

Sledování vlivu míchání na změnu molekulové hmotnosti přírodního kaučuku

Tomáš Kovaříček

Bakalářská práce
2017



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2016/2017

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Tomáš Kovaříček**
Osobní číslo: **T14341**
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Polymerní materiály a technologie**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Sledování vlivu míchání na změnu molekulové hmotnosti
přírodního kaučuku**

Zásady pro vypracování:

Vypracujte literární studii zaměřenou na: zpracování kaučuku a jeho směsí, charakterizaci molekulových hmotností a metod jejich měření. Připravte vzorky kaučuku namáhaného při různých podmínkách míchání na dvouválci. Charakterizujte viskozitu a tokové chování se změnou střední molekulové hmotnosti pomocí vybraných experimentálních metod. Diskutujte a zpracujte výsledky.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

Elektronická databáze univerzitní knihovny

Internet

Nakajima, N., 2000. The Science and Practice of Rubber Mixing, Shawbury: Rapra Technology

Maláč, J. (2005). Gumárenská technologie. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Zlín

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Petr Zádrapa, Ph.D.

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce:

2. ledna 2017

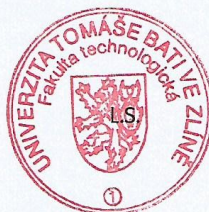
Termín odevzdání bakalářské práce:

17. května 2017

Ve Zlíně dne 1. března 2017



doc. Ing. František Buňka, Ph.D.
děkan



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

Příjmení a jméno: KOVAŘIČEK TOMÁŠ

Obor: CHTM-PMT

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 ¹⁾;
- 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 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ 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 ³⁾ 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, považuji 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 16.5.2017



¹⁾ 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.

²⁾ 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 vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

³⁾ 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). Odpírá-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 jim 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 bakalářská práce je rozdělena na dvě části – teoretický přehled a praktická část. V teoretické části jsou charakterizovány elastomery a jejich směsi a dále možnosti měření molekulové hmotnosti. V praktické části je popsána příprava vzorků a metody jejich měření (molekulová hmotnost, viskozita Mooney a další reologické parametry). Získané výsledky jsou prezentovány a následně diskutovány a hlavní poznatky jsou shrnuty v závěru.

Klíčová slova: Elastomer, kaučuková směs, plastikace, střední molekulová hmotnost, viskozita

ABSTRACT

The presented bachelor thesis is divided into two parts – the theoretical background and the experiment work. A short view into the elastomers, rubber compounds as well as possibilities of molecular weight measurement, are described. In the experimental part, detailed information about used methodology (natural rubber mastication, molecular weight, Mooney viscosity and rheological measurement) is mentioned. Finally, the presentation of obtained results and their discussion follows. The highlights are summarized in conclusion.

Keywords: Elastomer, rubber compound, mixing, mean molecular weight, viscosity

Poděkování

Na úvod bych chtěl poděkovat vedoucímu mé bakalářské práce Ing. Petru Zádrapovi, Ph.D., za vedení a nespočetné rady při měření i zpracování této práce, dále mé rodině a přítelkyni za trpělivost po dobu celého studia a v neposlední řadě všem ostatním spolužákům a kamarádům, kteří mi jakkoliv pomohli, nebo mě jakkoliv podporovali.

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

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 ELASTOMERY	12
1.1 CHARAKTERISTICKÉ VLASTNOSTI	12
2 KAUKUKOVÉ SMĚSI	15
2.1 RECEPTURA	15
2.1.1 Složky směsi.....	15
2.1.1.1 Kaučuky	15
2.1.1.2 Plniva	16
2.1.1.3 Změkčovadla.....	17
2.1.1.4 Vulkanizační systémy.....	18
2.1.2 Příklad receptury	19
3 ZPRACOVÁNÍ KAUKUKU	20
3.1 MÍCHÁNÍ NA DVOUVÁLCÍCH	21
3.2 MÍCHÁNÍ V HNĚTIČÍCH	22
3.2.1 Diskontinuální hnětiče	23
3.2.2 Kontinuální hnětiče	24
3.2.2.1 Hnětič Rotomil.....	25
3.2.2.2 Hnětič Gordon.....	25
3.2.2.3 Hnětič Transfermix	25
3.2.2.4 Dvoušnekové hnětiče.....	25
4 MOLÁRNÍ HMOTNOST	26
4.1 MĚŘENÍ MOLÁRNÍ HMOTNOSTI	27
4.1.1 Měření viskozity.....	28
4.1.1.1 Kapilární viskozimetry	28
4.1.1.2 Viskozimetr Mooney	30
4.1.2 Osmotická metoda.....	32
4.1.2.1 Klasický osmometr	33
4.1.2.2 Uzavřený osmometr.....	34
4.1.3 Ultracentrifugální metoda	34
4.1.4 Metoda rozptylu světla.....	34
4.1.5 Metoda rozměrově-vylučovací chromatografie (SEC = size-exclusion chromatography)	35
5 RPA 2000	36
II PRAKTICKÁ ČÁST	38
6 CÍLE PRÁCE	39
7 POUŽITÉ MATERIÁLY, PŘÍPRAVA VZORKŮ	40
7.1 PLASTIKACE KAUKUKU	40
7.2 PŘÍPRAVA VZORKŮ NA MĚŘENÍ VIZKOZITY NA ÜBBELOHDEHO VIZKOZIMETRU	40
7.2.1 Ředění	41

7.3	PŘÍPRAVA VZORKŮ NA MĚŘENÍ VISKOZITY MOONEY	41
7.4	PŘÍPRAVA VZORKŮ NA MĚŘENÍ NA PŘÍSTROJI RPA 2000.....	41
8	MĚŘENÍ VISKOZITY NA UBBELOHDEHO VISKOZIMETRU.....	42
8.1	POSTUP MĚŘENÍ.....	42
8.2	VÝSLEDKY MĚŘENÍ	43
9	MĚŘENÍ VISKOZITY MOONEY	49
9.1	POSTUP MĚŘENÍ.....	49
9.2	VÝSLEDKY MĚŘENÍ	49
10	MĚŘENÍ NA STROJI RPA 2000	51
10.1	POSTUP MĚŘENÍ.....	51
10.2	VÝSLEDKY MĚŘENÍ	51
	ZÁVĚR	59
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	61
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	65
	SEZNAM OBRÁZKŮ	68
	SEZNAM TABULEK.....	70
	SEZNAM PŘÍLOH.....	71

ÚVOD

Výroba pryžových výrobků je složitá a skládá se z několika částí. Na počátku máme elastomer neboli kaučuk. Ten se sice řadí mezi polymery, ale od klasických polymerů, jako jsou polyetylen, polypropylen apod., má diametrálně odlišné vlastnosti. Je mnohem více pružný, ale mnohem méně pevný a tvrdý. Tyto vlastnosti lze zlepšit mimo jiné tzv. vulkanizací (zesíťováním), což je přidání meziřetězcových vazeb. U kaučuků se na rozdíl od pryskyřic používá jen řídké zesíťování (asi jedna vazba na sto segmentů řetězce), aby byla zachována jejich pružnost. Kromě toho se tyto vlastnosti dají zlepšit přidáním různých přísad, a tak vznikají kaučukové směsi. Těmi se bude zabývat část teoretické části této bakalářské práce.

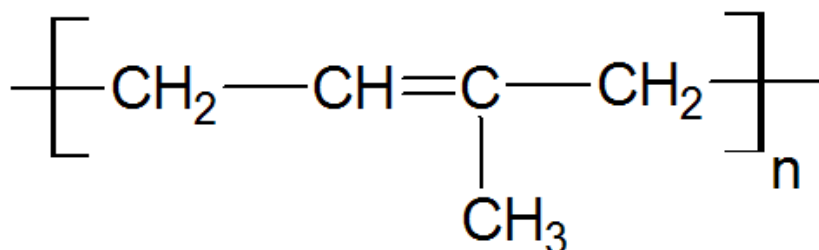
V případě, že již máme připravený kaučuk, nebo jeho směs a chceme z toho něco vyrobit, je třeba provést v drtivé většině případů přípravné operace před samotnou vulkanizací, např. vytlačování, válcování, vstřikování apod. A právě u nich velice záleží na viskozitě materiálu, potažmo jeho molární hmotnosti. Tyto veličiny se dají regulovat různě, ale nabízí se regulace pomocí teploty a plastikace kaučuku (lámání neboli míchání). Protože bychom bez těchto operací, a tedy bez regulace viskozity, nic nevyrobili, je důležité umět ji ovlivnit.

Z tohoto důvodu bude praktická část této bakalářské práce zaměřena na změnu molekulové hmotnosti (viskozity) při změnách teploty a doby plastikace kaučuku.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 ELASTOMERY

Elastomery neboli kaučuky patří mezi polymery, což jsou látky složené z velkého počtu malých stavebních jednotek (merů). Elastomery se vyznačují velkou elasticitou. Mohou být buď přírodního, nebo syntetického původu. Elastomery přírodního původu bereme z různých druhů rostlin, nejznámější je však přírodní kaučuk odebíraný ze stromu *Hevea Brasiliensis*. Jedná se o poly-2-metylbuta-1,3-dien, který se ovšem běžně nazývá polyisopren. [1]



Obrázek 1: Polyisopren [2]

Jsou možné dvě konformace tohoto polymeru, cis a trans. Trans-konformace má nesrovnatelně horší mechanické vlastnosti, nazývá se gutaperča a nemá příliš široké využití. Naopak cis-konformace, nazývaná přírodní kaučuk, má využití téměř ve všech oblastech průmyslu. [3]

Také elastomery syntetického původu mohou být velmi různé. Sem se řadí například butadien-styrenové kaučuky, polybutadienové kaučuky, etylen-propylenové kaučuky atd. [4]

1.1 Charakteristické vlastnosti

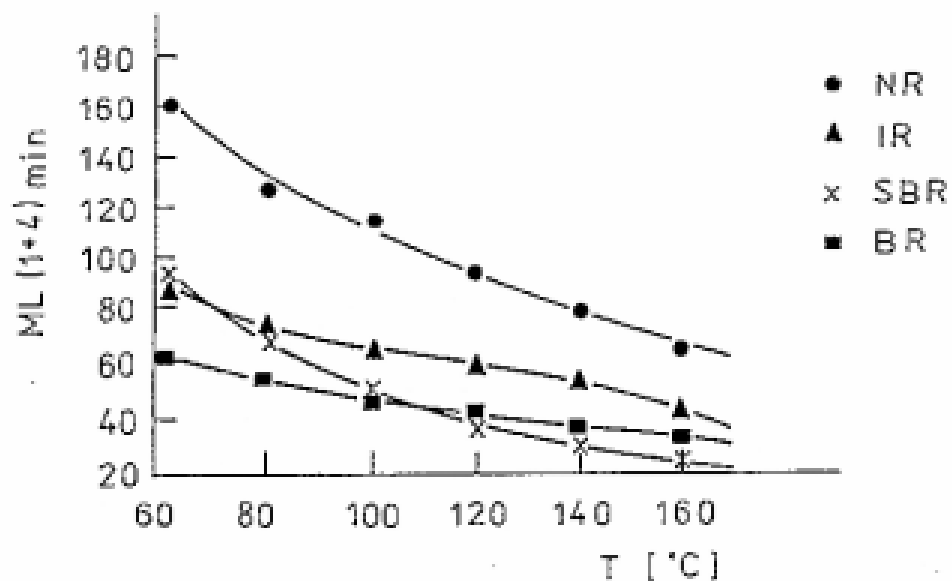
Jak již bylo řečeno, elastomery jsou význačné svou elasticitou. To je vlastnost materiálu, která umožňuje vratnou deformaci. To znamená, že pokud elastomernímu tělesu způsobíme silou deformaci (natáhneme jej), tak po skončení působení této síly (pustíme jej) se toto těleso vrátí do původního tvaru (smrští se). Tato vlastnost je možná díky tomu, že řetězce elastomerů tvoří zapleteniny. Nedojde zde k přetržení materiálu a navrácení proběhne téměř hned. Taková vratná deformace jde s elastomery provést vícekrát, v některých případech dokonce až 15×. Popsané vlastnosti tyto materiály ztrácí jen při velmi nízkých teplotách (pod jejich teplotou skelného přechodu) a při velmi vysokých teplotách. Kaučuky mají výše zmíněné chování jen při vysokofrekvenčním namáhání, což odpovídá krátkým časům namáhání a jen při určitých teplotách. Pokud se tyto dvě podmínky spojí dohromady, vzni-

ká jakési „časoteplotní okno“. Elastomer vykazuje kaučukovité (elastické) chování, jen když leží uvnitř tohoto okna. To je první nezbytně nutná podmínka tohoto chování. Další vychází z jeho struktury. Aby se elastomer takto choval, musí být složen z polymerních řetězců, ať už lineárních, nebo větvených. Tyto řetězce musí být flexibilní (ohebné) a dostatečně dlouhé, delší než určitá hraniční délka, při které začínají vznikat zapleteniny. [5]

Opakem elasticity je plasticita. Když je materiál plastický, tak si drží svůj tvar a když na něj působí příliš velká deformační síla, nastává nevratná deformace. To znamená, že když jej natáhneme příliš, prostě praskne (přetrhne se). Plasticita se dá zvýšit plastikací kaučuku, popřípadě přidáním plastikačních činidel. [6]

Pro zpracování kaučuků a výrobu z nich je nejdůležitější fyzikální veličina nazývaná viskozita. Viskozita je odpor proti toku, takže čím je větší, tím hůř látka teče. Známe-li viskozitu elastomeru, můžeme přesněji odhadnout, kterou metodou se bude lépe zpracovávat (lisováním, vstřikováním, válcováním aj.). Je mimo jiné závislá na teplotě, což je klíčové pro zvolení zpracovatelské teploty. [7]

Z obrázku 2 můžeme pozorovat, že viskozita vzrůstá se snižující se teplotou a to tím více, čím více se materiál blíží své teplotě skelného přechodu, která je další důležitou veličinou. Je to teplota, pod kterou se začíná materiál chovat křehce. [8]



Obrázek 2: Graf závislosti viskozity na teplotě u vybraných druhů kaučuku

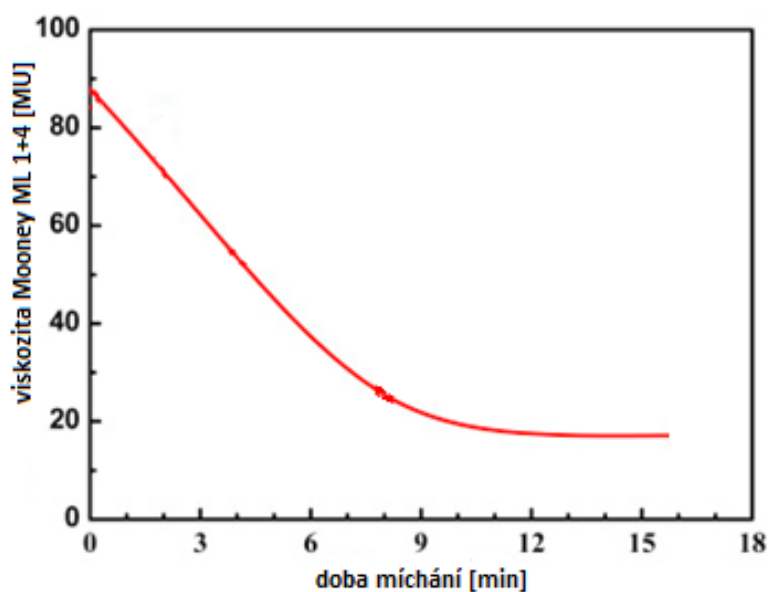
[8]

Tabulka 1: Přehled teplot skelných přechodů u některých typů kaučuku [8]

Kaučuk	silikonový	butadienový	butylkaučuk	přírodní	styren-butadienový
Tg [°C]	-120	-100	-80	-75	-60 – -14

U butadien-styrenových kaučuků (SBR) záleží na obsahu monomeru, proto je teplota skelného přechodu zadána intervalem. [8]

V článkách [9 – 11] byla zkoumána závislost viskozity na době plastikace a bylo zjištěno, že určitá závislost mezi těmito veličinami existuje. Byly zjištěny následující fakty. S vyšší dobou plastikace se snižuje viskozita. Závislost ale není lineární. Jsou již naměřeny i složité matematické modely, které umožňují s docela dobrou přesností vypočítávat viskozitu po určité době plastikace. Snižování viskozity v průběhu plastikace a průběh tohoto snižování (viz obrázek 3) způsobují náhodné štěpení řetězců kaučuků a meziřetězcové interakce mezi proteiny a fosfolipidy na koncích řetězců. [9, 10, 11]



Obrázek 3: Graf závislosti viskozity Mooney na době plastikace přírodního kaučuku [12]

Pro výrobu je kromě viskozity dále nutné vědět, jaká je vulkanizovatelnost daného kaučuku. Vulkanizace jako taková je důležitá z toho důvodu, že tento proces zlepšuje mechanické vlastnosti materiálu. Z kaučuku se stává pryž. Charakteristické vlastnosti pryží jsou především elasticita, odolnost vůči opakovaným deformacím, malá propustnost pro plyny a vodu, chemická odolnost a schopnost elektroizolace. [8]

2 KAUČUKOVÉ SMĚSI

Vytváření kaučukových směsí je samo o sobě docela složitá věda. Vždy jde o to připravit daný materiál s požadovanými vlastnostmi a co nejlevněji. Složité je to proto, že přidání každé složky mění všechny vlastnosti, takže se musí hledat velké množství kompromisů pro dosažení dobrého výsledku. Často se funguje na principu pokus omyl. [13]

Kvalita směsi se obvykle posuzuje podle tokového chování, vulkanizace, životnosti výrobku (vulkanizátu) a samozřejmě vlastností výrobku. Při navrhování způsobu výroby a receptury se sledují tři klíčové body:

- zpracovatelnost na dostupných strojích
- dosažení požadovaných vlastností
- cena [14]

Vývoj směsi začíná návrhem postupu a opakovaným testováním malého množství směsi vyrobené tímto postupem, až po opakovaném vyrobení směsi stejné kvality se může přejít k masové výrobě. [14]

2.1 Receptura

Nejdůležitější tedy je, kolik které přísady se do směsi se základní složkou, kterou je kaučuk, ať už přírodní, nebo některý ze syntetických, přidá. Ve směsi může být zamícháno i víc druhů kaučuků, což opět značně přidává počet možných kombinací jednotlivých složek. Kromě kaučuku jsou dále v určité koncentraci ve směsi obsaženy plniva, změkčovadla a vulkanizační systém. [6]

2.1.1 Složky směsi

Složek směsi je celá spousta a každá složka má ve směsi určitou funkci. Ovlivňuje zpracovatelnost i vlastnosti produktu. Kromě toho se ještě přísady ovlivňují vzájemně mezi sebou, což opět ztěžuje vytvoření kvalitní receptury. [14]

2.1.1.1 Kaučuky

Nejdůležitější složka receptury je kaučuk. Z velké části také určuje konečné vlastnosti směsi a je tedy důležité vybrat typ kaučuku správně. Tento vybraný kaučuk se poté použije jako základ směsi. Hlavní je znát rozsah teplot použití a na to klást důraz při výběru.

