

Studium povrchu modifikovaných minerálních plniv

Bc. Monika Jandová

Diplomová práce
2010



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2009/2010

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Monika JANDOVÁ**
Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Technologie a management**

Téma práce: **Studium povrchu modifikovaných minerálních plniv**

Zásady pro vypracování:

1. Zpracování literární rešerže na dané téma.
2. Měření vlastností povrchu minerálních plniv.
3. Odzkoušení plniv v kaučukových směsích.
4. Vyhodnocení měření a zformulování závěru.

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

WYPYCH, G. Handbook of Fillers. Toronto: ChemTec Publishing, 1999. ISBN 1884207693.

DICK, J. S. Rubber technology: Compounding and Testing for Performance, Munich: Carl Hanser Verlag, 2001. 567 s. ISBN 3-446-19186-0.

PREKOP, Štefan. Gumárska technológia II . Trenčín : GC TECH Ing. Peter Gerši, 2003 . ISBN 808891485X.

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Vlastimil Frýželka

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce:

15. února 2010

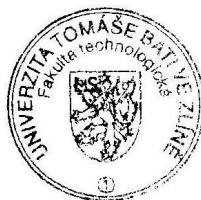
Termín odevzdání diplomové práce:

14. května 2010

Ve Zlíně dne 15. února 2010



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



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

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byla jsem seznámena s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 21.5.2010



¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

- (1) Vysoká škola nevydávalečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.
- (2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlázení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.
- (3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

- (3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užití-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

- (1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.
- (2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užit či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.
- (3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jim dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlídí k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá vlivem adsorpce a desorpce dimethylsulfonu na povrch minerálních plniv a studiem vlivu minerálních plniv s upraveným povrchem na vlastnosti kaučukových směsí a vulkanizátů připravených z těchto směsí.

V teoretické části je popsáno složení a příprava kaučukové směsi s důrazem na minerální plniva, možnosti úprav povrchu minerálních plniv a charakterizace adsorpce a desorpce na pevném povrchu.

Praktická část obsahuje popis přípravy kaučukových směsí, popis měření desorpce z povrchu minerálních plniv, stanovení vulkanizačních charakteristik kaučukových směsí a hodnocení tahového chování vulkanizátů.

Klíčová slova: Kaučuková směs, minerální plniva, povrchová modifikace, adsorpce, desorpce, RPA

ABSTRACT

This master thesis deals with the influence of adsorption and desorption of dimethylsulphone on the surface of mineral fillers and also examines the effect of mineral fillers with modified surface on the properties of rubber compounds and vulcanizates.

The theoretical part describes the composition of rubber compound and its preparation. The emphasis is given on the mineral fillers and on the possibilities of surface treatment of these fillers. The characterization of adsorption and desorption on the solid surfaces is also described in the theoretical part.

The practical part of this thesis contains a description of preparation of rubber compounds, description of measuring of desorption on the mineral filler surface, determination of vulcanization characteristics of rubber compounds and tensile behavior of vulcanizates.

Keywords: Rubber compound, mineral fillers, surface modification, adsorption, desorption, RPA

Tímto bych chtěla poděkovat mému vedoucímu diplomové práce Ing. Frýželkovi a mému konzultantovi Ing. Bětíkovi za odbornou pomoc, poskytnutí materiálových podkladů, cenné rady a připomínky k diplomové práci. Dále bych chtěla velmi poděkovat mému příteli za trpělivost a podporu.

Prohlašuji, že jsem na diplomové práci pracovala samostatně a použitou literaturu jsem citovala. V případě publikace výsledků, je-li to uvedeno na základě licenční smlouvy, budu uvedena jako spoluautorka.

Ve Zlíně dne 21.5.2010

Monika Jandová

OBSAH

ÚVOD	8
I. TEORETICKÁ ČÁST	9
1 SLOŽENÍ KAUCUKOVÉ SMĚSI	10
1.1 KAUCUK	11
1.1.1 Přírodní kaučuk (NR).....	12
1.1.2 Syntetické kaučuky	13
1.2 VULKANIZAČNÍ SYSTÉM.....	16
1.2.1 Vulkanizační činidla	16
1.2.2 Aktivátory	18
1.2.3 Urychlovače	18
1.3 PLNIVA.....	21
1.3.1 Saze	22
1.3.2 Minerální plniva.....	24
1.4 DALŠÍ PŘÍSADY	32
2 PŘÍPRAVA KAUCUKOVÉ SMĚSI	35
2.1 DVOUVÁLEC	35
2.2 VNITŘNÍ HNĚTIČ	36
3 MODIFIKACE POVRCHU PLNIV	38
3.1 PRINCIP MODIFIKACE.....	38
3.2 VÝHODY MODIFIKOVANÝCH PLNIV	39
3.3 MODIFIKACE MINERÁLNÍCH PLNIV	40
4 ADSORPCE A DESORPCE	42
5 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE	45
II. PRAKTICKÁ ČÁST	46
6 TESTOVACÍ METODY	47
6.1 TERMOGRAVIMETRICKÁ ANALÝZA (TGA)	47
6.2 MĚŘENÍ VULKANIZAČNÍCH CHARAKTERISTIK	49
6.3 TAHOVÉ ZKOUŠKY	51

7	PŘÍPRAVA SMĚSÍ A VULKANIZÁTŮ.....	52
7.1	POUŽITÉ MATERIÁLY	52
7.2	PŘÍPRAVA SMĚSÍ NA TGA.....	53
7.3	PŘÍPRAVA SMĚSÍ NA STANOVENÍ VULKANIZAČNÍCH CHARAKTERISTIK.....	55
7.4	PŘÍPRAVA VULKANIZÁTŮ K TAHOVÝM ZKOUŠKÁM.....	56
8	VÝSLEDKY A DISKUSE	57
8.1	TGA.....	57
8.2	VULKANIZAČNÍ CHARAKTERISTIKY	73
8.3	TAHOVÁ ZKOUŠKA	81
	ZÁVĚR	92
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	94
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	98
	SEZNAM OBRÁZKŮ	100
	SEZNAM TABULEK.....	103
	SEZNAM PŘÍLOH.....	104

ÚVOD

Gumárenská technologie se zabývá zpracováním pryžových výrobků. V dnešní době jsou pryžové výrobky nenahraditelným materiálem, který se využívá nejen k výrobě pneumatik, opláštění kabelů, pogumování textilu apod. Na jejich vlastnosti např. pevnost, odolnost vůči oděru, odolnost vůči kyslíku, ozónu, chemikáliím, jsou kladeny stále větší nároky.

Základní surovinou pro výrobu pryže je kaučuk, a to buď přírodní, nebo syntetický. Ten je při zpracování míchán s dalšími složkami, které tvoří kaučukovou směs. Pomocí vulkanizačního systému dochází k síťovací reakci a termoplastická kaučuková směs přechází na elastický vulkanizát.

Jednou z důležitých přísad kaučukových směsí jsou plniva (saze, minerální plniva). Jejich přidáním se mění fyzikální a zpracovatelské vlastnosti, snižuje se cena směsí a zlepšují se aplikační vlastnosti výsledných vulkanizátů.

Pod pojmem minerální plniva se rozumí chemicky nejrozličnější nesazová plniva. Minerální plniva našla uplatnění v gumárenství prakticky již od počátku zpracování kaučuku. Byly to hlavně minerály a syntetické látky na základě uhličitanu vápenatého a hořečnatého, oxidu zinku, železa a různých druhů oxidu křemičitého, křemičitanu hlinitého (kaolin), hlinitodraselného (slída) a hořečnatého (talek).

Tyto plniva je nutné modifikovat pomocí připojení povrchově aktivní látky, za účelem zlepšení zpracovatelských, mechanických a elektrických vlastností. Povrchově aktivní látka působí na rozhraní polymer-plnivo a zajišťuje tak chemickou vazbu mezi povrchem plniva a kaučukovými řetězci. Už mnoho let se pro vytvoření chemické vazby anorganických materiálů s organickými používají organosilany. Pro gumárenské směsi jsou nabízeny různé druhy silanů s minimálně dvěma reaktivními chemickými skupinami v molekule.

Důležitou hodnotou plniva sloužící k charakterizaci ztužujícího účinku je měrný povrch, který se stanovuje adsorpčními metodami. Výsledek adsorpce přitom také závisí na povrchové aktivitě plniva.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 SLOŽENÍ KAUČUKOVÉ SMĚSI

Kaučuková směs je směs přírodního nebo syntetického kaučuku s dalšími přísadami, kterými se upravuje jeho zpracovatelnost, umožňuje vulkanizace a určují konečné vlastnosti vulkanizátu. [1], [3]

Kaučuková směs obsahuje z pravidla tyto složky [2]:

1. elastomer – kaučuk přírodní, syntetický nebo jejich směs, popř. doplněné regenerátem
2. vulkanizační činidlo – nejčastěji síru
3. urychlovač (nebo směs urychlovačů) vulkanizace
4. aktivátor vulkanizace
5. ochranné látky proti stárnutí a únavě (antioxidanty)
6. plniva
7. změkčovadla
8. pigmenty
9. zvláštní přísady

V gumárenských směsích se obvykle koncentrace přísad označuje v **dsk** (díly na sto dílů kaučuku) nebo **phr** (z anglického **p**arts per **h**undred **r**ubber). Základ gumárenské směsi vždy tvoří 100 dílů kaučuku. Použitím 100 dílů kaučuku jako základ směsi usnadňuje dávkování nekaučukových přísad, protože vyjádření jejich koncentrace stejnou hodnotou dsk zajišťuje stejný poměr kaučuk/přísada pro různé kaučukové směsi. [3]

Tab. 1: Složení kaučukové směsi v dsk

Složka směsi	Obsah složky v dsk
Eleastomery	100
Plniva	0 – 200
Změkčovadla	0 – 40
Aktivátory vulkanizace	0 – 40
Stabilizátory	0 – 9
Vulkanizační činidla	0,3 – 50
Urychlovače vulkanizace	0,3 – 4
Pomocné gumárenské přísady (pigmenty, nadouvadla...)	0 – 10

1.1 Kaučuk

Kaučuk je nejdůležitější složkou gumárenské směsi. Je to makromolekulární látka s teplotou skelného přechodu T_g nižší než $0\text{ }^\circ\text{C}$, složená z dlouhých, ohebných molekul, náhodně sbalených a propletených. [3]

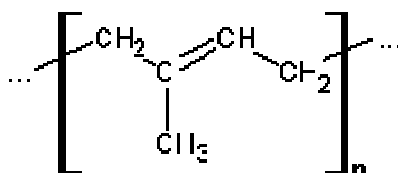
Důležitou fyzikální veličinou, která má velký vliv na vlastnosti kaučuků, je teplota. Od ní se odvíjí chování kaučuku, jeho modul, viskozita a jiné vlastnosti. Pod teplotou skelného přechodu T_g se chování blíží ideálnímu tuhému tělesu, v rozmezí teplot mezi teplotou skelného přechodu T_g a teplotou tání T_m se kaučuky blíží chování ideálnímu eleastomeru a nad teplotou tání T_m se kaučuk chová jako neneutonská kapalina (tj. plastický stav). [4], [5]

Kaučuk byl dovezen do Evropy před více než 200 lety, ale technicky významným se stal až po objevení vulkanizace Charlesem Goodyearem v roce 1839. [3]

1.1.1 Přírodní kaučuk (NR)

Kaučuk je v podobě latexu obsažen v řadě rostlin. Hospodářsky je významný jen strom *Hevea brasiliensis* z čeledi Euphorbiaceae. *Hevea brasiliensis* připomíná vzrůstem, kůrou, korunou a listem náš ořechovník. Dorůstá výšky asi 30 m při průměru kmene 45 cm a větším. Tento strom roste a je pěstován hlavně v oblastech tropické Ameriky (Brazílie), tropické Afriky (Nigérie, Libérie) a tropické Asii (Indonésie, Malajsie, Thajsko).[3], [6]

Čerstvý latex je koloidní disperze cis-1,4-polyisoprenu (Obr. 1) ve vodném médiu zvaném sérum. [1]



Obr. 1: Cis-1,4-polyisopren [7]

Příprava NR začíná na plantážích čepováním latexu (Obr. 2), který může být dál zpracován mnoha postupy. Nejčastěji se používá koagulace kyselinou mravenčí nebo octovou a získají se typy: Ribbed Smoked Sheets (RSS), Air Dried Sheets (ADS), Technically Specified Rubber (jako je TSR L, TSR CV a TSR WF) a světlá krepa. [1]



Obr. 2: Získávání latexu z kaučukovníku [8]

Výhody NR

Vulkanizáty z NR vykazují vysokou elasticitu, mechanickou pevnost a odolnost vůči oděru. Dále se vyznačují velmi dobrými dynamickými vlastnostmi (nízké hřetí při opakovaných deformacích). Za napětí je NR schopen krystalizace, a proto jeho vulkanizáty dávají vysoké pevnosti i bez přítomnosti plniv. [1]

Nevýhody NR

Většina dodávaných typů má v důsledku vysoké molekulové hmotnosti vysokou viskozitu a musí být tedy před zpracováním nejprve upravena plastikací. Vulkanizáty z NR jsou málo odolné proti UV záření, ozónu a zvýšené teplotě. Aby se zabránilo nežádoucím změnám, přidávají se do směsi přísady (např. saze, antiozonanty, antioxidanty atd.). [1]

1.1.2 Syntetické kaučuky

Kaučuk, připravený z monomerních jednotek chemickou cestou, založený na uvědomělé lidské činnosti – syntézou – nazýváme syntetický. Hlavní rozdíl mezi přírodním a syntetickým kaučukem je v technologii jejich výroby. U přírodních kaučuků je výrobní proces uskutečňován přírodou uvnitř stromu, přičemž kaučukovník je pěstován minimálně 6 let, než začne produkovat. [2], [9]

Původně se výroba syntetického kaučuku zavedla ze strategických důvodů, speciální druhy však předstihly svými vlastnostmi přírodní kaučuk. [9]

Nejpoužívanější typy syntetických kaučuk [2]:

- Butadienstyrenový kaučuk (SBR)
- Butadienový kaučuk (BR)
- Isoprenový kaučuk (IR)
- Ethylenpropylenový kaučuk (EPM a EPDM)
- Chloroprenový kaučuk (CR)
- Butadienakrylonitrilový kaučuk (NBR)

b) Polymerace aniontovým mechanismem

Jako katalyzátor se zde používá butyllitium, který umožňuje řídit poměr 1,4- a 1,2- struktur butadienových jednotek a umožňuje tak vyrábět různé typy SBR. Polymerace se provádí v roztoku alifatického rozpouštědla. Vznikají tak statistické kopolymery, v důsledku přísad „randomizérů“, případně jiných speciálních postupů polymerace. Výsledkem je lepší zpracovatelnost, rychlejší vulkanizace a větší odolnost proti oděru. [10]

Téměř všechny typy SBR mají podobný vulkanizační systém jako přírodní nebo isoprenové kaučuky. Butadienstyrenový kaučuk se především vulkanizuje sírou a její dávkování bývá 1,5 až 2 dsk.

Dávka urychlovačů je obvykle větší než u NR (1 dsk až 2 dsk), protože se SBR, zejména emulzní, vulkanizuje vzhledem k přítomnosti organických kyselin pomaleji. Nejčastěji se používají sulfonamidy a kombinace thiazolů s bazickými urychlovači nebo thiuramdisulfidy, které jsou výhodnější pro větší rychlost vulkanizace. SBR se hůře zpracovává než kaučuk přírodní, a proto je třeba do směsí přidávat více změkčovadel a dávkují se většinou v koncentracích do 30 dsk. Pevnost neplněných pryží z butadienstyrenových kaučuků je nepatrná. Plněním vhodnými aktivními sazemi nebo ztužujícími světlými plnivy se dosahuje dobrých mechanických vlastností a dobré zpracovatelnosti. [1], [2], [9]

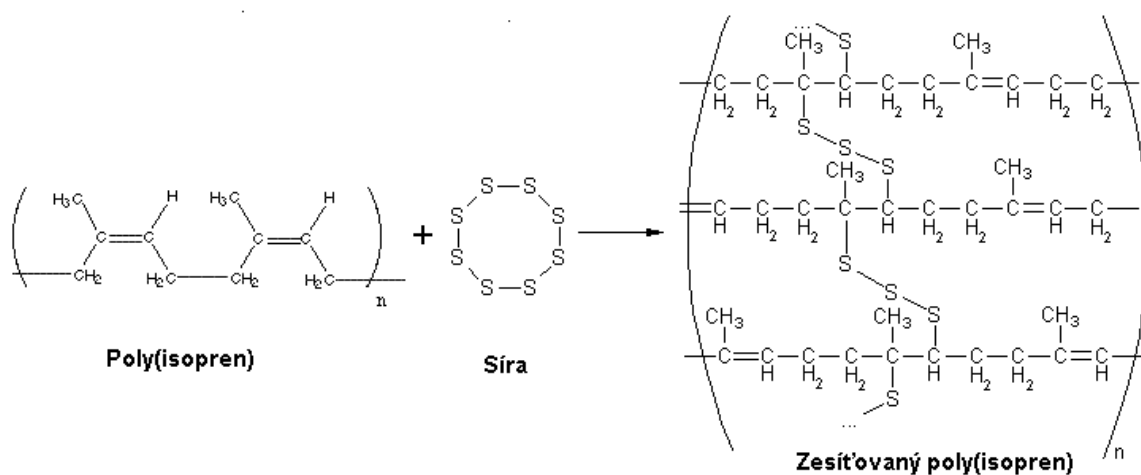
1.2 Vulkanizační systém

1.2.1 Vulkanizační činidla

Vulkanizační činidla jsou látky schopné v nepříliš dlouhém čase chemickými vazbami navzájem spojit (tj. sesíťovat) kaučukové molekuly. Síťováním přejde viskózní kaučuková směs ve vysoce elastický vulkanizát. Vulkanizace se obvykle provádí zahříváním kaučukové směsi s obsahem vulkanizačních činidel po dobu nutnou k sesíťování. Jako vulkanizační činidla lze použít např. elementární síru, organické peroxidy, oxidy kovů nebo organické pryskyřice. [1], [11]

Síra

Nejpoužívanějším vulkanizačním činidlem je elementární síra. V gumárenských směsích chemicky reaguje s řetězci nenasycených kaučuků a vytváří mezi nimi příčné vazby (tzv. sírné můstky) různé délky (Obr. 4). Síťované kaučukové směsi (vulkanizáty) jsou pak elastické, rozměrově stálé a jejich vlastnosti daleko méně závisí na teplotě než vlastnosti nevulkanizovaných směsí. Síra slouží jako vulkanizační činidlo pro řadu nenasycených kaučuků jako je např. NR, SBR, BR. [1], [11]



Obr. 4: Schéma síťování kaučuku za použití síry [8]

- a) **Rozpuštná síra** – je žlutý prášek, který obsahuje 99,0 až 99,8 % účinné látky a teplota tání se nachází v rozmezí 112 – 119 °C. Je hořlavá, nerozpustná ve většině

rozpouštědel (její rozpustnost závisí na typu kaučuku a na teplotě). V NR se za studena rozpouští v množství asi 1,6 % a se stoupající teplotou se rozpustnost zvyšuje (při 100 °C dosahuje 7 %). Malá rozpustnost síry je příčinou tzv. vykvétáním síry na povrch směsí v podobě bělavého povlaku, který má nepříznivý vliv na konfekční lepivost směsí. [9], [11]

- b) *Ner rozpustná síra* – je lineární polymer o střední relativní molekulové hmotnosti 100 000 až 300 000. Proto je dobře snášitelná s kaučuky a v jejich směsích nemigruje na povrch. Při vulkanizační teplotě rychle nepolymeruje na síru rozpustnou. [9]

Výhody použití síry [3]:

- Nezhoršuje zpracovatelskou bezpečnost směsí při skladování
- Možnost vulkanizace za přítomnosti kyslíku
- Ekonomické výhody

Peroxidy

Jsou energeticky bohaté sloučeniny. Používají se hlavně na vulkanizaci nasycených kaučuků, které nelze vulkanizovat sírou. Mohou však vulkanizovat i nenasycené kaučuky (EPDM, NBR, CR), u kterých se pak dosahuje zvýšené odolnosti vůči teplu a proti trvalým deformacím.

Obvykle se pro síťování kaučuků používají vybrané organické peroxidy, které jsou stále při teplotách skladování i zpracování a při teplotě vulkanizace se rychle rozpadají. Jedná se o dialkylperoxidy a diacylperoxidy. [12]

Výhody použití peroxidů [3]:

- Možnost skladování směsí bez nebezpečí navulkanizace
- Vysoká rychlost vulkanizace při vysokých teplotách
- Vulkanizace bez vykvétání přísad a zbarvování materiálu

1.2.2 Aktivátory

Aktivátory vulkanizace jsou anorganické nebo organické chemikálie, které zvyšují účinnost síťování. Znamená to, že přidáním aktivátoru se při dané koncentraci a složení vulkanizačního systému zvětší koncentrace chemických příčných vazeb. [1], [3]

Rozlišujeme tři typy aktivátorů [9], [11], [12]:

1) *Aktivátory vulkanizace sírou*

Nejběžnějším aktivátorem při vulkanizaci sírou je ZnO. Je to bílý prášek, který zvětšuje síťovací účinnost až o 60 %. ZnO jako aktivátor vulkanizace vyžaduje přítomnost mastných kyselin, které ho převádějí na formu rozpustnou v kaučuku. Obsah mastných kyselin se doplňuje na potřebnou hladinu přidávkem technické kyseliny stearové, známě pod názvem stearin. Do neplněných směsí se přidává 0,5 až 1 dsk stearinu.

2) *Aktivátory peroxidické vulkanizace*

Účinnost síťování u peroxidické vulkanizace zvyšuje přítomnost vícefunkčních monomerů. Nejběžnějšími typy jsou triallylkyanuran (TAC), triallylizokyanuran (TAIC), vícefunkční metakryláty a akryláty.

3) *Senzibilizátory radiační vulkanizace*

Monomery uvedené jako aktivátory peroxidické vulkanizace jsou účinné i při radiační vulkanizaci, ale vžil se pro ně název senzibilizátory (činí kaučukovou směs citlivější vůči záření). V přítomnosti těchto senzibilizátorů je při jedné dávce záření dosaženo vyššího stupně síťování.

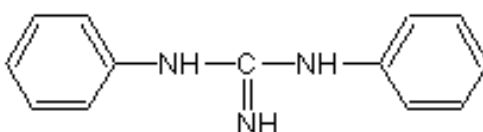
1.2.3 Urychlovače

Urychlovače zvyšují síťovací účinnost a díky tomu lze při jejich použití podstatně omezit dávkování síry. Na trhu je přes 100 druhů urychlovačů a ty lze klasifikovat různým způsobem, a to podle chemického složení, podle bezpečnosti, modlu atd.. Přičemž pro technologa je nejvhodnější rozdělení podle rychlosti, s jakou dosahuje optima vulkanizace. [3], [9]

Dělení urychlovačů podle rychlosti [3], [9]:

1) Pomalé urychlovače

Tyto urychlovače se samostatně používají velmi zřídka, častěji se kombinují s aktivací urychlovačů nebo jsou samy aktivovány rychlejšími aktivátory. Hlavními představiteli jsou guanidiny (DPG) (Obr. 5), thiokarbanilid (TC) a velmi pomalý urychlovač hexamethylentetramin (HMT).

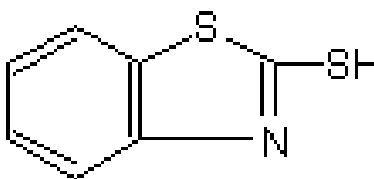


Obr. 5: *N,N'*-difenylguanidin (DPG)

Je to bílý až nažedlý prášek, rozpustný v acetonu, ethanolu a benzenu. Je aktivní za teplot nad 135 °C a ve směsích se velmi dobře disperguje. Zvyšuje modul vulkanizátu a dodává mu vysokou pevnost a dobré dynamické vlastnosti. Odolnost vulkanizátu proti stárnutí je malá, musí se tedy do směsi přidávat účinné antidegradanty.

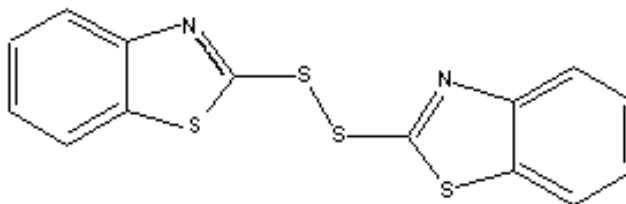
2) Rychlé urychlovače

Jsou to urychlovače vysokomodulové, se zvýšenou síťovací účinností a vulkanizáty mají velmi dobrou odolnost proti stárnutí. Používají se buď samostatně jako primární, nebo v kombinaci se sekundárními. Nejsou vhodné pro pomalu vulkanizující málo nasycený butylkaučuk a EPDM. Mezi rychlé urychlovače se řadí 2-merkaptobenzothiazol (MTB) (Obr.6), bis(2-benzothiazolyl)disulfid (MTBS) (Obr.7), butyraldehyd – anilin (BA).



Obr. 6: 2-merkaptobenzothiazol (MTB)

Světle žlutý až žlutohnědý prášek slabého charakteristického zápachu. Je použitelný v širokém rozmezí teplot od 120 °C do 160 °C a snadno se disperguje ve směsích. Rozpouští se v acetonu, benzenu, chloroformu, ethanolu, ethylacetátu, sirouhlíku a zředěných alkáliích. Vulkanizáty mají výbornou odolnost proti stárnutí.



Obr. 7: bis(2-benzothiazolyl)disulfid (MTBS)

Světle žlutý prášek, hořké chuti, kterou dodává i vulkanizátům. Rozpouští se v benzenu, chloroformu, sirouhlíku. Vulkanizáty s MTBS se vyznačují výbornou odolností vůči stárnutí.

3) *Velmi rychlé urychlovače*

Patří zde nepočtená, ale mnohostranně použitelná skupina urychlovačů thiuramsulfidových (tetramethylthiuramdisulfid (TMTD), tetraethylthiuramdisulfid (TETD)...). Častěji slouží k aktivaci pomalejších urychlovačů a k dosažení velmi krátkých vulkanizačních dob při ještě postačující zpracovatelské bezpečnosti.

4) *Ultraurychlovače*

Tato skupina obsahuje velké množství urychlovačů. Nejčastěji jsou to dithiokarbamáty (dimethyldithiokarbamát zinečnatý (ZDMDC), diethyldithiokarbamát zinečnatý (ZDEDC)...). V běžných směsích jich lze v malých množstvích použít k aktivaci pomalejších urychlovačů.

Význam urychlovačů s irné vulkanizace spočívá hlavně v tom, že [1]:

- značně zvyšují rychlost a účinnost síťování,
- dávkováním a kombinacemi urychlovačů je možno řídit průběh síťování,

- kombinace urychlovačů s různou koncentrací síry umožňují řídit vlastnosti sítě a tím i vlastnosti vulkanizátu,
- snížení teploty vulkanizace v přítomnosti urychlovačů umožňuje používat v kaučukových směsích i organická barviva a vyrábět také transparentní výrobky.

1.3 Plniva

Plniva jsou důležité přísady do kaučukových směsí, které významně mění vlastností směsí a ještě více vlastnosti pryže. Proto jsou téměř všechny gumárenské výrobky plněné. Jsou to většinou látky tuhé konzistence s velmi malými částicemi, dobře dispergovatelnými v kaučuku. [9]

Zlepšení vlastností vulkanizátů přidávkem plniv se nazývá ztužení. Ztužením se tedy rozumí souhrn všech změn vlastností vulkanizátů s pozitivním účinkem na vlastnosti výrobků. Rozsah ztužení závisí nejen na velikosti částic plniva, ale i na jeho struktuře a na aktivitě jeho povrchu. Všechny tyto charakteristiky ovlivňují interakci (tj. vzájemné působení) mezi kaučukem a povrchem plniva. Interakce kaučuk/plnivo je závislá i na chemickém složení kaučukových segmentů a na struktuře (tj. na konstituci i na konfiguraci) molekul kaučuku. [1]

Vlastnosti plněných vulkanizátů závisí také na stupni zamíchání směsi (tj. na dispergaci a distribuci částic plniva). Silnější interakce mezi kaučukem a plnivem usnadňuje dispergaci (tj. rozpad) částic plniva při míchání kaučukové směsi a tím i zvětšení plochy fázového rozhraní mezi kaučukem a plnivem. [1]

Plniva jsou částicové materiály přidávané do gumárenských směsí z důvodu [6], [13]:

- úpravy zpracovatelských vlastností, hlavně snížení elasticity
- snížení ceny
- úpravy fyzikálních vlastností vulkanizátů jako je tvrdost, pevnost, tažnost, oděr, barva, adheze, odolnost proti stárnutí aj.

Podle účinku na vlastnosti kaučukové směsi se plniva dělí nejčastěji na [3]:

- a) Ztužující plniva** – obvykle zvyšují pevnost v tahu, strukturní pevnost a odolnost proti oděru (velikost částic cca 0,01 až 0,1 μ m)

- b) Poloztužující plniva* – obvykle zvyšují pevnost v tahu a strukturní pevnost, ale ne odolnost proti oděru (velikost částic cca 0,1 až 1 μ m)
- c) Neztužující plniva* – vlastnosti kaučuku nezlepšují (velikost částic cca 1 až 10 μ m)

Částice nad 10 μ m by v kaučukové směsi být neměly, protože velké částice působí ve vulkanizátu jako koncentrátoři napětí a fungují jako místa iniciace vzniku trhlin. Přítomnost velkých částic nebo nezpracovaných aglomerátů plniva proto snižuje pevnost vulkanizátů. [1]

1.3.1 Saze

V obecném vyjádření jsou saze nejrozšířenějším nanomateriálem s agregáty o rozměrech desítek až stovek nanometrů. Většina gumárenských sazí obsahuje asi 98 % uhlíku, zbytek tvoří kyslík, vodík, dusík a síra. Na povrchu sazí se vyskytují hlavně tyto kyslíkaté funkční skupiny – karboxyly, fenoly, chinony, ketony a laktony. Na množství a charakteru těchto látek závisí kyselost vodného výluhu sazí (pH sazí). [11]

Saze se vyrábějí neúplným spalováním nebo tepelným rozkladem uhlovodíkových sloučenin. Nejdůležitější suroviny jsou oleje ropného původu, kapalné produkty odpadající při zpracování uhlí, zemní plyn a acetylen. Velikost částic a morfologie sazových agregátů závisí na použitých surovinách, přísadách a podmínkách výroby. [2], [3]

Základní charakteristiky sazí [11]:

- a) chemické složení povrchu mezi povrchem sazí a kaučukem* – má vliv na průběh vulkanizace
- b) aktivita povrchu*
- c) struktura sazí* – ovlivňuje zejména tuhost směsi a vulkanizátu

Obecná charakteristika sazí [3], [13]:

- a) **velikost částic a sazí, měrný povrch** – tyto charakteristiky ovlivňují hlavně ztužení.
- b) **struktura sazí** – struktura sazí má větší vliv na zpracování směsí, než na konečné vlastnosti vulkanizátu (ty pouze modifikuje). Saze s vyšší strukturou se sice do kaučuku pomaleji vmíchávají, ale snáze se dosahuje dobré dispergace.
- c) **chemické složení povrchu** – prakticky použitelné informace o složení povrchu udává obsah těkavých látek a pH sazového kalu. Aktivita povrchu významně ovlivňuje ztužení.
- d) **vliv porozity a distribuční křivky** – porozita má vliv na destrukční vlastnosti vulkanizátů a rozložení distribuční křivky má vliv na oděr.

Retortované saze

Retortované saze vyrábějí ve značném rozsahu velikostí (průměru 20 až 80 nm) a s různě vyvinutou strukturou. Zaujímají více než 95 % celkového objemu výroby a spotřeby gumárenských sazí.

Základním článkem výroby retortových sazí je reaktor se žáruvzdornou vyzdívkou. Saze se vyrábí chemickou reakcí, při které dochází k nedokonalému spalování. Do vyhřátého reaktoru je vstřikován horký olej. Proces hoření se reguluje a je zastaven před úplným dohořením tak, aby jen malá část oleje byla spálena za účelem udržení reakční teploty, (která se pohybuje v rozmezí od 1350 do 1800 °C) a zbytek suroviny se rozložil za vzniku sazí.

Jednotlivé primární částice se spolu vzájemně spojují a vytvářejí trojrozměrné útvary zvané agregáty. Chemická reakce je ukončena nástřikem vody do zadní části reaktoru.

