

Vplyv modifikovaného alternatívneho plniva silánom Bis[3-(triethoxysilyl)-tetrasulfid] na vlastnosti gumárenských zmesí

The Effect of the Alternative Filler Modified by Bis[3-(triethoxysilyl)-tetrasulphide] silane on the Rubber Compounds Properties

Ing. Slavomíra Božeková, PhD.; Ing. Zuzana Mičicová, PhD.; prof. Ing. Darina Ondrušová, PhD.; prof. RNDr. Mariana Pajtášová, PhD.

Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Fakulta priemyselných technológií v Púchove, I. Krasku 491/30, 020 01 Púchov, Slovenská republika

Článok sa zaoberá povrchovou modifikáciou alternatívneho plniva silánom Bis[3-(triethoxysilyl)-tetrasulfid] s následnou aplikáciou do gumárenských zmesí. Vo funkcii alternatívneho plniva bol použitý kal z navažovania surovín zo sklárskej výroby. Pre potvrdenie úspešnosti modifikácie boli u alternatívneho plniva charakterizované spektrálne a termické vlastnosti. Následne bolo alternatívne plnivo pred, ako aj po modifikácii aplikované do gumárenských zmesí ako čiastočná náhrada štandardne používaného plniva – sadze typu N 339 v rôznom pomere dávkovania. Sledoval sa vplyv alternatívneho plniva pred a po modifikácii v polymérnych systémoch na vulkanizačné charakteristiky, reologické vlastnosti, fyzikálno-mechanické vlastnosti a dynamicko-mechanické vlastnosti. Získané výsledky poskytujú nové vedecké poznatky o možnosti ekologického zužitkovania sklárskeho odpadu vo funkcii plniva do gumárenských zmesí s cieľom výrazného zlacnenia polymérnych zmesí.

KLúčové slová: sklárska výroba; modifikácia; alternatívne plnivo; gumárenské zmesi; dynamicko-mechanické vlastnosti

The paper is focused on the observation of the influence of surface modification of alternative filler by Bis[3-(triethoxysilyl)-tetrasulphide] silane with subsequent application in the rubber compound. In the function of the alternative filler, the sludge was used from weighing the ingredients of glass batch in the glass production. The chemical composition of this alternative filler is similar to the chemical composition of kaolin, which is commonly used in rubber industry. The chemical composition of kaolin contains oxides like SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgO, Fe₂O₃, K₂O, SO₃ and other trace elements, while the total content of SiO₂ in kaolin is 73.45%. SiO₂ and CaO are also major components of this studied waste from glass production, therefore they have been applied into polymer materials in the function of filler. FTIR spectra and thermal properties of the alternative filler before and after modification were determined for identification of changes which occurred by the influence of alternative filler surface modification. Subsequently, the alternative filler, before and after the modification, was applied into the rubber compounds as a partial replacement for the standard filler – the specified type of carbon black (N 339). The effect of the unmodified alternative filler and modified alternative filler in the polymer systems was monitored. The rubber compounds were investigated from the viewpoint of the vulcanization characteristics (minimum torque M_L , maximum torque M_H , optimum time of vulcanization $t_{(c90)}$, processing safety for compound t_s , rate coefficient of vulcanization R_v and viscosity) and in the case of the prepared vulcanizates, physical-mechanical properties (tensile strength, tensibility and hardness) were investigated. Measurements of dynamic-mechanical properties were performed in order to determine the resistance of tread rubber vulcanizate against the traction on the snow and the ice, the traction on the wet surface, as well as the rolling resistance. The glass transition temperature (T_g) and values of the $\tan \delta$ maximum peak were determined, too. The results provide new scientific knowledge on the potential of organic waste recovery of the glass in rubber compounds in order to significantly decrease the polymer compositions.

