

# Vliv typu plniva na trvalou deformaci

Bc. Marek Pöschl

---

Diplomová práce  
2015



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2014/2015

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Marek Pöschl**  
Osobní číslo: **T13383**  
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**  
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Vliv typu plniva na trvalou deformaci**

Zásady pro vypracování:

- Diplomová práce se zabývá přípravou kaučukových směsí s různými typy plniv, jako jsou saze, kaolín, silika atd. U připravených vzorků se bude sledovat vliv těchto plniv na mechanické vlastnosti, zvláště na trvalou deformaci vzorků za různých podmínek zkoušení. 1. Vypracujte literární rešerši na dané téma  
2. Připravte kaučukové směsi, lišící se typem použitého plniva  
3. Připravte vzorky a změřte požadované vlastnosti  
4. Interpretujte výsledky a formulujte závěry



Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. Elektronické databáze knihovny UTB
2. Rubber Technologist's Handbook, Volume 2 (2009)
3. Custom Molding of Thermoset Elastomers – A Comprehensive Approach to Materials, Mold Design, and Processing (2009)
4. Internet
5. FRANTA, Ivan. Zpracování kaučukových směsí a vlastnosti pryže. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1969.
6. ŠTĚPÁN, Miroslav. Gumárenská technologie: Teoretické základy. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1965

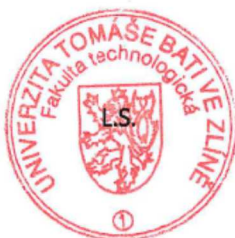
Vedoucí diplomové práce: **Ing. Petr Zádrapa, Ph.D.**  
Ústav inženýrství polymerů


Datum zadání diplomové práce: **16. ledna 2015**

Termín odevzdání diplomové práce: **15. května 2015**

Ve Zlíně dne 2. března 2015

  
doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.  
*děkan*



  
Ing. Lubomír Beníček, Ph.D.  
*ředitel ústavu*

Příjmení a jméno: POSCHL MAREK

Obor: INŽENÝRSTVÍ POLYMERŮ

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby<sup>1)</sup>;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3<sup>2)</sup>;
- beru na vědomí, že podle § 60<sup>3)</sup> odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60<sup>3)</sup> odst. 2 a 3 mohu užit své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 5.5.2015



<sup>1)</sup> zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

<sup>2)</sup> zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

<sup>3)</sup> zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlídí k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

## **ABSTRAKT**

Předkládaná diplomová práce se věnuje vlivu plniva v kaučukové směsi na trvalou deformaci.

Teoretická část pojednává o fyzikálních a mechanických vlastnostech neplněné a plněné pryže a později o viskoelastickém chování a typech trvalé deformace.

Praktická část je zaměřena na zkoumání vlivu plniv (N550, N330, siliky a kaolinu) a typu vulkanizačního činidla na trvalou deformaci a relaxaci napětí. Sledoval se vliv stupně stlačení, teploty a délky zkoušky na trvalou deformaci. Výsledky ukázaly, že největší vliv na trvalou deformaci má teplota v kombinaci s použitým vulkanizačním systémem a dále délka zkoušky.

Klíčová slova: Trvalá deformace, plnivo, nanoplivo, elastomer, kríp, relaxace

## **ABSTRACT**

This diploma thesis deals with an effect of filler type in rubber compound on the compression and tension set. It is divided on the two parts – theoretical and practical. In the first part, physical and mechanical properties of unfilled and filled rubber and viscoelastic behaviour is described. In the second part the effect of fillers (N550, N330, silica and kaolin) and curing system on the compression, tension set and relaxation is evaluated. Influence of the temperature and time is also studied. The highest effect showed the temperature in the combination of curing system and the duration of the test.

Keywords: Compression set, filler, nanofiller, elastomer, creep, relaxation

## **Poděkování**

Úvodem této práce chci moc poděkovat mému vedoucímu diplomové práce panu Ing. Petru Zádrapovi Ph.D., za odborné vedení a poskytnuté rady při zpracovávání této práce.

Chtěl bych taky poděkovat projektu IGA/FT/2014/014, v rámci kterého byla tato práce řešena.

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

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>8</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>9</b>
<b>1 POLYMERNÍ MATERIÁLY</b> .....	<b>10</b>
1.1 ELASTOMERY .....	10
1.2 PLNIVA .....	11
1.2.1 Rozdělení plniv .....	11
1.3 VZÁJEMNÉ INTERAKCE ELASTOMER A PLNIVO.....	12
1.4 POVRCHOVÁ ENERGIE, SMÁČENÍ .....	16
1.5 POPIS A DRUHY PLNIV.....	17
<b>2 VLASTNOSTI NEPLNĚNÉ A PLNĚNÉ PRYŽE</b> .....	<b>23</b>
2.1 VLASTNOSTI NEPLNĚNÉ PRYŽE.....	23
Empirický vztah pro tahové deformace.....	24
Kinetická teorie kaučukové elasticity.....	26
2.2 VLASTNOSTI PLNĚNÉ PRYŽE .....	27
<b>3 RELAXACE, KRÍP A TRVALÁ DEFORMACE PRYŽE</b> .....	<b>31</b>
3.1 KRÍP .....	31
3.2 RELAXACE .....	33
3.3 POPIS CHOVÁNÍ POMOCÍ MECHANICKÝCH MODELŮ .....	35
3.4 TRVALÁ DEFORMACE PRYŽE .....	38
3.5 VLIV PARAMETRŮ NA TRVALOU DEFORMACE.....	41
3.6 VLIV PLNIV NA TRVALOU DEFORMACI.....	45
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>47</b>
<b>4 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE</b> .....	<b>48</b>
<b>5 POUŽITÉ MATERIÁLY, PŘÍPRAVA SMĚSÍ</b> .....	<b>49</b>
5.1 PŘÍPRAVA VZORKŮ .....	53
<b>6 ZKOUŠENÍ TRVALÝCH DEFORMACÍ</b> .....	<b>54</b>
6.1 MĚŘENÍ TRVALÉ DEFORMACE V TLAKU.....	54
6.2 MĚŘENÍ TRVALÉ DEFORMACE V TAHU.....	54
6.3 RELAXAČNÍ ZKOUŠKA V TLAKU.....	55
6.4 POPIS MĚŘENÍ TRVALÉ DEFORMACE V TLAKU .....	57
6.5 VYHODNOCENÍ MĚŘENÍ TRVALÉ DEFORMACE V TLAKU.....	57
6.6 VYHODNOCENÍ MĚŘENÍ TRVALÉ DEFORMACE V TAHU.....	85
<b>ZÁVĚR</b> .....	<b>92</b>
<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY</b> .....	<b>94</b>
<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK</b> .....	<b>99</b>
<b>SEZNAM OBRÁZKŮ</b> .....	<b>100</b>
<b>SEZNAM TABULEK</b> .....	<b>102</b>



## ÚVOD

Materiály, ať už kovy, dřevo a další hrají v našem životě důležitou úlohu. Bez těchto materiálů bychom si těžko dokázali představit náš každodenní běžný život. Důležitými materiály na bázi organických sloučenin jsou tzv. polymery. Ty se dělí na tři základní skupiny – termoplasty, reaktoplasty a elastomery. Elastomery jsou materiály, které lze působením již malých sil výrazně téměř zcela vratně deformovat za běžných teplot.

S tímto materiálem – kaučukem - se setkali nejprve mořeplavci při prozkoumávání oblastí Jižní Ameriky. Jeho spotřeba v čase rostla, což vedlo k objevům dalších, tentokrát syntetických, kaučuků.

Dnes je již na trhu známo mnoho druhů kaučuků, které jsou v průmyslu vysoce využívány. Samotné elastomery, ale nemají příliš dobré vlastnosti, proto je snaha je vylepšit. Zlepšení se dosáhne řídkým nasíťováním, čímž vzniká trojrozměrná zesíťovaná struktura s dobrými vlastnostmi jako je např. odolnost proti botnání, oděru, povětrnostním podmínkám, trvalé deformaci. Tyto vlastnosti lze zlepšit nejen nasíťováním, ale i použitím vhodných přísad např. plniv. Existuje celá řada vlastností, které se mohou použitím plniv a obecně určitých druhů přísad zlepšit. Jednou takovou vlastností může být trvalá deformace.

Trvalou deformací rozumíme schopnost tělesa zachovat si určitý rozměr po odstranění určitého zatížení, které může být v tlaku nebo tahu. V případě tlaku např. stlačením hovoříme o trvalé deformaci v tlaku. U zatížení v tahu, pak hovoříme o trvalé deformaci v tahu.

Trvalá deformace představuje v gumárenském odvětví důležitý parametr např. pro výrobky namáhané na tlak, (tj. různá těsnění, o - kroužky atd. kde může být např. ukazatelem netěsnosti) nebo na tah (např. rukavice, ochranné masky, pryžové řemeny, atd.). Může být taky použita např. ke zkoušce dosažení vulkanizačního optima (neboť se stupněm vulkanizace klesá).

Trvalá deformace může být ovlivněna spousty prostředků, typem samotného elastomeru, podmínkami prostředí (voda, olej, chemikálie, ozón, atd.), typem vulkanizačního činidla, teplotou, typem použitého plniva, atd.

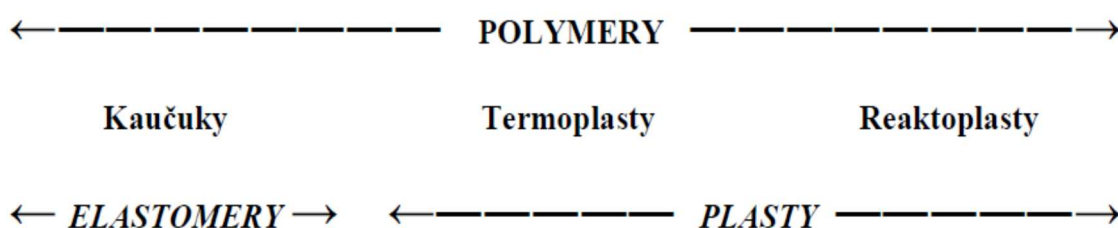
Tato bude zaměřena především na vliv typu plniva na trvalou deformaci.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 POLYMERNÍ MATERIÁLY

Je známo mnoho materiálů, bez kterých bychom si těžko dovedli představit každodenní běžný život. Těmito látkami jsou především polymerní materiály – polymery. Jako polymer označujeme makromolekulární látky, které se skládají z velkého počtu opakujících se jednotek tzv. merů. Jsou to nízkomolekulární sloučeniny, které jsou schopné pomocí funkčních činitelů (skupina nebo vícenásobná vazba) spojovat se v nekonečné řetězce mnohomery = polymery. [1, 2]

Polymery, protože mají dlouhé makromolekulární řetězce, poskytují mnoho různých vlastností. Podle toho jaké poskytují vlastnosti je rozdělujeme na *elastomery* a *plasty*. Podrobnější rozdělení ukazuje Obr. 1. V našem případě se budeme zabývat chováním velké skupiny polymerů, kterou jsou *elastomery* = *kaučuky*. [2]



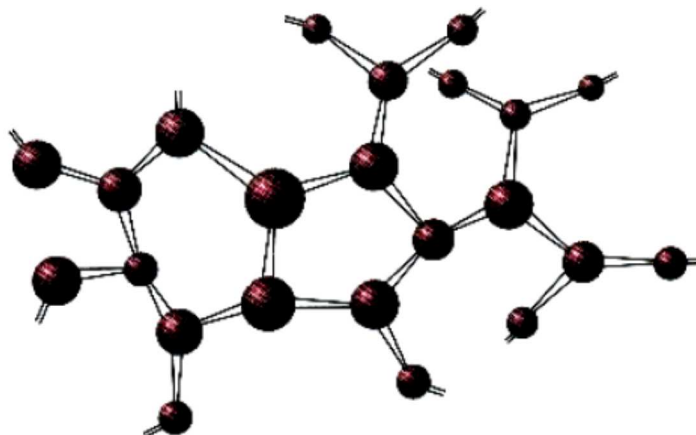
Obr. 1. Základní rozdělení polymerů podle chování [1]

### 1.1 Elastomery

Elastomery patří mezi vysoce elastické polymery, které lze deformovat již působením malých sil bez porušení. Mezi tyto skupiny polymerů patří takové polymery, které mají posunutou kaučukovitou oblast směrem k nižším teplotám. Tato oblast je ohraničena  $T_g$  (teplota skelného přechodu) a teplotou  $T_f$  (teplota tečení). Pod teplotou  $T_g$  je materiál tuhý, křehký. Nad teplotou  $T_f$  dochází k viskoznímu toku. V kaučukovité oblasti se polymery chovají jako viskózní kapaliny. V řetězci se mohou skupiny volně otáčet a kmitat. Toto otáčení je omezeno délkou řetězců a přítomností substituentů. V důsledku toho vykazují viskózní a elastické chování tedy viskoelastické chování. [1, 3]

Samostatné elastomery se ale většinou nepoužívají, protože nemají dostatečně dobré vlastnosti. Proto je nutno vlastnosti ještě zlepšit síťováním - vulkanizací. Aby bylo možno elastomer vulkanizovat, musí mít jeho řetězce možnost řídkého nasíťování, tedy určitou přítomnost vazeb nebo funkčních skupin, které jsou schopny reakce s vulkanizačním činidlem a

vytvořit tak trojrozměrnou síť. Elastomer se tak stává odolný vůči fyzikálním a chemickým vlivům. Chemický model ukázky zesíťovaného elastomeru je na Obr. 2. [2, 4, 5]



Obr. 2. Ukázka zesíťovaného elastomeru [4]

## 1.2 PLNIVA

Přírodní kaučuk používali již původní obyvatelé Jižní Ameriky. Evropští cestovatelé jej dovezli do Evropy, kde se začalo zkoumat jeho využití. Nejdříve se používal samostatný bez přísad. Postupem času bylo objeveno, že některé látky výrazně mění jeho vlastnosti. Můžeme říct, že v této době se začala rozvíjet gumárenská technologie. Přidáním plniv do přírodního kaučuku se vždy zlepšili některé vlastnosti, jako zpracovatelnost, odolnost proti oděru, tvorbě trhlin a úspora samotného kaučuku. [3, 6]

Hmotnostně jsou nejpoužívanější složkou kaučukových směsí v současné době, každá kaučuková směs je tvořena nejméně 30 % obsahem plniv. Plniva zlepšují zpracovatelnost, zlepšují výsledné vlastnosti vulkanizátu a snižují cenu. [7]

Plnicí přísady nemusí sloužit jen k jedné funkci, ale mohou plnit funkci několika přísad zároveň. Příkladem může být ZnO (oxid zinečnatý), který působí jako urychlovač, aktivátor, pigment a taky plnivo. Původně se používal pro výrobu bílých směsí, jako první aktivní světlé plnivo. Postupem času byly objevovány další typy plniv, které byly přírodního i syntetického původu. [3, 6]

### 1.2.1 Rozdělení plniv

Plniva jsou obvykle částicové práškovité přísady, které jsou přidávány do kaučukových směsí za účelem upravit některé vlastnosti samotné směsi i vlastnosti výsledného vulkanizátu. Těmito vlastnostmi nejčastěji jsou: [7]

- Úprava vlastností směsi při zpracování (snížit elasticitu)
- Snížení ceny směsi (za předpokladu, že je plnivo levnější než elastomer)
- Úprava fyzikálně mechanických vlastností

Obvykle se upravuje tvrdost, pevnost, odolnost proti zvýšeným teplotám, oděruvzdolnost, atd. S rostoucím stupněm plnění se různě mění vlastnosti vulkanizátu. Mohou se trvale zlepšovat, jiné plniva mohou naopak vlastnosti zhoršovat a u některých může existovat tzv. optimum plnění, kdy je při určité koncentraci dosaženo maximálních vlastností. [7, 8]

Plniva, které mají, za následek zlepšení vlastnosti výsledného vulkanizátu se nazývají *ztužující plniva*. Ztužením tedy rozumíme všechny změny vulkanizátu z pozitivními účinky na výsledný vulkanizát. [7]

Plniva lze rozdělit podle ztužujícího účinku na: [7]

- Ztužující plniva: částice o velikosti 0,01 - 0,1  $\mu\text{m}$
- Poloztužující plniva: částice o velikosti 0,1 – 1  $\mu\text{m}$
- Neztužující plniva: částice o velikosti 1 – 10  $\mu\text{m}$

Plniva se používají do různých kaučukových směsí. Většina pryžových výrobků je dnes především v černé barvě, ale existují i barevné pryžové výrobky. Pro tyto účely je nutno použít takové plniva, které nám elastomer nezbarví nebo obarví do požadované barvy. Plniva se tedy dále rozdělují podle barvy: [7]

- Saze (černé plnivo)
- Světlá plniva ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSiO}_3$ , atd.)

Pro dosažení dobrých vlastností je nutné zajistit dobré zamíchání, aby daná směs byla dostatečně homogenní. Jednotlivé plniva musí být v elastomerní matici rovnoměrně rozdispergovány. To se zajišťuje pomocí hnětacích strojů při určitém optimálním technologickém režimu. [9]

### 1.3 Vzájemné interakce elastomer a plnivo

Výsledné vlastnosti vulkanizátu závisí na různých faktorech:

- Charakteristika elastomeru a plniva
- Stupeň dispergace
- Struktura a vlastnosti hraničních fází

Obvykle plniva tuhého charakteru vedou ke zvýšení pevnosti a je třeba zbavit se částic, které jsou větší než 10  $\mu\text{m}$  neboť působí jako koncentrátoři napětí a způsobují vznik trhlin. [10]

Hranice velikosti částic je dána strukturou elastomeru. Po překročení tzv. kritické koncentrace dochází k aglomeraci. Pro dispergaci plniva v elastomerech platí vztah pro Gybbsovu energii:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

Kde:

$\Delta G$  - změna Gybbsovy energie [J]

$\Delta H$  - změna entalpie [J]

T - termodinamická teplota [K]

$\Delta S$  - změna entropie

Stabilita a rozptýlení v elastomeru závisí na změně entalpie. Je – li  $\Delta H > 0$  systém je nestabilní a obtížně se rozmíchává. Je – li  $\Delta H < 0$  jde o stabilní systém, rozmíchání (dispergace) je snadná. [10, 11]

Částice plniva může mít různý tvar. Může být, buď symetrická, nebo bez tvará. Symetrická plniva mohou být kulovitá, destičkovitá, atd. Nejvýhodnější jsou symetrická kulovitá plniva, neboť nezpůsobí koncentraci napětí. [12]

U nesymetrických částic je zaveden tzv. *ekvivalentní průměr*  $d_{ek}$ , který udává průměr sférické částice stejného objemu, jako by byla tato částice symetrická. [13]

Tedy:

$$d_{ek} = \sqrt[3]{\frac{6V}{\pi}} \quad (2)$$

Kde V je objem částice [ $\text{nm}^3$ ]

Plniva mohou plnit i funkci pigmentů. Existuje určitá závislost mezi vlnovou délkou a průměrem částic, tato závislost je přímo úměrná. Průměr částic lze tedy odhadnout na základě vlnové délky záření. Průměr částic je pak stanoven přibližně podle vztahu (3): [14]

$$d \cong \frac{\lambda}{16(n_F - n_M)} \quad (3)$$

Kde:

$\lambda$  - vlnová délka použitého světla [nm]

$n_F$  - index lomu plniva

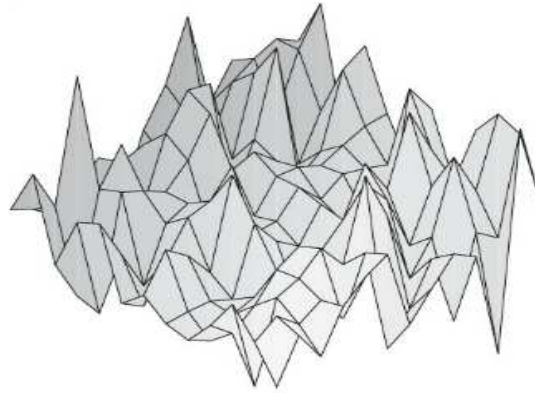
$n_M$  - index lomu matrice

Plniva lze taky rozdělit podle tvaru a geometrie částic:

- Sférická plniva: Hliníkové a měděné prášky,  $Al_2O_3$ , saze, keramické korálky,  $TiO_2$ ,  $ZnO$ .
- Kubická plniva: Hydroxid vápenatý, živec
- Destičkovitá: Barit, živce, písek, jíly, kaolín
- Dendrická: Měděný prášek, niklový prášek
- Vločkovitá plniva: Hliníkové vločky, grafit, slída, talek
- Plniva z krátkých vláken: Boritan hlinitý, oxid titaničitý, celulósová vlákna, dřevní moučka, srážená silika, Wollastonit
- Nepravidelná: Oxid a hydroxid hlinitý, hydroxid hořečnatý, antracit, dolomit, perlit [14]

Každý tvar poskytne směsi určité výhody i nevýhody. Sférické plniva poskytují rovnoměrnější rozložení napětí, snížení viskozity při zpracování. Krychlové a destičkovité tvary poskytují dobré vyztužení. Dendrická plniva nemají příliš dobré ztužující vlastnosti, protože mají malý specifický povrch. Vločkovitá plniva snižují propustnost kapalin, plynů a par. [14]

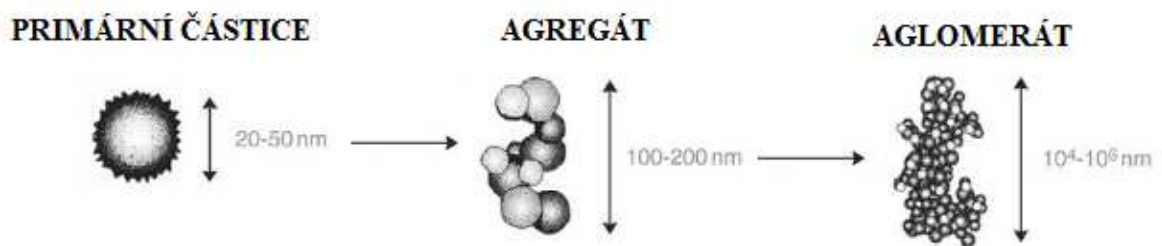
Vliv na vlastnosti kaučukové směsi i vulkanizátu má také drsnost povrchu primárních částic. Z hlediska zpracování a výsledných vlastností je vhodný drsný povrch neboť elastomer tak tuto částici snadněji smáčí a zvýší se tedy stabilita systému (poklesne  $\Delta H$ ). Proto je snahou vyrábět plniva s drsným povrchem. Syntézu příslušných plniv nám usnadňuje počítačová simulace, kde lze naprogramovat povrch tak aby byl pro systém elastomer – plnivo co nejvíce energeticky nejvýhodnější. [12]



Obr. 3. Modelování povrchu plniva [12]

Při výrobě plniv vzniknou nejprve samotné částice, ty na sebe působí interakčními silami a spojují se v agregáty. Tyto částice mají tendenci se shlukovat s ostatními na tzv. aglomeráty. Pro výrobu jsou aglomeráty žádané (např. při výrobě sazí). Při vpravování a rozdispergování v elastomeru je ale nutno tyto aglomeráty rozbít zpět na co nejmenší částice tedy agregáty. Uskutečňuje se tak v průběhu míchání. [12]

Schéma vzniku aglomerátu můžeme vidět na Obr. 4.