Vytvořené agregáty jsou unášeny v proudu horkého koncového plynu k dalšímu ochlazení a dále k oddělení od plynu v rukávcových filtrech. Tyto nezahuštěné saze jsou dále dopravovány ke granulaci, aby byly převedeny z formy nezahuštěných sazí do formy pelet.

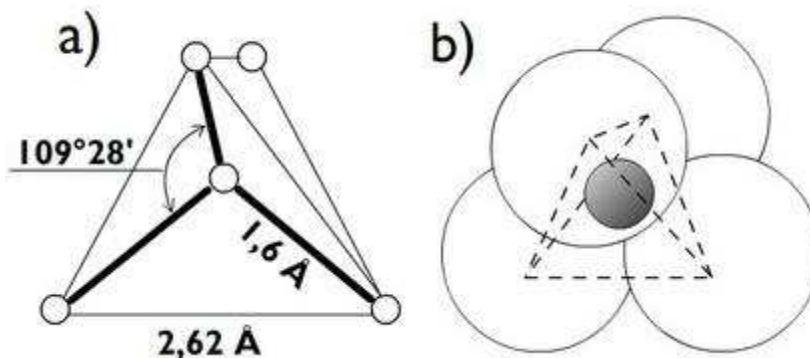
Mezi další používané typy sazí patří např. *termické saze, kanálové saze, acetylenové saze*. [1], [15]

1.3.2 Minerální plniva

Minerální plniva představují skupinu gumárenských plniv různého chemického složení s různým ztužujícím účinkem. Minerální plniva jsou převážně přírodní materiály, které jsou těženy a mlety na požadovanou velikost částic. Chemie povrchu minerálních plniv hraje z hlediska ztužení kaučukových směsí významnou roli. [1]

Silikáty (*křemičitany*) tvoří nejpočetnější třídu, kam patří asi 1/3 všech minerálů z celkem cca čtyř tisíc dosud známých ze zemské kůry. Hmotnostní podíl v zemské kůře je ještě výraznější, silikáty v ní tvoří objemem cca 75 %. Mnohé silikáty jsou odedávna používány jako drahé a ozdobné kameny - smaragd, akvamarín, turmalín, topaz, rodonit, nefrit, granáty aj. [16]

Základní stavební jednotkou silikátů je křemíko-kyslíkový tetraedr $[\text{SiO}_4]^{4-}$, který je tvořen malým centrálním atomem křemíku, jenž je obklopen čtyřmi velkými atomy kyslíku, nacházejícími se ve vrcholech tetraedru (Obr. 8). [16]



Obr. 8: Znárodnění silikátového tetraedru a) tetraedr $[\text{SiO}_4]^{4-}$,
b) tetraedr s reálným poměrem ve velikosti atomů [16]

Rozdělení minerálních plniv

Klasifikace světlých plniv není a nemůže být tak propracována jako u sazí, kde je situace jednodušší, protože jde o produkt jednotného chemického složení (prakticky jde vždy o čistý uhlík, vzniklý pyrolýzou uhlovodíku). U světlých plniv jsou rozdíly v chemickém složení, struktuře a i ve způsobu výroby větší a zásadnější. Paleta světlých plniv také zahrnuje mnohem větší rozsah velikostí částic, než sortiment sazí. Kromě toho

se různé druhy světlých plniv vyráběné stejným způsobem nechovají v kaučukových směsích stejně. To jsou hlavní důvody, proč dosud nebyla zavedena podrobná klasifikace světlých plniv. [1]

Podle ztužujícího účinku dělíme minerální plniva na [2], [3]:

1. Plniva s průměrnou velikostí částic větší než 5 μm

Jsou velmi hrubá a podstatně zhoršují mechanické vlastnosti pryží, proto se používají výjimečně.

2. Plniva s průměrnou velikostí částic mezi 1 a 5 μm

Nezvyšují pevnost, ale také ji ani při větším plnění příliš nezhoršují. Lze je také nazvat zřed'ovadla.

3. Plniva s průměrnou velikostí částic pod 1 μm

Poněkud již zlepšují mechanické vlastnosti. Můžeme je klasifikovat jako poloztužující plniva.

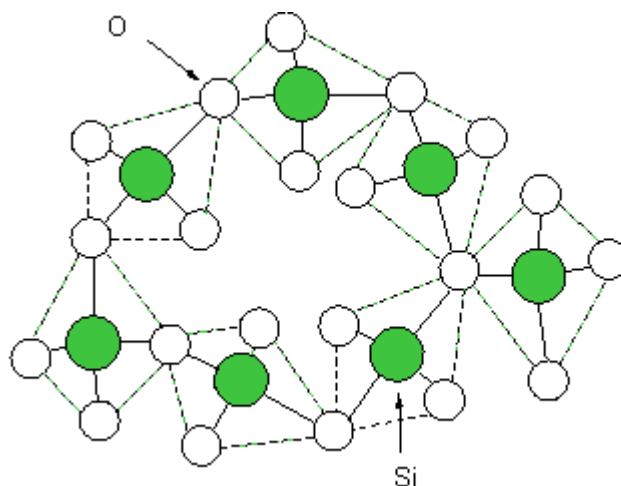
4. Plniva s průměrnou velikostí menší než 0,1 μm

Zvyšují pevnost pryží a zlepšují i jejich mechanické vlastnosti. Lze je klasifikovat jako plniva ztužující.

Typy minerálních plniv:

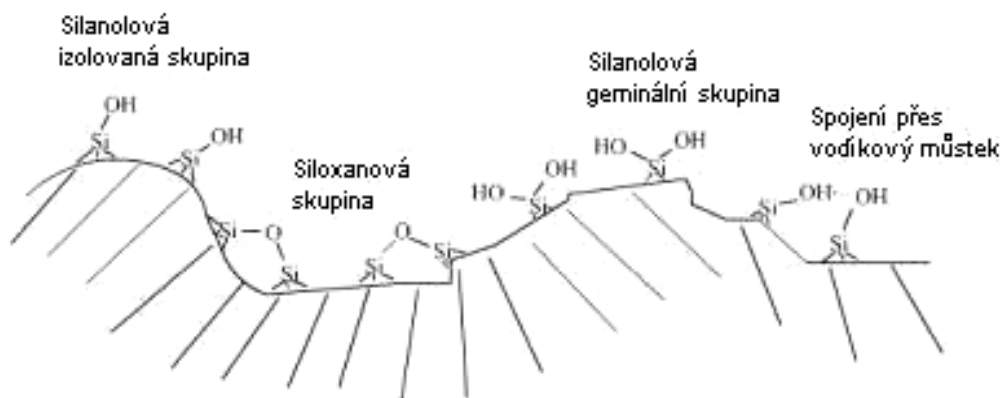
Silika (oxid křemičitý)

Silika je minerál složený z křemíku a kyslíku. Konkrétně se skládá z jednoho atomu křemíku a ze dvou atomů kyslíku (SiO_2) (Obr.9). Je možno připravit siliku z menších nebo větších primárních částic a s nízkou nebo vysokou strukturou. Pro gumárenské výrobky se nejčastěji používá silika s měrným povrchem 25 až 220 m^2/g . [1], [27]

Obr. 9: Struktura SiO_2 [18]

Povrch siliky

Povrch siliky kromě adsorbované a vázané vody obsahuje siloxanové skupiny $\equiv\text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$ a silanolové skupiny $\equiv\text{Si} - \text{OH}$. Silanolové skupiny jsou trojího typu. Isolačně navázané $\equiv\text{Si} - \text{OH}$, geminálně navázané $=\text{Si}(\text{OH})_2$ nebo $-\text{OH}$ skupiny umístěné na sousedních atomech křemíku (spojení přes vodíkové můstky) (Obr. 10). Siloxanové skupiny jsou nepolární a velmi stabilní, ale pro chemickou reaktivitu povrchu nejsou nějak významné. Silanolové skupiny jsou naproti tomu kyslejší a mohou vytvářet vodíkové vazby s mnoha sloučeninami. [30]

Obr. 10: Povrch SiO_2 [19]

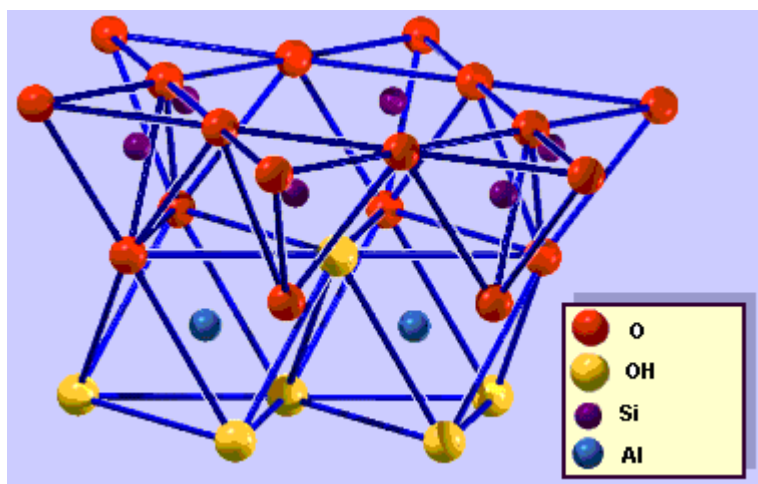
Srážený oxid křemičitý (silika) se připravuje okyselením křemičitanu sodného především kyselinou sírovou nebo chlorovodíkovou. Kyselina a roztok křemičitanu sodného jsou přidány současně do míchací nádoby obsahující vodu. Výsledné vlastnosti ovlivňuje proces míchání, rychlost přidávání reagujících složek, jejich teplota, koncentrace a pH. Aby nedošlo ke vzniku gelu, míchá se za zvýšené teploty. V procesu srážení vznikají nejprve kulové primární částice, které vytváří agregáty a aglomeráty, které se během míchání částečně rozpadnou. V dalším stupni je silika vyprána, kvůli odstranění soli. Následuje filtrace a sušení. Usušená silika se pomele a rozdělí podle velikosti částic. [31], [32].

Kaolin

Kaoliny jsou hydratované křemičitany hlinité ze skupiny přírodních jílu o přibližném složení $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Dobře odolávají kyselinám a jiným chemickým činidlům. Jejich povrch se často upravuje aminy a silanovými ztužujícími přísadami, aby se zvýšil jejich ztužující účinek. [3]

Struktura kaolinu

Vrstevnatou (laminární) strukturu částic kaolinu, je možno záměrně porušit fyzikálními nebo chemickými prostředky. Touto tzv. delaminací (oddálením jednotlivých vrstev od sebe) se zvýší měrný povrch kaolínu a tím, pochopitelně jeho ztužující účinky. Kalcinací, většinou měkkého plaveného kaolinu, dochází k částečnému nebo úplnému odstranění vázané vody, které kaolin obsahuje až 14 % a hydroxylových skupin z jeho povrchu. Částečnou kalcinací se získává metakaolin (Al_2SiO_7), který je stabilní až do teplot kolem 950 °C. Úplnou kalcinací ztrácí krystalickou strukturu a přechází na amorfní stav, tzv. kalcinovaný kaolin. [31]



Obr. 11: Schéma struktury kaolinitu [20]

Z hlediska použití se kaolin dělí na [1]:

- ***Tvrký kaolin***

Průměrná velikost částic je 0,25 až 0,5 μm a povrch 22 až 26 m^2/g . To dává vulkanizátům vyšší ztužení a vyšší pevnost v tahu než měkký kaolin. V gumárenském průmyslu se používá se častěji než měkký kaolin, protože je levný a má poloztužující účinek. Nevýhodou je, že se zamíchává hůře než měkký kaolin, směsi mají horší zpracovatelské vlastnosti a poněkud delší dobu vulkanizace. Důvod je ten, že tvrdé kaoliny absorbují více urychlovačů.

- ***Měkký kaolin***

Průměrná velikost částic je 1 až 2 μm a povrch 11 až 15 m^2/g . Je používán tam, kde je důležitější vyšší dávkování nebo vyšší rychlost zpracování, než konečné vlastnosti výrobku.

- ***Silanem upravený kaolin***

Povrchová úprava usnadňuje dispergaci kaolinu a další zpracování gumárenských směsí. Při vulkanizaci zajišťuje úprava silanem vznik chemické vazby mezi povrchem plniva a kaučukovými řetězci. Kombinace destičkového tvaru a chemické reaktivity umožňuje silanem modifikovanému kaolinu zajistit nízkou viskozitu kaučukových směsí při zpracování a u vulkanizátu vysoký modul, nízkou hysterezi, dobrou odolnost proti oděru a zvýšenou odolnost proti tepelnému a oxidačnímu stárnutí.

- ***Delaminovaný kaolin***

Tento typ dává vulkanizátům velmi nízkou pro plyny a páry. Delaminovaný kaolin má ze všech kaolinů největší tvarový faktor, kaučukové směsi mají nízké narůstání za hubicí a výrobky nejvyšší tuhost.

- ***Kalcinovaný kaolin***

Umožňuje připravit směsi s dobrými elektroizolačními vlastnostmi. Kalcinovaný kaolin je využíván především při výrobě různých profilů a izolací elektrických vodičů.

Postupy využívané při výrobě kaolinu [1]:

- ***Třídění kaolinu vzduchem***

Surovina je jen pomleta a vzduchem tříděna, aby se odstranily nečistoty (křemen, slída a bentonit) a získala se požadovaná distribuce velikostí částic. Téměř 80 % kaolinu používaného v gumárenském průmyslu je vzduchem tříděný tvrdý kaolin.

- ***Praní kaolinu vodou***

Zahrnuje mletí a gravitační oddělení nečistot, získání frakcí s požadovanou velikostí částic, často i chemické bělení a magnetickou separaci pro zlepšení barvy. Produkt dává kaučukovým směsím dobré ztužení s možností ovlivnit pH, barvu a velikost částic vyráběného kaolinu.

- ***Delaminace kaolinu***

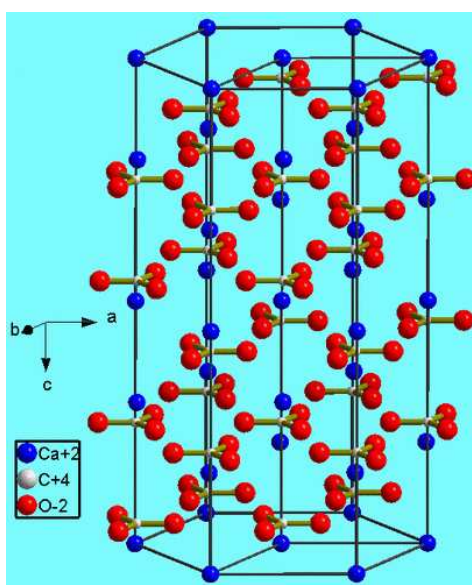
Hrubá frakce kaolinu se mele v atritoru. K rozrušení blokové struktury se někdy používá i chemických prostředků. Tím se získají jednotlivé destičky kaolinu, čímž se zvětší specifický povrch a dále zvýší ztužení kaučukových směsí.

- ***Kalcinace kaolinu***

Kaolin je kalcinován (tj. žíhán při 700 až 1000 °C) za účelem částečného odstranění vody a povrchových –OH skupin, což se projeví poklesem hydrofilnosti plniva. Během kalcinace se snižuje tvarový faktor, zvětšuje se průměrná velikost částic (která se následně sníží mletím) a zvyšuje se bělost a opacita kaolinu.

Uhličitan vápenatý

Je běžným světlým plnivem, a to jak ve své čisté formě (srážený uhličitan vápenatý), tak v přírodní formě jako vápenec. Vápenec je usazenou horninou, jejíž hlavní složkou je uhličitan vápenatý ve formě minerálů, klencového kalcitu a kosočtverečného aragonitu. Jedná se o neaktivní plnivo, které slouží obvykle ke zlevnění, ke zvýšení tvrdosti a k matování vulkanizátů kaučukových směsí. Jak mletý, tak i srážený CaCO_3 mohou být povrchově upravovány (nejčastěji kyselinou stearovou). [1]



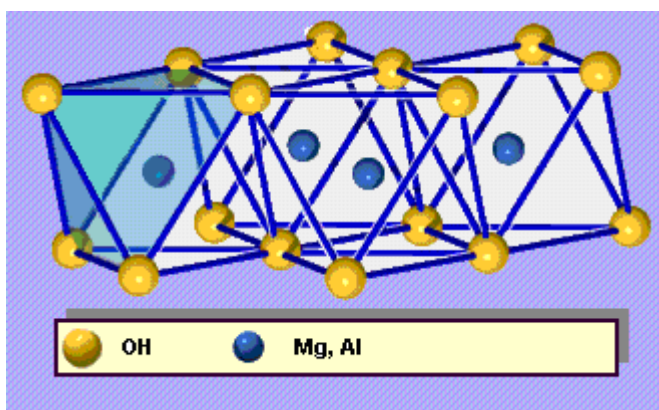
Obr. 12: Struktura CaCO_3 [21]

Vápenec se vyrábí mletím přírodního vápence na velikost částic jednotek až desítek mikrometrů a třídí plavením nebo vzduchem. Kvalitnější typy jsou povrchově modifikovány, většinou organofunkčními silany. [31]

Srážený CaCO_3 se připravuje z roztoku vápence ve zředěné kyselině chlorovodíkové nebo hydroxidu vápenatého, srážením oxidem uhličitým nebo uhličitanem sodným nebo amonným. Velmi jemné krystalické částice takto získaného kalcitu mohou mít různé tvary. Průmyslově se vyrábějí: skalenoedrický, klencový, jehlicový, kulový. Řízený tvar krystalů, jemnost částic a možnost hydrofobní úpravy povrchu umožňují sráženému uhličitanu vápenatému poskytnout elastomerům i plastům kombinaci dobrých zpracovatelských i užitných vlastností. [31]

Talek

Talek, z hlediska chemického složení hydratovaný křemičitan hořečnatý s příměsí křemičitanu hlinitého, je nejměkčím minerálem, na omak mastným, snadno se otírá – klouže. Natěžené kusy se melou na prášek o velikosti částic pod 40 mikrometrů. [31].



Obr. 13: Struktura talku [20]

Jako gumárenské plnivo se používá do směsí na tepelně odolnou pryž pro různá těsnění, elektroinstalační výrobky a pryž s malou propustností pro plyny. Talek o velikosti částic pod 6 μm je mírně ztužujícím plnivem (má měrný povrch asi $20 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), které se dobře vmíchávají do kaučukové směsi a příznivě ovlivňuje její chování při vytlačování. [31]

Povrch talku

Mastek má teoretický vzorec $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ a skládá se z oktaedrické roviny hydroxidu hořečnatého pouze mezi dvěma vnějšími čtyřbokými silikátovými deskami. Destičková struktura mastku tvoří základní rovinu plochy (> 90 % celkové plochy), která obsahuje siloxanovou skupinu ($\equiv\text{Si} - \text{O} - \text{Si}\equiv$) hydrofobního charakteru. Okraje povrchu vytvořené během minerálního mletí jsou hydrofilního charakteru v důsledku výskytu skupin $\equiv\text{Si} - \text{OH}$. [37]

1.4 Další přísady

Antidegradanty

V průběhu stárnutí mění vulkanizáty vlastnosti nejčastěji v důsledku změn vlastnosti sítě a v důsledku oxidačních procesů urychlovaným teplem, světlem a dynamickým namáháním, které mají za následek štěpení řetězců, síťování, únavové a povrchové praskání. Odolnost vulkanizátů proti degradaci je dána především chemickou strukturou použitého kaučuku.

Průběh stárnutí je možno zpomalit použitím tzv. antidegradantů. Nejsou známy antidegradanty, které by maximálně chránily vulkanizát proti degradačním procesům a přitom neměnily barvu. Obvykle platí, že silně zbarvující antidegradanty jsou účinnější než antidegradanty nezbarvující. Nabízené antidegradanty se dělí podle jejich sklonu ke zbarvování., stejně jako podle odolnosti výsledných vulkanizátů vůči únavě a ozonu. Největší skupinu antidegradantů tvoří fenylendiaminy a fenoly. [1]

Antidegradanty se dají rozdělit do skupin [6]:

- Antioxidanty a antiozonanty
- UV absorbéry
- Ochranné vosky
- Přísady zabraňující hydrolýze funkčních skupin
- Akceptory rozkladných produktů

Změkčovadla

Změkčovadla jsou kapaliny nebo nízkomolekulární pryskyřice, které se rozpouštějí v použitém kaučuku, snižují mezimolekulární síly mezi řetězci, zvyšují plasticitu a usnadňují deformaci. [2]

Základní požadavky kladené na změkčovadla jsou [11]:

- a) dobrá mísitelnost s kaučukem
- b) nízká viskozita a malá závislost viskozity na teplotě

- c) chemická a tepelná stabilita při zpracování směsi, nízká těkavost, nejedovatost, bez zápachu
- d) pokud možno nízká cena

Zhruba je můžeme rozdělit do následujících skupin [11]:

- 1) produkty ropného původu (minerální oleje, parafín, vosky)
- 2) produkty zpracování uhelných dehtů (oleje, pryskyřice, smoly)
- 3) produkty zpracování dřeva (smrkový dehet, kalafuna)
- 4) syntetická změkčovadla (estery, kapalné polymery, pryskyřice)
- 5) látky rostlinného nebo živočišného původu (oleje, tuky, vosky)

Retardéry

Při zpracování kaučukových směsí vznikají často problémy s předčasným navulkanizováním – tzv. pálením směsí. Proto byly vyvinuty urychlovače se zpožděným účinkem a hledány přísady, které v malých dávkách prodlužují zpracovatelskou bezpečnost. Tyto látky nazýváme retardéry a řadí se mezi ně např. kyselina salicylová, anhydrid kyseliny ftalové. [3]

Pigmenty

Zajišťují požadované zbarvení. Anorganické pigmenty jsou většinou levnější než pigmenty organické, nedávají však (na rozdíl od organických pigmentů) čisté pastelové odstíny. [1]

Na pigmenty jsou kladeny značné požadavky [1]:

- musí se v kaučuku dobře dispergovat
- nesmějí se rozpouštět nebo vykvétat
- musí snášet vulkanizační teplotu v přítomnosti síry a běžných přísad kaučukových směsí
- nesmějí měnit odstín účinkem přímé páry

- nesmějí ovlivňovat průběh vulkanizace
- nesmějí nepříznivě ovlivňovat fyzikální vlastnosti a stárnutí pryže
- musí být stálé na světle a odolávat povětrnostním vlivům

Nadouvadla

Nadouvadla se při vulkanizaci rozkládají na plynné produkty a umožňují tak výrobu lehčené pryže. První nadouvadla byla anorganická, např. hydrogenuhličitan sodný nebo uhličitan amonný. Později byla vyvinuta a vyrábějí se různá činidla organická. Nejvíce se rozšířily tři typy organických nadouadel, a to na bázi dinitrosopentamethylentetraminu, sulfonohydrazidů a azodikarbonamidu. [1], [3]

Antistatické přísady

Jsou látky, které snižují elektrický odpor kaučukových směsí plněných světlými plnivými. [1]

2 PŘÍPRAVA KAUČUKOVÉ SMĚSI

Nevulkanizované kaučuky, stejně jako z nich připravené kaučukové směsi, se v průběhu zpracování chovají jako viskoelastické kapaliny. V procesu míchání jsou do kaučuku přidány různé přísady, chemikálie a plniva a vznikne nevulkanizovaná kaučuková směs. Kaučuková směs během výrobních procesů zahrnujících tváření dostane požadovaný tvar a při procesu vulkanizace přejde ve vysoce elastický vulkanizát.

Míchání je jeden z nejdůležitějších výrobních procesů gumárenské technologie. Musí zajistit stejnoměrné rozložení jednotlivých složek v každém objemu směsi. Jsou však i směsi, u kterých se požadované vlastnosti dosáhnou jen při nedokonalém (přesně definovaném) rozmíchání složek. Provádí se v různých zařízeních. [1]

2.1 Dvouválec

Míchání kaučukových směsí je složitý úkol, který je ztížen tím, že jsou mezi složkami směsi velké rozdíly ve viskozitě (např. kaučuk – olej – plnivo) a že při míchání je nutno používat velkých smykových sil. Komplikaci míchání představuje také požadavek, aby teplota byla udržována v poměrně úzkém rozmezí. [1]

Funkce

Dvouválec se skládají ze dvou masivních horizontálních navzájem rovnoběžných kovových válců (Obr. 14), které se otáčejí proti sobě. K temperaci válců se používá voda nebo pára. Při průchodu štěrbinou mezi válci dochází k míchání materiálu za vysokých smykových rychlostí. Zadní válec se obvykle otáčí rychleji než přední, což dále zvyšuje smyk. Zpracováváný materiál nejčastěji vytváří pás na předním, pomalejším válci. Obvodová rychlost válců bývá v rozmezí 0,4 až 0,6 m.s⁻¹. Poměr obvodových rychlostí se nazývá skluz a bývá v rozmezí 1:1, 1 až 1,3. Hnětení je tím intenzivnější, čím větší je rozdíl obvodových rychlostí a čím menší je štěrbina mezi válci. [11], [22]



Obr. 14: Dvouválec [22]

2.2 Vnitřní hnětič

Pro přípravu většiny gumárenských směsí se používá tzv. vnitřní hnětič, který pracuje diskontinuálně, přestože následné procesy mohou být kontinuální. Skládá se z ocelové komory s výpustí ve spodní části. V komoře jsou uzavřeny rotory, které rotují proti sobě (Obr. 15).

Vnitřní hnětič ve srovnání s dvouválcem pracuje rychleji, čistěji (méně prachu) a zaujímá menší zastavěnou plochu. [25]

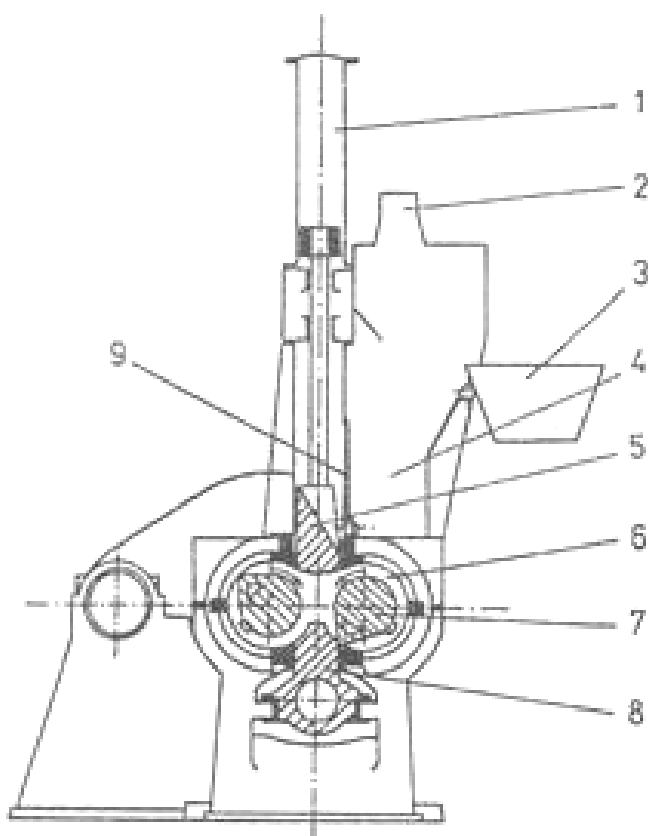
Diskontinuální hnětiče

Jsou konstruovány jednak tak, že hnětadla do sebe nezasahují a mají různou obvodovou rychlost anebo do sebe hnětadla zasahují a mají stejnou obvodovou rychlost. Materiál je vtlačován klínem do procesu mezi rotory, proto jsou to zařízení tlaková

Hnětení nastává hlavně na stěnách komory roztíráním vlivem otáčejících se hnětadel. Komora je dutá pro vytápění nebo chlazení, výstup je ve spodní části. Doba cyklu je velmi krátká, kolem 2 až 3 min. Objem komory je kolem 600 l. Kolísání kvality směsi je omezeno přesným dávkováním. Za hnětiči se obvykle umísťuje dvouválec nebo vytlačovací stroj. [13], [22]

Kontinuální hnětiče

Odstraňují nedostatky diskontinuálních strojů (nízkou výkonnost, omezenou automatizaci, nestejnou homogenitu, atd.) a navíc dokáží zplastikovat i špatně sypatelné materiály, nedochází zde k přehřívání, umožňují odplyňování, jsou rychle a snadno čistitelné, atd. Konstrukce kontinuálních hnětičů vychází ze šnekových vytlačovacích strojů. [22]



Obr. 15: Schéma vnitřního hnětiče (1 – vzduchový válec pro klín, 2 – odsávání prachu, 3 – plnění, 4 – plnicí násypka, 5 – přítlačný klín, 6 – míchací komora, 7 – hnětadla, 8 – spodní výpust, 9 – klapka) [23]

3 MODIFIKACE POVRCHU PLNIV

Vlastnosti plniv mohou být zlepšeny jejich povrchovou úpravou. Tyto úpravy jsou provedeny tak, aby zlepšily disperzní vlastnosti a aby zvýšily povrchovou aktivitu plniva. [28]

3.1 Princip modifikace

Většina částic plniva je v přírodě anorganických a polárních a jejich povrch má špatnou kompatibilitu s uhlovodíkovými polymery. To může vést k problémům ve zpracování (vysoká viskozita, špatná dispergace, špatné mechanické vlastnosti...). Povrchová úprava se již dlouho používá ke zmírnění těchto problémů. [27]

Modifikací povrchu se rozumí připojení povrchově aktivní látky k částicím plniva a k okolní organické hmotě. Povrchově aktivní látka nemůže být odstraněna z povrchu plniva hydrolýzou, solvatací, extrakcí nebo žádným jiným mechanismem, kterému je hmota, kde je rozptýleno plnivo, vystavena při používání. Povrchově aktivní látky hydrofobizují povrch plniva organickými skupinami pro interakci s hmotou, ve které je plnivo dispergováno. Tato interakce zaručuje pevné (trvanlivé) spojení povrchově aktivní látky a hmoty (polymeru) působením chemické reakce nebo fyzikálním zapletením řetězce. Povrchové úpravy zlepšují mechanické a dielektrické vlastnosti elastomerů. [28]

Jsou dva běžné procesy, kde jsou aplikovány spojovací prvky [27], [28]:

- 1) **Předúprava** – touto metodou se rozumí přichycení povrchově aktivní látky na plnivo předtím, než se plnivo zamíchá do kaučukové směsi.
- 2) **Metoda in-situ** – v případě metody in-situ jsou povrchově aktivní látka a plnivo dávkovány současně nebo postupně přímo do směsi, ale dřív než ostatní příměsi.

3.2 Výhody modifikovaných plniv

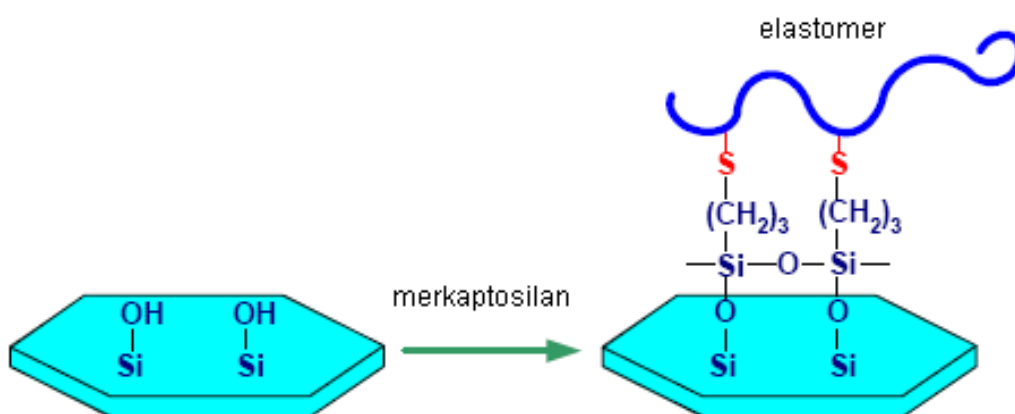
Povrchová úprava nabízí mnoho výhod při optimalizaci směsi plnivo – polymer.

