

Metody zpracování a hodnocení přírodního kaučuku

Milan Vaculík

Bakalářská práce
2009



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2008/2009

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Milan VACULÍK

Studijní program: B 2808 Chemie a technologie materiálů

Studijní obor: Chemie a technologie materiálů

Téma práce: Metody zpracování a hodnocení přírodního kaučuku.

Zásady pro vypracování:

- 1. Literární studie o přírodním kaučuku.**
- 2. Methody přípravy a zpracování přírodního kaučuku.**
- 3. Současné metody hodnocení kvality přírodního kaučuku.**
- 4. Zpracování bakalářské práce.**

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. **Technologie gumárenská a plastikářská II., J.Špaček 1980, VUT Brno**
2. **Gumárenská technologie -V Zkušební metody v gumarenství, J. Kubik A. Zitka 1962, SNTL**
3. **Skladba kaučukových směsí, I.Franta 1955, SNTL**
4. **Gumárenská technologie II. Zpracování kaučukových směsí a vlastnosti pryže. I.Franta 1969, SNTL**

Vedoucí bakalářské práce:

doc. Ing. Jiří Maláč, CSc.

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce:

11. února 2009

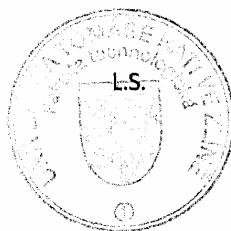
Termín odevzdání bakalářské práce:

29. května 2009

Ve Zlíně dne 11. února 2009

doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.

děkan



doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.

vedoucí katedry

ABSTRAKT

Práce pojednává o vlastnostech, složení, základním rozdělení přírodního kaučuku a popisu jednotlivých druhů. Také uvádí alternativní náhrady za přírodní kaučuk v gumárenské výrobě. Je zde stručně shrnuto zpracování kaučuku od plastikace po konečnou vulkanizaci za vzniku hotového výrobku. Nejdůležitější částí práce je rozbor metod k určování kvality kaučuku dle malajských standardů, jejich postupy, hodnocení výsledků a popis laboratorního zařízení.

Klíčová slova: gumárenská technologie, přírodní kaučuk, zkoušky

ABSTRACT

Work treat of features, constitution plus primary objektive indikative allocation ruber raw at the same time description single kinds. Also describes alternative compensation for synthetic rubber in rubber production. There is short lumped sequential batch-bulk processing rubber from plasticizing after final vulcanization behind rise finished product. Most important volume of work is analysis methods to determination qualities rubber according to Malay standarts, their routes, evaluate results plus description laboratory equipment.

Keywords: rubber technology, natural rubber, testing

Děkuji vedoucímu bakalářské práce panu doc. Ing. Jiřímu Maláčovi CSc. za odborné vedení, poskytnuté konzultace, připomínky při zpracování bakalářské práce a vlídný přístup.

Prohlašuji, že jsem na bakalářské práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků, je-li to uvedeno na základě licenční smlouvy, budu uveden jako spoluautor.

Ve Zlíně dne 24.5.2009

.....

Podpis diplomanta

OBSAH

ÚVOD	7
I TEORETICKÁ ČÁST	9
1 KAUKY A JEJICH ROZDĚLENÍ	10
1.1 PŘÍRODNÍ KAUKY	10
1.1.1 Rozdělení kaučků	10
1.1.2 Složení kaučku	12
1.1.3 Charakteristické vlastnosti	13
1.2 SYNTETICKÉ KAUKY	14
2 PŘÍPRAVA A ZPRACOVÁNÍ PŘÍRODNÍHO KAUKU	15
2.1 POPIS ZÁKLADNÍCH OPERACÍ	15
2.1.1 Plastikace kaučku	15
2.1.2 Navažování kaučků a přísad.....	16
2.1.3 Míchání kaučkových směsí	16
2.1.4 Zpracování směsi.....	17
2.1.5 Vulkanizace	17
2.2 CHEMICKÉ REAKCE PŘI ZPRACOVÁNÍ.....	18
2.2.1 Mechanismus vulkanizace.....	18
3 SOUČASNÉ METODY HODNOCENÍ PŘÍRODNÍHO KAUKU	19
3.1 STANOVENÍ OBSAHU NEČISTOT ČSN 62 3010	19
3.2 PRYŽ: STANOVENÍ OBSAHU POPELA DLE ČSN 62 1126.....	21
3.3 STANOVENÍ OBSAHU TĚKAVÝCH LÁTEK ČSN 62 3009	23
3.4 STANOVENÍ OBSAHU DUSÍKU ČSN 62 3008.....	24
3.5 INDEX PRI.....	26
3.6 STANOVENÍ VSKOZITY A NAVULKANIZOVÁNÍ NA VSKOZIMETRU MOONEY ČSN 62 1415	26
3.7 PŘEHLED TECHNICKÝCH PARAMETRŮ STANDARDNÍCH KAUKŮ	36
ZÁVĚR	38
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	40
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	42
SEZNAM OBRÁZKŮ	43
SEZNAM TABULEK	44

ÚVOD

Zdrojem přírodního kaučuku je především *Hevea brasiliensis*. Je to strom podobný našemu ořešáku a pochází z Jižní Ameriky. Z povodí Amazonky byl rozšířen na Malajský poloostrov, do Indonésie, na Ceylon, do Vietnamu, Kambodže a do rovníkových oblastí Afriky. Pěstuje se na plantážích v poměrně úzkém pásu zeměpisných šířek, do nadmořských výšek 300 [m]. [1]

Pod pojmem kaučuk se nám vybaví především představa pružné, tažné a ohebné hmoty. Tyto vlastnosti, charakteristické pro povahu kaučuku, se souhrnně označují jako kaučukovitý stav čili kaučukovitost. Kaučukovitý stav lze dále definovat jako vlastnost hmot vracet se po deformaci tlakem nebo tahem a po uvolnění síly tuto deformaci způsobující rychle do prakticky původního stavu. Látky, které mají kaučukovité vlastnosti při normální teplotě, se nazývají souborným názvem elastomery. Nepatří sem plastické hmoty, které vykazují kaučukovitý stav za zvýšené teploty, při přechodu ze stavu tuhého do plastického. Elastomerům, které lze působením vulkanizačních činidel vulkanizovat, říkáme kaučuky. Kaučuky definujeme také jako makromolekulární látky schopné přecházet vulkanizací ze stavu převážně plastického do stavu převážně elastického. Vulkanizovaný kaučuk se nazývá pryž. [2]

Mezi základními průmyslovými surovinami zaujímá kaučuk pro své mnohostranné použití přední místo. Svými vlastnostmi se zásadně odlišuje od ostatních převážně tuhých materiálů, jako železa, barevných kovů, lehkých slitin, plastických hmot, dřeva, kůže a keramických hmot. I když všechny tyto materiály mají odlišné vlastnosti, lze při změně konstrukce někdy jeden druhým nahradit, avšak za kaučuk, který dal základ celým průmyslovým odvětvím, především automobilového průmyslu náhradu nenajdeme. [3]

Vlivem vzrůstajících cen ropy, z níž se vyrábí kaučuk syntetický, dochází v průmyslové výrobě k poměrnému navýšení spotřeby kaučuku přírodního, jehož cena je relativně stálá. Bohužel s různorodostí půdy ovlivněné dostatkem živin, v níž strom roste, vlhkostí, slunečního záření a snahy pěstitelů o klonování, čímž se snaží o vytvoření naprosto identických stromů dávajících latex o stejné kvalitě, získáváme kaučuky s mírnými odlišnostmi technických parametrů a rozdílným množstvím z jednoho stromu za rok. Proto byly vytvořeny metody pro rozbor technických parametrů kaučuku, a jejich úkolem je rozdělit kaučuky do skupin dle kvality a také napovědět o náročnosti jejich zpracovatelnosti, použitelnos-

ti. Tyto metody jsou popsány v normách a vydávány normalizačním úřadem pro jejich plošné sjednocení a zavedení. Hlavním cílem této práce je rozebrání jednotlivých metod popisujících kvalitu a technické parametry přírodního kaučuku, užívané na současných trzích.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 KAUČUKY A JEJICH ROZDĚLENÍ

Kaučuky jsou nejdůležitější složkou gumárenských směsí. Jejich výběr pro uvažovanou aplikaci se provádí na základě profilu jeho vlastností a na základě jeho ceny. Přestože v současné době existuje stále širší paleta syntetických kaučuků, zůstává přírodní kaučuk i nadále významnou surovinou pro gumárenský průmysl. Z odhadované spotřeby kaučuků v roce 1999 cca 14,8 milionů tun činil podíl přírodního kaučuk asi 45 %, tři nejdůležitější syntetické polydienové kaučuky pro všeobecné použití SBR, BR, IR měly podíl ve spotřebě 4,4 milionů tun. Zbylých 3,7 milionů tun připadlo na cca 15 druhů speciálních syntetických kaučuků.[4]

1.1 Přírodní kaučuky

Přírodní kaučuky jsou dnes dodávány na trh ve velkém množství druhů, několika kvalitách, lišících se vzhledem a čistotou. Svými výjimečnými vlastnostmi si zachovaly pevnou pozici v sortimentu používaných kaučuků.[5] Kaučuk má vysokou odolnost proti oděru, velkou odrazivost a málo se zahřívá při dynamickém namáhání, jeho teplota skelného přechodu je přibližně - 73 [°C].[4] Podle druhu a kvality přírodního kaučuku jej používáme k výrobě duší, pneumatik, pryžových nití, podešví na výrobu obuvi, lepidel a zdravotnického materiálu.[1]

1.1.1 Rozdělení kaučuků

Základní typy: na trhu je nacházíme v několika kvalitách s odlišnou čistotou

Uzený kaučuk (Ribbed Smoked Sheets)- získáváme koagulací. Sebraný latex se přecedí do homogenizačních nádrží, zředí se stejným objemem vody tak, aby obsah suchého kaučuku v latexu byl 15 %, dále se použije zpožděné koagulace. Ke zředěnému latexu se přidá 5 % kyseliny mravenčí ve formě jedno procentního roztoku. Latex se řádně promíchá a koaguluje se v hliníkových vanách, po půl hodině obsah začíná houstnout. Vysráží se blok gelu houbovitě konzistence rozdělený pomocí přepážek po 35 [mm], tu zůstává část dne v klidu, posléze se smrští a vytlačí určitou část séra. Koagulace je hotova, když nezbyvá žádná zakalená kapalina. Koagulát se propouští v nepřetržitém pásu řadou ždímacích a pracích válců. Kaučuk projde pěti až šesti dvouválci s postupně se zužující štěrbinou, dochází zde až k jedenácti násobnému ztenčení na tloušťku 2 až 3 [mm]. Na posledním válci je

vtačen na list mřížkový povrch, který zvětšuje povrch při sušení a také zamezuje slepení jednotlivých listů. Mokrý listy rozvěšené na rámech vozíku se ukládají do udírny kde zůstanou několik dní. Kouřem ze dřeva se rozvěšené listy suší a zároveň konzervují.[1]

Světlá krepa (pale crepe)- je hodnocena jako prvotřídní druh přírodního kaučuku používaný pro čisté bílé a světle zbarvené výrobky. Ke zředěnému latexu se přidává půl procentní NaHSO_3 , který zabraňuje tmavnutí vlivem enzymů. Pro vyšší bělost se někdy přidávají chemické bělicí prostředky. Po několika hodinách dochází k vysrážení kaučuku, z kterého vzniká žlutá krepa vlivem strhnutí většiny β -karotenu. Zbývající latex se koaguluje přidávkou kyseliny octové do tvaru desek. Desky jsou ždímány a propírány osmi průchody mezi válci. Poslední válce vlivem rozdílných rychlostí otáčení dávají krepě typický zvrásněný krepový povrch. Suší se ve vakuové sušárně několik hodin.[1]

Hnědá krepa (brown crepe)- připravuje se ze zbytků vzniklých přirozenou koagulací nebo zasycháním latexu. Tyto podíly kaučuku se máčí přes noc ve zředěném roztoku NaHSO_3 který zapříčiňuje světlejší barvu a odstranění nečistot. Dále je zpracováván na válcích a suší se obdobě jako světlé krepa.[1]

Kaučuk sušený na vzduchu (Air Dried Sheets)- velice podobný s uzeným kaučukem, liší se jen postupem výroby, kdy se nejprve vysouší ohřátým vzduchem a následně udí.