Obr. 4. Vznik aglomerátu [12]

Proces rozdispergování je omezen možností přenášením smykových sil. Je to určitá maximální síla potřebná k oddělení dvou částic o poloměrech  $r_1$  a  $r_2$ . Závisí na viskozitě  $\eta$  a smykové rychlosti podle vztahu: [9, 10]

$$F_{max} = 3 \pi \eta r_1 r_2 \dot{\gamma} \quad (4)$$

Pro zajištění správné funkčnosti plniva je nutno zajistit dobrou adhezi plniva k elastomerní matici. Jestliže má polymer smáčet pevnou látku (plnivo) musí mít povrchovou energii nižší než je povrchové napětí plniva. U elastomerů u níž lze dosáhnout nízké viskozity je smočení možné neboť je povrchová energie vždy větší než je povrchová energie elastomeru. U vysoce viskozních elastomerů je smočení nesnadné, elastomer nemusí stačit zatéct do všech nerovností povrchu plniva. Dochází k uzavírání vzduchu což pak může působit jako koncentrátoři napětí. [10]



## 1.4 Povrchová energie, smáčení

Na systém elastomer a plnivo je možno pohlížet jako na disperzní systém, skládající se z disperzního prostředí (elastomeru) a disperzního podílu (plniva). Mezi elastomerem a plnivem se nachází fázové rozhraní. Rozhraní je možno charakterizovat povrchem a zakřiveností. Mezi povrchem plniva a elastomerem se vyskytují určité interakce pomocí mezimolekulárních van der Walsových sil. [15, 16]

Částice s malým povrchem je možno zanedbat, s větším povrchem už zanedbat nelze, dochází k větším interakcím. Při zpracování elastomeru (při míchání) dochází k toku elastomeru. Chová se jako viskózní kapalina. Povrch kapalin lze charakterizovat povrchovým napětím  $\sigma$ . Je definováno jako síla na jednotku délky myšleného řezu povrchem kapalin. [16,17]

U tuhých látek (např. plniv) rozlišujeme povrchovou energii  $\gamma$ . Je definovaná, jako energie, která je potřebná ke zvětšení povrchu kapaliny o  $1 \text{ m}^2$ . Povrchové napětí i povrchová energie popisují stejný jev, mají stejnou jednotku  $\text{N.kg}^{-1} = \text{J.m}^{-2}$ . [17, 18]

Povrchová energie souvisí s úhlem smáčení. Ten jde stanovit různými metodami, může se provést vylisováním destičky z příslušného plniva a následně měřit úhel, nebo můžeme zvolit metodu přímo z prášku, pomocí dynamického měření pomocí kapilár. Zaznamenává se přírůstek hmotnosti  $M$  na čase  $t$ . Úhel smáčení, je pak vypočten podle rovnice (5): [19]

$$K\gamma_{LV} \cos(\phi) = \left(\frac{\eta}{\rho^2}\right)\left(\frac{M^2}{t}\right) \quad (5)$$

Kde:

$K$  - kapilární parametr

$\gamma_{LV}$  - povrchové napětí mezi kapalinou a plynem [ $\text{J.m}^{-2}$ ]

$\eta$  - viskozita kapaliny [ $\text{Pa.s}$ ]

$\rho$  - hustota kapaliny [ $\text{kg.m}^{-3}$ ]

$M$  - hmotnost kapaliny, která proniká do kapiláry [ $\text{kg}$ ]

Gybbsova energie, která charakterizuje adhezi mezi plnivem a elastomerem je definována jako rozdíl mezifázové energie mezi povrchem plniva a obtékající polymerní taveniny  $\gamma_{SL}$  a povrchové energie prášku  $\gamma_s$ . [19]

$$\Delta G = \gamma_{SL} - \gamma_s \quad (6)$$

Tento vztah (6) se zakládá na rozdílech mezifázových energií mezi nesmáčeným a mokrým stavem plniva. Pro  $\Delta G < 0$  je stav termodynamicky nejvýhodnější, znamená dobrou adhezi mezi plnivem a elastomerem. V opačném případě znaménkové konvekce jde o nevhodný stav, který znamená špatnou adhezi. Tento vztah má určitou nevýhodu a to, že není možno přesně změřit mezifázovou energii  $\gamma_{SL}$ . Vhodnou úpravou lze rovnice (6) přepsat:

$$\Delta G = -\gamma_L \cos(\phi) \quad (7)$$

Kde  $\phi$  je kontaktní úhel na povrchu plniva, který se stanovuje obtížně. Rovnici (7) lze modifikovat na tvar podle Fowkese: [19, 20]

$$\Delta G = \gamma_L - 2\left(\sqrt{\gamma_S^D \gamma_L^D} - \sqrt{\gamma_S^P \gamma_L^P}\right) \quad (8)$$

Kde:

$\gamma_L$  - povrchové napětí kapaliny [ $J.m^{-2}$ ]

$\gamma_S^D$  a  $\gamma_S^P$  - disperzní a polární interakce plniv a  $\gamma_L^D$  a  $\gamma_L^P$  jsou disperzní a polární interakce kapaliny.

$\gamma_L$  je nutno vypočíst z Wu modelu:

$$\gamma_L(1 + \cos \phi) = 4\left(\frac{\gamma_S^D \gamma_L^D}{\gamma_S^D + \gamma_L^D} + \frac{\gamma_S^P \gamma_L^P}{\gamma_S^P + \gamma_L^P}\right) \quad (9)$$

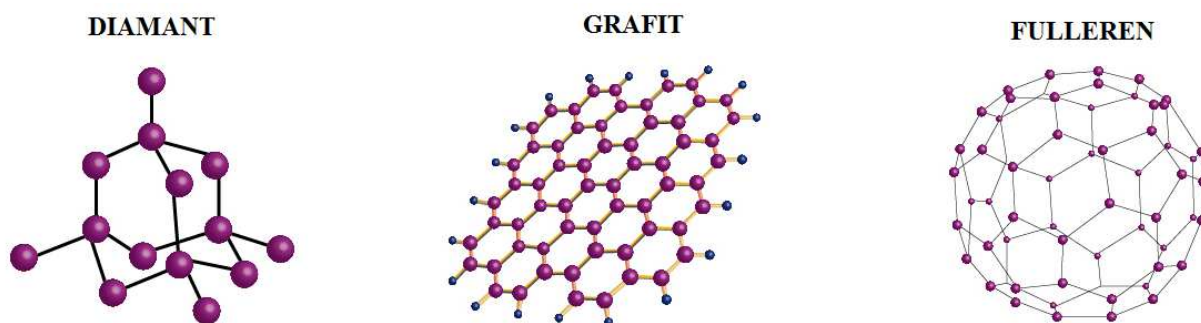
Hodnoty  $\gamma_L^D$  a  $\gamma_L^P$  jsou tabelovány pro určitou polymerní matici. Neznámé jsou zde  $\gamma_S^D$  a  $\gamma_S^P$ , které získáme na základě měření kontaktního úhlu a pak řešením rovnice. Po získání všech parametrů můžeme již vypočíst  $\gamma_L$  a následně dosadit do rovnice (8). [19, 21]

## 1.5 Popis a druhy plniv

Obecně snahou je naplnit materiál a zlepšit jeho vlastnosti. Čím více je přidáno do elastomeru plniva, tím je větší jeho úspora. Při použití částicových plniv dosáhneme obvykle ztužujícího účinku (popsáno výše). Existují však taky materiály, které nezlepšují ani nezhoršují vlastnosti pryže, ale je mnoho a tak snaha je se jich zbavit použitím jako plniva do kaučukových směsí. Při výběru vhodného plniva je třeba vzít v úvahu otázky, jaké hlavní změny vlastností má přinést plnivo a jaká bude cena a vztah k vulkanizaci. Zde budou podrobněji popsány jednotlivé typy plniv. [22]

## Saze

Saze jsou vyšší amorfní formou uhlíku vzniklé nedokonalým spalováním za omezeného přístupu vzduchu. Jsou známy i jiné formy uhlíku lišící se svou strukturou a vlastnostmi. V těchto formách se může uhlík skládat do různých struktur. Nejznámější jsou tři formy uhlíku a to je diamant, grafit, fullereny. Jejich strukturu můžeme vidět na Obr. 5. [27]



Obr. 5. Formy uhlíku [23]

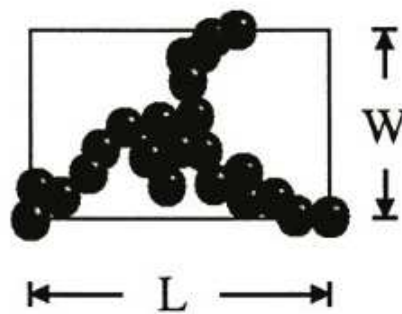
Saze jsou dnes nejvíce používaným černým nanoplňivem v gumárenském průmyslu. Používají se nejen pro poskytnutí černé krycí barvy, ale taky díky dobrému ztužujícímu účinku. [23]

Mezi hlavní vlastnosti sazí v gumárenském průmyslu patří:

- Velikost primárních částic (měrný povrch)
- Struktura a chemická povaha povrchu

Na vlastnosti vulkanizátu má vliv měrný povrch a primární struktura. Chemická povaha povrchu plniv kromě výše popsaných jevů ovlivňuje taky adhezi kaučukové směsi ke kordům a kovu při výrobě plášťů pneumatik. Pro dobrou adhezi ke kordům a kovům je nutná přítomnost polárních skupin na povrchu sazí. Lze docílit povrchovou úpravou zavádějící tyto skupiny na povrch sazí tj. oxidace nebo úprava plazmou. [24]

**Vznik sazí:** Mechanismus vzniku sazí je založen na tepelném rozkladu, kdy nejprve vznikají radikály, které spolu reagují za vzniku cyklických struktur v kapalném stavu. Vytváří se malé kapičky, které se spojují a přechází postupně z kapalného do pevného stavu. Vytváří se tak sazový agregát, který je zobrazen na Obr. 6. [7]



Obr. 6. Struktura sazového agregátu [14]

**Modely primárních částic:** Primární částice sazí je složena z malých dílčích částíček, která jsou vzájemně propojena do kulovité primární částice sazí. Jsou navrženy určité modely, které se postupem času zdokonalovaly. Podle posledního modelu jsou částice méně husté a mezi nimi jsou uspořádané dutiny, tím se vytváří určité šupiny na povrch částice. To má za následek určitou nerovnost povrchu, která je výhodná pro interakci s řetězcem elastomeru. Modely primárních částic sazí ukazuje Obr. 7. [14]



a) Sweitzer a Heller, 1956   b) Donnet a Bouland, 1963   c) Donnet a Schultz, 1965



d) Heckman a Hardling, 1966   e) Hess, Ban a Heidenreich, 1968

Obr. 7. Modely primárních částic sazí [14]

**Druhy a výroba sazí:** Jak již bylo uvedeno, saze vznikají nedokonalým spalováním nebo tepelným rozkladem uhlíkatých látek.

Podle druhů výroby je rozdělujeme:

- Kanálové saze (C – Channel): Vznik spalováním za omezeného přístupu vzduchu ze zemních plynů nebo zplyněných olejů (antracénový olej). Vzniklé saze mají velký měrný povrch, což má za následek dobrou pevnost v tahu.

- Retortové (F – Furnace): Tepelným rozkladem uhlíkatých plynů nebo olejů, teplo se vytváří hořením části plynu ve velkých retortách za omezeného přístupu vzduchu, následně jsou vzniklé saze odděleny v elektrickém odlučovači. Nejčastěji se používají do SBR kaučuku, čímž zvyšují odolnost proto oděru.
- Termické (T – Thermal): Tepelným rozkladem přírodních plynů nebo acetyleny, ne však nedokonalým spalováním. Nejčastější použití je pro dynamicky namáhanou pryž. [8, 25]

**Značení sazí:** Značení sazí vychází z normy ASTM D 1765. Jde o nově zavedenou klasifikaci. Pomocí této klasifikace označujeme saze písmenem (N nebo S) a trojčíselným kódem. Písmena bývají umístěna před trojčíselným kódem a znamenají, že N – nemá vliv na rychlost vulkanizace a S – zpomalují průběh vulkanizaci. První číslo z trojčíslí označuje velikost primárních částic sazí, např. 1 označuje průměr primárních částic sazí mezi 11 - 19 nm, 2 ukazuje velikost 20 - 25 nm. Poslední dvojčíslí hovoří o struktuře sazí. Čím vyšší číslo, tím vyšší struktura a tedy lepší zpracovatelnost (např. N 599 se lépe zpracovávají než N 500). [26]

Předchozí ASTM používala místo trojčíselného kódu písmena (SAF, HAF, FEF, atd.), která označovala velikost primárních částic sazí a strukturu a druh sazí (C – kanálové, F – retortové, T – termické). [26]

ASTM N - typ	Dřívější značení	ASTM velikost primárních částic (nm)	Příklad
N100 – N199	SAF	11–19	N110
N200 – N299	ISAF, CF, GPT	20–25	N220
N300 – N399	HAF	26–30	N330
N400 – N499	FE, XCF	31–39	
N500 – N599	FEF	40–48	N550
N600 – N699	HMF, GPF, APF	49–60	N660
N700 – N799	SRF	61–100	N762
N800 – N899	FT	101–200	
N990 – N999	MT	201–500	N990

Obr. 8. Označování sazí [26]

### Silika SiO<sub>2</sub>

Silika je používána jako světlé plnivo, vhodné pro výrobu bílých nebo barevných směsí. Z chemického hlediska jde o SiO<sub>2</sub> (oxid křemičitý). Tvar a velikost částic, tedy i ztužující účinek je závislý na způsobu získávání. [27]

Pro získání siliky se využívají dvě základní metody a to přírodní těžbou minerálů na různých místech ve světě a následným mletím nebo drcením těchto surovin do určitého stupně. Tento typ siliky má velké částice, které se označují jako hrubé. Dále můžeme siliku získat chemickou úpravou natěžených hornin. Chemický způsob ovlivňuje velikost částic, chemickou cestou lze dosáhnout částic velmi malých rozměrů. Tyto částice označujeme jako jemný typ siliky a ztužující účinek je srovnatelný se sazemí. Hlavní typy různých druhů siliky a použití můžeme vidět v Tab. 1. [27]

Hrubý typ siliky, získaný drcením a mletím nemá dobrý ztužující účinek a jemný typ získaný chemickými způsoby má dobré ztužující účinky. Mezi tyto typy patří **mletá silika**, **Diatomit** (hornina složená z mikroskopických křemitých schránek řas), **Neuberg silika**. [27, 28]

Nejmenší částice (0,05 – 0,02  $\mu\text{m}$ ) získáme pyrolýzou. Tento typ siliky označujeme jako **Pyrogenní silika**. Vyrábí se hydrolyzou  $\text{SiCl}_4$  (chloridu křemičitého) za vysokých teplot. Tyto částice poskytují největší možné ztužení. [27]

Větší částice (0,04  $\mu\text{m}$ ) získáme srážením. Podstatou výroby srážené siliky je reakce  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (křemičitanu sodného) z kyselinami (sírovou, chlorovodíkovou). Takto získané částice siliky působí pozitivně při zpracování, např. při vytlačování poskytnou hladký povrch. Tento typ siliky nazýváme **srážená silika**. [27]

Největší částice siliky, získané chemickými způsoby (kolem 0,1  $\mu\text{m}$ ) nazýváme **mikrosilika**. Jsou vedlejším produktem při výrobě železokřemičité slitiny nebo křemíkových kovů [28].

Tab. 1. Různé druhy siliky a její použití ve směsi [27]

	Velikost [ $\mu\text{m}$ ]	Použití ve směsi
<b>Přírodní (minerální)</b>		
Mletá silika	1 - 10	Plnivo bez ztužení
Diatomit	1 - 5	Plnivo bez ztužení, procesní přísada
Neuberg silika	2 - 5	Plnivo bez ztužení
<b>Syntetické</b>		
Pyrogenní silika	0,005 - 0,02	Ztužující
Srážená silika	0,01 - 0,03	Ztužující
Srážená silika	0,04	Semi - ztužující
Srážená silika	0,08	Barevné směsi
Mikrosilika	0,1	Plnivo bez ztužení

## **Kaolín**

Kaolín je hliníkový silikát, se strukturním vzorcem  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Tvar částic je především destičkovitý. Kaolín se obecně vyznačuje vysokou bělostí a odolností proti chemikáliím, tepelně a rozměrovou stálost. Rozlišujeme dva typy kaolínu a to hydratovaný a kalcinovaný kaolín. [29]

**Hydratovaný kaolín** má průměrnou velikost částic  $0,2 - 5 \mu\text{m}$ . Jednotlivé typy se liší kromě velikosti částic taky hodnotou pH, které je kolem 4 (pro kyselé kaolíny) až po neutrální. [29, 30]

**Kalcinovaný (bezvodný) kaolín** se získává kalcinací za vysokých teplot ( $600 - 1000^\circ\text{C}$ ) podle požadovaného stupně kalcinace. Velikost částic se pohybuje kolem  $1 - 2,5 \mu\text{m}$  a jejich tvar je více nepravidelný. Kalcinované kaolíny zvyšují tvrdost pryže. [29, 30]

Částice kaolínu opět vyžadují zlepšení adheze k elastomeru, proto se provádí povrchové úpravy kyselinami. [29]

## 2 VLASTNOSTI NEPLNĚNÉ A PLNĚNÉ PRYŽE

Veškeré pryžové výrobky jsou zhotoveny z plněné pryže. Mezi plněnou a neplněnou pryží není ostrá hranice. [32]

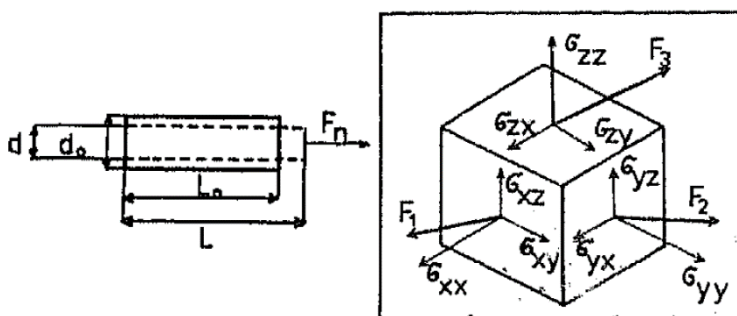
Elastomery se vyznačují vysokou elasticitou, tedy jsou *vysokoelastické* látky, vmícháním plniv se potlačuje, ale stále zůstává v menší míře zachována, při určité kombinaci plniv je však možno potlačit i tuto vlastnost. Pryž se vyznačuje určitou skupinou vlastností (pozitivních i negativních), které nejdou odstranit od určitého použití v dané oblasti použití, tedy určité negativní vlastnosti existují i při zpracování. Pryž tedy musí mít určité vlastnosti, aby ji bylo možno zpracovat na určitém zařízení. [32]

Vhodnou kombinací typů plniv a jiných přísad (vulkanizačních činidel, atd.) lze dosáhnout takových vlastností, které jsou pro danou aplikaci žádané. [32]

### 2.1 Vlastnosti neplněné pryže

#### Hookovská elasticita

Jde o schopnost tělesa se vratně deformovat, po přestání působení vnějších sil. Lze ukázat na tělesu, ze kterého je vyříznut element a následně osazen silami a ta jsou rozloženy do napěťových složek ( $\sigma$ ). Těleso je na (Obr. 9.). [33]