Key words: alternative filler; surface modification; rubber compound; physical-mechanical properties; dynamic-mechanical properties

Pridaním plnív do kaučukovej zmesi sa všeobecne menia výsledné vlastnosti konečného výrobku. Plnivá zlepšujú spracovateľské vlastnosti, fyzikálno-mechanické vlastnosti a v neposlednom rade sa používajú s cieľom zlepšenia spracovateľnosti polymérnych zmesí a ich zlacnenia. Po modifikácii sa plnivá stávajú

reaktívne s ostatnými chemickými skupinami, alebo menia povrchový charakter z hydrofóbného na hydrofilný. Modifikácia prispieva k stuženiu a súčasne zvyšuje interakciu častíc [1 – 4]. Vhodnou modifikáciou sa zlepšujú mechanické vlastnosti polyméru [5 – 7]. Soczka a kol. [8] sa zaoberali porovnaním vplyvu

nemodifikovaného a modifikovaného kaolínu rôznymi silánmi. Pre modifikáciu kaolínu použili 3-aminopropyltrietylsilán, N-2-aminoetyl-3-aminopropyltrietylsilán, 3-meta-cryloxypropyltrimetoxysilán. Modifikácia povrchu kaolínu s uvedenými tromi silánmi bola vykonávaná pri rovnakých podmienkach a pomere 100 hmotnostných dielov kaolínu k 3 hmotnostným dielom modifikovaného činidla. Na zabezpečenie homogénneho pokrytia povrchu kaolínu uskutočňovali modifikáciu v kombinácii s vodou a etanolom v rôznych množstvách rozpúšťadla pre rôzne silánové činidlá. Následne nemodifikovaný aj modifikovaný kaolín pridali ako plnivo do kaučukových zmesí. Zistili zlepšenie vlastností kaučukových zmesí vplyvom modifikovaného kaolínu v porovnaní s jeho nemodifikovanou formou.

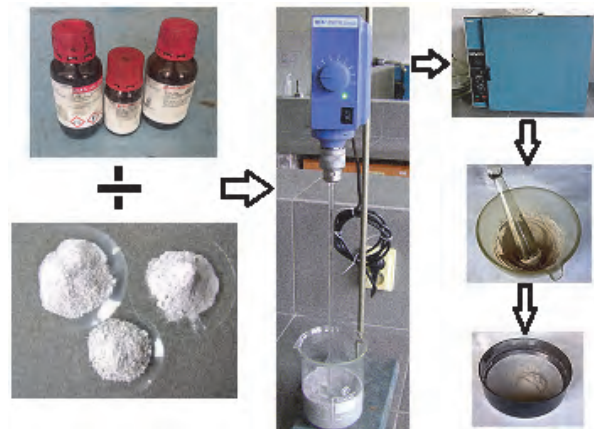
V súčasnosti sa stále viac hľadajú možnosti využitia vznikajúcich odpadov v rôznych priemyselných odvetviach. Taktiež aj odpady zo sklárskej výroby nachádzajú uplatnenie v iných odvetviach, čím sa znižuje množstvo odpadu a v neposlednom rade sa znižujú aj náklady na odstránenie odpadov. Kim a jeho kolektív [9] skúmali sklenený odpad, kde použili kal (vedľajší produkt výroby sklenej dosky) ako čiastočnú náhradu cementu do betónu. Literárne údaje svedčia o rôznorodých možnostiach využitia sklárskych odpadov. Vzhľadom na skutočnosť, že hlavnou zložkou sklárskeho kmeňa pre výrobu klasických kremičitých skiel je oxid kremičitý SiO_2 a vápenc $CaCO_3$, resp. dolomit $CaMg(CO_3)_2$, ktoré sú používané vo funkcii plnív do polymérnych materiálov, je vhodné skúmať novú možnosť materiáloveho zhodnotenia vybraných druhov sklárskeho odpadu vo funkcii plnív do polymérnych materiálov.

