

Využití organosilanů v plastikářské a gumárenské výrobě

Patricie Říhová

Bakalářská práce
2020



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2019/2020

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE (projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Patricie Říhová**
Osobní číslo: **T19886**
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Polymerní materiály a technologie**
Forma studia: **Prezenční**
Téma práce: **Využití organosilanů v plastikářské a gumárenské výrobě**

Zásady pro vypracování

Cílem bakalářské práce je vypracování literární rešerše, která bude zaměřená na detailní popis organosilanů. Budou popsány jednotlivé typy, rozdělení a jejich příprava. Velká pozornost by měla být věnována organosilanům využívaných v plastikářské a gumárenské výrobě, kde budou představeny konkrétní aplikační možnosti.

Forma zpracování bakalářské práce: **Tištěná/elektronická**

Seznam doporučené literatury:

KUTZ, Myer. Applied plastics engineering handbook: processing, materials, and applications. Boston, MA: Elsevier, 2016. ISBN 978-0-323-39040-8.

MARK, James E., Burak ERMAN a C. M. ROLAND, ed. The science and technology of rubber. 4th ed. Amsterdam: Elsevier, 2013. ISBN 978-0-12-394584-6.

Odborné publikace a články z impaktovaných časopisů a elektronických zdrojů (Web of science, Scopus, Science direct apod.)

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. David Jaška**
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce: **2. ledna 2020**
Termín odevzdání bakalářské práce: **22. května 2020**

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

doc. Ing. Tomáš Sedláček, Ph.D.
ředitel ústavu

PROHLÁŠENÍ AUTORA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

- bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užit své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- pokud bylo k vypracování bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Prohlašuji,

- že jsem na bakalářské práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně dne:

Jméno a příjmení studenta: PATRICIE ŘÍHOVÁ

.....
podpis studenta

ABSTRAKT

Organosilany jsou látky na bázi křemíku, analogické k uhlovodíkům. Nalézají uplatnění coby modifikátory plniv, síťovací a vazebná činidla či jako promotéry adheze. Tato bakalářská práce se zabývá popisem vlastností, struktury a výroby organosilanů a slouží k přehledu praktického využití organosilanů v plastikářské a gumárenské výrobě.

Klíčová slova: organosilan, modifikace plniv, silanizace

ABSTRACT

Organosilanes are silicon-based substances analogous to hydrocarbons. They are used as fillers modifiers, crosslinking and coupling agents and adhesion promoters. This thesis deals with the organosilanes characteristics description, their structure and synthethisis and serves as an overview of the practical use in plastics and rubber production.

Keywords: organosilane, fillers modification, silanization

Tímto chci poděkovat mé rodině za všestrannou podporu po dobu mých studií. Děkuji mým přátelům za odbornou i psychickou pomoc při psaní této práce. Všem, kteří tu jsou a byli pro mě. Velký dík rovněž patří vedoucímu mé bakalářské práce, panu Ing. Davidu Jaškovi, za odborné vedení, přátelský přístup, cenné rady a svatou trpělivost.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské/diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD	8
1 ORGANOSILANY	10
1.1 HISTORIE ORGANOSILANŮ	10
1.2 TYPY ORGANOSILANŮ	11
1.2.1 AMINOFUNKČNÍ ORGANOSILANY	11
1.2.2 NEREAKTIVNÍ ORGANOSILANY.....	12
1.3 PŘÍPRAVA ORGANOSILANŮ	12
1.3.1 PŘÍMÁ SYNTÉZA	13
1.3.2 HYDROSILYLACE.....	13
1.3.3 GRIGNARDOVA REAKCE.....	14
2 MODIFIKACE LÁTEK SILANEM	15
2.1 ZÁKLADNÍ REAKCE SILANU S MODIFIKOVANÝMI LÁTKAMI	15
2.1.1 HYDROLÝZA ORGANOSILANU	15
2.1.2 KONDENZACE ORGANOSILANU	16
2.1.3 REAKCE S POLYMERNÍ MATRICÍ	16
2.2 MODIFIKACE PLNIV – SILANIZACE	16
2.2.1 POSTUP SILANIZACE	17
2.2.2 PRIMÁRNÍ FÁZE	18
2.2.3 SEKUNDÁRNÍ FÁZE	18
3 VYUŽITÍ ORGANOSILANŮ V PRAXI	20
3.1 PLASTIKÁŘSKÝ PRŮMYSL	20
3.1.1 MINERÁLNÍ PLNIVA POUŽÍVANÁ V PLASTIKÁŘSKÉM PRŮMYSLU.....	21
3.1.2 DRUHY ORGANOSILANŮ PRO POUŽITÍ V PLASTIKÁŘSKÉM PRŮMYSLU.....	21
3.1.3 SILANOVÁ VAZEBNÁ ČINIDLA	23
3.1.4 LEPIDLA A TMELY	24
3.1.5 SILANY JAKO SÍŤOVACÍ ČINIDLA	25
3.2 GUMÁRENSKÝ PRŮMYSL	25
3.2.1 ORGANOSILANY POUŽÍVANÉ V GUMÁRENSKÉM PRŮMYSLU.....	26
3.2.2 REAKCE SILANU V KAUČUKOVÝCH SYSTÉMECH.....	26
3.2.3 POUŽITÍ SILANU V PNEUMATIKÁCH	29
ZÁVĚR	31
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	32
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	34
SEZNAM OBRÁZKŮ	35
SEZNAM TABULEK	36

ÚVOD

Organosilany zahrnují širokou skupinu látek na bázi křemíku a uhlíku. Nejčastěji se používají jako modifikátory plniv a vazebná činidla, jelikož mají schopnost kovalentně a stabilně spojovat anorganické a organické složky soustavy vícesložkové soustavy.

Nejrozšířenější jejich využití je coby mezifázová složka mezi minerálním plnivem a organickou matricí polymerního či elastomerního systému. Většina minerálních plniv je přirozeně polární a hydrofilní. Jejich povrch proto vykazuje špatnou kompatibilitu s uhlovodíkovými polymery, které jsou přirozeně hydrofobní.

Modifikace povrchu plniva silany způsobuje jejich hydrofobitu, čímž přináší zvýšení adheze mezi složkami systému a tím i makroskopickou změnu jeho fyzikálních, mechanických a užitných.

V kaučukových směsích takto modifikovaný povrch plniva snižuje viskozitu směsí a tím zlepšuje jejich zpracovatelské vlastnosti. Určité druhy jsou též používány jako síťovací činidla v pneumatikách a pryžových technických výrobcích. Výsledným produktům silany udělují lepší žádoucí vlastnosti jako oděruvzdornost, nižší valivý odpor aj.

Organosilany jsou též základem širokého spektra tmelů a lepidel, ochranných vrstev, olejů a maziv či velmi odolných polymerních látek používaných v mnoha odvětvích průmyslu.

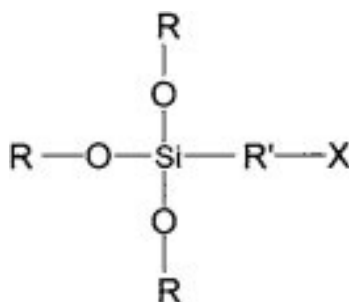
I. TEORETICKÁ ČÁST

1 ORGANOSILANY

Organosilany zahrnují širokou skupinu sloučenin na bázi křemíku podobné uhlovodíkům, které v molekule mají minimálně jednu přímou vazbu mezi atomem křemíku a atomem uhlíku. Centrální křemíkový atom je v těchto sloučeninách většinou čtyřvazný.

Organokřemíkové sloučeniny jsou významnými meziprodukty v organické syntéze a důležitými stavebními jednotkami ve farmacii, přírodních vědách a lékařské chemii. [1] [2]

Obecný vzorec organosilanu je:



Obr. 1. Obecný strukturní vzorec organosilanu. [3]

Kde:

R – jednoduchá alkylová skupina (nejčastěji methyl či ethyl),

R' – alkylový řetězec (nejčastěji propyl),

X – funkční skupina (amino-, epoxy-, merkapto-, isokyano-, vinylová či methakryloxy-).

Organosilanové sloučeniny jsou většinou hydrofobní, hořlavé, bezbarvé a na vzduchu stabilní látky.

1.1 Historie organosilanů

Roku 1863 Charles Friedel a James Craft syntetizovali tetraethylsilan, vyrobený zahříváním diethylzinku s chloridem křemičitým v uzavřeném prostoru. Obdobným způsobem byl taktéž vyroben tetramethylsilan.

