

# Zpracovatelnost přírodních kaučuků

Bc. Sedláčková Olga

---

Diplomová práce  
2010



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2009/2010

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Olga SEDLÁČKOVÁ**  
Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Technologie a management**  
  
Téma práce: **Zpracovatelnost přírodních kaučuků**

*Zásady pro vypracování:*

**Vypracovat literární rešerši na dané téma**  
**Z testovaných vzorků NR vybrat vhodné zástupce na další zkoušky**  
**Připravit zkušební směsi z vybraných vzorků NR**  
**Provést měření vlastností směsí s ohledem na zpracovatelnost**  
**Vyhodnotit výsledky měření**

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

**Gumárenské technologie I.; Franta a kol. Praha 1963**

**Základy gum.technologie, Ducháček,Kuta 2003**

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Jana Voldánová**

Datum zadání diplomové práce: **15. února 2010**

Termín odevzdání diplomové práce: **14. května 2010**

Ve Zlíně dne 15. února 2010



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



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

Příjmení a jméno: ..... Obor: .....

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně .....

---

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

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

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

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

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

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpirá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

## **ABSTRAKT**

Tato diplomová práce se zabývá měřením a charakterizací viskoelastických vlastností směsí z přírodního kaučuku pomocí zkoušek Mooney a přístroje Rubber Process Analyzer (RPA), s ohledem na zpracovatelnost. Součástí práce je popis provedení laboratorní zkoušky vytlačování směsí Garveyovou hubicí.

### **Klíčová slova:**

viskoelastické vlastnosti kaučuku, kaučuk, receptura kaučukové směsi, viskozita Mooney, relaxace Mooney, viskozimetr Mooney, Rubber Process Analyzer RPA 2000, Garveyova hubice

## **ABSTRACT**

This Master thesis deals with measuring and characterization viscoelastic properties of natural rubber compounds using Mooney viscosimeter and Rubber Process Analyzer (RPA), with referencs to working processability. The secondary aim characterization implementation laboratory test extruder method the Garvey extrusion.

### **Keywords:**

viscoelastic properties rubber, rubber, rubber compounds, viscosity Mooney, relaxation Mooney, viscometer Mooney, Rubber Process Analyzer RPA 2000, Garvey extrusion

Chtěla bych poděkovat vedoucí diplomové práce Ing. Janě Voldánové za odborné vedení, poskytnuté konzultace, cenné rady a připomínky při zpracování diplomové práce.

Dále chci poděkovat spolupracovníkům za trpělivost a v neposlední řadě rodině za pochopení a podporu.

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

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>10</b>
<b>1 TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>11</b>
<b>1 KAUČUK, VLASTNOSTI A CHARAKTERISTIKA</b> .....	<b>12</b>
1.1 CHARAKTERISTIKA KAUČUKU .....	12
1.2 ZPRACOVATELNOST KAUČUKU .....	13
1.3 PLASTIKACE PŘÍRODNÍHO KAUČUKU.....	15
1.4 VULKANIZACE KAUČUKU .....	16
1.5 VÝSKYT PŘÍRODNÍHO KAUČUKU .....	17
1.5.1 Přírodní kaučuky – typy kaučuků .....	17
1.5.2 Technické rozdělení kaučuků (TC Rubber) .....	19
1.5.3 Speciální druhy kaučuků .....	20
1.6 SMR – NOVÉ SPECIFIKACE KAUČUKU .....	21
1.7 VLASTNOSTI PŘÍRODNÍHO KAUČUKU .....	23
<b>2 SMĚSI, PŘÍSADY A ZPRACOVÁNÍ</b> .....	<b>25</b>
2.1 NAVAŽOVÁNÍ KAUČUKŮ A PŘISAD.....	25
2.1.1 Vulkanizační činidla.....	26
2.1.2 Urychlovače.....	26
2.1.3 Aktivátory vulkanizace.....	26
2.1.4 Inhibitory navulkanizace .....	27
2.1.5 Antidegradanty .....	27
2.1.6 Plniva.....	27
2.1.7 Změkčovadla .....	28
2.1.8 Zvláštní přísady .....	28
2.2 MÍCHÁNÍ KAUČUKOVÝCH SMĚSÍ.....	28
2.3 ZPRACOVÁNÍ SMĚSI .....	29
2.3.1 Vytlačování .....	29
2.4 VULKANIZACE.....	30
<b>3 ZKOUŠKY KAUČUKŮ A SMĚSÍ</b> .....	<b>31</b>
3.1 MĚŘENÍ VIZKOZITY.....	31
3.1.1 Plastometr.....	31
3.2 VIZKOZIMETR MOONEY.....	32
3.2.1 Viskozita Mooney .....	32
3.2.2 Relaxace Mooney .....	33



3.3	RUBBER PROCESS ANALYZER 2000 (RPA 2000).....	35
3.4	STATICKE NAMÁHÁNÍ .....	36
3.5	DYNAMICKÉ A RÁZOVÉ NAMÁHÁNÍ .....	36
3.6	ZPRACOVÁNÍ NAMĚŘENÝCH DAT.....	37
<b>II</b>	<b>PRAKTICKÁ ČÁST .....</b>	<b>38</b>
<b>4</b>	<b>STANOVENÍ CÍLE EXPERIMENTÁLNÍ ČÁSTI .....</b>	<b>39</b>
4.1	POUŽITÉ KAUCUKY NA PŘÍPRAVU VZORKŮ .....	39
4.2	POUŽITÁ RECEPTURA .....	40
4.3	POSTUP PŘÍPRAVY A MÍCHÁNÍ SMĚSÍ.....	42
4.4	PŘÍPRAVA ZKUŠEBNÍCH TĚLES .....	43
<b>5</b>	<b>MĚŘENÍ NA VISKOZIMETRU MOONEY .....</b>	<b>45</b>
5.1	POSTUP MĚŘENÍ VISKOZITY MOONEY .....	45
5.2	NAMĚŘENÉ HODNOTY VISKOZITY MOONEY.....	46
<b>6</b>	<b>MĚŘENÍ NA PŘÍSTROJI RPA .....</b>	<b>50</b>
6.1	NAMĚŘENÉ HODNOTY JEDNOTLIVÝCH SMĚSÍ A JEJICH POROVNÁNÍ.....	51
6.2	POROVNÁNÍ VŠECH SMĚSÍ.....	61
6.3	VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ NA RPA: .....	64
<b>7</b>	<b>FYZIKÁLNĚ MECHANICKÉ VLASTNOSTI .....</b>	<b>65</b>
7.1	HODNOCENÍ FYZIKÁLNĚ – MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ VULKANIZÁTU .....	70
<b>8</b>	<b>ZKOUŠKA ZPRACOVATELNOSTI GARVEYOVOU HUBICÍ .....</b>	<b>71</b>
	<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>76</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....</b>	<b>78</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK .....</b>	<b>80</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>81</b>
	<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>82</b>
	<b>SEZNAM GRAFŮ .....</b>	<b>83</b>

## ÚVOD

Tato práce se věnuje měření a vyhodnocení zpracovatelnosti vybraných přírodních kaučuků. Kvalitu přírodních kaučuků může ovlivňovat mnoho faktorů: lokalita a její klimatické podmínky, stáří stromů, kvalita půdy, zpracování latexu atd. Proto se stává, že kaučuk se stejným označením, nemá vždy stejné požadované zpracovatelské vlastnosti.

Přírodní kaučuk je nepostradatelným materiálem v mnoha průmyslových odvětvích. Použití kaučuků nachází uplatnění při výrobě pneumatik, oplášt'ování kabelů, pogumování textilu, výrobě obuvi, podešví apod. K tomu, abychom dosáhli zpracovatelské a aplikační vlastnosti, je nutné z kaučuků a různých chemických přísad, připravit kaučukovou směs. Po zesít'ování (vulkanizaci) přechází termoplastická kaučukovitá směs v elastický vulkanizát - pryž. Vlastnosti závisí nejen na složení, ale i na podmínkách zpracování. [1]

Na pryžové výrobky jsou kladeny náročné požadavky – elasticita, odolnost vůči deformacím, chemická odolnost, malá propustnost plynů a vody, vysoká tvrdost, vysoká odolnost vůči oděru, působení tepla, kyslíku, ozónu. Splnění konkrétních aplikačních požadavků závisí především na druhu použitého kaučuku, plastikaci kaučuku, na složení a zpracování kaučukové směsi, způsobu její přípravy (míchání směsi), na zvolených podmínkách při vulkanizaci (čas, teplota). [2]

Suroviny vstupující do výrobního cyklu procházejí laboratorními zkouškami. V běžné praxi se provádí vyhodnocení kaučuků podle viskozity Mooney. Tato měření na viskozimetru mohou být nedostatečná. Je zapotřebí znát řadu dalších parametrů a proto byl k měření a vyhodnocení použit přístroj RPA 2000 (Rubber Process Analyzer). [3]

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

# 1 KAUČUK, VLASTNOSTI A CHARAKTERISTIKA

Zpracovatelnost je špatně definovatelný pojem, ale většinou se předpokládá, že se týká všech aspektů materiálového chování, které přispívá k výrobě vyhovující směsi a k jejímu zpracování na vyhovující výrobek. [1]

## 1.1 Charakteristika kaučuku

Kaučuky jsou makromolekulární látky, které patří do skupiny *elastomerů*. Elastomer je vysoce elastický polymer, který se po deformaci (za běžných podmínek, malou silou) vrací do původního stavu bez porušení. Kaučuky jsou polymerní materiály přírodního nebo syntetického původu. [4]

Pod pojmem kaučuk se nám vybavuje materiál s velkou pružností, tažností a ohebností. Kaučukovité chování mohou mít i plasty, ovšem za jiných podmínek: za zvýšené teploty nebo ve zbotnalém stavu. Elastomery síťovatelné běžnými vulkanizačními činidly se nazývají kaučuky. Podle jiné definice jsou to makromolekulární látky schopné přecházet vulkanizací ze stavu převážně plastického do stavu převážně elastického. [5]

Kaučuky mají velmi vysokou elastickou deformaci (100 – 1000%) a proto jsou označovány jako vysokoelastické. Za normálních teplot jsou relativně měkké –  $E \sim 1\text{MPa}$ , jedná se o „entropickou (kaučukovou) elasticitu“. Mají dlouhé makromolekuly, velkou délku řetězců ( $P > 1000$ ) a to jim umožňuje dostatečné „zapletání makromolekul“ zabraňující viskóznímu toku. **Mají obecně teplotu skelného přechodu  $-T_g$  menší jak  $-40^\circ\text{C}$ . Entropická elasticita je jen nad  $T_g$ , plně rozvinutá elasticita je jen při  $T_g + 50^\circ\text{C}$ .** [6]

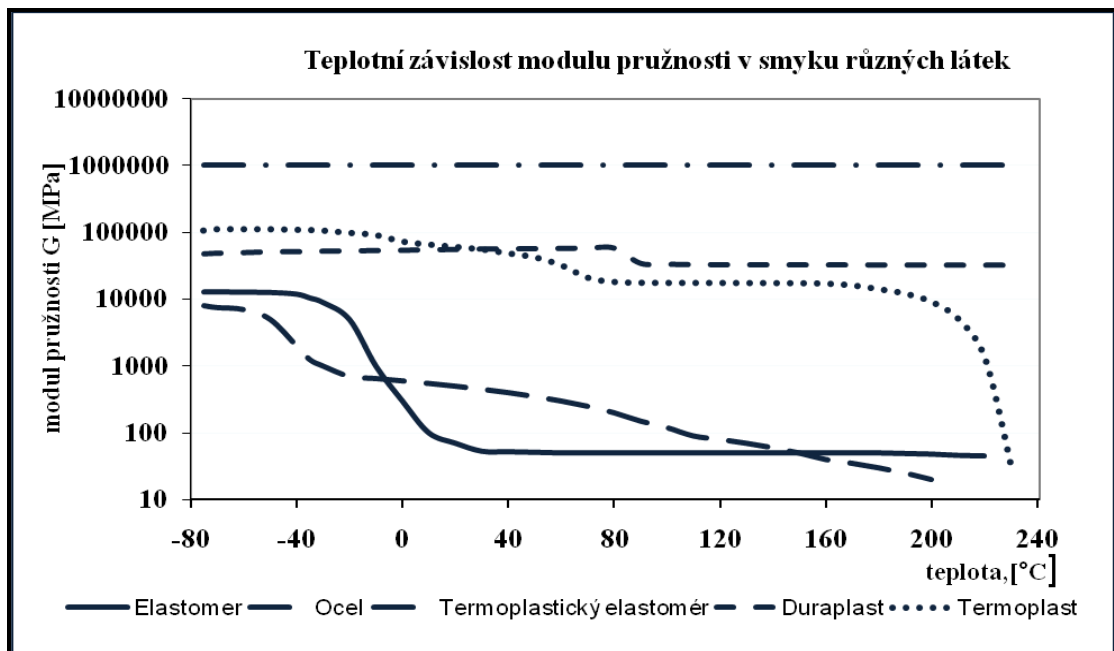
Tato vlastnost se vyskytuje v takovém teplotním intervalu, kde se uvolní rotačně vibrační pohyb segmentů do té míry, že umožní změny konformací celých makromolekul pod vlivem vnějších mechanických sil. Tento stav trvá při zvyšování teploty až do teploty tečení -  $T_f$ , kdy nastává translační pohyb celých makromolekul. U kaučuků se s rostoucí teplotou zvětšuje modul, protože roste tendence k návratu do konformace klubka vlivem rostoucí pohyblivosti segmentů. [7]

*Elasticita kaučuků se významně liší od elasticity kovů a krystalických látek tím, že:*

- ve vysokoelastickém stavu mají elastomery, oproti oceli (12%), schopnost extrémně velkých deformací dosahujících až 1000%, při zachování jejich úplné vratnosti.

- jejich závislost napětí na deformaci je lineární jen v oblasti malých deformací a tvar závislosti napětí na deformaci v grafickém vyjádření, má většinou esovitý průběh.
- deformace polymerů v kaučukovitém stavu nastává již účinkem malých sil, protože jejich moduly pružnosti jsou 10 000 x menší, než u ideálně elastických a mají hodnoty kolem 0,1MPa.
- kaučukovitá elasticita není ideální a vykazuje také časovou závislost deformace, protože otáčení segmentů je brzděno viskózními odpory. [7]

Hodnoty modulu pružnosti nejčastěji stanovujeme statickými zkouškami, při jedné teplotě a jedné rychlosti. Mají však jen omezený význam. Přesnější informace dávají údaje o teplotní závislosti modulů pružnosti, nejčastěji stanovené dynamickými zkouškami. [8]



Graf 1 Teplotní závislost modulu pružnosti ve smyku [8]

Nejdůležitější vlastnosti kaučuku jsou:

1. *Teplota zesklnění  $T_g$*
2. *Viskozita (plasticita)*
3. *Vulkanizovatelnost*[2]

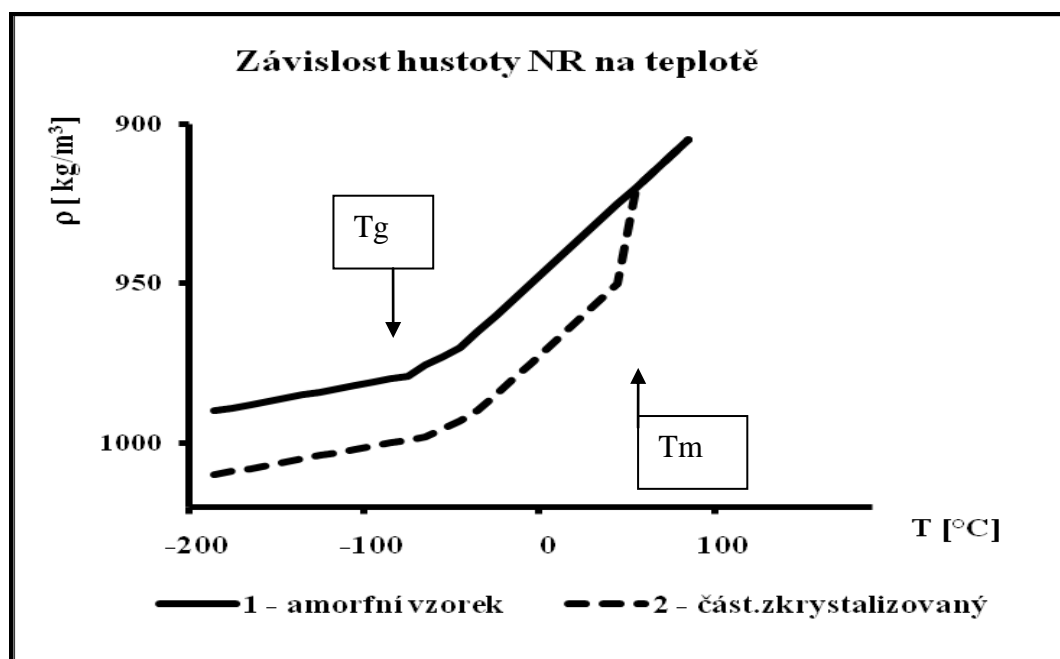
## 1.2 Zpracovatelnost kaučuku

V angličtině může slovo „*rubber*“ nebo „*elastomer*“ označovat jak síťované, tak i nesíťované materiály. Bližší rozlišení dává až přídavné jméno (např. *vulcanised rubber*).

V češtině slovo „kaučuk“ označuje jen nesíťovaný polymer. Síťováním vzniká „elastomer“, „vulkanizát“, nebo „pryž“. Kaučuky jsou ohebné polymery, které síťováním dávají materiály s vysokou elasticitou při pokojové teplotě. [1]

Aby se z kaučuků mohly připravit pryže požadovaných vlastností, musí se smíchat s různými přísadami. Kaučuk se míchá s vulkanizačními činidly, aktivátory a retardéry vulkanizace, urychlovači vulkanizace, plnivy a ztužovadly, antidegradanty (antioxidanty, antiozonanty) – prostředky proti stárnutí, změkčovadla, organická barviva, pigmenty a zvláštní přísady. Každá složka plní určitou funkci. Ovlivňuje současně zpracovatelnost i vlastnosti výrobku. [5]

Některé vlastnosti kaučuku se mění s teplotou, např. při **ochlazení tuhne** – tento jev se dá pozorovat při dlouhém skladování přírodních kaučuků ve studených skladech, nebo dopravě v zimě. Při ochlazování však nedochází k nevratným změnám, po zahřátí se kaučuk vrátí do původního stavu. Tyto změny je možné sledovat na základě teplotní závislosti hustoty.[8]



Graf 2 Závislost hustoty NR na teplotě [5]

*T<sub>g</sub> - teplota zesklnění, T<sub>m</sub> – teplota tání*

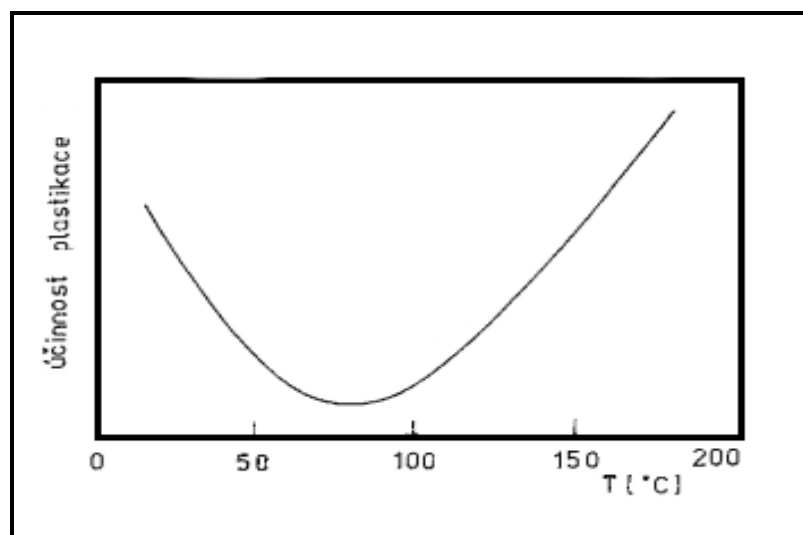
Hustota se s klesající teplotou zvětšuje lineárně, v bodě teploty skelného přechodu **T<sub>g</sub>** dochází ke zlomu, pod nímž je závislost opět lineární, ale má menší směrnici (amorfní vzorek). Teplota skelného přechodu souvisí s povahou monomerů a jejich uspořádáním

v řetězci a podstatně se nemění ani přidávkem plniv nebo vulkanizací. Při velmi pomalém ochlazení může dojít k samovolné krystalizaci ( $T_m$ ). Ke krystalizaci může dojít také protažením, to má význam pro mechanické vlastnosti vulkanizátu. [5]

### 1.3 Plastikace přírodního kaučuku

K tomu, aby se dalo využít vlastností kaučuku co nejlépe, je nutné ho před zpracováním nejdříve upravit. Plastikací se nazývá postup, při kterém se plasticita kaučuku zvýší na hodnotu vhodnou pro míchání a další zpracování. Vedle pojmu plastikace se často setkáváme i s pojmem lámání, odbourání nebo mastikace. Při měkčení se zmenšuje tuhost kaučuků pomocí změkčovadel nebo mechanické degradace makromolekul. [9]

Základním předpokladem pro charakterizaci zpracovatelnosti je měření viskoelastického chování za toku a zjištění jejich vulkanizačních charakteristik. Zatímco vulkanizační charakteristiky jsou poměrně dobře měřitelné, charakteristiky viskoelastického chování za toku se měří obtížněji a zahrnují *plasticitu*, *viskozitu* a další parametry, které ve svém souhrnu „*zpracovatelnost*“ do určité míry charakterizují. Prvním testem zpracovatelnosti gumárenských materiálů byla zkouška plasticity. [1]



Obrázek 1 Závislost účinnosti plastikace NR na teplotě [2]

Při intenzivním hnětení kaučuku dochází ke snižování jeho střední molekulové hmotnosti na hodnotu, která umožňuje rychlé vmíchání přísad a výrobu homogenní směsi s požadovanou zpracovatelností. Provádí se na dvouválcí nebo hnětacím stroji, kdy dochází k účinnému mechanickému štěpení makromolekul na části zakončené volným radikálem.

U kaučuku dochází k plastikaci pouze v přítomnosti látek schopných stabilizovat vznikající polymerní radikály, tuto vlastnost má i kyslík, proto při míchání směsí je vhodné už na začátku přidávat stabilizátory. Plastikace kaučuku je významně závislá na teplotě, proto je nutné ji provádět do takového zpracovatelského stupně, aby se nezhoršily mechanické vlastnosti vulkanizátů. [2]

## 1.4 Vulkanizace kaučuku

Nejvýznamnější vlastností kaučuku je schopnost vulkanizace, to je vytváření pevných chemických vazeb mezi molekulami, tím se omezuje pohyb mezi molekulami a vytváří se trojrozměrná síť. Kaučuk se mění ze stavu převážně plastického do stavu převážně elastického. Vulkanizaci tvoří převážně vulkanizační činidlo, urychlovač vulkanizace a aktivátory vulkanizace. Nejčastěji se k vulkanizaci používá síra, peroxid nebo oxidy kovů. Při vulkanizaci se váže síra na kaučuk, za tvorby síťové struktury. Podle množství vázané síry se vulkanizáty rozdělují do tří technologických skupin:

### 1. Měkká pryž

– vulkanizát obsahuje **do 4 dsk síry**. Výraz měkká pryž charakterizuje ovšem dávkování síry (ne skutečnou tvrdost měřenou tvrdoměrem), která závisí na použitém plnivu a na jeho množství.

### 2. Polotvrdá pryž

– vulkanizát kožovitého charakteru se zhoršenou tažností; obsahuje 12 – 25 dsk. Pryž má špatné mechanické vlastnosti a velmi omezené použití; nazývá se také *semiebonit*.

### 3. Tvrdá pryž

– vulkanizát značné tvrdosti, nepatrné tažnosti a omezené ohebnosti. Tvrdá pryž je částečně termoplastická, za tepla v malém rozsahu tvarovatelná. Tvrdosti se dosahuje vázáním velkého množství síry, nikoliv plněním. Čistá, neplněná pryž s vulkanizačním koeficientem 47 se nazývá *ebonit*.

Rozdíly ve vulkanizačních charakteristikách jsou způsobeny hlavně kolísáním obsahu a složení nekaučukových látek. [5]



## 1.5 Výskyt přírodního kaučuku

*Natural rubber* (přírodní kaučuk), *Indiarubber* nebo *Caoutchouc* (kaučuk) to všechno jsou jména pro vysrážené latexové mléko obsažené v řadě rostlin. Rostliny divoce rostou v pralesích. Pro průmyslovou výrobu se v současnosti pěstují uměle na plantážích v tropických pásmech Jižní Ameriky, jihovýchodní Asie a Afriky. Asi nejobyčejnějším zdrojem v našem pásmu je pampeliška, její vytékající mléko je také latex, z kterého po usušení vzniká kaučuk. [10]



Obrázek 2 *Hevea Braziliensis*, *Castillo Elastica*, *Landophylia Owariensis*,  
*Ficus Elastica* [10]

Pro komerční účely se využívá vyšlechtěných klonů **Hevea Brasiliensis**. Latex se získává čepováním. Po šikmém zářezu v kůře vytéká ze stromu bílá, mlékovitá kapalina latex, která obsahuje 30 - 40% koloidních částic kaučuku a z toho se získá 10 – 20 % koncentrovaného latexu. Dříve se tento koncentrát latexu expedoval až k zákazníkovi (to je však náročné na udržení jakosti, skladovací prostory a drahé na dopravu), nyní se staví zpracovatelské továrny v blízkosti zdrojů. [11]

### 1.5.1 Přírodní kaučuky – typy kaučuků

Kaučuk se dá z latexu získat různými způsoby. Na plantážích se připravuje téměř výhradně vysrážením. Kromě toho vzniká určité množství přirozenou koagulací – zasycháním. Jsou to zaschlé pásy na řezu stromu (*tree lace*), zasychající latex pod řezem (*cup lumps*) a uschlé zbytky z jímacích nádob. Další odpady se zpracovávají na různé druhy označované *off grades*. [8]

Ve zpracovatelských centrech se latex naředí na koncentraci 15 – 20%, aby bylo srážení pravidelnější. Koaguluje se působením pětiprocentního roztoku zředěné kyseliny

v obdélníkových nádržích. Vysrážený kaučuk se pak ždímá a vypere ve vodě. Vyprané bloky se suší na několika rýhovaných dvouválcích. Z posledního válce se vytahují listy, které se suší na přípravu světlé krepy (*pale crepe*), popř. se ještě udí - uzený kaučuk (*smoked sheet*). [5]

Mezi další druhy přírodního kaučuku patří ještě: kaučuk sušený na vzduchu (*air dried sheets*), žlutá krepka (*yellow crepe*), bílá krepka (*white crepe*), podešvová krepka (*sole crepe*), *skim rubber* a další. Jedná se o speciální druhy přírodního kaučuku, jejich vlastnosti jsou závislé na způsobu získávání kaučuku z latexu a jeho následném zpracování. [5]

Hodnocení pro jednotlivé druhy jsou popsána v mezinárodních normách tzv. **Green Book RMA (Rubber Manufactures Association)**. Základní typy na trhu nacházíme v několika kvalitách s odlišnou čistotou. Hlavní druhy jsou:

#### **A. Ribed Smoke Sheets (RSS)**

Tímto názvem se označují jen listy kaučuku připravené srážením kvalitního latexu, dokonale vysušené a posléze vyuzené. Hodnotí se vzhled a počet drobných nečistot, existuje šest jakostních tříd (př.:1RSS, 2RSS, 3RSS atd., čím vyšší třída, tím horší kvalita). [11]

#### **B. White Thick a Thin Pale Crepes**

Tyto kaučuky musí být vyrobeny z čerstvých koagulátů latexu, zaručující stálou kvalitu. Nesmí obsahovat žádné znečištění, nesmí mít žádné zbarvení. Tento výrobek je hodnocen jako prvotřídní druh přírodního kaučuku, používá se pro čisté bílé a světle zbarvené výrobky.

#### **C. Estate Thick a Thin Brown Crepes**

Tento druh se připravuje ze zbytků zasychajícího latexu (tzv. lumps) vzniklých na velkých plantážích, nebo odpadů vzniklých přirozenou koagulací. Může obsahovat nečistoty z kůry stromů.

