

Kaolínom plnené gumárenské zmesi

Zuzana Berkyová

Bakalářská práce
2008

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2007/2008

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Zuzana BERKYOVÁ**
Studijní program: **B 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Chemie a technologie materiálů**
Téma práce: **Kaolinem plněné gumárenské směsi**

Zásady pro vypracování:

- 1. Vypracovat rešerši na téma kaolinem plněné gumárenské směsi.**
- 2. Vyhledat literaturu k dané témě.**
- 3. Hledat nové možnosti uplatnění kaolinu.**

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. Wypych,G.;Handbook of Fillers- A Definitive User's Guide and Databook, 2nd ed.Chem tec Publishers,2000.ISBN 978-1-884-207-69-3.
2. Andrew,W.;Industrial minerals and Their Uses- A Handbook and Formulary,Noyes,Ciullo,P.A.,1996.ISBN 978-0-8155-1408-4

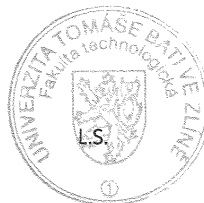
Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. Jiří Maláč, CSc.**
Ústav inženýrství polymerů


Datum zadání bakalářské práce: **11. února 2008**

Termín odevzdání bakalářské práce: **30. května 2008**

Ve Zlíně dne 11. února 2008


doc. Ing. **Petr Hlaváček, CSc.**
děkan




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

ABSTRAKT

Aby sme porozumeli gumárenskému priemyslu a gumárenským procesom, musíme hovoriť tiež o materiáloch, zlúčeninách a ingredienciách, ktoré sú v nich spracovávané. Bežné gumárenské zmesi obsahujú pomerne vysoké koncentrácie plnív. Hlavnými plnivami sú rôzne typy sadzí a rôzne minerálne plnivá. Najdôležitejšie minerálne plnivo pre gumárenský priemysel je v súčasnej dobe kaolín. Cieľom tejto práce bolo vypracovať literárnu rešerš na tému kaolínom plnené gumárenské zmesi a možnosti uplatnenia kaolínu.

Kľúčové slová: Kaolín, Kaolinit, Plnivo, Gumárenská zmes

ABSTRACT

To understand the rubber industry and rubber processing, we must discuss also materials, compounds and ingredients, which are here processed. Common rubber compounds contain relatively high concentrations of fillers. Main fillers for rubber compounds are different carbon blacks and mineral fillers. The most important mineral filler for rubber industry is at the present time kaolin. The aim of this bachelor thesis was to compile the review of information on rubber compounds filled with kaolin and on application of kaolin.

Keywords: Kaolin, Kaolinite, Filler, Rubber composition

Chcela by som sa poďakovať vedúcemu bakalárskej práce doc. Ing. Jiřímu Maláčovi, CSc za jeho obetavú pedagogickú a odbornú pomoc pri prekonávaní problémov súvisiacich s touto prácou a za jeho ochotu a drahocenný čas.

Motto: Pre mňa je každý krok, krokom k cieľu, to platí taktiež pre kroky späť.

Ernst Jünger

V Zlíne dňa 27.5.2008

.....

podpis bakalára

OBSAH

ÚVOD	7
1 PLNIVÁ	8
1.1 SVETLÉ PLNIVÁ	9
1.1.1 ROZDELENIE SVETLÝCH PLNÍV	10
1.1.2 ÚČINOK SVETLÝCH PLNÍV.....	12
1.1.3 FYZIKÁLNE VLASTNOSTI.....	12
2 KAOLÍN	20
2.1 ŠTRUKTÚRA	21
2.2 CHEMICKÉ ZLOŽENIE	26
2.3 VLASTNOSTI.....	28
2.3.1 TEPELNÉ CHARAKTERISTIKY	29
3 TYPY KAOLÍNOV	31
3.1 GEOLOGICKÝ PRIEMYSEL	31
3.2 GUMÁRENSKÝ PRIEMYSEL	31
3.3 KERAMICKÝ PRIEMYSEL	35
4 VÝSKYT A POUŽITIE	36
4.1 NÁLEZISKÁ	36
4.1.1 SVETOVÉ.....	36
4.1.2 SLOVENSKÁ REPUBLIKA	36
4.2 POUŽITIE.....	37
4.2.1 CENA	42
4.2.2 TRANSPORT.....	42
ZÁVER	45
ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY	47
ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A SKRATIEK	50
ZOZNAM OBRÁZKOV	51
ZOZNAM TABULIEK	53

ÚVOD

Gumárenský priemysel sa datuje od roku 1839 keď Charles Goodyer objavil vulkanizáciu. Od tohto dňa ťažký priemysel produkoval tisíce gumárenských výrobkov ako sú pneumatiky, hadice, dopravné pásy, tesnenia, atď. Kaučuky sú teda základom pre modernú priemyselnú ekonomiku. [1]

Príprava a spracovanie gumárenských zmesí je teda jedným z najprogressívnejších smerov súčasnosti. Na porozumenie gumárenského priemyslu a procesu gumárenskej výroby musíme v neposlednom rade brať do úvahy vplyv prísad, ktoré sa pridávajú do kaučukových zmesí za účelom zlepšenia ich spracovateľnosti, umožňujú vulkanizáciu a dávajú hotovému výrobku požadované vlastnosti.

Presné zloženie zmesi vždy závisí na danej aplikácii. Rôzne druhy gumárenských zmesí obsahujú rozličné typy plnív s najrôznejšou chemickou stavbou. Základnými a najpoužívanejšími sú sadze, ale v neposlednej rade sa s obľubou využívajú i minerálne plnivá ako napríklad kaolíny. V minulosti boli minerálne plnivá vynájdene predovšetkým z dôvodu dosiahnuteľnosti bielych farieb a zlacnenia gumárenských výrobkov. No nástupom výroby syntetických kaučukov a ich stúpajúcej produkcie bolo nutné riešiť vyššie uvedený problém vývoja svetlých stužujúcich plnív. Dnes ich s obľubou využívame na zlepšenie vlastností materiálov, ako je pevnosť v ťahu a odolnosť voči oderu, spracovateľnosť, merná hmotnosť, dynamické vlastnosti, pevnosť, tvrdosť, ťažnosť, adhézia, farba, elektrický odpor, odolnosť voči starnutiu, priepustnosť pre plyny a pary a podobne. Snaha upravovať vlastnosti výrobkov podľa požiadaviek vyplývajúcich z podmienok aplikácie za účasti nezanedbateľnej cenovej relácie si neustále vynucuje výskum a vývoj minerálnych plnív na dosiahnutie uvedených cieľov.

Tieto ílovité materiály, medzi ktoré patrí i kaolín sú všade okolo nás. Sú dôležitou súčasťou života ľudí aj keď o ich existencii veľakrát ani nevieme, alebo ich berieme ako samozrejmosť.

1 PLNIVÁ

Plnivá patriace medzi gumárenské prísady sú látky, ktoré sa pridávajú ku kaučukom, kde podstatne ovplyvňujú ako vlastnosti zmesi, tak i vlastnosti vulkanizátu a v rozhodujúcej miere modifikujú jeho úžitkové vlastnosti. [2]

Typická gumárenská zmes pre sírou sieťované nenasýtené kaučuky obsahuje na 100 dsk kaučuku:

- 0–4 dsk síry
- 5 dsk ZnO
- 2 dsk stearínu
- 0,5–3 dsk urýchľovačov
- 1–3 dsk antioxidantov
- 0–150 dsk plnív
- 0–150 dsk zmäkčovadiel. [3]

Chemické prísady sú obsiahnuté v priemere okolo 5 percent na 100 percent kaučuku, zatiaľ čo plniace zaťaženie je 10 až 15krát vyššie. Z prísad používaných na zmenu vlastností gumárenských zmesí teda často hrajú dominantnú úlohu plnivá.

Pri použití elastoméru získaného vulkanizáciou základnej zmesi (kaučuk, vulkanizačný systém a zmäkčovadlo) bude mať daná zmes určité charakteristické vlastnosti, napr. odolnosť voči olejom pri použití butadiénakrylonitrilového kaučuku, odolnosť voči priepustnosti plynov pri butylovom kaučuku a pod. Takéto vulkanizáty by pre väčšinu technických účelov boli však nepoužiteľné (napr. SBR vulkanizáty základných zmesí majú nízke mechanické pevnosti – okolo 2 MPa). Základné zmesi sa ťažko spracúvajú a pre väčšinu použití by boli príliš drahé. Uvedené požiadavky je možné dosiahnuť použitím plnív. Dnes sú preto z výhodou plnivá využívané ako funkčne výhodné prísady v rade gumárenských výrobkov. [2]

Plnivo sa pridáva vo väčšom množstve cca 30 % najčastejšie vo forme prášku a spolu s prísadami bývajú zmiešavané s kaučukmi pred procesom výroby rôznymi technikami, ako je suché miešanie, vytlačovanie, valcovanie a iné. [4]

Plnivá, ako sadze, kaolíny, siliky a iné sa pridávajú do gumárenských zmesí na zlepšenie vlastností materiálov, ako je pevnosť v ťahu a odolnosť voči oderu, spracova-

teľnosť, merná hmotnosť, dynamické vlastnosti, pevnosť, tvrdosť, ťažnosť, adhézia, farba, elektrický odpor, odolnosť voči starnutiu, priepustnosť pre plyny a pary a podobne. Pridávajú sa vo veľkých množstvách do gumárenských zmesí, kde menia spracovateľské vlastnosti, predovšetkým elasticitu. Zlepšujú fyzikálne vlastnosti alebo znižujú objemovú cenu. Podľa obsahu plniva sa menia i vlastnosti monotónne (tvrdosť, odrazová pružnosť), alebo sa zlepšujú len do určitého maxima (pevnosť), ďalším plnením by sa vlastnosti zhoršovali. [3]

Pri použití plniva zmesi obsahujúcej menšie množstvo kaučuku, ktorý je zvyčajne drahý a pri správne zvolenom type a množstve je plnená kaučuková zmes funkčne lepšia ako neplnená a predovšetkým lacnejšia.

1.1 Svetlé plnivá

Vývoj syntetických tipov kaučukov, ktoré sú úspešne používané so stužujúcimi plnivami a plnia požiadavky trhu ako napríklad svetlý vzhľad v porovnaní s čiernymi sadzami, umožnil rýchly rozvoj bielych plnív. Sú to nesadzové plnivá s rôznym chemickým zložením s niektorými spoločnými fyzikálnymi znakmi. Tento proces využitia svetlých plnív sa začal okolo roku 1945. [5]

V minulosti boli vynájdené predovšetkým z dôvodu dosiahnuteľnosti bielych farieb, alebo tých, ktoré majú byť priepustné pre svetlo a dôvodu zlacnenia gumárenských výrobkov. Bola to hlavne krieda, zinková bieloba, baryt a rôzne typy kaolínu, zrážaný uhličitan vápenatý, rôzne druhy prírodného oxidu kremičitého. Takéto neaktívne plnivá do päťdesiatych rokov vyhovovali pretože v gumárenskom priemysle sa používal prevažne prírodný kaučuk, ktorý nepotrebuje prídavok stužujúcich plnív k dosiahnutiu mechanických vlastností prijateľných pre väčšinu spotrebného tovaru. No nástupom výroby syntetických kaučukov a ich stúpajúcej spotreby bolo nutné riešiť vyššie uvedený problém vývoja svetlých stužujúcich plnív. Aj dnes sa vývoj svetlých plnív neustále rozvíja, pretože svetlé plnivá na rozdiel od sadzí majú širokú surovinovú základňu. [2] S obľubou sa využívajú plnivá s nízkou aktivitou všade tam, kde je požadovaná dobrá spracovateľnosť, nízka viskozita zmesi a dobrá trvalá tvarová deformácia. Plnivá s vyššou aktivitou sa používajú tam, kde treba vyššiu oderu vzdornosť a vyššiu pevnosť. [3]

1.1.1 Rozdelenie svetlých plnív

Klasifikácia svetlých plnív vonkoncom nie je tak jednoduchá ako u sadzí, kde sa jednotlivé druhy líšia len spôsobom výroby, veľkosťou a tvarom častíc, stupňom sekundárnej štruktúry, pórovitosťou a chemickým charakterom povrchu. [2] U svetlých plnív sú rozdiely výraznejšie z dôvodu rôznej chemickej štruktúry a preto sa následne uvedené klasifikácie neuchytili a praveľmi sa nevyužívajú.