Experiment

Príprava modifikovaného alternatívneho plniva

Na aplikáciu do reálnych polymérnych systémov vo funkcii alternatívneho plniva bol použitý kal odobratý z mokrého odľučovača, pochádzajúci z procesu navažovania a miešania sklárskeho kmeňa, ktorého chemické zloženie v hm. % pozostáva z: SiO_2 73,09 %, CaO 15,14 %, Al_2O_3 3,95 %, BaO 2,68 %, Na_2O 1,32 %, K_2O 1,24 %, Sb_2O_3 0,93 %, Fe_2O_3 0,67 %, TiO_2 0,19 %, MgO 0,16 %, Cr_2O_3 0,1 %, Er_2O_3 0,1 %, Cl 0,07 %, SO_3 0,06 %. Najskôr sa kal vysušil v sušiarňi pri teplote 105 ± 5 °C, následne sa podrvil v mažiari a presitoval cez sito s veľkosťou otvorov 63 μm . Na povrchovú modifikáciu alternatívneho plniva silánom Bis[3-(trietylsilyl)tetrasulfid] sa použilo 100 hmotnostných dielov alternatívneho plniva a 3 hmotnostné diely modifikačného činidla. Na zabezpečenie homogénneho pokrytia povrchu alternatívneho plniva sa modifikácia uskutočňovala v kombinácii so 70 ml vody a 50 ml etanolu. Zodpovedajúce množstvo plniva, modifikačného činidla a rozpúšťadla sa umiestnili do sklenenej nádoby a pomocou hriadeľového miešadla IKA RW 16 basic po dobu 2 hodín sa uskutočňovala modifikácia alternatívneho plniva. Následne vzniknutá

suspenzia sa odsala, vzorka sa vysušila v sušiarňi pri teplote 105 ± 5 °C, podrvila v mažiari a presitovala cez sito s veľkosťou otvorov 25 μm (obr. 1). Pre potvrdenie úspešnosti modifikácie boli u alternatívneho plniva charakterizované spektrálne a termické vlastnosti.



Obr. 1 Príprava alternatívneho plniva
Fig. 1 Preparation of alternative filler

Príprava gumárenských zmesí

Pomocou hnetacieho stroja Plastograf BRABENDER boli pripravené gumárenské zmesi dvojstupňovým miešaním. V 1. stupni bol miešaný pri teplote 145 °C a frekvencii otáčok 50 min^{-1} . V 2. stupni bol miešaný pri teplote 110 °C a frekvencii otáčok 50 min^{-1} , v oboch stupňoch podľa STN 62 1425 [10]. Pripravilo sa 5 zmesí, kde rozdiel v pripravených zmesiach spočíval v použítom plnive, ako aj v množstve plniva v gumárenských zmesiach. Štandardná vzorka B bola plnená len sadzami N 339, vzorky BK 1:1 a BK 2:1 boli plnené v kombinácii sadze a alternatívne plnivo najskôr v pomere plnív 1:1 a potom 2:1 a vzorky KME 1:1 a 2:1 boli plnené v kombinácii sadze a modifikované alternatívne plnivo v pomere plnív 1:1 a 2:2, pričom celkové dávkovanie plnív v gumárenskej zmesi bolo 87 dsk. Následne boli u gumárenských zmesí skúmané vulkanizačné charakteristiky a reologické vlastnosti a u vulkanizátov boli študované fyzikálno-mechanické a dynamicko-mechanické vlastnosti.

Výsledky a diskusia

IČ spektrálne vlastnosti alternatívneho plniva pred a po modifikácii

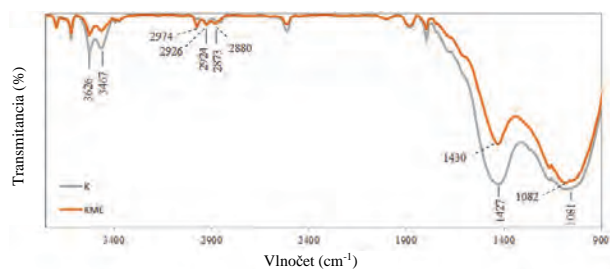
Infračervená spektroskopia bola použitá na identifikáciu zmien, ktoré nastali po modifikácii alternatívneho plniva silánom Bis[3-(trietylsilyl)tetrasulfid]. Vzorky boli skúmané v strednej IČ oblasti, ktorá je najdôležitejšia pre štruktúrnú analýzu v rozsahu vlnočtov 4 000 – 400 cm^{-1} . V tab. 1 sú uvedené valenčné a deformačné vibrácie charakteristických skupín príslušných alternatívnych plnív. V infračervenej oblasti sa charakterizovali absorpčné pásy prislúchajúce valenčným a deformačným vibráciám štruktúrnych skupín silánu.

