nezesíťované, nízkomolekulární podíly. Botnání se zastavuje na určitém poměru mezi množstvím kaučuku a rozpouštědla. Nastalá rovnováha je závislá na stupni zesíťování kaučuku a lze z ní stanovit stupeň vulkanizace.

Vulkanizací významně vzrůstá pevnost až do určité hodnoty, po překročení optimálního stupně zesíťování pryže její pevnost klesá, vzrůstají však moduly a tvrdost. S postupující vulkanizací po počátečním vzrůstu klesá tažnost pryže.

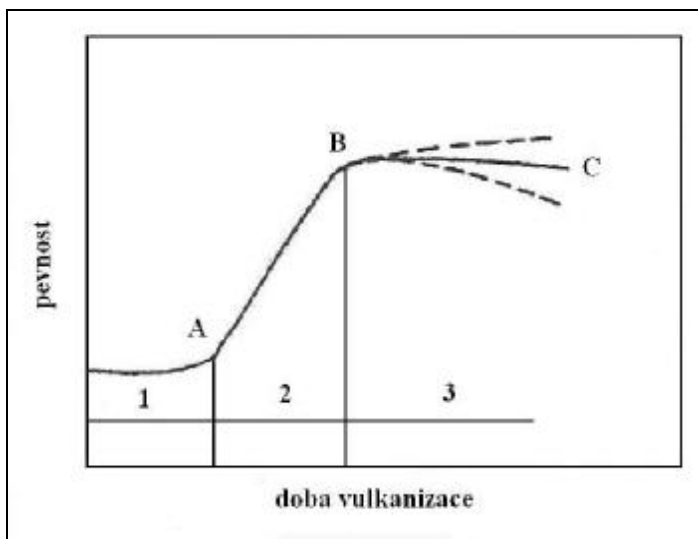
Se vzrůstajícím stupněm vulkanizace se zlepšuje odolnost proti trvalé deformaci. Mění se i další fyzikální vlastnosti pryže, zejména odolnost vůči dynamické únavě.

2.3 Průběh vulkanizace

Rychlost vulkanizace kaučukových směsí je jedním z hlavních činitelů, ovlivňující produktivitu výroby pryže, protože náklady spojené s vulkanizací jsou poměrně velké. Rychlost vulkanizací se řídí stejnými zákonitostmi jako rychlost jiných chemických reakcí.

Obecně má vulkanizační křivka získaná jakýmkoliv způsobem tři fáze:

1. indukční perioda
2. vlastní síťovací reakce
3. změny ve struktuře vzniklé sítě.



Obr. 5 – Schématické znázornění závislosti pevnosti na době vulkanizace (2, 9)

Vlastní rychlost vulkanizace je ovlivňována pouze druhou fází vulkanizace a celková vulkanizační doba je dána součtem dob první a druhé fáze.

1. Během periody (tj. období zpracovatelské bezpečnosti) probíhá reakce vulkanizačních činidel s kaučukem a dalšími složkami za tvorby kaučukorozpustných meziproduktů. Důležitá je délka této periody, kvůli bezpečné přípravě směsi a dalšímu zpracování před vulkanizací. Nejdříve je reakce poměrně pomalá, později se zrychlí, začínají vznikat příčné vazby a první fáze do druhé.
2. Druhá fáze určuje rychlost vulkanizační reakce. Vznikají během ní příčné vazby. Během síťování ubývá vulkanizačního činidla, což vede ke snížení rychlosti vulkanizace.
3. Poslední část vulkanizační křivky, na rozdíl od obou předcházejících, má tvar závislý na povaze kaučuku, vulkanizačního činidla a na teplotě vulkanizace. V poslední fázi dochází ke změnám ve struktuře sítě, které jsou způsobeny převážně jinými reakcemi než vázáním vulkanizačního činidla.(1,11)

Pro praxi je důležitá zpracovatelská bezpečnost směsí. Kaučuková směs je během své přípravy a dalšího zpracování vystavována po různou dobu zvýšeným teplotám (míchání, válcování, vytlačování apod.). Zpracovatelská bezpečnost je dána především urychlovačem, dále tuhostí směsi, elastomerem a dalšími složkami směsi. Bezpečnost směsi znamená tu vlastnost, že směs má tak zpožděný začátek vulkanizace, aby snesla tepelnou historii.(4)

2.4 Vlastnosti butadienových vulkanizátů

Přes malý obsah síry mají butadienové pryže větší síťovou hustotu než pryže butadienstyrenové i než pryž přírodní. To lze – alespoň částečně – vysvětlit velkou koncentrací fyzikálních uzlů v polybutadienu. Řetězce polybutadienů obsahují jen málo postranních substituentů (vinylových) a v důsledku toho jsou vzájemně značně propleteny. Takto vzniklé fyzikální uzly přispívají k síťové hustotě a k modulu při malém protažení, naproti tomu napětí při větším protažení bývá u polybutadienové pryže obvykle menší než u butadienstyrenového nebo přírodního kaučuku. Velký obsah fyzikálních uzlů je též příčinou toho, že BR se může nastavovat velkým množstvím oleje.(1)

Butadienové pryže mají menší pevnost v tahu než butadienstyrenové, při vyšší teplotě se však tento rozdíl zmenšuje. To ukazuje, že butadienová pryž si dobře zachovává pevnost při zvýšené teplotě. Odrazová pružnost je při nízkých teplotách lepší než u přírodní pryže, s rostoucí teplotou se však rozdíl zmenšuje a při teplotách asi nad 50°C má už přírodní pryž větší odrazovou pružnost než pryž butadienová.

Dynamický modul i ztrátová složka dynamického modulu jsou u butadienové pryže větší než u pryže přírodní. Zhruba lze říci, že butadienová pryž má příznivější hysterezní vlastnosti za nižších teplot a při větších frekvencích a malých deformacích. Naproti tomu v oblasti vyšších teplot, menších frekvencí a větších deformací se jeví příznivěji pryž přírodní.(1)

BR tedy nesplnil původní očekávání, podle kterého měl mít lepší hysterezní vlastnosti než kaučuk přírodní i v pneumatikářských aplikacích, a to i v pneumatikách pro nákladní automobily. Podmínky namáhání v těchto pneumatikách jsou takové, že přítomnost velkého obsahu BR by vedla ke zvýšení pracovní teploty. Tento faktor spolu s menší pevností v tahu a strukturní pevností polybutadienu zabraňuje používat jej pro uvedený účel ve větších koncentracích.

Ačkoli dynamické a pevnostní vlastnosti polybutadienu nejsou tak příznivé, jak se z počátku jeho vývoje očekávalo, přece se tento polymer stal podstatnou součástí běhounových směsí, a to i pro pneumatiky nákladních automobilů. Přítomnost butadienového kaučuku v běhounových směsí zlepšuje kromě odolnosti proti praskání v drážkách běhounů také odolnost proti opotřebení. Vyrůstá průměrný výkon pneumatiky a zároveň je opotřebení pneumatiky v radiálním směru rovnoměrnější. Butadienový kaučuk je totiž méně citlivý na ostrost podmínek jízdy.(1)

Zvýšená odolnost proti opotřebení je často provázena snížením koeficientu tření a výsledným zhoršením záběrových vlastností pneumatiky. Což je důležité zejména u pneumatik pro osobní automobily, zvláště pak na mokré vozovce. Polybutadien má při své větší odolnosti proti oděru a velké rezilienci skutečně menší koeficient tření. Jeho záběrové vlastnosti lze zlepšit nastavováním a zvýšeným dávkováním sazí, přičemž odolnost proti opotřebení a praskání v drážkách zůstává uspokojivá. Vyhovující jsou kombinace olejem nastavených SBR a BR se zvýšeným obsahem sazí a oleje.

Odolnost butadienových pryží proti tepelnému stárnutí je dobrá. Polybutadieny s převažující adicí 1,4 jsou odolnější proti oxidačnímu štěpení než SBR a značně předčí kaučuk přírodní.

Menší obsah síry, používaný pro vulkanizaci butadienového kaučuku, je příznivý pro odolnost proti stárnutí. Odolnost proti trvalé deformaci je dobrá.(1)

3 SKLADBA SMĚSÍ

Při skladbě směsi pro plněnou pryž je třeba vycházet především z technických požadavků aplikace, pro kterou je daná pryž určena. Musí se přitom zvážit reálné možnosti, které kaučuk dává, jeho vlastnosti, možnosti technologického zpracování, výběr přísad z hlediska zpracování a vulkanizační systém. Tato hlediska jsou nejdůležitější a k nim přistupuje ještě otázka životnosti při používání výrobků za působení kyslíku, ozónu, tepla a dynamického namáhání. Důležitý je také vztah mezi kaučukem a plnivem. Sladit často protichůdná hlediska, daná z jedné strany technickými požadavky aplikace a ze strany druhé reálnými možnostmi technologie, je vždy složitý úkol, jehož řešení je někdy otázkou provozních zkušeností a teoretických znalostí, jindy složitým vývojem a vážným technickým problémem.(5)

Kaučuková směs obsahuje zpravidla tyto základní složky:

- elastomer
- vulkanizační činidlo
- urychlovač vulkanizace
- aktivátor resp. retardér nebo inhibitor vulkanizace
- antidegradanty
- plniva

- změkčovadla

Dále může kaučuková směs obsahovat ještě pigmenty a jiné zvláštní přísady.(4)

3.1 Volba elastomeru

Kaučuk jako základní složka dává směsi i pryži charakteristické vlastnosti. Volba typu kaučuku do skladby směsi na plněnou pryž závisí na technických a ekonomických ukazatelích.

Sortiment kaučuků je tak rozsáhlý, že je možno vybírat jak z přírodních tak i ze syntetických druhů. Variabilita možností v aplikaci je tak velká, že lze najít celou řadu paralelních řešení. Nikdy, vzhledem k rozdílné struktuře kaučuků, není však záměna prostou záměnou, nýbrž paralelním technickým řešením.(1,4,5)

Velmi často se užívá jako doplnění elastomeru regenerát. Mimo svou kaučukovou hodnotu přítomnost regenerátu ovlivňuje příznivě zpracovatelnost směsí a to zejména míchání, což znamená úsporu energie a kapacity zařízení.(4)

Při výrobě pláštů pneumatik se přidává ve značném množství do směsí na kostry a boční pásy, pro směsi na běhouny se vzhledem k požadavkům na výslednou pryž nevyužívá. Velká množství regenerátu se zpracovávají při výrobě pryžové obuvi, směsi na hadice, dopravní pásy apod.

Regenerátu nelze použít pro výrobky světlé, transparentní, tenkostěnné a výrobky na jejichž mechanické vlastnosti se kladou velké požadavky.

Kaučuk jako základní složka se mimo regenerátem může doplňovat i jinými polymery, jako jsou např. PVC, PS, fenolformaldehydová pryskyřice apod.(4)

3.2 Vulkanizační systém – vulkanizační činidla

Teprve zasítováním – vulkanizací – se stává z kaučuku resp. kaučukové směsi technicky použitelný materiál – pryž. Vulkanizační systém, který umožňuje a upravuje průběh a stav vulkanizace, se zpravidla skládá z vulkanizačního činidla, urychlovače a aktivátoru. Vulkanizační činidla jsou látky schopné vytvářet chemickou reakci příčné

vazby mezi řetězcí kaučukového uhlovodíku. S nástupem nových syntetických kaučuků se objevují i nové vulkanizační systémy, a tedy i nová vulkanizační činidla.

Nejčastěji používaným vulkanizačním činidlem je síra. Mohou to být však i jiné látky, např. peroxidy, oxidy kovů, reaktivní pryskyřice, látky označovány souhrnně jako donory síry, např. disulfidy, popř. tetrasulfidy apod. Těchto látek se využívá zejména pro vulkanizaci speciálních druhů kaučuků resp. kaučukových směsí.

BR se vulkanizuje sírou a urychlovači, nejčastěji sulfenamidového typu. Rychlost vulkanizace je menší než u cis-polyisoprenu. V průběhu vulkanizace dochází k izomeraci, jejíž rozsah závisí na obsahu síry a stupni vulkanizace. K izomeraci dochází nejen při vulkanizaci BR sírou, ale v menším rozsahu i při vulkanizaci pomocí peroxidů.(1,4,12,13)

3.3 Síra

Při vulkanizaci se váže síra na kaučukový uhlovodík za tvorby příčných vazeb. Pro gumárenské účely se používá mletá síra krystalická, někdy bývá smáčena olejem. V menší míře se používá polymerní forma, tzv. síra nerozpustná. Mletá krystalická síra je žlutý prášek, který má mít stupeň čistoty nejméně 99,5%. Teplota tání se pohybuje okolo 115°C. Nesmí být kyselá, protože kyselost má zpožďující vliv na vulkanizaci. Síra je nerozpustná ve většině rozpouštědel, ale dobře se rozpouští v sirouhlíku. Její rozpustnost v kaučuku závisí na typu kaučuku a teplotě. Rozpustnost síry v kaučuku se vzrůstající teplotou vzrůstá. Po ochlazení směsi má proto síra tendenci vykvétat na povrch nebo vykristalizovat. Do směsi se vpravuje buď přímo nebo v podobě batchů.

Podle množství vázané síry se vulkanizáty rozdělují do tří technologických skupin:

1. měkká pryž – vulkanizát obsahuje asi 4 dsk síry. Pojem měkká nevyjadřuje skutečnou tvrdost nýbrž dávkování síry. Měkká pryž se vyznačuje výraznou schopností velkých vratných deformací. Běžné měkké pryže mají tvrdost v rozmezí 30 – 85°Sh,
2. polotvrdá pryž – vulkanizát kožovitého charakteru se zhoršenou tažností obsahující 12 – 25 dsk síry. Tato pryž má všeobecně špatné mechanické vlastnosti a velmi omezené použití, nazývá se semiebonit,

3. tvrdá pryž – vulkanizát značné tvrdosti, nepatrné tažnosti a omezené ohebnosti.

Tvrdá pryž je částečně termoplastická, za tepla ji lze v malém rozsahu tvarovat.

Tvrdosti se dosahuje vázáním velkého množství síry, nikoliv plněním.

Na dávkování síry mají vliv i některé další složky směsi, především urychlovače a některá plniva. Klesne-li obsah síry je třeba použít většího množství urychlovačů. Vzájemným měněním dávek síry a urychlovače se nemění nijak výrazněji pevnost, upravují se však hodnoty jiných vlastností, jako je modul, dynamické vlastnosti a strukturní pevnost. Vulkanizační systém s větším dávkováním síry zkracuje většinou životnost výrobků.(4)

3.4 Urychlovače vulkanizace

Vytváření příčných chemických vazeb ve směsích kaučuku se sírou bez dalších přísad je proces velmi pomalý a málo účinný. Přídavkem oxidu zinečnatého nebo jiného aktivátoru se účinnost vulkanizace významně zvětšuje, ale teprve přidáním další důležité složky vulkanizačního systému – urychlovače se podstatně zvýší účinnost sírové vulkanizace.(2)

Vhodným výběrem urychlovačů a jejich dávkováním lze vulkanizovat ve značném časovém rozsahu teplot a ovlivňovat různé vlastnosti pryže. Na účinnost urychlovačů mohou mít vliv i složky směsí. Některé jsou částečně ovlivňovány větším plněním sazemí, kaolínem nebo světlými aktivními plnivy. Vedle sazí je důležitý i jejich typ. Na průběh vulkanizace má značný vliv i reakce prostředí. Alkalita vulkanizaci urychluje, naopak v kyselém prostředí se vulkanizace znatelně zpožďuje.

Urychlovače lze přidávat samostatně jako primární nebo častěji v kombinacích. Kombinace běžných urychlovačů má zpravidla větší účinek, než by odpovídalo součtu účinnosti jednotlivých složek. Nejčastěji se kombinují kyselé urychlovače s bazickými a pomalé s rychlými. Tak lze kombinací urychlovačů citlivě regulovat potřeby provozu. Se změnou rychlosti vulkanizace se mění bezpečnost zpracování, což je třeba bedlivě sledovat.

Urychlovače se přidávají do kaučuku v podobě prášků, smáčených prášků, snadno dispergovaných roubíků nebo granulí. Do směsí se přidávají přímo nebo v podobě batchů.(1,4,10,13)

Urychlovače mají při vulkanizaci tyto účinky:

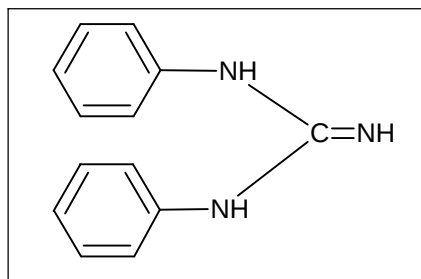
1. podstatně zvyšují rychlost vulkanizace,
2. zvyšují síťovací účinnost vulkanizačních systémů (za přítomnosti zinečnatého aktivátoru),
3. zmenšují modifikaci řetězce kaučukového uhlovodíku a tak zlepšují odolnost vulkanizátů proti stárnutí,
4. umožňují upravovat vulkanizační systémy podle požadavků technologie a současně i podle požadovaných fyzikálních vlastností následných vulkanizátů.(10)

Podle účinku na kaučuk lze urychlovače rozdělit do čtyř skupin:

1. Pomalé urychlovače
2. Středně rychlé urychlovače (někdy nazývané rychlé urychlovače)
3. Velmi rychlé urychlovače
4. Ultraurychlovače (4,14)

3.4.1 Pomalé urychlovače (Denax, DPG)

Jde o urychlovače bazické, pro svou pomalost zřídka používané jako primární, častěji se kombinují, nebo jsou samy aktivovány rychlejšími urychlovači. Charakteristickými zástupci tohoto druhu urychlovačů jsou guanidiny. Odolnost vulkanizátů připravených použitím těchto urychlovačů, proti stárnutí je špatná. Tohoto druhu nelze použít jako primárních pro vulkanizaci v horkém vzduchu.