Podrobnejším triedením je klasifikácia navrhnutá F. Endterom a H. Westlinningom, ktorá rozlišuje svetlé plnivá podľa spôsobu výroby, chemického zloženia a stužujúcich účinkov:

1. Označenie spôsobu výroby

PP – výroba pyrogénnymi procesmi (vytváranie pevných zložiek molekulárnym oddeľovaním v plynnej fáze)

TP – výroba tepelnými procesmi (z pevných materiálov)

WP – výroba mokkými procesmi (zrážaním)

MN – modifikované prírodné produkty

N – prírodné produkty

2. Označenie stužujúcej účinnosti plniva

LR: málo stužujúci

MR: stredne stužujúci

HR: vysoko stužujúci

SR: veľmi vysoko stužujúci

ER: mimoriadne stužujúci

Tab. 1. Príklady klasifikácie jednotlivých výrobkov [5]

Klasifikácia	Obchodný názov
PP-SiO ₂ -ER	Aerosil
PP-Al ₂ O ₃ -ER	Aluminium oxide P
TP-Al ₂ O ₃ -SR	AOKI
WP-SiO ₂ -SR	Ultrasil VN 3
WP-SiO ₂ -HR	Durosil
WP-Al/SiO ₂ -HR	AS 7
WP-Ca/SiO ₂ -MR	Calsil
WP-Al/OH-MR	Tegs
WP-CaCO ₃ -MR	M 1057
MN-CaCO ₃ -LR	surface-treated champagne whiting
N-CaCO ₃ -LR	champagne whiting
N-Kaolin-LR	kaolin (china, dixie, Windsor clay, mikrolin)

Avšak aj keď sa táto klasifikácia doposiaľ bežne nevžíla, všeobecne sa s ňou počíta, lebo neustále dochádza k rozširovaniu svetlých plnív a situácia sa stáva neprehľadnou. [5]

Ďalšou klasifikáciou svetlých plnív je systém vypracovaný M. P. Wagnerom. Veľkosť častíc je rovnako ako u sadzí základným parametrom charakterizujúcim každé plnivo. Na tomto princípe sa dajú klasifikovať svetlé plnivá podľa ich stužujúceho účinku v kaučuku:

- Plnivá s priemernou veľkosťou častíc väčšou ako 5 μm sú veľmi hrubé a podstatne zhoršujú mechanické vlastnosti vulkanizátov, používajú sa len výnimočne.
- Plnivá s veľkosťou častíc medzi 1 až 5 μm nezvyšujú pevnosť, ale tiež ju ani pri väčšom plnení príliš nezhoršujú, dajú sa nazvať tiež zriedovadlá. Do tejto skupiny patrí krieda, mikromletý vápenec, mäkký kaolín a pod.
- Plnivá s priemernou veľkosťou častíc pod 1 μm zlepšujú už mechanické vlastnosti. Môžeme ich charakterizovať ako polo stužujúce plnivá. Najdôležitejšie sú tvrdý kaolín a zrážaný uhličitan vápenatý. Oxid zinočnatý a titaničitý patria podľa svojej povahy tiež do tejto triedy, ale pre svoju vysokú cenu sa ako plnivá uplatňujú len zriedka.
- Plnivá, ktorých častice majú priemernú veľkosť menšiu ako 0,1 μm už podstatne zvyšujú pevnosť vulkanizátov a zlepšujú ich ostatné mechanické vlastnosti, dajú sa

charakterizovať ako skupina stužujúcich plnív. Patria k nej veľmi jemné typy zrážaného uhličitanu vápenatého, kremičitany hlinité, kremičitan vápenatý, hydratovaný (zrážaný) oxid kremičitý a oxid kremičitý pripravený pyrogénnym spôsobom (bezvodný). [2]

Tento princíp založený na stužujúcom účinku plniva je jednou z možných klasifikácií, ale taktiež ako systém navrhnutý F. Endterom a H. Westlinningom sa priveľmi nepoužíva, ale všeobecne sa s ním ráta.

1.1.2 Účinok svetlých plnív

Vysvetľuje sa ako schopnosť plnivových častíc ovplyvniť počet možných konformačných stavov polymérneho reťazca. V prítomnosti plniva makromolekulové reťazce nemôžu zaujímať všetky možné konformačné polohy. Polymérny materiál obaluje častice plniva a svojou štruktúrou a vlastnosťami sa následne podstatne líši od pôvodnej polymérnej matrice. Vysoká tvarová stálosť plnív spôsobuje zníženú pohyblivosť reťazca. Obmedzenie pohyblivosti makromolekúl, ich segmentov, najmä na medzifázovom rozhraní polymér-plnivo spomaľuje relaxačné procesy a prejaví sa vyššími hodnotami modulu pružnosti a zvýšením Tg. [6]

1.1.3 Fyzikálne vlastnosti

Najdôležitejšie fyzikálne vlastnosti určujúce chovanie svetlých plnív v kaučukovej zmesi alebo vulkanizáte sú podobné ako u sadzí:

- veľkosť častíc a ich distribúcia, merný povrch plniva
- tvar častíc a pomer strán
- sekundárna štruktúra
- pórovitosť častíc
- povrchové aktivity

Tieto charakteristiky, ktoré určujú vlastnosti plnív majú veľký význam pre gumárske zmesi. Povrchové aktivity súvisia so znášanlivosťou plniva a charakteristického kaučuku a schopnosti kaučuku adhézie s plnivom. [7]

Veľkosť častíc a merný povrch je najdôležitejšou charakteristikou plniva, ktoré rozhoduje o jeho stužujúcom účinku. Pod týmto pojmom rozumieme schopnosť plniva

zvyšovať modul a zlepšovať deštrukčné vlastnosti vulkanizátu ako pevnosť v ťahu, štruktúrna pevnosť, odolnosť voči oderu.

Veľkosť častíc

S klesajúcou veľkosťou častíc a teda s rastom merného povrchu plniva rastie všeobecne i stupeň stuženia vulkanizátu, čo je zlepšenie vlastností prídavkom plniva. Vzťah medzi veľkosťou častíc plniva a jeho merným povrchom nie je jednoznačný, je ovplyvňovaný tvarom častíc, stupňom ich agregácie a pórovitosťou.

Čím menšie sú častice plniva a teda čím väčšia je veľkosť ich vonkajšieho povrchu, tým vyššiu pevnosť, hysteréziu, odolnosť voči oderu a viskozitu mooney bude mať kaučuk naplnený týmto plnivom. [2]

Naopak čím väčšie častice, tým viac budú pôsobiť ako koncentrátoary napätia a budú vyvolávať vznik trhlín. I veľké aglomeráty budú znižovať pevnosť. Kritický je podiel častíc väčších než 10 μm . [3]

Existuje akési delenie veľkostí častíc plnív:

Nad 10 000 nm (10 μm): sú kvôli už spomínanému dôvodu menej používané, pretože môžu znižovať výkon skôr ako stužovať alebo posilňovať a v podstate zhoršujú mechanické vlastnosti.

1 000–10 000 nm (1–10 μm): dajú sa nazvať aj zriedľovadlá, lebo sú v prvom rade používané ako riedidlá a zvyčajne nemajú významný efekt na vlastnosti kaučuku.

10–1 000 nm (0,1–1 μm): môžeme ich charakterizovať ako polo stužujúce plnivá, ktoré zlepšujú mechanické vlastnosti.

10–100 nm (0,01–0,1 μm): sú to skutočné stužujúce plnivá, ktoré významne zlepšujú vlastnosti kaučuku.

Veľkosť častice minerálneho plniva je často udávaná v strednej alebo priemernej veľkosti a vo väčšine prípadov je skutočne meraná ako ekvivalent guľovitého priemeru než ako aktuálna veľkosť alebo rozmer. [7]

Merný povrch

Plnivá, ktoré majú veľkú povrchovú plochu, sú viac dostupné v kontakte kaučuk-plnivo preto teda majú vyšší potenciál stužovať kaučukové reťazce. Za jej mieru môžeme považovať tzv. kontaktný povrch, čo je súčin hodnoty merného povrchu a obsahu plniva v zmesi. [2] Čiastočky s rovinným tvarom majú schopnejší povrch pre kontaktovanie kaučuku než guľovité čiastočky. [7]

Merný povrch svetlých plnív kolíše od 1 m²/g (hrubé minerálne plnivá) až do 400 m²/g (pyrogénny oxid kremičitý). [2]

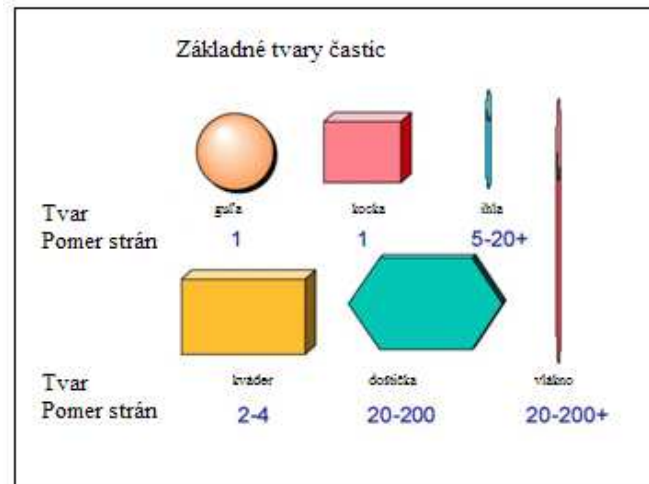
Kaolíny majú rovinne formované čiastočky a spolu s kaučukovými reťazcami v priebehu miešania a spracovania tak prispievajú viac stuženiu než guľovité čiastočky plavenej kriedy. Sadze a zrážaná silika sú značne menšie ako čiastočky kaolínu, majú tak väčšiu povrchovú plochu na jednotku váhy dostupnú v kontakte s polymérom. Merný povrch sadzí sa mení od 6 do 250 m²/g. Najviac stužujúca je zrážaná silika s rozsahom od 125 do 200 m²/g a typický tvrdý kaolín má rozsah od 20 do 25 m²/g. [7]

Merný povrch a veľkosť častice môžu byť určené buď 50 000–75 000 elektrón mikroskopickým zväčšením, alebo adsorpciou dusíka. Táto hodnota je daná v m²/g.

Vzťah určenia elektrón mikroskopickým zväčšením k značne väčšiemu určeniu adsorpcií dusíka je označovaný indexom hrubosti a indikuje vplyv plniva na vulkanizáciu. [5]

Tvar a pomer strán

Tvar častice a pomer jej strán hrá podstatnú úlohu v schopnosti zachytiť tlak aplikovaný na elastomerný kompozit. Preto rozoznávame izometrické a anizometrické častice. Vo všeobecnosti anizometrické častice sú tie, ktoré majú podstatný rozdiel v dĺžke a šírke. Sú viac efektívne ako stužujúce materiály než izometrické častice, tie ktoré sú podobné v dĺžke a šírke. Základná charakteristika pre tvar častíc minerálnych plnív je zobrazená na Obr. 1. [7]



Obr. 1. Základné tvary plovových častíc [7].

Izometrické: plavená krieda (uhličitan vápenatý)

Doštička: kaolín, mastenec, sľuda

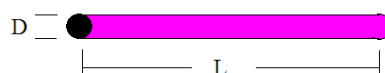
Ihla: kremičitan Ca

Vláknó: sklo

Reťazec: sadze

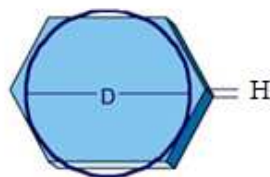
Pomer strán:

➤ Ihla, vláknó



Obr. 2. Pomer strednej dĺžky
k strednému priemeru kružnice [7].

➤ Doštičky (napr. kaolín)



Obr. 3. Pomer stredného priemeru kružnice
k strednej hrúbke doštičky [7].

Izometrické plniva, ktoré majú približne tvar gule, kocky alebo obdĺžnika majú nízky pomer strán. Nízky znamená pomer strán menej ako 5:1. Doštičkový, ihlovitý a vláknitý tvar plniva majú častice s vysokým pomerom strán. Tvar čiastočky je dôležitý. Čiastočky s rovinným tvarom majú možnosť sa v matrici lepšie usporiadať než plniva guľovitého tvaru. Primárne zložky plnív sú v podstate guľovité, pričom funkčné sadze a zrážaný oxid kremičitý sú agregáty s rôznymi stupňami vetvenia. [7]

Sekundárna štruktúra plnív

Je ďalším dôležitým fyzikálnym znakom určujúcim vlastnosti plniva v kaučukovej zmesi a vulkanizáte. O sekundárnej štruktúre sa hovorí hlavne u syntetických svetlých plnív, u ktorých podobne ako u sadzí závisí stupeň sekundárnej štruktúry na spôsobe výroby.

Sekundárnou štruktúrou sa rozumie odchýlka agregátov plniva od guľovitého tvaru a veľkosť týchto agregátov, resp. priemerný počet primárnych častíc plniva v jednom agregáte. U prírodných plnív s časticami iného tvaru ako guľa sa obvykle hovorí o stupni anizotropie.

Stupeň sekundárnej štruktúry alebo anizotropie častíc sa hodnotí u svetlých plnív podobne ako u sadzí - olejovou alebo dibutylftalátovou absorpciou (DBPA), poprípade meraním stlačiteľnosti suchého plniva sa zisťuje voľný priestor medzi časticami plniva. Sféricke častice zaplňujú pri tesnom usporiadaní najväčší objem (74 %). Nesféricke častice medzi sebou zanechávajú i pri tesnom usporiadaní väčší nezaplnený (voľný) objem, na zaplnenie ktorého treba väčšie množstvo skúšobnej kvapaliny (DBP).

