

# Vliv parametrů vulkanizace na mechanické vlastnosti elastomerů

Bc. Martin Haderka

---

Diplomová práce  
2006



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

## **ABSTRAKT**

Cílem práce je zjistit jaký vliv má změna parametrů vulkanizace (stupeň zesíťování) na mechanické vlastnosti elastomerních materiálů. V teoretické části se zabývá problémem vulkanizace a jejími způsoby, dále pak problematikou měření mechanických vlastností hyperelastických materiálů a také vlastním složením gumárenských směsí. Experimentální část uvádí rozbor použitých metod měření a prezentuje naměřené hodnoty. Práce zcela jednoznačně potvrdila předpokládaný vliv stupně vulkanizace na mechanické vlastnosti elastomerních materiálů.

Klíčová slova: vulkanizace, mechanické vlastnosti, jednoosý tah, dvojosý tah, hyperelastická, gumárenská směs

## **ABSTRACT**

The work aims at establishing the influence of a change in vulcanisation characteristics (crosslinking degree) on mechanical properties of elastomeric materials. The theoretical part is concerned with vulcanisation and vulcanisation methods, measurement of mechanical properties of hyperelastic materials and also composition of rubber compounds. The experimental part analyses the measuring methods used and presents the values obtained. The work confirmed quite unequivocally the expected effect of the vulcanisation degree on mechanical properties of elastomeric materials.

Key words: vulcanisation, mechanical properties, uniaxial tension, biaxial tension, hyperelasticity, rubber compound

Úvodem mé práce bych chtěl co nejsrdečněji poděkovat za odborné vedení Ing. Jakubu Javoříkovi Ph.D, který se mě věnoval s příkladnou trpělivostí a snahou. Dále bych chtěl poděkovat panu Ing. Zdeňku Dvořákovi CSc. Za cenné rady z oblasti gumárenství a panu Ing. Vladimíru Šumberovi za odborné vedení v laboratořích a zejména při přípravě směsí.

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>4</b>
<b>1 TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>6</b>
1.1 VLASTNOSTI HYPERELASTICKÝCH MATERIÁLŮ .....	6
1.2 MECHANICKÉ CHOVÁNÍ ELASTOMERŮ.....	8
1.2.1 Obecná teorie velkých elastických deformací .....	8
1.2.2 Obecný vztah mezi napětím a deformací.....	8
1.2.3 Jednoosá napjatost .....	9
1.2.4 Dvouosá napjatost .....	10
1.2.5 Čistý smyk .....	11
1.2.6 Zkoušení hyperelastických materiálů .....	12
1.2.7 Přehled modelů.....	13
1.2.8 Kategorie modelů .....	13
1.3 GUMÁRENSKÉ SMĚSI.....	17
1.3.1 Plastikační činidla.....	17
1.3.2 Vulkanizační činidla.....	18
1.3.3 Aktivátory a retardéry vulkanizace.....	20
1.3.4 Retardéry vulkanizace .....	20
1.3.5 Urychlovače vulkanizace.....	21
1.3.6 Antidegradanty .....	22
1.3.7 Plniva.....	23
1.3.8 Změkčovadla .....	26
1.3.9 Maziva .....	27
1.3.10 Nadouvadla.....	27
1.3.11 Pomocné látky .....	27
1.4 VULKANIZACE.....	28
1.4.1 Chemie a mechanismus vulkanizace sírou .....	30
1.4.2 Vulkanizace a struktura pryže .....	31
1.4.3 Vulkanizace jako tepelný proces .....	33
1.4.4 Základní faktory procesu vulkanizace .....	35
1.4.5 Teplota vulkanizace.....	36
1.4.6 Doba vulkanizace .....	36
1.4.7 Vliv tlaku při vulkanizaci .....	37
1.4.8 Způsoby vulkanizace .....	38
<b>2 PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>44</b>
2.1 NÁVRH METODY .....	44
2.1.1 Jednoosá napjatost .....	44
2.1.2 Dvojsoá napjatost .....	47
2.2 PŘÍPRAVA VZORKŮ .....	50
2.3 EXPERIMENT (VÝSLEDKY).....	51
2.3.1 Jednoosý tah .....	51
2.3.2 Dvojsoý tah.....	54
2.4 VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ (DISKUZE).....	56
<b>ZÁVĚR</b> .....	<b>61</b>
<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ</b> .....	<b>63</b>
<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK</b> .....	<b>65</b>
<b>SEZNAM OBRÁZKŮ</b> .....	<b>66</b>
<b>SEZNAM TABULEK</b> .....	<b>67</b>
<b>SEZNAM PŘÍLOH</b> .....	<b>68</b>

## ÚVOD

Elastomery, nyní též označované jako hyperelastické materiály, tvoří speciální třídu polymerů, která zahrnuje přírodní a syntetické pryže. Původně, slovo pryž (rubber) znamenalo materiál získaný z kaučukodárných rostlin to znamená především ze stromů *Hevea Braziliensis* ve formě latexu čepovaného z pod kory, dále pak *Guayula* (*Parthenium Argentatum*), která obsahuje kaučuk v celých rostlinách, následuje Zlatobýl, obsahující kaučuk v listech a další rostliny jako Tau-sagyz, Kok-sagyz a Krym-sagyz. V současné době se termín pryž používá pro všechny materiály mající mechanické vlastnosti stejné, jako přírodní pryž. Takové materiály jsou obvykle nazývány elastomery.

Hyperelastické materiály mají široké použití v inženýrství jako nárazové a dopadové absorbéry energie, izolátory, tlumiče vibrací, nebo výrobky nepropouštějící olej a vodu, těsnící prvky a v neposlední řadě dominantní odvětví oblasti pryže a to výroba pneumatik. Stále vzrůstající užití pryží ve strojírenství vyžaduje přesnější analýzy pro předpověď chování komplexního systému obsahujícího pryžové komponenty. Pro tyto komplexní charakteristiky je velmi důležité zejména určení mechanických vlastností pryžových materiálů.

Kaučuk samotný však nevykazuje žádané mechanické vlastnosti, k jejich získání dochází při procesu nazývaném vulkanizace. Základy vulkanizace souvisí s objevem Ch. Goodeyra z roku 1839. Dříve se používaly nevulkanizované kaučuky. První poznatky byly získané z roztoku kaučuku a terpentýnové silice obsahující síru, kterým byly impregnovány textilie. Goodeyr a s ním Hancock objevili, že zahříváním dochází k významným změnám vlastností. Tím byl odstartován proces vývoje a objevů ve vulkanizaci. Vulkanizace je děj, při kterém vznikají v kaučukové směsi pevné chemické vazby mezi jednotlivými řetězovými molekulami za pomoci vulkanizačních činidel, nejčastěji je tímto činidlem síra.

Jelikož mají elastomerní materiály výrazně odlišné vlastnosti než kovy a jiné materiály, vyžadují také použití speciálních postupů zkoušení mechanických vlastností a vyhodnocení vztahů pro tahové a tlakové zatížení, pro které nelze aplikovat Hookův zákon z důvodu jejich výrazné nelinearity. Aby bylo možné aproximovat chování těchto

materiálů pod působením určitého napětí a při určitých deformacích, byla vytvořena řada materiálových modelů založených na napěťovém energetickém potenciálu, které jsou pro vyhodnocování charakteristických vlastností elastomerů nezbytně nutné. V mé práci se budu zabývat zkoušením pomocí jednoosé a dvouosé napjatosti.

# 1 TEORETICKÁ ČÁST

## 1.1 Vlastnosti hyperelastických materiálů

Elastomerní materiály vytváří amorfni strukturu s dlouhými molekulovými řetězci, které jsou v nedeformovaném stavu značně pokrivené, stočené a nahodile orientované. Při působení tahového zatížení se řetězce částečně narovnají a způsobí tak elastické protažení zatíženého materiálu. Jakmile tahová síla přestane působit, řetězce se vrátí do původního stavu. Toto chování materiálu se nazývá jako hyperelastické a je způsobeno formou příčné vazby mezi molekulovými řetězci, která se vytváří při vulkanizačním procesu. (1)

Kaučukovitý (hyperelastický) stav je definován jako vlastnost hmoty deformovat se vlivem poměrně malých vnějších sil v takovém rozsahu (1000 i více %), jaký jiné materiály neumožňují. Po uvolnění síly, která tuto deformaci způsobila se vrací téměř úplně a velmi rychle do původního stavu. Tyto látky které mají výše uvedené chování v širokém rozsahu teplot jsou označovány souborným názvem elastomery. Plasty do této skupiny látek nepatří, neboť vykazují kaučukovitý stav jen při vyšších teplotách a v poměrně úzkém rozsahu teplot při přechodu z tuhého do plastického stavu. Jako kaučuky se obvykle označují ty elastomery, které se mohou síťovat (vulkanizovat) působením vulkanizačních činidel. Existují však i termoplastické elastomery, které nevyžadují vulkanizaci. Propojení makromolekul se zde dosahuje fyzikálními vazbami.

Základními strukturními předpoklady pro kaučukovitou elasticitu jsou :

- 1) Vysoká molekulová hmotnost polymeru ( $10^4$  až  $10^6$ )
- 2) Převážně lineární řetězce
- 3) Volná otáčivost kolem jednoduchých vazeb
- 4) Malé mezimolekulární síly
- 5) Řídce rozmístěné příčné vazby (chemické nebo fyzikální)

Významným společným znakem kaučuků je jejich schopnost vulkanizovat se, přičemž přítomnost dvojných vazeb není nutná. Vulkanizace je možná nejen sírou (u elastomerů obsahujících dvojnou vazbu), ale i jinými síťovacími činidly, například peroxidy, kyslíčníky kovů, reaktivními pryskyřicemi, nebo radiačně. Přesto gumárenský průmysl dává přednost levné, dobře propracované a v mnoha dalších směrech výhodné vulkanizaci sírou.

Vlastnosti pryží jsou ovlivněny především jejich chemickou kompozicí. Pryž je uhlovodík obsahující dlouhé řetězce molekul s volným střídavým spojením. Tyto molekuly jsou spojeny v pevný počet vnitřních vazeb, takže se nemohou hýbat nezávisle, jako v tekutině. Vnitřní vazby mezi řetězci jsou v pryžích zavedeny pomocí chemické reakce přírodní pryže se sírou. Tento proces je obecně znám jako vulkanizace sírou.

Na makroskopické úrovni proto vykazuje mechanické chování pryží určité charakteristiky. Pryžové materiály mohou prodělat velké elastické (vratné) deformace v rozmezí 100 až 700%, přitom dojde k srovnání vnitřních molekulových řetězců, jak již bylo řečeno. Přičemž změna objemu zatíženého materiálu při napětí vyvolaném deformací je minimální. Z toho plyne, že elastomery jsou materiály téměř nestlačitelné. Jejich závislost mezi napětím a deformací je značně nelineární, takže pro její aproximaci nemůžeme aplikovat Hookův zákon, tudíž není možné určit definitivní hodnotu Youngova modulu, kromě oblasti malých deformací. Při napětí materiál obvykle změkne a potom opět ztuhne. V opačném případě, při stlačení, odpovídá materiál tuhému stavu. Hyperelastické materiály jsou isotropní, isothermální a elastické, což znamená, že teplotní roztažení materiálu je isotropní a deformace jsou zcela vratné. (3)

Pro aproximaci pryžové elasticity bylo vyvinuto několik materiálových modelů, které nejsou založeny na molekulárním nebo strukturálním konceptu, ale pouze na materiálové dedukci. V současnosti nejpoužívanější modely jsou popsány níže.



## 1.2 Mechanické chování elastomerů

### 1.2.1 Obecná teorie velkých elastických deformací

Obecné řešení vztahu mezi tahem a tlakem u pryžových materiálů bylo vyvinuto Rivlinem (2) a vyplývá ze vztahu pro potenciál deformační energie ( $W$ ), který může být přímo funkcí deformačních invariantů nebo funkcí hlavních protažení:

$$\begin{aligned} W &= W(I_1, I_2, I_3), \\ W &= W(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3). \end{aligned} \quad (12)$$

Na deformačním potenciálu je založen vztah pro složky napětí  $ij$ , které je definováno jako:

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial W}{\partial E_{ij}}, \quad (13)$$

kde  $E_{ij}$  je Lagrangeův deformační tenzor. Předpokládáme, že materiál je izotropní v elastickém chování v nezátíženém stavu a téměř nestlačitelný v objemu. Postup při měření napětí na vzorku elastomeru, nezávislý na výběru osy, je dán třemi deformačními invarianty, definovanými jako:

$$\begin{aligned} I_1 &= \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3 \\ I_2 &= \lambda_1^2 \cdot \lambda_2^2 + \lambda_2^2 \cdot \lambda_3^2 + \lambda_3^2 \cdot \lambda_1^2 - 3 \\ I_3 &= \lambda_1^2 \cdot \lambda_2^2 \cdot \lambda_3^2 - 1, \end{aligned} \quad (14)$$

kde symboly  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$  udávají hlavní protažení, definovaná jako procento z protažené délky na neprotaženou délku hran malého objemového elementu v nezátíženém stavu:

$$\lambda = \frac{L}{L_0} = \frac{L + \Delta u}{L_0}. \quad (15)$$

Hodnoty  $\lambda_i$  jsou dány  $(1 + \varepsilon_i)$ , kde  $\varepsilon_i$  je poměrná deformace. Hodnoty  $I_i$  jsou nulové v nezátíženém stavu, když  $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = 1$ . Pro nestlačitelné materiály je  $I_3$  nulové, tudíž zůstávají pouze dvě nezávislé hodnoty napěťových konstant,  $I_1, I_2$ , z čehož vyplývá rovnice deformačního potenciálu  $W = W(I_1, I_2)$ . (2)

### 1.2.2 Obecný vztah mezi napětím a deformací

Dále pak z (9), vztah mezi napětím a deformací obdržíme z funkce napět'ového energetického potenciálu (2), vyjádřením „virtuální“ práce, uvažované jako:

$$\delta W = (\sigma_1 / \lambda_1) \cdot (\partial W / \partial \lambda_1) \delta \lambda_1 \quad (16)$$

analogicky lze vyjádřit vztah pro  $\lambda_2, \lambda_3$ . Pro  $\sigma_1$  obdržíme:

$$\sigma_1 = 2 \left[ \lambda_1^2 \left( \frac{\partial W}{\partial I_1} \right) - \left( \frac{1}{\lambda_1^2} \right) \left( \frac{\partial W}{\partial I_2} \right) \right] + P \quad (17)$$

s analogickými vztahy pro  $\sigma_2$  a  $\sigma_3$ , kde  $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$  jsou jednotlivé složky skutečného napětí. Množství  $P$  udává nespecifikovaný tlak.  $P$  se stanovuje na základě známých hodnot  $\sigma$  a  $\lambda$  při základních módech zatěžování. (2, 4)

### 1.2.3 Jednoosá napjatost

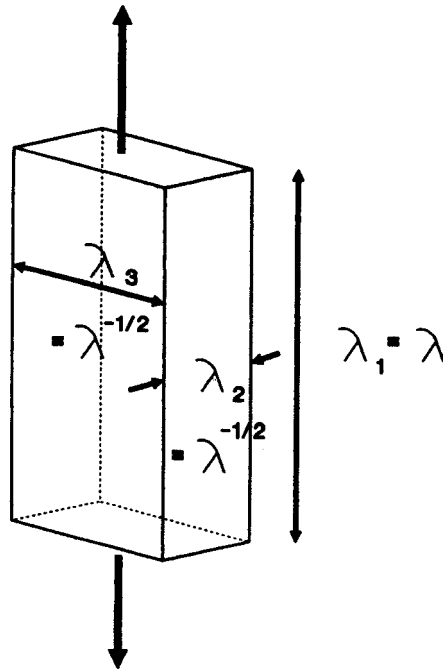
Při jednoosé napjatosti (prostém protažení) působí na daný vzorek materiálu tahová síla pouze v jednom směru (obr. 1). Jednoduché prodloužení je definováno poměrným protažením  $\lambda_1 = \lambda, \lambda_2 = \lambda_3 = \lambda^{-1/2}$ . Tato deformace vyplývá ze předpokladu nestlačitelnosti, kdy objem zůstává nezměněn a tudíž  $\lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot \lambda_3 = 1$ . Pro tento stav napětí, kde jsou boční strany daného vzorku nezátížené, platí  $\sigma_2 = \sigma_3 = 0$  a rovnice (17.) pro  $\sigma_2$  a  $\sigma_3$  se stane rovnicí neznámého stlačení  $P$ :

$$P = -2 \left[ \lambda^{-1} \left( \frac{\partial W}{\partial I_1} \right) - \lambda \left( \frac{\partial W}{\partial I_2} \right) \right] \quad (18)$$

Když tuto rovnici dosadíme do vztahu (17.) pro  $\sigma_1 (= \sigma)$  výsledek je:

$$\sigma = 2 \left[ \left( \frac{\partial W}{\partial I_1} \right) + \lambda^{-1} \left( \frac{\partial W}{\partial I_2} \right) \right] (\lambda^2 - \lambda^{-1}), \quad (19)$$

kde  $\sigma$  udává skutečné napětí.

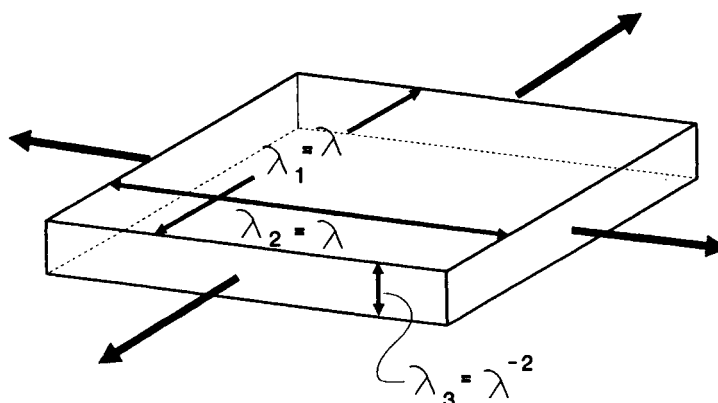


Obr.1: Jednoosá napjatost

Předchozí rovnice je „velko-deformační“ ekvivalent jednoduchého vztahu Hookova zákona,  $\sigma = E\varepsilon$  aplikovatelného při malých deformacích. (2)

#### 1.2.4 Dvousá napjatost

Vztah pro dvousou napjatost můžeme získat ze vztahů pro jednoosou napjatost. Poměrné protažení je dáno jako  $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda$ ;  $\lambda_3 = 1/\lambda^2$  (obr. 2). Napětí  $\sigma_3$  je nulové, protože tato strana vzorku je nezatížená. Tudiž tlak  $P$  v rovnici (17.) přechází na  $P = -2(\lambda^{-4}W_1 - \lambda^4W_2)$ . Napětí  $\sigma_2$  a  $\sigma_1$  jsou dány jako:  $\sigma_1 = \sigma_2 = 2(W_1 + \lambda^2W_2)(\lambda^2 - \lambda^{-4})$ . Což opět potvrzuje, že mezi napětím a deformací existuje vysoce nelineární vztah. (2)



Obr. 2. Dvouosá napjatost

### 1.2.5 Čistý smyk

Další jednoduchý deformační stav je popsán jako „čistý smyk“. Ten je definován jako napětí aplikované ve směru 1, v takové formě, že je zabráněno změně šířky ve směru 2, tzn.  $\lambda_2 = 1$  (obr 3). Toto je odůvodnění pro název „smyk“. Při smykové deformaci linie rovnoběžná s jednou z hlavních os nepodléhá žádnému prodloužení. Název „čistý“ znamená, že hlavní osy nerotují během deformace. Výška  $h$  daného vzorku ve vertikálním směru (směr namáhání) je značně menší, než horizontální šířka  $w$  ve směru druhém a to řádově méně než jedna desetina  $w$ . Dlouhé horizontální svorky zabraňují kontrakci vedlejších stran vzorku a dochází pouze k napětí ve vertikálním směru, takže je dáno  $\lambda_2 = 1$ .

Poměrné prodloužení je při deformaci dáno jako:  $\lambda_1 = \lambda$ ,  $\lambda_2 = 1$  a  $\lambda_3 = 1/\lambda$ , zatímco napětí  $\sigma_3 = 0$ . Napětí  $\sigma_2$  je vyvoláno tuhými svorkami, takže není nulové. Z rovnice (17.) tlak  $P$  obdržíme jako:

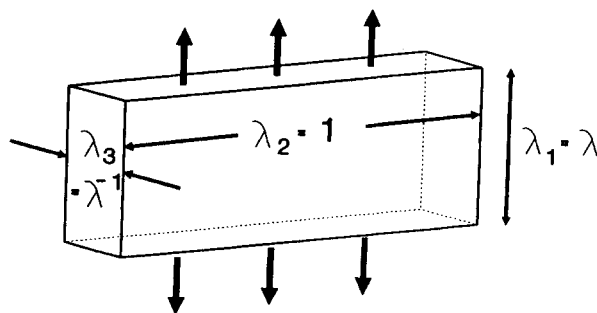
$$P = -2(\lambda^{-2}W_1 - \lambda^2W_2) \quad (20)$$

Tudíž napětí  $\sigma_1 (= \sigma)$  v protahovaném směru je dáno jako:

$$\sigma = 2(W_1 + W_2) \cdot (\lambda^2 - \lambda^{-2}) \quad (21)$$

a vedlejší napětí  $\sigma_2$  je:

$$\sigma_2 = 2(W_1 + \lambda^2W_2) \cdot (1 - \lambda^{-2}) \quad (22)$$



Obr. 3. Čistý smyk

Vztah mezi tahem a tlakem při nuceném napětí je opět vysoce nelineární funkcí. (2)

### 1.2.6 Zkoušení hyperelastických materiálů

Při zkoušení hyperelastických materiálů se obvykle používají metody zatěžování pro jednoosou napjatost, dvouosou napjatost a čistý smyk. Výsledky těchto zkoušek potom lze použít pro přesnou aproximaci charakteristiky chování daného materiálu při zatěžování.

Podstatou zkoušky pro jednoosou napjatost je protahování standardního zkušební tělesa v trhacím stroji konstantní rychlostí v jednom směru, přičemž se odečítají hodnoty síly a prodloužení, potřebné k hodnocení požadovaných charakteristik protahovaných zkušebních těles. Protahování probíhá až do okamžiku přetržení tělesa. (6)

Při zkoušce pro dvouosou napjatost je zkušební těleso protahováno v trhacím stroji rovnoměrnou zatěžovací silou ve dvou směrech, přičemž se odečítají hodnoty síly a protažení. Zkušební těleso tvaru čtverce je v trhacím stroji rovnoměrně upnuto po celém svém obvodu. (5) Další možnou metodou je využití principu nafukování kdy je fragment plochy zkušební tělesa díky působícímu tlaku také namáhán dvojosým tahem.

Při zkoušce pro čistý smyk je zkušební těleso obdélníkového tvaru rovnoměrně zatěžováno v hlavním směru tak, aby bylo zabráněno změně šířky vedlejších stran, pomocí dlouhých horizontálních svorek. V průběhu zatěžování linie rovnoběžná s jednou z hlavních os nepodléhá žádnému prodloužení.

### 1.2.7 Přehled modelů

Nejrozšířenější hyperelastické modely pro nestlačitelné materiály jsou : *Neo-Hookean*, *Mooney-Rivlin*, *Polynomial Form*, *Ogden Potential*, *Arruda-Boyce*, *Gent* a *Yeoh*.

Každý z těchto modelů je založen na konkrétní formě napětového energetického potenciálu  $W$ , (2) který využívá buď deformačních invariant nebo je založen přímo na hlavním protažení. Napětový energetický potenciál vyžaduje konkrétní materiálové konstanty, které jsou závislé na funkci napětového energetického potenciálu. Výběr  $W$  a vložené materiálové konstanty je určen vztahem mezi napětím a deformací.

### 1.2.8 Kategorie modelů

#### *Polynomická forma*

Polynomická forma je založena na první a druhé deformační invariantě ( $I_1$ ,  $I_2$ ). Jde o model, jenž má formu:

$$W = \sum_{i+j=1}^N c_{ij} (\bar{I}_1 - 3)^i (\bar{I}_2 - 3)^j, \quad (1)$$

kde  $c_{ij}$  jsou materiálové konstanty a za  $N$  se dosazují hodnoty od jedné do nekonečna, ale obvykle není hodnota  $N$  vyšší než 3. Tato forma může být aplikována pro deformaci dosahující až 300%. (4, 9)

#### *Mooney-Rivlin*

Ve čtyřicátých letech 20. stol. Mooney navrhl fenomenologický model se dvěma parametry založenými na předpokladu lineárního vztahu mezi zatížením a smykem během jednoduché smykové deformace. V padesátých letech Rivlin modifikoval Mooneyho model, aby obdržel obecné vyjádření funkce deformační energie vyjádřené pomocí deformačních invariantů.

Existují dvou, tří, pěti a devíti-parametrové Mooney Rivlin modely, které také můžeme uvažovat jako jednotlivé případy polynomické formy.

- Dvou-parametrový model je jeden z nejvíce používaných modelů. Je ekvivalentní polynomické formě s  $N=1$ :

$$W = c_{10}(\bar{I}_1 - 3) + c_{01}(\bar{I}_2 - 3), \quad (2)$$

kde  $c_{10}$ ,  $c_{01}$  jsou materiálové konstanty.

- Tří-parametrový model je shodný s polynomickou formou když  $N=2$  a  $c_{20}=c_{02}=0$ :

$$W = c_{10}(\bar{I}_1 - 3) + c_{01}(\bar{I}_2 - 3) + c_{11}(\bar{I}_1 - 3)(\bar{I}_2 - 3), \quad (3)$$

kde  $c_{10}$ ,  $c_{01}$ ,  $c_{11}$  jsou materiálové konstanty.

- Pěti-parametrový model je stejný jako polynomická forma, když  $N=2$ :

$$W = \sum_{i+j=1}^2 c_{ij}(\bar{I}_1 - 3)^i (\bar{I}_2 - 3)^j, \quad (4)$$

kde  $c_{ij}$  je materiálová konstanta.

- Devíti-parametrový model je stejný jako polynomická forma, když  $N=3$ :

$$W = \sum_{i+j=1}^3 c_{ij}(\bar{I}_1 - 3)^i (\bar{I}_2 - 3)^j, \quad (5)$$

kde  $c_{ij}$  je materiálová konstanta.

Obecně je možné říct, že dvou-parametrový model může být validní pro 90-100% tahové deformace, ale nemusí být dobře charakterizováno chování materiálu při stlačení. Pěti nebo devíti-parametrové modely mohou být používány pro 100-200% tahové deformace. (4, 9)

### ***Yeoh***

Model Yeoh je podobný jako polynomická forma, ale nepoužívá druhého deformačního invariantu a jako takový se obtížněji vyhodnocuje a poskytuje méně přesné výsledky. Je definován jako:

$$W = \sum_{i=1}^N c_{i0} (\bar{I}_1 - 3)^i, \quad (6)$$

kde  $c_{i0}$  je materiálová konstanta a za  $N$  se dosazují hodnoty od jedné do nekonečna, ale obvykle není hodnota  $N$  vyšší než 3.