Stejně důležitá je doba expozice. Horní teplota použití uváděná v literatuře znamená obvykle teplotu, při které si výrobek zachová alespoň 50 % původní tažnosti a pevnosti v tahu po šesti týdnech. Když se materiál naopak blíží ke spodní teplotě použití, začíná křehnout. Rozsah teplot použití je k nalezení v literatuře. [14]

Tabulka 2: Přehled rozsahů teplot použití u některých typů kaučuků [15]

Kaučuk	butylkaučuk	etylen-propylen-dienový	přírodní
Rozsah teplot použití [°C]	-60 – 120	-55 – 150	-55 – 80

Také působení různých chemikálií má velký vliv. Je ale důležité i působení okolních vlivů (hlavně přítomnost kyslíku a UV záření). Další neméně důležitou vlastností kaučuku je jeho zpracovatelnost, resp. molekulová hmotnost. Pokud není dostupný kaučuk s požadovanou molekulovou hmotností, je možné použít kombinaci daného typu kaučuku o dvou různých molekulových hmotnostech. Pokud nepomůže ani tato modifikace, je samozřejmě možno použít dva typy i více typů kaučuků. [14]

2.1.1.2 Plniva

Další složkou téměř každé kaučukové směsi jsou plniva. Většinou zabírají asi 30 % hmotnosti směsi, což pomáhá snížit cenu směsi, protože plnivo je obvykle levnější než kaučuk. Zlepšují vlastnosti jak směsi, tak i vulkanizátu, a to výrazně. Přidávat plniva je snadné, kaučuky mohou pojmout i vysoké koncentrace plniv, což je výhodné. Plniva se přidávají hlavně pro zvýšení pevnosti materiálu. Princip je v tom, že s plnivem se do materiálu přidá mnoho plochy pro tření (rozhraní kaučuk-plnivo), tím dochází k disipaci energie a materiál, potažmo výrobek z něj, se neporuší tak snadno jako neplněný materiál. Klíčovou veličinou, která určuje, jak moc plnivo materiál zpevní, je specifický povrch daného plniva. Další mechanické, reologické, i jiné vlastnosti materiálu plnivo ovlivňuje méně a záleží především na koncentraci a vlastnostech (struktúře) daného plniva. Vulkanizáty obsahující plniva mají obvykle asi desetkrát vyšší modul elasticity, větší odolnost proti oděru. Plniva naopak snižují zpracovatelskou bezpečnost a tepelnou kapacitu kaučukových směsí. Jedinou větší nevýhodou plněných kaučukových směsí se jeví fakt, že plněné směsi produkují při mechanickém namáhání daleko víc tepla než směsi neplněné, což je nevýhodné z důvodu složitého chlazení v hnětičích. [16]

Závislost vlastností materiálu na koncentraci plniva je taková, že při malých koncentracích plniv se pevnostní chování směsi blíží neplněné směsi, ale ani při příliš vysokých koncentracích nejsou vlastnosti vulkanizátů optimální. Z toho vyplývá, že pro každou dvojici kaučuk-plnivo existuje určitá optimální koncentrace, při které jsou vlastnosti směsi nejlepší. Koncentrace pro dané aplikace přímo v průmyslu je velmi různorodá, například pro běhouny pneumatik je koncentrace sazí přibližně od 28 % do 32 %, ale pro některé jiné aplikace může být koncentrace plniv i více než 50 %. Většina vlastností závisí na koncentraci plniva lineárně. Toho se dá v praxi různě využít. Například když víme, jaká je maximální možná zpracovatelská viskozita, tak jsme z toho schopni odvodit maximální možné plnění kaučuku. [16]

Plniva se podle účinku dělí na ztužující, poloztužující a neztužující. Ztužující zvyšují jak pevnost v tahu, tak strukturní pevnost i odolnost proti oděru. Jsou to například jemné saze. Poloztužující zvyšují obě zmíněné pevnosti, ale snižují odolnost proti oděru. Sem se řadí například hrubé saze. A neztužující, což je například měkký kaolin, nezlepšují vlastnosti směsi. Plniva by neměla obsahovat částice o velikosti větší než 10 μm z důvodu možného vzniku trhlin (koncentrace napětí). [16]

2.1.1.3 Změkčovadla

Změkčovadla jsou látky používané jako přísady do kaučukových směsí pro snížení viskozity a zvýšení plasticity. Bývají to buď kapaliny, nebo nízkomolekulární pryskyřice. Změkčovadlo se volí ke kaučuku na základě porovnání parametrů rozpustnosti. Čím bližší tyto parametry jsou, tím lépe se bude kaučuk se změkčovadlem snášet. I dávkování změkčovadla má své maximum, je to maximální objem změkčovadla, který je kaučuku schopen pojmout. Dá se zjistit samovolným bobtnáním kaučuku v daném změkčovadle. Když je ve směsi tato koncentrace překonána, tak dochází k úniku změkčovadla na povrch (tzv. vypocení), což zhoršuje vlastnosti materiálu, který se stává na povrchu lepivým a zhorší se mu mechanické vlastnosti. Problém nastává také v případě, že má změkčovadlo nízký bod varu, protože při vulkanizaci dochází (pokud je teplota vulkanizace vyšší než teplota varu změkčovadla) ke vzniku pórů v materiálu, což má neblahý vliv na jeho mechanické vlastnosti. Změkčovadla se používají také k nastavování kaučuků o vysoké molekulové hmotnosti, čímž se zlepší zpracovatelnost výsledné směsi. [17]

2.1.1.4 Vulkanizační systémy

Vulkanizační systém se skládá z vulkanizačního činidla, urychlovačů a aktivátorů. Vulkanizační činidlo umožňuje síťovací chemické reakce kaučukových směsí, při kterých se výrazně mění k lepšímu mechanické vlastnosti materiálu, který se stává hlavně výrazně pružným. Hustota vzniklé sítě je malá, při vyšší hustotě sítě se materiál stává tvrdším a méně elastickým. Urychlovače řídí rychlost těchto síťovacích reakcí a může se skládat z jedné, nebo více složek. Aktivátory zvyšují (nebo snižují) účinnost urychlovačů a vulkanizačních činidel, i aktivátory se mohou skládat buď z jedné, nebo více složek. Směsi mohou obsahovat i inhibitory navulkanizace, což jsou látky, které zvyšují zpracovatelskou bezpečnost. [18]

Jako vulkanizační činidla se nejčastěji používají organické peroxidy a síra, ta je ovšem použitelná pouze pro kaučuky obsahující dvojně vazby v hlavním řetězci. Peroxidy se naopak dají využít u libovolných kaučuků a vazby vytvořené těmito vulkanizacemi jsou pevnější než vazby vytvořené sirmou vulkanizací. Slabší vazby však znamenají vyšší tažnost, odolnost proti dalšímu trhání, proti oděru a dynamické únavě. Naopak zhoršují jen trvalou deformaci a tepelné stárnutí. [19]

Jako aktivátory vulkanizace se nejčastěji používají ZnO, PbO a MgO. Do vulkanizačních systémů obsahujících síru se v drtivé většině případů použijí ZnO a stearin, které spolu zreagují na stearin zinečnatý. [18]

Mezi urychlovače se řadí nejrůznější organické sloučeniny, například merkaptidy, sulfonamidy apod. Podle použití se mohou dělit na primární a sekundární. Primární dávají dobrou zpracovatelskou bezpečnost a střední rychlost vulkanizace, sekundární naopak nízkou zpracovatelskou bezpečnost a vysokou rychlost vulkanizace. Sekundární se většinou používají v kombinaci s primárními. Mezi primární se řadí například thiazoly, mezi sekundární například guanidiny. Podle rychlosti vulkanizace se mohou ještě dělit na pomalé (guanidiny), rychlé (thiazoly), velmi rychlé (thiuramsulfidy) a ultraurychlovače (xhantáty). [20]

2.1.2 Příklad receptury

Koncentrace různých složek ve směsi se udává v jednotkách dsk (díly na sto dílů kaučuku) nebo obdobných phr (z anglického parts per hundred rubber). Jednotky jsou shodné. Z uvedených jednotek také vyplývá, že základ vždy tvoří sto dílů kaučuku (i různých typů). [14]

Tabulka 3: Příklad složení směsi pro sírou vulkanizovatelné kaučuky [14]

Složka	Množství [dsk]
Kaučuk	100
Síra	0 – 4
ZnO	5
Stearin	2
Urychlovače	0,5 – 3
Antioxidanty	1 – 3
Plniva	0 – 150
Změkčovadla	0 – 150

3 ZPRACOVÁNÍ KAUČUKU

Viskozita a tedy i molární hmotnost se dají nejlépe ovlivnit mícháním kaučukové směsi. Míchání je homogenizace alespoň dvou složek. Jde o to, aby rozmíchání bylo co nejrovnoměrnější. Při tomto procesu vzniká hodně tepla. Problém je tedy s chlazením, neboť vysoká teplota je při míchání nežádoucí, protože ho negativně ovlivňuje. V průběhu míchání se mění stupeň homogenity. Tato veličina popisuje rovnoměrnost zastoupení složek v celé směsi. Začíná se z nuly, tedy ze stavu před smícháním, kdy v sobě jednotlivé složky nejsou rozmíchány vůbec. Druhým extrémem je dokonalá homogenita, což je ideální stav, při kterém je v každém infinitezimálně malém objemu dV zastoupení složek stejné jako v celém objemu směsi V . Míchání kaučukových směsí se provozuje ve hnětičích nebo na dvouválcích. [21]

Míchání se dělí na:

- extenzivní – homogenita závisí na stupni tečení a vytváření nového povrchu (míchačky)
- intenzivní – homogenita závisí na smykovém namáhání (hnětiče) [21]

Míchání kaučukových směsí by se dalo rozdělit do čtyř kroků:

- prohřátí a propracování
- vmíchání plniv a změkčovadel
- odbourávání aglomerátů plniv
- homogenizace

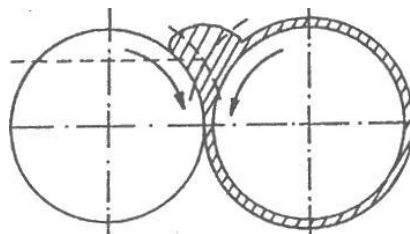
Důležité je říct, že celou věc komplikuje fakt, že jednotlivé složky směsi se v sobě navzájem nerozpouští dokonale. Míchání probíhá v drtivé většině případů za zvýšené teploty a přísady se tedy mísí lépe, problém ale může nastat ve chvíli, kdy některá složka směsi má jiný parametr rozpustnosti než použitý kaučuk, protože po ochlazení zamíchané směsi dochází k tzv. vykvétání, což znamená, že ta složka, která má rozdílný parametr rozpustnosti, migruje na povrch. To samozřejmě negativně ovlivňuje zpracovatelnost směsi, mechanické vlastnosti výrobku a konečně i jeho vzhled, který je v dnešní době neméně důležitý.

V souvislosti s mícháním kaučukových směsí se zavádí dva pojmy: dispergace a distribuce. Dispergace je děj, při kterém se větší částice rozbíjí na menší. Při tomto ději se zvětšuje specifický povrch plniv, která tak mají s maticí (kaučukem) větší styčnou plochu. Distribuce je děj, díky kterému je dosaženo rovnoměrné rozdělení míchaných složek v celém

objemu směsi. Při přimíchávání složek do směsi je důležité dbát na to, aby olej byl přidán co nejpozději (až po plnivech) z důvodu co nejlepší dispergace. Často je také olej přidáván po částech. Současné dávkování oleje s plnivem je značně nevýhodné pro dispergaci, jak bylo napsáno výše, ale výhoda tohoto postupu spočívá v tom, že plnivo do sebe vsákne část oleje, který se poté lépe do směsi přidává. [13]

3.1 Míchání na dvouválci

Dvouválec je stroj, který slouží k míchání směsí, ale dá se použít i k obyčejnému ohřátí (předehřátí) kaučuků nebo jejich směsí. Výhoda dvouválce spočívá v tom, že jeho válce mají velkou plochu, která umožňuje jednoduchou regulaci teploty materiálu. Naopak nevýhodou je nebezpečnost obsluhy, pracovník u dvouválce může lehce přijít k úrazu. Další zjevnou nevýhodou je nestejná kvalita, protože zde hraje roli lidský faktor. Princip míchání na dvouválci spočívá v tom, že jeden válec má menší rychlost a druhý větší, na pomalejším válci se utvoří vrstva materiálu a rychlejší válec ho hněte. Nad štěrbinou mezi válci se vytvoří přebytek hmoty, který se do vrstvy vytvořené na pomalejším válci přimíchává. Hnětení je tím intenzivnější, čím je větší rozdíl rychlostí válců a čím je menší štěrbinina mezi nimi. Míchání na dvouválci už je ale překonané, používá se jen na prohřívání a míchání speciálních směsí v malém množství. [22]



Obrázek 4: Schéma dvouválce

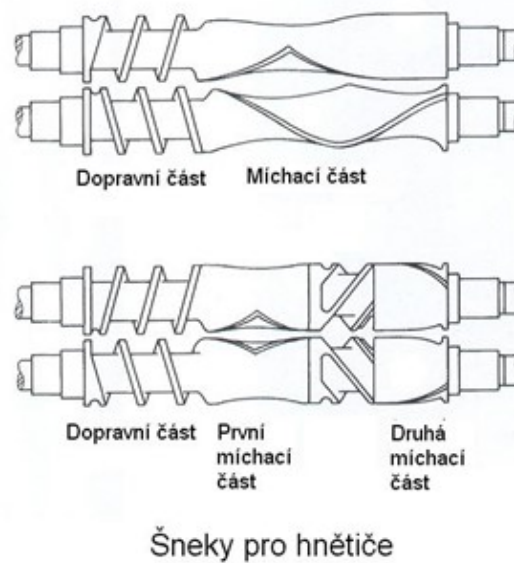
[21]



Obrázek 5: Dvouválec [23]

3.2 Míchání v hnětičích

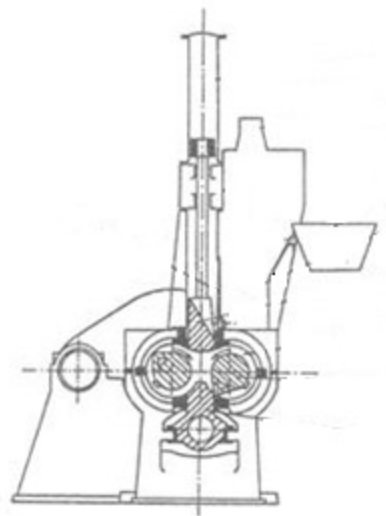
Míchání na dvouválcích v průběhu času přestalo stačit potřebám firem, a tak přišly na řadu hnětiče, které jsou mnohem produktivnější než dvouválce. Rozdíl hnětičů a dvouválců je v tom, že míchání v hnětičích je automatické, zatímco u dvouválců je potřeba obsluha stroje. Hlavní část hnětičů se skládá z hnětadel, které jsou uloženy v míchací komoře, zde dochází k míchání směsi. K hlavnímu účinku míchání dochází mezi stěnami komory a rotory hnětadel. Aby byla směs dobře zamíchána, musí být ideálně zaplněn celý objem míchací komory. Hmotnost míchané směsi se vypočítá z objemu komory a hustoty směsi. [6]



Obrázek 6: Schéma šneků v hnětičích [21]

3.2.1 Diskontinuální hnětiče

Diskontinuální hnětiče jsou dvojího druhu: buď do sebe hnětadla nezasahují a mají různou rychlost (typ Banbury), nebo do sebe zasahují a mají stejnou rychlost (typ Intermix). Dále se mohou dělit na tlakové a beztlakové. U tlakových klín vtlačuje míchaný materiál mezi rotory hnětadel, a tak vzniká v míchací komoře velké množství tepla, které je třeba odvádět. Proto jsou ve stěně komory chladicí kanálky a stěna je dutá. Toto teplo vzniká i u beztlakých, jen v menší míře. [24]