Mezi ně patří [27], [28]:

- *Lepší zpracovatelnost plniva* – plniva s povrchovou úpravou se snadněji rozmělnují, dobře dispergují, zlepšuje se styk mezi plnivem a polymerem, zatím co se snižuje viskozita směsi. Toto snižuje energetickou náročnost při míchání a náklady.
- *Vyšší dávkování plniva* – zlepšená kompatibilita mezi plnivem a polymerem vlivem použité povrchově aktivní látky, umožňuje vyšší dávkování plniva bez negativních vlivů na vlastnosti a zpracovatelnost.
- *Lepší mechanické vlastnosti* – lepší disperze plniva a lepší spojení pomocí aktivní látky, vykazuje zlepšené vlastnosti: pevnost v tahu a ohybu, strukturní pevnost, oděr, ráz, tvrdost, tažnost, tepelnou vodivost, vzhled povrchu a snižuje smrštitivost a tepelnou roztažnost.
- *Lepší elektrické vlastnosti* – odolnost proti hydrolyze a uchování (eliminace nebo zvýraznění) hydrofobního rozhraní mezi plnivem a polymerem je zvláště důležité pro dielektrické vlastnosti kompozitu, využívaných při elektrických a elektronických aplikacích
- *Snížení adsorpce drahých přísad* – částice plniv, zejména ty, s velkou plochou povrchu, nebo obzvlášť aktivním povrchem, mohou adsorbovat a deaktivovat významná množství stabilizátorů, maziv a antioxidantů. Povrchové modifikátory tohle mohou omezit.

3.3 Modifikace minerálních plniv

Jedním z účinných prostředků k úpravě povrchů jiných než černých plniv je přidávání silanových povrchových aktivních látek (Obr. 16). Minerální plniva reagují se silany na povrchu a silně se váží. Obsahují také funkční skupinu, která se bude vázat ke kaučuku během vulkanizace. Výsledkem jsou vazby mezi plnivem a hmotou (polymerem, kaučukem...), která zvyšuje modul a pevnost v tahu a vylepšují jiné vlastnosti. Úpravou povrchu se také zlepšuje dispergace. [29], [33]



Obr. 16: Znárodnění povrchové modifikace plniva pomocí merkaptosilanu [33]

V gumárenství se nejvíce k modifikaci povrchu minerálních plniv používají tyto typy organosilanů [1]:

- VTEO – vinyltrialkoxysilan
- CI-PTES – γ -chlorpropyltriethoxysilan
- MTMO – γ -merkaptopropyltrimethoxysilan
- TCPTS – γ -thiokyanatopropyltriethoxysilan
- TESPT – bis(3-triethosilylpropyl)tetrasulfan

Rychlost reakce mezi silanem a plnivem velmi záleží na koncentraci silanu. Za obvyklých podmínek míchání (tj. při 130 až 150 °C, 4-5 min) se může dosáhnout

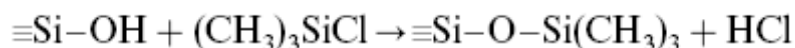
až 50 % primární silanizační reakce. Při vyšším stupni modifikace musí být proces míchání delší. [29]

Velmi důležité je pořadí při přidávání silanových aktivních látek během míchání směsi. K dosažení co největší účinnosti těchto drahých chemikálií je důležité smíchat polymer, plnivo a silanovou aktivní látku jednu až dvě minuty před dávkováním dalších přísad, které budou zasahovat do reakce mezi plnivem a silanem. [29]

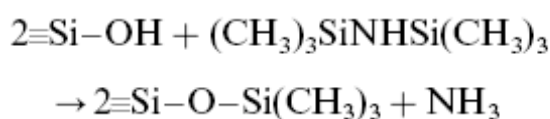
Kaoliny povrchově upravené amino-, merkapto- nebo vinylsilany se snadněji vmíchávají do kaučuku než kaoliny neupravené, dávají nižší viskozitu kaučukové směsi a vyšší ztužující efekt, stejně jako lepší odolnosti vulkanizátů proti stárnutí za tepla. Povrchové úpravy, které zajišťují chemickou vazbu mezi povrchem kaolinu a kaučukem, tak nabízejí cenově zajímavou alternativu k povrchově upravené srážené silice, která je výrazně dražší. [1]

Adsorpci vody na silikagel podstatně snižuje modifikace trimethylsilylovými skupinami a nejnižší afinita k vodě je charakteristická pro silikagel modifikovaný uhlovodíkovými radikály. [34]

Silanizace povrchu siliky je základem pro transformaci větší části silanolových skupin na hydrofobní trimethylsilylové skupiny, a tím se snižuje afinita modifikované siliky pro vodu. Druhou nejčastěji používanou metodou pro výrobu hydrofobní siliky je chemické připevnění radikálů na povrch dlouhých uhlovodíkových řetězců, v důsledku reakce s vhodnými chlor-nebo alkoxyalkylsilany. K odstranění silanolových skupin se použil trimethylchlorosilan (TMCS) (Obr. 17) a hexamethyldisilan (HMDS) (Obr. 18). [34]



Obr. 17: Modifikace trimethylchlorosilanem [34]



Obr. 18: Modifikace hexamethyldisilanem [34]

4 ADSORPCE A DESORPCE

Adsorpce

Adsorpce je separační proces, jehož principem je hromadění plynné látky ze směsi plynů nebo rozpuštěné látky v kapalině (adsorbátu) na povrchu pevné látky (adsorbentu) účinkem mezipovrchových přitažlivých sil. Měření adsorpce jak z čistých plynů, tak z plyných směsí, je hlavním zdrojem informací o rozhraní pevná látka – plyn. Aby byla adsorpce měřitelná, musí mít pevná látka dostatečně velký specifický povrch. Molekuly plynu a molekuly povrchu adsorbentu jsou vázány chemickou vazbou, která může vzniknout jen mezi určitými molekulami. Protože je k vytvoření chemické vazby potřeba aktivační energie, probíhá chemisorpce pouze na místech povrchu s vyšší energií, na tzv. aktivačních centrech. [32], [35]

Rozlišují se dva druhy adsorpce [35]:

1) *fyzikální adsorpce* – vzniká na základě Van der Waalsových přitažlivých sil

2) *chemisorpce* – je pevnější než fyzikální adsorpce, je tvořena chemickými vazbami.

Desorpce

Proces, ve kterém adsorbáty získávají dostatečné množství energie z tepelných vibrací z povrchu atomů, ukončuje adsorpci dobře a odchod z povrchu se nazývá termální desorpce. Z pohledu kinetiky je desorpce popsána, pokud jde o rychlost desorpce, jako počet částic, které se desorbují z povrchu plochy za jednotku času. [32]

Ve snaze opustit povrch, musí adsorbáty překonat aktivační bariéru pro desorpci, nazývanou desorpční energií (E_{des}). V případě aktivační chemisorpce, je desorpční energie součet vazebné energie pro adsorpci (Rovnice 1) [32]:

$$E_{des} = E_{ads} + E_{act} \quad (1)$$

V případě neaktivační chemisorpce je desorpční energie jednoduše vazebnou energií v chemisorpčním stavu (Rovnice 2) [32]:

$$E_{des} = E_{ads} \quad (2)$$

Specifický povrch

Důležitou veličinou charakterizující makropórovité, nepórovité a práškové látky je specifický povrch. Jedná se o plochu povrchu vztáženou na jednotku hmotnosti a vyjadřuje se v $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Neporézní látky mívají poměrně malý vnější specifický povrch a velikost vnitřního povrchu je zanedbatelná. Porézní látky mohou mít tak velký vnitřní povrch, že naopak jejich vnější povrch je zanedbatelný. [35], [36]

Pro plnivo s částicemi o přesném kulovém tvaru je měrný povrch P dán vztahem (Rovnice 3) [9]:

$$P = \frac{\pi d^2}{\frac{4}{3} * \frac{\pi d^3 \rho}{8}} = \frac{6}{d\rho} \quad (3)$$

Kde: d - průměr částic (m)

ρ - hustota plniva (kg m^{-3})

Protože částice plniv nemají zcela kulový tvar, vytvářejí agregáty a jejich povrch není homogenní, stanovuje se specifický povrch metodou **BET** (Brunauer – Emmet – Teller). Stanovuje se vlastně množství dusíku, které se rovnoběžně absorbuje na plnivu při teplotě mírně nad bodem varu N_2 ($-150 \text{ }^\circ\text{C}$) a přepočte se na monomolekulární vrstvu. Neaktivnější světlá plniva mají měrný povrch až $300 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. [9], [31]

Tab. 2: Klasifikace světlých plniv podle hodnoty měrného povrchu stanovené metodou BET [31]

Měrný povrch BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Plnivo
< 10	Neaktivní
10-60	Semiaktivní
60-100	Aktivní
>100	Velmi aktivní

Nejrychlejší je stanovení metodou **adsorpce jodu**. Výsledek je v mg.g^{-1} obecně však nelze přepočítat na $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Nověji se ujala metoda **CTAB**. Je založena na adsorpci

cetyltriethylamoniumbromidu na plnivo. Je považována za lepší než adsorpce jodu a výsledek metody je v $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. [31]

Adsorpce, desorpce polymerů plnivem

Umožňuje studovat působení povrchových potenciálů a kvantifikovat vztah chemického složení a struktury plniva na výslednou konformaci molekul. Při adsorpci polymerního řetězce na pevném povrchu se změna volné entalpie adsorpce rovná změně solvatační entalpie adsorbovaných segmentů řetězce. Počet segmentů polymeru adsorbovaných na pevném povrchu roste s jeho drsností.

K desorpci řetězců je nutné zrušit vzniklé fyzikální vazby mezi segmenty kaučukových řetězců a pevným povrchem plniva. Protože pravděpodobnost tohoto děje klesá s rostoucí délkou řetězce, je při stejné teplotě desorbováno z povrchu plniva méně polymeru (kaučuku), než bylo předtím adsorbováno (projeví se hystereze adsorpce). Chování během desorpce je přímým důkazem fyzikální povahy adsorpce kaučuků na povrchu plniv. [1]

Adsorpce minerálních plniv

Světlá plniva obsahují často volnou nebo vázanou vodu. Volnou vodou či vlhkostí se rozumí obsah vody adsorbované na povrchu, která je v rovnováze se vzdušnou vlhkostí a určuje se při 105 °C. Při nadměrné vlhkosti mohou vznikat obtíže při míchání (dochází např. k hrudkování, lepení na válce), i při zpracování (vulkanizáty jsou pórovité) a zkracuje se životnost pryže (zhoršená odolnost proti tepelnému stárnutí). Vlhkost proto u světlých plniv nemůže přesáhnout stanovenou maximální hodnotu. [3]

Povrchové vlastnosti amorfní siliky, které jsou považovány za oxidačně adsorpční, v mnoha případech závisejí na přítomnosti křemičitých skupin. Dostačující koncentrace těchto skupin způsobuje hydrofilní povrch. Hydroxylové skupiny reagují jako centra molekulární adsorpce a při jejich specifické interakci s adsorbenty jsou schopny vytvářet vodíkové vazby s –OH skupinami. [30]

5 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem diplomové práce je studium povrchu zvolených minerálních plniv (siliky, kaolinu, vápence a talku) povrchově upravených dimethylsulfonem (DMSO_2) pomocí termogravimetrické analýzy (TGA). Dalším cílem je sledování vlivu těchto plniv na vulkanizační charakteristiky kaučukových směsí a tahových vlastností plněných vulkanizátů.

Mezi hlavní cíle diplomové práce patří:

- 1) Zpracování literární rešerže na dané téma.
- 2) Měření vlastností povrchu minerálních plniv.
- 3) Odzkoušení plniv v kaučukových směsích.
- 4) Vyhodnocení měření a zformulování závěru.

Vlastnosti povrchu plniv, kaučukových směsí a vulkanizátů jsou sledovány za použití následujících zkoušek:

- Termo-gravimetrická analýza – TGA Q500
- Vulkanizační charakteristiky – RPA 2000
- Tahové zkoušky – T 2000

II. PRAKTICKÁ ČÁST

6 TESTOVACÍ METODY

6.1 Termogravimetrická analýza (TGA)

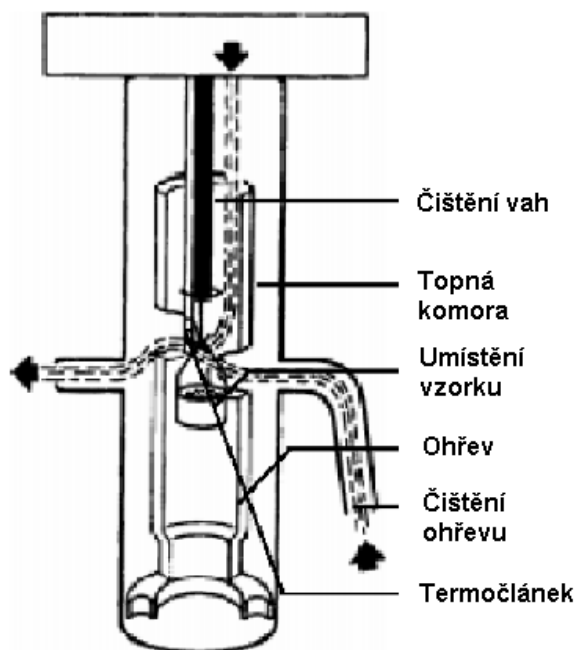
Termogravimetrická analýza nebo zkráceně termogravimetrie je termická analýza, která kvantitativně sleduje změnu hmotnosti (přírůstek, úbytek) vzorku na základě řízené atmosféry. Umožňuje měření fyzikálních vlastností látek v závislosti na teplotě. [38],

[40], [42]



Obr. 19: TA Instruments TGA Q500 [41]

Jedná se o systém využívající vertikální váhy (Obr. 20) pracující v rozsahu od laboratorní teploty do 1000 °C. Přístroj využívá i technologie Hi-ResTM TGA (termogravimetrie s vysokým rozlišením), která zvyšuje citlivost metody v případě na sebe navazujících termických rozkladů vzorku. [41]



Obr. 20: Vertikální konstrukce TGA [42]

Termogravimetrické měření ovlivňuje řada faktorů plynoucích z [42]:

- konstrukce přístroje a z konstrukčního materiálu,
- provedení experimentu (rychlost ohřevu, přenos tepla, atmosféra reakčního prostoru a proudění plynu, způsob měření teploty atd.),
- z fyzikálních a chemických vlastností vzorku (hmotnost, velikost a geometrie částic, způsob úpravy a historie materiálu).

Výsledkem měření je termogravimetrická křivka, která uvádí okamžitou hmotnost vzorku v závislosti na teplotě a čase. Tvar křivky je ovlivněn rychlostí ohřívání. Čím vyšší je rychlost ohřevu, tím užší je teplotní interval, ve kterém probíhá změna hmotnosti. Některé přístroje zaznamenávají vedle termogravimetrické křivky také její první derivaci (DTG), která umožní lepší rozlišení jednotlivých procesů. [42]

6.2 Měření vulkanizačních charakteristik

Vulkanizační charakteristiky byly stanoveny na přístroji Rubber Proces Analyzer 2000 (RPA 2000). RPA 2000 je pokročilý testovací přístroj, který slouží k vyhodnocování vlastností kaučukových směsí i vulkanizátů. (Obr. 21). Vysoká citlivost RPA umožňuje zjištění i malé změny v typu a úrovni složek. [44]



Obr. 21: Rubber Process Analyzer 2000 [44]

RPA nahrazuje mnoho tradičních technik díky:

- Zvýšenému testu účinnosti a kvality
- Snížení nákladů na zkoušky

Odstraňuje mnoho navazujících výrobních problémů:

- Zvýšení efektivity výroby
- Výrazné snížení odpadu a oprav

Zařízení je složeno ze dvou na sebe kolmých hlav, které tvoří dutinu formy. Doprostřed hlavy se vkládá vzorek, který je vyseknut na sekačce (Obr. 22). Po vložení vzorku se horní hlava spustí na spodní hlavu. Spodní hlava během zkoušky osciluje a tím způsobuje smykovou deformaci vzorku. [44], [45]



Obr. 22: Sekačka R 2000 [45]

Při vulkanizaci se mění vlastnosti vzorku a také odpor materiálu vůči oscilujícímu vzorku. Tímto se taktéž mění kroutící moment a tyto změny jsou zaznamenávány do grafu jako závislost kroutícího momentu na době vulkanizace – tzv. vulkanizační křivka.

Z ní lze stanovit vulkanizační charakteristiky [1], [43]:

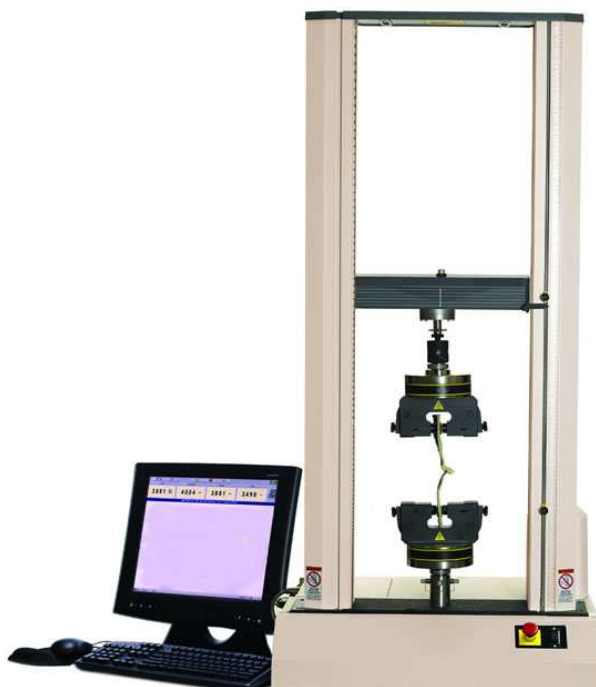
- M_L – *minimální kroutící moment (dN.m)* – kroutící moment kaučukové směsi při teplotě vulkanizace
- M_H – *maximální kroutící moment (dN.m)* – kroutící moment z vulkanizovaného vzorku
- t_{s2} – *zpracovatelská bezpečnost (min)* – doba od uzavření dutiny formy po čas, při kterém dojde ke vzrůstu kroutícího momentu o 2 dN.m nad hodnotu M_L
- t_{90} – *doba vulkanizace (min)* – čas odpovídající dosažení 90 % rozdílu $M_H - M_L$
- $\tan \delta$ – *ztrátový faktor (-)* – charakterizuje disipaci energie při cyklických deformacích

6.3 Tahové zkoušky

Tahová zkouška je prováděna na trhacím stroji T 2000 (Obr. 23) a je založena na principu protahování zkušebního tělesa ve směru své hlavní podélné osy konstantní rychlostí do jeho porušení nebo okamžiku, kdy napětí v tahu nebo protažení dosáhnou předem zvolené hodnoty. V průběhu zkoušky se zaznamenává síla a prodloužení vzorku, ze kterých se získá tzv. tahová křivka. [12], [38]

Termíny z tahové zkoušky [1]:

- Tažnost – maximální hodnota poměrného prodloužení dosažená při přetržení
- Pevnost v tahu – maximální napětí dosažené při přetržení
- Tahový součin – součin pevnosti a tažnosti
- Modul – poměrné napětí v tahu při poměrné deformaci



Obr. 23: Trhací stroj [39]

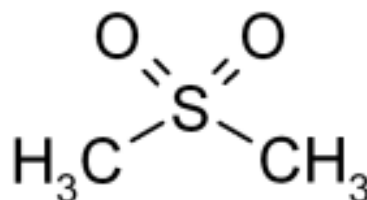
7 PŘÍPRAVA SMĚSÍ A VULKANIZÁTŮ

7.1 Použité materiály

Ke všem zkouškám byly použity tyto plniva:

- Kalcinovaný kaolin Filemon P₀₅
- Srážená silika KS 408
- Talek
- Vápenec

Každé z těchto plniv se modifikovalo modifikačním činidlem dimethylsulfonem DMSO₂ (Obr. 24). Dimethylsulfon je organická sloučenina síry, dobře rozpustná ve vodě, která se používá v doplňcích stravy určených na potíže s klouby. Jeho teplota tání je 109 °C a teplota varu 238 °C. [46]



Obr. 24: Dimethylsulfon [46]

7.2 Příprava směsí na TGA

Na stanovení TGA bylo připraveno 22 vzorků (Tab. 3,4,5,6). Měření se provádělo na přístroji TGA Q500 v laboratořích ÚIP FT UTB ve Zlíně.

Termogravimetrická analýza u vzorků DMSO₂, DMSO₂ + H₂O, K, S, T, V byla stanovena tak, že se nepatrné množství vzorku dalo na platinový kelímek, který byl vložen do přístroje TGA. Měření probíhalo při ohřevu 10 °C za minutu až do 250 °C.

Vzorky K-5, K-10, S-5, S-10, T-5, T-10, V-5 a V-10 se k měření připravily tak, že se navázila směs plniva a DMSO₂ (5 nebo 10%). Každá tato směs byla důkladně rozetřena v třecí misce a malé množství vzorku bylo vloženo do kelímku a pak do přístroje. Měření probíhalo při ohřevu 30 °C za minutu do 150 °C a při této teplotě 2 hodiny.

Vzorky KS-5, KS-10, SS-5, SS-10, TS-5, TS-10, VS-5 a VS-10 . Tyto vzorky se připravily navážením plniva a DMSO₂ o koncentraci 5 a 10 % na plnivo. Jednotlivé směsi se daly do uzavíratelné nádoby a nechaly v sušárně při teplotě 150 °C po dobu 2 hodin. Po uplynutí doby se vzorky nechaly zchladnout, odebralo se malé množství vzorku a vložilo do přístroje. Termogravimetrická analýza probíhala při ohřevu 10 °C za minutu do 250 °C.

Tab. 3: Označení směsí DMSO₂ a kaolinu

Označení směsi	Popis směsi
DMSO ₂	Čistý DMSO ₂
DMSO ₂ + H ₂ O	Rozpuštěný DMSO ₂ ve vodě
K	Nemodifikovaný kaolin
K-5	Modifikovaný kaolin s 5 % DMSO ₂
KS-5	Modifikovaný kaolin s 5 % DMSO ₂ ze sušárny
K-10	Modifikovaný kaolin s 10% DMSO ₂
KS-10	Modifikovaný kaolin s 10% DMSO ₂ ze sušárny

Tab. 4: Označení směsí siliky

Označení směsi	Popis směsi
S	Nemodifikovaná silika
S-5	Modifikovaná silika 5 % DMSO ₂
SS-5	Modifikovaná silika 5 % DMSO ₂ ze sušárny
S-10	Modifikovaná silika 10 % DMSO ₂
SS-10	Modifikovaná silika 10 % DMSO ₂ ze sušárny

Tab. 5: Označení směsí talku

Označení směsi	Popis směsi
T	Nemodifikovaný talek
T-5	Modifikovaný talek 5 % DMSO ₂
TS-5	Modifikovaný talek 5 % DMSO ₂ ze sušárny
T-10	Modifikovaný talek 10 % DMSO ₂
TS-10	Modifikovaný talek 10 % DMSO ₂ ze sušárny

Tab. 6: Označení směsí vápence

Označení směsi	Popis směsi
V	Nemodifikovaný vápenec
V-5	Modifikovaný vápenec 5 % DMSO ₂
VS-5	Modifikovaný vápenec 5 % DMSO ₂ ze sušárny
V-10	Modifikovaný vápenec 10 % DMSO ₂
VS-10	Modifikovaný vápenec 10 % DMSO ₂ ze sušárny

7.3 Příprava směsi na stanovení vulkanizačních charakteristik

Mícháním na dvouválci bylo připraveno 12 směsí s označením K, K-5, K-10, S, S-5, S-10, T, T-5, T-10, V, V-5, V-10. Jednotlivé směsi byly připraveny podle receptury (Tab. 7) a měly stejné složení a stejné množství přísad. Lišily se pouze v typu plniva.

Tab. 7: Receptura kaučukové směsi

Přísada	Množství [DSK]	Navážka mN [g]	Čas přidávání složek [min]
Kralex SBR 1500 (Synthos)	100	356,12	30
Plnivo	30	106,84	28
Stearin	1	3,56	20
ZnO	5	17,80	18
MTBS	1,2	4,28	13
MBT	0,7	2,50	12
DPG	0,5	1,78	11
Síra	2	7,12	5
Celkem	140,4	500,00	0

Míchání směsi:

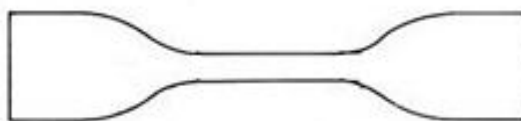
- 1) Jednotlivé složky směsi byly naváženy podle receptury.
- 2) Štěrbina mezi válci byla nastavena na 2 – 3 mm.
- 3) Po zapnutí dvouválce se složky přidávaly v přesném pořadí a čase.
- 4) V průběhu míchání byla směs neustále prožívána, aby se jednotlivé složky dostatečně promíchaly.
- 5) Po dokončení míchání se směs nechala odležet minimálně 1 den.

Takto připravené kaučukové směsi se použily ke stanovení vulkanizačních charakteristik na RPA 2000.

7.4 Příprava vulkanizátů k tahovým zkouškám

Z připravených kaučukových směsí byly získány vulkanizáty a to lisováním na hydraulickém lisu při teplotě 150 °C. Lisování probíhalo mezi ocelovými deskami, kde byl navíc umístěn rámeček o velikosti 125 x 125 x 2 mm. Lisování probíhalo po dobu optima vulkanizace, která byla stanovena na přístroji RPA 2000. K této době (t_{90}) bylo připočteno 5 minut. Od každého typu plniva byly zhotoveny 3 destičky.

K tahovým zkouškám byly z vylisovaných destiček vyseknuty lopatky (Obr. 25). Celkem bylo vyseknuto 12 lopatek kaolinu, 12 lopatek K-5, 12 lopatek K-10 a stejný počet byl připraven i u ostatních plniv.



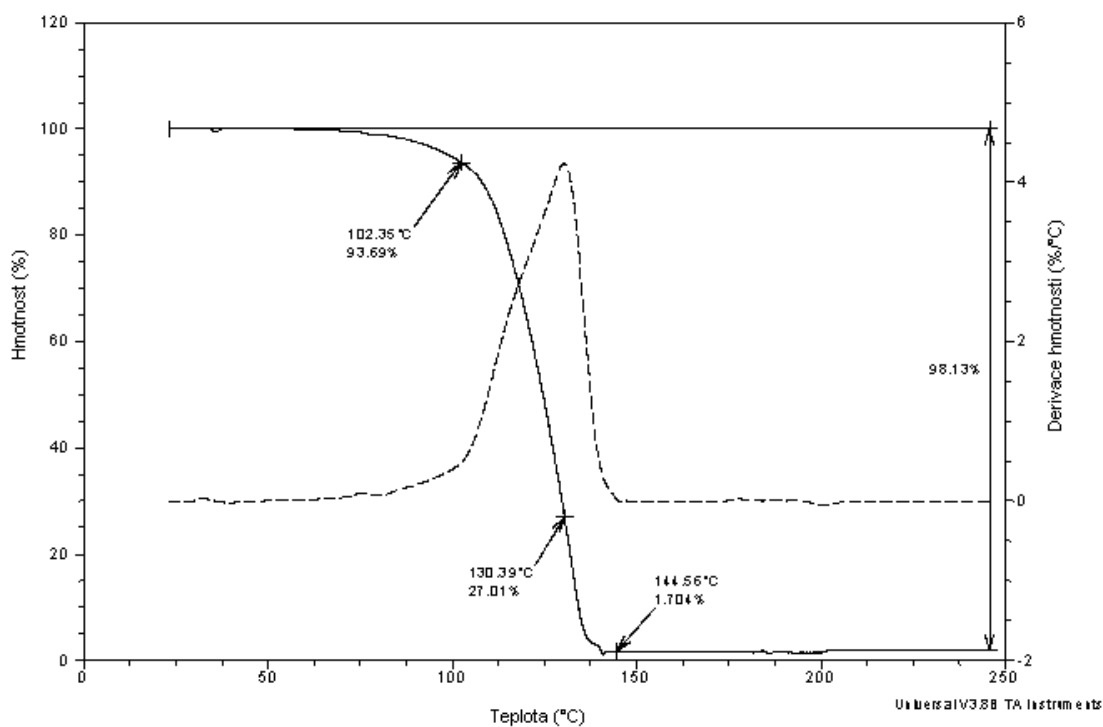
Obr. 25: Zkušební těleso (lopátka) pro tahovou zkoušku [47]

Tahové zkoušky byly provedeny na trhacím stroji T 2000. Zkušební těleso se vložilo do trhacího stroje tak, aby bylo zabezpečeno symetrické upnutí lopatky. Spustil se chod stroje a průběžně docházelo k zaznamenávání změn délky zkušebního tělesa a síly po celou dobu zkoušky.

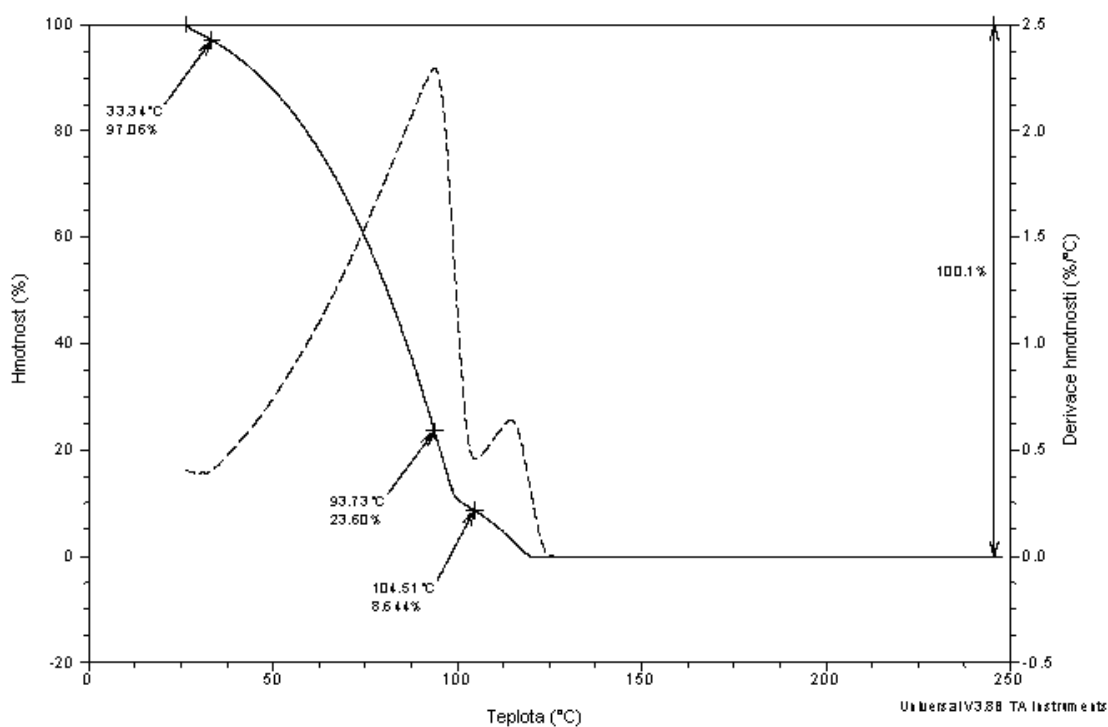
8 VÝSLEDKY A DISKUSE

8.1 TGA

Termogravimetrická analýza se prováděla na přístroji TGA Q 500. Směsi K-5, K-10, S-5, S-10, T-5, T-10, V-5, V-10 se měřily do 150 °C a při této teplotě 2 hodiny. Tím se nasimuloval děj, který se uskutečnil v sušárně. Směsi KS-5, KS-10, SS-5, SS-10, TS-5, TS-10, VS-5, VS-10 se na TGA měřily do 250 °C, aby se zjistilo množství DMSO₂, které na povrchu po modifikaci v sušárně zůstalo.