Technicky klasifikované kaučuky:

Toto hodnocení bylo prvním pokusem nahradit převážně vizuální postupy, jsou označovány krátce jako TC ruber. Pro technické hodnocení se používá metody - modulu 600. Je to kritérium udávající hodnoty rychlosti vulkanizace standardní směsi, posuzuje se podle protažení zkušebního tělesa po minutovém zatížení napětím 0,5 [MPa]. Dle tohoto způsobu jsou kaučuky rozděleny do tří skupin: a) červený kruh- pomalá vulkanizace, b) žlutý kruh- středně rychlá vulkanizace, c) modrý kruh- rychlá vulkanizace. Rozdíly ve vulkanizačních charakteristikách jsou způsobeny hlavně kolísáním obsahu a složení nekaučukových látek.
[5]

Standardní malajské kaučuky:

Základním kritériem při tomto třídění (specifikace SMR- Standard Malaysian Rubber) je obsah nekaučukovitých látek stanovený analyticky a některé fyzikálně chemické vlastnosti.[6] Výrobci zaručují kvalitu na základě technické specifikace. Podle SMR se vyrábějí základní druhy SMR 5, SMR 10, SMR 20, SMR 50, kdy čím nižší je číslo, tím méně obsahuje kaučuk nečistot. Označení L (light) udává světle zbarvený kaučuk, symbol CV popisuje kaučuk o konstantní viskozitě a LV o nízké viskozitě. Dále má SMR 5 své poddruhy jako jsou SMR5 RSS (Ribbed Smoked Sheets) a SMR5 ADS. Při výrobě se postupuje tak, že koagulovaný kaučuk se převede na drobné částice, ty se pak perou, rychle suší proudem teplého vzduchu, slisují a balí do polyethylenových obalů. Balíky jsou lehčí ($33,3 \pm 0,5$) [kg], přesně dimenzované ($670 \cdot 330 \cdot 170$) [mm], opatřené fólií z nízko hustotního polyetylenu o tloušťce (0,003 až 0,04) [mm]. Díky tomuto způsobu je usnadněna manipulace, doprava i skladování.[6] Zásady specifikace SMR převzali nejdříve výrobci kaučuku v Indonésii (SIR – Standard Indonesian Rubber), potom v Thajsku (STR), ve Vietnamu (SVR) a v Jižní Korei (SPR).[5]

1.1.2 Složení kaučuku

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.[2] Když se kaučuk oddělí koagulací, zůstane část obsahující nekaučukové složky v séru. Po vymačkání kapaliny, vyprání a vysušení se získá obsah suchého kaučuku v latexu. Latex je koloidní disperze cis-1,4-polyisoprenu ve vodném médiu. Průměrné složení čerstvého latexu je dáno obsahem kaučukovité fáze, která tvoří 37 % a je složena z kaučukovitého uhlovodíku, proteinů, lipidů, kovů (Ca, Mg, Cu). Dále ze séra (53 %), které obsahuje inository (mesoinositol, quebrachitol), uhlovodany, proteiny, volné aminokyseliny, organické kyseliny, nukleové kyseliny, pyrofosforečnany nukleosidů, anorganické anionty, kovy. Poslední fází (spodní frakci) tvoří 10 % a obsahuje rozpustné proteiny, kaučukový uhlovodík, kovy a fosfolipidy. Celkové složení se značně mění podle způsobu čepování, druhu a stáří stromu.[1]

1.1.3 Charakteristické vlastnosti

Teplota skelného přechodu:

Teplota skelného přechodu elastomerů T_g je obvykle definována jako průsečík přímek dilatometricky získané závislosti měrného objemu vzorku na teplotě pro kaučukový a skelný stav. Hlavním důvodem vysoké elasticity kaučuků je skutečnost, že teplota skelného přechodu kaučuků leží hluboko pod pokojovou teplotou, takže pohyblivost segmentů kaučukových molekul je dostatečná pro zajištění kaučukové elasticity materiálu. Teplota skelného přechodu T_g je důležitá charakteristická vlastnost kaučuku.[7]

Viskozita

Charakteristickou vlastností, závislou na molekulové hmotnosti kaučuku a její distribuci, je jeho viskozita. Charakterizuje zpracovatelnost kaučuku, tj. schopnost být mechanicky hněten a dále zpracován. Střední molekulová hmotnost kaučuku a šířka distribuce hmotnosti jeho makromolekul závisí na způsobu výroby kaučuku a mění se i při jeho zpracování. Při hnětení přírodního kaučuku na válcích nebo v hnětacích strojích klesá jeho střední molekulová hmotnost a současně se zmenšuje jeho polydisperzita. Viskozita kaučuků závisí na teplotě; se vzrůstem teploty v důsledku poklesu mezimolekulárních soudržných sil klesá. Naproti tomu snižováním teploty viskozita kaučuku vzrůstá, a to tím více, čím více se blížíme k jeho T_g . Při pomalém ochlazování snadno krystalizujících kaučuků dochází k jejich samovolné krystalizaci a tím i k tvrdnutí kaučuků nad teplotou T_g . [6]

Vulkanizovatelnost:

Přímo zpracovatelné kaučuky nebo lámavý kaučuk a jejich směsi s přísadami se vyznačují schopností měnit poměrně snadno tvar působením napětí. Vytvořená deformace má převážně nevratný charakter. Mají tedy dostatečnou plasticitu, zejména při teplotách nad 100 [°C]. Pro konečné výrobky pryž musí mít stabilní tvar a dobré mechanické vlastnosti. Potřebné změny těchto vlastností se docílují vulkanizací. Vulkanizací kaučuk podstatně mění prakticky všechny svoje vlastnosti. Ztrácí také rozpustnost v rozpouštědlech, pouze v nich bobtná, a to tím méně, čím více je zvulkanizován. Hodnota T_g se vulkanizací prakticky nemění. Vulkanizací přírodního a ostatních krystalizujících kaučuků se zmenšuje sklon k jejich samovolné krystalizaci. Tím se rozšiřuje teplotní oblast použitelnosti pryže, což je v mnoha aplikacích důležité. Fyzikální vlastnosti pryže se však s teplotou mění málo.[8]

1.2 Syntetické kaučuky

Syntetickým kaučukem nazýváme kaučuk, připravený z monomerních jednotek chemickou cestou – syntézou, založenou na uvědomělé činnosti.[6] Liší se druhem monomerů, jejich poměrem při polymeraci, způsobem a podmínkami polymerace, druhem použitého katalyzátoru polymerace, emulgátoru a stabilizátoru. Tyto faktory mají vliv na molekulovou hmotnost elastomeru, která ovlivňuje výslednou pevnost a elasticitu kaučuku. Zpracovatelnost také ovlivňuje stupeň rozvětvení, ten roste se zvyšující se teplotou polymerace.[8]

Jako náhrada přírodního kaučuku je v gumárenském průmyslu při výrobě pneumatik nejvíce používán převážně butadienstyrenový (SBR), nebo butadienový kaučuk (BR).

Butadienstyrenový kaučuk- jsou to statistické kopolymery obsahující většinou 24 % styrenu a 6 % mastných kyselin, které vznikají rozkladem emulgátoru. Vyrábí se dnes radikálovou emulzní polymerací při 5 [°C], touto nízkou teplotou získává lepší odolnost proti oděru. Český SBR má obchodní značku Kralex, vyrábí jej závod Kaučuk v Kralupech nad Vltavou.[9] Vlastnosti vulkanizátů jsou podobné vlastnostem vulkanizátů z přírodního kaučuku.[4]

Butadienový kaučuk- homopolymery butadienu vyráběné dnes převážně roztokovou polymerací za přítomnosti Zieglerových – Nattových katalyzátorů. Obsahují přibližně 96 % cis-1,4-polybutadienu, 1 až 3 % trans-1,4-polybutadienu a 1 % 1,2-polybutadienu. Samostatně se k výrobě pryže nepoužívají vzhledem k jejich ne příliš dobré zpracovatelnosti.[9] Vulkanizáty, které jsou tvořeny směsí obsahující BR, však vynikají vysokou odolností vůči oděru, také zvyšují odolnost za nízkých teplot, zároveň ale snižují odolnost proti růstu trhlin, houževnatost a tím klesá i životnost za dynamických podmínek ve srovnání s přírodním kaučukem. Ze všech kaučuků má nejnižší teplotu zesklňování - 100 [°C]. [4]

2 PŘÍPRAVA A ZPRACOVÁNÍ PŘÍRODNÍHO KAUČUKU

Před zahájením všech operací zahrnující přípravu a zpracování, je nejdříve dodán přírodní nebo syntetický kaučuk na půdu výrobního podniku, kde se nejprve provádí v laboratoři vstupní kontrola suroviny za pomoci zkušebních metod, které ověří technické parametry udané výrobcem popřípadě dodavatelem a poví základní informace o náročnosti zpracování. Po splnění technických parametrů prochází kaučuk jednotlivými gumárenskými procesy, které zahrnují plastikaci, navažování kaučuku a přísad, míchání kaučukových směsí, vulkanizaci, během nichž z polotovaru získáváme po síťování vulkanizačními činidly hotový výrobek.