Na IČ spektre študovaného alternatívneho plniva KME modifikovaného silánom Bis[3-(triethoxysilyl)tetrasulfid] (E), znázornenom na obr. 2, sa preukázal absorpčný pás pri vlnočte $2\,974,59\text{ cm}^{-1}$ prislúchajúci valenčným vibráciám CH_3 skupín, čo potvrdzuje prítomnosť silánu E, ktorý popisuje aj Li a kol. [11].

Tab. 1 Valenčné a deformačné vibrácie (cm^{-1}) charakteristických skupín alternatívneho plniva pred a po modifikácii

Tab. 1 Stretching and bending vibrations (cm^{-1}) of characteristic groups of alternative filler before and after modification

Typ vibrácie	K	KME
ν (OH)	3 526,49	3 526,65
ν (Si-OH)	3 467,34	3 467,53
δ (H-O-H)	1 427,55	1 430,13
ν (Si-O-Si)	1 081,59	1 082,37
ν (CH_3)	-	2 974,59
ν (CH_2)	2 924,22	2 926,58
ν (CH_2)	2 873,24	2 880,36



Obr. 2 IČ spektrá vzoriek K a KME
Fig. 2 IR spectra of K and KME samples

Termické vlastnosti alternatívneho plniva pred a po modifikácii

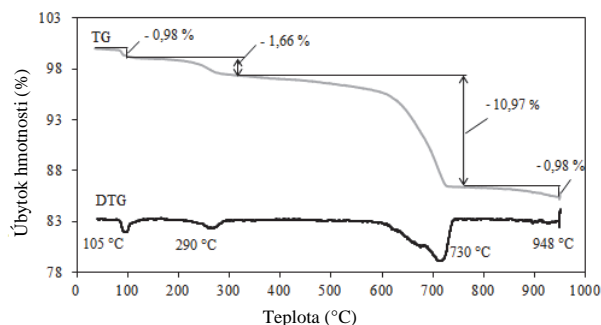
Termickou analýzou sa sledoval termický rozklad alternatívneho plniva pred a po modifikácii. Na TG krivkách sa vyhodnocovali úbytky hmotnosti skúmaných plnív v teplotnom intervale $35 - 950\text{ °C}$ a na DTG krivkách sa vyhodnocovali charakteristické teploty termického rozkladu skúmaných plnív. V tab. 2 sú uvedené percentuálne hmotnostné úbytky z TG kriviek a príslušné teploty z DTG kriviek skúmaných plnív.

Tab. 2 Výsledky TG a DTG analýzy
Tab. 2 Results of TGA a DTG analysis

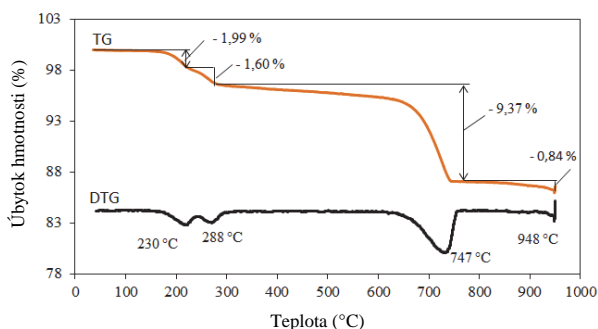
Alternatívne plnivá	Δm (%)				Teplota ($^{\circ}\text{C}$)			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV
K	0,98	1,66	10,97	0,98	105	290	730	948
KME	1,99	1,60	9,37	0,84	230	288	747	948