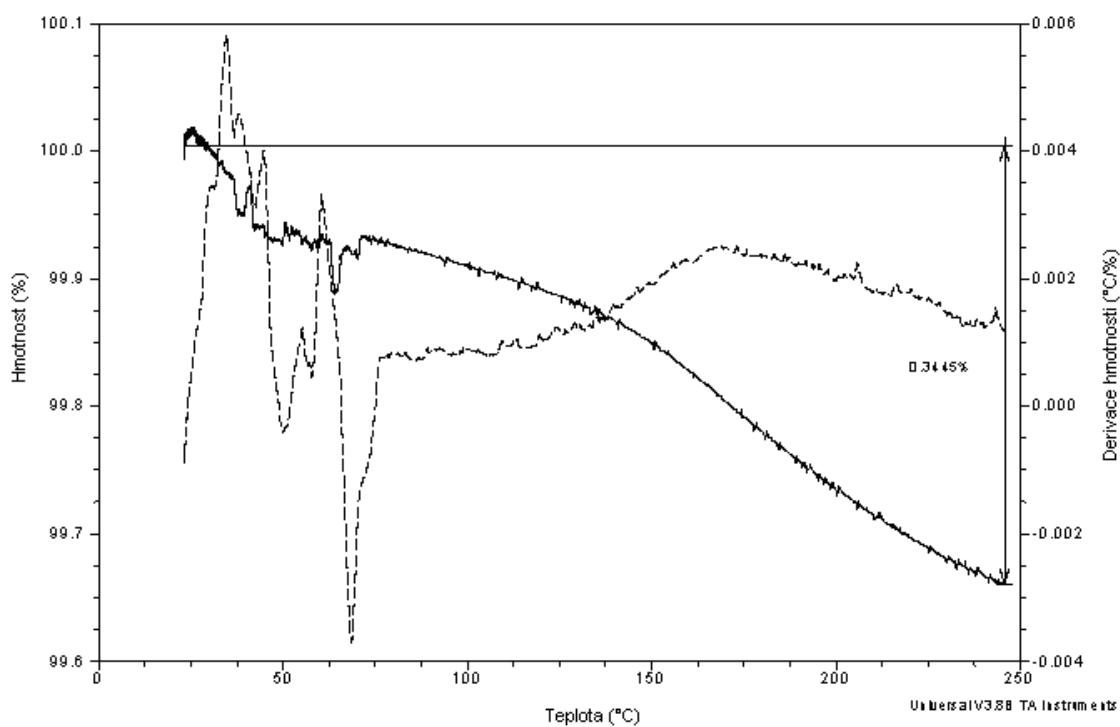


Obr. 26: Úbytek hmotnosti čistého DMSO₂

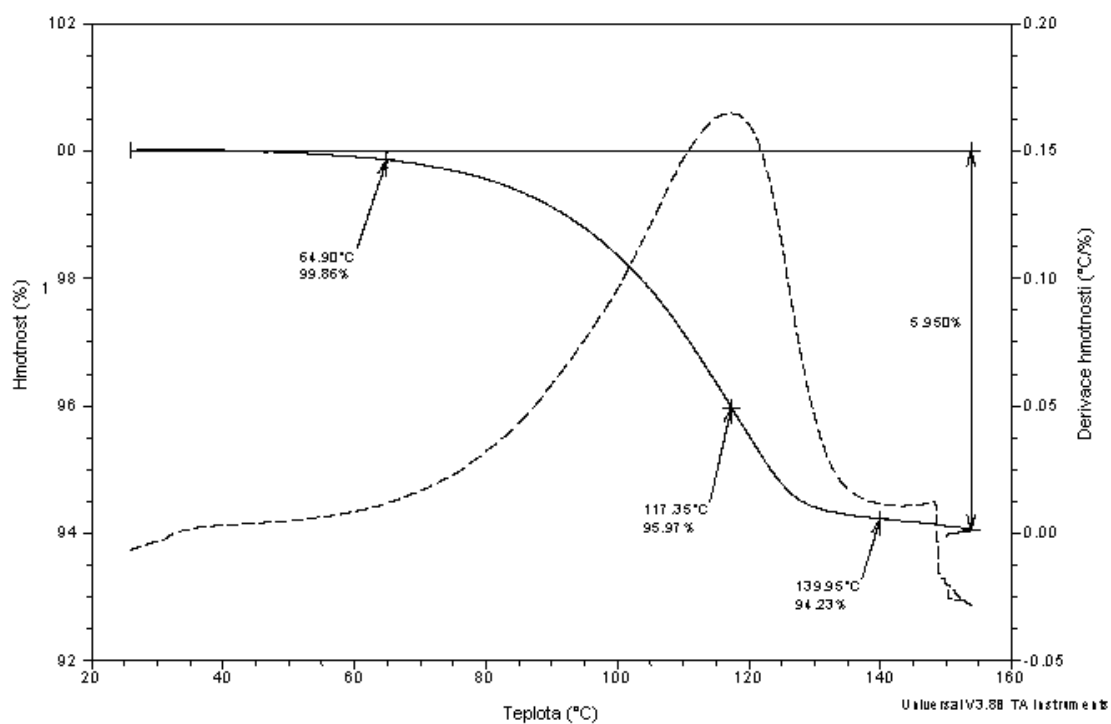


Obr. 27: Úbytek hmotnosti $\text{DMSO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

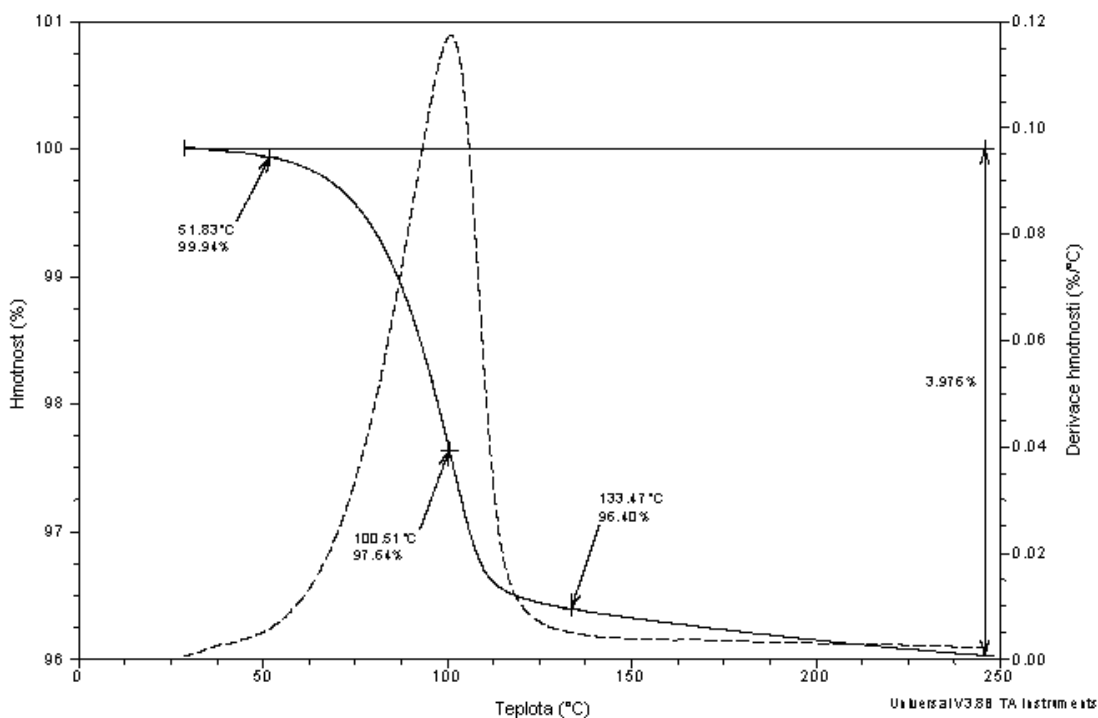
Obr. 26 a 27 ukazuje úbytek hmotnosti čistého modifikátoru DMSO_2 a modifikátoru s přidavkem H_2O . DMSO_2 má teplotu tání $109\text{ }^\circ\text{C}$, proto jeho hmotnost začíná klesat v okolí teploty $102,35\text{ }^\circ\text{C}$. Konec úbytku hmotnosti je při $144,56\text{ }^\circ\text{C}$ a bod maximální rychlosti rozkladu reakce se nachází při teplotě $130,39\text{ }^\circ\text{C}$. Přičemž celkový úbytek hmotnosti DMSO_2 je $98,13\%$. Přídavek H_2O k modifikátoru způsobuje 100% úbytek. Také dochází ke změně teploty počátku úbytku hmotnosti, který je již při teplotě $33,34\text{ }^\circ\text{C}$ a ke změně teploty konci úbytku, který se nachází teplotě $104,51\text{ }^\circ\text{C}$. Teplota rozkladu reakce je také rozdílná, a to $93,73\text{ }^\circ\text{C}$.



Obr. 28: Úbytek hmotnosti čistého kaolinu



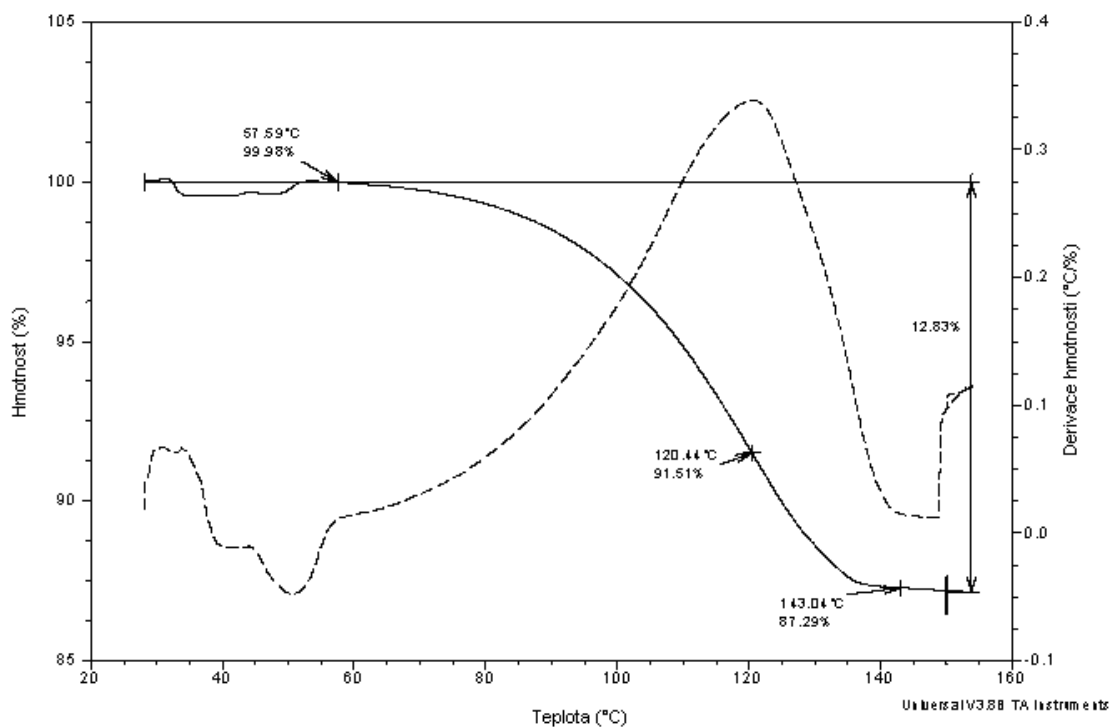
Obr. 29: Úbytek hmotnosti kaolinu modifikovaného 5 % DMSO₂



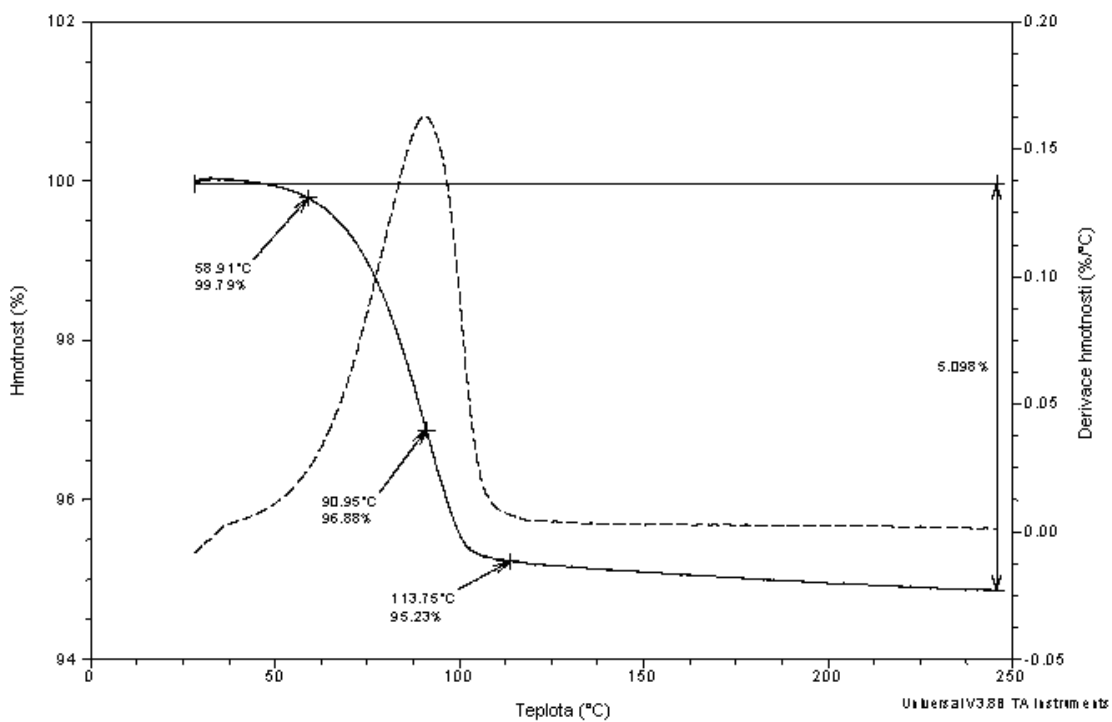
Obr. 30: Úbytek hmotnosti kaolinu modifikovaného 5 % DMSO₂ ze sušárny

Celková desorpce z povrchu čistého kaolinu je 0,3445 %. Z měření TGA směsi K-5 je vidět, že je desorpce 5,950 %. To znamená, že se přídavek 5 % DMSO₂ zcela odpařil, a to i s množstvím vody vázané na povrchu kaolinu. U směsi KS-5, která byla sušena v sušárně, zůstalo na povrchu cca 3,976 % DMSO₂. Z toho vyplývá, že úbytek DMSO₂ při sušení činí zhruba 2 %. Protože na povrchu zůstalo z 5 % celkem velké množství DMSO₂, projevuje se tato modifikace i na dalších prováděných zkouškách.

Hmotnost u směsi K-5 začíná klesat při 64,90 °C, bod maximální rychlosti rozkladu reakce je při 117,35 °C a hodnota klesání hmotnosti končí při teplotě 139,95 °C. U směsi KS-5 úbytek začíná při teplotě 51,83 °C a končí při 133,47 °C. Teplota maximální rychlosti rozkladu reakce je 100,51 °C.



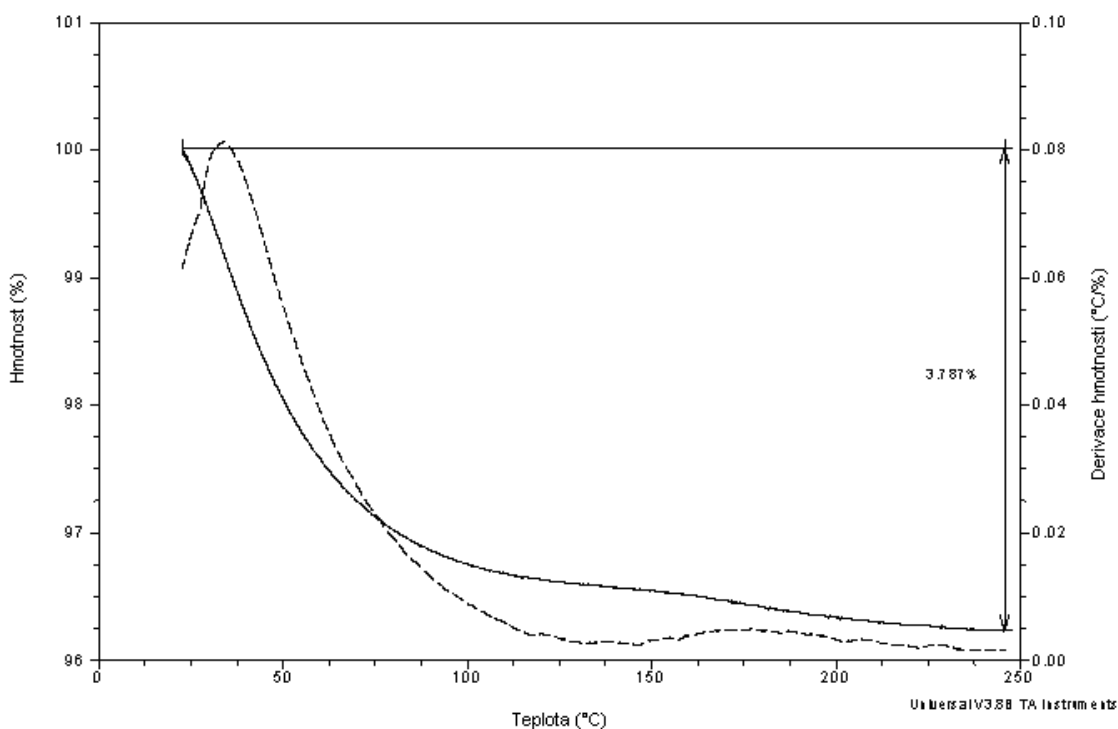
Obr. 31: Úbytek hmotnosti kaolinu modifikovaného 10 % DMSO₂



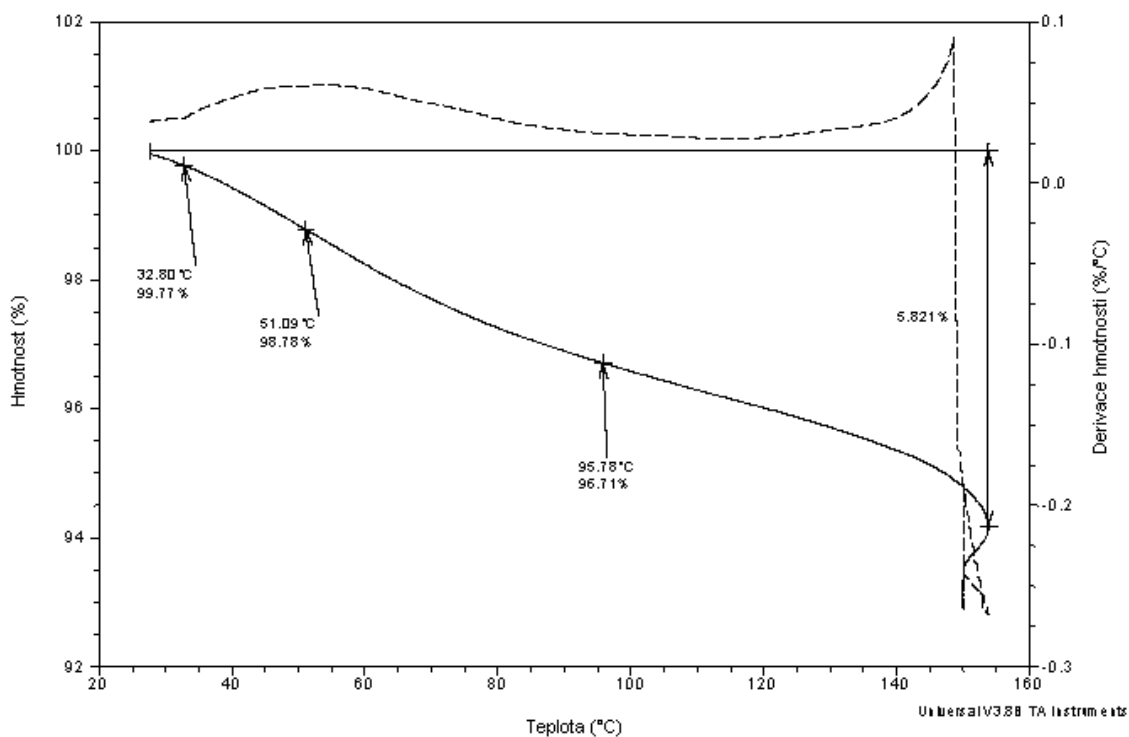
Obr. 32: Úbytek hmotnosti kaolinu modifikovaného 10 % DMSO₂ ze sušárny

U směsi K-10 došlo k úbytku hmotnosti 12,83 %. Tudíž na povrchu nezůstalo žádné množství modifikátoru a navíc došlo k odstranění vzdušné vlhkosti, která se nacházela na povrchu plniva. U směsi KS-10 se naměřil úbytek 5,098 %, což dokazuje, že na povrchu KS-10 zůstala po sušení asi polovina DMSO₂. Množství úbytku hmotnosti je menší, protože byla nádoba v sušárně uzavřená, kdežto kelímek byl při měření TGA otevřený.

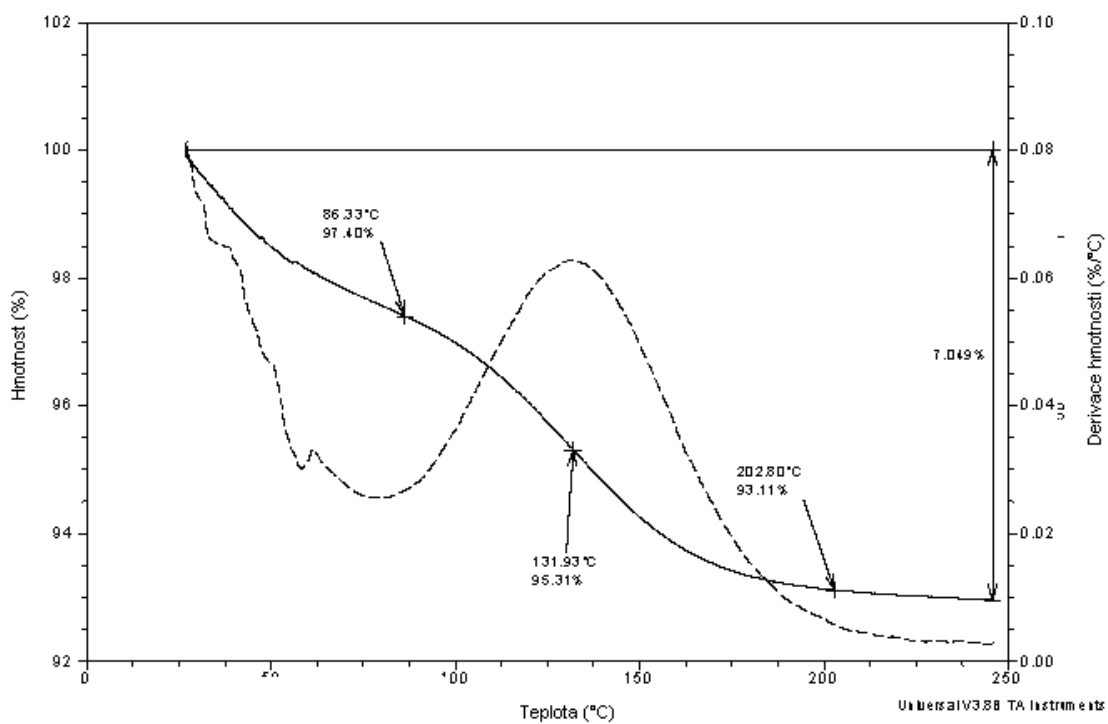
Počáteční teplota úbytku K-10 je 57,59 °C a teplota konce úbytku 143,04 °C. Při teplotě 120,44 °C dochází k max. rychlosti rozkladu reakce. Hmotnost KS-10 začíná klesat při 58,91 °C. Tato teplota se téměř shoduje s počátkem úbytku hmotnosti K-10. Ale konečná teplota úbytku je jiná, ta se ustaluje na teplotě 113,75 °C. Za teploty 90,95 °C dochází k max. rychlosti rozkladu reakce.



Obr. 33: Úbytek hmotnosti čisté siliky



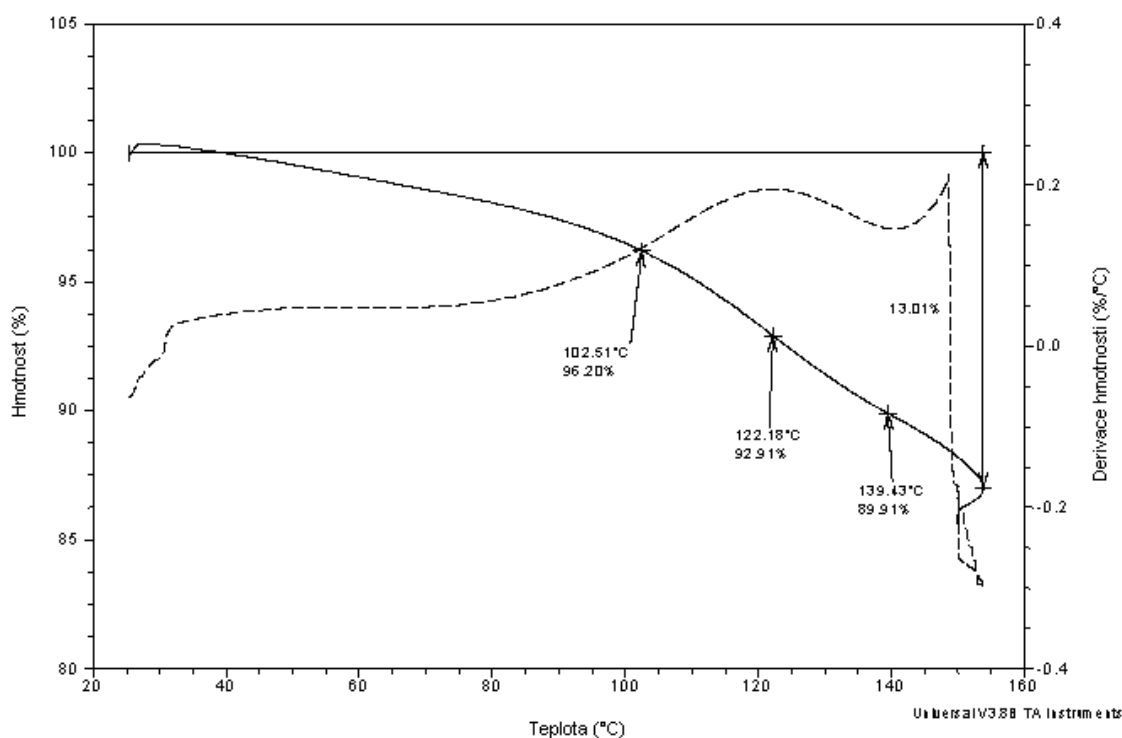
Obr. 34: Úbytek hmotnosti siliky modifikované 5 % DMSO₂



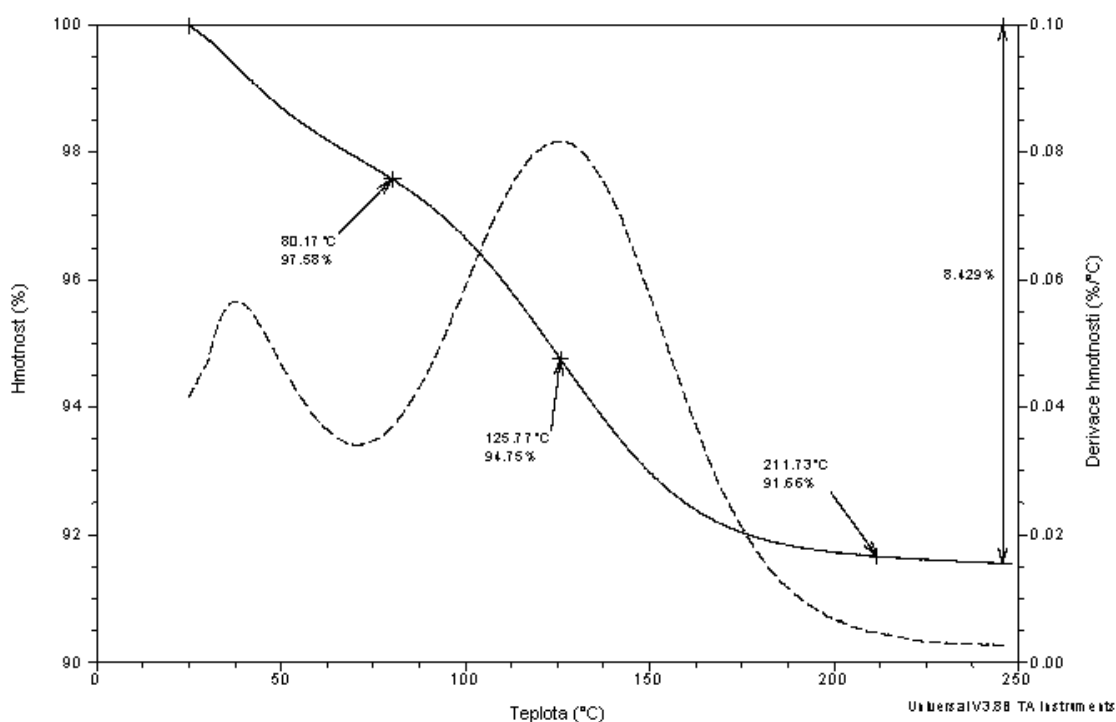
Obr. 35: Úbytek hmotnosti siliky modifikované 5 % DMSO₂ ze sušárny

Čistá silika vykazuje desorpci 3,787 %. Tato hodnota je vysoká z důvodu přítomnosti většího počtu –OH skupin, které jsou hydrofilní a způsobují adsorpci vzdušné vlhkosti. Úbytek u směsi S-5 je 5,821 % (DMSO₂ a vody). Vzorek SS-5 který byl upravený v sušárně má hmotnostní úbytek 7,049 % (jak vzdušné vlhkosti, tak modifikátoru). Toto množství DMSO₂ navázané na povrchu siliky pozitivně ovlivňuje výsledky dalších měření (vulkanizačních charakteristik, tahových vlastností).

Teplota, za které hmotnost S-5 začíná klesat je 32,80 °C a končí při 95,78 %. Teplota 51,09 °C zobrazuje max. rychlost rozkladu reakce. U směsi SS-5 hmotnost klesá za teploty 86,33 °C a končí při 202,80 °C. Maximální rychlost rozkladu reakce je při 131,93 °C.



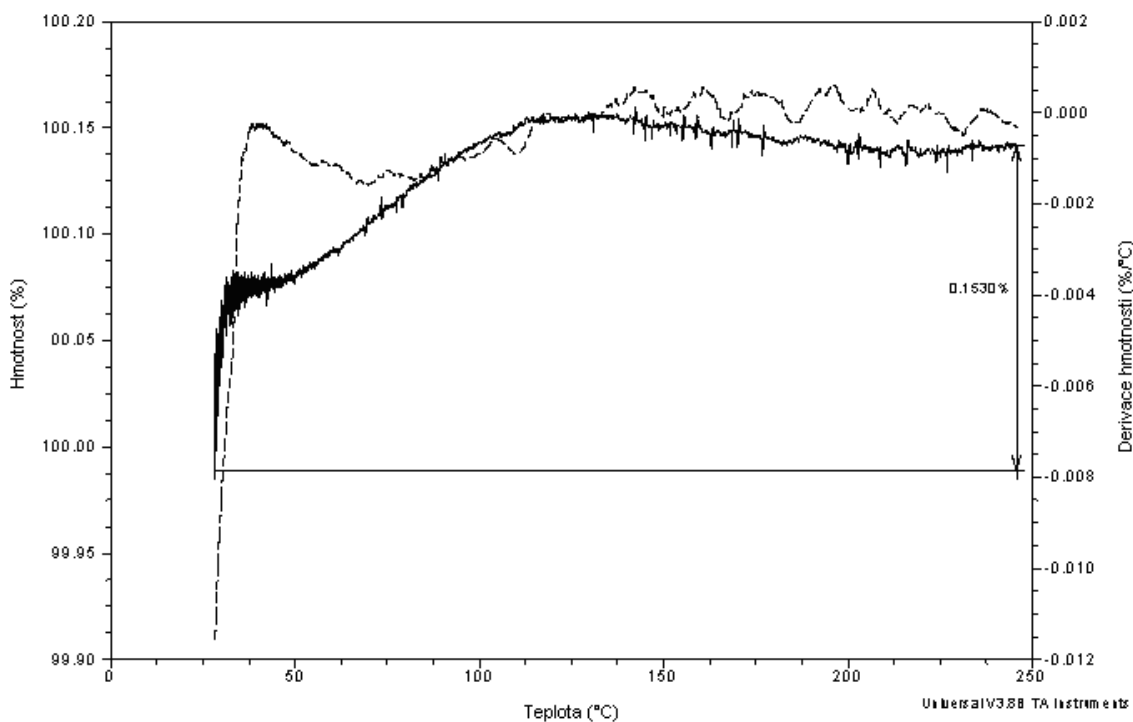
Obr. 36: Úbytek hmotnosti siliky modifikované 10 % DMSO₂



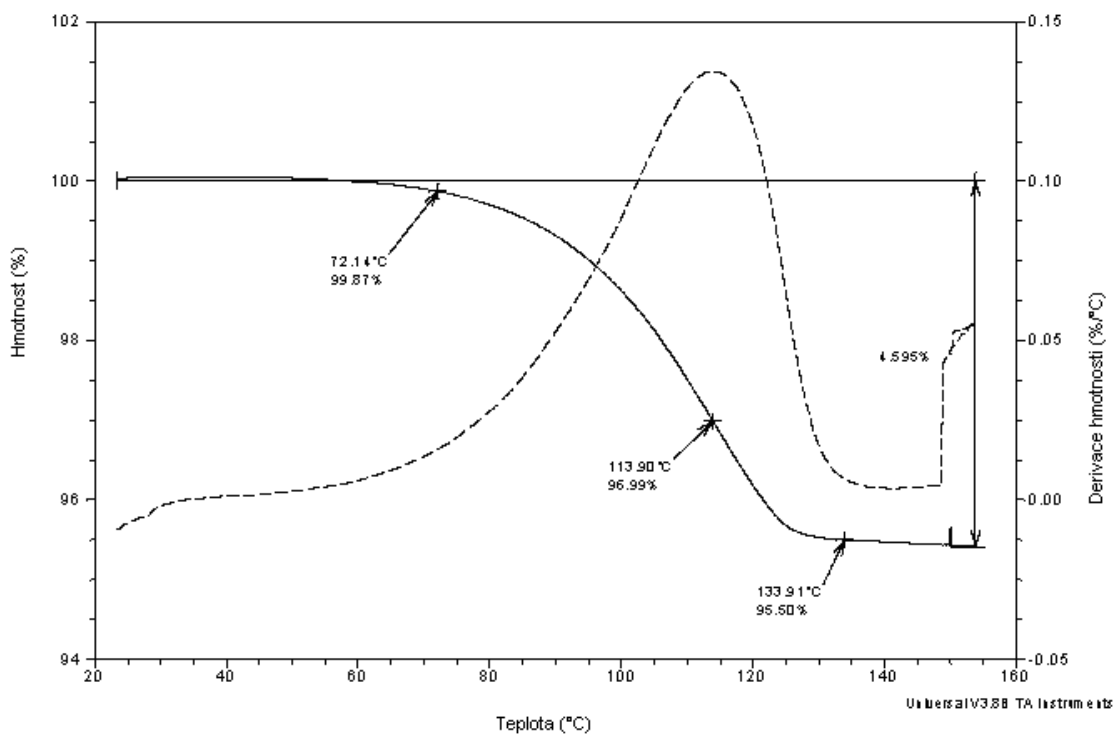
Obr. 37: Úbytek hmotnosti siliky modifikované 10 % DMSO₂ ze sušárny

Na obr. 36 a 37 je vyobrazen vliv přídavku 10 % modifikátoru k silice. Desorpce S-10 se zvyšuje na hodnotu 13,01 %. Dochází zde k úbytku jak přídavku 10 % DMSO₂, tak vázané vody, které je kolem 3 %. Na povrchu směsi SS-10 po vytažení ze sušárny zůstalo 8,429 % DMSO₂. Při sušení tedy docházelo k úbytku hmotnosti 4,581 %.

