

**UNIWERSYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH**

**WYDZIAŁ INFORMATYKI I NAUKI O MATERIAŁACH
INSTYTUT MATERIAŁOZNASTWA**

**ANNA TONIARZ
276876**

**WPLYW CZYNNIKÓW ATMOSFERYCZNYCH NA WŁAŚCIWOŚCI
ELASTOMERÓW STOSOWANYCH W MIESZANKACH GUMOWYCH**

***PRACA DYPLOMOWA
(MAGISTERSKA)***

**PROMOTOR: dr inż. Sylwia Golba
OPIEKUN: prof. dr hab. Danuta Stróż**

Chorzów, 2016

Słowa kluczowe:

kauczuki naturalne, kauczuki styrenowo-butadienowe, stabilność, absorpcja, ekspozycja, dyspersyjność

Oświadczenia autora pracy

Ja, niżej podpisana Anna Toniarz, autorka pracy dyplomowej pt. Wpływ czynników atmosferycznych na właściwości elastomerów stosowanych w mieszankach gumowych.

Numer albumu: 276876

Studentka Wydziału Informatyki i Nauki o Materiałach- Instytut Materiałoznawstwa Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach

kierunku studiów inżynieria materiałowa specjalności biomateriały

Oświadczam, że ww. praca dyplomowa:

- **została przygotowana przeze mnie samodzielnie¹,**
- **nie narusza praw autorskich w rozumieniu ustawy z dnia 4 lutego 1994 r. o prawie autorskim i prawach pokrewnych (tekst jednolity Dz. U. z 2006 r. Nr 90, poz. 631, z późn. zm.) oraz dóbr osobistych chronionych prawem cywilnym,**
- **nie zawiera danych i informacji, które uzyskałem/-am w sposób niedozwolony,**
- **nie była podstawą nadania dyplomu uczelni wyższej lub tytułu zawodowego ani mnie, ani innej osobie.**

Oświadczam również, że treść pracy dyplomowej zamieszczonej przeze mnie w Archiwum Prac Dyplomowych jest identyczna z treścią zawartą w wydrukowanej wersji pracy.

Jestem świadomy/-a odpowiedzialności karnej za złożenie fałszywego oświadczenia.

Data

23.06.2016 r.

Podpis autora pracy

Anna Toniarz

uwzględniając merytoryczny wkład promotora (w ramach prowadzonego seminarium dyplomowego)

Spis treści

1. WSTĘP	4
2. CEL PRACY I ZAKRES PRACY	5
3. WPROWADZENIE	6
3.1. Elastomery - pojęcia podstawowe	6
3.1.1. Kauczuk	6
3.1.2. Guma.....	7
3.2. Charakterystyka kauczuków	7
3.2.1. Kauczuk naturalny (NR-Natural Rubber)	8
3.2.2. Kauczuk styrenowo-butadienowy (SBR - ang. <i>Styrene Butadien Rubber</i>)	10
3.3. Stosowane techniki badawcze	12
3.3.1. Spektrofotometria w zakresie światła ultrafioletowego i widzialnego (UV/Vis)	12
3.3.2. Spektrofotometria w zakresie światła podczerwonego (FTIR)	13
3.3.3. Chromatografia cienkowarstwowa (TLC)	15
3.3.4. Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC).....	16
4. PRACA WŁASNA.....	18
4.1. Badane materiały	18
4.2. Przedstawienie i analiza wyników	19
4.2.1. Wyniki analizy spektrofotometrycznej UV-Vis	19
4.2.2. Spektrofotometria FTIR	26
4.2.3. Chromatografia TLC.....	29
4.2.4. Analiza termiczna DSC.....	32
5. PODSUMOWANIE	36
6. LITERATURA	37
7. SPIS RYSUNKÓW	39
8. SPIS TABEL	40

1. WSTĘP

Na przestrzeni ostatnich lat polimery naturalne jak i syntetyczne cieszą się coraz większym zainteresowaniem ze względu na szeroki zakres zastosowań technologicznych i przemysłowych. Wykorzystywane są w branży motoryzacyjnej, poprzez przewody elastyczne, wykładziny podłogowe, aplikacje dla branży spożywczej i sektora medycznego, aż do klejów.

Polimery można podzielić pod względem różnych kryteriów, którymi mogą być: budowa chemiczna, budowa fizyczna i właściwości reologiczne. Do polimerów zaklasyfikowanych pod względem powyższych kryteriów do grupy trzeciej, należą elastomery wykazujące przy niewielkich naprężeniach, duże odkształcenia i są to przede wszystkim kauczuki.

Kauczuki to materiały występujące zarówno w postaci naturalnej jak i syntetycznej. Cechą, która powoduje ich wyjątkowość jest łańcuchowa budowa giętkich makrocząsteczek wpływająca na właściwości fizyczne, a w szczególności na elastyczność.

Pomimo wciąż wysokiego wykorzystania kauczuku naturalnego w produkcji światowej (nieco ponad 10 mln ton rocznie), coraz większym zainteresowaniem cieszą się kauczuki wytwarzane syntetycznie. Wykorzystują one zbliżoną budowę i właściwości do kauczuku naturalnego, jednak są dodatkowo zmodyfikowane do określonych zastosowań (na przykład kauczuk chloroprenowy).

Wydzielić można trzy odrębne pod względem właściwości i przeznaczenia grupy, czyli kauczuki ogólnego przeznaczenia (wielkotonażowe), na przykład kauczuki naturalne, kauczuki styrenowo-butadienowe; kauczuki specjalnego przeznaczenia (średnionażowe), na przykład kauczuki nitrylowe, kauczuki chloroprenowe; kauczuki specjalnego przeznaczenia (małotonażowe), na przykład kauczuki chlorosulfonowane.

Różnorodny wachlarz materiałów kauczukowych sprawia, że stają się powszechnie wykorzystywanym surowcem, jednakże nadal wymagają udoskonaleń. Wybór określonego kauczuku oraz dobór dodatków, którymi są wzbogacane muszą być określone w sposób precyzyjny, aby uzyskać żądane właściwości.

2. CEL PRACY I ZAKRES PRACY

Celem pracy jest badanie stabilności kauczków naturalnych i styrenowo-butadienowych poddanych okresowemu oddziaływaniu warunków atmosferycznych. Określono także wpływ zmian temperatury, którym zostały poddane badane materiały.

Zastosowane zostaną techniki UV-Vis (spektrofotometria w zakresie światła ultrafioletowego i widzialnego) i FTIR (spektrofotometria fourierowska w zakresie światła podczerwonego), TLC (chromatografia cienkowarstwowa) oraz DSC (różnicowa kalorymetria temperaturowa).

Uzyskane wyniki zaprezentowano dla trzech serii kauczków: serii „0” odpowiadającej kauczukom przechowywanym w warunkach laboratoryjnych oraz serii „2msc” i „4msc” odpowiadających kolejno próbkom poddanym działaniu warunków atmosferycznych przez okres odpowiednio dwóch i czterech miesięcy.

Porównanie uzyskanych wyników umożliwi określenie stabilności i zmian zachodzących w badanych materiałach.

3. WPROWADZENIE

3.1. Elastomery - pojęcia podstawowe

Elastomery to grupa polimerów zdolnych do dużych, odwracalnych odkształceń, zanikających po usunięciu siły zewnętrznej. W przypadku jednoosiowego naprężenia rozciągającego, odkształcenie względne próbki może sięgać nawet 1000%. Do elastomerów zalicza się kauczuki oraz gumę (zwulkanizowany kauczuk).

Dzieli się je na dwie grupy:

1. elastomery ogólnego przeznaczenia stosowane na przykład do produkcji opon lub wyrobów codziennego użytku, nie narażonych na działanie czynników szczególnie agresywnych,
2. elastomery specjalne, odporne na działanie na przykład rozpuszczalników, promieniowania o dużej energii, podwyższonej temperatury i innych czynników [1].

W celu wybrania elastomeru i jego dodatków, do określonego zastosowania, należy pamiętać o najważniejszych właściwościach chemicznych i technologicznych tego materiału, do których należą:

1. indywidualne właściwości elastomerów,
2. modyfikacje materiałów, które wpływają na wysokość kosztów, przetwarzanie i właściwości wulkanizatów,
3. wulkanizacja i system utwardzania,
4. substancje konserwujące,
5. procedura mieszania,
6. metody oceniające przetwarzanie, utwardzanie i właściwości wulkanizatów [2].

3.1.1. Kauczuk

Kauczuk jest substancją wielkocząsteczkową pochodzenia naturalnego lub otrzymywaną syntetycznie z małocząsteczkowych monomerów, termoplastyczną, lecz przekształcającą się w wysokoplastyczną gumę pod wpływem substancji sieciujących i energii w odpowiednich warunkach [3].

Kauczuki można podzielić na:

- naturalne - uzyskiwane z drzew *Hevea brasiliensis*, gdzie głównym składnikiem jest cis-1,4-poliizopren (90-92%),
- syntetyczne - technicznie otrzymywane substancje wielkocząsteczkowe o budowie

łańcuchowej, zaprojektowane tak, aby ich struktura i właściwości przypominały kauczuki naturalne, ale mogą charakteryzować się również innymi własnościami, co umożliwia ich szerokie i różnorodne zastosowanie,

- kauczukopodobne – materiały wykazujące właściwości zbliżone do kauczuku, a często też do gum [2,3].

3.1.2. Guma

Guma jest materiałem otrzymywanym z kauczuku przez jego wulkanizację (proces chemiczny, w którym makrocząsteczki łączone są wiązaniami poprzecznymi, w celu ograniczenia ruchu molekularnego).

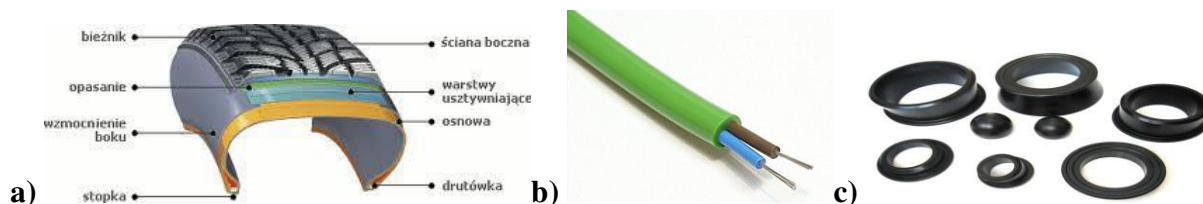
Guma charakteryzuje się własnościami elastycznymi, trwałymi w warunkach przechowywania i eksploatacji. Dodatkowo zachowuje kształt uzyskany w wyniku wulkanizacji, nie zmieniając go pod wpływem temperatury i umiarkowanego ciśnienia, a także nie rozpuszcza się pod wpływem działania wielu rozpuszczalników (pęcznieje) [3,4].

3.2. Charakterystyka kauczuków

Termin „kauczuk” był pierwotnie wykorzystywany w odniesieniu do naturalnego produktu, który otrzymuje się z mlecznej cieczy noszącej nazwę: „lateks”. W większości lateks pochodzi z drzewa kauczukowego, które rośnie w południowej Ameryce i na Sri Lance. Jeszcze przed II wojną światową kauczuk zaczął być cenionym produktem w przemyśle, a skala jego zastosowań zaczęła się z czasem rozszerzać [4]. Dzięki możliwości modyfikacji kauczuków na przykład poprzez wulkanizację czy dodawanie napelnaczy, kauczuki odgrywają bardzo istotną rolę w przemyśle, a tym samym w życiu codziennym.

Około 80% całej ilości kauczuku zużywa przemysł samochodowy, głównie do wyrobu opon. Dodatkowo zużywa się je do wyrobu takich artykułów, którymi są na przykład pasy napędowe, węże gumowe, artykuły formowe, opakowania i wiele innych. Dużą ilość kauczuków przerabia się na obuwie, zelówki, obcasy, różne artykuły sportowe i wiele innych, a dodatkowo na izolację drutów i kabli.

Niewielka ilość kauczuku znajduje jeszcze zastosowanie w impregnowaniu tkanin odpornych na wodę, licznych drobiazgów drogeryjnych, amortyzatorów gumowych, nici, gąbek i wielu innych przedmiotów [23].

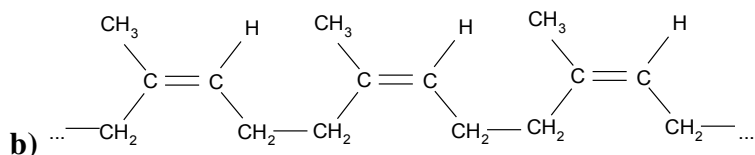


Rysunek 1 Przykłady zastosowań kauczuku: a) opona [20], b) izolacje kabli [21], c) uszczelki gumowe [22]

3.2.1. Kauczuk naturalny (NR-Natural Rubber)

3.2.1.1 Źródło i skład chemiczny kauczuku naturalnego

Kauczuk naturalny występujący w przemysłowych odmianach otrzymuje się z drzewa kauczukowego *Hevea brasiliensis* (Rysunek 2 a), w postaci soku, czyli lateksu, który jest wodną emulsją cząstek kauczuku o średnicy 0,14- 6,0 nm. Lateks naturalny zawiera 30-45% substancji stałej składającej się z około 96% węglowodoru kauczukowego cis-1,4-poliizoprenu (Rysunek 2 b). Resztę składu stanowią białka, cukry, kwasy tłuszczowe i inne (Tabela 1) [3].