Roku 1900 byla objevena tzv. Grignardova činidla. Pomocí tetraethylsilanu začal Stanley Kipping provádět syntézu organických křemičitých sloučenin za pomoci hořčíku na bázi organokovové sloučeniny.

Od roku 1990 se ve vulkanizátech začala používat silika spolu v kombinaci s difunkčními organosilany. [4] [5]

1.2 Typy organosilanů

Organosilany jsou velkou skupinou sloučenin, které v molekule obsahují minimálně jednu kovalentní vazbu křemík – uhlík. Tato vazba je polární a velmi stabilní, taktéž je znatelně delší a slabší než vazba C-C u uhlovodíků. Disociační energie u Si-C vazby je $451 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, u C-C vazby $607 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. [6]

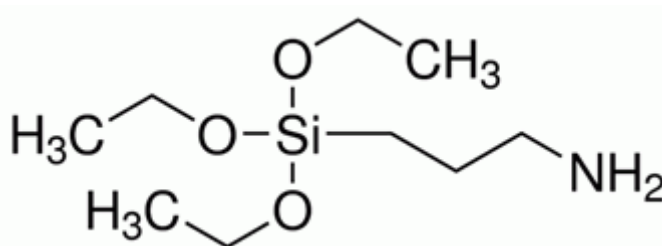
Organosilany se dělí se do dvou skupin – aminofunkční a nereaktivní. Typ navázané organické skupiny má zásadní vliv na vlastnosti a použití sloučeniny.

1.2.1 Aminofunkční organosilany

Aminofunkční organosilany obsahují aminovou či diaminovou funkční skupinu a alkoxy skupinu. Aminofunkční skupina je reaktivní s různými syntetickými pryskyřicemi a polymery. Alkoxy skupina může pevně tvořit chemickou vazbu k anorganickým látkám a zvyšuje jejich smáčivost a přilnavost např. ke sklu, hliníku a oceli.

Aminopropyltriethoxysilan

Jedním z takových aminofunkčních silanů je 3-aminopropyltriethoxysilan. Sumární vzorec látky je $\text{C}_9\text{H}_{23}(\text{N}_2)\text{Si}$. Jedná se o bezbarvou, lehce nažloutlou kapalinu. Obsahuje aminoskupinu a ethoxyskupinu. Aminoskupina vytváří vazby s organickými molekulami polymeru a křemík reaguje s anorganickým substrátem. Díky se tato sloučenina s výhodou využívá jako spojovací činidlo. [7]



Obr. 2. Strukturální vzorec 3-aminopropyltriethoxysilan. [8]

Aminoethylaminopropyltriethoxysilan

Aminoethylaminopropyltriethoxysilan je bezbarvá kapalina velmi citlivá na hydrolyzu. Obsahuje amino a methoxy skupinu. Využívá se jako spojovací činidlo organické a anorganické složky polymerních systémů, jako ochrana proti vlhkosti a korozi a jako síťovací činidlo.

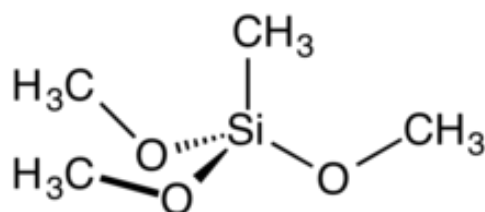
1.2.2 Nereaktivní organosilany

Nereaktivní organosilany obsahují na křemík navázanou hydrofobní skupinu, např. methoxy, ethoxy či acetoxy skupinu. Díky tomu dodávají hydrofobní vlastnosti hydrofilnímu anorganickému povrchu.

Methyltrimethoxysilan

Jedním ze zástupců je methyltrimethoxysilan patřící do alkoxyorganosilanů. Jedná se o bezbarvou kapalinu. Ve vlhkosti hydrolyzuje na methylmethoxysilan. Jako vedlejší produkty vznikají silanol a methanol. Vzniklé silanoly dále pokračují v reakcích za vzniku oligosiloxanů a nakonec silikonů (polysiloxanů). [9]

Využívá se jako síťovací činidlo polysiloxanových polymerů a jako ochranný povlak proti vlhkosti.

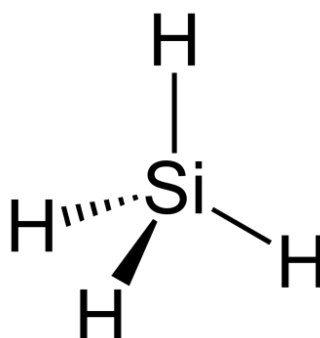


Obr. 3. Strukturální vzorec methyltrimethoxysilanu. [10]

Dalšími sloučeninami z této skupiny je fenytrimethoxysilan, používaný zejména pro úpravu povrchu anorganických plniv, a propyltrimethoxysilan využívaný pro hydrofobní modifikaci povrchů anorganických prášků a plniv.

1.3 Příprava organosilanů

Výchozí sloučeninou pro přípravu organosilanů je SiH_4 – monosilan, též tetrahydrid křemíku, či jen „silan“. Za běžné teploty se jedná o toxický bezbarvý zápachající plyn tvořený atomy křemíku, na nějž jsou kovalentně vázány čtyři atomy vodíku.



Obr. 4. Strukturální vzorec silanu. [11]

Vodík má v porovnání s křemíkem vysokou elektronegativitu. Molekula má tzv. reverzní polaritu, která má za důsledek dvě vlastnosti silanu – má tendenci tvořit sloučeniny s přechodnými kovy (Cu, Fe, Co, Ni, Mn...) a na vzduchu je pyroforický, tj. samozápalný bez dodání vnější energie, kdy reakcí s kyslíkem vzniká oxid křemičitý a voda: [12]



Silan se vyrábí nejčastěji z metalurgicky čistého křemíku dvoustupňovým procesem, kdy za pomoci chlorovodíku a specifického katalyzátoru (např. AlCl_3) vzniká z práškového křemíku silan a tetrachlorid křemíku:



Mnoho organosilanů se průmyslově vyrábí zejména přímou syntézou. Dále se mohou vyrábět Grignardovou syntézou nebo hydrosilylací. V laboratorním měřítku se organosilany připravují jen ojediněle, a to zejména Grignardovou reakcí.

1.3.1 Přímá syntéza

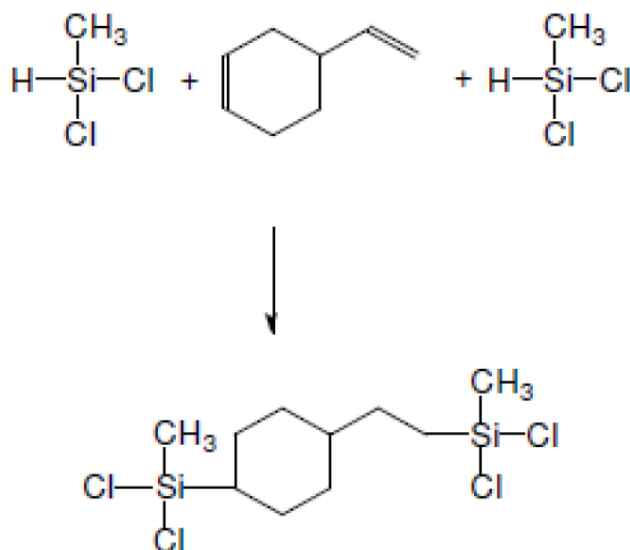
Velkou většinou jsou organické křemičité sloučeniny syntetizovány přes dimethyldichlorsilan připravovaný reakcí chlormethanu se slitinou křemíku a mědi:



Při této reakci vznikají v menším objemu i další produkty – methyltrichlorsilan, trimethylchlorsilan a methyldichlorsilan. Ty mohou sloužit jako další výchozí složky pro syntézu organosilanů.