Termický rozklad u alternatívneho plniva s označením K (obr. 3) začína dehydratáciou povrchovo adsorbovaných molekúl H_2O v teplotnom rozsahu $35 - 105\text{ °C}$. V teplotnom rozsahu $105 - 290\text{ °C}$ dochádza k dehydratácii zostatkovej adsorbovanej vody na povrchu kalu s následným uvoľňovaním zvyškov organických látok,

ktoré sa nachádzajú v kale vo forme nečistôt. Proces dehydroxylácie u alternatívneho plniva K nastáva v teplotnom intervale $730 - 948\text{ °C}$. V teplotnom intervale od 730 °C došlo k rozkladu CaCO_3 , so zodpovedajúcim hmotnostným úbytkom $10,97\%$. Od tejto teploty dochádza aj k reakcii vznikajúceho CaO s SiO_2 a následne sa začína tvoriť kremičitan vápenatý. Šárka a kol. [12] popisuje, že v teplotnom intervale $670 - 920\text{ °C}$ dochádza k termickému rozkladu CaCO_3 . V teplotnom intervale od 948 °C môžeme predpokladať, že dochádza k polymorfnej premene SiO_2 .



Obr. 3 TG a DTG záznam vzorky K
Fig. 3 TG and DTG records of K sample



Obr. 4 TG a DTG záznam vzorky KME
Fig. 4 TG and DTG records of KME sample

V prípade modifikovaných foriem alternatívneho plniva sa prejavila prvá zmena pri procese dehydratácie, kde bol sledovaný úbytok hmotnosti pri vyšších teplotách, v porovnaní s nemoifikovaným plnivom. V prípade vzorky modifikovaného alternatívneho plniva KME (obr. 4) v teplotnom intervale $35 - 230\text{ °C}$ dochádza k postupnému uvoľňovaniu naviazaných organických molekúl. Následkom prítomnosti organických molekúl dochádza k zníženiu množstva vody vo vzorke. Ako uvádza Palimi a kol. [13], plnivá modifikované silánom adsorbujú menej vody ako nemoifikované plnivá, čo potvrdzuje ich hydrofóbný charakter. Reakcia termického rozkladu CaCO_3 vo vzorke modifikovaného alternatívneho plniva KME sa v porovnaní s nemoifikovaným plnivom K posúva smerom k vyšším teplotám a následne dochádza k reakcii medzi vznikajúcim CaO a SiO_2 a tvorbe kremičitanu vápenatého. Rovnako ako u alternatívneho plniva K, tak aj v prípade jeho modifikovanej formy KME, dochádza k polymorfnej premene

SiO₂ nad teplotou 948 °C. Výsledky z termickej analýzy nám poskytli informácie o vyššej termickej stabilite modifikovaného alternatívneho plniva KME v porovnaní s alternatívnym plnivom K.

Príprava gumárenských zmesí

Bolo pripravených päť gumárenských zmesí dvojestupňovým miešaním pomocou laboratórneho mixéra Brabender štandardným postupom. Zloženie pripravených behúňových kaučukových zmesí sa vzájomne odlišuje typom použitého plniva. Sadze boli nahradené nemodifikovaným a modifikovaným alternatívnym plnivom v pomere 2:1. V prvom stupni boli pridané aditíva (kaučuky, aktivátory, plnivá, antioxidanty a antiozonanty, zmäkčovadlo). Podmienky prvého stupňa miešania boli teplota 145 °C a otáčky 50 min⁻¹ a doba miešania 9 minút. Po odležaní prvého stupňa 24 hodín nasledoval druhý stupeň miešania, ktorý prebiehal pri teplote 110 °C a otáčkach 50 min⁻¹. Do rozpracovanej zmesi prvého stupňa bol pridaný vulkanizačný systém (síra, CBS, DPG), pričom doba miešania bola 5 minút. Po prvom, ako aj druhom stupni behúňové gumárenské zmesi boli homogenizované na laboratórnom dvojvalci a odležané 24 hodín. Pripravené vzorky zmesí boli podrobené štúdiu reologických vlastností a vulkanizačných charakteristík a vzorky výsledných vulkanizátov boli testované z hľadiska ich fyzikálno-mechanických a dynamicko-mechanických vlastností.