Yeoh model je obvykle uvažován s  $N=3$ . Tří-parametrový Yeoh model obecně poskytuje dobré výsledky pro širokou škálu tahové deformace i když nemusí být přesný pro nižší hodnoty. (4, 9)

### ***Neo-Hookean***

Model Neo-Hookean je poměrně jednoduchý a je možné ho brát, jako podmnožinu polynomická formy pro  $N=1$ ,  $c_{01} = 0$ ,  $c_{10} = \mu / 2$ :

$$W = \frac{\mu}{2} (\bar{I}_1 - 3), \quad (7)$$

kde  $\mu$  je počáteční smykový modul.

Jedná se o poměrně srozumitelný hyperelastický model, jenž může být používán jako vstupní model pro hledané charakteristiky. Je limitován pro deformaci 30-40% v jednoosém namáhání a 80-90% v čistém smyku. (4, 9)

### ***Arruda-Boyce***



Arruda-Boyce forma je model založený na statistické mechanice. Arruda-Boyce může být uvažovaná jako rozšíření modelu Yeoh pro  $N=5$ , kde konstanty mají reálný význam.

$$W = \mu \sum_{i=1}^5 \frac{C_i}{\lambda_L^{2i-2}} (\bar{I}_1 - 3^i), \quad (8)$$

kde konstanty  $C_i$  jsou definovány jako:

$$C_1 = \frac{1}{2}, C_2 = \frac{1}{20}, C_3 = \frac{11}{1050}, C_4 = \frac{19}{7050}, C_5 = \frac{519}{673750}. \quad (9)$$

Z předcházející rovnice je jasné, že Arruda-Boyce forma může být myšlena jako model s  $N=5$ , kde  $\mu$  je tzv. počáteční smykový modul.

Limitní síťové protažení  $\lambda_L$  je protažení při kterém se napětí začíná blížit nekonečnu. Jestliže se  $\lambda_L$  rovná nekonečnu, forma Arruda-Boyce přechází na Neo-Hookean. Model je limitován pro maximální deformaci do 300%. (4, 9)

### **Gent**

Gent model je mikromechanický model, podobný jako Arruda-Boyce, jenž užívá konceptu limitního síťového protažení:

$$W = -\frac{EI_m}{6} \ln \left( 1 - \frac{\bar{I}_1 - 3}{I_m} \right), \quad (10)$$

kde se vkládají konstanty  $E, I_m$ . Konstanta  $E$  je počáteční modul pružnosti, který se pro nestlačitelné materiály rovná  $3\mu_0$ .  $I_m$  je limitní hodnota  $(I_1 - 3)$ , analogická k  $\lambda_L$  pro Arruda-Boyce. Jestliže hodnota přirozeného logaritmu narůstá, výsledná forma se bude podobat modelu Yeoh. Gent model může být uvažován jako rozšíření modelu Yeoh, kde konstanty mají reálný význam. Je velmi dobrý pro malé a velké protažení. (4, 9)

### **Ogden**

V roce 1972 Ogden navrhl napět'ovou energetickou funkci vyjádřenou v hodnotách hlavního protažení, které je velmi obecný nástroj pro popis hyperelastických materiálů:

$$W = \sum_{i=1}^N \frac{\mu_i}{\alpha_i} (\bar{\lambda}_1^{\alpha_i} + \bar{\lambda}_2^{\alpha_i} + \bar{\lambda}_3^{\alpha_i} - 3), \quad (11)$$

kde  $\mu_i, \alpha_i$  jsou materiálové konstanty a za N se dosazují hodnoty od jedné do nekonečna, ale obvykle není hodnota N vyšší než 3.

Pro N=1 a  $\alpha_1 = 2$  se Ogden stává ekvivalentní k modelu Neo-Hookean. Pro N=2,  $\alpha_1 = 2$  a  $\alpha_2 = -2$  Ogden přechází na dvou-parametrový Mooney-Rivlin model. Ogden může být obecně aplikován pro deformaci do 700%. (4, 9)

### 1.3 Gumárenské směsi

Kaučukové směsi vyžadují řadu přísad, které usnadňují zpracování, umožňují vulkanizaci a dodávají pryži žádané vlastnosti. Dělíme je na:

- plastikační činidla
- vulkanizační činidla
- aktivátory a retardéry vulkanizace
- urychlovače vulkanizace
- antioxidanty a antiozonanty
- plniva
- změkčovadla
- anorganické pigmenty a organická barviva
- pomocné látky

#### 1.3.1 Plastikační činidla

Je známa celá řada sloučenin schopných urychlovat plastikaci kaučuku. Jsou to látky nejrůznějšího složení: aromatické merkaptany nebo jejich soli, peroxidy, nitro-, nitroso-, hydrazo- a diazo- sloučeniny, tiuramdisulfidy, deriváty močoviny, guanidiny, redukčně-oxidační systémy a kovy přechodné valence (10). Výběr však je ztížen celou řadou požadavků. Od dokonalého plastikačního činidla se požadují tyto vlastnosti:

- zdravotní nezávadnost
- nízká cena
- účinnosť při pokud možno nízkých teplotách
- musí se dobře vmíchávat do kaučuku
- nemá ovlivňovat průběh vulkanizace
- nesmí zhoršovat vlastnosti vulkanizátů a průběh jejich stárnutí
- nesmí zbarvovat vulkanizát
- musí svou konzistencí vyhovovat navažování

Některé gumárenské přísady (saze, antioxidanty, síra) snižují nebo úplně inhibují účinek plastikačních činidel. Vlivu síry se využívá k zastavení plastikace u kaučuků náchylných k přeplastikování (např. IR), chceme-li zastavit další průběh při míchání směsí.

### 1.3.2 Vulkanizační činidla

Podstatou vulkanizace je vytváření chemických vazeb mezi molekulami kaučuku. K tomu, aby se zabránilo neomezenému toku celých molekul vzhledem k sousedním molekulám, stačí poměrně malé množství příčných vazeb rozmístěných podél řetězce. Vlastnosti kaučuku se přitom podstatně mění, z převážně plastického stavu přechází v elastickou pryž. Zlepšují se tak vlastnosti jako pevnost, odrazivá pružnost, odolnost proti nízkým a vysokým teplotám, roste tvrdost a modul, snižuje se tažnost a trvalá deformace (10).

Vulkanizační činidla jsou látky, které mají schopnost vytvářet chemickou reakcí příčné vazby mezi molekulami kaučuku. Nejběžnějšími vulkanizačními činidly jsou: síra, donory síry, selen, telur, peroxidy, kovové kysličníky, reaktivní pryskyřice.

### 1.3.2.1 Síra

Dle (10) nejpoužívanějším vulkanizačním činidlem je elementární síra. Molekula je tvořena osmičlenným kruhem. Dodává se mletá vulkanizační síra, někdy bývá smáčena olejem. Síra vhodná pro vulkanizaci má mít stupeň čistoty nejméně 99,5 % a obsah popela nejvýše 0,5 %. Teplota tání je přibližně 115°C. Nesmí být kyselá, neboť kyselost má zpožďující vliv na vulkanizaci. Proto se nepoužívá sirný květ, který obsahuje stopy SO<sub>3</sub>. Zatímco dříve se požadovala zvláště vysoká jemnost částic, dává se dnes přednost střední jemnosti částic na základě poznatku, že taková síra se lépe disperguje.

Síra se v různých polymerech rozdílně rozpouští. Zatímco v NR a SBR je poměrně dobře rozpustná (1,5 dsk při 25°C), je rozpustnost v HNBR mnohem horší. Teplotní koeficient rozpustnosti síry je pozitivní. Při vyšší teplotě se tedy rozpouští v kaučuku více síry než při normální teplotě. Po ochlazení směsi má proto síra tendenci vykvétat na povrch nebo vykristalizovat z přesyceného roztoku i uvnitř zamíchané směsi. Rychlost krystalizace závisí na stupni přesycenosti, na rychlosti difuze v daném polymeru a na ostatních přísadách ve směsi. Důležitá je rychlost ochlazení. Při pomalejším chlazení zamíchané směsi síry vykvítá méně. Aby nedocházelo ke zhoršení lepivosti směsi vlivem vykvétání síry, je ji třeba vmíchat při pokud možno nízké teplotě.

### 1.3.2.2 Selen a telur

Také selenu a teluru, které jsou v periodické soustavě prvků v blízkosti síry, může být příležitostně použito k vulkanizaci kaučuku. Účinek těchto prvků je ve srovnání se sírou poněkud slabší. Selen a telur se může přidávat v menším množství k síře nebo k donorům síry. Obsah síry pak může být podstatně snížen. Takto vulkanizovaná pryž vykazuje zvláště dobrou teplovzdornost v horkém vzduchu a páře a má vysoké tahové vlastnosti. Je však třeba upozornit na jedovatost selenu a teluru.

Dále se pak využívá donorů síry, peroxidů, reaktivních pryskyřic či jiných vulkanizačních činidel.

### 1.3.3 Aktivátory a retardéry vulkanizace

Bez přídavku aktivátoru by byla síra málo účinným vulkanizačním činidlem. K dosažení potřebné koncentrace příčných vazeb by bylo třeba ve směsích bez aktivátoru dávkovat podstatně více síry nebo donoru síry. Podstata aktivace při vulkanizaci sírou spočívá ve zvýšení síťovací účinnosti vulkanizačního systému (10).

Jako aktivátorů se používá různých kysličníků kovů: ZnO, MgO, CaO, CdO. V praxi se nejlépe osvědčil kysličník zinečnatý spolu s kyselinou stearovou a pro transparentní směsi stearan zinečnatý.

Kysličník zinečnatý se vyrábí dvojím způsobem, buď přímo ze zinkových rud spalováním vyredukovaného Zn v proudu přebytečného vzduchu nebo spalováním čistého elektrolyticky získaného Zn. ZnO má v gumárenských směsích více funkcí: je aktivátorem vulkanizace, byl jedním z prvních ztužujících plniv (v současné době se však k tomuto účelu pro vysokou cenu nepoužívá), je bílým pigmentem a vulkanizačním činidlem. Jako aktivátor se do směsí přidává v množství 1 – 5 dsk, nejčastěji 3 dsk. Aktivní ZnO se získává žiháním zásaditého uhličitanu zinečnatého, uplatňuje se hlavně v latexových směsích.

### 1.3.4 Retardéry vulkanizace

Použití retardérů vulkanizace je nezbytné pro směsi obsahující vysoce aktivní vulkanizační přísady nebo urychlovače vulkanizace, mají-li se takové směsi zpracovávat při vyšších teplotách. Retardéry chrání směs před předčasným navulkanizováním při míchání a delším zpracování. Mají význam především v provozních podmínkách, kdy často vznikají potíže

s chlazením. Zvláště v létě není voda o teplotě kolem 30°C schopna uchládit stroje tak, aby se nesnížila bezpečnost zpracovávaných směsí pod únosnou mez. I když jsou nyní k dispozici urychlovače se zpožděným účinkem, retardérů se v řadě receptur používá, především u směsí ztužených vysoce aktivními retortovými sazemi, které snižují bezpečnost. Dále tam, kde se vlivem intenzifikace procesu přípravy a zpracování směsí dosahuje vysokých teplot.

#### 1.3.4.1 Anorganické retardéry

MgO – pro CR (má vlastně několikerou funkci)

PbO – zpomaluje působení tiuramů, aminů a aldehydaminů.

#### 1.3.4.2 Organické retardéry

Octan sodný se používá pro CR, pokud není na závadu zhoršení navlhavosti a dielektrických vlastností pryže. K retardérům patří látky kyselého charakteru např: kalafuna, kyselina sebaková, adipová, melainová. Retardéry zvyšují bezpečnost směsí při zpracování, současně však zpomalují proces vulkanizace. Ve směsích urychlených sulfonamidy tyto látky snižují bezpečnost a zpomalují vulkanizaci. Nejsou tedy vhodnými přísadami do těchto směsí.

### 1.3.5 Urychlovače vulkanizace

Význam urychlovačů vulkanizace spočívá nejen ve zrychlení procesu, ale i ve zvýšení efektivnosti vázání síry a tím ve zlepšení užitečných vlastností pryže, jmenovitě teplovzdornosti, odolnosti proti reverzi a stárnutí. Spolu se sírou a aktivátory vulkanizace tvoří urychlovače vulkanizační systém.

Celý vulkanizační systém a zvláště charakter urychlovače má výrazný vliv na průběh vulkanizace a na vlastnosti pryže. Doba potřebná k vulkanizaci se zkracuje z původních několika hodin při neurychlené vulkanizaci řádově na minuty až desítky minut a ve zvláštních případech vulkanizace při vysokých teplotách (kolem 200 °C) dokonce na

desítky sekund. Efektivní vázání síry ovlivňuje charakter příčných vazeb a tím i vlastnosti pryže. Snižuje se tendence k reverzi, síra nevykvétá z výrobků, zvyšuje se tepelná stabilita vulkanizátů a snižuje se trvalá deformace. Použijí-li se velmi rychlé urychlovače nebo ultraurychlovače, je možno podstatně snížit teplotu vulkanizace, což má další příznivý vliv na vlastnosti pryže, případně jiných komponent u kombinovaných výrobků a na úspory energie.

Původně se k urychlení vulkanizace používalo anorganických látek, hlavně kysličníků a hydroxydů kovů, případně jiných sloučenin olova, zinku, vápníku nebo hořčíku. Dnes tyto látky slouží jako aktivátory vulkanizace (10).

Vyráběné urychlovače je možno rozdělit podle různých kritérií (např. chemického složení nebo rychlosti vulkanizace) do různých skupin. Podle rychlosti vulkanizace je dělíme na:

- a) pomalé (amíny, guanidiny)
- b) rychlé (tiazoly, sulfonamidy)
- c) velmi rychlé (tiuramy a kombinace urychlovačů)
- d) ultraurychlovače (ditiokarbamáty, xantogenáty).

### 1.3.6 Antidegradanty

Stárnutí elastomeru a vulkanizátů má řadu příčin. Výsledné účinky posuzujeme podle způsobu a stupně znehodnocení původních vlastností. Při stárnutí se uplatňují tyto vlivy:

1. Kyslík a teplo (termooxidace)
2. kyslík a mechanické namáhání (vznik trhlin únavou materiálu)
3. ozón a statické nebo dynamické namáhání (vznik ozonových trhlin)
4. kyslík a světlo, hlavně UV záření (zvrásnění povrchu)
5. kyslík se solemi kovů přechodných valencí (stárnutí vlivem kaučukových jedů)
6. horká voda nebo pára (hydrolýza některých funkčních skupin)
7. účinek samotného tepla – za nedokonalého přístupu kyslíku (sítování, reverze).

Může docházet také ke kombinovanému účinku jednotlivých vlivů.

Úkolem stabilizace je zpomalit nebo dočasně úplně zastavit průběh stárnutí. K tomu účelu se využívá v podstatě tři způsobů:

1. volí se takový polymer, který v předpokládaných podmínkách nejméně stárne
2. polymer se modifikuje, případně se povrchově chrání
3. přidávají se stabilizační přísady – antidegradanty.

Antidegradanty je možno rozdělit do těchto hlavních skupin

- antioxidant a antiozonanty
- činidla chránící proti účinkům světla (UV absorbéry)
- ochranné vosky
- přísady potlačující hydrolýzu funkčních skupin
- akceptory rozkladných produktů.

Stabilizační účinek je většinou založen na schopnosti některých látek reagovat s nízkomolekulárními produkty rozkladu, blokovat aktivní centra, reagovat s volnými radikály, rozkládat peroxidy, reagovat s meziprodukty oxidace, tvořit komplexy kovů, absorbovat UV záření. Žádná látka není schopna obsáhnout všechny uvedené funkce a proto je třeba chránit materiál vhodnými kombinacemi antidegradantů. Některé funkce mohou být spojené (např. antioxidant – antiozonant) (10).

### 1.3.7 Plniva

Použití plniv v kaučukových směsích má obecně dva důvody. Prvořadým důvodem je úprava zpracovatelnosti směsí a fyzikálně mechanických vlastností vulkanizátů. Druhý důvod je ekonomický, použitím levných plniv se dosahuje prostného snížení ceny výrobku.

Pro běžnou praxi vyhovuje rozdělení plniv do tří skupin:

1. saze
2. světlá plniva (aktivní a neaktivní)
3. ostatní



Aktivní plniva se ztužujícími účinky označujeme jako ztužovala.

### 1.3.7.1 Saze

Z používaných plniv kaučukových směsí mají dnes největší význam saze, které se vyrábějí v širokém sortimentu.

Spotřeba sazí podle oblastí použití:

Pneumatiky	70 %
Technická pryž	25 %
Barvy, laky, plasty	5 %

Je tedy zřejmé, že největší množství sazí se spotřebuje pro výrobu pneumatik. Životnost běhounu pneumatiky je z větší části dána právě použitím vhodného druhu sazí (obvykle HAF nebo ISAF) v dávkách asi od 42 do 70 dsK, podle použitého polymeru, druhu sazí a druhu pneumatiky.

Saze mají v kaučuku ztužující účinek, který je tím větší, čím menší jsou částice a čím větší je povrch sazí. Zavedeme-li do polymerní matrice plnivo, mění se výsledné vlastnosti celého systému. Plnivo snižuje zpravidla deformační možnosti, ovlivňuje disipaci energie a strukturální pevnost (10).

Důležitým faktorem jsou povrchové síly mezi plnivem a polymerní matricí, jakož i tvar částic. Ztužující plniva snižují do značné míry nehomogenitu v síti, která by mohla vést k rychlému růstu trhlin. Ztužující plniva zvyšují strukturální pevnost a snižují tažnost. Záleží ovšem na rychlosti deformace. Mezi reálnými plnivy jsou rozdíly, které závisí na velikosti částic, vzdálenosti mezi jednotlivými částicemi a snášivosti.

Ztužující saze sestávají z nodulů (hrudek) menších jednotek (tradičně nazývaných částicemi) spojených v různém rozsahu do agregátů nepravidelného tvaru, které přečkávají operace míchání a zpracování, aniž byly podstatně dotčeny. Měrný povrch se řídí především velikostí nodulů zatímco tzv. „struktura“ je odrazem stupně internodulárního

spojení nebo rozměru agregátů. Vlivy měrného povrchu sazí a struktury na fyzikální vlastnosti jsou dobře známé. Jako noduly, tak strukturní agregáty mají distribuci velikostí a o vlivu šířky jejich distribuce na ztužení je zatím málo známo. Z uměle připravené široké distribuce průměrů nodulů kombinací různých druhů sazí při konstantním měrném povrchu a olejovém čísle (absorpce DBP) bylo zjištěno, že odolnost proti oděru při zkouškách pneumatik se zlepšuje se ztužováním průměrů nodulů, ale hystereze vulkanizátů roste (10).

Vyjádříme-li obecně vliv jednotlivých faktorů na vlastnosti směsí a vulkanizátů, pak platí:

- velikost částic sazí, případně měrný povrch – ovlivňuje zejména ztužující vlastnosti (pevnost v tahu, strukturní pevnost, odrazovou pružnost a odolnost proti oděru),
- struktura sazí – ovlivňuje převážně tuhost směsi a vulkanizátů. Tuhost má vliv na vlastnosti jako jsou viskozita Money, srážení při vytlačování, tvrdost, modul,
- chemické složení povrchu – má zejména vliv na vulkanizaci a částečně ovlivňuje i ztužení,

Hlavní druhy sazí jsou: kanálové, retortové olejové, tetortové plynové, acetylenové, termické, lampové a forsunkové. Nejvíce se dnes vyrábí sazí retortových, hlavně ze dvou důvodů: větší výtěžnost suroviny a možnost vyrábět více druhů sazí na jednom zařízení. Výroba kanálových sazí postupně klesá.

#### 1.3.7.2 Světlá plniva

Do příchodu syntetických kaučuků vyhovovala běžná světlá plniva svému účelu. Z přírodního kaučuku bylo možno připravit dobře použitelné pryže i s neztužujícími plnivými. Rostoucí spotřeba syntetických kaučuků si vyžádala vývoj bílých aktivních plniv.

Rozdělení světlých plniv není tak propracované jako u sazí. Mají oproti sazím rozdílné chemické složení a vyrábějí se různými způsoby. Byla snaha dělit je na aktivní a neaktivní. Nyní je však přechod tak nevýrazný, že s tímto dělením nevystačí. Proto je výhodnější dělit světlá plniva na:

1. přírodní plniva
2. chemicky barvená.

Mezi přírodní plniva patří např. uhličitany vápenaté, kaolin, těživec, křemelina.

Chemicky připravená plniva jsou: bezvodý kysličník křemičitý (pyrogenní), hydratovaný kysličník křemičitý, křemičitan vápenatý aj.

### 1.3.8 Změkčovadla

Při vyšším dávkování plniv do směsí dochází již v nevulkanizovanému stavu k takovému ztužení, že by zpracovatelnost byla velmi špatná. Z toho důvodu, kromě dalších, je třeba do směsi přidávat změkčovadla. Z hlediska tokových vlastností není rozhodující druh použitého změkčovadla, důležité je především jeho množství. Další důvody pro použití změkčovadel jsou: zlepšení disperze plniv a přísad, snížení teploty a spotřeby energie při míchání, úprava fyzikálních a mechanických vlastností pryže (tvrdosti, odrazové pružnosti, mrazuvzdornost a v neposlední řadě snížení ceny výrobků) (10).

Zhruba můžeme rozdělit změkčovadla do následujících skupin:

1. Produkty ropného původu (minerální oleje, parafin, asfalty ,vosky),
2. produkty zpracování uhelných dehet (oleje, pryskyřice, smoly),
3. produkty zpracování dřeva (smrkový dehet, kalafuna),
4. syntetická změkčovadla (estery, kapalné polymery, pryskyřice),
5. látky rostlinného nebo živočišného původu (oleje, tuky, vosky).

Základní požadavky kladené na změkčovadla v gumárenském průmyslu jsou:

1. dobrá mísitelnost s kaučukem,
2. nízká viskozita a malá závislost viskozity na teplotě,
3. chemická a tepelná stabilita při zpracování směsí, nízká těkavost, nejedovatost, bez zápachu,
4. pokud možno nízká cena.

### 1.3.9 Maziva

Nejúčinnějšími mazivy jsou extrémně nepolární změkčovadla (parafín, Terezin, vazelína). Jejich přídavek do směsi má příznivý vliv na hladkost povrchu vytlačených profilů a válcovaných folií. Snižuje přilnavost k válcům, ale také konvekční lepivost. Protože jsou omezeně rozpustná v kaučuku (v NR asi do 2 %), při větším dávkování vystupují na povrch. Oblast, kdy se začne projevovat omezená rozpustnost těchto látek v kaučuku závisí především na polaritě polymeru a na ostatních přísadách. Parafín vystupující na povrch vulkanizátu vytváří souvislý film, který za statických podmínek chrání výrobek proti účinkům ozonu (10).

Jako mazivo se chová také stearín. Hlavní účel jeho použití je však jako součást aktivačního systému spolu se ZnO. Na rozdíl od nepolárních maziv napomáhá i dispergaci přísad. Kyselý charakter může při vyšším dávkování způsobovat mírné zpoždění vulkanizace.

### 1.3.10 Nadouvadla

Pro výrobu lehčené pryže (houbové a mechové) se používá různých druhů nadouvadla, což jsou látky, které se při vyšších teplotách v průběhu vulkanizace rozkládají za vzniku většího objemu plynů. Teplota rozkladu a objem plynů závisí především na druhu použitého nadouvadla. Teplotu rozkladu je možno dále ovlivnit přísadami, které působí jako aktivátory rozkladu nadouvadla. Kaučukové směsi musí mít vysokou plasticitu a určitý průběh vulkanizace, aby nadouvání proběhlo v požadovaném rozsahu.

### 1.3.11 Pomocné látky

Některé látky nejsou přímo složkami gumárenských směsí, ale při zpracování umožňují správný průběh technologických operací. Patří mezi ně především práškovała (separační činidla). Práškovála zabraňují slevování polotovarů při výrobě, manipulaci a skladování,

zabraňují přilepení směsi k formě a umožňují unikání vzduchu mezi směsí a formu při zalisování.

Jako práškovala se uplatňují: křída, klouzek,, kaolin, stearan zinečnatý, slída, škrob, grafit nebo i mletá pryž.

Jako separační činidla působí roztoky mýdel nebo saponátů ve vodě a emulze (např. silikonového oleje) ve vodě.

Mezi pomocné látky můžeme zařadit také rozpouštědla, kterých se používá k přípravě roztoků. Roztoků kaučukových směsí v organických rozpouštědlech se používá rovněž k výrobě pryžových nití, natírání textilu a výrobě máčeného zboží.

## 1.4 Vulkanizace

Sít'ováním kaučuku neboli jeho vulkanizací dostáváme pryž. Struktura reálné trojrozměrné sítě je nedokonalá a je mnohem složitější než struktura ideální sítě, vycházející z lineárního polymeru propojeného pravidelně rozmístěnými příčnými vazbami. Kinetická teorie kaučukové elasticity se opírá o předpoklad, že z každého uzlového bodu sítě vycházejí čtyři řetězce, směřující do rohu pravidelného čtyřstěnu. Každý řetězec je zakotven na obou koncích v uzlových bodech.

Reálná síť kaučuku vulkanizovaného sírou. Kromě chemických příčných vazeb se vyskytují v síti i fyzikální uzly, které rovněž přispívají k přenášení napětí. Dokonce je možno představit si i polyfunkční zapleteninu, která se může v síti vyskytnout.

Reálný vulkanizát obsahuje ještě další příměsi nevázané v síti. Jsou to jednak nezreagované složky vulkanizačního systému, dále nízkomolekulární reakční produkty vulkanizace a přísady přidávané k úpravě vlastností směsí – změkčovadla, plniva apod.

Aby bylo zachováno kaučukovité chování pryže, musí být řetězcy sítě dostatečně dlouhé.

Prvním používaným eleastomerem byl přírodní kaučuk a proto největší úsek vývoje procesu vulkanizace jakož i studie o mechanismech vulkanizace se uskutečnily právě s ním. Existují proto velmi obsáhlé poznatky o vulkanizačních systémech pro různé účely. Mnohé z nich jsou postupně překonávány novými poznatky, tak jak jsou vyvíjeny a uváděny na trh další gumárenské suroviny, zejména dokonalejší urychlovače vulkanizace.

V podstatě však zůstává vulkanizace jen zdokonalením původních metod zahřívání kaučuku se sírou, jež znamenaly převrat ve využití kaučuku a nástup jeho průmyslového zpracování. Je pozoruhodné, že přes veškerou snahu se dosud nepodařilo objevit jiné vulkanizační činidlo, které by dávalo lepší rovnováhu fyzikálních vlastností a chemických vlastností vulkanizátů než síra. Navíc je síra snadno dostupnou a poměrně levnou přísadou, takže se výhodně uplatňuje v průmyslovém měřítku (14).