1.3.2 Hydrosilylace

Hydrosilylace je chemická reakce, při níž probíhá adice silanů s vodíkem na produkty s násobnou vazbou (dvojnou nebo trojnou,). Do křemíkových sloučenin jsou zaváděny organické sloučeniny křemíku s boční skupinou, např. vinylovou či aminoskupinou. Tyto reakce probíhají za vysokých teplot. [13] [15]



Obr. 5. Hydrosilylace 4-vinyl-1-cyklohexanu. [14]

1.3.3 Grignardova reakce

Grignardova reakce je reakce alkyl- nebo arylmagnesiumhalogenidů s elektrofilními sloučeninami, například karbonylovými. Jejím výsledkem je tvorba nových vazeb uhlík – uhlík, ale i vazeb uhlíku s heteroatomy, např. s fosforem nebo křemíkem. [15]



Reakcí tetrachlorsilanu s Grignardovým činidlem vzniká alkylsilan a chlorid hořečnatý jako vedlejší nízkomolekulární produkt. [16]

Obecně se modifikace provádí za účelem zlepšení vlastností daného materiálu. Silanová vazebná činidla se účinně používají v plněných polymerních systémech s oxidem křemičitým, skleněnými kuličkami, křemenem, pískem, mastkem, slídou a wollastonitem. Ostatní hydroxylové skupiny kovů, jako je hydroxid hořečnatý, oxid železa, oxid mědi a oxid cínu, mohou být reaktivní v menší míře, ale jejich modifikace silanem často přináší výhody. Organosilanové sloučeniny vykazují špatnou afinitu k sazím, grafitu či uhlíčitánu vápenatému.

2 MODIFIKACE LÁTEK SILANEM

Druh zvoleného silanu pro modifikaci závisí na výsledných požadovaných vlastnostech materiálu. Organokřemíková molekula musí obsahovat specifické reaktivní skupiny schopné reagovat a tvořit stabilní vazby se všemi látkami, do jejichž soustavy je použita.

Pro zajištění kompatibility minerálního plniva s polymerní matricí by povaha organické skupiny na silanu měla být podobná chemické struktuře polymeru. Například oktylová a alkylová skupina s dlouhým řetězcem poskytne kompatibilitu a dispergovatelnost plniva v polyolefinové polymerní matrici.

Všechny alkoxyxilany jsou vázány na minerální povrch plniva. Pro dosažení hydrofobie modifikovaného povrchu plniva se používají silany obsahující hydrofobní skupinu, např. butylovou, oktylovou, fluorouhlíkovou či fenylovou.

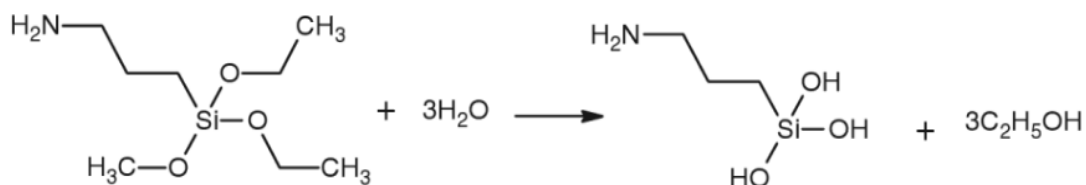
Má-li silanová modifikace zlepšit kohezi na rozhraní plniva a polymerní matrice, volí se organoreaktivní silan, který se chemicky naváže na reaktivní místa v řetězcích polymeru.

2.1 Základní reakce silanu s modifikovanými látkami

Pro vytvoření vazeb organokřemíkové sloučeniny s modifikovanými anorganickými látkami jsou klíčové dvě reakce: hydrolýza a kondenzace.

2.1.1 Hydrolýza organosilanu

Hydrolýza je proces, kdy alkoxylové skupiny ve molekule reagují s vodou a vytvářejí silanoly. Tento proces se děje v reakční vodní lázni či za přítomnosti vzdušné vlhkosti za přítomnosti katalyzátorů a za kontrolované teploty. Cílem této reakce je v molekule vytvořit žádoucí -OH skupiny, které se v dalším kroku navazují na substrát. Hydrolýza může být katalyzována acidicky či bazicky.

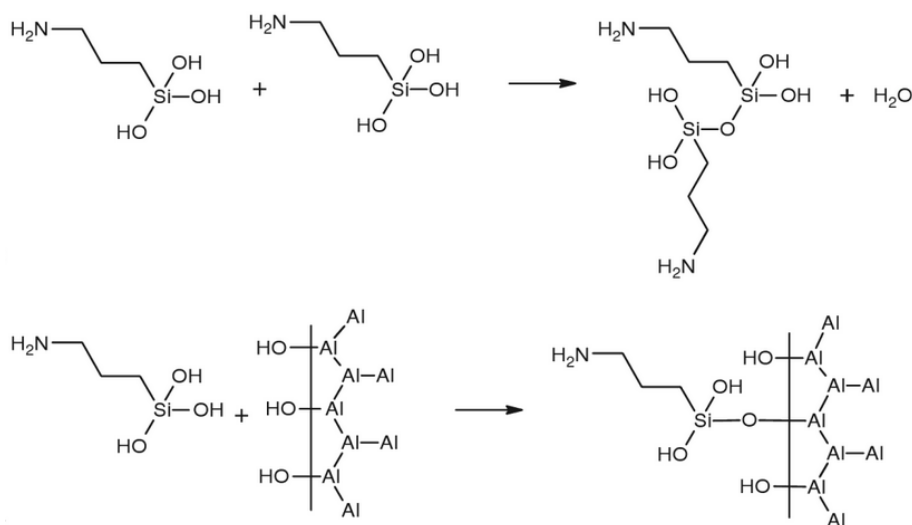


Obr. 6. Hydrolýza aminopropyltriethoxysilanu (APS). [3]

2.1.2 Kondenzace organosilanu

Kondenzace je reakcí dvou hydroxylových (-OH) skupin za vzniku vody. Organosilany s takovými funkčními skupinami buďto podléhají autokondenzaci či reagují s -OH skupinami na povrchu substrátu a tím se na něj navazují. Vzniknou tak stabilní struktury M-O-Si, kde M představuje substrátový minerál, např. kov či křemík. Na povrchu tak vznikne síťovaná vrstva silanolů. [3]

Kinetika kondenzace je ovlivněna podmínkami reakčního vodného roztoku silanu, zejména jeho pH a teplotou. Reakce je většinou katalyzována bazicky.



Obr. 7. Autokondenzace dvou molekul APS (nahore) a kondenzace APS s hydroxylovaným povrchem hliníku. [3]

2.1.3 Reakce s polymerní maticí

Organická povaha funkčních skupin v molekule organosilanu zprostředkuje vazbu s polymerní složkou. Pro vytvoření vazby je zapotřebí zvolit vhodný druh silanu, který prostřednictvím svých funkčních skupin vytvoří vazby do polymerní složky. Tyto vazby mohou mít povahu kovalentní vazby či Lewisovy acido-bazické vazby. [3]

2.2 Modifikace plniv – silanizace

Proces pokrytí povrchu plniv vrstvou silanu se nazývá silanizace. Její podstatou je vytvoření vazeb mezi silanolovými skupinami modifikačního činidla a substrátem. Povrchy skelných vláken, skleněných kuliček, siliky, kovů, jakož i povrchy oxidů kovů jsou bohaté na hydroxylové skupiny. Pro modifikaci těchto materiálů jsou proto vhodné organosilany s alkylovou organofunkční skupinou. [14]

Povrchová úprava plniv pomocí organofunkčních silanů má silný vliv na několik parametrů:

- Fyzikální interakce mezi plnivem a polymerem lze upravit tak, aby se dosáhlo požadovaných vlastností zpracovávané směsi jako je rychlost a účinnost smáčení, viskozita při míchání a úroveň disperze plniva v polymeru.
- Chemické interakce mezi plnivem a polymerem vedou ke tvorbě stabilních kovalentních vazeb. Tvorba chemisorbovaných vrstev chrání rozhraní plniva a polymeru před hydrolyzou, zlepšuje konečné mechanické vlastnosti a zvyšuje odolnost proti stárnutí.
- Fyzikální interakce mezi částicemi plniva může být uzpůsobena tak, aby ovlivnila reologické a mechanické vlastnosti směsi. Bez modifikace je povrch siliky tvořen vysoce polárními silanolovými skupinami. V nepolárních kaučucích tato její vlastnost způsobuje potíže s dispergací plniva a silika tvoří nerozmíchatelné aglomeráty, což má za následek zhoršenou disperzi plniva a obtížné míchání směsi. Modifikace siliky organosilany zvyšuje její kompatibilitu s nepolárními kaučukovými směsmi. [17]

2.2.1 Postup silanizace

Silan lze s plnivem smíchat buď předem, nebo jej přidat do kaučukové směsi při jejím míchání, kdy reakce s plnivem proběhne při dispergaci plniva ve směsi. Druhý zmíněný způsob se z ekonomických důvodů využívá nejčastěji:

Do kaučukové směsi je přidán čistý organosilan jako jedna z přídatných složek. Při obvyklé teplotě míchání kaučukové směsi kolem 150 °C lze za 4 až 5 minut dosáhnout přibližně 50% primární silanizační reakce.