Rysunek 2 Przywiezione do Malezji amazońskie drzewo kauczukowe (a) i wzór chemiczny węglowodoru kauczuku naturalnego, czyli cis-1,4-poliizoprenu (b)[2]

Tabela 1 Skład lateksu i kauczuku *Hevea Brasiliensis* [3]

Oznaczenie	Lateks %	Kauczuk	
		wędzony %	krepa jasna %
Kauczuk	34-37	91-96	91-95
Woda	52-60	0,3-1,2	0,18-0,9
Białka	2-2,7	2,18-3,50	2,37-3,76
Cukry	1,5-4,2	0,28-0,3	0,3-0,35
Ekstrakt wodny	-	0,85	0,2-0,4
Ekstrakt acetonowy	-	1,5-4	2,3-3,6
Żywyce	1-3,4	-	-
Popiół	0,4	0,2-0,85	0,1-0,9

3.2.1.2 Właściwości i zastosowanie kauczuku naturalnego

Kauczuk naturalny łączy wysoką wytrzymałość ze znaczną odpornością na zmęczenie. Ma doskonałą wytrzymałość i przyczepność w stanie surowym, co sprawia, że jest zdolny do

przyklejania się nie tylko do innego kauczuku naturalnego, ale również do odmiennego materiału, ułatwiając tym samym jego wytworzenie. Jedną z głównych wad jest umiarkowana odporność na szkody w środowisku pod wpływem ciepła, światła i ozonu [4].

Kauczuk naturalny tworzy doskonałą barierę dla wody, co wpływa na fakt, iż jest to najlepsza ochrona przed patogenami. W związku z tym lateks stosowany jest do produkcji rękawiczek chirurgicznych i innych elementów medycznych, między innymi: cewników, balonów, rurek medycznych, elastycznej nici, a także niektórych klejów [4].

Surowiec ten ma duże znaczenie w przemyśle motoryzacyjnym ze względu na takie cechy jak na przykład wysoka wytrzymałość, przyczepność i spoistość, co ma zasadnicze znaczenie dla utrzymania jędrności i stabilności surowej opony podczas procesu jej budowania i kształtowania, czy też doskonała przyczepność do śniegu i lodu, co ma ogromne znaczenie w oponach zimowych [4].

3.2.1.3 Kauczuk naturalny TSR (ang. *Technical Specified Rubber*)

W 1965 r., Malezja była pierwszym krajem, który przedstawił techniczną specyfikację kauczuków naturalnych (TSR), poprzez wdrożenie swojego standardu SMR (*Standard Malaysian Rubber*). W ślad za Malezją poszły inne kraje produkujące kauczuk naturalny, jak Indonezja (SIR- *Standard Indonesian Rubber*), Tajlandia (STR- *Standard Thailand Rubber*), czy Wietnam (SVR- *Standard Vietnam Rubber*).

Specyfikacja techniczna dostarcza producentom kauczuków informacji o najważniejszych parametrach technicznych, aby między innymi móc utrzymać ich wysoką spójność i czystość podczas przechowywania.

Poniższa tabela przedstawia porównanie niektórych właściwości kauczuków naturalnych TSR 10 (Tabela 2) [2].

Tabela 2 Porównanie niektórych parametrów kauczuków TSR 10, pochodzących z czterech różnych krajów

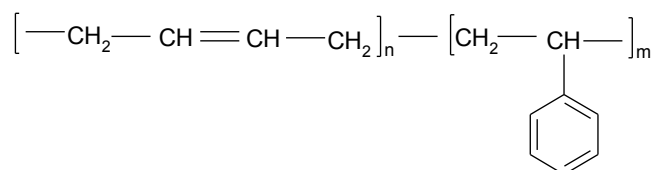
		Indonezja (SIR)		Malezja (SMR)		Tajlandia (STR)		Wietnam (SVR)
Parametry	Jednostka	SIR 10	SIR 10VK	SMR 10	SMR 10CV	STR 10	SVR 10CV	SVR 10
Zanieczyszczenia (max)	% wt	0,10	0,10	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
Sadza (max)	% wt	0,75	0,75	0,75	0,75	0,60	0,60	0,75
Azot (max)	% wt	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
Substancje lotne (max)	% wt	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80

3.2.2. Kauczuk styrenowo-butadienowy (SBR - ang. *Styrene Butadien Rubber*)

3.2.2.1 Otrzymywanie i skład chemiczny kauczuku SBR

Kauczuki styrenowo-butadienowe otrzymuje się przez kopolimeryzację butadienu ze styrenem w emulsji wodnej (dla standardowych kauczuków SBR) lub w roztworze (dla nowszych polimerów).

Kauczuki otrzymywane emulsyjnie zbudowane są z bezładnie rozmieszczonych członów butadienu i styrenu w łańcuchu (Rysunek 3).



Rysunek 3 Fragment łańcucha styrenowo-butadienowego [3]

Najważniejszymi aspektami przy otrzymywaniu kauczuków w emulsji jest zaadoptowanie ich do późniejszych procesów, które będą kontynuowane, a także warunki, w jakich będą polimeryzowane. Możemy je podzielić na kauczuki polimeryzowane:

- w wysokiej (40-50 °C) lub niskiej (4-8 °C) temperaturze,
- z zastosowaniem przedmieszek,
- z zastosowaniem cząstek lub proszków.

Kauczuki styrenowo-butadienowe, produkowane są na szeroką skalę, zgodnie z klasyfikacją Międzynarodowego Instytutu Producentów Kauczuku Syntetycznego (IISRP) i charakteryzują się specjalnymi oznaczeniami (Tabela 3) [2,3]

Tabela 3 Klasyfikacja kauczuków SBR [3]

Seria	Charakterystyka kauczuków
1000	polimeryzacja wysokotemperaturowa, bez napelnaczy
1500	polimeryzacja niskotemperaturowa, bez napelnaczy
1600	przedmieszki sadzowe zawierające 14 części wagowych lub mniej części oleju na 100 części wagowych kopolimeru niskotemperaturowego
1700	polimeryzacja niskotemperaturowa, modyfikowane olejem
1800	polimeryzacja niskotemperaturowa, przedmieszki sadzowo-olejowe zawierające ponad 14 części wagowych oleju na 100 części wagowych kauczuku
1900	przedmieszki wysokostyrenowe

3.2.2.2 Właściwości i zastosowanie kauczuków SBR

Zaletą tych kauczuków jest duża odporność na ścieranie i powstawanie spękań oraz dobre własności mechaniczne. W porównaniu z kauczukiem naturalnym odznaczają się większą histerezą, mniejszą elastycznością i mniejszą odpornością na niską temperaturę.

Zawartość związanego styrenu wynosi w tych kauczukach najczęściej 23-25%, jednak występują również kopolimery zawierające 3-16% lub 28-45% styrenu. Zwiększenie zawartości styrenu prowadzi do zmniejszenia elastyczności i odporności na działanie niskiej temperatury, ale polepsza własności wytrzymałościowe. Stosując modyfikowanie olejem obniża się koszt produkcji bez pogorszenia własności, natomiast przedmieszki zwykle stosuje się w celu zwiększenia twardości i odporności na ścieranie.

Emulsyjne kauczuki SBR są podstawowymi kauczukami syntetycznymi stosowanymi na wielką skalę w produkcji opon, artykułów technicznych, obuwia i innych wyrobów gumowych [3].

3.2.2.3 Porównanie własności użytkowych kauczuku naturalnego (NR) i styrenowo-butadienowego (SBR)

Przedstawiona poniżej tabela (Tabela 4) prezentuje przykładowo wybrane właściwości charakteryzujące kauczuki naturalne i styrenowo-butadienowe.

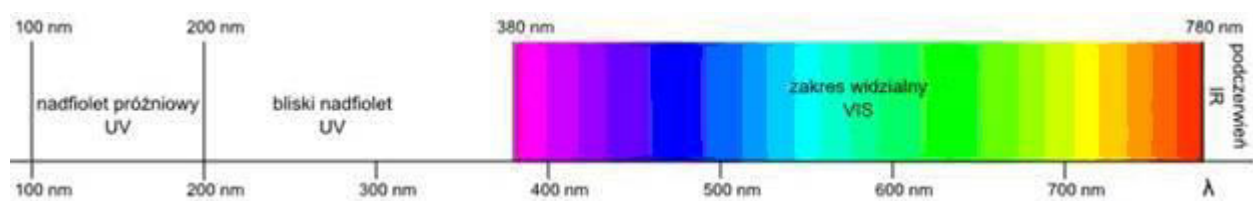
Tabela 4 Porównanie niektórych własności użytkowych kauczuku naturalnego i styrenowo-butadienowego [2,3]

Własności	NR	SBR
Gęstość [g/cm ³]	0,93	0,94
Twardość wg Shore'a	30-100	40-100
Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]: • Niezwulkanizowane • Zwulkanizowane	>21 >28	<3 >23
Wydłużenie względne [%] (wulkaniat)	500	450
Moduł Younga [MPa]: • Niezwulkanizowane • Zwulkanizowane	0,10-0,20 0,35-0,60	0,10-0,20 0,51-0,72
Sprężystość [%]: • Niezwulkanizowane • Zwulkanizowane	50-62 70-93	30-41 65

3.3. Stosowane techniki badawcze

3.3.1. Spektrofotometria w zakresie światła ultrafioletowego i widzialnego (UV/Vis)

Spektroskopia UV/Vis (*ang. Ultraviolet/ Visible Spectroscopy*) jest jedną z metod badania struktur związków organicznych, która wykorzystuje obszar widma promieniowania elektromagnetycznego z zakresu 200 nm do 780 nm.



Rysunek 4 Zakres promieniowania elektromagnetycznego charakterystyczny dla UV/VIS [6]

Jednakże najczęściej stosowany zakres promieniowania UV to bliski nadfiolet o zakresie od 200 do 300 nm, a zakres światła widzialnego to 380 do 780 nm [6].

Zasada działania spektrometru UV/VIS polega na rejestrowaniu monochromatycznego promieniowania, emitowanego przez źródło promieniowania, którym może być na przykład lampa z elektrycznie żarzoną włóknem wolframowym.

Za wyselekcjonowanie fali świetlnej o odpowiedniej długości odpowiada monochromator zbudowany z dwóch szczelin: wejściowej i wyjściowej.

Monochromatyczna wiązka światła dociera do kuwety z próbką i po jej przejściu dociera do detektora, gdzie dokonywana jest ocena intensywności zabarwienia i bezpośredni pomiar natężenia promieniowania [5].

Widmo w obszarze UV/VIS nazywane jest elektronowo-oscylacyjno-rotacyjnym widmem absorpcyjnym, ponieważ energia cząsteczki jest sumą tych trzech rodzajów energii. Możliwe przejścia spektralne z uwzględnieniem różnicy energii, ΔE , można uszeregować w następujący sposób:

$$\sigma \rightarrow \sigma^* > \sigma \rightarrow \pi^* > \pi \rightarrow \sigma^* > n \rightarrow \sigma^* > \pi \rightarrow \pi^* > n \rightarrow \pi^* [6,7].$$

Widmo UV/VIS przedstawiane jest w postaci zależności absorbancji A od długości fali promieniowania λ [nm].

Natężenie promieniowania zaabsorbowanego zależy od stężenia roztworu (c) i od grubości warstwy absorbującej (l), co matematycznie opisuje prawo Lamberta-Beera, które w postaci logarytmicznej definiuje się jako:

$$A = \log \frac{I_0}{I}$$

gdzie:

- I_0 - natężenie promieniowania padającego na ośrodek absorbujący,
- I - natężenie promieniowania po przejściu przez ośrodek absorbujący.

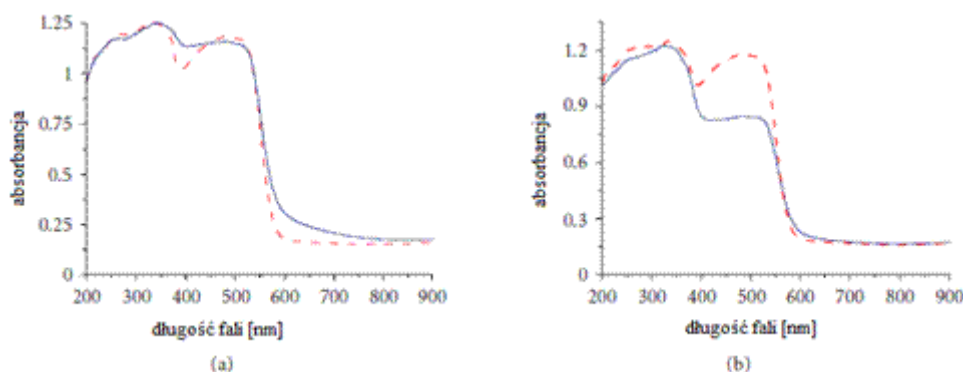
Prawo Lamberta – Beera można zapisać również jako:

$$A_\lambda = \epsilon_\lambda l c$$

gdzie:

- ϵ - współczynnik absorpcji promieniowania przy długości fali λ [$\frac{dm^3}{mol \cdot cm}$],
- l - grubość warstwy absorbującej [cm],
- c - stężenie molowe roztworu [$\frac{mol}{dm^3}$].

Pasma w widmach definiuje się, określając długość fali (λ_{max}), która odpowiada maksimum absorpcji [6,5].



Rysunek 5 Przykładowe widma UV-Vis kauczuku styrenowo-butadienowego (a) i naturalnego (b) stosowanych do produkcji wykładzin przed (linia przerywana) i po (linia ciągła) wykonaniu procedury starzenia [18]

3.3.2. Spektrofotometria w zakresie światła podczerwonego (FTIR)

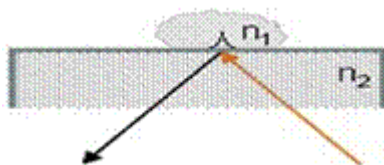
Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (ang. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) wykorzystuje absorpcję promieniowania elektromagnetycznego o określonej długości fali (energii) przez oscylujące cząsteczki. Zaabsorbowana porcja energii powoduje wzrost energii oscylacji atomów połączonych wiązaniami chemicznymi (cząsteczek) i przejście na poziom wzbudzony, co jest rejestrowane w postaci widma absorpcyjnego.