Obrázek 7: Schéma diskontinuálního hnětiče (typ Banbury)

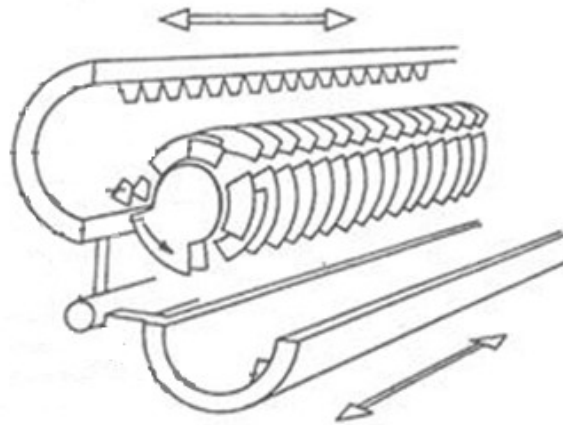
[21]



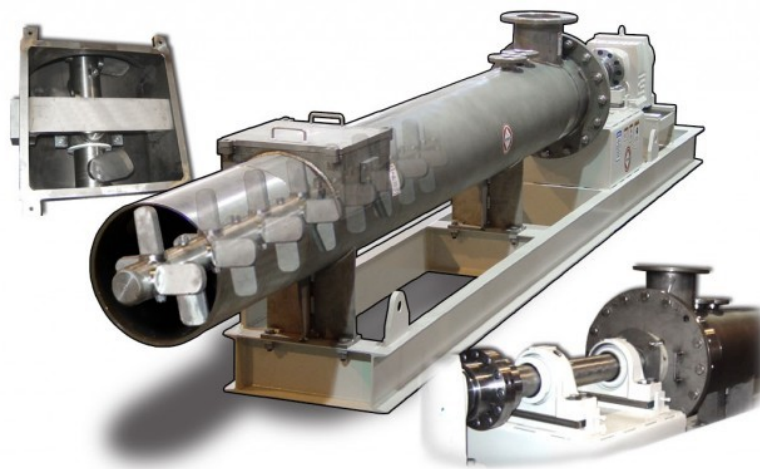
Obrázek 8: Diskontinuální hnětič [25]

3.2.2 Kontinuální hnětiče

Jasnou výhodou oproti diskontinuálním hnětičům mají hnětiče kontinuální a tou je nepřetržitý provoz, který vede k úsporám času a energie. Další výhodou je, že nedochází k přehřívání materiálu jako v míchací komoře, takže není nutné tak intenzivní chlazení. Jejich konstrukce je podobná jako konstrukce šnekových vytlačovacích strojů. Rozdíl oproti vytlačovacím strojům je hlavně v jejich výkonu, protože hnětiče musí být výkonnější. Stejně jako vytlačovací stroje i hnětiče se vyrábí jednošnekové a vícešnekové. Velkou nevýhodou, která zamezuje ve velké míře použití kontinuálních hnětičů, je, že kaučuky jsou v dnešní době dostupné většinou ve velkých balících, které se těžko dávají do takového stroje. [26]



Obrázek 9: Schéma kontinuálního hnětiče [21]



Obrázek 10: Kontinuální hnětič [27]

3.2.2.1 Hnětič Rotomil

Tento typ jednošnekového kontinuálního hnětiče se používá k přípravě kaučukových směsí. Násypkou se kaučuk dostává k prvnímu šneku, který slouží k prohřátí kaučuku a k jeho dopravě k druhému šneku. Sem se dávkuje další složky směsi pomocnými plnicími otvory a míchají se s kaučukem. Zamíchaná směs se plynule posouvá do vytlačovací hlavy, která směsi udává požadovaný tvar. [26]

3.2.2.2 Hnětič Gordon

Hnětič Gordon se používá k plastikaci přírodního kaučuku. Opět se jedná o jednošnekový typ hnětiče. Jeho výhodou je, že plastikovaný kaučuk je po vystoupení z hubice hnětiče ihned nasekán a rozvinut do pásu. [26]

3.2.2.3 Hnětič Transfermix

Tento typ hnětiče se liší tím, že jeho šnek je tvaru kužele a navíc se mění hloubka jeho profilu, což umožňuje intenzivní hnětení materiálu v celém jeho objemu. [26]

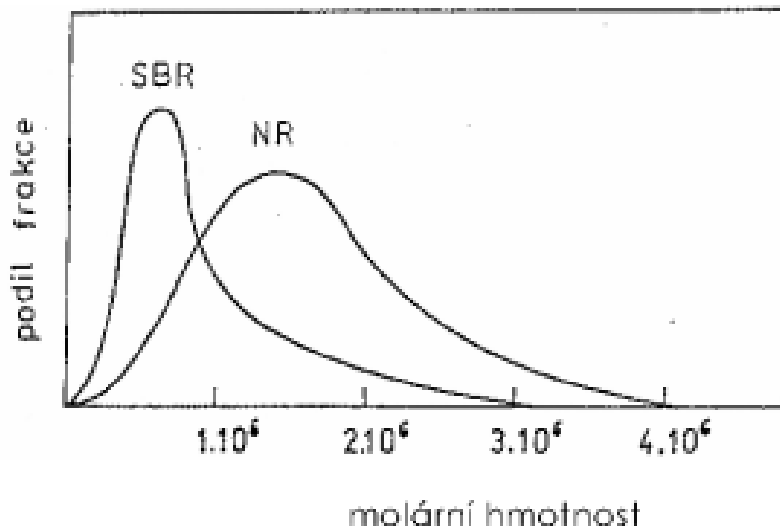
3.2.2.4 Dvoušnekové hnětiče

U dvoušnekových strojů se dají kombinovat podmínky: směr otáčení a délka šneků. Obojí může být buď stejné, nebo různé pro oba šneky. Příkladem je Dvoušnekový stroj DSM. V něm se šneky otáčejí stejným směrem a jsou i stejně dlouhé. [26]

4 MOLÁRNÍ HMOTNOST

Všeobecně u polymerů platí, že viskozita, která je tak důležitou vlastností, úzce souvisí s molární hmotností polymerů. Přesněji, se vzrůstající molární hmotností roste viskozita taveniny. Molární hmotnost je tedy neméně důležitou veličinou a řekne nám mnoho o daném polymeru. [28]

U nízkomolekulárních látek je molární hmotnost součtem atomových hmotností prvků, ze kterých se sloučenina skládá. U vysokomolekulárních látek, polymerů, to platí také, problém nastává v tom, že taková sloučenina obsahuje prakticky nekonečně mnoho atomů, je tedy téměř nemožné sčítat atomové hmotnosti. Navíc každá polymerní látka se skládá z velkého počtu jednotlivých polymerních řetězců a každý z nich má svoji molární hmotnost. Proto se molární hmotnost nejpřesněji popisuje distribučními funkcemi. Dělí se na diferenciální distribuční funkci a integrální distribuční funkci. Diferenciální popisuje, jaký podíl zastupuje každá molární hmotnost, zatímco integrální, která se dá získat integrací diferenciální, naopak ukazuje, jaký podíl je menší než daná molární hmotnost. [30, 31]



Obrázek 11: Ukázka diferenciální distribuční funkce [8]

Znát distribuci je důležité i z hlediska mechanických vlastností materiálu, protože je výrazně ovlivňuje a to včetně vulkanizačních charakteristik. [31]

Jenže například pro výpočet viskozity je třeba jedno číslo popisující molární hmotnost. Dělají se proto statistické přiblížení celkové molární hmotnosti látky. Jedná se o číselný průměr \overline{M}_n , hmotnostní průměr \overline{M}_w , z-průměr \overline{M}_z a další. Zavádí se také veličina nazvaná index polydisperzity *PDI*, která je definována jako podíl hmotnostního a číselného průměru.

$$PDI = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad (1)$$

Z výše zmíněného vyplývá závěr, že bylo potřeba najít jednodušší způsob, jak změřit molární hmotnost (jeden z průměrů molární hmotnosti) polymeru.

4.1 Měření molární hmotnosti

Způsobů jak změřit molární hmotnost polymeru je nespočet. Vždy se získá průměr molárních hmotností. Zda to bude číselný, hmotnostní, nebo další, záleží na použité metodě. Pokud se použije osmotická metoda měření, získá se číselný průměr \overline{M}_n , naopak při použití metod ultracentrifugální nebo rozptylu světla se vypočítá hmotnostní průměr \overline{M}_w . Princip dalších metod spočívá ve změření viskozity a z ní se spočítá viskozitní průměr molárních hmotností. [32]

Tabulka 4: Různé způsoby měření různých průměrů molárních hmotností [32]

metoda	získaný průměr molárních hmotností	rozsah hodnot, pro které je metoda použitelná
rozptyl světla	hmotnostní \overline{M}_w	do ∞
membránová osmometrie	číselný \overline{M}_n	$2 \times 10^4 - 2 \times 10^6$
osmometrie v parní fázi	\overline{M}_n	do 4×10^4
elektronová a rentgenová mikroskopie	$\overline{M}_n, \overline{M}_w, \overline{M}_z$	$10^2 - \infty$
izotermální destilace	\overline{M}_n	do 2×10^4
ebuliometrie (zvyšování bodu varu)	\overline{M}_n	do 4×10^4
kryoskopie (snižování bodu tání)	\overline{M}_n	do 5×10^4
analýza koncových skupin	\overline{M}_n	do 2×10^4
osmodialýza	\overline{M}_n	$5 \times 10^2 - 25 \times 10^3$
centrifugální metody		
sedimentační rovnováhy	\overline{M}_z	do ∞
Archibaldova	$\overline{M}_z, \overline{M}_w$	do ∞
Trautmanova	\overline{M}_w	do ∞
rychlostní sedimentace	přesná molární hmotnost, ale jen pro monodisperzní systémy	do ∞
chromatografie	kalibrovaný	do ∞
SAXS (maloúhlová rentgenová spektroskopie)	\overline{M}_w	
hmotnostní spektroskopie		do 10^6
viskozimetrie	kalibrovaný	do ∞
chromatografie s rozptylem světla		do ∞

4.1.1 Měření viskozity

4.1.1.1 Kapilární viskozimetry

Jednou možností je měření pomocí kapilárního viskozimetru. Výhodami této metody jsou ekonomická výhodnost a rychlost provedení, ale velkou nevýhodou je, že nedává absolutní výsledky. Měří se průtokové doby mezi ryskami na kapiláře. Nejdříve se změří průtoková doba samotného rozpouštědla, poté roztoků polymerů v témže rozpouštědle. Počítají se postupně: viskozitní poměr (relativní viskozita) η_r podle rovnice (2), měrná (specifická) viskozita η_{sp} podle rovnice (3), viskozitní číslo (redukováná viskozita) η_{red} podle rovnice (4) a limitní viskozitní číslo (LVČ) $[\eta]$ podle rovnice (5). [32]

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \quad (2)$$

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (3)$$

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (4)$$

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (5)$$

Molární hmotnost je následně vypočtena podle Mark-Houwinkovy rovnice.

$$[\eta] = K * M^a \quad (6)$$

Z této rovnice je zřejmé, že dostáváme relativní molekulovou hmotnost polymeru M , ale musíme vědět, o jaký polymer jde, protože K a a jsou konstanty pro systém rozpouštědlo-polymer při dané teplotě. Výsledkem je viskozitní průměr molárních hmotností \overline{M}_η , který se u většiny polymerů blíží spíše hmotnostnímu středu molárních hmotností \overline{M}_w . Jedná se o nepraktický a v praxi nepoužívaný postup a to z toho důvodu, že získáme viskozitní průměr a taky proto, že musíme vědět, o jaký polymer jde, což v praxi vědět nemusíme. [32]

Kapilárních viskozimetrů je celá řada. Nejjednodušším je Fordův pohárek, další jsou například Ubbelohdeho, Shellův, Zhanův, Ostwaldův viskozimetr, Mariotteova láhev, Redwoodův, Sayboltův, Englerův viskozimetr atd. [33]

Fordův pohárek

Jedná se o krátkou a tlustou kapiláru. Nápad pochází z plechovky s dírou ve dně, kudy vytékala kapalina (povětšinou olej), které se měřila viskozita. Měření tedy probíhá tím způsobem, že se kapilárou nechá protékat definované množství kapaliny a měří se čas, za který celý objem proteče. Podobnými viskozimetry jsou například Shellův pohárek (dlouhá tenká kapilára) nebo Zhanův pohárek. Princip měření je ale vždy stejný. [33]

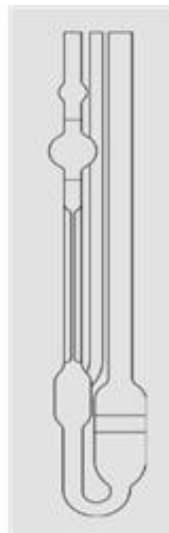


Obrázek 12: Fordův pohárek

[34]

Ubbelohdeho viskozimetr

Na obrázku 13 můžeme vidět schéma Ubbelohdeho viskozimetru. Jedná se o propojené dvě tenké a jednu silnější kapiláru, která slouží pro vlití vzorku. Měření probíhá tím způsobem, že se do viskozimetru nalije tolik roztoku vzorku, aby hladina byla mezi ryskami (v rozšířené části) silnější kapiláry. Následně se ucpě boční kapilára a do tenké (na schématu levé) kapiláry s rozšířeními se balonkem nasává roztok tak, aby se hladina zastavila asi uprostřed vrchního (menšího) rozšíření. Potom se oddělá balonek a uvolní se i druhá tenká kapilára. Kapalina začne klesat a měří se čas od protnutí vrchní rysky do protnutí té spodní. [32]



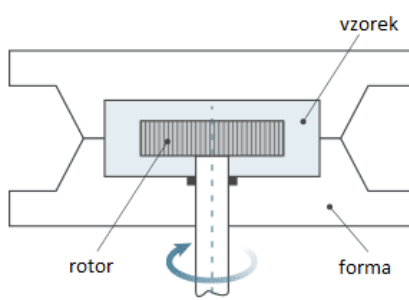
Obrázek 13: Schéma Ubbelohdeho viskozimetru [35]

4.1.1.2 Viskozimetr Mooney

Další možností je měření viskozity na viskozimetru Mooney. Jedná se o přístroj velmi starý, používá se již více než 50 let, ale dá se říct, že je stále nepřekonaný. Je to nevyhříváný kovový disk, který se otáčí kolem své osy, ve vyhřívané válcové dutině, která je naplněná kaučukovou směsí. Měření probíhá tím způsobem, že se do válcové dutiny vloží dva válcové kousky měřeného materiálu, jeden bude mít uprostřed díru na rotor, tak, aby pod i nad otáčejícím se diskem byla zaplněná celá dutina. Po krátkém předeřevu se začne disk otáčet a po určené době se stanoví viskozita Mooney. Tu přístroj počítá buď ze síly, nebo z krouticího momentu, což jsou veličiny, které měří. Při měření viskozity Mooney musí být zadány čtyři hlavní parametry měření, a to teplota, doba předeřevu, čas otáčení rotoru a velikost rotoru. [13]

Kromě viskozity může být stanovena i relaxace Mooney. To je test, při kterém jsou sledovány změny v materiálu po skončení otáčení rotoru. Tato veličina charakterizuje elastické vlastnosti materiálu. Ty je také důležité znát, protože kaučuky jsou viskoelastické materiály a tímto tedy popíšeme obě složky chování těchto materiálů, jak viskózní, tak elastickou. [13]

Poslední vlastností, která může být na přístroji sledována je doba navulkanizace (t_{30}). Je to doba, při které se dosáhne 30 % celkového zesíťování. Dál už bohužel přístroj měřit neumí. [13]



Obrázek 14: Schéma pracovní části viskozimetru Mooney [36]



Obrázek 15: Viskozi-
metr Mooney [37]

Měření Mooney viskozity popisují normy ČSN 62 1415 a jí odpovídající ISO 289-85. [38]

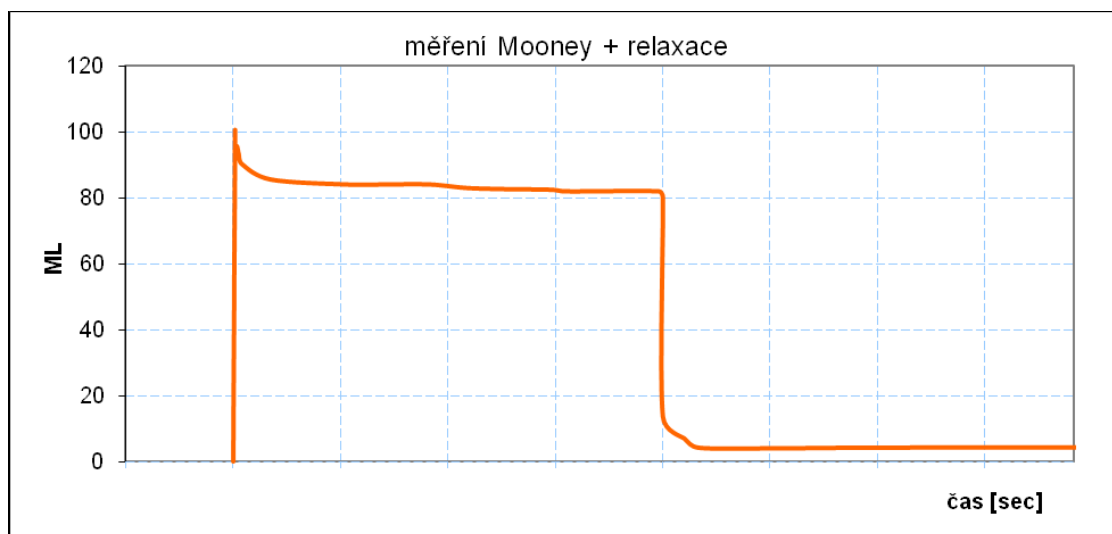
V drtivé většině případů se měří viskozita Mooney ML (1+4) s případnou relaxací při 100 °C. To znamená, že se použije větší rotor (L jako large), menší (S jako small) se využívá jen u vysoce viskózních typů kaučuků. Čísla v závorce znamenají jednu minutu

předeřevu a následné čtyřminutové otáčení rotoru rychlostí 2 ot/min. Někdy se může přidat ještě měření relaxace, které trvá většinou 1 – 3 min. [39]