- Vyšší stupeň modifikace vyžaduje zpravidla delší celkovou dobu míchání.
- Reakční rychlost lze zvýšit pouhým zvýšením vlhkosti směsi či upravením jejího pH.
- Rychlost silanizace také lze ovlivnit druhem použitého silanu dle velikosti jeho alkoxy- skupin. Trimethoxysilyl- skupina reaguje významně rychleji než slupina triethoxy-. Většina z komerčních silanů však dnes obsahuje pouze ethoxy- skupinu, jelikož z trimethoxysilyl- skupiny se při silanizaci uvolňuje závadný methanol. [5]

Při způsobu modifikace plniva předem se pak silan mísí s plnivem v zahříváné vodní lázni (často s alkoholem) – tzv. *mokrý postup*. Množství silanu přilnutého k povrchu plniva je pak funkcí aktivní plochy plniva, koncentrací organosilanu v lázni, hodnoty pH lázně a její teploty.

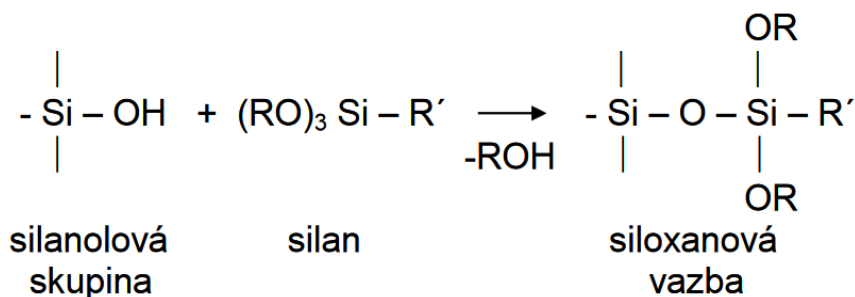
Opakovaným procesem povrchové modifikace substrátu se docílí několika organosilanových vrstev, což zlepšuje kvalitu modifikace povrchu a tím i lepší výsledné vlastnosti plniv. [3]

Předem lze silan s plnivou smíchat též tzv. *suchým postupem*, kdy k reakční hydrolyze dojde díky vzdušené vlhkosti a vlhkosti částic plniva. Tento proces probíhá ve vyhříváných reakčních komorách a rovnoměrné disperze silanu je zde dosaženo pomocí intenzivního míchání. V průmyslovém měřítku probíhá suchá silanizace kontinuálním výrobním procesem ve vyhříváných komorách, po nichž následuje další tepelné zpracování pro odstranění vedlejších produktů (alkoholu a vody).

Silanizace obecně vždy zahrnuje několik stupňů: [5]

2.2.2 Primární fáze

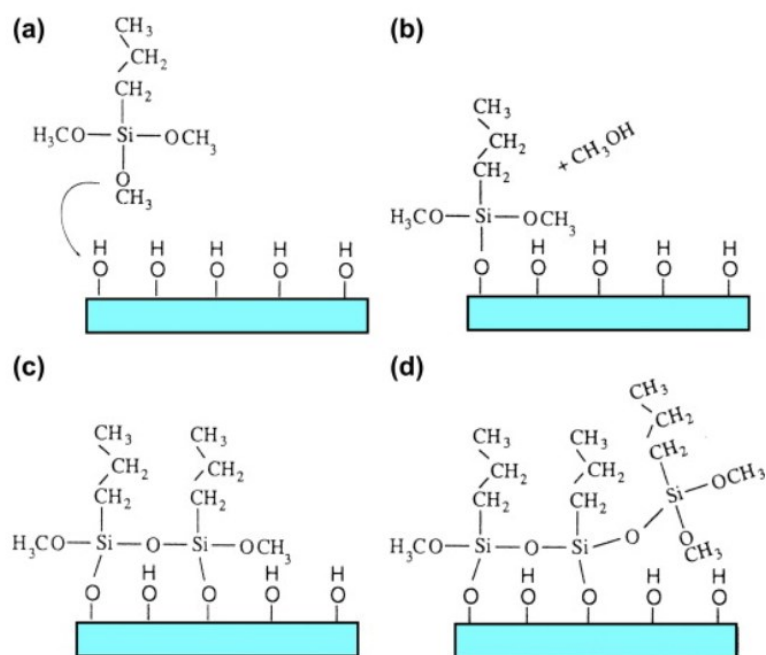
V prvním kroku se plnivo (silika) a vhodný organosilan smísí dohromady a homogenizují se mícháním. Hydroxylová skupina na povrchu substrátu reaguje s organosilanem za vzniku alkoholu (ROH):



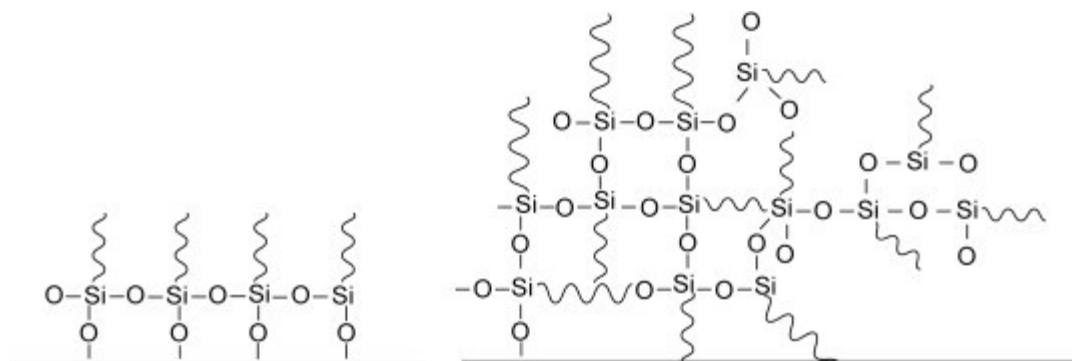
Obr. 8. Silanizace siliky. Silanolová skupina na povrchu siliky reaguje s organosilanem za vzniku stabilních kovalentních vazeb. [5]

2.2.3 Sekundární fáze

Tato fáze zahrnuje kondenzační reakce sousedních, již na povrchu navázaných molekul silanu, za vzniku alkoholu. Tyto reakce probíhají pomaleji než reakce primární.



Obr. 9. Ilustrace silanizace hydroxylovaného povrchu substrátu: a) a b) reakce silanu s povrchem za vzniku methanolu – první fáze, c) a d) kondenzační reakce alkoxyorganických skupin a spojování jednotek silanu v polymer – druhá fáze. [18]



Obr. 10. Souvislý (vlevo) a přerušovaný (vpravo) povlak organosilanových skupin na povrchu kovu. [3]

Silanolové skupiny (Si-O-H) hydrolyzací vytvoří na povrchu plniva více či méně kompaktní organicko-anorganický povlak prostřednictvím kovalentních vazeb mezi silanem a anorganickou složkou. Alkylové skupiny zprostředkují chemické spojení s organickou maticí polymeru. Stabilita vazby silanolové skupiny s kovem (Fe, Al...) či polokovem (Si) je klíčová pro adhezní a kohezní vlastnosti této modifikující vrstvy. [3]

3 VYUŽITÍ ORGANOSILANŮ V PRAXI

Organosilany jsou nejčastěji používány ve spojení s polymerními a elastomerními látkami, kdy do těchto systémů přinášejí výhodné vlastnosti jako hydrofobita či mezifázovou kohezi. Ošetření povrchu polymerních materiálů silanovými sloučeninami zapříčiní jejich hydrofobitu, čehož se s výhodou používá u nasákových polymerů či u elektronických součástek jako ochrana před okolní vlhkostí.

V největší míře jsou ovšem organosilany používány jako mezifázové sloučeniny pro minerální plniva v plastikářském a gumárenském průmyslu. Jedna funkční skupina trialkoxysilyl- tvoří stabilní siloxanové vazby s anorganickými povrchy a tím modifikuje minerální plniva či kovová a skelná vlákna v polymerních směsích. Druhá funkční skupina je specifická a reaguje s použitou polymerní maticí. [5]

3.1 Plastikářský průmysl

Organosilany jsou s výhodami používány v plastikářském průmyslu jako mezifázová spojovací činidla mezi plnivem a maticí a jako síťovací činidla.