Podczerwień mieści się w zakresie promieniowania o długości fal od 780 nm (umowny koniec zakresu widzialnego) do 1 mm (umowny początek zakresu mikrofalowego). W praktyce

największe zastosowanie ma spektroskopia w środkowej podczerwieni od 2,5 μm do 25 μm , czyli od 4000 cm^{-1} do 400 cm^{-1} [11,12].

FTIR opiera się głównie na podziale wiązki promieniowania. Do selekcji wiązki dochodzi w najważniejszym podzespołe całej aparatury, którym jest interferometr. Znajdujący się w nim rozdzielacz wiązki częściowo odbija i częściowo przepuszcza padającą na niego wiązkę promieniowania podczerwonego. Po wyjściu z interferometru wiązki nakładają się na siebie (interferują) i już pod postacią pojedynczej wiązki kierowane są za pomocą ruchomych luster do detektora. Następnie tak zebrane informacje wizualizowane są w postaci widm [12,13].

Jedną z technik refleksyjnych umożliwiającą otrzymanie widma przez pomiar promieniowania odbitego jest ATR (ang. *Attenuated Total Reflectance*). Jest to metoda osłabionego całkowitego wewnętrznego odbicia, która polega na tym, że po odbiciu się promieniowania od kryształu (ośrodka), w którym się poruszało, nie dochodzi do jego wyjścia z tego ośrodka (Rysunek 6). Następuje wówczas zaabsorbowanie energii promieniowania przez próbkę znajdującą się po drugiej stronie ośrodka, w efekcie czego wiązka zostaje z niego wyprowadzona, co umożliwia pomiar jej intensywności oraz widma w podczerwieni [12].



Rysunek 6 Schemat całkowitego wewnętrznego odbicia, gdzie n_1 i n_2 to współczynniki załamania światła dla różnych faz [12]

Istotnym parametrem w technice ATR jest głębokość penetracji będąca miarą intensywności wynikowej i przedstawiana jest za pomocą następującego równania:

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi(n_1^2 \sin^2 \theta_1 - n_2^2)^{\frac{1}{2}}}$$

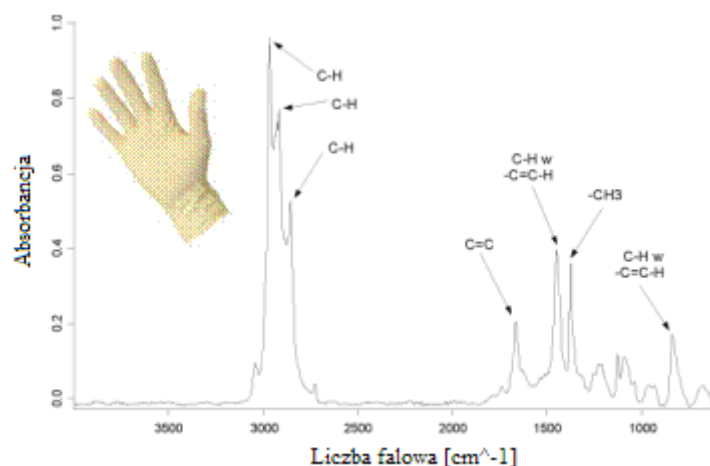
gdzie:

- λ - długość fali [cm],
- θ - kąt padania wiązki podczerwieni,
- n_1 - współczynnik załamania kryształu,
- n_2 - współczynnika załamania próbki.

W zależności od rodzaju zastosowanego kryształu, uzyskuje się różne wartości głębokości penetracji. Głębokość penetracji obliczona dla próbki o współczynniku załamania światła 1,5, gdzie kąt padania wiązki podczerwonej wynosi 45° i przy długości fali 1000 cm^{-1} dla diamentu

wynosi 2 μm [17]

Widma rejestrowane w spektroskopii FTIR obrazują zależność wielkości absorpcji od energii promieniowania. Miarą absorpcji jest transmitancja (T), lub absorbancja (A). Miarą energii promieniowania jest liczba falowa [cm^{-1}], która odpowiada liczbie fal mieszczących się na odcinku 1 cm [12].



Rysunek 7 Przykładowe widma absorpcyjne FTIR dla próbki lateksu pochodzącego z bezpudrowej rękawiczki [19]

3.3.3. Chromatografia cienkowarstwowa (TLC)

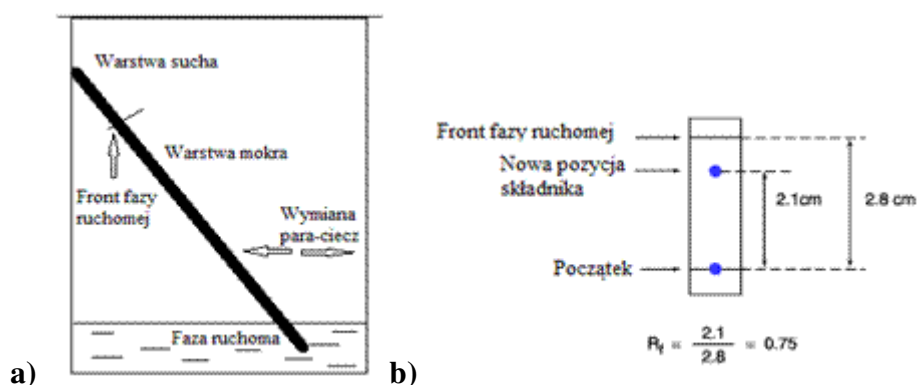
TLC (ang. *Thin-Layer Chromatography*) jest jednym z rodzajów chromatografii szeroko stosowanej do rozdzielania mieszanin związków organicznych jak i nieorganicznych o niskiej masie cząsteczkowej. W dziedzinie polimerowej TLC jest stosowane głównie do oddzielania oligomerów od różnego rodzaju dodatków polimerów komercyjnych.

Ta prosta metoda badawcza pozwala na określenie ile składników znajduje się w mieszaninie, jak również, poprzez porównanie współczynnika R_f (ang. retardation factor) znanego związku ze współczynnikiem R_f badanej substancji, pozwalającego na jego przybliżoną identyfikację [8,9].

Komora chromatograficzna służąca do przeprowadzenia pomiaru to szklana zlewka z przykryciem, natomiast płytka TLC to arkusz szkła, metalu lub tworzywa sztucznego pokryty cienką warstwą absorbującą.

W komorze rozwijającej wysycanej parami układu rozwijającego umieszczamy płytkę z naniesioną niewielką ilością badanej substancji, pod takim kątem aby jedynie spód płytki zanurzony był w płynie znajdującym się na dnie komory. Płyn ten jest fazą ruchomą i powoli pokrywa płytkę poprzez działania kapilarne. Gdy płyn osiągnie poziom górnej części płytki, wówczas należy ją wyciągnąć z komory i wysuszyć. Na wysuszonej płytce widoczne są

rozdzielone składniki mieszaniny. Jeśli płytka nie wykazuje żadnych zmian, wówczas należy poddać ją działaniu światła UV lub określonego środka wywołującego [9].



Rysunek 8 Schemat procesów zachodzących w czasie rozwijania chromatogramu na płytce chromatograficznej (a), oraz przykładowa płytka TLC z obliczonym współczynnikiem retencji po przeprowadzeniu pomiaru [9,10]

Do wywołania chromatogramu mogą posłużyć różne metody, do których należą: fluorescencja, naniesienie na płytki substancji barwiących, którą może być H_2SO_4 , czy też stosowanie substancji czynnych, jak na przykład produktów reakcji enzymatycznych [10].

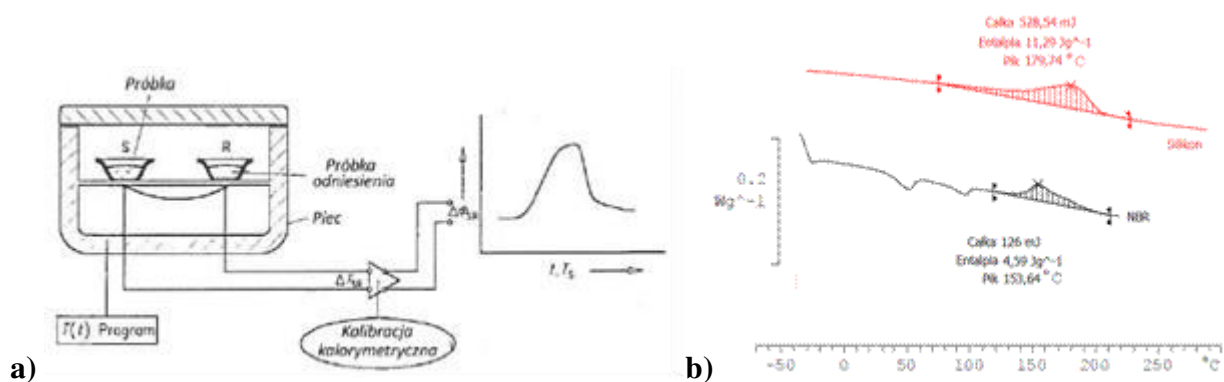
Różne odległości migracji plamek na płytce TLC od linii startowej umożliwiają ocenę współczynnika R_f (współczynnik retencji), który można zapisać jako iloraz drogi przebytej przez składnik, do drogi przebytej przez rozpuszczalnik od linii startowej (Rysunek 8) [9].

Po wykonaniu obliczeń wartość współczynnika obliczonego dla badanej substancji powinna być porównana z wartościami tablicowymi w celu identyfikacji rozdzielonych składników.

3.3.4. Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC)

Różnicowa kalorymetria skaningowa DSC (ang. *Differential Scanning Calorimetry*) jest jedną z powszechniejszych technik termoanalitycznych, w której rejestrowana jest różnica w przepływie strumieni ciepłych między piecem a substancją badaną oraz między piecem a substancją odniesienia, pod wpływem narzuconego tym próbkom reżimu temperaturowego [16].

Jednym z typów kalorymetru w technice DSC jest kalorymetr przepływowy (ang. *heat flux DSC*; *hf-DSC*). W kalorymetrze przepływowym ciepło wymienione przez próbkę badaną (S) i próbkę odniesienia (R) przepływa od pieca do próbek. Pierwotnym sygnałem pomiarowym jest różnica temperatur pomiędzy próbkami S i R, przy czym jest ona zależna od „intensywności” wymiany ciepła i proporcjonalna do różnicy strumieni ciepłych [16].



Rysunek 9 Schemat systemu pomiarowego typu hf-DSC (a) i przykładowa wizualizacja procesu wulkanizacji na podstawie dwóch różnych elastomerów: silikon, kauczuk nitrylowy (b) [15, 16]

W wyniku przeprowadzonych pomiarów otrzymywane są krzywe DSC, na których rejestrowane są efekty umożliwiające śledzenie przemian fizycznych i chemicznych badanej próbki pod wpływem temperatury, a także zmiany efektów cieplnych towarzyszących tym przemianom (zeszklenie, topnienie, krzepnięcie, rozkład endotermiczny i inne) [3]

4. PRACA WŁASNA

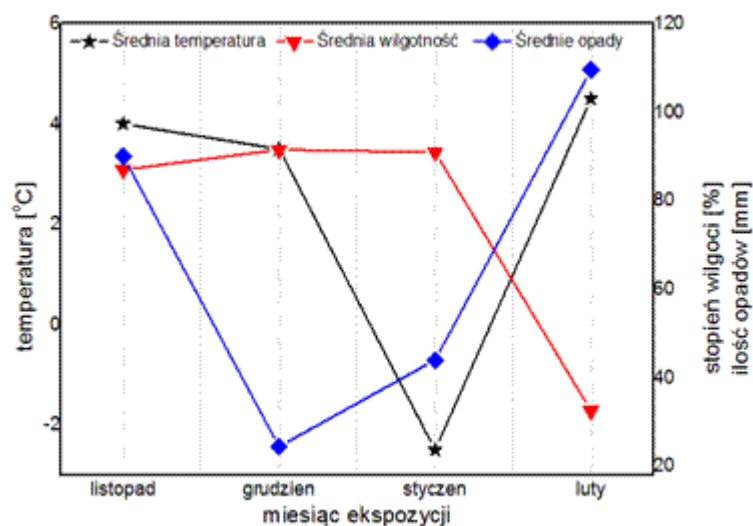
4.1. Badane materiały

Materiały badawcze zastosowane do przeprowadzenia kolejnych analiz to trzy różne kauczuki naturalne TSR 10, których oznaczenia to TSR 10 „1”, „2” oraz „3”. Badaniom poddano również kauczuki styrenowo-butadienowe o oznaczeniach SBR 1500 „1” i „2” (Rysunek 10) .



Rysunek 10 *Próbki poddane działaniu warunków atmosferycznych na okres 2 miesiące (kolejno od strony lewej: TSR 10 „1”, TSR 10 „2”, TSR 10 „3”, SBR 1500 „1”, SBR 1500 „2”)*

Kauczuki przechowywane były w temperaturze pokojowej, jak również zostały one poddane działaniu warunków atmosferycznych przez okres dwóch i czterech miesięcy, począwszy od listopada (Rysunek 11).



