

4. KAPITOLA

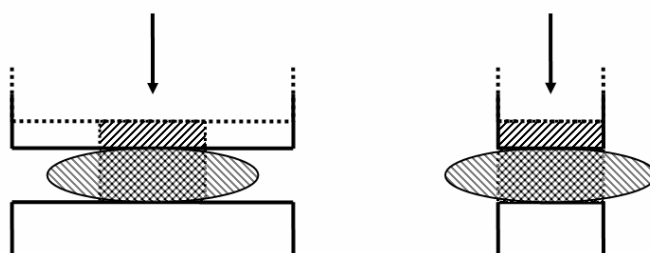
HODNOCENÍ PLASTICITY ELASTOMERŮ

Zkoušení kaučuků a kaučukových směsí je přizpůsobeno jejich charakteru - obvykle výrazné pseudoplastické chování a vysoká viskozita směsí. Proto se namísto přesných reologických hodnot měří spíše relativní hodnoty konzistence, a to zejména plasticita, čímž se myslí míra deformovatelnosti kaučuků a jejich směsí. Pomocí většiny smluvních zkoušek se sleduje ochota materiálu se deformovat, jeho tuhost anebo odpor proti deformaci vnějšími silami. K tomuto účelu slouží různé metody, které se liší složitostí zkušebního zařízení, ale i časovou náročností.

Deformační metody

Deformační zkoušky jsou jednoduché a rychlé metody charakterizace kaučuků a kaučukových směsí založené na stlačování vzorků mezi paralelními deskami (obrázek 4.1). Kromě sledování deformace zkušebních vzorků lze po odtižení měřit také zotavení vzorku a získat tak podíl elastické (vratné) složky deformace. Nevýhodou těchto metod je malá rychlost smykové deformace vzhledem ke zpracování a nehomogenní rozdělení napětí na zkušebním vzorku v průběhu zkoušení.

K nejpoužívanějším přístrojům ke sledování deformačního chování patří plastometr Williams a Defo.



Obrázek 4.1: Princip měření plasticity podle Williamse (vlevo) a Defo (vpravo).

Plastometr Williams

Zkušební vzorek normovaných rozměrů se umístí mezi horní pohyblivou a dolní statickou desku, která je větší než samotný vzorek (obrázek 4.1). Celé měřicí zařízení se pak umístí do temperační komory. Následně se horní deska zatíží silou a měří se plasticita zkušebního vzorku definovaná jako výšky po určité době stlačení (obvykle 3 min a 10 min) při dané teplotě:

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

$$\text{plasticita} = \frac{h_0 - h_1}{h_0 + h_1} \cdot \frac{h_0 - h_2}{h_0 - h_1} = \frac{h_0 - h_2}{h_0 + h_1}$$

kde

h_0 ... počáteční výška vzorku

h_1 ... výška deformovaného vzorku po dobu 3 min silou 50 N při definované teplotě

h_2 ... výška zotaveného vzorku po odlehčení za dobu 3 min při definované teplotě

Výsledná hodnota plasticity se tak pohybuje v rozsahu od 0 ($h_2 = h_0$, dokonale elastický materiál) do 1 ($h_2 = h_0 = 0$, dokonale viskózní materiál).

Plastometr Defo

Plasticita Defo se naopak definuje jako hmotnost závaží, kterým se musí zatížit válcovité zkušební těleso (průměr 10 mm, výška 10 mm), aby došlo k jeho stlačení na předepsanou hodnotu deformace (4 mm během 30 s při 80 °C) (obrázek 4.1). Zotavení Defo, které vypovídá o elastické složce deformace, se stanoví jako změna výšky zkušební vzorku naměřená po 30 s od odlehčení při zkoušce plasticity. Výsledky obou měření se udávají ve formě číselného zlomku plasticita (zatížení k deformaci) / zotavení (změna výšky po odlehčení).

Při měření se postupně přidává závaží na páku dokud se nedosáhne požadované deformace (z původní výšky zkušební vzorku 10 mm na 4 mm po stlačení) za dobu 30 s.