Výsledek měření se potom zapíše následovně:

50 ML (1+4) 100 °C,

kde 50 určuje naměřenou hodnotu viskozity a zbytek zápisu nám říká, jaké byly podmínky měření, které jsou popsány výše. [39]



Obrázek 16: Graf, ve kterém je zobrazeno měření viskozity Mooney s následnou relaxací [13]

Z naměřené viskozity Mooney sice není možné přímo vypočítat průměr molárních hmotností kaučuků, ale velice úzce s ním souvisí. [40]

4.1.2 Osmotická metoda

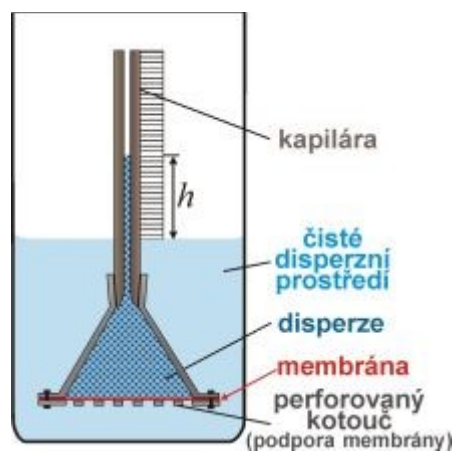
Měření osmotického tlaku, neboli osmometrie, je další metodou, kterou se dá vypočítat molární hmotnost polymerů. Při této metodě se měří osmotický tlak. To v zásadě znamená, že se měří rozdíl tlaků ve dvou různých prostorech, z nichž jeden obsahuje čisté rozpouštědlo a druhý obsahuje polymer rozpuštěný v tomtéž rozpouštědle. Osmotický tlak vzniká na membráně díky jevu, při kterém rozpouštědlo přestupuje přes membránu ze strany o nižší koncentraci na stranu s vyšší koncentrací rozpuštěné látky. Tento jev se nazývá osmóza. Je důležité, aby membrána byla propustná pouze pro rozpouštědlo, protože jinak by na obou stranách membrány byl nějak koncentrovaný roztok, což by komplikovalo

z toho vyplývající výpočty. Musí být také dostatečně tenká a pevná. Rozpouštědlo by mělo mít nízkou viskozitu. Měření navíc značně komplikují jakékoliv nečistoty. [41]

Existují dvě různá sestavení osmometru, přístroje sloužícího k měření osmotického tlaku, a to:

- klasický osmometr
- uzavřený osmometr

4.1.2.1 Klasický osmometr



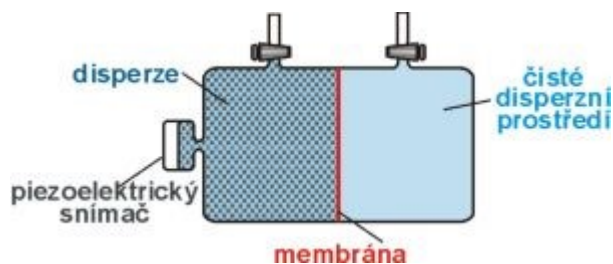
Obrázek 17: Schéma klasického osmometru [41]

U klasických osmometrů se měří výška sloupce v kapiláře. Tato výška totiž přesně určuje hydrostatický tlak, který je potřebný k zastavení osmózy. [41]

Jsou možné dvě metody měření na tomto druhu osmometru: statická a dynamická metoda. Statická metoda spočívá v tom, že se vyčká až do ustavení rovnováhy soustavy a poté se odečte výška sloupce kapiláry (hydrostatický tlak). Nevýhodou této metody je dlouhá doba trvání pokusů (až jeden týden), což je nevhodné hlavně pro málo stabilní látky. [41]

Dynamická metoda je v podstatě pravým opakem. Nejprve se nastaví předem určená výška sloupce v kapiláře a následně se měří směr a rychlost pohybu menisku v kapiláře. Následně se extrapoluje na nulovou rychlost a tato hodnota je rovnovážný osmotický tlak. Toto měření má nevýhodu menší přesnost z důvodu extrapolace, ale velkou výhodou je doba měření (cca 30 min). [41]

4.1.2.2 Uzavřený osmometr



Obrázek 18: Schéma uzavřeného osmometru

[41]

Při měření pomocí uzavřeného osmometru se rozdíl tlaků měří piezoelektricky. Výhodou tohoto druhu osmometru je bezpochyby rychlost měření. [41]

Ze změřeného osmotického tlaku se vypočítá molární hmotnost pomocí Van't Hoffovy rovnice (7), která platí pro zředěné roztoky. Z této rovnice je zřejmé, že po ustálení tlaku na membráně (konci přenosu částic přes membránu) stačí zjistit hmotnostní koncentraci w a při známé teplotě už není problém spočítat číselný průměr molárních hmotností \overline{M}_n . [41]

$$\pi = \frac{w}{\overline{M}_n} * RT \quad (7) \quad [41]$$

4.1.3 Ultracentrifugální metoda

Ultracentrifugální metoda je již klasickou technikou, která hrála významnou roli v objevech zejména molekulární biologie. Touto metodou bylo například zjištěno, že proteiny jsou polymery a ne shluky komplexů, nebo byl zkoumán a objeven replikační mechanismus DNA. Přestože se v průběhu času objevily nové metody na zkoumání molární hmotnosti, ultracentrifugální metoda zůstává stále užitečnou. Je to zejména proto, že při měření není potřeba žádný standard. [42]

4.1.4 Metoda rozptylu světla

Jedná se o jedinou z běžných metod, která slouží k přímému zjištění hmotnostního průměru molárních hmotností \overline{M}_w . K rozptylu světla dochází ve vzorku roztoku polymeru o přesně definovaném složení. Jako zdroj záření se používá v dnešní době už převážně laser. Je sledován pokles intenzity záření po průchodu vzorkem. \overline{M}_w se potom vypočítá

z původní a koncové intenzity záření, indexů lomu rozpouštědla a vzorku, koncentrace polymeru ve vzorku. [32]

4.1.5 Metoda rozměrově-vylučovací chromatografie (SEC = size-exclusion chromatography)

Je to zřejmě nejrozšířenější metoda ke stanovení distribuce molárních hmotností polymerů. Výhodami této metody jsou potřeba malého množství vzorku (v řádech mg) a krátká doba měření (do jedné hodiny). Jedná se o kapalinovou chromatografii. Roztok vzorku se nastříkuje do kolony a na její náplni se dělí podle hydrodynamického objemu. Využívá se pórů náplně, čím větší makromolekulární klubko je, tím méně se dostane do hloubky póru, a tím dříve kolonu opouští. Je tedy zřejmé, že bude záležet na tom, jak velké jsou póry v náplni kolony. To se nazývá horní exkluzní limit kolony. Nejdříve kolonu opouští ty částice, které jsou větší než tento horní limit, v podstatě kolonou jen projdou. Zavádí se i dolní exkluzní limit. To je čas, ve kterém opouští kolonu i poslední nejmenší částice, obvykle zbytky iniciátoru, stabilizátor, nezreagovaný monomer a vždy částice rozpouštědla. Separovat lze pouze částice, které spadají právě mezi tyto limity kolony, což znamená, že náleží do separační oblasti kolony. Software vyhodnocující SEC chromatografii zajistí analýzu dat a vytvoří graf závislosti logaritmu molární hmotnosti na elučním čase, nebo objemu. Z píků se poté odečtou příslušné molární hmotnosti (na ose y). [43, 44]

5 RPA 2000

Jedná se o přístroj, který měří dynamické a viskoelastické vlastnosti kaučukových materiálů. Tyto vlastnosti mohou být měřeny u nezvulkanizovaných, zvulkanizovaných materiálů i u materiálů, která právě procházejí dějem vulkanizace. Nejedná se o viskozimetr, je to vlastně bezrotorový typ reometru v uspořádání kužel-kužel. [45]

Přístroj umožňuje měřit:

- krouticí moment v závislosti na čase
- teplotu v závislosti na čase
- frekvenci v závislosti na čase
- napětí v závislosti na čase

Parametry, které jdou při zadávání testů měnit, jsou:

- teplota (30 – 230 °C)
- frekvence oscilace (0,03 – 33 Hz)
- úhel oscilace (0,05 – 90 °)
- čas (0 – 9999 min)

Na obrázku 19 můžeme vidět, že vzorek o hmotnosti asi pět gramů je uchycen do úchytů, z vrchní části na něj tlačí statický kužel a zesponu oscilující spodní kužel, tím dochází k namáhání vzorku a je zkoumáno právě jeho chování v závislosti na zadaném namáhání. Oba kužely jsou ohřívány. RPA 2000 umožňuje měřit závislost komplexní dynamické viskozity na frekvenci, tento test dokáže odhalit, jak se změní molekulová hmotnost materiálu v průběhu míchání, je to tudíž alternativní způsob ke zjišťování této závislosti. [45]



Obrázek 19: Schéma pracovní části přístroje RPA 2000 [46]



Obrázek 20: Přístroj RPA 2000 [46]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

6 CÍLE PRÁCE

Tato bakalářská práce má za cíl zjistit souvislosti mezi podmínkami plastikace a viskozitou, potažmo molární hmotností kaučuku. Zkoumá také vliv plastikace na mechanické vlastnosti kaučuku a vulkanizátu z něj. Dále porovnává tři metody zkoumání souvislosti mezi podmínkami plastikace a viskozitou: kapilární viskozimetrii, měření na Mooney viskozimetru a RPA 2000. Mechanické vlastnosti byly měřeny na stroji RPA 2000.

1. Přípravení vzorků plastikovaného kaučuku při různých podmínkách.
2. Testování zkoumaných vlastností jako je molekulová hmotnost, viskozita Mooney a další reologické veličiny.

Vyhodnocení naměřených dat a jejich diskuze a vyvození závěrů.

7 POUŽITÉ MATERIÁLY, PŘÍPRAVA VZORKŮ

Pro praktickou část této práce byl použit přírodní kaučuk typ SIR 20. Zkratka znamená Standard Indonesian Rubber a číslo za zkratkou znamená, že v něm může být maximálně 0,20 hmotnostních procent nečistot. Identifikační CAS číslo tohoto kaučuku je 9003-31-0. Vyskytuje se v pevném skupenství. Obsah popelovin v tomto kaučuku může být maximálně 1 % a těkavých látek maximálně 0,8 %. [47]

V další části měření, když bylo potřeba kaučuk rozpustit, byl použit toluen – nepolární rozpouštědlo s bodem varu přibližně 110 – 111 °C. Jeho CAS číslo je 108-88-3. Je to silně aromaticky zapáchající bezbarvá kapalina. Způsobuje poškození zdraví při požití nebo vdechnutí, dráždí kůži. Může způsobit malátnost, ospalost a závratě. [48]

7.1 Plastikace kaučuku

Kaučuk byl plastikován na dvouválci od firmy Farrel typu G-2603 150×330 mm při otáčkách předního válce 12 ot/min a 15 ot/min u zadního válce. Plastikace probíhala za dvou různých teplot, a to při 40 °C a 70 °C. Během zpracování byly odřezávány vzorky o hmotnosti cca 50 g v následujících časech od začátku plastikace: 5 min, 7,5 min, 10 min, 12,5 min, 15 min, 17,5 min, 20 min, 22,5 min, 25 min, 27,5 min, 30 min, 45 min a 60 min.

7.2 Příprava vzorků na měření viskozity na Ubbelohdeho viskozimetru

Z připravených 50 g vzorku kaučuku bylo odřezáno cca 0,7 g a nastříháno na co nejmenší kousky z důvodu co nejjednoduššího rozpouštění kaučuku v rozpouštědle. Navažování bylo provedeno na analytických vahách VWR LA214 220 g/0,1 mg. Nastříhaný vzorek byl převeden do 250ml varné baňky. V pipetě bylo odměřeno 50 ml toluenu a ten byl následně přelit do varné baňky. Ta byla umístěna na vařič a do jejího hrdla byl připevněn zpětný chladič. Po spuštění chladicí vody byl vařič zapnut a roztok vzorku vařen po dobu 5 hod. Po 2 hod následovalo odstavení z vařiče a důkladné promíchání pomocí ultrazvukového míchadla. Tento postup byl znovu opakován po dalších 2 hod vaření. Poté byl roztok vařen už jen jednu hodinu. Po ochlazení byl vzorek připraven k měření viskozity. Rozpouštění probíhalo v digestoři z důvodu škodlivosti toluenu.

7.2.1 Ředění

Pro měření byly potřeba roztoky o třech různých koncentracích, a tak bylo naředěno 10 ml zásobního roztoku s 15 ml toluenu (roztok 1 s koncentrací $c \approx 0,0056 \text{ g/cm}^3$), následně 10 ml roztoku 1 s 15 ml toluenu (roztok 2 s koncentrací $c \approx 0,0022 \text{ g/cm}^3$) a poté ještě 10 ml roztoku 2 s 15 ml toluenu (roztok 3 s koncentrací $c \approx 0,0009 \text{ g/cm}^3$). Z navážek byly spočítány přesné koncentrace.

7.3 Příprava vzorků na měření viskozity Mooney

Z 50 g vzorku kaučuku byla na vysekávacím přístroji k tomu určeném vyseknuta dvě tělíska. Jedno bylo průřezu kruhu a druhé průřezu mezikruží z důvodu průchodu tyče rotoru. Průměr kruhu, resp. většího kruhu z mezikruží, odpovídal velikosti otáčejícího se disku rotoru a tloušťka těchto tělísek byla 4 mm tak, aby byla zaplněna celá vyhřívaná dutina přístroje a hmotnost byla cca 30 g.

7.4 Příprava vzorků na měření na přístroji RPA 2000

Z 50 g vzorku kaučuku byl na vysekávacím přístroji k tomu určeném vyseknut váleček o hmotnosti cca 5 g.

8 MĚŘENÍ VISKOZITY NA UBBELOHDEHO VISKOZIMETRU

8.1 Postup měření

Připravené vzorky byly proměřeny následujícím postupem:

1. Vzorek byl přes nálevku nalit do Ubbelohdeho viskozimetru tak, aby hladina byla mezi ryskami v rozšířené části silnější kapiláry.
2. Viskozimetr byl umístěn do temperační lázně nastavené na 25 °C a byl zde ponechán po dobu 20 min. Během této doby byl vzorek 3× nasát do kapiláry, ve které bylo následně prováděno měření.
3. Vzorek byl nasát tak, že byla zacpána tenká kapilára bez rozšíření a na tenkou kapiláru s rozšířením byl nasazen balónek, kterým byl vzorek nasát do rozšířené části této kapiláry.
4. Při klesání hladiny vzorku v kapiláře byl měřen čas průtoku mezi dvěma ryskami.
5. Kroky 3. a 4. byly opakovány 5× pro každý vzorek.
6. Vzorek byl vylit a nahrazen vzorkem o vyšší koncentraci a stejné doby plastikace rozpuštěného kaučuku.
7. Po třech sériích pěti měření (pro jeden čas plastikace kaučuku) byl přístroj promyt toluenem tak, že tam byl toluen nalit a 3× nasát do tenké kapiláry s rozšířením.

Stejným postupem byl proměřen i čistý toluen.

Čistý toluen musel být proměřen 2×, protože po proměření části experimentu došlo k rozbití Ubbelohdeho viskozimetru, a proto v tabulce pro čistý toluen jsou dvoje hodnoty.

Byly počítány postupně: viskozitní poměr (relativní viskozita) η_r podle rovnice (2), měrná (specifická) viskozita η_{sp} podle rovnice (3), viskozitní číslo (redukováná viskozita) η_{red} podle rovnice (4) a limitní viskozitní číslo (LVČ) $[\eta]$ podle rovnice (5). [32]

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \quad (2)$$

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (3)$$

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (4)$$

Poté byl sestaven graf závislosti η_{red} na c a úsek na ose y v tomto grafu odpovídá LVČ $[\eta]$. Molární hmotnost byla následně vypočtena podle Mark-Houwinkovy rovnice (6).

$$[\eta] = K * M^a \quad (6)$$

8.2 Výsledky měření

V následujících tabulkách 5 – 14 jsou uvedeny výsledky jednotlivých měření průtokového času, z navážek spočítané hodnoty koncentrace c a podle rovnic (2), (3) a (4) dopočítané příslušné veličiny.