Úloha organosilanů

V mikroskopickém měřítku umožňují kohezni spojení dvou nespojitelných složek systému naroubováním se na anorganický povrch plniva a vznikem kovalentních vazeb s maticí. V makroskopickém měřítku ovlivňují mechanické, fyzikální i chemické vlastnosti směsi. Lze jimi modifikovat povrch jak organických, tak minerálních plniv a stávají se stále důležitějšími přísadami pro polymerní systémy. [19]

Výhody a nevýhody

Povrchová modifikace silanem může zlepšit zpracovatelnost, zlepšit mechanické a fyzikální vlastnosti a zvýšit odolnosti plněných materiálů. Dalšími výhodami jsou:

- nízká toxicita,
- vyšší adheze plniva a matrice,
- vyšší smáčení plniva polymerem,
- lepší disperze plniva v polymeru,
- zlepšení elektrických vlastností,
- zvyšování mechanických vlastností,
- snížení viskozity. [5]

Hlavní nevýhodou přítomnosti silanů v polymerním systému s minerálními plnivými je závislost vlastností těchto polymerních systémů na složité kinetice chemických reakcí mezi silanem a povrchem minerálních plniv. Vlastnosti polymerních systémů s minerálními plnivými a silanem tak závisí nejen na složení, ale i na dosaženém stupni konverze chemických reakcí. Ty je nutné dovést do potřebného stupně konverze, což bývá často obtížné. [20]

3.1.1 Minerální plniva používaná v plastikářském průmyslu

Jedná se o přírodní materiály vyráběné srážením roztoků za řízených podmínek. Upravují se pouze na požadovanou velikost částic. Mezi minerální plniva se řadí např. slída, oxid křemičitý, uhličitan vápenatý. Jejich účinek v polymerním systému je závislý na vzájemném působení mezi polymerní maticí a povrchem plniva. [20]

Hlinitá plniva zlepšují elektrické vlastnosti a zpracovatelnost většiny pryskyřic. Slída zvyšuje mechanické vlastnosti pryskyřice. Vlákna síranu vápenatého a wollastonitu jsou vláknitá nebo jehlovitá plniva, která mohou ovlivnit mechanické vlastnosti. Skleněné kuličky, oxid křemičitý, uhličitan vápenatý a mastek obvykle mechanické vlastnosti nevylepší. [21]

Tab. 1. Vlastnosti nejčastějších plniv v polymerních směsích. [21]

Plnivo	Slída	Uhličitan vápenatý	Wollastonit	Skleněné kuličky	Mastek	Silika	Jíl
Obsah vody (%)	<5	<2	0,5	<0,1	4,8	<0,1	<0,5
Tvrdość	2,4-3	3	4,5	5,5	1	7	4-6
Bod tání [°C]	1300	900	1540	1200	Stabilní do 380	Stabilní do 573	1810
Barva	Zlato-hnědá	bílá	Bílá	čirá	Šedo-bílá	bílá	bílá
Odolnost vůči kyselinám / zásadám	dobrá/ dobrá	špatná/ slabá	špatná/ slabá	dobrá/ špatná	dobrá/ dobrá	vynikající/ slabá	dobrá/ dobrá

3.1.2 Druhy organosilanů pro použití v plastikářském průmyslu

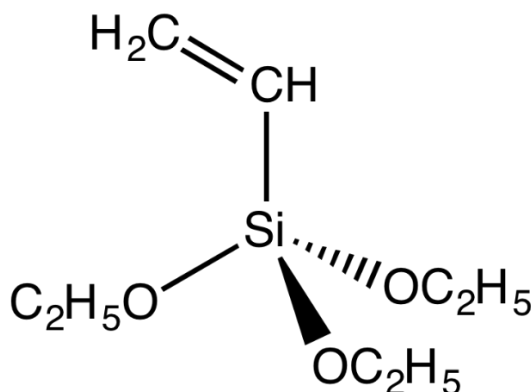
V plastikářském průmyslu se pro povrchovou modifikaci plniv nejčastěji používají silany uvedené v Tabulce 1.

Tab. 2. Druhy organosilanů používaných v plastikářské technologii.

Druh organosilanu	Oblast použití
Aminopropyltriethoxysilan	EP, PE, PA, PVC
Vinyltrimethoxysilan	PE, PP, PA
Methacryloxypropyltrimethoxysilan	PE, PES
Mercaptopropyltrimethoxysilan	PVC
Dichlorodiethylsilan	PE, PVC

Vinyltriethoxysilan

Používá se zejména pro zesílení polyethylenu a povrchovou úpravou nenasyceného polyesteru, polyethylenu, polypropylenové pryskyřice a jiných polymerů vyztužených skleněnými vlákny. Dále se používá pro lepidla, povrchové úpravy elektronických součástek odolné proti vlhkosti a povrchovou úpravu anorganického křemičitého plniva.



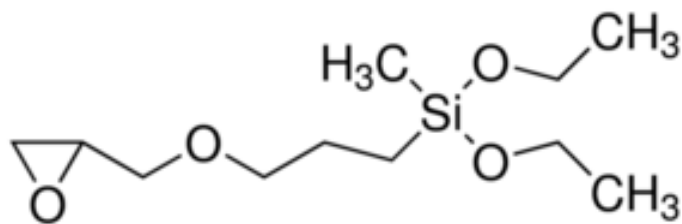
Obr. 11. Strukturální vzorec vinyltriethoxysilanu. [22]

Vinyltrimethoxysilan

Schopnost alkoxyorganosilanů reagovat velmi rychle s vodou se s výhodou používá v těsnicích a adhezních prostředcích k zachycení přebytečné vlhkosti. Často používaný pohlcovač vlhkosti je vinyltrimethoxysilan. Přítomnost vinylové skupiny vázané na křemík zvyšuje rychlost reakce methoxyorganosilanu s vodou za účelem účinné absorpce vody. Jako vedlejší produkt se tvoří methanol a vinylsilan se ve sloučenině zesiluje na neaktivní látku.

(γ -glycidoxypropyl)methyldiethoxysilan

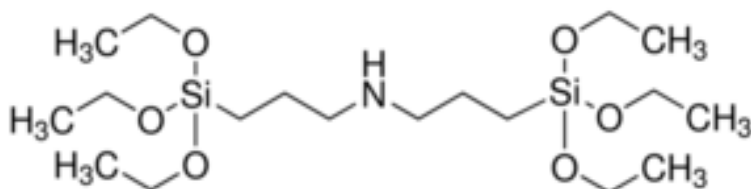
Tento organosilan se používá ke kopolymeraci s jinými monomery, ze kterých vznikají speciální a vysokomolekulární sloučeniny. Slouží jako síťovací činidlo pro síťování polymerů za pokojové teploty, jako mezifázové činidlo pro anorganické materiály, např. skelné vlákno a SiO₂ či jako zpevňující činidlo pro laminované plastové výrobky.



Obr. 12. Strukturní vzorec (γ -glycidoxypropyl)methyldiethoxysilanu. [23]

Bis[3-(triethoxysilyl)propyl]amin

Polyuretany (PU) zakončené silanem mohou být připraveny reakcí uretanových prepolymerů zakončených izokyanátovou (NCO) skupinou s bis[3-(triethoxysilyl)propyl]aminem. S volnými isokyanátovými skupinami může velmi rychle reagovat a vést k vysoce přeměněnému silanem zakončenému produktu. Vedlejší reakce mohou být významně potlačeny. To vede k bezbarvým látkám s nízkou viskozitou se zlepšenou UV stabilitou a sníženou tendencí ke žloutnutí tmelů. Další výhodou této sloučeniny je, že neobsahuje stopy toxického anilinu. Polyuretany modifikované bis[3-(triethoxysilyl)propyl]aminem se používají pro výrobu parketových lepidel a hybridních tmelů. [24]



Obr. 13. Strukturní vzorec bis[3-(triethoxysilyl)propyl]aminu. [24]

3.1.3 Silanová vazebná činidla

Silanová vazebná činidla jsou důležitou součástí polymerů vyztužených skelnými vlákny. Sklo je silně hydrofilní a přitahuje vodu na rozhraní polymerní matrice a skelných vláken. Bez modifikace povrchu vláken silanem může docházet k selhání koheze těchto dvou fází. Silanová vazebná činidla se používají pro modifikaci povrchu skelných vláken v polymerech používajících se pro speciální aplikace v automobilové, leteckém, lodním, či sportovním průmyslu.

Skelné vlákna se ošetřují vodnou lázní sestávající se organických filmotvorných látek, lubrikantů a silanových vazebných činidel. Jedná se o kyselou vodní lázeň s hodnotu pH kolem 4, kdy i hydrofobní silany se rozpustí v lázni při nízkých koncentracích a poskytují stabilitu potřebnou pro povrchové ošetření skleněných vláken.