Rychloplastometry (Hoekstra, Wallace, Nedoptifa)

Stanovení deformace pomocí rychloplastometrů patří mezi rychlé zkušební metody vyžadující relativně malé množství zkušební materiálu (průměr 12 mm až 13 mm, tloušťka od 3 mm až do 5 mm). Zkušební vzorky se krátce předehejí (10 s) a definovaně předdeformují (stlačí se na 1 mm). Následně se zatíží po dobu 20 s zatížením o 100 N při teplotě 100 °C a přitom se měří výška deformovaného tělesa v setinách mm.

Plastometr Wallace navíc umožňuje měření indexu zachování plasticity (Plasticity Retention Index), který udává odolnost materiálu proti oxidačnímu odbourávání. Index se vyjadřuje se jako poměr plasticity po vytemperování (140 °C po dobu 30 min) k původní plasticitě naměřené při zatížení 100 N po dobu 15 s.

$$PRI = \frac{P_{140}}{P_0} \cdot 100$$

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Vyšší hodnoty PRI vypovídají o vyšší odolnosti kaučuku proti tepelnému odbourávání.

Rotační metody

V principu se jedná o klasické metody měření reologických vlastností, které jsou pouze upravené pro potřeby měření kaučuků či kaučukových směsí. Aby nedocházelo ke klouzání materiálů, tak je vnitřní stěna měřicí komory, stejně jako rotor opatřena rýhováním.

Na rozdíl od deformačních metod, rotační metody umožňují pracovat také při vyšších hodnotách smykových deformací, čímž se přibližují skutečným zpracovatelským podmínkám.

Viskozimetr Mooney

Jedná se o nejpoužívanější plastometr ke stanovení plasticity a vulkanizačních charakteristik kaučuku a kaučukových směsí, využívající rotace vnitřního válce v temperované válcové komoře vyplněné sledovaným materiálem. K měření plasticity směsí se používá rýhovaný rotor o průměru 38,1 mm (Mooney Large – ML), pro stanovení vulkanizačních charakteristik se využívá menší rotor o průměru 30,5 mm (Mooney Small – MS). Přitom se sleduje krouticí moment na stupnici jednotek viskozita Mooney v rozsahu 0 – 100, kde maximální hodnota 100 odpovídá krouticímu momentu 8,3 J (0,846 kp.m). Díky složitým tokovým poměrům uvnitř komory viskozimetru, není hodnota rychlosti smykové deformace konstantní v celém objemu a výsledná hodnota viskozity Mooney je průměrná hodnota ze širokého rozmezí rychlostí smykových deformací. Viskozimetr tedy neumožňuje získat přesné hodnoty reologických veličin, nicméně viskozita Mooney slouží k rychlému hodnocení konzistence kaučuků a jejich směsí.

Viskozita Mooney se udává jako hodnota odporu proti toku při teplotě 100 ± 1 °C odečtená ve 4. min měření vyjádřená v jednotkách ML (50 ML 1 + 4 (100 °C), zkráceně 50 ML – 4) při prohřevu materiálu po dobu 1 min.

HODNOCENÍ ZPRACOVATELNOSTI KAUČUKOVÝCH SMĚSÍ

Zpracování čistých kaučuků je vzhledem k jejich tokovému chování obtížné, a to zejména díky vysokému podílu elastické složky. Pokud navíc dojde k vysokému plnění, což je pro kaučukové směsi obvyklé, tak se situace ještě více zkomplikuje. A proto je nezbytné provést další hodnotitelské zkoušky připravované směsi. Vedle měření plasticity se tak sledují hlavně následující parametry:

Míchatelnost

Míchatelnost kaučuku charakterizuje schopnost vmíchání různých přísad během zpracování na dvouválci. Podle předepsaných kritérií (vzhled kaučuku po 2 min míchání, hodnocení přídatku

**Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem
a státním rozpočtem České republiky.**



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

změkčovadla a plniv, hodnocení po zamíchání plniv, nebo hodnocení směsi na řezu 1 hod po zamíchání) se potom vyhodnotí míchatelnost kaučuku.