Tabulka 5: Měření t_0 , tedy průtokové doby pro čistý toluen

průtokové doby [s]					průměr průtokových dob t_0 [s]
75,54	74,05	72,38	72,94	76,14	74,21
67,07	67,77	67,71	67,87	67,74	67,63

Tabulka 6: Roztok z kaučuku, který nebyl plastikován

roztok	průměr průtokových dob [s]	c [g/cm ³]	$\eta_r = t/t_0$ [1]	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$ [1]	η_{sp}/c [cm ³ /g]
"BM-3"	117,4060	0,0010	1,5821	0,5821	596,3913
"BM-2"	199,1240	0,0024	2,6833	1,6833	689,8567
"BM-1"	378,4620	0,0049	5,0999	4,0999	840,1391

Tabulka 7: Roztok z kaučuku, který byl plastikován 5 min při 40 °C

roztok	průměr průtokových dob [s]	c [g/cm ³]	$\eta_r = t/t_0$ [1]	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$ [1]	η_{sp}/c [cm ³ /g]
"5-3"	90,1420	0,0009	1,3328	0,3328	372,4204
"5-2"	136,3440	0,0022	2,0160	1,0160	454,7268
"5-1"	314,8860	0,0056	4,6559	3,6559	654,5175

Tabulka 8: Roztok z kaučuku, který byl plastikován 10 min při 40 °C

roztok	průměr průtokových dob [s]	c [g/cm ³]	$\eta_r = t/t_0$ [1]	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$ [1]	η_{sp}/c [cm ³ /g]
"10-3"	86,1080	0,0009	1,2732	0,2732	302,1736
"10-2"	118,9700	0,0023	1,7591	0,7591	335,8517
"10-1"	240,8440	0,0057	3,5611	2,5611	453,2591

Tabulka 9: Roztok z kaučuku, který byl plastikován 15 min při 40 °C

roztok	průměr průtokových dob [s]	c [g/cm ³]	$\eta_r = t/t_0$ [1]	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$ [1]	η_{sp}/c [cm ³ /g]
"15-3"	84,1140	0,0009	1,2437	0,2437	272,3771
"15-2"	114,9100	0,0022	1,6990	0,6990	312,5214
"15-1"	227,9760	0,0056	3,3708	2,3708	423,9682

Tabulka 10: Roztok z kaučuku, který byl plastikován 20 min při 40 °C

roztok	průměr průtokových dob [s]	c [g/cm ³]	$\eta_r = t/t_0$ [1]	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$ [1]	η_{sp}/c [cm ³ /g]
"20-3"	83,0640	0,0009	1,2282	0,2282	252,4607
"20-2"	108,0340	0,0023	1,5974	0,5974	264,3836
"20-1"	194,3040	0,0056	2,8730	1,8730	331,5677

Tabulka 11: Roztok z kaučuku, který byl plastikován 25 min při 40 °C

roztok	průměr průtokových dob [s]	c [g/cm ³]	$\eta_r = t/t_0$ [1]	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$ [1]	η_{sp}/c [cm ³ /g]
"25-3"	87,4740	0,0009	1,1787	0,1787	192,5238
"25-2"	118,5240	0,0023	1,5971	0,5971	257,2829
"25-1"	215,2680	0,0058	2,9008	1,9008	327,5877

Tabulka 12: Roztok z kaučuku, který byl plastikován 30 min při 40 °C

roztok	průměr průtokových dob [s]	c [g/cm ³]	$\eta_r = t/t_0$ [1]	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$ [1]	η_{sp}/c [cm ³ /g]
"30-2"	102,2920	0,0023	1,3784	0,3784	167,6410
"30-1"	171,8560	0,0056	2,3158	1,3158	233,1667
původní	456,1260	0,0141	6,1464	5,1464	364,7875

Tabulka 13: Roztok z kaučuku, který byl plastikován 45 min při 40 °C

roztok	průměr průtokových dob [s]	c [g/cm ³]	$\eta_r = t/t_0$ [1]	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$ [1]	η_{sp}/c [cm ³ /g]
"45-3"	81,5960	0,0010	1,2065	0,2065	214,7869
"45-2"	104,5660	0,0024	1,5461	0,5461	227,2397
"45-1"	188,9700	0,0060	2,7941	1,7941	298,6171

Tabulka 14: Roztok z kaučuku, který byl plastikován 60 min při 40 °C

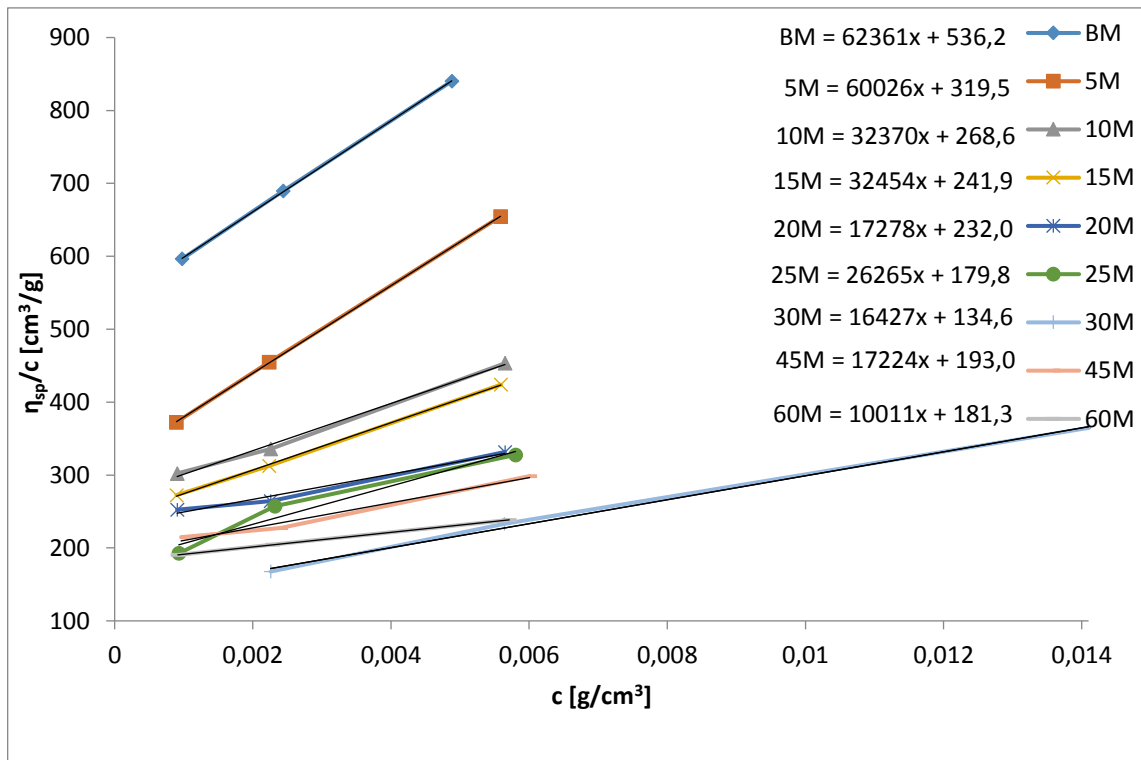
roztok	průměr průtokových dob [s]	c [g/cm ³]	$\eta_r = t/t_0$ [1]	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$ [1]	η_{sp}/c [cm ³ /g]
"60-3"	79,3980	0,0009	1,1740	0,1740	190,3568
"60-2"	99,2120	0,0023	1,4669	0,4669	204,3674
"60-1"	159,7540	0,0057	2,3621	1,3621	238,4641

Z hodnot v tabulkách byly sestrojeny grafy, které jsou na obrázku 21.

U každého z těchto grafů byla provedena lineární regrese a bylo zjišťováno limitní viskozitní číslo (dalo by se počítat podle rovnice (5)). Rovnice regresních přímek, a tedy i limitní viskozitní čísla, jsou součástí obrázku 21. Pro každé z těchto limitních viskozitních čísel byla následně podle Mark-Houwinkovy rovnice (6) dopočítána příslušná molární hmotnost kaučuku pro daný čas plastikace. Konstanty Mark-Houwinkovy rovnice pro dvojici toluen-

přírodní kaučuk a pro teplotu 25 °C byly $K = 5,02 \times 10^{-2}$ a $a = 0,667$. Vypočtené hodnoty byly následně dány do grafu, který je na obrázku 23.

Přímka pro 30 min plastikace kaučuku je delší než ostatní z toho důvodu, že byl použit i zásobní roztok, který má přirozeně mnohem vyšší koncentraci než naředěné.



Obrázek 21: Graf závislosti viskozitního čísla na koncentraci roztoku pro všechny doby plastikace při 40 °C

V následujících tabulkách 15 – 20 jsou uvedeny výsledky jednotlivých měření průtokového času, z navážek spočítané hodnoty koncentrace c a podle rovnic (2), (3) a (4) dopočítané příslušné veličiny.

Tabulka 15: Roztok z kaučuku, který byl plastikován 5 min při 70 °C

roztok	průměr průtokových dob [s]	c [g/cm ³]	$\eta_r = t/t_0$ [1]	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$ [1]	η_{sp}/c [cm ³ /g]
"5-3"	93,1240	0,0009	1,3769	0,3769	431,1427
"5-2"	143,7920	0,0022	2,1261	1,1261	515,2334
"5-1"	342,2760	0,0055	5,0609	4,0609	743,2026

Tabulka 16: Roztok z kaučuku, který byl plastikován 10 min při 70 °C

roztok	průměr průtokových dob [s]	c [g/cm ³]	$\eta_r = t/t_0$ [1]	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$ [1]	η_{sp}/c [cm ³ /g]
"10-3"	88,7220	0,0009	1,3118	0,3118	350,5335
"10-2"	126,0040	0,0022	1,8631	0,8631	388,0767
"10-1"	263,4680	0,0056	3,8956	2,8956	520,7934

Tabulka 17: Roztok z kaučuku, který byl plastikován 15 min při 70 °C

roztok	průměr průtokových dob [s]	c [g/cm ³]	$\eta_r = t/t_0$ [1]	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$ [1]	η_{sp}/c [cm ³ /g]
"15-3"	84,3540	0,0009	1,2472	0,2472	275,5548
"15-2"	114,0800	0,0022	1,6868	0,6868	306,1588
"15-1"	218,1860	0,0056	3,2261	2,2261	396,9466

Tabulka 18: Roztok z kaučuku, který byl plastikován 30 min při 70 °C

roztok	průměr průtokových dob [s]	c [g/cm ³]	$\eta_r = t/t_0$ [1]	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$ [1]	η_{sp}/c [cm ³ /g]
"30-3"	79,3980	0,0009	1,1740	0,1740	195,2798
"30-2"	98,6540	0,0022	1,4587	0,4587	205,9484
"30-1"	163,1920	0,0056	2,4129	1,4129	253,7609

Tabulka 19: Roztok z kaučuku, který byl plastikován 45 min při 70 °C

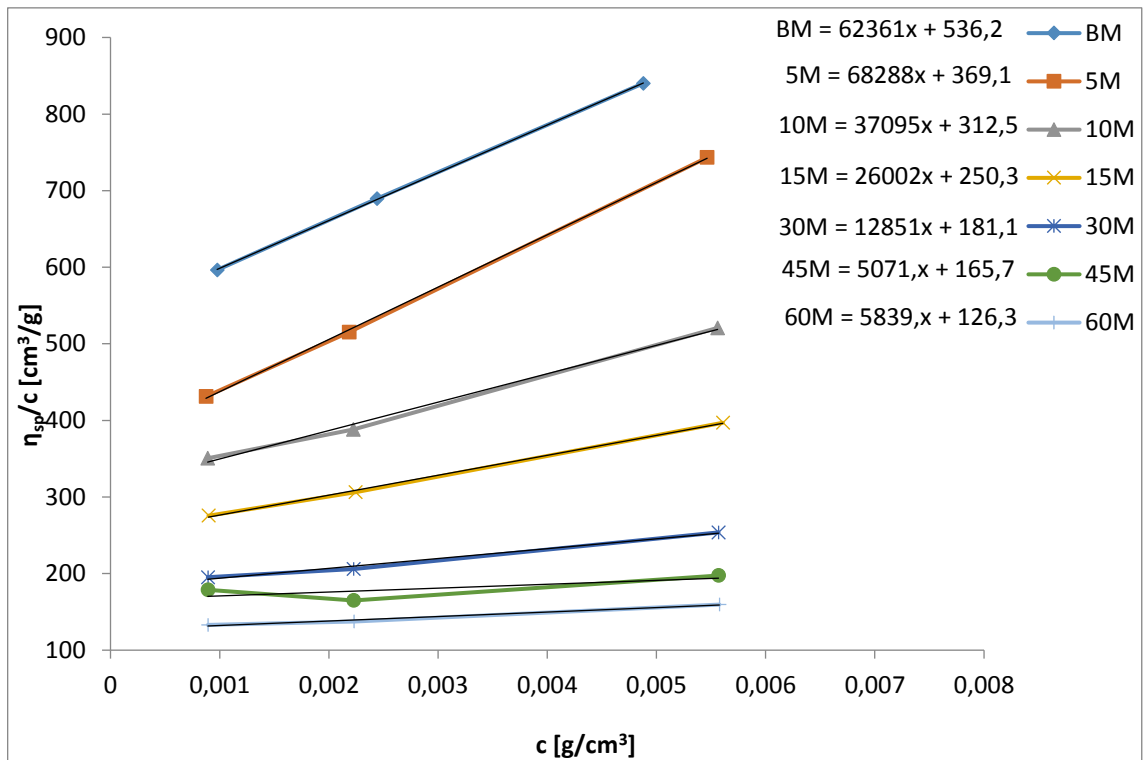
roztok	průměr průtokových dob [s]	c [g/cm ³]	$\eta_r = t/t_0$ [1]	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$ [1]	η_{sp}/c [cm ³ /g]
"45-3"	78,4140	0,0009	1,1594	0,1594	178,9484
"45-2"	92,4700	0,0022	1,3673	0,3673	164,8941
"45-1"	141,9900	0,0056	2,0994	1,0994	197,4587

Tabulka 20: Roztok z kaučuku, který byl plastikován 60 min při 70 °C

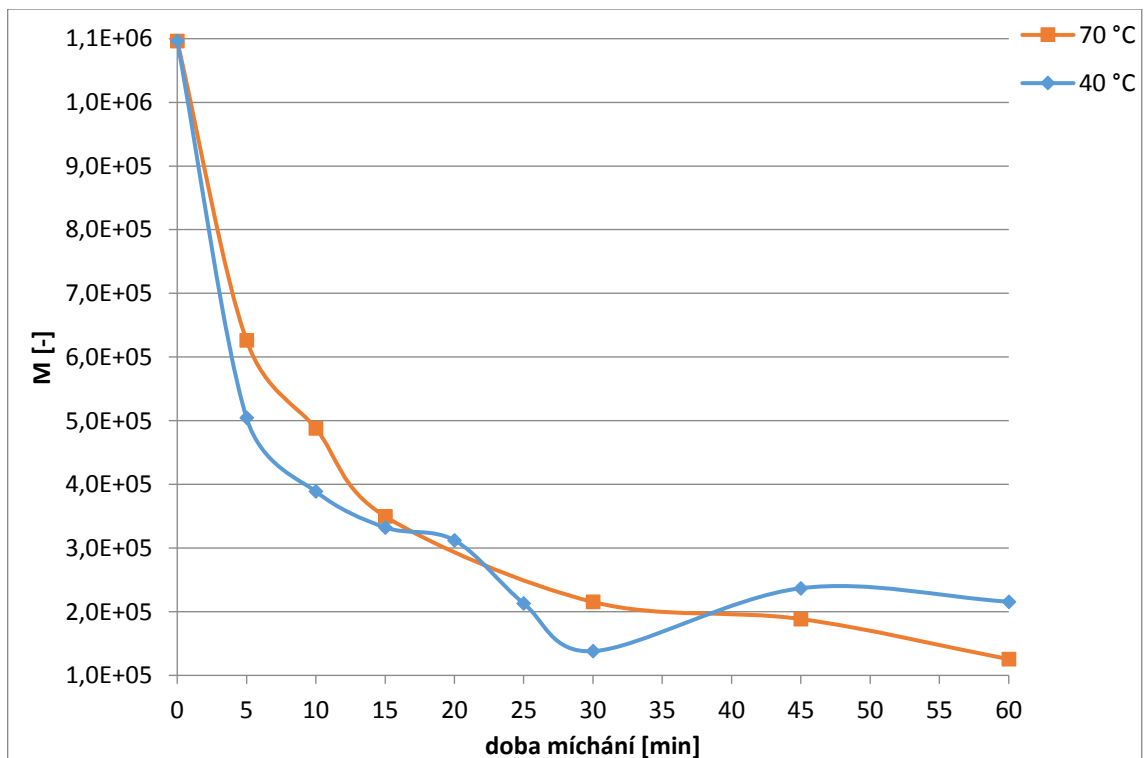
roztok	průměr průtokových dob [s]	c [g/cm ³]	$\eta_r = t/t_0$ [1]	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$ [1]	η_{sp}/c [cm ³ /g]
"60-3"	75,6560	0,0009	1,1186	0,1186	132,9829
"60-2"	88,3700	0,0022	1,3066	0,3066	137,4776
"60-1"	127,7840	0,0056	1,8894	0,8894	159,5053

Z hodnot v tabulkách byly sestrojeny grafy, které jsou na obrázku 22.

Z LVČ byly opět vypočítány hodnoty molárních hmotností a tyto byly dány do grafu na obrázek 23.



Obrázek 22: Graf závislosti viskozitního čísla na koncentraci roztoku pro všechny doby plastikace při 70 °C



Obrázek 23: Graf závislosti molární hmotnosti na době plastikace při obou teplotách

Původní hypotéza byla, že s vyšší dobou plastikace se bude snižovat viskozita a s ní i molární hmotnost (viz teoretická část 1.1). Hypotéza byla tímto experimentem potvrzena. Dvě hodnoty na obrázku 23 (45 a 60 min plastikace při 40 °C), které jí odporují, jsou pravděpodobně způsobeny tím, že kaučuk byl při 40 °C plastikován půl hodiny a až později došlo k rozhodnutí dodělat vzorky ještě pro 45 a 60 min. Jelikož je zpracovávání na dvouválci ovlivněno lidským faktorem, nepovedlo se kaučuk pravděpodobně plastikovat stejně jako při prvním pokusu.