Tab. 2. Olejová absorpcia pre niektoré svetlé plnivá v porovnaní so sadzami spolu s typickými mechanickými vlastnosťami [2].

Sadze	Olejová absorpcia DBP ml/100 g		Merný povrch	M300	Pevnosť	Ťažnosť	Tvrdosť
	Ručne	Automaticky	m ² g ⁻¹	MPa	MPa	%	ShA
N-220	135.0	115.0	115.0	10.5	22.5	520.0	59.0
N-330	130.0	105.0	75.0	11.0	21.0	500.0	59.0
N-772	70.0	70.0	20.0	7.0	14.0	540.0	55.0
S-300	-	95.0	100.0	8.5	25.5	560.0	63.0
Svetlé plnivá							
Pyrogénny SiO ₂	150.0	120.0	190.0	4.6	32.5	660.0	69.0
Zrážaný SiO ₂ (Ultrasil VN-3)	95.0	190.0	175.0	3.3	25.0	690.0	59.0
Zrážaný kremičitan vápenatý	20.0	110.0	80.0	3.2	16.0	590.0	58.0
Kaolín	-	25.0	5 až 10	4.5	18.0	590.0	62.0

Nielen tvarom častíc ale i stupňom sekundárnej štruktúry sa dá ovplyvniť zvýšenie modulu vulkanizátu a zrážanie profilu pri vytlačovaní zmesi. Vzťahy tu nie sú celkom jednoznačné a sú ovplyvnené i inými faktormi. Rozhodujúcim faktorom pre mieru stuženia je celková veľkosť medzifázového povrchu kaučuk-plnivo v zmesi, táto je určená merným povrchom plniva a jeho dávkovaním. [2]

Pórovitosť častíc

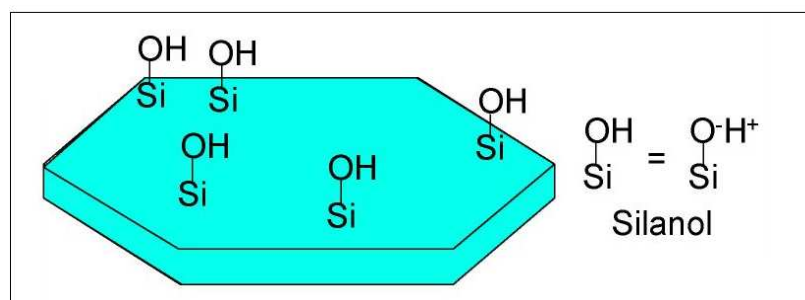
Mikropóry sú z hľadiska stužujúcej schopnosti plniva menej významným činiteľom. Väčšinou sú póry na povrchu plniva príliš malé na to, aby do nich mohli prenikať polymérne reťazce. No pri preniknutí sa zmenšuje efektívny vonkajší povrch častice zmáčaný segmentmi kaučukovej molekuly. Iba tento zmáčaný povrch sa uplatňuje pri stužení. Do mikropórov môžu prenikať niektoré nízko molekulárne zložky kaučukových zmesí, napr. urýchľovače, čím sa systém ochudobňuje o aktívne zložky.

V prípade syntetických kremičitanových plnív ovplyvňuje mikropórovitosť taktiež chemické chovanie povrchu, pretože chemicky aktívne povrchové skupiny uzavreté v póroch nemôžu reagovať s polymérom. Napr. pyrogénny oxid kremičitý je dokonale nepórovitý až do veľkosti merného povrchu 300 m²/g, čím sa líši od pórovitých častíc zrážaného SiO₂, u ktorého môže byť až 30 % povrchu v póroch. [2]

Aktivita povrchu částic

Plnivo ponúka vysokú povrchovú plochu, vysoký pomer strán a malú veľkosť častice, ale stále poskytuje relatívne malé stuženie, ak má nízku špecifickú povrchovú aktivitu. Aktivita je podmienená fyzikálno-chemickým charakterom povrchu na fázovom rozhraní, ktorý určuje kvalitu a kvantitu sorpčných procesov na tuhom povrchu a druh väzieb medzi plnivom a kaučukom. Výsledok tohto vzájomného pôsobenia sa navonok prejavuje ako vzájomná adhézia. [6] Plnivá, ktoré majú veľkú povrchovú plochu sú teda dostupnejšie v spomínanom kontakte kaučuk-plnivo, preto majú vyšší potenciál stužovať kaučukové reťazce. Špecifická aktivita plnivového povrchu na cm^2 plneného kaučukového rozhrania je určená fyzikálnou a chemickou povahou povrchu plniva vo vzťahu ku kaučuku.

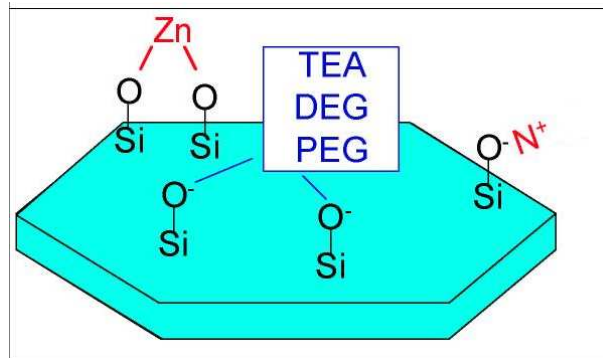
Nepolárne plnivá sú najlepšie zlučiteľné s nepolárnym kaučukom. Polárne podobne s polárnym. Biele plnivá majú všeobecne menšiu afinitu a menšiu povrchovú aktivitu voči základným elastomérom oproti sadziám. To však je nahradené väčším, alebo menším rozsahom určitých povrchových úprav. [7]



Obr. 4. Hydrolyzovaný povrch kaolínu [7].

Silanoly vykazujú podobnosti z karboxylovými kyselinami v ich reaktivite s amínmi, alkoholmi a kovovými iontami. Niektoré reakcie so silanolom môžu mať významný efekt na vlastnosti kaučukovej zmesi. Tvrdé kaolíny adsorbujú viac urýchľovačov a ich vzniknuté zmesi majú horšie spracovateľské vlastnosti a dlhšiu dobu vulkanizácie. Preto sa musí zvýšiť ich dávkovanie, alebo použiť ich kombinácia s aktivátormi, ktoré sa naviažu na silanolovú skupinu a budú redukovať ich aktivitu, znižovať viskozitu a zlepšovať vulkanizačné charakteristiky. Trietanolamin (TEA), dietylenglykol (DEG) a vysoko molekulárny polyetylenglykolu (PEG) typicky slúžia tejto funkcii. Sú miešané do zmesi skôr než prísady urýchľovačov. Najviac aktivátorov použitých v sírnym vulkani-

začnom systéme obsahuje amínovú skupinu. Silné adsorpcie alebo reakcie s časticami plniva môžu znížiť množstvo aktivátora vhodného pre vulkanizačnú reakciu. Podobný efekt môže vyplývať z reakcie zinkových iónov s časticami plniva. [3]



Obr. 5. Pridanie aktivátorov trietanolamin (TEA), dietylglykol (DEG), polyetylglykol (PEG) [7].

Hlavné charakteristiky kaučkových plnív – povrchová plocha, povrchová aktivita, pomer strán vzájomne súvisia zo zlepšovaním kaučkových vlastností. Vzhľadom k plnivám malá veľkosť častíc zlepšuje úroveň stuženia. Vplyv každej inej plnivovej charakteristiky môže byť nasledovný:

Rastúca povrchová plocha (klesajúca veľkosť častíc):

- **Vyššia** mooney viskozita, pevnosť v ťahu, odolnosť proti oderu, pevnosť proti natrhnutiu, hysterézia.
- **Nížšia** pružnosť.

Rastúca povrchová aktivita:

- **Vyššia** pevnosť proti oderu, adsorpcia alebo reaktivita, modul (pri predĺžení > 300 %) hysterézia (okrem silanom upraveného kaolínu).

Rastúci pomer strán:

- **Vyššia** mooney viskozita, modul (pri predĺžení > 300 %), hysterézia.
- **Nížšia** odrazová pružnosť, zmrštenie pri vytlačovaní. [7]

2 KAOLÍN

Kaolinit

Normálne je to biely prírodný jednorozmerný ílovitý minerál s idealizovaným chemickým zložením $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ sumárne $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, patriaci medzi hydratované hlinito kremičitany. Prvý krát bol charakterizovaný ako minerálny druh v roku 1867 keď ho objavili v povodí Jari River v Brazílii. [101] Neobsahuje vymeniteľné ionty a vzniká hlavne rozkladom alkalických živcov v kyslom prostredí. V rôznych častiach sveta má však rôznu farbu (ružová, oranžová, červená). Spôsobuje to oxid železitý, dávajúci zreteľne hrdzavý odtieň. Ľahšia koncentrácia poskytuje bielu, žltú, alebo slabo oranžovú farbu.



Obr. 6. Prírodný kaolín [8].

Kaolín (kaolin clay, China clay, alumina, porcelain clay).

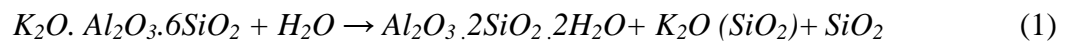
Je technický názov pre zeminu tvorenú jemnými časticami rôznych zvetraných minerálov. Hlavnou zložkou je kryštalický kaolinit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Druhy: Dixie clay, McNamee clay, Suprex, Stockalite, Devolite, Rubarite. [1] Windsor Glay, Suprex. Glay, RG-32 (tvrdé), Ili-white R, Franklin Glay, Paragon Clay (mäkké), Polyfil 40 a 70, UG 18 Glay, TuborylN, Whitetex (kalcinované). [8]

Výraz kaolín pochádza z čínštiny 高岭土 (Gāolǐng tǔ; Kao-ling tchu) znamená „hlina z Vysokého kopca“. Vychádza z mena bohatého náleziska Kao-ling („Vysoký kopce“) u mesta Ťing-te v čínskej provincii Ťiang-si. [8] Bol tu známy už od roku 2 000 p.n.l. To umožnilo Číňanom jeho využitie už od roku 1 600 p.n.l. na teploty blížiac sa 1 200°C. [9]

Prvé vzorky kaolínu do Európy priniesol Francúzsky jezuitský mních Pere d'Entrecolles na začiatku 18. Storočia [10] Dnes patrí medzi najdôležitejšie minerálne plnivé pre gumárenské zmesi (spotreba viac ako 50 % objemu minerálnych plnív) a z celkovej spotreby plnív pre gumárenské zmesi predstavuje cca 15 %. [3]

Je to biela alebo svetlo sfarbená zemitá hornina, patriaca medzi nerudné suroviny. Ku kaolinizácii, čiže premene Al- kremičitanov (živce, sľudy) dochádza rozkladom (zvetraním) hornín bohatých na živce v podmienkach teplého a vlhkého podnebia, v kyslom prostredí, alebo hydrotermálnym rozkladom, čiže premeny z rôznych hornín bohatých na živce napr. granitoidy, ruly, arkózy. [9]

Rozpad živcov kaolinizáciou vyjadruje rovnica (1):

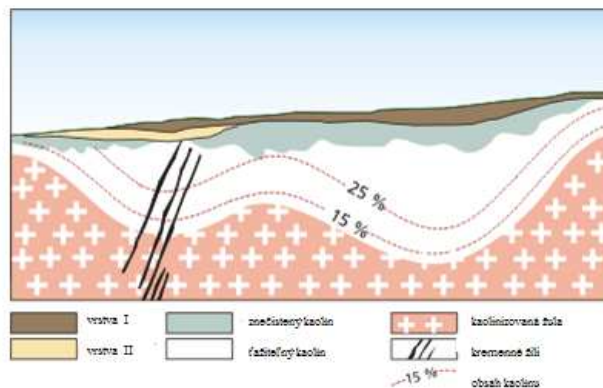


Živec (draselný)

kaolinit

-tento vzorec je len základný. Je pochopiteľné, že v tomto procese figurujú i ďalšie zložky napr. železité. [11]

Kaolinické horniny zostávajú buď na mieste, s hĺbkou prechádzajú pozvoľne do nerozložených pôvodných hornín alebo sú splavované a usadzujú sa v depresiách. [9]

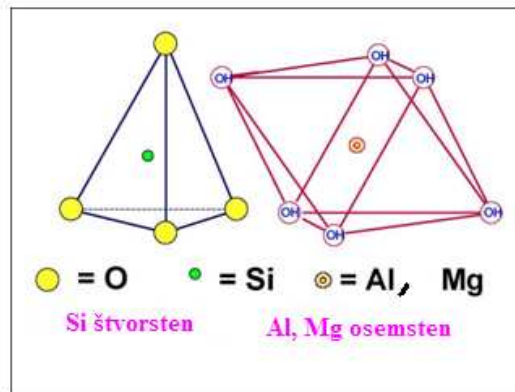


Obr. 7. Príklad ložiska vzniknutého zvetrávaním [12].