Modifikující silanová lázeň je na sklolaminát aplikována ve výrobním procesu ihned poté, co jsou skleněná vlákna vytlačena a svázána do pramenů.

Mezi výhody polymerních kompozitů vyztužených takto ošetřenými skelnými vlákny patří:

- vyšší mechanická pevnost,
- lepší elektrické vlastnosti,
- vyšší odolnost proti působení vlhkosti na rozhraní matrice a výztuže,
- lepší smáčení skleněných vláken,
- vyšší integrita vláken,
- lepší mechanické vlastnosti při cyklickém namáhání. [25]

3.1.4 Lepidla a tmely

Díky schopnosti vytvářet silné a stabilní vazby s minerálními povrchy jsou organosilany široce používány jako tmely a lepidla s výbornou adhezí k nejrůznějším podkladům.

Jejich úkolem je zabránit průchodu vody, vzduchu či chemikálií přes zónu, kde jsou aplikovány. V některých případech také slouží jako lepidlo.

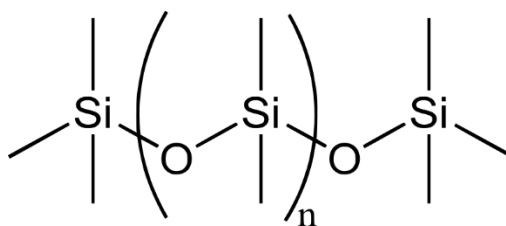
Silikony (polysiloxany) jsou organosilanové polymery s obecným vzorcem



Kde R je organická skupina.

Polysiloxany jsou látky sestávající z makromolekulárních řetězců $(Si-O)_n$, kdy k centrálnímu atomu křemíku jsou navázány dva organické substituenty, obvykle methylové skupiny. Makromolekuly mohou být lineární i cyklické.

Prostřednictvím variací různých délek siloxanových řetězců, druhy bočních substituentů a použití síťování lze syntetizovat různé druhy silikonů s rozličnými vlastnostmi.



Obr. 14. Polydimethylsiloxan (PDMS). [26]

Kromě užití jako těsnicí prostředky se silikony dále využívají jako:

- Tmely vulkanizující za pokojové teploty prostřednictvím vzdušené vlhkosti („RTV“ – „Room Temperature Vulcanization“ silikony),
- pružné hmoty např. jako izolace vodičů,
- impregnační laky,
- oleje a maziva.

Mezi obecné výhody silikonů patří jejich inertnost v širokém teplotním rozsahu, zdravotní nezávadnost, nehořlavost, hydrofobita či chemická odolnost. [26]

3.1.5 Silany jako síťovací činidla

Silany mohou být použity pro zesílení polymerů jako akryláty, polyetery, polyurethany a polyestery. Organofunkční část silanu reaguje s řetězcem polymeru, na který se váže. Na tomto principu funguje síťování některých tmelů a lepidel.

Silikonem zesíťovaný tmel nebo lepidlo může vykazovat zlepšení těchto vlastností:

- odolnost proti roztržení,
- vyšší tažnost do roztržení,
- odolnost proti oděru,
- tepelná stabilita,
- odolnost proti vlhkosti.

3.2 Gumárenský průmysl

Funkční organosilany se používají v různých odvětvích gumárenském průmyslu. Nejvíce se používají difunkční organosilany, které zavedením kovalentních vazeb mezi plnivo a matici poskytují tzv. chemické ztužení směsi. Ve výsledku poskytují zlepšení fyzikálních i užitných vlastností konečných produktů a také zjednodušují zpracovatelnost kaučukových směsí během míchání a zpracování. [5] [27]

Srážená silika (oxid křemičitý) se v gumárenských směsích zprvu používala pouze pro jejich obarvení. Za použití organosilanů pro její modifikaci v tzv. *vysoce aktivní siliku* se však postupně stala významným plnivem poskytující pryžovým výrobkům zlepšené

vlastnosti. Má dobré ztužující vlastnosti, vylepšuje chování vulkanizátů za nízkých teplot a zlepšuje zpracovatelské vlastnosti kaučukové směsi.

3.2.1 Organosilany používané v gumárenském průmyslu

V gumárenském průmyslu je nejrozšířenějších těchto 5 typů organosilanů: [24]

Tab. 3. Nejčastější organosilany v gumárenské technologii a jejich užití. [5]

Sumární vzorec sloučeniny a název	Použití
$\begin{array}{c} (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3 \text{Si} (\text{CH}_2)_3\text{-S-S} \\ \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3 \text{Si} (\text{CH}_2)_3\text{-S-S} \end{array}$ bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfan (TESPT)	Sírou vulkanizované kaučukové směsi, pneumatiky, technické výrobky
$(\text{RO})_3 \text{Si-CH=CH}_2$ <i>(R = alkylová skupina)</i> vinyltrialkoxysilan (VTEO)	Sírou vulkanizované kaučukové směsi, technické výrobky, vulkanizace peroxidem
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3 \text{Si} (\text{CH}_2)_3 \text{Cl}$ γ-chlorpropyltriethoxysilan (Cl-PTES)	Technické výrobky z halogenovaných kaučuků
$(\text{CH}_3\text{O})_3 \text{Si} (\text{CH}_2)_3 \text{SH}$ γ-merkaptopropyltrimethoxysilan (MTMO)	Technické výrobky, vulkanizace sírou
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3 \text{Si} (\text{CH}_2)_3 \text{SCN}$ γ-thiokyanatopropyltriethoxysilan (TCPTS)	Podrážky, technické výrobky

Nejrozšířenější difunkční organosilany jsou γ-merkaptopropyltrimethoxysilan (MTMO), γ-thiorhodanopropyltriethoxysilan a bis(3-triethoxysilylpropyl-)tetrasulfan (TESPT). První dva silany vytvářejí pouze monosulfidické kovalentní vazby elastomeru na plnivo.

TESPT však má rychlejší kinetiku vytvrzování, neboť vytváří disulfidické vazby elastomeru na plnivo. Tato sloučenina pro své široké užití v sírou vulkanizovaných směsích běhounů pneumatik a v jiných technických výrobcích představuje nejvýznamnější organosilan pro použití v gumárenství. [5] [28]

3.2.2 Reakce silanu v kaučukových systémech

Difunkční organosilany s trialkylsilyl- skupinou jsou účinnými vazebnými činidly pro veškerá plniva se silanolovými skupinami na svém povrchu (např. silika, kaoliny...) a

představují nejúčinnější způsob, jak zvýšit ztužující účinek bílých plniv. Obsahují také specifickou skupinu schopnou účasti na vulkanizačních reakcích kaučukové směsi. [5]

Podmínky reakce silanolových trialkoxy skupin silanu se silanolovými skupinami na povrchu plniv určuje prostorové uspořádání silanu. To je důvod, proč γ -thiokyanatopropyltriethoxysilan (TCPTS), vinyl a merkaptosilany reagují s povrchem minerálních plniv rychleji než TESPT a je to také důvod, proč jsou tyto silany vhodné k modifikaci přírodních plniv s nízkou koncentrací silanolových skupin.

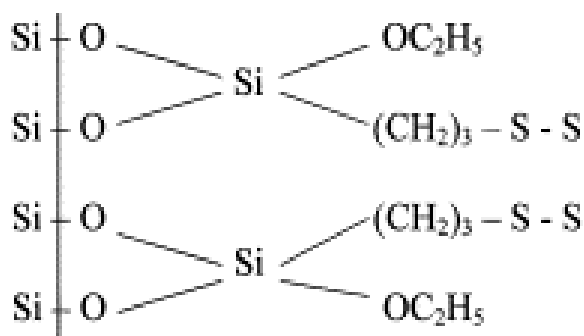
Reakční rychlost závisí i na velikosti alkoxy skupiny. Např. trimethoxysilyl skupina reaguje s plnivem značně rychleji než triethoxy skupina. Většina komerčních silanů však v současné době obsahuje ethoxy skupiny, protože z triethoxysilyl skupiny se mícháním uvolňuje nežádoucí metanol.

Na průběh silanizační reakce má vliv i typ použitého kaučuku. Např. u nitrilkaučuku (NBR) je obtížné dosáhnout stupně silanizační reakce vyšší než 40 %. Důvodem je vysoká afinita polárních kaučuků k minerálním plnivům. Do polárních kaučuků se proto doporučuje přidávat předem silanizovaná minerální plniva.