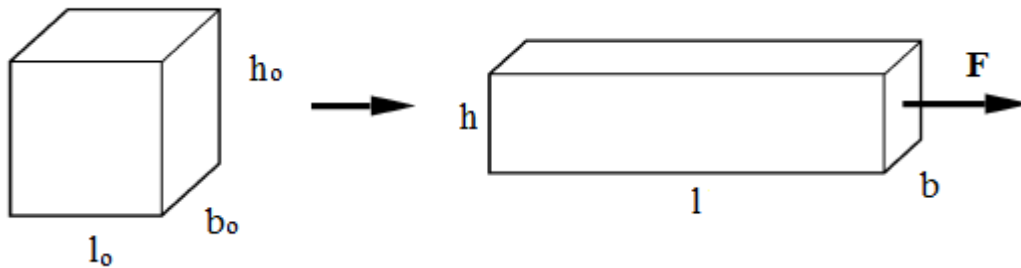


Obr. 9. Působení sil na objemový element [33]

Těleso je v rovnováze a musí tedy platit, že  $\sigma_{xy} = \sigma_{yx}$ ,  $\sigma_{yz} = \sigma_{zy}$  a  $\sigma_{zx} = \sigma_{xz}$ . Tyto napětí se nazývají **smyková**. Rovnováhu lze vyjádřit pomocí matice, kde jednotlivé složky napětí jsou uspořádány do matice. [33]

Pro jednoduchost předpokládejme jednosměrné namáhání na těleso na Obr. 10. při vložení zatížení o síle  $\mathbf{F}$ . Při působení síly se těleso začíná deformovat, dojde k roztažení v jedné ose a v ostatních částech se zkrátí (deformuje). [33]





Obr. 10. Deformované těleso [33]

Změny rozměrů lze vyjádřit vztahy (10, 11 a 12):

$$\varepsilon_l = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (10)$$

$$\varepsilon_b = \frac{b - b_0}{b_0} = \frac{\Delta b}{b_0} \quad (11)$$

$$\varepsilon_h = \frac{h - h_0}{h_0} = \frac{\Delta h}{h_0} \quad (12)$$

Kde výraz (10) se nazývá poměrné prodloužení a výrazy (11 a 12) se nazývají poměrné zkrácení. Poměry vztahů (11 a 12) ke vztahu (10) se nazývá Poissonova konstanta  $\nu$ , tedy:

$$\nu = \frac{\varepsilon_b}{\varepsilon_l} = \frac{\varepsilon_h}{\varepsilon_l} \quad (13)$$

Účinkem působení síly  $F$  v jednom směru na plochu tělesa na Obr. 13. vzniká napětí:

$$\sigma_E = \frac{F}{b_0 h_0} = \frac{F}{A} = E \varepsilon_l \quad (14)$$

Tento vztah se nazývá Hookův zákon a pro pryže platí jen v oblasti malého deformačního působení. Vztah (14) je v podstatě lineární funkcí, kde  $E$  je směrnice přímky a nazývá se modul pružnosti v tahu. [33]

Podobný vztah platí i pro smykové namáhání, kde  $G$  se nazývá modul pružnosti ve smyku.

$$\tau = G \gamma \quad (15)$$

Tyto moduly je možno vzájemně přepočítávat přes Poissonův poměr podle vztahu (16)

$$E = 2G(1 + \nu) \quad (16)$$

### Empirický vztah pro tahové deformace

Experimentálně naměřené závislosti a teoretické výsledky se mezi sebou mírně liší. Každá teoretická závislost je tedy platí jen v určité oblasti. Snahou je vyvinout takový matematický

aparát, aby se co nejlépe teorie a experiment shodovali. Lepších výsledků závislostí popisuje Mooney – Rivlinova rovnice. Tato teorie je založená na molekulární představě. [34]

$$\sigma = \frac{F}{A} = 2C_1(\alpha - \alpha^{-2}) + 2C_2(1 - \alpha^{-3}) \quad (17)$$

Kde:

$\alpha$  – je deformační poměr  $l/l_0$  (poměr protažené části vzorku k původní délce)

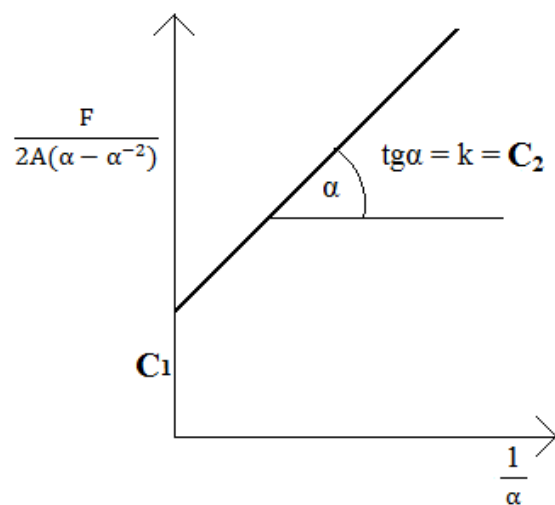
$C_1$  a  $C_2$  jsou konstanty, které se pro daný vulkanizát stanoví experimentálně.

Tato rovnice (17) platí až do protažení 150 – 250 %.

Úpravou rovnice (17) lze dostat tvar:

$$\frac{F}{2A(\alpha - \alpha^{-2})} = C_1 + \frac{C_2}{\alpha} \quad (18)$$

Což je rovnice přímky prvního řádu. Vynesením lze získat rovnici přímky a z nich určit konstanty Mooney – Rivlinovy rovnice  $C_1$  a  $C_2$ . Princip vynesení a určení konstant ukazuje Obr. 11.



Obr. 11. Stanovení konstant Mooney – Rivlinovy rovnice

Derivací rovnice (17) při nulovém protažení ( $\alpha = 1$ ) podle  $\alpha$  získáme Youngův modul pružnosti v tahu. [35]

$$E = \frac{d\left(\frac{F}{A}\right)}{d\alpha} \quad (20)$$

$$E = 6C_1 + 6C_2 \quad (21)$$

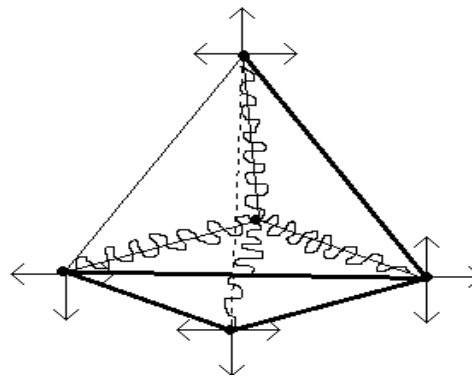
U vulkanizátu nedochází při protažení ke změně objemu a tak platí:

$$E = 3G \quad (22)$$

$$G = 2C_1 + 2C_2 \quad (23)$$

### Kinetická teorie kaučukové elasticity

Kinetická teorie je založena na vztazích mezi napětím a prodloužením oproti Mooney – Rivlinovy rovnici. Vychází z Floryho představy trojrozměrné sítě, kterou můžeme vidět na Obr. 12. Jde o ideální síť, ve kterém mají všechny řetězce stejnou délku a každý vychází z příčné vazby sítě čtyřstěnu. [34]



Obr. 12. Struktura ideální sítě podle Floryho [34]

Tento model kinetická teorie zpracovává pomocí metod používaných ve statistické mechanice. Výsledkem je rovnice napětí: [34]

$$\sigma = \frac{F}{A} = G_{\text{teo}}(\alpha - \alpha^{-2}) \quad (24)$$

Kinetická teorie předpokládá úměrnost smykového modulu  $G_{teo}$  a počtu řetězců sítě, pak:

$$G_{teo} = \nu_{id}RT \quad (25)$$

Kde:

$\nu_{id}$  - síťová hustota [ $\text{mol.l}^{-1}$ ]

T - termodynamická teplota [K]

Porovnáme – li rovnici (25) s Mooney – Rivlinovou (17), zjistíme, že člen  $C_1$  závisí na deformačním poměru  $\alpha$ , tak jak je kinetickou teorií předpokládáno. Člen s konstantou  $C_2$  představuje odchylku od kinetické teorie elasticity. Platí tedy:

$$2C_1 = \nu RT \quad (26)$$

Kde  $\nu$  je skutečná hustota sítě. [34]

## 2.2 Vlastnosti plněné pryže

Vlastnosti plněné pryže závisí na struktuře plněné pryže, která závisí na typu plniva. Jestliže zamícháme např. saze do latexu, latex zkoagulujeme, vlastnosti se nezlepší, dojde pouze k naplnění. Jestliže je plnivo přidáno při zpracování, dochází mezi plnivem ke vzniku vazeb. Vazby vznikají až do vulkanizace. Vulkanizát vykazuje ztužující účinek. [32]

### Vliv gelu na vlastnosti pryže

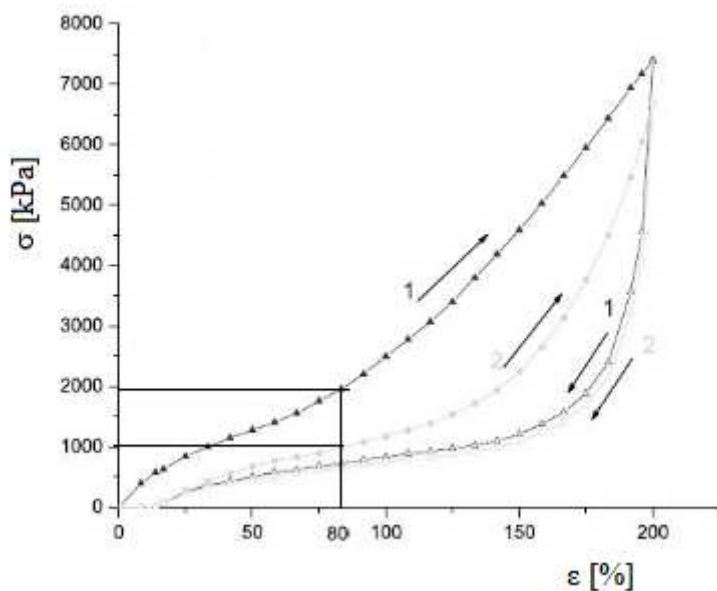
Při zpracování se vytváří díky různému povrchu plniva vazby, které jsou chemického i fyzikálního charakteru (popsáno výše). Tyto interakce jsou typu: elastomer – elastomer, elastomer – plnivo, plnivo – plnivo. Podstatou je, že se vytváří struktura sítě, která je nerozpustná. Takovou strukturu, která tvoří nerozpustný podíl označujeme jako gel. Tento obsah gelu lze stanovit experimentálně, rozpuštěním plněného kaučuku v rozpouštědle, kde získáme nerozpustný podíl (gel). [32]

### Mullinsův efekt

Mullinsův efekt se vyskytuje u plněných pryží, je patrný z Obr. 13. Jestliže máme vzorek plněné pryže, který poprvé (křivka 1) natáhneme např. na 80 %. Je k tomu potřeba napětí kolem 2 MPa. Vzorek pak uvolníme a novu natáhneme (křivka 2). Můžeme pozorovat, že k prodloužení na 80 % je již potřeba napětí jen kolem 1 MPa. Kdybychom vzorek uvolnili a znovu natahovali, potřebné napětí by bylo ještě nižší. [32]

Pokud bychom nechali vzorek nějakou dobu v klidu a pak bychom vzorek opět natahovali, bylo by ze začátku opět potřeba pro 80 % protažení napětí blíží se hodnotě 2 MPa. [31, 33]

Tento jev lze vysvětlit zanikáním a obnovováním fyzikálních vazeb mezi plnivem a elastomerem. [32, 34]



Obr. 13. Mullinsův efekt [34]

### Sít'ová hustota plněné pryže

Fyzikální vlastnosti plněné pryže závisí kromě chemického složení a struktury hlavně taky na velikosti ztužujícího účinku plniv, které ovlivňují sít'ovou hustotu  $\nu$  [mol.l<sup>-1</sup>] a taky průběh sít'ovacích reakcí, které se jich mohou zúčastnit, nebo taky absorbovat sít'ovací činidla. [32]

Sít'ovou hustotu lze stanovit experimentálně a to pomocí botnání vzorku pryže v určitém rozpouštědle. Vychází se z předpokladu, že plniva jsou nerozpustná. Sít'ovou hustotu je pak možno vypočítat: [32]

$$v = \frac{\ln(1-\varphi_2) + \varphi_2 + \mu\varphi_2^2}{V_1\left(\varphi_2^{\frac{1}{3}} - \frac{2\varphi_2}{f}\right)} \quad (27)$$

Kde:

$\varphi_2$  - objemový zlomek elastomeru ve zbotnalé struktuře

$V_1$  - molový objem rozpouštědla [ $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ]

$f$  - funkčnost sítě (v našem případě  $f = 4$ )

$\mu$  - Hugginsův parametr

### Vliv množství plniva na napětí v tahu

Mechanické vlastnosti je možno odhadnout výpočtem pomocí objemové koncentrace obsahu plniva v elastomeru. Je předpokládána dvoufázová struktura, vzniklá díky sesít'ování plniva s elastomerem. Rovnice (28) popisuje vliv plniva na tahové vlastnosti. Napětí v tahu plněné pryže  $\sigma_c$  je závislé na objemové koncentraci plniva v elastomeru. [14, 33]

$$\sigma_c = \sigma_e(1 - a\varphi_f^b + c\varphi_f^d) \quad (28)$$

Kde:

$\sigma_e$  - napětí sítě bez plniva [Pa]

$\varphi_f$  - objemový zlomek obsahu plniva v elastomeru

$a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  - konstanty, konstanta  $a$  obvykle konstanta a závisí na tvaru částic,  $b$  má obvykle hodnotu 0,67,  $c$  a  $d$  souvisí s velikostí částic, čím menší částice, tím větší hodnota konstant. [33]

### Vliv množství plniva na modul pružnosti

Podobná závislost existuje mezi Youngovým modulem a koncentrací plniva. Modul se zvyšuje s rostoucí koncentrací plniva. [33]

$$E = E_0(1 + 2,5\varphi_f + 14,1\varphi_f^2) \quad (29)$$

Kde:

$E_0$  - modul sítě bez plniva [Pa]

Tyto vztahy mají však omezenou platnost, platí asi do 20 % obsahu koncentrace plniva v elastomeru. Potom parametry dosahují vyšších hodnot než předpovídají rovnice (28) a (29). [14, 33]

### 3 RELAXACE, KRÍP A TRVALÁ DEFORMACE PRYŽE

Při vložení sil na těleso dochází k jeho deformování, mění se tvar a objem. U nízkomolekulárních látek platí Hookeův zákon, podle kterého je napětí přímo úměrné deformaci. Jednotlivé složky Hookeova zákona nejsou časově závislé, tedy deformace vyvolaná napětím vznikne ihned a nemění se s časem. V takovém případě můžeme měřit buď napětí potřebné k udržení stejné deformace, nebo deformaci potřebnou k vyvození určitého napětí. [36]

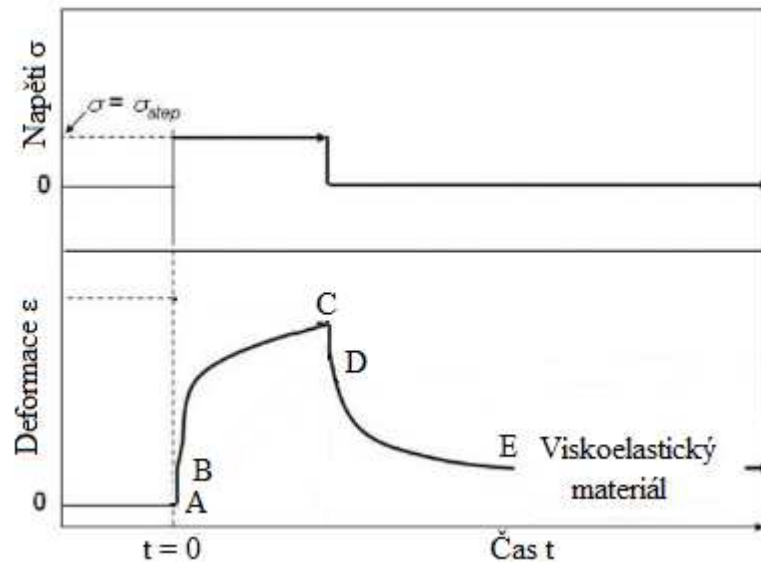
U polymerních materiálů je situace složitější, vykazuje tzv. viskoelastické chování. Jedná se o chování těles elastických i viskózních, kde jsou určité složky napětí a deformace závislé na čase. O takovém chování říkáme, že je viskoelastické. Materiál tedy obsahuje jak viskózní tak i elastickou složku. Mezi toto chování patří: [7, 36, 37]

- Kríp - nastává zde změna deformace tělesa s časem při konstantním napětí a teplotě.
- Relaxace - Změna napětí s časem za konstantní deformace a teploty.
- Trvalá deformace - Změna rozměru tělesa po odstranění působení napětí nebo deformace.

#### 3.1 Kríp

U makromolekulárních látek, jsou napětí a deformace závislé na čase. Jde o chování tělesa, které je náhle v čase nula podrobena při konstantní teplotě určitému konstantnímu napětí  $\sigma$ , které trvá po určitou dobu. Průběh napětí a deformace ukazuje Obr. 14. Průběh deformace se vyznačuje křivkou, která má charakter viskoelastického chování. Po zatížení lze pozorovat ideální elastickou deformaci, značíme  $\varepsilon_1$ . V Obr. 14. jde o úsek AB. Úsek BC je projevem viskoelastického chování, tedy časově závislé mechanicky vratné deformace  $\varepsilon_2$ . Po odlehčení se projeví vratná elastická deformace, následuje pokles CD, který odpovídá protažení AB tedy hodnotě  $\varepsilon_1$  a zpomalující se zotavení DE. Daný vzorek se již nezotaví úplně, ale zůstává částečně trvale zdeformován. Tento jev označujeme jako trvalá deformace  $\varepsilon_3$ . [36, 38]





Obr. 14. Průběh napětí a deformace při křípu [38]

Křípové chování lze popsat vztahem:

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E(t)} \quad (30)$$

Kde  $\varepsilon(t)$  je deformace (v tahu nebo tlaku), která je závislá na čase a  $E(t)$  je časově závislý modul pružnosti v tahu nebo tlaku. [41]

Kríp tedy tečení lze vyjádřit v procentech původní deformace v čase podle:

$$\varepsilon(t) = \frac{100(X_t - X_0)}{X_0} \quad (31)$$

Kde:

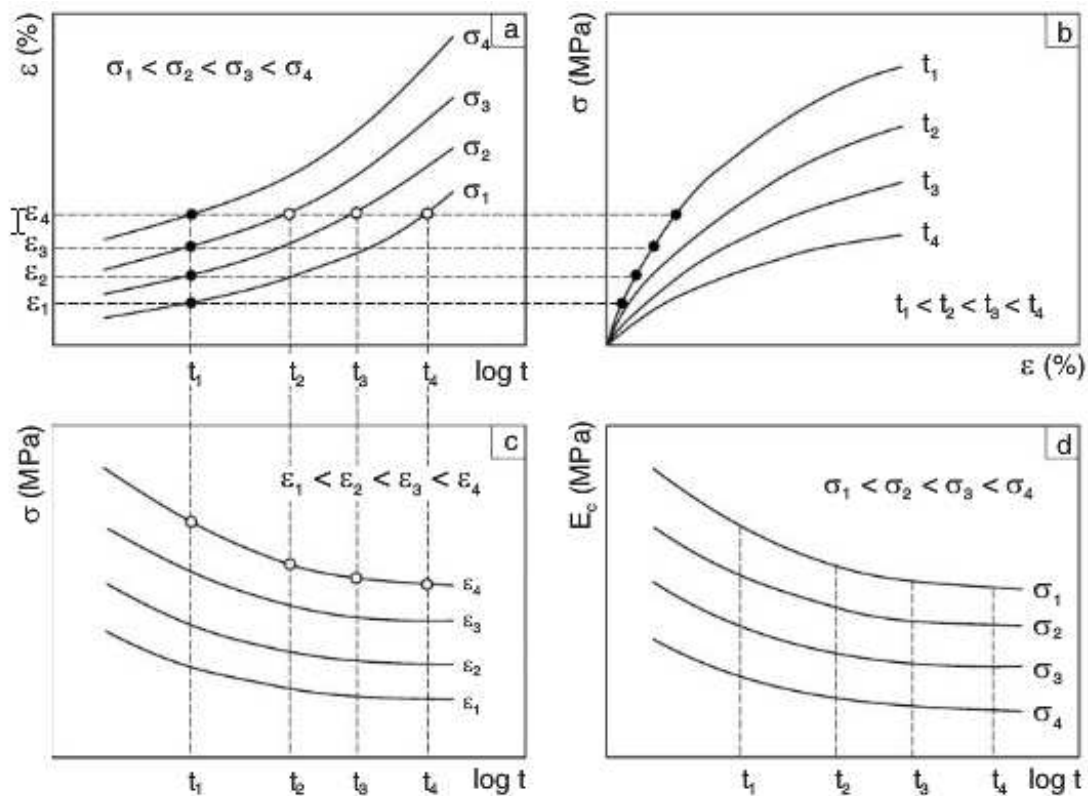
$X_t$  - rozměr tělesa v čase  $t$  [mm]

$X_0$  - původní rozměr tělesa v čase  $t = 0$  [mm]

Kríp se vyskytuje v praxi při různých aplikacích namáhání pryže jako např. automobilovém průmyslu v závěsných motorech, pryžové napínače ropných plošin atd. [40]

Kríp lze určit experimentálně a to zkouškou v tahu nebo tlaku. Při tahové (tlakové) zkoušce se zkouší zkušební tělesa nejméně při třech různých konstantních zatížení a pomocí optického systému (např. kamerou) je zaznamenávána deformace zkušební tělesa. Příklad měření křípové zkoušky v tahu je ukázán na Obr. 15. V části **a** jsou zobrazeny závislosti deformace v tahu na čase při čtyřech různých zatíženích. V části **d** je zobrazena závislost křepo-

vého modulu v tahu  $E_c$  (lze vypočítat podle rovnice (30)). Křivky **b** a **c** se nazývají izochronní křivky, které lze získat ze závislostí v části **a**. Podobné závislosti lze získat i z kríčovské zkoušky v tlaku. [40]



Obr. 15. Ukázka kríčovské zkoušky v tahu [40]

### 3.2 Relaxace

Relaxační chování je podobné kríčovému chování. U relaxace se sleduje změna napětí při konstantní deformaci  $\varepsilon$ . Hodnota relaxačního napětí s rostoucím časem klesá, ale protože pryže představují zvlukanizované makromolekulární látky, ustálí se v nekonečně dlouhém čase deformace na určité hodnotě. [37, 41]

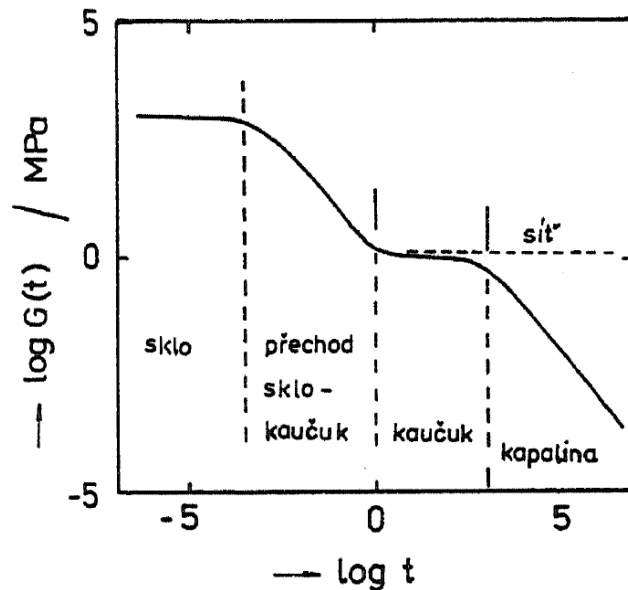
Relaxační napětí tedy vykazuje časovou závislost, kterou lze popsat vztahem:

$$\sigma(t) = E(t)\varepsilon \quad (32)$$

Kde  $\sigma(t)$  je časově závislé napětí a  $E(t)$  časově závislý modul pružnosti v tahu nebo tlaku.