Dále je nutno podotknout, že průběh snižování molární hmotnosti v závislosti na době plastikace je u obou teplot podobný. Na počátku obou křivek je vidět strmější pokles, který se při vyšších časech plastikace (nad 15 min) ustaluje a teoreticky by se při nekonečném čase plastikace dosáhlo konečné molární hmotnosti, pod kterou by již nešlo klesnout.

Poslední zjištěním tohoto měření bylo, že plastikace při teplotě 40 °C je efektivnější – molární hmotnost se snižuje rychleji. Toto je zřetelné hlavně v prvních pěti minutách, další průběh obou křivek je velmi podobný, což znamená, že i vypočítaná molární hmotnost se výrazněji neliší při obou teplotách.

9 MĚŘENÍ VISKOZITY MOONEY

9.1 Postup měření

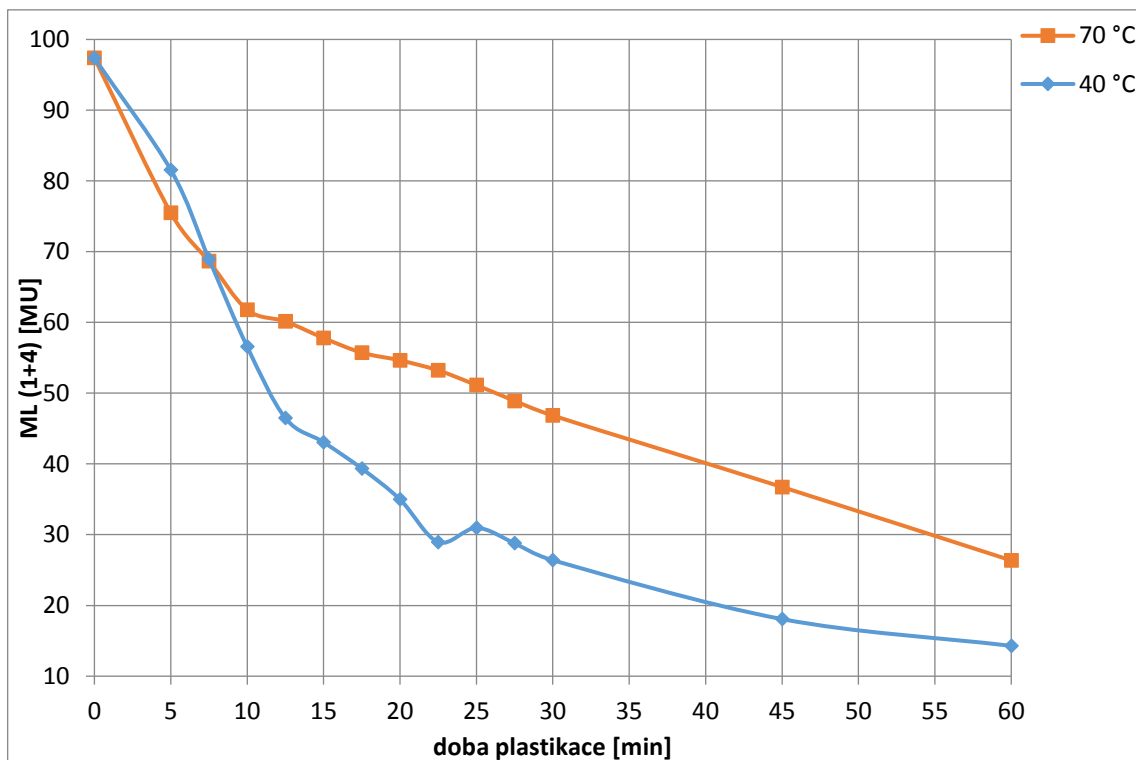
Do stroje MV2000, na kterém byl nastaven test ML (1+4), byl vložen připravený vzorek. Po uzavření stroje se test automaticky spustil. Po pěti minutách byl vzorek vytáhnout a disk rotoru důkladně očištěn. Tento postup byl opakován pro všechny vzorky.

9.2 Výsledky měření

Tabulka 21: Výsledky měření viskozity Mooney pro všechny časy a obě teploty plastikace

teplota plastikace	40 °C	70 °C
čas plastikace [min]	ML (1+4) [MU]	ML (1+4) [MU]
0	97,37	97,37
5	81,55	75,48
7,5	68,94	68,64
10	56,56	61,79
12,5	46,47	60,14
15	43,07	57,8
17,5	39,34	55,73
20	34,98	54,64
22,5	28,95	53,22
25	30,96	51,14
27,5	28,79	48,91
30	26,39	46,84
45	18,07	36,74
60	14,29	26,36

Tyto hodnoty byly dány do grafu, který je na obrázku 24.



Obrázek 24: Graf závislosti viskozity Mooney na době plastikace kaučuku při obou teplotách

Opět bylo očekáváno, že s vyšším časem plastikace se bude viskozita Mooney snižovat. To se potvrdilo, viskozita klesala výrazně zvláště do 10. min plastikace. Od 10. min byl pokles viskozity mírnější. Výraznější pokles viskozity byl pro nižší teplotu válců. Pro tuto teplotu byl u 22,5 min zjištěn výraznější pokles viskozity Mooney a následně návrat k vyšším hodnotám. Čím je to způsobeno, se můžeme jen domnívat, ale bylo to potvrzeno třemi nezávislými měřeními, takže se dá očekávat, že to není způsobeno chybou měření. Při studiu literatury se nám nepodařilo najít vysvětlení.

Viskozita Mooney ukazuje výrazně vyšší rozdíly mezi vzorky plastikovanými při různých teplotách, než jaký je rozdíl mezi zjištěnými molárními hmotnostmi.

10 MĚŘENÍ NA STROJI RPA 2000

10.1 Postup měření

Připravený vzorek byl vložen na pás stroje, který ho poté automaticky přesunul do měřicí části. Nastaveny byly celkem tři testy, které stroj provedl:

- Ready00 (0,5 min přehřev na 100 °C - tolerance 0,3 °C)
- Timed01: $t = 4$ min, $T = 100$ °C, $f = 0,5$ Hz, úhel deformace = 2,79 %
- Strain02: $T = 100$ °C, $f = 0,1$ Hz, úhel deformace = 2,79 %
- Freq03: $T = 100$ °C, úhel deformace = 13,95 %, $f = 0,03$ Hz; 0,08 Hz; 0,17 Hz; 0,33 Hz; 0,83 Hz; 1,67 Hz; 3,33 Hz; 8,33 Hz; 16,67 Hz; 33,33 Hz

Stroj po provedení všech nastavených testů měření automaticky ukončil a začal měřit další vzorek, na pás mohlo být umístěno až 5 vzorků. Tento postup byl proveden u všech vzorků.

U kaučuku plastikovaného při 40 °C byly následně ještě změřeny dynamické vlastnosti vzorků z časů 5, 15, 30 a 60 min, do kterých byl domíchán vulkanizační systém (kaučuk 100 dsk, ZnO 2 dsk, stearin 3 dsk, CBS 0,5 dsk, DPG 0,5 dsk, síra 2 dsk). Všechny složky byly vmíchány během cca 5 min na hnětiči Brabender při 40 °C. Tyto vzorky se přímo v přístroji RPA 2000 z vulkanizovaly při teplotě 160 °C a čase 4 min. Následovalo ochlazení na 80 °C a byl měřen deformační a frekvenční test za následujících podmínek:

- Ready00 (0,5 min přehřev na 160 °C - tolerance 1 °C)
- Cure01: $t = 4$ min, $T = 160$ °C, $f = 1,7$ Hz, úhel deformace = 7 %
- Strain02: $T = 80$ °C, $f = 10$ Hz, úhel deformace = 1; 2,25; 5 a 25 %
- Freq03: $T = 80$ °C, úhel deformace = 5 %, $f = 0,1; 2,5; 5$ a 25 Hz

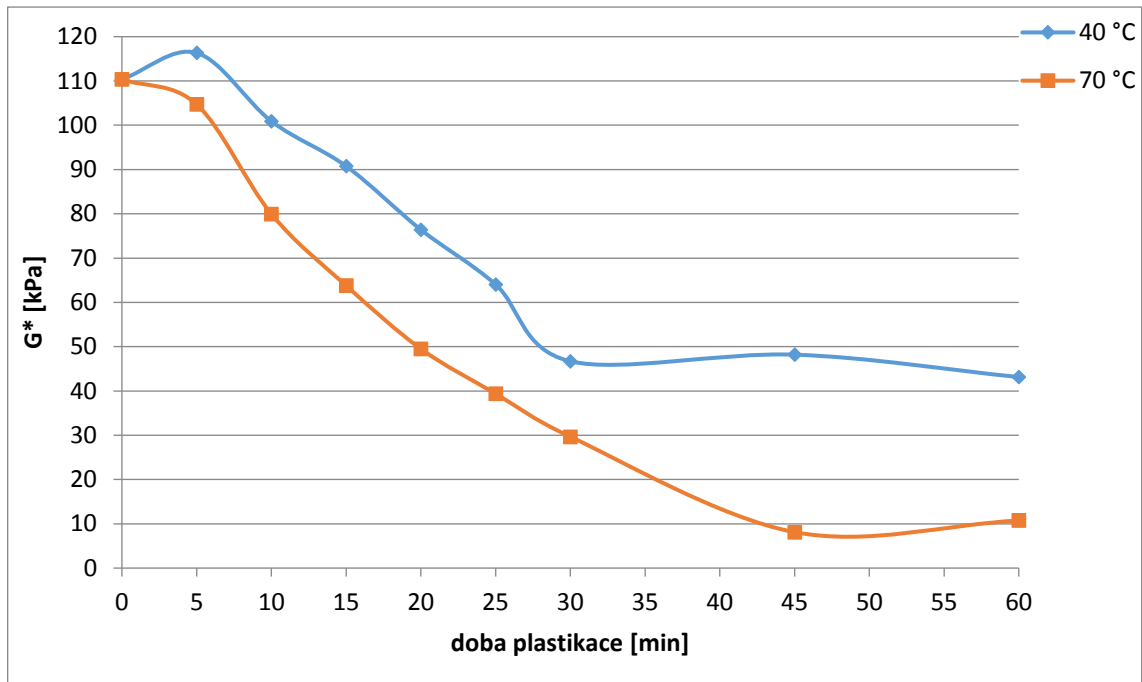
10.2 Výsledky měření

Následující tabulky 22 a 23 a grafy na obrázcích 25 – 31 znázorňují výsledky měření na stroji RPA 2000. V tabulce 22 jsou hodnoty komplexního modulu pro různé časy a obě teploty plastikace.

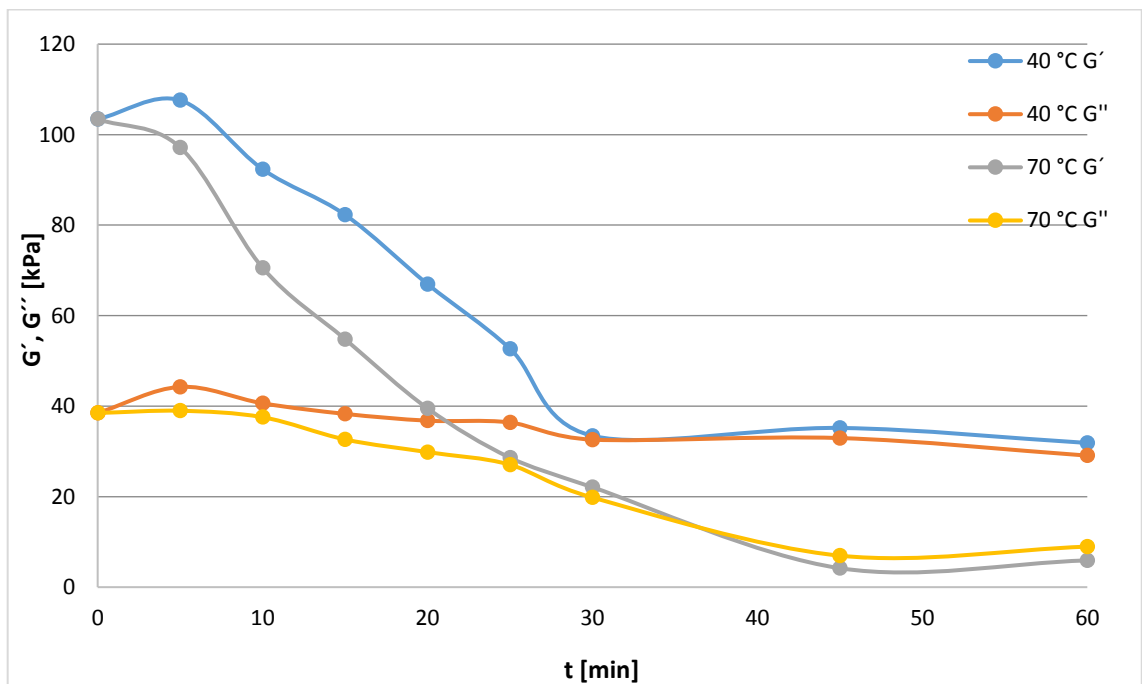
Tabulka 22: Hodnoty komplexního modulu pružnosti ve smyku G^* při deformaci 2,79 % pro obě teploty plastikace v závislosti na čase plastikace

teplota plastikace	40 °C	70 °C
doba plastikace [min]	G^* [kPa]	G^* [kPa]
0	110,34	110,34
5	116,33	104,70
10	100,90	79,95
15	90,76	63,79
20	76,41	49,51
25	64,04	39,39
30	46,70	29,67
45	48,20	8,12
60	43,14	10,74

Graf na obrázku 25 ukazuje závislost komplexního modulu při deformaci 2,79 % na čase plastikace kaučuku. Komplexní modul se s dobou plastikace snižuje z hodnot 110 kPa na 50 kPa a 10 kPa pro teplotu válců 40 °C, resp. 70 °C. Na obrázku 26 jsou obě složky komplexního modulu. Z křivek je viditelné, že vzorek plastikovaný při 40 °C má výrazně vyšší viskózní složku, která se do 30 min snižuje a potom se ustálí na 45 kPa a vyšší i elastickou složku, která klesá ze 40 na 30 kPa. U druhého vzorku viskózní složka klesá až do 45 min a ustaluje se na 7 kPa. I elastická složka klesá výrazněji a to ze 40 kPa na 10 kPa. Modul tedy klesá výrazněji při vyšší teplotě plastikace.



Obrázek 25: Graf závislosti komplexního modulu pružnosti ve smyku G^* naměřeného při deformaci 2,79 % a frekvenci 0,1 Hz na době plastifikace při obou teplotách plastifikace



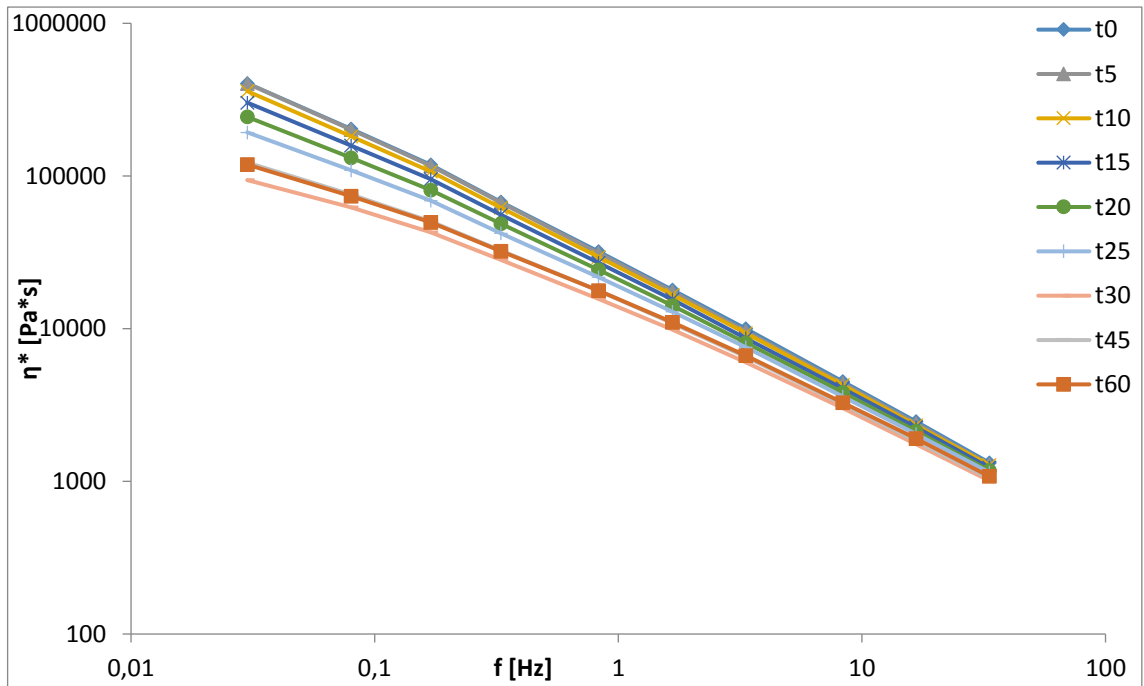
Obrázek 26: Graf závislosti viskózní G' a elastické G'' složky modulu pružnosti ve smyku na čase plastifikace při obou teplotách plastifikace

Tabulka 23 udává viskozitu vzorků pro frekvence 0,03; 1,67 a 33,33 Hz, teploty válců 40 a 70 °C a různé doby zpracování.