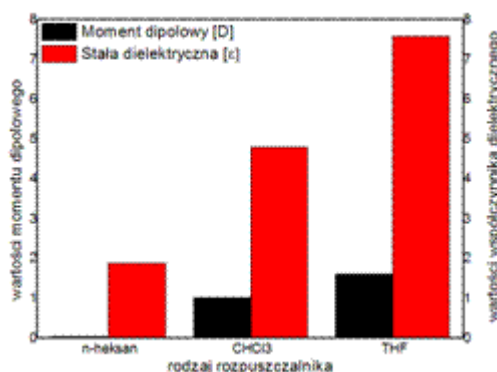
Rysunek 11 *Zestawienie danych meteorologicznych z miasta Chorzów, w ciągu czterech miesięcy ekspozycji kauczuków*

4.2. Przedstawienie i analiza wyników

4.2.1. Wyniki analizy spektrofotometrycznej UV-Vis

W celu wykonania badania na spektrofotometrze UV-Vis, wszystkie kauczuki, czyli te przechowywane w warunkach laboratoryjnych (seria „0”), oraz wystawione na działanie warunków atmosferycznych na okres dwóch (seria „2msc”) i czterech miesięcy (seria „4msc”), rozpuszczono w trzech różnych rozpuszczalnikach- THF, CHCl_3 , n-heksan. Naważki próbek nie przekraczały masy 10 mg, natomiast ilość rozpuszczalnika w każdej próbce wynosiła 3 ml.

Ze względu na różne polarnośći rozpuszczalników, próbki nie rozpuszczały się w jednakowy sposób.



Rysunek 12 Zestawienie wartości momentu dipolowego i stała dielektryczna dla poszczególnych rozpuszczalników

Tabela 5 Rozpuszczalność-kauczuków serii „0” po 7 dniach od dodania rozpuszczalnika

Seria „0”	THF	CHCl_3	n-heksan
TSR 10 „1”	- - / +	- / +	- / +
TSR 10 „2”	- - / +	- / +	- / +
TSR 10 „3”	- - / +	- / +	- / +
SBR 1500 „1”	- / +	+	- / +
SBR 1500 „2”	- / +	+	- / +

- - / + : brak rozpuszczalności

- / +: słaba rozpuszczalność

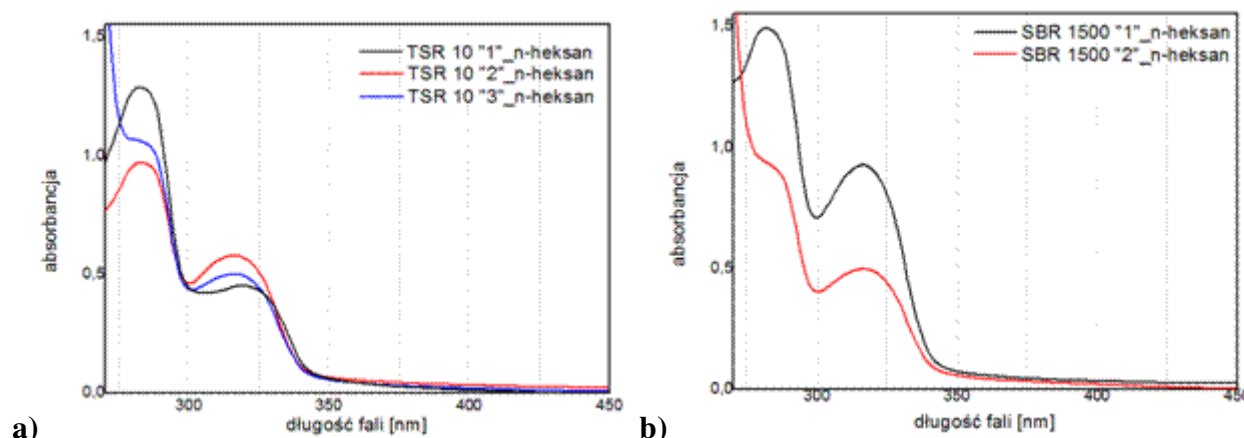
+: dobra rozpuszczalność

Na rysunku (Rysunek 12) widoczna jest zerowa polarność n-heksanu, natomiast największą

polarność wykazuje THF, co w dużym stopniu wpływa na rozpuszczalność kauczków. Kauczuki naturalne nie są polarne, dlatego najlepiej rozpuszczają się w n-heksanie, natomiast polarność kauczków styrenowo-butadienowych jest średnia, podobnie jak chloroformu, w którym ich rozpuszczalność jest największa. Wszystkie kauczuki rozpuszczają się słabo w THF ze względu na jego wysoką polarność (Tabela 5). Widma rejestrowane były dla długości fali o zakresie od 250 do 900 nm, a zastosowana kuweta pomiarowa wykonana była z kwarcu (materiał ten przepuszcza zarówno światło widzialne jak i ultrafiolet).

4.2.1.1 Analiza wyników uzyskanych dla serii „0”

Dla kauczków serii „0” wykonano zestawienie widm zarejestrowanych dla trzech rozpuszczalników: THF ($\lambda_{\text{max abs}} = 220 \text{ nm}$), CHCl_3 ($\lambda_{\text{max abs}} = 245 \text{ nm}$), n-heksan ($\lambda_{\text{max abs}} = 210 \text{ nm}$). Intensywne sygnały przy wartości 250 nm, pochodzą od rozpuszczalników, dlatego nie będą one brane pod uwagę w trakcie analizy. Największą intensywność sygnałów uzyskano dla próbek rozpuszczonych w n-heksanie.

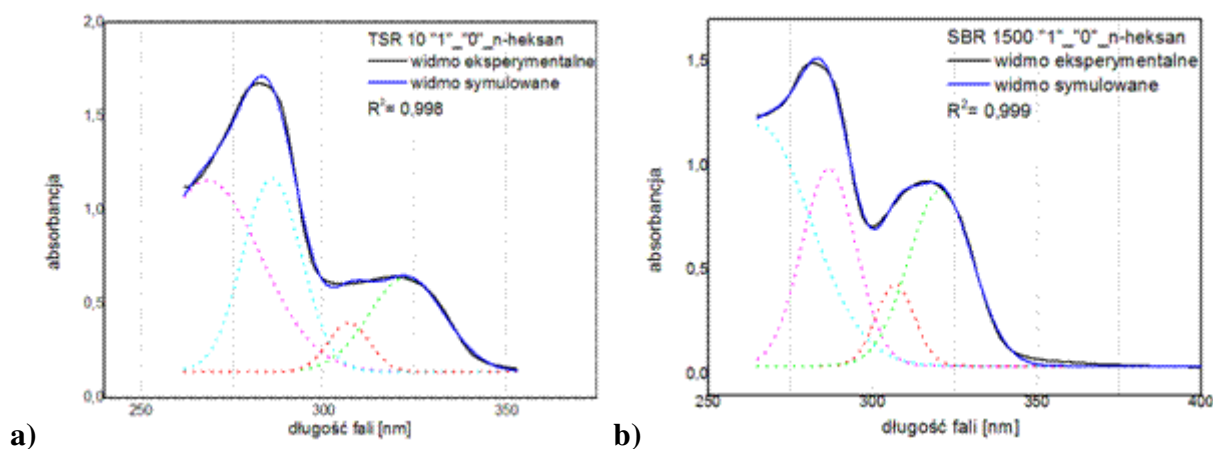


Rysunek 13 Widma dla kauczków TSR 10 (a) i SBR 1500 (b) serii „0” rozpuszczonych w n-heksanie

Dokonując porównania otrzymanych widm zauważalna jest największa intensywność sygnałów zarówno dla kauczków naturalnych, jak i styrenowo-butadienowych w zakresie 260 : 350 nm (przedział absorpcji charakterystycznych dla większości związków organicznych) i wykazują one duże podobieństwa w kształcie.

Oba rodzaje kauczków posiadają dwa silne sygnały dla układów sprzężonych, charakterystycznych dla tego typu związków, przez co są one do siebie bardzo podobne. Pewne różnice w stosunkach intensywności tych sygnałów mogą natomiast pochodzić z różnic w rozpuszczalności próbek oraz ich mas (niejednakowa transmisja promieniowania przechodzącego przez kuwetę).

W celu ujawnienia złożoności przejść w strukturze badanych materiałów, dokonano rozłożenia widm. Procedura ta pozwala poznać elementarne procesy absorpcji ukryte w sumarycznie złożonym paśmie.



Rysunek 14 Widma z rozkładami pasm dla kauczuków TSR 10 „1” (a) i SBR 1500 „1” (b) z serii „0” rozpuszczonych w n-heksanie

Porównanie rozkładów obu kauczuków wskazuje na ich wysoki podobieństwo. Pasma są przesunięte batochromowo w porównaniu do pasm pochodzących od izoprenu czy butadienu co wskazuje na obecność układów sprzężonych. Strukturalnie TSR, jak i SBR posiadają podobne fragmenty budowy- rdzeń pochodzący od butadienu lub izoprenu. Dla SBR obecne są także mery zawierające pierścień fenyłowy- jego pasmo absorpcji (około 209 nm) nałożony jest na sygnał pochodzący od merów butadienu. Występują różnice w stosunkach intensywności dwóch obecnych na widmie sygnałów, które pochodzą z różnic w rozpuszczalności próbek oraz obecnych dodatków. Szerokie pasma absorpcji wskazują, że próbki te wykazują znaczną dyspersyjność (różnorodność długości łańcuchów powoduje poszerzenie pasm absorpcji).

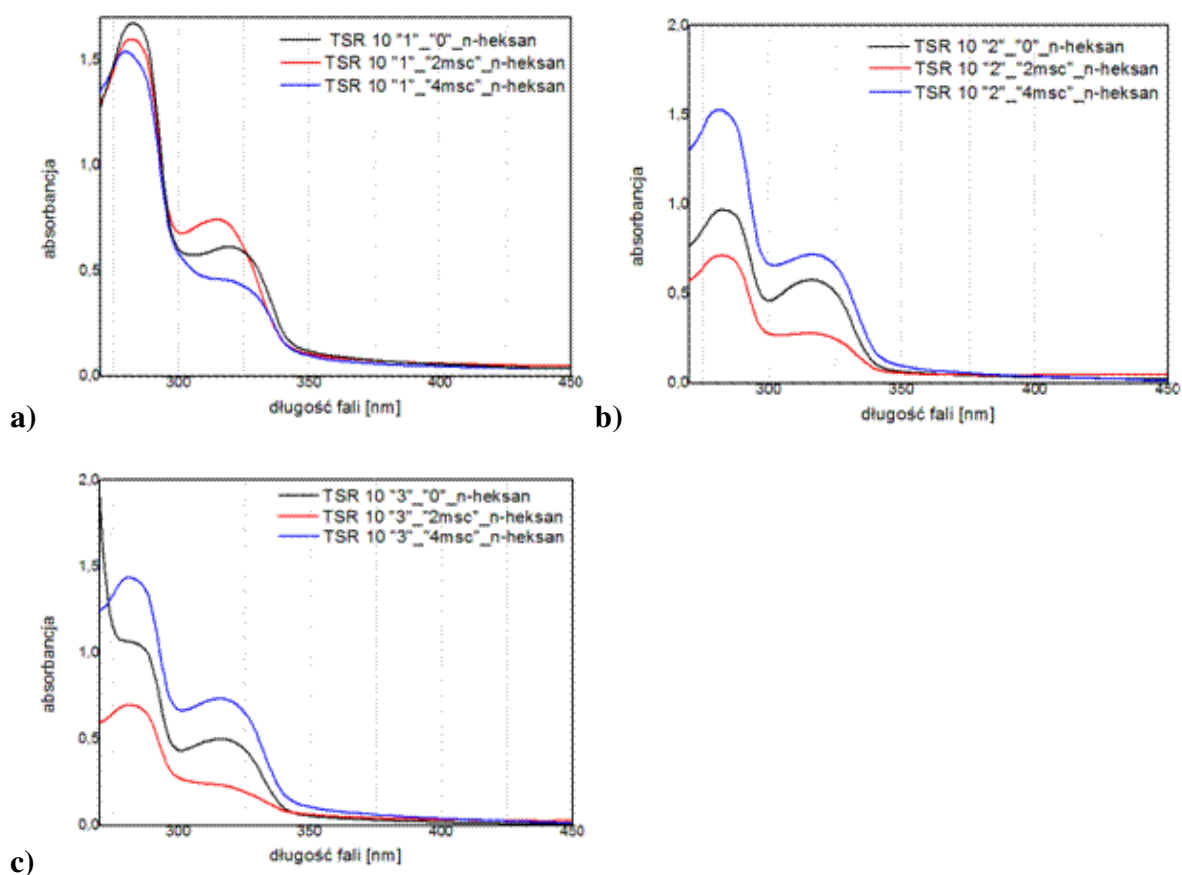
Otrzymane wyniki dla serii „0” zawierające wartości powierzchni rozdzielonych sygnałów i maksymalnej wartości długości fali przy której się pojawiły, zestawiono w tabeli (Tabela 6).