Kalandrovatelnost

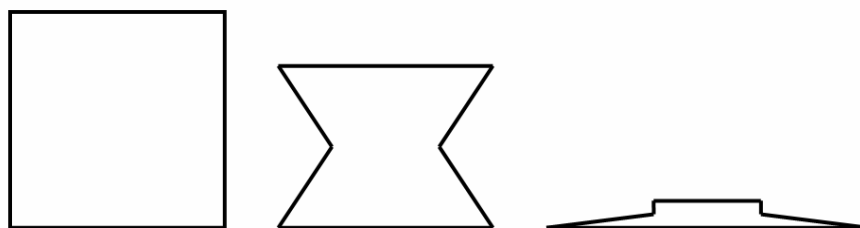
Neboli válcovatelnost kaučukové směsi udává schopnost materiálu vytvářet kvalitní folii tažením. Válcovatelnost směsi je do značné míry ovlivněna plasticitou směsi.

Srážlivost při kalandrování

Srážlivostí směsi se rozumí změna rozměrů kalandrované folie. Obvykle se měří na folii definovaných rozměrů (1 mm tloušťka, 200 mm šířka) vyválcované za daných podmínek (teplota, rychlost odtahu) jako zkrácení v procentech po uplynutí definované doby (5 hod a 24 hod).

Vytlačovatelnost

Vytlačovatelnost patří nejdůležitější parametry pro zpracování, protože se silně projeví na produktivitě výroby. Udává se jako odpor materiálu proti vytlačování. Negativně ovlivňuje rozměry finálního výrobku, ostrost hran i kvalitu povrchu. Je důsledkem obsahu elastického podílu v materiálu. Měření se provádí na speciálně upravených běžných vytlačovacích strojích s upravenou vytlačovací hlavou umožňující sledování důležitých parametrů vytlačovaného profilu (obrázek 4.2).



Obrázek 4.2: Tvar hubic pro hodnocení vytlačovatelnosti.

Konfekční lepivost

Konfekční lepivost je důležitým parametrem při výrobě složených dílů konfekcí (pneumatiky, dopravní pásy, a dalších), anebo při manipulaci s výrobky před vulkanizací. Měří se jako síla potřebná k oddělení dvou zkušebních vzorků slepených za definovaných podmínek, a to buď dvou vzorků kaučuků či směsí anebo kaučuku naneseného na textilní podklad.

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.



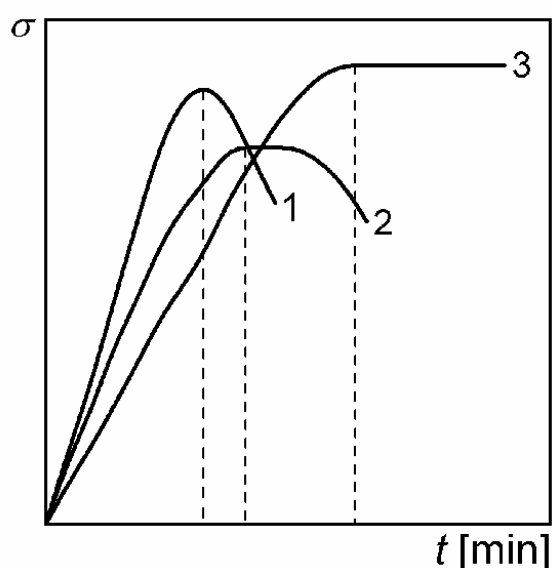
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

STANOVENÍ VULKANIZAČNÍCH CHARAKTERISTIK KAUČUKOVÝCH SMĚSÍ

Vulkanizace je základní technologický proces zpracování kaučuků a kaučukových směsí. Přitom vznikají mezi makromolekulami kaučuku příčné vazby, které zafixují tvar výrobku daný tvarem lisovací formy či vytlačovací hlavou. Příčné vazby také výrazně ovlivňují vlastnosti finálního výrobku, kdy vyšší koncentrace vazeb vede k vyšší provázanosti makromolekul a tedy k vyšší tuhosti systému.

K vulkanizační reakci je nezbytná přítomnost vulkanizačního činidla v kaučukové směsi. Nejčastěji se používá síra či peroxidy. Proces vulkanizace probíhá po určitou dobu za zvýšené teploty a tlaku. Při lisování je nezbytné zajistit dostatečnou zpracovatelskou bezpečnost spočívající v dobrém zatékání materiálu do formy. Samotný proces vulkanizace je potom silně ovlivněn volbou výchozích surovin, tvarem výrobku a technologií zpracování. Znalost průběhu vulkanizace je tak zásadní pro ovlivnění konečných vlastností, stejně jako ekonomiky výroby, protože každé zkrácení výrobního procesu zlevňuje produkci.