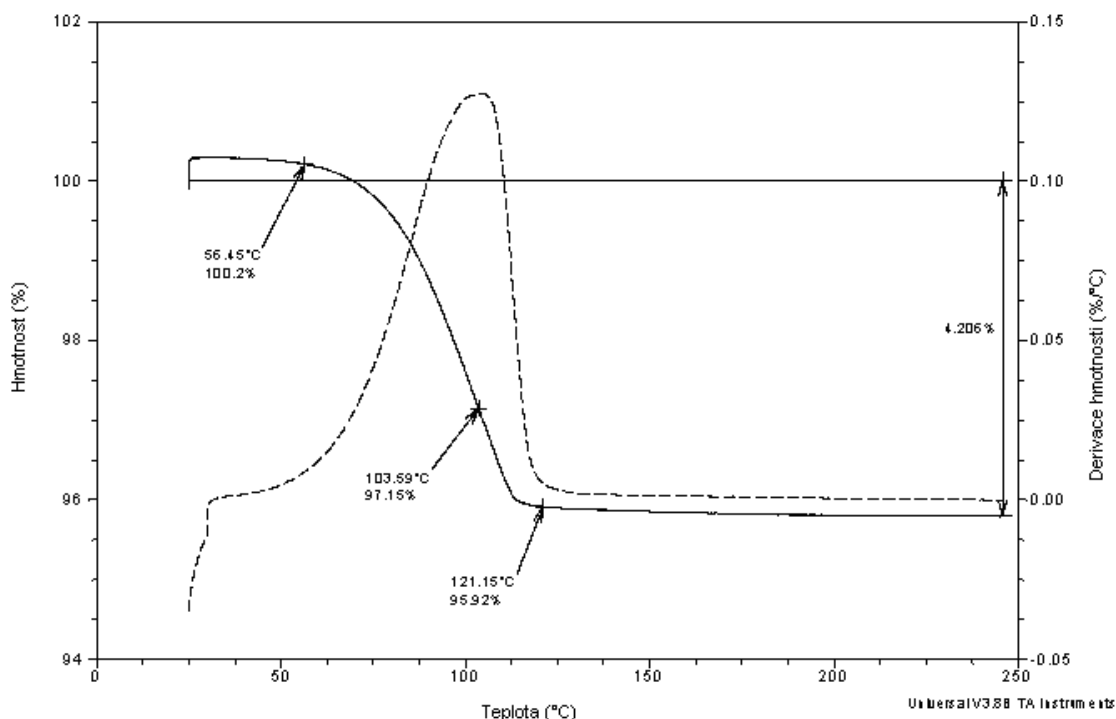
Teplota, kdy začíná hmotnost směsi S-10 klesat je 102,51 °C a konec úbytku je při 139,43 °C. Teplotou max. rychlosti rozkladu reakce je 122,18 °C. Teplota, kdy začíná hmotnost směsi SS-10 klesat je 80,17 °C a teplota konce úbytku 211,73 °C. Max. rychlost rozkladu reakce se nachází při 125,77 °C a úbytku 5,25 %.



Obr. 38: Úbytek hmotnosti čistého talku



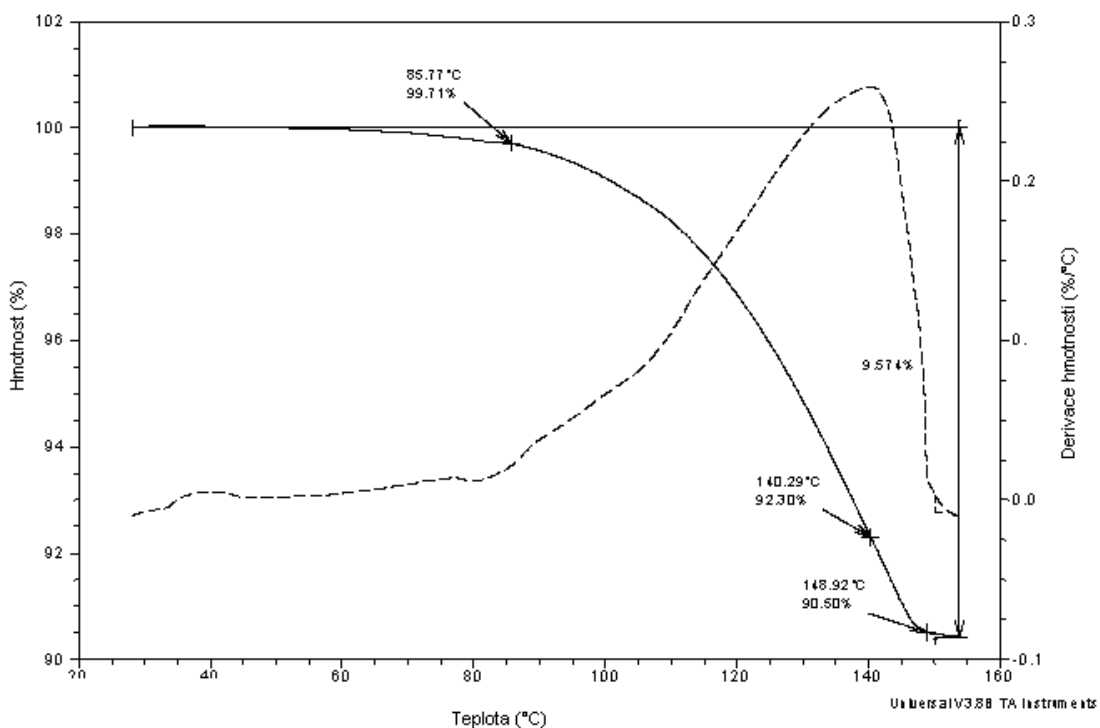
Obr. 39: Úbytek hmotnosti talku modifikovaného 5 % DMSO₂



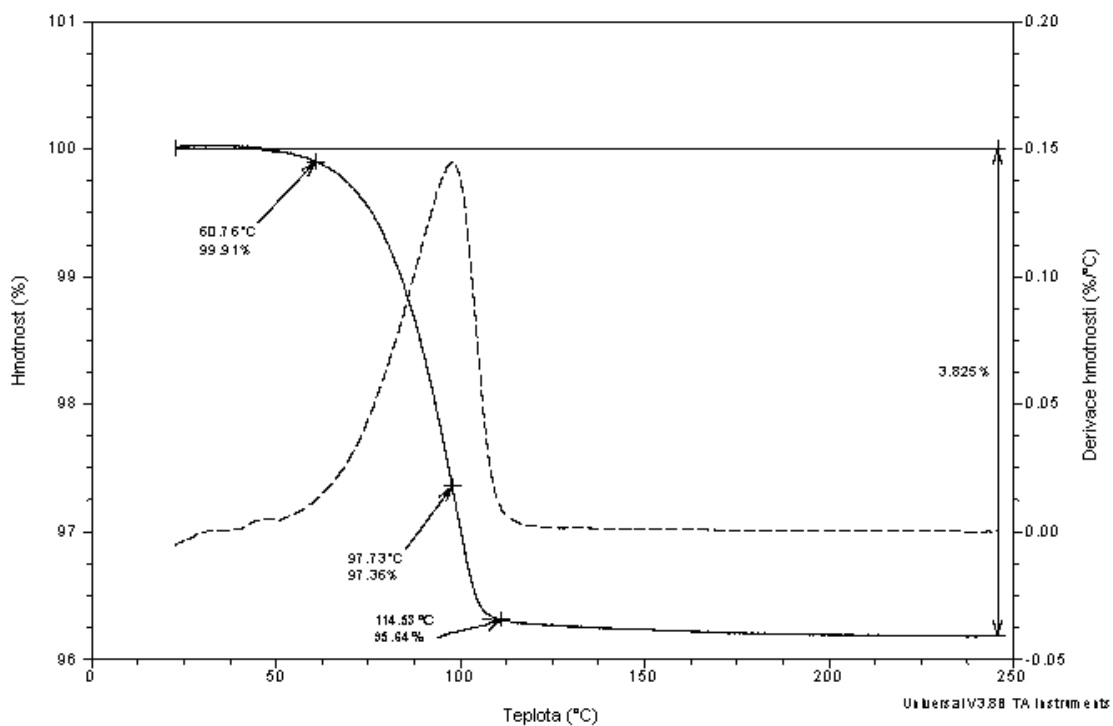
Obr. 40: Úbytek hmotnosti talku modifikovaného 5 % DMSO₂ ze sušárny

Hodnota desorpce čistého talku je 0,1530 %. Desorpce směsi T-5 činí 4,595 %. Na povrchu TS-5 zůstalo po sušení v sušárně 4,206 % DMSO₂. Z Obr. 39 a 40 je tedy zřejmé, že při simulaci sušárny odešlo z povrchu cca 4,5 % DMSO₂ a při sušení v sušárně cca 1 % DMSO₂. Tento malý úbytek pozitivně ovlivňuje některé vlastnosti talku, což vyplývá z dalších zkoušek, které byly prováděny.

Hmotnost T-5 klesá při 72,14 °C a úbytek končí při 133,91 °C. Přičemž teplota max. rychlosti rozkladu reakce je 113,90. U TS-5 je teplota počátku úbytku a konce úbytku hmotnosti 56,45 °C a 121,15 °C. Max. rychlost rozkladu reakce je dána teplotou 103,59 °C.



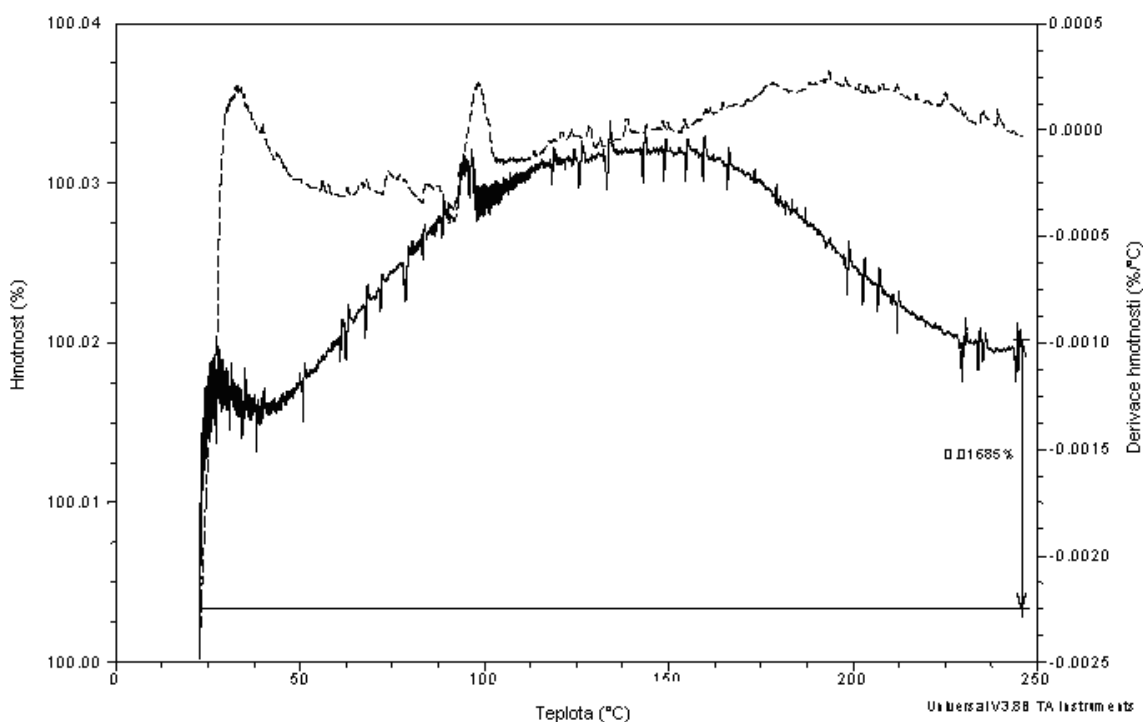
Obr. 41: Úbytek hmotnosti talku modifikovaného 10 % DMSO₂



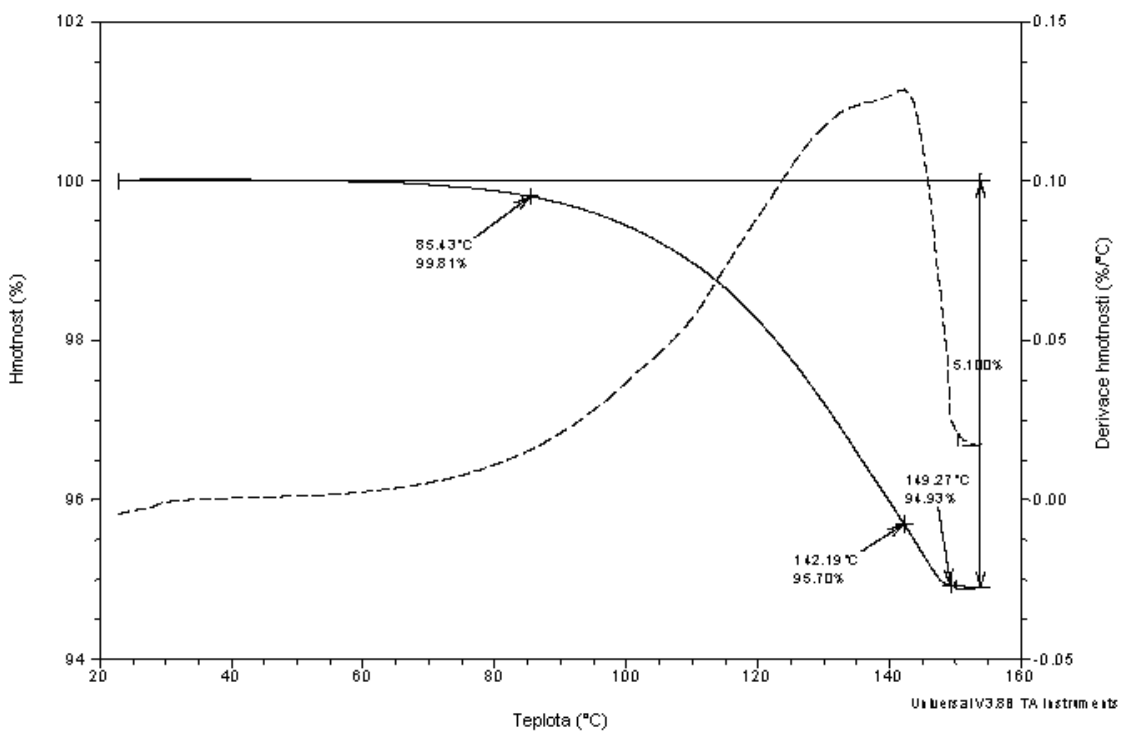
Obr. 42: Úbytek hmotnosti talku modifikovaného 10 % DMSO₂ ze sušárny

Hmotnostní úbytek u vzorku T-10 byl 9,574 % a u vzorku TS-10 cca 3,8 % (Obr. 42), což může znamenat, že po úpravě v sušárně zůstalo na povrchu 3,825 % DMSO_2 .

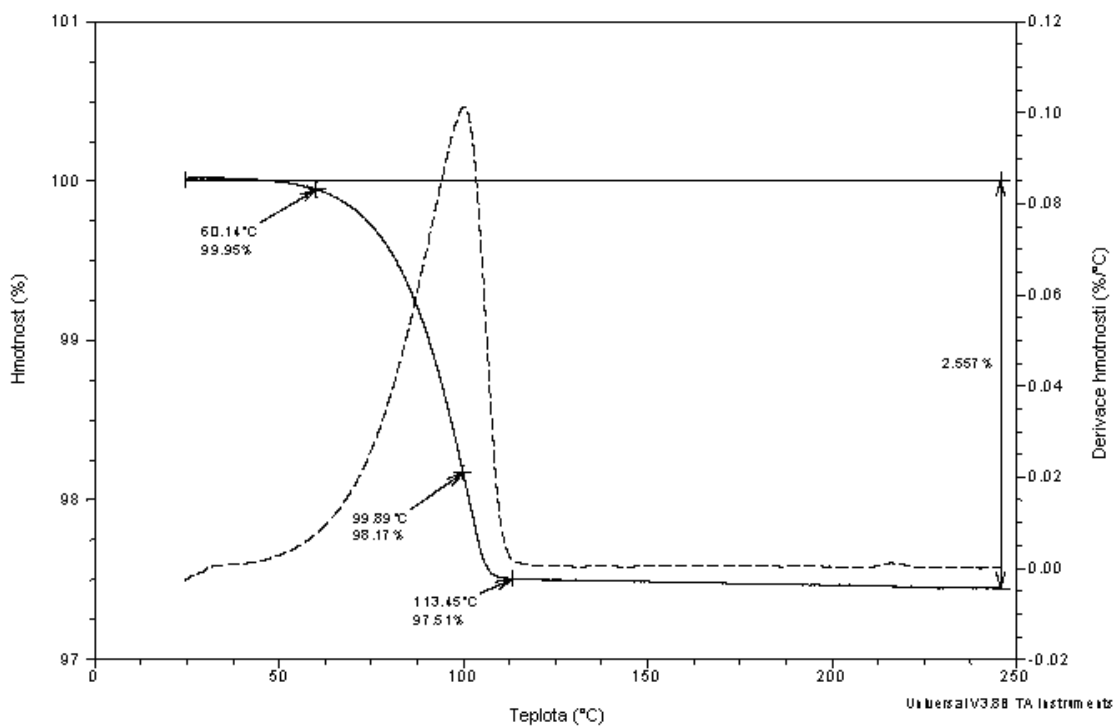
Teplota, kdy hmotnost směsi T-10 začíná pomalu klesat je 85,77 °C a klesání se ustaluje na teplotě 148,92 °C. Maximální rychlost rozkladu reakce je při teplotě 140,29 °C. U směsi TS-10 se desorpce začíná projevovat u teploty 60,76 °C a končí u 114,53 °C. Maximální rychlost rozkladu reakce je při teplotě 97,73 °C.



Obr. 43: Úbytek hmotnosti čistého vápence



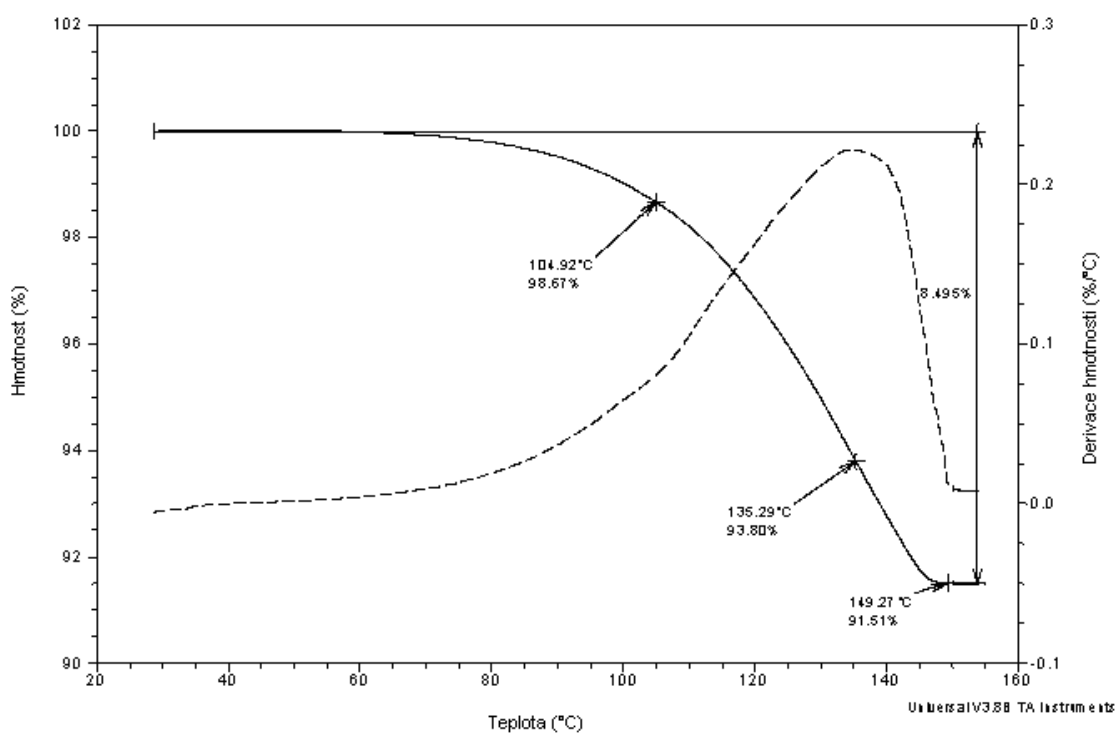
Obr. 44: Úbytek hmotnosti vápence modifikovaného 5 % DMSO₂



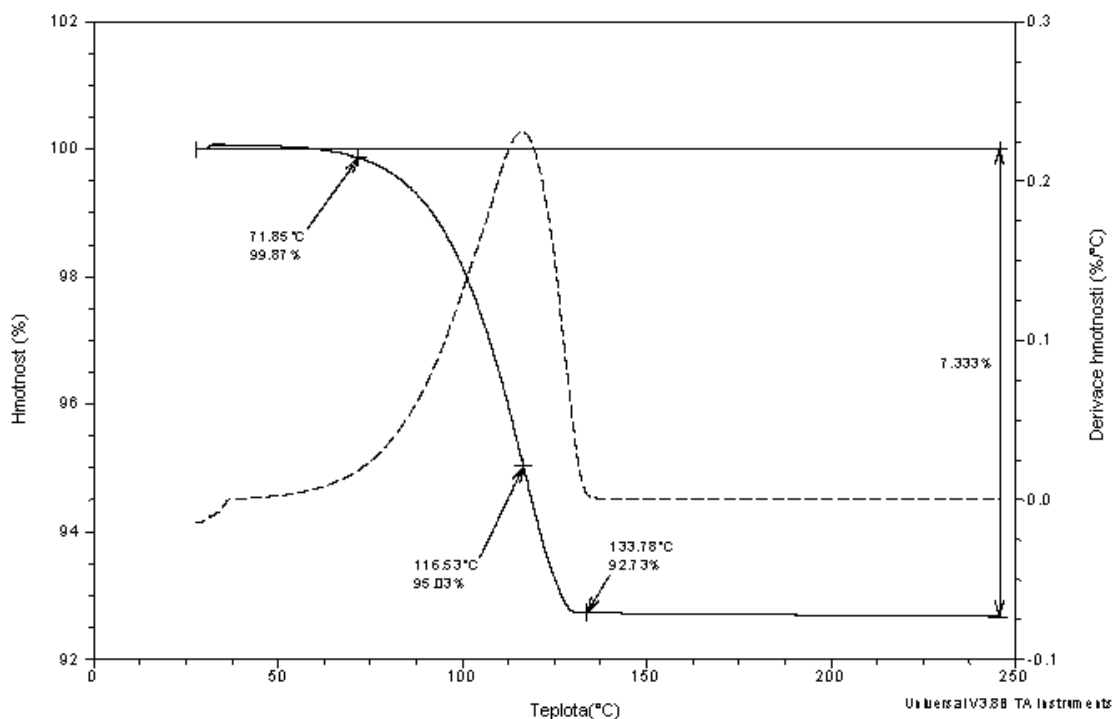
Obr. 45: Úbytek hmotnosti vápence modifikovaného 5 % DMSO₂ ze sušárny

Čistý vápenec má velmi malou hodnotu desorpce. Tato hodnota je 0,01685 %. Z měření TGA směsi V-5 vyplývá, že je úbytek hmotnosti 5,100 %. Z měření směsi TS-5 je vidět, že na povrchu této směsi zůstalo 2,557 % DMSO₂. Což je polovina přídatku tohoto modifikátoru.

Hmotnost V-5 začíná klesat při 85,43 °C a končí při 149,27 °C. Bod, při kterém dochází k maximální rychlosti rozkladu reakce je dán teplotou 142,19 °C. Hmotnost VS-5 začíná klesat za teploty 60,14 °C a konec klesání je při 113,45 °C. Max. rychlost rozkladu reakce je při teplotě 99,89 °C.



Obr. 46: Úbytek hmotnosti vápence modifikovaného 10 % DMSO₂



Obr. 47: Úbytek hmotnosti vápence modifikovaného 10 % DMSO₂ ze sušárny

Směs V-10 vykazuje desorpci 8,495 % a na povrchu tedy zůstává kolem 2 % DMSO₂. U VS-10 je navázáno 7,333 % DMSO₂. Na povrchu vápence tedy zůstává velké množství DMSO₂, a to má pozitivní účinek na vlastnosti této směsi.

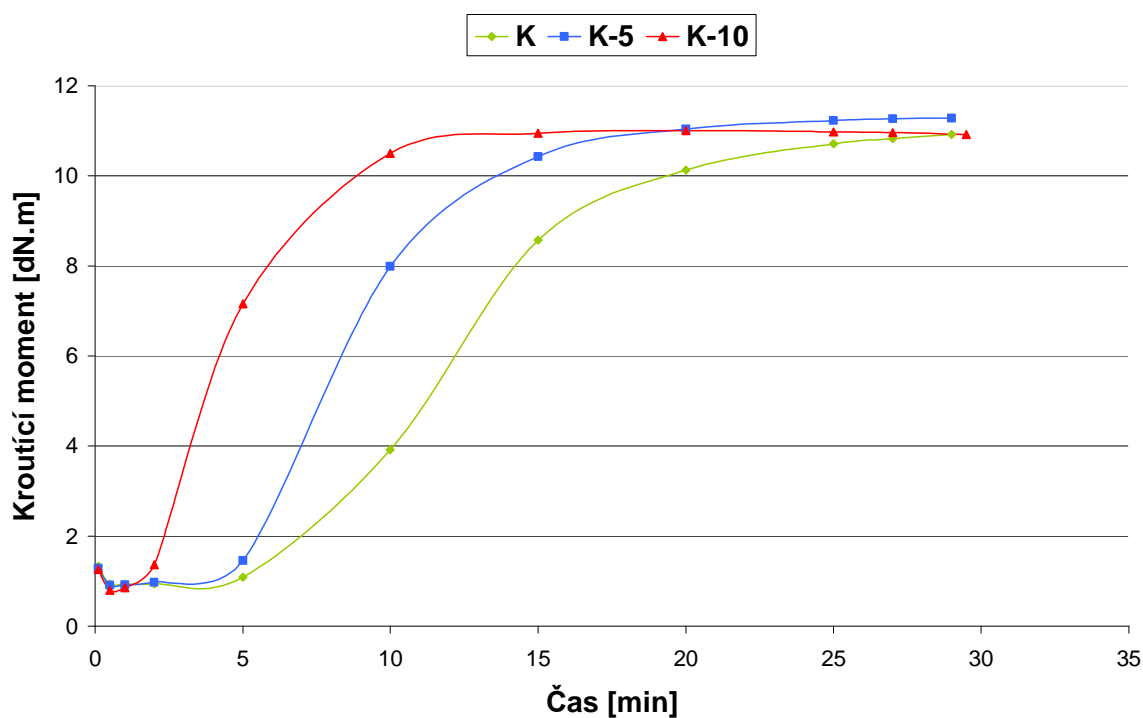
Úbytek směsi T-10 začíná u teploty 104,92 °C a končí u 149,27 °C. K maximální rychlosti rozkladu reakce dochází při 135,20 °C. U TS-10 hmotnost začíná klesat při 71,85 °C a klesání hmotnosti se ustaluje při 133,78 °C. Maximální rychlost rozkladu reakce je při teplotě 116,53 °C.

8.2 Vulkanizační charakteristiky

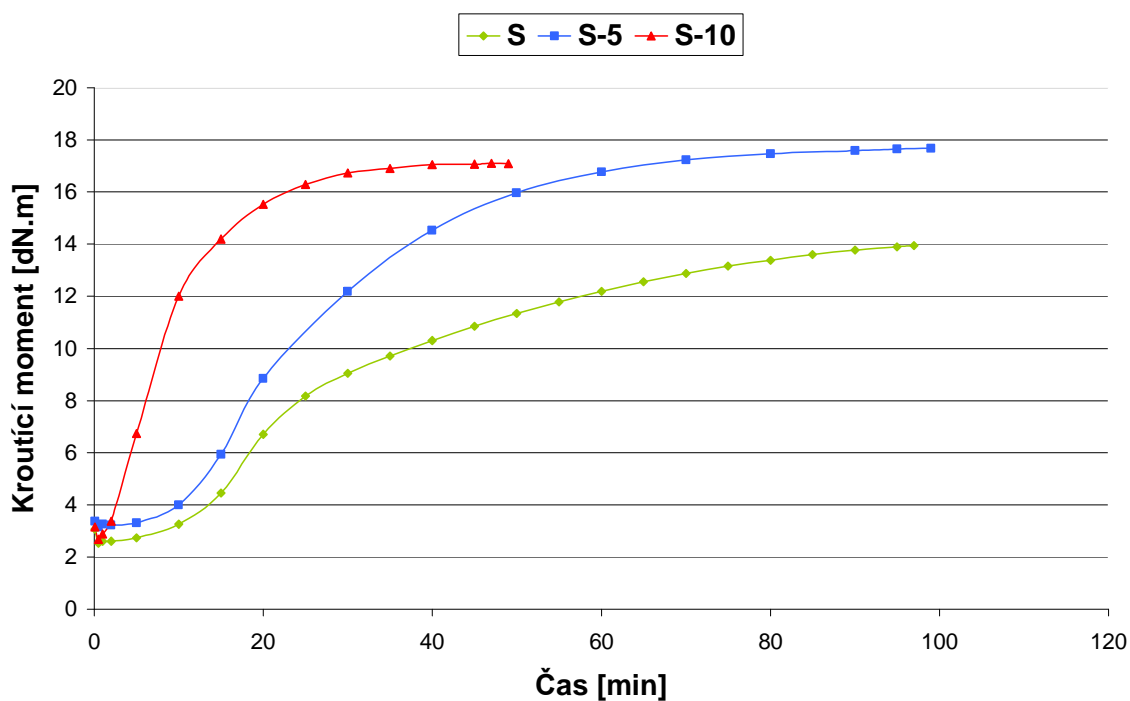
Měření vulkanizačních charakteristik bylo prováděno na přístroji RPA 2000. Teplota vulkanizace byla 150 °C.