Dienové kaučuky se sice mohou vulkanizovat celou řadou vulkanizačních činidel, a pro některé speciální účely se jich skutečně využívá, nejdůležitějším vulkanizačním činidlem však stále zůstává síra.

V průběhu vulkanizace dochází k následujícím změnám:

Dlouhé řetězce molekul kaučuku se sítují reakcemi s vulkanizačním činidlem za vzniku trojrozměrné sítě. Tyto reakce mění plastickou kaučukovou směs v pevný elastický výrobek.

Kaučuk ztrácí svou lepidlost, stává se nerozpustným v rozpouštědlech (pouze botná) a odolnějším proti degradačním účinkům tepla, světla a procesu stárnutí.

Vulkanizační systém se obvykle skládá z vulkanizačního činidla, urychlovače a aktivátoru. Nejdůležitější charakteristikou vznikající trojrozměrné sítě vulkanizátu je její hustota. Na vlastnosti vulkanizátu má dále vliv druh příčných vazeb a pravidelnost jejich rozmístění. Pevnost příčných vazeb s ohledem na jejich charakter je možno seřadit takto:

(10) uvádí, podle množství vázané síry rozlišujeme tři skupiny vulkanizátů:

Měkká pryž – obsahuje asi do 4 dsk síry. Výraz měkká pryž neoznačuje skutečnou tvrdost (běžné se vyrábějí měkké pryže v rozsahu tvrdostí 35 – 85 Sh), která závisí hlavně na obsahu a ztužujících schopnostech plniv. Označuje obsah síry, běžně kolem 2 dsk.

Polotvrdá pryž – (semiebonit) – obsahuje 12 – 25 dsk síry. Vulkanizát má kožovitý charakter a jeho použití je velmi omezené pro špatné mechanické vlastnosti.

Tvrdá pryž – obsahuje 25 – 47 dsk síry. Vulkanizát je velmi tvrdý (mimo rozsah tvrdosti Shore A), má nepatrnou tažnost a malou ohebnost, za tepla je tvrdá pryž částečně termoplastická. Neplněná tvrdá pryž se nazývá ebonit. Tvrdá pryž se používá hlavně v protikorozní ochraně (obklady nádrží, potrubí a čerpadel, akumulátorové nádoby) a v elektrotechnice jako izolační materiál.

#### 1.4.1 Chemie a mechanismus vulkanizace sírou

Vývoj vulkanizačních systému NR prošel několika etapami, které se vyznačovaly postupným snižováním obsahu síry z původních 20 dsk až na dnešní obsah asi 2 dsk, případně až na EV – systémy (účinné vulkanizační systémy) s velmi nízkým obsahem síry a na tzv. „bezsírové“ vulkanizační systémy. Tento vývoj byl umožněn objevením urychlovačů vulkanizace a jejich postupným zdokonalováním.

Zahříváním kaučuku se sírou vznikají příčné vazby a cyklické struktury následujícího typu:

V neurychleném a málo účinných systémech  $x$  je až 8 a vzniká mnoho cyklických struktur. V účinných systémech je  $x = 1$  nebo 2, s malým nebo žádným obsahem intramolekulárně vázané síry v cyklických strukturách. Celkové množství síry vázané v síti se obvykle označuje jako „koeficient vulkanizace“ a vyjadřuje se v dílech síry vázané na 100 dílů kaučuku. V NR jedna příčná vazba na každých 200 izoprenových jednotek dává dostatečně

zesíťovaný vulkanizát. Intramolekulárně vázaná síra (y) a nadbytečná síra v příčných vazbách (x) přispívá ke špatnému stárnutí pryže a neurychlené vulkanizaci. Z toho důvodu, a dále proto, že probíhá příliš pomalu, se již neurychlené vulkanizace nepoužívá (10).

Nejrozšířenějším způsobem vulkanizace je vulkanizace sírou urychlená organickým urychlovačem. Jako aktivátoru se používá kysličníku siřičnatého s kyselinou stearovou nebo zinečnatých solí mastných kyselin (mýdel), které jsou rozpustné v kaučuku.

Průběh vulkanizace závisí na řadě proměnných. Vliv má především druh používaného urychlovače a aktivátoru, koncentrace aktivátoru, urychlovače a síry, dále teplota vulkanizace, druh plniva a typ použitého kaučuku. Rychlost vulkanizace ovlivňují nekaučukové látky, které provázejí přírodní kaučuk. Pokud se nepoužijí TC kaučuky, je nutno počítat s tím, že mezi jednotlivými dodávkami určitého typu kaučuku se mohou projevit rozdíly v rychlosti vulkanizace. Ty je možno vyrovnat zásahy do skladby směsí. Obecně platí, že látky kyselého charakteru (organické kyseliny, retardéry, kanálové saze) mají tendenci zpomalovat průběh vulkanizace, zatímco alkalické prostředí (aminy, retortové saze) vulkanizaci urychluje. Při urychlené vulkanizaci se snižuje obsah polysulfidických vazeb.

#### 1.4.2 Vulkanizace a struktura pryže

Struktura vulkanizátu závisí na podmínkách vulkanizace, tj. vulkanizační době a teplotě, povaze urychlovače, váhovém poměru urychlovače k síře a na přítomnosti aktivátorů, jako je např. kysličník zinečnatý a kyselina stearová. Na struktuře vulkanizátu pak závisí jeho fyzikální vlastnosti a chování při stárnutí.

Většina dnes běžných vulkanizačních systémů obsahuje buď elementární síru v kombinaci s urychlovačem, kterým bývá buď nějaký tiol, bisulfid nebo sulfonamid, nebo se používá donoru síry, jako např. tetrametyltiuramdisulfidu či ditiobis – morfolínu. V obou případech



se jako aktivátorů používá kysličníku zinečnatého a vyšší karbonové kyseliny. Za stejným účelem se přidávají často také zásadité sloučeniny dusíku (13).

Síťováním kaučuku sírovými vulkanizačními systémy vznikají tři základní typy příčných vazeb, a to mono-, di- a polysulfidické. Kromě toho jsou hlavní řetězce modifikovány mono- a disulfidickými skupinami, dále konjugovanými dienovými a trienovými skupinami a zavěšenými sírovými řetězci, zakončenými zbytky urychlovače.

Celková koncentrace příčných vazeb je důležitá pro většinu fyzikálních vlastností jako např. pevnost v tahu, relaxaci napětí, kříp nebo trvalou deformaci. Důležité jsou i vzájemné poměry různých typů příčných vazeb (mono-, di- a poly- sulfidických). Modifikace hlavního řetězce mají vliv zejména na oxidovatelnost vulkanizátu a jeho schopnost krystalizovat při nízkých teplotách.

V kaučukovém uhlovodíku NR jsou reaktivními místy vodíky vázané na uhlících nacházejících se v sousedství dvojně vazby, tedy nikoliv samotné dvojně vazby.

Zvýšením koncentrace urychlovače při současném snížení koncentrace síry klesá ve vulkanizátu obsah polysulfidických vazeb a vzrůstá tak obsah mono- a disulfidických vazeb. Vzhledem k tomu, že energie jednotlivých druhů vazeb jsou různé, jsou vulkanizáty s nižším poměrných zastoupením polysulfidických vazeb obecně stálejší jak proti vlivům zvýšených teplot, tak proti vlivům korozního prostředí.

Není tedy lhostejné, jakými příčnými vazbami jsou řetězce polymeru spojeny do souvislé sítě. Nejde však jen o jejich pevnost, ale také o funkčnost a vzájemné rozmístění. Zvyšováním koncentrace vulkanizačního činidla, účinnosti vulkanizačního systému a doby vulkanizace vzrůstá síťová hustota. S tím je spojena změna řady vlastností pryže. Charakteristickou vlastností je pevnost v tahu. Při zvyšování obsahu vázané síry pevnost pryže nejprve vzrůstá. V oblasti měkké pryže, tj. při obsahu vázané síry 0,5 – 4 dsk, nastává první maximum pevnosti. Další zvyšování obsahu síry vede k poklesu pevnosti, minimum je asi při 8 – 15 dsk vázané síry. Při obsahu vázané síry 15 – 25 dsk nastává opět strmý vzrůst pevnosti. Dostáváme se do oblasti tvrdé pryže s vulkanizačním koeficientem

25 – 47. Při obsahu vázané síry 47 dsk, tj. 32 %, se dosahuje druhého maxima pevnosti na úrovni asi 70 MPa.

### 1.4.3 Vulkanizace jako tepelný proces

Vulkanizace kaučukové směsi je velmi složitým tepelným procesem a to z následujících důvodů:

1. Kaučukové směsi jsou poměrně špatnými vodiči tepla, takže ohřev vnitřních vrstev je pomalý.
2. rychlost vulkanizace závisí na teplotě, přičemž aktivační energie v širším rozsahu teplot není konstantní.
3. Předtím, než začne síťování, projevuje se indukční perioda, která závisí nejen na složení směsi (druhu kaučuku, plnění, změkčovačce, druhu a obsahu vulkanizačních přísad), ale také na tepelné historii směsi.
4. Reakce je mírně tepelně zabarvená, výrazněji se projevuje exotermní průběh při vulkanizaci tvrdé pryže.
5. Některé výrobky jsou složeny z různých materiálů o nesterjných tepelných charakteristikách (např. pneumatiky, dopravní pásy, systémy pryž – kov).
6. Uvnitř objemných výrobků vulkanizace ještě dosti dlouho pokračuje, i když se stále menší rychlostí, při jejich chladnutí po skončení vulkanizačního cyklu.

Při technické vulkanizaci tlustostěnných výrobků jsou teploty proměnlivé, nesterjné pro různé jejich části a v důsledku toho se dostává různý stupeň vulkanizace. Jedním z nejdůležitějších případů použití tepelných výpočtů proto je odhad stupně vulkanizace. Vypočte-li se tepelná historie v určitém bodě pryže, stupeň vulkanizace se dostane z vulkanizačních charakteristik směsi. Je třeba zvážít každou teplotu podle její účinnosti na rychlost vulkanizace a integrovat podle času (10).

Kaučukové směsi jsou poměrně špatnými vodiči tepla, proto povrchové vrstvy tlustostěnných výrobků bývají často značně převulkanizovány (stovky %), má-li se dosáhnout potřebného stupně vulkanizace uprostřed výrobku. Z toho důvodu se někdy používá směsí s odstupňovanými rychlostmi vulkanizace, aby vnitřní vrstvy z rychleji vulkanizující směsi dosáhly požadovaného stupně vulkanizace v kratší době a povrchové vrstvy z pomaleji vulkanizující směsi tak byly chráněny proti převulkanizování. Tím se celková doba vulkanizace zkrátí, ale doba potřebná pro prohřátí směsi se prakticky nezmění (10).

Jiným způsobem řešení u některých druhů výrobků je použití technologie vstřikování kaučukové směsi, která je v plastikační jednotce předehřáta na teplotu blízkou teplotě vulkanizace. Doba ohřevu směsi ve formě vstřikovacího stroje se tím podstatně zkracuje a proces vulkanizace se výrazně intenzifikuje. Dále je možný vysokofrekvenční předehřev kaučukových směsí, probíhající v celém objemu.

U některých tepelných procesů je jejich průběh komplikován uvolněním nebo pohlcením tepla při fyzikálních nebo chemických jevech. Typickým příkladem je silně exotermní vulkanizace tvrdé pryže ( $Q = 920 \text{ kJ/kg}$ ). Nemá-li dojít při vulkanizaci tlustostěnných výrobků z tvrdé pryže k značnému vzrůstu teploty, který může způsobit až explozivní rozklad vnitřních částí, je třeba takové výrobky vulkanizovat spíše při nízkých teplotách. Rozhodující význam pro potlačení vývinu tepla při vulkanizaci tvrdé pryže má druh a množství plniva. Nejnáchylnější k přehřátí a tepelné destrukci je neplněná tvrdá pryž – ebonit. Proto se při výrobě kvalitní tvrdé pryže někdy postupuje tak, že se připraví ebonitový prach, který pak slouží jako palivo do směsí (10).

Na rychlost prohřátí nebo ochlazení má vliv řada faktorů, z nichž nejdůležitější je rozdíl teplot mezi prostředím a vnitřkem výrobku. Dále jsou to tepelné parametry materiálu výrobku, vlastnosti prostředí (materiál formy, vlastnosti teplonosného média, případně rychlost jeho proudění) a podmínky styku výrobku s prostředím, ve kterém vulkanizace probíhá. Řada těchto parametrů je určena konkrétními podmínkami výroby, jiné lze

v určitých mezích měnit. Zde jsou skryty značné rezervy zvýšení produktivity práce a často i zlepšení kvality výrobků.

#### 1.4.4 Základní faktory procesu vulkanizace

Základní technologické faktory, které ovlivňují proces vulkanizace jsou:

- povaha prostředí
- teplota vulkanizace
- doba vulkanizace
- tlak na povrch vulkanizovaného výrobku
- podmínky ohřevu

Prostředí, ve kterém vulkanizace probíhá ovlivňuje samotný proces a do určité míry může ovlivnit vlastnosti pryže, hlavně však její povrch.

Jako vulkanizační prostředí se uplatňuje:

nasycená vodní pára, přehřátá pára, horká voda, horký vzduch, horké inertní plyny, fluidní lože, eutektické taveniny solí, roztavené slitiny kovů, glykoly a materiál kovové formy.

Při volné vulkanizaci se nejčastěji používá nasycená vodní pára (o tlaku 0,2 až 0,5 MPa), neboť má řadu předností:

zabezpečuje vysoký koeficient přestupu tepla,

nemá nepříznivý vliv na kaučuk,

teplota se snadno reguluje změnou tlaku.

Přehřátá vodní pára se používá méně často, hlavně tehdy, je-li třeba odstranit nepříznivý vliv kondenzátu na povrchový vzhled výrobků.

### 1.4.5 Teplota vulkanizace

Většina kaučukových směsí se vulkanizuje při teplotách 130 – 160 °C. Jsou však případy, kdy vulkanizace probíhá při mnohem nižších teplotách (s použitím ultraurychlovačů i pod 100 °C) nebo naopak při vyšších teplotách, zvláště u výrobků nevelkých rozměrů z kaučuků odolávajících reverzi.

Vysoké teploty se nedoporučují v následujících případech:

- Při vulkanizaci směsí z NR nebo IR (pokud není vulkanizační systém k tomu účelu přizpůsoben), neboť tyto eleastomery snadno podléhají oxidační degradaci a jsou tedy velmi citlivé k přivulkanizování.
- Při vulkanizaci výrobků velkých rozměrů, kdy je obtížné zabezpečit rovnoměrný projev a zabránit převulkanizaci povrchových vrstev.
- U kombinovaných výrobků pryž – textil, kdy některé druhy vláken (hlavně z celulózy) by podléhaly zvýšené oxidaci a snížila by se jejich pevnost.

Při vulkanizaci pryžových výrobků menších rozměrů ze syntetických kaučuků lze použít teplot vulkanizace kolem 200 °C, přičemž se proces podstatně urychlí, přitom se uspoří urychlovače vulkanizace a vlastnosti pryže zůstanou v podstatě neovlivněny. Vysokých teplot vulkanizace se s výhodou využívá zvláště u plynulé vulkanizace vytlačovaných profilů a u technologie vstřikování (10).

### 1.4.6 Doba vulkanizace

Doba vulkanizace bývá od desítek sekund do několika hodin. Kromě složení směsi má na dobu vulkanizace vliv teplota vulkanizace a rozměry výrobku, jakož i způsob ohřevu a povaha vulkanizačního prostředí.

### 1.4.7 Vliv tlaku při vulkanizaci

Působením tlaku a teploty směsi při lisování tekou, přičemž vyplňují prostor formy a dostávají její tvar. Použití tlaků je nezbytné také z toho důvodu, aby výlisek byl monolitní. To je zvláště důležité u vrstvených výrobků, připravovaných konfekcí. Je-li tlak nízký (např. při malém objemu přípravy v dutině formy) uvolňují se zahříváním těkavé podíly a plyny, takže vznikají porézní výrobky. Tlak je proto nutno zabezpečit jak v indukční periodě vulkanizace, kdy se výrobek tvaruje, tak v průběhu vulkanizace, až do okamžiku, kdy je dosaženo takové síťové hustoty pryže, při které je již pevnost pryže a pevnost spojení jednotlivých částí dostatečná. Tím se zabrání porušení pryže účinkem vnitřního tlaku plynů, které se uvolňují po odstranění vnějšího tlaku (10).

Při výrobě vrstvených pryžových výrobků má značný význam vytvoření pevného spoje mezi vrstvami. Zvýšení tlaku jakož i teploty urychluje rozvoj spojení vrstev v důsledku zvětšení plastických deformací. Tok kaučukových směsí a jejich pronikání do sousedních vrstev je možný do té doby, dokud e ještě nevytvořil větší počet příčných vazeb mezi molekulami kaučuku. Proto se oba procesy intenzivně rozvíjejí v indukční periodě vulkanizace a mohou být urychleny zvýšením lisovacího tlaku. Zvýšení teploty snižuje viskozitu, urychluje tok a vzájemnou difuzi kaučukových směsí, současně však zkracuje indukční periodu a dobu efektivního působení tlaku. Je proto třeba volit optimální parametry, tak aby v časovém úseku daném těmito parametry bylo dosaženo vyplnění dutiny formy bez vzniku defektů, tj. vnějších i vnitřních nedolisků.

Tlak při lisování má vliv nejen na objem lisovaného materiálu, ale i na vlastnosti vulkanizátů. Vysokými tlaky při vulkanizaci se zvyšuje hustota, tvrdost a modul vulkanizátu, snižuje se bobtnání. To ukazuje na zhuštěnější a fyzikálně stejnoměrnější pryže zvýšené kvality, bez pórů a trhlin.

Při značném zvýšení tlaků se zvětšuje rychlost vulkanizace v důsledku zvýšení hustoty a tím i počtu reagujících skupin v objemové jednotce. Experimentálně bylo zjištěno, že

zvýšení tlaku z 6,9 na 690 MPa má stejný vliv na rychlost vulkanizace jako zvýšení teploty o 5,5 °C.

Zvýšení lisovacího tlaku při vulkanizaci vrstvených výrobků zvětšuje dynamickou pevnost spoje a skutečnou plochu spoje (10).

#### **1.4.8 Způsoby vulkanizace**

Při výrobě technické pryže se používá téměř všech známých způsobů vulkanizace. Největší význam má vulkanizace za tepla.

##### **Vulkanizace za atmosférického tlaku**

Diskontinuální vulkanizace ve vanách. Tímto způsobem se vulkanizují kaučukové obklady nádraží o velkém obsahu. Jsou-li rozměry nádrže tak velké, že se nádrž nevejde do vulkanizačního kotle, vulkanizuje se tak, že se vloží do otevřené vany naplněné roztokem chloridu vápenatého a roztok se zahřívá na teplotu 106 až 108 °C.

##### **Kontinuální vulkanizace v komorách**

Kontinuální vulkanizace pogumovaného textilu za tepla se provádí ve válečkových komorách se třemi odděleními. V prvním oddělení se textil ohřívá na teplotou vulkanizace, v druhém, které je největší, probíhá vulkanizace při přesně nastavené a udržované teplotě a ve třetím, které se nevyhřívá, textil se ovívá vzduchem a tím se ochladí natolik, že e při navíjení do rolí nepřivulkanizuje. Ohříváče jsou umístěny ve zvláštních zařízeních mimo komoru. Ohřátý vzduch se přivádí do komory ventilátory. Aby distribuce ohřátého vzduchu byla stejnoměrná, jsou ventilátor také přímo v komoře. Topná soustava je vybavena tepelnými regulátory. Aby se textil vulkanizoval stejnoměrně, musí se navíjet konstantní lineární rychlostí. Před každým přerušením práce v komoře se na konec vulkanizované tkaniny připevní zaváděcí textil nebo pás, který postupně naplní celou komoru, takže zavedení nového kusu při opětovném zahájení práce nečiní potíže.

##### **Ohřívání vulkanizovaného pogumovaného textilu infračervenými paprsky**

Zařízením vybaveným tepelnými zářiči lze dosáhnout stejnoměrného tepelného pole s teplotou ve vulkanizačním pásmu 180 až 210 °C, přičemž se využije přes 80 % zářivé

energie. Vulkanizace trvá 10 až 30 vteřin, podle toho, jaký druh pogumovaného textilu vulkanizujeme. Rychlost kontinuální vulkanizace pogumovaného textilu činí 7,5 až 30 m/min. Při průchozí rychlosti textilu 20 m/min lze v takovém zařízení zvulkanizovat za den až 27 000 m (11).

### **Vulkanizace pod tlakem vulkanizačního média**

Diskontinuální vulkanizace volně uložených výrobků v kotlích.

Přerušované vulkanizace volně uložených výrobků v kotlích pod tlakem vulkanizačního média se používá tam, kde nehrozí nebezpečí, že s výrobky teplem zdeformují, a kde příliš nezáleží na tom, jak bude vypadat povrch vulkanizátu, nebo tam, kde se vulkanizát ještě dále opracovává a povrchově upravuje (výrobky z tvrdé pryže). Typickým příkladem tohoto způsobu vulkanizace je vulkanizování duší pro fotbalové míče.

Diskontinuální vulkanizace chráněných výrobků v kotlích.

Tohoto způsobu se používá všude tam, kde je zapotřebí zabránit přímého působení páry a kondenzátu na vulkanizovaný výrobek a vyloučit jejich nepříznivý vliv na vzhled výrobků. Jako ochranného materiálu se používá klouzku, kovových obkladů a textilních bandáží. Tímto způsobem se vulkanizují tepelné součásti složitých tvarů, trubky a šňůry. Desky z tvrdé pryže se před vulkanizací pečlivě pokrývají tenkými olověnými fóliemi. Poněvadž kaučuková směs, jež při zahřívání měkne, může změnit tvar, bandážují se textilními bandážemi. Bandážování zároveň také zabraňuje slepování při vulkanizaci, a protože bandáž do jisté míry i lisuje, jednotlivé vrstvy se lépe spojí. Tohoto způsobu se používá při vulkanizaci vinutých výrobků, tlustých tyčí, hadic, pryžových obkladů válců apod., jakož i při vulkanizaci pogumovaného textilu a desek pro technické účely.

Diskontinuální vulkanizace párou, přiváděnou dovnitř výrobku.

Vulkanizace převodem páry dovnitř předrobku se používá při výrobě některých druhů hadic a při pogumování velkých nádrží, jako železničních cisteren, dávkovačů atd. Nádrž se v takovém případě stává tlakovou nádobou, a musí proto vyhovovat příslušným bezpečnostním předpisům.

Kontinuální vulkanizace v komorách pod tlakem vulkanizačního média se prakticky dosud neprovádí, ačkoliv zajímavých návrhů v tomto směru se objevila již řada. Podstata navrhovaných řešení záleží v tom, že se předrobek, uložený v recích nebo na vozících,



pohybuje v kruhové otevřené nebo uzavřené komoře. Do příslušných oddělení komory se přivádí pod tlakem ohřátý vzduch nebo pára. Největší překážkou realizace podobných návrhů je nevyřešená konstrukce uzávěrů v místech, kde se komora plní a vyprazdňuje (11).

### **Vulkanizace za zvýšeného tlaku**

Diskontinuální vulkanizace ve formách – v kotlích a v autoklávech

Dle (11) ještě donedávna hodně rozšířené, používá se dnes již jen v ojedinělých případech, když pro příliš velké rozměry forem nelze k vulkanizaci použít lisu. Do forem se buď vstříkuje kaučuková směs na vstřikovacím stroji, nebo se do nich vkládají předvýrobky. Aby se formy neotvíraly, když se směs teplem rozpíná, jsou opatřeny zámkem takzvané formy se zámkem nebo se upínají do svěráků (kovových rámu s klínovým nebo šroubovým uzávěrem). Přednost se dává vulkanizaci v autoklávech, protože je pohodlnější.

Diskontinuální vulkanizace v lisech.

Vulkanizace v lisech – ať už ve formách nebo bez forem, přímo na deskách lisu – je ve výrobě technické pryže rozšířena nejvíce. Vulkanizační lisy se rozlišují podle velikosti desek, podle počtu lisovacích prostorů mezi deskami (etáží) a podle konstrukčních znaků.

Základní podmínkou normálního provozu lisů je stejnoměrné vyhřívání desek. Proto se kanálky pro průchod páry nebo přehřáté vody rozmísťují tak, aby se nosič tepla musel pohybovat po klikaté dráze. Jsou-li kanálky rozmístěny nesprávně, prochází nosič tepla nejkratší cestou a nevyhřívá povrch desek stejnoměrně, takže stupeň vulkanizace jednotlivých částí výrobku není pak stejný. Vznik vodního filmu kondenzátu při parním ohřevu, usazování solí a hromadění vzduchu v kanálcích topných desek vedou ke snížení teploty povrchu desek, někdy velmi nerovnoměrnému. Výhodnější je desky vyhřívát přehřátou vodou. Vyhřátí desek čtyřetážového lisu o velikosti 600 x 600 mm ze 30 na 144 °C trvá tak 18 až 20 minut. K ohřevu desek lze použít i elektrického proudu, doba počátečního ohřevu je však při tom poněkud delší (až 50 minut při sevřených deskách, a když je lis otevřen, až 55 minut). Odporové články pro elektrické vyhřívání desek se zhotovují navíjením spirály na porcelánové nebo jiné izolátory. Zdlouhavost a nestejnomyšernost konvekčního ohřevu, charakteristické pro takové články, lze odstranit

použitím konstrukcí, u nichž se vyvíjené teplo přenáší na povrch desek dotykem. U lisů je vždy velmi výhodné používat tepelně izolačních pláštů (11).

Diskontinuální vulkanizace ve speciálních vulkanizačních lisech.

Výroba stejného druhu ve velkých sériích, specializace lisů, zavádění zařízení usnadňujících přemísťování těžkých forem, urychlování obsluhy forem a automatizace jejich práce – to vše vede v vývoji nových typů lisovacího zařízení. Používá se lisů s formami upevněnými na deskách lisů se svisle posuvnými a otočnými stolky atd. V českých gumárnách se hodně používá lisů s částečně výsuvnými formami tzv. skříňového typu. Dolní polovina takové formy má sadu vyměnitelných lisovacích dutin a připevňuje se k desce pomocí vodících úhelníků. Vysouvání usnadňují ocelové kuličky o průměru 3 až 4 mm. Forma se sice nemůže vysunout z lisu celá, vzdálenost je však dosti velká, aby se výlisky daly pohodlně vyjmout a forma znovu naplnit. Horní polovina formy nemá lisovací dutinu a připevňuje se také pomocí úhelníků, vysouvá se však jen kvůli očištění od výlisků. K vedení obou polovin formy při zavírání slouží vodící kolíky a pouzdra(11).