Relaxační zkoušku lze sledovat jako průběh závislosti relaxačního modulu v tahu  $E$  na čase. Pokud provádíme zkoušku ve smyku, sledujeme smykový modul  $G(t)$ . Časový průběh závislosti relaxačního modulu ve smyku  $G(t)$  na čase ukazuje Obr. 16. Jde z něho vidět, že

jestli změny probíhají v příliš krátkém čase, relaxační modul zůstává stejný. Tento časový úsek, ve kterém nedochází ke změnám, označujeme jako sklovitý stav. Od určitých časových změn začne modul klesat. Tomuto stavu říkáme přechodový stav ze skelného stavu na kaučukovitý. Při dostatečně dlouhých časových změnách se již u zesíťovaných elastomerů tedy pryží nedochází ke změně relaxačního modulu. Podobná závislost existuje i u krepového chování, kde se však sleduje změna křipového modulu na čase. [33]



Obr. 16. Závislost relaxačního modulu na čase [33]

Podobně jako křip lze vyjádřit i relaxaci v procentech původního napětí:

$$R(t) = \frac{100(\sigma_0 - \sigma_t)}{\sigma_0} \quad (33)$$

Kde  $\sigma_0$  je původní napětí a  $\sigma_t$  je napětí v čase  $t$  [43].

### Druhy relaxací

Relaxace se skládá z fyzikální a chemické relaxace. Fyzikální relaxace není závislá na teplotě, fyzikální relaxace souvisí s přeskupováním sítě tlakem, změny primárních sil mezi řetězci, přeskupení plniva atd. a fyzikální relaxace klesá lineárně s logaritmem času. Lze popsat vztahem:

$$\frac{\sigma_0 - \sigma_t}{\sigma_0} = A \log_{10} \left( \frac{t}{t_0} \right) \quad (34)$$

Kde:

A - Míra fyzikální relaxace napětí [%]

Chemické relaxace se projevují při vysokých teplotách a dlouhých časech a převažují nad fyzikálními relaxacemi. Uplatňují se zde různé chemické změny, jako je zbytkové sesíťování nebo i degradační mechanismy, kterým může být např. oxidační štěpení řetězců elastomeru. Tento druh deformace zůstává zpravidla nevratný. Celkovou relaxaci ( $R_c$ ) lze určit jako fyzikální a chemickou podle vztahu: [39]

$$R_c = A \log_{10} \left( \frac{t}{t_0} \right) + B(t - t_0) \quad (35)$$

Kde:

A - míra fyzikální relaxace

B - míra chemické relaxace

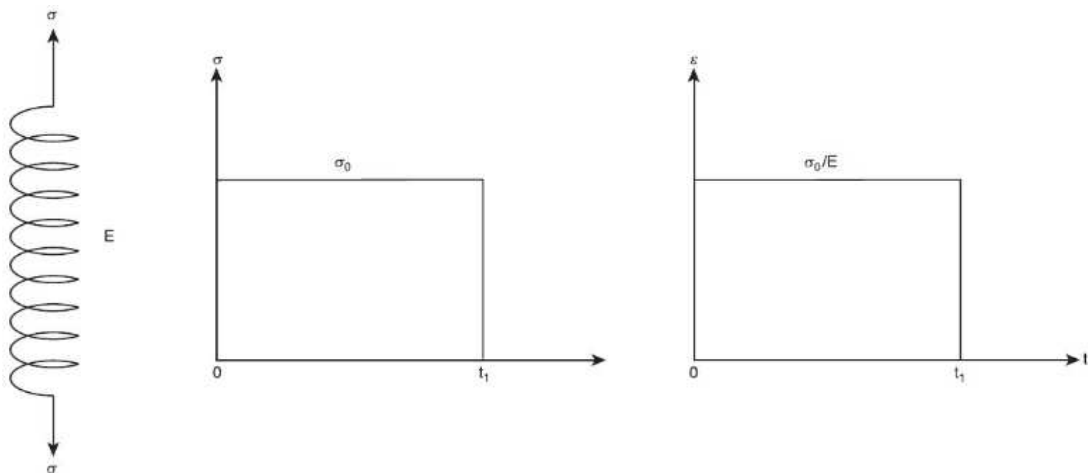
### 3.3 Popis chování pomocí mechanických modelů

Mechanický popis vlastností lze taky provádět pomocí modelů složených z prvků pružin a pístů. Tyto prvky lze různě zapojovat. Dostáváme určitý popis průběhu napětí a deformace. [42]

#### Hookův model

Model pružiny, popisuje chování ideálně elastických látek. Nedochozí zde k žádnému relaxačnímu ani kríčovému jevu. Průběh napětí a deformace Hookova modelu ukazuje Obr. 17.

Po zatížení tedy nedochází ke změně napětí ani deformace. Deformace je úměrná napětí a ustálí se ihned, jakákoliv změna napětí sleduje změnu deformace a naopak. Po odtížení nastává vrácení do původní polohy. Vlastnost je popsána modulem  $E$ . [42, 43]

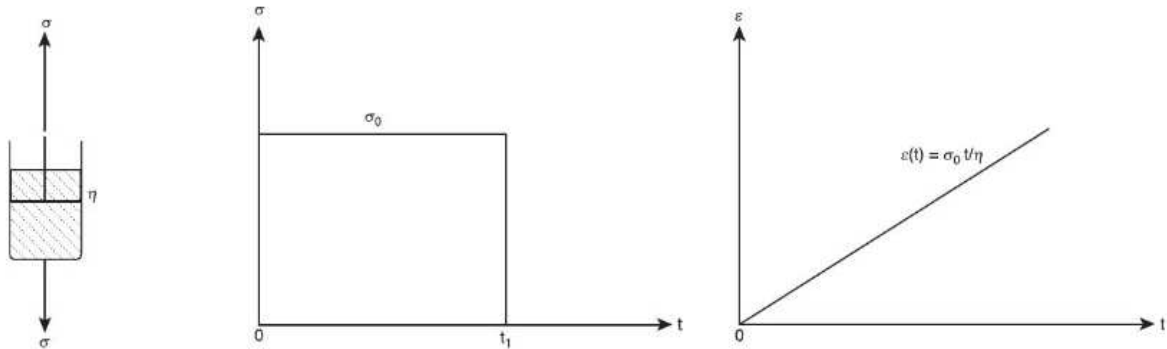


Obr. 17. Průběh napětí a deformace Hookova modelu [43]

Hoekův model pružiny se řídí vztahem (14) pro tah a pro smyk vztahem (15).

**Newtonův model**

Model pístu s válcem, používán pro popis kapalin. Zde hraje roli viskozita. Jestliže na takový píst vložíme určité napětí  $\sigma_0$ , bude deformace  $\varepsilon$  růst lineárně, jak ukazuje Obr. 18. [41]



Obr. 18. Průběh napětí a deformace Newtonova modelu [43]

**Maxwellův model**

Newtonův model se řídí vztahem platným pro viskozitu tzv. Newtonovým zákonem

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \tag{36}$$

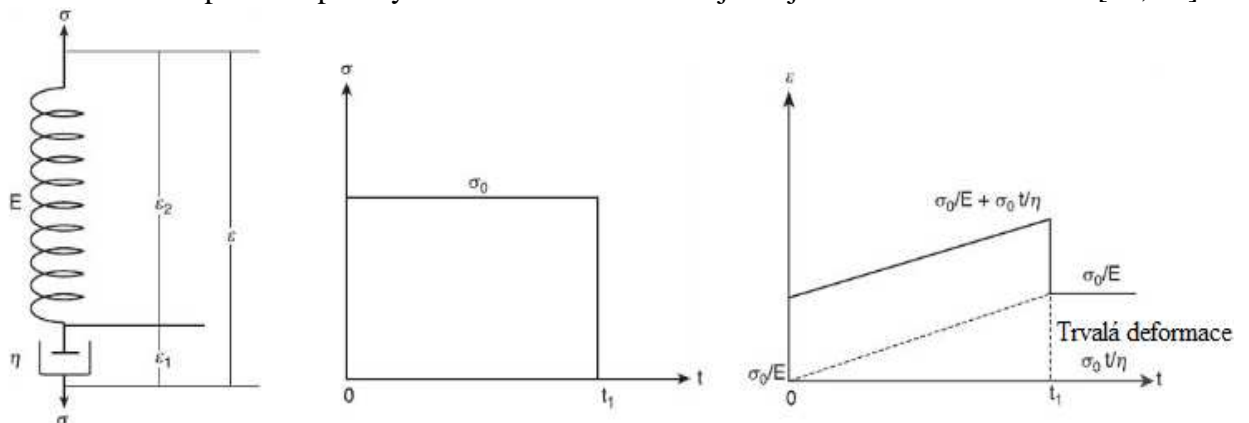
Kde:

$\eta$  - viskozita kapaliny [Pas]

$\dot{\gamma}$  - rychlost smykové deformace [ $s^{-1}$ ]

**Maxwellův model**

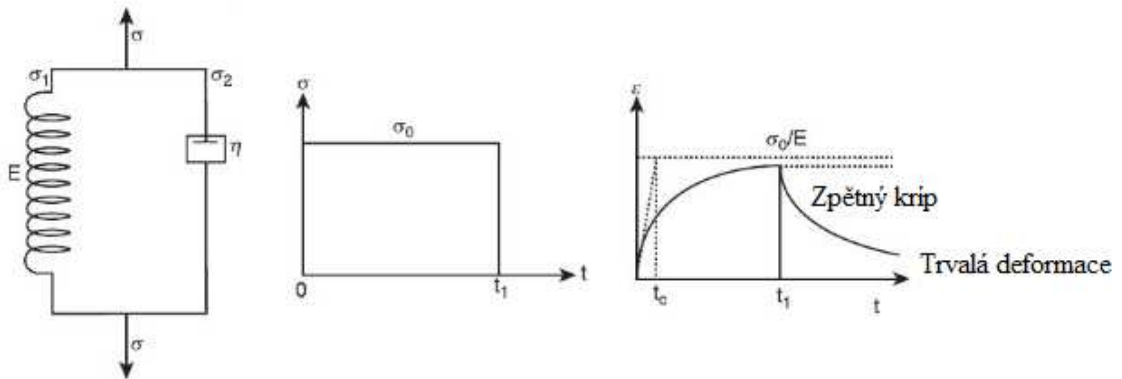
Získáme zapojením pružiny o modulu E a pístu o určité viskozitě. Při vložení napětí má deformace průběh dle Obr. 19. Po vložení napětí se začne vzorek ihned deformovat. Deformace je časově závislá, v čase  $t = 0$  se označuje jako okamžitá a v čase  $t_1$  jako vratná. Její hodnota je stejná s okamžitou. Určitá deformace zůstane však zachována, nedojde k úplnému navrácení do původní polohy. Tuto deformaci označujeme jako trvalou deformaci. [42, 43]



Obr. 19. Průběh napětí a deformace Maxwellova modelu [43]

### Kelvinův (Voigtův) model

Sestaven složením pružiny o modulu  $E$  a pístu s kapalinou o viskozitě  $\eta$  zapojením paralelně. Průběh deformace je závislý na čase jak ukazuje Obr. 20. Používá se pro popis viskoelastického materiálu při modelování krípu, vhodný pro popis sesítovaných polymerů (např. pryží). Deformace se s časem blíží ke své maximální hodnotě  $\sigma_0 / E$ . Je to hodnota, kde pružina modelu vyrovnává napětí  $\sigma_0$ . [42, 43, 44]



Obr. 20. Průběh napětí a deformace Kelvinova modelu [43]

Kelvinův model dobře popisuje kríp. Při popisu se obecně vychází se sestavení diferenciálních rovnic a jejich vyřešení. Výsledným řešením je rovnice:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_m \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) \quad (37)$$

Kde:

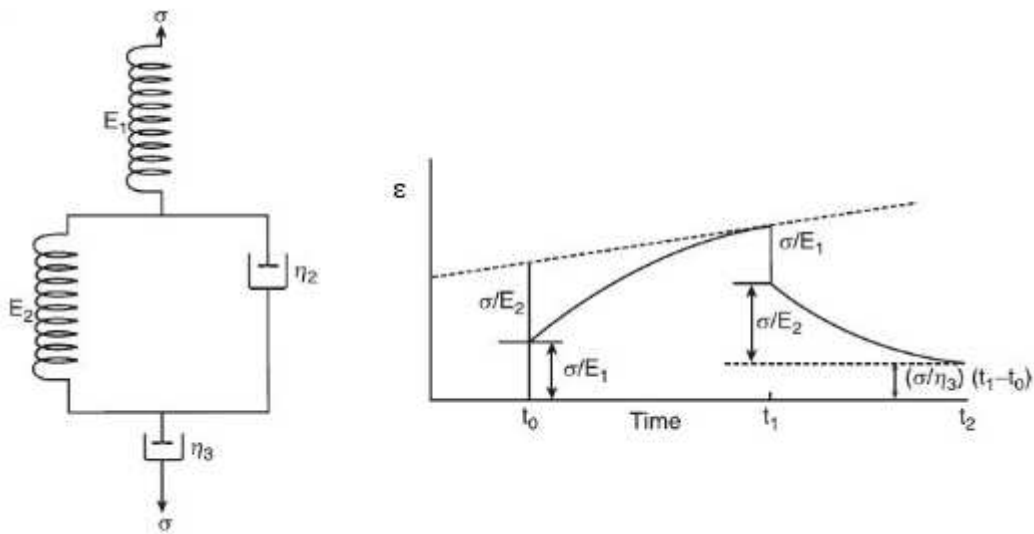
$\varepsilon(t)$  - tahová (tlaková) deformace v čase  $t$  [%]

$\varepsilon_m$  - rovnovážná hodnota dosažené tahové (tlakové) deformace a je rovna  $\sigma_0/E$

$\tau$  - retardační čas [%] vyjadřuje rychlost přechodu z nedeformovaného stavu do stavu deformovaného nebo naopak. Určuje se jako 63,2 % hodnoty rovnovážné deformace [33, 41]

### Tucketův model

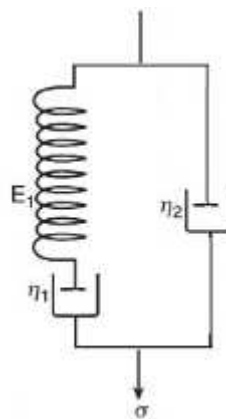
Sestaven sériovým zapojením Hookova modelu o pružině s modulem  $E_1$ , Kelvinova modelu s pružinou o modulu  $E_2$  a pístu s kapalinou o viskozitě  $\eta_1$  a Newtonova modelu, jehož píst má kapalinou o viskozitě  $\eta_2$ . Průběh deformace je zobrazen na Obr. 21. Model je vhodný pro popis viskoelastických amorfních polymerů a nezesítovaných elastomerů. [41, 42, 43]



Obr. 21. Průběh napětí a deformace Tucketova modelu [43]

### Tříparametrový model pro sesítované polymery

Zapojíme – li k Maxwelllovu modelu píst, jehož kapalina má viskozitu  $\eta_2$  dostaneme tříparametrový model který je uveden na Obr, 22. Tento model popisuje pouze relaxační vlastnosti sesítovaných polymerů včetně pryží. [36, 43]



Obr. 22. Tříparametrový model pro sesítované pryže [43]

### 3.4 Trvalá deformace pryže

Trvalá deformace je schopnost tělesa zachovat si určitý rozměr po odstranění zatížení ze vzorku za určitých podmínek. Zatížení může být v tahu nebo tlaku. Trvalá deformace v tlaku se vyjadřuje v procentech použité deformace a vypočte se podle vzorce (38): [39]

$$T. d. = \frac{100(h_0 - h_r)}{(h_0 - h_s)} \quad (38)$$

Kde:

$h_0$  - Původní rozměr (výška) tělesa [mm]

$h_s$  - Výška tělesa na kterou bylo stlačeno [mm]

$h_r$  - Změna výšky tělesa v čase po odstranění zatížení [mm]

Ze vztahu (30) lze odvodit:

Pro případ a)

$$\lim_{h_r \rightarrow h_0} \frac{100(h_0 - h_r)}{(h_0 - h_s)} = 0 \quad (39)$$

Tělesa, které se vrátí zpět na původní hodnotu výšky  $h_0$  mají trvalou deformaci nulovou.

Pro případ b)

$$\lim_{h_r \rightarrow h_s} \frac{100(h_0 - h_r)}{(h_0 - h_s)} = 100 \quad (40)$$

Pro tělesa, které se nevrátí vůbec, zůstávají trvale zdeformovány a mají tedy trvalou deformaci rovnou 100 %.