2.1 Štruktúra

Kaolín patrí medzi dvojvrstvé jednosmerné ílovité minerály, ktoré majú značne rozdielne zloženie a štruktúru. Ich určovanie sa prevádza rentgenometrickými, elektronoskopickými, termickými a inými špecializovanými metódami. [12]

Kaolín určený pre komerčné účely je zložený hlavne z minerálneho kaolinitu, môže obsahovať väčšie alebo menšie množstvo príbuzných silikátov (sľuda, illit, chlorid, smektit) a kremeňa. [13] Skutočné zloženie kolíše podľa náleziska. Okrem oxidu kremičitého a oxidu hlinitého sa mení i pomer ostatných oxidov, ktoré nahrádzajú Al_2O_3 . [14]



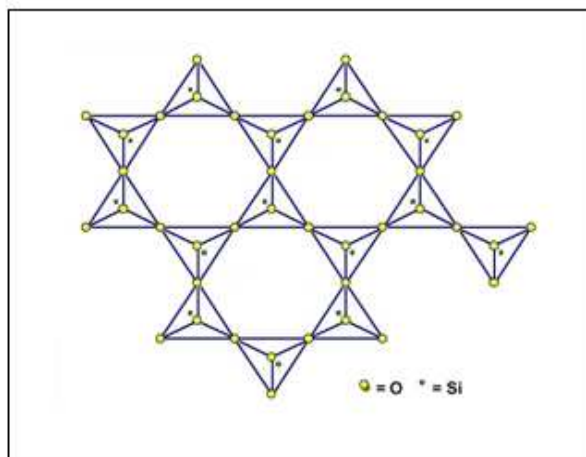
Obr. 8. Základné štruktúry oxidov kaolínu [7].

Kaolín je teda založený na dvoch základných monomerných štruktúrach 1:1 SiO_4 tetraedrických vrstiev a $\text{Al}(\text{OH})_6$ oktaedrických vrstiev, alebo vyjadrených iným spôsobom z vrstiev $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ a vrstiev $[\text{Al}_2(\text{OH})_4]^{2+}$. Osemstenná vrstva je spojená so štvorstennou len cez vrcholy trojuholníkov. Je teda viazaný len cez jednu stranu. Iné minerály sú viazané cez dve strany (napr. mastek, sľuda a pyrophyllit). [7]



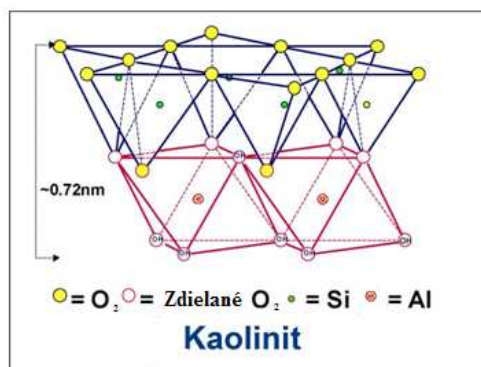
Obr. 9. Striedanie tetraedických a oktaedrických vrstiev [10].

Vrstvy oxidu kremičitého sú zložené z štvorstenov s tromi zdieľanými kyslíkmi a každý štvrtý kyslíkový bod v okolí vrcholu je v tom istom smere. Táto forma vrstvy je spojená do prstencov so šesťuholníkovým otvorom vid' Obr.10. [7]



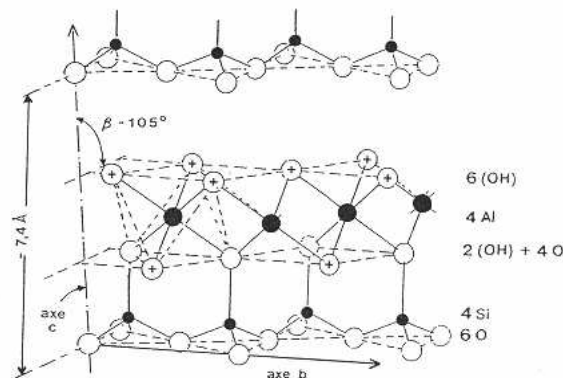
Obr. 10. Prstencovité spojenie oxidu kremičitého [7].

Prototyp minerálu kaolínu je hlinito-kremičitý kaolinit. Ma štruktúru ilustrovanú na Obr.11. Je zložený z osemstenovej vrstvy oxidu hlinitého spojenej so štvorstennou vrstvou oxidu kremičitého cez kyslíky vo vrcholoch oxidu kremičitého. [7]



Obr. 11. Prepojenie jednotlivých vrstiev [7].

Parametre mriežky kaolínu sú $a = 0,515 \text{ nm}$, $b = 0,895 \text{ nm}$, $c = 0,740 \text{ nm}$, $\alpha = 91,68^\circ$, $\beta = 104,87^\circ$, $\gamma = 89,9^\circ$.



Obr. 12. Parametre mriežky kaolínu [10] .

Prvú štruktúru kaolinitu navrhli Brindley a Nakahira v 30-tych rokoch dvadsiateho storočia. Striedajúce sa vrstvy k sebe priliehajú tesne, takže medzi ne sa nedostávajú molekuly vody. Väzba medzi jednotlivými vrstvami je relatívne slabá, a tak viaceré organické látky sú schopné vstupovať do medzivrstvia kaolínu.

Povrch kaolínu je zložitý. Jeho modifikácia môže byť použitá pri rôznych fyzikálnych a chemických aplikáciách vedúcich k zlepšeniu vlastností plnených zmesí. [3]

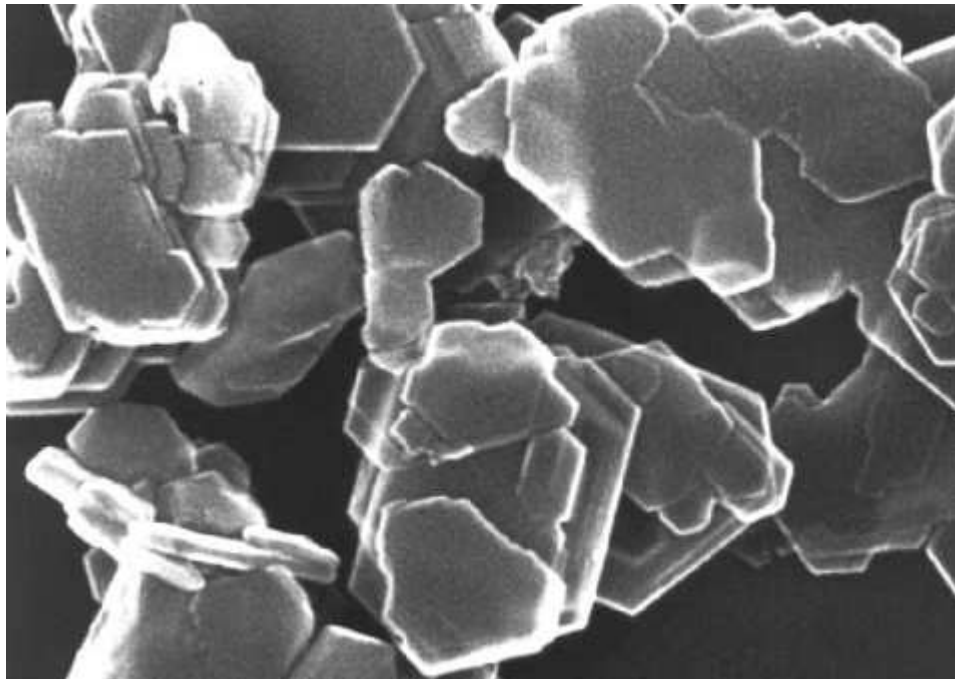
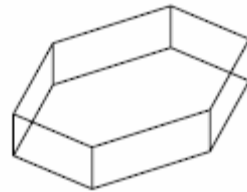
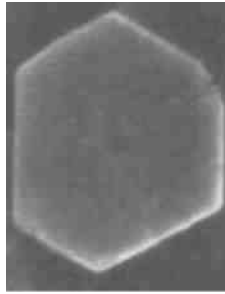
Kaolín a všetky biele stužujúce a polo stužujúce plnivá majú spoločný rys. Všetky kaolíny a kremene majú povrch z oxidu kremičitého (SiO_2), ktorý hydrolyzuje na silanolový ($-\text{SiOH}$). Tieto silanolové skupiny sa chovajú ako kyseliny ($-\text{SiO}-\text{H}^+$) a sú chemicky aktívne. Vyššia povrchová plocha má k dispozícii viac silanolov a takýto kaolín je viac reaktívny. [7]

Ideálna bunka štruktúry kaolinitu je elektricky neutrálna a jej kryštalo-chemický vzorec je $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ a teoretické zloženie vyjadrené cez oxidy je 46,64 % SiO_2 , 39,60 % Al_2O_3 and 13,96 % H_2O .

Avšak hrany doštičiek kaolínu majú kladný náboj, zatiaľ čo ich plochy sú nabité záporne. Povrch kaolínu je pokrytý monovrstvou $\text{Si}-\text{OH}$, a miestami s Lewisovými kyselinami Al^{3+} Si^{4+} , takže typické pH kaolínu je 4 – 5 (tj. kaolín je mierne kyslý). Kaolín je chemicky odolný voči kyselinám i zásadám. [3]

Samostatná častica kaolinitu má tvar šesťuholníkovej tabule. Tieto doštičkové tabule pseudohexagonálneho tvaru sú navzájom viazané v blokoch vodíkovými mostíkmi. [13]

Takže ich rozptýlenie v polymérnej matrici v priebehu spracovania nie je ľahké. Doštičky kaolínu sú relatívne tenké a pomer plošných rozmerov k hrúbke (tzv. tvarový faktor) je obvykle cca 8:1 až 100:1 (priemerne cca 20:1). [3] Kaolínová doštička ktorá je udávaná ako 200 nm equivalent je 0,7 nm tlstý a má 600 nm naprieč. [7] Jeho hexagonálny tvar je dobre viditeľný elektrónovým mikroskopom. [15]



Obr. 13. Zobrazenie tvaru kaolinitovej doštičky [16].

V prírode sa tieto tabule vyskytujú ako nepretržité prekrývajúce sa plošné štruktúry, ktoré sú neformálne volané “knihy” alebo “stohy“, pretože ich podoba pod zväčšením je ako hromada papiera, ukazujúca pravidelné meniace sa stupne. Hrubé častice sú teda kompozity individuálnych doštičiek. [13]



Obr. 14. Kaolínové knihy [7].

Kaolínové knihy sú viazané cez vodíkovú väzbu osemstenovej vrstvy hydroxidového povrchu cez jednu stranu do štvorstenovej vrstvy kyslíkového povrchu. Oddelenie kníh do individuálnych kaolínových vrstiev je preto ťažké. [7]

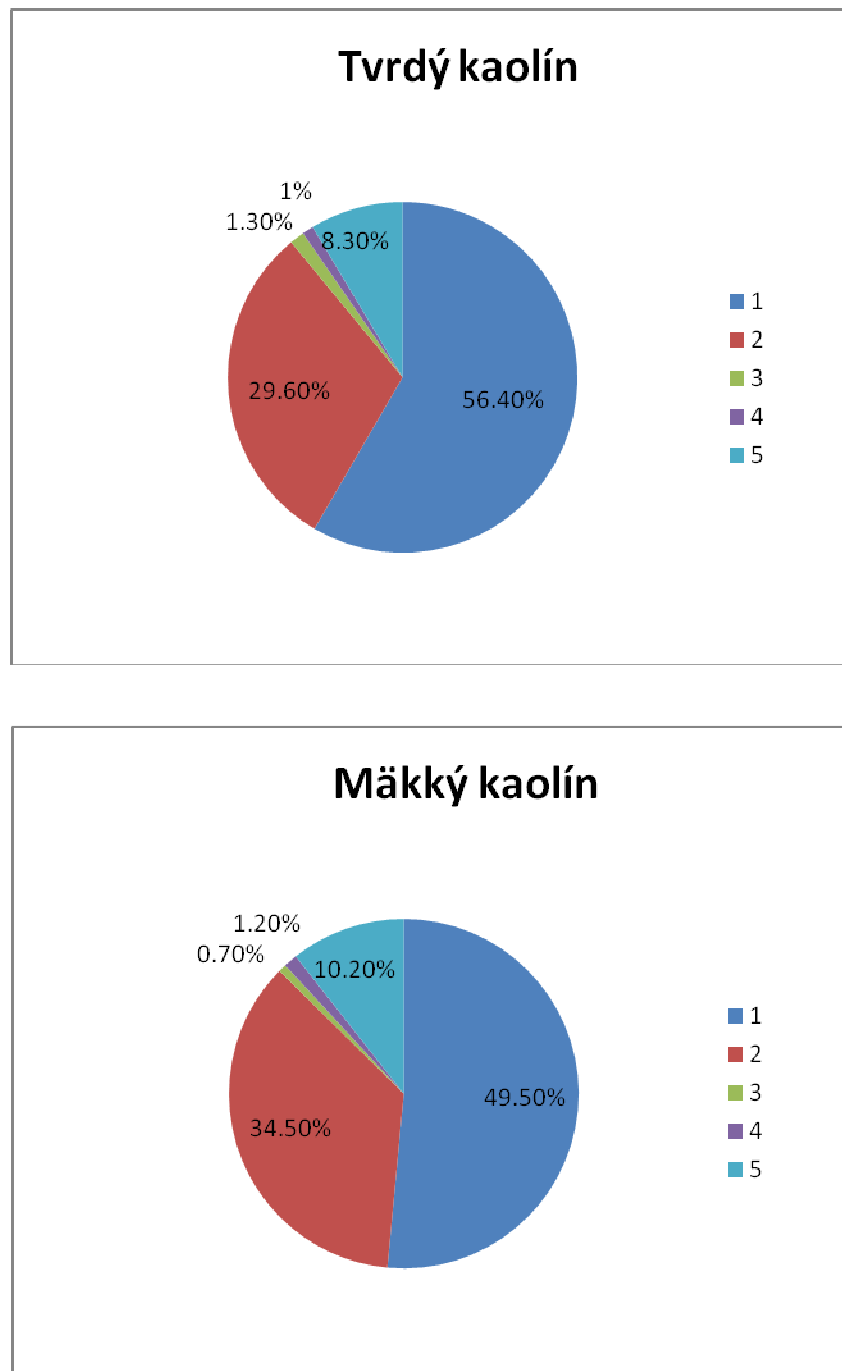


Obr. 15. Ložisko kaolínu [17].