Většina pracovních operací v gumárenské výrobě má charakter mechanické práce s materiálem. Je v tom poněkud podobnost se zpracováním materiálů klasických, jako jsou kovy, dřevo. Gumárenská technologie se však od ostatních zpracovatelských oborů podstatně liší tím, že během hlavních výrobních fází zpracování kaučuku dochází k významným chemickým změnám zpracovávaných surovin.[6]

2.1 Popis základních operací

2.1.1 Plastikace kaučuku

Zahajuje první manipulace s materiálem. Jejím účelem je upravit zpracovatelnost hmoty. Intenzivním hnětením kaučuku dochází ke snižování jeho střední molekulové hmotnosti na hodnotu, která umožňuje následné rychlé vmíchání přísad a výrobu homogenní směsi s požadovanou zpracovatelností. Proces plastikace přírodního kaučuku je také nazýván lámáním (mastikace). Provádí se při přípravě směsi hnětením mezi staženými válci dvouválcce po dobu 5 až 30 [min], podle požadovaného stupně polámání. Čím více je přírodní kaučuk polámán, tím snadněji se tváří, tím rychleji a ochotněji přijímá plniva, ale tím horší se získávají vlastnosti vulkanizátu. Plastikace je významně závislá na teplotě, a proto se kaučuk plastikuje na dvouválci při intenzivním chlazení, nebo v hnětacích strojích za zvýšené teploty 140[°C], 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 kyslík, snadno se aduje na radikál kaučukového uhlovodíku za vzniku peroxidového radikálu, který reakcí s nějakým donorem vodíku vytváří stabilnější molekulu hydroperoxidu.[6]

2.1.2 Navažování kaučuků a přísad

Podíl kaučuku a přísad, které smícháme, tvoří gumárenskou směs, kaučuku je umožněna vulkanizace (sítování) a dává výrobku (pryži) specifické vlastnosti. V gumárenských směsích se obvykle koncentrace označuje dsK (díly na sto dílů kaučuku) nebo phr (z anglického parts per hundred rubber). Tedy gumárenskou směs tvoří základ 100 dílů kaučuku (jeden nebo více typů společně), což usnadňuje dávkování nekaučukovitých přísad, protože jejich vyjádření koncentrace stejnou hodnotou dsK zajišťuje stejný poměr kaučuk – přísada pro různé kaučukové směsi.[10]

Mezi přísady řadíme plastikací činidla, vulkanizační činidla, aktivátory a retardéry vulkanizace, urychlovače vulkanizace, antioxidanty a antiozonanty, plniva, změkčovadla, anorganické pigmenty a organická barviva, pomocné látky.

2.1.3 Míchání kaučukových směsí

Nevulkanizované kaučuky, stejně jako z nich připravené kaučukové směsi se v průběhu zpracování chovají jako viskoelastické kapaliny. V procesu míchání jsou ke kaučuku přidány různé přísady, chemikálie a plniva, čímž vzniká nevulkanizovaná kaučuková směs (gumárenská). Míchání je jedním z nejdůležitějších výrobních procesů v gumárenství, protože následné zpracování směsi, vlastnosti výrobků a ekonomika výroby do značné míry závisí na kvalitě směsi. Míchání probíhá v hnětičích a musí zajistit stejnoměrné rozložení složek v každém objemu směsi. Postupů míchání je několik a výběr ovlivňuje druh výrobku. Za jednostupňového míchání je směs ve vnitřním hnětiči zpracována jen jednou. Do kaučukové směsi jsou přitom postupně přidány všechny potřebné složky včetně vulkanizačního systému a vulkanizačního činidla. Po vypuštění z hnětiče je směs zchlazena na dvouválci a rozřezána.[11]

Problémem při míchání gumárenských směsí je komplikován skutečností, že jednotlivé složky směsi mají velmi rozdílné vlastnosti. Kaučuky se chovají jako podchlazené kapaliny za pokojové teploty. Při míchání vykazují viskoelastické chování, jehož charakteristiky značně závisí na teplotě. Plniva jsou prášky, které po zamíchání do kaučuku významně ovlivní jeho tokové chování. Během míchání se musí aglomeráty tvořené částicemi plniva rozpadnout a vzniklé částice musí být rovnoměrně distribuovány ve směsi. Změkčovadla jsou nejčastěji kapaliny a je u nich nutné zajistit co největší plochu dotyku mezi kaučukem a změkčovadlem, aby difuze změkčovadla do kaučuku proběhla co nejrychleji.[11]

2.1.4 Zpracování směsi

Po míchání se zamíchaná směs dále zpracovává pogumováním textilu, natíráním textilu, vytlačováním, válcováním, lisováním a vstřikováním.

Válcování je tváření, při kterém se směs zavádí do skusu vytvořeného dvojicí proti sobě se otáčejících válců. Ve skusu je kaučuková směs intenzivně tvářena. Zbývajících obvodu válce se zpravidla využívá jen k dopravě materiálu do téhož skusu (dvouválec), nebo do skusu následujícího (u víceválcových strojů). Válcování se nejčastěji využívá k výrobě jednoduchých folií a pásů, ale také ke zdvojování, nánosování textilu a vtírání směsi do struktury textilu.[1]

Vytlačování je kontinuální tváření kaučukové směsi do požadovaného tvaru. Šnek vtáhne směs do dutiny pouzdra šneku a tlačí ji svým rotačním pohybem kupředu. Při kontinuálním pohybu vpřed se směs ohřívá frikčním teplem vznikajícím ve směsi v důsledku smykových deformací. Na konci šneku má směs vlastnosti, které umožňují její protlačení otvorem hubice a vytvoření profilu požadovaného tvaru.[11]

2.1.5 Vulkanizace

Zahříváním kaučukové směsi obsahující vulkanizační činidlo na vhodnou teplotu pohybující se kolem 150 [°C] dojde za určitou dobu, kterou ovlivňuje velikost výrobku, k síťování tedy vulkanizaci a získáváme pryž. Při vulkanizaci probíhají chemické reakce mezi kaučukem a ostatními složkami kaučukové směsi za vzniku chemických příčných vazeb, což jsou spojené makromolekuly lineárního kaučukového uhlovodíku vytvářející prostorovou síť. V průběhu síťování koncentrace vulkanizačního činidla postupně klesá, téměř až na nulovou hodnotu. Probíhající chemické reakce se řídí týmiž zákonitostmi jako v oblasti nízkomolekulárních sloučenin a jejich roztoků. Kaučukové směsi vulkanizujeme většinou za tlaku. Ten zde není důležitý z hlediska chemických reakcí, ale zabraňuje vzniku nežádoucích pórů ve výrobku v důsledku vývoje plynných látek, zejména vypařování vody. Proto vždy volíme tlak na směs větší než je odpovídající tenze par vody při vulkanizační teplotě. Vzniklá pryž získává schopnost být bez poškození a prakticky vratně vysoce deformována (na řádově stovky procent) při poměrně nízké hodnotě modulu pružnosti. Tato vlastnost, kterou nemá v podobném rozsahu žádná jiná dosud známá hmota, souvisí se síťovou strukturou pryže, vznikající vulkanizací.[6]

Vulkanizací se mění také některé další vlastnosti. Mízí rozpustnost polymeru. V rozpouštědlech vulkanizát pouze botná. Je možné jen vyextrahovat nezesíťované a nízkomolekulární podíly. Botnání se zastavuje na určitém poměru mezi množstvím kaučuku a rozpouštědla. Dostavuje se rovnováha, která je závislá především na stupni zesíťování. 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.[6]

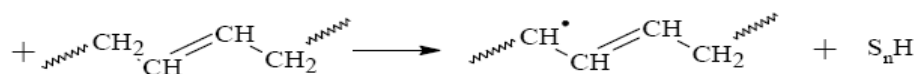
2.2 Chemické reakce při zpracování

K nejvýznamnějším chemickým změnám při zpracování kaučuku dochází za vulkanizace. Chemická změna je vyvolána přítomností vulkanizačního činidla ve směsi, které zahájí spolu s aktivátory a urychlovači síťování. Jako vulkanizační činidla se dnes používá převážně síra, peroxidy, reaktivní substituenty jako jsou ZnO nebo MgO.

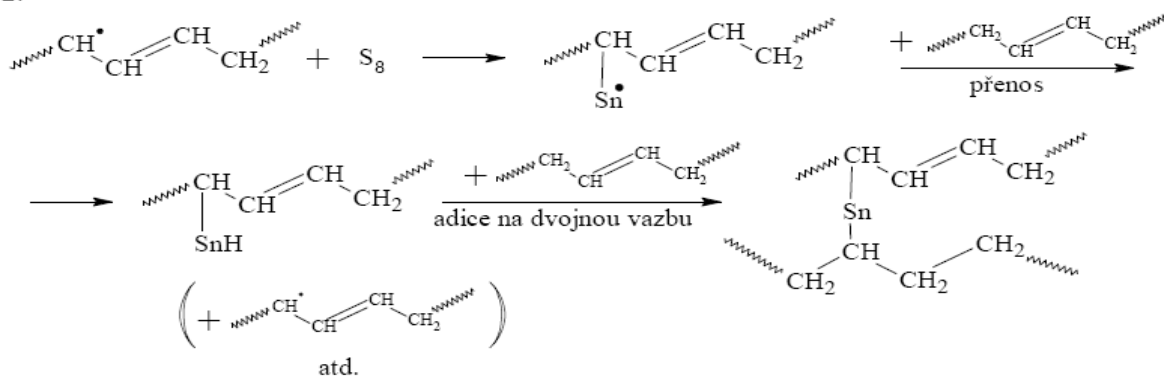
2.2.1 Mechanismus vulkanizace

Vulkanizace sírou je nejrozšířenější v celém gumárenském průmyslu, možnosti jejího použití se však vztahují jen na nenasycené kaučuky. Představa radikálového mechanismu vulkanizace sírou je zobrazena na Obr. 1.[12]

1.



2.



Obr. 1. Radikálový mechanismus vulkanizace[12]

3 SOUČASNÉ METODY HODNOCENÍ PŘÍRODNÍHO KAUČUKU

Metody pro hodnocení kaučuku charakterizují vlastnosti a chování gumárenských materiálů. Získané charakteristiky slouží v gumárenské technologii a gumárenské výrobě ke specifikaci a řízení kvality od surovin přes polotovary až po hotové výrobky.[7] Výsledky těchto měření jsou pro výrobce velice důležité, jelikož ovlivní výběr kaučuku, který pak následně zpracovává. U nejvíce sledovaných charakteristik rozebereme postupy měření, laboratorní vybavení k tomu potřebné a zápisy výsledků.

3.1 Stanovení obsahu nečistot ČSN 62 3010

Odpovídá ISO 249 – 74, Dirt retained on 45m aperture, max. %^{wt}, Zkouška nás informuje o množství nečistot v přírodním kaučuku, tedy jeho kvalitě.

Podstata zkoušky:

Zkouška je založena na rozpouštění ve vysoko vřoucím rozpouštědle, převedením roztoku přes síto, promytím zachycených nečistot a zvážením zbytku na síti. Nečistoty negativně ovlivňují kvalitu kaučuku.

Odběr a příprava vzorků:

Odběr a příprava vzorků se provádí podle ČSN 62 3007.

Zkušební zařízení, pomůcky a chemikálie:

Zkušební zařízení a pomůcky tvoří laboratorní válce, analytické váhy s přesností vážení na 0,0001 [g], písková lázeň nebo infračervená lampa zaručující teplotu vyhřátí 100 – 150 [°C], ultrazvuková pračka. Síto s délkou strany oka 45 [μm] z korozivzdorného drátu, síto je upevněno na konci kovové trubky z korozivzdorného materiálu o průměru (25 ± 5) [mm] a délce asi 30 [mm], síto se upevní tak, aby se drátová tkanina nedeformovala a vyloučila se možnost poškození. Dále stojan k upevnění síta, zhotovený z korozivzdorného materiálu, kuželová baňka na 250 [cm³] nebo 500 [cm³], odsávací baňka na 2000 [cm³], sušárna zaručující teplotu sušení (100 ± 5) [°C], kleště na baňky, hliníková miska o průměru 1,5 krát větším než je průměr filtrační baňky, rozpouštědlo – xylen nebo lakový benzín s teplotou varu 160 – 190 [°C], peptizátor xylylmerkaptana a petroléter.