Též složky kaučukové směsi s dlouhými molekulami (jako např. vosky) mohou vzhledem ke své velikosti bránit silanizaci siliky zakrytím reakčních skupin na povrchu plniva. [5] [29]

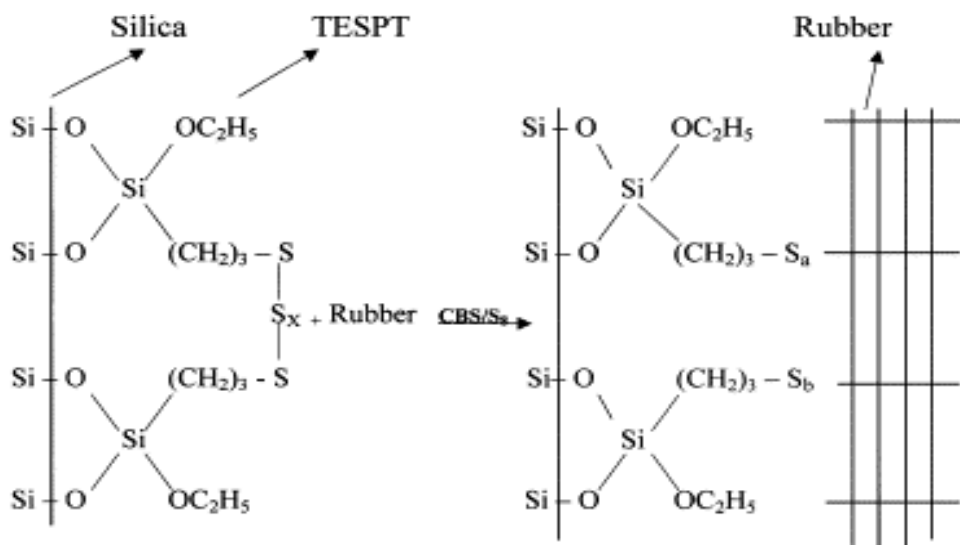
TESPT silan v kaučukové směsi

Nejpoužívanějším silanem v kaučukových směsích je TESPT obsahující polysulfanovou skupinu umožňující reakci s dvojnými vazbami kaučuku a tím vytvoření pevného spojení s polymerní maticí.



Obr. 15. Silika modifikovaná TESPT. [28]

TESPT má reaktivní tetrasulfan a ethoxy skupinu. Skupiny tetrasulfanu jsou reaktivní s kaučukem a v přítomnosti urychlovačů a při zvýšených teplotách; a to jak v přítomnosti elementární síry, tak i bez ní. Používá se ve směsích na bázi E-SBR a NR. [5]



Obr. 16. Reakce TESPT modifikované siliky s kaučukem za přítomnosti elementární síry. [28]

V případě TESPT je teplota míchání směsi shora omezena požadavkem, aby během míchání nedocházelo k navulkanizaci směsi v důsledku reakcí tetrasulfanové skupiny silanu s kaučukem. Podle současných zkušeností by maximální teplota míchání směsí obsahující TESPT neměla překročit 150-155°C. Pro silany, na které navulkanizaci nepodléhají (např. TCPTS) je možno míchat do teploty 170 °C a zkrátit odpovídajícím způsobem míchací dobu.

TESPT v kombinaci s plnivou zajistí: [5]

- snížení viskozity směsi,
- zvýšení stupně vulkanizace,
- zvýšení tvrdosti,
- zlepšení oděruvzdornosti,
- snížení hřetí při dynamickém namáhání.

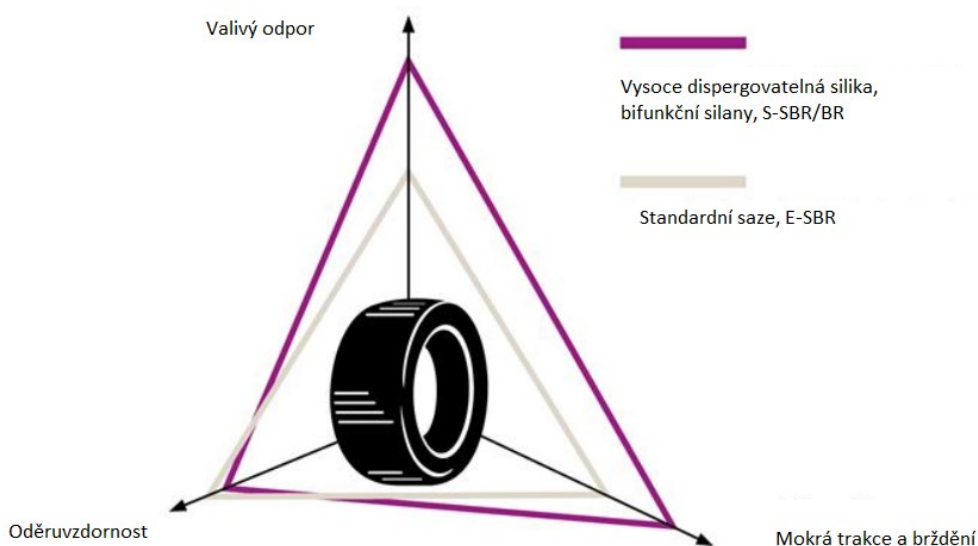
Při vulkanizaci kaučukové směsi bez použití síry s TESPT silanem a s urychlovačem vzniká ve směsi převážně síť, kdy částice plniva fungují jako výztužné uzly. Na ty se prostřednictvím TESPT navazují jednotlivé makromolekuly kaučuku a vzniká síť kaučuk – plnivo.

Za přítomnosti elementární síry a urychlovače ve směsi s TESPT probíhá současně dvojitá síťování. Kromě vzniku vazeb kaučuk – plnivo popsaným výše, probíhají zároveň běžné vulkanizační reakce mezi řetězci kaučukové matrice. Výsledkem je síť vazeb kaučuk – plnivo a kaučuk – kaučuk. [5]

3.2.3 Použití silanu v pneumatikách

Saze jsou dominantním zpevňujícím plnivem pro směsi pneumatik téměř století. Náhrada sazí za silanem modifikovanou (tzv. vysoce aktivní) siliku poskytuje významné zlepšení vlastností vulkanizátu. Ve srovnání s běhouny plněnými pouze sazemi lze dosáhnout snížené spotřeby paliva a zvýšené bezpečnosti jízdy.

Dnes je většina pláště pro osobní automobily z evropské výroby vybavena vysoce dispergovanou silikou s difunkčními organosilany.



Obr. 17. Trojúhelník vlastností běhounové směsi pneumatiky, srovnání plnění sazemi a silikou modifikovanou silany.

Saze byly v minulosti jediným zpevňujícím plnivem v pneumatikách. Obrázek 14 popisuje pravidlo, že nelze prodloužit jeden roh trojúhelníku a vylepšit jednu ze tří vlastností běhouny pneumatiky, aniž by se nezhoršila vlastnost jiná. Všechny tři vlastnosti (roh trojúhelníku) jsou navzájem provázány.

Průmysl pneumatik se dlouhodobě zaměřuje především na neustálý vývoj těchto parametrů:

- Zlepšování valivého odporu pro nižší spotřebu paliva,

- zlepšování přilnavosti za sucha a za mokra pro zvýšení bezpečnosti jízdy,
- zvyšování odolnosti proti opotřebení pneumatik, zvyšování životnosti pneumatik.

Silanem způsobená interakce mezi silikou, silanem a kaučukem přispívá k odolnosti pneumatik proti opotřebení, ke snížení valivého odporu, snížení hřetí a k lepším trakčním vlastnostem za mokra a na sněhu. [5]

ZÁVĚR

Díky schopnosti organosilanů vytvářet vazby jak s organickými, tak anorganickými sloučeninami je jejich využití v praxi velmi široké. Organosilany zahrnují velkou skupinu sloučenin, které lze rozlišovat na tzv. reaktivní a nereaktivní organosilany. Dle jejich chemické povahy lze pak snadno vybrat druh pro zamýšlené užití, ať už se jedná o adhezni činidlo, hydrofobní povlaky, ochranné vrstvy, tmely či pružné polymerní materiály.

Jako adhezni činidlo působí v mnoha makromolekulárních systémech coby povrchový modifikátor plniv. Nejpoužívanějšími organosilany pro tento účel jsou 3-aminopropyltriethoxysilan či vinyltriethoxysilan, používané též jako síťovací činidla.