Kontinuální vulkanizace v bubnových lisech.

Pryžové desky a podlahoviny, pogumovaný textil, gumotextilní desky, ploché řemeny i dopravní pásy lze plynule vulkanizovat na otáčejícím se bubnu při zvýšeném tlaku. Lis má dutý buben o průměru 1 až 1,5 m, opásaný do 2/3 obvodu nekonečným ocelovým pásem, který běží ještě přes tři vodící válce. Vulkanizovaný materiál se zavádí mezi povrch bubnu a pás. Jeden vodící válec lze hydraulickým zařízením posouvat od bubnu, čímž se pás napíná a tlačí na buben. Buben i pás se pohybují stejnou rychlostí a zároveň s nimi se pohybuje i materiál, mezi ně zavedený. Ocelový pás má tloušťku 0,8 až 1,2 mm a zatížení až 100 t. Místo něho se mnohdy používá speciálního pletiva z tenkého ocelového drátu, opatřeného po obou stranách nánosem z teplovzdorné kaučukové směsi.

Při vulkanizaci se deska ohřívá průchodem předehřívací komoru, kde změkne a stane se plastickou. Musí-li být materiál napnut, zařadí se za komorou bubny, které se otáčejí poněkud pomaleji než vulkanizační buben. Tím se dosáhne potřebného napnutí pásu. Napnutím ocelového pásu, které způsobuje hnací buben, vzniká radiální kompresní tlak řádově 5 až 10 kg/cm<sup>2</sup>. Spotřeba energie přitom činí 4 až 8 ks. Vulkanizační buben se vytápí párou nebo elektřinou (11).

Kontinuální vulkanizace ve vulkanizačních tunelech.

Kontinuální vulkanizace ve formách, které se pohybují ve vulkanizačním stroji, umožňuje lépe organizovat vulkanizační proces a zařadit jej do výrobního proudu.

Způsoby ohřevu forem. Při kontinuální vulkanizaci ve formách pohybujících se v tunelu, musí se ohřát a potřebnou teplotu buď vzduch v tunelu, nebo jednotlivé formy, nebo jejich obsah. Vzduch v tunelu se hořívá odporovými články nebo ohříváči vytápěnými parou. Jednotlivé formy lze ohřívát několikerým způsobem, a to:

Elektrickým vytápěním odporových článků, umístěných ve stěnách formy. Odporové články vybavené kluznými dotyky, lze napájet ze světlic, instalovaných v tunelu stroje,

Indukovanými proudy, vznikajícími v kovu forem, jsou-li umístěny ve střídavém vysokofrekvenčním poli. Proto se musí formy umísťovat uvnitř solenoidu, napájeného střídavým proudem.

V počáteční fázi vulkanizace kaučuková směs měkne, změkklá se vtlačuje do mikroskopických pórů kovové formy a přivulkanizovává se k ní. Aby se tomu zabránilo, surové předrobky se zaprašují (klouzkem nebo grafitem) nebo se lisovací dutiny forem natírají roztoky, které po odpaření utvoří na povrchu vulkanizovaného polotovaru film, izolující jej od formy. Zaprašování klouzkem, grafitem nebo pryžovým práškem se používá při vulkanizaci desek (materiálu na mazací pryž), hnacích řemenů, dopravních pásů a dutých výrobků. Výrobky složitých tvarů se nesmějí zaprašovat, protože vlivem značných přesunů materiálu při lisování mohou ve směsi vzniknout záhyby, uvnitř zaprášené, které se pak na hotovém výrobku projeví jako povrchové trhliny. K natírání se používá slabého (3 až 4 %ního) roztoku thiosíranu sodného, draselného mýdla, kombinovaných mazadel z thiosíranu sodného a draselného mýdla, jakož i siloxanových pryskyřic ve formě vodné emulze. Formy se musí natírat horké, a to buď štětcem, nebo rozprašováním roztoku stlačeným vzduchem. Formy lze plnit až po odpaření vody z mazadla. Ukládají-li se formy na desky lisu, nutno dbát toho, aby desky byly zatíženy stejně, protože jinak se křiví(11).

Surové předrobky se ve formách zalisovávají postupně. Nejprve se lisují za nízkého tlaku, a jakmile se směs ve formě dobře rozdělí, začne se lisovat vysokým tlakem. Výhodné je

používat opakovaného zalisování, při kterém se postupuje tak, že se po prvním zalisování lis mírně pootevře (odvzdušní), a potom se desky znovu sevřou. Přitom unikne z dutiny formy vzduch, který tam ještě zbyl, i se vzniklými těkavými zplodinami a přebytkem směsi, jejíž objem se mezitím rozehrátím zvětšil. Opakovaným zalisováním se zvyšuje pevnost vzájemného spojení jednotlivých konstrukčních prvků výlisku. Provádí se jak za nízkého, tak i za vysokého tlaku, vždy však pouze v počáteční fázi vulkanizace, dokud je kaučuková směs ještě schopna téci. Na výsledném výrobku nenalezneme promáčkliny, póry ani jiné závady, které se jinak vyskytují u výlisků, když ve formě byl vzduch nebo ve směsi těkavé látky, nebo když textil zůstal při lisování vlhký. Opakované zalisování je nezbytnou složkou automatického řízení vulkanizace. Jak se forma zaplňuje směsí, záleží na druhu a teplotě formy i směsi a na rychlosti lisování. Velmi důležitá je rozpínavost směsi při zahřívání. Stlačeného vzduchu se používá i ke stahování výrobků s jader formy. Známý je také způsob stahování výrobků vstřikováním vody mezi pryžový výrobek a horké jádro. Pára, vznikající odpařováním vody, výrobek nafoukne a ten se pak snadno sejme (12).

## 2 PRAKTICKÁ ČÁST

U pryžových výrobků se během zpracování vlivem technologie výroby nevyskytuje stejná teplota ve všech místech průřezu výrobku, tudíž dochází k odlišnému stupni vulkanizace a tím k dosažení odlišných mechanických vlastností. Cílem této práce je tedy otestování vlastností vybraných hyperelastických materiálů v jednoosé a dvojosé napjatosti, určení charakteristiky průběhu závislosti napětí na poměrné deformaci pro jednotlivé materiály, jejich popisu a srovnání pro různé parametry vulkanizace tj. pro různý stupeň zvulkanizování směsi.

Pro experimentální část byly použity 4 druhy běžných směsí využívajících se v gumárenském průmyslu k výrobě pneumatik. Směsi jsou s následujícím označením A1031, T4632, T778 a T5656, pod tímto označením byly také vedeny po celou dobu zkoušek.

### 2.1 Návrh metody

Vzorky gumárenských směsí byly zvulkanizovány dle stanovených parametrů pro vulkanizaci tak, aby bylo dosaženo třech různých stupňů vulkanizace (90, 80 a 70 %), dále byly podrobeny jednoosému a dvojosému namáhání a tyto odlišné způsoby silového působení byly srovnány mezi sebou z hlediska dosažené pevnosti v závislosti na poměrném protažení.

#### 2.1.1 Jednoosá napjatost

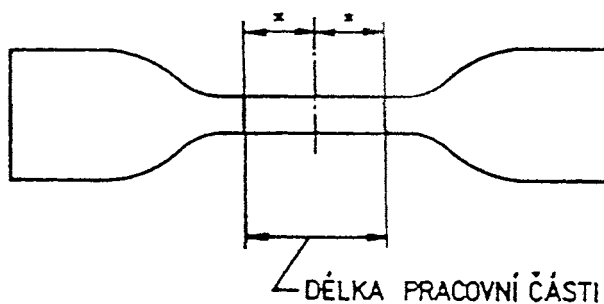
##### *Podstata zkoušky*

Zatěžovací tahová zkouška byla prováděna dle příslušné normy ČSN ISO 37 na trhacím stroji. Standardní zkušební tělesa tvaru oboustranných lopatek byla protahována v trhacím stroji konstantní rychlostí v upínacích čelistech. Odečítaly se hodnoty síly a prodloužení, potřebné k hodnocení požadovaných charakteristik protahovaných zkušebních těles v průběhu jejich bezporuchového protahování a v okamžiku přetržení. (6)

### **Zkušební tělesa**

Jako zkušební tělesa bylo použito pět druhů materiálů tvořených vulkanizovanou kaučukovou směsí. Každý druh pryže byl zastoupen pěti zkušebními vzorky ve tvaru oboustranných lopatek. (Obr. 4.)

Standardní tloušťka zúžené části byla u všech vzorků přibližně 1 mm a délka pracovní části 25 mm. Ostatní rozměry lopatek jsou dány sekacím nožem typ 1 uvedeným v normě.



Obr. 4. Zkušební těleso tvaru oboustranné lopatky

### **Zkušební zařízení**

#### **Vysekávací a vyřezávací nože**

Všechny vysekávací a vyřezávací nože odpovídaly ISO 4661-1. (6)

#### **Tloušťkoměr**

Přístroj pro měření tloušťky zkušebních těles tvaru oboustranných lopatek odpovídal požadavkům metody A v ISO 4648:1991. (6)

#### **Trhací stroj**

Trhací stroj vyhovoval požadavkům ISO 5893:1993. (6)

### ***Počet zkušebních těles***

Každý druh materiálu byl zastoupen počtem pěti zkušebních těles.

### ***Postup zkoušky***

Přístrojem byla změřena tloušťka každého vzorku na třech místech, z čehož byla vyhodnocena průměrná tloušťka vzorku a vypočítaný obsah průřezu.

Zkušební těleso bylo vloženo do trhacího stroje tak, aby bylo zabezpečeno symetrické upnutí rovnoběžných částí lopatek a aby byl tah rozložen rovnoměrně na příčný průřez tělesa. Na zkušební těleso byl připevněn mechanismus průtahoměru. Poté byl spuštěn chod stroje a průběžně se zaznamenávaly změny pracovní délky zkušební tělesa a síly po celou dobu zkoušky s přesností  $\pm 2\%$ , jak je požadováno pro účely vyhodnocení.

Jmenovitá rychlost příčnicku s pohyblivou upínací čelistí byla 500 mm/min. U žádného tělesa nedošlo k přetržení mimo pracovní část.

### ***Zkušební teplota***

Zkouška probíhala ve všech případech při laboratorní teplotě.

### ***Zpracování naměřených dat***

Naměřená data byla snímána počítačem. Příslušným programem byla graficky vyhodnocena závislost napětí na protažení pro každý materiál. Program dále změnil hodnoty napětí při poměrném protažení 50%, 100%, 200%, 300%, hodnoty pevnosti a tažnosti při přetržení a sloupce hodnot závislosti silového působení na protažení pro každý materiál. Tyto závislosti jsem přepočítal na hodnoty závislosti napětí na poměrné deformaci, dle rovnic:

$$\sigma = \frac{F}{s} [MPa], \quad (12)$$

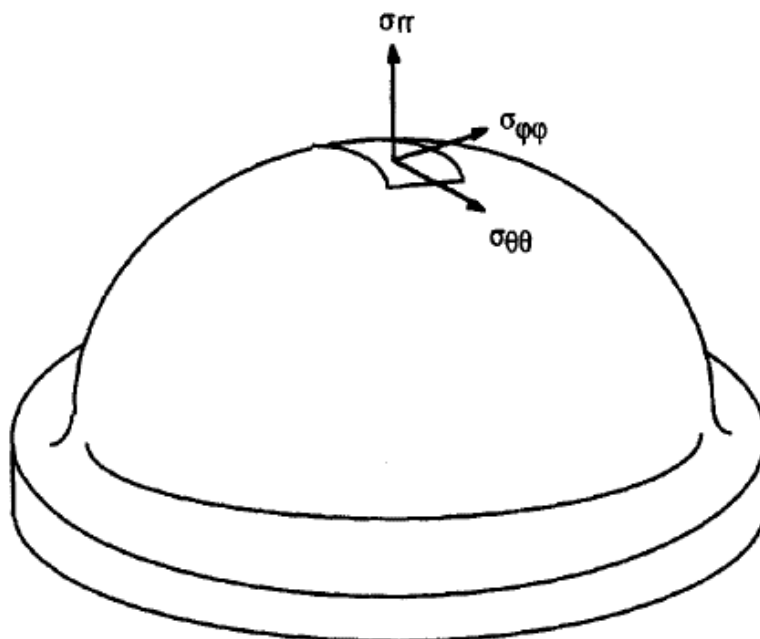
$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0}, \quad (13)$$

kde  $F$  je zatěžovací síla,  $s$  je plocha průřezu pracovní části,  $L$  je délka pracovní části tělesa při protažení a  $L_0$  je délka pracovní části tělesa před deformací.

### 2.1.2 Dvojosá napjatost

#### *Podstata zkoušky*

Zkouška pro simulaci dvojosé napjatosti byla prováděna dle (16) obr 5. Standardní zkušební tělesa pro tento druh namáhání jsou tvaru uvedeného na obr 6. byla protahována ve dvou osách namáhání díky tlakovému vzduchu vháněnému pod zkušební těleso. Odečítaly se hodnoty tlaku dosaženého pod vzorkem a k němu příslušná délka a poloměr sledovaného fragmentu plochy promítnutého do roviny ve které byl vzorek digitálně snímán. Z těchto hodnot byly následně vypočteny požadované charakteristiky zkušebních těles v průběhu jejich dvojosého protahování.



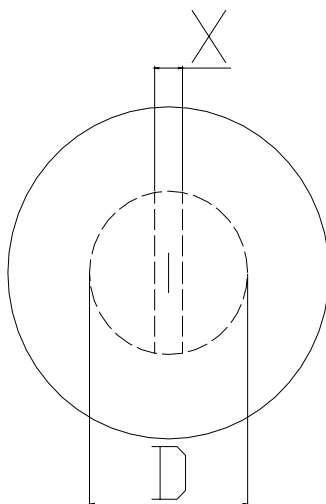
Obr. 5. Zkušební těleso kruhového tvaru při zkoušce

#### *Zkušební tělesa*



Jako zkušební tělesa bylo použito kruhových vzorků s orýsováním pro přesné zjištění deformace. (Obr. 6.) Průměr nafukované části D byl 50 mm, velikost úseku pro zjištění deformace byla  $X=10$  mm.

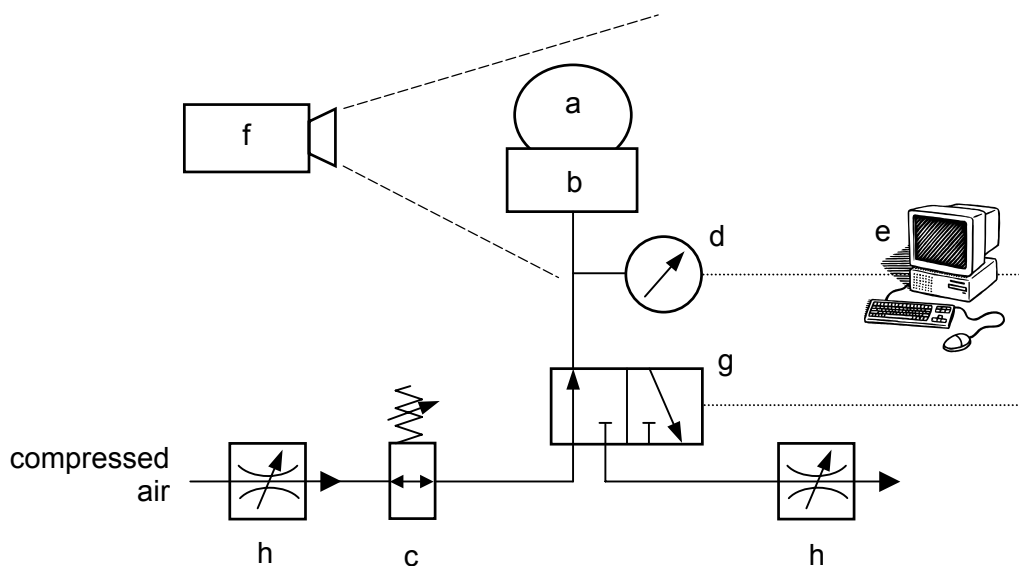
Standardní tloušťka byla u všech vzorků 1,2 mm.



Obr. 6. Zkušební těleso kruhového tvaru s orýsováním (čárkovaně)

### **Zkušební zařízení**

Je tvořeno zařízením pro úpravu stlačeného vzduchu, vstupním ventilem (h), regulátorem tlaku (c), přírubou pro uchycení vzorku (b), tlakoměrem (d) pro přesné určení dosaženého zatížení a digitálním snímáním (f) (v našem případě digitální fotoaparát s frekvencí snímání 2 /s ).(obr 7.)



Obr. 7. Schéma zkušebního zařízení pro dvojosý tah

Dále je nutné pro následné vyhodnocení digitálních snímků PC a příslušný software.

### ***Postup zkoušky***

Zkušební tělesa byly vystříženy do požadovaného tvaru který umožňoval snadné a dostatečně pevné upnutí na přístroj a na povrch zkušebních těles byl orýsován sledovaný úsek .

Zkušební těleso bylo vloženo do upínací příruby stroje tak, aby bylo zabezpečeno symetrické upnutí dle orýsování a také správná orientace sledovaného useku vzhledem k digitálnímu snímači. Poté byl spuštěn chod stroje a průběžně se zaznamenávaly změny rozměrů způsobené zvyšujícím se tlakem na digitální fotoaparát.

### ***Zkušební teplota***

Zkouška probíhala ve všech případech při laboratorní teplotě.

### ***Zpracování naměřených dat***

Naměřená data byla snímána digitálním fotoaparátem. Z těchto digitálních snímků byla zjišťována velikost prodloužení měřeného úseku (oblouku) a poloměr tohoto oblouku. Za pomoci příslušného software byla graficky vyhodnocena závislost napětí na protažení pro každý materiál.

$$\sigma = \frac{p \cdot r \cdot \lambda^2}{2e} [MPa] \quad (14)$$

$$\lambda = \frac{L}{L_0} \quad (15)$$

kde  $p$  je tlak uvnitř vzorku,  $r$  je poloměr pracovní části,  $e$  je tloušťka zkušební vzorku,  $L$  je délka pracovní části tělesa při protažení a  $L_0$  je délka pracovní části tělesa před deformací.

## 2.2 Příprava vzorků

Směsi byly získány ze skladů firmy Barum Continental v předpřipraveném stavu, pro zjištění přesných podmínek pro různé stupně vulkanizace byla zpracována vulkanizační křivka pro každý materiál (viz. příloha P25), z ní bylo následně stanoveno jaký čas pro danou teplotu vulkanizace je nutno pro z vulkanizování vzorku. Pro teplotu vulkanizace 160 °C byly zjištěny následující časy.

směs	procento vulkanizace	čas
A1031	70%	7m15s
	80%	8m45s
	90%	10m7s
T4632	70%	6m30s
	80%	7m33s
	90%	8m35s
T778	70%	8m51s
	80%	6m33s
	90%	7m12s
T5656	70%	5m00s
	80%	5m39s
	90%	6m19s

Tab. 1. Parametry vulkanizace směsí

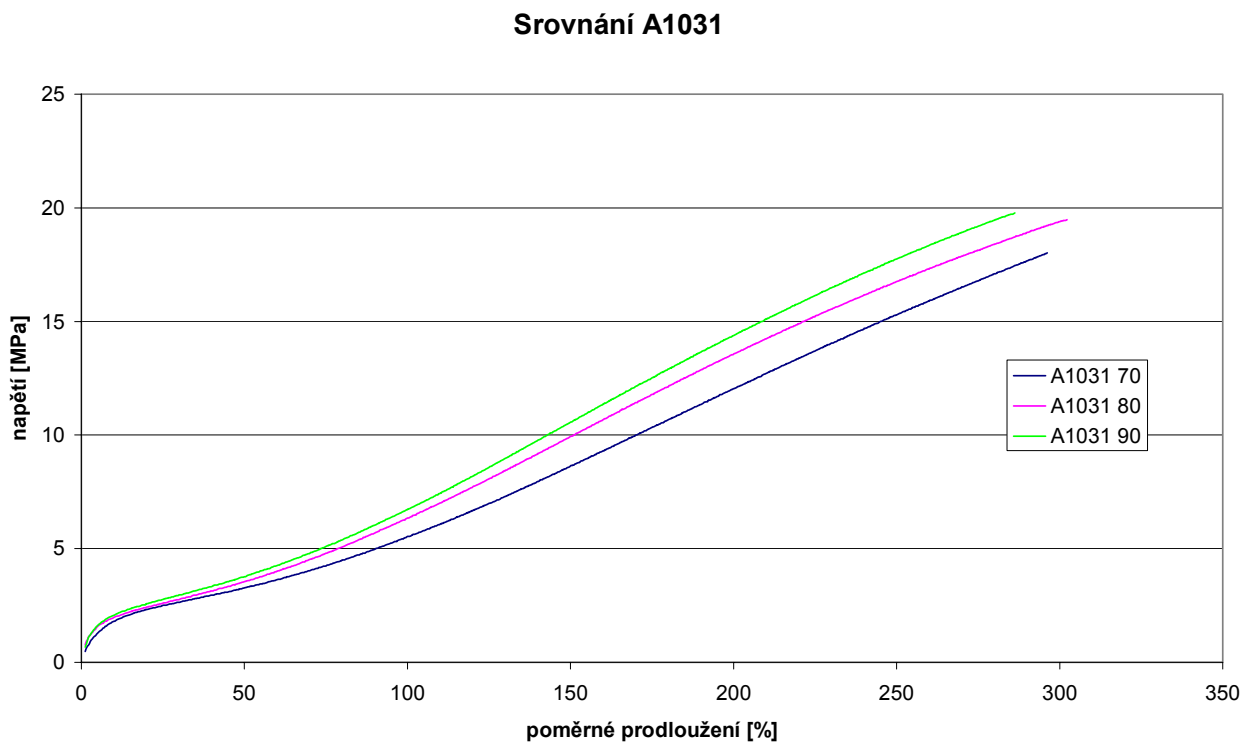
Dále byly směsi zpracovány na kalandru na požadovanou tloušťku 1,2 mm pro dobré vyplnění formy pro normalizované vzorky (tloušťka 1mm). Poté byly ze směsí oddělováno vždy přesné množství aby došlo k dokonalému vyplnění formy. Vzorky byly z vulkanizovány dle parametrů uvedených v Tab.1. Z takto získaných polotovarů již požadovaného stupně vulkanizace byly vysekávány (pro tahovou zkoušku) případně vystřihávány (pro dvojosý tah) normalizované vzorky.

## 2.3 Experiment (výsledky)

### 2.3.1 Jednoosý tah

Průběhy experimentální závislosti napětí na poměrné deformaci pro jednotlivé materiály jsou uvedeny na Obr. 8. – 11. Konkrétní závislosti naměřené pro daný stupeň vulkanizace jsou uvedeny v příloze P1 – P12.

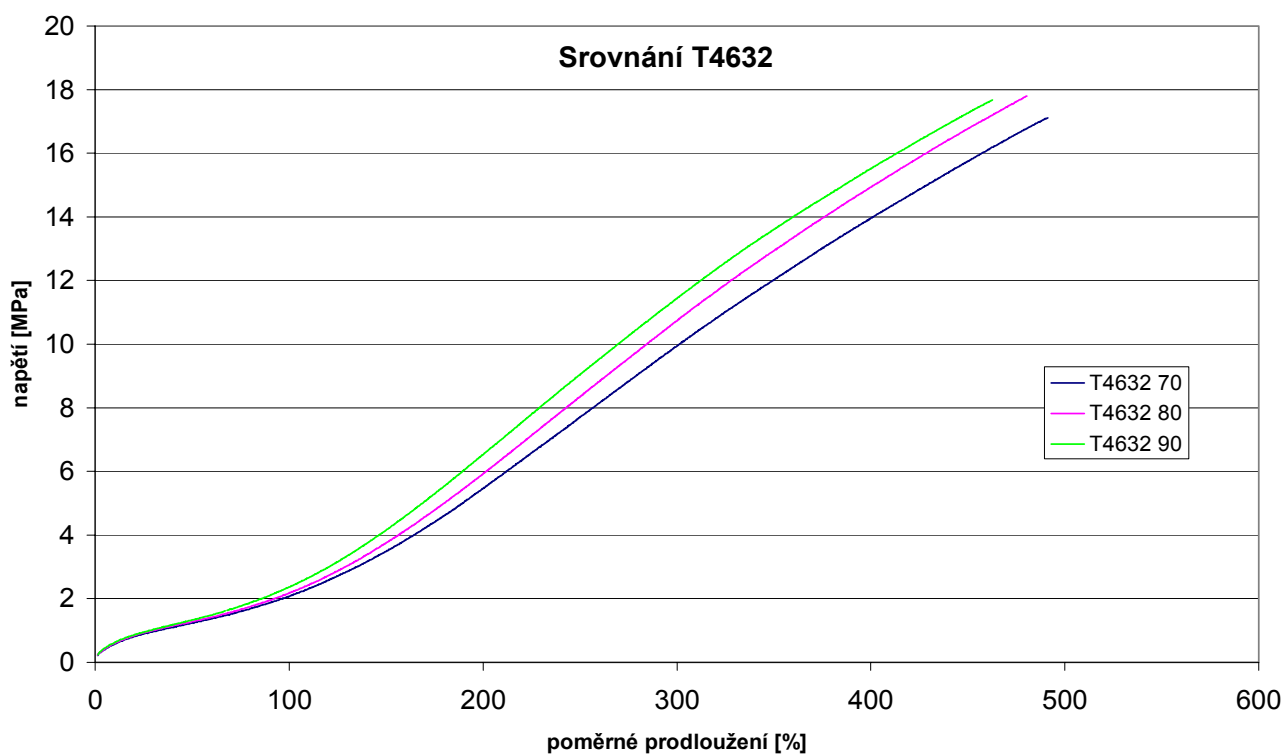
#### *Materiál A1031*



Obr. 8. Srovnání závislostí napětí na poměrné deformaci pro materiál A1031

Za pomoci regresní křivky byl vyhodnocen charakteristický průběh pro každé procento vulkanizace směsi A1031, srovnání těchto charakteristických průběhů je uvedeno na obr. 8.