Příprava ke zkoušce:

Síto se pečlivě očistí v ultrazvukové pračce a vysuší při teplotě (100 ± 5) [°C] po dobu 30 [min]. Síto se kontroluje pod mikroskopem po každém stanovení a zváží se. Jsou-li otvory síta zalepeny nebo je-li síto poškozeno, nebo je jeho hmotnost ve srovnání s předchozím vážením vyšší o 1 [mg], je nutno jej vyměnit. Dále 20 až 30 [g] zkušební vzorku se dvakrát protáhne mezi studenými laboratorními válci při štěrbině $(0,5 \pm 0,1)$ [mm].

Postup zkoušky:

Odváží se 10 [g] zkušební vzorku s přesností na 0,0001 [g], rozřeže se na kousky o hmotnosti okolo 1 [g] a vloží se do kuželové baňky na 500 [cm³], ve které je 150 - 200 [cm³] rozpouštědla a 1 [g] peptizátoru. Pro nabobtnání kaučuku se baňka nechá stát do druhého dne při laboratorní teplotě a občasném zamíchání. Potom se položí na pískovou lázeň nebo pod infračervenou lampu a zahřeje se na teplotu 130 až 140 [°C] při občasném protřepávání, až do úplného rozpuštění kaučuku.

Odsávací baňka se položí na hliníkovou misku a přes síto zvážené s přesností na 0,0001 [g] se pomalu přelévá rozpuštěný zkušební vzorek. Kuželová baňka se zbylými nečistotami se promyje několikrát horkým rozpouštědlem, dávkami po 30 až 40 [cm³], do úplného vymizení nečistot na stěnách baňky.

V případě neúplného rozpuštění a tvorby kaučukového gelu, který se nalepuje na síto, se síto kartáčuje jemným štětečkem a promývá horkým xylenem. Jestliže kaučukový gel dále zůstává na síti, je nutné postup znovu opakovat od začátku.

Po filtraci se síto se zbytkem dvakrát promyje petroléterem, suší v sušárně při teplotě (100 ± 5) [°C] po dobu 1 hodiny, ochladí se v exsikátoru a zváží s přesností na 0,0001 [g].

Vyhodnocení výsledku zkoušky:

Obsah nečistot [X] v hmot. procentech se vypočte podle vzorce:

$$X = \frac{m_2 - m_1}{m} \cdot 100 \quad (1)$$

kde m_1 je hmotnost síta, [g]; m_2 hmotnost síta zbytkem, [g]; m hmotnost zkušební vzorku, [g].

Výsledkem zkoušky je hodnota jednoho stanovení.

3.2 Pryž: stanovení obsahu popela dle ČSN 62 1126

Odpovídá ISO 247, Ash, max. %^{wt}. V kaučuku je obsaženo malé množství popelovin tvořených převážně fosforečnanem draselným, vápníku, hořčíku, sodíku a též stopy manganu a mědi. Horní mez pro tyto kaučukové jedy se uvádí 0,001 %.[2]

Podstata zkoušky:

Navážený testovaný zkušební vzorek je zahříván v keramickém kelímku na plynovém kahanu. Po vytěsnění těkavých složek v průběhu rozkladu přemístíme keramický kelímek do vyhřáté muflové pece, kde vyhoří všechny uhlíkaté látky až do doby, kdy množství zbylé hmoty zůstává konstantní. Norma specifikuje metodu stanovení popela v surovém kaučuku a nelze ji použít pokud vzorek obsahuje chlor, brom nebo jod.

Odběr a příprava vzorků:

Zkušební vzorky budou odebrány z homogenizovaného přírodního kaučuku připraveného v souladu s normou ISO 1795.

Zkušební zařízení, pomůcky:

Zkušební zařízení a pomůcky tvoří běžná laboratorní zařízení a dále keramický kelímek o kapacitě přibližně 50 [cm³], žáruvzdorná tepelně izolační deska čtvercového tvaru o velikosti strany 100 [mm] a tloušťce 5 [mm] s centrálním otvorem pro vložení keramického kelímku jenž je v desce zasunut do dvou třetin své výšky, Bunsenův kahan nebo jiný typ plynového kahanu, muflová pec vybavená odsávačem par s ohledem na ovládání proudu vzduchu skrz pec a nezbytnou regulací teploty udržitelnou na hladině (550 ± 25) [°C] nebo (950 ± 25) [°C].

Postup zkoušky:

Nejdříve vyhřejeme čistou a prázdnou keramickou misku po dobu 30 [min] v muflové peci, vyhřáté na teplotu (550 ± 25) [°C], dále ji necháme zchladit v exsikátoru na teplotu okolního vzduchu, po vyrovnání teploty zvážíme misku s přesností na 0,0001 [g]. Vezmeme asi 5 [g] zkušební vzorku surového kaučuku který zvážíme s přesností na 0,0001 [g]. Dále umístíme měřený zkušební vzorek v keramické misce do otvoru v žáruvzdorné tepelně izolační desce. Takto připravenou misku s deskou jemně vyhříváme nad kahanem v digestoři, dbáme opatrnosti s ohledem na kaučuk, aby se nevznítíl. Jestliže by došlo

k úbytku části vzorku vlivem odvětrávání nebo míchání při manipulaci se vzorkem nad kahanem, je třeba zopakovat celý postup znovu s novým vzorkem.

Tepelným rozkladem kaučuku vzniká spálená hmota a s postupně zvyšujícím se teplem vycházejícím z hořáku odchází nestálé produkty a těkavé složky do okolního prostředí, zbylým zůstatkem zůstávají vysušené uhlíkaté částice. Dále vložíme keramickou misku do muflové pece, udržované na teplotě (550 ± 25) [°C], uzavírací dveře pece necháme mírně otevřeny pro poskytnutí tahu proudu vzduchu, který okysličuje uhlík.

Pokračujeme v zahřívání vzorku, dokud uhlík úplně nezoxiduje a nezískáme čistý popel. Vyjmeme keramickou misku s jejím obsahem z pece, vložíme ji do exikátoru kde se ochladí na teplotu okolí a zvážíme ji s přesností na 0,0001 [g]. Pak znovu zahříváme keramickou misku s jejím obsahem po dobu 30 [min] v muflové peci vyhřívané na (550 ± 25) [°C], a opět po uplynutí doby misku vyjmeme, vložíme do exsikátoru, kde se ochladí na teplotu okolí a zvážíme ji s přesností na 0,0001 [g]. Množství popela u přírodního kaučuku se nemá lišit od předchozího měření o více než 0,0001 [g]. Jestliže není tento požadavek splněn, je nutno tyto procedury ohřívání, chlazení a vážení znovu opakovat dokud rozdíl mezi dvěma váženími nesplňuje zadanou shodnost výsledků.

Vyhodnocení výsledku zkoušky:

Obsah popela [X] vyjádřený hmotnostními procenty se vypočítá podle vzorce:

$$X = \frac{m_2 - m_1}{m_0} \cdot 100 \quad (2)$$

kde m_0 je hmotnost zkušební tělesa před zkouškou, [g]; m_1 hmotnost prázdného keramického kelímku, [g]; m_2 hmotnost keramického kelímku a popela, [g].

Výsledkem zkoušky je hodnota jednoho stanovení.

3.3 Stanovení obsahu těkavých látek ČSN 62 3009

Odpovídá ISO 248 – 79, Volatile matter, max. %^{wt}, Obsah těkavých látek závisí na teplotě a vlhkosti atmosféry, částečně též na složení surového kaučuku. Těkavé látky v uvedených mezích nemají vliv na kvalitu kaučuku a při zpracování se vysuší. Větší množství těkavých látek způsobené nedostatečným vysušením při výrobě je příčinou různých vzhledových vad.[2]

Podstata zkoušky:

Zkouška spočívá ve stanovení změny hmotnosti přírodního kaučuku vysušením zkušebních vzorků při teplotě (100 ± 5) [°C] po dobu 4 hodin.

Odběr a příprava vzorků:

Odběr a příprava vzorků se provádí podle ČSN 62 3007.

Zkušební zařízení, pomůcky:

Zkušební zařízení a pomůcky tvoří laboratorní válce, analytické váhy s přesností vážení na 0,0001 [g], teplovzdušná sušárna s ventilací a regulací teploty na (100 ± 5) [°C], hliníková miska ve formě mřížky pro sušení zkušebních vzorků, polyethylenové sáčky rozměrů (200×100) [mm].

Postup zkoušky:

Odstřihne se asi 10 [g] zkušebního vzorku, zváží se s přesností na 0,0001 [g] a protáhne se dvakrát mezi studenými laboratorními válci. Jakýkoliv odpadlý kousek se vrátí ke vzorku. Po válcování nesmí být tloušťka zkušebního tělesa větší než 2 [mm]. Připravené zkušební těleso se položí na misku a vloží se do sušárny vyhřáté na teplotu (100 ± 5) [°C] a suší se po dobu 4 hodin.

Po vysušení se zkušební těleso uloží do polyethylenového sáčku, uzavře se dvěma až třemi překlady a stáhne se svorkou. Uložení zkušebních těles se musí provádět rychle; 5 zkušebních těles za 90 sekund.

Zkušební těleso se nechá zchladnout na laboratorní teplotu během 30 [min] a zváží se s přesností na 0,0001 [g].

Vyhodnocení výsledku zkoušky:

Obsah těkavých látek [X] vyjádřený hmotnostním procentem se vypočítá podle vzorce:

$$X = \frac{m - m_1}{m} \cdot 100 \quad (3)$$

kde m je hmotnost zkušebního tělesa před sušením, [g]; m_1 hmotnost zkušebního tělesa po sušení, [g].

Poznámka: Ve zvláštním případě, bylo-li zkušební těleso zváženo před a po homogenizaci, vypočte se obsah těkavých látek [Y] vyjádřený hmotnostním procentem v procesu homogenizace podle vzorce:

$$X = [(\text{Ztráta hmotnosti při homogenizaci}) / (\text{Hmotnost zkušebního tělesa})] \cdot 100$$

Celkový obsah těkavých látek v tomto případě je součet obsahů těkavých látek (X + Y) v procentech hmotnosti.

Výsledkem zkoušky je hodnota jednoho stanovení.