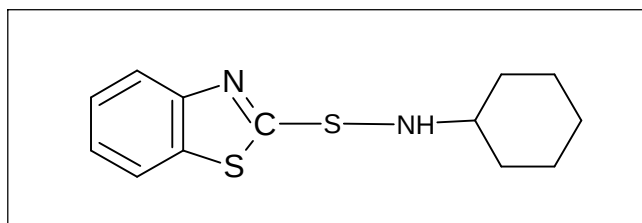


Obr. 6 – N, N' – difenylguanidin (Denax, DPG)

N, N' – difenylguanidin (Denax, DPG) je bílý až nažedlý prášek, rozpustný v acetonu, etanolu a benzenu. Ve směsích se dobře disperguje. Je zásaditý, pomalý a poměrně bezpečný urychlovač. Je aktivní za teplot nad 135°C a upotřebitelný do teplot 160°C. Je-li použit jako primární zbarvuje směsi do šeda až hněda. Zvyšuje modul pryže a dodává jí dobré dynamické vlastnosti. Kombinací DPG s thiazoly a sulfenamidy lze regulovat vulkanizační rychlost ve značném rozsahu.(1,4,11)

3.4.2 Středně rychlé urychlovače (Sulfenax, CBS)

Do této skupiny, která je svým významem i objemem nejdůležitější patří zejména urychlovače thiazolové, dále většina urychlovačů vzniklých kondenzací aldehydů s aminy a některé složené urychlovače se zpožděným účinkem. Vedle dobré zpracovatelské bezpečnosti mají tyto urychlovače výhodu, že zrychlují vulkanizaci a pryž má velmi dobré fyzikální vlastnosti. Vyžadují přítomnost oxidu zinečnatého a kyseliny stearové. Uplatňují se buď samostatně jako primární, nebo v kombinaci s jinými druhy. Pro vulkanizaci v horkém vzduchu nejsou jako primární dostatečně účinné. Pro dobré dynamické vlastnosti, které vulkanizátu dodávají, jsou v hojné míře využívány při výrobě pneumatik. Jsou vhodné pro střední a vyšší teploty.



Obr. 7 – N – cyklohexyl – 2 – benzothiazolsulfenamid (Sulfenax, CBS)

Sulfenax – nažloutlý prášek slabého zápachu. Je rozpustný v acetonu, benzenu, chloroformu, etanolu, etylacetátu a nerozpustný ve zředěných kyselinách a zásadách. Pro svůj nízký bod tání se dobře disperguje ve směsích. Sulfenax je rychlý, vysokomodulový urychlovač se zpožděným účinkem. Je velmi účinný při teplotách nad 135°C. Lze ho použít pro směsi s velkým obsahem sazí, s bílými aktivními plnivý nebo s regenerátem. Vyžaduje přítomnost oxidu zinečnatého a vhodná je také přítomnost mastných kyselin. Pro krátké vulkanizace ho lze aktivovat guanidiny, pro velmi krátké vulkanizace a pro horký vzduch thiuramdisulfidy. Světlé směsi se během vulkanizace nepatrně zabarvují, stárnutí vulkanizátu je velmi dobré, vulkanizát má velmi dobré dynamické vlastnosti.(1,10,11)

3.4.3 Velmi rychlé urychlovače

Zřídka bývají využívány jako primární a častěji slouží k aktivaci pomalejších urychlovačů k dosažení velmi krátkých vulkanizačních dob. Patří sem zejména thiuramsulfidové urychlovače. Obdobně jako předchozí skupina vyžadují pro dostatečnou efektivitu využití přítomnost aktivátoru. Nejlépe oxidu zinečnatého, který zvyšuje tepelnou odolnost vulkanizátu, protože při vulkanizaci vzniká dithiokarbamat zinečnatý, který má výborné antioxidační účinky.(4)

3.4.4 Ultraurychlovače

V běžných směsích jich lze v malých množstvích s výhodou využít k aktivaci pomalejších urychlovačů pro krátké vulkanizace. Ze všech druhů urychlovačů jsou ultraurychlovače nejpočetnější skupinou. Patří sem zejména nejrozumnější dithiokarbamáty. Značné uplatnění mají ve směsích latexových.(1,4)

3.5 Aktivátory vulkanizace

Je to skupina anorganických a organických látek, které ve směsích aktivují účinek vulkanizačních činidel. Sírová vulkanizace je aktivována některými oxidy kovů nebo jejich

solemi. Z funkčního hlediska se k nim řadí kyselina stearová i jiné mastné kyseliny, schopné převádět oxidy kovů na formu rozpustnou v kaučuku. Nejpoužívanějšími aktivátory anorganického původu jsou např. oxid zinečnatý, oxid hořečnatý, uhličitan zinečnatý, z organických potom trietanolamin, stearany apod.(1,2)

3.5.1 Trietanolamin (TEA)

Čirá viskózní kapalina mírného zápachu, hustoty $1,12 \text{ g.cm}^{-3}$, vroucí při teplotě 227°C . Upravuje vulkanizaci za přítomnosti většího množství světlých ztužujících přísad, jako je oxid křemičitý, křemičitan vápenatý, kaolín apod. V kombinaci s thiazoly a guanidiny tvoří dobrý vulkanizační systém pro směsi obsahující větší množství bílého faksitu (mazací pryž).(1)

3.5.2 Stearan zinečnatý

Stearan zinečnatý je bílý prášek, na omak mastný, hustoty $1,5 \text{ g.cm}^{-3}$, tající při teplotě okolo 115°C . Přidává se jako aktivátor do transparentních směsí a používá se ho i jako separačního prostředku.(1,2)

3.6 Retardéry vulkanizace

Retardéry, urychlovače se zpožděným účinkem, zlepšují zpracovatelskou bezpečnost a tím řeší problém nežádoucího předčasného navulkanizování během zpracovávání směsi. Nejvíce užívané retardéry jsou kyselé povahy, např. kyselina salicylová nebo anhydrid kyseliny ftalové. Pro jejich prodlužování vulkanizace nejsou příliš používány a problém s navulkanizováním se řeší spíše volbou vhodného vulkanizačního systému, který snáší potřebné zpracování.(1)

3.7 Inhibitory navulkanizace

Jde o přísady do kaučukových směsí, které zlepšují zpracovatelskou bezpečnost bez významnějšího ovlivnění rychlosti vulkanizace. Patří sem N – nitrosodifenylamin a N – alkylthioimidy.(1)

3.8 Antidegradanty

Stárnutím se nevratně mění řada vlastností významných pro praxi, jako je pevnost, tažnost, modul a tvrdost, a projevují se i změny povrchu. Proto se do kaučukových směsí přidávají přísady – antioxidanty a antiozonanty – nazývané souhrnně antidegradanty. Zpomalují uvedené změny, aby si výrobek co nejdéle zachoval užité vlastnosti dané pryží skladbou směsi a vulkanizací. Přitom však nedodávají pryži nějaké konkrétní vlastnosti.

V praxi převládá jen zřídka jediný nepříznivý vliv. Vlivy jsou nahodile kombinovány a proto i výběr vhodného antidegradantu je otázkou laboratorního zkoumání. V zásadě se dělí na zbarvující a nezbarvující. Do první skupiny patří zejména fenylnaftylaminy, kondenzační produkty acetonu a aminů a deriváty p – fenylendiaminu. Do skupiny nezbarvujících antidegradantů patří např. substituované fenoly, substituované bisfenoly apod.

Antidegradační účinek mají i některé urychlovače vulkanizace, např. thiazoly, thiuramsulfidy a dithiokarbamáty. Jejich dávkování je ovšem omezeno jejich funkcí jako urychlovačů, takže k ochranně pryže plně nepostačují.(1,4)

3.9 Změkčovadla

Změkčovadly rozumíme přísady, které zmenšují tuhost kaučukové směsi a upravují tak její zpracovatelnost. Snižují energii potřebnou ke hnětení směsí, usnadňují zamíchávání plniv a také snižují modul a zvyšují mrazuvzdornost vulkanizátu. Tuto úlohu mohou splňovat nejrozličnější nízkomolekulární kapaliny nebo tuhé látky, pokud se s kaučukem mísí. Jejich působení ve směsi má výhradně fyzikální charakter.

Změkčovadla jsou látky různé chemické povahy a konzistence. Základní rozdělení změkčovadel vychází z jejich původu, a to následovně:

1. produkty ropného původu (parafiny, oleje, asfalty),
2. produkty zpracování uhelných dehtů (oleje, pryskyřice, smoly),
3. produkty zpracování dřeva (smrkový dehet, kalafuna),
4. syntetická změkčovadla (estery, kapalné polymery, pryskyřice),
5. přirozené tuky a oleje

I přes svou ekonomickou náročnost patří synteticky připravovaná změkčovadla mezi nejpoužívanější. Velkou skupinu syntetických změkčovadel tvoří estery vícesytných kyselin, např. ftalové, adipové, fosforečné apod., a vyšších alifatických alkoholů – butanolu, oktanolu, cyklohexanolu. U nás nejběžnější jsou dibutylftalát, dioktylftalát. Jinou skupinu tvoří nízkomolekulární kapalné polymery – kapalné nitrilové kaučuky, polyestery, depolymerovaný přírodní kaučuk apod.(1,4,9)

Ve firmě Kaučuk Kralupy, a.s. se vyrábějí nízkomolekulární kapalné polybutadieny (LB), které jsou schopny též plnit úlohu změkčovadel. Energie potřebná k zamíchání směsi SBR obsahující 40 dsk aktivního SiO_2 se přidavkem LB snížila, např. při obsahu 10 dsk LB o 12%. Přídavek LB se u vulkanizátů projevuje snížením modulu a pevnosti v tahu a zvýšením tažnosti. LB mají zřejmě i vliv na tvorbu sítě při vulkanizačních reakcích. To však zatím nelze s jistotou potvrdit.(15)

4 PLNIVA

Směs skládající se z kaučuku, vulkanizačních přísad a změkčovadla je schopna zpracování a vulkanizace. Pryže získané vulkanizací takových směsí mají některé základní vlastnosti dané použitým elastomerem, např. dobré dynamické vlastnosti, odolnost proti botnání, ozónu, zvýšené teplotě, prostupu plynů apod. Pryže získané z uvedených složek by však měly omezené použití a byly by drahé.

Základní vlastnosti směsí se proto upravují plněním a tím se činí vhodnými k použití. Plněním se rozumí přídavek většího množství nejčastěji práškových přísad. Plněním se mění prakticky všechny vlastnosti: hustota, tvrdost, modul, elasticita, pevnost, tažnost, strukturní pevnost, zpracovatelnost a především i cena pryže.(4)

Plnivo je co do objemu kromě kaučuku hlavní složkou směsí. Významně ovlivňuje vlastnosti jak směsí, tak pryže. Zásady, kterými se řídí výběr plniv a jejich dávkování jsou pro téměř všechny elastomery obdobné. Účinek plniva závisí jednak na velikosti a tvaru částic a na chemické povaze povrchu, jednak na dokonalosti disperze.(2,4)

Všeobecně je plnivo jemně rozdrcená pevná látka, která se používá k úpravě mechanických, elektrických a optických vlastností materiálů v nichž je rozptýlena. Od počátku gumárenského průmyslu je uznáván význam plniv pro užité vlastnosti pryže.

Na počátku 20. století byly materiály používané ke snížení lepivosti, zvýšení tvrdosti nebo snížení ceny přírodních kaučukových směsí převážně jemně mleté přírodní produkty, jako kaolín a slída nebo dřevní moučka, pšeničná mouka nebo kostní moučka nebo se tyto materiály vyráběly, jako např. oxid zinečnatý.

S nárůstem gumárenského průmyslu byly k těmto nesazovým plnivům přiřazeny materiály s jemnými částicemi, jako je srážený uhličitán vápenatý a oxid titaničitý, zatím co saze se staly dominantním plnivem v pneumatikářském průmyslu.

Po druhé světové válce s nástupem syntetického kaučuku vyžadovaly narůstající požadavky průmyslu taková speciální plniva, která by tyto uspokojila zejména co do pevnosti v tahu, strukturní pevnosti a odolnosti proti odírání. To vedlo k vývoji sazí s vysokou strukturou a malými částicemi a syntetických nesazových plniv s jemnými částicemi, jako je srážená silika a silikátová plniva.

Plniva lze obecně použít pro ovlivňování těchto vlastností:

- zvýšení strukturní pevnosti,
- zvýšení adheze k vláknům,
- snížení hystereze,
- zvýšení odolnosti proti oděru,
- snížení nebo zvýšení frikčního koeficientu,
- zvýšení chemické odolnosti,
- snížení ceny,
- barvení směsi.

Plniva která zlepšují některé technicky důležité vlastnosti se nazývají plniva aktivní, ztužující plniva nebo ztužovadla. Ostatní plniva se označují jako neaktivní, popř. prostě jako plniva.

Dalším možným rozdělením je rozdělení podle barvy a to na plniva sazová a plniva světlá.(3,4,5,14)

4.1 Sazová plniva

Hlavním typem gumárenských plniv jsou saze. Jsou obsaženy v převážné většině výrobků. Jako gumárenské saze se vyrábí speciální druhy, které mají svou klasifikaci a názvosloví.(9)

Většina gumárenských sazí obsahuje asi 95 - 98% uhlíku a zbytek tvoří kyslík, vodík, dusík a síra. Některé druhy mají uhlíku dokonce jen 90%. Kyslík je v sazích obsažen převážně ve formě fenolických, karboxylových, ketonických a dalších funkčních skupin. Z toho plyne, že čím více mají saze kyslíku, tím více jsou kyselejší. Kyselá reakce sazí a směsi obecně způsobuje zpomalení vulkanizace.

Mezi primární vlastnosti sazí, které souvisejí s vlastnostmi směsí a pryže patří zejména velikost částic resp. jejich měrný povrch, struktura resp. hodnota olejové adsorpce a chemický charakter povrchu. Hodnota olejové adsorpce OA je číselné vyjádření množství oleje potřebného právě ke spojení sazí s olejem v kompaktní hmotu.(9) [Tabulka IV]

4.1.1 Výroba a vlastnosti některých druhů sazí

Saze se vyrábějí neúplným spalováním nebo tepelným rozkladem uhlovodíkových sloučenin. Největší technický význam mají procesy využívající neúplného spalování. Surovinami pro výrobu sazí jsou zejména: oleje ropného původu, kapalné produkty odpadající při zpracování uhlí, zemní plyn a acetylen. Neúplným spalováním vznikají saze lampové, kanálové a retortové. Lampové saze se vyrábějí z kapalných surovin, kanálové a retortové se mohou vyrábět z obou typů surovin, avšak u retortových sazí mají větší význam kapalné suroviny. Termickým rozkladem zemního plynu vznikají saze termické, z acetylenu saze acetylenové.(1,4)

Hlavní příčinou jejich vzniku je rozklad organických látek vlivem vysoké teploty až na uhlíkové radikály a jejich zpětné spojování na sazové částice, vodík, vodu a další nízkomolekulární produkty.(1,9)

Tabulka III – Chemické složení vybraných druhů sazí

Složení	retortové (HAF-N 330)	kanálové (EPC-S 300)	termické
obsah uhlíku (%)	98	95	99
obsah vodíku (%)	0,3	0,6	0,4
obsah kyslíku (%)	0,6	3,6	0,1
pH	8,5	4,5	8,5

Kanálové saze

Vyrábějí se spalováním antracenu, odpadních olejů, zemního plynu apod. v řadě hořáků, nad nimiž se pohybuje železná traverza. Na chladném povrchu traverzy se ochlazuje plamen hořáků a usazují saze, které jsou stírány a dopravovány k dalšímu zpracování.