Reologické vlastnosti a vulkanizačné charakteristiky gumárenských zmesí

Zo záznamov vulkanizačnej krivky sa určili základné parametre vulkanizačného procesu, konkrétne minimálny krútiaci moment M_L , maximálny krútiaci moment M_H , spracovateľská bezpečnosť vulkanizácie t_s , optimálny čas vulkanizácie $t_{c(90)}$ a koeficient rýchlosti vulkanizácie R_v . Pomocou prístroja Mooney viskozimeter sa hodnotila aj viskozita. Rozdiel v gumárenských zmesiach spočíval v ich zložení v použítom druhu a množstve plniva. Vzorka B, bola plnená štandardným plnivom, sadzami, vzorka BK bola plnená v kombinácii sadze a alternatívne plnivo v pomere dávkovania 1:1 a 2:1 a vzorka BKE bola plnená v kombinácii sadze a modifikované alternatívne plnivo v pomere dávkovania 1:1 a 2:1.

Tab. 3 Reologické vlastnosti a vulkanizačné charakteristiky
Tab. 3 Rheological properties and vulcanization characteristics

Vzorky	M_L	M_H	t_s	$T_{c(90)}$	R_v	Viskozita ML(1+3)
	(N·m)	(min)	(min)	(min ⁻¹)	(MU)	
B	6,5	25,7	5,59	12,03	15,53	56,2
BK 1:1	4,0	16,0	5,91	14,53	11,6	35,9
BK 2:1	4,9	19,3	6,20	18,28	8,28	41,9
BKE 1:1	4,6	19,2	5,85	13,50	13,07	42,6
BKE 2:1	5,2	21,5	5,73	13,92	12,21	48,1

Z výsledkov uvedených v tab. 3 je zrejme, že prítomnosť alternatívneho plniva v gumárenských zmesiach mala negatívny vplyv na reologické vlastnosti, ako aj vulkanizačné charakteristiky v porovnaní so štandardnou vzorkou B, ktorá bola plnená len sadzami. Avšak následkom modifikácie alternatívneho plniva došlo k jednoznačnému zlepšeniu týchto parametrov, pričom výsledné hodnoty vzorky BKE 2:1 sa najviac približovali k štandardnej vzorke.

Fyzikálno-mechanické vlastnosti behúňových vulkanizátov

U vzoriek gumárenských vulkanizátov sa hodnotili z fyzikálno-mechanických vlastností pevnosť v ťahu, ťažnosť a tvrdosť, ktoré poskytujú informácie o správaní sa vulkanizátu v stave statického namáhania.

Tab. 4 Fyzikálno-mechanické vlastnosti
Tab. 4 Physical-mechanical properties

Vzorky	Pevnosť v ťahu (MPa)	Ťažnosť (%)	Tvrdosť (IRHD)	Tvrdosť (Shore A)
B	16,69 ± 0,84	769 ± 23,01	64,60 ± 0,49	53,63 ± 1,33
BK 1:1	11,74 ± 0,43	1059 ± 26,80	48,80 ± 0,75	40,60 ± 1,66
BK 2:1	15,14 ± 1,12	1056 ± 29,66	54,60 ± 0,49	44,70 ± 1,53
BKE 1:1	13,12 ± 1,26	971 ± 58,42	49,30 ± 0,75	44,77 ± 0,54
BKE 2:1	16,51 ± 0,32	928 ± 30,48	55,40 ± 0,37	48,33 ± 0,90

Z výsledkov fyzikálno-mechanických vlastností (tab. 4) vyplýva, že obsah nemodifikovaného alternatívneho plniva vo vulkanizátoch, či už išlo o pomer plnív 1:1 alebo 2:1, nemal priaznivý vplyv na fyzikálno-mechanické vlastnosti, v porovnaní so štandardnou vzorkou B. Je však zrejme, že vplyvom silánu Bis[3-(trietoxysilyl)tetrasulfid] sa vlastnosti mierne zlepšili, najmä v prípade vzorky BKE 2:1, ktorá vykazovala približne rovnaké hodnoty pevnosti v ťahu ako štandardná vzorka B.