#### **D. Compo Thick a Thin Blanket Crepes**

Tyto kaučuky se vyrábí z vlhkých bloků praných na válcích, neuzených bloků a odpadů vnikajících při výrobě kvalitních kaučuků.

### ***E. Flat Bark Crepes***

Tento kaučuk se připravuje na pracích dvouválcových strojích z odpadů přírodních kaučuků všech druhů (nesmí být směsi).

### ***F. Pure smoked crepes***

Kaučuk s tímto označením se připravuje na dvouválcích hnětením a praním uzeného odpadu pocházejícího z výroby RSS. Nesmí obsahovat žádné nekaučukové látky a nečistoty. Má lehce zjiřitelný charakteristický zápach uzeného kaučuku a hnědou barvu. [8,11]

Green Book obsahuje i směrnice týkající se hmotností a značení balíků (min. 72,5 – max. 113 kg), podle druhu kaučuku. Vizuální hodnocení má však spoustu závažných nedostatků a omezení. Barva a vzhled často nevypovídají o skutečné hodnotě kaučuku. Nový způsob hodnocení se snaží zmenšit počet obchodních druhů (kterých je v současnosti asi 30 druhů). [8,11]



Obrázek 3 Vysrážený kaučuk STR, balíky STR, sušené listy ADS [12]

### **1.5.2 Technické rozdělení kaučuků (TC Rubber)**

Prvním pokusem nahradit převážně vizuální postupy je technické rozdělení kaučuku, označované krátce jako ***TC Rubber***. Kvalita kaučuku se původně označovala plasticitou a pro technické hodnocení – modulem M 600%. Brzy se však přišlo na to, že označování plasticity nemá význam, protože ta se mění během dopravy a skladování. Modul je kritérium udávající hodnoty rychlosti vulkanizace standardní směsi a posuzuje se podle protažení zkušebního tělesa po minutovém zatížení napětím 0,5MPa. Podle tohoto způsobu se kaučuky dělí do tří skupin následovně:

- |                 |                           |                            |
|-----------------|---------------------------|----------------------------|
| a) červený kruh | - modul 600% < 3MPa       | pomalá vulkanizace         |
| b) žlutý kruh   | - modul 600% je 3 až 5MPa | středně rychlá vulkanizace |
| c) modrý kruh   | - modul 600% > 5MPa       | rychlá vulkanizace.        |

Toto hodnocení nezavedlo nové druhy kaučuků, ale zaručovalo pravděpodobnější zpracovatelské vlastnosti. [8,11]

### 1.5.3 Speciální druhy kaučuků

Speciální druhy kaučuku zabezpečují splnění specifických podmínek zpracování.

#### ***A. Superier Processing Rubber (SP/PA), Lehce zpracovatelný kaučuk***

Nový kaučuk s výbornou zpracovatelností, obsahuje různé poměry zesíťované fáze (předvulkanizovaného) a nezesíťované fáze (normálního) latexu. Pokud obsahuje zesíťované fáze do 50% (SP20, SP40), jsou to SP kaučuky, typy s víc jak 50% se označují jako AP kaučuky. Zlepšují zpracovatelské vlastnosti hlavně při kalandrování, vytlačování a lisování. [8]

#### ***B. Oil Extended Natural Rubber (OE-NR), Olejem nastavený kaučuk***

Tento kaučuk obsahuje 5 až 40 **phr** naftenického nebo aromatického oleje. Používá se hlavně do běhounů osobních aut.

#### ***C. Deproteinated Natural Rubber (DP-NR), Deproteinovaný NR***

Je čištěná forma přírodního kaučuku, z kterého byly odstraněny zbytky popela a proteinové složky. Obsahuje asi 96% pryžového uhlovodíku ve srovnání s přibližně 93% běžného přírodního kaučuku (nízký obsah dusíku označujeme jako LN-NR).

#### ***D. Epoxidized Natural Rubber (ENR), Epoxidovaný přírodní kaučuk***

Je nová třída NR a má stupeň epoxidace od 10 do 50%. Zabraňuje otevření kruhu reakce (nabotnění), odolnost proti olejům. Kaučuky vykazují zlepšení dynamických vlastností a odporu, aniž by ztratily vlastní vysokou pevnost. [8,12]

#### ***E. Thermoplastic NR, Termoplastické NR***

Přírodní kaučuk je nasíťovaný s polymerem pomocí peroxidového vulkanizačního činidla.

### *F. Depolymerized NR*

Přírodní kaučuk je v kapalném stavu sirupové konzistence. Je speciálně vyvinutý pro tekuté technologie zpracování pryže. [12]

## **1.6 SMR – nové specifikace kaučuku.**

Starší výroba je stále více nahrazována novým způsobem označovaným jako specifikace **SMR - Standard Malaysian Rubber**. Prvním kritériem pro nové třídění je obsah nekaučukovitých látek stanovený analyticky a některé fyzikálně chemické vlastnosti. Při tomto hodnocení se nepřihlíží jen k barvě a vzhledu. [5]

Toto značení nestačí k vyjádření kvality, proto výrobci doplňují specifikace o tzv. index zachování plasticity (**Plasticity Retention Index – PRI**). Tento index vyjadřuje poměr plasticity kaučuku vystaveného tepelnému účinku působení po dobu 30 minut a při teplotě 140°C k výchozí plasticitě, vyjadřuje se v procentech. **PRI** je objektivním měřítkem oxidovatelnosti kaučuku. Je důležitým faktorem podávajícím informace o chování při zpracování (např. při plastikaci za vyšších teplot) a o změnách stárnutí pryže během používání. Specifikace je dále doplněna o maximální obsah popela, dusíku a těkavých látek. Je udávána minimální plasticita, která se určuje na přístroji **Wallace Rapid Plastometer**. [5,8]

Při novém způsobu výroby se postupuje tak, že koagulovaný kaučuk se převede na drobné částice, ty se perou, rychle se vysuší proudem teplého vzduchu, slisují se a následně balí do polyethylenových obalů. Koagulovaný kaučuk se mění na drobné částičky dvojitým způsobem, a to mechanickým nebo chemicko-mechanickým:

- 1. Mechanický způsob je vhodný jen pro čerstvý vlhký koagulát z latexu. Používají se rotující nože nebo závitové paletizátory. Granule mají rozměr asi 5 mm.
- 2. Chemicko-mechanický způsob je známý také jako Hevea Crumb, spočívá v přidání malého množství oleje působícího jako separační činidlo vlhkých kaučukových granulí (0,4 – 0,7 % ricinového oleje, koaguluje s kyselinou). Mokrě desky se drtí mezi válci, čímž se koagulát rozpadne na malé granule. Tento způsob se dá použít jak pro čerstvý koagulovaný latex, tak pro různé koaguláty z plantáže – *cup lumps*, resp. *field grade* materiál. [8]

Oba způsoby zpracování jsou si rovny. Granule kaučuku se lisují do balíků s hmotností  $33,3 \pm 0,5$  kg, s rozměry 670x330x170 mm, jsou opatřené fólií z nízko hustotního polyetylenu o tloušťce 0,003 až 0,04 mm. Díky tomuto způsobu je usnadněna manipulace, doprava i skladování. [8]

Tabulka 1 Ukázka specifikace SMR [28]

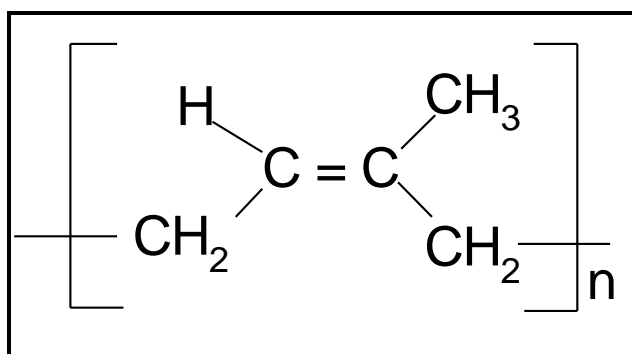
Table 1 TSR and SMR qualities									
Parameter	TSR CV		TSR L	TSR 5		TSR 10		TSR 20	
	SMR CV50	SMR CV60	SMR L	SMR 5	SMR GP	SMR 10	SMR 10CV	SMR 20	SMR 20CV
Dirt (max %)	0.02	0.02	0.02	0.05	0.08	0.08	0.08	0.16	0.16
Ash (max%)	0.50	0.50	0.50	0.60	0.75	0.75	0.75	1.00	1.00
Nitrogen (max%)	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
Vol. Matter (max%)	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80
Wallace plasticity P0 (min)			35	30		30		30	
Plasticity Retention Index (min)	60	60	60	60	50	50	50	40	40
Lovibond Color: ind.value (max) range (max)			6.0 2.0						
Mooney Viscosity (ML 1+4, 100°C)	50±5	60±5			65		60		65
Color coding marker	black		light green	light green	blue	brown		red	

*Dirt* – nečistoty, *Ash* – popel, *Nitrgen* – dusíkaté látky, *Vol.Matter* – prchavé látky, *Wallace plasticity* – plasticita Wallace, *Plasticity Retention Index* – zachování plast.index, *Lovibond Color* – Lovibond barva, *ind.value* – ind.hodnota, *rang* – rozsah, *Color coding marker* – barevné značení.

Podle technické specifikace SMR se vyrábějí základní druhy SMR 5, SMR 10, SMR 20, SMR 50, kde čím nižší je číslo, tím je v kaučuku méně nečistot. Označení L (light) udává světle zbarvený kaučuk, symbol CV popisuje kaučuk o konstantní viskozitě a LV znamená nízkou viskozitu. Dále má SMR 5 své poddruhy, jsou to: SMR5 RSS (Ribbed Smoked Sheets) a SMR5 ADS. Zásady specifikace SMR převzali také další výrobci kaučuku, nejdříve v Indonésii (SIR – Standard Indonesian Rubber), potom v Thajsku (STR), ve Vietnamu (SVR) a v Jižní Korei (SPR). [13]

## 1.7 Vlastnosti přírodního kaučuku

Čerstvé latexové mléko je koloidní disperze, po chemické stránce 2- methyl - 1,3 butadien, přesněji **cis -1,4 -polyizopren**, ve vodném roztoku, nazývaném sérum. Kaučuk je v tomto séru rozptýlen ve formě částic velkých průměrně od 0,05 – 5  $\mu\text{m}$ . Obsah jednotlivých složek není konstantní, ale vždy závisí na stáří a druhu stromu, na počasí, ročním období sběru, na způsobu zpracování latexu, atd. [6,14]



Obrázek 4 Obecný vzorec polyisoprenu [6]

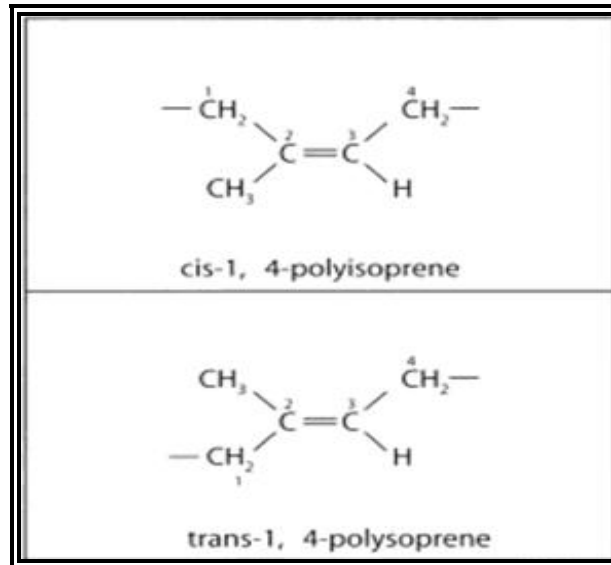
### Kaučuky se navzájem liší:

1. chemickou povahou monomerních jednotek,
2. jejich vzájemnou vazbou a uspořádáním,
3. relativní molekulovou hmotností, distribucí, větvením, přítomností gelu [5,14]

Surový přírodní kaučuk není čistým kaučukovým uhlovodíkem, ale je provázen malým množstvím nekaučukovitých látek, které i při svém malém obsahu mají značný vliv na vlastnosti.[5] Na vlastnosti kaučuku má také velký vliv teplota, jeho modul a viskozita, tyto vlastnosti se změnou teploty mění. Chování je dáno jeho charakteristickými teplotami, oblasti pod **T<sub>g</sub>** se blíží ideálnímu tuhému tělesu, v rozmezí teplot mezi **T<sub>g</sub>** a **T<sub>m</sub>** se vlastnosti kaučuku blíží ideálnímu elastomeru, nad **T<sub>m</sub>** se kaučuk chová jako neneutonská kapalina (plastický stav). Čistý přírodní kaučuk měkne zahříváním asi při 120°C, dalším zvyšování teploty přechází v hnědou viskózní kapalinu, která ochlazením netuhne a nemá již žádné charakteristické znaky kaučuku. Při 300°C nastává rozklad za vzniku velkého množství těkavých látek – zplodin. [5,12]

Základní stavební jednotkou kaučukové molekuly je uhlovodík sumárního vzorce C<sub>5</sub>H<sub>8</sub> – isopren. Kaučukový uhlovodík má uspořádání cis, jako nenasycená látka může být v

různých izomerních formách. Na rozdíl od gutaperčového uhlovodíku, který má uspořádání trans a svou povahou se značně liší. Kaučuk je složený z dlouhých propletených řetězových molekul. [5,15]



Obrázek 5 Izomerní formy isoprenu [15]

Většina dodávaných typů NR má v důsledku vysoké molekulové hmotnosti vysokou viskozitu. Viskozita charakterizuje zpracovatelnost kaučuku, to znamená schopnost být mechanicky zpracován. U přírodních kaučuků musí být před zpracováním nejprve upravena plastikace mechanickým odbouráním. Po plastikaci mají směsi s NR obvykle dobré zpracovatelské vlastnosti, dobrou pevnost před vulkanizací, vysokou konfekční lepivost a vysokou rychlost vulkanizace. [1]

Vulkanizace je jednou z nejdůležitějších reakcí kaučuku. Dochází při ní k zesíťování kaučuku, při němž se mění původní, převážně plastický kaučuk ve vysoce elastický vulkanizovaný kaučuk – pryž. [5]



## 2 SMĚSI, PŘÍSAKY A ZPRACOVÁNÍ

Pro sestavení správné kaučukové směsi, pro daný výrobek, se předpokládá mít dobrý přehled o gumárenských surovinách a vědět, jak tyto materiály ovlivňují vlastnosti směsí a pryže. Receptury, které slouží pro přípravu směsí, se musí pečlivě kontrolovat a zkoušet. Musí se vzít v úvahu požadavky na konečné vlastnosti výrobku, **zpracovatelnost surovin** - materiálů na daném zařízení a v neposlední řadě cena surovin a dopad na životní prostředí. Obvykle probíhá příprava v těchto krocích: navažování a dávkování přísad, míchání směsí, homogenizace a tvarování, chlazení a skladování směsí. [8]

### 2.1 Navažování kaučuků a přísad

Gumárenské směsi se stále vyvíjejí, protože ani suroviny, ani jejich vlastnosti nejsou stálé. Nejdůležitější složkou gumárenských směsí je kaučuk, dává základní charakteristické vlastnosti směsím a pryži. V gumárenských směsích se obvykle koncentrace přísad označuje **dsk** (díly na sto dílů kaučuku) nebo **phr** (z anglického parts per hundred rubber). Základ směsi vždy tvoří 100 dílů kaučuku (jeden nebo více typů společně).[1]

Tabulka 2 Ukázka složení gumárenské směsi [1]

Složka směsi	Teoretický obsah složky [DSK]
<b>Kaučuk -NR, syntetický(kombinace)</b>	<b>100</b>
<b>Plniva</b>	<b>0-200</b>
<b>Změkčovadla</b>	<b>0-40</b>
<b>Aktivátory vulkanizace</b>	<b>0-40</b>
<b>Stabilizátory – antioxidanty</b>	<b>0-9</b>
<b>Vulkanizační činidla</b>	<b>0,25-40</b>
<b>Urychlovače vulkanizace</b>	<b>0,3-4</b>
<b>Pomocné gumárenské přísady</b>	<b>0-10</b>

To usnadňuje dávkování nekaučukovitých přísad, protože jejich vyjádření koncentrace **dsk** zajišťuje stejný poměr: kaučuk – přísada pro různé kaučukové směsi.[10] Mezi přísady řadíme plastikační činidla, vulkanizační činidla, aktivátory a retardéry vulkanizace, urychlovače (nebo směs urychlovačů) vulkanizace, antioxidanty a antiozonanty (ochranné

látky proti stárnutí a únavě), plniva, změkčovadla, anorganické pigmenty a organická barviva, pomocné látky. [16]

### 2.1.1 Vulkanizační činidla

Vulkanizační činidla jsou základní složkou vulkanizačního systému, jsou to látky schopné v nepřilíš dlouhém čase chemickými vazbami navzájem spojit kaučukové molekuly. Síťováním přejde viskózní kaučuková směs (schopna tváření) ve vysoce elastický vulkanizát. Dnes se v praxi často jako vulkanizačního činidla používá *elementární síra*, v kombinaci s *aktivátory* a *urychlovači*, tak máme možnost řízené vulkanizace.

Síra upravuje průběh, rychlost a stav vulkanizace, patří mezi nejrozšířenější druhy. Síra reaguje s řetězcí nenasycených kaučuků a vytváří příčné vazby – sírné můstky s řetězcí kaučuku. Dalšími vulkanizačními činidly mohou však být i jiné přísady, např.: peroxidy, kysličníky kovů, reaktivní pryskyřice a další.

Peroxidy, vytvářejí poměrně pevné vazby C-C, sírné vazby C-S nebo S-S jsou slabší. Slabší vazby zhoršují trvalou deformaci a tepelné stárnutí, vulkanizát má však vyšší tažnost, vyšší odolnost proti dalšímu trhání, proti oděru a dynamické únavě. [1,2,16]

### 2.1.2 Urychlovače

Vulkanizace sírou bez urychlovačů je pomalá a dostává se vulkanizát s nevyhovujícím pevnostním chováním a s nízkou odolností proti stárnutí. Při sírné vulkanizaci mají urychlovače tyto účinky:

- zvětšují rychlost a možnost řídit průběh vulkanizace
- zvětšují síťovací účinnost síry, omezení množství síry
- zmenšují závislost rychlosti vulkanizace na teple
- dělíme je na pomalé, rychlé, velmi rychlé a ultrarychlé [17]

### 2.1.3 Aktivátory vulkanizace

Aktivátory vulkanizace zmenšují závislost rychlosti vulkanizace na teplotě, také podstatně zvyšují účinnost vulkanizační reakce (síťování). Nejpoužívanější anorganický aktivátor je ZnO (PbO a MgO). U sírných vulkanizačních systémů se nejčastěji používá kombinace

ZnO a stearin. Ve směsi spolu reagují a vytvářejí v kaučuku rozpustný stearan zinečnatý, který značně urychluje účinnost vulkanizace. [1,16]

#### 2.1.4 Inhibitory navulkanizace

Inhibitory prodlužují zpracovatelskou bezpečnost, aniž by ovlivňovaly rychlost vlastního síťování. Dobu vulkanizace prodlouží o tolik, o kolik prodlouží dobu zpracovatelské bezpečnosti. [2]

#### 2.1.5 Antidegradanty

Antidegradanty jsou přísady, které chrání kaučuk, kaučukové směsi a neposledně hotové výrobky před degradací (kyslík, ozón, teplo, světlo, dynamické namáhání, = rozpad vazeb), působí jako stabilizátory. [8,16]

#### 2.1.6 Plniva

Hlavní složkou gumárenských směsí jsou plniva. Významně upravují a ovlivňují vlastnosti pryže. Pryže skládající se z kaučuku, vulkanizačních přísad a změkčovadla mají vlastnosti dané použitým elastomerem, např. dobré dynamické vlastnosti, odolnost proti botnění, zvýšené teplotě, ozónu, prostupu plynu apod. Takové pryže by však měli omezené použití a byly by drahé. Některé pryže z kaučuků v neplněném stavu mají dokonce tak špatné mechanické vlastnosti, že jsou prakticky nepoužitelné.[16]

Zásadní vliv plniv na výsledné vlastnosti gumárenské směsi (vulkanizátů) má velikost částic, tvar částic, specifický povrch částic, aktivita povrchu částic. Plniva dělíme na:

- **Ztužující plniva** – zvyšují pevnost v tahu, modul, strukturní pevnost a odolnost proti oděru (např. jemné saze a srážená silika – velikost částic cca 0,01 - 0,1  $\mu\text{m}$ ).
- **Poloztužující plniva** - ty obvykle zvyšují pevnost v tahu a strukturní pevnost, ale nezvyšují odolnost proti oděru (hrubé saze, tvrdý kaolin a srážený  $\text{CaCO}_3$  – velikost částic cca 0,1 - 1  $\mu\text{m}$ ).
- **Neztužující plniva** – většinou nezlepšují vlastnosti vulkanizátů (např. měkký kaolin,  $\text{CaCO}_3$ , mastek - velikost částic cca 1 - 10  $\mu\text{m}$ ).

Rozdělení plniv na aktivní a neaktivní není správné, protože neexistuje plnivo, které by mělo úplně inertní – tedy žádné účinky. Z praktického hlediska rozlišujeme plniva na

**světlé a saze.** Účinek plniv není daný jejich složením, ale velikostí částic, jejich tvarem a povrchovým napětím. [1,8,16]

### 2.1.7 Změkčovadla

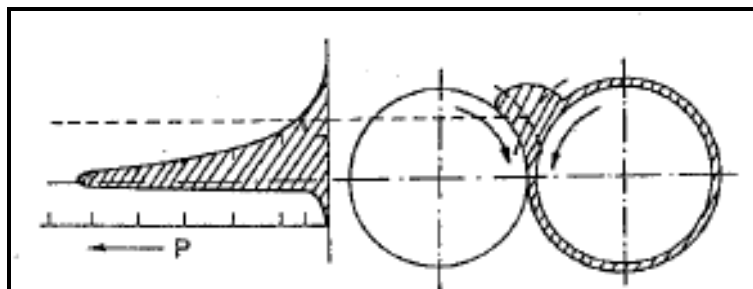
Změkčovadla jsou převážně kapaliny (minerální oleje) nebo nízkomolekulární pryskyřice, které se rozpouštějí v daném kaučuku. Snižují mezimolekulární síly mezi kaučukovými řetězci a tím zvyšují jeho deformovatelnost. Při vyšším dávkování snižují viskozitu a elasticitu nevulkanizované směsi a tím snižují spotřebu energie při zpracování. Ovlivňují také vlastnosti vulkanizátu, jako je tažnost, tvrdost a v některých případech i elasticitu za nízkých teplot, snižují teplotu zesklnění. [1,17]

### 2.1.8 Zvláštní přísady

Přidávají se jen do některých směsí pro dosažení speciálních vlastností směsi nebo pryže. Patří sem: nadouvadla, pigmenty, faktisy, prostředky pro spojování pryže s kovy a vlákny, retardéry hoření apod. [2]

## 2.2 Míchání kaučukových směsí

Míchání je jeden z nejdůležitějších procesů gumárenské výroby. Během míchání se působením mechanických sil jednotlivé složky přísad vzájemně promíchávají a vytvářejí různé homogenní směsi. Míchání musí zajistit stejnoměrné rozložení jednotlivých složek v každém objemu směsi, tj. dobrou dispergaci a distribuci. Gumárenské směsi se připravují na dvouválcích, v hnětičích nebo v kontinuálních hnětičích. Při dvou- a vícestupňovém míchání se používají kombinace těchto zařízení. [18,19]

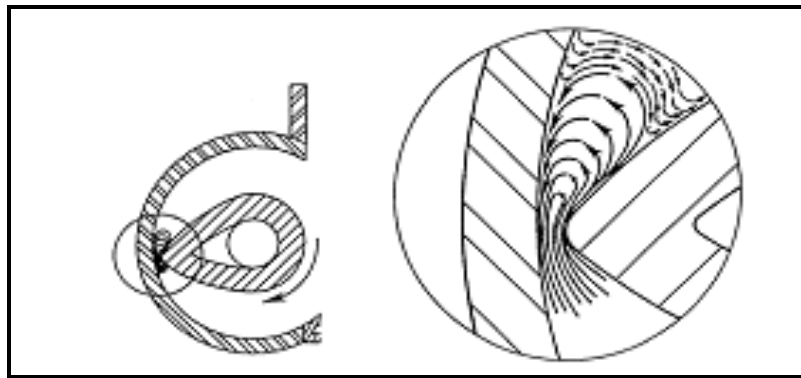


Obrázek 6 Tlakové poměry mezi válci

vzhledem k ose středu štěrby [19]

Problémem při míchání gumárenských směsí je skutečnost, že jednotlivé složky směsi mají velmi rozdílné vlastnosti. Směs, kromě kaučuku, obsahuje průměrně až 10 položek, které mají specifický úkol a funkci ve směsi. Míchání můžeme rozdělit podle odporu částic, které na ně působí:

- míchání látek s nepatrným odporem proti posunutí (např. prášky)
- procesy míchání s velkým odporem proti posunutí a ty dělíme na:
  - **extenzivní míchání** – stupeň homogenity závisí na stupni tečení nebo vytváření nového povrchu (např. míchání prášků s barvivy) - používají se míchačky
  - **intenzivní míchání** – stupeň homogenity závisí na stupni smykového namáhání (např. míchání kaučuků s přísadami) používají se hnětače



Obrázek 7 Mechanismus míchání směsi v komoře hnětače [19]

Nevulkanizované kaučuky a připravené kaučukové směsi se v průběhu zpracování chovají jako viskoelastické kapaliny.[18,19]

## 2.3 Zpracování směsi

Po míchání se směs dále zpracovává pogumováním textilu, vytlačováním, válcováním, lisováním a vstřikováním na polotovary. Kaučuková směs během výrobních procesů zahrnujících tváření dostane požadovaný tvar a při procesu vulkanizace přejde ve vysoce elastický vulkanizát. [1]

### 2.3.1 Vytlačování

Vytlačování je tváření kaučukových směsí, při kterém plastický materiál procházející hubicí vytváří profil určitého průřezu a délky. Tlak lze vytvářet přerušovaně pístem nebo

kontinuálně šnekem. Vytlačování se používá k výrobě profilovaného zboží, jako jsou hadičky, šňůry, těsnění aj. Dále se používá k vytlačení profilů pro výrobu polotovarů, k výrobě např. běhounů pláště pneumatik, pro duše jízdních kol, k výrobě obuvi a zboží vyráběné rukodělnou prací, nebo se profilů používá při přípravě součástí pro lisování. Vytlačováním se opatřují obalem nebo pláštěm vodiče nebo hadice. [9]

Vytlačovací stroje jsou určeny ke kontinuální nebo diskontinuální výrobě desek, folií, profilů, trubek a jiných výrobků z kaučukových směsí. Princip vytlačování spočívá v převedení materiálu do plastického stavu a vytlačení taveniny profilovaným otvorem do volného prostoru. Po vytlačení následují další operace jako fixace tvaru a rozměru (kalibrace), chlazení nebo vulkanizace a chlazení. [17]

## 2.4 Vulkanizace

Při vulkanizaci probíhají chemické reakce mezi kaučukem a ostatními složkami kaučukové směsi za vzniku chemických příčných vazeb kaučukových uhlovodíků. Spojené makromolekuly (lineárního) kaučukového uhlovodíku vytvářející prostorovou síť vulkanizačními činidly. V průběhu síťování koncentrace vulkanizačního činidla postupně klesá (téměř na nulu). Probíhající chemické reakce se řídí stejnými zákonitostmi jako v oblasti nízkomolekulárních sloučenin a jejich roztoků. Kaučukové směsi vulkanizujeme většinou za pomoci tlaku.