### ***Materiál T4632***

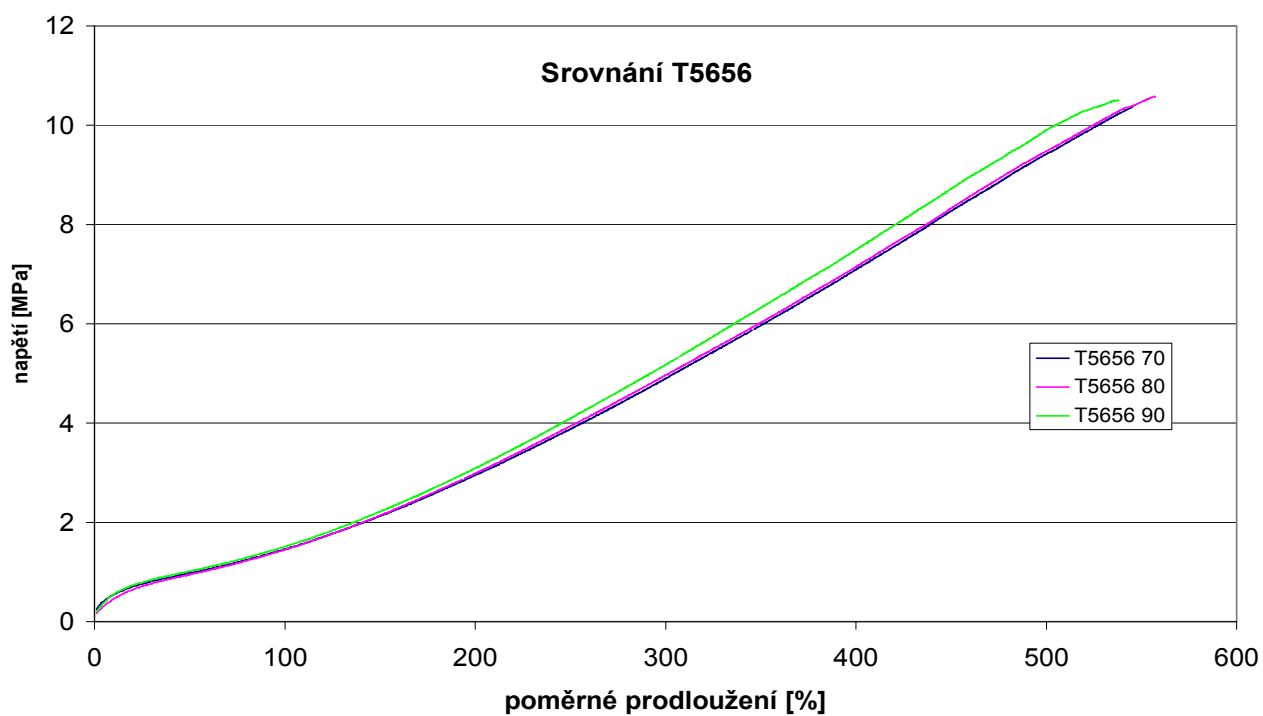


Obr. 9. Srovnání závislostí napětí na poměrné deformaci pro materiál T4632

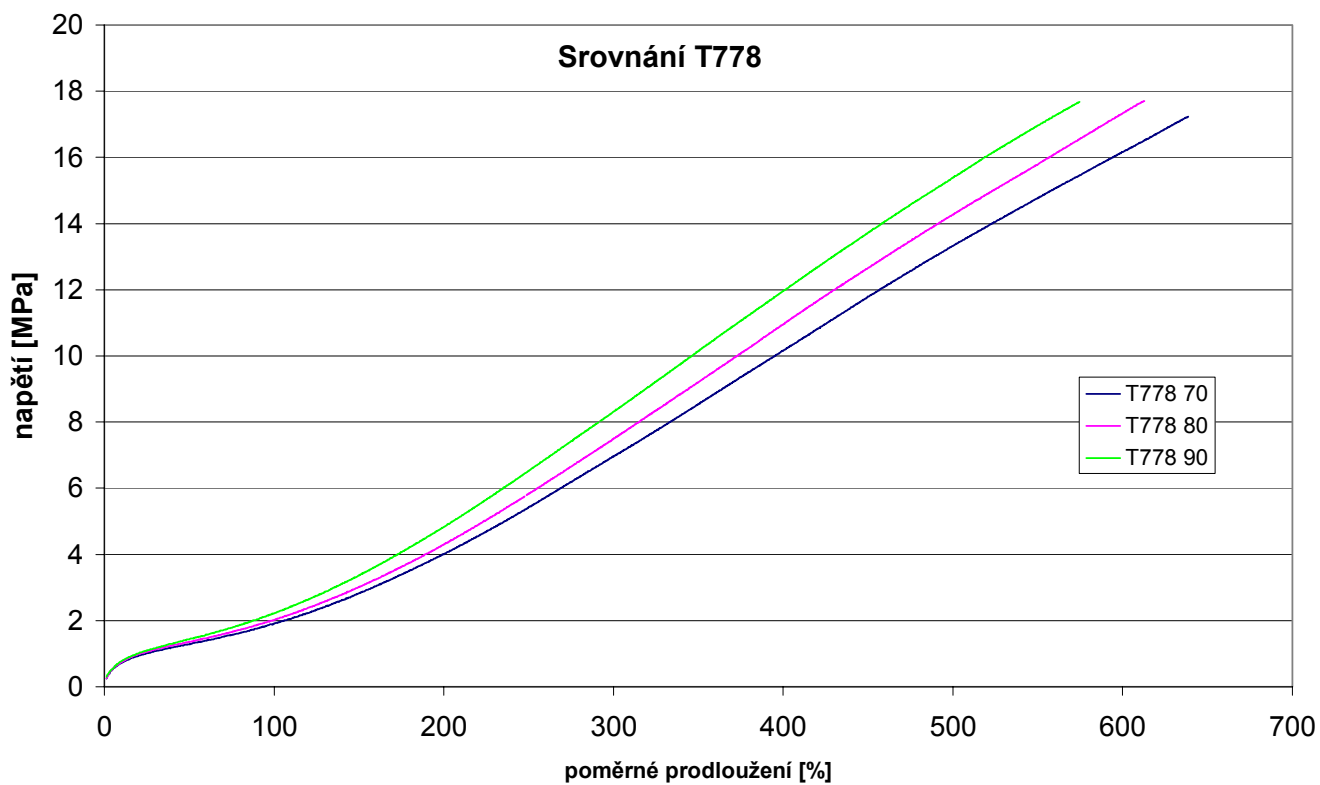
Za pomoci regresní křivky byl vyhodnocen charakteristický průběh pro každé procento vulkanizace směsi T4632, srovnání charakteristických průběhů je uvedeno na obr. 9.

### ***Materiál T5656***

Za pomoci regresní křivky byl vyhodnocen charakteristický průběh pro každé procento vulkanizace směsi T5656, srovnání charakteristických průběhů je uvedeno na obr. 10.



Obr. 10. Srovnání závislosti napětí na poměrné deformaci pro materiál T5656

**Materiál T778**

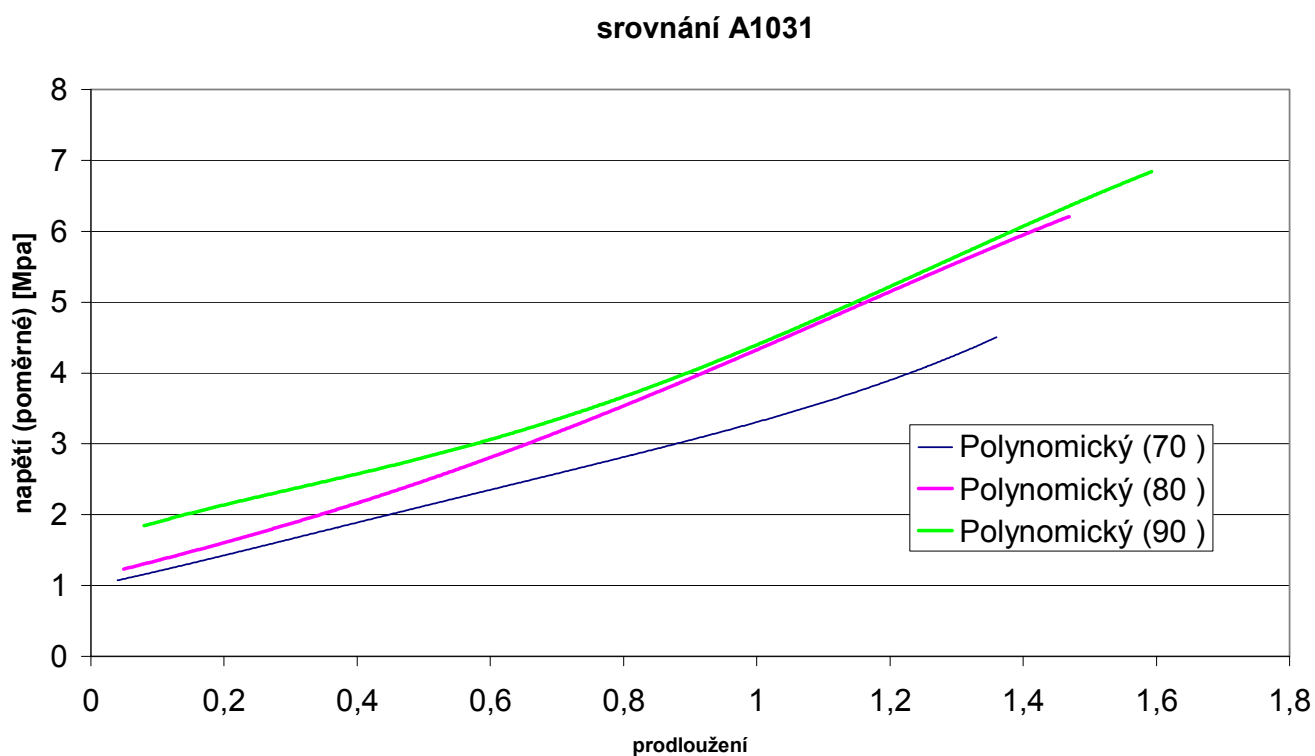
Obr. 11. Srovnání závislosti napětí na poměrné deformaci pro materiál T778

Za pomoci regresní křivky byl vyhodnocen charakteristický průběh pro každé procento vulkanizace směsi T778, srovnání charakteristických průběhů je uvedeno na obr. 11.

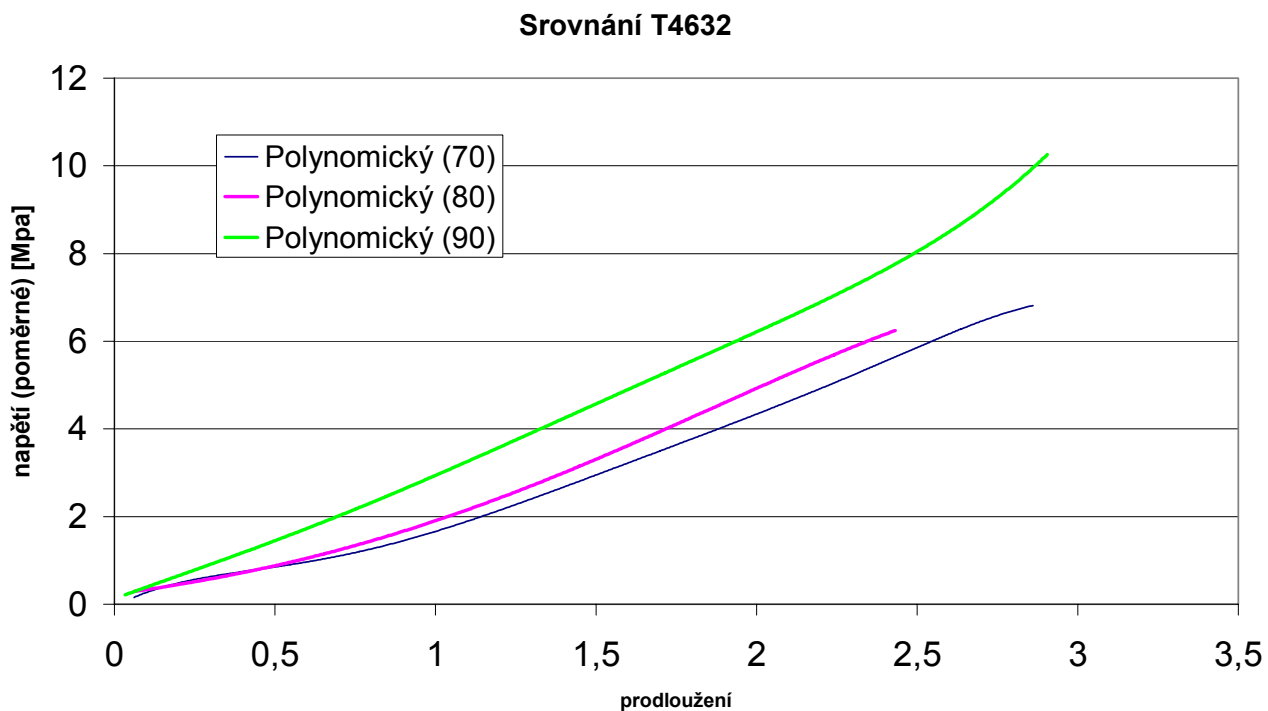
### 2.3.2 Dvojosý tah

Průběhy experimentální závislosti napětí vztaženého na aktuální průřez na prodloužení pro jednotlivé materiály jsou uvedeny na Obr. 12. – 14. Další závislosti zmiňované v 2.1.2 jsou uvedeny jako příloha P13 – P24.

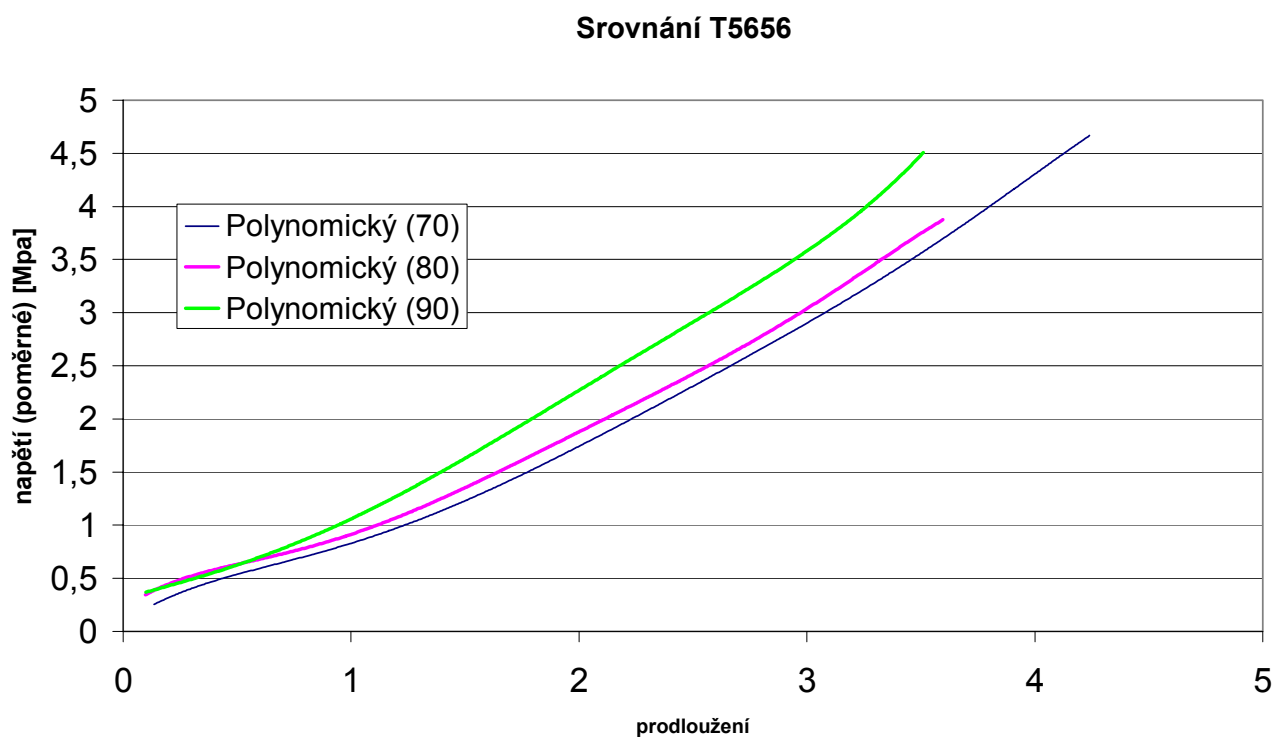
#### *Materiál A1031*



Obr. 12. Srovnání závislosti napětí na prodloužení pro materiál A1031

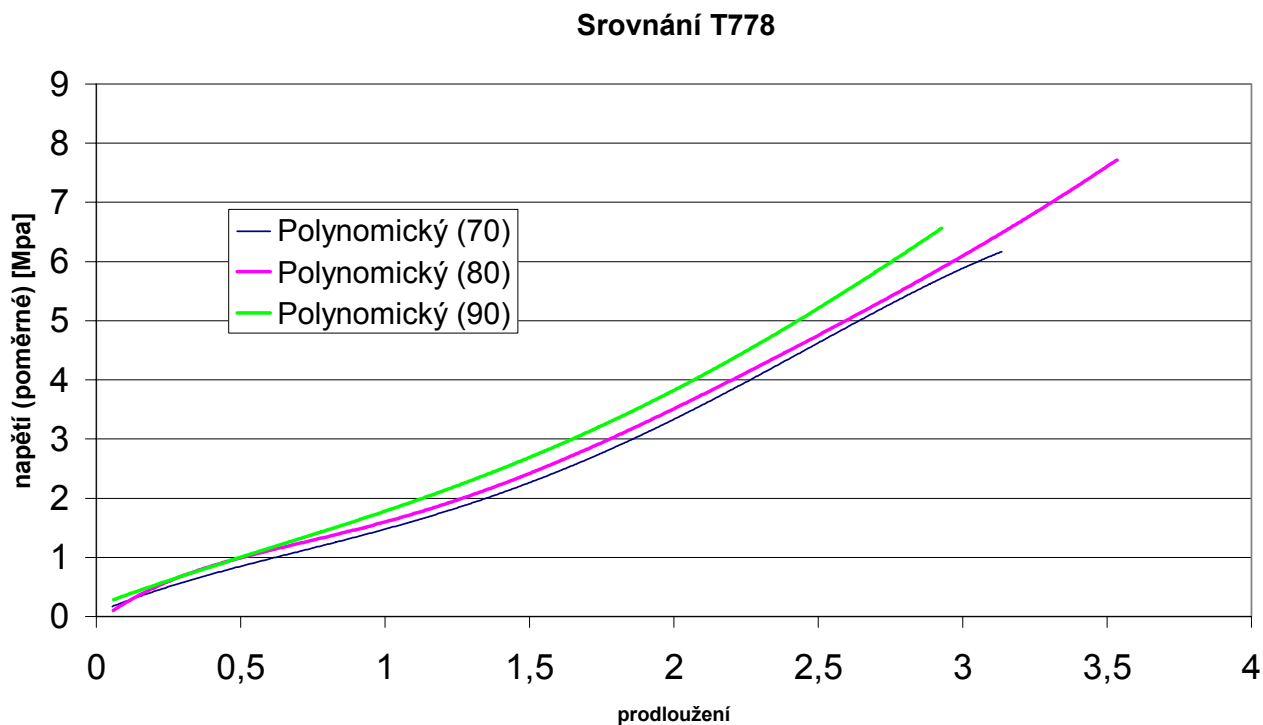
**Materiál T4632**

Obr. 13. Srovnání závislosti napětí na prodloužení pro materiál T4632



Obr. 14. Srovnání závislosti napětí na prodloužení pro materiál T5656





Obr. 15. Srovnání závislosti napětí na prodloužení pro materiál T788

## 2.4 Vyhodnocení výsledků (diskuze)

Materiál A1031 vykazuje zdatnou tendenci zvyšování hodnoty odpovídajícího napětí resp. tuhosti při přibližně stejné tažnosti pro zvyšující se stupeň vulkanizace. Tato tendence je velmi patrná ze závislosti pro jednoosý tah, ve dvojosém tahu dochází pro 80 % a 90% vulkanizace k mírnému překryvu křivek, nicméně při srovnání s 70% vulkanizací je tato tendence opět dobře patrná. Byly zjištěny následující hodnoty.

Tab 2. Materiál A1031 v jednoosém tahu - srovnání relativní hodnoty napětí pro dané protažení při různém stupni vulkanizace:

protažení [%]		
100	stupeň vulkanizace [%]	napětí [%]
	90	100
	80	94,6
200	70	81,7
	stupeň vulkanizace [%]	napětí [%]
	90	100
250	80	94
	70	83
	stupeň vulkanizace [%]	napětí [%]
250	90	100
	80	94,4
	70	86,4

Tab 3. Materiál A1031 ve dvojosém tahu - srovnání relativní hodnoty napětí pro dané protažení při různém stupni vulkanizace :

protažení [%]		
150	stupeň vulkanizace [%]	napětí [%]
	90	100
	80	76,7
200	70	71,7
	stupeň vulkanizace [%]	napětí [%]
	90	100
200	80	90
	70	68,4

Materiál T4632 vykazuje znatelnou tendenci zvyšování hodnoty odpovídajícího napětí resp. tuhosti materiálu při přibližně stejné tažnosti pro zvyšující se stupeň vulkanizace. Tato tendence je velmi patrná ze závislosti pro jednoosý tah, ve dvojosém tahu se také velmi znatelně projevuje zejména pro 90% vulkanizaci, kde je zvýšení mechanických vlastností velmi výrazné. Byly zjištěny následující hodnoty.

Tab 4. Materiál T4632 v jednoosém tahu - srovnání relativní hodnoty napětí pro dané protažení při různém stupni vulkanizace:

protažení [%]		
200	stupeň vulkanizace [%]	napětí [%]
	90	100
	80	90,8
400	stupeň vulkanizace [%]	napětí [%]
	90	100
	80	96,3
450	stupeň vulkanizace [%]	napětí [%]
	90	100
	80	97,2
	70	91,2

Tab 5. Materiál T4632 ve dvojosém tahu - srovnání relativní hodnoty napětí pro dané protažení při různém stupni vulkanizace:

protažení [%]		
200	stupeň vulkanizace [%]	napětí [%]
	90	100
	80	60
300	stupeň vulkanizace [%]	napětí [%]
	90	100
	80	74,4
	70	60,7

Materiál T5656 také vykazuje tendenci zvyšování hodnoty odpovídajícího napětí resp. tuhosti při přibližně stejné tažnosti pro zvyšující se stupeň vulkanizace. Tato tendence není příliš patrná ze srovnání 70% a 80% vulkanizace, ať už pro jednoosý či dvojosý tah. Velmi znatelné zvýšení pevnosti však vykazuje směs s 90% vulkanizace, a to jak pro jednoosé namáhání tak zejména pro dvojosé. Byly zjištěny následující hodnoty.

Tab 6. Materiál T5656 v jednoosém tahu - srovnání relativní hodnoty napětí pro dané protažení při různém stupni vulkanizace:

protažení [%]		
200	stupeň vulkanizace [%]	napětí [%]
	90	100
	80	96,1
400	70	95
	stupeň vulkanizace [%]	napětí [%]
	90	100
500	80	95
	70	94
	stupeň vulkanizace [%]	napětí [%]
500	90	100
	80	94,7
	70	93,9

Tab 7. Materiál T5656 ve dvojosém tahu - srovnání relativní hodnoty napětí pro dané protažení při různém stupni vulkanizace:

protažení [%]		
200	stupeň vulkanizace [%]	napětí [%]
	90	100
	80	96,1
300	70	84,3
	stupeň vulkanizace [%]	napětí [%]
	90	100
300	80	80,7
	70	78,1

Materiál T778 také vykazuje výraznou tendenci zvyšování hodnoty odpovídajícího napětí resp. tuhosti při přibližně stejné tažnosti pro zvyšující se stupeň vulkanizace zejména pro jednoosé namáhání. Tato tendence není příliš výrazná pro dvojosý tah, avšak i zde se tato tendence objevuje. Byly zjištěny následující hodnoty.

Tab 8. Materiál T778 v jednoosém tahu - srovnání relativní hodnoty napětí pro dané protažení při různém stupni vulkanizace:

protažení [%]	stupeň vulkanizace [%]	
200	stupeň vulkanizace [%]	napětí [%]
	90	100
	80	88,7
400	stupeň vulkanizace [%]	napětí [%]
	90	100
	80	91,9
550	stupeň vulkanizace [%]	napětí [%]
	90	100
	80	93,2
	70	87,2

Tab 9. Materiál T778 ve dvojosém tahu - srovnání relativní hodnoty napětí pro dané protažení při různém stupni vulkanizace:

protažení [%]	stupeň vulkanizace [%]	
200	stupeň vulkanizace [%]	napětí [%]
	90	100
	80	90,6
400	stupeň vulkanizace [%]	napětí [%]
	90	100
	80	92,4
	70	90,2

## ZÁVĚR

V rámci diplomové práce byla provedena studie vlivu parametrů, respektive procenta vulkanizace na změnu mechanických vlastností elastomerních materiálů, konkrétně čtyřech různých gumárenských směsí využívajících se běžně v gumárenském průmyslu. Směsi s označením A1031 T4632 T5656 a T778 byly zvulkanizovány při různých podmínkách a tím bylo dosaženo různé procento zesíťování, čili různé procento vulkanizace. Pro každou směs byly stanoveny 3 stupně zvulkanizování, 70% 80 % a 90%. Tyto vzorky o různém stupni zesíťování byly podrobeny mechanickým zkouškám a to jednoosému tahu dle ISO 37 a dvojosému tahu který byl simulován metodou nafukování (Bubble Inflation Technique). Výsledky těchto dvou metody byly vyneseny do grafů závislosti napětí na poměrném prodloužení, případně napětí vztaženém na aktuální plochu a prodloužení. Byly zjištěny následující výsledky.

Materiál A1031 vykazuje znatelnou tendenci zvyšování pevnosti při přibližně stejné tažnosti pro zvyšující se stupeň vulkanizace. Tato tendence je velmi patrná ze závislosti pro jednoosý tah, ve dvojosém tahu dochází pro 80 % a 90% vulkanizace k mírnému překryvu křivek, nicméně při srovnání s 70% vulkanizací je tato tendence opět dobře patrná.

Materiál T4632 vykazuje opět znatelnou tendenci zvyšování pevnosti při přibližně stejné tažnosti pro zvyšující se stupeň vulkanizace. Tato tendence je velmi patrná ze závislosti pro jednoosý tah, ve dvojosém tahu se také velmi znatelně projevuje zejména pro 90% vulkanizaci, kde je zvýšení mechanických vlastností velmi výrazné.

Materiál T5656 také vykazuje tendenci zvyšování pevnosti při přibližně stejné tažnosti pro zvyšující se stupeň vulkanizace. Tato tendence není příliš patrná ze srovnání 70% a 80% vulkanizace, ať už pro jednoosý či dvojosý tah. Velmi znatelné zvýšení pevnosti však vykazuje směs s 90% vulkanizace, a to jak pro jednoosé namáhání tak zejména pro dvojosé.

Materiál T778 také vykazuje výraznou tendenci zvyšování pevnosti při přibližně stejné tažnosti pro zvyšující se stupeň vulkanizace zejména pro jednoosé namáhání. Tato tendence není příliš výrazná pro dvojosý tah, avšak i zde se tato tendence objevuje.

Při srovnání dvou různých způsobů namáhání lze též pozorovat výše konstatovaný trend. Se zvyšujícím se procentem vulkanizace směsi dochází ke zvyšování mechanických vlastností materiálů.