Kanálové saze obsahují nejvíce kyslíku ze všech druhů sazí a jsou proto kyselé. Jejich výtěžek bývá malý a zamoření okolí výrobních podniků je značné. Proto jsou na ústupu. Saze jsou velmi aktivní s dobrými ztužujícími vlastnostmi.(1,4,9)

Retortové saze

Původně se vyráběly hlavně z plynu, nyní převážně z odpadních olejů. Podstatou je nedokonalá oxidace suroviny, jemně rozprášené speciálními tryskami do prostoru retorty. Teplota tohoto procesu se pohybuje v rozmezí 1200°C – 1500°C. Saze odcházejí s proudem spalin do chladičů, v nichž se protiproudem vody chladí a následně zachycují v cyklonech. Výtěžek je podstatně vyšší než u kanálového postupu a proto se svými 90% zaujímají první místo v gumárenských sazích. Mají široký sortiment druhů, včetně nejaktivnějších sazí.(1,9)

Termické saze

Vznikají termickým rozkladem suroviny (plynů nebo olejů) v nepřítomnosti vzduchu. Proces rozkladu probíhá tak, že se střídavě vyhřívá vyzdívka speciálních komor spalováním suroviny v přebytku vzduchu a pak se vhání surovina bez vzduchu. Tyto saze mají poměrně velké částice a patří k sazím neaktivním nebo málo aktivním.(1,9)

Lampové saze

Vyrábějí se nedokonalým spalováním kapalných nebo roztavených paliv na lithiových pánvích a zplodiny jsou odváděny odtahem do usazovacích komor nebo cyklonů a filtrů. Regulací množství vzduchu lze v malém rozmezí upravovat velikost částic. Jde o nejstarší způsob výroby sazí, dnes již téměř nevyužívaný.

Acetylenové saze

Acetylenové saze se vyrábí kontinuálním rozkladem acetylenu, dnes hlavně retortovým způsobem při teplotě cca. 800°C. Reakce sama o sobě je velmi exotermní, proto není nutno reakční komory přehřívat. Jedná se o analogii výroby termických sazí.

Acetylenové saze jsou velmi čisté, obsahují velké procento uhlíku, mají vysoký stupeň struktury. Po zamíchání do kaučuku způsobují významné zmenšení izolačního odporu směsi i vulkanizátu a při větších koncentracích se stávají tyto směsi a pryže dokonce vodiči elektrického proudu. Na základě dobré vodivosti acetylenových sazí se také zařazují do skupiny tzv. vodivých sazí. Vyrábějí se poměrně málo a hlavně pro speciální účely.(1,4,9)

4.1.2 Klasifikace a názvosloví sazových plniv

Podle starší klasifikace se saze označují písmeny, odpovídající výrobnímu postupu:

- C – saze kanálové (z angl. Channel)
- F – saze retortové (z angl. Furnace)
- T – saze termické (z angl. Thermal)

Před tato písmena se zařazují podle ČSN 2 až 3 další písmena charakterizující hlavní aplikační oblast sazí [Tabulka IV].(9)

Normy ASTM rozlišují saze číselnými znaky v trojmístném kódu od 110 do 990. Toto názvosloví se vžilo již mezinárodně. Před trojmístné číslo se předřazuje písmeno N, v případě, že saze příliš neovlivňují vulkanizace, nebo S a to v případě, že proces vulkanizace se sazemi zpomaluje.(9)

Tabulka IV. – Hlavní druhy gumárenských sazí a jejich charakteristické vlastnosti

ASTM	Dosavadní ČSN	Měrný povrch [m ² /g]	OA [ml/100g]	pH
N 100	SAF	130	110	7 až 9
N 220	ISAF	115	117	7 až 9
N 330	HAF	75	105	7 až 9
N 550	FEF	29	119	7 až 9
N 683	HMF	30	76	7 až 9
N 770	SRF	20	70	7 až 9
N 880	FT	12	40	7 až 9
N 990	MT	6	30	7 až 9
N 172	XCF	190	225	7 až 9
S 300	EPC	110	100	3,5 až 4

4.2 Světlá plniva

Pod pojem světlá plniva zahrnujeme nesazová plniva s nejrozličnější chemickou stavbou a některými společnými fyzikálními znaky, které je předurčují pro použití v gumárenském průmyslu.

Světlá plniva se uplatňují v gumárenském průmyslu jako prostředek k ovlivňování vlastností pryžových výrobků prakticky od počátku průmyslového využití kaučuku. Původně sloužila především k dosažení světlých barev a ke zlevnění pryžových výrobků, hlavně u směsí z přírodního kaučuku. Jednalo se zejména o křídou, zinkovou bělobu, barit, oxidy železa a olova, různé typy kaolínu, slídu, mastek, azbest, srážený uhličitán vápenatý, různé druhy přírodního oxidu křemičitého, uhličitán hořečnatý apod.

Tato neaktivní nebo jen mírně ztužující plniva vyhovovala dostatečně svému účelu, neboť gumárenský průmysl ve čtyřicátých letech minulého století zpracovával pouze přírodní kaučuk a malá množství kaučuku chloroprenového.

Oba tyto kaučuky krystalizují pod napětím, mají tzv. samoztužující charakter a nevyžadují tedy přídavek ztužujících plniv k dosažení přijatelných mechanických vlastností výrobku. Pro náročné technické účely, kde nezáleží na barvě, se používalo pryží ztužených sazemi.(1,4)

Nástup nekystalizujících syntetických kaučuků počátkem padesátých let a jejich stoupající spotřeba si vynutila vývoj a výrobu světlých ztužujících plniv, převážně na bázi oxidu křemičitého, z nichž mnohá se dnes blíží svými účinky v kaučukových směsích vysoce ztužujícím typům sazí.

Výzkum v oblasti světlých plniv se zaměřoval a doposud zaměřuje na vývoj takových plniv a přísad, které by se účinkem vyrovnali sazím, popř. je i předčily. Nejvýznamnějším pokrokem v této oblasti bylo použití křemičitých plniv modifikovaných ztužujícími přísadami na bázi reaktivních silanů.

Na rozdíl od sazí jsou u světlých plniv rozdíly v chemickém složení a struktuře i ve způsobu výroby větší a zásadnější. Surovinová základna pro výrobu sazí je omezená, kdežto surovinové zdroje pro výrobu anorganických světlých plniv jsou mimořádně rozsáhlé. To činí světlá plniva levnější než sazová.(1,4,16)

Dva základní aspekty plniv, které přímo ovlivňují ztužení, jsou velikost částic a struktura částic. Jestliže je velikost částic menší, povrchová plocha narůstá a tím se zvyšuje kontakt mezi molekulami kaučuku a částicemi plniva. Zároveň menší částice snižují koncentraci napětí, které může zapříčinit závady v kvalitě pryžového výrobku.(1,17)

4.2.1 Rozdělení a klasifikace světlých plniv

Klasifikačním kritériem systému vypracovaného M. P. Wagnerem je velikost částic, která je stejně jako u sazí základním parametrem charakterizující každé gumárenské plnivo. Na tomto principu lze přibližně klasifikovat světlá plniva podle jejich ztužujícího účinku v kaučuku.

1. Plniva s průměrnou velikostí částic větší než 5 μm jsou velmi hrubá a podstatně zhoršují mechanické vlastnosti pryží. Používají se proto jen výjimečně.

2. Plniva s velikostí částic mezi 1 až 5 μm nezvyšují pevnost, ale také ji i při větším plnění nezhoršují. Lze je též nazvat zředňovadla. Do této skupiny patří křída, vápenec, měkký kaolín apod.
3. Plniva s průměrnou velikostí pod 1 μm zlepšují již poněkud mechanické vlastnosti. Můžeme je klasifikovat jako poloztužující plniva. Jsou to např. tvrdý kaolín a srážený uhličitan vápenatý.
4. Plniva jejichž částice mají průměrnou velikost menší než 0,1 μm již podstatně zvyšují pevnost pryží a zlepšují i jejich ostatní mechanické vlastnosti. Lze je klasifikovat jako skupinu plniv ztužujících. Patří k nim velmi jemné typy hydratovaného uhličitanu vápenatého, křemičitan hlinitý, oxid křemičitý (hydratovaný) a oxid křemičitý připravený pyrogenním způsobem (bezvodý). Oba uvedené typy oxidu křemičitého jsou velikostí částic (pod 0,025 μm) srovnatelné s jemnými vysoce ztužujícími typy sazí ISAF a SAF.(1)
5. Plniva jejichž částice mají průměrnou velikost 1nm. Patří mezi ně smektity (montmorillonit, saponit, hektorit, sauconit, stevensit, swinefordit, beidelit, nomtronit, volkonskoit) a vermikulity, protože mají vhodnou hustotu povrchového náboje, velký povrch, vrstvený charakter struktury a přítomnost lehce vyměnitelných kationtů.(2)

Jiným podrobnějším tříděním je klasifikace navržená F. Endterem a H. Westlinningem, která rozděluje světlá plniva podle způsobu výroby, chemického složení a ztužujících účinků v pryži.

1. Označení podle způsobu výroby:
 - PP – výroba pyrogenními procesy
 - TP – výroba tepelnými procesy
 - WP – výroba mokřými procesy (srážením)
 - N – přírodní produkty

Později byl navržen symbol M, který lze řadit k předešlým symbolům označujícím způsob výroby jako označení povrchové modifikace.

2. Chemické složení plniva je popisováno nestechiometrickým symbolem; hlavní složky jsou odděleny zlomkovou čarou, např. Al/SiO₂, Ca/SiO₂.
3. Označení ztužující účinnosti plniva v pryži tvoří třetí složku symbolu plniva:
 - LR – málo ztužující
 - MR – středně ztužující
 - HR – vysoce ztužující
 - SR – velmi vysoce ztužující
 - ER – mimořádně ztužující

Pomocí této symboliky lze označit např. Aerosil symbolem PP – SiO₂ – ER.(1)

4.2.2 Přehled některých druhů světlých plniv

Kaolínový jíl

Jde o hydratovaný křemičitan hlinitý, skládající se z destiček střídavými vrstvami siliky a oxidu hlinitého. Jemné částice vznikají zvětráváním jílu. Sedimenty jílu se dělí na primární, sekundární a terciální. Terciální sedimenty jsou komerčně nejvýznamnější. Obsahují více jak 80% částic, jejichž velikost je menší než 2 μm a mají vysokou čistotu. Protože jíl se těží jako jemný materiál složený z částic, nevyžaduje žádné významné mletí k použití pro kaučuk. Obsahuje až 14% vázané vody, které se zbavuje a pro gumárenské účely se dodává sušený na vlhkost pod 1%. Pro speciální účely např. směsi pro izolaci kabelů se používá tzv. kalcinovaný kaolín, který je žíháním zbaven veškeré vázané vody. Vzhledem k velké surovinové základně a malým požadavkům na další úpravy je kaolín nejpoužívanějším světlým plnivem. Je mírně aktivní.

Oxid titaničitý

Jde o významné plnivo pro bílé a barevné pryžové výrobky. Schopnost titanové běloby rozptylovat světlo zaručuje výrobkům dosahovat vysoké bělosti a opacity, což dává schopnost částčkám plniva překrýt barvu podkladu. Oxid titaničitý se používá v kombinaci s ostatními plnivými.

Uhličitan vápenatý

Plnivo vyráběné mletím skořápek malých organismů a tříděním mokřím (velikost částic 1 až 5 μm) nebo suchým postupem (velikost 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 nejlépe do směsí pro vytlačování. Materiál znám též pod názvem křída, vápenec, dolomit nebo kalcit. Přidává se do kaučukových směsí ke snížení nákladů a k ovlivnění tvrdosti a opacity pryžových výrobků. Chemické složení a krystalická povaha závisí na ložisku, kde se vápenec těží. Typický rozsah dávkování je od 20 do 300 dsk. Nejvýznamnější praktické využití je při výrobě izolace elektrických drátů a kabelů, kde se toto plnivo upřednostňuje pro nízkou navlhavost a přirozené izolační vlastnosti a dále se využívá při výrobě produktů u nichž je vyžadována nízká cena a jemný povrchový vzhled, jako je obuv, vytlačované hadice a automobilové těsnící součástky.

Srážený uhličitan vápenatý

Je poněkud aktivnější než plavená nebo mletá křída. Vyrábí se buď záměrně, nebo vzniká jako vedlejší produkt, např. při výrobě sody. Záměrně se připravuje rozpouštěním vápence a srážením v roztoku opět na CaCO_3 . Ke srážení na velmi malé částice se používá CO_2 (arogantitový proces) nebo Na_2CO_3 či $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (solvay proces). Typický rozsah velikosti částic je od 0,02 do 2 μm . Srážený uhličitan vápenatý je alkalické plnivo a jeho hlavní oblast aplikace tvoří obuvnické výrobky a průmyslové pryžové zboží, zejména pokud má mít pryž nízkou navlhavost, nebo když je požadována odolnost proti alkalickým roztokům. Dále se využívá pro pryž určenou pro izolaci elektrických kabelů.

Srážený oxid křemičitý (Siloxid)

Vyrábí se srážením z vodného roztoku vodního skla (chemicky křemičitanu sodného) kyselinou solnou. Obsahuje 10 až 14% chemicky vázané vody. Vyznačuje se dobrým ztužujícím účinkem na pryž.

Hlavním domácím představitelem je Siloxid. Má kyselý charakter a proto retarduje vulkanizaci sírou. Tento vliv je možno vyrušit přidáním difenylguanidinu nebo trietenolaminu. Optimální dávkování Siloxidu je 30 dsk. Má nízký index lomu a proto může být přidáván do transparentních směsí.

Pyrogenní oxid křemičitý (Aerosil)

Jde o nejaktivnější světlé plnivo s velkým měrným povrchem. Vyrábí se nejčastěji hydrolýzou par SiCl_4 vodní parou, zředěnou vzduchem a za zvýšené teploty. Aerosil je lehký bílý prášek s velikostí částic 3 až 40 nm s hodnotou pH 3,4 – 4,2. Kyselost je způsobena velkou koncentrací silanových skupin a HCl absorbovaným při výrobě. Obsahuje méně než 2% vázané vody. Retardaci sírové vulkanizace je možno potlačit přidavkem trietanolaminu, DPG, dietylenglykolu apod. Je vyráběn v různých stupních jemnosti.

Tabulka V. – Přehled vyráběných druhů Aerosilů

		Aerosil 130	Aerosil 200	Aerosil 300	Aerosil 380
Měrný povrch	[m ² /g]	130	175	300	380
Velikost částic	[nm]	10 - 40	10 - 40	5 - 20	3 - 15
pH		3,6 - 4,3	3,6 - 4,3	3,6 - 4,6	3 - 15
Obsah vlhkosti	[%]	< 1,5	< 1,5	< 1,5	< 1,5
Obsah SiO₂	[%]	> 99,8	> 99,8	> 99,8	> 98,3
Hustota	[g/cm ³]	2,1	2,48	2,39	2,45

Pyrogenní oxid křemičitý je mimořádně čistý a má vynikající ztužující účinky. Protože se jedná o plnivo velmi drahé, používá se především pro ztužování silikonového kaučuku.(1,9,17,18)

5 BENTONITY

Bentonitem se rozumí reziduální, nepřemístěná jílovitá hornina s mohutnou sorpční schopností, vysokou hodnotou výměny kationtů, bobtnáním a plastičností. Nositeli těchto vlastností jsou jílové minerály, především montmorillonit, případně beidelit. Přesné chemické i minerální složení bentonitu však nelze vyjádřit. Bentonity vznikly mechanickým a chemickým zvětráváním matečné horniny (v alkalickém prostředí), především sopečných tufů a tufitů, v menší míře i andezitů, ryolitů, čedičů a jiných převážně třetihorních hornin. Technologicky se k bentonitům řadí i montmorillonitické jíly, u nichž obsah montmorillonitu výrazně ovlivňuje jejich vlastnosti a umožňuje jejich průmyslové využití. Bentonit se nachází ve vrstvách zpravidla o mocnosti menší než 2 m.(3,22,25,26)

5.1 Historie bentonitů

Historie bentonitu se začala psát v 19. století, kdy byl ve Velké Británii poprvé využit pro odbarvování jedlých tuků a olejů. Název bentonit byl zaveden koncem minulého století americkým geologem W. G. Knight(em). Ten objevil v blízkosti Ford Benton v oblasti Rock – Creek District ve Wyomingu (stát Montana, USA) zřejmě první naleziště jílu, který spolu s vodou vytvářel dobrou výplachovou kapalinu pro ropné vrty. Od názvu oblasti pak Knight odvodil název bentonit. Postupně byla jeho ložiska objevována jak ve Spojených státech, tak i v Evropě.

Největší rozvoj ve využití bentonitu však nastal až od poloviny dvacátého století. Postupně se bentonit začal využívat v celé řadě oborů, jako např. ve slévárnictví, stavebnictví, keramickém, chemickém i potravinářském průmyslu, při čištění odpadních vod apod.

V českých zemích se bentonit začal poprvé těžit v roce 1941 na ložisku Braňany u Mostu. V roce 1953 byla spuštěna úprava bentonitu v Libkovicích u Mostu. V roce 1969 byla otevřena úprava v Obrnicích.