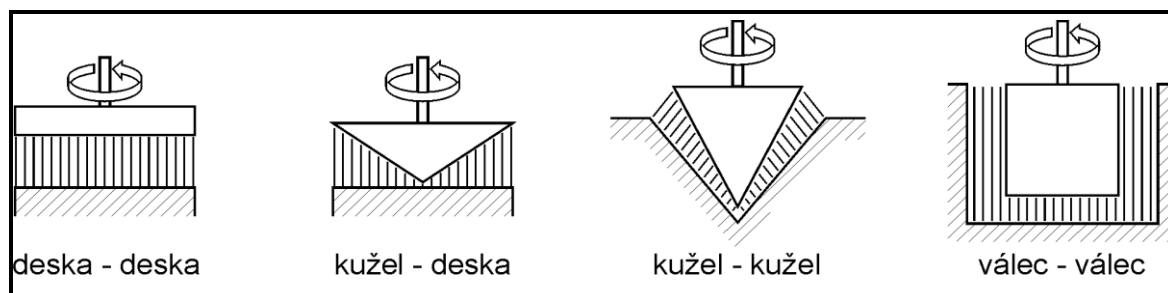
Vulkanizací se mění také některé vlastnosti. Mizí rozpustnost polymeru, v rozpouštědlech vulkanizát pouze botná. Významně vzrůstá pevnost kaučuku až do určité hodnoty, po překročení optimálního stupně zesíťování pryže, její pevnost klesá, vzrůstají však moduly a tvrdost. Tažnost naopak s postupující vulkanizací po počátečním vzrůstu klesá. [16,23]

### 3 ZKOUŠKY KAUČUKŮ A SMĚSÍ

Před zpracováním kaučuku nebo jejich směsí se nejdříve provádí kontroly surovin v laboratoři. Za pomoci přístrojů a zkušebních metod, které ověří technické parametry udané dodavatelem, se zjistí základní informace o náročnosti zpracování a předpokládaných vlastnostech konečného výrobku. Gumárenské materiály se vyznačují velmi složitým chováním, nejdůležitější charakteristikou vulkanizátů a pryží je schopnost velkých elastických deformací při velmi malé stlačitelnosti. U kaučuků a pryže se provádí stanovení síry (celkové, volné), stanovení obsahu sazí, stanovení popela, stanovení obsahu akrylonitrilu a styrenu, stanovení kaučukových jedů (Cu, Fe, Ti, Mn). [1,13]

#### 3.1 Měření viskozity

Prvním testem zpracovatelnosti materiálů bývá měření plasticity – viskozity. Zatímco viskozita je definována jako odpor kaučukové směsi proti deformaci, plasticita charakterizuje, jak snadno k této deformaci dochází. [13] Při měření viskozity je vzorek podrobován smyku mezi dvěma plochami, z nichž jedna vykonává otáčivý pohyb, a vyhodnocuje se brzký účinek vzorku při různých rychlostech otáčení. Nejběžnější typy rotačních viskozimetrů (plastometrů):



Obrázek 8 Různé typy plastometrů [7]

Různé úpravy měřicího prostoru rotačních viskozimetrů, můžeme vybírat vždy podle konkrétních požadavků, vyplývajících hlavně ze struktury a typu viskozitní anomálie měřeného vzorku. [7]

##### 3.1.1 Plastometr

Na měření tokových křivek nevulkanizované směsi používáme tlakové plastometry. Zkušební těleso, které je vytemperováno na danou teplotu, je stlačováno konstantní silou a

daný čas mezi dvěma rovnoběžnými deskami. Výška stlačeného tělesa se změří a zaznamená. Tento princip měření je poměrně jednoduchý, ne příliš přesný, pracuje při velmi nízkých smykových rychlostech ( $0,0025 - 1s^{-1}$ ). Plastometry jsou užitečné pro rutinní testování surových kaučuků, ale mají řadu nevýhod:

- Mají příliš nízké smykové rychlosti v materiálu,
- Plněné směsi nejsou deformovány tak, aby došlo k odbourání částicové sítě
- Tok působený stlačováním je složitý a smyková rychlost v materiálu je nerovnoměrná, není možné získat základní reologické parametry. [1]

### 3.2 Viskozimetr Mooney

Viskozimetr Mooney je standardně používán v celém gumárenském průmyslu jako přístroj pro vyhodnocování viskozity kaučuků a gumárenských směsí. Měření na viskozimetru Mooney popisuje norma **ČSN 62 1415** – Kaučuky a gumárenské směsi. - Stanovení viskozity a navulkanizování na viskozimetru Mooney. Tato norma odpovídá **ISO 289-85**. [20]. Dá se použít pro stanovení počátečních vulkanizačních charakteristik kaučukových směsí a kaučuků. Viskozimetr měří sílu nebo krouticí moment, vyžaduje otáčení kovového disku nebo rotoru v plýtké válcové dutině naplněné kaučukovou směsí. Je používán v gumárenském průmyslu více než 50 let. [20,22]

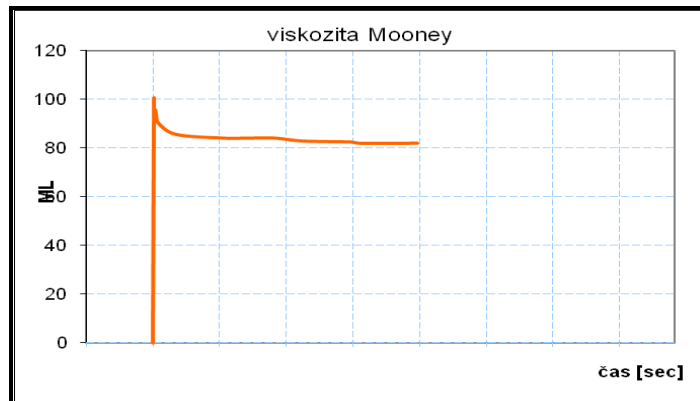
Viskozimetr byl vyvinut v roce 1930 americkým fyzikem Melvinem Mooney z U. S. Rubber Co. Metoda zkoušení byla v r. 1942 přijatá, jako závazná norma pro kontrolu kvality v Rubber Reserve Co. [20]

#### 3.2.1 Viskozita Mooney

Na viskozimetru můžeme kromě **viskozity Mooney** stanovit - **relaxaci Mooney** a **dobu do začátku vulkanizace** (tzv. doba navulkanizace nebo zpracovatelská bezpečnost). [20]

Viskozita a relaxace Mooney umožňují rozlišit rozdíly v kvalitě šarží stejného kaučuku nebo stejných kaučukových směsí při kontrole kvality. Umožňují také odhadnout zpracovatelské chování jednotlivých vzorků. Stanovením doby navulkanizace lze rychle a jednoduše charakterizovat počátek síťování kaučukových směsí a tím vymezit oblast jejich bezpečného zpracování. [1].





Graf 3 Vzorový graf viskozity Mooney [11]

Viskozita Mooney se zapisuje jako: **30 ML (1+4) 100 °C**

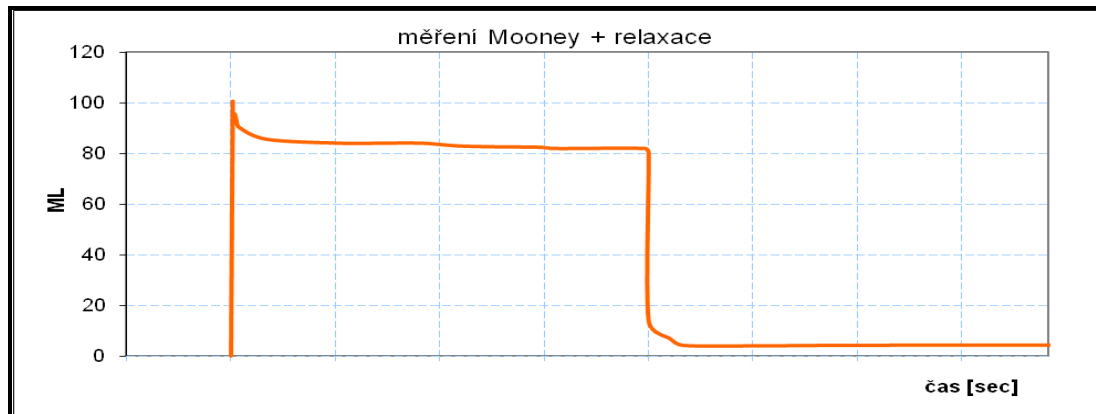
Kde:

- 30.....viskozita Mooney [MU]
- M.....Mooney
- L.....velký rotor (S – malý rotor)
- 1.....doba přehřevu [min],
- 4.....doba otáčení rotoru, po které byla odečtena hodnota viskozity [min]
- 100 °C ...teplota komory [22].

Pro měření jsou k dispozici rotory dvou průměrů, velký a malý. Nejčastěji se měří s rotorem většího průměru, menší průměr rotoru se používá při vysoké viskozitě. K působení smyku na materiál dochází mezi povrchem rotoru a stěnami komory. Zvýšený tlak v komoře a drážkování povrchu rotoru zamezí skluzu zkoušeného materiálu na povrchu rotoru a stěnách komory. Během měření je snímán krouticí moment potřebný k otáčení rotoru. Horní a spodní část komory je elektricky vyhřívána. Stanovení viskozity a relaxace Mooney se obvykle provádí při 100 °C nebo 125 °C.[22,24]

### 3.2.2 Relaxace Mooney

Relaxace Mooney vyhodnocuje pokles krouticího momentu v čase při zastaveném rotoru po ukončení kompletního testu viskozity. Hodnoty krouticího momentu jsou automaticky zaznamenány po 1s od zastavení otáčení rotoru. Ten se musí zastavit během 0,1s. Hodnoty na začátku poklesnou velmi rychle, ale pak jejich rychlost začne klesat pomaleji.



Graf 4 Křivka viskozity a relaxace Mooney [20]

Relaxace charakterizuje elastické vlastnosti materiálu, protože je určena především jeho relaxačními pochody. [20]

V oblasti relaxace se často předpokládá závislost krouticího momentu  $M$  na čase  $t$  ve tvaru:

$$M = k \cdot t^{-\alpha}$$

Kde:  $M$ .... krouticí moment v jednotkách Mooney [MU]  
 $k$ .....krouticí moment při čase 1 sekunda po zastavení rotoru  
 $\alpha$ .....rychlost relaxace (směrnice relaxační funkce)  
 $t$ .....čas v sekundách [s]

Hodnota  $\alpha$  se získá jako směrnice logaritmu krouticího momentu v závislosti na logaritmu času (z celého průběhu měření) a je jednou z charakteristik relaxace Mooney:

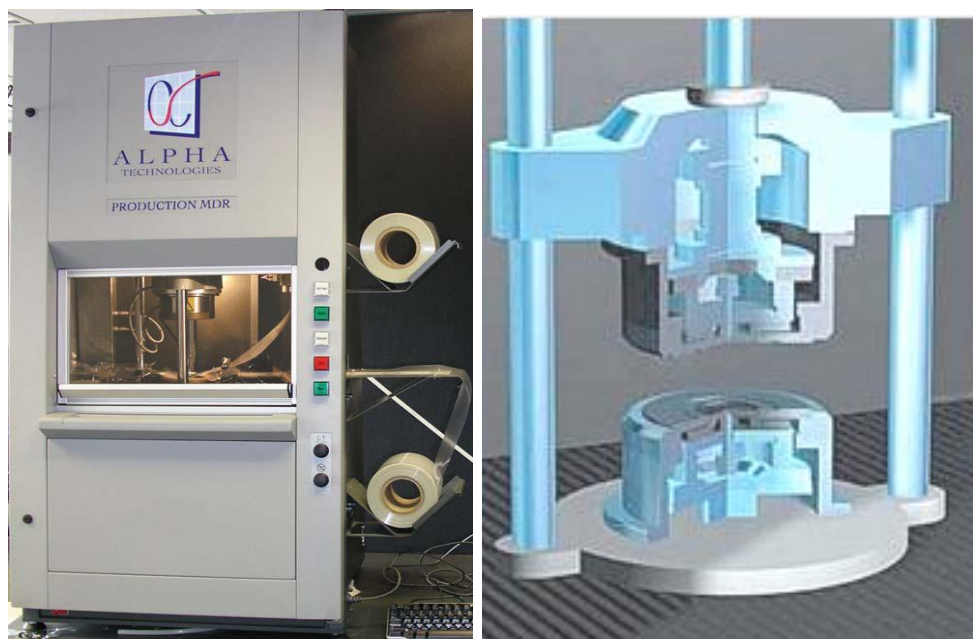
$$\log M = \alpha (\log t) + \log k$$



Obrázek 9 Viskozimetr Mooney MV 2000 [21]

### 3.3 Rubber Process Analyzer 2000 (RPA 2000)

Kaučukový procesový analyzátor je pokročilý testovací nástroj, navržený ke zjišťování viskoelastických a dynamických vlastností polymerů, kaučuků a kaučukových směsí před, během a po vulkanizaci. Pomocí přístroje je možné zjistit procesní vlastnosti, charakter vulkanizace a finální vlastnosti. Vysoká citlivost RPA umožňuje odhalit malé změny kaučuků nebo přísad a tím i změny ve vlastnostech směsí a konečného vulkanizátu.[20]



Obrázek 10 Zařízení RPA 2000 [21]

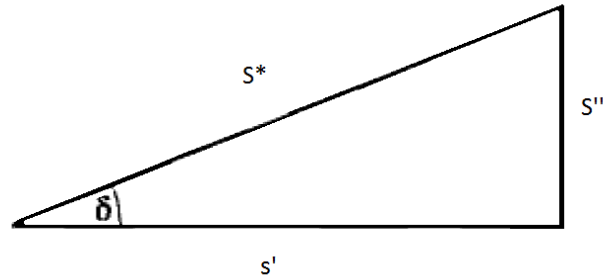
Tabulka 3 Nastavitelní parametrů přístroje

Parametr	Minimum	Maximum
Amplituda oscilací (°)	0,05	90*
Frekvence oscilací (min <sup>-1</sup> )	0,10	2000*
Pracovní teplota (°C)	40	230

Teplota může být měněna během testu nebo se může udržovat na konstantní hodnotě v rozmezí  $\pm 0.3^{\circ}\text{C}$ , úhel oscilace  $\pm 0.7 - \pm 1256\%$ , frekvence 0.03 – 33 Hz. [20]

Měří se komplexní krouticí moment ( $S^*$ ) jako odezva vzorku na smykové namáhání. Z těchto dat se dále vypočítá řada dalších parametrů, především smykový modul materiálu

(G) a ztrátový činitel ( $\text{tg } \delta$ ). Po z vulkanizování vzorku se mění jeho vlastnosti a tím i vulkanizační charakteristiky kaučukových směsí. [11]



Obrázek 11 Fázový úhel [11]

Výpočet ztrátového faktoru: 
$$\text{tg } \delta = \frac{S''}{S'}$$

Při srovnání s viskozimetrem Mooney - který nepřetržitě točí rotorem, rotor RPA pouze osciluje (kmitá). Tato vlastnost RPA má výhodu v tom, že můžeme měřit křivku úplné vulkanizace. Spodní deska osciluje a deformuje vzorek ve smyku. Horní deska je stabilní a je propojená na snímač točivého momentu, který měří točivý moment přes vzorek. Další výhodou RPA 2000 je možnost měnit parametry, jmenovitě frekvence, napětí a teplotu.

Teplota může být měněna během testu, nebo se může udržovat na konstantní hodnotě. Přístroj lze využít ke stanovení reologického (tokového) chování kaučuků, kontrole jejich kvality a předpovědi zpracovatelských problémů, k měření vulkanizačních charakteristik kaučukových směsí či testování dynamické únavy pryže.[11]

### 3.4 Statické namáhání

Mezi statické deformační zkoušky pryže zahrnujeme zkoušky pevnosti v tahu, v tlaku, zkoušky tažnosti, modulu a tvrdosti. Zkoušky pevnosti v tahu nebo v tlaku se provádějí na trhacích strojích. Normalizované zkušební těleso se natahuje (stlačuje) konstantní rychlostí a zaznamenává se příslušné zatížení. V praxi se napětí, při kterém se dosáhne určitého předem zvoleného prodloužení, nazývá modul v tahu.[11]

### 3.5 Dynamické a rázové namáhání

Při dynamickém namáhání sledujeme odezvu na periodické změny deformace nebo napětí. Elasticitou nazýváme schopnost pryže vracet část dodané energie ve formě energie

mechanické. Tlumení je pochod, při kterém se část dodané mechanické energie nevrací, nýbrž se přeměňuje v teplo. [11]

**Rázové namáhání** je zvláštní případ dynamického namáhání. Použijeme-li právě objasněných vztahů pro lineární pohyb sinusového charakteru, můžeme deformaci vzniklou rázem popsat jako účinek jiného (rázového) použití zatěžovací síly, jímž se vyvolají tlumené kmity. Po určité době se ráz může opakovat periodicky nebo neperiodicky. Povrch pryže při rázu se musí přizpůsobit tvaru tělesa, které na pryž naráží, jinak dochází k oděru pryže. [5]

### 3.6 Zpracování naměřených dat

Ke zkouškám je nutné stanovit způsob odebrání vzorků, kolik vzorků se bude testovat, jejich množství, tvar a velikost, v jakých časových intervalech apod. Ze zkoušek dostáváme data, která musíme vyhodnotit. Protože se většinou zkoumá hned několik vzorků z jednoho materiálu, používáme k tomu statistickou analýzu. Základní charakteristikou výběru je aritmetický průměr:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum x_i}{n}$$

Kde  $\bar{x}$  ..... aritmetický průměr

$x_1 + x_2 + \dots + x_n$  ..... hodnoty, z nichž se určuje průměr

$n$  ..... celkový počet vzorků - hodnot

Další důležitá charakteristika výběrový rozptyl  $s^2$ , ten charakterizuje rozmístění hodnot v souboru kolem průměru. Rozptyl je průměr druhých mocnin odchylek jednotlivých hodnot od zjištěného aritmetického průměru:

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum (x_i - \bar{x})^2$$

kde je:  $s^2$  ..... rozptyl, směrodatná odchylka  $s = \sqrt{s^2}$

$x_i$  ..... i-tá hodnota statistického souboru,

$n$  ..... celkový počet hodnot [1,4]

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 4 STANOVENÍ CÍLE EXPERIMENTÁLNÍ ČÁSTI

Cílem diplomové práce je připravit zkušební směsi z vybraných vzorků NR a provést měření vlastností směsí s ohledem na zpracovatelnost pomocí těchto zkoušek:

- viskozita Mooney
- elastické a viskózní charakteristiky na přístroji RPA 2000
- vytlačovací zkouška na Garveyově hubici

Z naměřených vlastností vyhodnotit zpracovatelnost použitých přírodních kaučuků.

### 4.1 Použité kaučuky na přípravu vzorků

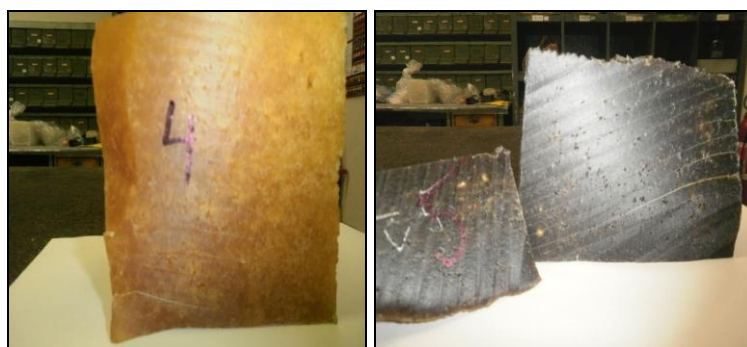
Pro vypracování experimentální části bylo z 18 měřených vzorků přírodních kaučuků vybráno 5 zástupců k přípravě směsí. Vybrané kaučuky se už na pohled lišily obsahem nečistot, jak je patrné z fotografií.



*1 - NAT 10 č.22*

*2 - NR SVR 10 č.1383*

*3 - SVR CV 60 č. 31*



*4 - SVR 3L č.1100*

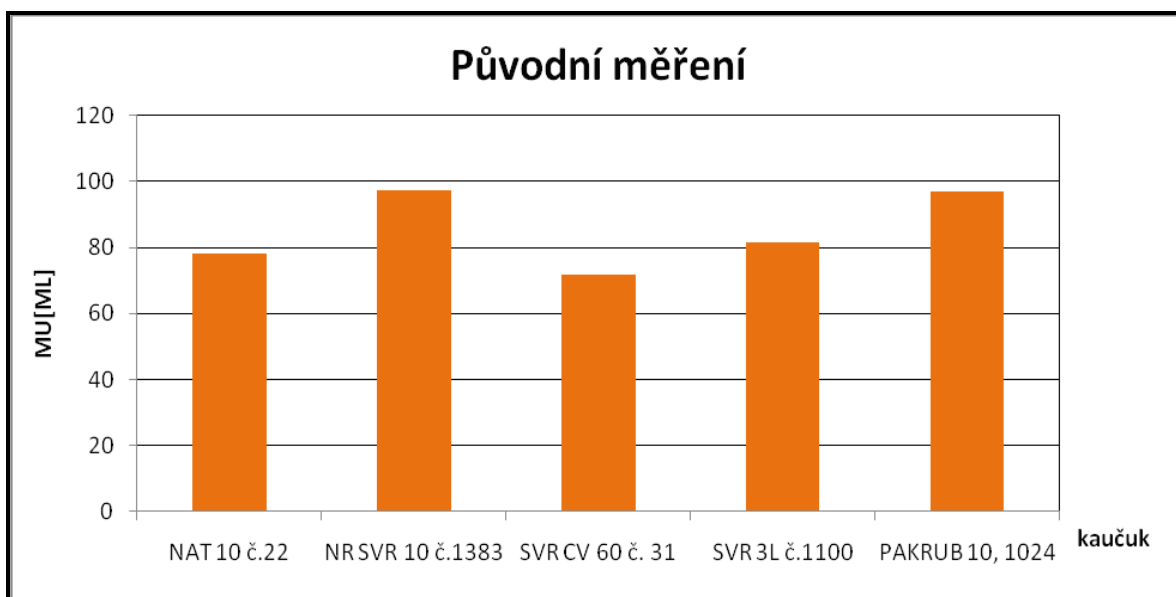
*5 - PAKRUB 10, 1024*

Obrázek 12 Ukázka vybraných kaučuků

Z předcházejících měření jsme získali hodnoty viskozity Mooney (100°C, 1+4) [27]

Tabulka 4 Naměřené hodnoty vybraných kaučuků[27]

kaučuk	NAT 10 č.22	NR SVR 10 č.1383	SVR CV 60 č. 31	SVR 3L č.1100	PAKRUB 10, 1024
MU [ML]	78,20	97,40	71,60	81,50	96,80



Graf 5 Měření Mooney na vybraných kaučucích

*Přírodní kaučuky SVR jsou z Vietnamu, symbol CV popisuje kaučuk o konstantní viskozitě a L světlé zbarvení. Kaučuky NAT a PAKRUB - Pobřeží slonoviny.*

## 4.2 Použitá receptura

Pro vybrané kaučuky byly připraveny dva druhy míchacích receptur.

Směs z receptury A – nesazová, (označení A1, A2, A3, A4, A5 – nesazová) obsahovala stejné množství a typy přísad (DSK), směs se lišila se pouze v typu – druhu přírodního kaučuku.

Směs z receptury B – sazová, (označení B1, B2, B3, B4, B5 – sazová) měla stejný poměr přísad, jako v předcházejícím vzorku, od směsi A se lišila v tom, že obsahovala plnivo - saze. Jak ze značení vyplývá, zamíchal se z každého vybraného kaučuku jeden typ směsi A, jeden typ směsi B. Na připravených vzorcích se provádělo měření viskózních a elastických charakteristik.



Do **receptury A** byly použity tyto přísady: přírodní kaučuk, oxid zinečnatý - ZnO, stearin, mletá síra a urychlovač CBS (N –cyklohexyl-2-benzotiazolsulfénamid, sulfenax).

Tabulka 5 Receptura směsi A nesazová

<b>Receptura směsi A</b>			
<b>Složka směsi – přísada</b>	<b>Obsah složky [dsk]</b>	<b>Obsah složky [g]</b>	
NR 1-5	100,00	600,00	
ZnO	6,00	6,00	
Stearin	0,50	3,00	
Síra mletá	3,50	21,00	
CBS	0,50	3,00	
<b>Celkem</b>	<b>110,50</b>	<b>633,00</b>	

Do **receptury B** se použily stejné přísady, (přírodní kaučuk, oxid zinečnatý - ZnO, stearin, mletá síra a urychlovač CBS) a navíc plnivo – saze.

Tabulka 6 Receptura směsi B sazová

<b>Receptura směsi B</b>			
<b>Složka směsi – přísada</b>	<b>Obsah složky [dsk]</b>	<b>Obsah složky [g]</b>	
<b>První stupeň - základ</b>			
NR 1-5	100,00	1350,00	
ZnO	6,00	81,00	
Stearin	0,50	6,75	
Saze N330	60,00	810,00	
<b>Celkem</b>	<b>166,50</b>	<b>2247,75</b>	
<b>Druhý stupeň – finál</b>			
Základ 1 - 5	60,00	832,00	
Síra mletá	3,50	17,50	
CBS	0,50	2,50	
<b>Celkem</b>	<b>64,00</b>	<b>852,00</b>	

Podle předepsané receptury, byly naváženy přísady a ty se zamíchaly na laboratorním dvouválci. Před mícháním se musel kaučuk nařezat na malé kousky cca. 5 x 5 cm, přírodní kaučuk je při zpracování tuhý.



Obrázek 13 Navážené přísady

### 4.3 Postup přípravy a míchání směsí

Směsi byly zamíchány v laboratořích firmy ČGS a.s. – výrobní závod MITAS, Zlín.

Na začátku se odvážilo předepsané množství kaučuku a další přísady. Jednotlivé navážky surovin byly provedeny s přesností na 0,1 g.

Všechny směsi z receptury A (nesazové) se míchaly na laboratorním dvouválci 50x20 cm. Kaučuk se zahřál, proběhla plastikace (trvala cca. 1 minutu) a po plastikaci se přidaly navážené přísady: oxid zinečnatý - ZnO, stearin, mletá sira a urychlovač - CBS. Směs se pravidelně po přidání přísad několikrát prožávala, aby se dosáhlo dostatečné homogenity v celém objemu.

První stupně směsí z receptury B (sazové) se míchaly na tlakovém hnětiči o objemu 2,3 kg. (přepočítaný **dsk** pro navážku jednotlivých surovin, byl vztažen na tento objem). Příprava směsí spočívala v odvážení předepsaného množství kaučuku a jeho hnětení na laboratorním hnětiči, po dosažení plastikace, se přidaly přísady podle receptury: oxid zinečnatý - ZnO, stearin a plnivo - saze. Směsi byly zpracovány do folie na laboratorním dvouválci a nechaly se odležet cca. 24 hodin. Při dalším zpracování se studené směsi nechaly ohřát na laboratorním dvouválci, následně se přidal vulkanizační systém (mletá sira a urychlovač - CBS), proběhlo zamíchání do směsi.



Obrázek 14 Laboratorní dvouválec

#### 4.4 Příprava zkušebních těles

Po předepsaném odležení byla ze směsi připravena konfekce na zkušební vzorky ve tvaru koleček, pomocí vysekávacího stroje Cutter 2000.



Obrázek 15 Plát kaučuku po vysekávání vzorků

Nejprve byly připraveny vzorky pro měření na surové směsi, pro viskozitu Mooney 100°C, bezpečnost směsi - což je viskozita Mooney při 120°C a vulkametr.

Na zkušebních vzorcích byly stanoveny vulkanizační charakteristiky na vulkametru Monsanto 100 S, při teplotě vulkanizace 150°C. Stanovení viskozity proběhlo na zkušebním zařízení Mooney MV 2000.

Tabulka 7 Naměřené hodnoty pro směsi A nesazové

Nesazové-	NAT 10 č. 22	NR SVR 10 č. 1383	SVR CV 60 č. 31	SVR 3L č. 1100	PAKRUB 10, 1024
$M_{Max}[M_{HR},$ $M_{HF},M_H]$	27,50	27,30	24,40	23,40	28,40
$t_c [10]$	4,32	6,04	8,58	6,49	4,32
$t_c [40]$	6,04	7,50	11,04	8,41	6,10
$t_c [90]$	11,34	14,08	15,10	12,07	11,28
Doba vulkanizace	17,00	19,00	20,00	17,00	17,00

Tabulka 8 Naměřené hodnoty pro směsi B sazové

Sazové.	NAT 10 č.22	NR SVR 10 č.1383	SVR CV 60 č. 31	SVR 3L č.1100	PAKRUB 10, 1024
$M_{Max}[M_{HR},$ $M_{HF},M_H]$	27,50	27,30	24,40	23,40	28,40
$t_c [10]$	3,56	4,11	4,26	4,08	3,49
$t_c [40]$	5,28	5,57	5,48	5,52	5,27
$t_c [90]$	12,34	13,31	12,58	12,04	12,01
Doba vulkanizace	18,00	18,00	18,00	17,00	17,00

Pro stanovení optima vulkanizace byly hodnoty  $t_{90}$  zaokrouhleny na celé minuty a bylo přidáno 5 minut na prohřev směsí.