Tab. 8: Vulkanizační charakteristiky

směs	M_L [dN.m]	M_H [dN.m]	t_{90} [min]	$\tan \delta$ [-]	t_{s2} [min]
K	0,92	10,96	19,09	0,043	9,28
K-5	0,90	11,29	14,28	0,031	6,52
K-10	0,79	11,02	8,24	0,036	2,98
S	2,50	14,03	69,62	0,114	15,12
S-5	3,06	17,69	52,73	0,097	13,34
S-10	2,60	17,10	20,55	0,105	3,40
T	0,88	10,38	19,23	0,046	9,81
T-5	0,82	10,51	13,84	0,034	6,56
T-10	0,78	10,83	8,57	0,045	3,00
V	0,89	10,74	13,06	0,034	5,73
V-5	0,84	10,97	12,14	0,028	5,38
V-10	0,79	10,59	6,72	0,042	2,44

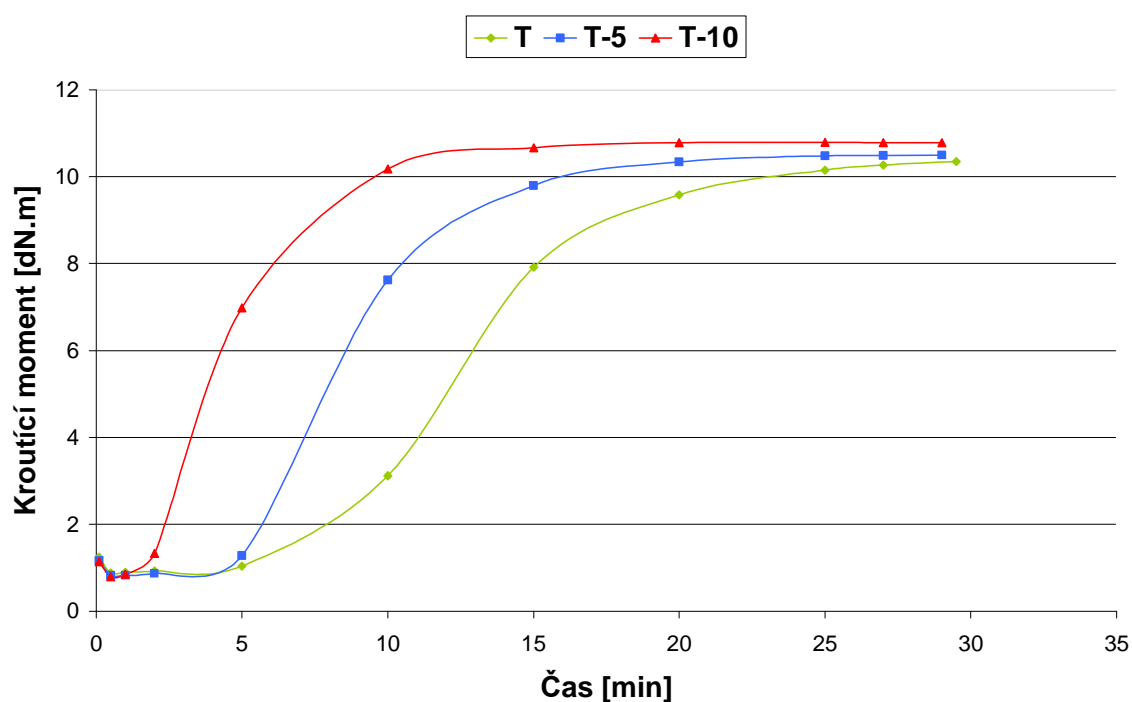


Obr. 48: Vulkanizační křivky K, K-5, K-10

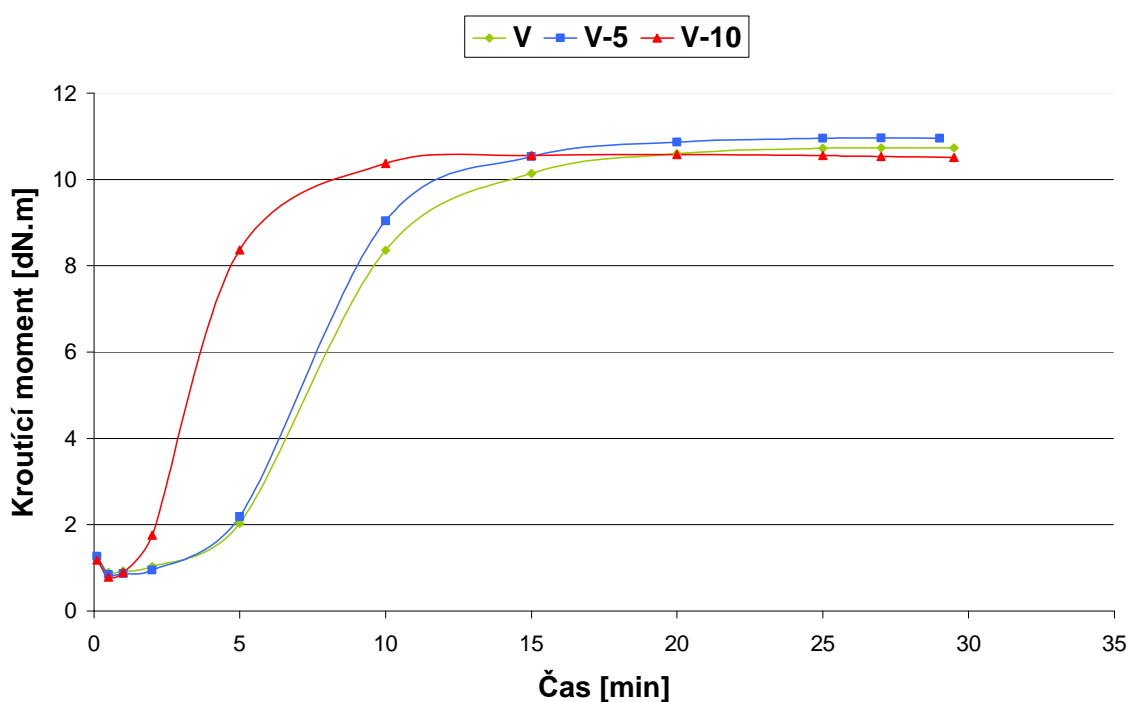


Obr. 49: Vulkanizační křivky S, S-5, S-10

Tvary vulkanizačních křivek K, K-5 a K-10 se příliš nemění, jen zpracovatelská bezpečnost a optimální doba vulkanizace se liší. Vulkanizační křivky S, S-5 a S-10 mají jak rozdílný tvar, tak zpracovatelskou bezpečnost a optimální dobu vulkanizace. Malé změny můžeme vidět i u minimálního a maximálního kroutícího momentu. Z grafu lze usoudit, že s modifikací kaolinu i siliky se doba vulkanizace zkracuje.

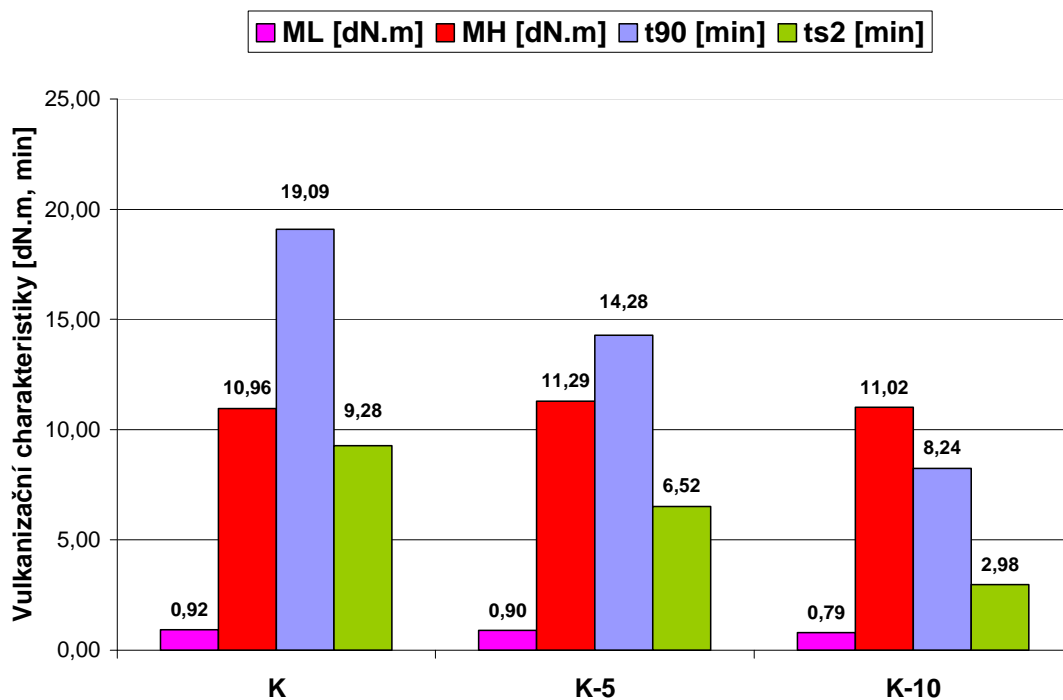


Obr. 50: Vulkanizační křivky T, T-5, T-10



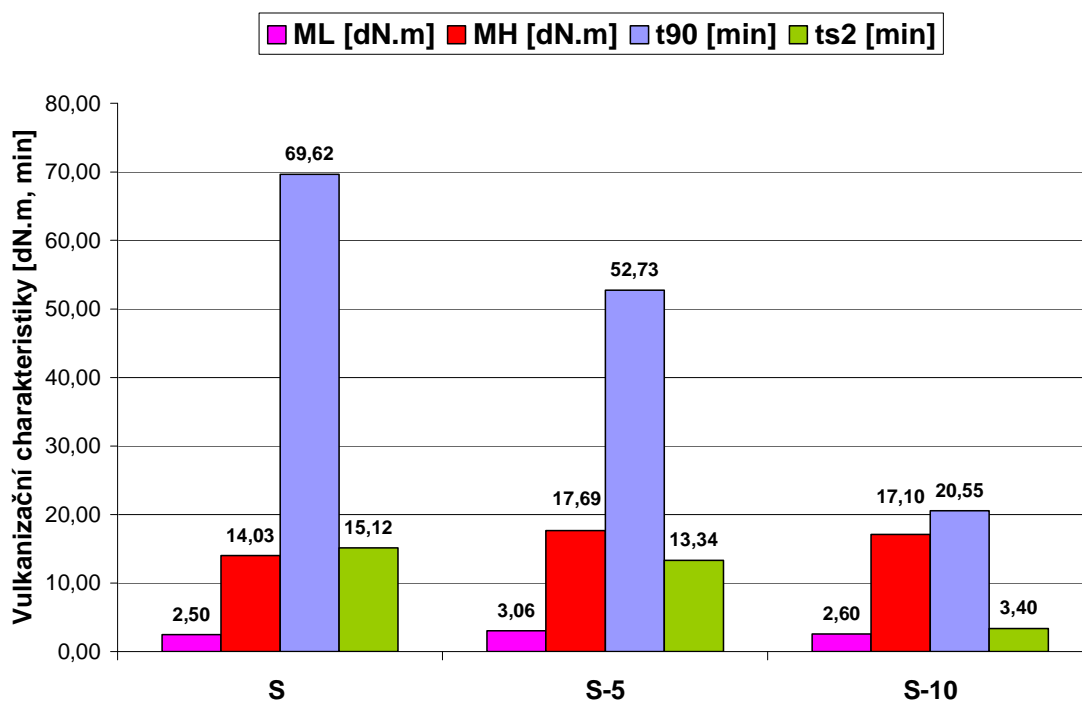
Obr. 51: Vulkanizační křivky V, V-5, V-10

Na obr. 50 jsou zobrazeny vulkanizační křivky T, T-5 a T-10, jejichž tvar se příliš nemění. Změny jsou vidět hlavně v místě zpracovatelské bezpečnosti a optimální doby vulkanizace. Obr. 51 zobrazuje křivky V, V-5, které jsou téměř totožné a křivku vápence modifikovaného 10 % DMSO₂, která se tvarem od těchto dvou liší. U vápence i u talku se modifikací doba vulkanizace zkracuje.



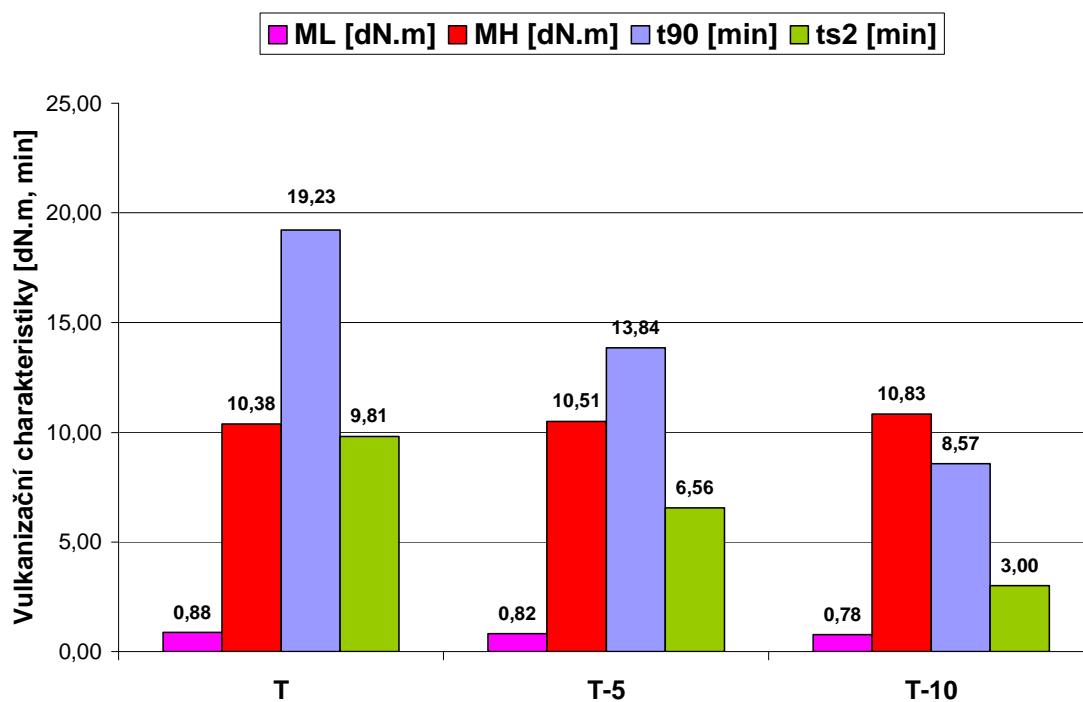
Obr. 52: Porovnání vulkanizačních charakteristik u K, K-5, K-10

Z grafu vyplývá, že hodnota minimálního (M_L) a maximálního (M_H) kroutícího momentu je u všech směsí přibližně stejná. Jsou zde rozdíly v hodnotách t_{s2} a t_{90} , kdy kaolin modifikovaný 10 % $DMSO_2$ má zpracovatelskou bezpečnost a optimální dobu vulkanizace nejkratší a nemodifikovaný kaolin nejdelší. Ovšem ideální poměr doby vulkanizace a zpracovatelské bezpečnosti má směs K-5.



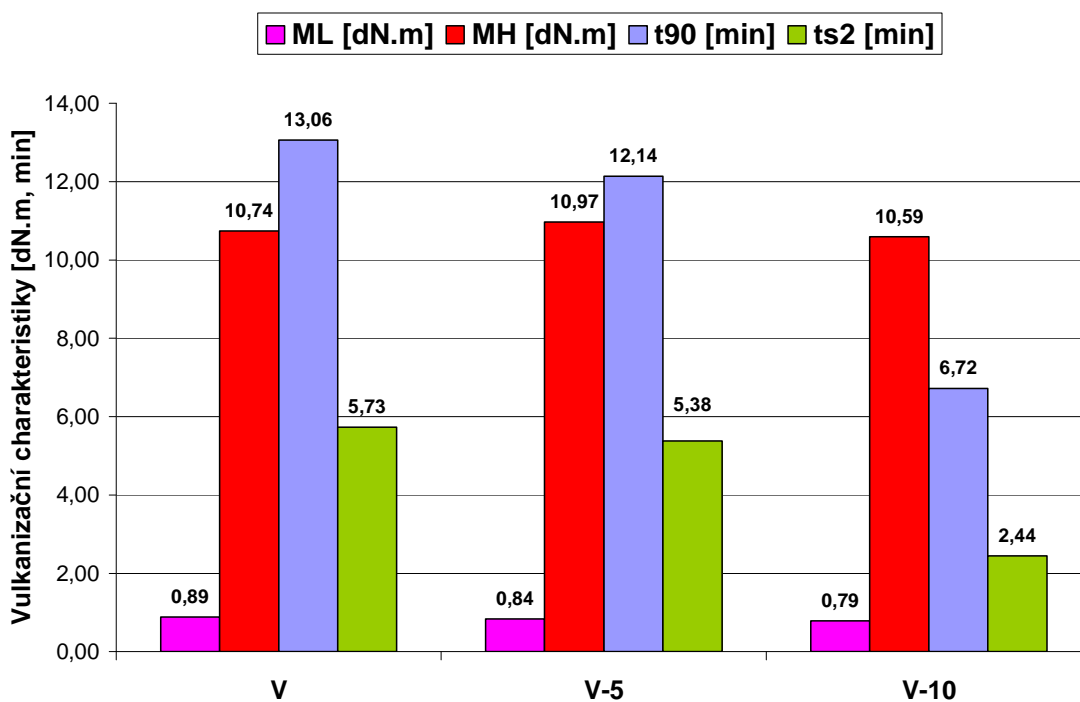
Obr. 53: Porovnání vulkanizačních charakteristik u S, S-5, S-10

Hodnota M_L se u všech tří vzorků téměř shoduje, ale hodnoty M_H se liší. Rozdíl je mezi nemodifikovanou silikou, kde je M_H menší, než je to u modifikované siliky S-5 a S-10. Optimální doba vulkanizace je nejdelší u nemodifikované siliky, kde je hodnota 3x vyšší než u modifikované 10 % DMSO₂. Zpracovatelská bezpečnost je rovněž vyšší u nemodifikované siliky, a to téměř 5x oproti silice modifikované 10 % DMSO₂. Modifikace siliky tedy vede ke zkrácení doby vulkanizace, což je výhodné z ekonomického hlediska, ale zkrátí se tím doba, po kterou můžeme směs zpracovávat, než začne vulkanizovat. Optimální hodnoty zde vykazuje kaolin modifikovaný 5 % DMSO₂.



Obr. 54: Porovnání vulkanizačních charakteristik u T, T-5, T-10

Minimální a maximální kroučící moment je opět u všech tří vzorků poměrně stejný. Nejvyšší optimální dobu vulkanizace má čistý nemodifikovaný talek a s množstvím modifikované látky se tato doba zkracuje. Stejně je tomu i u zpracovatelské bezpečnosti.



Obr. 55: Porovnání vulkanizačních charakteristik u V, V-5, V-10

Obr. 55 zobrazuje hodnoty vulkanizačních charakteristik nemodifikovaného a modifikovaného vápence 5 % a 10 % DMSO₂. Hodnoty kroutícího momentu M_L a M_H se nějak zvlášť u všech tří vzorků nemění. Optimální doba vulkanizace a doba bezpečnosti se liší především u modifikovaného vápence 10 % DMSO₂, kde je tato doba 2x nižší, než je to u čistého vápence a vápence modifikovaného 5 % DMSO₂.

8.3 Tahová zkouška

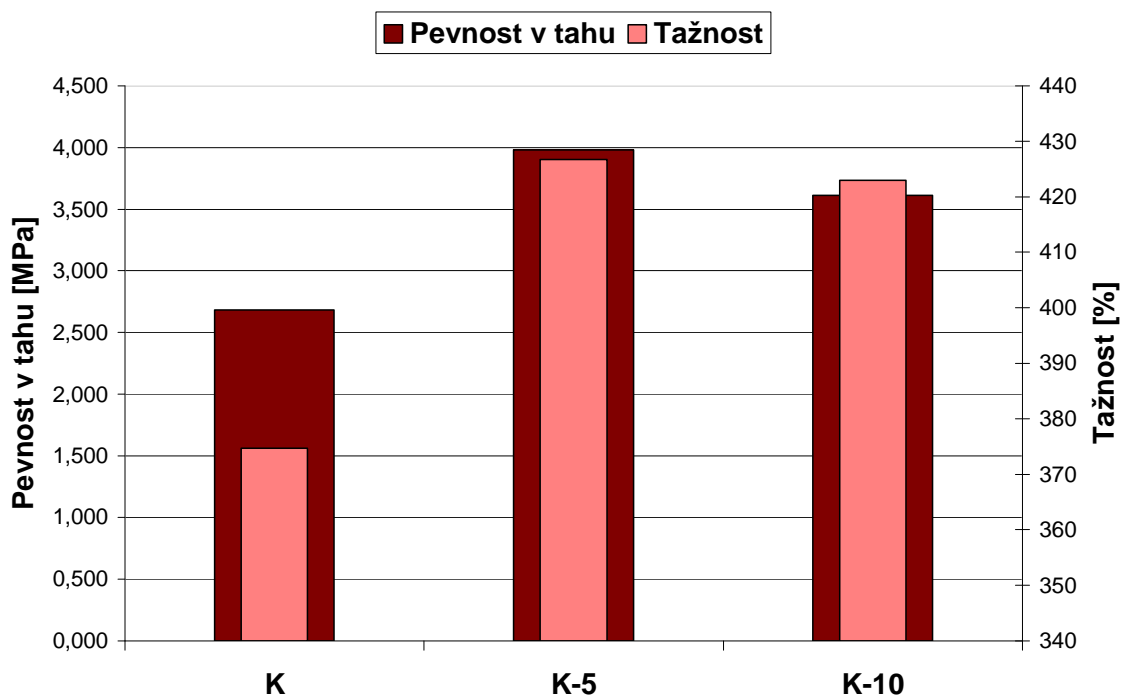
Měření tahových zkoušek se provádělo na stoji T 2000. Výsledky jsou uvedeny v Tab. 9 a také jsou součástí přílohy.

Tab. 9: Hodnoty tahových zkoušek – Pevnost v tahu, Tažnost, Tahový součín

směs	Pevnost v tahu [MPa]	Směrodatná odchylka pevnosti v tahu [MPa]	Tažnost [%]	Směrodatná odchylka tažnosti [%]	Tahový součín [-]
K	2,683	0,602	375	49,924	1005
K-5	3,980	0,468	427	46,649	1698
K-10	3,610	1,155	423	44,209	1527
S	10,366	0,925	771	17,156	7991
S-5	11,608	2,111	726	28,959	8429
S-10	10,247	1,196	625	27,155	6405
T	2,379	0,372	348	22,866	828
T-5	2,411	0,382	332	40,350	801
T-10	2,401	0,252	333	13,655	801
V	1,908	1,288	390	15,262	745
V-5	1,463	0,325	326	28,381	477
V-10	1,983	0,324	363	23,029	721

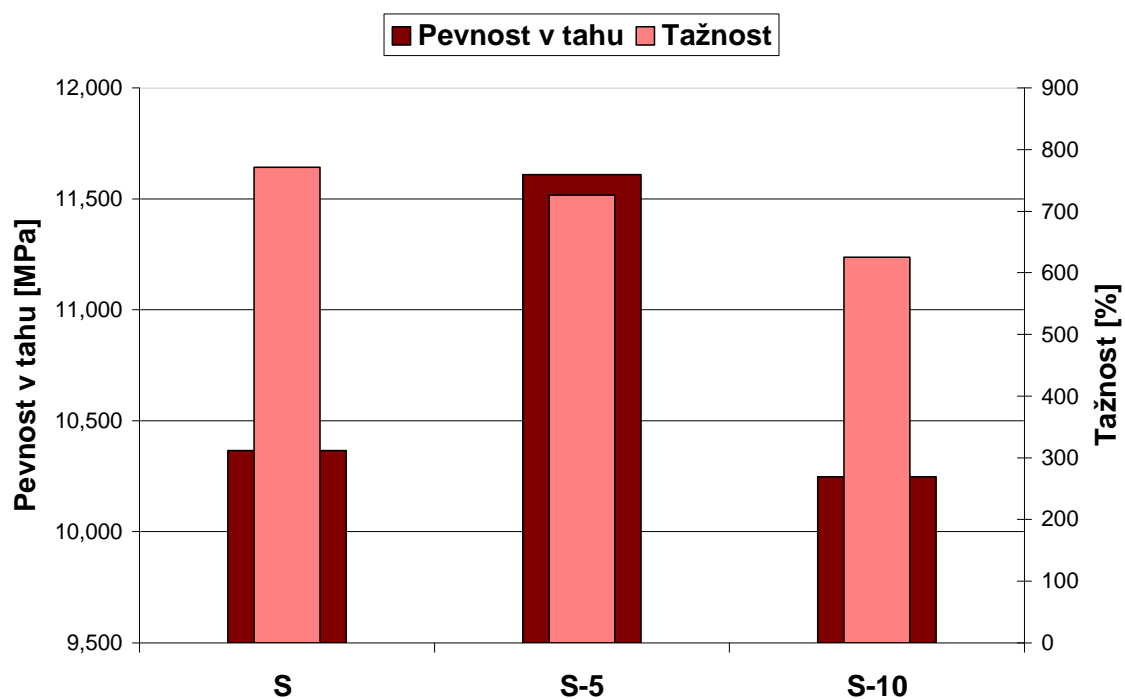
Tab. 10: Hodnoty tahových zkoušek – Modul 100, Modul 300

směs	Modul 100 [MPa]	Směrodatná odchylka modulu 100 [MPa]	Modul 300 [MPa]	Směrodatná odchylka modulu 300 [MPa]
K	1,366	0,0170	2,568	0,106
K-5	1,424	0,0190	2,910	0,0560
K-10	1,415	0,0206	2,871	0,0420
S	1,043	0,0126	2,009	0,0323
S-5	1,184	0,0383	2,401	0,107
S-10	1,286	0,0159	2,846	0,0415
T	1,579	0,0259	2,470	0,0441
T-5	1,546	0,0163	2,417	0,0248
T-10	1,528	0,0176	2,428	0,0483
V	1,062	0,0101	1,769	0,0208
V-5	1,066	0,0141	1,708	0,226
V-10	1,080	0,0173	1,881	0,0436



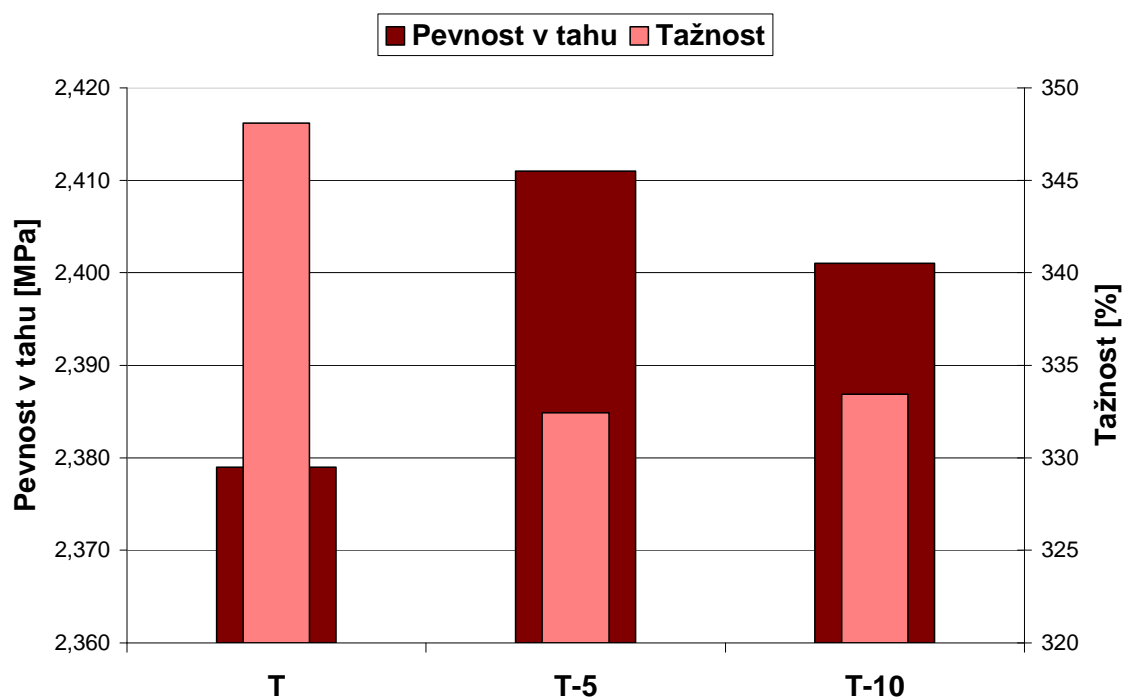
Obr. 56: Porovnání pevnosti tahu a tažnosti u směsí kaolinu

Na Obr. 56 jsou zobrazeny hodnoty pevnosti v tahu a tažnosti čistého kaolinu, kaolinu modifikovaného 5 % DMSO₂ a kaolinu modifikovaného 10 % DMSO₂. Přičemž nejvyšší obě hodnoty vykazuje kaolin modifikovaný 5 % DMSO₂. Naopak nejnižší hodnotu pevnosti v tahu a tažnosti má čistý kaolin.



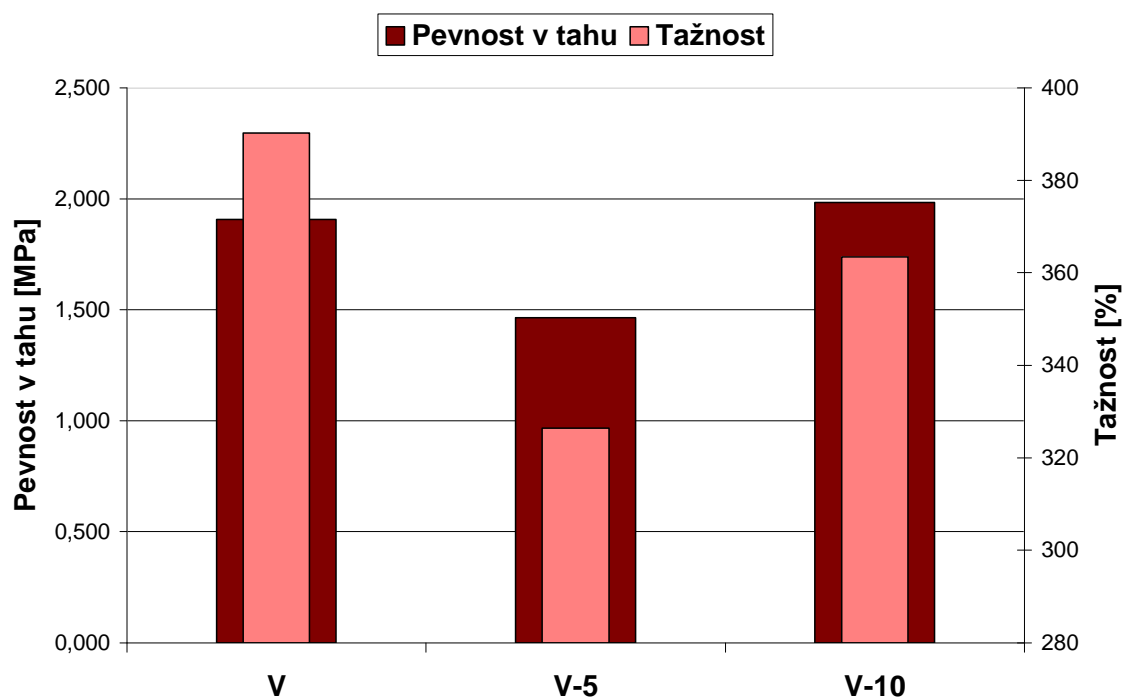
Obr. 57: Porovnání pevnosti tahu a tažnosti u směsí siliky

Z porovnání hodnot pevnosti v tahu a tažnosti můžeme vidět, že modifikace siliky 5 % DMSO₂ podstatně zvyšuje pevnost v tahu, na rozdíl od modifikace 10 % DMSO₂, která hodnotu pevnosti v tahu snižuje. Naopak hodnota tažnosti je nejvyšší u čisté siliky a s modifikací tažnost klesá.