Ložiska Braňany a Černý vrch (vzdálen asi 2 km) jsou v dnešní době v podstatě vytěžena. Místem těžby bentonitu se stalo ložisko Rokle u Kadaně. Bentonit zde těžený

však nedosahuje univerzálnosti bentonitů prvních dvou ložisek. Úpravna v Obrnicích funguje dodnes, ačkoliv většina suroviny se musí dovážet ze vzdálenějších oblastí.(22,26)

5.2 Rozdělení bentonitů

- Silně botnavé Na-bentonity, tzv. bentonity wyomingského typu. Ložiska této suroviny se nacházejí především v USA, v ČR se ložiska sodných bentonitů nevyskytují.
- Méně botnavé draselné, hořečnaté a vápenaté bentonity případně jejich kombinace. Tyto bentonity lze průmyslově obohacovat sodíkem tzv. aktivací [5.4]. Botnající schopnosti aktivovaných bentonitů však stále nedosahují takových kvalit jako u předchozí skupiny.(22)

5.3 Využití bentonitů

- **Slévárství** – ve slévárství se bentonitů využívá jako základní pojivo pro formovací směsi.
- **Stavebnictví** – nejčastěji jako těsnění (skládek, tunelů, přehrad a jiných vodních děl, dále při zlepšování zemin při injektáži a ochraně spodních vod). Bentonit se také přidává jako přísada do betonů a omítek, při vrtných pracích se využívá tixotropních vlastností bentonitu pro vrtné výplachy. Izolace na bázi bentonitu využívají hydraulické vlastnosti jílu – odpor vůči pronikání vody – součinitel propustnosti $k = 2 \cdot 10^{-11}$ m/s.
- **Čističky odpadních vod a skládky nebezpečných odpadů** – při čištění odpadních vod se využívá bentonitu jako sorbentu ropných nečistot, těžkých kovů, barvicích pigmentů apod.
- **Zemědělství** – využití vlastností bentonitu jako sorbentu pro zvířecí exkrementy, jako pojiva při výrobě granulovaných krmiv, při kompostování a zúrodnování příliš propustných půd.

- **Potravinářství** – využívá bentonitů pro čištění, odbarvování a stabilizaci rostlinných a živočišných tuků a olejů. Při výrobě nápojů je bentonit aplikován např. při čerání vín, moštů, při stabilizaci piva a při čištění cukerných šťáv.
- **Farmacie** – využívá bentonit jako plastifikátor při výrobě mastí, prášků, léčiv a kosmetických krémů.
- **Ostatní** – dále se bentonit používá v papírenském průmyslu, při výrobě platů, pryže, výbušnin, molekulových sít, skleněných a minerálních vláken a dalších.(22,26)

Samostatnou kapitolou využití bentonitu, která je v současné době předmětem mnoha výzkumů, je použití tohoto materiálu jako zásypové bariéry pro uložení radioaktivních odpadů. Mezi hlavní požadované vlastnosti zásypové bariéry patří: nízká hydraulická propustnost, schopnost kationtové výměnné kapacity, dostatečně vysoký botnací tlak a dlouhodobá stálost. Tato kritéria bentonit díky obsahu montmorillonitických jílu i jiných minerálů splňuje.(27)

V České republice se z jmenovaných odvětví v omezené míře bentonit využívá ve farmaceutickém a potravinářském průmyslu. Důvodem je vyšší obsah železitých oxidů u českých bentonitů, které surovinu barví do okrového odstínu. Jedinou lokalitou v ČR s bílým bentonitem je ložisko Ivančice – Réna.(3,8)

5.4 Aktivované bentonity

Téměř všechna světová naleziště bentonitu, vyjma Wyomingu a Montany v USA obsahují málo botnavé vápenaté nebo hořečnaté bentonity. Proto se pro zlepšení botnavosti musí přírodní bentonity uměle upravovat na bentonity sodné, tzv. aktivací.

Tyto bentonity jsou vyráběny ze selektivně těžených, homogenizovaných, šetrně sušených a mletých surovin. Aktivací jsou vyměněny přírodní vápenaté a hořečnaté ionty v krystalické mřížce za sodné, a tím je dosaženo podstatného zlepšení některých vlastností, zejména schopnosti vázat vodu. Vyznačují se rychlým nárůstem vaznosti při mísení a dobrou tekutostí formovací směsi. Dobré gelotvorné vlastnosti aktivovaných bentonitů jsou zvláště důležité pro průmyslová odvětví pracující se suspenzemi, plastickými těsty a

břečkami. Tyto druhy bentonitů nejsou vhodné pro čištění odpadních vod a tam kde je na závalu zásadité pH vzniklé aktivací.(2,3)

6 SMEKTITY – SMEKTICKÉ JÍLY

6.1 Historie

Montmorillonit objevený Damourem a Salvatem v roce 1847 ve Francii ve městě Montmorillon, je nyní nejrozšířenější jíl používaný jako nanoplivo.

Termín vrstevnaté křemičitany odkazuje na přirozené jíly, avšak také na syntetizované vrstevnaté křemičitany, jako např. magadid, slída, laponit, fluorohektorit. Jak přírodní jíly tak synteticky připravené křemičitany byly úspěšně použity v syntéze polymerních nanokompozitů.(2)

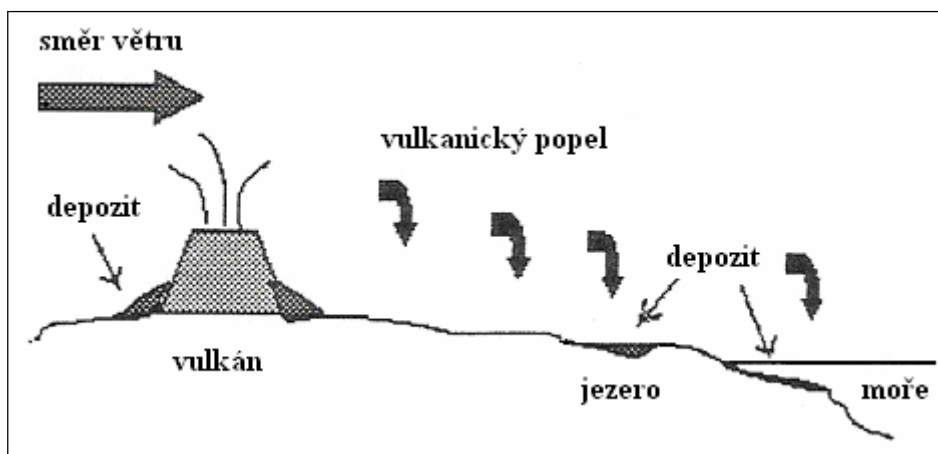
Minerály řazené do skupiny smektitů patří bezesporu mezi technologicky významné jílové materiály. Mezi nejznámější a v praxi nejpoužívanější přírodní smektické jíly patří montmorillonit, který se používá pro přípravu polymerních nanokompozitů. A to zejména díky své vhodné hustotě povrchového náboje, velkému povrchu, vrstvenému charakteru struktury a přítomnosti lehce vyměnitelných kationtů. V technické praxi se však většinou využívá bentonitu, což je, jak již bylo zmíněno výše [5], jílová hornina s převládajícím obsahem smektitů, převážně montmorillonitu. Kromě toho obsahuje bentonit ještě další minerální látky, jako např. ilit, kaolinit, křemen, diatomit, vápenec.

6.2 Vznik ložisek smektitů (bentonitů)

Hlavní horninou, která obsahuje významný podíl minerálů skupiny smektitů je bentonit a jeho přeplavením vzniklý montmorillonitový jíl. Možnosti vzniku ložisek smektitů lze shrnout do následujících bodů:

1. zjílovění efuziv, zvláště dacitů, rhyolitů a jejich tufů v alkalickém mořském nebo jezerním prostředí. Jde především o podmínky v nichž dochází k rozkladu vulkanického skla a uvolňování alkálií do zahřátého prostředí. Mezi tento typ lze

zařadit významná ložiska ve státech Montana, Wyoming a Dakota v USA. Zde tento materiál těží hlavně společnost Southerm Clay Products, Inc. Tento materiál pochází z vulkanických erupcí v Tichém oceánu a na západu USA v křídě před 85 – 125 miliony let.



Obr. 8 – Schéma ukládání vulkanického popela (2)

Roztavené magma uvnitř planety pod extrémními tlaky si protlačilo cestu zemskou kůrou a explodovalo v atmosféře ve vulkanických erupcích. Déšť popela nesený vzduchem ve směru převládajících větrů z erupčních mraků padal na zem, kde utvářel charakteristické depozity na dně moří a alkalických jezer.

Určitá změna nastala při kontaktu s vodou. Nestabilita popela způsobila snadnou rozpustnost a reakci s látkami obsaženými ve vodě. Pravděpodobně nejdůležitější faktor ve formování jílu bylo dostatečné množství hořčíku v prostředí mořských usazenin. Následné chemické a strukturní změny nastaly během celé geologické historie těchto usazenin.

2. Dlouhodobé diagenetické působení podzemní vody na hluboko uložené ložiska sopečného tufu, kdy SiO_2 může silicifikovat podloží vzniklého bentonitu.
3. Povrchové zvětrávání poloh tufů a tufitů nebo biotitem bohatých eluvií vyvřelin a metamorfitů na velkých plochách.
4. Přepravením bentonitů za vzniku montmorillonitových jílu.

5. Hydrotermální vznik v hloubce nebo v alkalickém jezeře s horkými prameny (bohatými na Mg, Li, F), vyvěrajícími na dně, pokrytém např. travertitem hydrotermálního původu.

Vznik montmorillonitu vyžaduje ve všech případech, kromě alkalického prostředí a pomalého vyluhování tufu, také přítomnost Mg. Rychlé vyluhování matečné horniny vede nakonec ke vzniku kaolinitu. Vyšší koncentrace draslíku je obvykle završena vznikem illitu, či smíšených struktur illitu a montmorillonitu. Nachází-li se montmorillonitové horniny ve velké hloubce (asi 4 km) dochází postupně ke vzniku illitu nebo chloritů. Většina ložisek bentonitu je pojurská.

Bentonit se těží většinou povrchovým způsobem nakladačem s čelní lžící. Velikost skrývky se pohybuje v metrech až desítkách metrů. Pod zemí se těží bentonit také. Vytěžený bentonit se suší při teplotě max. 80°C, mele, případně aktivuje.

Vzhledem k rostoucímu množství aplikací jak přírodního tak i modifikovaného bentonitu lze předpokládat, že jeho spotřeba bude v budoucnu spíše stoupat. Cena bentonitu je výrazně závislá od způsobu zpracování a dopravy této suroviny.(2,3,23,24)

7 MONTMORILLONIT

Montmorillonit tvoří agregáty částic o velikosti i několika milimetrů, ale po nabotnění se rozdělí na částičky pod 0,1 μm . Gely s obsahem 5 – 6% montmorillonitu připravené z vodních emulzí udržují i nejtěžší pigmenty v suspenzi.

Montmorillonit ve vodě botná, vzniká tixotropní gel a stabilní suspenze, přičemž následkem mezivrstvé adsorpce vody se jeho objem zvětší až 12-ti násobně, i více. V praxi se používá jeho botnavost, sorpční schopnosti, tixotropnost, plasticita a vaznost. Mícháním bentonitového plniva s vodou se tekutina dostává do montmorillonitové struktury za značného botnění a tvorby hmoty s vysokou plasticitou.

Celkový povrch jednotlivých jílových minerálů je možno vypočítat z rozměrů a váhy základní buňky, známé z rentgenové analýzy. Hodnota určená pro montmorillonit je asi 800 m^2/g . Aplikace tohoto výpočtu je vhodnou pouze pro čisté monominerální vzorky.

Přímé metody stanovení měrného povrchu jílovitých materiálů se zakládají na adsorpci plynů a par tuhými práškovými látkami.(3)

Kvalita montmorillonitu se posuzuje ze souhrnu fyzikálních a fyzikálně-chemických vlastností, jako je rentgenová difrakce, DTA, disperzita, elektronmikroskopický obraz, sorpční kapacita, dehydratační křivka.(2,3,23)

7.1 Charakteristika minerálního montmorillonitu

7.1.1 Chemická charakteristika

- chemické složení: $(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Al}, \text{Mg})_6(\text{Si}_4\text{O}_{10})_3(\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
- název: **Hydrated Sodium Calcium Aluminium Magnesium Silicate Hydroxide**
- třída: **silikáty**
- podtřída: **fylosilikáty**
- skupina: **smektické jíly**

7.1.2 Fyzikální charakteristika

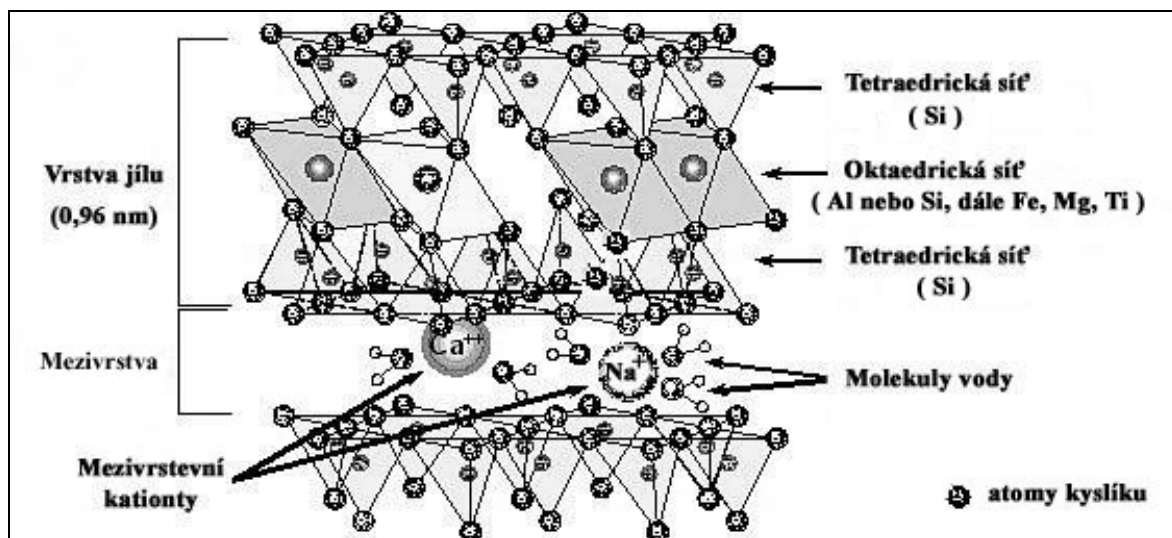
- barva: **bílá, šedobílá, žlutavá, hnědavá, zelenavá, růžová**
- lesk: **matný, neprůhledný**
- krystalický systém: **monoklinický**
- krystalické vlastnosti: **obsahuje kompaktní práškové částice**
- štěpnost: **ideální**
- tvrdost: **1 – 2**
- hustota: **2,3 – 3 g/cm³ (2,23,28)**

7.2 Krystalochemie montmorillonitu

Krystalografická struktura montmorillonitu je založena na pyrophyllitické struktuře [Obr. 9]. Navržená struktura je idealizovaná a ve skutečnosti je mřížka deformovaná [Obr. 12]. Tato modelová struktura navržená Hoffmanem, Endellem a Wilmem se skládá

ze dvou vzájemně pronikajících křemičitých tetraedrických sítí, které se skládají do oktaedrických sítí hliníku nebo křemíku.(2)

..



Obr. 9 – Idealizovaná struktura montmorillonitu, navržená Hoffmanem, Endellem a Wilmem, schématicky zobrazující dva tetraedry spojující se do jednoho oktaedru (30)

Spojení oktaedrické a tetraedrické sítě přes společnou rovinu kyslíkových atomů [Obr. 9] má charakter polarizovaných kovalentních vazeb. Toto spojení se vyskytuje u všech filosilikátů a díky jemu může docházet ke vzniku dvou typů strukturních jednotek, označených jako vrstvy.