Z naměřených hodnot i z grafického zpracování lze zcela jednoznačně tvrdit, že předpokládaný vliv stupně vulkanizace gumárenských směsí na zvyšování únosného mechanického namáhání, ať již jednoosého či dvouosého, byl správný. Tudíž se stoupajícím procentem zesíťování struktury směsi stoupá i pevnost.

Byl zjištěn zcela jednoznačný trend závislosti mezi parametry vulkanizace (procentem vulkanizace) a mechanickými vlastnostmi gumárenských směsí, při výrobě se tento efekt zcela jistě projevuje vlivem nestejných teplot po tloušťce výrobku. Tento jev je nutno uvažovat a či jeho vliv je zanedbatelný, případně změna mechanických vlastností nehraje podstatnou roli při funkčnosti výrobku, je předmětem další studie vztahující se vždy ke konkrétnímu výrobku.

**SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ**

- (1) Ciesielski, A. *An Introduction to Rubber Technology*. Shawbury, UK: Rapra Technology Limited, 2000.
- (2) Gent, A., N. *Engineering with rubber*. Munich: Carl Hauser Verlag, 2001. 365s. ISBN 3-446-21403-8
- (3) Harper, Ch., A. *Handbook of plastics and elastomers*. New York, USA: McGraw-Hill, 1975. 1000s. ISBN 0-07-026681-6
- (4) Kohnke, P. *ANSYS – Theory reference*. Canonsburg, PA, USA: ANSYS, Inc., 1998. 965s.
- (5) Morton, M. *Rubber technology*. 2. vyd. New York, USA: Van Nostrand Reinhold, 1973. 603s.
- (6) ČSN ISO 37: *Pryž z vulkanizovaných nebo termoplastických kaučuků – Stanovení tahových vlastností*.
- (7) MSC Software. c 2004. [http://www.mscsoftware.com/assets/103\\_elat\\_paper.pdf](http://www.mscsoftware.com/assets/103_elat_paper.pdf)
- (8) ANSYS, Inc. C 2004. <http://ansys.net/ansys/papers/nonlinear/conflong-hyperel.pdf>
- (9) Jančík, M. *Zkoušení Hyperelastických materiálů*. Zlín: 2005, Technologická Fakulta, Bakalářská Práce
- (10) Špaček, J. *Technologie gumárenská a plastikářská II*. Brno : Rektorát vysokého učení technického v Brně, 1980
- (11) Franta I. *Gumárenská technologie I* Praha : Nakladatelství technické literatury, 1979. ISBN 04-618-79
- (12) Lepetov V.A. *Technická pryž* Praha : Nakladatelství technické literatury, 1963. ISBN 04-622-62
- (13) Kubík J. Zytka A. *Zkušební metody v gumárenství* Praha : Nakladatelství technické literatury, 1962. ISBN 04-618-62



- 
- (14) Schätz M. *Zkoušení kaučuků a plastických hmot I* Praha : Nakladatelství technické literatury, 1971. ISBN 05-100-71
  - (15) Smith L.P. *The language of Rubber*. London, UK Du Pont de Nemours International, 1993. ISBN 0 7506 1413 7
  - (16) Reuge N., Schmidt F. M. *Eleastomer Biaxial Characterization Using Bubble Inflation Technique*. Polymer engineering and science, March 2001, Vol. 41, No.3

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

$W$  je potenciál deformační energie

$I_i$  je deformační invarianta pro materiálové modely

$c_{ij}$  je materiálová konstanta

$E$  je počáteční modul pružnosti, v [MPa]

$\mu_i$  je materiálová konstanta

$\alpha_i$  je materiálová konstanta

$\lambda_i$  je poměrné protažení, v [%]

$\sigma_{ij}$  je napětí ve směru  $ij$ , v [MPa]

$E_{ij}$  je Lagrangeův deformační tenzor

$\varepsilon_i$  je poměrná deformace

$\delta$  je tažnost, v [%]

$L$  je délka pracovní části po protažení, v [mm]

$L_0$  je původní délka pracovní části, v [mm]

$F$  je zatěžovací síla, v [N]

$s$  je plocha průřezu pracovní části, v [mm<sup>2</sup>]

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

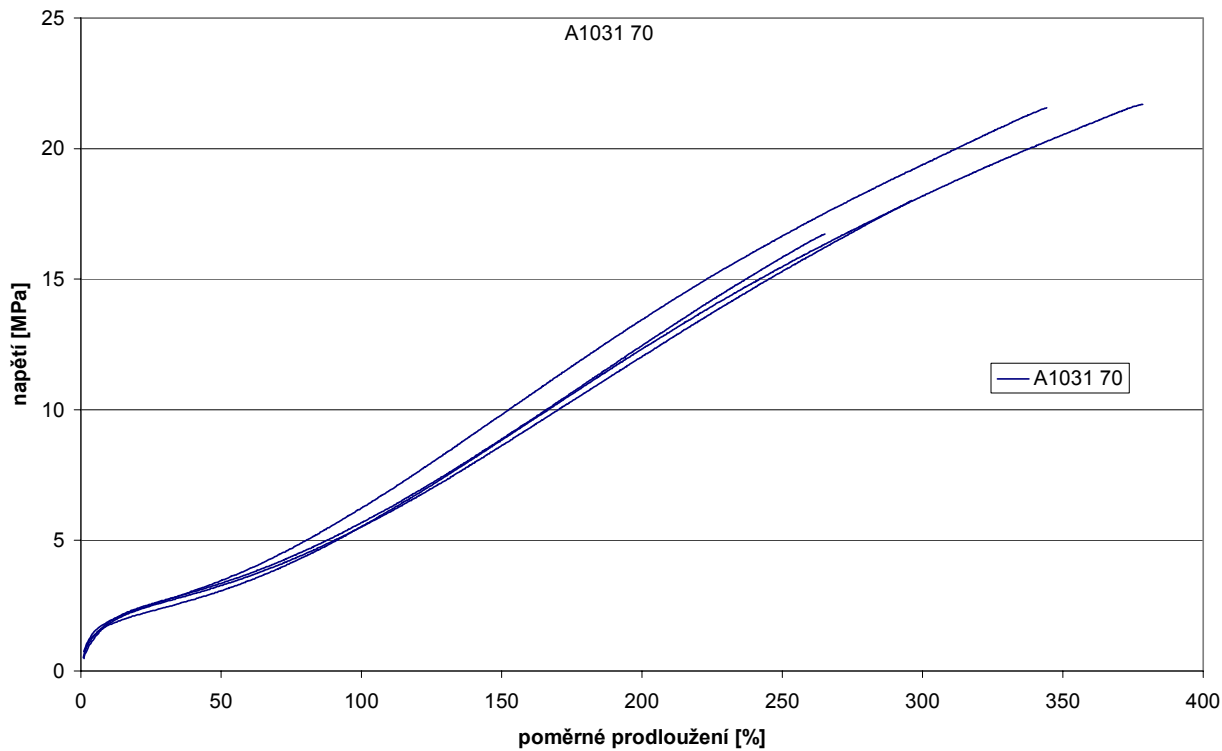
Obr. 1 Jednoosá napjatost .....	12
Obr. 2 Dvouosá napjatost.....	13
Obr. 3 Čistý smyk .....	14
Obr. 4 Zkušební těleso tvaru oboustranné lopatky .....	47
Obr. 5 Zkušební těleso kruhového tvaru při zkoušce .....	49
Obr. 6 Zkušební těleso kruhového tvaru s orýsováním (čárkovaně) .....	50
Obr. 7 Schéma zkušebního zařízení pro dvojosý tah.....	50
Obr. 8 Srovnání závislosti napětí na poměrné deformaci pro materiál A1031 .....	54
Obr. 9 Srovnání závislosti napětí na poměrné deformaci pro materiál T4632 .....	55
Obr. 10 Srovnání závislosti napětí na poměrné deformaci pro materiál T5656.....	56
Obr. 11 Srovnání závislosti napětí na poměrné deformaci pro materiál T778.....	56
Obr. 12 Srovnání závislosti napětí na prodloužení pro materiál A1031.....	57
Obr. 13 Srovnání závislosti napětí na prodloužení pro materiál T4632 .....	58
Obr. 14 Srovnání závislosti napětí na prodloužení pro materiál T5656.....	58
Obr. 15 Srovnání závislosti napětí na prodloužení pro materiál T5656.....	59

**SEZNAM TABULEK**

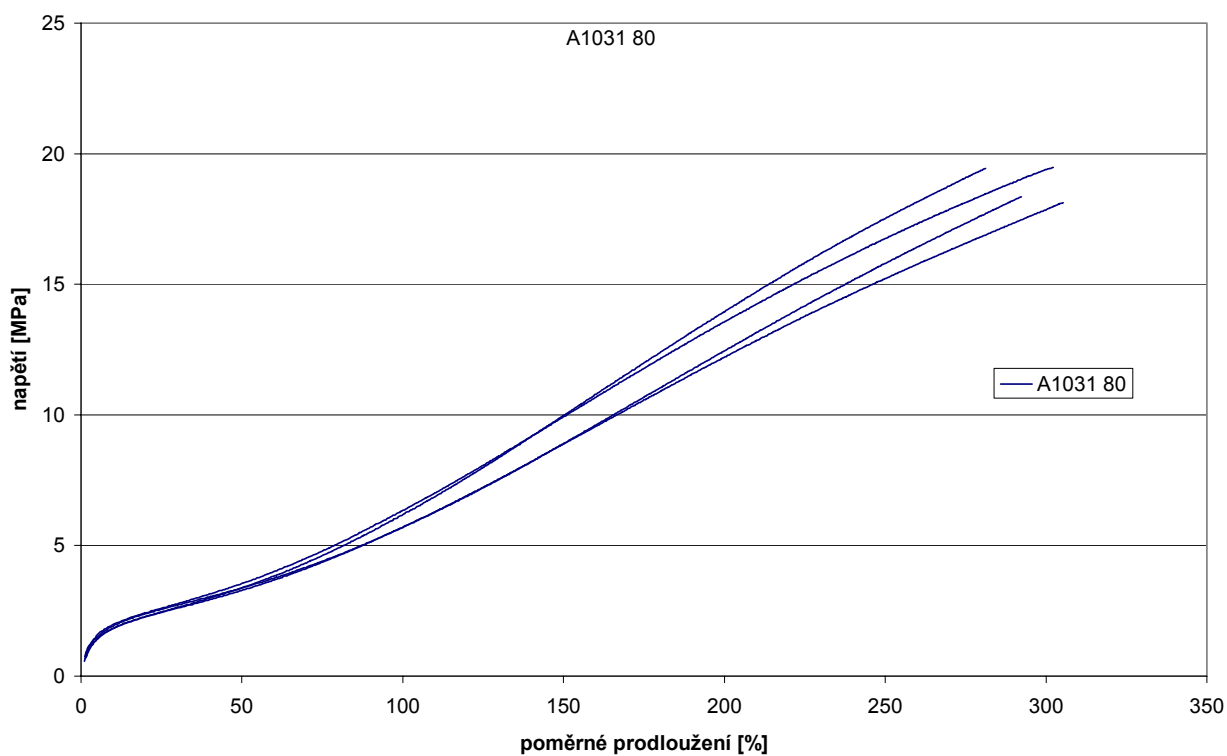
Tab. 1 Parametry vulkanizace směsí.....	26
Tab 2. Materiál A1031 v jednoosém tahu.....	72
Tab 3. Materiál A1031 ve dvojosém tahu.....	72
Tab 4. Materiál T4632 v jednoosém tahu.....	73
Tab 5. Materiál T4632 ve dvojosém tahu.....	73
Tab 6. Materiál T5656 v jednoosém tahu.....	74
Tab 7. Materiál T5656 ve dvojosém tahu.....	74
Tab 8. Materiál T778 v jednoosém tahu.....	75
Tab 9. Materiál T778 ve dvojosém tahu.....	75

## SEZNAM PŘÍLOH

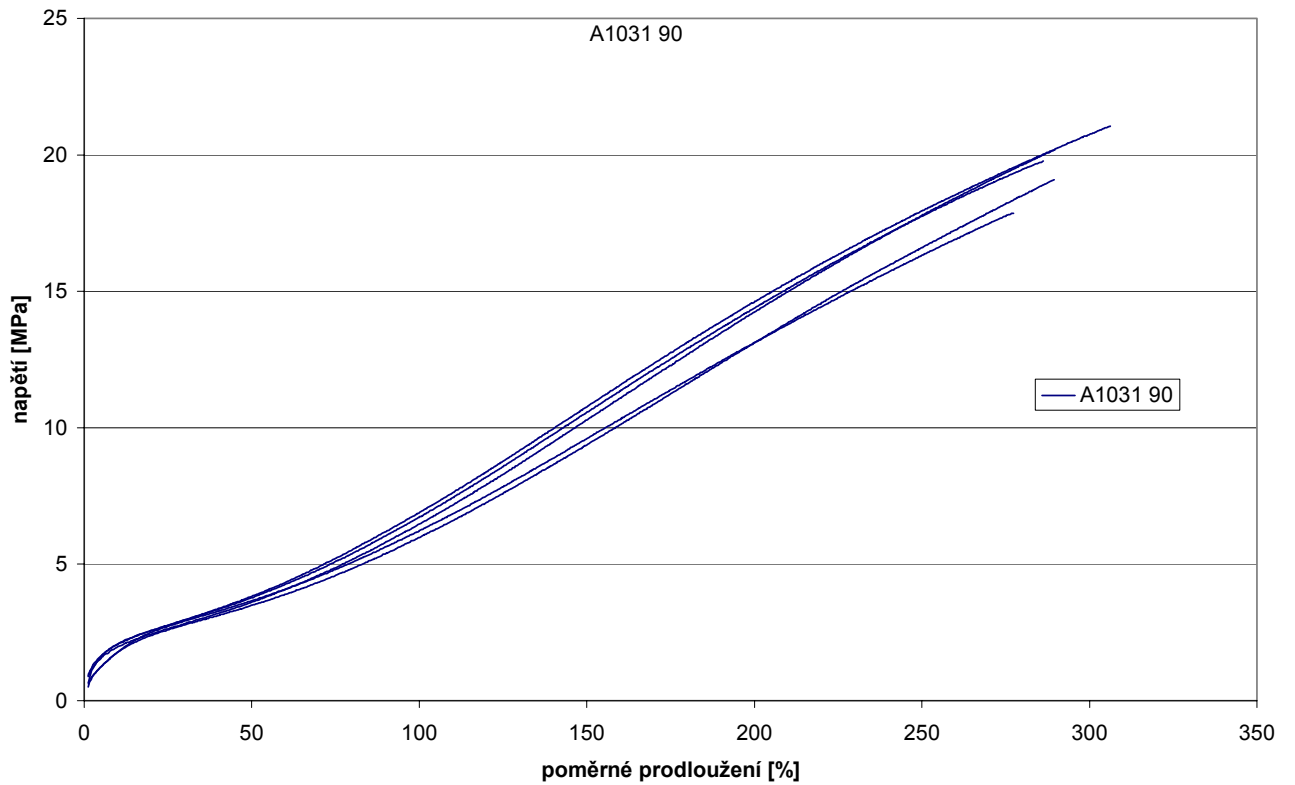
### P1. Závislost napětí na poměrné deformaci pro materiál A1031 (70%)



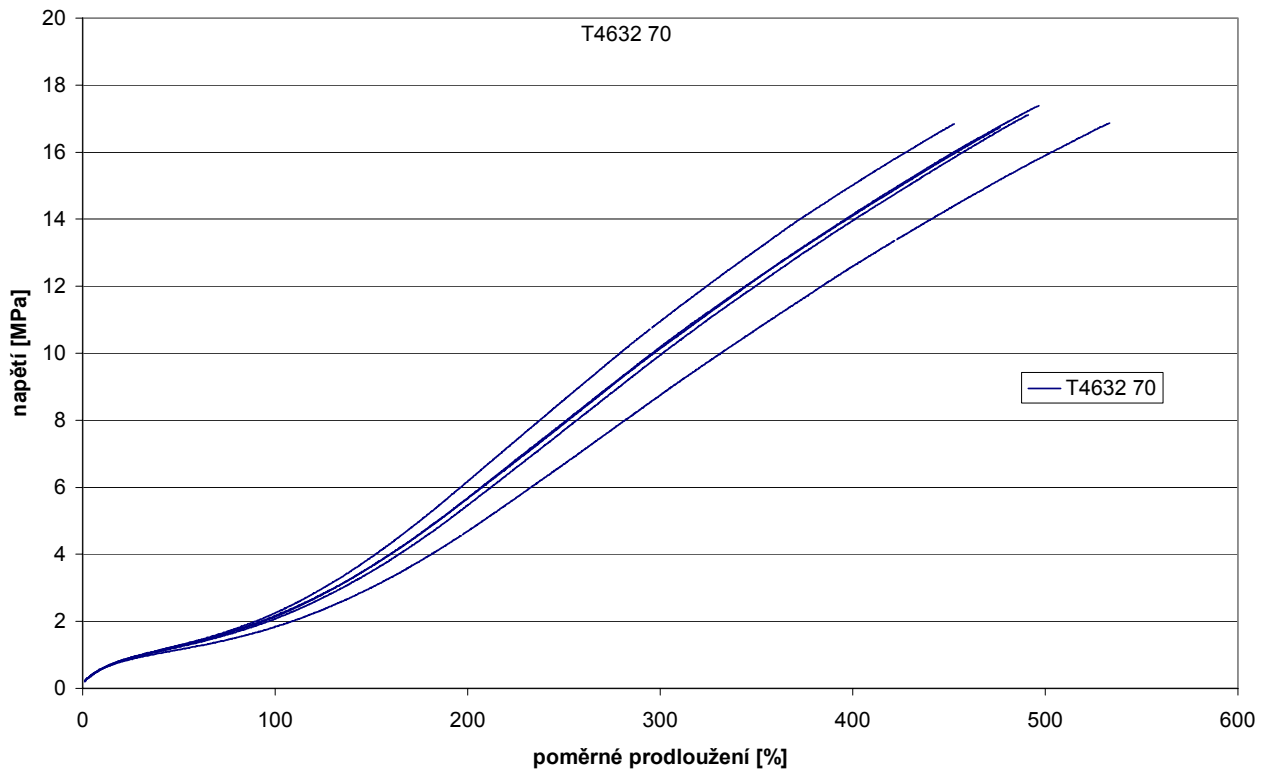
### P2. Závislost napětí na poměrné deformaci pro materiál A1031 (80%)



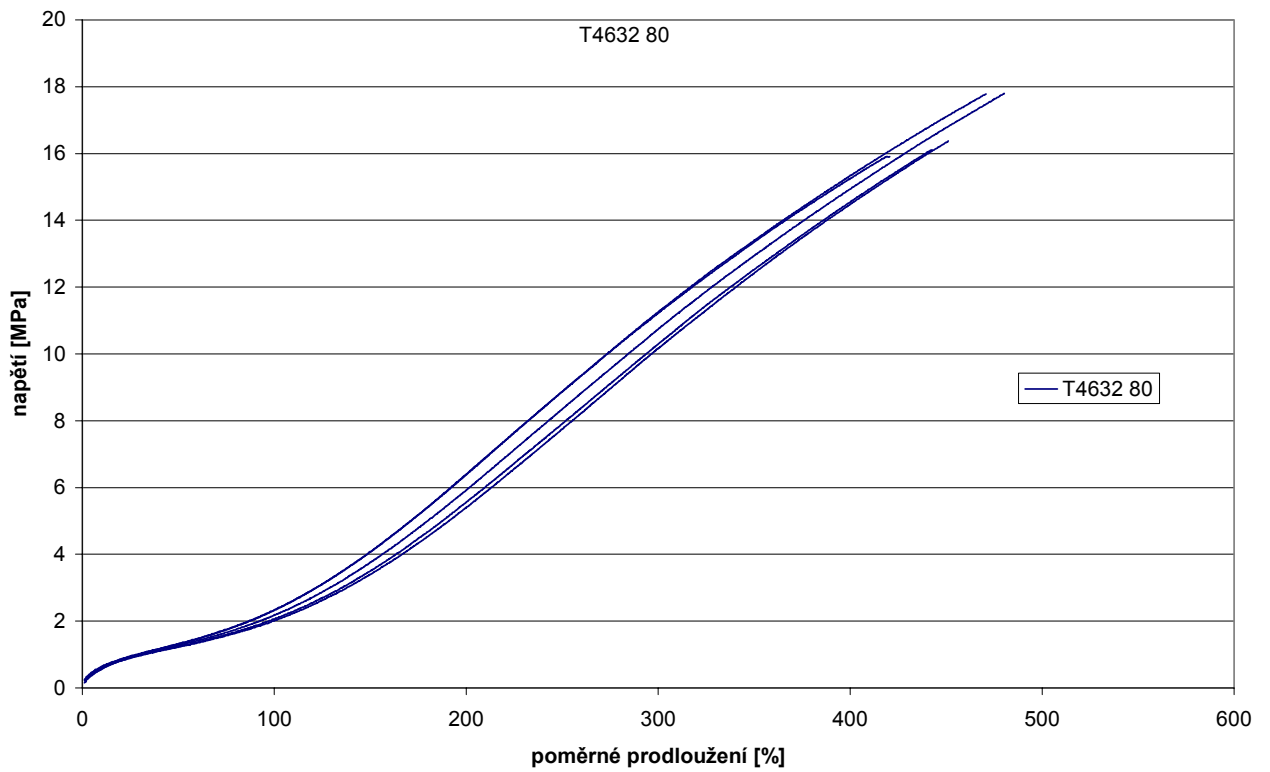
P3. Závislost napětí na poměrné deformaci pro materiál A1031 (90%)



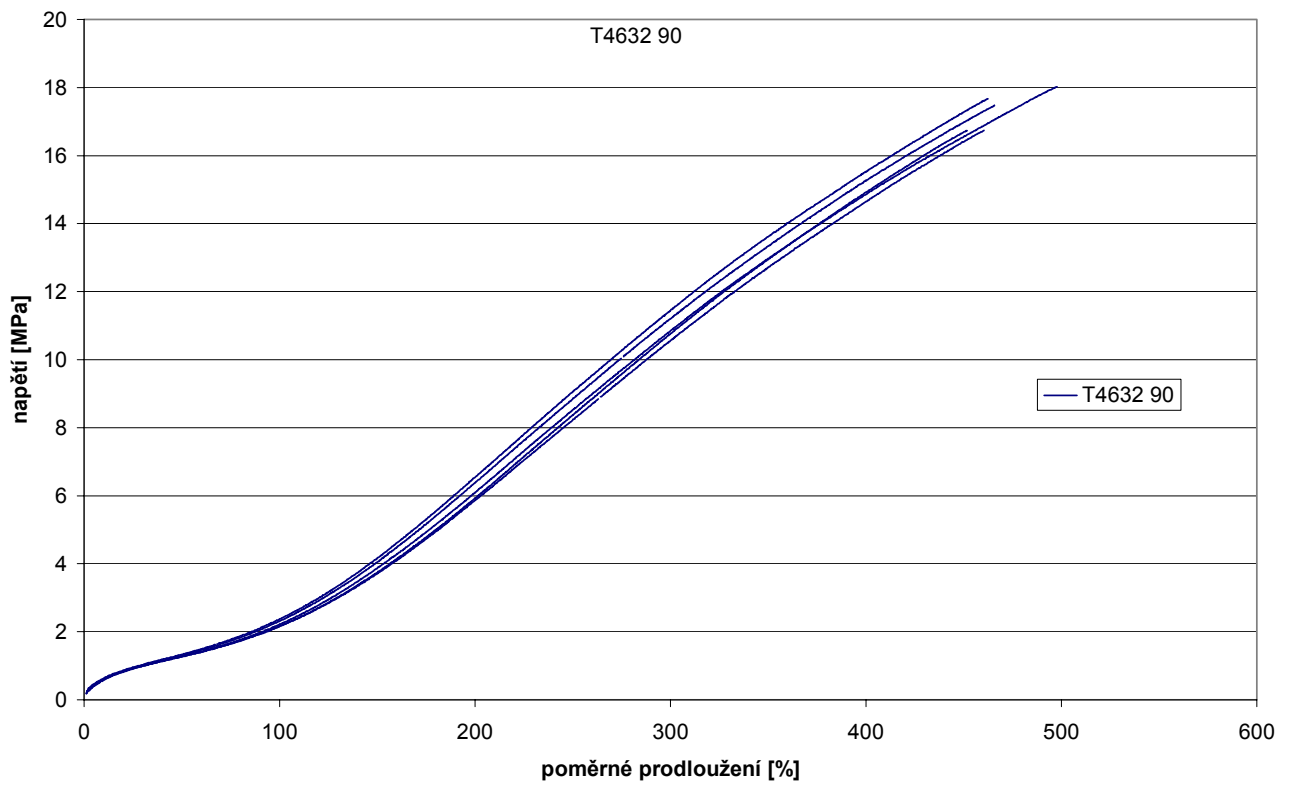
P4. Závislost napětí na poměrné deformaci pro materiál T4632 (70%)



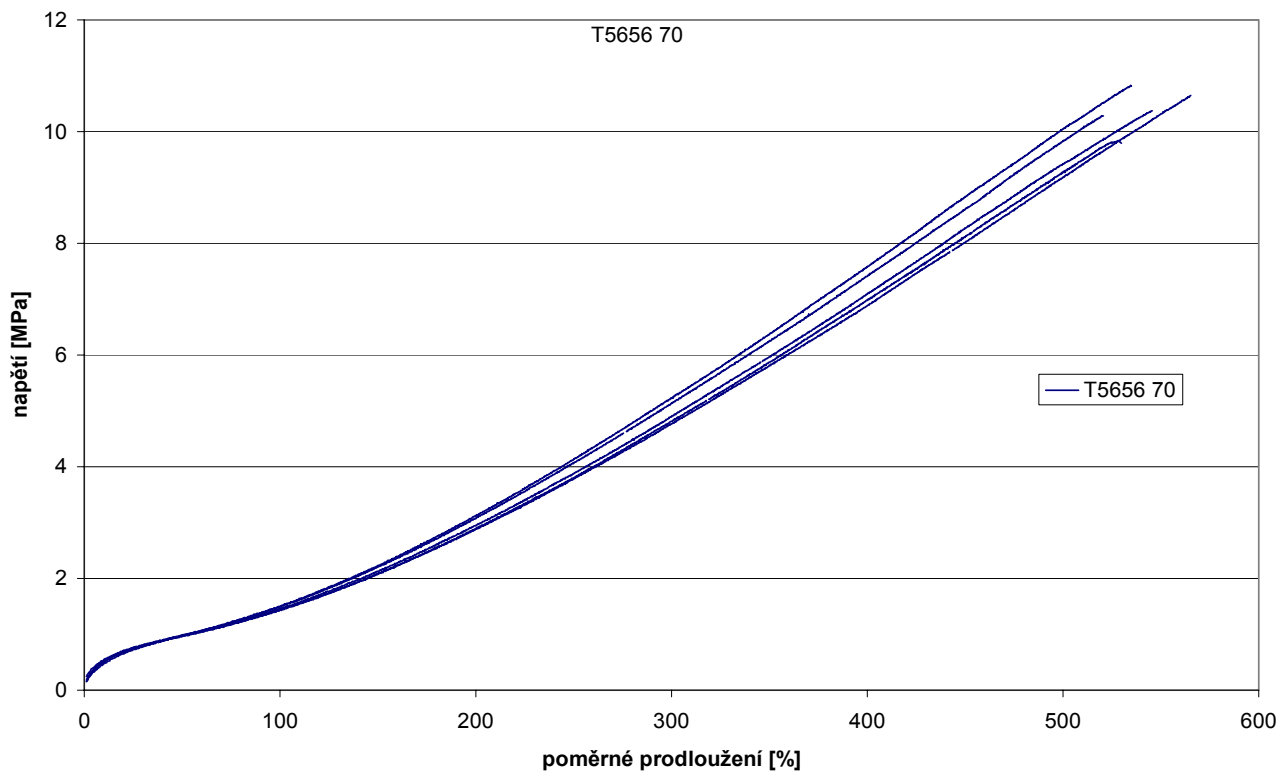
P5. Závislost napětí na poměrné deformaci pro materiál T4632 (80%)