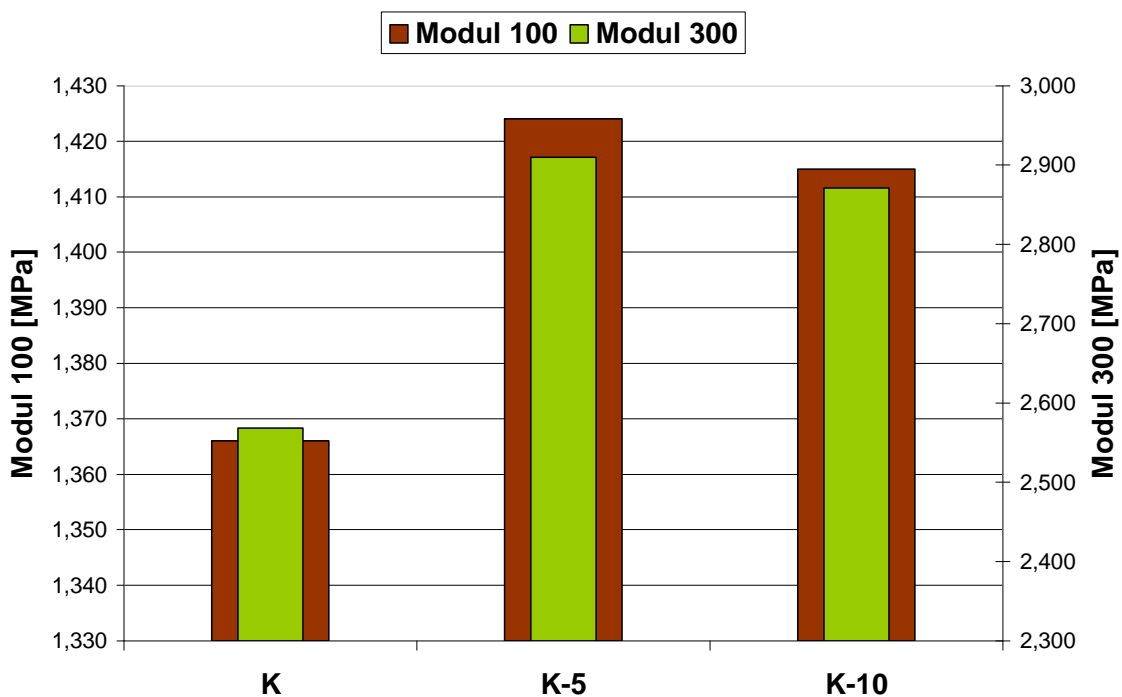
Obr. 58: Porovnání pevnosti tahu a tažnosti u směsí talku

Přídavek DMSO₂ k talku způsobuje zlepšení pevnosti v tahu, a to hlavně přídavek 5 % DMSO₂. Tažnost má nejlepší čistý talek a modifikací se tažnost snižuje.



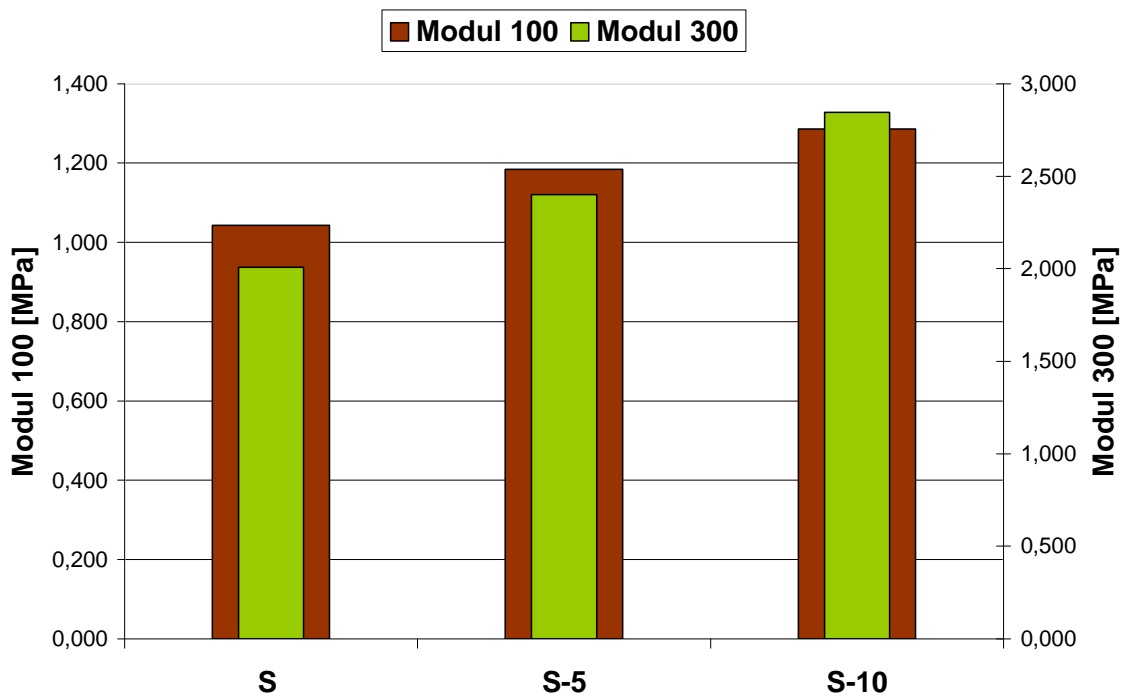
Obr. 59: Porovnání pevnosti tahu a tažnosti u směsí vápence

Srovnáním pevnosti v tahu a tažnosti můžeme vidět, že nejvyšší hodnotu pevnosti v tahu vykazuje modifikovaný vápenec 10 % DMSO_2 a nejnižší modifikovaný vápenec 5 % DMSO_2 . Tažnost je nejvyšší u čistého vápence a nejmenší hodnotu má, stejně jako je tomu u pevnosti, modifikovaný vápenec 5 % DMSO_2 .



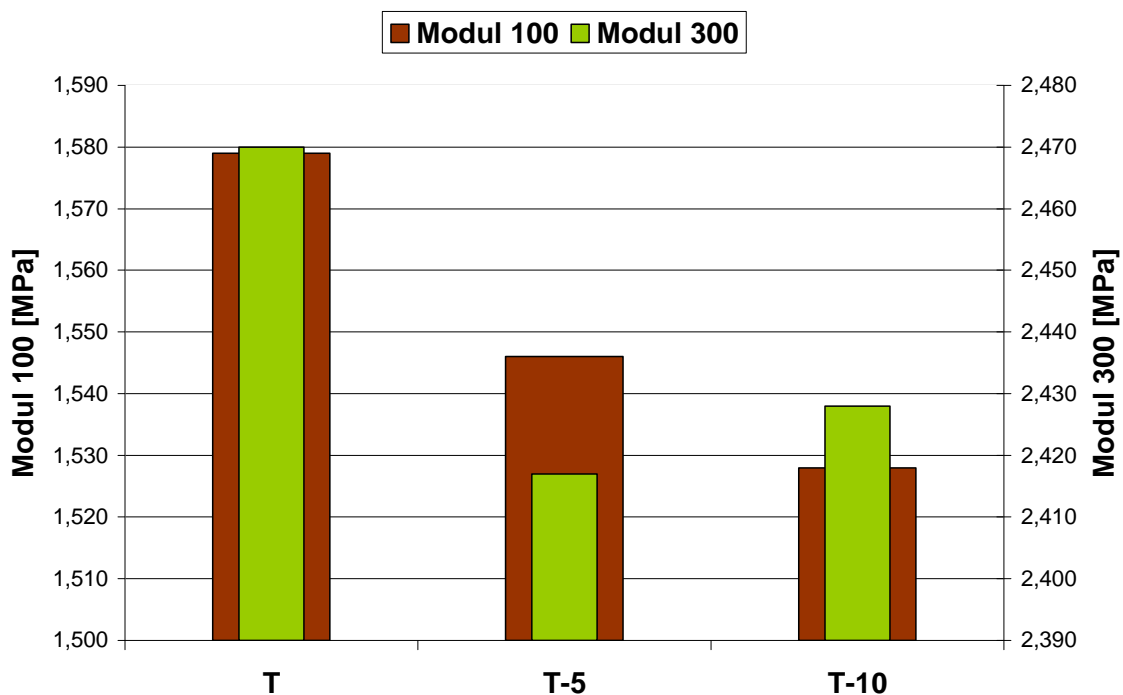
Obr. 60: Porovnání modulu 100 a modulu 300 u směsí kaolinu

Obr. 60 ukazuje, že směs K-5 vykazuje nejvyšší hodnotu jak modulu 100, tak modulu 300. Naopak tyto nejnižší hodnoty obou modulů má čistý K.



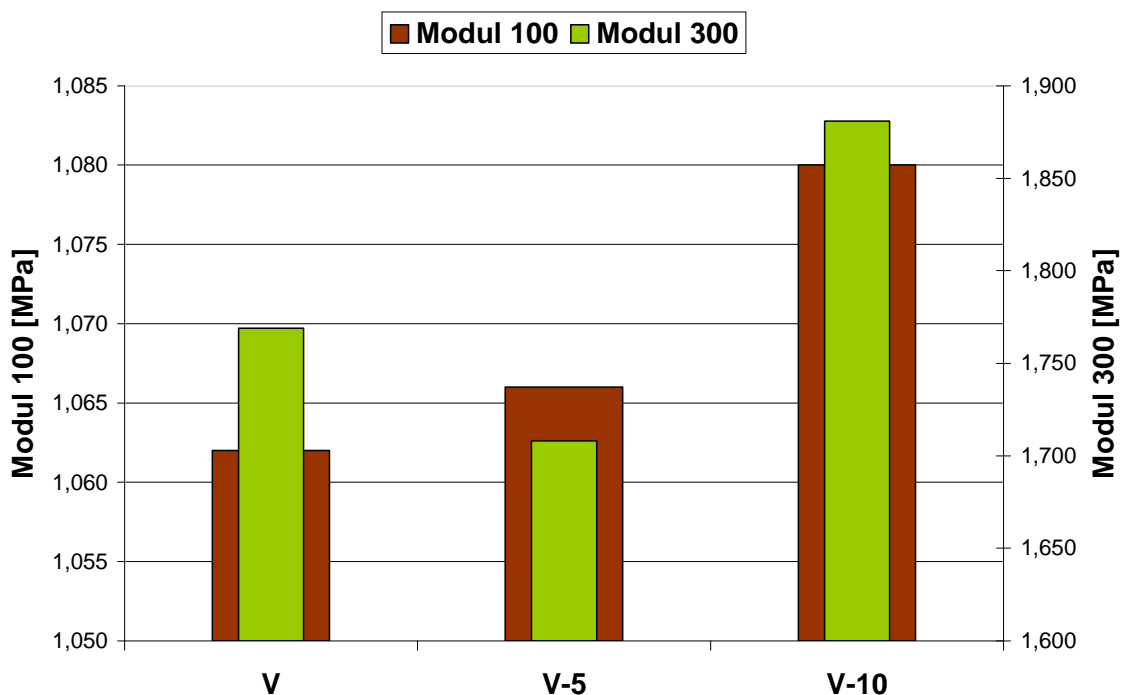
Obr. 61: Porovnání modulu 100 a modulu 300 u směsí siliky

Použitím modifikátoru DMSO_2 se hodnota obou modulů zvyšuje. Tedy čistá silika má obě tyto hodnoty nejnižší.



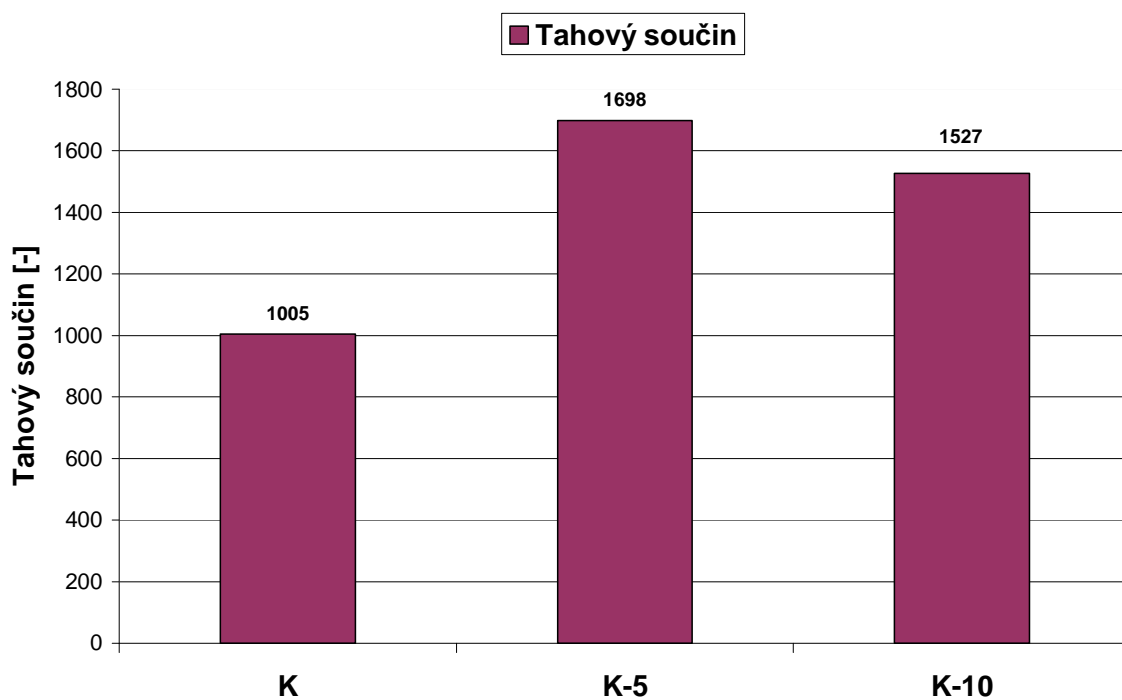
Obr. 62: Porovnání modulu 100 a modulu 300 u směsí talku

Čistý talek má modul 100 i modul 300 nejvyšší. S modifikací modul 100 klesá, ale u modulu 300 je tomu jinak. Zde se přidavkem 5 % modifikátoru modul 300 sníží, ale přidavkem 10 % modifikátoru se modul 300 se nepatrně zvýší.

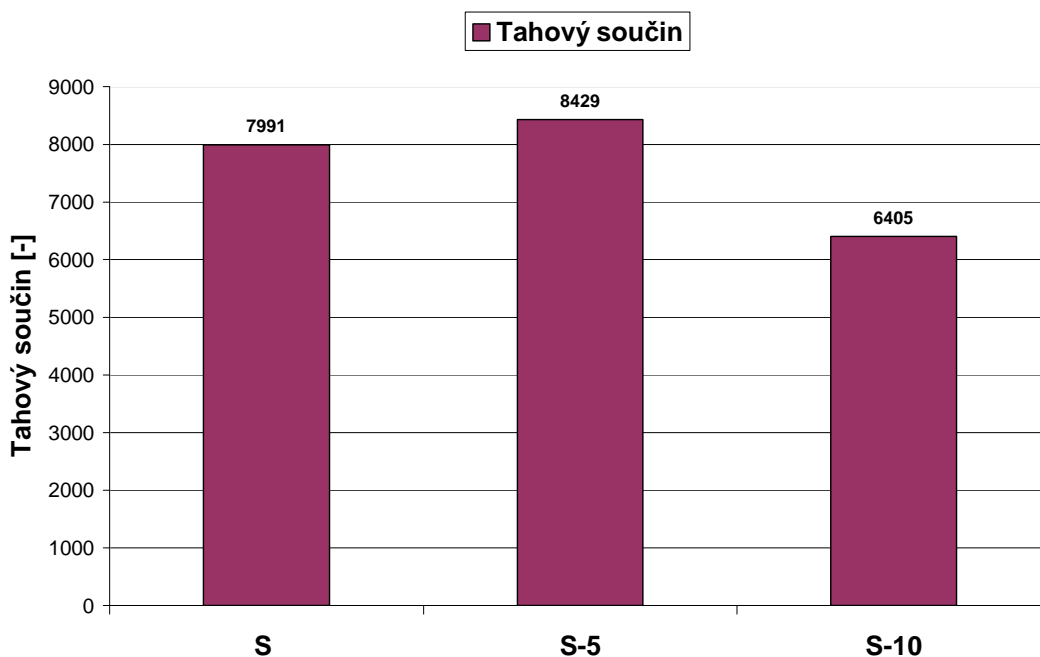


Obr. 63: Porovnání modulu 100 a modulu 300 u směsí vápence

Nejvyšší hodnotu modulu 100 i modulu 300 má modifikovaný vápenec 10 % DMSO₂. Nejnižší hodnotu modulu 100 vykazuje čistý vápenec a nejnižší hodnotu modulu 300 modifikovaný vápenec 5 % DMSO₂.

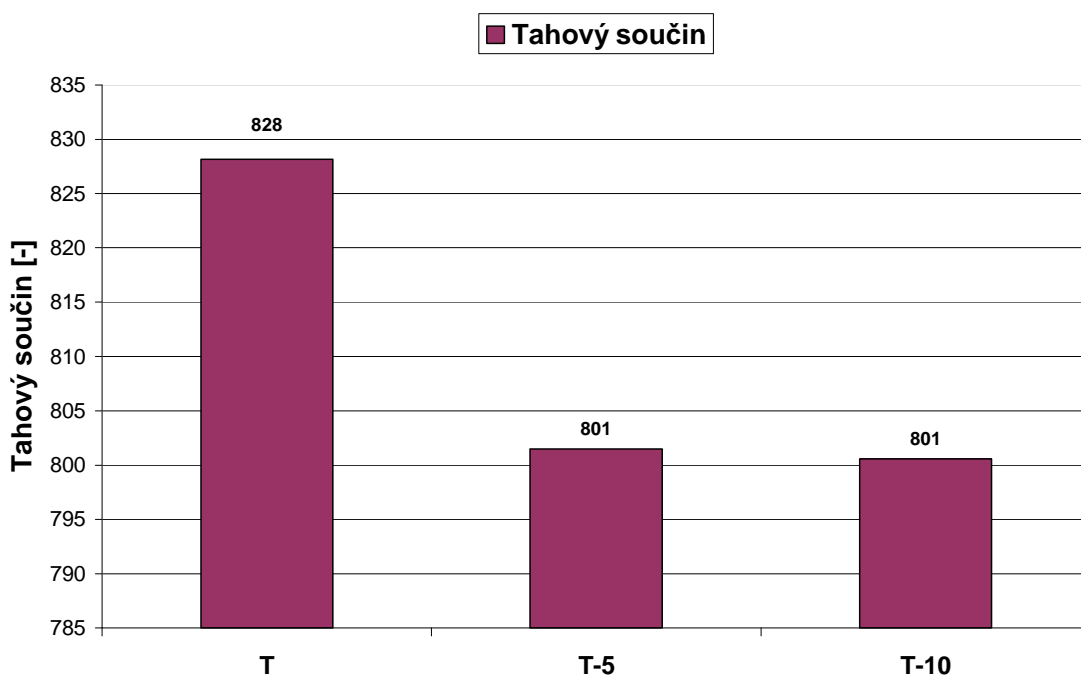


Obr. 64: Porovnání tahového součinu u směsí kaolinu

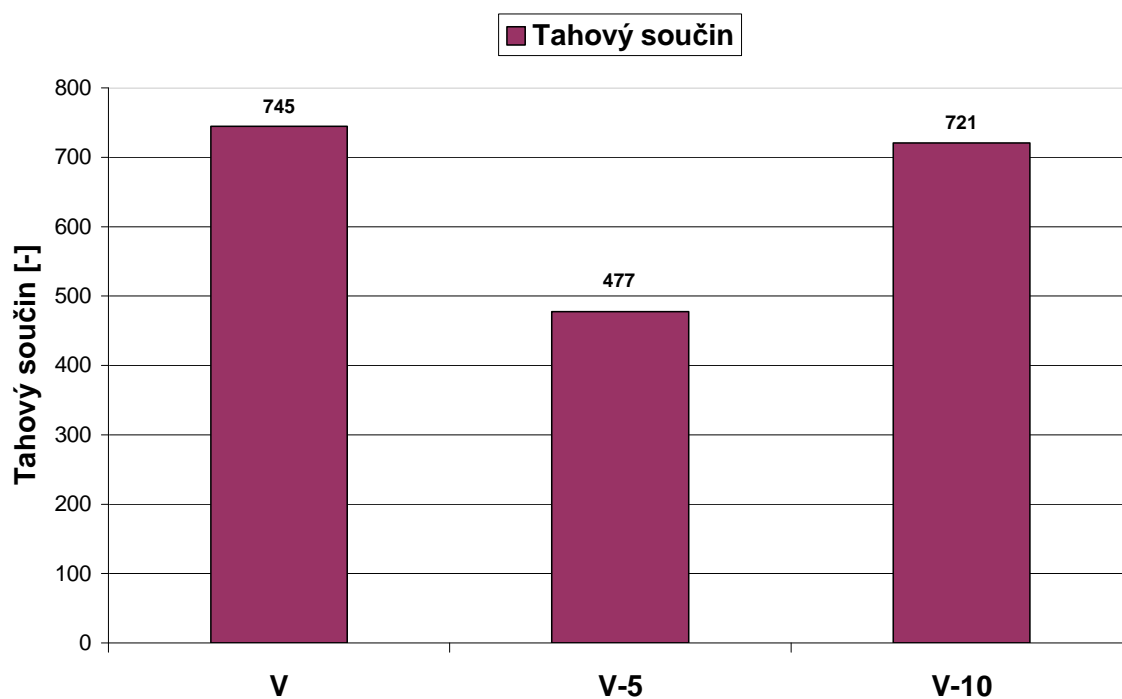


Obr. 65: Porovnání tahového součinu u směsí siliky

Z grafu porovnání tahového součinu kaolinu a siliky můžeme vidět, že nejvyšší hodnotu tahového součinu má kaolin a silika s přidavkem 5 % modifikátoru. Ale nejnižší hodnota se u siliky a kaolinu liší. U kaolinu má nejnižší tahový součin čistý K a u siliky S-10.



Obr. 66: Porovnání tahového součinu u směsí talku



Obr. 67: Porovnání tahového součinu u směsí vápence

Obr. 66 a Obr. 67 zobrazuje hodnoty tahového součinu čistého a modifikovaného talku a vápence. Obě minerální plniva mají nejvyšší tahový součin bez přídavku modifikátoru. U talku se přídavkem jak 5 %, tak 10 % modifikátoru tahový součin snížil, a to na stejnou hodnotu. U vápence se přídavkem 10 % modifikátoru tahový součin snížil nepatrně a přídavkem 5 % se jeho hodnota snížila s velkým rozdílem.

ZÁVĚR

Diplomová práce se zabývá adsorpcí a desorpcí z povrchu minerálních plniv. Také je zde sledován vliv úpravy povrchu minerálních plniv na vlastnosti kaučukových směsí a z nich připravených vulkanizátů.

Všechna měření byla prováděna se čtyřmi typy minerálních plniv, a to kaolinem, silikou, talkem a vápencem. Pro úpravu jejich povrchu se použilo modifikační činidlo DMSO_2 .

Desorpce z povrchu plniv se stanovila na přístroji TGA Q500, který sleduje změnu hmotnosti vzorku. K tomuto měření bylo připraveno 22 vzorků s označením: DMSO_2 , $\text{DMSO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, K, K-5, KS-5, K-10, KS-10, S, S-5, SS-5, S-10, SS-10, T, T-5, TS-5, T-10, TS-10, V, V-5, VS-5, V-10, VS-10.

Z měření TGA vyplývá, že čisté modifikační činidlo vykazuje úbytek hmotnosti 98,13 % a přídavek H_2O k modifikátoru způsobuje 100 % úbytek. Hodnota desorpce kaolinu je 0,3445 %. Na povrchu KS-5 zůstalo po sušení v sušárně 3,976 % DMSO_2 z celkového přídávku 5 %. Tato modifikace vede k velmi dobrým vlastnostem, které byly prokázány při dalších zkouškách. U směsi KS-10 zůstalo na povrchu 5,098 % DMSO_2 , což výrazně vlastnosti kaolinu nezlepšuje. Výsledkem měření siliky je hodnota úbytku hmotnosti 3,787 %. To je dáno velkým obsahem vázané vody na povrchu siliky. Po sušení v sušárně zůstalo na povrchu SS-5 7,049 % a u směsi SS-10 8,429 % DMSO_2 . Vlastnosti siliky pozitivně ovlivňuje jak přídavek 5 %, tak 10 % DMSO_2 . Čistý talk má desorpci 0,1530 %. Z přídávku 5 % modifikátoru na povrchu zůstává 4,206 %. Což je poměrně velké množství a tato modifikace pozitivně ovlivňuje některé vlastnosti této směsi. Z množství 10 % DMSO_2 zůstalo na povrchu TS-10 3,825 %. Úbytek hmotnosti vápence je 0,01685 %. Z výsledku měření analýzy vyplývá, že na povrchu směsi V-5 zůstalo 2,557 % DMSO_2 . U směsi VS-10 je tento zůstatek 7,333 %. Tento modifikovaný vápenec vykazuje lepší vlastnosti, než je tomu u čistého vápence a směsi VS-5.

Měření vulkanizačních charakteristik bylo prováděno na přístroji RPA 2000, na kterém se zaznamenával minimální kroutící moment, maximální kroutící moment, optimální doba vulkanizace, zpracovatelská bezpečnost a ztrátový úhel. Pro toto měření

bylo zhotoveno 12 vzorků s označením K, K-5, K-10, S, S-5, S-10, T, T-5, T-10, V, V-5, V-10.

Z výsledků M_L a M_H vyplývá, že u všech plniv (kaolinu, siliky, talku a vápence), ať nemodifikovaných, či modifikovaných, nedochází k výrazným změnám těchto hodnot. Zato se mění doba vulkanizace a zpracovatelská bezpečnost. Všechna čtyři nemodifikovaná plniva mají optimální dobu vulkanizace a zpracovatelské bezpečnosti nejvyšší a s modifikací se tyto doby zkracují. Přičemž silika oproti ostatním plnivům dosahuje nejdelší doby vulkanizace, a to z důvodu přítomnosti velkého počtu -OH skupin.

Na přístroji T 2000 byly prováděny tahové zkoušky. Z těchto zkoušek se zaznamenala pevnost v tahu, tažnost, modul 100 a modul 300. K tomuto měření se připravilo opět 12 typů vzorků, se stejným označením jako u vulkanizačních charakteristik.

Z naměřených hodnot lze říci, že vulkanizát plněný kaolinem má nejlepší vlastnosti při modifikaci tohoto kaolinu 5 % $DMSO_2$. U vulkanizátu plněného silikou je tomu jinak. Nejvyšší hodnotu pevnosti v tahu a tahového součinu vykazuje vulkanizát plněný modifikovanou silikou 5 % $DMSO_2$, zato nejvyšší hodnotu obou modulů má vulkanizát plněný modifikovanou silikou 10 % $DMSO_2$. Upravený talek vykazuje především zlepšení pevnost. Ostatní tahové vlastnosti se přidavkem modifikátoru příliš nemění. Vápenec upravený $DMSO_2$ zlepšuje hodnoty obou modulů, hodnoty pevnosti a tažnosti zůstávají přibližně stejné.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] MALÁČ, Jiří. *Gumárenská technologie I*. Zlín:UTB Zlín, 2004.
- [2] FRANTA, Ivan a kol. *Gumárenská technologie II*. Praha: SNTL, 1979.
- [3] FRANTA, Ivan a kol. *Gumárenská technologie I*. Praha: SNTL, 1979.
- [4] MLEZIVA, J., ŠŇUPÁREK, J. *Polymery: Výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-85920-72-7.
- [5] ŠTĚPÁN, M. *Gumárenské technologie IV – Teoretické základy*. Praha: SNTL, 1965.
- [6] ŠPAČEK, Josef. *Technologie gumárenská a plastikářská II*. Skripta. Praha: SNTL, VUT Brno, Fakulta technologická ve Zlíně, 1987.
- [7] Polyisopren [online]. [cit. 2010-03-11]. Dostupný z WWW:
<http://www.permeation.de/de/literatur_tools/lexikon/kategorien/Elastomer_Duroplast/Isopren-Kautschuk_Polyisopren_IR/>
- [8] Rubber [online]. [cit. 2010-03-02]. Dostupný z WWW:
<<http://www.newworldencyclopedia.org/entry/Rubber>>
- [9] DUCHÁČEK, Vratislav. *Gumárenské suroviny a jejich zpracování*. 3. vyd. Praha: VŠCHT, 1999, ISBN 80-7080-352-5.
- [10] STOKLASA, K. *Polymerní materiály*. Zlín: UTB Zlín, 2000.
- [11] PREKOP, Š., kolektiv. *Gumárská technológia I*. Žilina: Žilinská univerzita v Žilíně, 1998, ISBN 80-7100-483-9.
- [12] MARK, J. V. *The science and technology of rubber*. Burlington: Elsevier Academic Press, 2005, ISBN 0-12-464786.
- [13] MORTON, M. *Rubber Technology*. New York, 1973, ISBN 0-442-25565-9.
- [14] Saze [online]. [cit. 2010-03-06]. Dostupný z WWW:
http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/1999_12_794-799.pdf
- [15] Výroba sazí [online]. [cit. 2010-03-11]. Dostupný z WWW:
<<http://www.cabot.cz/cs/vyrobky/proces-vyroby-sazi>>

- [16] Přehled minerálů a hornin [online]. [cit. 2010-03-11]. Dostupný z WWW:
<<http://www.is.muni.cz/elportal/estud/pedf/js07/mineraly/materialy/mineraly/silikaty.html>>
- [17] Pir.sa. Pirs minerals [online]. [cit. 2010-03-11]. Dostupný z WWW:
<<http://www.pir.sa.gov.au/minerals/home/geology/commodities.html>>
- [18] Structure of silica [online]. [cit. 2010-05-07]. Dostupný z WWW:
<<http://www.iue.tuwien.ac.at/phd/hollauer/img39.png>>
- [19] Surface of silica [online]. [cit. 2010-05-07]. Dostupný z WWW:
<<http://hplccourse.com/Silicasurface.php>>
- [20] Clay mineral [online]. [cit. 2010-04-27]. Dostupný z WWW:
<<http://www.britannica.com/EBchecked/topic/120723/clay-mineral>>
- [21] Calcite structure [online]. [cit. 2010-04-27]. Dostupný z WWW:
<<http://chemistry.about.com/od/factsstructures/ig/Chemical-Structures---C/Calcite-Crystal-Structure.htm>>
- [22] Míchání a hnětení [online]. [cit. 2010-02-28]. Dostupný z WWW:
<http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/03.htm>
- [23] Dvouválec Baťa [online]. [cit. 2010-03-02]. Dostupný z WWW:
<<http://www.vscht.cz/pol/vybaveni.htm>>
- [24] PREKOP, Š., kolektiv. *Gumárská technológia II*. GC TECH Trenčín, 2003, ISBN 80-88914-x.
- [25] WHITE, J.L. *Rubber Processing: Technology-Materials-Principles*. Munchen: Carl Hanser Verlag, 1995, ISBN 1-56990-165-1.
- [26] GENT, A.N. *Engineering with Rubber – How to design rubber components*. New York, 1992, ISBN 3-446-17010-3.
- [27] ROTHON, R.N., ROGER, N. *Particulate fillers for polymers*. Shrewsbury: Rapra, 2001, ISBN 1859573103.