Kaolín je hydrofílny, obsahuje okolo 14 % kryštalickej vody. Kompatibilita s matricou môže byť vylepšená povrchovou úpravou. [13]

2.2 Chemické zloženie

Chemické zloženie charakterizuje kaolín len čiastočne, pretože vlastnosti kaolínu sa viac menej odlišujú v závislosti na charaktere prírodnej suroviny a podmienok, za ktorých v dávnej minulosti surovina vznikla. Preto i rozdiely v technologických vlastnostiach rôznych kaolínov sú výrazné. Chemická analýza teda poskytuje určité vodítko pre hodnotenie kaolínov aj keď nie je celkom jednoznačná a musí sa doplniť radom ďalších skúšok. [14]



Obr. 16. Príklad chemického zloženia kaolínov : 1-kysličník kremičitý, 2-kysličník hlinitý, 3-kysličník titaničitý, 4-kysličník železitý, 5-strata žíhaním pri 950 °C [14].

Vysoký obsah Al_2O_3 (max 39,5 %) je znakom kvalitného ílu. Prítomnosť alkálií spolu s oxidmi železa silne znižujú žiaruvzdornosť, pretože uľahčujú tvorbu taveniny. [15]

Pre gumárske účely je potrebné kontrolovať obsah mangánu a medi. Úprava kaolínu pre gumárske účely spočíva v triedení dolovanej suroviny plavením, frakcionovaným od-

stredením v hydrocyklónoch alebo suchou frakcionáciou prúdom vzduchu. Frakcionáciou sa pripravuje veľa druhov, líšiacich sa od seba veľkosťou a distribúciou častíc. Kaolíny sa bežne delia na mäkké a tvrdé. [14]

2.3 Vlastnosti

Lacné, ľahko stužujúce plnivo. Je nepatrne kyslý a je chemicky inertný. Jeho charakteristické vlastnosti sú žiaruvzdornosť, plastičnosť (relatívna spracovateľnosť), väznosť. Počas schnutia sa málo zmršťuje. Ľahko sa disperguje a má dobrú abrazivitu (obrusovanie). Vo vulkanizátoch zvyšuje kaolín modul a pevnosť. Táto pevnosť je sprostredkovaná Van der Waalsovými silami medzi časticami. Stredne plnené zmesi majú výhodné dynamické vlastnosti. [14]

Chemický vzorec: premenné zloženie Funkčnosť: OH

Chemické zloženie: SiO₂ 53,3–61,2 %, Al₂O₃ 24,3–32,5 %, Fe₂O₃ 1,2–1,7 %, TiO₂ 1–1,1 %, CaO 0,2–0,3 %, MgO 0,2–0,4 %, K₂O 0,3–1,3 %, Na₂O 0,1–0,3 %

Fyzikálne vlastnosti:

Hustota: 2,58 až 2,62 g cm⁻³ (2,5–2,63 kalcinovaný) Tvrdosť: 2–2,5 (4–8 kalcinovaný)

Strata žiháním: 9,5–12,6 (0,23 kalcinovaný)

Index lomu: 1,56–1,62

Bod tavenia: 1 750 °C

Skupenstvo (pri 20 °C): tuhé, prášok

Chemické vlastnosti:

Chemická odolnosť: reaguje s kyselinami a zásadami.

Obsah vlhkosti v %: 3. Adsorbovaná vlhkosť %: 5,5–14,5. pH vodnej suspenzie: 3,5–11.

Molekulová hmotnosť $M_{\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 258,071$ g/mol. $T_m > 1\,550$ °C.

Vzhľadové charakteristiky:

Farba: svetlohnedá, šedá, nažltla, biela (po vypálení). Jas: 60–64.

Stupeň biely v %: 74–96.

Zápach (vôňa): bez zápachu.

Morfológia:

Veľkosť častice μm: 0,4–5.

Pórovitosť: 45 %.

Olejová absorpcia g/100g: 36–40.

Tab. 3. Zmena mechanických vlastností so strednou veľkosťou častíc [15].

Stredná veľkosť častíc [μm]	Merný povrch [$\text{m}^2/100\text{g}$]	Zmrštenie sušením [%]	Pevnosť po vysušení [MPa]
8,5	13	0	0,031
2,2	392	0	0,098
1,1	794	0,6	0,44
0,55	1750	7,8	0,32
0,45	2710	10	0,90
0,28	3880	23	3,16
0,14	7100	30,6	2,04

Rozbor presievaním: 325 Zachytené čiastočky v sieti: 1,6–2,2 %.

Špecifický povrch m^2/g : 18,9–30,5.

Odolnosť voči poveternosti: veľmi dobrá.

Odolnosť voči svetlu :veľmi dobrá.

Odolnosť voči požiaru: nehorľavý.

Použitie: kaučuky, lepidlá, ochranné vrstvy, farby, plasty, káble, dopravné pásy, obuv, pneumatiky.

Použitie v polyméroch: PVC, kaučuky, močovino-formaldehydová a fenol-formaldehydová živica. [16, 18]

Údaje o bezpečnosti látky: nemá charakter nebezpečného prípravku. Prípravok neobsahuje žiadne nebezpečné látky a vo vzťahu k zdraviu človeka je neškodný. Negatívny vplyv vo vzťahu k životnému prostrediu môže mať prašnosť, ktorá môže vznikáť vplyvom nesprávnej manipulácie alebo pri poškodení obalu. Prípravok je inak prírodný produkt bez vedľajších účinkov na životné prostredie.

Prevádzanie skúšok na zvieratách: prach kaolínu mechanicky dráždi oči a dýchacie cesty. [18]

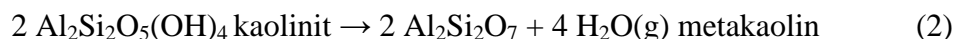
2.3.1 Tepelné charakteristiky

Reakcie v kaolinite počas jeho ohrevu sú študované mnoho rokov pomocou rôznych techník (XRD, DTA, TG, TDA, plynová chromatografia, elektrónová mikroskopia,

IČ spektroskopie), nejasnosti o dehydroxylácii stále pretrvávajú. Proces uvoľňovania OH skupín zo štruktúry kaolinitu doteraz nie je úplne pochopený. Vytváranie metakaolinitu a jeho štruktúra taktiež ostávajú čiastočne nejasné. A taktiež nie je jednoznačne ustanovený mechanizmus dehydroxylácie. [10]

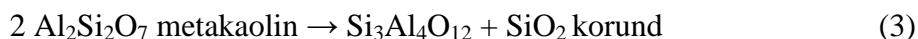
Všeobecne platí, že dehydroxylácia začína pri teplote 450 °C, hoci jej prvé príznaky identifikované zmenou mechanických a elektrických vlastností kaolínu a tiež hmotnostným úbytkom pri izotermických ohrevoch ukazujú, že začiatok dehydroxylácie je posunutý k teplote 420 °C.

Kaolín podstúpil teda rôzne zmeny pri tepelnom spracovaní na vzduchu pri atmosférickom tlaku. Endotermická dehydroxylácia, alebo dehydratácia začína od 550–600 °C vytvárať nepravidelný metakaolin $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (2). Pokračovanie straty hydroxylov (-OH) je pozorované pri náraste teploty na 900 °C. Rozsiahly výskum viedol k všeobecnej zhode, že metakaolin nie je jednoduchá zmes amorfneho kremeňa (SiO_2) a hliníka (Al_2O_3), ale skôr komplexná amorfná štruktúra. [8]

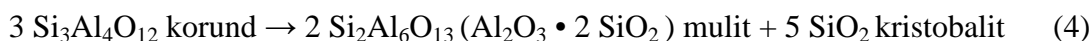


Pri dehydroxylácii vodná para odnáša 13,96 % hmotnosti kaolinitu. Toto vedie k zníženiu špecifickej objemovej hmotnosti kaolinitu z 2,64 g/cm³ na 2,51 g/cm³ a k zvýšeniu pórovitosti z 45 % na 50 % a tiež k zväčšeniu špecifickeho povrchu o 5 m²/g. [10]

Ďalšie zvýšenie tepla na 925–950 °C premieňa metakaolin na hlinitokremičitý korund $\text{Si}_3\text{Al}_4\text{O}_{12}$ (3):



Pri kalcinovaní za teploty okolo 1 050 °C korundové štádium ($\text{Si}_3\text{Al}_4\text{O}_{12}$) vytvára jadro a transformuje sa do mulitu $3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ a vysoko kryštalického kristobalitu SiO_2 (4):



Štúdium dehydroxylácie kaolinitu nehľadiac na roky výskumu a množstvo výsledkov stále ostáva zaujímavým objektom. Nové metódy a prístroje posúvajú naše vedomosti o tomto procese a pomáhajú budovať stále ucelenejšiu predstavu o dehydroxylácii a štruktúre metakaolinitu. [8]

3 TYPY KAOLÍNŮV

Je veľa popisných klasifikácií produktov z kaolínu, pretože existuje mnoho jeho prírodných úprav. Pre každú oblasť trhu sa využíva iný druh. Kvalita závisí na požiadavkách pre danú aplikáciu.

3.1 Geologický priemysel

Primárny (úbytkový) kaolín – vyskytuje sa v ložisku, kde sa sformoval zvetraním žuly. Hlavným svetovým zdrojom takehoto kaolínu je Cornwall (Anglicko).

Sekundárny (usadeninový) kaolín – je erodovaný a transportovaný z primárneho miesta formovania a uložený na odľahlé miesto. Takto vzniknuté kaolíny tvoria veľmi často ložiská najkvalitnejšej suroviny. Pritom však môže dôjsť k znečisteniu napr. zlúčeninami vápnika, titanu a oxidmi železa. Najvýznamnejšou oblasťou výskytu kaolínu je 400 km veľká oblasť medzi Aiken (Južná Karolína) a Eufale (Alabama), obsahujúca usadeninový kaolín. [13]

3.2 Gumárenský priemysel

Gumárenské kaolíny buď tvrdé, alebo mäkké sú charakterizované zhruba hodnotami veľkostí častíc a stužujúcim efektom uvedenými v Tab. 4.

Tab. 4. Závislosť stužujúceho efektu na veľkosti častíc [14].