Průběh vulkanizace je charakterizován vulkanizační křivkou, která znázorňuje závislost sledovaného parametru (modul, pevnost v tahu, pružnost) na době vulkanizace při konstantní teplotě. Na této křivce je vyznačeno vulkanizační optimum, které odpovídá bodu, kdy sledovaná veličina dosahuje maximální hodnoty (obrázek 4.3).



Obrázek 4.3: Stanovení vulkanizačního optima na základě pevnosti v tahu. Vulkanizační křivka s reverzí (1), vulkanizační křivka se širokým platem a zpožděnou reverzí (2) a vulkanizační křivka bez reverze (3).

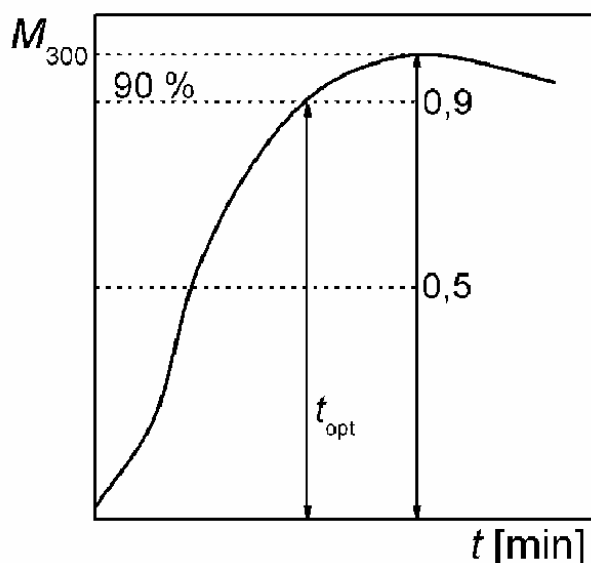
Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Optimum vulkanizace je vhodné vyhodnocovat zejména z mechanických vlastností, protože mají přímou souvislost ke koncentraci příčných vazeb ve vzorku. Nesnáze se stanovuje optimum vulkanizace z měření závislosti modulu na době vulkanizace. Za optimální dobu se považuje doba, kdy modul dosáhne 90 % vzhledem k maximální hodnotě (obrázek 4.4).

Vulkanizační křivka se měří na speciálních vulkametrech, které umožňují souvislé měření tuhosti směsi za podmínek vulkanizace (teplota, tlak). Pracují na principu malých oscilací, kdy se snímají veličiny úměrné změně smykového napětí při konstantní deformaci.



Obrázek 4.4: Vyhodnocení optimální doby vulkanizace z průběhu modulu M_{300} .

Viskozimetr Mooney

Vulkanizační charakteristiky se měří obvykle při teplotách 120 ± 1 °C a 140 ± 1 °C pomocí rotoru MS. Měření se provádí dokud viskozita Mooney nevzroste následkem síťování o 35 jednotek MS nad minimální hodnotu anebo nedojde k vydrolování materiálu z měřící komory (obrázek 4.5). Z vulkanizační křivky se potom odečítá doba navulkanizování (zpracovatelská bezpečnost směsi) jako doba zvýšení viskozity Mooney o 5 jednotek MS nad minimum a rychlost vulkanizace jako doba potřebná k nárůstu viskozity z hodnoty 5 MS na hodnotu 35 MS nad minimum.

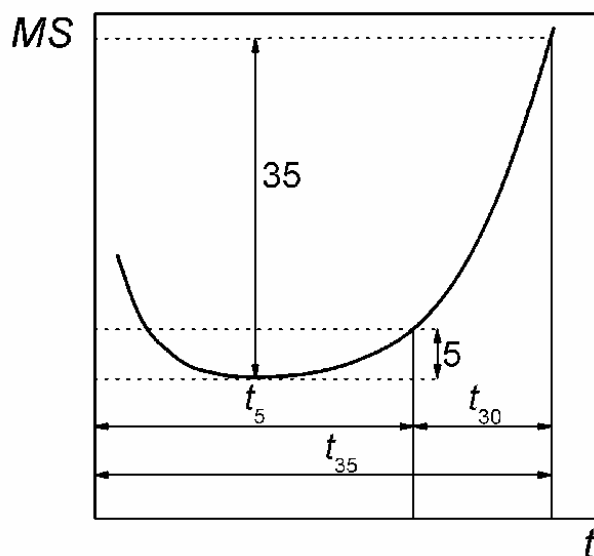
$$v_{30} = \frac{30}{\Delta t_{30}} \left[\frac{MS}{min} \right], \text{ kde } \Delta t_{30} = t_{35} - t_5$$

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Pokud dochází k rozdrolování směsi před nárůstem na 35 MS, lze rychlost vulkanizace počítat ze vzrůstu o 25 MS.