3.4 Stanovení obsahu dusíku ČSN 62 3008

Odpovídá ISO 1656 – 74, Nitrogen, max. %^{wf}. Z dusíkatých látek nejsou v surovém kaučuku obsaženy jen ty, které byly v latexu, ale jsou v něm přítomny i produkty vzniklé biologickým rozkladem při výrobě. Jsou velmi účinnými aktivátory vulkanizace, při odstranění hlavních dusíkatých podílů je vulkanizace pomalá. Obsah dusíkatých látek lze zmenšit opakovaným rozvrstvováním nebo centrifugováním latexu, ale úplné odstranění dusíku není možné.[2]

Podstata zkoušky:

Podstatou zkoušky je oxidace vzorku přírodního kaučuku kyselinou sírovou za přítomnosti katalyzátorů. Dusíkaté sloučeniny přechází na síran amonný, ze kterého se amoniak uvolní louhem. Amoniak se předestiluje vodní parou do roztoku kyseliny borité a titruje se kyselinou sírovou.

Odběr a příprava vzorků:

Odběr a příprava vzorků se provádí podle ČSN 62 3007.

Zkušební zařízení, pomůcky:

Zkušební zařízení a pomůcky tvoří analytické váhy s přesností vážení nejméně na 0,0001 [g], semi- mikro Kjeldahlova aparatura, Kjeldahlova baňka na 40 [cm³], automatická byreta s hodnotou dílku 0,02 [cm³], elektrický vařič, koncentrovaná kyselina sírová hustoty 1,8 [kg · dm⁻³], kyselina sírová c [$\frac{1}{2}$ H₂SO₄] = 0,02 [mol · dm⁻³], hydroxid sodný c [NaOH] = 10 [mol · dm⁻³], směsný katalyzátor tvořený jemně rozdrcenou homogenní směsí bezvodého síranu draselného, síranu měďnatého a selenu v poměru hmotností 30:4:1, indikátor připravující se rozpuštěním 0,1 [g] methylčerveně a 0,05 [g] methylenové modři ve 100 [cm³] 96 % ethylalkoholu. Nutné je vždy připravit čerstvý, poslední pomůckou je kyselina boritá c [$\frac{1}{3}$ H₃BO₃] = 0,5 [mol · dm⁻³].

Postup zkoušky:

Asi 0,1 [g] zkušební vzorku se zváží s přesností 0,0001 [g] a vloží se do Kjeldahlovy baňky, přidá se 0,65 [g] směsného katalyzátoru a 3,0 [cm³] koncentrované kyseliny sírové. Obsah baňky se ohřeje na elektrickém vařiči k bodu varu. Ve varu se pokračuje po dobu 1 hodiny, až roztok dosáhne světle zeleného nebo bezbarvého zbarvení bez žlutého odstínu.

Voda ve vyvíječi páry v destilačním přístroji se zahřeje a aparaturou se prohání pára po dobu 5 [min]. Během prohánění páry musí být chladič bez vody. Kapalina v Kjeldahlově baňce se ochladí na laboratorní teplotu, přidá se 10 [cm³] destilované vody a ihned po ukončení propouštění páry se obsah převede do destilační baňky. Kjeldahlova baňka se třikrát opláchne destilovanou vodou po 3 [cm³] a obsah se po každém promytí slije do destilační baňky.

Do kuželové jímací baňky pro kondenzát na 100 [cm³] se nalije 10 [cm³] kyseliny borité, přidají se 2 až 3 kapky indikátoru a baňka se nastaví tak, aby konec chladiče byl ponořen do roztoku kyseliny borité.

Do destilační baňky se přidá 15 [cm³] roztoku hydroxidu sodného c [NaOH] = 10 [mol · dm⁻³] a pára se prohání přes destilační baňku po dobu 10 až 12 [min] tak, aby konečný objem kapaliny v jímací baňce byl asi 70 [cm³]. Po skončení destilace se jímací baňka sníží tak, aby konec chladiče byl nad hladinou kyseliny. V destilaci se pokračuje ještě 1 [min], pak se omyje konec chladiče několika mililitry vody, která se jímá do baňky. Obsah baňky

se pak ihned titruje roztokem kyseliny sírové $c \left[\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4 \right] = 0,02 \text{ [mol} \cdot \text{dm}^{-3}]$ automatickou byretou. Titrace se ukončí, když se barva roztoku změní ze zelené přes modrou na světle fialovou.

Současně se provádí za stejných podmínek slepý pokus.

Vyhodnocení výsledku zkoušky:

Obsah dusíku [X] v procentech se vypočítá podle vzorce:

$$X = \frac{(V_2 - V_1) \cdot 0,028 \cdot c}{m} \cdot 100 \quad (4)$$

kde V_2 je objem roztoku kyseliny sírové $c \left[\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4 \right] = 0,02 \text{ [mol} \cdot \text{dm}^{-3}]$ spotřebovaný na titraci zkušební vzorku, $[\text{cm}^3]$; V_1 objem stejného roztoku kyseliny sírové, spotřebovaný na titraci roztoku, slepého pokusu $[\text{cm}^3]$; c přesná koncentrace H_2SO_4 , $[\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}]$; m hmotnost zkušební vzorku, $[\text{g}]$.

Výsledkem zkoušky je hodnota jednoho stanovení.

3.5 Index PRI

$$(P_{30} / P_0) \cdot 100 \quad (5)$$

Index PRI (Plasticity Retention Index) – index zachování plasticity je definován jako [%] viskozity po 30 minutovém stárnutí při teplotě $(140 \pm 1) \text{ [}^\circ\text{C]}$ vztažené k počáteční viskozitě. Měření se provádí na plastometru Wallace. PRI udává odolnost kaučuku proti oxidačnímu odbourávání při vysoké teplotě. Tato vlastnost má význam jak při zpracování, tak při používání pryže.[1]

3.6 Stanovení viskozity a navulkanizování na viskozimetru Mooney ČSN 62 1415

Odpovídá ISO 289 – 85, Mooney Viskosity ML $(1' + 4')$ 100 $[\text{}^\circ\text{C}]$. Pomocí viskozity je možno jednoduše, levně testovat a specifikovat základní vlastnosti kaučuků i kaučukových

směsí. Stanovením doby navulkanizace lze rychle a jednoduše charakterizovat počátek síťování kaučukových směsí a tím vymežit oblast jejich bezpečného zpracování.[7]

Podstata zkoušky:

Zkouška spočívá v měření krouticího momentu na ose smykového disku přístroje, v jehož komoře je umístěn zkoušený materiál, při dané teplotě a konstantní rychlosti otáčení.

Odběr vzorků:

Odběr a příprava zkušebních vzorků kaučuků se provádí podle ČSN 62 1129, není-li v normách pro jednotlivé druhy kaučuku uveden jiný způsob odběru vzorků.

Zkušební vzorky gumárenských směsí se připravují válcováním při teplotě podle norem na jednotlivé druhy kaučuku.

Tloušťka zkušebních vzorků (plástů) musí být 6 až 8 [mm]. Může se použít i tenčích plástů, které se kladou na sebe do požadované tloušťky zkušebního tělesa.

Doba skladování zkušebních vzorků (plástů) od jejich přípravy do počátku tloušťky zkušebních těles nesmí být kratší než 30 [min] a delší než 24 hodin.

Zkušební tělesa se skládají ze dvou kotoučů o průměru 45 až 50 [mm] a vysekávají se kruhovým nožem. Ve středu jednoho se vysekne otvor o průměru asi 12 [mm] pro nasazení kotouče na dřív smykového disku.

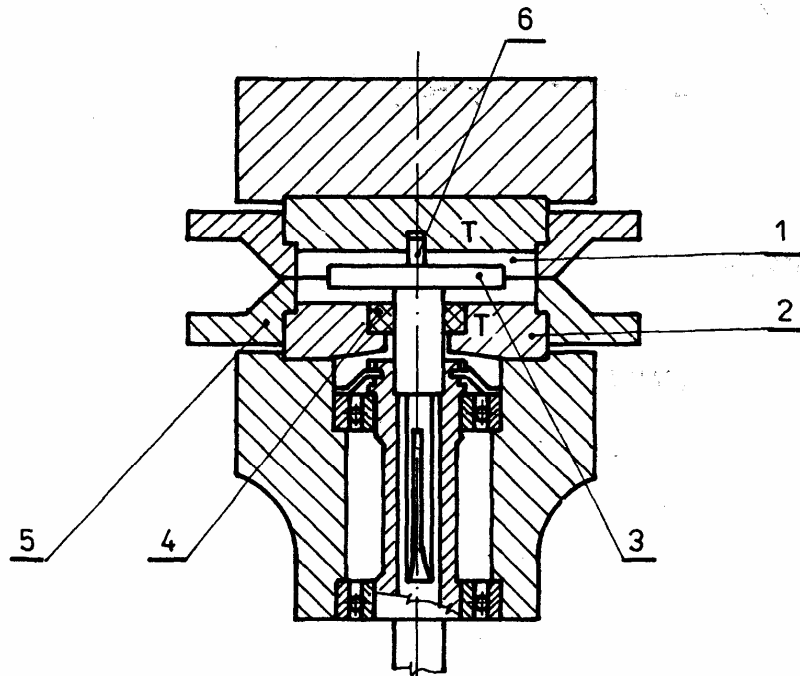
Zkušební tělesa se skladují při teplotě okolního prostředí bez zatížení a nesmějí být ukládána na sebe.

Zkušební zařízení:

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.

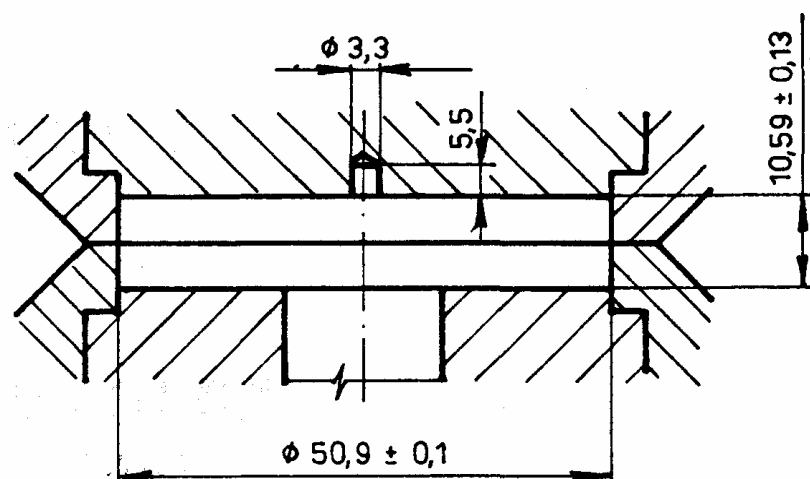
Popis viskozimetru Mooney a jeho provedení- rotační diskový viskozimetr:

a.) Měřicí část viskozimetru typu Mooney se skládá z následujících dílů podle obr. 2. : 1 – zkušební komora; 2 – poloforma (matrice); 3 – smykový disk; 4 – těsnění; 5 – držák poloformy; 6 – kolík.