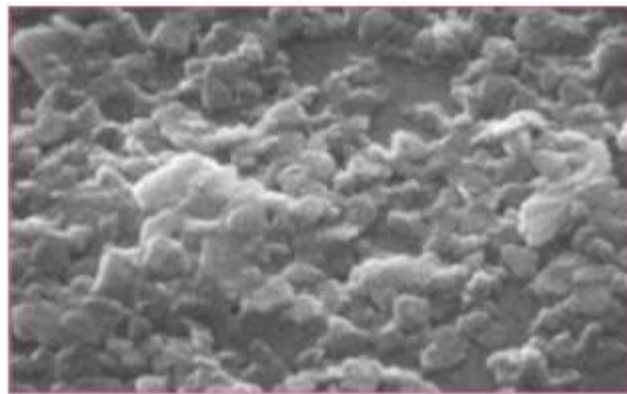
	Mäkký	Tvrдый
Častice do 2 μm	40 až 55 %	75 až 90 %
Častice do 5 μm	70 až 80 %	80 až 95 %

Tvrдый kaolín (častice od 250 do 500 nm a povrch 22 až 26 m^2/g) je používaný ako stužujúce plnivo pre kaučuky kde poskytuje dobré mechanické vlastnosti ako: vysoký modul, pevnosť v ťahu, dobrú odolnosť voči oderu. Radí sa už k polo stužujúcim plnivám, je veľmi jemne zrnitý, relatívne slabo kryštalizovaný. [13] Tvrдый kaolín dáva vyššie stuženie a vyššiu pevnosť v ťahu než mäkký a používa sa častejšie v gumárenskom priemysle než mäkký. Veľkou výhodou je jeho nízka cena, čo mu umožňuje dobrú náhradu za sadze. Nevýhodou je, že zmesi s takýmto kaolínom majú horšie spracovateľské vlastnosti. Príčinou tejto nevýhody spôsobujúcej dlhšiu dobu vulkanizácie je, že tvrdé kaolíny absorbujú viac urýchľovačov. [3]

Mäkký kaolín (častice od 1 000 do 2 000 nm a povrch 11 až 15 m²/g) je dobrým plnivom pre gumárenský priemysel. Je hrubšie zrnitý, lepšie kryštalizovaný než tvrdý kaolín. Má nízky stužujúci efekt pre kaučuky, kde poskytuje nižší modul, pevnosť v ťahu, odolnosť voči oderu, je vysoko plniteľný kvôli jeho nízkej cene a rýchlejšie lisovateľný ako tvrdý kaolín, avšak s horšími vlastnosťami konečného výrobku oproti tvrdému kaolínu. [13]

Spomenuté typy kaolínov sú upravené, pretože neupravený surový kaolín je obvykle vhodný len pre menej náročné použitie. Pri úprave a spracovaní kaolínu ide hlavne o odstránenie nečistôt a veľkých častíc.

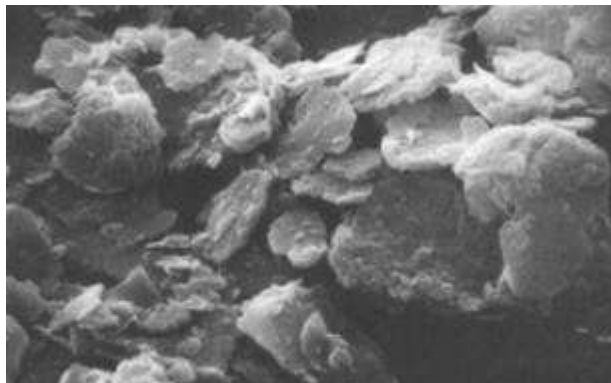
Vzduchom triedený kaolín (Airfloat clay) je kaolín mletý za sucha, v ktorom sa následne pomocou vzduchovej separácie odstráni nečistoty a súčasne sa u distribúcie kontroluje veľkosť častíc (hrubšie podiely) ako je kremeň, slúda a iné. Získava sa tak zo surového kaolínu 15-50 % využiteľnej čistej suroviny. Viac ako 80 % takto získaného kaolínu sa používa pre gumárenský priemysel. Vysoký obsah Al₂O₃ a nízky obsah alkálií mu dodávajú vysokú stabilitu pri vyšších teplotách. Okrem vysokej stability v žiari má výbornú platicnosť a ľahko sa skvapalňuje. Stupne triedeného kaolínu sú menej drahé ako premývaného, ale nedá sa dobre kontrolovať veľkosť častíc a odstránenie veľkých častíc ťažkou frakciou. Sú však s obľubou využívané, pretože premývané majú horšiu farbu, viac nečistôt a vodou rozpustiteľné soli a je to menej drahá forma ílu. [13]



Obr. 17. Vzduchom plavený kaolín [7].

Delaminovaný kaolín (Delaminated clay) je hrubý kaolín oddelený z vody premývaním a trením drvený. Je mletý v atritore kvôli zníženiu kaolinitových hromád a rozdeľovaný na jednotlivé tenké a široké kaolinitové doštičky. Takéto rozdelenie zlepšuje jas a nepriehľadnosť, čím sa zväčší povrch a následne i stuženie kaučukových zmesí. [13] Tento typ kaolínu má najvyšší

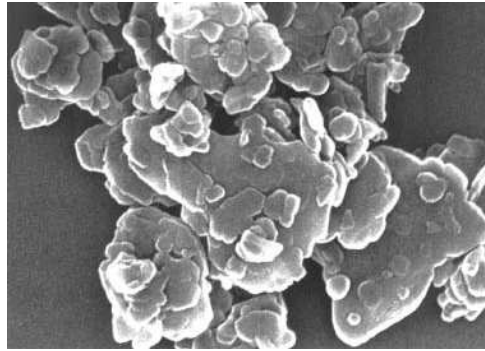
tvarový faktor a výrobky teda najvyššiu tuhosť. K rozrušovaniu sa niekedy používajú i chemické prostriedky. [3]



Obr. 18. Delaminovaný kaolín [7].

Kalcinovaný kaolín (Calcined clay) je kalcinovaný (žíhaný pri 700 až 1 000 °C) buď čiastočne alebo úplne na odstránenie hydroxylových skupín z povrchu, teda zbavenie sa viazanej vody, ktorá je normálne v kaolínach obsiahnutá v kryštalickej forme v množstve okolo 14 %. Gumárenský kalcinovaný kaolín má i po kalcinácii dostatok povrchových –OH skupín schopných reagovať s komerčnými organosilanmi a ďalšími väzobnými činidlami. Na rozdiel od hydratovaných kaolínov vyniká bielou farbou. Kalcináciou sa zvyšuje jas, nepriehľadnosť, absorpcia oleja, tvrdosť a poskytuje tvrdšie, viac pórovité častice. V priebehu kalcinácie sa často znižuje tvarový faktor. Zvyšuje sa priemerná veľkosť častíc (ktorá sa následne zníži mletím) a zvyšuje sa belosť a opacita kaolínu. U bezvodých je povrch často modifikovaný. Takáto modifikácia ponúka dobré stuženie, odolnosť voči vode a dobré elektrické vlastnosti. Typické stupne takejto rady majú priemernú veľkosť častíc od 0,3 do 0,5 μm . Má široké využitie i ako káblový obal, ktorý je nevodivý a vode odolný. [7, 3]

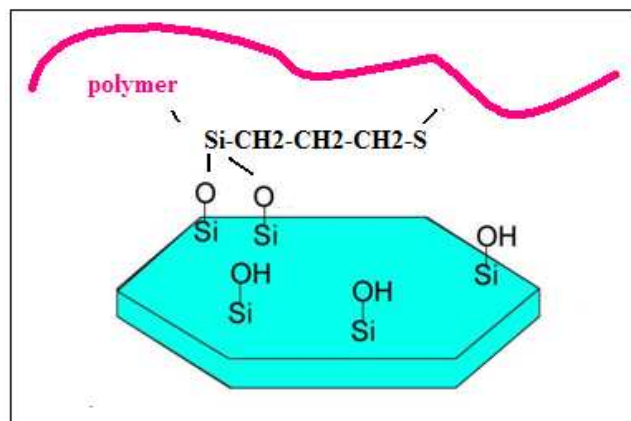
Nové typy kalcinovaného kaolínu sa pripravujú rýchlou kalcináciou, čo vedie k vzniku vnútorných dutín a k poklesu mernej hmotnosti z cca 2,65 g/cm^3 na 2,05 g/cm^3 . Hlavnou výhodou týchto nových typov je zlepšenie stužujúcich vlastností a výrazné zlepšenie farby. [3]



Obr. 19. Kalcinovaný kaolín [16].

Premývaný kaolín (Water-washed clay) zahrňuje mletie a oddelenie nečistôt vo vode. Je teda odstredený alebo hydrocyklonovaný z dôvodu odstránenia nečistôt a výroby špecifických veľkostí častíc frakciami. Prečistená ílovitá kaša je buď zbavená vody (redukuje rozpustiteľné nečistoty) a vysušená, alebo koncentrovaná do 70% sušiny a predávaná v kašovitej forme. Má menší priemer častíc a belšiu farbu než plavené kaolíny. Sú teda často upravované pre zlepšenie jasú. Takáto úprava pre belšiu farbu obsahuje chemické bielenie, alebo i vysoko intenzívne magnetické separovanie na odstránenie železa a titánových nečistôt. [13] Takýto produkt dáva kaučukovým zmesiam dobré stuženie s možnosťou ovplyvniť pH, farbu a veľkosť častíc. [3]

Povrchovo upravený (Surface-treated clay). Jednou z možných modifikácií povrchu kaolínu je pridanie silanov. Tie reagujú so silanolom na povrchu plniva a dávajú tak silnú väzbu s polymérom van der Waalsovými silami. Obsahuje tiež funkčné skupiny, ktoré viažu kaučuk počas vulkanizácie a umožňujú tak vznik chemickej väzby medzi povrchom plniva a kaučukovými reťazcami. Zlepšujú teda kompatibilitu a výkon v organických matriciach. [13] Takéto kaolíny majú vyšší stužujúci efekt, vysoký modul a nízku hysteréziu, dobrú odolnosť voči oderu, pevnosť v ťahu a nízku viskozitu kaučukovej zmesi, nízky odpor a oxidačné a tepelné starnutie. Silanom upravený tvrdý kaolín poskytuje lepšie stuženie než neupravené kaolíny a v niektorých aplikáciách ho môžeme zrovnávať so sadzami vďaka nezvyčajnej kombinácii vysokého modulu a nízkej hysterézie. Kombinácia doštičkového tvaru a chemickej reaktivity umožňuje túto úpravu silanmi, ktorá udeľuje jedinečnú kombináciu vlastností v elastomeroch. [19]



Obr. 20. Povrchová modifikácia kaolínu [7].

3.3 Keramický priemysel

Rozlišuje štyri typy kaolínu:

Čínsky kaolín (China clay), termín pochádza z keramického priemyslu a je to vlastne synonymum od slova dnes jednoducho volaného kaolín. Je to v podstate ochudobnený biely alebo skoro biely kaolinit charakterizovaný nízkou poddajnosťou materiálu, nízkou pevnosťou za surova a dobrou bledosťou. China clay všeobecne zodpovedá mäkkému typu kaolínu používanom v gumárenskom priemysle.

Gulovitý kaolín (Ball clay) je vysoko poddajný, jemne zrnitý usadeninový kaolín obsahujúci najmenej 70 % kaolinitu. Je charakteristický prítomnosťou organickej hmoty, ktorá mu dáva vysokú poddajnosť, pevnosť za surova a svetlú jasnú farbu.

Ohňovzdorný kaolín (Fire clay) je nepoddajný (ohňovzdorný). Vysoký obsah tohto kaolinitu je často nájdený v spojení s uholným slojom. Používame ich pre ohňovzdornosť, pretože zvyšujú teplotu sklovitého prechodu keramiky. Jeho farby sú v rozsahu od hnedožltej do šedej.

Žiaruvzdorný kaolín (Flint clay) je vysoko žiaruvzdorná tvrdá skala zložená hlavne z usporiadaného kaolinitu s nízkym obsahom železa . [13]

4 VÝSKYT A POUŽITIE

Kaolinit sa nachádza prakticky všade okolo nás. Drvivá väčšina pôd a sedimentov obsahuje kaolinit. [20]

4.1 Náleziská

4.1.1 Svetové

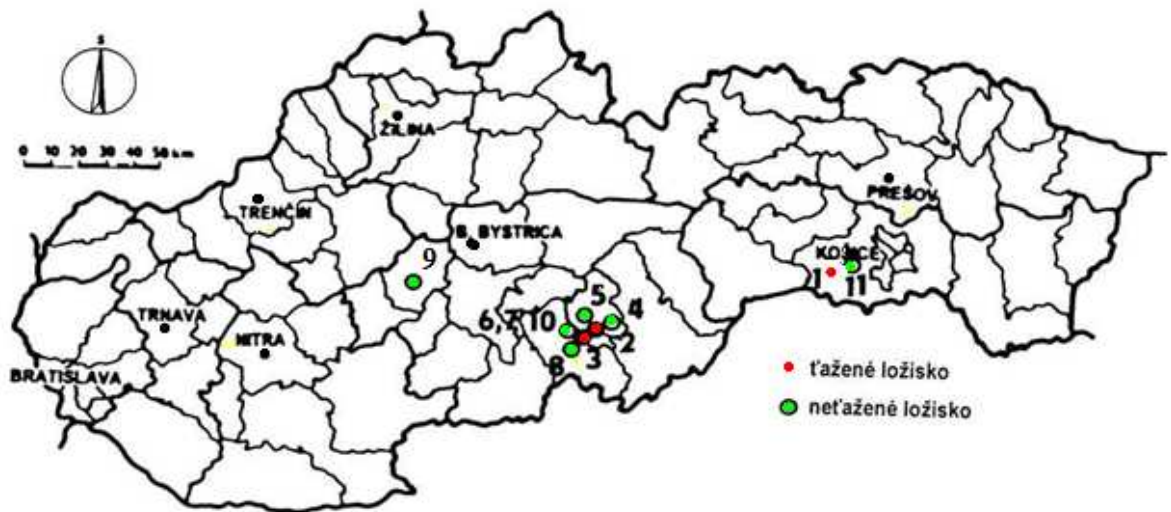
Spojené štáty americké sú popredným dodávateľom kaolínu. Je to okolo 10 mil. ton za rok, čo predstavuje asi 40 % svetovej produkcie. [13] Údaje o svetovej ťažbe sa značne líšia, pretože v štatistikách je uvádzaná suchá i mokrá hmotnosť, upravený i surový kaolín. Aj napriek týmto rozdielnym údajom sa dá usudzovať, že svetová výroba kaolínu sa od roku 1984 pohybovala na úrovni 20 mil. ton. V roku 1990 zrejme dosiahla vrchol 27 760 a po poklese v roku 1993 opäť neustále pozvoľne rastie. [21]