Obrázek 4.5: Záznam viskozimetru Mooney při sledování vulkanizace.

Reometr Monsanto

Reometr Monsanto je dokonalejším a rozšířenějším typem vulkametru. Rýhovaný tvar rotoru, stejně jako rýhovaná komora vycházejí z klasické geometrie kužel – deska (obrázek 4.6). Ta je navržena tak, aby byla zajištěna konstantní smyková deformace, a to v celém objemu měřicí komory. Kotouč zkoušené směsi je zalisován do temperované měřicí komory (100 °C – 200 °C). Tím, jak se během vulkanizace mění vlastnosti směsi, tak se mění také odpor materiálu proti oscilacím a úměrně narůstá tuhost (smykový modul) vzorku. Výsledkem měření je tak vulkanizační křivka (obrázek 4.7), ze které lze odečíst dobu navulkanizování a vulkanizace, rychlost vulkanizace, případně reverze, viskozitu směsi a modul vulkanizátu.

Bezpečnost (navulkanizování) kaučukové směsi se obvykle určuje jako doba, za kterou kroutící moment vzroste o 0,2 N m nad minimální hodnotu za stejných podmínek (teplota, tlak). Co je důležité, že se tato hodnota liší od hodnoty bezpečnosti Mooney, i když se stanoví při stejné teplotě.

Doba vulkanizace směsi, tedy vulkanizační optimum, se stanoví jako doba odpovídající dosažení 90 % změny kroutícího momentu mezi minimální a maximální hodnotou.

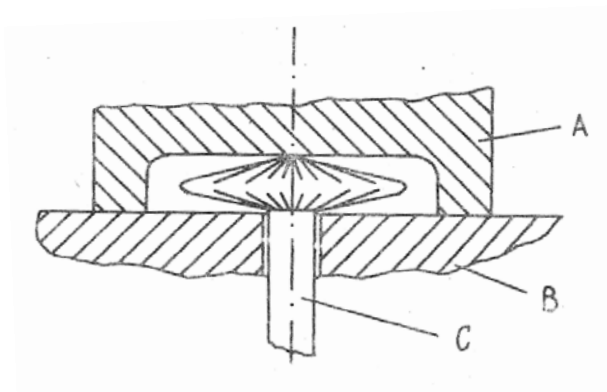
Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.



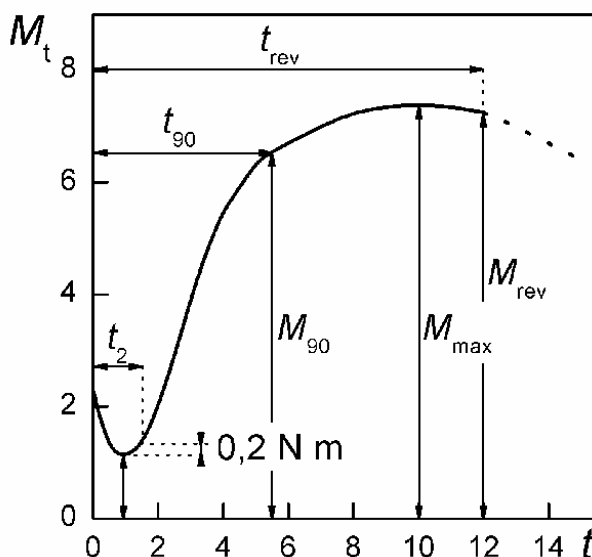
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

$$M_{90} = [(M_{\max} - M_{\min}) \cdot 0,9] + M_{\min}$$

Doba odpovídající hodnotě M_{90} se značí jako t_{90} .



Obrázek 4.6: Zkušební komůrka reometru Monsanto. Horní (A) a dolní část (B) formy a rotor (C).