Trvalá deformace bývá v gumárenské technologii důležitý parametr na výrobcích určitého typu, jako jsou těsnění, planžety, o - kroužky a taky bývá zařazována mezi zkoušky dosažení optima vulkanizace. [39]

Hlavní výhodou měření trvalé deformace v tlaku je jednoduchost, nepotřebnost složité aparatury. V praxi se užívají i jiná zařízení, pomocí nichž je možno odhalit např. netěsnost určitého prvku. Princip je takový, že vzorek je uchycen a stlačen na určitou hodnotu deformace (obvykle na 25%), kde je pak zaznamenávána síla působící proti horním deskám. Je – li tato síla nižší než příslušná síla vyvíjená tlakem média v potrubí, je to známka netěsnosti a znamenalo by to únik. [45]

Zkoušku trvalé deformace je možno použít pro statické i dynamicky namáhané aplikace, kdy se zkouší těsnící schopnost při dané těsnící aplikaci v používaném médiu a teplotě. Na základě výsledků zkoušek se pak provádí úprava kaučukové směsi pro požadované vlastnosti, tak aby výsledné těsnění co nejlépe odpovídalo technickým požadavkům včetně designerských. [45]



### Měření trvalé deformace v tlaku

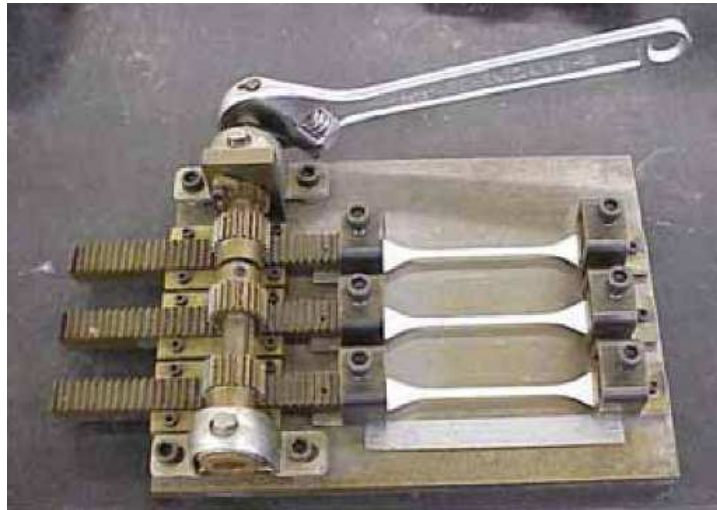
Podrobný popis zkoušení trvalé deformace v tlaku je popsán v normě DIN ISO 815. Podstatou je stlačení pryžového vzorku ve tvaru válečku při určité teplotě po stanovenou dobu na určitou hodnotu. Lze taky zkoumat vliv různých prostředí (např. ozónu, oleje, atd.) na trvalou deformaci v tlaku a tím tak přizpůsobit zkoušku aplikačním podmínkám. Pro provedení experimentu se nejčastěji používá přípravek, který můžeme vidět na Obr. 23. [47, 48]



Obr. 23. Přípravek pro experiment trvalé deformace v tlaku [48]

### Měření trvalé deformace v tahu

Kromě trvalé deformace v tlaku se můžeme v praxi setkat s namáháním na tah. Trvalá deformace v tahu je obdobou trvalé deformace v tlaku, s rozdílem, že tělesa jsou namáhána a zafixovaná na předem zvolené deformaci v tahu. Experiment se provádí v přípravku pro trvalou deformaci v tahu, který je zobrazen na Obr. 24. Trvalou deformaci v tahu lze definovat jako změna měřené délky pracovní části tělesa za určitých podmínek. Trvalá deformace v tahu má v gumárenském průmyslu význam u různých výrobků, např. ochranné prostředky, řemenice, atd. Platí pro ni podobný vztah jako (38). Podrobný popis lze najít v normě ČSN 62 1452. [49]



Obr. 24. Přípravek pro experiment trvale deformace v tahu [48]

### Složky trvalé deformace

Na výsledné deformaci, která zůstane zachována po odlehčení se podílejí dvě složky. Jsou to:

- Fyzikální (vratné): Podstatou je neschopnost vrácení se do původního stavu za nízkých teplot. Je způsobena fyzikálními interakcemi, jde o obdobu Mullinsova efektu. Při zahřátí vzorku na teplotu, při které byl vzorek stlačován (natahován) se vrátí na původní rozměr. Tento děj lze označovat i jako fyzikální relaxace [54].
- Chemické (trvalé): Jde o nevratný jev způsobený vytvářením nových chemických vazeb mezi řetězci elastomeru jak se zbytky vulkanizačního činidla tak jinými, např. degradace, reakce s kyslíkem atd. Tyto změny jsou nevratné a nelze je nijak odstranit. Tento děj bývá označován i jako chemorelaxace. [33, 50]

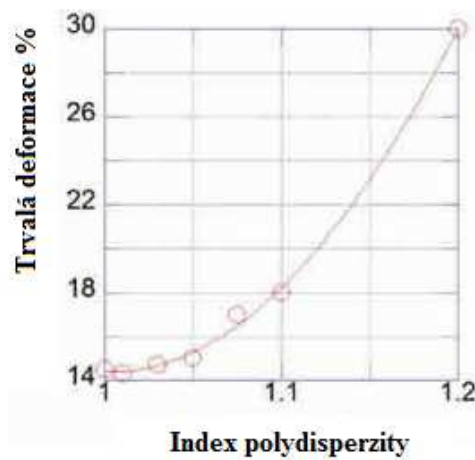
### 3.5 Vliv parametrů na trvalou deformaci

Výsledná trvalá deformace tělesa závisí na různých parametrech, jako je teplota, polydispersita samotného elastomeru, vliv účinnosti vulkanizačního systému, druh elastomeru a plniva, koncentrace plniva ve směsi. [51]

#### Vliv indexu polydispersity na trvalou deformaci

Index polydispersity je dán poměrem střední molární hmotností ( $M_w$ ) k střední molární hmotnosti číselné ( $M_n$ ). Pro monodisperzní systém bývá roven jedné, jinak obvykle se tento index pohybuje kolem dvou. Hodnota polydispersity příslušného elastomeru má vliv taky

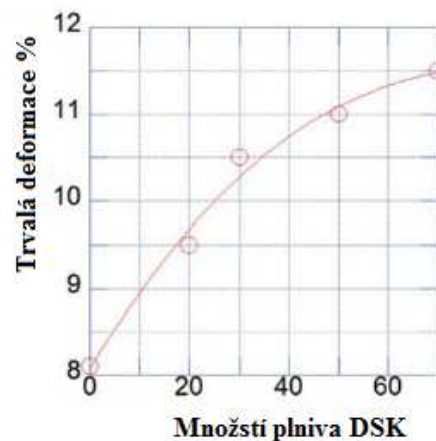
na trvalou deformaci pryže. Tato závislost je ukázána na Obr. 25. kde je patrné, že s rostoucím indexem polydisperzity se trvalá deformace pryže zvyšuje. [51, 52].



Obr. 25. Vliv indexu polydisperzity na trvalou deformaci [52]

#### Vliv množství plniva na trvalou deformaci

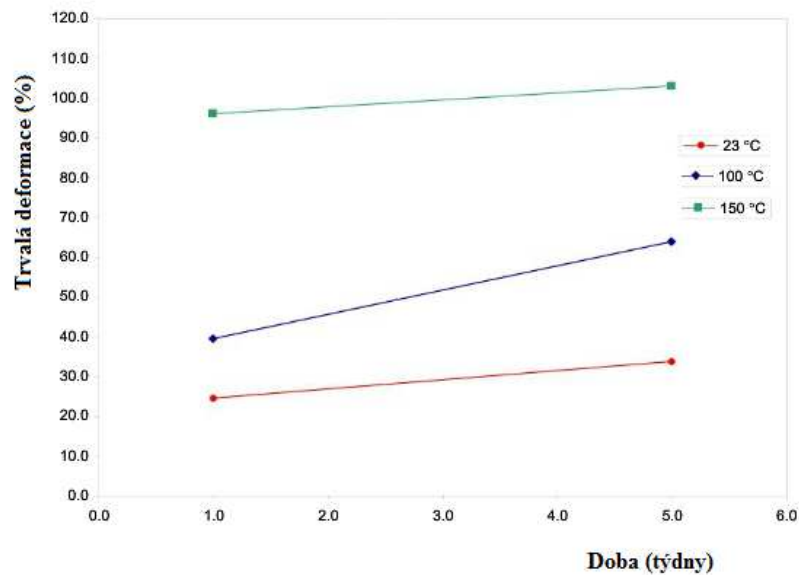
Trvalá deformace pryže závisí taky na množství obsahu použitého plniva v elastomeru. Obecně platí, že hodnota trvalé deformace se s rostoucím obsahem plniva ve směsi zvyšuje. Lze to vysvětlit tím, že částice plniva vytváří určité zábrany, které zadržují řetězce elastomeru a tím pak zamezují elastickému vrácení řetězce do původní polohy. Na Obr. 26. je ukázána závislost trvalé deformace na množství plniva, kde je vidět, že s rostoucím stupněm plnění trvalá deformace roste. [52]



Obr. 26. Vliv množství plniva na trvalou deformaci [52]

### Vliv teploty na trvalou deformaci

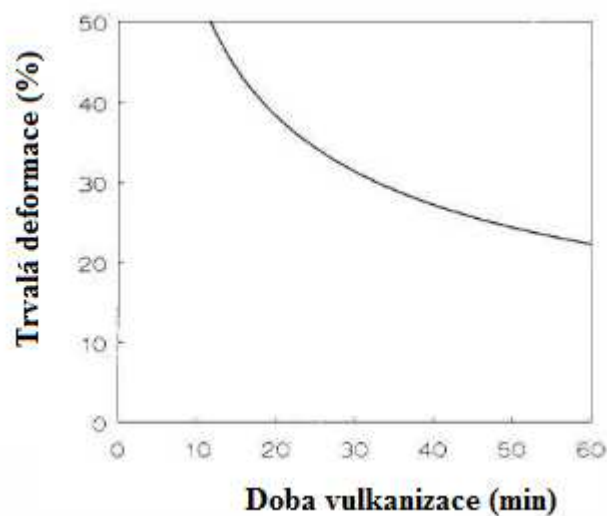
Trvalá deformace je ovlivněna použitou teplotou. Platí, že s rostoucí teplotou trvalá deformace roste. Můžeme to pozorovat na Obr. 27. kde je zobrazena trvalá deformace na čase v závislosti na použité teplotě. Je zde vidět, že největší deformaci si těleso zachovává při 150 °C. [53]



Obr. 27. Vliv teploty na trvalou deformaci [53]

### Vliv doby vulkanizace na trvalou deformaci

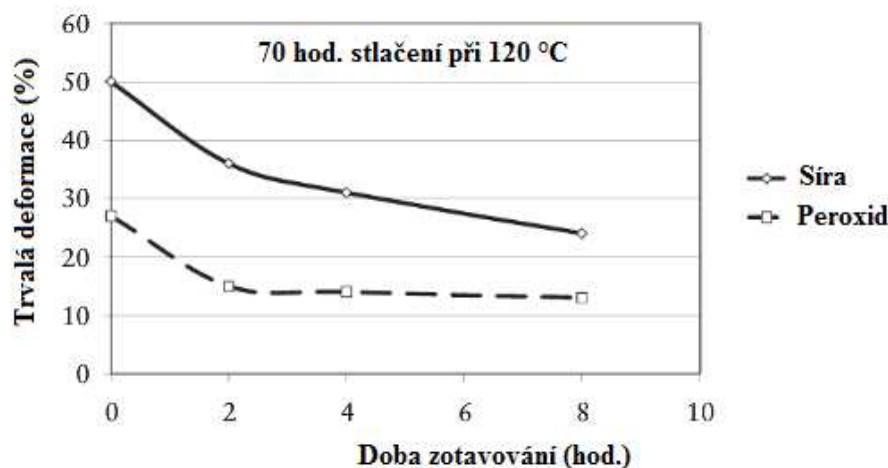
Trvalá deformace bývá dobrým ukazatelem stupně vulkanizace. S rostoucím stupněm vulkanizace klesá hodnota trvalé deformace, jak můžeme vidět na Obr. 28. Při dostatečném zvulkanizování je možno získat nízké hodnoty trvalé deformace. [39]



Obr. 28. Vliv doby vulkanizace na trvalou deformaci [39]

### Vliv typu vulkanizačního činidla na trvalou deformaci

Trvalou deformaci je možno taky nastavit použitím určitého vulkanizačního činidla. Nejčastěji se v průmyslu provádí vulkanizace sírou a peroxidy. Na Obr. 29. je ukázán vliv sirného a peroxidického vulkanizačního činidla na trvalou deformaci. Můžeme vidět, že peroxidy poskytují nižší trvalou deformaci. [24]



Obr. 29. Vliv typu vulkanizačního činidla na trvalou deformaci [24]

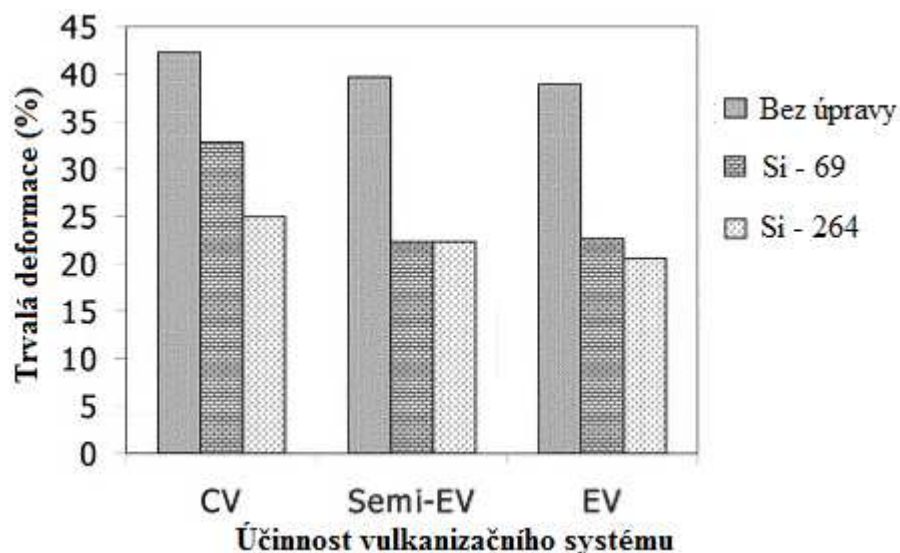
### Vliv účinnosti vulkanizačního systému a povrchové úpravy plniva silany na trvalou deformaci

Účinnost vulkanizačního systému závisí na poměru koncentrace urychlovače (v DSK) a síry (v DSK). Podle tohoto poměru rozlišujeme tyto vulkanizační systémy: [54]

- Konvenční (běžné) – CV ( $U/S = 0,1 - 0,6$ )
- Semi - účinné – Semi - EV ( $U/S = 0,7 - 2,5$ )
- Účinné vulkanizační systémy – EV ( $U/S > 2,5$ )

Každý typ vulkanizačního systému poskytuje pryž, která bude vykazovat určitou odolnost vůči trvalé deformaci vzhledem na zvolení koncentraci urychlovače a síry. Obecně platí, že s rostoucí účinností vulkanizačního systému roste odolnost proti trvalé deformaci, jak můžeme vidět na Obr. 30. kde je ukázána závislost trvalé deformace pryže vzhledem k typu vulkanizačního systému. Lze to vysvětlit tím, že struktura EV systému je tvořena převážně monosulfidickými vazbami, které jsou pevnější a tepelně stabilnější než disulfidické a polysulfidické vazby u Semi – EV a CV systémů. [54, 55]

Na Obr. 30. můžeme zároveň pozorovat vliv povrchových úprav povrchu plniva prostřednictvím silanů na trvalou deformaci. Lze tedy obecně říci, že povrchovou úpravou plniv pomocí silanů lze zvýšit odolnost vulkanizátu proti trvalé deformaci. Je to dáno tím, že povrchově upravená plniva se lépe rozmíchávají a jsou schopny vytvořit pevné vazby s řetězcí elastomeru. [55]



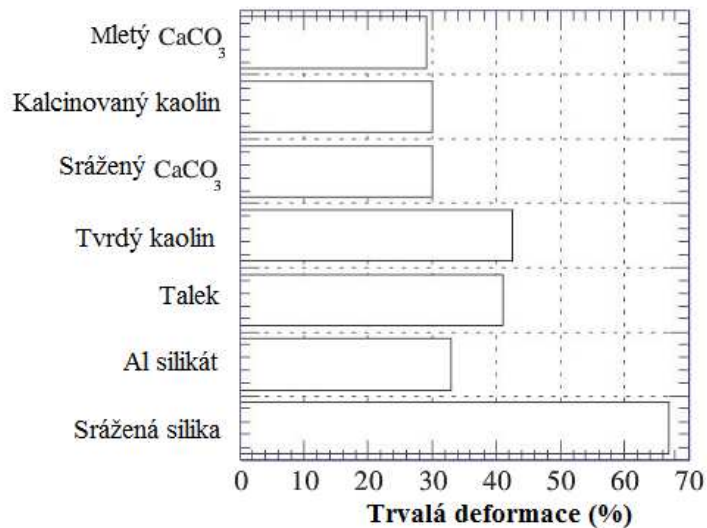
Obr. 30. Vliv účinnosti vulkanizačního systému a povrchové úpravy plniva na trvalou deformaci [55]

### 3.6 Vliv plniv na trvalou deformaci

Typ plniva ovlivňuje trvalou deformaci pryže. Proto je nutno správně zvolit pro dosažení požadovaných parametrů trvalé deformace vhodný typ plniva. Obecně pro plniva platí [14]:

- Jemné typy plniva zvyšují trvalou deformaci.
- Vysoké adheze plniva k polymeru snižují trvalou deformaci (např. Plnivo upravené silanem)
- Plniva s vysokým poměrem stran (např. talek) zvyšují trvalou deformaci.
- Plniva s polárními skupinami (např. silika a kaolíny) mohou zvyšovat trvalou deformaci v důsledku adsorpce vulkanizačního systému. Díky tomu se sníží stupeň vulkanizace, hustota sítě je nízká a tím se tedy zvýší trvalá deformace.

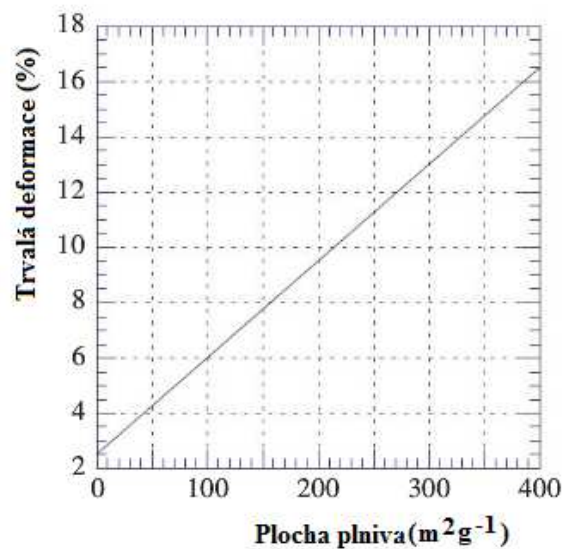
Každé typy plniv poskytují určitou trvalou deformaci. Na Obr. 31. jsou ukázány různé hodnoty trvalých deformací pro různé typy plniv. Lze vidět, že největší hodnotu trvalé deformace dává silika. [14]



Obr. 31. Trvalá deformace různých plniv [14]

### Vliv povrchu siliky na trvalou deformaci

Zvětšením povrchu siliky se zvýší obsah polárních skupin (hydroxylových) na povrchu siliky. Čím více těchto skupin je na povrchu, tím je větší množství vulkanizačního systému adsorbováno a je dosaženo nízkého stupně vulkanizace. Trvalá deformace se s rostoucím povrchem zvětšuje, jak můžeme vidět na Obr. 32. Závislost je lineární. [14]



Obr. 32. Závislost trvalé deformace na velikosti povrchu plniva [14]

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**



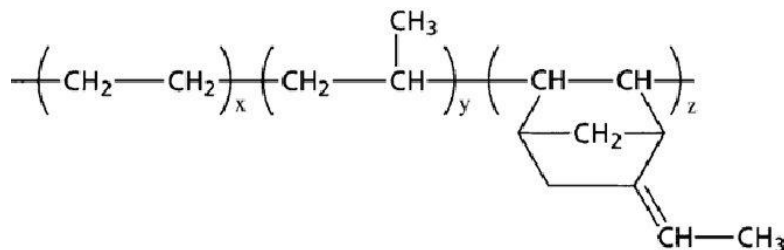
## 4 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem této diplomové práce je:

1. Vypracování literární rešerše zaměřené na popis viskoelastického chování, trvalé deformace a relaxace napětí
2. Připravit kaučukové směsi s různými typy plniv (N 550, N 330, silika, kaolin)
3. Připravit vzorky pro měření následujících zkoušek:
  - trvalá deformace v tlaku
  - trvalá deformace v tahu
  - relaxace napětí v čase
4. Vyhodnotit dané zkoušky a interpretovat závěry v závislosti na sledovaných podmínkách (teplota, čas, procento deformace)

## 5 POUŽITÉ MATERIÁLY, PŘÍPRAVA SMĚSÍ

Základem kaučukové směsi byl etylen propylenový elastomer EPDM – Royalene 580 HT s obsahem 53 % etylenu a 47 % propylenu s přidavkem 2,7 % hm. dienu: 5 – etyliden – 2 – norbornenu (ENB) pro možnost vulkanizace sírou. Chemický vzorec tohoto elastomeru můžeme vidět na Obr. 33.



Obr. 33. Struktura ethylen propylen norbornenového elastomeru

Dalšími přísadami byly:

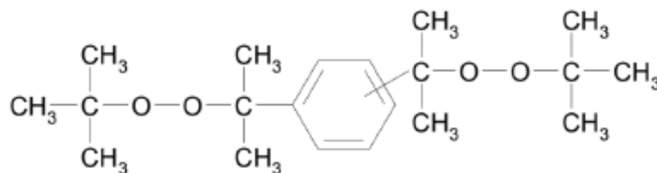
STEARIN - Aktivátor vulkanizace, látka na bázi kyseliny stearové ( $C_{17}H_{35}COOH$ ) a palmitové ( $C_{15}H_{31}COOH$ ) kyseliny jsou vázány na glycerol ( $C_3H_8O_3$ ). Ve směsi reaguje se ZnO na staeran zinečnatý. Vzhledově jde o bílé krystalky, které časem žloutnou.

ZnO (oxid zinečnatý) - Aktivátor vulkanizace. Vzhled bílý prášek o hustotě  $6,61 \text{ g.cm}^{-3}$ .

APIE core 600 – Olej, změkčovadlo, pro usnadnění zpracovatelnosti.

SÍRA – Žlutý prášek, vulkanizační činidlo. Teplota tání  $112 \text{ }^\circ\text{C} - 115 \text{ }^\circ\text{C}$ .

PEROXID – Obchodní název Perkadox 1440 Bpd. Vulkanizační činidlo, chemický název Di(tert – butylperoxyisopropyl)benzen. Vzorec uveden na Obr. 34. Inertní nosič je 40 % uhličitan vápenatý se silikou.



Obr. 34. Chemický vzorec použitého peroxidu

Použitá plniva: Saze (N 550 a N 330) silika, kaolín. Charakteristické údaje o použitých plnivech jsou uvedeny v Tab. 2.