Dynamicko-mechanické vlastnosti gumárenských vulkanizátov

Meranie hodnôt dynamicko-mechanických vlastností (tab. 5, obr. 5) sa uskutočnilo za účelom skúmania parametrov behúňových gumárenských vulkanizátov, ako je trakcia na snehu, ľade a za mokra a taktiež za účelom zistenia valivého odporu v teplotnom rozsahu od -70 do 70 °C. Ďalej sa hodnotila teplota sklovitého prechodu T_g , a hodnota max píku $\tan \delta$.

Z výsledkov teploty sklovitého prechodu T_g vyplýva, že alternatívne plnivo pred, ako aj po modifikácii výrazne neovplyvňuje hodnotu T_g . Pri vulkanizátoch s alternatívnym plnivom pred, ako aj po modifikácii je vidieť mierny posun k vyšším teplotám. Jedine u vzorky BKE 2:1 došlo k miernemu poklesu teploty T_g .

Tab. 5 Dynamicko-mechanické vlastnosti
Tab. 5 Dynamic-mechanical properties

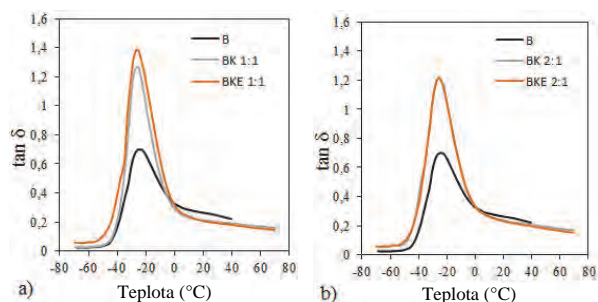
Vzorky	T_g (°C)	$\tan \delta_{\max}$	$\tan \delta$ (-25 °C)	$\tan \delta$ (0 °C)	$\tan \delta$ (60 °C)
B	-25,60	0,70	0,69	0,32	0,19
BK 1:1	-22,70	1,30	1,27	0,29	0,17
BK 2:1	-25,50	1,23	1,22	0,33	0,18
BKE 1:1	-25,60	1,39	1,39	0,32	0,15
BKE 2:1	-27,80	1,18	1,21	0,33	0,17

Hodnota veľkosti max. píku $\tan \delta$ udáva stužujúci účinok plniva. Čím je hodnota píku $\tan \delta$ nižšia, tým je stuženie výsledného materiálu lepšie. Hodnoty max. píku $\tan \delta$ u behúňových gumárenských vulkanizátoch klesajú v nasledujúcom poradí: B<BKE 2:1<BK 2:1<BK 1:1<BKE 1:1. Najlepšie stuženie materiálu sa prejavilo u štandardnej vzorky B. Avšak môžeme predpokladať, že modifikácia, hlavne v pomere plnív 2:1 zvýšila stuženie výsledného materiálu.

Hodnota $\tan \delta$ pri teplote -25 °C charakterizuje trakciu, teda záber na snehu a ľade. Čím vyššia je dosahovaná hodnota, tým je lepšie správanie materiálu na vozovke. Skúmané vzorky vykazujú vyššiu hodnotu $\tan \delta$ pri teplote -25 °C v porovnaní so štandardnou zmesou, na základe čoho možno konštatovať, že behúňové gumárenské vulkanizáty s obsahom alternatívneho plniva pred i po modifikácii sú vhodné pre zimné pneumatiky.

Hodnota $\tan \delta$ pri 0 °C charakterizuje trakciu za mokra. Čím vyššia je dosahovaná hodnota, tým je lepšie správanie materiálu na vozovke za mokra. Alternatívne plnivo pred i po modifikácii v behúňových gumárenských zmesiach hodnotu $\tan \delta$ pri teplote 0 °C výrazne nezmenilo.

Hodnota $\tan \delta$ pri teplote 60 °C charakterizuje valivý odpor. Čím nižšia je dosahovaná hodnota, tým je lepšie využitie daného materiálu pre suchú vozovku. U skúmaných vzoriek došlo k miernemu poklesu hodnoty $\tan \delta$ pri teplote 60 °C v porovnaní so štandardnou vzorkou B. Vzorka BKE 1:1 vykazovala najnižšiu hodnotu $\tan \delta$ pri teplote 60 °C.