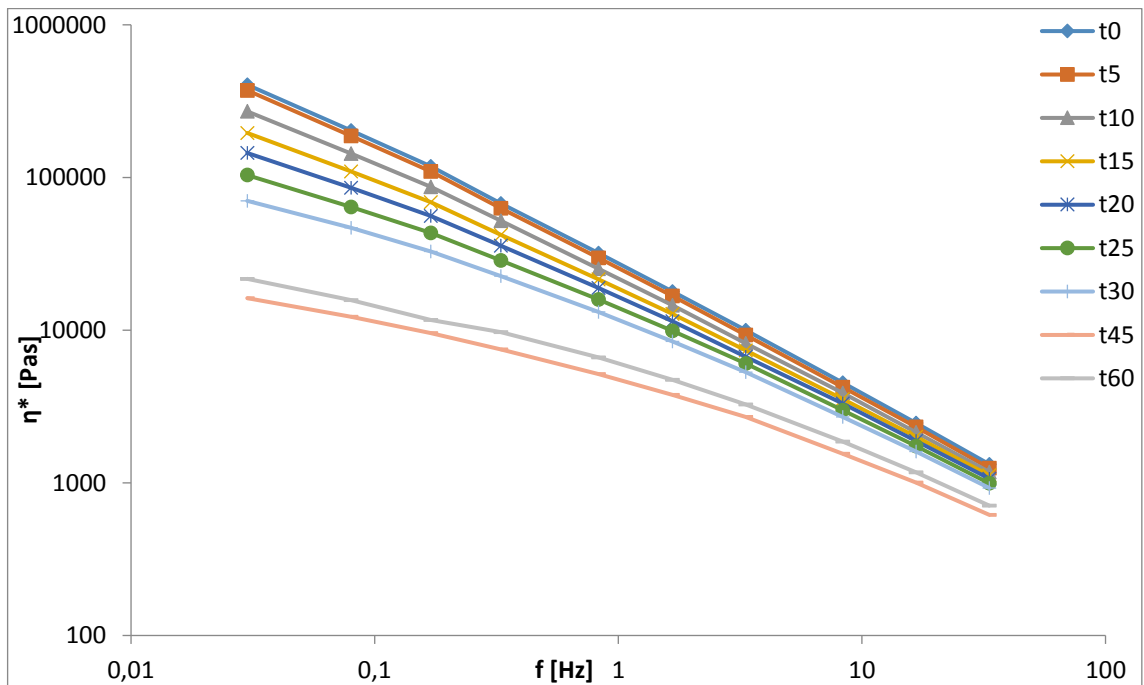
Tabulka 23: Komplexní viskozita η^* pro vybrané frekvence kmitání rotoru a všechny doby i teploty plastikace

frekvence kmitání rotoru [Hz]	0,03	1,67	33,33	0,03	1,67	33,33
teplota plastikace	40 °C			70 °C		
doba plastikace [min]	η^* [Pa*s]					
0	404535	17930	1324	404535	17930	1324
5	403971	17506	1286	372055	16724	1249
10	359703	16713	1278	270886	14573	1179
15	302528	15485	1230	195685	12775	1120
20	243825	14150	1178	144665	11443	1066
25	193174	12905	1146	103629	9877	992
30	94082	9864	1010	70296	8419	925
45	122485	10868	1047	16204	3773	617
60	118814	10995	1078	21670	4728	709

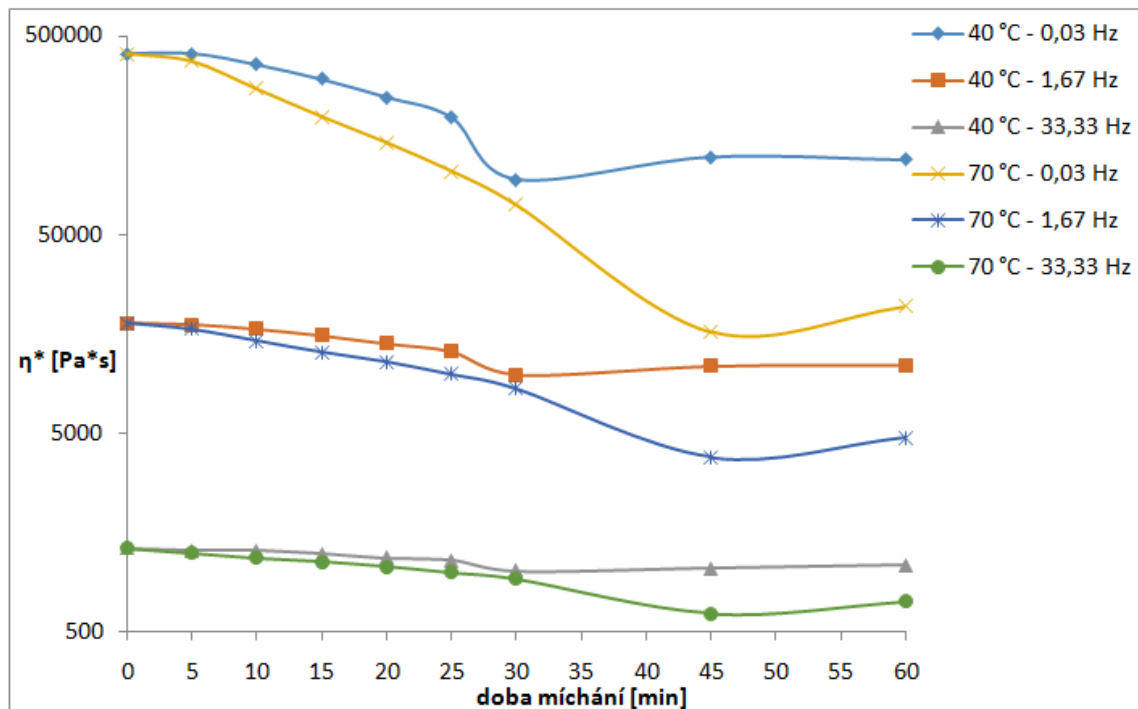
Na obrázcích 27 a 28 je závislost viskozity na frekvenci při deformaci 13,95 % pro vzorky připravené při 40 °C (obrázek 27) a 70 °C (obrázek 28). Jak se předpokládalo, s rostoucím časem plastikace se viskozita snižuje. Ovšem i zde je nezvyklé chování u času 30 min plastikace při 40 °C, a to výrazný pokles viskozity a následný nárůst. Nyní se tento pokles vyskytl i u druhé teploty, ale při čase 45min. Více viditelné je to na obrázku 29, kde je závislost viskozity na době plastikace pro tři různé frekvence.



Obrázek 27: Graf závislosti komplexní viskozity η^* na frekvenci kmitání rotoru f pro kaučuk plastikovaný při 40 °C



Obrázek 28: Graf závislosti komplexní viskozity η^* na frekvenci kmitání rotoru f pro kaučuk plastikovaný při 70 °C



Obrázek 29: Graf závislosti komplexní viskozity na době plastikace při obou teplotách plastikace pro tři různé frekvence

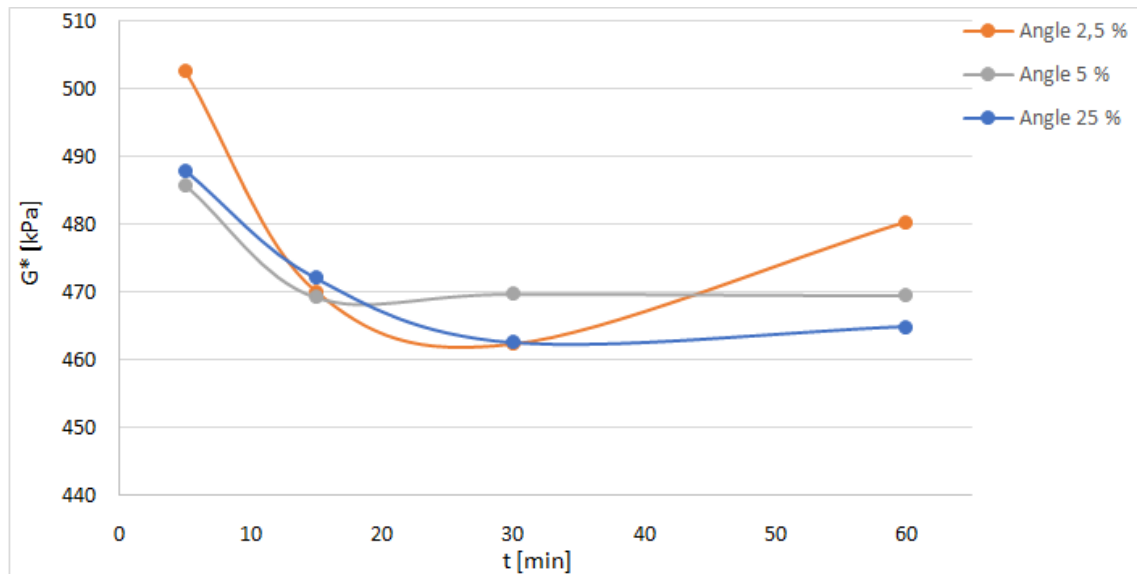
Z výsledků vyplývá, že dynamické moduly i viskozita je ovlivněna teplotou plastikace vzorků a stejně jako u viskozity Mooney jsou rozdíly větší, než ukazují vypočítané molární hmotnosti vzorků. Z toho plyne, že zde bude hrát významnou roli i polydisperzita, kterou jsme nedokázali zjistit během našich měření.

Měření vulkanizátů

V následujících tabulkách a grafech jsou výsledky měření na z vulkanizovaných vzorcích. Data z měření velikosti deformace při frekvenci 10 Hz jsou v tabulce 24 a grafická závislost je na obrázku 32. Vidíme, že se zvyšujícím se časem plastikace se dynamický modul snižuje až do 30 min a potom už je konstantní. S výjimkou malých deformací, kde při 60 min. G^* vzrostl.

Tabulka 24: Naměřená data dynamického modulu v závislosti době plastikace a úhlu deformace

t [min]	Angle 2,5 %	Angle 5 %	Angle 25 %
5	503	486	488
15	470	469	472
30	462	470	463
60	480	470	465

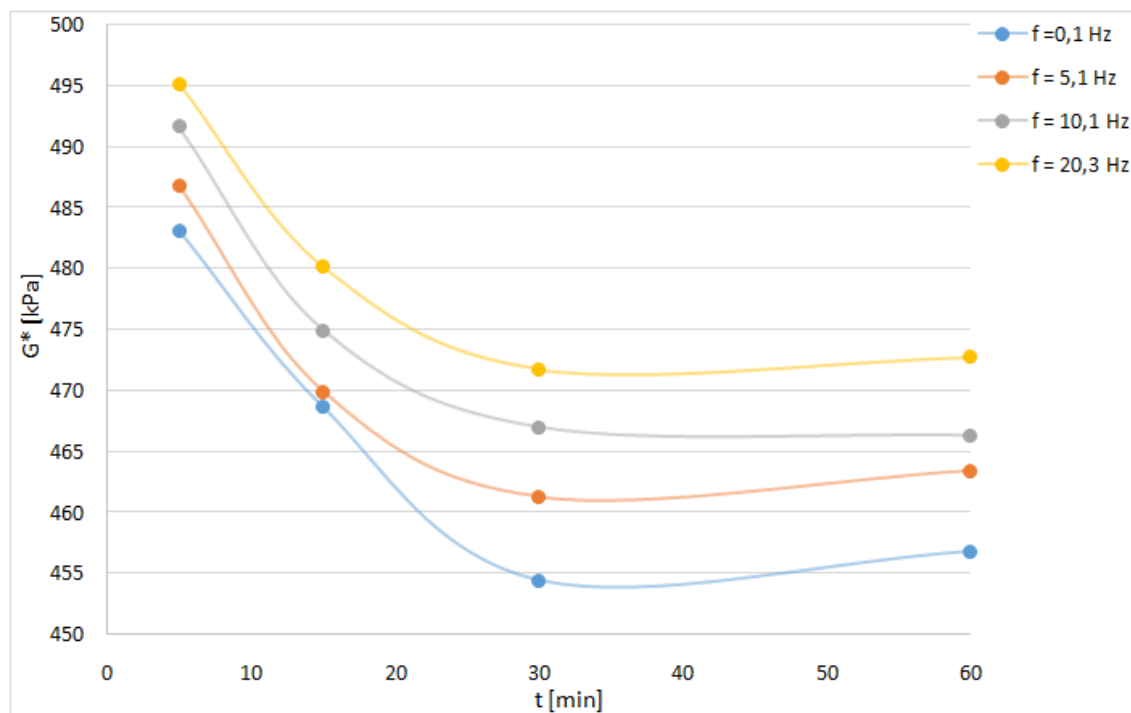


Obrázek 30: Graf závislosti dynamického modulu na době plastikace pro tři různé úhly deformace

V tabulce 25 jsou data z měření frekvenční závislosti při konstantní deformaci 5 %. Z dat vyplývá, že komplexní modul se s časem snižuje až do 30 min plastikace a dále zůstává konstantní nebo mírně vzroste. Z těchto výsledků vyplývá, že doba plastikace kaučuku má vliv na dynamické chování pryže, a to tak, že komplexní modul klesá s rostoucí dobou zpracování do 30 min, poté je již konstantní. Ovšem nemůžeme tyto výsledky generalizovat na chování všech typů přírodního kaučuku, jelikož byl zkoumán jenom jeden typ, a to SIR 20.

Tabulka 25: Naměřená data komplexního modulu v závislosti na frekvenci kmitání při deformaci 5 % a době plastikace

Doba plastikace [min]	5	15	30	60
$f = 0,1$ Hz	483	469	454	457
$f = 5,1$ Hz	487	470	461	463
$f = 10,1$ Hz	492	475	467	466
$f = 20,3$ Hz	495	480	472	473



Obrázek 31: Graf závislosti komplexního modulu na době plastikace a frekvenci kmitání při deformaci 5 %

ZÁVĚR

Tato bakalářská práce se zabývá vlivem plastikace na molární hmotnost přírodního kaučuku. V teoretické části jsou popsány elastomery a jejich charakteristické vlastnosti, závislosti těchto vlastností na různých vlivech (zejména viskozity na teplotě a době plastikace). Dále jsou popsány kaučukové směsi, zpracovávání kaučuku a jeho směsí a metody zkoumání molární hmotnosti.

Praktická část je zaměřena především na sledování změny viskozity a z ní vyplývající molární hmotnosti v závislosti na době a teplotě plastikace přírodního kaučuku SIR 20. Byla provedena plastikace kaučuku při dvou teplotách 40 °C a 70 °C, vždy při otáčkách předního válce 12 ot/min a zadního válce 15 ot/min. Byly odebrány vzorky o hmotnosti cca 50 g v několika časech během 60 min plastikace. Tyto vzorky byly následně testovány.

Byly provedeny zkoušky měření viskozity pomocí Ubbelohdeho viskozimetru, kde se následně vypočítala molární hmotnost, viskozity Mooney a na přístroji RPA 2000 se sledovaly další reologické parametry.

Z výsledků zkoušek byly vyvozeny následující závěry. Z měření na Ubbelohdeho viskozimetru byla získána molární hmotnost, která je pro obě teploty plastikace srovnatelná, výrazněji se liší jenom v krátkých časech zpracování, do 15 minut. Zde při vyšší teplotě je molární hmotnost vyšší pro vyšší teplotu válců.

Viskozita Mooney výrazně klesá opět do 15 min, ale pokles pokračuje až do konce míchání. Výraznější pokles viskozity Mooney je pro kaučuk plastikovaný při teplotě válců 40 °C, což znamená, že zde dochází k výraznějšímu krácení řetězců. Tento výsledek nebyl potvrzen při výpočtu molárních hmotností, ale může to být způsobeno polydisperzitou.

Dále se sledoval vliv teploty plastikace na reologické parametry pomocí RPA 2000. Hodnotila se časová závislost zpracování kaučuku na dynamický modul G^* a viskozitu. Komplexní dynamický modul v čase klesal a to výrazněji pro vzorek plastikovaný při vyšší teplotě. Pokles v čase byl sledován i u viskozity, nižší hodnota viskozity byla pro vzorek připravený na teplejších válcích.

U vzorků plastikovaných při teplotě válců 40 °C se mezi 20 – 30 min objevilo nestandardní chování, které lze pozorovat u všech zkoušek. Je zde výrazný pokles sledované veličiny

a její opětovný nárůst v dalších časech měření. Toto chování se nám zatím nepodařilo dohledat v literatuře, a proto by bylo vhodné se mu dále věnovat.

Poslední měření probíhalo na vzorcích, do kterých se přidal vulkanizační systém. Sledoval se vliv míchání na dynamické vlastnosti vzorků plastikovaných různou dobu. Dynamický modul G^* v závislosti na čase plastikace klesal do 30 minuty, následně se ustálil na konstantní hodnotě.

Můžeme konstatovat, že doba míchání má výrazný vliv na pokles molární hmotnosti, Viskozity Mooney i dalších sledovaných parametrů. Viskozita a dynamický modul jsou ovlivněny i teplotou plastikace kaučuku, je zde ale již menší vliv na molární hmotnost, alespoň u námi prováděného měření na Ubbelohdeho viskozimetru.