Tab. 2. Charakteristiky použitých plniv

Plnivo	N 550	N 330	Silika	Kaolin
Výrobce	Cabot Valašské meziříčí		Grace USA	Kaznějov
Obchod. Název	Neuvedeno		Perkasil KS 408	Neuveden
Typ			Srážený	KKA KA
Iodové číslo [ $\text{mg.kg}^{-1}$ ]	43	82	Neuvedeno	
Absorbce DBP [ $\text{ml}/100\text{g}$ ]	121	102	244	Neuvedeno
Měrný povrch [ $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ]	40	76	175	Neuvedeno
Hustota [ $\text{kg.m}^{-3}$ ]	Neuvedeno			2650
Sypná hmotnost [ $\text{kg.m}^{-3}$ ]				400 - 800

### Příprava směsí

Receptura byla převzata z knihy Rubber Handout dle ISO 4092 – 1988. [56] Byly tak vytvořeny dvě skupiny směsí s dříve uvedenými typy plniv:

- se sirným vulkanizačním systémem
- s peroxidickým vulkanizačním systémem

V Tab. 3. je uvedeno složení jednotlivých směsí s určitými typy plniv za použití sirného vulkanizačního systému, směsi a vzorky z nich připravené jsou označeny písmenem S za typem použitého plniva z důvodu rozlišení v dalším textu. Míchání probíhalo dvoustupňově. V prvním stupni byl v hnětači Pomini Farrel na 360 g připraven základ směsi bez vulkanizačního systému. Teplota míchání na prvním stupni byla 85 °C, rychlost otáček byla 59 otáček za minutu. Časový záznam přidávání přísad pro jednotlivé směsi je uveden v Tab. 4. Následně byla na dvouválci Farrel 150 x 330 mm přidána síra s urychlovači, což je druhý stupeň míchání. Míchání na dvouválci probíhalo při 70 °C s frikčním poměrem 1:1,25.

Podobně je v Tab. 5. uvedeno složení směsí obsahující tytéž plniva ale s peroxidickým vulkanizačním systémem. Směsi a vzorky z nich připravené jsou popsány písmenem P za typem použitého plniva. Míchání probíhalo taky dvoustupňově, záznam míchání ukazuje Tab. 6. V prvním stupni byly zamíchány plniva s elastomerem a ve druhém stupni na dvouválci bylo domícháno vulkanizační činidlo, kterým byl peroxid.

Tab. 3. Složení EPDM směsí vulkanizovaných sírou s různými typy plniv

Směs	S-N 550	S-N 330	S-SILIKA	S-KAOLIN
Surovina	Množství [DSK]	Množství [DSK]	Množství [DSK]	Množství [DSK]
EPDM Royalene 580HT	100	100	100	100
Stearin	1	1	1	1
Saze (N550)	80	0	0	0
Saze (N330)	0	80	0	0
Silika	0	0	80	0
Kaolín	0	0	0	80
Olej - APIE core 600	25	25	25	25
ZnO	5	5	5	5
Síra	1,5	1,5	1,5	1,5
TMTD	1	1	1	1
MBT	0,5	0,5	0,5	0,5
Součet	214	214	214	214

Tab. 4. Záznam míchání EPDM směsí vulkanizovaných sírou s různými typy plniv

	Druh plniva	S-N 550	S-N 330	S-SILIKA	S-KAOLIN
	Surovina	Čas [min]	Čas [min]	Čas [min]	Čas [min]
1.stupeň hnětič Po-miny Farrel	EPDM Royalene 580HT	0:00	0:00	0:00	0:00
	Stearin	3:00	3:00	3:00	3:00
	ZnO				
	Plnivo	4:00	4:00	5:00	4:00
	Olej	5:00	5:00	6:00	5:00
2.stupeň dvouválec Farrel	TMTD	18:00	15:00	23:00:00	15:00
	MBT				
	Síra	22:00	19:00	27:00	19:00
	Konec míchání	30:00	27:00	35:00	26:00

Tab. 5. Složení EPDM směsí vulkanizovaných peroxidem s různými typy plniv

Směs	P-N 550	P-N 330	P-SILIKA	P-KAOLIN
Surovina	Množství [DSK]	Množství [DSK]	Množství [DSK]	Množství [DSK]
EPDM Royalene 580HT	100	100	100	100
Perkadox 1440 Bpd	5	5	5	5
Saze (N 550)	80	0	0	0
Saze (N 330)	0	80	0	0
Silika	0	0	80	0
Kaolín	0	0	0	80
Olej – APIE core 600	25	25	25	25
Celkem	210	210	210	210

Tab. 6. Záznam míchání EPDM směsí vulkanizovaných peroxidem s různými typy plniv

	Druh plniva	P-N 550	P-N 330	P-SILIKA	P-KAOLIN
	Surovina	Čas [min]	Čas [min]	Čas [min]	Čas [min]
1. stupeň hnětič Pominy Farrel	EPDM Royalene 580HT	0:00	0:00	0:00	0:00
	Plnivo	3:00	3:00	3:00	3:00
	Olej	4:00	4:00	4:00	4:00
	2. stupeň dvouválec Farrel	Peroxid	17:00	17:00	23:00
	Konec míchání	23:00	23:00	29:00	23:00

### Měření vulkanizačních charakteristik

Ze zamíchaných směsí bylo nutno určit pro další zpracování a přípravu vzorků vulkanizační charakteristiky. Měření se provádělo na vulkametru Monsanto. Měření směsí obsahující sirný vulkanizační systém se provádělo při 150 °C. Jednotlivé změřené parametry (bezpečnost směsi  $t_{s2}$ , doba optima  $t_{90}$ ) těchto směsí jsou uvedeny v Tab. 7. Měření směsí s peroxidickým vulkanizačním systémem probíhalo při 170 °C. Změřené parametry vulkanizace jsou uvedené v Tab. 8.

Tab. 7. Vulkanizační parametry směsí se sírou při 150 °C

Typ plniva	S-N 550	S-N 330	S-SILIKA	S-KAOLIN
Doba bezpečnosti $t_{s2}$ [min]	3,15	2,3	7,62	5,9
$t_{90}$ [min]	17,55	18,17	60	33,2
$M_L$ [dNm]	2,82	3,62	45,5	9,88
$M_H$ [dNm]	24	22,7	57,4	30,83

Tab. 8. Vulkanizační parametry peroxidických směsí při 170 °C

Typ plniva	P-N 550	P-N 330	P-SILIKA	P-KAOLIN
Doba bezpečnosti $t_{s2}$ [min]	0,9	0,91	3,307	3,54
$t_{90}$ [min]	12,57	10,72	17,31	24
$M_L$ [dNm]	2,55	3,37	51,78	6,86
$M_H$ [dNm]	16,05	17,03	69,6	25,7

## 5.1 Příprava vzorků

### a) Pro trvalou deformaci v tlaku a relaxační zkoušku

- Lisováním v rámečku o rozměrech 7,2 x 7,2 x 0,63 cm na hydraulickém lise. Hmotnost navážky kaučukové směsi byla 43 g. Technologický režim lisování zkušebních vzorků je uveden v Tab. 9.
- Vyřezání vzorků ve tvaru válečků o průměru 13 mm a výšce 6,3 mm.

### b) Pro trvalou deformaci v tahu

- Probíhalo lisováním v rámečku o rozměrech 15 x 15 x 0,2 cm. Hmotnost navážky činila 59,4 g. Technologický režim je uveden opět v Tab. 9.
- Vysekávání zkušebních vzorků – tvar lopatky na hydraulickém vysekávacím stroji

Tab. 9. Technologický režim pro lisování zkušebních vzorků

T [°C]	Vzorky pro	Směs	t [min]	Směs	t [min]	Směs	t [min]	Směs	t [min]
150	Deformace v tlaku	<b>S-N 550</b>	25	<b>S-N 330</b>	25	<b>S-SILIKA</b>	67	<b>S-KAOLIN</b>	40
	Deformace v tahu		20		20		62		35
170	Deformace v tlaku	<b>P-N 550</b>	20	<b>P-N 330</b>	18	<b>P-SILIKA</b>	25	<b>P-KAOLIN</b>	31
	Deformace v tahu		15		13		20		26

Poznámka: T – teplota vulkanizace; t – doba vulkanizace

## 6 ZKOUŠENÍ TRVALÝCH DEFORMACÍ

U zkoušek trvalých deformací byly prováděny zkoušky: Měření trvalé deformace v tlaku, tahu a relaxační test.

### 6.1 Měření trvalé deformace v tlaku

Trvalá deformace v tlaku je míra schopnosti zotavení materiálu ze stlačení na předem zvolenou konstantní tlakovou deformaci (obvykle 25 %) za působení určité teploty a po určitou dobu. Podrobný popis zkoušky stanovení trvalé deformace v tlaku najdeme v normě DIN ISO 815.

Vzorky tvaru válečku jsou stlačovány na určitou hodnotu deformace při určité teplotě po určitou dobu. Provádí se zkoušky:

- Krátkodobé: Vzorek je stlačen v přípravku na určitou hodnotu deformace při dané teplotě na dvě a čtyři hodiny, poté odlehčen a po 0,5 hod. 2 hod. a 4 hod. relaxace změřen.
- Dlouhodobé: Vzorek je stlačován při určité teplotě daných normou po dobu 24 – 144 hod. Následně je opět odlehčen a po 0,5; 2; 4; 6; 8 a 24 hod. relaxace je změřena tloušťka vzorku.

Následně se vypočte hodnota trvalé deformace v tlaku podle (42). Vyjadřuje se v procentech použité deformace.

$$T. d. = \frac{100(h_0 - h_r)}{(h_0 - h_s)} \quad (42)$$

Kde:

$h_0$  - Původní rozměr (výška) tělesa [mm]

$h_s$  - Výška tělesa na kterou bylo stlačeno [mm]

$h_r$  - Změna výšky tělesa v čase po odstranění zatížení [mm]

### 6.2 Měření trvalé deformace v tahu

Podrobný popis měření je uveden v normě ČSN 62 1452. Trvalá deformace v tahu je změna měřené délky pracovní části zkušebního tělesa namáhaného za podmínek zkoušky. Vyjadřuje se v procentech použité deformace.

Podstatou zkoušky je stanovení změny délky pracovní části zkušební tělesa namáhaného za podmínek zkoušky. Stanovení hodnot trvalých deformací pryže v tahu charakterizuje viskózní podíl v komplexu viskoelastického chování.

Jako zkušební pomůcka se používá přípravek pro upínání čelistí, (viz. teoretická část Obr. 31.).

Zkušební tělesa se používají podle ČSN 62 1463 o tloušťce 2 +/- 0,2 mm. Na zkušební těleso se nanesou referenční značky, které označují měřenou část zkušební tělesa.

Zkušební těleso je umístěno do čelistí a nataženo na určitou hodnotu tahové deformace uvedené v normě (obvykle 100 %) a následně je po deseti minutách změřena vzdálenost mezi značkami napnutého tělesa. Přípravek se vzorky je pak vložen do sušárny na předepsanou teplotu po určitou dobu uvedenou v normě.

Po uplynutí zkoušky se přípravek se sušárny vyjme a nechá se ochladnout na pokojovou teplotu v nataženém stavu po dobu 30 min. Následně se tělesa uvolní a po dalších 30 min. se změří vzdálenost mezi referenčními značkami.

Trvalou deformaci v tahu vypočteme podle (43)

$$T. d. = \frac{100(l_1 - l_0)}{l_s - l_0} \quad (43)$$

Kde:

$l_0$  – vzdálenost mezi referenčními značkami před zkouškou [mm]

$l_s$  – vzdálenost mezi značkami napnutého zkušební tělesa [mm]

$l_1$  – vzdálenost mezi značkami napnutého zkušební tělesa po 30 min. zotavení [mm]

### 6.3 Relaxační zkouška v tlaku

Popis zkoušky najdeme v normě ISO 3384 – 1. Jde o metodu používanou nejčastěji ke zkoušení těsnící schopnosti. Zkoušená tělesa mohou být ve formě válečků nebo o – kroužků.

K měření slouží dvě metody A a B

Metoda A – je nejpoužívanější metodou měření relaxace v tlaku. Probíhá v krocích:

- Tepelná kondicionace vzorku: Nejprve se provádí tepelná kondicionace po dobu 3 hod. při 70 °C. Po uplynutí této doby se vzorky temperují při laboratorní teplotě po dobu větší než 16 h a menší než 48 h.



- Mechanická kondicionace vzorků: Provádí se opakovaným stlačením vzorků (5 x) na zkoumanou deformaci a okamžité odlehčení. Následně se opět vzorky temperují při laboratorní teplotě po dobu větší než 16 h a menší než 48 h.
- Vlastní testování: Předem vyhřáté vzorky na testovanou teplotu jsou umístěny mezi dvě rovnoběžné vysoce leštěné desky z pochromované oceli. Následně se provádí měření síly potřebné k přídatnému malému stlačení. Měření se provádí v testovacích časech po 0,5; 3; 6; 24; 72 a 168 hod.

Metoda B – Zkušební desky jsou zahřáty na teplotu testování a následně je mezi desky umístěno zkušební těleso a při laboratorní teplotě stlačeno. Po 30 min. stlačení provedeme změření počáteční síly  $F_0$ . Stlačené vzorky vložíme do sušárny nastavenou na příslušnou teplotu po určitou dobu. Po uplynutí této doby před měřením síly  $F_t$  vzorky vyjmeme se sušárny a po dobu 2 hod. temperujeme při laboratorní teplotě. Následně je změřena tlaková síla  $F_t$  a vzorky jsou opět umístěny zpět do sušárny.

Vyhodnocení zkoušky – vypočteme relaxaci v tlaku podle:

$$R(t) = \frac{100(F_0 - F_t)}{F_0} \quad (44)$$

Kde:

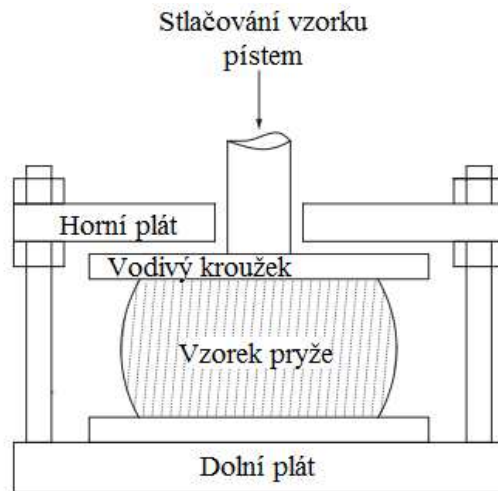
$F_0$  – Tlaková síla změřená po 30 min. [N]

$F_t$  – Tlaková síla změřená v testovacích časech [N]

Hodnoty relaxace tlakového napětí  $R(t)$  se vynesou jako závislost na testovacích časech. Pro některé aplikace je vhodnější vynášet poměr  $F_t / F_0$  na logaritmu času.

Popis principu měřícího relaxometru:

Popis principu měření můžeme vidět na Obr. 35. Měřící zařízení je založeno na měření relaxace v tlaku tzn. vzorek je stlačen na konstantní deformaci (v našem případě na 25 %) mezi vodivými pláty a měří se relaxační síla, která je vyvíjená stlačeným vzorkem v čase. Na měřícím zařízení se zde však relaxační síla neměří přímo, ale zjišťuje se zde jako síla vyvíjená stlačením vzorku pístem shora, kterou je potřeba vyvinout aby byla v rovnováze s relaxační silou vyvíjenou vzorkem. Zjištění probíhá pomocí rozpojení elektrického kontaktu mezi horním plátem a vodivým kroužkem. V okamžiku, kdy jsou síly v rovnováze, dojde k posunutí vodivého kroužku od horního plátu směrem dolů a tím tedy dochází i k přerušení el. kontaktu. Síla potřebná k rozpojení plátů je zaznamenána.



Obr. 35. Princip měření relaxometrem

#### 6.4 Popis měření trvalé deformace v tlaku

Měření probíhalo v přípravku uvedeném v teoretické části na Obr. 30. Před vložením do přípravku byly pláty namazány silikonovým olejem. Byly prováděny zkoušky:

Krátkodobé:

- Doba stlačení 2 hod. při 40 °C; 85 °C a 125 °C
- Doba stlačení 4 hod. při 40 °C; 85 °C a 125 °C

Po uplynutí doby stlačení byly vzorky uvolněny a umístěny na dřevěnou podložku. První měření tloušťky válečku bylo prováděno po 30 min. zotavení, další po 2 hodinách.

Dlouhodobé:

- Při 85 °C pro následující doby stlačení: 24; 48; 72 a 144 hod.

Po uplynutí doby stlačení následovalo uvolnění a umístění vzorků na dřevěnou podložku. Po 30 min. zotavení bylo provedeno první měření tloušťky válečku následně potom v časech 2; 4; 6; 8 a 24 hod.

#### 6.5 Vyhodnocení měření trvalé deformace v tlaku

a) Krátkodobé zkoušky směsí

Provádělo se měření trvalé deformace pro sazové směsi (N 550 a N 330), siliky a kaolínu vulkanizované sírou a peroxidem. V Tab. 10 – 13. jsou uvedeny výsledky měření a hodnot

trvalých deformací po 30 a 120 min. zotavení při určitých teplotách. Stlačení se provádělo při 25 % a 15 %.

### Sazové směsi N 550

Jednotlivé výsledky měření trvalé deformace v tlaku pro sazové směsi N 550 včetně podmínek experimentu jsou uvedeny v Tab. 10. Trvalou deformaci ovlivňují podmínky zkoušení následovně: Porovnání procenta deformace zjišťujeme, že pro oba stupně stlačení jsou procentuální deformace podobné a to pro všechny teploty, zvláště u sirných směsí. U tohoto typu směsí můžeme zároveň vidět výrazný nárůst trvalé deformace s teplotou a to zvláště při 125 °C. Hlavním důvodem bude působení vysoké teploty na sirný vulkanizační systém, kdy už může docházet k rozpadu polysulfidických vazeb na kratší a jejich následnému síťování. Tento teplotní vliv můžeme pozorovat na grafu. 1. Výrazný vliv zde má i doba zkoušky. Při nižších teplotách do 85 °C je rozdíl v trvalé deformaci do 3 %, ale pro vysokou teplotu je zde nárůst o téměř 30, respektive 50 % v závislosti na délce zkoušky (graf. 1.). Graf. 2. potvrzuje teorii o pravděpodobném síťování, jelikož s delší dobou relaxace vzorku při pokojové teplotě se při nízkých teplotách trvalá deformace snižuje, zatímco při 125 °C zůstává stejná.

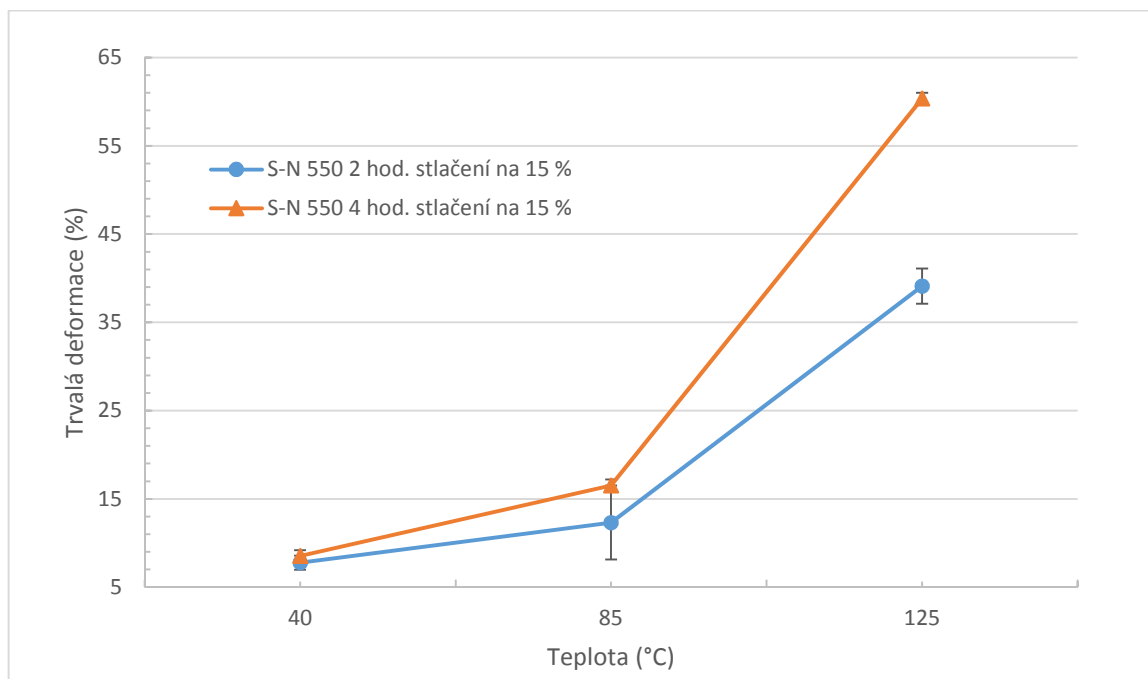
U směsí síťovaných peroxidy, je situace odlišná. porovnáváním vlivu stlačení na trvalou deformaci vidíme, že při menším stlačení jsme dostali o něco vyšší hodnoty deformací. Naopak vliv teploty a ani času nemá výrazný vliv na nárůst trvalé deformace, která se mění jen v rozmezí asi 5 %. Z toho můžeme vyvodit, že peroxidem síťovaný materiál nepodléhá dalším změnám vlivem teploty viz. graf. 3.