Tabela 6 Zestawienie wartości powierzchni i maksimów wartości długości fali uzyskanych

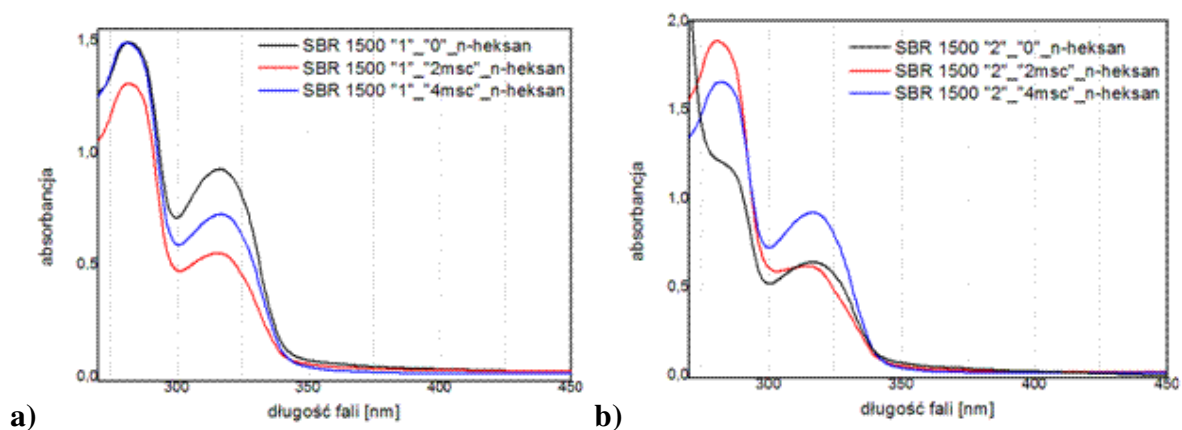
Seria	Kauczuk	Powierzchnia sygnałów				$\lambda_{\max \text{ abs}}$ [nm]				
		I	II	III	IV	I	II	III	IV	R ²
„0”	TSR 10 „1”	37	21	13	4	268	285	322	307	0,998
	TSR 10 „2”	8	2	7	5	282	289	312	325	0,999
	TSR 10 „3”	1021	648	4	12	256	262	298	345	0,999
	SBR 1500 „1”	57	14	5	15	278	280	310	322	0,999
	SBR 1500 „2”	2682	329	280	-	239	298	200	-	0,998

4.2.1.2 Analiza wyników uzyskanych dla serii „2msc” i „4msc”

Dla próbek poddanych działaniu czynników środowiskowych zarejestrowano widma umożliwiające sprawdzenie stabilności kauczków. Zaprezentowano poszczególne widma próbek rozpuszczonych w n-heksanie, ponieważ pasma w tym przypadku są najbardziej czytelne.



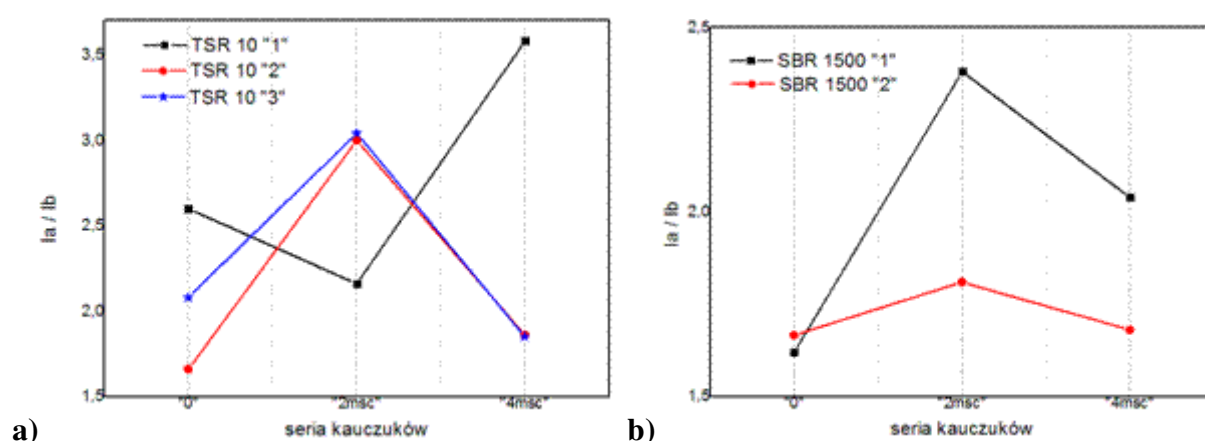
Rysunek 15 Widma dla kauczków TSR 10 „1” (a), „2” (b), a także „3” (c) wszystkich serii rozpuszczonych w n-heksanie



Rysunek 16 Widma dla kauczków SBR 1500 „1” (a), „2” (b) wszystkich serii rozpuszczonych w n-heksanie

Poddanie próbek ekspozycji na warunki atmosferyczne wpływa na kształt i położenie poszczególnych pasm absorpcji. Na skali są zauważalne przesunięcie sygnałów charakterystycznych, w szczególności w przypadku kauczuków TRS 10. Kilkumiesięczna ekspozycja wywiera wpływ na struktury kauczuków naturalnych. Zmiany te, to rozerwanie wiązań podwójnych w łańcuchu (zauważalny efekt hipsochromowy).

Różnice występujące na widmach poszczególnych serii kauczuków widoczne są również w stosunku intensywności pasm Ia (pasmo występujące przy krótszej $\lambda_{\max}$) do Ib (pasmo występujące przy dłuższej $\lambda_{\max}$). Zmiany tych stosunków prezentują następujące grafy (Rysunek 17).



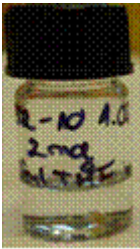
Rysunek 17 Stosunki intensywności pasm Ia / Ib dla kauczuków TSR 10 (a) i SBR 1500 (b) dla wszystkich serii

Wszystkie próbki, za wyjątkiem kauczuku TSR 10 „1”, wykazują wzrost stosunku najintensywniejszych pasm po ich dwumiesięcznej ekspozycji, z następnym spadkiem po czterech miesiącach. Może to być związane ze zmianami strukturalnymi (widocznymi na widmach FTIR- Rozdział 3.3.2), ale także z absorpcją zanieczyszczeń z opadów atmosferycznych (znaczący wzrost intensywności pasm pochodzących od pochłoniętej wody). Obserwacja dla próbki TSR 10 „1” wskazuje na odmienny skład tego kauczuku. Jest to materiał pochodzenia naturalnego, co wskazuje na możliwą zmienność składu jakościowo-ilościowego.

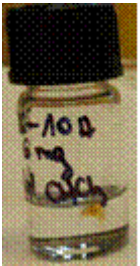
Wyniki dla trzech rozpuszczalników przedstawiono w kolejnych tabelach zawierających położenie maksimów absorpcji sygnałów charakterystycznych dla każdego widma (**Tabela 7**).

Tabela 7 Zestawienia maksimów absorpcji sygnałów dla kauczuków serii „0”, „2msc” i „4msc” rozpuszczonych w THF (a), CHCl₃ (b) i n-heksanie (c)

a)

Rozpuszczalnik	Seria	Kauczuk	$\lambda_{\max}$ abs [nm]	
THF 	„0”	TSR 10 „1”	324	409
		TSR 10 „2”	327	410
		TSR 10 „3”	280	326
		SBR 1500 „1”	283	324
		SBR 1500 „2”	279	328
	„2msc”	TSR 10 „1”	284	brak
		TSR 10 „2”	280	brak
		TSR 10 „3”	280	brak
		SBR 1500 „1”	286	brak
		SBR 1500 „2”	261	brak
	„4msc”	TSR 10 „1”	326	409
		TSR 10 „2”	327	410
		TSR 10 „3”	327	410
		SBR 1500 „1”	330	412
		SBR 1500 „2”	281	328

b)

Rozpuszczalnik	Seria	Kauczuk	$\lambda_{\max}$ abs [nm]	
CHCl ₃ 	„0”	TSR 10 „1”	278	320
		TSR 10 „2”	283	320
		TSR 10 „3”	286	319
		SBR 1500 „1”	284	317
		SBR 1500 „2”	279	317
	„2msc”	TSR 10 „1”	279	318
		TSR 10 „2”	280	315
		TSR 10 „3”	278	321
		SBR 1500 „1”	284	330
		SBR 1500 „2”	279	317
	„4msc”	TSR 10 „1”	279	319
		TSR 10 „2”	276	320
		TSR 10 „3”	283	317
		SBR 1500 „1”	282	318
		SBR 1500 „2”	284	318

c)

Rozpuszczalnik	Seria	Kauczuk	$\lambda_{\max}$ abs [nm]
----------------	-------	---------	---------------------------

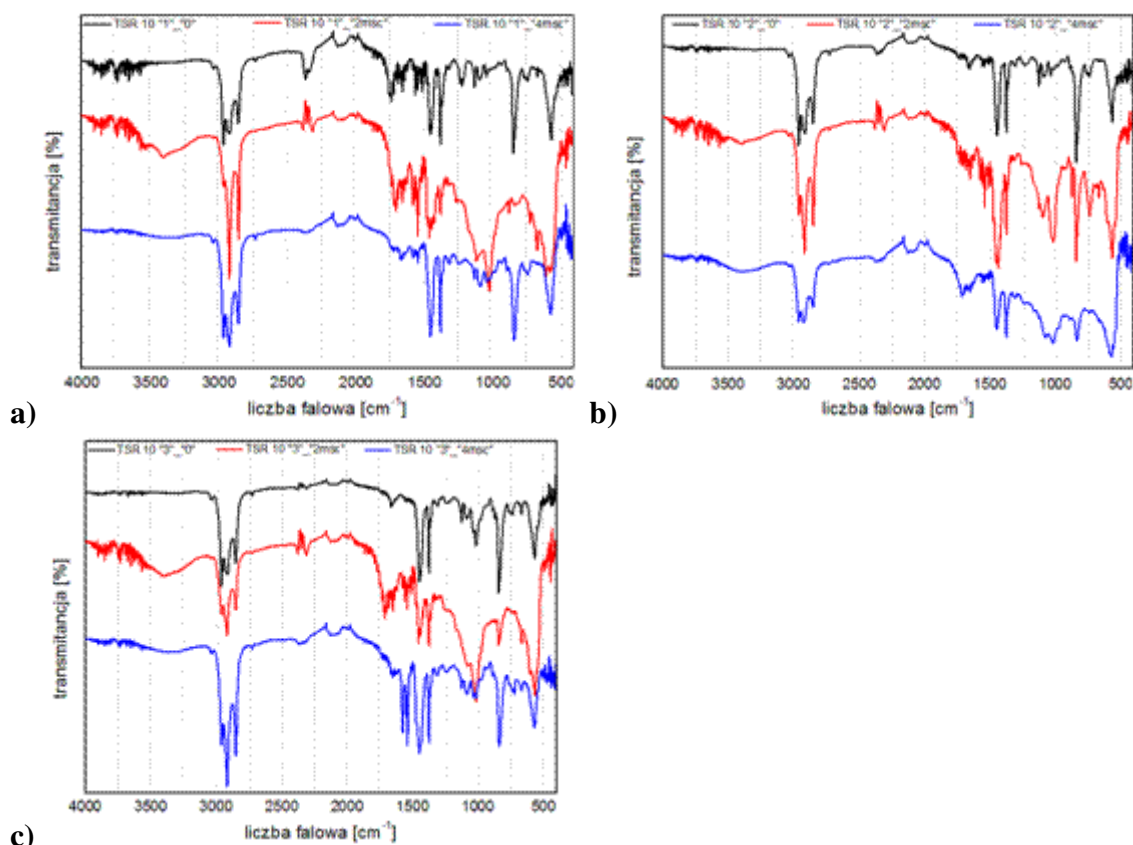
n-heksan 	„0”	TSR 10 „1”	284	322
		TSR 10 „2”	284	319
		TSR 10 „3”	285	321
		SBR 1500 „1”	283	316
		SBR 1500 „2”	286	317
	„2msc”	TSR 10 „1”	284	313
		TSR 10 „2”	286	316
		TSR 10 „3”	284	318
		SBR 1500 „1”	283	316
		SBR 1500 „2”	281	317
	„4msc”	TSR 10 „1”	284	323
		TSR 10 „2”	279	313
		TSR 10 „3”	283	316
		SBR 1500 „1”	283	316
		SBR 1500 „2”	281	317

Po przeanalizowaniu danych zebranych w tabeli dla wszystkich serii i rozpuszczalników, ewidentnym jest pojawienie się pierwszego sygnału przy długości fali wynoszącej około 280 nm, a drugiego przy około 320 nm, lub nawet 400 nm. Wyjątek stanowi tu seria „2msc” rozpuszczona w THF, dla której drugi sygnał nie pojawił się w widmach (do roztworów n-heksanu i CHCl_3 w przeciwieństwie do THF pojawiły się dodatkowe frakcje). Te niewielkie różnice pomiędzy TSR 10 i SBR 1500 wynikają z występowania podobnych układów chromoforowych w budowie łańcuchowej obu rodzajów kauczuków, a także z występowania analogicznych przejść elektronowych pomiędzy orbitalami w cząsteczkach (przejście $\pi \rightarrow \pi^*$ dla fali od ok 250 do ok 300 nm,).

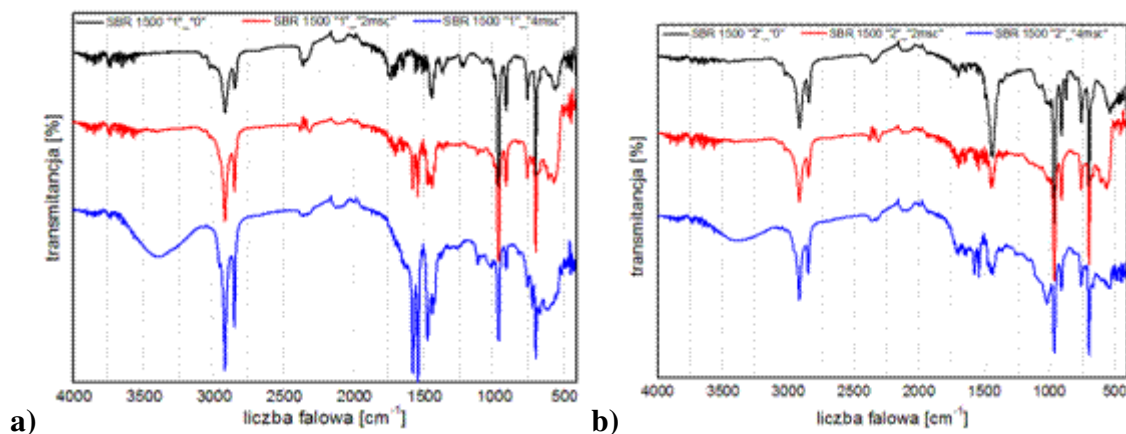
Można uznać, że UV-Vis jest metodą orientacyjną, pozwalającą potwierdzić występowanie w kauczukach łańcuchów wiązań wielokrotnie sprzężonych (w budowie cząsteczek związków organicznych występują co najmniej dwa wiązania wielokrotne). Ich ilość zmieniła się w wyniku poddania kauczuków działaniu czynników atmosferycznych (wykazały stopniową degradację w czasie czteromiesięcznej ekspozycji).