Obrázek 4.7: Vulkanizační křivka z reometru Monsanto s reverzí (čárkovaně).

Vulkanizační rychlost se potom spočítá z časových hodnot:

$$v_M = \frac{100}{t_{90} - t_2} \left[\frac{\%}{\text{min}} \right]$$

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

U některých vulkanizátů dochází k mírnému poklesu hodnoty modulu po dosažení maxima, tak zvané reverzi. Hodnota t_{rev} je doba v klesající části vulkanizační křivky za maximem

$$t_{rev} = [(M_{max} - M_{min}) \cdot 0,02] + M_{min}$$

Tato veličina slouží k výpočtu rychlosti reverze

$$v_{rev} = \frac{100}{t_{rev} - t_{max}} \left[\frac{\%}{\text{min}} \right]$$

kde

t_{max} ... odpovídá dosažení maxima na vulkanizační křivce (obrázek 4.6).

Kromě vulkanizačních charakteristik lze pomocí vulkametru Monsanto měřit:

- maximální viskozitu směsi M_0 (krátce po začátku měření) vypovídající o zpracovatelnosti směsi
- počáteční viskozitu směsi M_{min} při teplotě vulkanizace zajímavé z pohledu technologie zpracování směsi
- maximální modul vulkanizátu M_{max} , který je důležitým parametrem při skladbě směsi a může posloužit k vzájemnému srovnávání směsí.

Vulkametr Vuremo

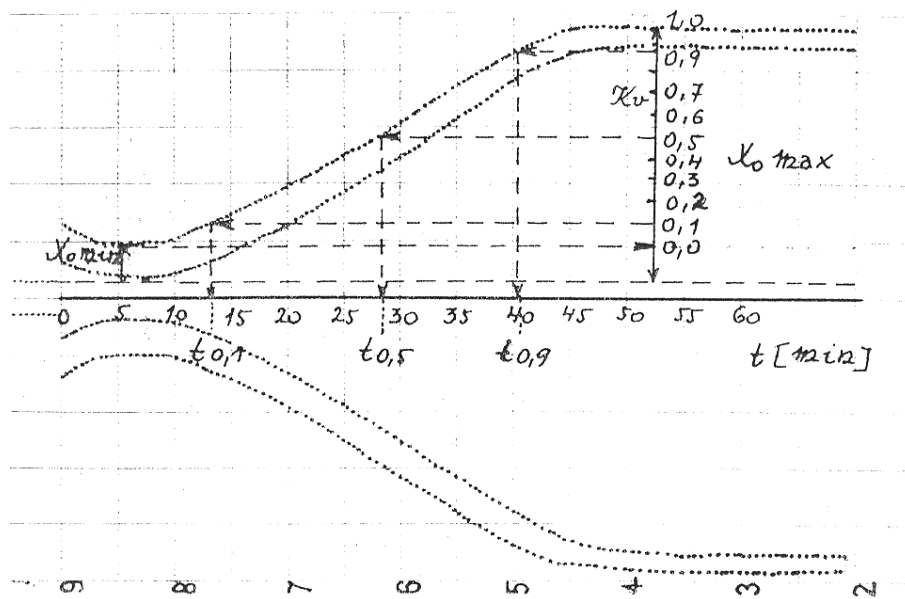
Tento typ vulkametru slouží k měření vulkanizace, relaxace a modulu. Principiálně je podobný vulkametru Monsanto, liší se však použitým rotorem (kotouč) a menší měřicí komorou. Jako zkušební vzorky se měří dva kotouče o průměru 20 mm a tloušťce 2,5 mm až 3 mm, což usnadňuje temperování zkušební vzorku.

Přístroj zaznamenává dva impulzy měřící pružiny jako ohybové moduly – jeden po otočení rotoru o definovaný úhel a druhý po určité době relaxace dané odporem směsi. Získaný záznam tak obsahuje dva záznamy ohybového modulu úměrné tuhosti kaučukové směsi (obrázek 4.8). Z nich lze přímo odečíst plasticitu, konečný modul a ze vzdáleností obou záznamů i průběh relaxace zkoušeného materiálu.

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ



Obrázek 4.7: Vyhodnocování vulkanizačních charakteristik ze záznamu vulkametru Vuremo.