1. Vrstvy 1:1, které vznikají má-li oktaedrická a tetraedrická síť jednu společnou rovinu kyslíkových atomů. Nesdílené kyslíkaté atomy tetraedrů vytváří rovinu tzv. bazálních kyslíků. V případě vrstev 1:1 jde tedy o spojení jedné oktaedrické a jedné tetraedrické sítě.
2. Vrstvy 2:1, které vznikají má-li oktaedrická a tetraedrická síť společné dvě roviny kyslíkatých atomů. Jde tedy o spojení jedné oktaedrické a dvou tetraedrických sítí s opačnou polaritou [Obr. 9]. Nesdílené kyslíkaté atomy tetraedrů tudíž vytvářejí dvě roviny bazálních kyslíků.(2)

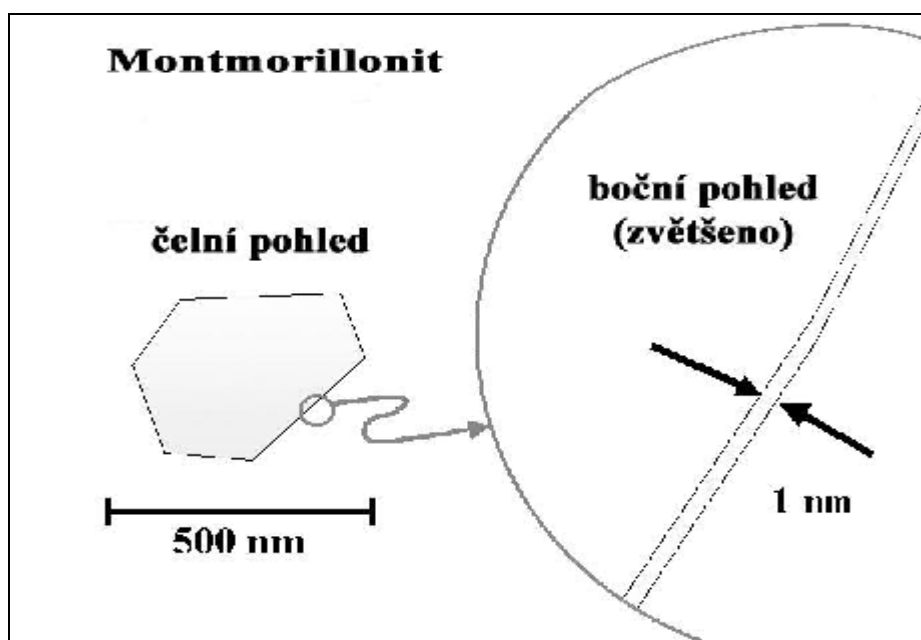
Rovnění vrstev k pravidelným mezerám nazýváme mezivrství nebo galerie. Součet jedné vrstvy o tloušťce přibližně 0,96 nm a mezivrstvy představuje opakovanou jednotku

vícevrstvého materiálu, která se nazývá d-spacing (mezivrství) a je získán z analýz rentgenových difrakčních obrazců.

Obdobně jako u bentonitů nelze vyjádřit přesné chemické složení je u montmorillonitu chemické složení velmi proměnlivé a závisí od způsobu vzniku a místa vzniku. Na základě chemického složení je realizováno členění montmorillonitu na několik typů, pojmenovaných zejména podle lokalit výskytu.(2)

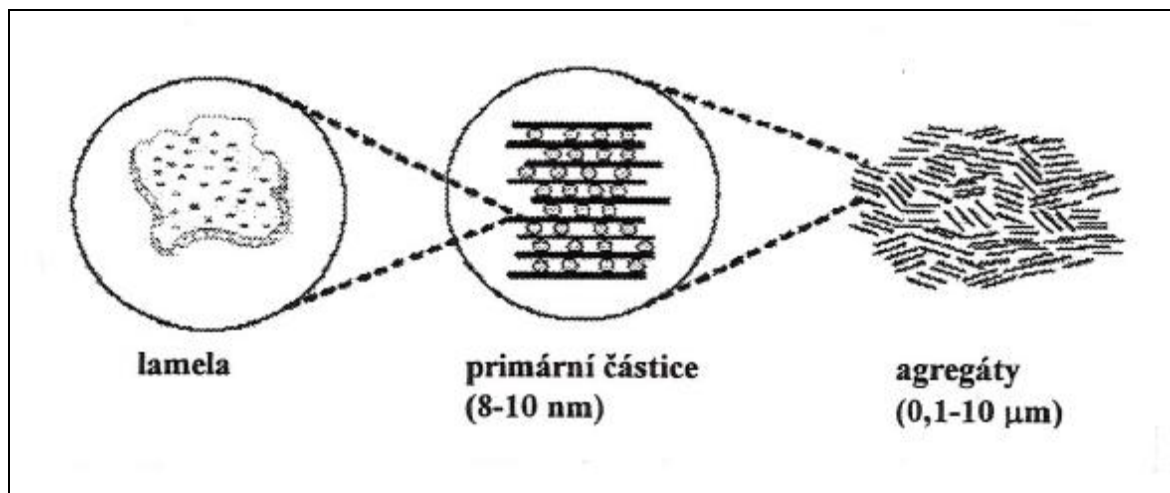
7.3 Mikrostruktura montmorillonitu

Ve větším měřítku může být každá vrstva zobrazena jako lamela o velkém poměru zúžení délky ku tloušťce. Rozměry lamel jsou 200 – 500 nm na délku a 1 nm v tloušťce [Obr. 10].



Obr. 10 – Znázornění rozměrových parametrů montmorillonitu (31)

Pět až deset lamel je doprovázeno mezivrstvními ionty v primárních částicích (8 – 10 nm ve vertikálním směru), což vytváří větší a nepravidelné agregáty (0,1 – 10 μm v průměru), které dávají jílu jeho turbostratickou strukturu [Obr. 11].

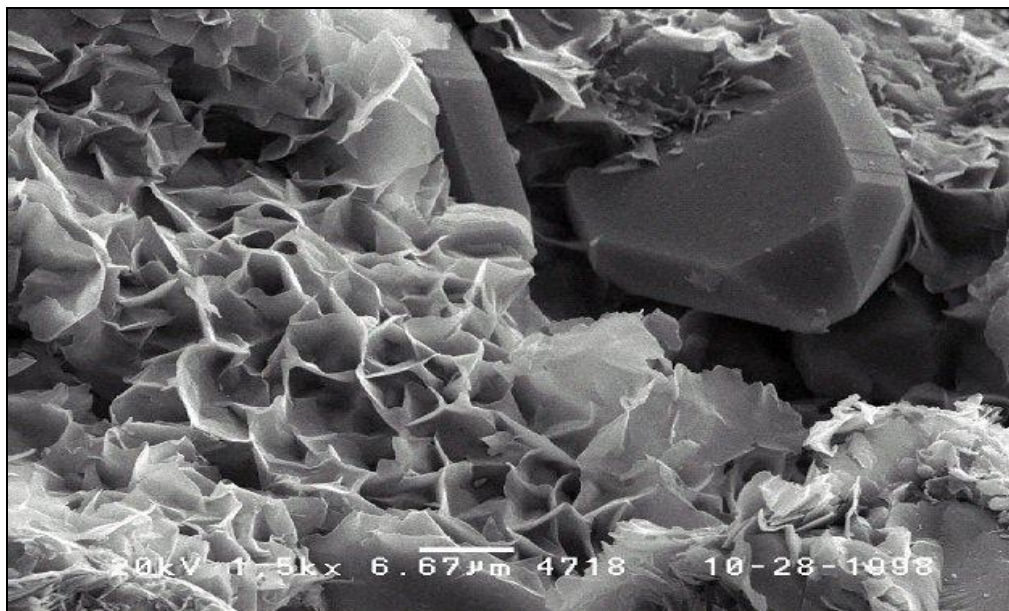


Obr. 11 – Mikrostruktura montmorillonitu. Šedé kroužky jsou základní částice představující vkládané kationty (Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , ...) (2,3)

Toto uspořádání nevykazuje periodicitu ve směru kolmém na vrstvy, ale při kladu dvojrozměrně periodických stavebních jednotek struktury již není zachován žádný druh pořádku. Dochází ke zcela nahodilému posunu či rotaci celých stavebních jednotek struktury a to v libovolném směru rovnoběžném s vrstvami.(2)

K odlišení Ca-formy a Na-formy montmorillonitu se využívá rtg. difrakčního záznamu. Difrakční obraz obsahuje difrakce a tzv. difúzní pásy. Většinou je k hodnocení smektitů k dispozici jen tzv. bazální difrakce 001. Právě poloha maxima profilu bazální difrakce 001 je často využívána k odlišení jednotlivých forem montmorillonitu, neboť podle odpovídající d-hodnoty, která odpovídá mezivrstevní vzdálenosti, můžeme obě formy odlišit.(2)

Všeobecně jednotlivé částice montmorillonitu mohou být rozlišeny jen při použití elektronového mikroskopu [Obr. 12]



Obr. 12 – Struktura montmorillonitu pod elektronovým mikroskopem. Na snímku jsou patrné oddělené plátové formy s velmi špatně definovatelným tvarem. Zřetelné krystaly na snímku představují pískovec.

7.4 Aplikace a výhody v gumárenském a plastikářském průmyslu

Příčiny prakticky využitelných vlastností jsou:

- velký měrný povrch,
- elektrický náboj částic,
- destičkový tvar částic.

Výhody pro využití v gumárenském a plastikářském průmyslu:

- retardér hoření,
- zvýšení modulu pevnosti,
- zlepšení bariérových vlastností,
- zvýšení rozměrové stability,
- recyklovatelné termoplasty,
- zvýšení průhlednosti,
- zvýšení rozkladné teploty,

- ztužení,
- snížení hustoty.

Aplikace

Využití jako plniva do:

- vulkanizované pryže,
- PE,
- PP,
- PET, PBT,
- PS,
- PVC,
- Polyvinylalkohol,
- Polykaprolaktam,
- Epoxid,
- PUR,
- PC,
- PA, PA66,
- styren/isopren,
- ABS,
- PDMS.

Montmorillonit byl zkoušen jako plnivo při výrobě automobilových pneumatik. Podle některých výzkumů vykazuje toto použití lepší vlastnosti než používaný oxid křemičitý. Montmorillonit má příznivý vliv na viskozitu kaučukové směsi a rychlost její vulkanizace. Bylo také navrženo použití při výrobě kompozitu na bázi syntetické pryže, vhodné pro akustickou izolaci motorů traktorů a nákladních automobilů. Dále se tohoto plniva používá při výrobě kabelů.(2,24,29)

7.5 Modifikované formy smektitů

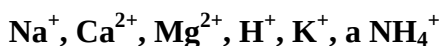
Přírodní formy smektitů mají obvykle mezivrstvi obsazeno společně kationty různého typu a typ převažujícího mezivrstevního kationtu výrazně ovlivňuje vlastnosti smektitů. Například převaha Na ovlivňuje jeho reologické vlastnosti (viskozitu, tixotropii). Proto je v řadě aplikací výhodné, aby byli mezivrstevní pozice obsazeny jen jedním typem kationtu. Kationty však nejsou stejně vyměnitelné (nemají stejnou výměnnou sílu) a výměnná reakce neprobíhá často kvantitativně. Vzhledem k heteroiontovému obsazení mezivrstvi přírodních smektitů, hovoříme spíše o výrazné převaze výměnného kationtu v mezivrstvi. Během přípravy monoiontových forem dochází nejen ke kationtové výměně v mezivrstevních pozicích, ale také k výměně kationtů v pozicích na povrchu částic. Povrchová výměnná místa souvisejí s existencí volných valencí, které vznikají při desintegraci struktury a tvorbě jednotlivých částic.

Před interkalací organickým kationtem se obvykle převádí montmorillonit na homoiontovou formu – analogie aktivace bentonitů [5.4].(2)

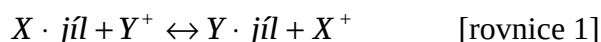
7.6 Kationtová výměna

Pro dosažení dobré adheze s nepolárními polymery je třeba montmorillonit chemicky modifikovat.

Charakteristickou vlastností smektických jíľů, jako např. montmorillonitu, je jejich schopnost vstřebávat kationty a udržet je ve stavu, který umožňuje jejich výměnu. To znamená, že tyto vrstevnaté kationty mohou být vyměňovány působením jiných kationtů ve vodném roztoku. Nejobvyklejší výměnné kationty jsou:



Jestliže je jíľ vložen do roztoku daného elektrolytu, nastane výměna mezi ionty jíľu X^+ a ionty obsaženými v elektrolytu Y^+ .



Jak je naznačeno v rovnici 1, reakce je rovnovážná a intenzita, ve které tato reakce probíhá zleva doprava závisí na kationtech X^+ a Y^+ , jejich relativní koncentraci a často i na druhotných reakcích. Ačkoliv zákon zachování hmoty není v uvedené rovnici kvantitativně respektován, rovnováha reakce může být posunuta vpravo zvýšením koncentrace přidaných kationtů Y^+ . Postup výměny kationtů je řízen difuzí iontů, které nahrazují stávající.(2)

Uvažuje se, že kationtová výměna probíhá ve dvou stupních:

1. difuze z celkového množství roztoku přes individuální vrstvy obklopujících částice jílu,
2. difuze uvnitř samotných částic.

Každý druh jílu má dáno maximální konstantní množství, které může být nabráno a toto množství se vyjadřuje jako kapacita kationtové výměny. Vyjadřuje se v miliekvivalentech na 1 gram (meq/g) nebo častěji na 100 gramů (meq/100g). Ačkoliv je obvyklé používat tuto jednotku, vyjadřující náboj na jednotku hmoty, v soustavě SI je vyjádřena v coulombech na jednotku hmoty. Kapacita kationtové výměny o hodnotě 1 meq/g je 96,5 C/g v SI.

Měření kapacity kationtové výměny je prováděno v neutrálním roztoku o pH = 7. Kapacita kationtové výměny montmorillonitu se pohybuje od 80 do 150 meq/100 g.

7.7 Kompatibilizační činidla

Montmorillonit má hydrofilní povahu a proto vyžaduje úpravu kompatibilizačním činidlem k dosažení organofilních vlastností. Organofilní modifikace umožňuje kompatibilitu mezi plnivem a polymerem. Rozptýlení polymeru v jílu je obdobné snaze smíchat vodu s olejem. Olej se ve vodě příliš dobře nerozptýluje, kromě případu, kdy použijeme detergent. Role kompatibilizačního činidla je tedy podobná roli detergentu. Jedná se o molekulu a hydrofilní funkci, která přitahuje polární média (vodu a jíl) a s organofilní funkcí, která přitahuje organické molekuly (olej a polymer). V případě detergentu to dovoluje rozptýlit olej ve vodě, v případě kompatibilizačního činidla jíl v polymeru.

První kompatibilizační činidla použitá v syntéze nanokompozitu (PA 6 – jíl) byly aminokyseliny.

Často používaná kompatibilizační činidla v syntéze montmorillonit – polymer jsou (n)alkyl-amoniové soli, protože mohou být snadno vyměněny s ionty umístěnými mezi vrstvami. Zvláště pak ionty alkylamoniové, distearylamoniové, alkylfosfoniové apod. Následně vzniklý organojíl může být použit pro zpevnění, vyztužení.(2)

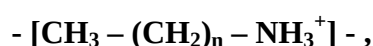
7.8 Alkylamoniové ionty

Při intenzivním sycení smektitů organickými látkami lze dosáhnout toho, že se organické molekuly adsorbují nejen na povrchových výměnných pozicích, ale interkalují také do mezivrstevních prostor smektitové struktury.

Montmorillonit s nahrazeným dlouhým řetězcem alkylamoniových iontů může být rozptýlen v polárních organických kapalinách a vytvářet gelové struktury s velmi vysokým obsahem kapaliny. Alkylamoniové ionty mohou být snadno vloženy mezi vrstvy.

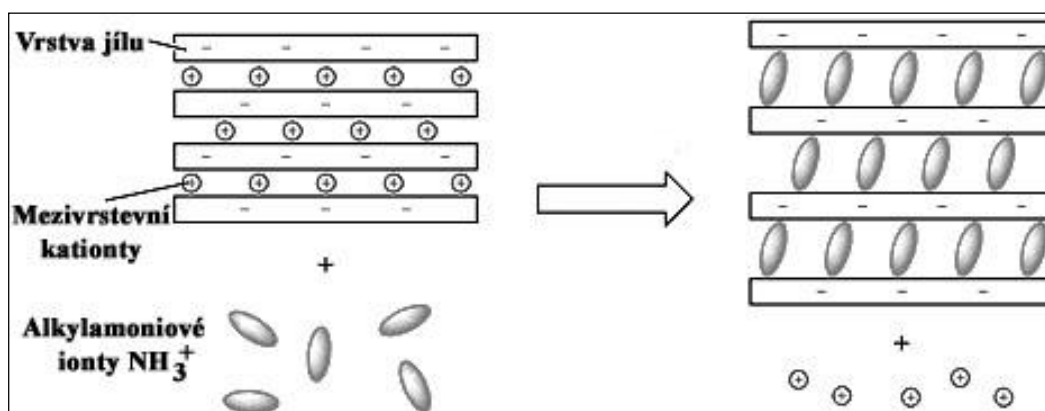
Často používané alkylamoniové ionty jsou založeny na primárních alkylaminech vložených do kyselého prostředí, aby vytvořili proton na aminové funkci.(2)

Jejich základní vzorec:



kde n se pohybuje v rozmezí 1 – 18 CH_2 skupin.

Délka amoniových iontů má silný vliv na výslednou strukturu nanokompozitu. Alkylamoniové ionty s délkou řetězce delší než osm uhlíkatých atomů zlepšují syntézu delaminovaných nanokompozitů, zatímco ionty s kratším řetězcem vedou k tvorbě vkládaných nanokompozitů. Alkylamoniové ionty založené na sekundárních aminech byly také úspěšně využity.