Na hydraulickém parním laboratorním lisu (40x40 cm) byly vylisovány zkušební vzorky ve tvaru koleček, o tloušťce 4 mm, při teplotě 150°C a předepsané době vulkanizace. Dále byly vylisovány plotničky o tloušťce 2 mm. Z koleček byla na vysekávacím stroji vyseknuta mezikruží pro stanovení tahových zkoušek, středy koleček byly použity pro měření tvrdosti Shore. Z plotniček byly vyseknuty zkušební tělesa pro stanovení strukturální pevnosti.

## 5 MĚŘENÍ NA VISKOZIMETRU MOONEY

Viskozimetr Mooney se používá ke kontrole kvality kaučuků a jeho směsí. Zkouška spočívá v měření síly krouticího momentu na ose smykového disku přístroje (na principu měření odporu proti hnětení). Kromě viskozity lze stanovit také bezpečnost a rychlost navulkanizování.

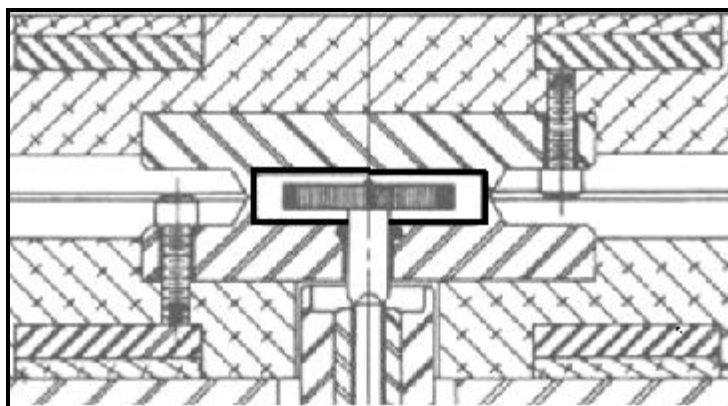
Viskozity Mooney byly naměřeny na plastometru Mooney MV 2000 v laboratořích firmy ČGS a.s. – výrobní závod MITAS, Zlín.

### 5.1 Postup měření viskozity Mooney

Před počátkem měření se stanoví specifikace zkoušky: tloušťka zkušební tělesa, teplota, čas, velikost rotoru a rychlost otáčení disku. Nastaví se síla uzavření komory. Obvykle se používá **viskozita Mooney ML (1 + 4), při 100°C**.

- **1** - je čas předehřevu zkušební komory při vypnutém rotoru
- **4** - znamená čtyři minuty při otáčení rotoru s materiálem rychlostí 2 ot. / min.
- **ML** – velký rotor

Válcová dutina komory se vyplní zkušebním vzorkem kaučuku. Vzorek, ve formě dvou koleček o průměru 50 mm a tloušťce 1 cm (jedno z koleček má otvor pro hřídel rotoru), se uzavře a nechá vyhřívat na 100°C stanovanou dobu, v našem případě 1 minutu a potom se spustí otáčení rotoru, doba otáčení 4 minuty. Viskozita Mooney (ML) je hodnota odporu proti protáčení rotoru přístroje ve zkoušeném materiálu, změřená ve 4. minutě po začátku otáčení přístroje. [11,20,22]



Obrázek 16 Schéma pracovní komory viskozimetru [11]

K provedení zkoušky se používá rotační diskový viskozimetr Mooney, jehož konstrukce umožňuje otáčení smykového disku nebo zkušební komory. Krouticí moment se měří vždy na ose smykového disku. Může se použít jak svislé, tak i vodorovné uspořádání zařízení. Oba typy přístrojů poskytují navzájem srovnatelné výsledky. Měření se nejčastěji provádí s rotorem většího průměru (menší se používá pro materiály s vysokou viskozitou). Rychlost otáčení rotoru – 2 otáčky / minutu.

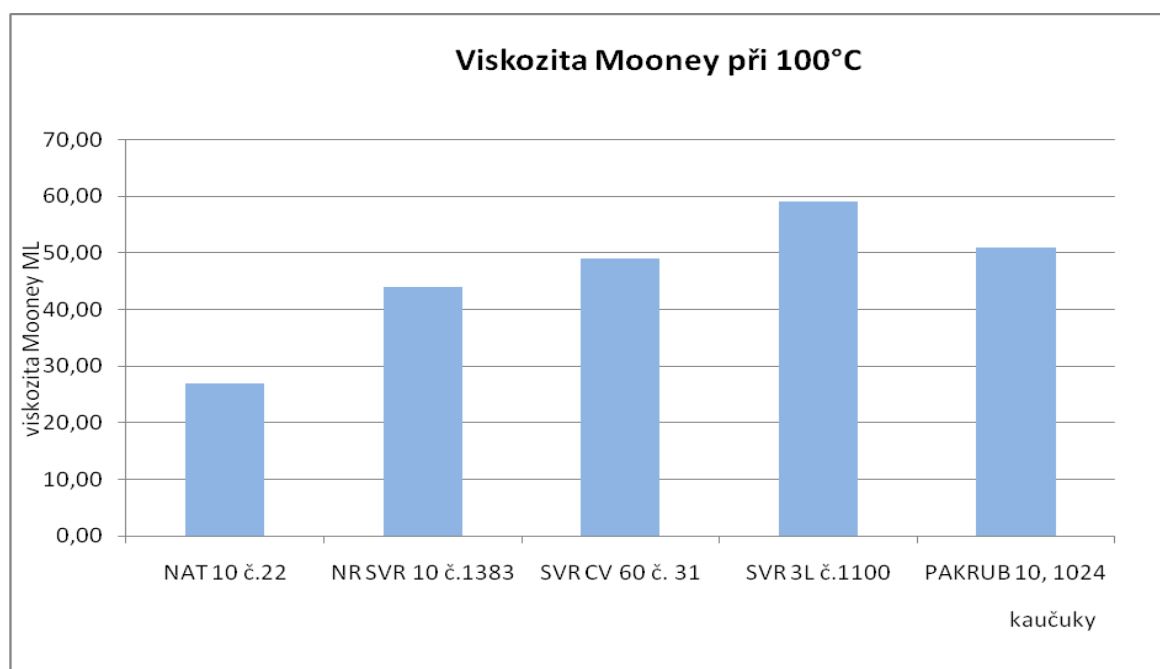
## 5.2 Naměřené hodnoty viskozity Mooney

Viskozita Mooney umožňuje hodnotit kvalitu kaučuků stejných šarží (jejich rozdíly), kvalitu kaučukových směsí, umožňuje odhadnout zpracovatelské chování směsí.

### Výsledky měření Money směsí A nesazových při 100°C, 1 + 4 ML

Tabulka 9 Naměřené hodnoty Mooney směs A

směs	A 1	A 2	A 3	A 4	A 5
kaučuk	NAT 10 č.22	NR SVR 10 č.1383	SVR CV 60 č. 31	SVR 3L č.1100	PAKRUB 10, 1024
MU [ML]	27,00	44,00	49,00	59,00	51,00

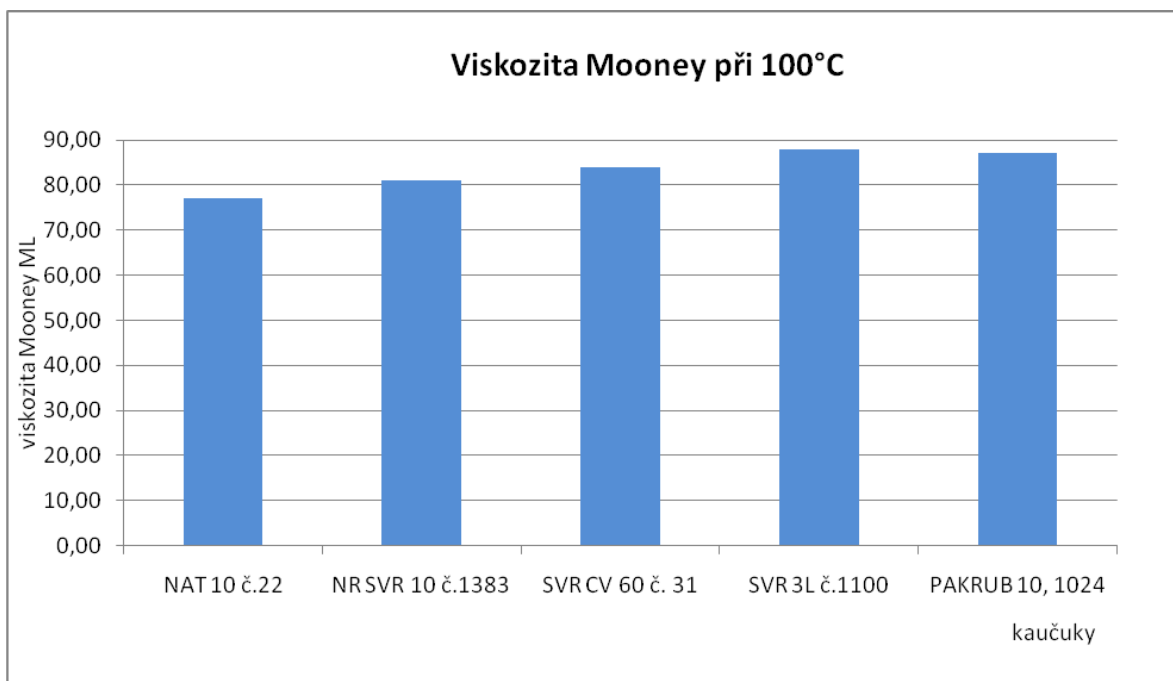


Graf 6 Srovnání hodnot Money směsí A – nesazové při 100°C

## Výsledky měření Money směsí B sazových při 100°C, 1 + 4 ML

Tabulka 10 Srovnání hodnot Money směs B – sazové 100°C

směs	B 1	B 2	B 3	B 4	B 5
kaučuk	NAT 10 č.22	NR SVR 10 č.1383	SVR CV 60 č. 31	SVR 3L č.1100	PAKRUB 10, 1024
MU [ML]	77,00	81,00	84,00	88,00	87,00



Graf 7 Viskozita Mooney 100°C

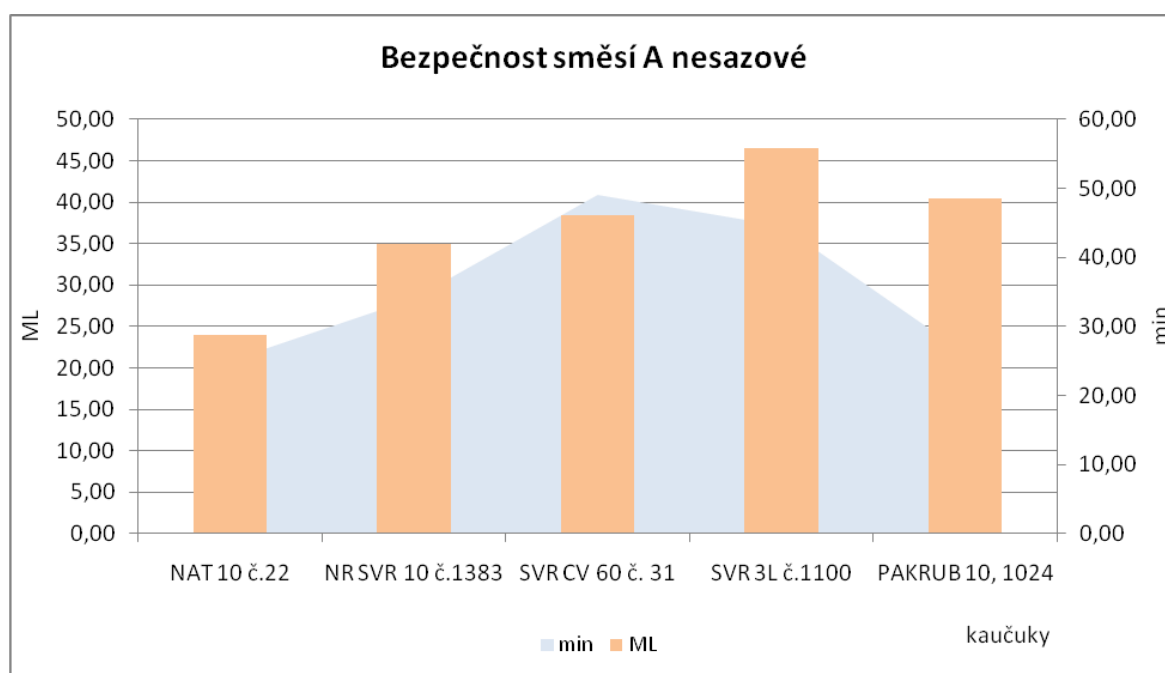
Z měření viskozity Mooney nesazových směsí nám vychází, že mezi nejnižší viskozitou Mooney 100°C - vzorek NAT 10 č.22 a nejvyšší viskozitou - kaučuk SVR 3L č.1100, je rozdíl až 32 ML, další tři vzorky nevykazují tak velké rozdíly.

Vzorky směsí B s přidáním sazí již nevykazují tak velké rozdíly viskozity Mooney, jako vzorky bez sazí, ale i tam má nejnižší hodnotu vzorek 1 - NAT 10 č.22 a nejvyšší vzorek z kaučuku SVR 3L č.1100

## Výsledky měření Money směsí A nesazových při 120°C, 1 + 4 ML

Tabulka 10 Naměřené hodnoty Mooney při 120 °c (bezpečnost směsi)

směs	A 1	A 2	A 3	A 4	A 5
kaučuk	NAT 10 č.22	NR SVR 10 č.1383	SVR CV 60 č. 31	SVR 3L č.1100	PAKRUB 10, 1024
Minuty	25,00	34,00	49,00	44,50	26,00
ML	24,00	35,00	38,50	46,50	40,50



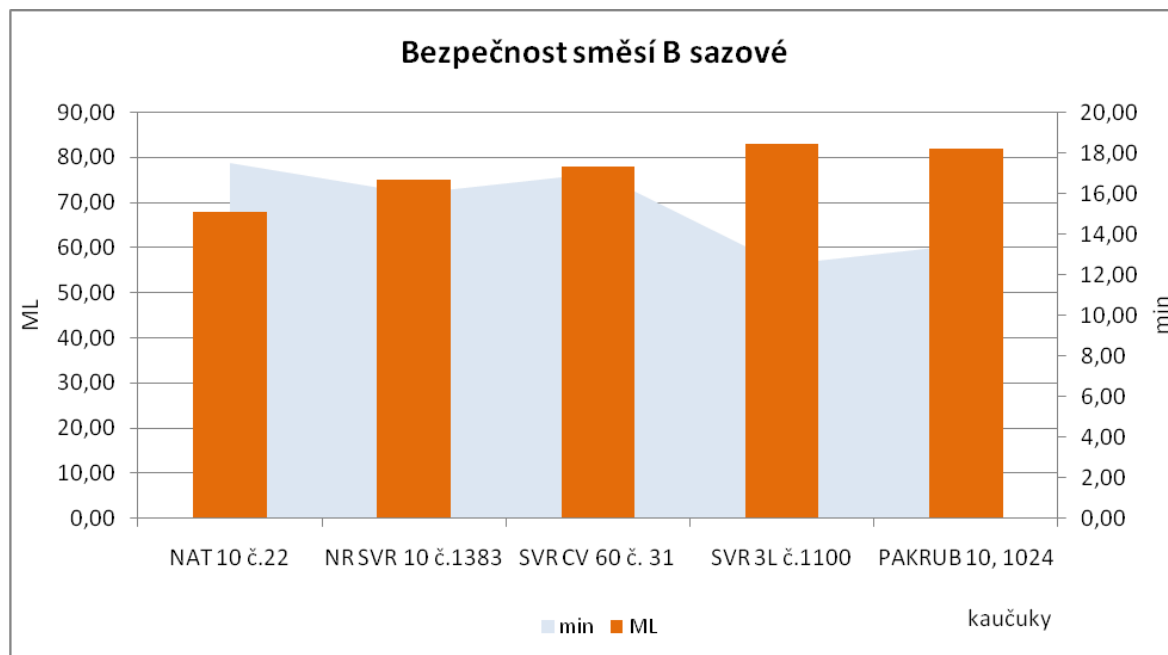
Graf 8 Viskozita Mooney při 120°C

## Výsledky měření Money směsí B nesazových při 120°C, 1 + 4 ML

Tabulka 11 Srovnání hodnot Money Směs B – sazové 120°C

směs	B 1	B 2	B 3	B	A 5
kaučuk	NAT 10 č.22	NR SVR 10 č.1383	SVR CV 60 č. 31	SVR 3L č.1100	PAKRUB 10, 1024
Min	17,50	16,00	17,00	10,50	13,50
ML	68,00	75,00	78,00	83,00	82,00





Graf 9 Viskozita Mooney při 120°C

Z naměřených hodnot vyplývá, že nejnižší viskozitu Mooney 100°C vykazuje vzorek NAT 10 č.22 a nejvyšší kaučuk SVR 3L č.1100, snadnost zpracování by měla odpovídat hodnotám viskozity – čím nižší hodnota viskozity směsi, tím lepší zpracovatelnost.

Směsi, které neobsahovaly žádné saze, vykazovaly výrazně nižší hodnoty viskozity Mooney než sazové, až o 50%. Co se týká zpracovatelnosti nejlépe z měření vycházela směs z kaučuku NAT 10 č. 22, nejvyšší naměřené hodnoty měla směs z kaučuku SVR 3L č.1100, takže se tady předpokládá nejhůřší zpracovatelnost. Vyšší hodnoty viskozity Mooney u sazových směsí jsou dány přidavkem sazí, které snižují tokové vlastnosti směsí. Také u sazových směsí vychází předpoklad, že nejlépe zpracovatelný bude kaučuk NAT 10 č. 22 a nejhůř SVR 3L.

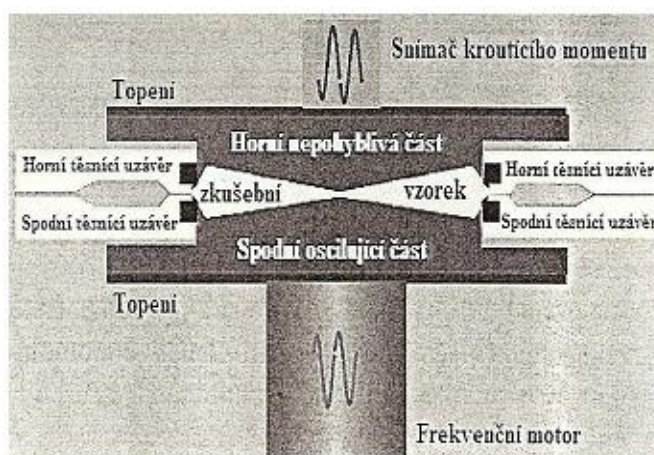
S tím korelují i naměřené hodnoty viskozity Mooney při 120°C, přičemž u sazových směsí jsou hodnoty mezi použitými kaučuky méně rozdílné.

## 6 MĚŘENÍ NA PŘÍSTROJI RPA

Pro porovnání viskoelastických vlastností kaučukových směsí, se provádělo další měření na přístroji **Rubber Process Analyzer 2000 (RPA 2000)** v laboratoři **ALFA TECHNOLOGIS** na FT UTB ve Zlíně.

RPA je moderní testovací přístroj, který umožňuje stanovení dynamických vlastností kaučuků, jejich směsí i vulkanizátů v širokém rozsahu. Přístroj měří v širokém rozsahu deformace, frekvence či teploty. Měří se komplexní krouticí moment ( $S^*$ ) jako odezva vzorku na smykové namáhání. Ačkoliv výsledkem měření může být časová závislost elastické složky  $S'$  a viskózní složky  $S''$ , vynáší se častěji elastická složka a ztrátový faktor  $\text{tg } \delta$ . Během síťování  $S'$  roste a  $\text{tg } \delta$  klesá. Z něj se dá vypočítat řada parametrů, jako je smykový modul materiálu ( $G$ ) a ztrátový činitel ( $\text{tg } \delta$ ). Elastická složka krouticího momentu  $S'$  (nebo z ní odvozená elastická složka smykového modulu  $G'$ ) charakterizuje elasticitu testovaného materiálu, zatímco  $\text{tg } \delta$  charakterizuje disipaci energie při cyklických deformacích. Naměřená data umožňují vyčíslit elastickou a viskózní složku krouticího momentu

Přístroj lze využít ke stanovení reologického (tokového) chování kaučuků, kontrole jejich kvality a předpovědi zpracovatelských problémů, k měření vulkanizačních charakteristik kaučukových směsí či testování dynamické únavy pryže.



Obrázek 17 Schéma viskozimetru

Při srovnání s viskozimetrem Mooney, který nepřetržitě točí rotorem, rotor RPA pouze osciluje (kmitá). Tato vlastnost RPA má výhodu v tom, že můžeme měřit křivku úplné vulkanizace. Spodní deska osciluje a deformuje vzorek ve smyku. Horní deska je stabilní a

je propojená na snímač točivého momentu, který měří točivý moment přes vzorek. Další výhodou RPA 2000 je možnost měnit parametry, jmenovitě frekvence, napětí a teplotu.

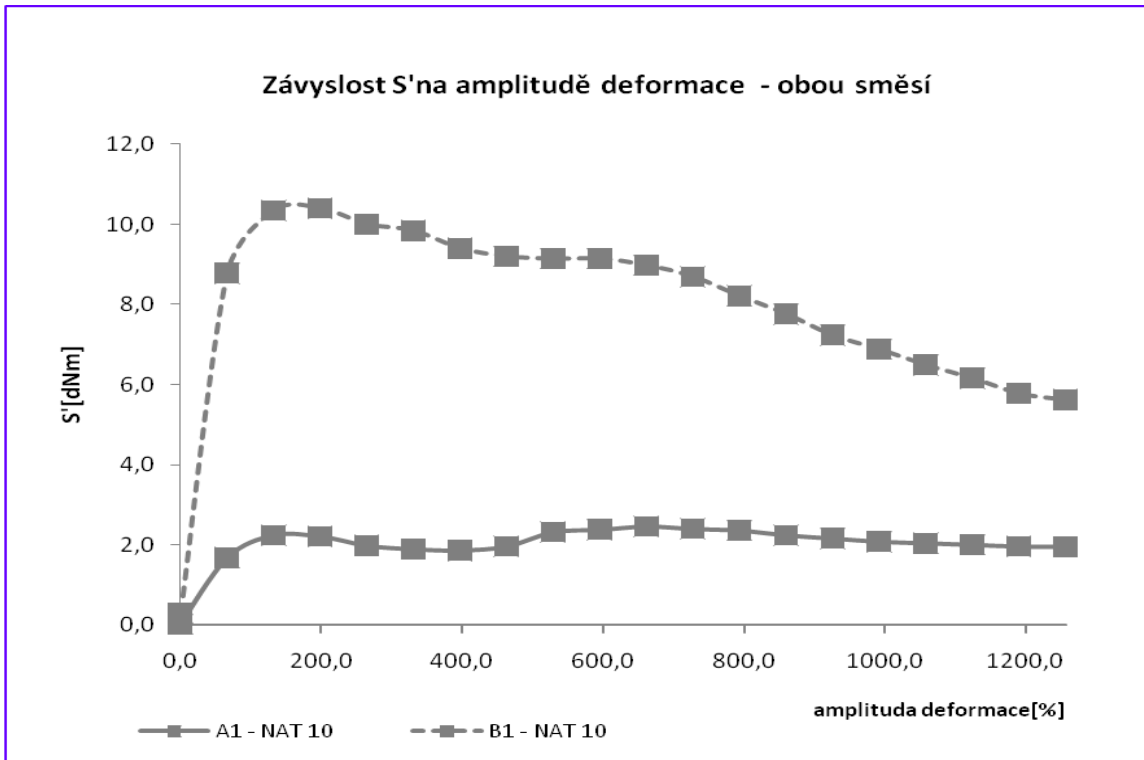
Vzorek kaučuku se vysekl na vysekávači Cutter 2000 M (má tvar kolečka cca. 5 g). Po uzavření dutiny se 1 minutu vzorek přehřívá a následně je měřen krouticí moment, který je přenášen přes vzorek ze spodní oscilující části do horní části, která je opatřena senzorem. Senzor změnu krouticího momentu zaznamenává a software, který je součástí zařízení RPA 2000 vyhodnotí měřené veličiny. [11,21]

Teplota může být měněna během testu, nebo se může udržovat na konstantní hodnotě. Přístroj lze využít ke stanovení reologického (tokového) chování kaučuků, kontrole jejich kvality a předpovědi zpracovatelských problémů, k měření vulkanizačních charakteristik kaučukových směsí či testování dynamické únavy pryže.