Průběh vulkanizace se odečítá, podobně jako u vulkametru Monsanto, kdy se odečte hodnota minimálního (plasticita za vulkanizační teploty) a maximálního odporu (konec vulkanizace). Úsek mezi minimální a maximální hodnotou se vymeze jako 0 – 1, rozdělí se a vyznačí se hodnoty 0,1 (bezpečnost směsi), 0,5 (poločas vulkanizace) a 0,9 (optimum vulkanizace) a jim korespondující časy.

Další typy vulkametrů

Vulkametr Elastograph

Jedná se o bezrotorový vulkametr, kde se zkušební vzorek zalisuje mezi dvě části profilované formy, přičemž spodní část osciluje v rozsahu $0,2^\circ$ až 5° . Měří se kroutící moment oscilující spodní části formy, který je úměrný tuhosti směsi. Konstrukce přístroje umožňuje měřit také normálová napětí.

Wallace - Shawbery Precision Cure Analyser

Bezrotorový přístroj s malou zkušební komorou ($1,4 \text{ cm}^3$) ve tvaru pohárku urychlující temperaci vzorku. To umožňuje změřit vulkanizační křivku během několika desítek sekund.

Cone - Rheometer

Vulkametr s komůrkou kónického tvaru, který je určený především pro speciální účely, jako například sledování síťovacího procesu kapalných anebo pěnových kaučukových směsí. Limitujícím

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

faktorem však je nehomogenní tloušťka vzorku, která je ovlivněná konzistencí vzorku. Proto je použitelnost metody omezena pouze pro srovnávání podobných materiálů.

Stress Relaxation Processability Tester

Přístroj vychází z osvědčené konstrukce deskových plastimerů, ale použití elektroniky rozšiřuje možnosti využití. Přístroj tak lze použít ke sledování průběhu míchání, bezpečnosti směsi, kontrolu kvality surovin a směsí pro lisování, vytlačování a kalandrování.

Mezi dvě temperované, paralelní desky (ve spodní desce je komora o průměru 25 mm a hloubce 3 mm) se vloží vyseknutý vzorek. V předehřívací fázi se zkušební vzorek stlačí na tloušťku 4,5 mm a temperuje se po definovanou dobu (60 s, 90 s, 120 s). Po vytemperování se zkušební vzorek stlačí na 3 mm. Výsledné napětí se snímá tlakovým čidlem a elektronicky zpracovává. V záznamu měření se vynese takzvaný referenční čas (1 s), ze kterého se určí referenční tlak, který lze považovat za přímo míru viskozity směsi (čím vyšší tlak, tím vyšší viskozita). Dále se stanovuje relaxační čas (vypovídá o schopnosti materiálu relaxovat) jako poloviční hodnota referenčního tlaku. Ačkoliv není předepsána tloušťka a objem vzorku, pro srovnávací účely by měly být rozměry vzorku přibližně stejné.

Rheovulkameter

Jde o kapilární viskozimetr určený pro studium tekutosti kaučukových směsí a také simulaci vstřikování kaučukových směsí. V prvním případě je zkušební směs vytlačována do volného prostoru, při simulaci vstřikování pak do uzavřené formy (spirálová, rozvětvená). Výtlaková rychlost vypovídá o tekutosti směsi, vstřikovací kapacita potom doplňuje informace o vlivu síťování v průběhu plnicí fáze vstřikovacího cyklu. Na přístroji lze nastavit dobu předlisování, předehřevu i vulkanizace libovolně podle zkušební vzorku.

Monsanto Processability Tester

Je vysokotlaký kapilární viskozimetr upravený pro sledování tokových vlastností kaučuků a jejich směsí. Přístroj umožňuje stanovit všechny základní parametry charakterizující zpracovatelnost kaučukových směsí – závislost viskozity na teplotě, smykovém napětí, rychlosti i čase temperování. Přístroj je osazen čtyřmi tlakovými čidly, což umožňuje měřit tokové křivky směsí bez vulkanizačních činidel. Také je možné hodnotit odolnost proti navulkanizování (bezpečnost směsi). Laserové vybavení umožňuje současně měřit nárůst vytlačovaného extrudátu a relaxaci napětí. Z nárůstu vytlačovaného profilu a relaxace napětí pak lze stanovit podíl elastické složky.

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