Obr. 13 – Postup kationtové výměny mezi alkylamoniovými ionty a kationty uloženými mezi vrstvami jílu(2)

Postup kationtové výměny lineárních alkylamoniových iontů je schématicky znázorněn na obrázku 13. Organické molekuly jsou rozměrově obvykle větší než stávající mezivrství montmorillonitu a proto je tento proces většinou spojen s výraznou expanzí ve směru kolmém na vrstvy. V závislosti na hustotě náboje vrstvy jílu, alkylamoniové ionty přijímají různé struktury v mezivrství smektitu: monovrstvy, dvojité vrstvy, pseudotrimolekulární vrstvy a parafinový typ monovrstev. Na obrázku 13 alkylamoniové ionty přijímají parafinovou strukturu (jíl s vysokou hustotou vrstvy), kdy jsou alkylamoniové řetězce vůči bazální ploše vrstev nakloněny o jistý úhel, čím se hodnota mezivrství výrazně zvyšuje.

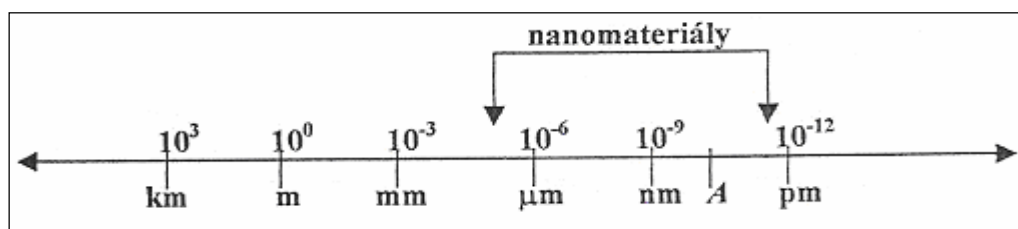
Proces výměny anorganických iontů za organické vede k tvorbě organojílu. Tato změna iontů způsobí nárůst výšky mezivrství montmorillonitu, které je pak odvislé od velikosti molekul organického iontu. V normálním stavu má montmorillonit mezivrství přibližně 0,96 nm a po výměně iontů se pohybuje mezi 1,2 – 2,5 nm.

Alkylamoniové ionty umožní snížit povrchovou energii jílu tak, že organické látky s různými polaritami se mohou dostat mezi jílové vrstvy.(2,3)

8 NANOMATERIÁLY

Jde o materiály, jejichž velikost strukturních útvarů se pohybuje v rozmezí od jednoho nanometru až jednoho mikrometru. Tato oblast materiálů byla donedávna přehlížena. Důvodem byl jednak nedostatek vhodných experimentálních metod studia jevů v těchto rozměrech a také obtíže při řízené přípravě materiálů, jejichž strukturní útvary by nedosahovaly tak malých rozměrů. Právě v tomto rozměrovém intervalu jsou dosud ukryty netušené možnosti materiálové vědy a technologie.(19)

Jednotlivé atomy a molekuly mají rozměr zlomků nanometrů.



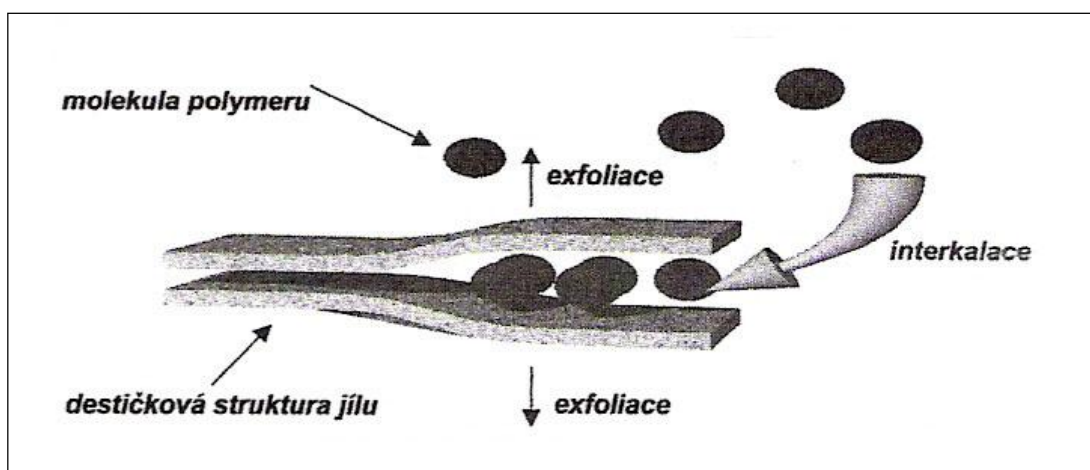
Obr. 14 – Rozměrové spektrum hmotných objektů (jednotka angstrom $1\text{Å} = 10^{-10}\text{m}$)

Dnes již existuje celá řada postupů, pomocí nichž dokáže člověk tak jemně strukturované materiály cílevědomě připravovat. Tyto materiály se nazývají nanostrukturované, případně nanofázové materiály nebo zkráceně nanomateriály a nanokompozity. Cílená příprava nanomateriálů, jak organických tak polymerních je v současné době ve stádiu neustálého výzkumu.(2)

8.1 Struktura nanokompozitu

Poměrně nová metoda řízené přípravy nanomateriálů je založena na tom, že molekuly polymeru se utvoří mezi krystalickými vrstvami vhodných jílových materiálů. Přitom je podstatné, že na rozdíl od běžně používaného mechanického rozptýlení (dispergace) anorganických částic do již hotového polymeru, je v tomto případě polymerní složka syntetizována v těsném kontaktu s anorganickou nanostrukturou. Vsunutí atomů nebo molekul do krystalické struktury se obecně nazývá interkalace a výsledná struktura interkalát. Polymerací za přítomnosti anorganických nanočástic vznikne polymerní

interkalát. Procesem nezbytným a interkalaci vždy provázejícím je exfoliace jak je znázorněno na obrázku 15. Interkalace mezi organojílem a polymerní matricí je realizováno buď klasickým vmícháním na dvouválcích a hnětičích, nebo také k tomuto účelu vyvinutou roztokovou metodou elastomer – jílovou syntézou nanokompozitu [8.2].(3,20,33)



Obr. 15 – Proces interkalace, vkládání molekul mezi vrstvy krystalické struktury (33)

Polymer-jílové nanokompozity mohou být rozděleny podle stupně rozvrstvení do tří hlavních skupin: konvenční kompozity, interkalované nanokompozity a rozvrstvené nanokompozity [Obr. 16].

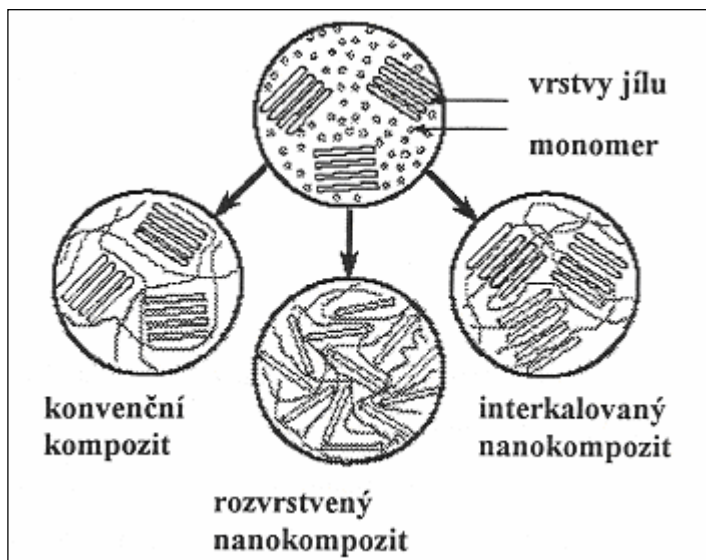
V konvenčních kompozitech existují jílové částice ve svém původním stavu bez proniknutí polymerní matrice do jílu, takže částice jílu působí jako mikroplnivo.

V případě interkalovaných nanokompozitů pronikají polymerní molekuly mezi vrstvy křemičitých agregátů, které poněkud expandují, ale zůstávají pohromadě. Nanokompozit se skládá z polymeru vloženého do struktury jílu, který má krystalickou pravidelnou strukturu.

V rozvrstveném nanokompozitu (delaminovaný nanokompozit, exfoliovaný nanokompozit) jsou jednotlivé nanometrové vrstvy zcela odděleny a volně rozptýleny v polymerní matrici s určitou průměrnou vzdáleností, která závisí na stupni plnění.

Delaminace a exfoliace smektického jílu v polymerní matrici poskytuje křemičité vrstvy s velmi pevnou vazbou. K vytvoření těchto struktur musí být uvažovány termodynamické aspekty, to je patřičná volba modifikovaného jílu a polymerní matrice. Obsah silikátové složky v rozvrstveném nanokompozitu je obvykle mnohem menší než v předchozích dvou případech, takže pro výsledné vlastnosti nanokompozitu je určující

polymerní složka. Přesto se mohou mechanické vlastnosti od čistého polymeru výrazně lišit.(2,3,20,21)



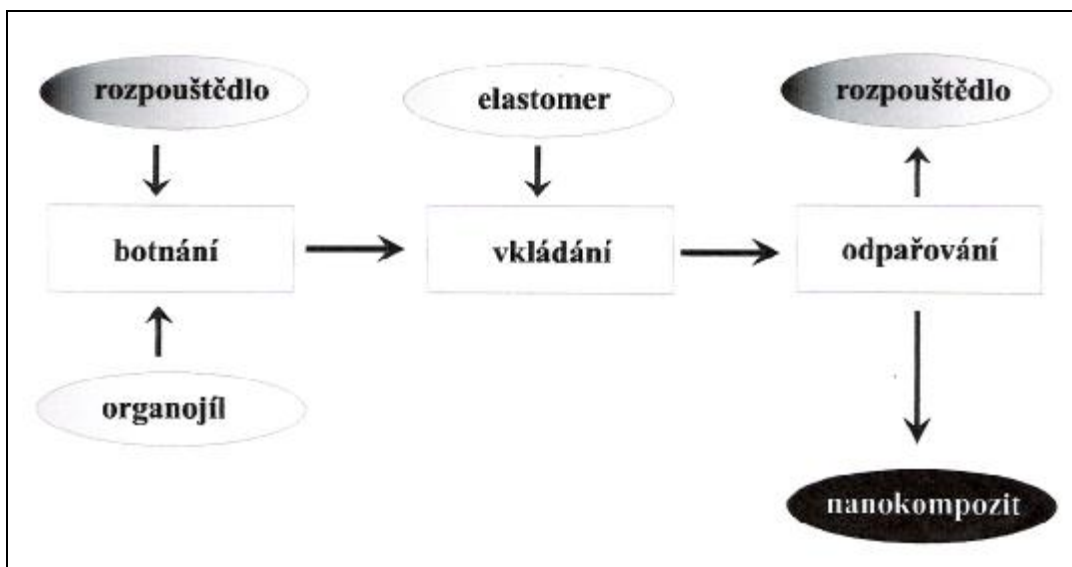
Obr. 16 – Možné způsoby rozptýlení částic jílu v polymerní matrici (2)

Polymerní materiály vyztužené v nanorozměrech dosahují podstatně lepších vlastností, např. zřetelné zvýšení tuhosti a snížení absorpce plynů a kapalin v materiálu i při relativně malém zastoupení plniva. To je zřejmým důsledkem imobilizace polymerních molekul v těsném kontaktu s vrstevnatým anorganickým plnivem o velkém specifickém povrchu.

Předpokládá se, že jemně dispergované nanočástice zásadně ovlivní mechanismus hoření, protože stejný podíl analogického konvenčního plniva tak výrazný účinek na hořlavost nemá.(2,20)

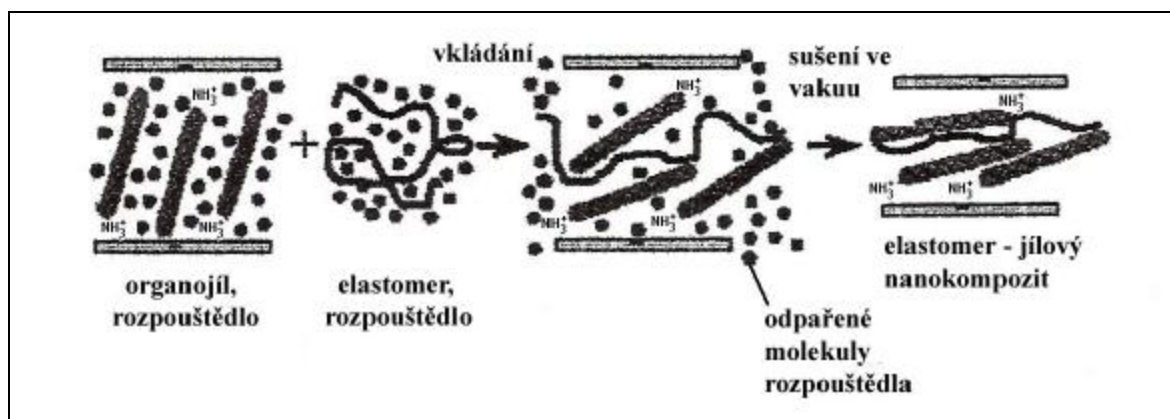
8.2 Elastomer – jílová syntéza nanokompozitu

Polární rozpouštědla mohou být použita pro syntézu vkládaných elastomer – jílových nanokompozitů.(2)



Obr. 17 – Vznik elastomer – jílových nanokompozitů (3)

Obr. 17 popisuje jednotlivé kroky syntézy. Nejprve je organojíl rozptýlen v polárním rozpouštědle (např. toluen). Jak bylo uvedeno v kapitole 7.8, jíly s alkylamoniovými ionty botnají výrazně v polárních organických rozpouštědlech a přechází do gelové struktury.(2,3)



Obr. 18 – Vkládání elastomeru při použití rozpouštědla. Černé body představují molekuly rozpouštědla.

Organojíl nejdříve zbotná v rozpouštědle. Následně je přidán roztok elastomeru a proběhne vkládání elastomeru mezi vrstvy jílu. Poslední krok sestává z odstranění rozpouštědla odpařováním ve vakuu. Obr. 18 ukazuje vkládání polymeru mezi vrstvy jílu.(2)

Hlavní výhodou této metody je, že nabízí možnosti syntetizovat vkládané nanokompozity založené na elastomerech s nízkou nebo žádnou polaritou. Nicméně, využití této metody v průmyslu je obtížné z hlediska problémů spojených s použitím velkého množství rozpouštědel.(2,3)

9 ADHEZE

9.1 Adheze jako pojem

S pojmem adheze se můžeme setkat v mnoha oborech lidské činnosti. Při osvětlování pojmu adheze je nutno vycházet z povahy oborů v nichž ji chceme využívat. Je nutno ji tedy konkretizovat na dané aplikace.

Adheze vzniká působením přitažlivých sil mezi částicemi povrchových vrstev dvou stýkajících se různých látek. Uplatňuje se např. při opatřování tuhých povrchů ochrannými nátěry, při výrobě a aplikaci téměř všech druhů lepidel, při výrobě polymerních kompozitů, při výrobě plněných polymerních materiálů, při výrobě sandwichových struktur ve stavebnictví, v lékařství, kde pojem adheze popisuje proces srůstání sousedních tkání, atd.

Pojem adheze ve spojení s pneumatikou představuje její přilnavost k vozovce, resp. soudržnost s vozovkou.(35,36,37)

9.2 Adheze pneumatik

Díky strukturální flexibilitě pneumatik při tangenciální deformaci je řidič schopen regulovat záběrové síly jednoduše změnou úhlové rychlosti kola (velikostí a směrem) a tím ovlivňovat stupeň skluzu vzhledem k rotačnímu pohybu kola. Je obvyklé vyjadřovat tento relativní pohyb jako prokluz kola nebo jednoduše prokluz. Účinnost záběru u každé

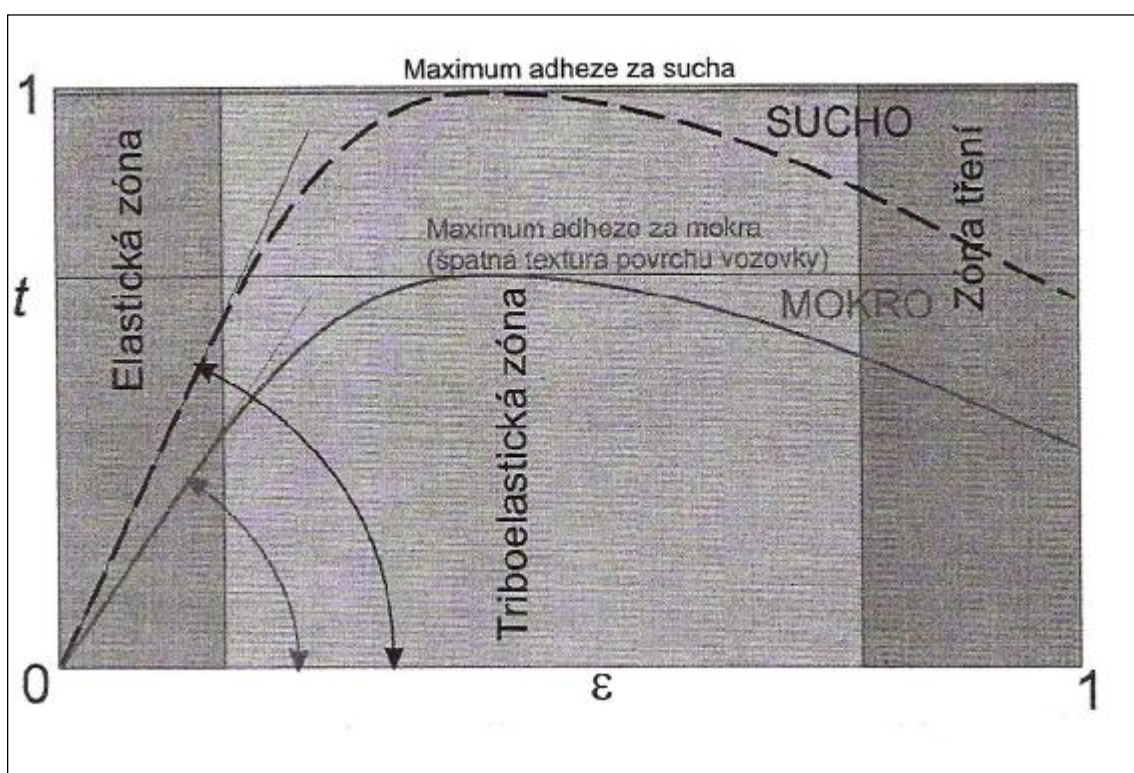
soustavy pneumatika/vozovka je určena závislostí koeficientu adheze (záběru, přilnavosti) na prokluzu a jejímu grafickému vyjádření se říká záběrová křivka.