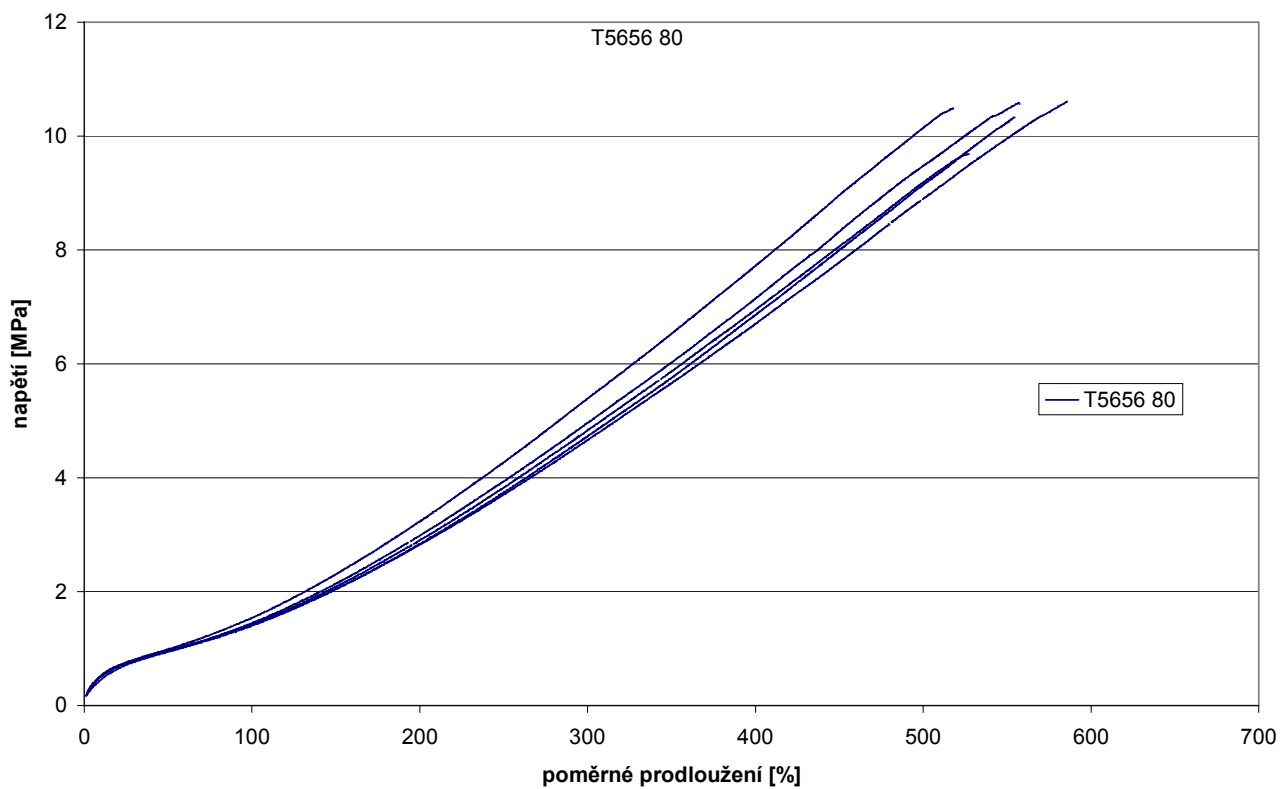
P6. Závislost napětí na poměrné deformaci pro materiál T4632 (90%)



P7. Závislost napětí na poměrné deformaci pro materiál T5656 (70%)

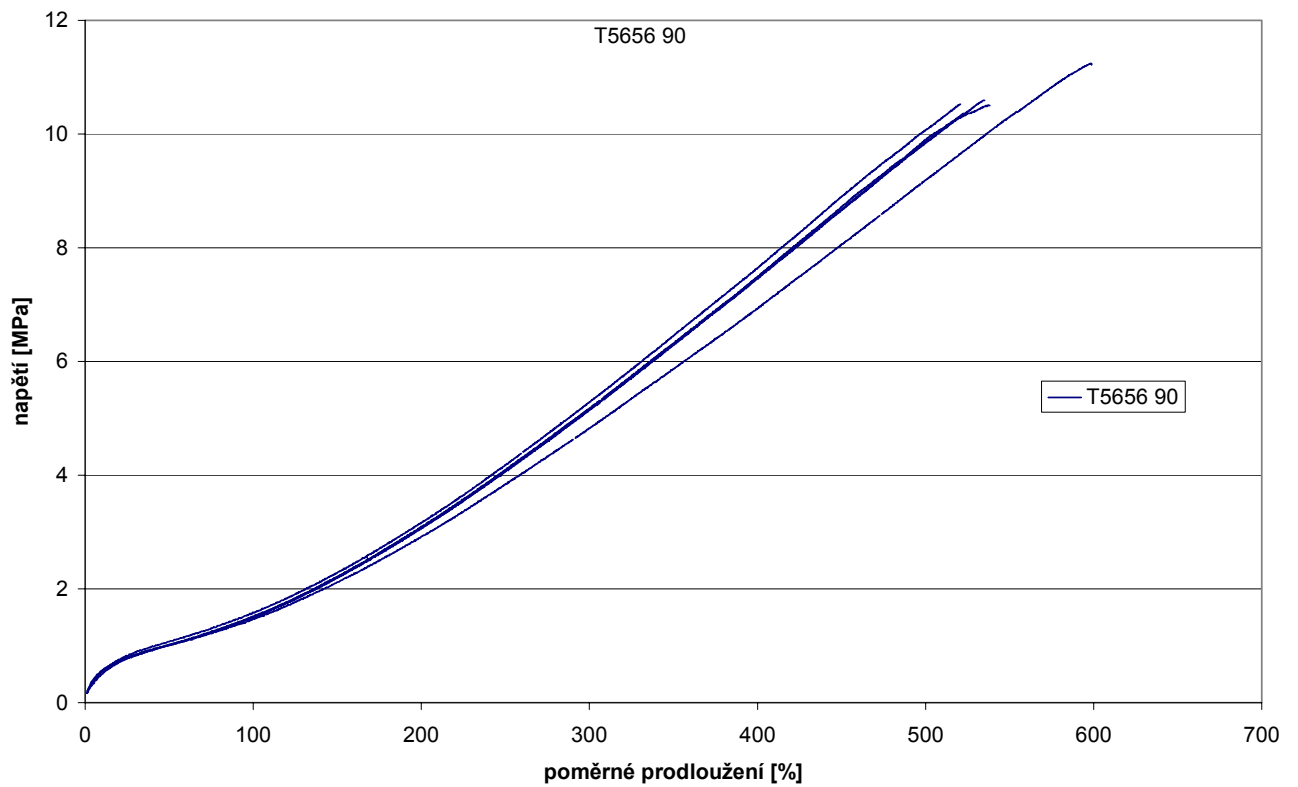


P8. Závislost napětí na poměrné deformaci pro materiál T5656 (80%)

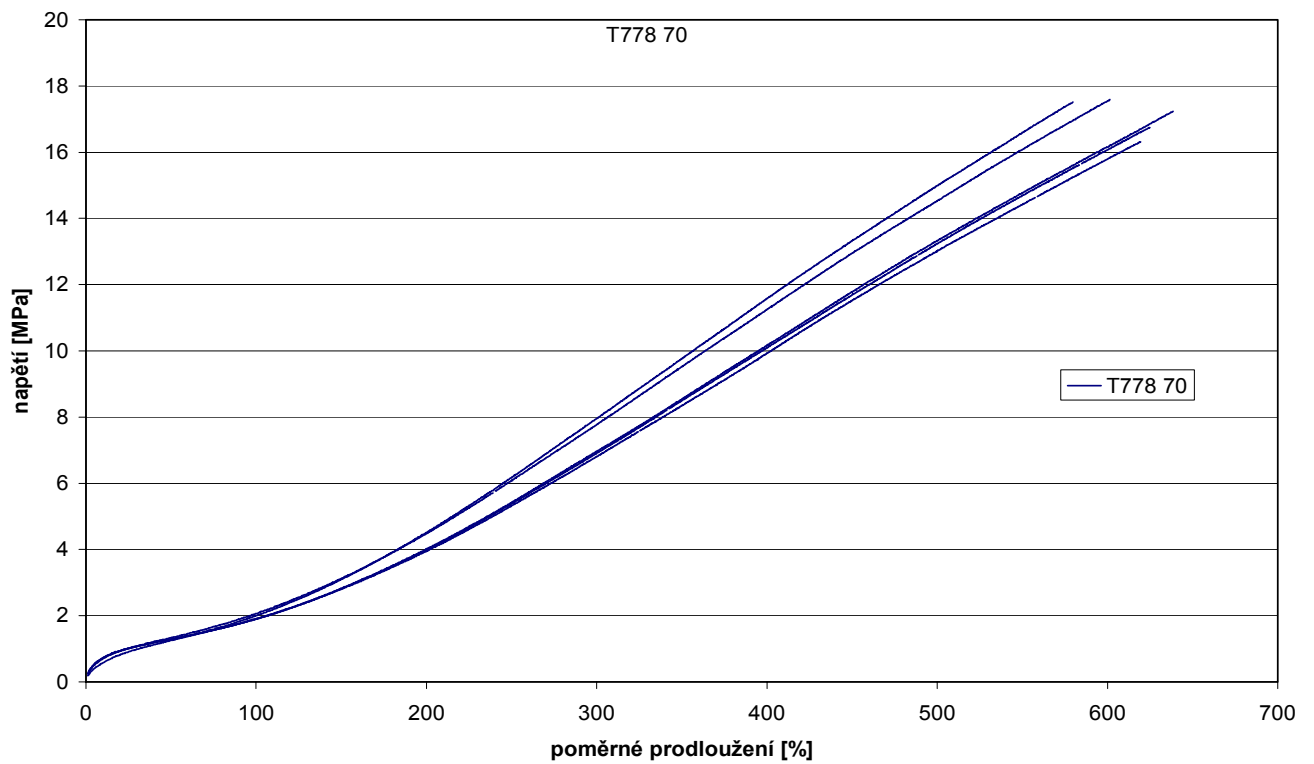


P9. Závislost napětí na poměrné deformaci pro materiál T5656 (90%)

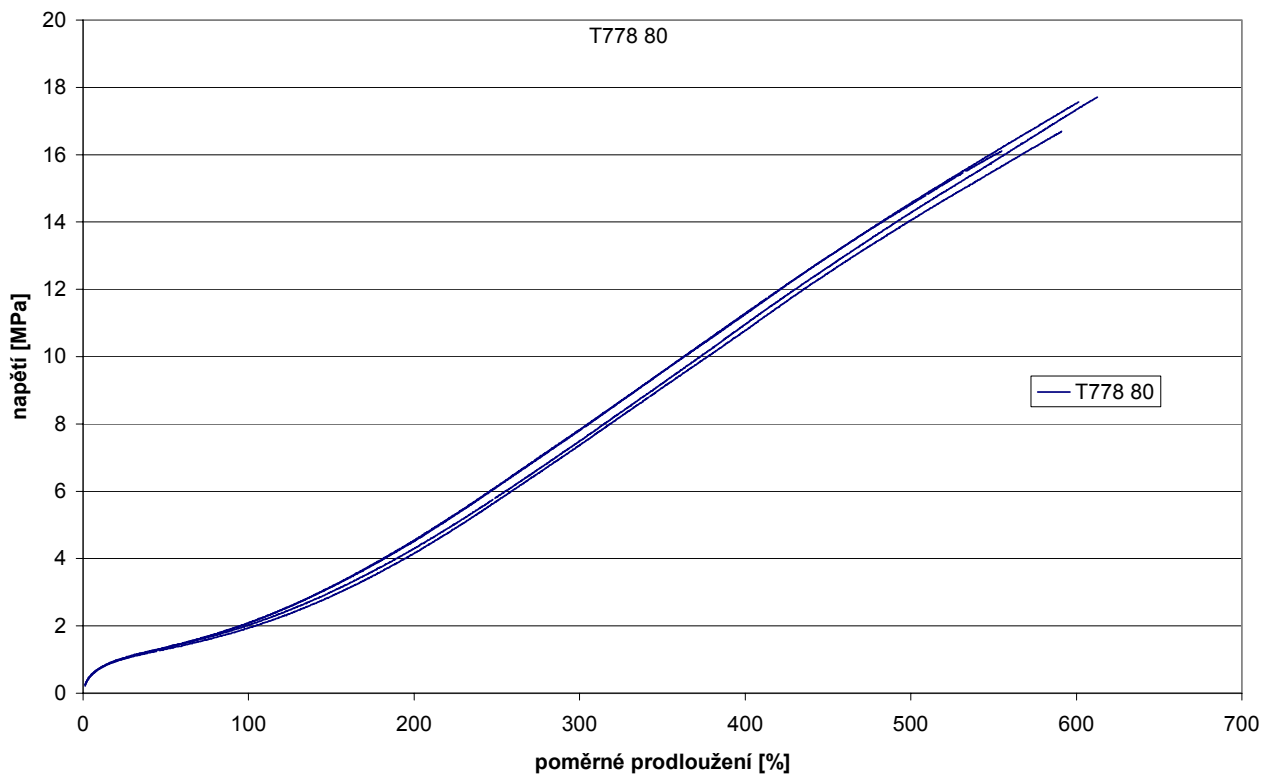




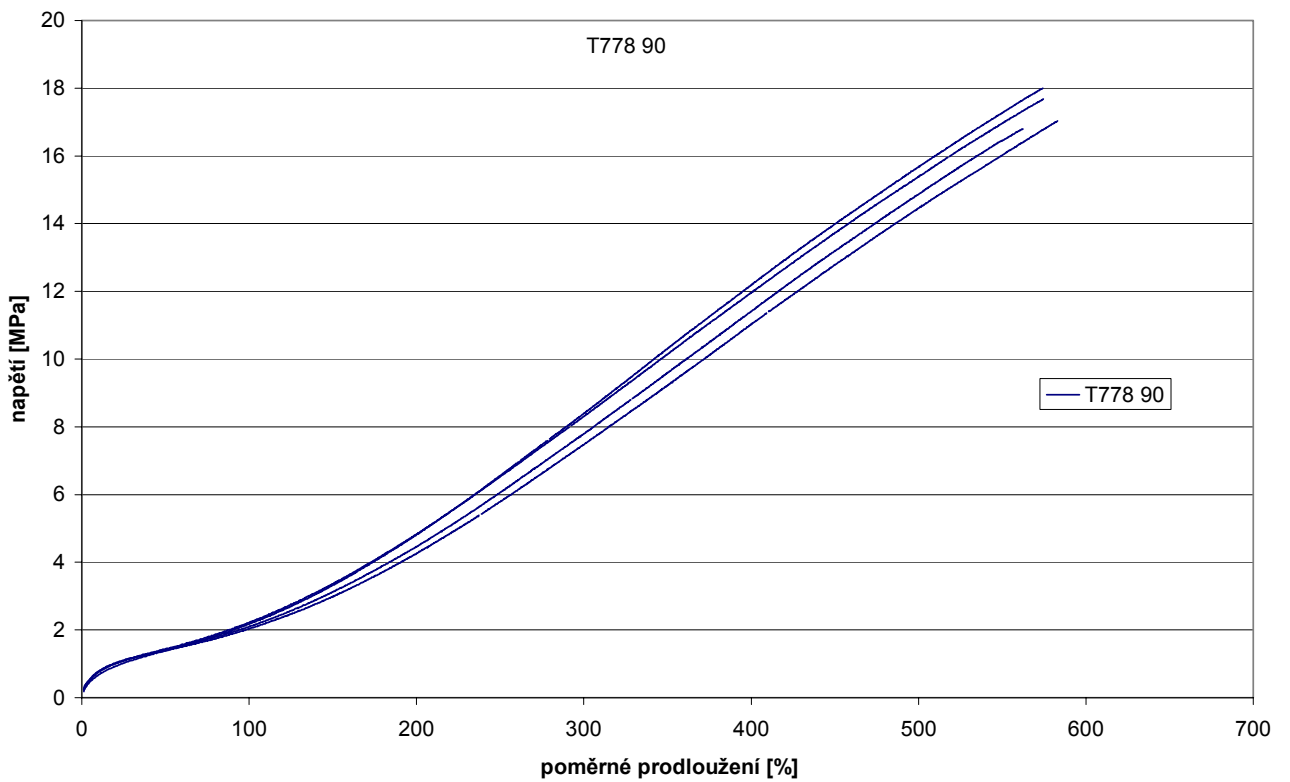
P10. Závislost napětí na poměrné deformaci pro materiál T778 (70%)



P11. Závislost napětí na poměrné deformaci pro materiál T778 (80%)

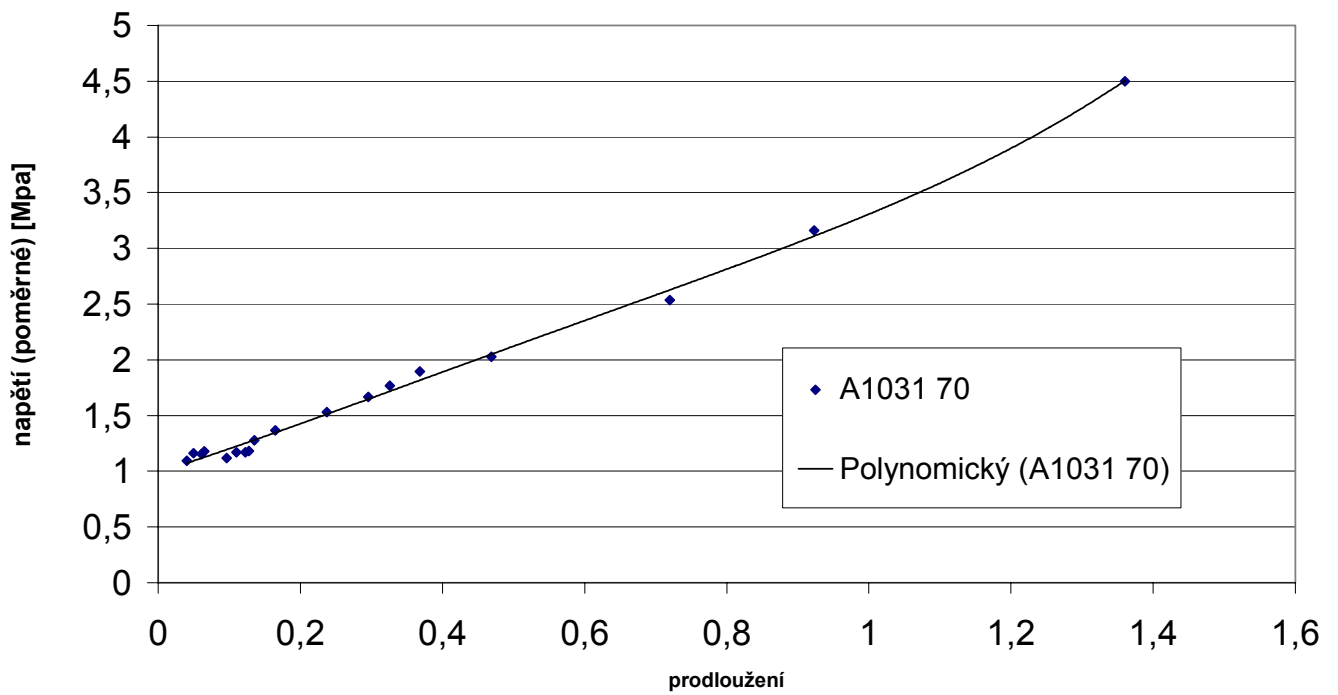


P12. Závislost napětí na poměrné deformaci pro materiál T778 (90%)



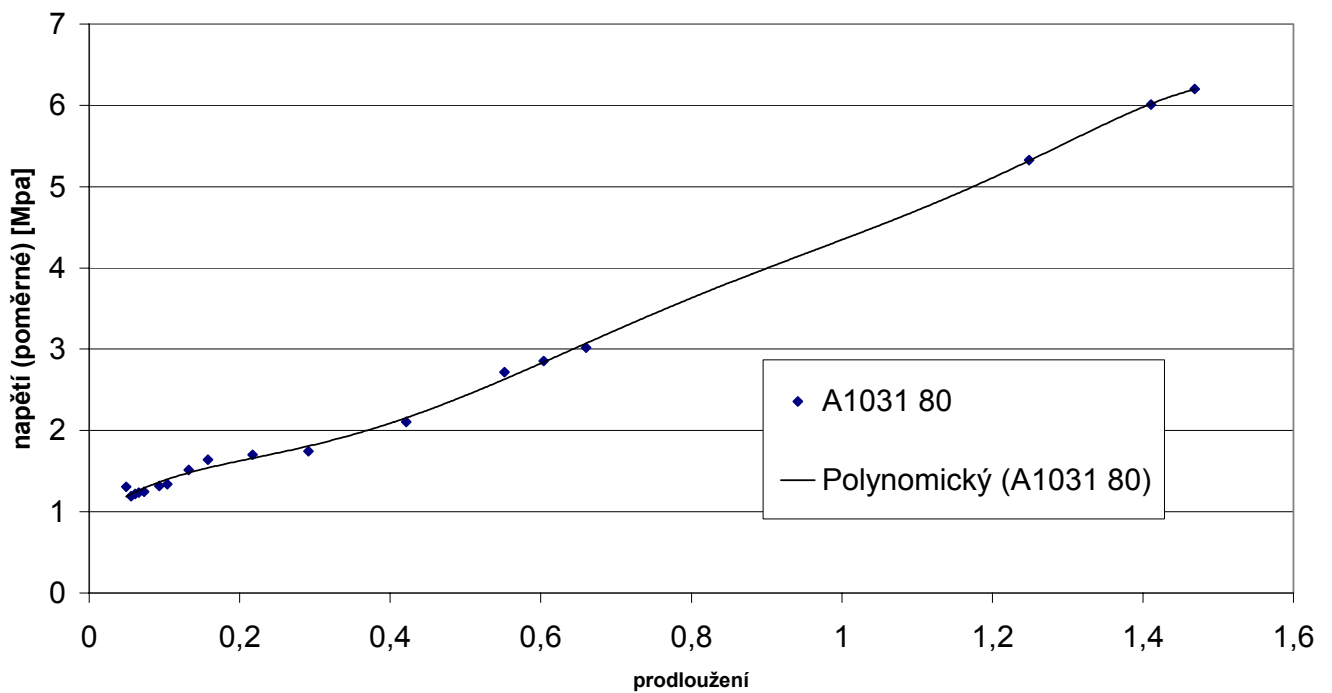
P13. Závislost napětí na prodloužení pro materiál A1031 (70%)

### A1031 70

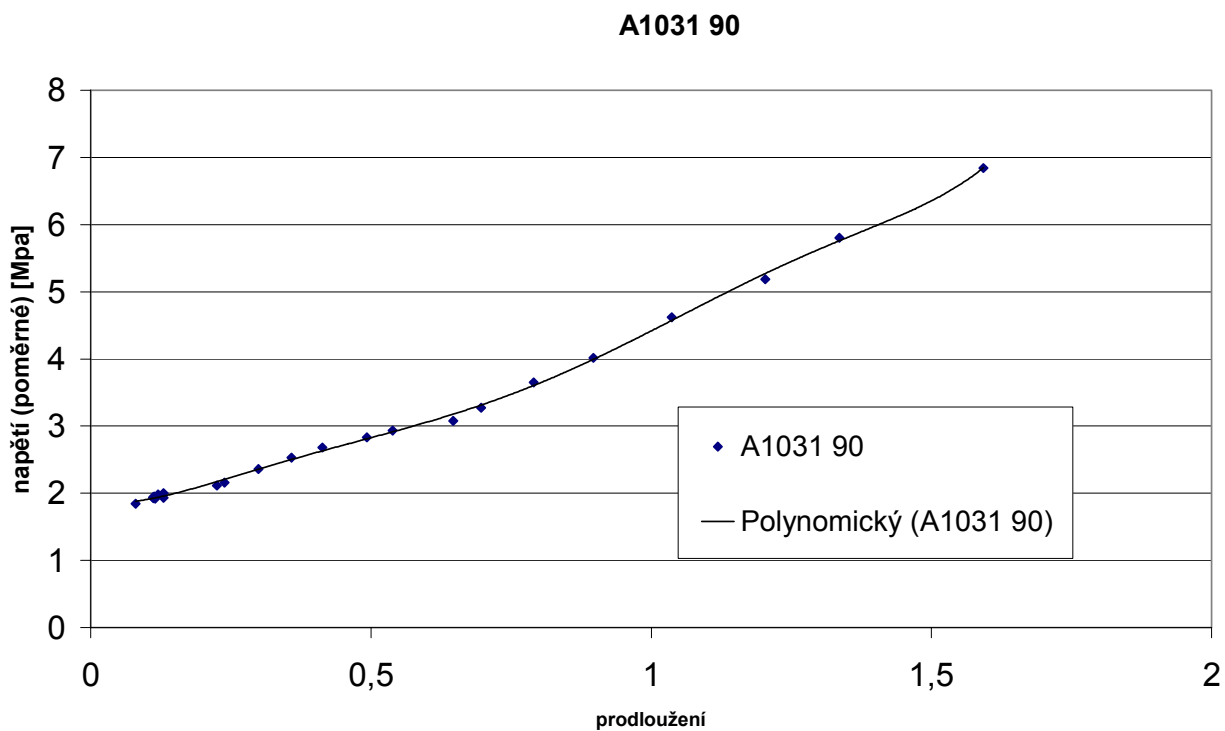


P14. Závislost napětí na prodloužení pro materiál A1031 (80%)