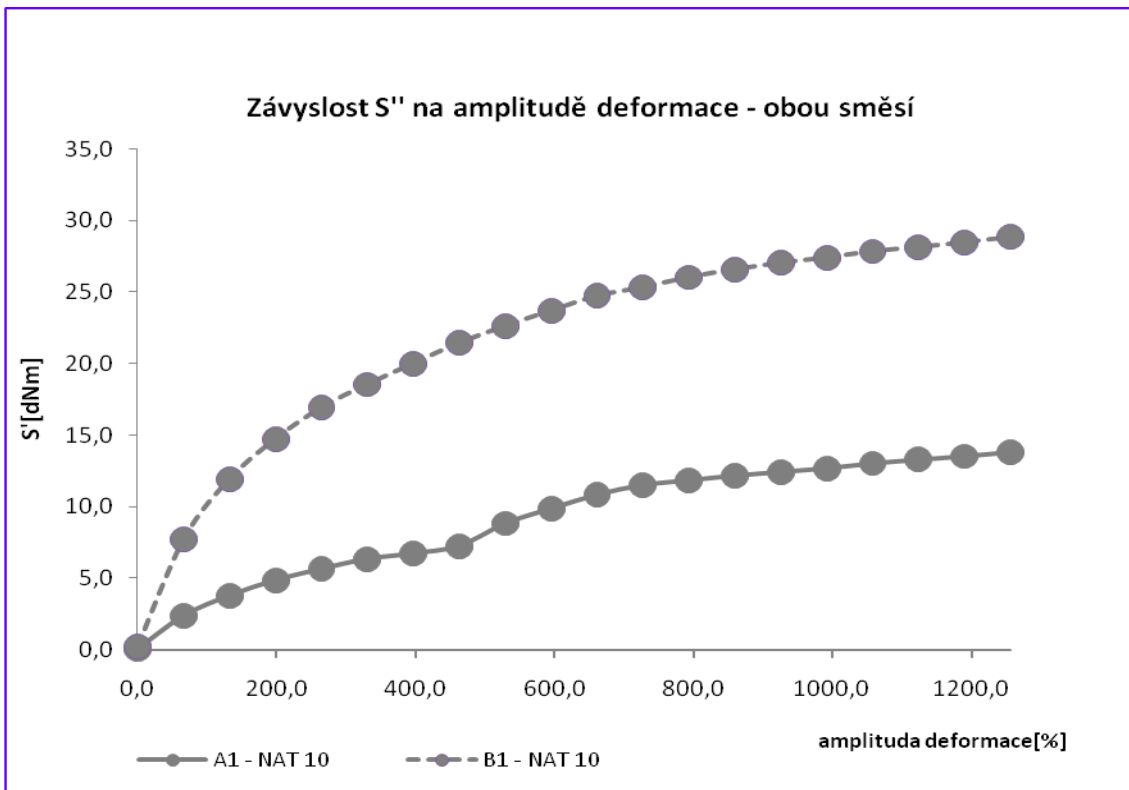
## 6.1 Naměřené hodnoty jednotlivých směsí a jejich porovnání

Tabulka 12 Naměřené hodnoty směsí z kaučuku NAT 10

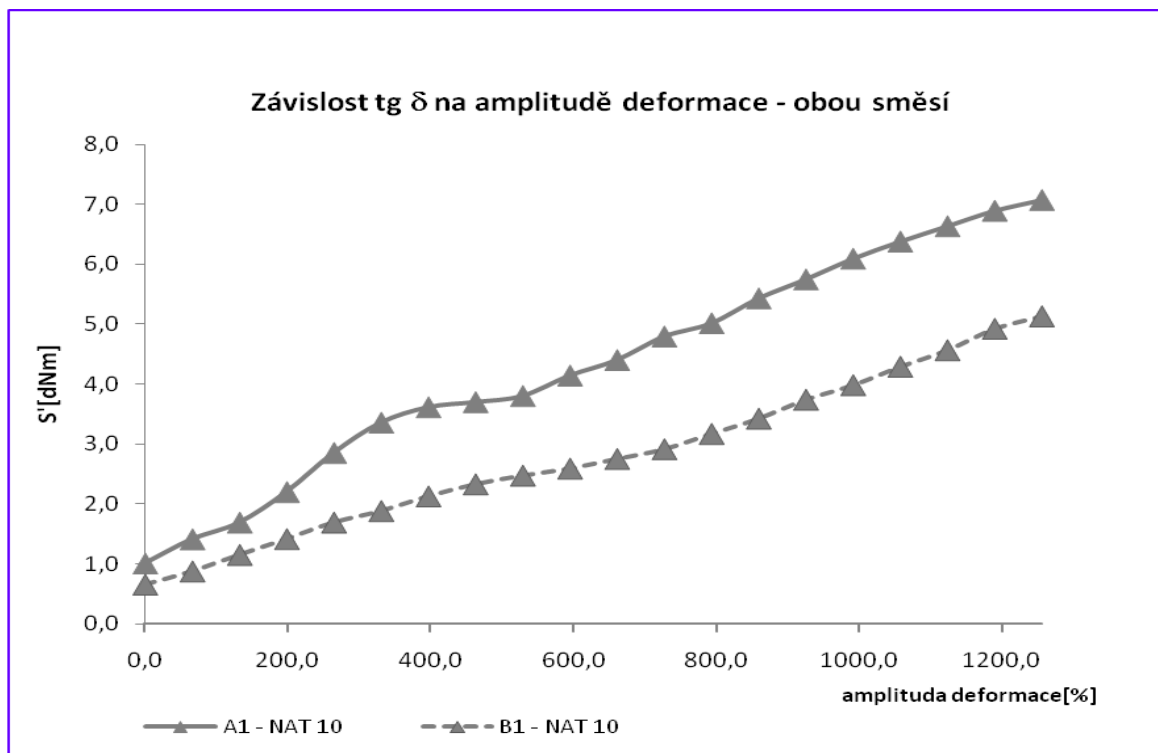
A1 - NAT 10					B1 - NAT 10			
Úhel def. [%]	S'' [dNm]	S' [dNm]	tg δ	S* [dNm]	S'' [dNm]	S' [dNm]	tg δ	S* [dNm]
0,1								
0,700	0,02	0,02	1,0000	0,03	0,19	0,29	0,6552	0,35
66,768	2,36	1,68	1,4048	2,85	7,70	8,78	0,8770	11,68
132,837	3,77	2,24	1,6830	4,18	11,92	10,34	1,1528	15,70
198,905	4,85	2,21	2,1946	5,15	14,73	10,40	1,4163	17,78
264,974	5,64	1,98	2,8485	5,83	16,92	10,00	1,6920	19,39
331,042	6,34	1,89	3,3545	6,34	18,54	9,84	1,8841	20,57
397,111	6,72	1,86	3,6129	6,76	20,00	9,40	2,1277	21,87
463,179	7,25	1,96	3,6990	7,05	21,44	9,20	2,3304	23,27
529,247	8,82	2,32	3,8017	7,94	22,62	9,14	2,4748	24,40
595,316	9,86	2,38	4,1429	9,91	23,69	9,14	2,5919	25,39
661,384	10,83	2,46	4,4024	11,06	24,72	8,98	2,7528	26,30
727,453	11,51	2,40	4,7958	11,77	25,33	8,69	2,9148	26,78
793,521	11,84	2,36	5,0169	12,07	26,03	8,21	3,1705	27,30
859,589	12,17	2,24	5,4330	12,39	26,58	7,76	3,4253	27,69
925,658	12,42	2,16	5,7500	12,66	27,04	7,23	3,7400	27,99
991,726	12,68	2,08	6,0962	12,89	27,40	6,88	3,9826	28,25
1057,795	13,02	2,04	6,3824	13,19	27,84	6,49	4,2897	28,58
1123,863	13,28	2,00	6,6400	13,43	28,13	6,16	4,5666	28,80
1189,932	13,52	1,96	6,8980	13,66	28,46	5,78	4,9239	29,04
1256,000	13,80	1,95	7,0769	13,94	28,84	5,62	5,1317	29,38



Graf 10 Naměřené elastické hodnoty - směsí A + B - NAT 10

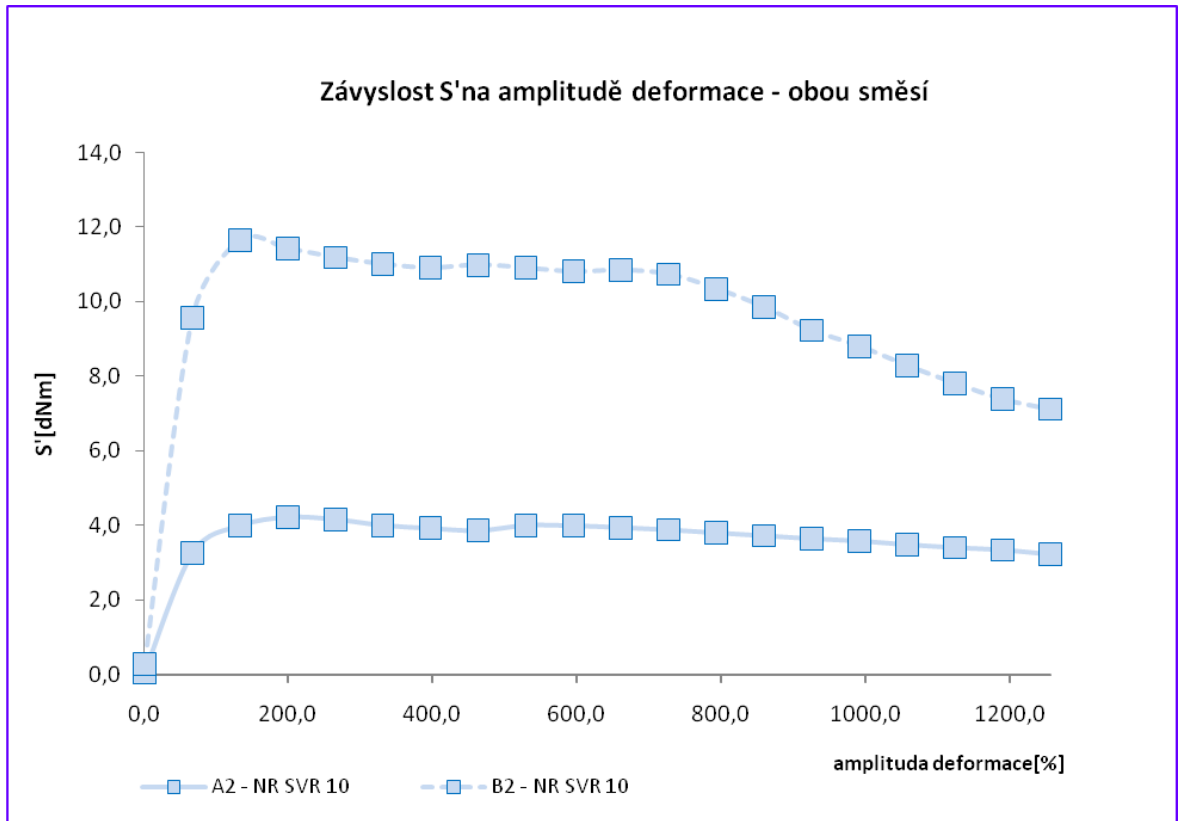


Graf 11 Naměřené viskózní hodnoty - směsí A + B - NAT 10

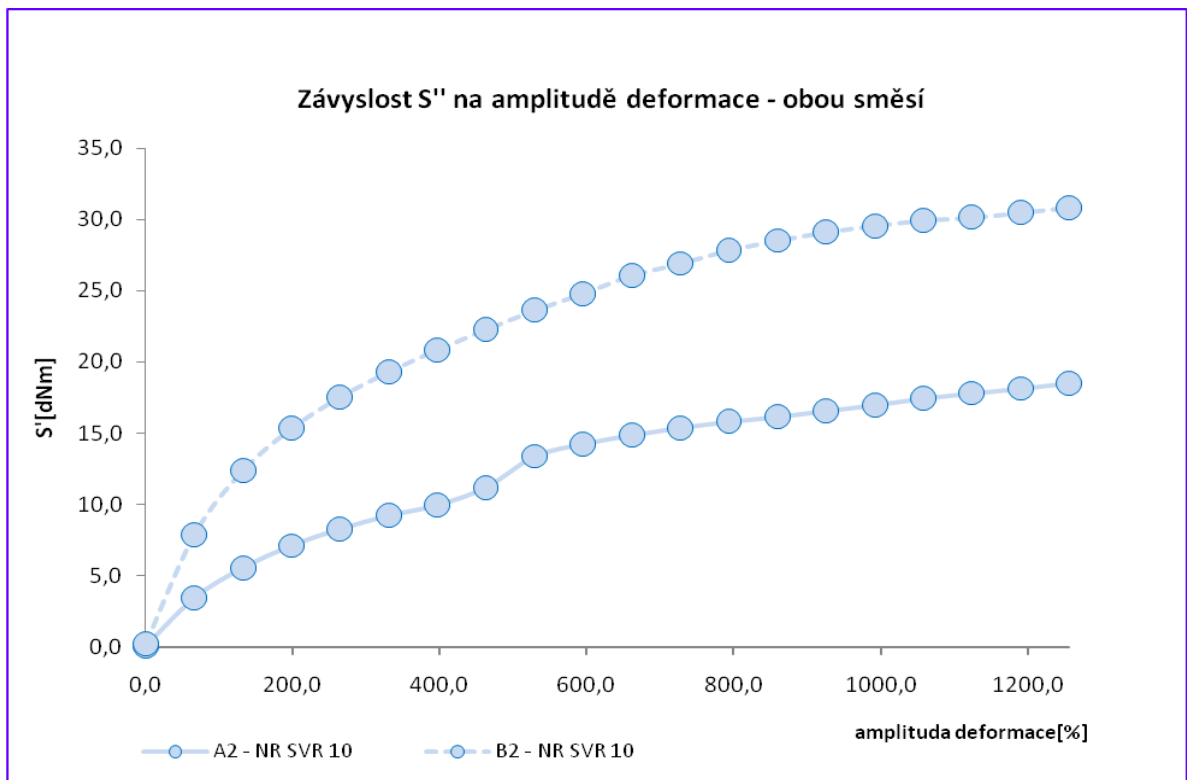

 Graf 12 Naměřené hodnoty  $\text{tg } \delta$  - směsí A + B - NAT 10

Tabulka 13 Naměřené hodnoty směsí z kaučuku NR SVR 10

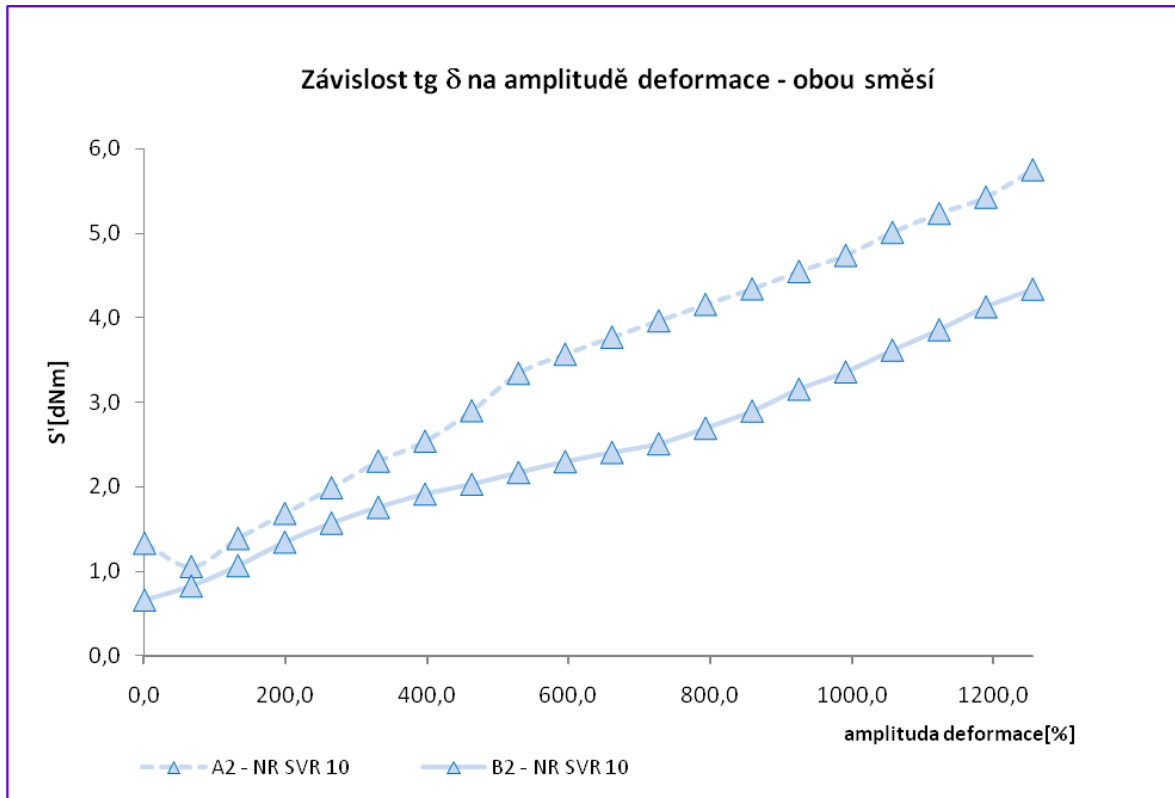
Úhel def. [%]	Směs A2 - NR SVR 10				Směs B2 - NR SVR 10			
	S'' [dNm]	S' [dNm]	tg $\delta$	S* [dNm]	S'' [dNm]	S' [dNm]	tg $\delta$	S* [dNm]
0,1								
0,700	0,03	0,04	1,3333	0,05	0,19	0,29	0,6552	0,35
66,768	3,43	3,25	1,0554	4,73	7,87	9,57	0,8224	12,39
132,837	5,55	3,99	1,3910	6,84	12,37	11,64	1,0627	16,76
198,905	7,11	4,22	1,6848	8,27	15,33	11,42	1,3424	18,96
264,974	8,28	4,16	1,9904	9,27	17,53	11,18	1,5680	20,54
331,042	9,22	4,00	2,3050	10,05	19,31	11,00	1,7555	21,81
397,111	9,96	3,92	2,5408	10,70	20,85	10,90	1,9128	23,18
463,179	11,20	3,86	2,9016	11,34	22,27	10,98	2,0282	24,49
529,247	13,38	4,00	3,3450	13,97	23,62	10,90	2,1670	25,83
595,316	14,25	3,99	3,5714	14,83	24,80	10,80	2,2963	27,02
661,384	14,87	3,94	3,7741	15,38	26,07	10,84	2,4050	28,24
727,453	15,39	3,88	3,9665	15,87	26,91	10,73	2,5079	28,98
793,521	15,81	3,80	4,1605	16,26	27,84	10,34	2,6925	29,70
859,589	16,16	3,72	4,3441	16,58	28,52	9,85	2,8954	30,17
925,658	16,57	3,64	4,5522	16,97	29,12	9,23	3,1549	30,55
991,726	16,98	3,58	4,7430	17,35	29,56	8,80	3,3591	30,84
1057,795	17,45	3,48	5,0144	17,79	29,95	8,28	3,6171	31,07
1123,863	17,81	3,40	5,2382	18,13	30,14	7,81	3,8592	31,13
1189,932	18,14	3,34	5,4311	18,44	30,48	7,38	4,1301	31,36
1256,000	18,53	3,22	5,7547	18,81	30,85	7,11	4,3390	31,66



Graf 13 Naměřené elastické hodnoty - směsí A + B – NR SVR 10



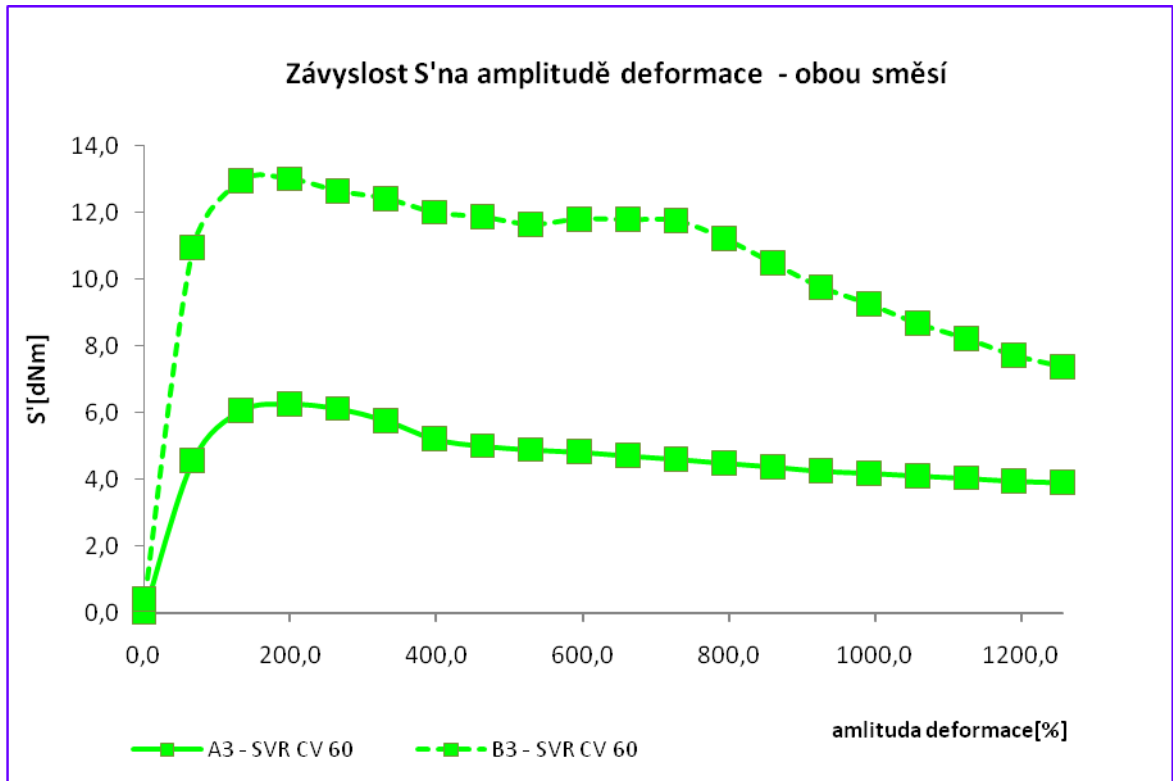
Graf 14 Naměřené viskózní hodnoty - směsí A + B NR SVT 10



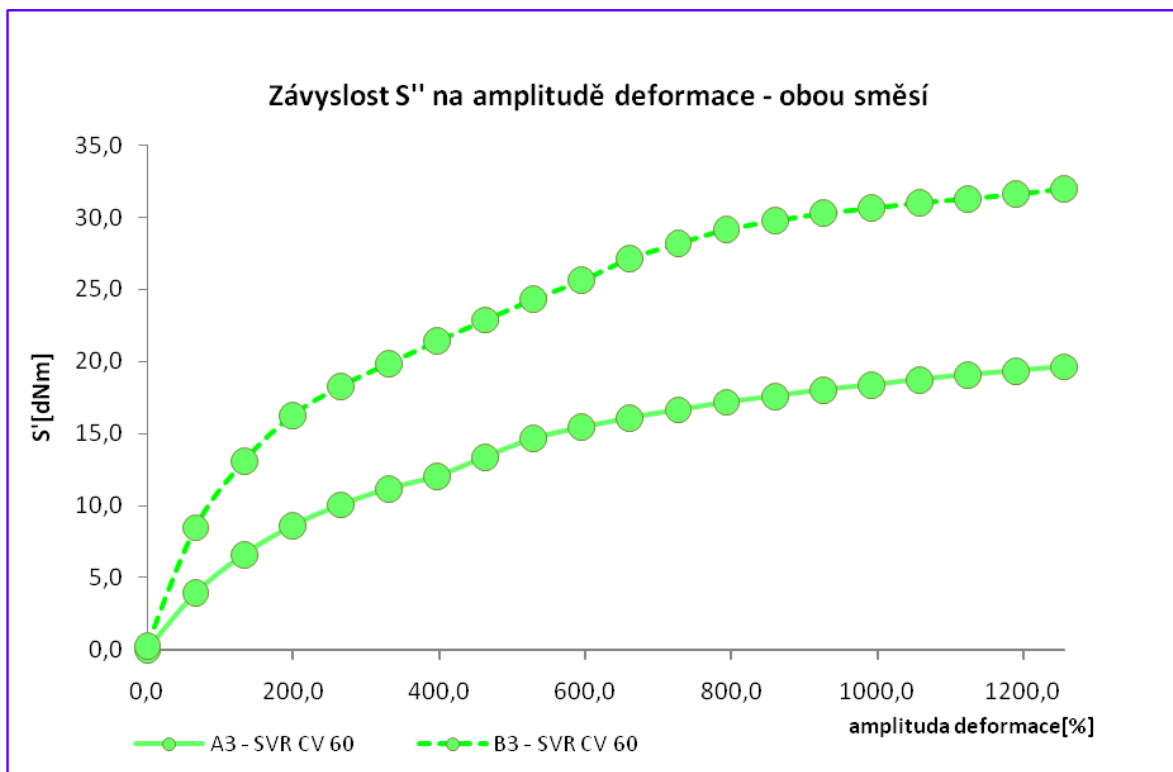
Graf 15 Naměřené hodnoty tg δ - směsí A + B NR SVR 10

Tabulka 14 Naměřené hodnoty směsí z kaučuku NR SVR 10

Úhel def. [%]	A3 - SVR CV 60				B3 - SVR CV 60			
	S'' [dNm]	S' [dNm]	tg δ	S* [dNm]	S'' [dNm]	S' [dNm]	tg δ	S* [dNm]
0,1								
0,700	0,02	0,04	2,0000	0,04	0,27	0,42	0,6429	0,50
66,768	3,93	4,57	0,8600	6,03	8,47	10,94	0,7742	13,84
132,837	6,61	6,06	1,0908	8,97	13,07	12,94	1,0100	18,39
198,905	8,59	6,26	1,3722	10,63	16,25	13,00	1,2500	20,69
264,974	10,05	6,12	1,6422	11,77	18,27	12,64	1,4454	21,72
331,042	11,18	5,76	1,9410	12,58	19,86	12,41	1,6003	22,82
397,111	12,04	5,21	2,3109	13,12	21,40	12,00	1,7833	24,08
463,179	13,37	5,00	2,6740	14,27	22,87	11,86	1,9283	25,39
529,247	14,64	4,89	2,9939	15,44	24,31	11,64	2,0885	26,77
595,316	15,42	4,82	3,1992	16,16	25,61	11,80	2,1703	28,10
661,384	16,08	4,71	3,4140	16,76	27,13	11,78	2,3031	29,59
727,453	16,64	4,61	3,6095	17,27	28,18	11,75	2,3983	30,53
793,521	17,16	4,49	3,8218	17,74	29,15	11,21	2,6004	31,23
859,589	17,59	4,38	4,0160	18,13	29,75	10,48	2,8387	31,54
925,658	18,03	4,25	4,2424	18,52	30,28	9,76	3,1025	31,82
991,726	18,36	4,19	4,3819	18,83	30,63	9,25	3,3114	31,99
1057,795	18,74	4,11	4,5596	19,19	31,02	8,67	3,5779	32,21
1123,863	19,07	4,04	4,7203	19,49	31,29	8,22	3,8066	32,35
1189,932	19,34	3,95	4,8962	19,74	31,61	7,72	4,0946	32,54
1256,000	19,63	3,91	5,0205	20,02	31,98	7,38	4,3333	32,82