Dvě záběrové křivky reprezentující typické podmínky jízdy za sucha a za mokra běžnou jízdní rychlostí na vozovce se špatnou povrchovou texturou jsou uvedeny na obrázku 19.

Kvalitativní podobnost v oblasti růstu koeficientu adheze nepřekvapuje, protože většinu tangenciální síly způsobuje statické tření a to udržuje elastickou deformaci, která se s rostoucím skluzem zvětšuje. Překvapivé je, že obě křivky mají podobný průběh i po dosažení optimálního skluzu, kdy adheze s rostoucím skluzem klesá. Důvodem poklesu adheze za sucha je prudký vzrůst teploty na povrchu běhounu, zvláště při vysokých rychlostech. Důležitější je důvod pro pokles koeficientu tření za mokra. Ten je způsoben tím, že rostoucí skluz umožňuje pronikání vodního filmu dále do stopy pneumatiky.

Lubrikace rozhraní povrchů hraje při analýze jízdy na mokré vozovce důležitou roli, protože určuje horní mez adheze systému pneumatika/vozovka bez ohledu na odvalování nebo rychlost skluzu pneumatiky.

Pouhá přítomnost vody na mokré vozovce mění kontakt pneumatika/vozovka ze suchého na kontakt s mezní vrstvičkou mazadla.(40)



Obr. 19 – Tangenciální adhezní křivky za sucha a za mokra (40)

9.3 Faktory ovlivňující adhezi pneumatik

Jak již bylo uvedeno v kapitole 9.2 schopnost přenosu záběrových a zejména brzdících účinků z vozidla na vozovku hodnotí ukazatel, který se nazývá součinitel (koeficient) přilnavosti – adheze. Byl stanoven experimentálně a udává se v hodnotách od 0,01 až do 1,2. Čím je hodnota součinitele adheze vyšší, tím účinněji lze brzdit, tím vyšší může být i přiměřená rychlost vozidla.(37)

Činitelů, které ovlivňují hodnotu adheze je celá řada, pro názornost jmenujme pouze některé:

- rychlost jízdy,
- vlhkost vozovky,
- zatížení kola,
- typ a konstrukce pneumatiky,
- huštění pneumatiky,
- teplota,
- povětrnostní podmínky,
- kvalita vozovky,
- znečištění vozovky,
- a mimo jiné i složení pryže běhounu pneumatiky.(37)

Jedním z faktorů ovlivňující délku brzdné dráhy je povrch vozovky, a to nejen z hlediska stavebního (kvalita materiálu), ale i vzhledem k momentálnímu stavu danému povětrnostními podmínkami.

Součinitel přilnavosti má nižší hodnotu na vlhké, nebo mokré vozovce a naopak hodnotu vyšší na vozovce suché. Přitom vlhká vozovka má součinitel přilnavosti nižší než vozovka mokrá. Je to způsobeno tím, že vlhká vozovka, např. na začátku deště, nebo při mrholení, vytvoří kapky vody spolu s prachem z vozovky jakýsi maz, který výrazně snižuje hodnotu adheze. Při větším dešti je vozovka sice mokrá, ale již čistá a jízda vlivem většího koeficientu přilnavosti je bezpečnější.(37)

V podzimním období jsou největším nebezpečím a zároveň faktorem nejvíce snižujícím adhezi pneumatik k vozovce nánosy bláta a nečistot pocházející ze zemědělské

techniky používané při sklizních a následných úpravách polí. Se zimou pak přichází nebezpečí sněhové břechky, zasněžené vozovky či náledí. Z toho plyne velký vliv znečištění vozovky a povětrnostních podmínek na adhezi pneumatik k vozovce. Zároveň se jedná o faktory, které nemůže uživatel vozidla – řidič přímo ovlivnit.

Experimentálně zjištěné hodnoty adheze pro jeden daný typ vozidla a pneumatiky na různých površích vozovek, ať už mokrých, suchých či znečištěných jsou pro představu uvedeny v tabulce VI.(37)

Tabulka VI. – Součinitel přilnavosti pneumatik k různým druhům a stavům vozovek(37)

Vozovka	suchá	mokrá	
		čistá	znečištěná
rozehrátý asfalt (živičná výroba)	0,90	0,80	0,60
válcovaná vozovka a šterkovaný drsný povrch	0,90	0,80	0,60
dlažba z kostek, drsná	0,80	0,80	0,60
beton nový, zdrsněný	0,70	0,65	0,55
šterkovaná, válcovaná vozovka	0,65	0,55	0,40
žulová dlažba	0,50	0,35	0,25
dlažba z dřevěných kostek	0,55	0,35	0,20
zasněžená vozovka - kola s řetězy	0,55	0,25	0,10
válcovaná šterkovaná vozovka s živičným nátěrem	0,50	0,35	0,25
vozovka dlážděná oblými kameny	0,50	0,30	0,20
betonová vozovka - ojetá	0,65	0,50	0,40
asfaltová (živičná) vozovka drsná	0,55	0,35	0,20
čedičová dlažba	0,45	0,25	0,15
polní hlinitá cesta, písková cesta	0,45	-	0,20
zasněžená vozovka	0,45	0,10	0,10
asfaltová (živičná) vozovka hladká	0,40	0,25	0,10
vozovka zledovatělá - kola s řetězy	0,35	0,15	0,15
vozovka zledovatělá - kola bez řetězů	0,15	0,05	0,05
bláto	-	-	0,30

Důležitým faktorem ovlivňujícím adhezi pneumatiky k vozovce, z výrobního hlediska, je konstrukce pneumatiky, design dezénu a jeho poziční řešení a zejména složení pryže běhounu pneumatiky. Směs s relativně nízkou elasticitou přilne k povrchu vozovky na delší dobu, a poskytuje tak větší kontakt a lepší záběr.(35)

9.4 Vliv plniva na adhezi pneumatiky

Na výslednou elasticitu pryže mají, což je zřejmé z jejich zastoupení ve směsích, rozhodující vliv zejména plniva. Zlepšují fyzikálně-mechanické vlastnosti výsledných vulkanizátů.

Mechanismus ztužení kaučuku je však velmi složitý děj, na kterém se podílejí chemické a fyzikální vlastnosti všech složek systému tvořících plněnou pryž. Ztužení lze charakterizovat jako zvýšení pevnosti, tvrdosti, strukturní pevnosti a odolnosti proti opotřebení za současného snížení elasticity a tažnosti. Zmíněné mechanické vlastnosti se mění se vzrůstajícím obsahem plniva ve směsi. Přitom je nutno sladit dvě protichůdná hlediska, a to cenu výrobku a jeho vlastnosti, zejména u zimních pneumatik.(33)

Donedávna byla v pneumatikářském průmyslu nejvíce používána sazová plniva [4.1]. Ta však částečně nahradila silika a přinesla s sebou zlepšení adheze na mokré vozovce, snížení hlučnosti a celkové zlepšení vlastností pláště.(35)

Srážená silika je syntetická, bílá, amorfnní forma oxidu křemičitého (SiO_2). Vyrábí se reakcí křemičitanu sodného s anorganickou kyselinou, obvykle kyselinou sírovou nebo při přípravě hliníkového silikátu reakcí se síranem hlinitým. Základní vlastnosti srážené siliky, které lze ovlivňovat během srážení, jsou určeny distribucí částic podle velikosti, porozitou, měrným povrchem a čistotou.

Silika se používá např. jako nosič tekutin, jako prostředek proti slepení, jako nastavovací prostředek v takových produktech jako jsou zubní pasty, kosmetické krémy, čistící prostředky, líčidla apod.(41)

Avšak největší použití siliky představuje role plniva v kaučukových směsích, při zpracování plastů a ve výrobě papíru. V kaučukových směsích silika konkuruje především sazím a někdy se jí říká „bílý saze“.

Silika se dodává do kaučuku jako výztužné (aktivní) plnivo tam, kde zvyšuje tahovou pevnost, zlepšuje tvrdost, strukturní pevnost a odolnost vůči oděru. V pneumatikách se silika používá hlavně ve vnitřní gumě, v nánosu kordových vložek kostry a pásu, v bočnicích, patkách a běhounech.(41)

Role siliky v pneumatikářském průmyslu se dramaticky změnila v roce 1992 po zavedení první ekologické pneumatiky firmou Michelin. Tato pneumatika nabízela vyšší adhezi za mokra a současně nižší valivý odpor a to bez zvýšení oděru. Běhounová směs této pneumatiky byla založena na novém systému plniv, jehož jednou složkou byl nový typ

siliky s vysokou dispergovatelností (HDS) vyvinutý ve firmě Rhodia a druhou organosilanové pojidlo vyvinuté firmou Degussa.(41)

Všichni hlavní výrobci začali produkovat pneumatiky s úsporou paliva, ve kterých použili plnivo silika/silan do běhounových směsí.

Kromě pneumatik s nižší hysterezí běhounu se silika používá ve značné míře také v rychlostních pneumatikách a v zimních pneumatikách, kde podstatně zvyšuje adhezi za mokra. Směs s vysokým obsahem siliky na rozdíl od sazí tvrdnou až při velmi nízkých teplotách (-30°C) čímž zabezpečují dosažení požadovaných vlastností zejména v zimních podmínkách.(36,41)

Kromě HDS byla uprostřed 90. let vyvinuta silika označována EDS (Easily Dispersible Silika – snadno dispergovatelná silika), která je podstatně levnější než HDS a přitom dispergovatelnost je jen málo nižší než u HDS.

Významná vývojová práce se uskutečnila také v oblasti silanových spojovacích činidel, která jsou podstatou systémů se silikou, neboť umožňují vytvoření příčných vazeb mezi silikou a elastomerem.(41)

V běhounech pneumatik s vyšším plněním silika pomáhá rušit síť plniva a tím se podílí na podstatném zlepšení valivého odporu při zachování adheze a ovladatelnosti. Při náhradě sazí silikou v běhounech s nižším plněním se valivý odpor tak výrazně nezmění. Méně plněné běhouny se dají lépe upravovat jinými způsoby (např. typy sazí se zlepšenou strukturou), aby se snížil valivý odpor pneumatik.

Ačkoli se spotřeba siliky v pneumatikářském průmyslu od roku 1992 zhruba ztrojnásobila, je v produkci pneumatik podíl sazí jako ztužujícího plniva stále naprosto dominantní.(41)

Převaha sazí zčásti reflektuje jednoduchou ekonomii: saze nabízí vynikající ztužení při méně než polovičních nákladech systémů silika/silan.

V dekadě 1990 na hrozbu siliky odpověděli producenti sazí intenzivním vývojem svých produktů. Ačkoli toto úsilí zcela nepřekonal rozdí, který dělí vlastnosti sazí od vlastností siliky, saze se přiblížily silice zvláště v oblasti valivého odporu (i když u adheze za mokra zůstávají saze stále pozadu). Předností sazí oproti silice je vyšší oděruvzdornost a adheze za sucha, lepší zpracovatelnost, nižší náklady a dostupnost.(41)

S ohledem na tento výčet zůstávají saze stále plnivem vhodným pro nános kostry, pro běhouny nákladních pneumatik (zvláště, kde se vyžaduje nízká hystereze a velká odolnost vůči oděru) a dokonce i pro většinu běhounů osobních pneumatik (zvláště tam, kde převládají hlediska nízkých nákladů a životnost běhounu).

Při výhledu do budoucna by se měla relace mezi silikou a sazemi změnit z přímé konkurence do více synergického vztahu. Každé z těchto plniv má oblasti, ve kterých je vynikající.(41)

Další, v současné době velmi diskutovanou skupinou plniv jsou tzv. bentonity [5]. Jejich strukturu tvoří montmorillonit [7], který se v současné době v různých modifikacích používá jako ztužující plnivo v plastikářském průmyslu.(33)

Zatímco v přírodních jílech jsou v mezivrstevním prostoru kationty kovů a proměnlivý obsah vody, v interkalovaných jílech je mezivrstevní prostor vyplněn molekulami, resp. komplexními ionty hosta (interkalátu). Interkalční reakce probíhají podle druhu výplně při pokojových či vyšších teplotách a při normálních či vyšších tlacích, popř. v mikrovlnném poli. Do hostitelské struktury, difundují molekuly hosta z roztoku nebo z plynné fáze. Fyzikální a chemické vlastnosti výsledného produktu (interkalátu) se řídí koncentrací a druhem hosta, a zejména vhodnou kombinací hosta a hostitele. Proto by interkalace mohla přispět k vývoji materiálů s požadovanými mimořádnými vlastnostmi.(34)

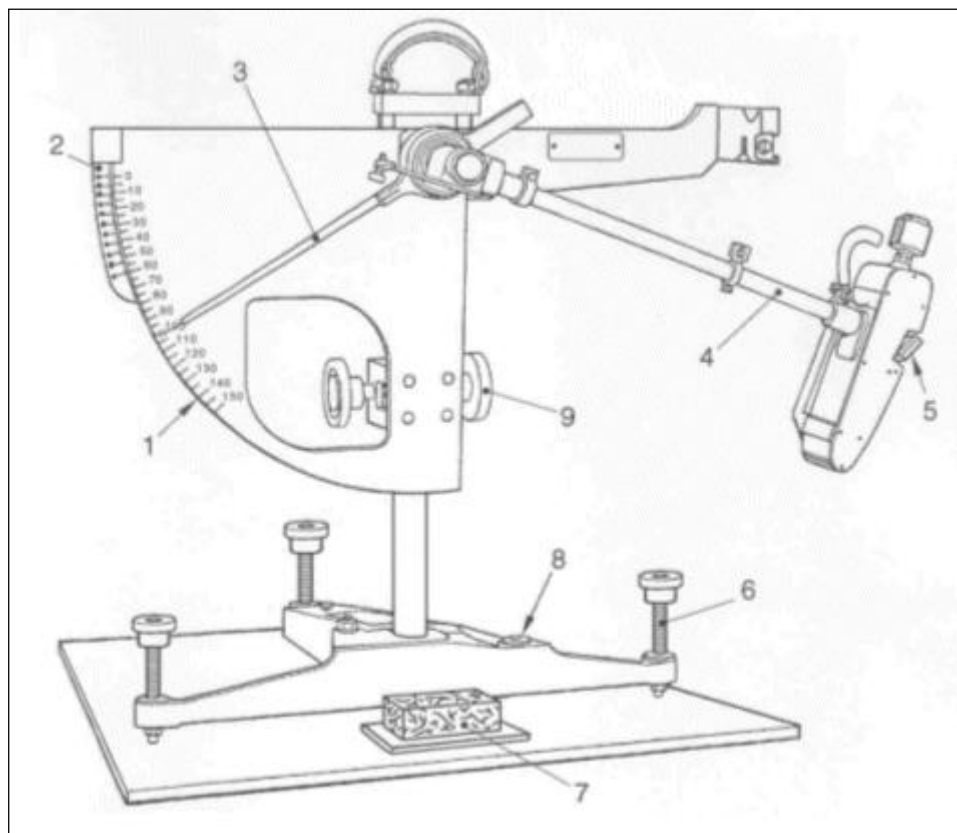
10 MĚŘENÍ ADHEZE VULKANIZÁTŮ – SKID TEST

Měření adheze pneumatik k vozovce resp. vulkanizátů je založeno na měření smykového tření mezi pneumatikou a vozovkou. Zařízení se nazývá Friction Tester nebo také Portable Skid Resistance Tester, nebo jen Skid Test. Jak je patrné již z názvu jedná se o přenosný přístroj měřící smykové tření.