V gumárenském průmyslu pro vulkanizaci pneumatik a pro modifikaci aktivní siliky v běhounových směsích je nejvýznamnějším silanem bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfan (TESPT) fungující zde jako modifikátor plniva i síťovací činidlo.

Pro vulkanizaci technických pryžových výrobků se pak nejčastěji používá γ -merkaptopropyltrimethoxysilan (MTMO).

Ve formě polysiloxanů vytvářejí mnoho užitných sloučenin vynikajícími nehořlavostí, tepelnou a chemickou stabilitou a afinitou k anorganickým látkám jako kovy, sklo či minerály. Dle délek jejich řetězců mohou mít formu počínaje oleji až po formu pevného polymeru. Nejrozšířenější sloučeninou je zde polydimethylsiloxan (PDMS).

Organosilany jako modifikátory i jako stavební prvky hrají důležitou roli v organicko-anorganických systémech v gumárenském a plastikářském průmyslu, v kompozitních systémech i v mnoha dalších průmyslových oblastech. Jejich užití je i do budoucna velmi významné.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Organosilanes. *Www.sciencedirect.com* [online]. [cit. 2020-03-18]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/organosilanes>
- [2] PEDRO, J.Pérez. *Advances in Organometallic Chemistry*. 2006. ISBN 9780128171158.
- [3] EBNESAJJAD SINA. *Handbook of Adhesives and Surface Preparation - Technology, Applications and Manufacturing*. 2011. ISBN 9781437744620
- [4] FINK, Johannes. *Reactive polymers fundamentals and applications: a concise guide to industrial polymers*. Norwich, NY: William Andrew Pub., 2005. ISBN 08-155-1515-4.
- [5] MALÁČ, Jiří. *Gumárenská technologie: 4. Směsi* [online]. Zlín, 2005 [cit. 2020-05-21]. Elektronická skripta. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [6] ROTHON, R. *Particulate-filled polymer composites*. 2nd ed. Shrewsbury, UK: Rapra Technology, 2003. ISBN 978-185-9573-822.
- [7] *Amino silanes* [online]. Čína: Hengda Silane Group, 2019 [cit. 2020-02-12]. Dostupné z: <https://www.silanetechnology.com/myproject-cat/amino-silane/>
- [8] 3-Triethoxysilylpropylamine. In: *Www.bosterbio.com* [online]. [cit. 2020-02-12].
- [9] Silany [Online]. <Http://www.powerchemical.net/silanes/5131.html>. [online].
- [10] Methyltrimethoxysilane. In: *Wikipedia* [online]. [cit. 2020-02-12]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Methyltrimethoxysilane>
- [11] Silane-2D.png. In: *Wikipedie* [online]. Wikipedie, 2020 [cit. 2020-02-11]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Soubor:Silane-2D.png>
- [12] HAYNES, William a David LIDE, ed. *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*. 91th ed. Boca Raton: CRC Press, 2010, 1 sv. (různé stránkování). ISBN 9781439820773.
- [13] BUREŠ, Filip. *Organokovy v organické syntéze*. Pardubice: Univerzita Pardubice. Dostupné z: <https://docplayer.cz/11696927-Filip-bures-organokovy-tbu-tbu-p-pd-oac.html>
- [14] *Organosilane Technology in Coating Applications: Review and Perspectives* [online]. [cit. 2020-02-12].

- [15] *Numéro Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences* / [online]. [cit. 2020-02-12].
- [16] ŠKEŘÍK, Jan. *Plasty v elektrotechnice a elektronice*. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1991. ISBN 80-030-0657-0.
- [17] *Minerals* [online]. 2018 [cit. 2020-02-19]. Dostupné z: www.silanetechnology.com
- [18] ARKLES, Barry. *Silane Coupling Agents: Connecting Across Boundaries*. Gelest
- [19] CHMIELEWSKA, B., L. CZARNECKI, J. SUSTERSIC a A. ZAJC. The influence of silane coupling agents on the polymer mortar. *Cement and Concrete Composites* [online]. 2006, **28**(9), 803-810 [cit. 2020-05-14]. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2006.04.005. ISSN 09589465.
- [20] MALÁČ, Jiří. *Minerální plniva a polymerní systémy s jejich obsahem*. Zlín.
- [21] *Minerální plniva zlepšují plasty* [online]. [cit. 2020-05-13]. Dostupné z: <https://www.machinedesign.com>
- [22] Vinyltriethoxydilan. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001 [cit. 2020-05-10].
- [23] *(γ -Glycidoxypropyl)methyldiethoxysilan* [online]. [cit. 2020-05-10]. Dostupné z: www.sigmaaldrich.com
- [24] Bis[3-(triethoxysilyl)propyl] tetrasulfide. In: *Sigmaaldrich* [online]. [cit. 2020-02-16].
- [25] *Fiberglass* [online]. 2018 [cit. 2020-02-19]. Dostupné z: www.silanetechnology.com
- [26] MARK, James, H. ALLCOCK a Robert WEST. *Inorganic polymers*. 2nd ed. New York: Oxford University Press, 2005, xiv, 338 s. ISBN 0195131193. Dostupné z: <http://www.loc.gov/catdir/toc/fy054/2004043395.html>
- [27] *Rubber Silanes* [online]. [cit. 2020-03-25]. Dostupné z: <https://www.rubber-silanes.com>
- [28] ANSARIFAR, A., H.P. LIM a R. NIJHAWAN. Assessment of the effect of a bifunctional organosilane on the bound rubber and properties of some natural rubber compounds. *International Journal of Adhesion and Adhesives* [online]. 2004, **24**(1), 9-22 [cit. 2020-05-17]. DOI: 10.1016/S0143-7496(03)00095-2. ISSN 01437496.
- [29] *Gumárenská technologie* [online]. 2005 [cit. 2020-03-24]. Dostupné z: <http://www.home.karneval.cz/0323339201/>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

APS	Aminopropyltriethoxysilan
Cl-PTES	Chlorpropyltriethoxysilan
EP	Epoxyd
E-SBR	Emulzně polymerovaný styren-butadienový kaučuk
MTMO	Merkaptopropyltrimethoxysilan
NBR	Nitril-butadienový kaučuk
NR	Přírodní kaučuk
PA	Polyamid
PE	Polyethylen
PES	Polyester
PP	Polypropylen
PU	Polyuretan
PVC	Polyvinylchlorid
RTV	Room Temperature Vulcanization
TCPTS	Thiokyanatopropyltriethoxysilan
TESPT	Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfan
VTEO	Vinyltrialkoxysilan

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1. Obecný strukturní vzorec organosilanu</i>	10
<i>Obr. 2. Strukturní vzorec 3-aminopropyltriethoxysilan</i>	11
<i>Obr. 3. Strukturní vzorec methyltrimethoxysilanu</i>	12
<i>Obr. 4. Strukturní vzorec silanu</i>	12
<i>Obr. 5. Hydrosilylace 4-vinyl-1-cyklohexanu</i>	14
<i>Obr. 6. Hydrolyza aminopropyltriethoxysilanu (APS)</i>	15
<i>Obr. 7. Autokondenzace dvou molekul APS a kondenzace APS s hydroxylovaným povrchem hliníku</i>	16
<i>Obr. 8. Silanizace siliky. Silanolová skupina na povrchu siliky reaguje s organosilanem za vzniku stabilních kovalentních vazeb</i>	18
<i>Obr. 9. Ilustrace silanizace hydroxylovaného povrchu substrátu</i>	19
<i>Obr. 10. Souvislý a přerušovaný povlak organosilanových skupin na povrchu kovu.....</i>	19
<i>Obr. 11. Strukturní vzorec vinyltriethoxysilanu</i>	22
<i>Obr. 12. Strukturní vzorec (γ-glycidoxypropyl)methyldiethoxysilanu</i>	23
<i>Obr. 13. Strukturní vzorec bis[3-(triethoxysilyl)propil]aminu</i>	23
<i>Obr. 14. Polydimethylsiloxan (PDMS).....</i>	24
<i>Obr. 15. Silika modifikovaná TESPT</i>	27
<i>Obr. 16. Reakce TESPT modifikované siliky s kaučukem za přítomnosti elementární síry.</i>	28
<i>Obr. 17. Trojúhelník vlastností běhounové směsi pneumatiky, srovnání plnění sazemi a silikou modifikovanou silany.....</i>	29

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1. Vlastnosti nejčastějších plniv v polymerních směsích</i>	21
<i>Tab. 2. Druhy organosilanů používaných v plastikářské technologii.</i>	22
<i>Tab. 3. Nejčastější organosilany v gumárenské technologii a jejich užití</i>	26