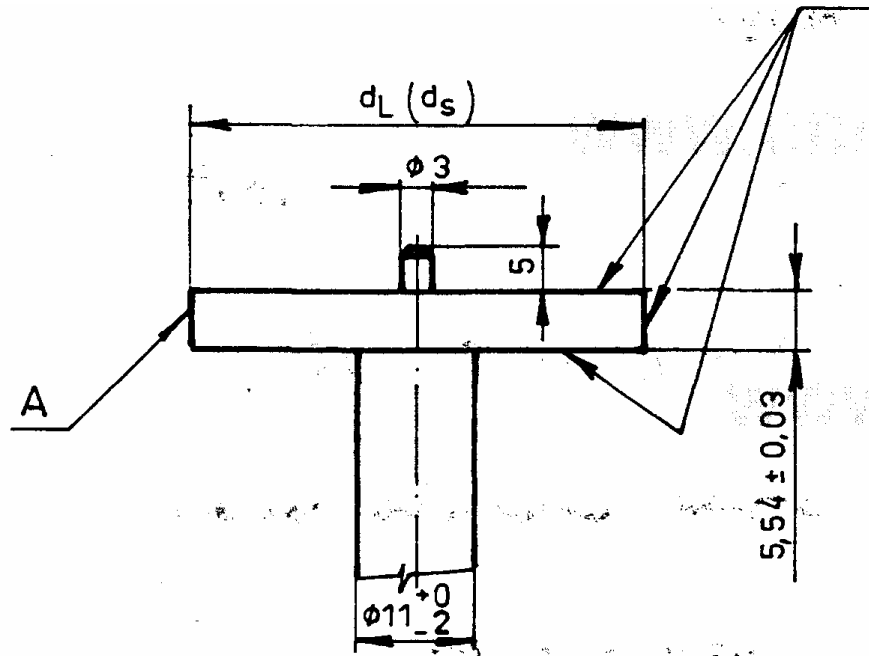
Obr. 2. Měřicí část viskozimetru[17]

b.) zkušební komory podle obr. 3., vytvořené ze dvou válcovitých poloforem (matric), zhotovených z tvrdé neplátované oceli a upevněných na dvou plošně rovnoběžných deskách;



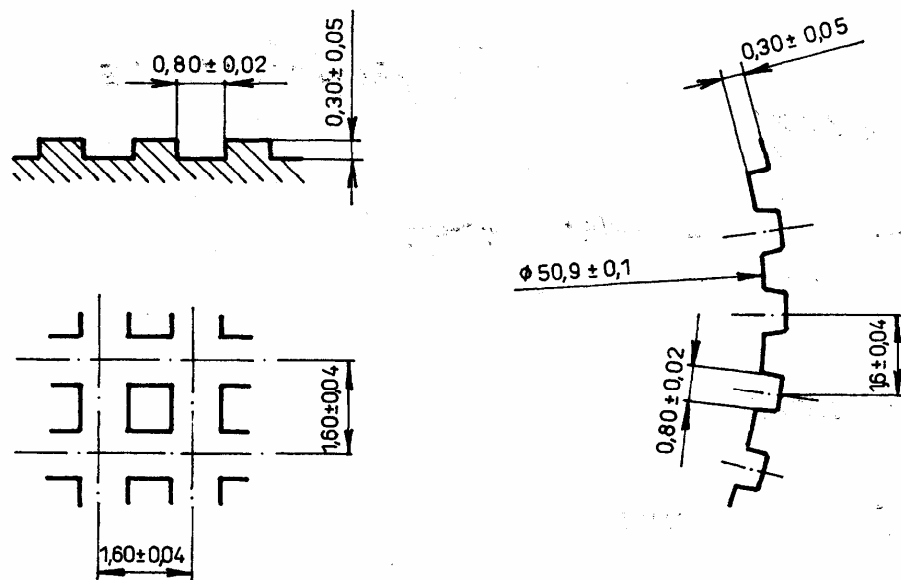
Obr. 3. Zkušební komora viskozimetru[17]

c.) velkého a malého smykového disku podle obr. 4., tvořeného dříkem s nepohyblivě spojenou hlavou s kolíkem nebo bez kolíku kde d_L - průměr velkého smykového disku; d_S - průměr malého smykového disku; šipky ukazují záseky podle obr. 5. nebo obr. 6.

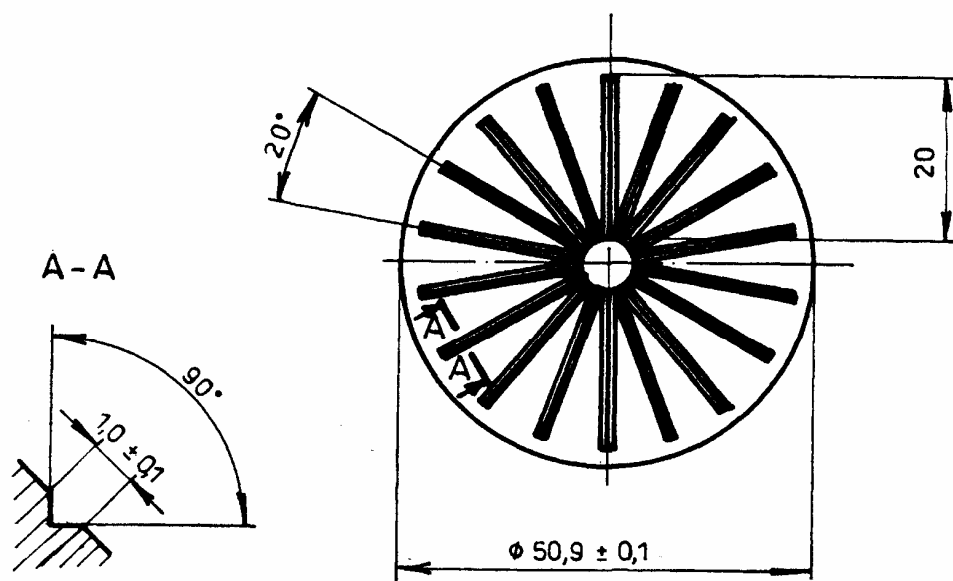


Obr. 4. Smykový disk tvořený dříkem[17]

Smykový disk se musí lehce zasunout a vysunout z otvoru poloformy. Dřík smykového disku se symetricky sevře do zařízení na měření kroutícího momentu a při otáčení se nesmí dotýkat stěn zkušební komory. Zkušební materiál nesmí zatékat do štěrbin mezi dříkem smykového disku a povrchem otvoru v poloformě. Na povrchu zkušební komory a hlavy smykového disku jsou drážky pravoúhlého tvaru podle obr. 5. nebo tvaru V podle obr. 6., aby nedocházelo k prokluzování zkoušeného materiálu během zkoušky mezi komorou a diskem. Povoluje se použít zkušební komory se zářezy na bočních plochách.



Obr. 5. Drážky na povrchu komory a hlavy (tvar čtverec)[17]



Obr. 6. Drážky na povrchu komory a hlavy (ve tvaru V)[17]

d.) uzavíracího mechanismu pneumatického, hydraulického nebo mechanického, který zaručuje spolehlivé uzavírání zkušební komory a její udržování v uzavřeném stavu po celou dobu zkoušky. Správnost uzavření zkušební komory se kontroluje tak, že se mezi poloformy vloží list papíru o tloušťce nejvýše 0,04 [mm], na kterém musí být při správném uzavření komory rovnoměrný otisk;

e.) měřicího přístroje s lineární stupnicí pro měření kroutícího momentu na ose smykového disku, kalibrované ve smluvních jednotkách viskozity Mooney a zaručující měření viskozity od 0 do 100 jednotek Mooney s přesností na $\pm 0,5$ jednotek Mooney.

f.) termostatu k měření a udržování teploty ve zkušební komoře se smykovým diskem bez zkoušeného materiálu.

Kontrola údajů přístrojů měřících teplotu se provádí termočlánkem vsunovaným do středu komory přes otvor ve speciálním mosazném kroužku o tloušťce 5 [mm], stlačeném mezi poloformami.

Povoluje se měření teploty uvnitř komory pomocí zařízení, které je vybaveno teplotními snímači umístěnými na jiných místech vzhledem k plochám zkušební komory, byla-li kontrola odchylek údajů prováděna podle výše uvedeného postupu.

Základní rozměry zkušební komory a smykového disku v [mm] musí odpovídat hodnotám uvedeným v Tab. 1.

Tab. 1. Rozměry zkušební komory a smykového disku [17]

Rozměry	Zkušební komora	Smykový disk	
		velký	malý
Průměr	$50,9 \pm 0,1$	$38,10 \pm 0,03$	$30,48 \pm 0,03$
Tloušťka	—	$5,54 \pm 0,03$	$5,54 \pm 0,03$
Hloubka	$10,59 \pm 0,03$	—	—

Axiální vzdálenost smykového disku od povrchů poloforem musí být $(2,50 \pm 0,25)$ [mm].
 Osy komory a smykového disku nesmějí být navzájem posunuty o více než 0,013 [mm].
 Rzvost čelních ploch smykového disku nesmí být vyšší než 0,01 [mm].

Rychlost otáčení smykového disku nebo zkušební komory musí být $(2,00 \pm 0,02)$ [min^{-1}].
 Je možné používat i přístroje, jejichž konstrukce předpokládá kolísání rychlosti $\pm 0,1$ [min^{-1}].
 Při rozporech v hodnocení kvality materiálu se použijí přístroje s kolísáním rychlosti $\pm 0,02 \cdot [\text{min}^{-1}]$.

Uzavírací síla zkušební komory, nejsou-li v normách na konkrétní materiál jiné údaje, musí být $(11,5 \pm 0,5)$ [kN]. Je možné používat přístrojů s mechanismem pro regulaci síly do 3,4 [kN], bez otevření komory do 6,8 [kN].

Kroutící moment $(8,30 \pm 0,02)$ [N·m] musí odpovídat $(100,0 \pm 0,5)$ jednotkám viskozity Mooney na stupnici přístroje.

Termostat musí ve zkušební komoře se smykovým diskem zaručovat přesnost měření a udržování teploty $\pm 0,5$ [°C]. Termočlánky (snímače) musí být umístěny ve vzdálenosti 3 až 7 [mm] od vnitřního povrchu zkušební komory a nejvíce 15 až 20 [mm] od osy smykového disku. Kontrola údajů přístrojů měřících teplotu se musí provádět nejméně jednou za měsíc.

Příprava ke zkoušce:

Uzavřená zkušební komora se smykovým diskem se vyhřeje na teplotu zkoušení, která, nejsou-li v normách na konkrétní materiál jiné údaje, musí být (100 ± 1) [°C] pro stanovení viskozity Mooney a delta Mooney, (140 ± 1) [°C] pro stanovení navulkanizování.

Nastaví se síla uzavření zkušební komory.

Zkontroluje se kalibrace stupnice při zapnutém motoru přístroje a prázdné zkušební komoře, vyhřáté na teplotu zkoušky.

Zkušební komora se otevře, vyjme se smykový disk, kotouč zkušebního tělesa s otvorem se nasune na dřív smykového disku, umístí se do zařízení na měření kroutícího momentu, druhý kotouč zkušebního tělesa se umístí na protilehlou stranu smykového disku a zkušební komora se co nejrychleji uzavře. Ke snížení znečištění komory a k usnadnění vyjímání zkušebního tělesa se mezi zkoušený materiál a povrch komory může vložit celofánová nebo jiná teplovzdorná fólie o tloušťce nejvýše 0,03[mm].