Doba zpracování má vliv i na dynamické chování pryže, kdy dochází k poklesu modulu.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] B. Rodgers, *Rubber compounding : chemistry and applications*, Second Edi. Boca Raton: CRC Press, 2016. ISBN: 978-1-4822-3549-4
- [2] “Polymer Properties Database,” 2015. [Online]. Available: <http://polymerdatabase.com/Elastomers/Isoprene.html>.
- [3] S. Kohjiya and Y. Ikeda, *Chemistry, Manufacture and Applications of Natural Rubber*. Elsevier, 2014. ISBN: 978-0-85709-683-8
- [4] H.-K. Rouette, *Encyclopedia of Textile Finishing*. Woodhead Publishing, 2001. ISBN: 978-3-540-65031-7
- [5] N. Nakajima, *The Science and Practice of Rubber Mixing*. Shawbury: Rapra Technology, 2000. ISBN: 1-85957-207-3
- [6] I. Franta, *Gumárenská technologie II: zpracování kaučukových směsí a vlastnosti pryže*, 2nd ed. Praha, 1969.
- [7] P. A. Ciullo and N. Hewitt, *Rubber Formulary*. William Andrew Publishing, 1999. ISBN: 978-0-8155-1434-3
- [8] V. Ducháček and Z. Hrdlička, *Gumárenské suroviny a jejich zpracování*, 4th ed. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2009. ISBN: 978-80-7080-713-2
- [9] C. Wortmann, P. Lindner, F. Dettmer, and F. Steiner, “Mastication behavior of cis-1,4-polyisoprene as a model for natural rubber,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 131, pp. 1–7, 2014. DOI: 10.1002/app.39989
- [10] A. Nimpai boon, S. Amnuayporn sri, and J. Sakdapipanich, “Influence of gel content on the physical properties of unfilled and carbon black filled natural rubber vulcanizates,” *Adun Nimpai boon a , Sureerut Amnuayporn sri b , Jitladda Sakdapipanich*, vol. 32, pp. 1135–1144, 2013. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2013.07.003
- [11] B. JURKOWSKA, Y. A. OLKHOV, B. JURKOWSKI, and O. M. OLKHOVA, “Study of Butadiene Rubber Mastication and Mixing with Carbon Black,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 71, pp. 729–737, 1999. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(19990131)71:5<729::AID-APP7>3.0.CO;2-8
- [12] K. Yantaboota and T. Amornsakchai, “Effect of mastication time on the low strain properties of short pineapple leaf fiber reinforced natural rubber composites,” *Polym. Test.*, vol. 57, pp. 31–37, 2017. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2016.11.006

- [13] J. S. Dick and R. A. Annicelli, *Rubber technology: Compounding and testing for Performance*. Cincinnati: Hanser Gardner Publications Inc., 2001. ISBN: 3-446-19186-0
- [14] J. Maláč, *Gumárenská technologie*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2005.
- [15] Elbex, "GENERAL PROPERTIES OF ELASTOMERS." [Online]. Available: <http://www.elbex-us.com/sites/default/files/General Properties of Elastomers.pdf>.
- [16] G. Wypych, *Handbook of Fillers (3rd Edition)*, 3rd ed. ChemTec Publishing, 2010. ISBN: 978-1-895198-41-6
- [17] V. Ducháček, *Změkčovač*. Zlín: Česká společnost průmyslové chemie místní pobočka Gumárenská skupina Zlín, 2010. ISBN: 978-80-02-02287-9
- [18] I. Orlik, *Gumárenské chemikálie*. Bratislava: ALFA, vydavateľstvo technickej a ekonomickej literatúry, 1979.
- [19] V. Ducháček, *Vulkanizační činidla*. Zlín: Česká společnost průmyslové chemie místní pobočka Gumárenská skupina Zlín, 2003. ISBN: 80-02-01525-8
- [20] V. Ducháček, *Urychlovače vulkanizace*. Zlín: Česká společnost průmyslové chemie místní pobočka Gumárenská skupina Zlín, 2013. ISBN: 978-80-02-02429-3
- [21] P. Lenfeld, *Technologie II: Zpracování plastů. Část 2*. Technická univerzita v Liberci, 2005. ISBN: 978-80-73-72037-7
- [22] M. Jahelka, *Gumárenské a plastikářské stroje*. Praha: SNTL, 1969.
- [23] "Bolling Two-Roll Mill," *Michigan State University*, 2009. [Online]. Available: <http://www.egr.msu.edu/cmssc/equipment/bolling-two-roll-mill>.
- [24] R. Ott, *Stroje a zařízení v gumárenské a plastikářské technologii I*, 1st ed. Praha: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta technologická ve Zlíně, 1975.
- [25] Slach Hydratecs Equipment Pvt. Limited, "Exporters India." [Online]. Available: <http://www.exportersindia.com/slachhydratecs/internal-mixer-new-delhi-india-1301823.htm>.
- [26] M. Maňas and F. Tomis, *Výrobní stroje a zařízení – gumárenské a plastikářské stroje I*, 1st ed. Brno: VUT v Brně, 1987.
- [27] S. Howes, "Continuous Mixer/Reactor." [Online]. Available: <http://showes.com/case-studies/continuous-mixerreactor/>.
- [28] A. Chaiyasat, C. Waree, K. Songkhamrod, P. Sirithip, V. Voranuch, and P. Chaiyasa, "Preparation of polydivinylbenzene/natural rubber capsule encapsulating octadecane: Influence of natural rubber molecular weight and content," *Express*

- Polym. Lett.*, vol. 6, no. 1, pp. 70–77, 2012. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2012.8
- [29] J. Pouchlý, *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*, 3rd ed. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2008. ISBN: 978-80-7080-674-6
- [30] V. Švandová, “Chemické výpočty,” *Masarykova univerzita*, 2008. [Online]. Available: <http://vypocty.webchemie.cz/ch03s01s01.html>.
- [31] M. Štěpán, *Gumárenská technologie VI*. Praha: SNTL, 1965.
- [32] C. E. Carraher, Jr., *Polymer Chemistry*, 6th ed. Marcel Dekker, Inc., 2003. ISBN: 0–8247–0806–7
- [33] D. Braun and M. Rosen, *Rheology Modifiers Handbook - Practical Use and Application*. William Andrew Publishing, 2000. ISBN: 978-0-8155-1441-1
- [34] “VISCOSITY CUP ASTM D1200 FORD,” *TQC*. [Online]. Available: <https://www.tqc.eu/en/products/article/viscosity-cup-astm-d1200-ford>.
- [35] “Viskozimetr Ubbelohdeho II c,” *MERCI, s.r.o.* [Online]. Available: <http://www.mercishop.cz/zbozi/z1632733100060-viskozimetr-ubbelohdeho-ii-a/>.
- [36] “SMV-301/301RT,” *Shimadzu Corporation*. [Online]. Available: <http://www.shimadzu.com/an/test/hard-visco/smv-301/feature3.html>.
- [37] “MV 2000,” *ALPHA TECHNOLOGIES*. [Online]. Available: <http://www.alpha-technologies.com/mv-2000-mooney-viscometer.aspx>.
- [38] “ČSN 62 1415 Stanovení viskozity a navulkanizování na viskozimetru Mooney.”
- [39] J. S. Dick, *Basic rubber testing - selecting methods for a rubber test program*. ASTM International, 2003. ISBN: 978–1–60119–436–7
- [40] J. Maláč, “MOONEY VISCOSITY , MOONEY ELASTICITY AND PROCESABILITY OF RAW NATURAL RUBBER,” *J. Mater. Sci. Eng. with Adv. Technol.*, vol. 3, no. 1, pp. 67–87, 2011.
- [41] L. Bartovská and M. Šišková, *Co je co v povrchové a koloidní chemii - výkladový slovník*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2005.
- [42] S. J. Shire, “Determination of Molecular Weight of Glycoproteins by Analytical Ultracentrifugation,” pp. 1–4.
- [43] Š. Podzimek, *Light Scattering, Size Exclusion Chromatography and Asymmetric Flow Field Flow Fractionation: Powerful Tools for the Characterization of Polymers, Proteins and Nanoparticles*. Wiley, 2011. ISBN: 978-0-470-38617-0
- [44] R. F. T. Stepto, “Dispersity in polymer science (IUPAC Recommendation 2009),”

- Polym. Int.*, vol. 59, no. 1, pp. 23–24, 2009. DOI: 10.1002/pi.2748
- [45] O. Wilczynski and R. Pospíšil, “RPA 2000 - univerzální nástroj pro gumárenský průmysl,” *Plasty a kaučuk*, p. 9, 2008.
- [46] Alpha Technologies, “RPA 2000.” [Online]. Available: http://www.alpha-technologies.com/docs/default-source/default-document-library/rpa2000_brochure.pdf?sfvrsn=0.
- [47] HB Chemical, “SIR 20 - Technical Data Sheet.” [Online]. Available: <http://www.hbchemical.com/wp-content/uploads/2014/04/SIR-20-TDS1.pdf>.
- [48] LabChem, “Toluene,” 2014. [Online]. Available: <http://www.labchem.com/tools/msds/msds/LC26170.pdf>.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

apod.	a podobně, a podobné
tzv.	tak zvaný, tak zvaně
např.	například
atd.	a tak dále
T _g	teplota skelného přechodu
°C	stupeň Celsia – jednotka teploty
NR	přírodní kaučuk
IR	butyl kaučuk
SBR	styren-butadienový kaučuk
BR	butadienový kaučuk
T	teplota
ML	Mooney viskozita s použitím velkého rotoru
min	minuta – jednotka času
resp.	respektive
μm	mikrometr – násobná jednotka délky
ZnO	oxid zinečnatý
PbO	oxid olovnatý
MgO	oxid hořečnatý
dsk	dílů na sto dílů kaučuku
phr	parts per hundred rubber
dV	infinitesimalně malý objem směsi
V	celkový objem směsi
\overline{M}_n	číselný průměr molárních hmotností
\overline{M}_w	hmotnostní průměr molárních hmotností

\overline{M}_z	z-průměr molárních hmotností
PDI	index polydisperzity
∞	nekonečno
LVČ = $[\eta]$	limitní viskozitní číslo
η	viskozita roztoku polymeru v daném rozpouštědle
η_0	viskozita téhož rozpouštědla
t	doba průtoku roztoku polymeru v daném rozpouštědle mezi ryskami viskozimetru
t_0	doba průtoku téhož rozpouštědla mezi ryskami téhož viskozimetru
η_r	redukována viskozita
η_{sp}	specifická viskozita
η_{red}	redukována viskozita
c	koncentrace polymeru v rozpouštědle
K	konstanta z Mark-Houwinkovy rovnice
a	konstanta z Mark-Houwinkovy rovnice
M	relativní molekulová hmotnost
\overline{M}_η	viskozitní průměr molárních hmotností
t_{30}	doba navulkanizace
π	osmotický tlak
w	hmotnostní koncentrace
R	univerzální plynová konstanta
SEC	size-exclusion chromatography = rozměrově-vylučovací chromatografie
mg	miligram – násobná jednotka hmotnosti
SIR	Standard Indonesian Rubber
g	gram – jednotka hmotnosti

ml	mililitr – násobná jednotka objemu
mm	milimetr – násobná jednotka délky
g/cm ³	gram na centimetr krychlový – jednotka hmotnostní koncentrace
cm ³ /g	centimetr krychlový na gram – jednotka redukované viskozity
MU	Mooney unit – jednotka viskozity Mooney
tanD	
S	krouticí moment
dNm	decinewtonmetr – násobná jednotka krouticího momentu
τ	čas měření na stroji RPA 2000
G	modul pružnosti ve smyku
kPa	kilopascal – násobná jednotka tlaku (taky modulu pružnosti ve smyku)
η^*	komplexní viskozita
Pa×s	Pascal krát sekunda – jednotka dynamické viskozity
η'	reálná složka viskozity
f	frekvence
Hz	Hertz – jednotka frekvence
S'	reálná složka krouticího momentu
G'	reálná složka modulu pružnosti ve smyku
CAS	Chemical Abstracts Service – divize americké chemické společnosti poskytující databáze chemických informací
ot	otáčky

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Polyisopren [2]	12
Obrázek 2: Graf závislosti viskozity na teplotě u vybraných druhů kaučuku [8].....	13
Obrázek 3: Graf závislosti viskozity Mooney na době plastikace přírodního kaučuku [12]	14
Obrázek 4: Schéma dvouválce [21]	21
Obrázek 5: Dvouválec [23].....	21
Obrázek 6: Schéma šneků v hnětičích [21]	22
Obrázek 7: Schéma diskontinuálního hnětiče (typ Banbury) [21]	23
Obrázek 8: Diskontinuální hnětič [25].....	23
Obrázek 9: Schéma kontinuálního hnětiče [21].....	24
Obrázek 10: Kontinuální hnětič [27]	24
Obrázek 11: Ukázka diferenciální distribuční funkce [8].....	26
Obrázek 12: Fordův pohárek [34].....	29
Obrázek 13: Schéma Ubbelohdeho viskozimetru [35]	30
Obrázek 14: Schéma pracovní části viskozimetru Mooney [36]	31
Obrázek 15: Viskozimetr Mooney [37]	31
Obrázek 16: Graf, ve kterém je zobrazeno měření viskozity Mooney s následnou relaxací [13].....	32
Obrázek 17: Schéma klasického osmometru [41]	33
Obrázek 18: Schéma uzavřeného osmometru [41]	34
Obrázek 19: Schéma pracovní části přístroje RPA 2000 [46]	37
Obrázek 20: Příklad přístroje RPA 2000 [46].....	37
Obrázek 21: Graf závislosti viskozitního čísla na koncentraci roztoku pro všechny doby plastikace při 40 °C	45
Obrázek 22: Graf závislosti viskozitního čísla na koncentraci roztoku pro všechny doby plastikace při 70 °C	47
Obrázek 23: Graf závislosti molární hmotnosti na době plastikace při obou teplotách	47
Obrázek 24: Graf závislosti viskozity Mooney na době plastikace kaučuku při obou teplotách	50
Obrázek 25: Graf závislosti komplexního modulu pružnosti ve smyku G^* naměřeného při deformaci 2,79 % a frekvenci 0,1 Hz na době plastikace při obou teplotách plastikace	53

Obrázek 26: Graf závislosti viskózní G' a elastické G'' složky modulu pružnosti ve smyku na čase plastikace při obou teplotách plastikace.....	53
Obrázek 27: Graf závislosti komplexní viskozity η^* na frekvenci kmitání rotoru f pro kaučuk plastikovaný při 40 °C	55
Obrázek 28: Graf závislosti komplexní viskozity η^* na frekvenci kmitání rotoru f pro kaučuk plastikovaný při 70 °C.....	55
Obrázek 29: Graf závislosti komplexní viskozity na době plastikace při obou teplotách plastikace pro tři různé frekvence.....	56
Obrázek 30: Graf závislosti dynamického modulu na době plastikace pro tři různé úhly deformace.....	57
Obrázek 31: Graf závislosti komplexního modulu na době plastikace a frekvenci kmitání při deformaci 5 %.....	58

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Přehled teplot skelných přechodů u některých typů kaučuku [8].....	14
Tabulka 2: Přehled rozsahů teplot použití u některých typů kaučuků [15]	16
Tabulka 3: Příklad složení směsi pro sírou vulkanizovatelné kaučuky [14]	19
Tabulka 4: Různé způsoby měření různých průměrů molárních hmotností [32]	28
Tabulka 5: Měření t_0 , tedy průtokové doby pro čistý toluen	43
Tabulka 6: Roztok z kaučuku, který nebyl plastikován.....	43
Tabulka 7: Roztok z kaučuku, který byl plastikován 5 min při 40 °C.....	43
Tabulka 8: Roztok z kaučuku, který byl plastikován 10 min při 40 °C.....	43
Tabulka 9: Roztok z kaučuku, který byl plastikován 15 min při 40 °C.....	43
Tabulka 10: Roztok z kaučuku, který byl plastikován 20 min při 40 °C.....	44
Tabulka 11: Roztok z kaučuku, který byl plastikován 25 min při 40 °C.....	44
Tabulka 12: Roztok z kaučuku, který byl plastikován 30 min při 40 °C.....	44
Tabulka 13: Roztok z kaučuku, který byl plastikován 45 min při 40 °C.....	44
Tabulka 14: Roztok z kaučuku, který byl plastikován 60 min při 40 °C.....	44
Tabulka 15: Roztok z kaučuku, který byl plastikován 5 min při 70 °C.....	45
Tabulka 16: Roztok z kaučuku, který byl plastikován 10 min při 70 °C.....	46
Tabulka 17: Roztok z kaučuku, který byl plastikován 15 min při 70 °C.....	46
Tabulka 18: Roztok z kaučuku, který byl plastikován 30 min při 70 °C.....	46
Tabulka 19: Roztok z kaučuku, který byl plastikován 45 min při 70 °C.....	46
Tabulka 20: Roztok z kaučuku, který byl plastikován 60 min při 70 °C.....	46
Tabulka 21: Výsledky měření viskozity Mooney pro všechny časy a obě teploty plastikace.....	49
Tabulka 22: Hodnoty komplexního modulu pružnosti ve smyku G^* při deformaci 2,79 % pro obě teploty plastikace v závislosti na čase plastikace.....	52
Tabulka 23: Komplexní viskozita η^* pro vybrané frekvence kmitání rotoru a všechny doby i teploty plastikace.....	54
Tabulka 24: Naměřená data dynamického modulu v závislosti době plastikace a úhlu deformace	56
Tabulka 25: Naměřená data komplexního modulu v závislosti na frekvenci kmitání při deformaci 5 % a době plastikace	57

SEZNAM PŘÍLOH