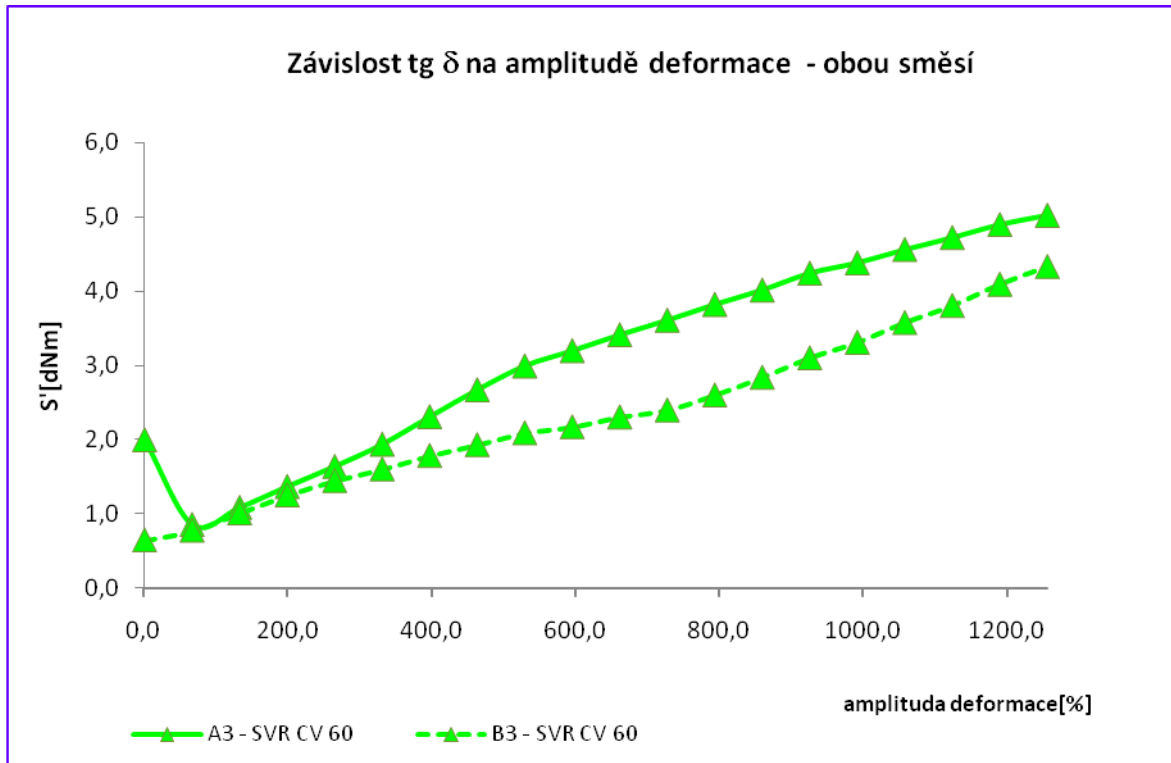


Graf 16 Naměřené elastické hodnoty - směsí A + B NR SVR CV 60



Graf 17 Naměřené viskózní hodnoty - směsí A + B SVR CV 60

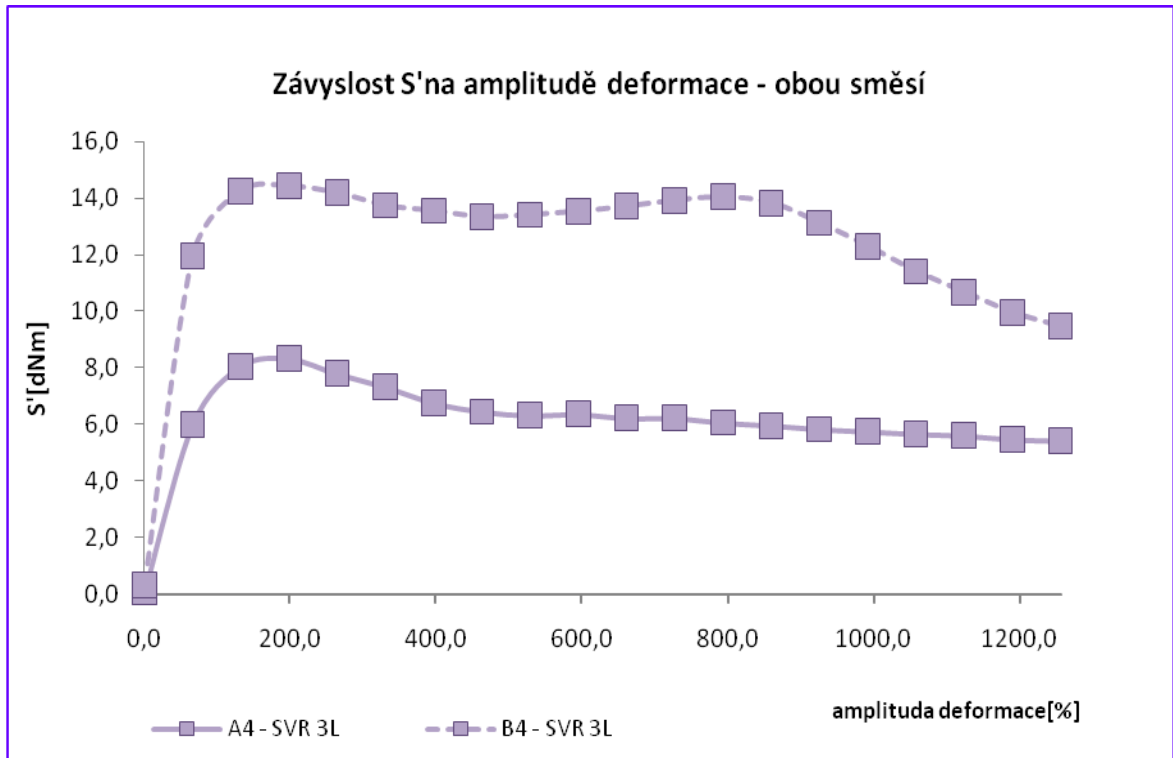




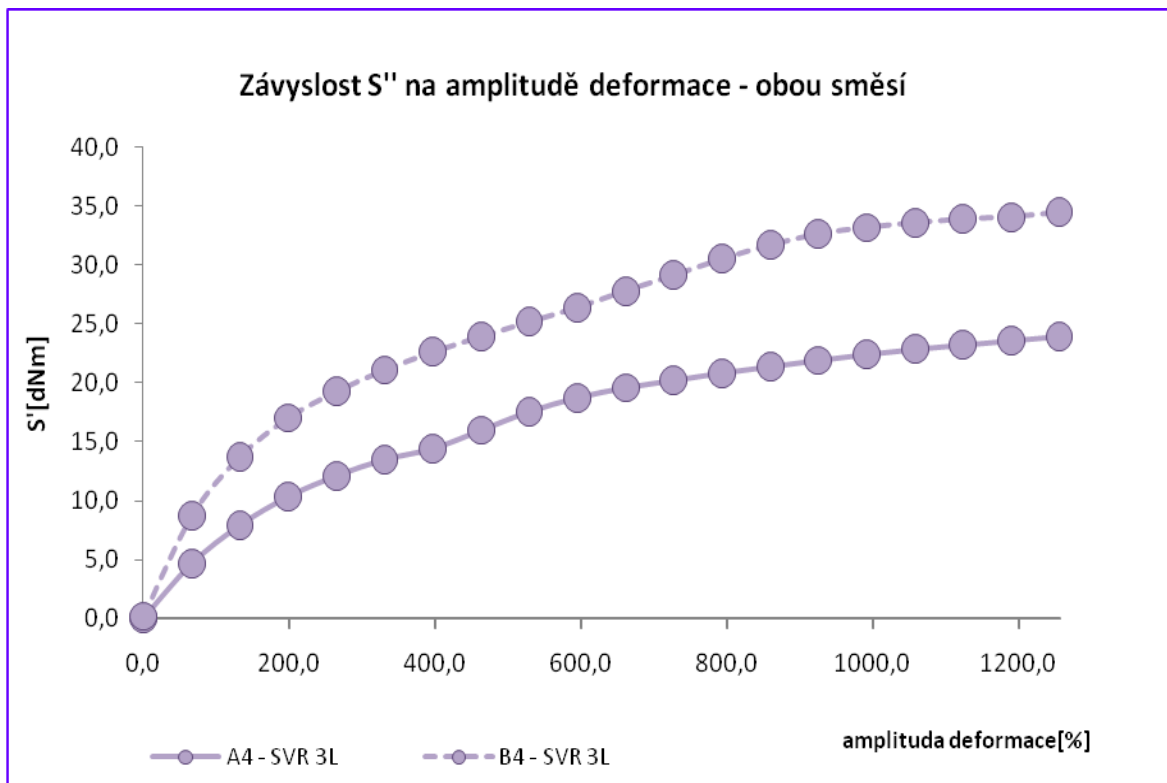
Graf 18 Naměřené hodnoty  $\text{tg } \delta$  - směsí A + B SVR CV 60

Tabulka 15 Naměřené hodnoty směsí z kaučuku SVR 3L

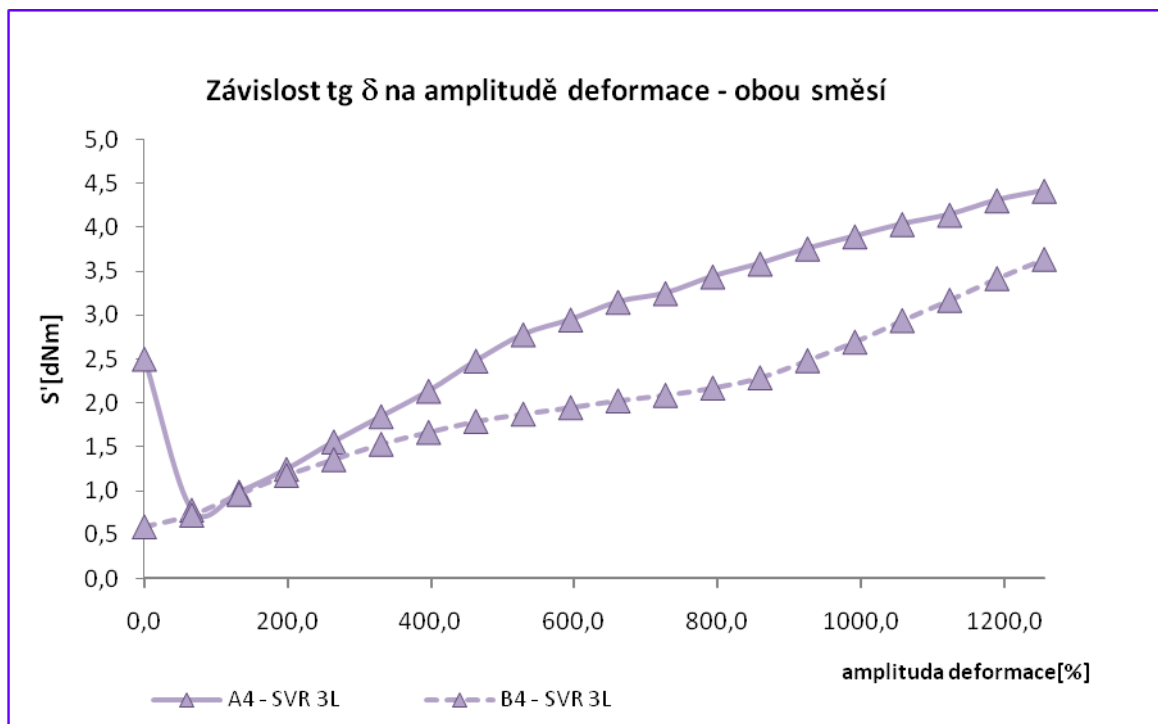
Úhel def. [%]	A4 - SVR 3L				B4 - SVR 3L			
	S'' [dNm]	S' [dNm]	tg $\delta$	S* [dNm]	S'' [dNm]	S' [dNm]	tg $\delta$	S* [dNm]
0,1								
0,700	0,02	0,05	2,5000	0,05	0,19	0,32	0,5938	0,37
66,768	4,66	6,00	0,7767	7,60	8,70	11,97	0,7268	14,80
132,837	7,92	8,06	0,9826	11,30	13,73	14,25	0,9635	19,78
198,905	10,34	8,32	1,2428	13,27	17,02	14,42	1,1803	21,92
264,974	12,12	7,79	1,5558	14,43	19,26	14,18	1,3583	23,31
331,042	13,50	7,32	1,8443	15,31	21,09	13,74	1,5349	24,64
397,111	14,42	6,76	2,1331	15,99	22,61	13,55	1,6686	25,86
463,179	15,98	6,45	2,4775	17,27	23,92	13,34	1,7931	26,92
529,247	17,56	6,32	2,7785	18,72	25,18	13,41	1,8777	28,04
595,316	18,75	6,36	2,9481	19,84	26,39	13,53	1,9505	29,22
661,384	19,59	6,22	3,1495	20,60	27,81	13,71	2,0284	30,66
727,453	20,21	6,22	3,2492	21,15	29,12	13,92	2,0920	32,17
793,521	20,84	6,06	3,4389	21,70	30,51	14,04	2,1731	33,59
859,589	21,38	5,96	3,5872	22,20	31,68	13,83	2,2907	34,57
925,658	21,91	5,83	3,7581	22,67	32,63	13,12	2,4870	35,17
991,726	22,41	5,75	3,8974	23,14	33,17	12,30	2,6967	35,38
1057,795	22,85	5,66	4,0371	23,54	33,57	11,41	2,9422	35,45
1123,863	23,21	5,60	4,1446	23,88	33,89	10,68	3,1732	35,53
1189,932	23,57	5,47	4,3090	24,20	34,07	9,96	3,4207	35,49
1256,000	23,94	5,42	4,4170	24,55	34,46	9,47	3,6389	35,74



Graf 19 Naměřené elastické hodnoty - směsi A + B

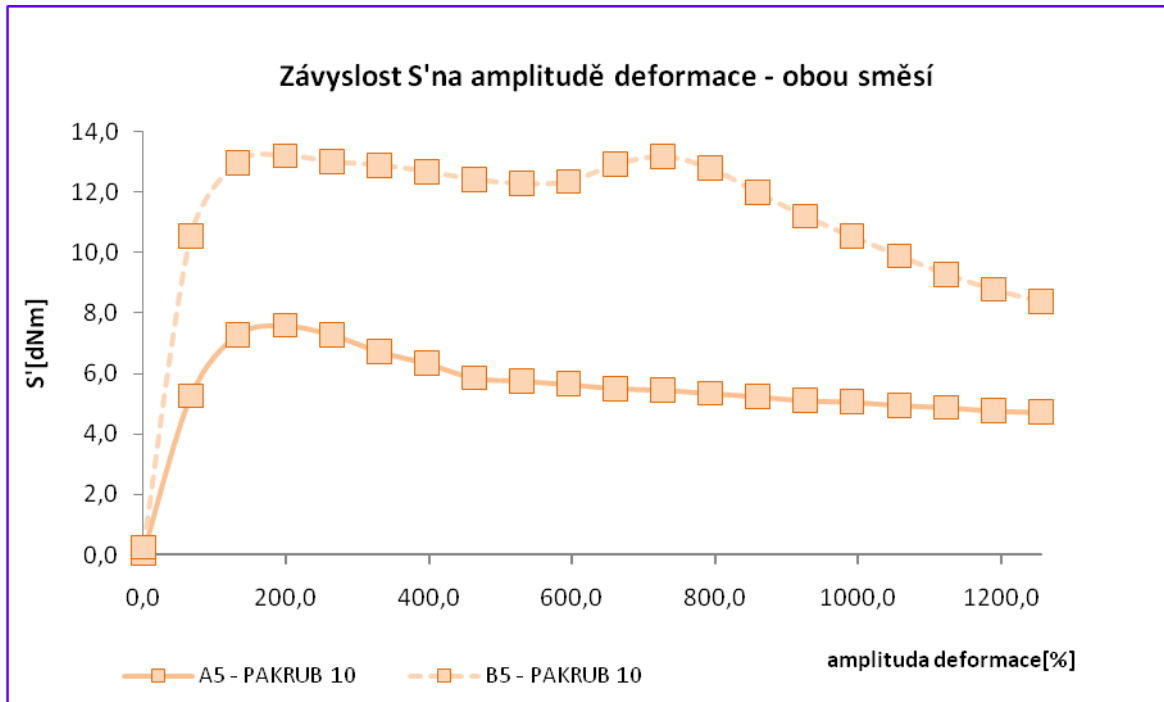


Graf 20 Naměřené viskózní hodnoty - směsi A + B

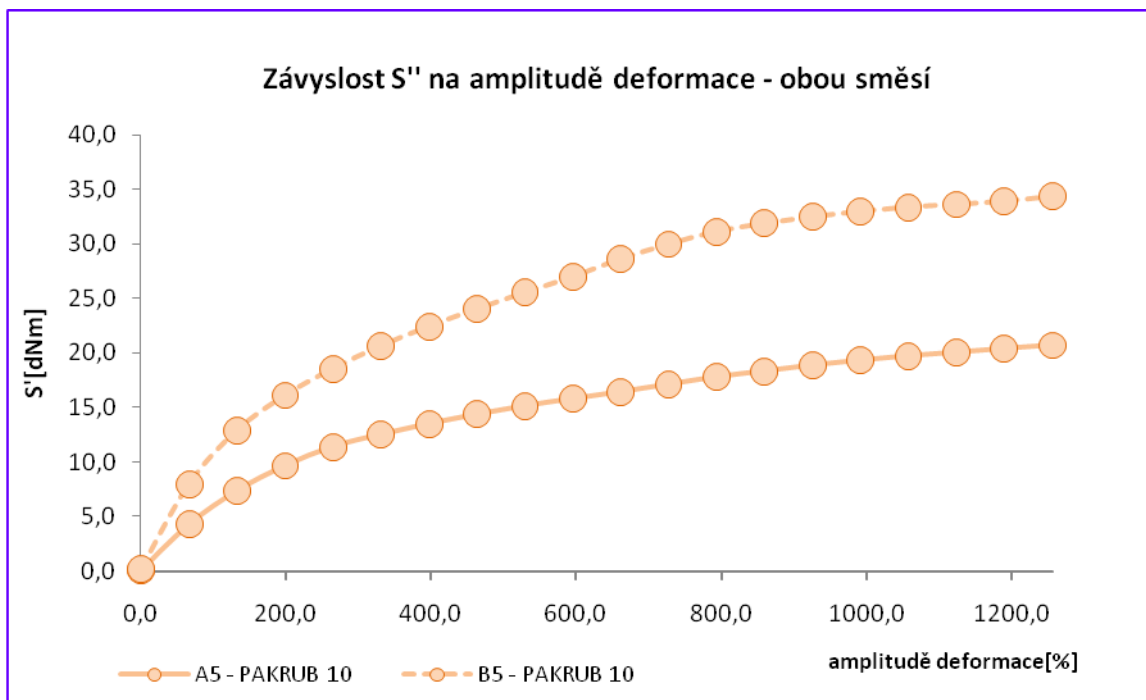

 Graf 21 Naměřené hodnoty  $\text{tg } \delta$  - směsí - směsí A + B

Tabulka 16 Naměřené hodnoty směsí z kaučuku

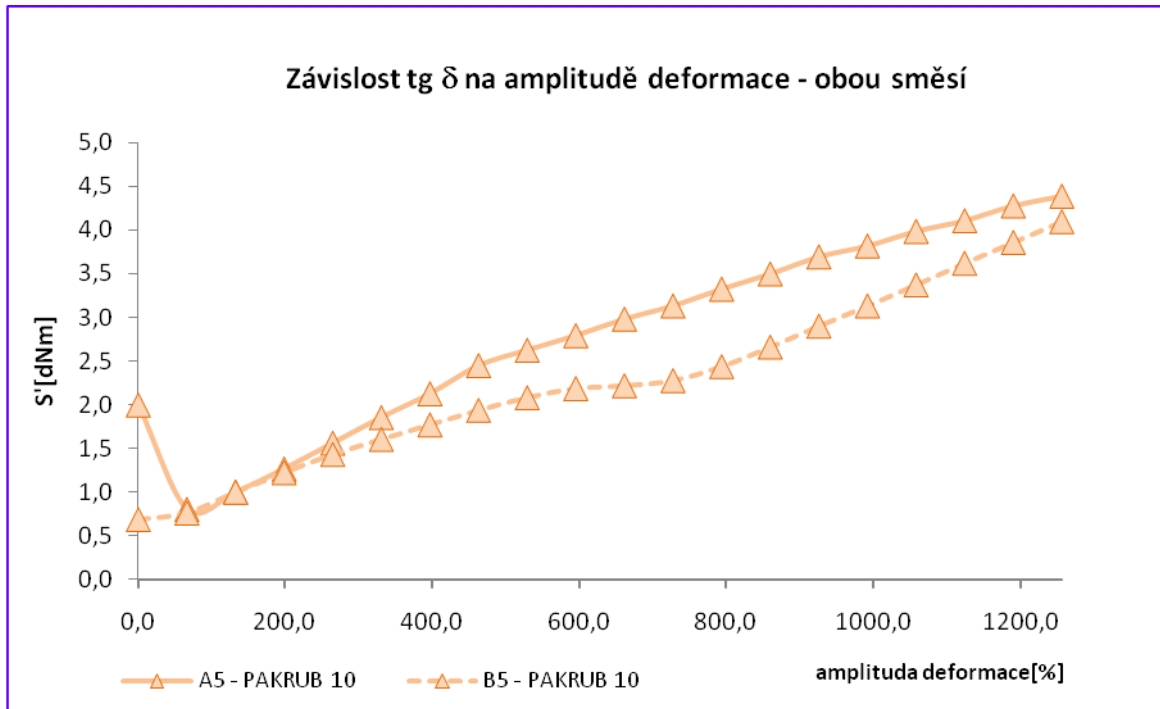
Úhel def. [%]	A5 - PAKRUB 10				B5 - PAKRUB 10			
	S'' [dNm]	S' [dNm]	tg $\delta$	S* [dNm]	S'' [dNm]	S' [dNm]	tg $\delta$	S* [dNm]
0,1								
0,700	0,03	0,06	2,0000	0,07	0,17	0,25	0,6800	0,30
66,768	4,26	5,26	0,8099	6,77	7,98	10,55	0,7564	13,22
132,837	7,34	7,29	1,0069	10,35	12,90	12,98	0,9938	18,30
198,905	9,64	7,59	1,2701	12,27	16,10	13,20	1,2197	20,37
264,974	11,38	7,28	1,5632	13,51	18,55	13,00	1,4269	22,22
331,042	12,50	6,73	1,8574	14,20	20,64	12,89	1,6012	23,86
397,111	13,49	6,34	2,1278	14,91	22,42	12,68	1,7681	25,34
463,179	14,35	5,86	2,4488	15,50	24,02	12,42	1,9340	26,73
529,247	15,12	5,76	2,6250	16,18	25,53	12,28	2,0790	28,22
595,316	15,77	5,65	2,7912	16,75	26,97	12,35	2,1838	29,67
661,384	16,41	5,51	2,9782	17,31	28,60	12,91	2,2153	31,38
727,453	17,09	5,46	3,1300	17,94	29,96	13,17	2,2749	32,73
793,521	17,77	5,35	3,3215	18,56	31,11	12,78	2,4343	33,64
859,589	18,31	5,24	3,4943	19,05	31,85	11,98	2,6586	34,03
925,658	18,85	5,11	3,6888	19,53	32,47	11,20	2,8991	34,35
991,726	19,30	5,06	3,8142	19,95	32,96	10,53	3,1301	34,60
1057,795	19,70	4,95	3,9798	20,31	33,35	9,89	3,3721	34,79
1123,863	20,02	4,88	4,1025	20,61	33,60	9,28	3,6207	34,86
1189,932	20,37	4,77	4,2704	20,92	33,89	8,78	3,8599	35,01
1256,000	20,68	4,72	4,3814	21,21	34,33	8,38	4,0967	35,33



Graf 22 Naměřené elastické hodnoty. - směsí A + B

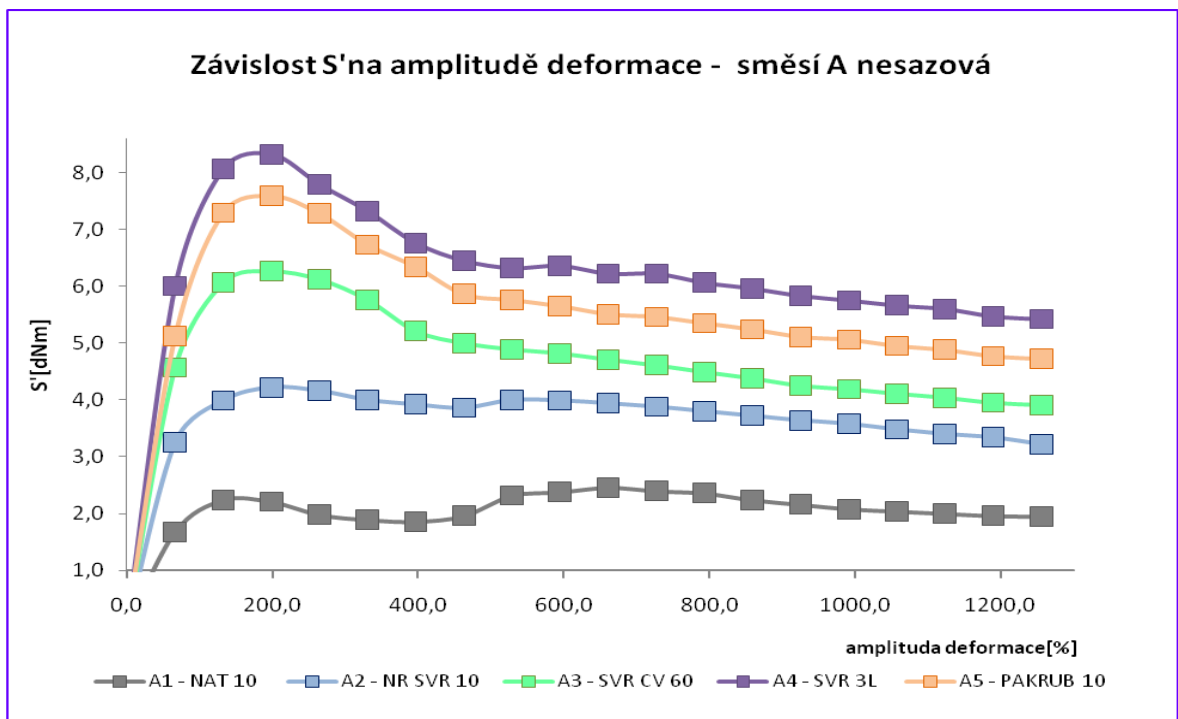


Graf 23 Naměřené viskózní hodnoty - - směsí A + B

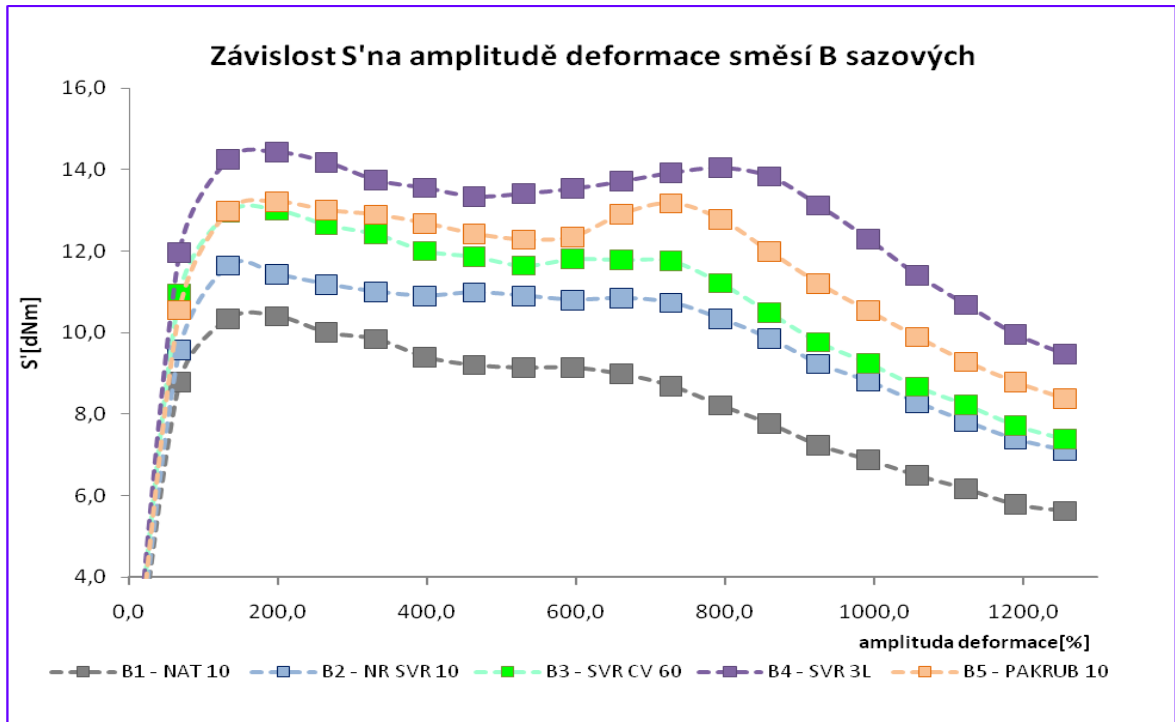


Graf 24 Naměřené hodnoty  $\text{tg } \delta$  - směsí - směsí A + B

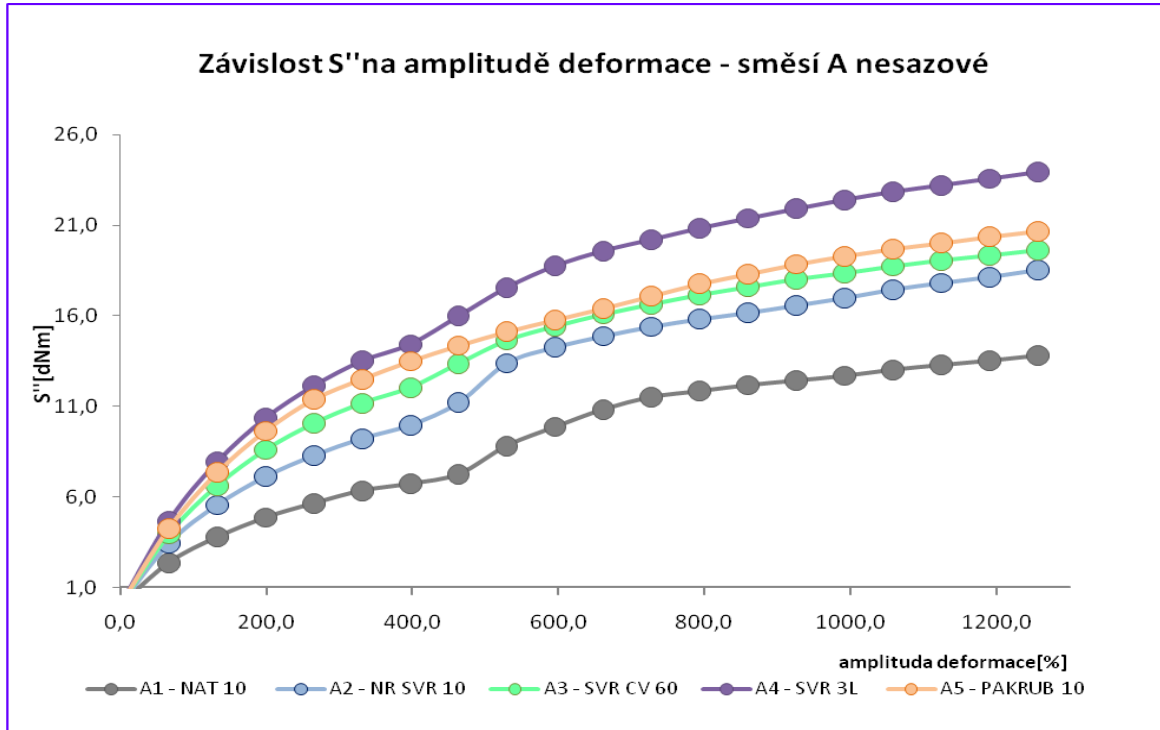
## 6.2 Porovnání všech směsí



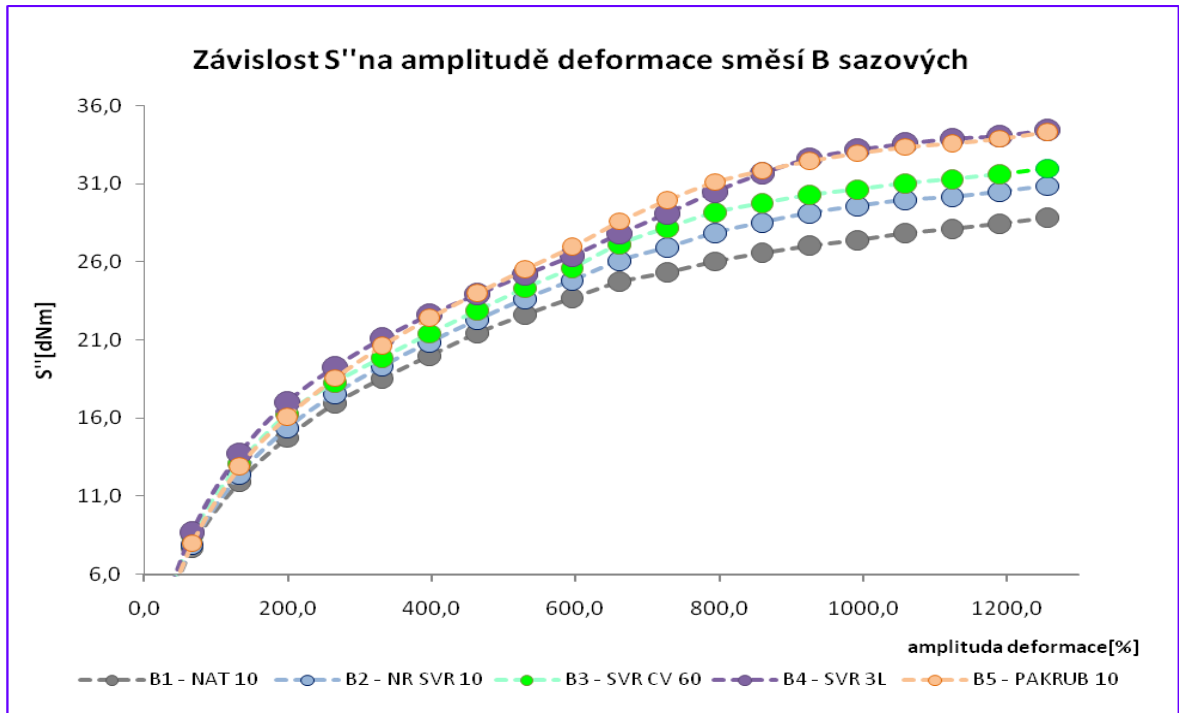
Graf 25 Naměřené elastické hodnoty. - směsí A - nesazové