Tab. 10. Trvalá deformace v tlaku pro N 550 měřená za různých podmínek

r [%]	T [°C]	t [hod.]	Síra				Peroxid			
			$\tau$ [min.]							
			30		120		30		120	
			$\phi$ [%]	$\delta$	$\phi$ [%]	$\delta$	$\phi$ [%]	$\delta$	$\phi$ [%]	$\delta$
25	40	2	6,6	0,5	4,9	0,5	11,5	0,7	8,1	1,3
		4	7,9	1,1	6,3	0,5	12,8	0,1	10,5	0,5
	85	2	7,9	0,5	7,3	0,5	8,6	0,3	7,9	0,6
		4	10,3	1,2	9,3	0,7	9,4	0,6	9,0	0,6
	125	2	37,3	0,7	36,8	0,5	8,2	0,4	7,2	1,4
		4	60,8	0,8	60,3	0,8	10,4	0,5	9,9	0,6
15	40	2	8,1	0,8	5,4	1,0	12,7	1,3	9,6	1,4
		4	8,3	0,7	7,0	0,9	15,2	1,4	11,4	0,5
	85	2	12,3	4,2	7,5	1,2	12,0	0,5	11,1	0,9
		4	16,6	0,7	15,6	0,4	15,7	4,7	15,2	4,9
	125	2	38,1	2,0	37,9	2,0	12,7	0,6	12,3	0,8
		4	60,5	0,6	59,7	0,8	13,7	0,5	13,3	0,6

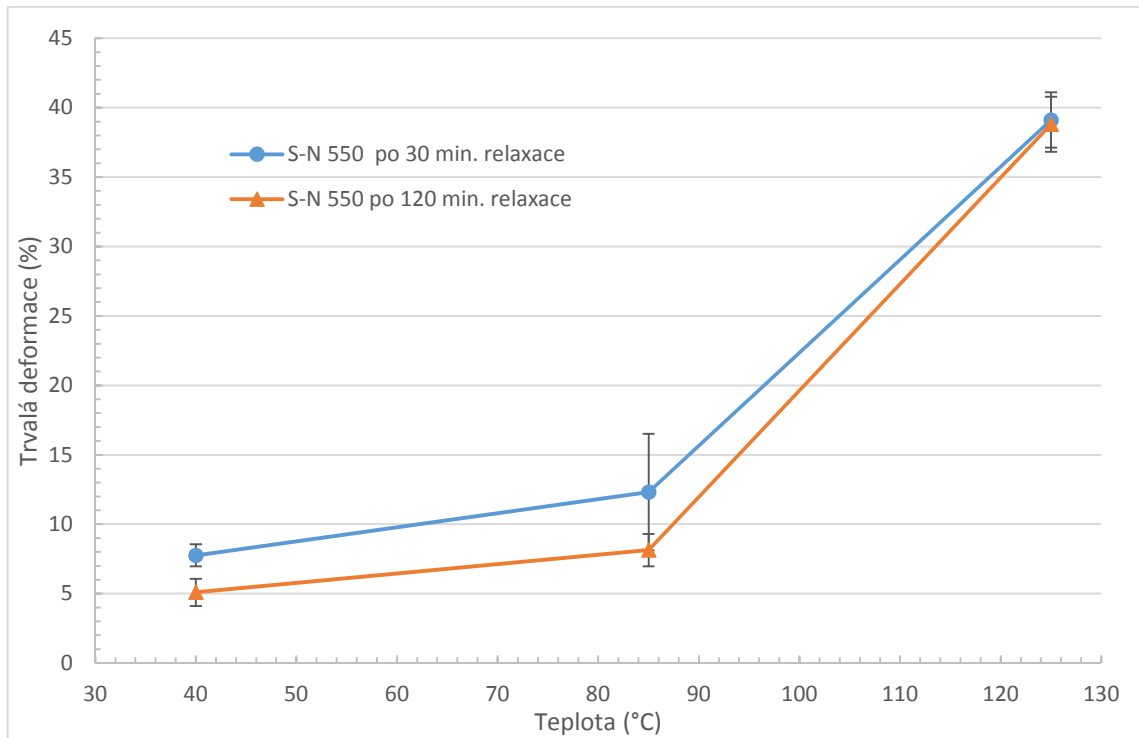
Pozn. r – procento stlačení, T – teplota experimentu,  $\tau$  – doba relaxace, t – doba stlačení

Závislost trvalé deformace v tlaku na teplotě pro směs S-N 550 při stlačení na 15 % po dobu 2 a 4 hod. ukazuje vzorový graf. 1. Můžeme vidět, že s rostoucí teplotou a dobou stlačení roste trvalá deformace. Největší trvalé deformace je dosaženo po 4 hod. stlačení při 125 °C, kdy tato hodnota je asi o 20 % větší než po 2 hod. při stejné teplotě.

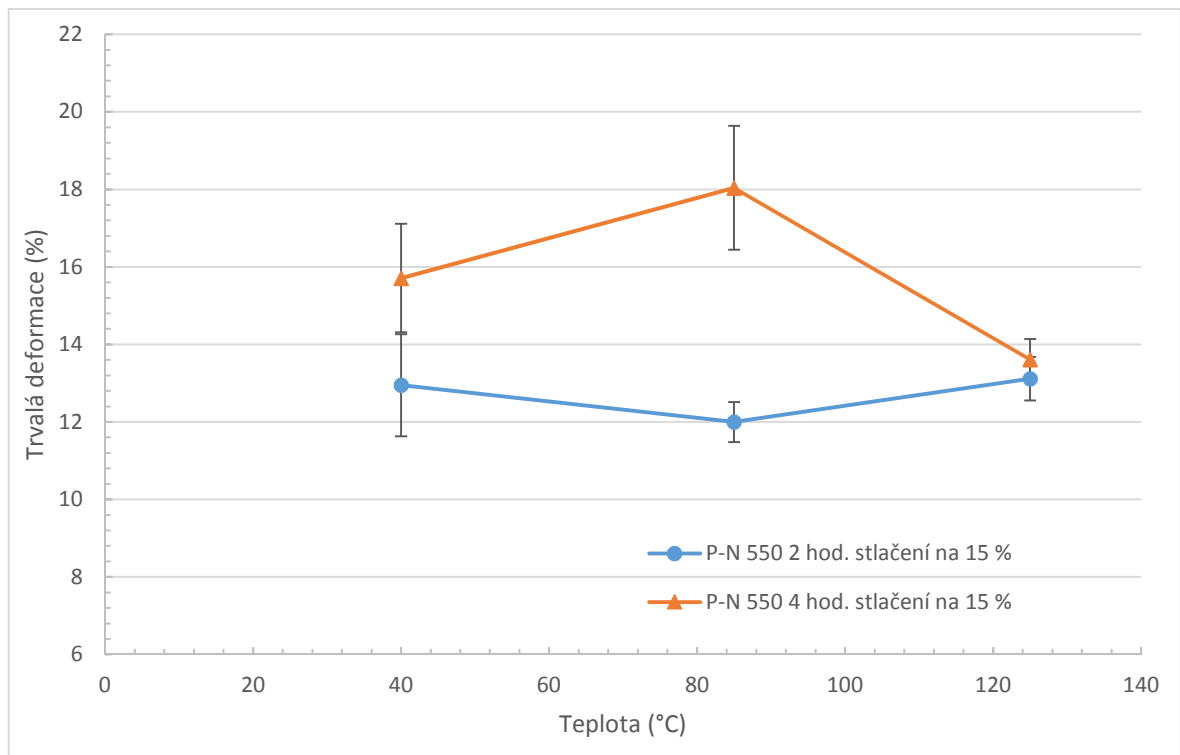


Graf. 1. Závislost trvalé deformace na teplotě při 15 % stlačení po 30 min. relaxace pro S-N 550

Závislost trvalé deformace na teplotě je pro směs S-N 550 ukazuje graf. 2. pro vzorek stlačen na 2 hod. při 15 % pro různé doby zotavení. Lze vidět, že při teplotách 40 °C a 85 °C je trvalá deformace po 120 min. menší (asi o 8 %) než po 30 min. zotavení, zatímco při 125°C dosahuje hodnota trvalé deformace kolem 38 % po 30 i 120 min. zotavení.



Graf. 2. Závislost trvalé deformace na teplotě po 2 hod. stlačení po 30 a 120 min. relaxace



Graf. 3. Závislost trvalé deformace na teplotě při 15 % stlačení po 30 min. relaxace pro P-N 550

### Sazové směsi N 330

Naměřené hodnoty včetně podmínek zkoušení jsou uvedeny v Tab. 11. Podobně jako v předchozím případě zjišťujeme, že trvalá deformace je ovlivněna nejvíce podmínkami experimentu. Pro oba stupně stlačení jsou hodnoty trvalé deformace podobné, hlavně u sirných směsí. Je zde vidět podobně jako u směsi N 550 zatelný nárůst trvalé deformace s teplotou, nejvíce při 125 °C. Tento vliv znázorňuje graf. 4. Nárůst trvalé deformace je asi o 2 % větší než u směsi S-N 550. Podobně jako u S-N 550 je i při 40°C trvalá deformace zanedbatelná ale od 85 °C se rozdíl v trvalé deformaci zvyšuje. Pro vysokou teplotu je nárůst téměř o 25 %. Graf. 5. ukazuje, že s delší relaxací vzorku se za nízkých teplot trvalá deformace zmenšuje, zatímco při 125°C zůstává beze změny. Což je důsledek možného síťování.

U směsí síťovaných peroxidů, je situace podobná jako u směsi P-N 550. Při porovnání vlivu stlačení na trvalou deformaci lze pozorovat, že při menších stlačení jsme dostali vyšší hodnoty deformací, které jsou asi o 3 % vyšší než u směsi P-N 550. Vliv teploty a času nemá

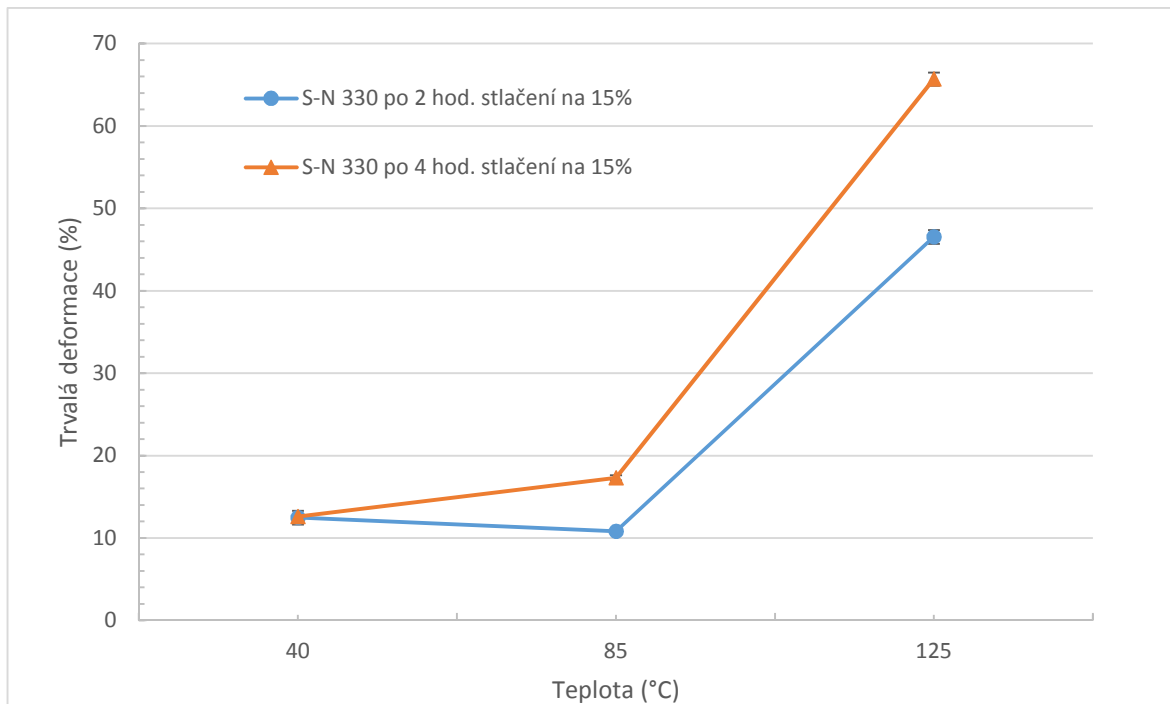
výrazný vliv na nárůst trvalé deformace, která se mění v rozmezí 5 %, což je podobně jako u směsi P-N 550.

Tab. 11. Trvalá deformace v tlaku pro N 330 měřena za různých podmínek

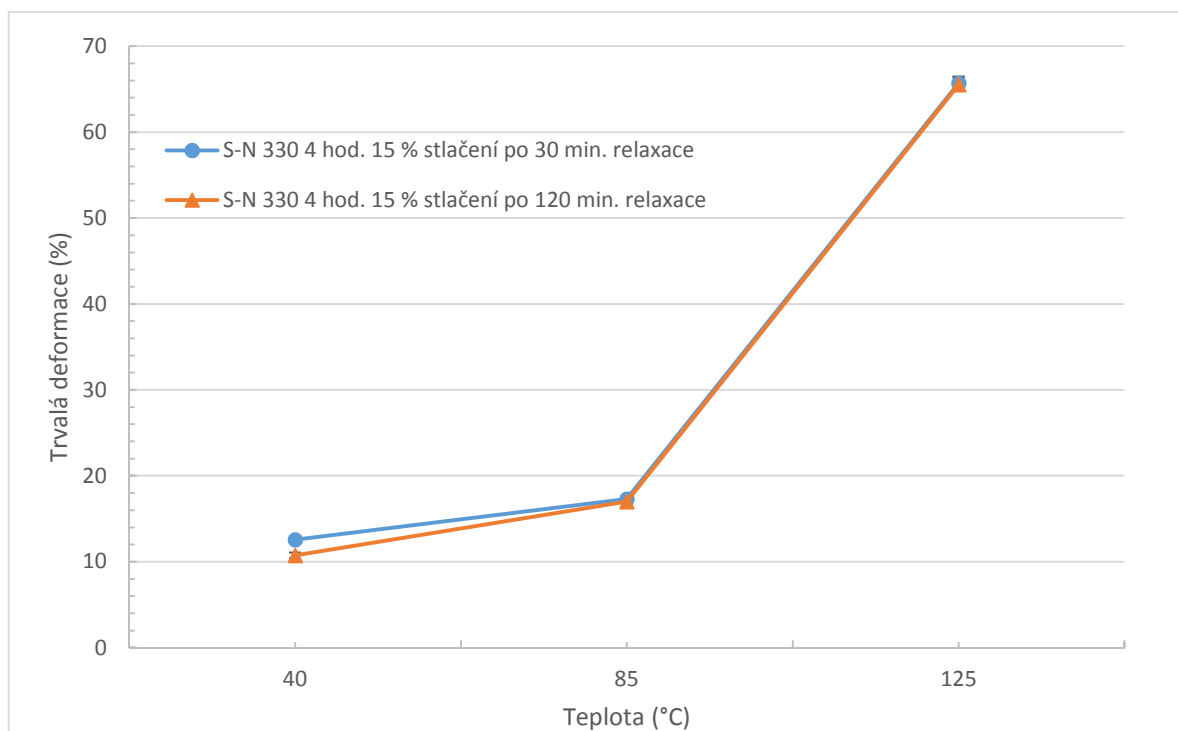
r [%]	T [°C]	t [hod.]	Síra				Peroxid			
			τ [min]				τ [min]			
			30		120		30		120	
			ø[%]	δ	ø[%]	δ	ø[%]	δ	ø[%]	δ
25	40	2	10,1	0,9	8,8	0,6	14,0	0,2	12,0	0,9
		4	10,3	0,4	9,7	0,3	15,5	0,5	13,4	0,3
	85	2	9,5	0,9	8,6	1,1	10,2	0,5	8,8	1,3
		4	15,2	1,0	14,7	0,8	14,6	0,4	14,1	0,2
	125	2	41,1	0,1	41,1	0,6	8,8	0,9	8,7	0,9
		4	65,4	0,9	65,4	1,1	10,5	0,5	10,3	0,5
15	40	2	11,9	0,8	11,0	0,7	15,9	0,7	13,2	0,6
		4	12,5	0,2	10,8	0,3	18,0	0,4	16,0	0,6
	85	2	6,4	5,5	5,8	5,1	14,6	0,8	13,3	0,3
		4	17,4	0,3	17,2	0,4	19,0	0,4	18,5	0,1
	125	2	41,1	0,1	41,1	0,6	8,8	0,9	8,7	0,9
		4	65,4	0,8	65,1	0,8	15,8	0,2	15,3	0,2

Závislost trvalé deformace na teplotě pro směs S-N 330 při 15 % stlačení po 30 min. zotavení ukazuje graf. 4. Patrný je růst trvalé deformace s dobou stlačení a teplotou. Při 40 °C je hodnota trvalé deformace po 30 min. relaxace téměř shodná (kolem 12 %) s hodnotami vzorků stlačených po dobu 4 hod. S rostoucí teplotou trvalá deformace roste, při 125 °C je pro 4 hodinovou zkoušku větší o 20 %.

Další vzorový graf. 5. ukazuje závislost trvalé deformace na teplotě po 4 hod. stlačení po 30 a 120 min. relaxace. Zde je vidět, že při teplotě 125 °C je trvalá deformace stejná (66%) pro oba časy relaxace.



Graf. 4. Závislost trvalé deformace na teplotě pro S-N 330 po 30 min. relaxace



Graf. 5. Závislost trvalé deformace na teplotě pro S-N 330 po 2 hod. stlačení 30 a 120 min. relaxace



**Kaolínové směsi**

Výsledky experimentu pro kaolínové směsi můžeme vidět v Tab. 12. Trvalá deformace je ovlivněna podmínkami zkoušení následovně; Sírou vulkanizovaná směs vykazuje opět podobné hodnoty trvalých deformací pro obě stlačení. Chování při vysokých hodnotách je stejné jako u předchozích směsí. Tzn. že při vysokých teplotách je vysoká trvalá deformace. Tento jev dobře ukazuje graf. 6. Podobně má zde vliv i doba zkoušky, při teplotě do 85 °C je rozdíl v trvalé deformaci kolem 3 %. S rostoucí teplotou lze pozorovat nárůst o 40 %. Lze to pozorovat i na grafu 7.

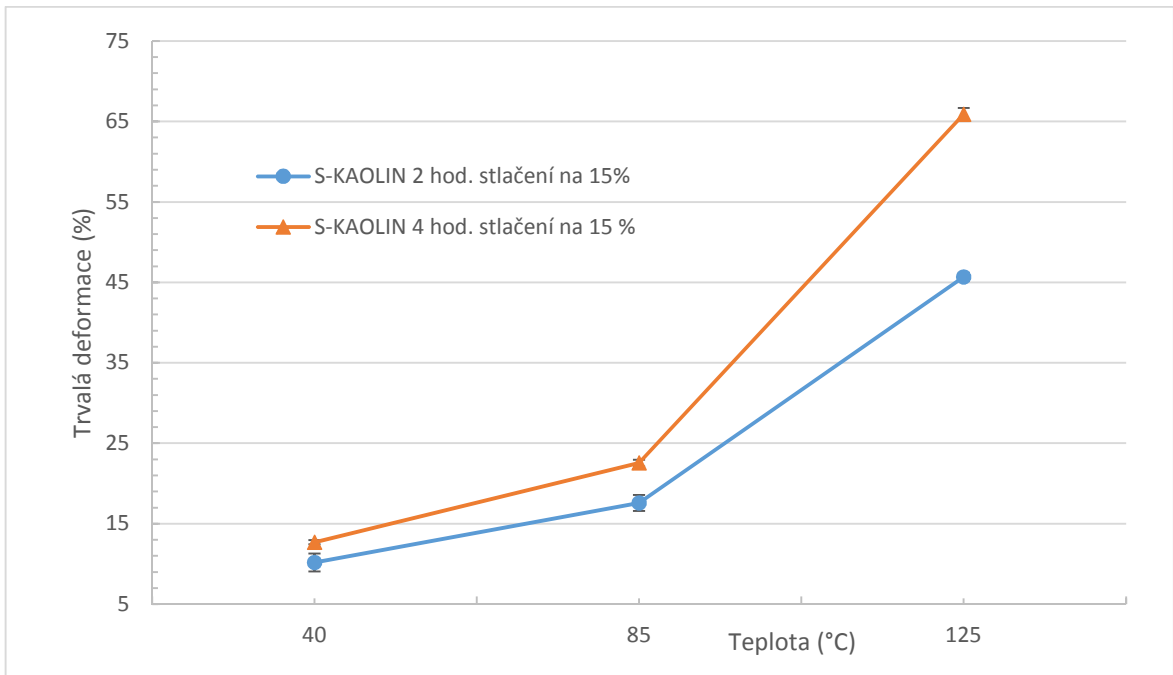
U peroxidické směsí je situace podobná předcházejícím peroxidickým směsím se sazemi. Při menším stlačení zde dostáváme vyšší hodnoty trvalých deformací, ale na rozdíl od sazo- vých směsí se zde projevuje vliv teploty a doby zkoušky na nárůst trvalé deformace průměrně o 10 %.