Postup zkoušky:

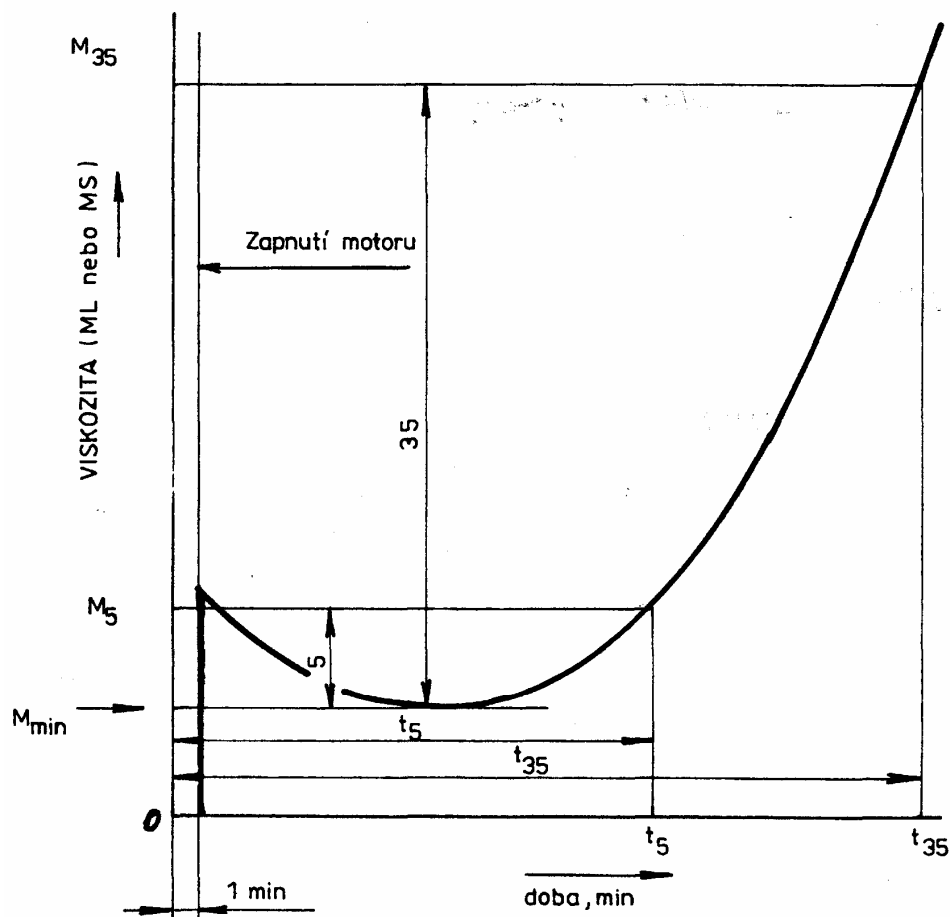
Nejsou-li v normách na konkrétní materiály jiné údaje, zkušební těleso se ohřívá 1 [min] a pak se spustí otáčení přístroje.

Viskozita Mooney se měří za 4 [min] po začátku otáčení přístroje, není-li v normách na konkrétní materiál uvedená jiná doba. Když při zkoušce na velkém smykovém disku bude viskozita vyšší než horní hranice stupnice, použije se malého smykového disku. Výsledky zkoušek na velkém (L) a malém (S) smykovém disku nejsou srovnatelné.

Pro stanovení delta Mooney se viskozita zjišťuje po 1,5 a 15 [min] od začátku otáčení přístroje.

Pro stanovení navulkanizování gumárenských směsí se zkouška provádí tak dlouho, pokud viskozita nepřevyší nejnižší hodnotu o 40 jednotek Mooney. Přitom se registrují hodnoty t_5 a t_{35} . Doba předběžného ohřevu se považuje za dobu zkoušky, určenou podle obr. 7. Když viskozita zkušebního tělesa za 45 [min] po začátku zkoušky nepřevyší nejnižší hodnotu o 40 jednotek Mooney, zkouška se ukončí a uvede se pouze t_5 . Není-li u přístroje automatická registrace viskozity, sledují se údaje na stupnici přístroje po 30 [s] do stanovené doby měření. Ukazatelem viskozity je nejnižší hodnota v průběhu tohoto intervalu.

Po skončení zkoušky se zkušební komora otevře, vyjme se zkušební těleso a zkušební komora se smykovým diskem se očistí.



Obr. 7. Zápis pro stanovení navulkanizování gumárenské směsi [17]

Vyhodnocení výsledků zkoušky:

Naměřené hodnoty se přečtou na stupnici přístroje nebo z křivky závislosti viskozity na době zkoušky s přesností na 0,5 jednotek Mooney.

Viskozita Mooney (M) se vyjadřuje ve smluvních jednotkách Mooney s uvedením použitého smykového disku označením L nebo S, doby předběžného ohřevu zkušebního tělesa, doby otáčení smykového disku a teploty zkoušky.

Delta Mooney (ΔM) se stanoví jako rozdíl hodnot viskozity změřené za dobu 15 a 1,5 [min] zkoušky od začátku otáčení smykového disku podle vzorce:

$$\Delta M = ML_{15} - ML_{1,5} \quad (6)$$

Začátek navulkanizování gumárenské směsi se charakterizuje dobou t_5 v [min]. Rychlost navulkanizování (Δt) v [min] se vypočítá podle vzorce:

$$\Delta t = t_{35} - t_5 \quad (7)$$

Výsledkem zkoušky je aritmetický průměr hodnot měření nejméně u dvou zkušebních těles připravených z jednoho zkušebního vzorku, které se nesmějí lišit o více než :

± 1 jednotku – při hodnotě viskozity do 90 jednotek Mooney

± 2 jednotky – při hodnotě viskozity nad 90 jednotek Mooney

$\pm 10\%$ - u hodnoty navulkanizování (t_5) a rychlosti navulkanizování (Δt).

Příklady zápisu výsledků zkoušky:**Příklad zápisu výsledků stanovení viskozity Mooney**

36 ML (1 + 4), 100 [°C],

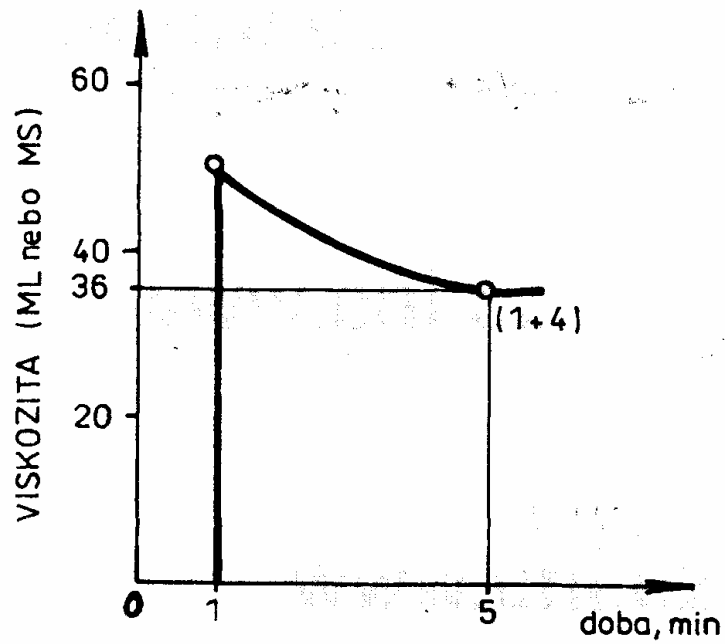
kde 36 M je počet jednotek viskozity Mooney;

L velký smykový disk;

1 doba předběžného ohřevu, [min];

4 doba otáčení, [min];

100 [°C] teplota zkoušky.



Obr. 8. Zápis výsledku stanovení viskozity Mooney[17]

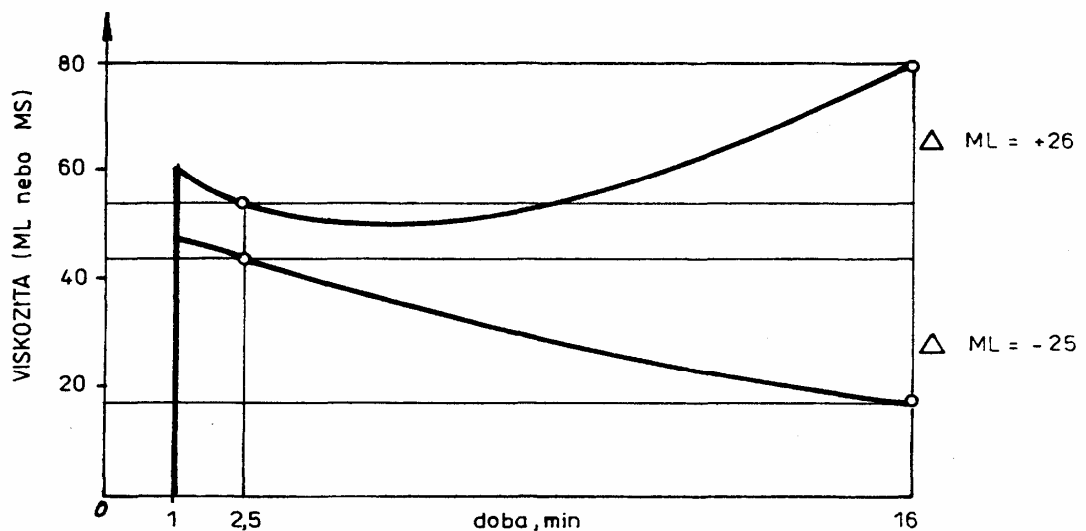
Příklad zápisu výsledku stanovení delta Mooney

26 ML (15 – 1,5), 100 [°C],

kde 26 M je počet jednotek viskozity Mooney;

L velký smykový disk;

15 a 1,5 doba po kterou se měří viskozita Mooney, [min];



Obr. 9. Zápis výsledku stanovení delta Mooney[17]

3.7 Přehled technických parametrů Standardních kaučuků

Standard Indonesian Rubber (SIR)

Tab. 2. Orientační výsledky zkoušek přírodních kaučuků z Indonésie dle SMR[18]

Parameter	Unit	TSR CV		TSR 5	TSR 10		TSR 20	
		SIR 3CV50	SIR 3CV60	SIR 5	SIR 10	SIR 10VK	SIR 20	SIR 20VK
Dirt (max)	% wt	0.03	0.03	0.05	0.10	0.10	0.20	0.20
Ash (max)	% wt	0.50	0.50	0.50	0.75	0.75	1.00	1.00
Nitrogen (max)	% wt	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
Volatile Matter (max)	% wt	0.60	0.60	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80
Initial Plasticity (min)		30	30	30	30	30	30	30
PRI index (min)		60	60	70	60	60	50	50
Mooney Viscosity (ML, 1+4, 100°C)		50 +/- 5	60 +/- 5	NA	NA	60 +/- 5*	NA	60 +/- 5*

Standard Vietnamese Rubber (SVR)

Tab. 3. Orientační výsledky zkoušek přírodních kaučuků z Vietnamu dle SMR[18]