Údaje z roku 2001:

USA	34,7 %	Čína	5,8 %
Nemecko	14,5 %	ČR	4,2 %
Veľká Británia	7,7 %	Kolumbia	2,5 %
Brazília	7,0 %	Irán	2,4 %
Rusko	6,2 %	India	1,9 %

4.1.2 Slovenská republika

Celkové zásoby kaolínu sú v Slovenskej republike okolo 60 000 kt. Ročná ťažba bola v roku 2003 približne 31 kt. Spotrebu kaolínu kryjeme v podstatnej miere z dovozu. Domáca ťažba zabezpečuje okolo 26 % spotreby suroviny. Kaolín dovážame najmä z Českej republiky (84 %) a Ukrajiny (8 %). Ložiská kaolínu v Slovenskej republike sa nachádzajú v Lučeneckej, Žiarskej, Košickej kotline a vo Východoslovenskej nížine. [9]



Obr. 21. Náleziská kaolínu v SR: 1. Rudník (2 ložiská) 2. Poltár - Horná Prievrana (2) 3. Poltár- Vyšný Petrovec 4. Pondelok 5. Uhorské 6. Breznička 7. Mládcovo 8. Kalinovo 9. Žiar nad Hronom 10. Cinobaňa 11. Nováčany (2) [9].

V Slovenskej republike ťažia kaolín dve organizácie: KERKO a. s., Košice, ťaží na ložisku Rudník a PSK spol. s. r. o., Lučenec, ktorá ťaží na ložiskách Poltár - Horná Prievrana a Vyšný Petrovec. [9]

4.2 Použitie

Technologické vlastnosti kaolínu ovplyvňuje veľa faktorov, ktoré sú dané špecifickými vlastnosťami ložiska, ich rozmanitosť umožňuje výrobu produktov pre úplne rozdielne použitie a ich predaj pod špeciálnymi obchodnými značkami.

Kaolín je výrobnou surovinou v mnohých oboroch. Použitie tohto hlinito kremičitého minerálu závisí na veľkosti častíc a distribúcii veľkosti častíc a druhu kaolínu. Doposiaľ najväčší podiel na jeho spotrebe má keramický priemysel a výroba papiera. Hlavným svetovým využitím kaolínu je papier. V USA je 40 % spotreby pre jeho plnenie. Oveľa nižšie, ale stále značné množstvo je na výrobu porcelánu, obkladačiek v keramike, žiaruvzdorných materiálov, farieb. Nezanedbateľným využitím je plnenie polymérov (plasty PVC, kaučuky) a výrobu keramických vlákien a najrôznejšie aplikácie z oblasti chemického priemyslu. Kaolín sa používa i v kozmetike, farmaceutickom a potravinárskom priemysle. [22]

Plnenie gumárenských zmesí

V gumárenskom priemysle je využiteľnosť kaolínu okolo 50 % zo všetkých bielych plnív. Ako plnivá v gumárenských zmesiach ovplyvňujú pružnosť, tepelnú vodivosť, ale i rýchlosť vulkanizácie kaučuku. Už spomínaný hexagonálny doštičkovitý tvar zaručuje vysokú tvrdosť gumárenských zmesí. Kaolíny majú kyslý povrch čo občas môže spomaliť vulkanizáciu kaučuku. Z celkovej spotreby plnív pre gumárenské zmesi predstavuje kaolín cca 15 % [3], okolo 80 % kaolínu pre kaučuky sú vzduchom triedené tvrdé kaolíny. Premývané a delaminované sú pre ďalšie zlepšenia farby, fyzikálnych vlastností, odolnosti voči oderu. Kalcinované a povrchovo ošetrené sú používané na zlepšenie elektrických vlastností a uvoľnenie extrúzie, na zlepšenie lepiacej sily, odolnosti proti pretrhnutiu a ťahovému napätiu a predĺženiu po vytvrdení. Stearinom pokrytý kaolín je používaný pre zlepšenie kompatibility v nevodných systémoch. [13] U kaolínov využívaných do gumárenských zmesí je požadovaný nízky obsah tzv. gumárenských jedov Mn do 0,002 %, Cu do 0,001 % (podporujú degradáciu kaučuku) a Fe do 0,15 % (dodáva kaolínu nažltnutú farbu a v niektorých prípadoch môže podporovať degradáciu). [21]

Pri valcovaní kaučukových zmesí sa lepenie na valec znižuje z klesajúcim obsahom –OH skupín, preto je najlepším v tomto smere kalcinovaný kaolín. Kaolín sa pri menšom plnení dobre vmiešava do zmesí, pri väčšom plnení je vmiešavanie obťažnejšie. Pri vysokom plnení zmes z valcov opadáva. Zmesi s veľkým obsahom kaolínu sú suché a ak nie sú vhodne zmäkčené, ťažko sa vyhladzujú. [3]

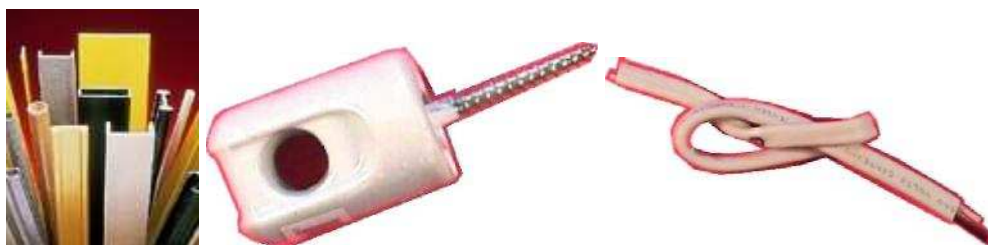
Kaolín je plnivom pre duše automobilových pneumatík, hadice, zátky, pretože má nízku priepustnosť pre plyny. U dopravných pásov, farebných tesneniach, bočniciach znižuje cenu, zlepšuje životnosť a tvrdosť. [23]



Obr. 22. Typické aplikácie v gumárenskom priemysle [24].

Plnenie plastov

V plastoch je najpoužívanejší kalcinovaný kaolín v PVC izolačných drôtoch kde zlepšuje elektrický odpor, tuhosť a tvrdosť. Taktiež ho využívame v poľnohospodárskych polyetylenových filmoch na zlepšenie infračervenej pohltivosti. Využívame ho ako aditívum pre laserové značenie sformovaného balenia. Obidva kaolíny (triedený i premývaný), sú jemne zrnité a používané v termosetoch kde zlepšujú konečnú hladkosť povrchu, obmedzujú praskanie, deformácie, vznik trhlín, čo využívame pri výrobe profilov. Delaminovaný kaolín zlepšuje termoplastické fyzikálne vlastnosti, vrátane zvýšenia odolnosti voči nárazu. Pre jeho výborný tepelný a elektrický odpor ho využívame v priemyselnej keramike pre elektrické zariadenia. [13]



Obr. 23. Typické aplikácie v plastikárskom priemysle [25].

Kaolín ako plnivo do papiera

Vysoký jas, nízke opotrebenie a vyššia bielosť za surova plaveného a delaminovaného kaolínu dávajú možnosť využiť kaolín ako plnivo pri výrobe papiera, baliaceho papiera a kartónov, kde zlepšuje nepriehľadnosť, belosť, lesk, hladkosť a pohltivosť tlačiarenskeho atramentu, pórovitosť či pevnosť povrchu papiera. Štruktúra neupraveného papiera je drsná a na dosiahnutie väčšej hladkosti sa používajú obalové vrstvy zložené z latexu alebo iných pojív a plnidiel ako kaolín. Predovšetkým však redukuje cenu papiera. [13]



Obr. 24. Typické aplikácie v papierenskom priemysle [25].

Keramické kaolíny

Kaolíny tvoria s vodou plastické, dobre spracovateľné cestá, ktoré sa sušia a vypaľujú bez deformácie. [15] Preto sa v keramickom priemysle využívajú predovšetkým v porcelánoch, ktorý obsahuje približne 50 % najčistejšieho kaolínu a v šamotoch. Nato sú použité kombinácie kaolínu zvyčajne plaveného kvôli jeho už spomínanej vyššej teplote výpalu a guľovitý kaolín, ktoré sú vybrané pre jeho chemické zloženie tak ako pre vypaľovacie a sklovité charakteristiky. [13]

Pri výrobe porcelánu je kaolín nenahraditeľný, avšak v keramickej výrobe je kaolín čiastočne nahraditeľný ílom, mastencom, wollastonitom, mulitom. Tieto náhrady sú však cenovo náročnejšie. Z keramického menej hodnotného kaolínu sa vypaľovaním pri teplote 1 300 °C vyrába buď obyčajná keramika (potrubie, dlaždice, obkladačky) alebo jemná keramika (taniere, sanitárna keramika, sošky). [22]

Žiaruvzdorné hmoty

Pre tieto výrobky využívame kalcinovaný kaolín, ktorý dáva hustý, silný produkt schopný odolať veľmi vysokým teplotám. Čínsky kaolín sa používa na výrobu ohňovzdorných pálených tehál. [13]



Obr. 25. Typické aplikácie v keramickom priemysle [26].

Plnivo do farieb

Kaolín slúži ako plnivo v latexových farbách na steny, kde poskytuje vyššiu bielosť za surova. Pri výrobe farieb ovplyvňuje hustotu, odtieň, sýtosť farby, odolnosť proti UV žiareniu a pôsobí ako zhášacie činidlo. [27] Doštičková štruktúra zabezpečuje spojenie povlaku farieb a zlepšuje stálosť povrchu a vytvára tak ochrannú vrstvu, redukuje množstvo potrebného pigmentu. Kaolín je lacnejší než TiO_2 [13]

Lepidlá a tmely

U nich plniaci kaolín znižuje horľavosť, ovplyvňuje rýchlosť vytvrdzovania, pevnosť a pružnosť. [27]

Sklená vata

Plavený kaolín je používaný vo výrobe sklenej vaty. Mal by mať malý obsah železa, vlhkosti a nízku cenu. [13] Je vlastne reagujúcou zložkou pri výrobe skleneného vlákna. Kaolín je nositeľom Al_2O_3 , znižuje bod tavenia sklárskeho krempla, ovplyvňuje viskozitu taveniny a v hotovom výrobku i farbu a pružnosť. [27]



Obr. 26. Skelná vata [25].

Iné použitia

Kaolíny sa bežne používajú pri výrobe hliníkových chemikálií, ako dôležitá ingrediencia stavebných hmôt ako betón, cement, a tehly, kde zlepšuje trvanlivosť, v betóne odstraňuje chemické aktivity hydroxidu vápenatého, redukuje pórovitosť a zlepšuje adhéziu medzi cementom a pieskom.



Obr. 27. Typické aplikácie v stavebníctve [28].

V kozmetickom priemysle sa kaolín používa ako jedna zo základných zložiek make-upu. Absorbuje vlhkosť a dobre drží na koži a jeho štruktúra zaručuje hladkosť povrchu.

Vo farmaceutickom priemysle je používaný predovšetkým kvôli chemickej inertnosti, bielej farbe a stlačiteľnosti do tabliet.



Obr. 26. Príklad využitia v kozmetike a lekárenstve [25].

Kaolín sa používa vo veľkom množstve pri výrobe technickej pryže, podlahovín (linoleum), obuvníckych zmesí. Dobre odoláva kyselinám a iným chemickým činidlám a slúži preto k plneniu zmesí na obkladanie nádrží a inštalácii v chemickom priemysle, k plneniu zmesí do akumulátorových skriň a pod. [14]

4.2.1 Cena

Výrobné náklady sa pohybujú v širokom rozmedzí, a preto i predajná cena kaolínu je rôzna. Priemerná cena kaolínu na tuzemskom trhu sa pohybuje podľa kvality medzi 2 600–4 500 Sk/t. Najkvalitnejšie kaolíny sú použiteľné vo viacerých aplikáciách, ale takéto uplatneniu nie je vždy ekonomické. [17]

4.2.2 Transport

Komerčné stupne kaolínu sú dodávané a transportované ako suchý prach (vlhkosť okolo 1 %), polosuché granule cca $\text{Ø}10 \times 10\text{--}30$ mm (vlhkosť okolo 10 %), alebo ako kvapalná ílovitá kaša. [8]



Obr. 27. Polosuché granule [17].