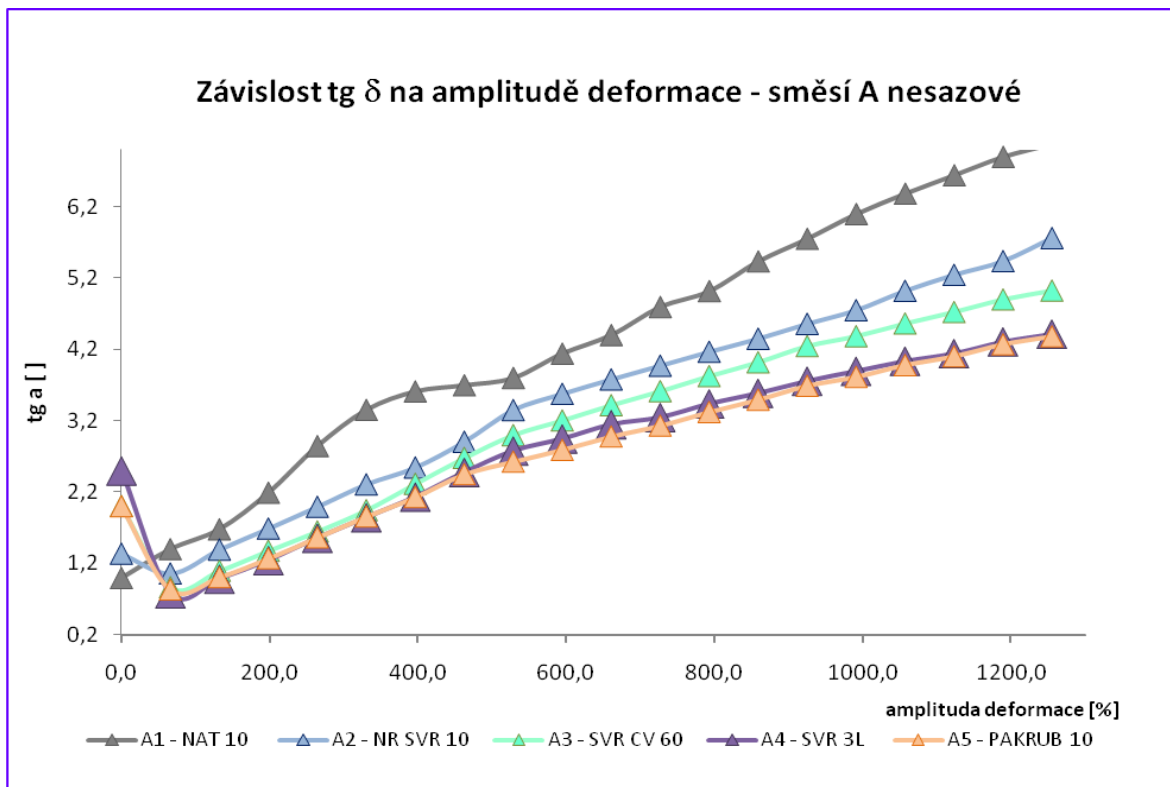
Graf 26 Naměřené elastické hodnoty - směsí B - sazové



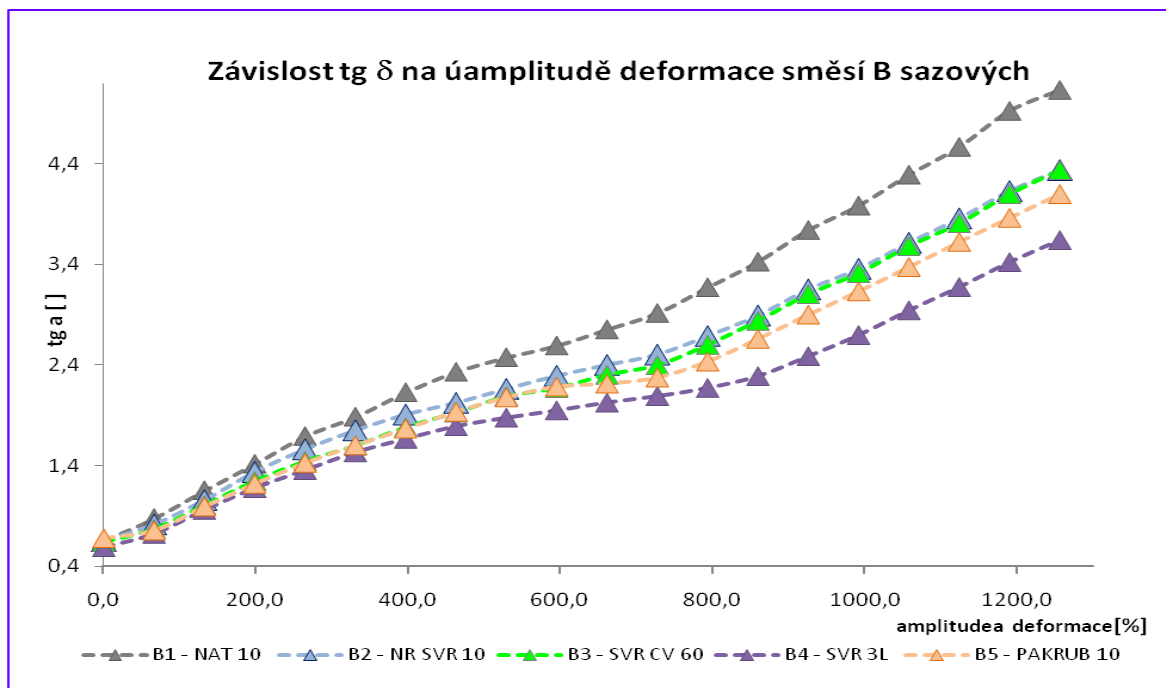
Graf 27 Naměřené viskózní hodnoty - směsí A – nesazové



Graf 28 Naměřené viskózní hodnoty - směsí B - sazové



Graf 29 Naměřené hodnoty  $tg \delta$  - směsí A - nesazové

Graf 30 Naměřené hodnoty  $\text{tg } \delta$  - směsí B - sazové

### 6.3 Vyhodnocení výsledků na RPA:

Naměřené hodnoty byly vyneseny do grafů. Křivky modulů  $S'$  v závislosti na amplitudě deformace u sazových směsí jsou vždy posazeny výše než křivky pro směsí nesazové, což je způsobeno ztužujícím účinkem sazí. Co se týká zpracovatelnosti, opět vykazuje nejlepší výsledek – tj. nejnižší hodnoty  $S'$  směs s kaučukem NAT 10 č. 22. Nejvyšší hodnoty  $S'$  byly naměřeny u směsi s kaučukem SVR 3L, takže tento by měl být nejhůře zpracovatelný.

Hodnoty viskozitního modulu  $S''$  v závislosti na amplitudě deformace vykazují stejné trendy, ale hodnoty jsou posunuty výše proti hodnotám elastického modulu  $S'$ . Je zajímavé, že křivky vykazují 2 maxima a to při 100% a kolem 800% amplitudy deformace.

Hodnota  $\text{tg } \delta$  je dána podílem viskozitního a elastického modulu, takže můžeme uvažovat, že čím vyšší je hodnota  $\text{tg } \delta$ , tím snazší bude zpracovatelnost směsi.

Z průběhu křivek závislosti  $\text{tg } \delta$  na amplitudě deformace nesazové směsi je patrné, že nejnižších hodnot dosahují směsi s kaučukem SVR 3L a PAKRUB 10, nejvyšších hodnot dosahuje NAT 10, který je dle měření viskozity Mooney, nejlépe zpracovatelný.

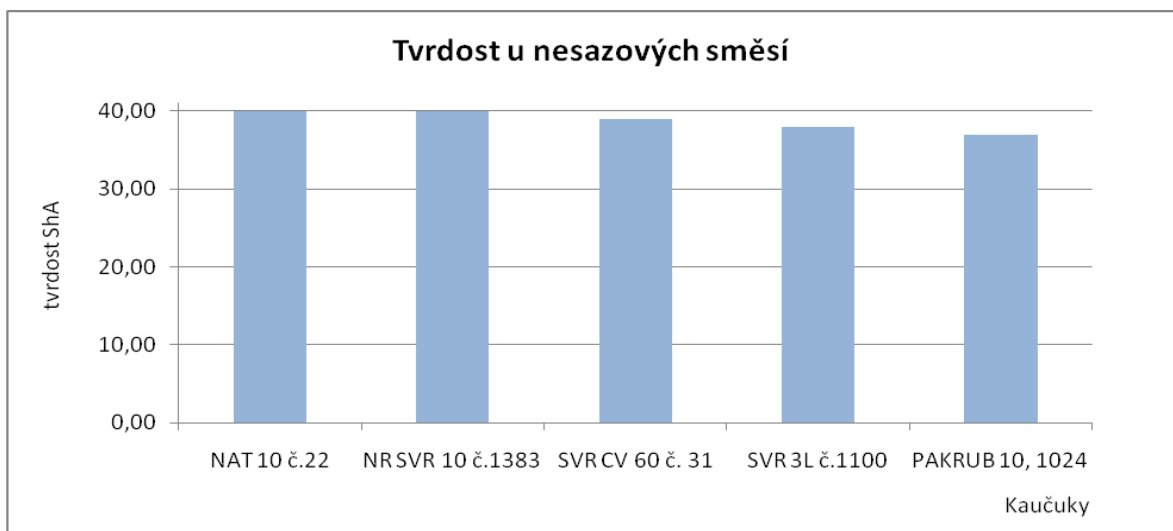
U sazových směsí je situace obdobná, směs s kaučukem SVR 3L, který měl nejvyšší viskozitu Mooney, vykazuje nejnižší hodnoty  $\text{tg } \delta$  a měl by tedy být nejhůře zpracovatelný.



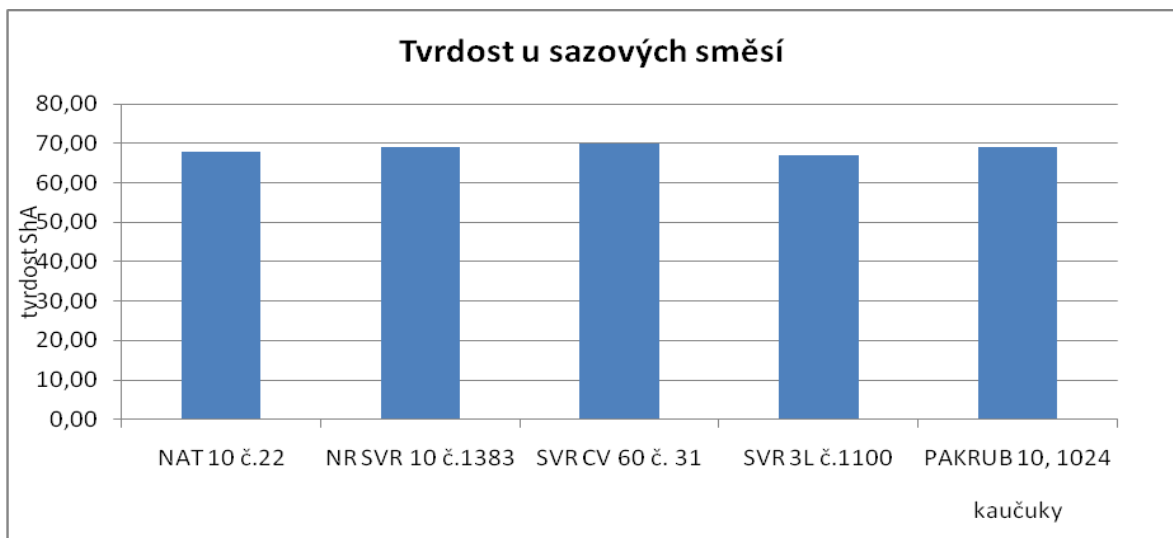
## 7 FYZIKÁLNĚ MECHANICKÉ VLASTNOSTI

Tabulka 17 Naměřené hodnoty tvrdosti

směs	A 1	A 2	A 3	A 4	A 5
kaučuk	NAT 10 č.22	NR SVR 10 č.1383	SVR CV 60 č. 31	SVR 3L č.1100	PAKRUB 10, 1024
tvrdost[ShA]	40,00	40,00	39,00	38,00	37,00
směs	B 1	B 2	B 3	B	A 5
tvrdost[ShA]	68,00	69,00	70,00	67,00	69,00



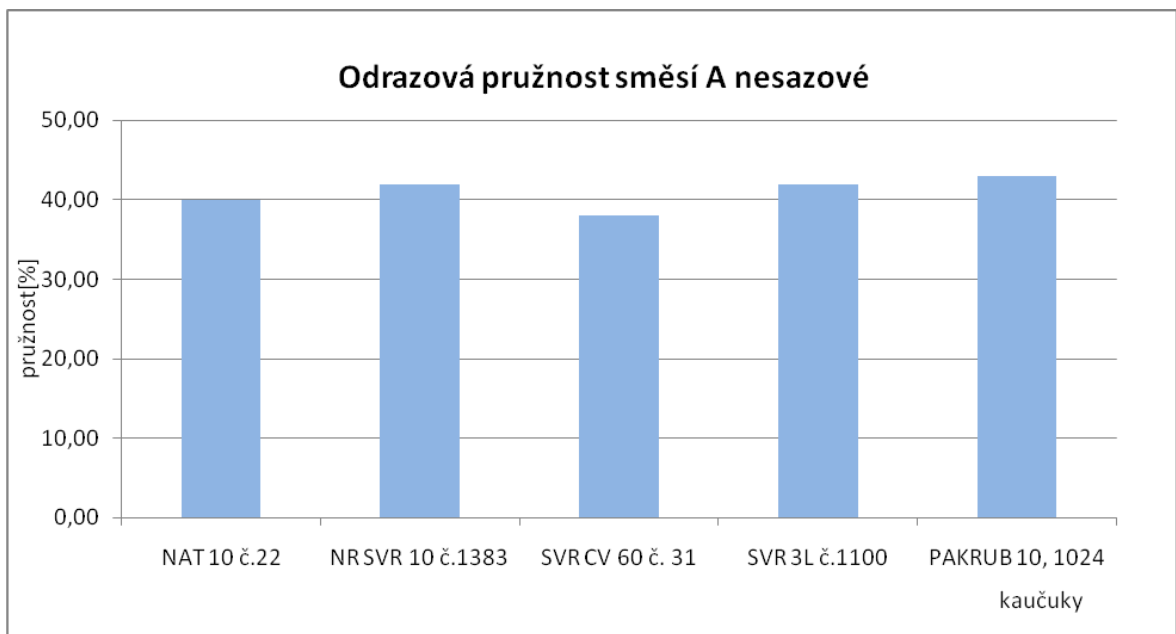
Graf 31 Srovnání hodnot tvrdosti směs A



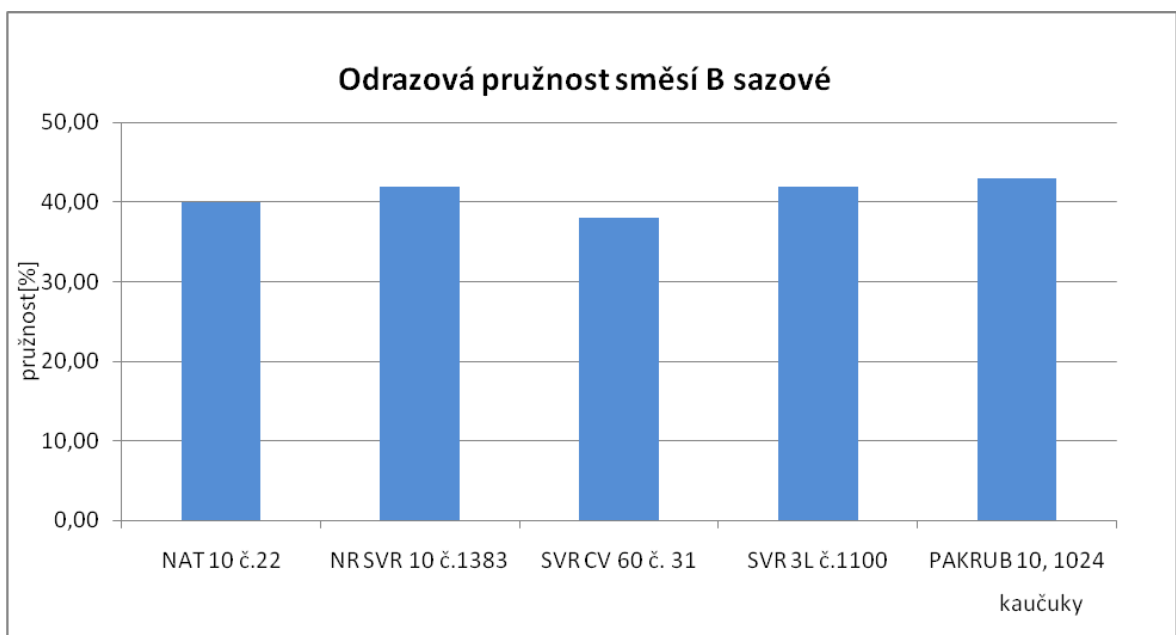
Graf 32 Srovnání hodnot tvrdosti směs B

Tabulka 18 Naměřené hodnoty odrazové pružnosti

směs	A 1	A 2	A 3	A 4	A 5
kaučuk	NAT 10 č.22	NR SVR 10 č.1383	SVR CV 60 č. 31	SVR 3L č.1100	PAKRUB 10, 1024
Elastičnost	74,00	75,00	74,00	75,00	71,00
směs	B 1	B 2	B 3	B	A 5
Elastičnost	40,00	42,00	38,00	42,00	43,00



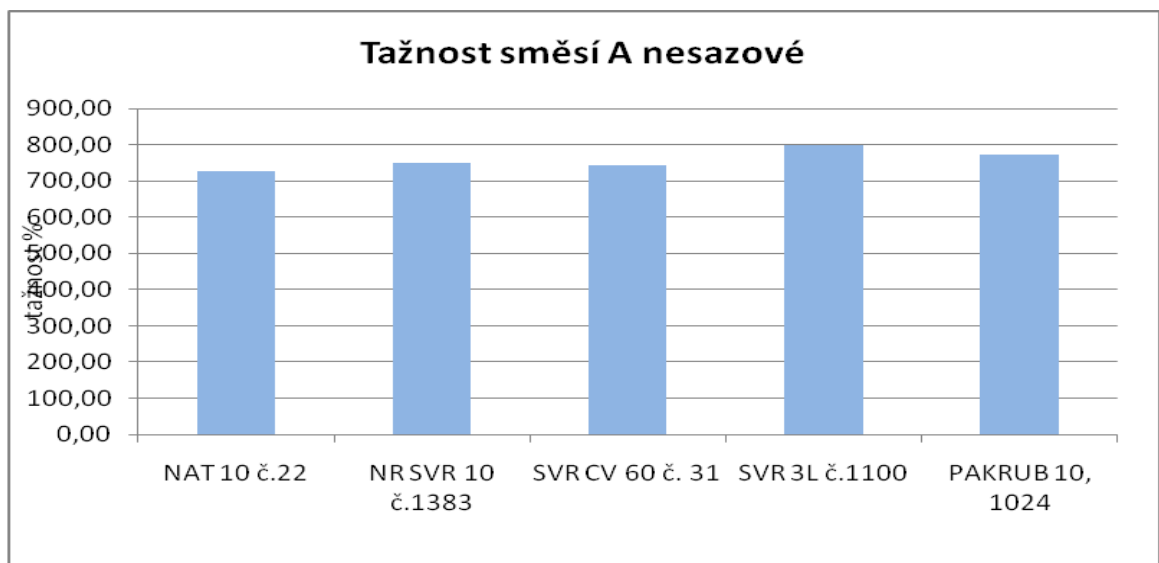
Graf 33 Srovnání hodnot odrazová pružnost směs A



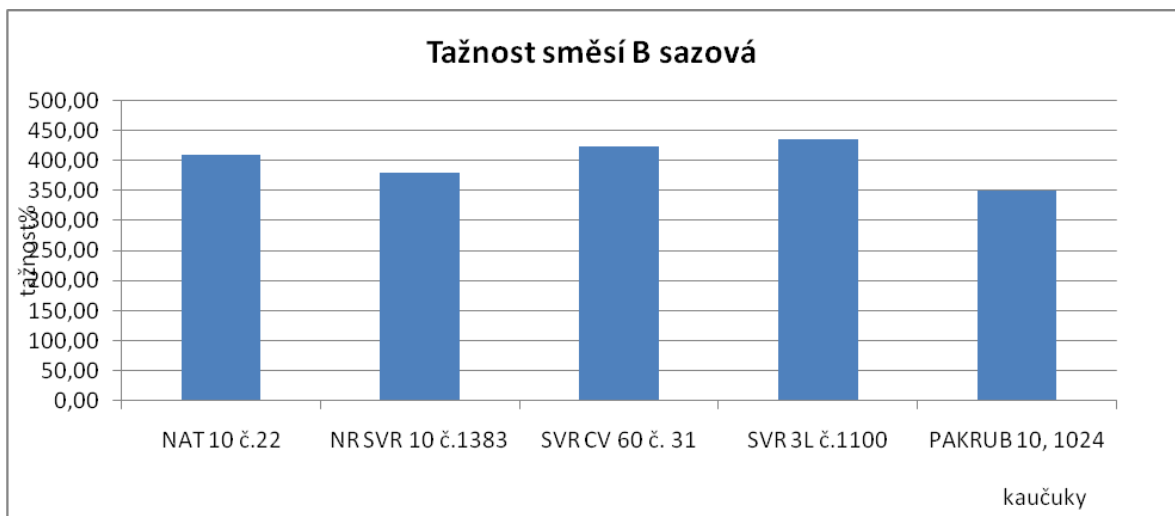
Graf 34 Srovnání hodnot odrazová pružnost směs B

Tabulka 19 Naměřené hodnoty tažnosti

<b>směs</b>	<b>A 1</b>	<b>A 2</b>	<b>A 3</b>	<b>A 4</b>	<b>A 5</b>
<b>kaučuk</b>	<b>NAT 10 č.22</b>	<b>NR SVR 10 č.1383</b>	<b>SVR CV 60 č. 31</b>	<b>SVR 3L č.1100</b>	<b>PAKRUB 10, 1024</b>
<b>tažnost</b>	<b>726,67</b>	<b>750,00</b>	<b>743,33</b>	<b>800,00</b>	<b>773,33</b>
<b>směs</b>	<b>B 1</b>	<b>B 2</b>	<b>B 3</b>	<b>B</b>	<b>A 5</b>
<b>tažnost</b>	<b>726,67</b>	<b>750,00</b>	<b>743,33</b>	<b>800,00</b>	<b>773,33</b>



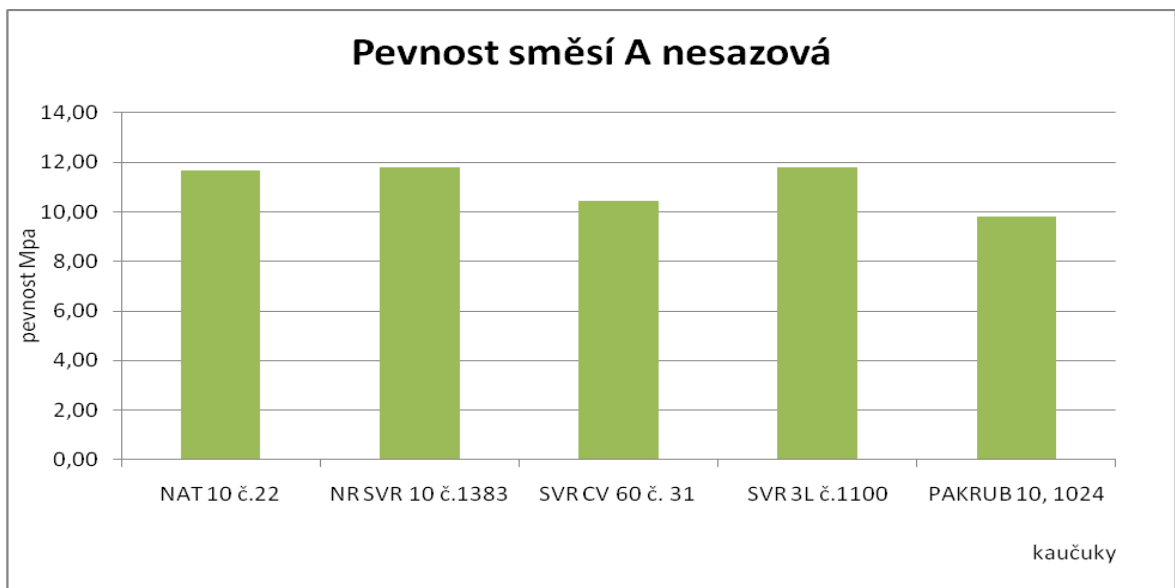
Graf 35 Srovnání hodnot tažnosti směs A



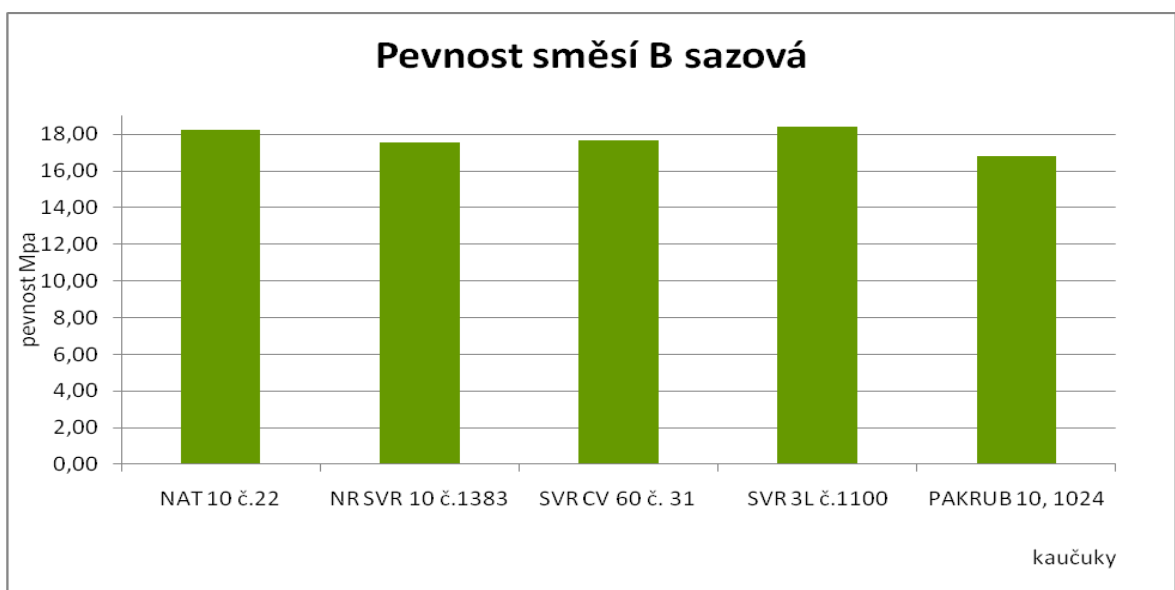
Graf 36 Srovnání hodnot tažnost směs B

Tabulka 20 Naměřené hodnoty pevnosti

směs	A 1	A 2	A 3	A 4	A 5
kaučuk	NAT 10 č.22	NR SVR 10 č.1383	SVR CV 60 č. 31	SVR 3L č.1100	PAKRUB 10, 1024
pevnost	11,67	11,80	10,43	11,80	9,80
směs	B 1	B 2	B 3	B	A 5
pevnost	18,25	17,55	17,67	18,40	16,80