4.2.2. Spektrofotometria FTIR

Do wykonania widm w zakresie promieniowania podczerwonego zastosowano spektrofotometr FTIR wykorzystując technikę refleksyjną ATR. Długość fali wyznaczana jako liczba falowa, mieściła się w zakresie od 4000 cm^{-1} do 400 cm^{-1} . Pomiarzy zaprezentowane w postaci widm zostały wykonane dla wszystkich próbek z serii „0”, „2msec”, a także „4msec”.



Rysunek 18 Widma FTIR ATR wykonane dla kauczków TSR 10 „1” (a), „2” (b) i „3” (c)



Rysunek 19 Widma FTIR ATR wykonane dla kauczków SBR 1500 10 „1” (a), „2” (b)

Interesującą zależność, którą można zaobserwować przy analizowaniu poszczególnych pasm

charakterystycznych jest większe podobieństwo sygnałów serii „0” i „4msc” w porównaniu do serii „2msc”. Korelując te rezultaty z wartościami parametrów meteorologicznych, można wnioskować wysoki wpływ wilgoci w okresie listopada i grudnia na próbki, jak również możliwości wpływu zanieczyszczeń powietrza, które zostały zarejestrowane dla próbek „2msc”, a które mogły zostać splukane przez intensywniejsze opady w okresie stycznia i lutego.

Dla obu rodzajów kauczków zauważalne jest powiększanie oraz poszerzanie się sygnału znajdującego się w okolicy 3500 cm^{-1} . Takie pasmo odpowiada efektowi napężnienia próbek pod wpływem wilgoci panującej w powietrzu (im dłuższa ekspozycja próbki, tym większa nasiąkliwość). W tym wypadku zdecydowanie większą nasiąkliwość wykazują kauczuki naturalne, co można potwierdzić obserwacją, że po poddaniu ich ekspozycji były one lepkie i mocno napężniałe. W zakresie pasm pochodzących od zaabsorbowanej wody sygnały są mniej intensywne dla kauczków naturalnych (niż dla styrenowo-butadienowych). Konsystencja TSR 10 nie zmieniła się tak diametralnie, a większość wody osiadała na ich powierzchni (nie doszło do całkowitej penetracji próbki przez wodę).

Widoczny jest również wzrost intensywności sygnałów dla serii „2msc” i „4msc” w obszarze od 1000 do 800 cm^{-1} , co może świadczyć o pojawieniu się zmian w strukturze łańcuchów. Są to sygnały pochodzące od drgań rozciągających i zginających C–O, potwierdzające pojawienie się w wyniku ekspozycji grup karbonylowych. Wynikiem utleniania może być wytworzenie się w strukturze bardzo reaktywnych pierścieni epoksydowych będących związkami heterocyklicznymi składających się z dwóch atomów węgla i jednego atomu tlenu. Kauczuki te, a w szczególności styrenowo-butadienowe zawierające pierścienie styrenowe, są podatne dużo bardziej na procesy utleniania niż biodegradacji (w trakcie procesu technologicznego często w kauczukach SBR stosowane są antyoksydanty).

W przypadku kauczków TSR 10 serii „0” pierwsze najbardziej intensywne sygnały zarejestrowano w zakresie od 2965 do 2850 cm^{-1} . W obszarze tym występują drgania odpowiadające drganiom rozciągającym wiązań C–H.

Kolejne intensywne sygnały mieszczące się w obrębie około 2500 cm^{-1} pochodzą od dwutlenku węgla, w związku z czym nie są one w tych rozważaniach istotne i można je pominąć.

Pasma świadczące o występowaniu izoprenu mieszczą się w rejonach 1665 - 1645 cm^{-1} , a także 1152 i 1130 cm^{-1} , charakteryzujących drgania rozciągające wiązania $\text{C}=\text{C}$ (ugrupowanie alifatyczne).

W obszarze od 1470 do 1400 cm^{-1} występują pasma (wyraźnie widoczne w serii „2msc” i znacznie szersze od pozostałych) typowe dla łańcuchów nasyconych w związkach

organicznych pochodzących od drgań zginających =C-H . Również sygnał pojawiających w obszarze oscylującym przy wartości 967 cm^{-1} wskazuje na występowanie w kauczuku TSR 10 izomerii typu *cis*.

W przypadku kauczuków SBR 1500 serii „0”, podobnie jak w przypadku kauczuków TSR 10, występują również pasma odpowiadające drganiom rozciągającym wiązań C-H (zakres od 2920 do 2840 cm^{-1}). W tym zakresie mogą również pojawiać się pierwsze pasma pochodzące od pierścienia aromatycznego.

Duże natężenie ostrych pasm przy wartości 700 cm^{-1} jest już ewidentnym potwierdzeniem wystąpienia w widmie drgań rozciągających pierścienia aromatycznego [$\nu(\text{C=C})$], które pochodzą od styrenu.

Intensywne pasma absorpcyjne występujące w okolicach 900 cm^{-1} mogą wskazywać na występowanie alkenów i długołańcuchowych alkanów (pasma w obszarze 900 cm^{-1} pochodzą od butadienu).

W obszarze obejmującym wartość 890 cm^{-1} występują również sygnały świadczące o występowaniu śladowych ilości izoprenu.

Można stwierdzić, że czteromiesięczna ekspozycja kauczuków doprowadziła do istotnych zmian w budowie kauczuków, a więc w takim czasie ich struktura ulega zmianie. Widoczny wpływ w tym czasie miała także duża wilgotność powietrza, oraz występujące opady.

4.2.3. Chromatografia TLC

W celu rozróżnienia składników kauczków zastosowano metodę chromatografii cienkowarstwowej TLC. Wykorzystano płytki typu ALUGRAM SIL G/UV₂₅₄ o długości 5 cm, na które naniesiono próbki rozpuszczone w THF, CHCl₃ lub n-heksanie.

W technice tej rozdział poszczególnych elementów składników roztworu wymaga dobrania odpowiedniej procedury chromatograficznej, odmiennej dla tego typu materiału polimerowego.

W pierwszej próbie w oparciu o dane literaturowe zastosowano kilka różnych odczynników rozwijających (etap 1) i wywołujących (etap 2):

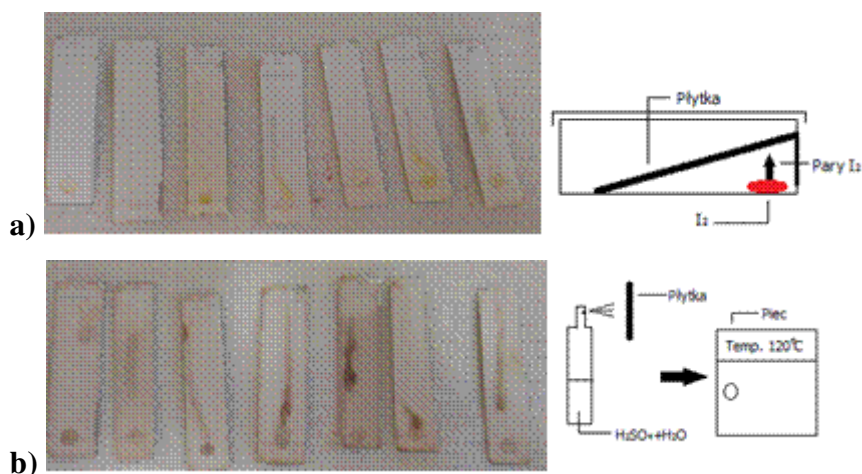
- rozpuszczalniki to: aceton ($\mu=2,8$), toluen ($\mu=0,36$), chloroform ($\mu=1,01$), metanol ($\mu=1,7$), i octan etylu ($\mu=1,78$),
- substancjami wywołujące to: były pary I₂, KMnO₄ w H₂SO₄ (1 : 3ml), a także H₂SO₄ z następnym poddaniem płytek działania temperatury 120 °C.

Żadna z prób nie powiodła się, gdyż dla wszystkich przypadków nakropiona na linię startową kropla nie poruszyła się.

Druga próba została przeprowadzona przy zastosowaniu następujących odczynników:

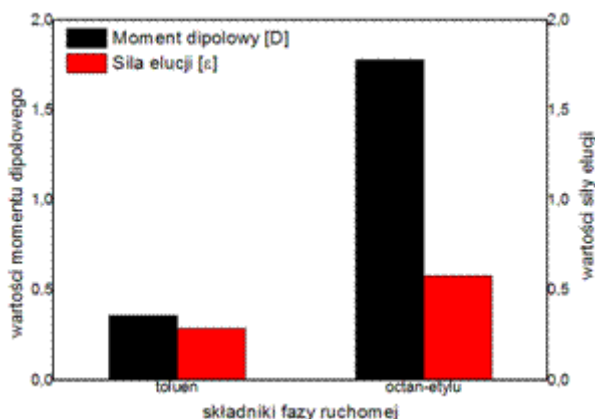
- rozpuszczalniki to: CH₃OH z THF w stosunku 2ml/2ml, oraz 1ml/3ml, octan etylu, toluen, THF, a także octan etylu z toluenem w stosunku 2ml/2ml, a także 1ml/3ml,
- substancje wywołujące to: pary I₂, a także H₂SO₄ z następnym poddaniem płytek działania temperatury 120 °C.

W tym wypadku zaobserwowano poruszenie się plamki z linii startowej, jednakże wszystkie płytki były zasmużone, wyniki były niewyraźne i nie dawały możliwości obliczenia współczynnika retencji.



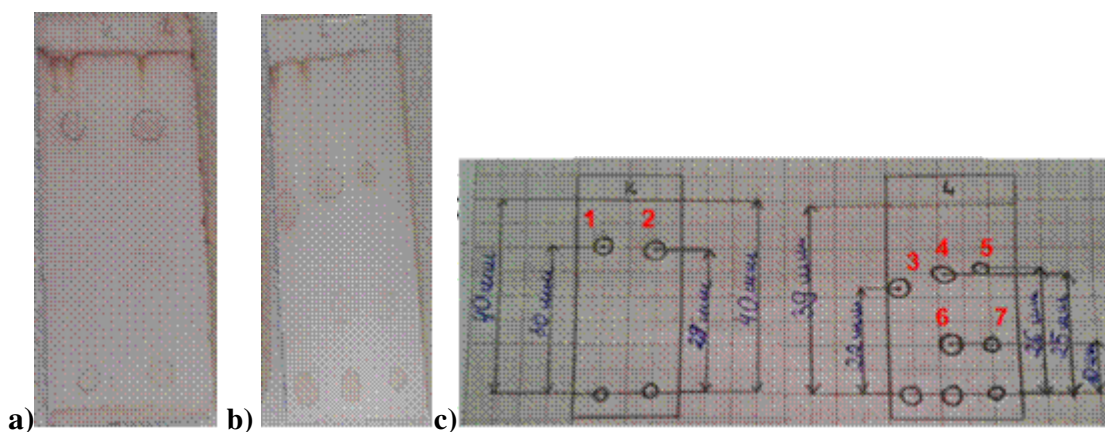
Rysunek 20 Płytki rozwijane w 7 różnych fazach ruchomych i wywoływane w parach I₂ (a) oraz w H₂SO₄ i temperaturze 120 °C (b)

Pozytywny wynik został uzyskany po wykonaniu trzech kolejnych cykli: rozwijanie, suszenie. Fazę ruchomą stanowił octan-etylu z toluenem w stosunku 1ml/3ml, a rozpuszczalnik kauczuków był THF.



Rysunek 21 Zestawienie wartości momentu dipolowego i współczynnika dielektrycznego dla poszczególnych rozpuszczalników

Na etapie wywołania płytki zostały poddane spryskaniu rozcieńczonym roztworem $H_2SO_4:H_2O$ (1ml / 25ml), a także wygrzane w piecu o temperaturze 120 °C przez 30 minut. Procedura ta umożliwiła wywołanie rozdzielonych plamek. Uzyskane wyniki zaprezentowano w postaci wyliczonych wartości współczynnika retencji R_f .



Rysunek 22 Płytki chromatograficzne kauczuków SBR 1500 (a) i TSR 10 (b) po wykonaniu procedury chromatograficznej ze zmierzonymi odległościami rozdzielonych plamek od linii startu (c)

Widoczne rozdzielenie plamek pozwala na obliczenie współczynnika R_f (Tabela 8).

Tabela 8 Współczynniki opóźnienia R_f dla poszczególnych kauczków

Próbka	Współczynnik R_f	
TSR 10 „1”	0,56 (3)	
TSR 10 „2”	0,67 (4)	0,26 (5)
TSR 10 „3”	0,64 (6)	0,26 (7)
SBR 1500 „1”	0,73 (2)	
SBR 1500 „2”	0,75 (1)	

W przypadku kauczków styrenowo-butadienowych zarówno wygląd płytki jak i obliczony współczynnik R_f wskazują na wysokie podobieństwo kauczków SBR 1500 „1” i „2”.

W obu przypadkach doszło do rozdziału składników w taki sposób, że na starcie pozostał jeden składnik, a drugi został przesunięty przez fazę ruchomą do wartości około 0,7. Niewielka różnica wartości współczynnika retencji pomiędzy kauczkami SBR 1500 „1” i „2” prawdopodobnie jest wynikiem rozrzutów mas cząsteczkowych.