Přístroj dovoluje přímo měřit smykové tření mezi pneumatikou a vozovkou. Poskytuje praktickou ukázkou a věrohodné vědecké důkazy a napomáhá při určování vhodného způsobu redukce smyku.

Tento přístroj umožňuje měřit tření mezi pryžovým vzorkem (simulující pneumatiku) uchyceným na konci kyvadla a povrchem vozovky. Jednoduchá konstrukce přístroje dovoluje jeho přenášení a měření se proto neomezuje jen na laboratorní zkoušky, ale je možno měření provádět reálně v terénu [Obr. 22].

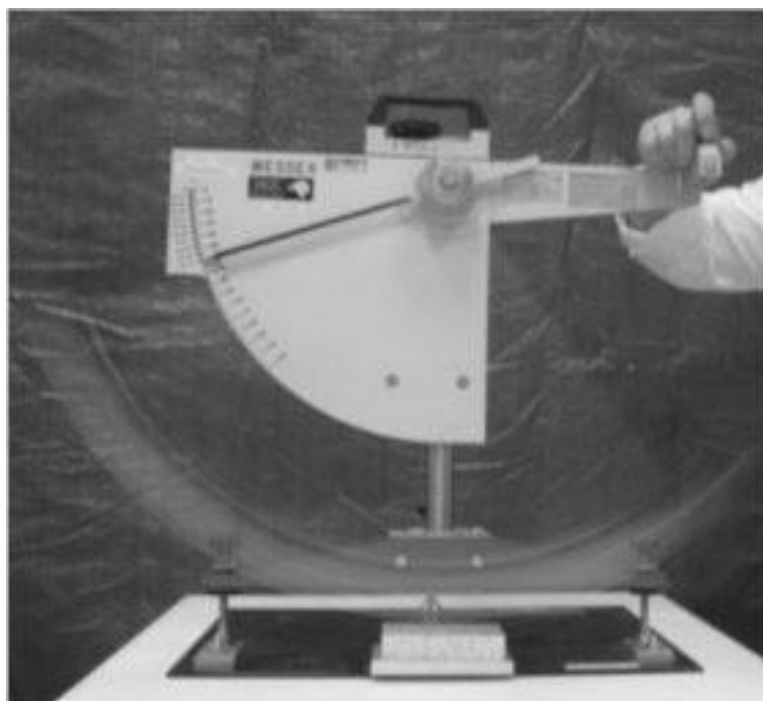
Přístroj simuluje brzdění vozidla se vzorovanými pneumatikami a zablokovanými koly při rychlosti 50 km/h na mokrému povrchu.(38,39)



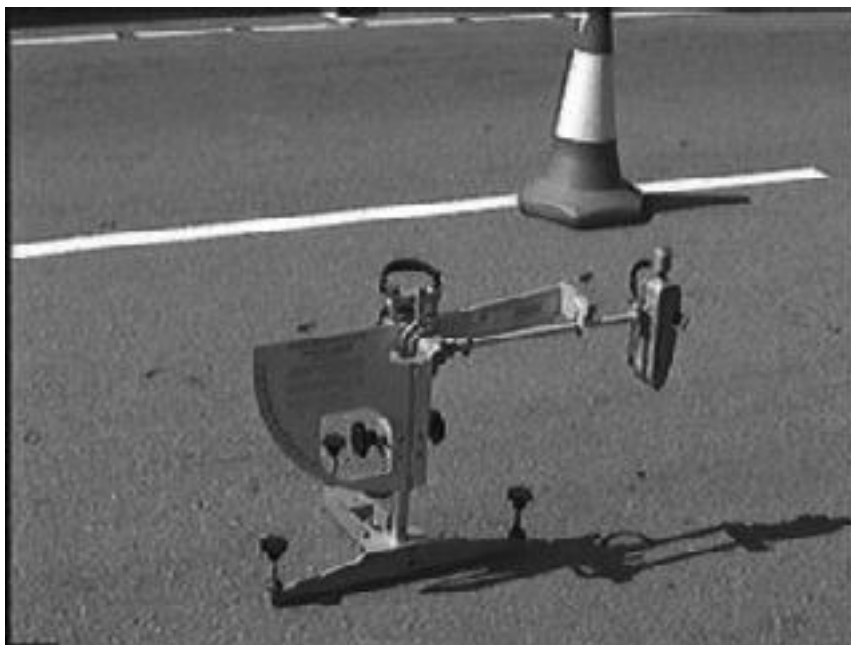
Obr. 20 – Schématické znázornění přístroje Skid Test(39)

Jednotlivé pozice přístroje Skid Test [Obr. 20] představují: (1) – stupnice č. 1, (2) – přesnější stupnice č. 2, (3) – ručička přístroje, (4) – kyvadlo, (5) – vzorek pryže, (6) – šroub nivelace, (7) – vzorek povrchu, (8) – bublina vyvážení, (9) – šroub pro nastavení výšky.

Pomocí pozic 6 a 8 se provede vyvážení přístroje na podložce, v případě měření v terénu pak přímo na měřené vozovce. Do pozice 7 se v případě laboratorních zkoušek uchyty vzorek povrchu na kterém má být daný vzorek pryže testován. Má-li být měřena adheze na reálné vozovce, pak vzorek tvoří přímo tato vozovka. Vzorky povrchů mohou být suché, vlhké nebo mokré. V laboratorních podmínkách se simulace mokré vozovky realizuje navlhčením vzorku vodou. V reálném prostředí, není-li to zadáno, se již další vlhčení neprovádí. Dle vzorku povrchu se provede za pomoci pozice 9 – nastavení výšky. Na konec kyvadla se do držáku vzorku – pozice 5 uchyty vzorek vulkanizátu. Ručička přístroje se spolu s kyvadlem, na němž je uchycen vzorek pryže, vychýlí směrem nahoru. Poté se ručička a kyvadlo pustí aby mohli vykonat pohyb přes vzorek povrchu. Ručička přístroje se vlivem tření mezi pryží a povrchem zastaví na určité hodnotě. Z té po odečtení a přepočtu dle tabulek pro jednotlivé povrchy a různé vlhkosti dostaneme hodnotu koeficientu adheze zkoušeného vzorku vulkanizátu k danému povrchu při dané vlhkosti. Laboratorně se zkoušky provádí při teplotě 20°C, ale je možné zkoušky provádět i při jiných teplotách a opět pomocí tabulek přepočítat.(38,39)



Obr. 21 – Skutečná podoba přístroje Skid Test(38)



Obr. 22 – Příklad pro měření adheze – Skid Test – při použití na reálné vozovce(38)

ZÁVĚR

Tato práce obsahově navazuje na předchozí studie využití přírodního montmorillonitu jako nanoplniva v gumárenských směsích.

Bylo prokázáno, že použití modifikovaného montmorillonitu dodávaného pod obchodním názvem Cloisite® 15A zlepšuje rovnováhu vlastností jako pevnost, tažnost, tvrdost a elasticita v porovnání s vulkanizáty plněnými klasicky využívanými plnivy jako jsou Aerosil 200 a saze ISAF N20. Dále se použití tohoto druhu plniva osvědčilo při vulkanizaci, kdy dochází k podstatnému zkrácení doby vulkanizace.

Je však zapotřebí provést další měření jako je např. odolnost proti oděru, propustnost pro plyny a měření adheze vulkanizátů na bázi montmorillonitu vůči suchému a mokrému povrchu, abychom mohli tvrdit, že právě tento druh materiálu se stane plnivem budoucnosti.

A právě při provádění zkoušek adheze může tato práce sloužit jako podrobný návod.

RESUMÉ

This Thesis reassumes on previous studies about using natural montmorillonit as nanofiller in rubber mixtures.

It was approved, that using modified montmorillonit, which is supplied under commercial name Cloisite® 15A, improves balance of characteristics such as strength, expansibility, hardness and elasticity compared to vulcanizate filled with commonly used filling agents as Aerosil 200 and soot ISAF N20. Further, using this kind of filling agent acquit well during vulcanization, which is faster thanks to this.

It is necessary to make other measurements such as abrasive resistance, gas permeability and adhesion measurement of vulcanizer on the basis of montmorillonit towards dry and wet surface. Only after this we can start to contend, that the material will become the filling agent of future.

And right during implementation of these adhesion measurements this work will serve as detailed instruction.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- (1) FRANTA, I. a kol.: Gumárenská technologie I – Gumárenské suroviny, SNTL – Nakladatelství technické literatury, Praha 1979
- (2) JURÁK, P.: Diplomová práce, UTB Zlín 2002
- (3) WILCZYNSKI, O.: Diplomová práce, UTB Zlín 2003
- (4) FRANTA, I. a kol.: Gumárenská technologie II – Zpracování kaučukových směsí a vlastnosti pryže, SNTL – Nakladatelství technické literatury, Praha 1969
- (5) ŠTĚPÁN, M.: Gumárenská technologie VI – Teoretické základy, SNTL – Nakladatelství technické literatury, Praha 1965
- (6) KUBÍK J., ZYTKA A.: Gumárenská technologie V - Zkušební metody v gumárenství, SNTL – Nakladatelství technické literatury, Praha 1962
- (7) SCHÄTZ, M.: Kaučuk, SNTL – Nakladatelství technické literatury, Praha 1965
- (8) ŠPAČEK, J.: Technologie gumárenská a plastikářská II, 1ed. BRNO, VUT BRNO 1980
- (9) DUCHÁČEK, V.: Gumárenské suroviny a jejich zpracování, 2ed., VŠCHT Praha 1990
- (10) ORLÍK, I.: Gumárenské chemikálie, ALFA – Vydavateľstvo technickej a ekonomickej literatury, Bratislava 1979
- (11) CVRČEK, M.: Diplomová práce, VUT Brno FT ve Zlíně 1999
- (12) KLIMÁNEK, L., SÁHOVÁ, V.: Technologie pro 1. a 2. ročník učebního oboru gumař – plastař, SNTL – Nakladatelství technické literatury, Praha 1983
- (13) KNEDLA, B.: Technická pryž. SNTL – Nakladatelství technické literatury, Praha 1972
- (14) DROBNÝ, J., KOMÁREK, Z., SCHIDLER, J.: Přehled technologie pryže, SNTL – Nakladatelství technické literatury, Praha 1966
- (15) http://www.vscht.cz/obsah/fakulty/fcht/resources/svk/div10_p0.html
- (16) Gummi Fazern Kunststoffe, 49, 1996, č. 4, s. 289 – 292.
- (17) HUBER, J.M., EVAS, R.L.: Gumárenské listy, 2002, č. 2, s. 6 – 12.
- (18) MAHOVSKÝ, ČERNÝ, KOBILÍK, ZAPLETAL: Příručka pro gumárenskou praxi, SNTL – Nakladatelství technické literatury, Praha 1974

- (19) RAAB, M., KŘESÁLEK, V., SOVA, M.: Plasty a kaučuk 36, 1999, č.5, s. 132 – 137
- (20) LAPČÍK, L., RAAB, M.: Nauka o materiálech II, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín 2000
- (21) MIKULA, J., DORAZINOVÁ, M.: Něco o nanokompozitech, Aliachem a.s., Fatra Napajedla, 1999
- (22) <http://ceg.fsv.cvut.cz>
- (23) <http://mineral.galleries.com>
- (24) <http://nanoclay.com>
- (25) <http://www.geofond.cz>
- (26) http://www.atelier-si.cz/seminare/semin2002/at/spod_stavba.htm
- (27) <http://natur.cumi.cz/ugmnz/dipr/m04luks.html>
- (28) <http://mineralogie.wz.cz/skupiny/silikatyJN.htm>
- (29) <http://www.chemservis.cz/plasty.htm>
- (30) <http://www.ima-eu.org/en/whabentontext.htm>
- (31) <http://www4.ncsu.edu/~hubbe/BENT.htm>
- (32) <http://webmineral.com/specimens/picshow.php?id=1285>
- (33) WILCZYNSKI, O., MUŠINSKÝ, M., ŠPAČEK, J.: Plasty a kaučuk 41, 2004, č. 9 – 10, s. 6 – 8
- (34) WILCZYNSKI, O., MUŠINSKÝ, M., ŠPAČEK, J.: Plasty a kaučuk 41, 2004, č. 11 – 12, s. 8 – 11
- (35) <http://www.barum.cz>
- (36) <http://www.pneuzach.cz>
- (37) <http://www.uamk-cr.cz>
- (38) <http://www.mastrad.com/pendul.htm>
- (39) <http://www.proteccionecivile.tn.it>
- (40) Technické informace, Barum Continental s.r.o. Otrokovice, ročník 42, č. 1 – 2/2005, str. 3 – 24
- (41) Technické informace, Barum Continental s.r.o. Otrokovice, ročník 41, č. 11 – 12/2004, str. 29 - 35

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

BR	- butadienový kaučuk
T_g	- teplota skelného přechodu (teplota zesklennění)
SMR	- přírodní kaučuk (z angl. Standard Malaysian Rubber)
NR	- přírodní isoprenový kaučuk
PE	- Polyetylen
SBR	- butadienstyrenový kaučuk
PVC	- Polyvinylchlorid
PS	- Polystyren
dsk	- hmotnostní díly
°Sh	- stupně tvrdosti Shore
CBS	- Cyklohexylbenzothiazolsulfenamid
DPG	- Difenylguanidin
TEA	- Trietanolamin
LB	- nízkomolekulární kapalné polybutadieny
OA	- olejová adsorpce
SAF	- retortové saze nejaktivnější, s největší odolností proti oděru (z angl. Super Abrasion)
ISAF	- retortové saze s velmi velkou odolností k oděru (z angl. Intermediate Super Abrasion)
HAF	- retortové saze s velkou odolností k oděru (z angl. High Abrasion)
FEF	- retortové saze pro rychlé vytlačování (z angl. Fast Extrusion)
HMF	- retortové saze vysokomodulové (z angl. High Modulus)
SRF	- retortové saze poloztužující (z angl. Semi Reinforcing)
FT	- termické saze jemné (z angl. Fine)
MT	- termické saze střední (z angl. Medium)
XCF	- retortové saze velmi vysoce vodivé (z angl. Extra Conductive)
EPC	- kanálové saze snadno zpracovatelné (z angl. Easy Processing)
DTA	- diafrakční termická analýza
PET	- Polyethylentereftalát
PP	- Polypropylen

PBT	- Polybutylentereftalát
PUR	- Polyuretan
PC	- Polykarbonát
PA	- Polyamid
PA 66	- Polyamid 66 (nylon)
ABS	- akrylonitrilbutadien styrenový kopolymer
PDMS	- Polydimethylsiloxan
rtg.	- rentgenové záření
HDS	- silika s vysokou dispergovatelností (z angl. High Dispersible Silica)
EDS	- snadno dispergovatelná silika (z angl. Easily Dispersible Silica)

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1	Závislost hustoty přírodního kaučuku na teplotě.....	11
Obr. 2	Isopren	14
Obr. 3	Izomerní formy isoprenu	14
Obr. 4	Schématické znázornění struktury BR	16
Obr. 5	Schématické znázornění závislosti pevnosti na době vulkanizace	21
Obr. 6	N, N' – difenylguanidin (Denax, DPG).....	28
Obr. 7	N – cyklohexyl – 2 – benzothiazolsulfenamid (Sulfenax, CBS).....	28
Obr. 8	Schéma ukládání vulkanického popela.....	47
Obr. 9	Idealizovaná struktura montmorillonitu	50
Obr. 10	Znázornění rozměrových parametrů montmorillonitu.....	51
Obr. 11	Mikrostruktura montmorillonitu.....	52
Obr. 12	Struktura montmorillonitu pod elektronovým mikroskopem	53
Obr. 13	Postup kationtové výměny mezi alkylamoniovými ionty a kationty uloženými mezi vrstvami jílu.....	58
Obr. 14	Rozměrové spektrum hmotných materiálů	59
Obr. 15	Proces interkalace, vkládání molekul mezi vrstvy krystalické struktury	60
Obr. 16	Možné způsoby rozptýlení částic jílu v polymerní matici	61
Obr. 17	Vznik elastomer – jílových nanokompozitů	62
Obr. 18	Vkládání elastomeru při použití rozpouštědla	62
Obr. 19	Tangenciální adhezní křivky za sucha a za mokra	64
Obr. 20	Schématické znázornění přístroje Skid Test.....	70
Obr. 21	Skutečná podoba přístroje Skid Test	71
Obr. 22	Přístroj pro měření adheze – Skid Test – při použití na reálné vozovce	72

SEZNAM TABULEK

Tabulka I	Teploty skelného přechodu některých kaučuků	11
Tabulka II	Mikrostruktura polybutadienu při použití různých katalyzátorů	18
Tabulka III	Chemické složení vybraných druhů sazí	35
Tabulka IV	Hlavní druhy gumárenských sazí a jejich charakteristické vlastnosti	37
Tabulka V	Přehled vyráběných druhů Aerosilů	42
Tabulka VI	Součinitel přilnavosti pneumatik k různým druhům a stavům vozovek	66