Parameter	Unit	TSR CV		TSR L		TSR 5	TSR 10	TSR 20
		SVR CV50	SVR CV60	SVR L	SVR 3L	SVR 5	SVR 10	SVR 20
Dirt (max)	% wt	0.03	0.03	0.02	0.03	0.05	0.08	0.16
Ash (max)	% wt	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.75	1.00
Nitrogen (max)	% wt	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
Volatile Matter (max)	% wt	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80
Po		NA	NA	35	35	30	30	30
PRI		60	60	60	60	60	50	40
Mooney Viscosity (1+4, 100°C)	ML	50 +/- 5	60 +/- 5	NA	NA	NA	NA	NA

Standard Thai Rubber (STR)

Tab. 4. Orientační výsledky zkoušek přírodních kaučuků z Thajska dle SMR[18]

	<u>TSR CV</u>	<u>TSR L</u>		<u>TSR 5</u>	<u>TSR 10</u>		<u>TSR 20</u>	
Parameter	STR 5 CV	STR XL	STR 5L	STR 5	STR 10	STR 10CV	STR 20	STR 20CV
Dirt (% wt, max)	0.04	0.02	0.04	0.04	0.08	0.08	0.16	0.16
Ash (% wt, max)	0.60	0.40	0.40	0.60	0.60	0.60	0.80	0.80
Nitrogen (% wt, max)	0.60	0.50	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
Volatile Matter (% wt, max)	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80
Initial Plasticity (min)	NA	35	35	30	30	NA	30	NA
PRI index (min)	60	60	60	60	50	50	40	40
Mooney Viscosity** (ML, 1+4, 100°C)	60 -1,4	NA	NA	NA	NA	60 +7/-5*	NA	65 +7/-5*

Standard Malaysian Rubber (SMR)

Tab. 5. Orientační výsledky zkoušek přírodních kaučuků z Malajsie dle SMR[18]

		<u>TSR CV</u>		<u>TSR L</u>	<u>TSR 10</u>		<u>TSR 20</u>	
Parameter	Unit	SMR CV50	SMR CV60	SMR L	SMR 10	SMR 10CV	SMR 20	SMR 20CV
Dirt (max)	% wt	0.02	0.02	0.02	0.08	0.08	0.16	0.16
Ash (max)	% wt	0.50	0.50	0.50	0.75	0.75	1.00	1.00
Nitrogen (max)	% wt	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
Volatile Matter (max)	% wt	0.80	0.80	0.50	0.80	0.80	0.80	0.80
Po (min)	% wt	NA	NA	35	30	NA	30	NA
PRI index (min)		60	60	60	50	50	40	40
Mooney Viscosity (ML, 1+4, 100°C)		50 +/- 5	60 +/- 5	NA	NA	60 +7/-5**	NA	65 +7/-5**

ZÁVĚR

Tématem bakalářské práce je rešerše o metodách zpracování a hodnocení přírodního kaučuku. Kaučuk nalézáme v některých rostlinách ve formě mlékovité šťávy. Nejvíce kaučuku získáváme ze stromů *Hevea brasiliensis*, který pochází z Jižní Ameriky, nyní jsou pěstovány na plantážích v pásmu tropických pralesů. Pro kaučuk jsou charakteristické vlastnosti především tažnost, ohebnost a pružnost. Za přítomnosti vulkanizačního činidla dochází v kaučuku k chemickým změnám, tedy síťování, za vzniku pryže a nabytí nových vlastností. Díky svému mnohostrannému použití je kaučuk řazen mezi základní průmyslové suroviny. Kaučuk je nejdůležitější složkou gumárenských směsí, převážně se používá k výrobě pneumatik, podešví na výrobu obuvi, lepidel a zdravotnického materiálu.

Práce obsahuje tři kapitoly. První kapitola shrnuje základní informace o kaučuku přírodním, je zde popsáno jeho rozdělení z hlediska základních typů, specifikace Standard Malaysian Rubber a již méně používané technické specifikace, dále složení a charakteristické vlastnosti. Jsou zmíněny také možnosti náhrady přírodního kaučuku za syntetický. Druhá kapitola popisuje přípravu a zpracování přírodního kaučuku v gumárenské výrobě. Příprava zahrnuje plastikaci kaučuku neboli lámání, kdy účelem je upravit zpracovatelnost intenzivním hnětením, za snižování střední molekulové hmotnosti kaučuku, což umožňuje následné rychlé vmíchání přísad. Dále je důležitý způsob, jakým se kaučuky a přísady navažují, protože výsledné složení směsi dává výrobku specifické vlastnosti. Míchání směsi, kdy se kaučuky chovají jako viskoelastické kapaliny a výsledný stupeň zamíchání ovlivňuje její kvalitu, na níž závisí následné zpracování, vlastnosti vzniklých výrobků a ekonomika výroby. Druhá kapitola se také zmiňuje o zpracování směsi válcováním, vytlačováním a konečné vulkanizaci. Ta probíhá za vhodné teploty, ve směsi obsahující vulkanizační činidlo po určitou dobu, ovlivněnou velikostí výrobku. Po jejím dokončení vzniká pryž.

Třetí kapitolou je stěžejní část práce, jejímž cílem je zpracování přehledu současných metod a hodnocení přírodního kaučuku na současných trzích, kde se střetává nabídka s poptávkou. Výsledky tohoto hodnocení ovlivňují rozhodnutí nákupců, kteří daný kaučuk dále hodlají zpracovávat. Jelikož kvalitu kaučuku velmi ovlivňuje v jakém prostředí strom roste, je nutno zjišťovat, jaké má kaučuk vlastnosti. Aktuálně se používá specifikace SMR a při rozborech kaučuku sledujeme obsah nečistot, popela, těkavých látek, dusíku, index plasticity a viskozity Mooney. Každý z těchto technických parametrů nám dává určitou

informaci o náročnosti zpracování kaučuku a vlastnostech hotových výrobků. Popsané metody hodnocení jsou čerpány z mezinárodních norem.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Špaček J., Technologie gumárenská a plastikářská II., Vydavatelství VUT, Brno 1980.
- [2] Franta I. a kol., Gumárenské suroviny, 2. vyd., Praha: SNTL, 1963, 360 s.
- [3] Schätz M., Kaučuk, 1. vyd., Praha: SNTL, 1965, 180 s.
- [4] Maláč J., Přednáška: Gumárenská technologie – 2. Druhy a vlastnosti kaučuku, UTB ve Zlíně.
- [5] Ducháček V., Přírodní a syntetické kaučuky termoplastické eleastomery, 1. vyd., Zlín: ČS VTS, 2006, 158 s., ISBN 80-02-01784-6.
- [6] Ducháček V., Kuta A., Základy gumárenské technologie, 1. vyd., Praha: Mitas a.s., 1999, 194 s., ISBN 80-238-4329-X.
- [7] Maláč J., Přednáška: Gumárenská technologie – 7. Zkoušky, UTB ve Zlíně.
- [8] Ducháček V., Gumárenské suroviny a jejich zpracování, Vydavatelství VŠCHT, Praha 1990.
- [9] Ducháček V., Polymery výroba, vlastnosti, zpracování, použití, Vydavatelství VŠCHT, Praha 2005.
- [10] Maláč J., Přednáška: Gumárenská technologie – 4. Gumárenské směsi, UTB ve Zlíně.
- [11] Maláč J., Přednáška: Gumárenská technologie – 5. Gumárenské výrobní procesy, UTB ve Zlíně.
- [12] Stoklasa K., Makromolekulární chemie I., Vydavatelství UTB, Zlín 2005.
- [13] ČSN 62 3010 Stanovení obsahu nečistot
- [14] ČSN 62 1126 Pryž stanovení obsahu popela
- [15] ČSN 62 3009 Stanovení obsahu těkavých látek
- [16] ČSN 62 3008 Stanovení obsahu dusíku
- [17] ČSN 62 1415 Stanovení viskozity a navulkanizování na viskozimetru Mooney
- [18] Standarts of rubber: přehledy standardních kaučuků [online], [cit. 2009-02-22] Dostupné z WWW: <http://www.astletterubber.com/nr/index.html>

- [19] Franta I. a kol., Zpracování kaučukových směsí a vlastnosti pryže, 2. vyd., Praha: SNTL, 1969, 540 s.
- [20] Kubik J., Zytka A., Zkušební metody v gumárenství, 1. vyd., Praha: SNTL, 1962, 300 s.
- [21] Dick. J. S. ed., Rubber Technology: Compounding and Trstiny for Performace, 1. vyd., Mnichov: Carl Hanser Verlag, 2001, 567 s., ISBN 3-446-19186-0.
- [22] Dick. J. S. ed., Basic Rubber Testing: Selecting Methods for a Rubber Test Program, 1. vyd., West Conshohocken PA: ASTM International, 2003, 230 s., ISBN 0-8031-3358-8
- [23] Loadman, M. John R., Analysis of Rubber and Rubber - Like Polymers, 4. vyd., 1998 Verlag: Springer, 1998, 362 s., ISBN 0-412-81970-8.
- [24] Ciullo, P.A., Hewitt, N., Rubber Formulary, 1. vyd., USA, New York: William Andrew Publishing/Plastics Design Library, 1999, 742 s., ISBN 0-8155-1434-4.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

RSS	Ribbed Smoked Sheets
ADS	Air Dried Sheets
SBR	Butadienstyrenový kaučuk
BR	Butadienový kaučuk
ČSN	Norma zavedená Českým normalizačním institutem
ISO	Norma zavedená Mezinárodní organizací pro normalizaci se sídlem v Ženevě
PRI	Index zachování plasticity
T _g	Teplota skelného přechodu
dsk	Díly na 100 dílu kaučuku
Ca	Vápník
Mg	Hořčík
Cu	Měď
ZnO	Oxid zinečnatý
MgO	Oxid hořečnatý
H ₂ SO ₄	Kyselina sírová
NaOH	Hydroxid sodný
H ₃ BO ₃	Kyselina boritá

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Radikálový mechanismus vulkanizace[12]	18
Obr. 2. Měřicí část viskozimetru[17].....	28
Obr. 3. Zkušební komora viskozimetru[17].....	28
Obr. 4. Smykový disk tvořený dřívkem[17]	29
Obr. 5. Drážky na povrchu komory a hlavy (tvar čtverec)[17].....	30
Obr. 6. Drážky na povrchu komory a hlavy (ve tvaru V)[17].....	30
Obr. 7. Zápis pro stanovení navulkanizování gumárenské směsi[17]	33
Obr. 8. Zápis výsledku stanovení viskozity Mooney[17]	35
Obr. 9. Zápis výsledku stanovení delta Mooney[17]	35

SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Rozměry zkušební komory a smykového disku[17].....	31
Tab. 2. Orientační výsledky zkoušek přírodních kaučuků z Indonésie dle SMR[18].....	36
Tab. 3. Orientační výsledky zkoušek přírodních kaučuků z Vietnamu dle SMR[18]	36
Tab. 4. Orientační výsledky zkoušek přírodních kaučuků z Thajska dle SMR[18]	37
Tab. 5. Orientační výsledky zkoušek přírodních kaučuků z Malajsie dle SMR[18]	37