Odmienna sytuacja występuje przy rozdziale kauczków TSR 10 „1”, „2” i „3”. Tutaj oprócz składnika, który w żadnym z trzech przypadków nie poddał się działaniu fazy ruchomej, w kauczkach TSR 10 „2” i „3” występują dwa składniki, które zostały rozdzielone oraz jeden składnik dla TSR 10 „1”. W przypadku dużego podobieństwa próbek rodzaju TSR 10 „2” i „3”, kauczek TSR 10 „1” ma niższy współczynnik R_f od pozostałych oraz nie posiada składnika, który dla dwóch pozostałych widoczny jest przy wartości 0,26 (może to być ten sam dodatek, który został zastosowany w celu zmiany właściwości kauczków).

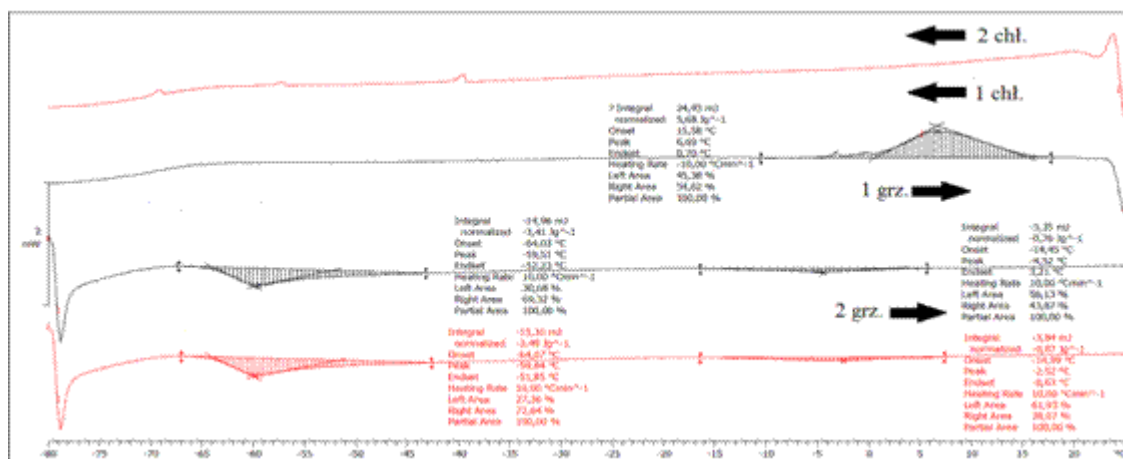
Zauważalne są również różnice pomiędzy dwoma rodzajami kauczków.

W wyniku rozdziału składników współczynniki R_f w kauczkach naturalnych osiągają znacznie niższe wartości w porównaniu z kauczkami styrenowo-butadienowymi. Ma na to wpływ silniejsza adsorpcja do podłoża kauczków serii TSR 10. Dodatkowo roztwory w THF były znacznie bardziej klarowne dla kauczków SBR 1500 przy zbliżonej masie rozpuszczonych próbek.

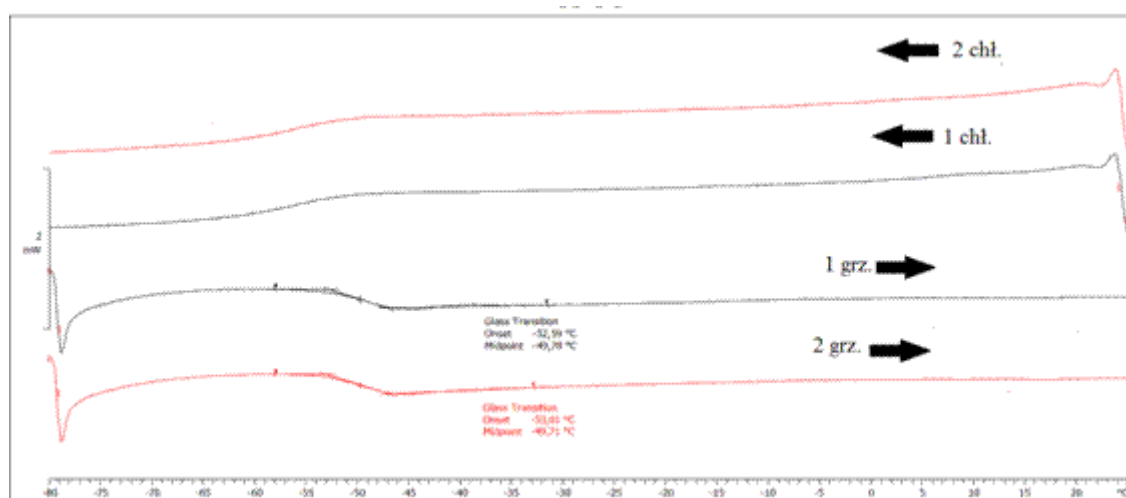
Metoda TLC daje zauważalną możliwość rozróżnienia kauczków z serii TSR 10 od kauczków SBR 1500. Dalsza identyfikacja składników poszczególnych kauczków w obrębie danego rodzaju, wymaga przeprowadzenia dodatkowych badań na bazie uzyskanych płytek. Jedna z dróg obejmuje ekstrakcję rozdzielonych plamek i analiza uzyskanych tym sposobem roztworów.

4.2.4. Analiza termiczna DSC

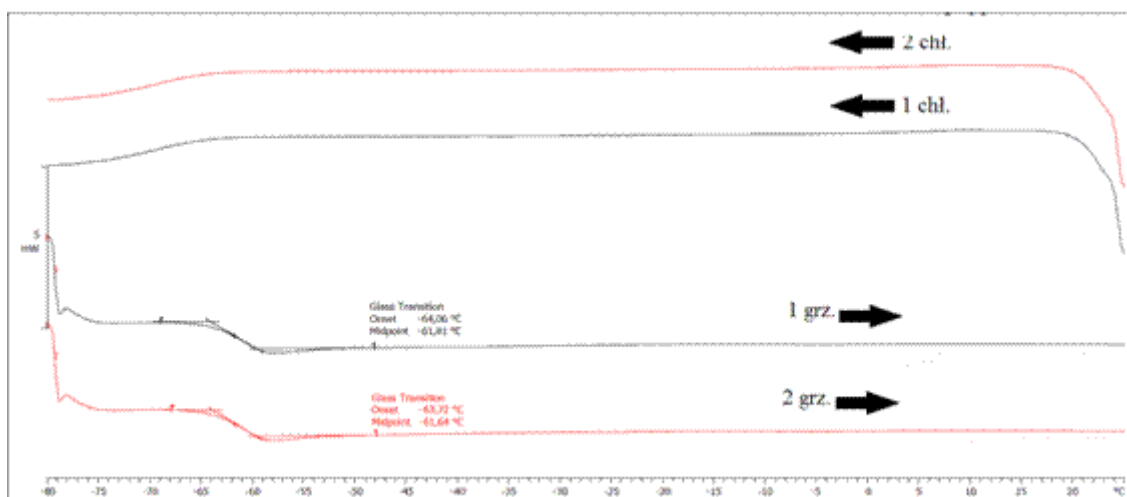
W celu analizy efektów cieplnych występujących pod wpływem zmian temperatury wykorzystano technikę różnicowej kalorymetrii skaningowej z zastosowaniem kalorymetru przepływowego w atmosferze ciekłego azotu. Każda próbka poddawana była dwukrotnemu cyklowi pomiarowemu. Podczas każdego cyklu wykonano ogrzewanie od temperatury $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, a następnie chłodzenie w zakresie temperatur od $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tak przeprowadzona dwuetapowa procedura daje możliwość pozbycia się historii termicznej próbki, mogącej wpływać na rejestrowane przemiany. W wyniku przeprowadzonych prób otrzymano krzywe DSC prezentujące zależności dostarczonej energii cieplnej od temperatury. Przykładowe wyniki zaprezentowano na kolejnych krzywych gdzie 1 i 2 to numery cykli, a skróty „chl.” i „grz.” oznaczają kolejno chłodzenie i ogrzewanie (Rysunek 23, Rysunek 24, Rysunek 25, Rysunek 26), a dane uzyskane podczas badania zostały zebrane w tabelach (Tabela 9, Tabela 10).



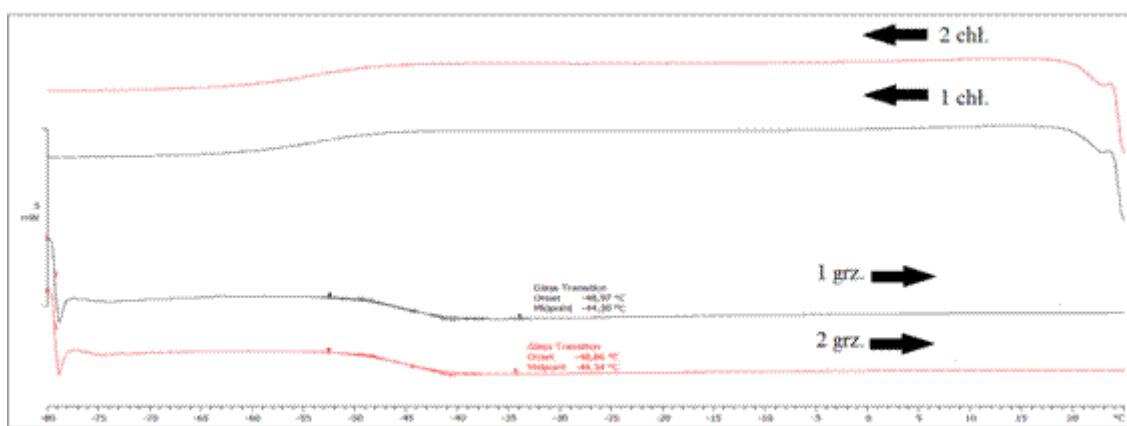
Rysunek 23 Krzywe DSC dla TSR 10 „2” z serii „0”



Rysunek 24 Krzywe DSC dla SBR 1500 „2” z serii „0”



Rysunek 25 Krzywa DSC dla kauczków TSR 10 „2” z serii „4msc”



Rysunek 26 Krzywe DSC dla kauczków SBR 1500 „2” z serii „4msc”

Wszystkie wykresy uwidaczniają na początku i końcu krzywej ostry sygnał, który jednak oznacza „skok aparaturowy” i nie jest on brany pod uwagę w analizie zachodzących przemian.

Dla kauczków SBR 1500 pochodzących z obu serii, na wykresach nie zarejestrowano pików efektów egzo- lub endotermicznych, natomiast widoczny jest efekt zeszklenia w obszarze od -50 do 40 °C, który jest charakterystyczny dla związków nie posiadających krystalicznej budowy struktury. Przy dalszym ogrzewaniu widoczny jest już jedynie obszar plateau.

Tabela 9 Wartości temperatury zeszklenia (T_g) dla kauczków SBR 1500 z serii „0”, „4msc”

		temperatura zeszklenia T_g [°C]			
Kauczuk	Seria	SBR 1500 „1”		SBR 1500 „2”	
		grz I	grz II	grz I	grz II
	„0”	- 50,06	- 49,51	- 49,78	- 49,71
	„4msc”	- 45,44	- 45,37	- 44,30	- 44,34

Otrzymane wartości dla kauczków SBR 1500 „1” i „2” są do siebie zbliżone. Zauważalny jest niewielki wzrost temperatury T_g przy drugim cyklu ogrzewania, jak również jej kilkustopniowy wzrost po poddaniu próbek oddziaływaniu warunków atmosferycznych. Można zatem wywnioskować, że długotrwała ekspozycja może wpływać na niewielkie zwiększenie się oddziaływań między- i wewnątrzcząsteczkowych.

Odmienna sytuacja występują na wykresach kauczków TSR 10. W tym przypadku, w serii „0” zarejestrowane zostały efekty krystalizacji lub topnienia charakterystyczne dla związków o budowie krystalicznej. Natomiast seria kauczków TSR 10 „4msc” wykazuje brak efektów zarejestrowanych dla serii „0”- na krzywych widoczne jest jedynie zeszklenie. Dla wszystkich kauczków TSR 10 temperatura przejścia w stan szklisty wynosi około 61 °C.

Tabela 10 Wartości temperatur zachodzących przemian T_{pik} , temperatur zeszklenia T_g oraz poszczególnych ich entalpii ΔH w kauczkach TSR 10 serii „0”(a) i „4msc”(b)

a)

Seria Kauczuk	temperatura przemiany T_{pik} [°C] i entalpia przemiany ΔH [J/g]					
	„0”					
	T_{pik} II chł.	ΔH II chł.	T_{pik} I grz.	ΔH I grz.	T_{pik} II grz.	ΔH II grz.
TSR 10 „1”	-	-	- 59,68	- 3,29	- 59,68	-3,58
TSR 10 „2”	6,69	5,68	(I)-59,51 (II)-4,52	(I)-3,41 (II)-0,76	(I)-59,84 (II)-2,52	(I)-3,49 (II)-0,87
TSR 10 „3”	5,52	4,52	- 59,08	- 2,97	- 59,68	-3,14

b)

Seria Kauczuk	temperatura zeszklenia T_g [°C]	
	„4msc”	
	grz. I	grz. II
TSR 10 „1”	- 62,08	- 62,18
TSR 10 „2”	- 61,81	- 61,64
TSR 10 „3”	- 61,64	- 61,58

Dokonując szczegółowej analizy poszczególnych wykresów serii „0” widać, że w przypadku próbki kauczuku TSR 10 „1” podczas dwukrotnego chłodzenia nie zaszły żadne widoczne zmiany, natomiast w przypadku rodzaju „2” i „3” już w początkowej fazie chłodzenia przy

temperaturze około 6 °C widoczny jest pik egzotermiczny wskazujący na zajście procesu krystalizacji. Przeprowadzając oba cykle grzania dla wszystkich kauczków, w temperaturze zbliżającej się do -60 °C następuje zjawisko topnienia (pik endotermiczny), przy czym dla kauczuku TSR 10 „2” podczas ogrzewania, w obu cyklach pojawia się już niewielki pik endotermiczny w temperaturze ok. -4 °C (I cykl grzania) i ok. -2 °C (II cykl grzania) sygnalizujący wstępne rozpoczęcie procesu topnienia pewnych frakcji.