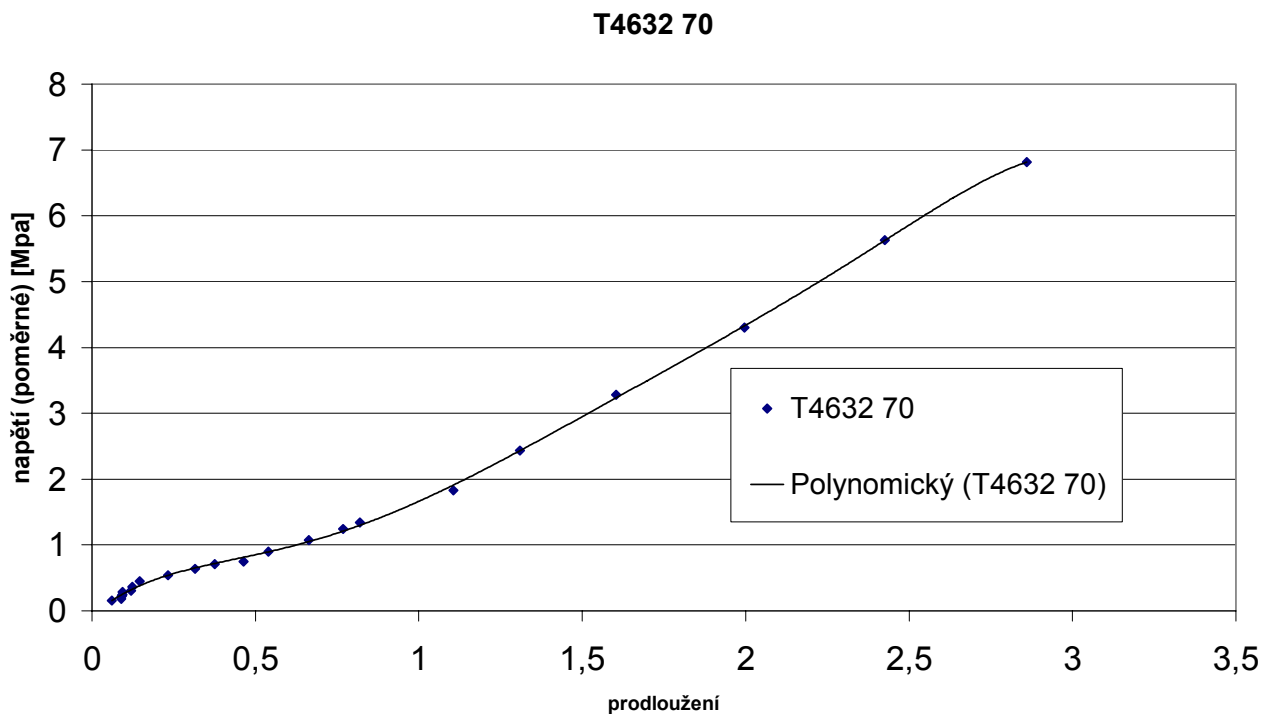
### A1031 80



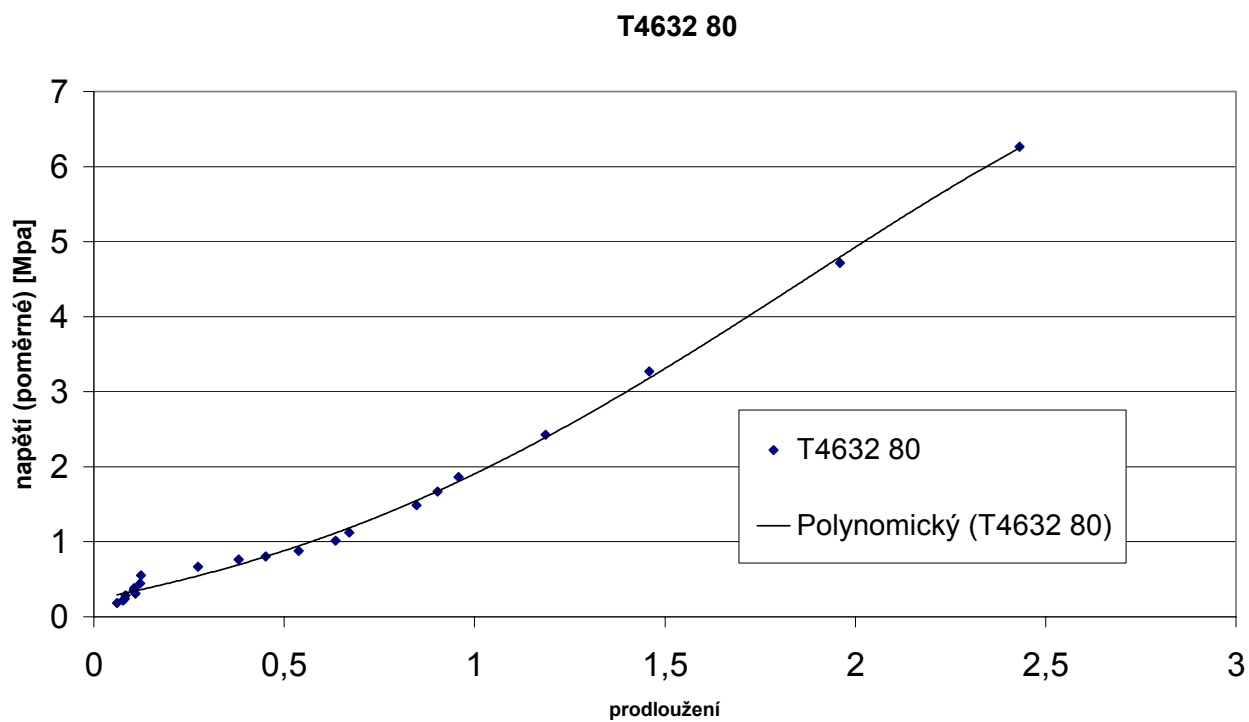
P15. Závislost napětí na prodloužení pro materiál A1031 (90%)



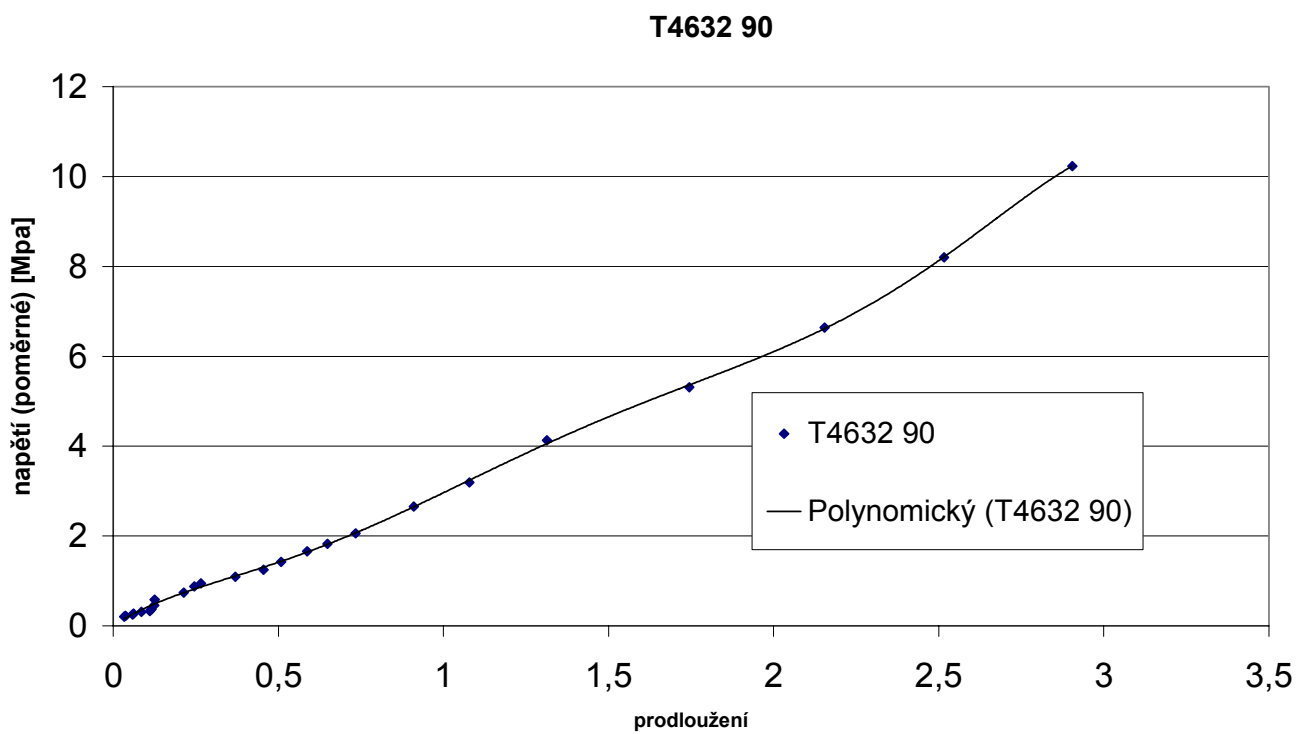
P16. Závislost napětí na prodloužení pro materiál T4632 (70%)



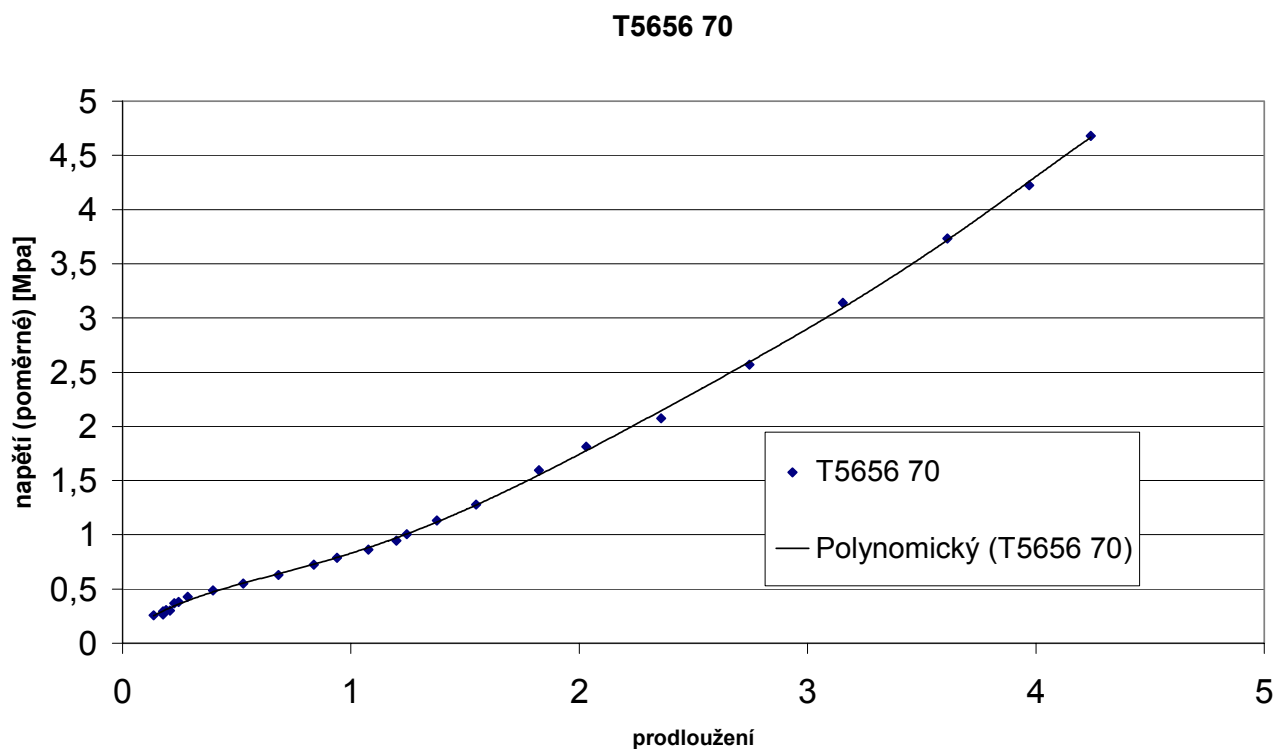
P17. Závislost napětí na prodloužení pro materiál T4632 (80%)



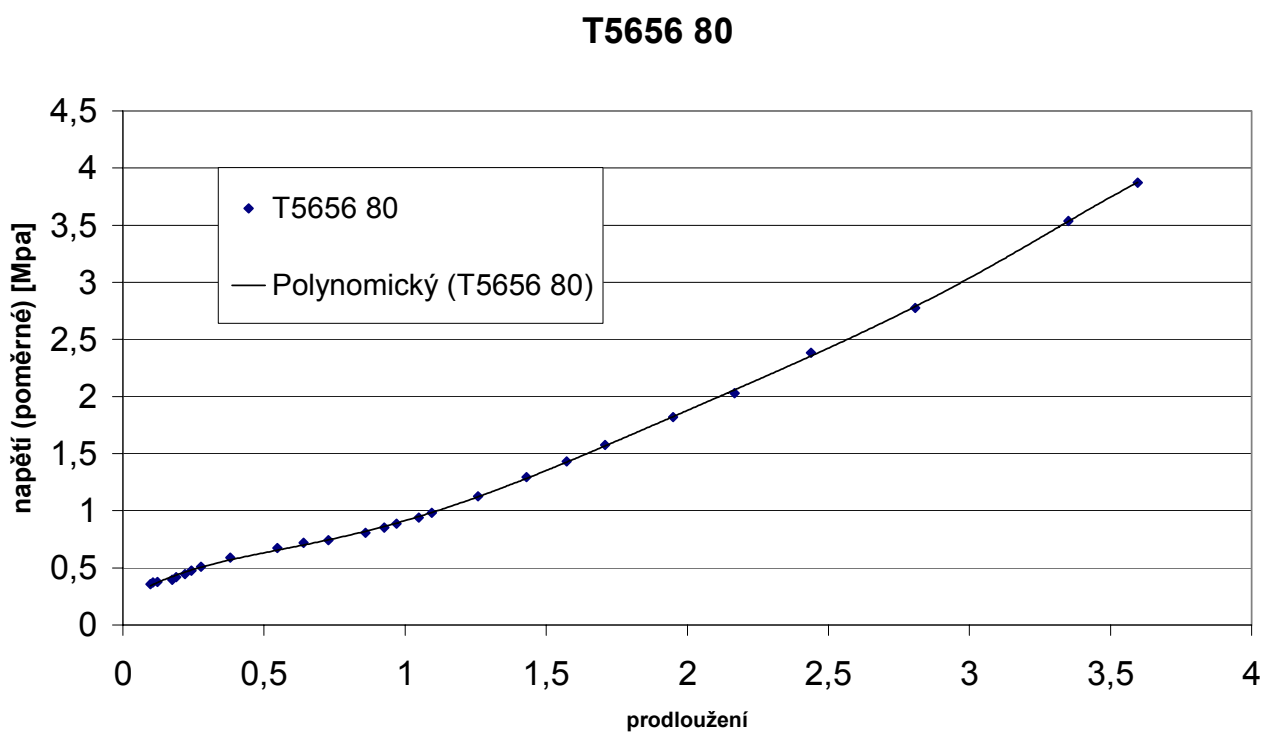
P18. Závislost napětí na prodloužení pro materiál T4632 (90%)



P19. Závislost napětí na prodloužení pro materiál T5656 (70%)

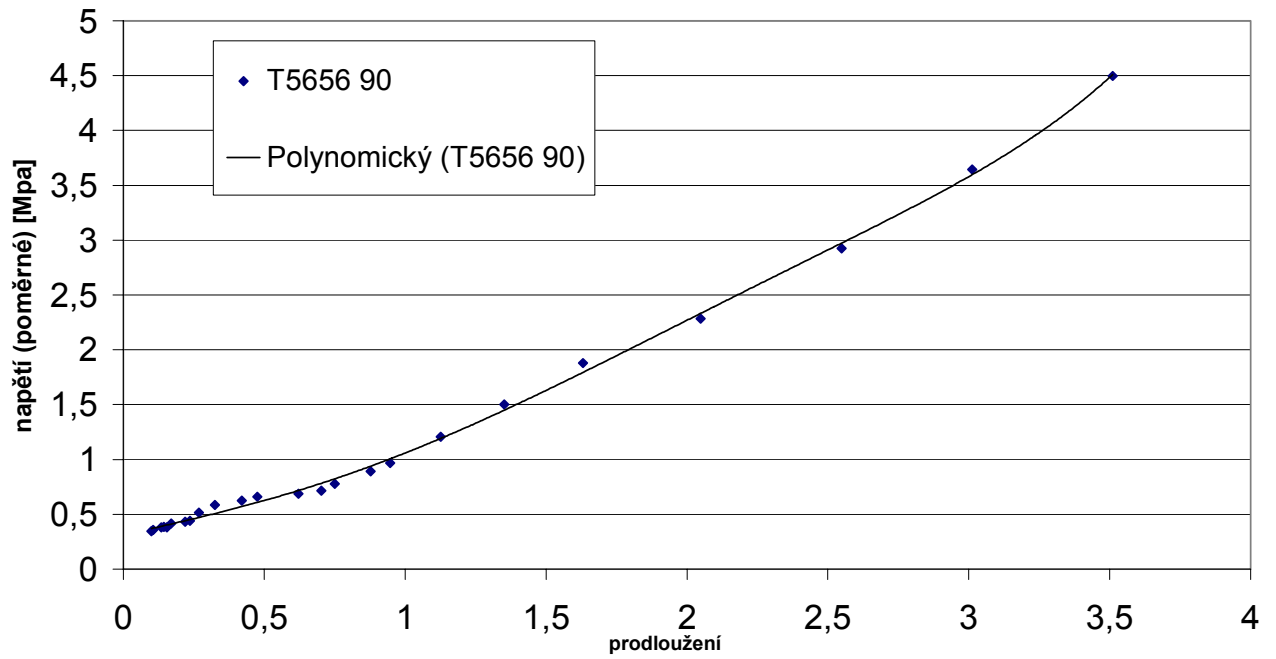


P20. Závislost napětí na prodloužení pro materiál T5656 (80%)



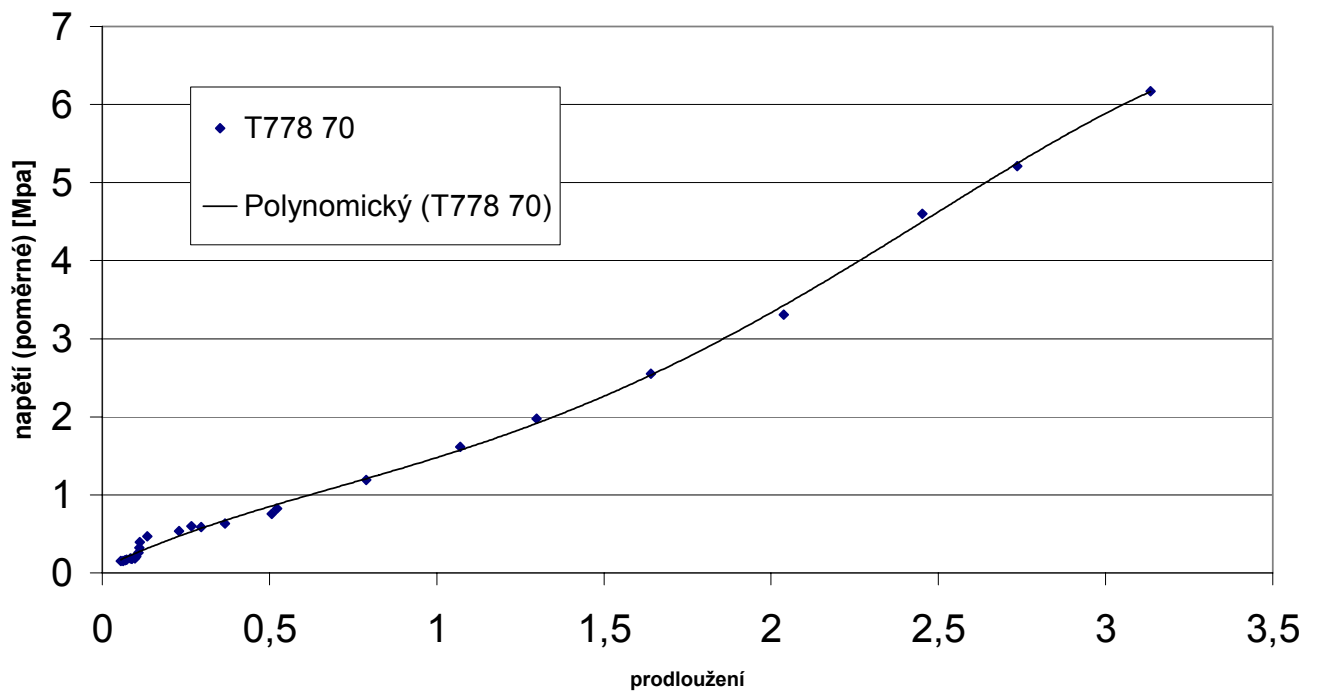
P21. Závislost napětí na prodloužení pro materiál T5656 (90%)

T5656 90

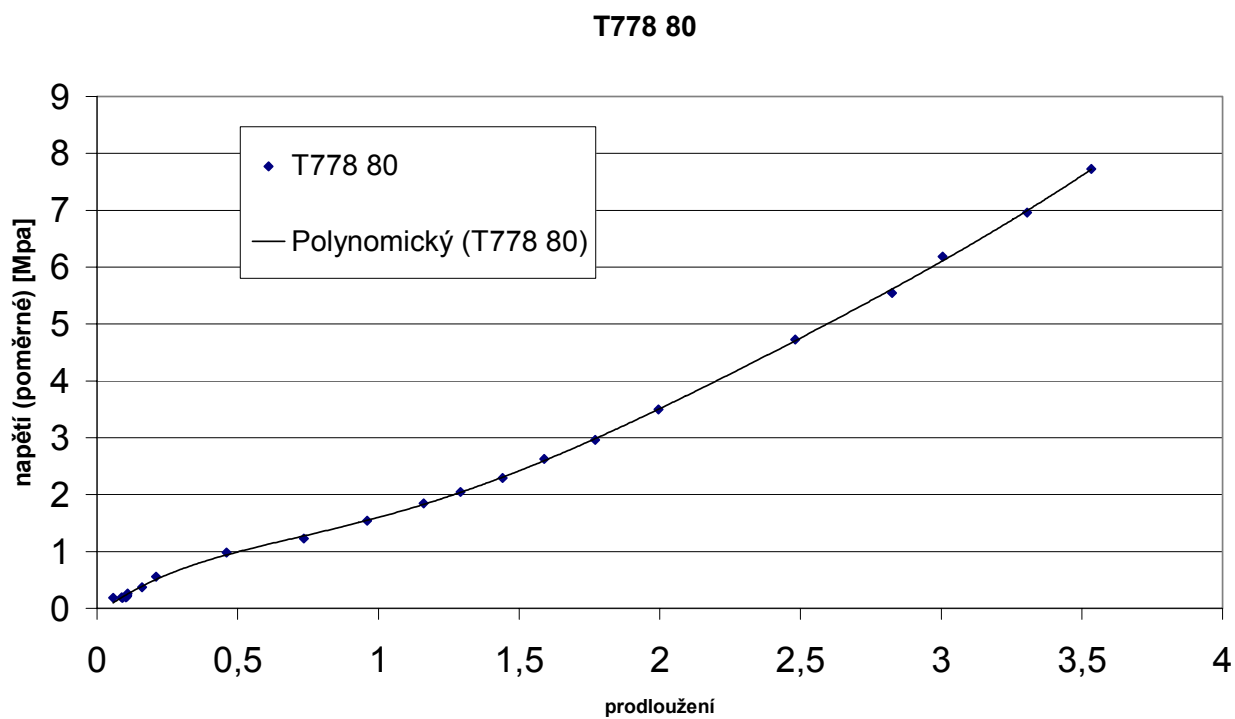


P22. Závislost napětí na prodloužení pro materiál T778 (70%)

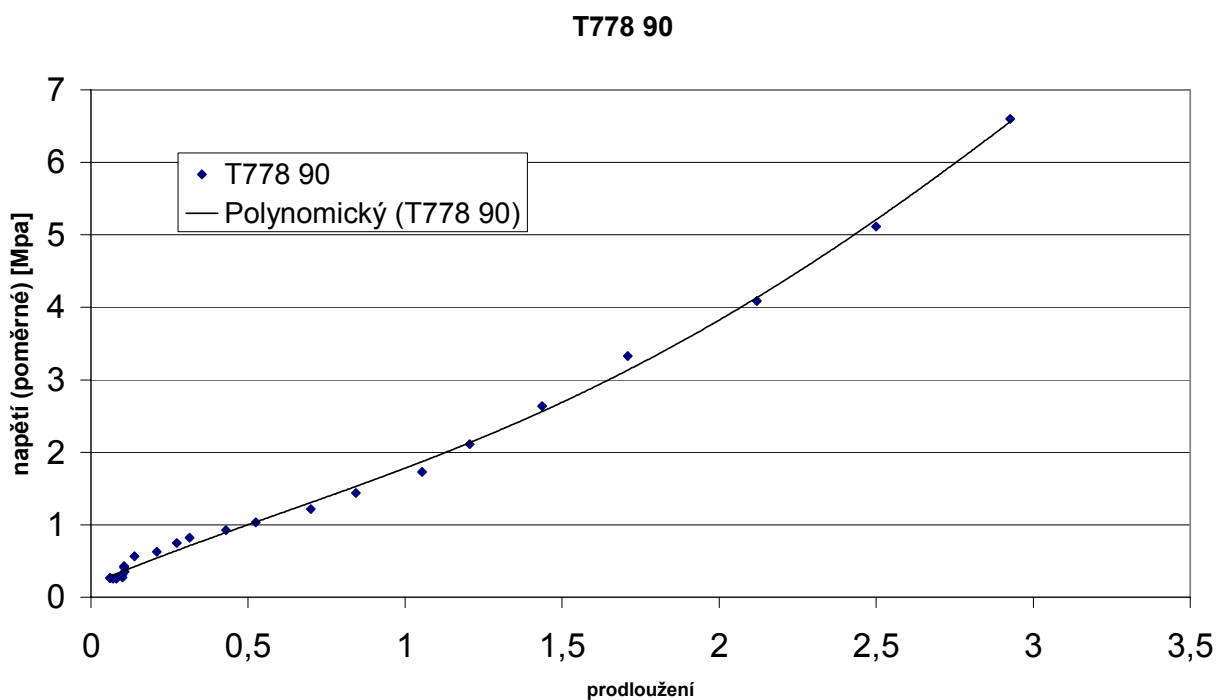
T778 70



P23. Závislost napětí na prodloužení pro materiál T778 (80%)



P24. Závislost napětí na prodloužení pro materiál T778 (90%)



P25. Vulkanizační křivky