- [28] CIULLO, P.A.: *Industrial Minerals and Their Uses – A handbook and formulary*. William Andrew Publishing/Notes. 1996, ISBN 0-8155-1408-5.
- [29] PRITCHARD, G.: *Plastics Additives – An A-Z Reference*. Springer – Verlag 1998, ISBN 0-412-72720-X.
- [30] ZHURAVLEV, L.T.: *The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model*. Russia: Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of sciences, 1999, s. 2-3.
- [31] DUCHÁČEK, Vratislav. *Světlá plniva*. Praha: VŠCHT, 1999, ISBN 978-80-02-02203-9.
- [32] OURA K., LIFSHITS V.G., SARANIN A.A., ZOTOV A.V., KATAYAMA M. K.: *Surface science*, Berlin, 2003, ISBN 3540005455.
- [33] Modification [online]. [cit. 2010-05-8]. Dostupný z WWW:
< <http://www.gemmechem.com/solutions/SolutionsInfo.asp?NewsID=38>>
- [34] BELYAKOVA L.A., VARVARIN A.M., *Surfaces properties of silica gels modified with hydrofobic group*. Ukraine: National Academy of Science od Ukraine, 1997, s. 285 – 287.
- [35] BARTOVSKÁ L., ŠIŠKOVÁ M.: *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*, Praha: VŠCHT, 2005, ISBN 80-7080-579-X.
- [36] PONEC V., KNOR Z., ČERNÝ S., *Adsorpce na tuhých látkách*, Praha: SNTL, 1968.
- [37] CASANOVA H., ORREGO J.A, ZAPATA J., *Oil absorption of talc minerals and dispersant demand of talc mineral non-aqueous dispersions as a function of talc kontent*. Colombia: University of Antioquia, 2006, s. 38.
- [38] PAVLÍNEK, V. *Kontrolní a zkušební metody*. Zlín: UTB Zlín, 2003.
- [39] Trhací stroj [online]. [cit. 2010-04-16]. Dostupný z WWW:
< <http://www.alpha-technologies.com/products.aspx?page=t2020>>
- [40] TGA Q500 [online]. [cit. 2010-04-16]. Dostupný z WWW:
< <http://www.tainstruments.com/product.aspx?id=20&n=1&siteid=11.htm>>
- [41] TGA Q500 [online]. [cit. 2010-04-16]. Dostupný z WWW:

- < <http://www.vscht.cz/pol/vybaveni.htm> >
- [42] TGA [online]. [cit. 2010-04-16]. Dostupný z WWW:
<<http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/files/20060106/prednaska6.pdf> >
- [43] MARCIN, J., *Vulkanizace*. Praha: SNTL, 1972.
- [44] Alpha Technologies [online]. [cit. 2010-04-16]. Dostupný z WWW:
< <http://www.alpha-technologies.com/products.aspx?page=rheometry.htm> >
- [45] RPA [online]. [cit. 10-04-16]. Dostupný z WWW:
<<http://www.icssweden.com/files/materialprovning/rheometrar/rpa2000.pdf>>
- [46] DMSO₂ [online]. [cit. 2010-05-14]. Dostupný z WWW:
<<http://cs.wikipedia.org/wiki/MSM>>
- [47] Zkušební těleso [online]. [cit. 2010-05-14]. Dostupný z WWW:
<<http://info.admet.com/specifications/bid/34241/ASTM-D412-Tensile-Strength-Properties-of-Rubber-and-Elastomers> >

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

dsk	díly na sto dílů kaučuku
phr	parts per hundred rubber
T_g	teplota skelného přechodu
T_m	teplota tání
NR	přírodní kaučuk
RSS	ribbed smoked sheets
ADS	air dried sheets
TSR	technically specified rubber
SBR	butadienstyrenový kaučuk
BR	butadienový kaučuk
IR	isoprenový kaučuk
EPM	ethylenpropylenový kaučuk
EPDM	ethylenpropylenový dienový kaučuk
CR	cloroprenový kaučuk
NBR	akrylonitril-butadienový kaučuk
NaCl	chlorid sodný
H_2SO_4	kyselina sírová
ZnO	oxid zinečnatý
TAC	triallylkyanuran
TAIC	triallylizokyanuran
DPG	N,N'- difenylguanidin
TC	thiokarbanilid
HMT	hexamethylentetramin
MTB	2-merkaptobenzothiazol

MTBS	bis(2-benzothiazolyl)disulfid
TMTD	tetramethylthiuramdisulfid
TETD	tetraethylthiuramdisulfid
ZDMDC	dimethyldithiokarbamát zinečnatý
ZDEDC	diethyldithiokarbamát zinečnatý
$[\text{SiO}_4]^{4-}$	křemíko-kyslíkový tetraedr
SiO_2	oxid křemičitý
OH	hydroxid
Al_2SiO_7	metakaolin
CaCO_3	uhličitan vápenatý
BET	Brunauer Emmet Teller
CTAB	cetyltriethylamoniumbromid
TMCS	trimethylchlorosilan
HMDS	hexamethyldisilan
E_{act}	aktivační energie
E_{ads}	adsorpční energie
E_{des}	desorpční energie
TG	termogravimetrie
TGA	termogravimetrická analýza
RPA	rubber process analyzer
M_L	minimální kroutící moment
M_H	maximální kroutící moment
t_{s2}	zpracovatelská bezpečnost
t_{90}	optimální doba vulkanizace
$\tan \delta$	ztrátový úhel
DMSO_2	dimethylsulfon

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Cis-1,4-polyisopren [7]

Obr. 2: Získávání latexu z kaučukovníku [8]

Obr. 3: Skladba butadienstyrenového kaučuku [1]

Obr. 4: Schéma síťování kaučuku za použití síry [8]

Obr. 5: N,N'-difenyguanidin (DPG)

Obr. 6: 2-merkaptobenzothiazol (MTB)

Obr. 7: bis(2-benzothiazolyl)disulfid (MTBS)

Obr. 8: Znázornění silikátového tetraedru a) tetraedr $[\text{SiO}_4]^{4-}$,
b) tetraedr s reálným poměrem ve velikosti atomů [16]

Obr. 9: Struktura SiO_2 [18]

Obr. 10: Povrch SiO_2 [19]

Obr. 11: Schéma struktury kaolinitu [20]

Obr. 12: Struktura CaCO_3 [21]

Obr. 13: Struktura talku [20]

Obr. 14: Dvouválec [22]

Obr. 15: Schéma vnitřního hnětiče

(1 – vzduchový válec pro klín, 2 – odsávání prachu, 3 – plnění, 4 – plnicí násypka,
5 – přítlačný klín, 6 – míchací komora,
7 – hnětač, 8 – spodní výpust, 9 – klapka) [23]

Obr. 16: Znázornění povrchové modifikace plniva pomocí merkaptosilanu [33]

Obr. 17: Modifikace trimethylchlorosilanem [34]

Obr. 18: Modifikace hexamethyldisilanem [34]

Obr. 19: TA Instruments TGA Q500 [41]

Obr. 20: Vertikální konstrukce TGA [42]

Obr. 21: Rubber Process Analyzer 2000 [44]

Obr. 22: Sekačka R 2000 [45]

Obr. 23: Trhací stroj [39]

Obr. 24: Dimethylsulfon

Obr. 25: Zkušební těleso (lopatka) pro tahovou zkoušku [47]

Obr. 26: Úbytek hmotnosti čistého DMSO₂

Obr. 27: Úbytek hmotnosti DMSO₂ + H₂O

Obr. 28: Úbytek hmotnosti čistého kaolinu

Obr. 29: Úbytek hmotnosti kaolinu modifikovaného 5 % DMSO₂

Obr. 30: Úbytek hmotnosti kaolinu modifikovaného 5 % DMSO₂ ze sušárny

Obr. 31: Úbytek hmotnosti kaolinu modifikovaného 10 % DMSO₂

Obr. 32: Úbytek hmotnosti kaolinu modifikovaného 10 % DMSO₂ ze sušárny

Obr. 33: Úbytek hmotnosti čisté siliky

Obr. 34: Úbytek hmotnosti siliky modifikované 5 % DMSO₂

Obr. 35: Úbytek hmotnosti siliky modifikované 5 % DMSO₂ ze sušárny

Obr. 36: Úbytek hmotnosti siliky modifikované 10 % DMSO₂

Obr. 37: Úbytek hmotnosti siliky modifikované 10 % DMSO₂ ze sušárny

Obr. 38: Úbytek hmotnosti čistého talku

Obr. 39: Úbytek hmotnosti talku modifikovaného 5 % DMSO₂

Obr. 40: Úbytek hmotnosti talku modifikovaného 5 % DMSO₂ ze sušárny

Obr. 41: Úbytek hmotnosti talku modifikovaného 10 % DMSO₂

Obr. 42: Úbytek hmotnosti talku modifikovaného 10 % DMSO₂ ze sušárny

Obr. 43: Úbytek hmotnosti

Obr. 44: Úbytek hmotnosti vápence modifikovaného 5 % DMSO₂

Obr. 45: Úbytek hmotnosti vápence modifikovaného 5 % DMSO₂ ze sušárny

Obr. 46: Úbytek hmotnosti vápence modifikovaného 10 % DMSO₂

Obr. 47: Úbytek hmotnosti vápence modifikovaného 10 % DMSO₂ ze sušárny

- Obr. 48: Vulkanizační křivky K, K-5, K-10
- Obr. 49: Vulkanizační křivky S, S-5, S-10
- Obr. 50: Vulkanizační křivky T, T-5, T-10
- Obr. 51: Vulkanizační křivky V, V-5, V-10
- Obr. 52: Porovnání vulkanizačních charakteristik u K, K-5, K-10
- Obr. 53: Porovnání vulkanizačních charakteristik u S, S-5, S-10
- Obr. 54: Porovnání vulkanizačních charakteristik u T, T-5, T-10
- Obr. 55: Porovnání vulkanizačních charakteristik u V, V-5, V-10
- Obr. 56: Porovnání pevnosti tahu a tažnosti u směsí kaolinu
- Obr. 57: Porovnání pevnosti tahu a tažnosti u směsí siliky
- Obr. 58: Porovnání pevnosti tahu a tažnosti u směsí talku
- Obr. 59: Porovnání pevnosti tahu a tažnosti u směsí vápence
- Obr. 60: Porovnání modulu 100 a modulu 300 u směsí kaolinu
- Obr. 61: Porovnání modulu 100 a modulu 300 u směsí siliky
- Obr. 62: Porovnání modulu 100 a modulu 300 u směsí talku
- Obr. 63: Porovnání modulu 100 a modulu 300 u směsí vápence
- Obr. 64: Porovnání tahového součinu u směsí kaolinu
- Obr. 65: Porovnání tahového součinu u směsí siliky
- Obr. 66: Porovnání tahového součinu u směsí talku
- Obr. 67: Porovnání tahového součinu u směsí vápence

SEZNAM TABULEK

Tab. 1: Složení kaučukové směsi v disk

Tab. 2: Klasifikace světlých plniv podle hodnoty měrného povrchu stanovené metodou BET [31]

Tab. 3: Označení směsí DMSO₂ a kaolinu

Tab. 4: Označení směsí siliky

Tab. 5: Označení směsí talku

Tab. 6: Označení směsí vápence

Tab. 7: Receptura kaučukové směsi

Tab. 8: Vulkanizační charakteristiky

Tab. 9: Hodnoty tahových zkoušek – Pevnost v tahu, Tažnost, Tahový součín

Tab. 10: Hodnoty tahových zkoušek – Modul 100, Modul 300

SEZNAM PŘÍLOH

P I: Materiálový list butadien-styrenového kaučuku

P II: Hodnoty z vulkanizačních charakteristik – T, T-5, T-10

P III: Hodnoty z tahové zkoušky – T, T-5, T-10

P I: Materiálový list butadien-styrenového kaučuku

KRALEX[®] 1500

Styren-butadienový kaučuk - SBR

Materiálový list

Datum vydání: 30/09/2009

Vydání: 4

Atribut: PND 14-086-93/KRALEX 1500

Vypracoval: Produktový manažer – Zdeněk Herber

Schváleno: Manažer jakosti – Ing. Zdeněk Kolovrat

Předcházející vydání tohoto dokumentu ztrácejí svoji platnost.

Strana 1 ze 2



SYNTHOS Kralupy a.s.
O. Wichterleho 810
278 01 Kralupy n. Vltavou
Czech Republic
tel.: +420 315 711 111
fax: +420 315 723 566
www.synthosgroup.com

VŠEOBECNÁ CHARAKTERISTIKA

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

OBECNÉ POŽADAVKY

Rozměry briket kaučuku KRALEX[®] 1500 jsou po vylisování 700x360x180 mm. Přítomnost jakýchkoliv mechanických nečistot není přípustná.

TECHNICKÉ PARAMETRY

ZÁKLADNÍ VLASTNOSTI KAUČUKU

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

VULKAMETRICKÉ VLASTNOSTI

Parametr	Jednotka	Hodnota	Zkušební metoda
ML	dNm	2,1 ÷ 2,8	ASTM D5289
MH	dNm	19,0 ÷ 22,0	ASTM D5289
Ts1	min.	2,2 ÷ 4,0	ASTM D5289
Tc90	min.	12,0 ÷ 17,0	ASTM D5289

STANDARDNÍ ZKUŠEBNÍ SMĚS KAUČUKU

Vulkametrické vlastnosti se vztahují ke standardní zkušební směsi SBR KRALEX[®] 1500.

Všechny typy kaučuků SBR KRALEX[®] jsou testovány za použití standardních laboratorních chemikálií a postupů podle ASTM D 3185 - 1A, laboratorní dvouválec, saze IRB 7. K jejich změření byl použit rheometr Alfa Technologies MDR 2000E (1,7 Hz, ± 0,5 ° oblouk, 160 °C).

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

BALENÍ

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

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

DOPRAVA

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

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

KRALEX[®] 1500 není nebezpečnou látkou pro přepravu.

KRALEX[®] 1500

Styren-butadienový kaučuk - SBR

Materiálový list

Strana 2 ze 2



SKLADOVÁNÍ

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

POUŽITÍ

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

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

P II: Hodnoty z vulkanizačních charakteristik – T, T-5, T-10

Alpha Technologies s.r.o.

9.2.2010 11:06:13

Result & Graph

ALPHA

Page 1 of 2

Selection Parameters:

Compound = Jandova

Order = DP

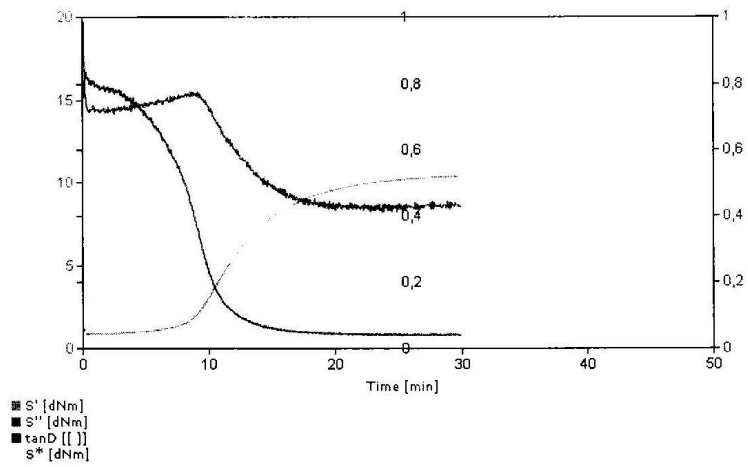
Batch = T

Test = malac-cure-150C

Compound:	Jandova	Order:	DP
Test:	malac-cure-150C --- 0 - Ready00		
Batch	Specification	Date/Time	Status
T		9.2.2010 10:06:59	Completed
Variable	Result Unit	LSL LWL UWL USL	Status
Ready Temp	150.0 C		Setpoint
Sample Preheat Time	0.00 min		Setpoint
Ready Temp Range	0.5 C		Setpoint
Ready Time	0.10 min		Setpoint

Compound:	Jandova	Order:	DP
Test:	malac-cure-150C --- 1 - Cure01		
Batch	Specification	Date/Time	Status
T		9.2.2010 10:06:59	Completed
Variable	Result Unit	LSL LWL UWL USL	Status
AEOC Min Time	2.00 min		Setpoint
AEOC tanD Limit	0.2000 []		Setpoint
AEOC Enabled	0 []		Setpoint
AEOC Addl Time	1.00 min		Setpoint
AEOC S' Rate Limit	0.06 dNm/min		Setpoint
Smoothing	5.000 []		Setpoint
I-Filter	0.20 min		Setpoint
Stop at Scorch	200.00 dNm		Setpoint
Interpolate	0.000 []		Setpoint
Rate Window	11.000 []		Setpoint
Time	30.00 min		Setpoint
Temp	150.0 C		Setpoint
Freq	1.67 Hz		Setpoint
Angle	6.97 %		Setpoint
S'@Min S'(ML)	0.88 dNm		Tested
S'@Max S'(MH)	10.38 dNm		Tested
S'@Max S'(MH)	0.44 dNm		Tested
Time@10% cure S'	8.69 min		Tested
Time@40% cure S'	11.21 min		Tested
Time@90 % cure	19.23 min		Tested
tanD@90% cure S'	0.046 []		Tested
Time@1 dNm scorch	8.79 min		Tested
Time@2 dNm scorch	9.81 min		Tested
S'@0.1 min	1.24 dNm		Tested
S'@0.1 min	1.24 dNm		Tested
S'@0.5 min	0.88 dNm		Tested
S'@1 min	0.90 dNm		Tested
S'@0.5 min	0.88 dNm		Tested
S'@2 min	0.92 dNm		Tested
S'@5 min	1.04 dNm		Tested
S'@10 min	3.12 dNm		Tested
S'@1 min	0.90 dNm		Tested
S'@2 min	0.92 dNm		Tested

S'@15 min	7.91 dNm	Tested
S'@20 min	9.58 dNm	Tested
S'@25 min	10.15 dNm	Tested
S'@27 min	10.27 dNm	Tested
S'@5 min	1.04 dNm	Tested
S'@29.5 min	10.35 dNm	Tested
S'@10 min	3.12 dNm	Tested
S'@20 min	9.58 dNm	Tested
S'@29.5 min	10.35 dNm	Tested
S'@29.5 min	10.35 dNm	Tested



Selection Parameters:

Compound = Jandova
Batch = T-5

Order = DP
Test = malac-cure-150C

Compound: Jandova
Test: malac-cure-150C --- 0 - Ready00

Order: DP

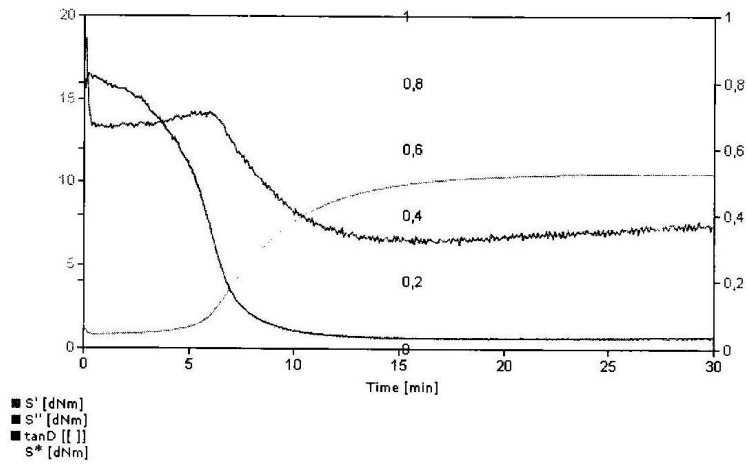
Batch	Specification	Date/Time	Status			
T-5		19.2.2010 10:09:40	Completed			
Variable	Result Unit	LSL	LWL	UWL	USL	Status
Ready Temp	150.0 C					Setpoint
Sample Preheat Time	0.00 min					Setpoint
Ready Temp Range	0.5 C					Setpoint
Ready Time	0.10 min					Setpoint

Compound: Jandova
Test: malac-cure-150C --- 1 - Cure01

Order: DP

Batch	Specification	Date/Time	Status			
T-5		19.2.2010 10:09:40	Completed			
Variable	Result Unit	LSL	LWL	UWL	USL	Status
AEOC Enabled	0 []					Setpoint
AEOC Min Time	2.00 min					Setpoint
AEOC tanD Limit	0.2000 []					Setpoint
AEOC S' Rate Limit	0.06 dNm/min					Setpoint
AEOC Addl Time	1.00 min					Setpoint
Smoothing	5.000 []					Setpoint
I-Filter	0.20 min					Setpoint
Stop at Scorch	200.00 dNm					Setpoint
Interpolate	0.000 []					Setpoint
Rate Window	11.000 []					Setpoint
Time	30.00 min					Setpoint
Temp	150.0 C					Setpoint
Freq	1.67 Hz					Setpoint
Angle	6.97 %					Setpoint
S'@Min S'(ML)	0.82 dNm					Tested
S'@Max S'(MH)	10.51 dNm					Tested
S''@Max S'(MH)	0.37 dNm					Tested
Time@10% cure S'	5.84 min					Tested
Time@40% cure S'	7.58 min					Tested
Time@90 % cure	13.84 min					Tested
tanD@90% cure S'	0.034 []					Tested
Time@1 dNm scorch	5.88 min					Tested
Time@2 dNm scorch	6.56 min					Tested
S'@0.1 min	1.16 dNm					Tested
S'@0.1 min	1.16 dNm					Tested
S'@0.5 min	0.83 dNm					Tested
S'@1 min	0.83 dNm					Tested
S'@0.5 min	0.83 dNm					Tested
S'@2 min	0.87 dNm					Tested
S'@5 min	1.28 dNm					Tested
S'@10 min	7.62 dNm					Tested
S'@1 min	0.83 dNm					Tested
S'@15 min	9.80 dNm					Tested

S@2 min	0.87 dNm	Tested
S@20 min	10.34 dNm	Tested
S@25 min	10.48 dNm	Tested
S@27 min	10.49 dNm	Tested
S@27 min	10.49 dNm	Tested
S@27 min	10.49 dNm	Tested
S@29 min	10.50 dNm	Tested
S@29 min	10.50 dNm	Tested
S@5 min	1.28 dNm	Tested
S@10 min	7.62 dNm	Tested
S@20 min	10.34 dNm	Tested



Selection Parameters:

Compound = Jandova

Order = DP

Batch = T-10

Compound: Jandova

Order: DP

Test: malac-cure-150C --- 0 - Ready00

Batch	Specification	Date/Time		Status			
T-10		12.2.2010	8:32:19	Completed			
Variable	Result	Unit	LSL	LWL	UWL	USL	Status
Ready Temp	150.0	C					Setpoint
Sample Preheat Time	0.00	min					Setpoint
Ready Temp Range	0.5	C					Setpoint
Ready Time	0.10	min					Setpoint

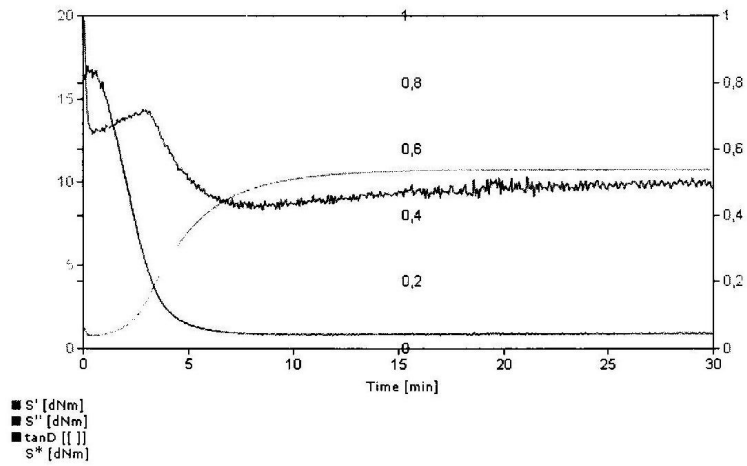
Compound: Jandova

Order: DP

Test: malac-cure-150C --- 1 - Cure01

Batch	Specification	Date/Time		Status			
T-10		12.2.2010	8:32:19	Completed			
Variable	Result	Unit	LSL	LWL	UWL	USL	Status
AEOC Min Time	2.00	min					Setpoint
AEOC Enabled	0	[]					Setpoint
AEOC Addl Time	1.00	min					Setpoint
AEOC tanD Limit	0.2000	[]					Setpoint
AEOC S' Rate Limit	0.06	dNm/min					Setpoint
Smoothing	5.000	[]					Setpoint
I-Filter	0.20	min					Setpoint
Stop al Scorch	200.00	dNm					Setpoint
Interpolate	0.000	[]					Setpoint
Rate Window	11.000	[]					Setpoint
Time	30.00	min					Setpoint
Temp	150.0	C					Setpoint
Freq	1.67	Hz					Setpoint
Angle	6.97	%					Setpoint
S'@Min S'(ML)	0.78	dNm					Tested
S'@Max S'(MH)	10.83	dNm					Tested
S''@Max S'(MH)	0.50	dNm					Tested
Time@10% cure S'	2.44	min					Tested
Time@40% cure S'	3.82	min					Tested
Time@90 % cure	8.57	min					Tested
tanD@90% cure S'	0.045	[]					Tested
Time@1 dNm scorch	2.45	min					Tested
Time@2 dNm scorch	3.00	min					Tested
S'@0.1 min	1.14	dNm					Tested
S'@0.1 min	1.14	dNm					Tested
S'@0.5 min	0.79	dNm					Tested
S'@1 min	0.85	dNm					Tested
S'@0.5 min	0.79	dNm					Tested
S'@2 min	1.33	dNm					Tested
S'@5 min	6.98	dNm					Tested
S'@10 min	10.18	dNm					Tested
S'@1 min	0.85	dNm					Tested
S'@2 min	1.33	dNm					Tested

S@15 min	10.67 dNm	Tested
S@20 min	10.78 dNm	Tested
S@25 min	10.79 dNm	Tested
S@27 min	10.78 dNm	Tested
S@27 min	10.78 dNm	Tested
S@29 min	10.78 dNm	Tested
S@5 min	6.98 dNm	Tested
S@10 min	10.18 dNm	Tested
S@20 min	10.78 dNm	Tested



P III: Hodnoty z tahové zkoušky – T, T-5, T-10

UTB Zlin - Fakulta technologicka - UIP

Alpha Technologies T2000 - Page 1
T_000003_DP_01_17-02-10 10.24.03

Compound: T
Batchno: 000003
Orderno: DP
Specimen: 01
Date: 17-02-10 10.24.03

Name: Supervisor
Test Type: tahove zkousky
Test Name: knife_6mm
Test Date: 17-02-10
Test Time: 10.24.03

Sample 015

Version PV7.60/MV2.06 Test code: 61001
Serial Number: 82SIG1363
Tension Rubber Dumbbell
Number of Specimens: 4
Loadcell: 1000N 100kgf 200lbf (Range: 40 MPa)
Extension measured by: high extensometer (Gauge Length 25.000 mm)
Stage 1 speed: 500.0 mm/min

Specimen details

	Width mm	Thickness mm	Area mm ²	Range N	Utilisation %
Specimen 1	6.0000	2.1063	12.638	500	50.55
Specimen 2	6.0000	2.0927	12.556	500	50.22
Specimen 3	6.0000	2.0920	12.552	500	50.21
Specimen 4	6.0000	2.0733	12.440	500	49.76

Specimen results

	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 50% MPa	Mod @ 100% MPa
Specimen 1	1.798	339.90	2.658	334.00	1.139	1.598
Specimen 2	2.546	310.40	2.546	310.40	1.141	1.610
Specimen 3	2.389	365.40	2.802	362.50	1.137	1.616
Specimen 4	2.663	341.50	2.667	341.00	1.127	1.606

	Mod @ 200% MPa	Mod @ 300% MPa	Mod @ 500% MPa	Mod @ 10 %	Mod @ 20 %
Specimen 1	2.117	2.508	*** **	*** **	*** **
Specimen 2	2.116	2.505	*** **	*** **	*** **
Specimen 3	2.129	2.528	*** **	*** **	*** **
Specimen 4	2.106	2.495	*** **	*** **	*** **

Multi-specimen results

	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 50% MPa	Mod @ 100% MPa
Median	2.468	340.70	2.662	337.50	1.138	1.608
Average	2.349	339.30	2.668	336.98	1.136	1.607
Range	0.865	55.000	0.256	52.100	0.014	0.018
Highest	2.663	365.40	2.802	362.50	1.141	1.616
Lowest	1.798	310.40	2.546	310.40	1.127	1.598

	Mod @ 200% MPa	Mod @ 300% MPa	Mod @ 500% MPa	Mod @ 10 %	Mod @ 20 %
Median	2.116	2.506	*** **	*** **	*** **
Average	2.117	2.509	*** **	*** **	*** **
Range	0.023	0.032	*** **	*** **	*** **
Highest	2.129	2.528	*** **	*** **	*** **
Lowest	2.106	2.495	*** **	*** **	*** **

Compound: T-5
Batchno: 000016
Orderno:
Specimen: 01
Date: 26-02-10 09.49.26

Name: Supervisor
Test Type: tahove zkousky
Test Name: knife_6mm
Test Date: 26-02-10
Test Time: 09.49.26

Sample 018

Version PV7.60/MV2.06 Test code: 61001
Serial Number: 82SIG1363
Tension Rubber Dumbbell
Number of Specimens: 4
Loadcell: 1000N 100kgf 200lbf (Range: 40 MPa)
Extension measured by: high extensometer (Gauge Length 25.000 mm)
Stage 1 speed: 500.0 mm/min

Specimen details

	Width mm	Thickness mm	Area mm ²	Range N	Utilisation %
Specimen 1	6.0000	2.1183	12.710	500	50.84
Specimen 2	6.0000	2.1330	12.798	500	51.19
Specimen 3	6.0000	2.1043	12.626	500	50.50
Specimen 4	6.0000	2.0690	12.414	500	49.66

Specimen results

	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 50% MPa	Mod @ 100% MPa
Specimen 1	2.675	358.80	2.675	358.80	1.078	1.527
Specimen 2	2.787	370.90	2.787	369.70	1.092	1.557
Specimen 3	2.342	283.90	2.366	281.50	1.112	1.559
Specimen 4	2.643	338.50	2.652	337.50	1.120	1.571
	Mod @ 200% MPa	Mod @ 300% MPa	Mod @ 500% MPa	Mod @ 10 %	Mod @ 20 %	
Specimen 1	2.029	2.403	*** **	*** **	*** **	
Specimen 2	2.041	2.434	*** **	*** **	*** **	
Specimen 3	2.052	*** **	*** **	*** **	*** **	
Specimen 4	2.067	2.467	*** **	*** **	*** **	

Multi-specimen results

	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 50% MPa	Mod @ 100% MPa
Median	2.659	348.65	2.664	348.15	1.102	1.558
Average	2.612	338.03	2.620	336.88	1.100	1.553
Range	0.445	87.000	0.421	88.200	0.042	0.044
Highest	2.787	370.90	2.787	369.70	1.120	1.571
Lowest	2.342	283.90	2.366	281.50	1.078	1.527
	Mod @ 200% MPa	Mod @ 300% MPa	Mod @ 500% MPa	Mod @ 10 %	Mod @ 20 %	
Median	2.046	2.434	*** **	*** **	*** **	
Average	2.047	2.435	*** **	*** **	*** **	
Range	0.039	0.063	*** **	*** **	*** **	
Highest	2.067	2.467	*** **	*** **	*** **	
Lowest	2.029	2.403	*** **	*** **	*** **	

Compound: T-10
Batchno: 000004
Orderno: DP
Specimen: 01
Date: 17-02-10 10.27.28

Name: Supervisor
Test Type: tahove zkousky
Test Name: knife_6mm
Test Date: 17-02-10
Test Time: 10.27.28

Sample 016

Version PV7.60/MV2.06 Test code: 61001
Serial Number: 82SIG1363
Tension Rubber Dumbbell
Number of Specimens: 4
Loadcell: 1000N 100kgf 200lbf (Range: 40 MPa)
Extension measured by: high extensometer (Gauge Length 25.000 mm)
Stage 1 speed: 500.0 mm/min

Specimen details

	Width mm	Thickness mm	Area mm ²	Range N	Utilisation %
Specimen 1	6.0000	2.1990	13.194	500	52.78
Specimen 2	6.0000	2.1523	12.914	500	51.66
Specimen 3	6.0000	2.0910	12.546	500	50.18
Specimen 4	6.0000	2.1877	13.126	500	52.50

Specimen results

	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 50% MPa	Mod @ 100% MPa
Specimen 1	2.569	349.70	2.627	349.20	1.075	1.512
Specimen 2	2.549	337.70	2.596	336.40	1.093	1.530
Specimen 3	2.125	336.80	2.548	335.40	1.062	1.502
Specimen 4	2.496	326.80	2.496	326.50	1.071	1.510

	Mod @ 200% MPa	Mod @ 300% MPa	Mod @ 500% MPa	Mod @ 10 %	Mod @ 20 %
Specimen 1	1.967	2.368	*** **	*** **	*** **
Specimen 2	1.991	2.405	*** **	*** **	*** **
Specimen 3	1.962	2.368	*** **	*** **	*** **
Specimen 4	1.971	2.368	*** **	*** **	*** **

Multi-specimen results

	Break Stress MPa	Break Strain %	Peak Stress MPa	Peak Strain %	Mod @ 50% MPa	Mod @ 100% MPa
Median	2.523	337.25	2.572	335.90	1.073	1.511
Average	2.435	337.75	2.567	336.88	1.075	1.514
Range	0.444	22.900	0.131	22.700	0.031	0.028
Highest	2.569	349.70	2.627	349.20	1.093	1.530
Lowest	2.125	326.80	2.496	326.50	1.062	1.502

	Mod @ 200% MPa	Mod @ 300% MPa	Mod @ 500% MPa	Mod @ 10 %	Mod @ 20 %
Median	1.969	2.368	*** **	*** **	*** **
Average	1.973	2.377	*** **	*** **	*** **
Range	0.029	0.037	*** **	*** **	*** **
Highest	1.991	2.405	*** **	*** **	*** **
Lowest	1.962	2.368	*** **	*** **	*** **