Różnice w serii TSR 10 wykazują zbieżność z wynikami uzyskanymi techniką TLC (Rozdział 4.2.3, Strona 31). Brak obecności jednej plamki dla TSR 10 „1” w wyniku rozdzielania jego składników wskazuje na brak frakcji odpowiedzialnej za proces krystalizacji.

W przeciwieństwie do kauczków styrenowo-butadienowych, dla kauczków naturalnych krzywe DSC jasno obrazują duży wpływ warunków atmosferycznych na przemiany zachodzące pod wpływem działania temperatury na kauczuki serii „0” (procesy topnienia i krystalizacji), a te zachodzące w kauczukach serii „4msc” (zeszklenie).

Te różnice wskazują na wpływ zmiennych czynników zewnętrznych, takich jak naświetlanie, zmienna temperatura i wilgoć na strukturę kauczków naturalnych. Degradacja tych materiałów może objawiać się na przykład zmianami w stopniu krystaliczności zachodzącymi podczas ekspozycji, wielkością krystalitów, jak również zmianą masy cząsteczkowej.

5. PODSUMOWANIE

Przeprowadzone w części badawczej rozważania umożliwiają wyprowadzenie następujących wniosków:

- rozpuszczalność badanych materiałów w wybranych rozpuszczalnikach wskazuje na umiarkowaną polarność kauczuków styrenowo-butadienowych i brak polarności kauczuków naturalnych,
- zbliżone przejścia elektronowe widoczne dla obu typów kauczuków TSR 10 i SBR 1500 wskazują na podobieństwo występujących w nich grup chromoforowych. Przesunięcia batochromowe na widmach UV/Vis wskazują na występowania w strukturze kauczuków fragmentów sprzężonych układów wiązań wielokrotnych,
- próbki poddane działaniu warunków atmosferycznych wykazują zmiany strukturalne w okresie czteromiesięcznej ekspozycji (szczególnie uwidaczniające się w widmach FTIR), pojawiają się sygnały pochodzące od drgań rozciągających i zginających C–O, potwierdzające pojawienie się grup karbonylowych,
- wydłużanie czasu ekspozycji kauczuków w warunkach wysokiej wilgotności prowadzi do ich pęcznienia i wzrostu lepkości; zdecydowanie większą nasiąkliwość wykazują kauczuki naturalne, co można potwierdzić obserwacją, że po poddaniu ich działaniu warunków atmosferycznych były one lepkie i mocno napęczniałe. Konsystencja TSR 10 nie zmieniła się tak diametralnie, a większość wody osiadała na ich powierzchni (nie doszło do całkowitej penetracji próbki przez wodę),
- kauczuki są podatne w środowisku na czynniki prowadzący do procesów utleniania,
- badania termiczne wskazują na stabilność struktury amorficznej kauczuków styrenowo-butadienowych w zadanym zakresie temperatur oraz zdolność kauczuków naturalnych do krystalizacji; w przypadku zastosowań materiałów w warunkach niskich temperatur dużo stabilniejsze są kauczuki styrenowo-butadienowe.
- uzyskane wyniki pozwalają stwierdzić, że przy wykorzystaniu obu rodzajów kauczuków jako surowca w dalszej produkcji należy zwracać uwagę na ich przechowywanie.

6. LITERATURA

1. Z. Florjańczyk, S. Penczek (praca zbiorowa), „*Chemia polimerów tom II.. Podstawowe polimery syntetyczne i ich zastosowania*”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1995,
2. R. T. Vanderbilt Company, Inc., „*Rubber Handbook*” (fourteenth edition), reprinted with permission from CHEMTECH Vol. 19 No.7, 442 (July 1989), Copyright 1989 American Chemical Society,
3. L. Ciechanowicz, R. Cieślak (praca zbiorowa), „*Guma. Poradnik inżyniera i technika*”, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1981,
4. T.R. Vijayaram, „*A technical review on rubber*”, International Journal on Design and Manufacturing Technologies, Vol.3, No.1, January 2009, str. 28-32
5. A. Cygański, „*Metody spektroskopowe w chemii analitycznej*”, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2013,
6. M. Krasodomska, „*Zastosowanie spektroskopii UV/VIS w określaniu struktury związków organicznych*”, projekt współfinansowany przez, UDA-POKL.04.01.02-00-097/09-00,
7. T. Nowicka-Jankowska, E. Wieteska, K. Gorczyńska, A. Michalik, „*Spektrofotometra UV/VIS w analizie chemicznej*”, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1988r.,
8. T. Kotaka, J. L. White, „*Thin-Layer Chromatographic Separations of Butadiene-Styrene Copolymers on the Basis of Composition and Molecular Weight*”, *Macromolecules*, Vol. 7, No. 1 January-February, 1973 r., str. 106-116
9. Źródło internetowe: <http://orgchem.colorado.edu/Technique/Procedures/TLC/TLC.html>, [dostęp: 14.11.2015],
10. A. Zniszczoł, S. Budnik, „*Laboratorium z chemii organicznej: Chromatografia Cienkowarstwowa (TLC)*”, Politechnika Śląska Wydział Chemiczny Katedra Chemii Organicznej, Bioorganicznej i Biotechnologii, Gliwice 2010,
11. K. Sujka, M. Reder, P. Koczoń, „*Zastosowanie spektroskopii FT-IR do identyfikacji wybranych napojów spirytusowych*”, *BROMAT. CHEM. TOKSYKOL. – XLV*, Warszawa 2012, 3, str. 383–389,
12. Z. Kęcki, „*Podstawy spektroskopii molekularnej*”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1975,
13. W. Zieliński i inni (praca zbiorowa), „*Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych*”, Wydawnictwo Naukowo Techniczne, Warszawa 2000r.,
14. M. Tarska „*Spektroskopia w podczerwieni*”, Uniwersytet Jagielloński, Collegium Medicum, Katedra Chemii Organicznej,
15. METTLER TOLEDO TA Application Handbook Elastomers Volume 1, „*Comparison of DSC measurements of vulcanization reaction*”, Thermal Analysis Application No. HB 407 2009 r.

16. M. Szumera, „Zaawansowane metody badań”, Kraków 2011,
17. PIKE Technologies Spectroscopic Creativity, „Installation and User Guide- Mirakle ATR for FTIR Spectrometers”, PIKE Technologies, Inc. 2901 Commerce Park Drive, Madison, WI 53719 2006r.,
18. J. Exposito, C. Becker, D. Ruch, F. Aubriet, “Study of Polymer Material Aging by Laser Mass Spectrometry, UV-Visible Spectroscopy, and Environmental Scanning ElectronMicroscopy”, Hindawi Publishing Corporation Research Letters in Physical Chemistry Volume 2007, Article ID 95753, 5 pages doi:10.1155/2007/95753,
19. K. Markiewicz, “Cela diamentowa – możliwości aplikacyjne w kryminalistycznej analizie mikrośladów”, [dostępne w internecie]:
file:///C:/Users/admin/Downloads/Markiewicz.pdf, (dostęp: 07.05.2016),
20. [Źródło internetowe]: <http://blog.8opon.pl/2012/04/z-tego-sklada-sie-kazda-opona-sam-zobacz/>, (dostęp: 17.06.2016),
21. [Źródło internetowe]: <http://www.into.pl/ogrzewanie/kabel.html>, (dostęp: 17.06.2016),
22. [Źródło internetowe]: <http://gumowe-wyroby.pl/galeria/>, (dostęp: 17.06.2016).
23. H. Barron, „Nowoczesne kauczuki syntetyczne”, Państwowe Wydawnictwo Techniczne, Warszawa 1952 r.

7. SPIS RYSUNKÓW

Rysunek 1 Przykłady zastosowań kauczuku: a) opona [20], b) izolacje kabli [21], c) uszczelki gumowe [22].....	8
Rysunek 2 Przywiezione do Malezji amazońskie drzewo kauczukowe (a) i wzór chemiczny węglowodoru kauczuku naturalnego, czyli cis-1,4-poliizoprenu (b)[2]	8
Rysunek 3 Fragment łańcucha styrenowo-butadienowego	10
Rysunek 4 Zakres promieniowania elektromagnetycznego charakterystyczny dla UV/VIS [6]	12
Rysunek 5 Przykładowe widma UV-Vis kauczuku styrenowo-butadienowego (a) i naturalnego (b) stosowanych do produkcji wykładzin przed (linia przerywana) i po (linia ciągła) wykonaniu procedury starzenia [18]	13
Rysunek 6 Schemat całkowitego wewnętrznego odbicia, gdzie n_1 i n_2 to współczynniki załamania światła dla różnych faz [12]	14
Rysunek 7 Przykładowe widma absorpcyjne FTIR dla próbki lateksu pochodzącego z bezpudrowej rękawiczki [19].....	15
Rysunek 8 Schemat procesów zachodzących w czasie rozwijania chromatogramu na płytce chromatograficznej (a), oraz przykładowa płytka TLC z obliczonym współczynnikiem retencji po przeprowadzeniu pomiaru [9,10]	16
Rysunek 9 Schemat systemu pomiarowego typu hf-DSC (a) i przykładowa wizualizacja procesu wulkanizacji na podstawie dwóch różnych elastomerów: silikon, kauczuk nitrylowy (b) [15, 16]	17
Rysunek 10 Próbkki poddane działaniu warunków atmosferycznych na okres 2 miesięcy (kolejno od strony lewej: TSR 10 „1”, TSR 10 „2”, TSR 10 „3”, SBR 1500 „1”, SBR 1500 „2”).....	18
Rysunek 11 Zestawienie danych meteorologicznych z miasta Chorzów, w ciągu czterech miesięcy ekspozycji kauczuków	18
Rysunek 12 Zestawienie wartości momentu dipolowego i stała dielektryczna dla poszczególnych rozpuszczalników.....	19
Rysunek 13 Widma dla kauczuków TSR 10 (a) i SBR 1500 (b) serii „0”rozpuszczonych w n-heksanie20	
Rysunek 14 Widma z rozkładami pasm dla kauczuków TSR 10 „1”(a) i SBR 1500 „1”(b) z serii „0” rozpuszczonych w n-heksanie	21
Rysunek 15 Widma dla kauczuków TSR 10 „1” (a), „2” (b), a także „3” (c) wszystkich serii rozpuszczonych w n-heksanie	22
Rysunek 16 Widma dla kauczuków SBR 1500 „1” (a), „2” (b).....	22
Rysunek 17 Stosunki intensywności pasm Ia / Ib dla kauczuków TSR 10 (a) i SBR 1500 (b) dla wszystkich serii.....	23
Rysunek 18 Widma FTIR ATR wykonane dla kauczuków TSR 10 „1” (a), „2” (b) i „3” (c)	26
Rysunek 19 Widma FTIR ATR wykonane dla kauczuków SBR 1500 10 „1” (a), „2” (b).....	26
Rysunek 20 Płytki rozwijane w 7 różnych fazach ruchomych i wywoływane w parach J2 (a) oraz w H ₂ SO ₄ i temperaturze 120 °C (b)	29
Rysunek 21 Zestawienie wartości momentu dipolowego i współczynnika dielektrycznego dla poszczególnych rozpuszczalników.....	30
Rysunek 22 Płytki chromatograficzne kauczuków SBR 1500 (a) i TSR 10 (b) po wykonaniu procedury chromatograficznej.....	30
Rysunek 23 Krzywe DSC dla TSR 10 „2” z serii „0”	32
Rysunek 24 Krzywe DSC dla SBR 1500 „2” z serii „0”	32
Rysunek 25 Krzywa DSC dla kauczuków TSR 10 „2” z serii „4msc”	33
Rysunek 26 Krzywe DSC dla kauczuków SBR 1500 „2” z serii „4msc”	33

8. SPIS TABEL

Tabela 1 Skład lateksu i kauczuku <i>Hevea Brasiliensis</i> [3]	8
Tabela 2 Porównanie niektórych parametrów kauczuków TSR 10, pochodzących z czterech różnych krajów.....	9
Tabela 3 Klasyfikacja kauczuków SBR [3]	10
Tabela 4 Porównanie niektórych własności użytkowych kauczuku naturalnego i styrenowo butadienowego [2,3].....	11
Tabela 5 Rozpuszczalność-kauczuków serii „0” po 7 dniach od dodania rozpuszczalnika.....	19
Tabela 6 Zestawienie wartości powierzchni i maksimów wartości długości fali uzyskanych.....	21
Tabela 7 Zestawienia maksimów absorpcji sygnałów dla kauczuków serii „0”, „2msc” i „4msc” rozpuszczonych w THF (a), CHCl ₃ (b) i n-heksanie (c)	24
Tabela 8 Współczynniki opóźnienia R_f dla poszczególnych kauczuków	30
Tabela 9 Wartości temperatury zeszklenia (T_g) dla kauczuków SBR 1500 z serii „0”, „4msc”	33
Tabela 10 Wartości temperatur zachodzących przemian T_{peak} , temperatur zeszklenia T_g oraz poszczególnych ich entalpii ΔH w kauczukach TSR 10 serii „0”(a) i „4msc”(b)	34