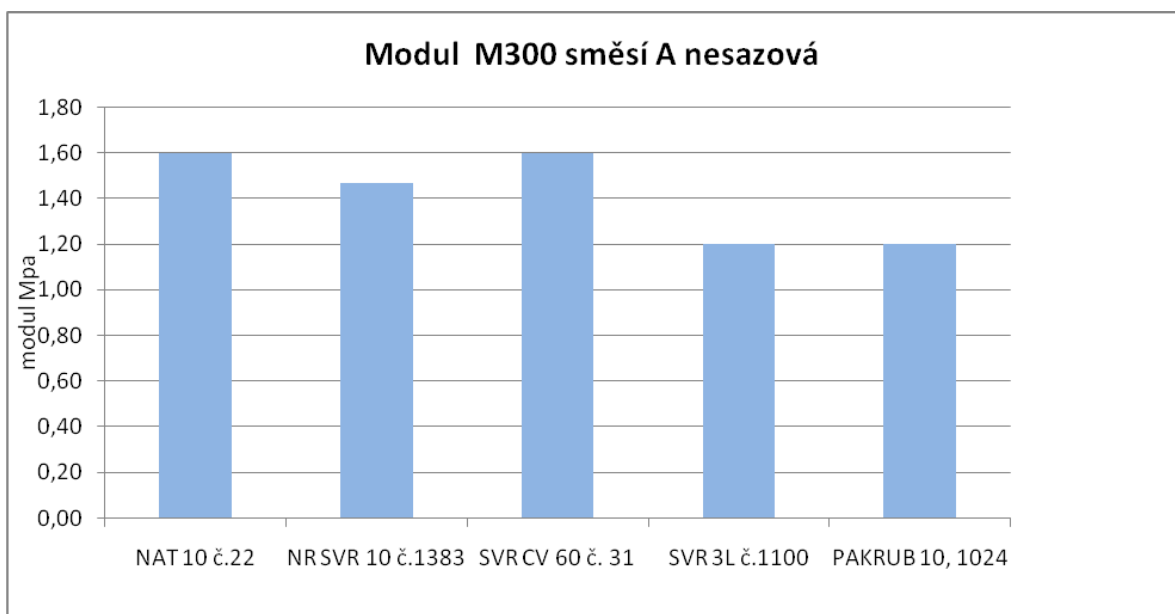
Graf 37 Srovnání hodnot pevnosti směs A nesazová



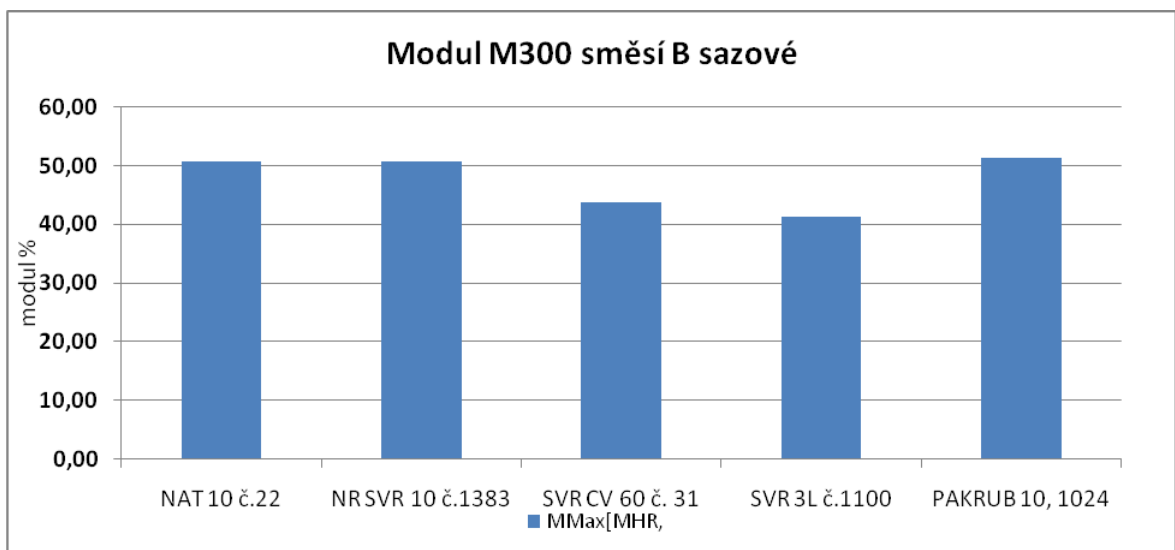
Graf 38 Srovnání hodnot pevnosti směs B sazová

Tabulka 21 Naměřené hodnoty modulu M 300

směs	A 1	A 2	A 3	A 4	A 5
kaučuk	NAT 10 č.22	NR SVR 10 č.1383	SVR CV 60 č. 31	SVR 3L č.1100	PAKRUB 10, 1024
Modul 300	11,67	11,80	10,43	11,80	9,80
směs	B 1	B 2	B 3	B	A 5
Modul 300	18,25	17,55	17,67	18,40	16,80



Graf 39 Porovnání modulu M 300 u nesazové směsi



Graf 40 Porovnání modulu M 300 u sazové směsi

## 7.1 Hodnocení fyzikálně – mechanických vlastností vulkanizátu

U nesazových směsí se hodnoty tvrdosti u všech vzorků pohybují kolem 38 ShA, u sazových kolem 68 ShA, což je dáno přídavkem ztužujících sazí.

Odrazová pružnost, tažnost a pevnost u nesazových směsí nevykazuje výrazné rozdíly mezi jednotlivými vzorky. U sazových směsí je situace obdobná, vlastnosti vulkanizátu jsou si blízké. Můžeme usuzovat, že rozdílná zpracovatelnost kaučuků se na vlastnostech vulkanizátů příliš neprojevila.

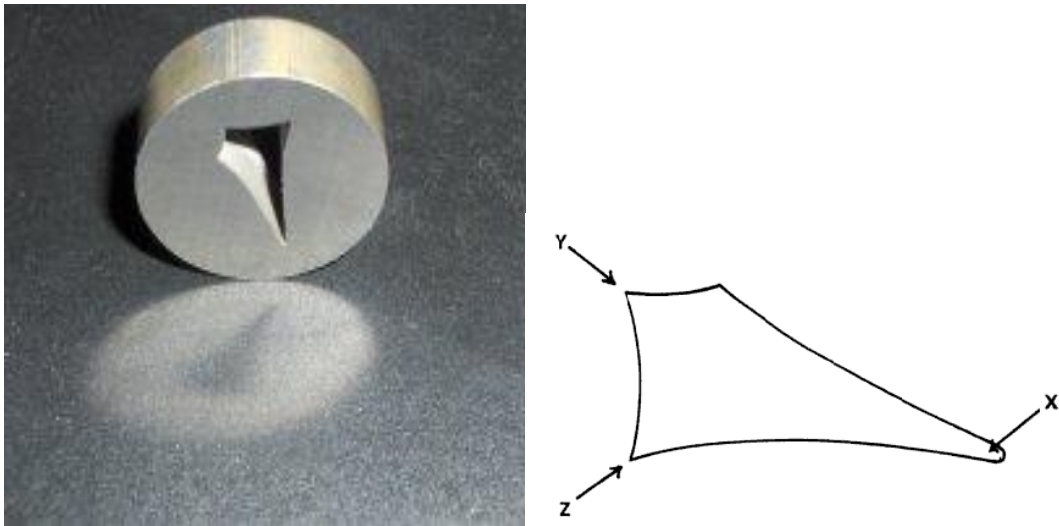
Odlišná situace je u hodnot modulu M 300:

kdy obtížně zpracovatelné kaučuky **u nesazových směsí** vykazují **pokles o cca. 25%** než kaučuky lépe zpracovatelné dle hodnoty viskozity Mooney.

U sazových směsí tento rozdíl není tolik patrný, i když nejnižších hodnot dosáhla směs s kaučukem SVR 3L. Lze to vysvětlit přídavkem sazí do směsi, kdy dobrá interakce sazí ovlivňuje hodnotu M 300.

## 8 ZKOUŠKA ZPRACOVATELNOSTI GARVEYOVOU HUBICÍ

Zkouška hodnotí vzhled vytlačeného profilu na laboratorním vytlačovacím stroji, kdy je použita speciální tzv. Garveyova hubice (viz. obrázek 18). Na vytlačeném profilu se hodnotí povrch a hrany pomocí empiricky připravené stupnice a narůstání skutečným povrchem plochy.



Obrázek 18 Garvey hubice [11]

Směs se ohřeje na laboratorním dvouválci cca. na teplotu  $70 - 80^{\circ}\text{C}$ , nakrájí se na pásy a ještě teplá se zavede do laboratorních vytlačovacího stroje (obrázek 19), který má ve vytlačovací hlavě vloženou vyhřátou Garveyovu hubici (celý vytlačovací stroj je temperován cca. na  $100^{\circ}\text{C}$ ). Vytlačený profil se ručně odebírá (obrázek 23) a nechá se vychladnout volně, ale rovně položený na stole. Z vychladlého profilu se hodnotí střední část délky polotovaru.

Hodnocení se provádí vizuálně a sleduje se úroveň hladkosti všech hran.(viz.foto)



Obrázek 19 Zpracování směsi na dvouválci před vytlačováním



Obrázek 20 Vytlačování porovnávacího profilu na Garveyově hubici





Obrázek 21 Vytlačný profil – č.1 - sazová směs s kaučukem NAT 10



Obrázek 22 Vytlačný profil – č.2 - sazová směs s kaučukem NR SVR 10



Obrázek 23 Vytlačený profil – č.3 - sazová směs s kaučukem SVR CV61 č.31



Obrázek 24 Vytlačený profil – č.4 - sazová směs s kaučukem SVR 3 L



Obrázek 25 Vytlačený profil – č.5 - sazová směs s kaučukem PAKRUB 10, 1024

**Hodnocení zkoušky:**

1. Ohřev na dvouválci:

Nejsnadněji šla ohřát směs č.3, nejhůře probíhal ohřev směsi č.4 (SVR), kdy směs obtížně opásávala válec a drolila se.

2. Vzhled profilu:

Nejlépe vypadá profil ze směsi č.3 viz foto

Dále je pořadí následující: směs č.1 (NAT 10)

Směs č.5

Směs č.2

Nejhůře vypadal profil č.4 (SVR 3L), který měl nejvíce zatrhané okraje, povrch profilu nebyl tak hladký jako ostatní.

## ZÁVĚR

Cílem této práce bylo pomocí dostupných měřících metod porovnat zpracovatelnost 5 vybraných vzorků přírodního kaučuku. Ke stanovení míry zpracovatelnosti jsme hodnotili viskozitu Mooney směsí, kdy můžeme uvažovat, že směs s vyšší viskozitou potřebuje více energie ke zpracování, dále jsme měřili na přístroji RPA hodnoty elastického modulu  $S'$  a viskozitního modulu  $S''$  v závislosti na amplitudě deformace. Další použitou veličinou byl  $\tan \delta$  v závislosti na amplitudě deformace, který byl vypočítán z podílu  $S''/S'$ .

Dle zvolené receptury bylo připraveno pět směsí bez obsahu sazí a obdobných 5 směsí se 60 dsk sazí N330. Vulkanizační systém byl na bázi urychlovače CBS a síry.

Nejprve jsme u směsí stanovili vulkanizační charakteristiky a viskozitu Mooney na plastometru Mooney, nejnižších hodnot viskozity dosahovala směs s kaučukem NAT 10, a nejvyšších směs s kaučukem SVR 3L a to při 100 i 120°C. Dle těchto měření by směs s kaučukem NAT 10 měla být nejlépe zpracovatelná a směs SVR 3L zpracovatelná nejhůře.

Na přístroji RPA jsme stanovili elastický modul  $S'$  a viskozitní modul  $S''$  v závislosti na amplitudě deformace. Opět můžeme uvažovat, že čím vyšší budou hodnoty modulů, tím bude třeba větší energie na zpracování směsi. Z naměřených výsledků vyplývá, že nejnižších hodnot  $S'$  i  $S''$  dosáhla směs s kaučukem NAT 10 a nejvyšších směs s kaučukem SVR 3L u nesazových i sazových směsí, přičemž hodnoty obou modulů jsou u sazových směsí vyšší, což způsobuje přidavek ztužujícího plniva.

Z našeho hodnocení opět vyšel jako nejlépe zpracovatelný vzorek č. 1 NAT 10 a nejhůře zpracovatelný vzorek č. 4 SVR 3L.

Hodnota  $\tan \delta$  je dána podílem viskozitního a elastického modulu, takže můžeme uvažovat, že čím vyšší je hodnota  $\tan \delta$ , tím snazší bude zpracovatelnost směsi. Opět nám

vyšel u nesazových i sazových směsí jako nejlépe zpracovatelný kaučuk NAT 10 č.10.

U nesazových směsí měly nejnižší hodnoty  $\tan \delta$  směsi s kaučuky SVR 3L a PAKRUB 10.

U sazových se jevil jako nejhůře zpracovatelný kaučuk SVR 3L. Na základě hodnot viskozity

Mooney a výsledků z RPA jsme stanovili jako nejlépe zpracovatelný kaučuk NAT 10 a nejhůře zpracovatelný kaučuk SVR 3L.

Naměřené výsledky jsme prakticky ověřili pomocí profilů tažených na Garveyově hubici, kdy byly vytlačovány profily pouze ze sazových směsí. Zde nejlépe vyšel profil č. 3 (kaučuk SVR CV 60) a profil č. 1 (NAT 10) byl vyhodnocen druhý nejlepší.

Směs s kaučukem SVR 3L - profil č. 4 i zde vycházel z posouzení nejhůře.

Z našich měření je patrné, že měření viskozity Mooney, modulů  $S'$  a  $S''$  z nich vypočítaného  $\tan \delta$ , může být vodítkem k odhadu zpracovatelnosti směsí a to zvláště při míchání směsí, protože po vytlačování už nebyly výsledky tak jednoznačné. To potvrzují i fakt, že na fyzikálně mechanické vlastnosti vulkanizátu neměla zpracovatelnost kaučuku výrazný vliv.

## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] MALÁČ, J.: *Gumárenská technologie*, skripta k přednáškám, UTB 2008, FT Zlín
- [2] DUCHÁČEK, V., HRDLIČKA, Z.: *Gumárenské suroviny a jejich zpracování*, 2009, VŠCHT Praha, ISBN 978-80-7080-713-2, 199 s.
- [3] WILCZYNSKI, O., POSPÍŠIL, R.: *RPA 2000 – univerzální nástroj pro gumárenský průmysl*, *Plasty a kaučuk*, roč. 45, č. 11–12, 2008, UTB, FT Zlín ISSN 0322–7340
- [4] DUCHÁČEK, V.: *Polymery – výroba, vlastnosti, zpracování, použití*, Praha 2006, VŠCHT v Praze, ISBN 80-7080-617-6, 280 s.
- [5] FRANTA, I. a kol.: *Gumárenské technologie I – Gumárenské suroviny*, Praha 1979, SNTL – Nakladatelství technické literatury, 606 s.
- [6] STOKLASA, K.: *Makromolekulární chemie II*, skripta k přednáškám UTB 2008, UTB, FT Zlín
- [7] STOKLASA, K.: *Vlastnosti polymerních materiálů*, skripta k přednáškám, UTB 2008, UTB, FT Zlín
- [8] PREKOP, Š. a kol.: *Gumárska technológia I.*, 1998, Žilinská universita – Žilina, ISBN 80-7100-483-9, 282 s.
- [9] FRANTA, I. a kol.: *Gumárenské technologie II – Zpracování kaučukových směsí a vlastnosti pryže*, 1969, Praha SNTL – Nakladatelství technické literatury, 106 s.
- [10] LOADMAN, J.: *Tears of the tree, The Story of Rubber - A Modern Marvel*, 2005, Oxford University Press (O.U.P), ISBN 0-19-856840-1, 366 s.
- [11] HOFMANN, W.: *Rubber Technology Handbook*, 1989, New York Ed. Hanser, ISBN 0-19520-757-2, 651 s.
- [12] GOOGLE: Rubber Thailand < <http://rubberthailand.com> > dostupný dne 2.5.2010,
- [13] DUCHÁČEK, V.: *Přírodní a syntetické kaučuky termoplastické elastomery*, 2006, Zlín, ISBN 80-02-01784-6, 158 s.
- [14] GENT, A. N.: *Engineering with Rubber, How to Design Rubber Components*, 2001, Mnichov, ISBN: 3-446–21403-8, 380 s.

- [15] BAUMAN, J.: *Fatigue, Stress and Strain of Rubber Components*, 2008, Mnichov, ISBN 978-3-446-41681-9, 214 s.
- [16] MORTON, M.: *Rubber Technology*, 1999, Dordrecht Nizozemí, ISBN 0-412-53950-0, 652 s.
- [17] ŠPAČEK, J.: *Technologie gumárenská a plastikářská II*, Praha 1987, STNL – Nakladatelství technické literatury, ISBN nemá, 190 s.
- [18] BROWMICK, A. K., HALL, M. M., BENAREY, H. A.: *Rubber Products Manufacturing Technology*, 1994, New York, ISBN 0 – 8247 – 9112 – 6, 918 s.
- [19] KUTA, A.: *Technologie a zařízení pro zpracování kaučuků a plastů*, 1999, VŠCHT Praha, ISBN 80-7080-367-3, 203 s.
- [20] DICK, S. J., ANNICELLI, R. A.: *Rubber Technology, Compounding and Testing for Performance*, 2001, Hanser Gardner Publications, ISBN: 3-446-19186-0, 567 s.
- [21] GOOGLE: Viscometer Mooney 2000, dostupné 2010-03-28]  
z WWW: <<http://www.sambosc.com/products/Products/img/Alpha/MV2000.jpg>>
- [22] ČSN 621415 Stanovení viskozity a navulkanizování na viskozimetru Mooney
- [23] TOMIS, F.: *Gumárenská a plastikářská technologie, zpracovatelské procesy*, Brno, VUT 1987, ISBN 55-552-87
- [24] BARLOW, F.W.: *Rubber Compounding : principles, materials, and techniques*, 1993, New York, ISBN 0-8247-8968-7, 294 s.
- [25] MAŇAS, M., HELŠTÝN, J.: *Výrobní stroje a zařízení: Gumárenské a plastikářské stroje II*, 1990, VUT Brno, ISBN 80-214-0213-X, 199 s.
- [26] WHITE, J. L.: *Rubber Processing*
- [27] MIKULENČÁKOVÁ, L.: *Charakterizace kaučuků pomocí viskozimetru Mooney a přístroje RPA*, UTB 2009, FT Zlín
- [28] GOOGLE: [www.tionghuatrubber.com/product.htm](http://www.tionghuatrubber.com/product.htm), dostupný 24.4.2010
- [29] GOOGLE: <http://www.nxtbook.com/nxtbooks/rubberworld/rw0409/index.php?startid=10#/>, dostupný 24.4.2010

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

T<sub>g</sub> Teplota skelného přechodu

T<sub>m</sub> Teplota tání.

T<sub>f</sub> Teplota tečení.

NR přírodní kaučuk

NR PK - přírodní kaučuk (přírodní polyisopren)

ZnO Oxid zinečnatý

PbO Oxid olovnatý

MgO Oxid hořečnatý



**SEZNAM OBRÁZKŮ**

Obrázek 1 Závislost účinnosti plastikace NR na teplotě [2].....	15
Obrázek 2 Hevea Braziliensis, Castillo Elastica, Landophylia Owariensis, Ficus Elasttica [10].....	17
Obrázek 3 Vysrážený kaučuk STR, balíky STR, sušené listy ADS [12].....	19
Obrázek 5 Obecný vzorec polyisoprenu [6].....	23
Obrázek 6 Izomerní formy isoprenu [15] .....	24
Obrázek 7 Tlakové poměry mezi válci .....	28
Obrázek 8 Mechanismus míchání směsi v komoře hnětače [19].....	29
Obrázek 9 Různé typy plastometrů [7] .....	31
Obrázek 10 Viskozimetr Mooney MV 2000 [21].....	34
Obrázek 11 Zařízení RPA 2000 [21] .....	35
Obrázek 12 Fázový úhel [11].....	36
Obrázek 13 Ukázka vybraných kaučuků.....	39
Obrázek 14 Navážené přísady.....	42
Obrázek 15 Laboratorní dvouválec.....	43
Obrázek 16 Plát kaučuku po vysekávání vzorků .....	43
Obrázek 18 Schéma pracovní komory viskozimetru [11] .....	45
Obrázek 19 Schéma viskozimetru .....	50
Obrázek 18 Garvey hubice [11] .....	71
Obrázek 19 Zpracování směsi na dvouválci před vytlačováním .....	72
Obrázek 20 Vytlačování porovnávacího profilu na Garveyově hubici.....	72
Obrázek 24 Vytlačený profil – č.1 - sazová směs s kaučukem NAT 10.....	73
Obrázek 25 Vytlačený profil – č.2 - sazová směs s kaučukem NR SVR 10 .....	73
Obrázek 26 Vytlačený profil – č.3 - sazová směs s kaučukem SVR CV61 č.31.....	74
Obrázek 27 Vytlačený profil – č.4 - sazová směs s kaučukem SVR 3 L.....	74
Obrázek 28 Vytlačený profil – č.5 - sazová směs s kaučukem PAKRUB 10, 1024.....	75

**SEZNAM TABULEK**

Tabulka 1 Ukázka specifikace SMR [28] .....	22
Tabulka 2 Ukázka složení gumárenské směsi [1].....	25
Tabulka 3 Nastavitelní parametrů přístroje.....	35
Tabulka 4 Naměřené hodnoty vybraných kaučuků[27] .....	40
Tabulka 5 Receptura směsi A nesazová.....	41
Tabulka 6 Receptura směsi B sazová.....	41
Tabulka 7 Naměřené hodnoty pro směsi A nesazové .....	44
Tabulka 8 Naměřené hodnoty pro směsi B sazové .....	44
Tabulka 9 Naměřené hodnoty Mooney směs A .....	46
Tabulka 10 Srovnání hodnot Money směs B – sazové 100°C.....	47
Tabulka 11 Srovnání hodnot Money Směs B – sazové 120°C .....	48
Tabulka 12 Naměřené hodnoty směsí z kaučuku NAT 10 .....	51
Tabulka 13 Naměřené hodnoty směsí z kaučuku NR SVR 10 .....	53
Tabulka 14 Naměřené hodnoty směsí z kaučuku NR SVR 10 .....	55
Tabulka 15 Naměřené hodnoty směsí z kaučuku SVR 3L .....	57
Tabulka 16 Naměřené hodnoty směsí z kaučuku.....	59
Tabulka 17 Naměřené hodnoty tvrdosti.....	65
Tabulka 18 Naměřené hodnoty odrazové pružnosti .....	66
Tabulka 19 Naměřené hodnoty tažnosti.....	67
Tabulka 20 Naměřené hodnoty pevnosti .....	68
Tabulka 21 Naměřené hodnoty modulu M 300 .....	69

## SEZNAM GRAFŮ

Graf 1 Teplotní závislost modulu pružnosti ve smyku [8] .....	13
Graf 2 Závislost hustoty NR na teplotě [5] .....	14
Graf 3 Vzorový graf viskozity Mooney [11] .....	33
Graf 4 Křivka viskozity a relaxace Mooney [20].....	34
Graf 5 Měření Mooney na vybraných kaučucích.....	40
Graf 6 Srovnání hodnot Money směsi A – nesazové při 100°C .....	46
Graf 7 Viskozita Mooney 100°C .....	47
Graf 8 Viskozita Mooney při 120°C .....	48
Graf 9 Viskozita Mooney při 120°C .....	49
Graf 10 Naměřené elastické hodnoty - směsi A + B - NAT 10 .....	52
Graf 11 Naměřené viskózní hodnoty - směsi A + B - NAT 10 .....	52
Graf 12 Naměřené hodnoty $\text{tg } \delta$ - směsi A + B - NAT 10 .....	53
Graf 13 Naměřené elastické hodnoty - směsi A + B – NR SVR 10 .....	54
Graf 14 Naměřené viskózní hodnoty - směsi A + B NR SVT 10.....	54
Graf 15 Naměřené hodnoty $\text{tg } \delta$ - směsi A + B NR SVR 10 .....	55
Graf 16 Naměřené elastické hodnoty - směsi A + B NR SVR CV 60.....	56
Graf 17 Naměřené viskózní hodnoty - směsi A + B SVR CV 60.....	56
Graf 18 Naměřené hodnoty $\text{tg } \delta$ - směsi A + B SVR CV 60 .....	57
Graf 19 Naměřené elastické hodnoty - směsi A + B.....	58
Graf 20 Naměřené viskózní hodnoty - - směsi A + B.....	58
Graf 21 Naměřené hodnoty $\text{tg } \delta$ - směsi - směsi A + B .....	59
Graf 22 Naměřené elastické hodnoty. - směsi A + B.....	60
Graf 23 Naměřené viskózní hodnoty - - směsi A + B.....	60
Graf 24 Naměřené hodnoty $\text{tg } \delta$ - směsi - směsi A + B .....	61
Graf 25 Naměřené elastické hodnoty. - směsi A - nesazové.....	61
Graf 26 Naměřené elastické hodnoty - směsi B - sazové.....	62
Graf 27 Naměřené viskózní hodnoty - směsi A – nesazové .....	62
Graf 28 Naměřené viskózní hodnoty - směsi B - sazové.....	63
Graf 29 Naměřené hodnoty $\text{tg } \delta$ - směsi A - nesazové.....	63
Graf 30 Naměřené hodnoty $\text{tg } \delta$ - směsi B - sazové.....	64
Graf 31 Srovnání hodnot tvrdosti směs A .....	65

---

Graf 32 Srovnání hodnot tvrdosti směs B.....	65
Graf 33 Srovnání hodnot odrazová pružnost směs A .....	66
Graf 34 Srovnání hodnot odrazová pružnost směs B.....	66
Graf 35 Srovnání hodnot tažnosti směs A .....	67
Graf 36 Srovnání hodnot tažnost směs B.....	67
Graf 37 Srovnání hodnot pevnosti směs A nesazová.....	68
Graf 38 Srovnání hodnot pevnosti směs B sazová.....	68
Graf 39 Porovnání modulu M 300 u nesazové směsi .....	69
Graf 40 Porovnání modulu M 300 u sazové směsi .....	69