Obr. 5 DMTA meranie zmesí a) v pomere plnív 1:1, b) v pomere plnív 2:1

Fig. 5 DMTA measurement of compounds a) fillers in a ratio of 1:1, b) fillers in a ratio of 2:1

Z vyššie uvedených výsledkov vyplýva, že behúňové gumárenské vulkanizáty s alternatívnym plnivom pred, ako aj po modifikácii sú vhodnejšie pre zimné pneuma-

tiky. Vzorka BKE 1:1 s obsahom alternatívneho plniva modifikovaného silánom Bis[3-(triethoxysilyl)tetrasulfid] sa prejavila ako vhodná aj pre letné behúňové gumárenské zmesi.

Záver

Experimentálne výsledky potvrdili, že došlo k zlepšeniu vlastností gumárenských zmesí a vulkanizátov v dôsledku povrchovej modifikácie alternatívneho plniva pomocou silánu Bis[3-(triethoxysilyl)tetrasulfid]. Najlepšie vlastnosti vykazovala vzorka BKE 2:1, s obsahom kombinácie sadzí a modifikovaného alternatívneho plniva v pomere 2:1. Prezentované výsledky poskytujú nové vedecké poznatky o možnosti ekologického zužitkovania sklárskeho odpadu vo funkcii ekologického plniva do gumárenských zmesí, s cieľom výrazného zlacnenia reálnych polymérnych zmesí pri súčasnom zachovaní ich požadovaných výsledných parametrov.

Pod'akovanie

Výskum bol podporený projektom KEGA 006TnUAD-4/2014, VEGA 1/0385/14 a projektom "Centrum pre testovanie kvality a diagnostiky materiálov" ITMS kód 26210120046, v operačnom programe Výskum a vývoj financovaný z Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

Literatúra

- [1] WYPYCH, G. *Handbook of fillers*. Canada: ChemTec Publishing, 3 (2010) 1, 840 p. ISBN 978-1-895198-41-6.
- [2] XANTHOS, M. *Polymers and fillers*. Weinheim: WILEY-VCH, 2010. ISBN 978-3-527-32361-6.
- [3] DOMKA, L., et al. Production and Structural Investigation of Polyethylene Composites with Modified Kaolin. *Acta Physica Polonica A*, 114 (2008) 2, 413-421.
- [4] DOMKA, L., et al. The effect of kaolin modification of silane coupling agents on the properties of the polyethylene composites. *Polish Journal of Chemical Technology*, 10 (2008) 2, 5-10.
- [5] YAHAYA, L.E., et al. Cure Characteristics and Rheological Properties of Modified Kaolin-natural Rubber Composites. *American Chemical Science Journal*, 4 (2014) 4, 472-480.
- [6] PALAMI, M.J. et al. Application of EIS and salt spray tests for investigation off the anticorrosion properties of polyurethane-based nanocomposites containing Cr₂O₃ nanoparticles modified with 3-amino propyl triethoxy silane. *Progress in Organic Coatings*, 77 (2014) 11, 1935-1945.
- [7] DOMČEKOVÁ, S. et al. Effect of modified alternative filler on the properties of rubber compounds. *Procedia Engineering*, 136 (2016), 245-250.
- [8] SOCZKA, A.M. et al. Kaolin modified with silane compounds as a filler used in rubber industry. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 44 (2010), p. 151-156.
- [9] KIM, J. et al. Durability properties of a concrete with glass sludge exposed to freeze and thaw condition and de-icing salt. *Construction and Building Materials*, 66 (2014), p. 398-402.
- [10] STN 62 1425: Kaučuky. *Príprava a vulkanizácia kaučukových zmesí*. 1983.
- [11] LI, Y. et al.: Effect of the temperature on surface modification of silica and properties of modified silica filled rubber composites. *Composites: Part A*, 62 (2014), 52-59.
- [12] ŠÁRKA, E. a kol.: Krystalické modifikácie uhlíčitánu vápenatého, jeho vznik při epuraci, velikosti agregátů a jejich dopady ma čištění šťáv. *Listy cukrovarnické a řepařské*, 130 (2014) 11, 361-364.