Granulát sa transportuje vo forme sušených granuliek, prevažne voľne uložených do vagónov či kamiónov v množstve 20–50 ton.



Obr. 28. Spôsob prepravy kaolínu [29].

Papiernické kaolíny sa dodávajú tak ako ostatné kaolíny, ale okrem týchto spôsobov sa môžu baliť do vodou rozpustných vriec. [27]

Pre menších spotrebiteľov sa kaolín dodáva v papierových vreciach (25–45 kg podľa typu kaolínu), uložených na paletách. V prípade potreby (doprava na väčšiu vzdialenosť) sa vrecia na paletách fixujú zmršťovacou fóliou. Kaolíny sa balia do veľkých vakov z polypropylénu (400–1 200 kg) a následne sa môžu voľne skladovať bez obavy zo znehodnotenia vlhkosťou na suchom bezveternom mieste bez časového obmedzenia. [17]



Obr. 29. Skladovanie [17].

Kaolín nie je považovaný za bezpečný odpad, preto spôsob jeho zneškodnenia je uloženie spolu s komunálnym odpadom na skládky. [18]

ZÁVER

Kaolín patriaci medzi minerálne plnivá je dôležitou súčasťou života ľudí. Pridávame ho ku kaučukom kde podstatne ovplyvňuje ako vlastnosti zmesi, tak i vlastnosti vulkanizátu a v rozhodujúcej miere modifikuje jeho úžitkové vlastnosti. Dnes sú preto minerálne plnivá s výhodou využívané v mnohých nielen gumárenských výrobkoch.

Použitie funkčnej prísady ako je kaolín dáva gumárenskej zmesi vlastnosti inak len ťažko dosiahnuteľné a to pevnosť v ťahu, spracovateľnosť, priepustnosť pre plyny a pary, merná hmotnosť, dynamické vlastnosti, pevnosť, tvrdosť, ťažnosť, adhézia, farba, elektrický odpor, odolnosť voči starnutiu, odolnosť voči oderu a podobne. Výrazne menia elasticitu a predovšetkým cenu, pretože plnená kaučuková zmes je oveľa lacnejšia.

Najlepšie vlastnosti kaolínu určíme porovnaním s ostatnými plnivami pomocou fyzikálnych vlastností (veľkosť častíc a ich distribúcia, merný povrch plniva, tvar častíc a pomer strán, sekundárna štruktúra, pórovitosť častíc, povrchové aktivity). Kaolín má rovinné sformované čiastočky, čo prispieva viac stuženiu než u guľovitých čiastočiek, pretože má možnosť sa v matrici lepšie usporiadať a zabraňuje tak priepustnosti plynom. Nevýhodou je ich malý merný povrch, ktorý ich znevýhodňuje v kontakte s polymérom oproti sadziám. Jeho povrchové aktivity sú sprostredkované cez silanolové skupiny. Vyššia reaktivita povrchu kaolínu zvyšuje pevnosť proti oderu, modul, adsorpciu a reaktivitu.

Výsledkom vyhľadávania materiálov zahrňujúcich využitie kaolínu je jeho všestranné využitie v gumárenskom, papierenskom, keramickom priemysle a mnohých iných.

Ak by sme si predstavili, že jedného dňa by boli všetky minerálne plnivá a taktiež i kaolín preč, mnohé plasty a syntetické gumeny by sa rozpadli, všetok kvalitný papier by sa zmenil na toaletný. A nakoniec, ak je náš dom z tehál, úplne by sa rozpadol a zostala by z neho len hĺba drevených trémov, kovových konštrukcií a skla. Stratili by sa všetky keramické výrobky, všetky farby zo stien, zmizli by zubné pasty, kozmetické prípravky. Je to teda veľmi užitočný materiál bez ktorého by si ani jeden z nás nevedel predstaviť moderný život. [20]

Aj napriek tomu, že kaolíny ako druh minerálnych plnív poznáme už od roku 1867 ich spotreba, výskum a vývoj neustále napreduje pretože na rozdiel od sadzí majú širokú surovinovú základňu a má veľmi dobré perspektívy do budúcnosti.

Dôvodom vypracovania tejto práce bolo zhrnutie a skompletizovanie materiálov týkajúcich sa kaolínu, pretože je veľa dostupných publikácií, ale väčšina sa zaoberá gumá-

renskými přísadami všeobecne a žiadna neposkytuje kompletný súhrn týkajúci sa iba jedného konkrétneho plniva.

ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY

- [1] DICK, J. S.; Basic rubber testing: selecting methods for a rubber test program, Bridgeport, Vol. 1, 2003. ISBN 0-8031-3358-8
- [2] PREKOP, Š., VÁRKOLY, L., KUČERA, A., ĎURIŠ, Š., FEDOROVÁ, E., METUŠČINOVÁ, A., MICHÁLEK, J.; Gumárenská technológia, 1nd ed., EDIS-vydavateľstvo ŽU v Žiline, Vol. 69-70, 77-85, 1998. ISBN 80-7100-483-9
- [3] MALÁČ, J.; Gumárenská technologie, FT, UTB, Zlín.
- [4] WHITE, J. L.; Rubber Processing: Technology, Materials and Principles, Hanser Publishers, Vol. 45-48. ISBN 1-56990-165-1
- [5] HEINISCH, K.F.; Dictionary of rubber, Applied Science Publishers LTD London, Vol. 254, 1974. ISBN 0-85334-568-6.
- [6] ČAUČÍK, P., a kolektív; Prísady do plastov, © Alfa Bratislava, Vol. 436-446, 1985. ISBN 63-040-85
- [7] Clay in rubber [cit. 2008-03-03]. Dostupný z WWW:
<<http://www.rtvanderbilt.com/ClayInRubber.pdf>>.
- [8] The free Encyclopedia: Kaolin [cit. 2008-06-03]. Dostupný z WWW:
<<http://en.wikipedia.org/wiki/kaolin>>.
- [9] MICHAELI, E.; Nerastné bohatstvo Slovenskej Republiky, vysokoškolské učebné texty Prešovská univerzita v Prešove, Fakulta prírodných a humanitných vied, 2006. ISBN 80-8068-4839
- [10] ŠAJGALÍK, P., Silikátik, Slovenská silikátová vedecko-technická spoločnosť, Bratislava, 2007.

- [11] ŽÍLA, K.; Keramika, Grada Publishing, Vol. 12-16, 2005. ISBN 80-247-0920-1
- [12] Geologická encyklopédia [cit. 2008-12-04]. Dostupný z WWW:
<<http://www.geology.cz/aplikace/encyklopedie/term.pl?kaolin>>.
- [13] CIULLO, P.A.; Industrial Minerals and their Uses: A Handbook and Formulary, Vol. 41-44, 332-337, 1996. ISBN 0815514085
- [14] FRANKA, I., BRAJKO, V., MEISSNER, B., SCHATZ, M., VONDRÁČEK, P., ZAPLETAL, J., ZEMAN, J.; Gumárenské suroviny, SNTL Praha, Vol. 411-440, 1979. ISBN 04-618-79
- [15] HLAVÁČ, J.; Základy technologie silikátů, SNTL, Vol. 115-123, 1981. ISBN 04-826-81
- [16] WYPYCH, G.; Handbook of Fillers- A Definitive Users Guide and Databook, 2nd ed., Chem tec Publishers, 2000. ISBN 978-1-884-207-68-3
- [17] Sedlecky-kaolin [cit. 2007-12-18]. Dostupný z WWW:
<<http://www.sedlecky-kaolin.cz/staticke/czech/index.htm>>.
- [18] Matador a.s., firemná literatúra
- [19] MARK, J.E., EDMAN, B., EIRICH, F.R.; Science and Technology of rubber, 3rd ed., Elsevier, Vol. 427, 2005. ISBN 0-12-464786-3
- [20] ŠUCHA, V., Acta Geologica, Íly v geologických procesoch , Redakcia Acta Geologica Universitatis Comenianae PRIF UK, 2001.
- [21] Kaolín [cit. 2008-01-06]. Dostupný z WWW:
<http://www.czgs.eu/dokumenty/nersur_rocenky/rocenkanerudy03/html/kaolin.htm>.

- [22] SASVÁRI, T., BALÁŽ, B.; Ložiská nerastných surovín – genetické typy (vysokoškolský učebný text), Edičné stredisko TÚ Košice, Vol. 125, 1991.
- [23] Fillers for rubber [cit. 2008-01-15]. Dostupný z WWW:
<http://www.cwc.org/tire_bp/t_bp_pdf/3-03-04.pdf>.
- [24] DD pneu s.r.o. [cit. 2008-05-04]. Dostupný z WWW:
<<http://www.ddpneu.sk/hledani.html?what=du%C5%A1e>>.
- [25] Kaolin Clay Products Teaching Materials [cit. 2008-08-04]. Dostupný z WWW:
<<http://www.clays.org/eduresources/EduResourcesKaolinProducts.pdf>>.
- [26] Keramika [cit. 2007-12-03]. Dostupný z WWW:
<<http://www.ikea.com/sk/sk/>>.
- [27] Kaoliny [cit. 2008-02-14]. Dostupný z WWW:
<<http://www.lb-minerals.cz/ru/products/2-kaoliny>>.
- [28] Wienerberger [cit. 2008-02-14]. Dostupný z WWW:
<<http://www.wienerberger.sk>>.
- [29] Pump a ryba transport spedition [cit. 2008-04-03]. Dostupný z WWW:
<<http://www.pumr-ryba.cz/cz/vozo.htm>>.

ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A SKRATIEK

D	Stredný priemer kružnice
DBP	Dibutylftalát adsorpcia
DBPA	Dibutylftalátová adsorpcia
Dsk	Doštičky
DTA	Diferenčná termická analýza
H	Stredná hrúbka
IČ	Infračervená
kt	Kilo ton
L	Stredná dĺžka
M	Modul
mil	Miliónov
p.n.l	Pred našim letopočtom
PVC	Polyvinylchlorid
SBR	Styrén butadienový kaučuk
TDA	Termická dilatometrická analýza
TG	Termogravitačná analýza
T _g	Teplota skleného prechodu [°C]
T _m	Teplota tania [°C]
UV	Ultrafialové žiarenie
USA	Spojené štáty americké
XRD	Rentgenová analýza

ZOZNAM OBRÁZKOV

Obr. 1. Základné tvary plvových častíc.....	15
Obr. 2. Pomer strednej dĺžky k strednému priemeru kružnice	15
Obr. 3. Pomer stredného priemeru kružnice k strednej hrúbke doštičky	15
Obr. 4. Hydrolyzovaný povrch kaolínu	18
Obr. 5. Pridanie aktivátorov trietanolamin (TEA), dietylenglykol (DEG), polyethylenglykol (PEG)	19
Obr. 6. Prírodný kaolín	20
Obr. 7. Príklad ložiska vzniknutého zvetrávaním	21
Obr. 8. Základné štruktúry oxidov kaolínu	22
Obr. 9. Striedanie tetraedických a oktaedrických vrstiev	22
Obr. 10. Prstencovité spojenie oxidu kremičitého	23
Obr. 11. Prepojenie jednotlivých vrstiev	23
Obr. 12. Parametre mriežky kaolínu	24
Obr. 13. Zobrazenie tvaru kaolinitovej doštičky	25
Obr. 14. Kaolínové knihy	26
Obr. 15. Ložisko kaolínu	26
Obr. 16. Príklad chemického zloženia kaolínov	27
Obr. 17. Vzduchom plavený kaolín	32
Obr. 18. Delaminovaný kaolín	33
Obr. 19. Kalcinovaný kaolín	34
Obr. 20. Povrchová modifikácia kaolínu	35
Obr. 21. Náleziská kaolínu v SR	37
Obr. 22. Typické aplikácie v gumárskom priemysle	38
Obr. 23. Typické aplikácie v plastikárskom priemysle	39
Obr. 24. Typické aplikácie v papierenskom priemysle	39
Obr. 25. Typické aplikácie v keramickom priemysle	40
Obr. 26. Skelná vata	41

Obr. 27. Typické aplikácie v stavebníctve	41
Obr. 26. Príklad využitia v kozmetike a lekárenstve	42
Obr. 27. Polosuché granule	43
Obr. 28. Spôsob prepravy kaolínu	43
Obr. 29. Skladovanie	44

ZOZNAM TABULIEK

Tab. 1. Příklady klasifikácie jednotlivých výrobkov	11
Tab. 2. Olejová absorpcia pre niektoré svetlé plnivá v porovnaní so sadzami spolu s typickými mechanickými vlastnosťami	17
Tab. 3. Zmena mechanických vlastností so strednou veľkosťou častíc	29
Tab. 4. Závislosť stužujúceho efektu na veľkosti častíc	31