Tab. 12. Trvalá deformace v tlaku pro kaolín měřena za různých podmínek

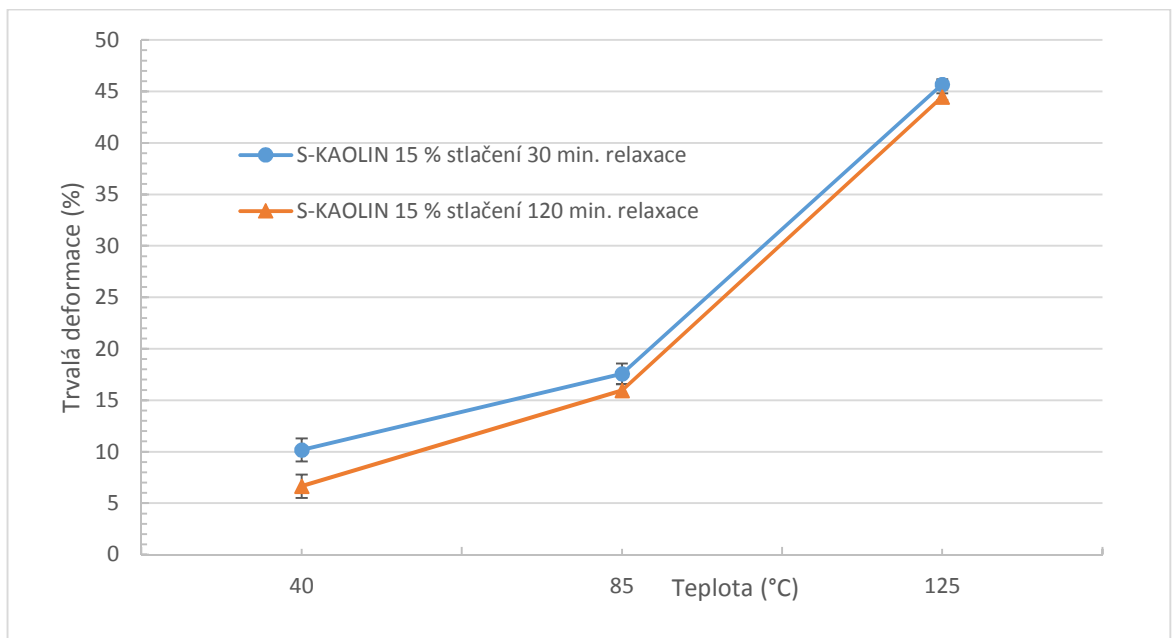
r [%]	T [°C]	t [hod.]	Síra				Peroxid			
			τ [min]				τ [min]			
			30		120		30		120	
ø[%]	δ	ø[%]	δ	ø[%]	δ	ø[%]	δ			
25	40	2	9,6	0,4	7,0	0,3	11,4	3,2	7,7	3,0
		4	12,4	0,2	9,8	0,3	17,5	0,1	13,4	0,1
	85	2	14,9	0,9	14,7	0,6	16,8	0,4	16,4	0,4
		4	22,0	0,4	21,6	0,4	20,1	0,6	19,5	0,6
	125	2	40,4	0,5	38,6	0,9	11,2	0,9	10,2	1,1
		4	62,7	0,4	61,8	0,2	21,3	1,7	19,7	0,1
15	40	2	10,5	1,1	7,4	1,1	15,1	0,8	10,1	0,1
		4	12,8	0,3	9,8	0,5	17,5	0,3	13,4	0,3
	85	2	17,2	1,0	15,9	0,6	20,5	0,5	19,6	3,7
		4	22,4	0,4	22,1	0,6	24,5	0,1	22,5	0,4
	125	2	45,8	0,5	44,7	0,3	12,9	0,6	12,2	0,3
		4	66,1	0,8	65,1	0,4	21,8	0,4	20,3	1,0

Závislost trvalé deformace na teplotě pro S-KAOLIN po 30 min. zotavení nám ukazuje graf. 6. Zde se opět trvalá deformace zvětšuje s rostoucí teplotou a dobou stlačení. Při 40°C je hodnota trvalé deformace po 30 min. téměř shodná (kolem 13 %) se směsí stlačovanou při téže teplotě po dobu 4 hod. Největšího rozdílu je dosaženo při 125 °C kdy hodnota trvalé deformace při 4 hod. stlačení po 30 min. zotavení je o 30 % větší než u směsi stačované při téže teplotě po dobu 2 hod.

Závislost trvalé deformace na teplotě pro směs S-KAOLIN po 2 hod. stlačení na 15 % ukazuje graf. 7. Nejnižší hodnoty trvalé deformace (kolem 7 %) je dosaženo při 40 °C po 120 min. zotavení. Při 125 °C je hodnota trvalé deformace nejvyšší (45 %) jak po 30 min. tak i po 120 min. zotavení což je důsledek možného síťování.



Graf. 6. Závislost trvalé deformace na teplotě pro S-KAOLIN po 30 min. relaxace



Graf. 7. Závislost trvalé deformace na teplotě pro kaolín po 2 hod. při 15 % stlačení pro různé doby relaxace

### Směsi se silikou

Výsledky měření trvalé deformace v tlaku ukazuje Tab. 13. Podmínky zkoušení ovlivňují trvalou deformaci následovně; U této směsi je dosaženo vysokých trvalých deformací již za nízkých 40 °C teplot a taky můžeme pozorovat podobně jako u předcházejících směsí nárůst trvalé deformace s teplotou.

Vysokou trvalou deformaci (kolem 50 %) při nízkých teplotách lze vysvětlit tím, že na povrchu siliky jsou navázané polární hydroxiskupiny (-OH), které absorbují vulkanizační činidlo. Z tohoto důvodu je dosaženo nízkého stupně vulkanizace. Trvalá deformace je tím vyšší, čím nižšího stupně vulkanizace je dosaženo.

Nárůst deformace s teplotou lze vysvětlit díky vlivu vysoké teploty na sirtý vulkanizační systém, kdy dochází k síťování. Tento jev zachycuje graf. 8.

Doba zkoušky ovlivňuje trvalou deformaci až při vyšších teplotách (od 85 °C) podobně jako u předchozích směsí vulkanizovaných sírou. Při nízkých teplotách kolem 40 °C je rozdíl trvalých deformací velmi malý (kolem 0,2 %). Lze tedy říci, že za nízkých teplot doba zkoušky ovlivňuje trvalou deformaci nepatrně.

Od 85 °C se však vliv doby stlačení začíná projevovat. Při teplotách 125 °C, je rozdíl v trvalých deformacích pro různé doby stlačení (2 a 4 hod.) 20 % což je přibližně stejné jako u předcházejících typů plniv se sirtým systémem.

Vzorový graf. 9. potvrzuje teorii možného síťování a taky fyzikálních interakcí povrchu plniv s řetězcí elastomeru za vysokých teplot, neboť po delších (120 min.) relaxacích je dosaženo nižších hodnot trvalé deformace než po 30 min. relaxaci, ale při 125 °C zůstává trvalá deformace stejná jak po 30 min. tak i po 120 min. relaxaci.

Tato směs plněná silikou má nejvyšší dosažené hodnoty trvalých deformací ze všech předěšlých, což potvrzuje teorii o nízkém stupni vulkanizace.

U peroxidických směsí můžeme vidět, že teplota má menší vliv na trvalou deformaci oproti směsím vulkanizovaných sírou, neboť při 125 °C je rozdíl trvalé deformace při nízké 40 °C teplotě kolem 10 %. Hodnota trvalé deformace se při nízkých teplotách mění nepatrně na rozdíl od ostatních směsí s peroxidickým vulkanizačním systémem (viz. graf. 10.)

U tohoto typu plniva byla z časových důvodů provedena zkouška trvalé deformace jen při 25 % stlačení.

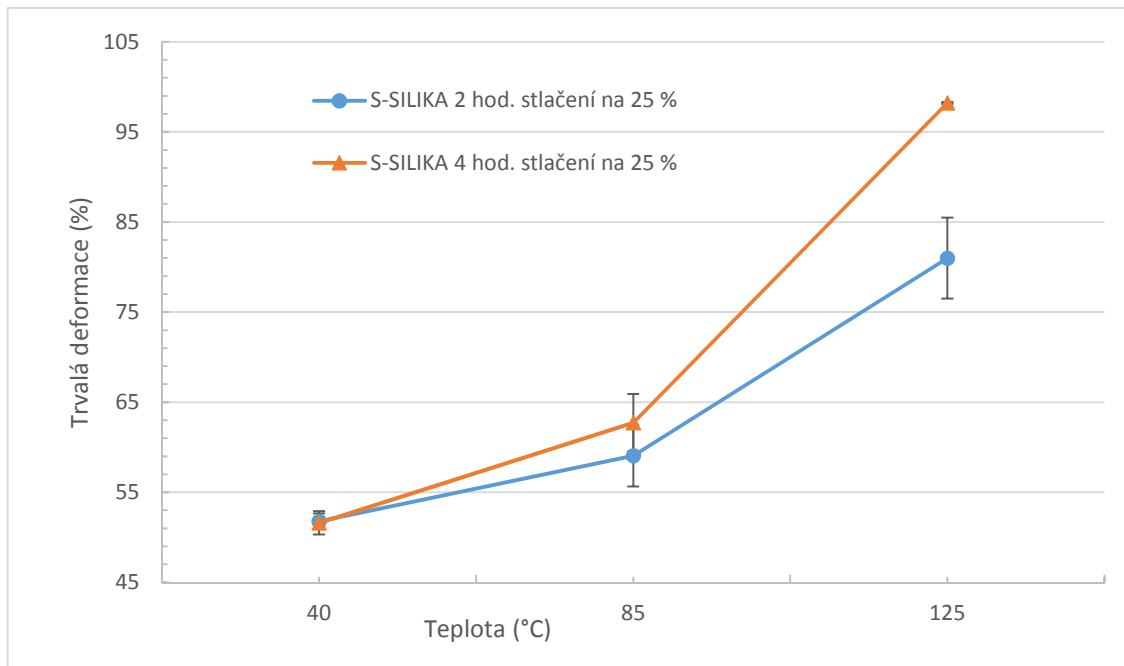
Tab. 13. Trvalá deformace v tlaku pro siliku měřena za různých podmínek

r [%]	T [°C]	t [hod.]	Síra				Peroxid			
			τ [min]				τ [min]			
			30		120		30		120	
ø[%]	δ	ø[%]	δ	ø	δ	ø[%]	δ			
25	40	2	51,9	0,9	48,5	0,6	32,6	0,9	30,0	1,2
		4	52,1	1,3	49,4	1,3	33,6	1,3	31,8	1,1
	85	2	57,9	3,4	57,4	3,8	29,3	1,1	28,8	1,0
		4	63,9	3,2	63,6	3,1	33,7	3,1	32,9	2,8
	125	2	78,0	4,5	77,8	4,5	30,7	2,6	29,9	2,0
		4	98,3	0,1	98,0	0,1	40,0	1,2	39,9	1,2

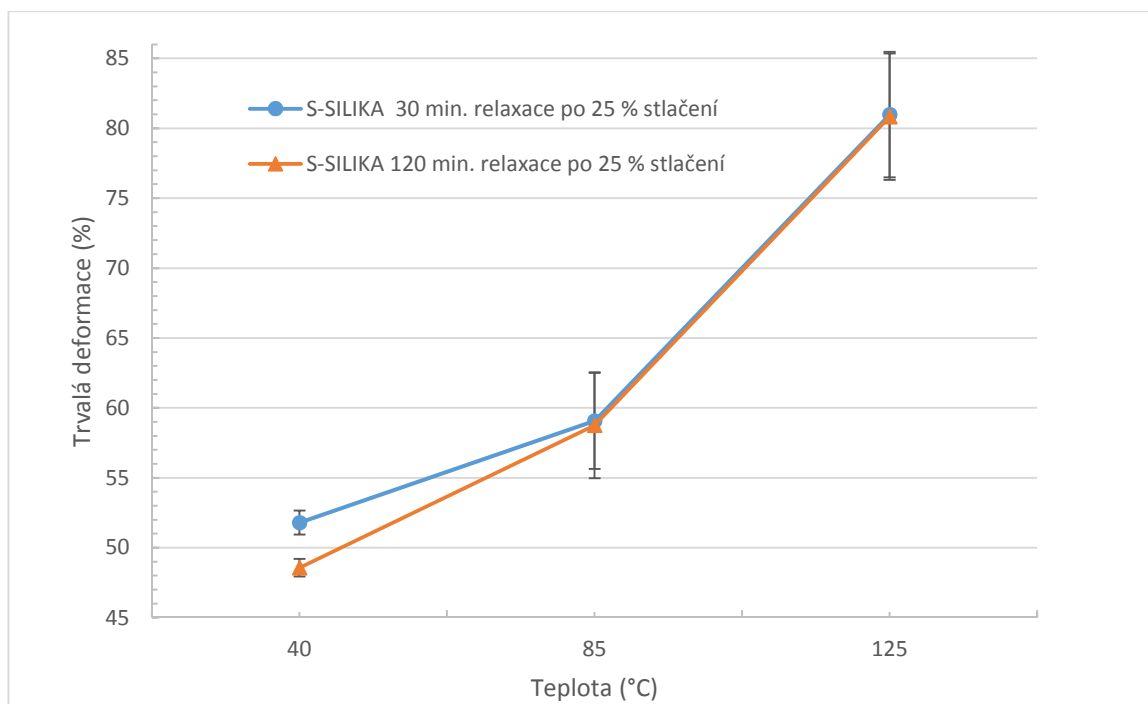
Závislost trvalé deformace na teplotě pro směs S-SILIKA po 2 a 4 hod. stlačení na 25 % po 30 min. relaxace ukazuje graf. 8. Můžeme zde vidět, že za nízkých teplot kolem 40 °C je hodnota trvalé deformace téměř stejná (51 %) jak po 2 tak po 4 hod. stlačení. Doba stlačení má proto při této nízké teplotě pouze malý vliv. Nejvyšší hodnoty trvalé deformace (98 %) je dosaženo při 125 °C po 4 hod. stlačení. Můžeme říci, že zde za tak vysoké teploty má doba stlačení podstatný vliv na trvalou deformaci.

Závislost trvalé deformace na teplotě směsi S-SILIKA po 2 hod. stlačení na 25 % pro různé doby relaxace ukazuje graf. 9. Jde zde vidět, že největšího rozdílu trvalých deformací je dosaženo za nízkých teplot. Zde se taky trvalá deformace s rostoucím časem relaxace zmenšuje. Nejnižší trvalé deformace (48 %) je dosaženo při teplotě stlačení 40 °C po 120 min. zotavení.

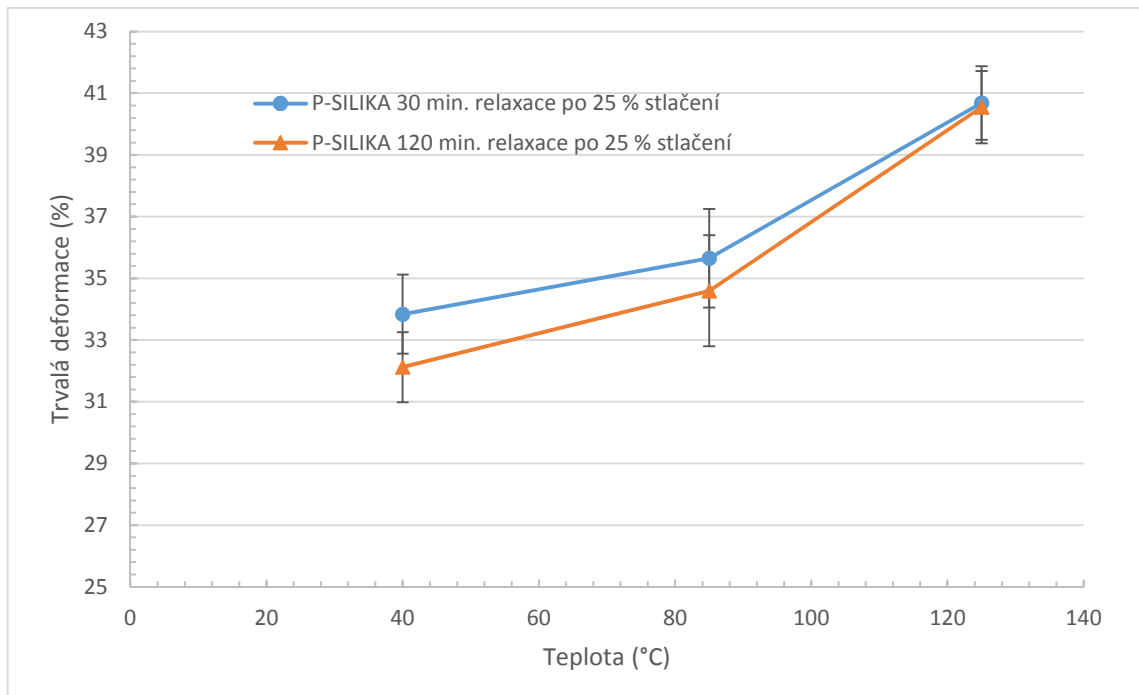
Za vysokých (125 °C) teplot jsou hodnoty trvalých deformací totožné po 30 i 120 min. relaxace. Jejich hodnota dosahuje kolem 81 %.



Graf. 8. Závislost trvalé deformace na teplotě pro směs S-SILIKA po 30 min. relaxace



Graf. 9. Závislost trvalé deformace na teplotě pro směs S-SILIKA po 2 hod. po 25 % stlačení pro různé doby relaxace



Graf. 10. Závislost trvalé deformace na teplotě pro směs P-SILIKA po 4 hod. po 25 % stlačení pro různé doby relaxace

Vzájemné porovnání směsí ukazuje graf. 11. Je zde patrné srovnání jednotlivých typů plniv a vulkanizačního systému (sirného a peroxidického) na trvalou deformaci po 4 hod. stlačení na 25 % při 125 °C po 30 min. zotavení. Jde vidět, že nejvyšší trvalou deformaci (98 %) má směs S-SILIKA. Hlavní důvod ve vysoké trvalé deformaci směsi S-SILIKA je dán tím, že povrch siliky obsahuje hydroxylové skupiny, které způsobují absorpci vulkanizačního činidla. Díky tomu je dosaženo nízkého stupně vulkanizace. S klesajícím stupněm vulkanizace roste trvalá deformace.

Po S-SILICE má druhou nejvyšší hodnotu trvalé deformace (65 %) sazová směs S- N 330. Tato trvalá deformace se taky nejvíce mění s teplotou a dobou stlačení. Při nízkých teplotách se pohybuje trvalá deformace kolem 10 % což je o 40 % více než u směsi S- SILIKA.

Další vysokou trvalou deformaci má směs S-KAOLIN (62,7 %). Tato hodnota je podobně jako u ostatních směsí se sirným vulkanizačním systémem závislá na teplotě. Při nízkých teplotách kolem 40 °C se pohybuje kolem 9 %. Hodnota trvalé deformace je od teplot 85 °C závislá taky na době stlačení, kde s rostoucí dobou stlačení roste o 8 respektive 30 % při 125 °C.

Potom následuje S-N 550. Hodnota trvalé deformace je (61,25 %).

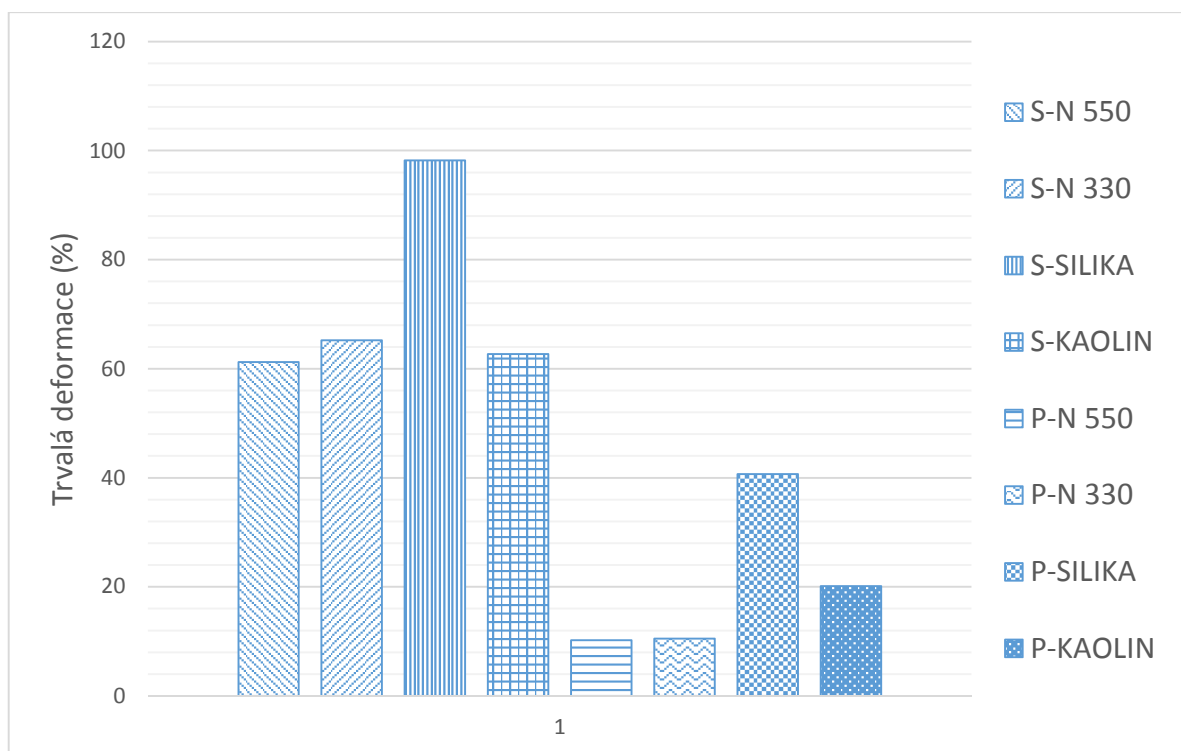
Nižších hodnot trvalých deformací je dosaženo u peroxidických vulkanizačních systémů. Směs P-SILIKA má hodnotu trvalé deformace kolem 40,7 %.

Následně pak P-KAOLIN (20,1%). U této směsi se projevuje vliv teploty nejvýrazněji.

Dále potom P-N 330. Hodnota trvalé deformace je u této sazové směsi 10,5 % což je téměř o polovinu méně než u směsi S-N 330.

Nejnižší hodnota trvalé deformace (10,2 %) ze všech směsí je dosažena u směsi P-N 550. Tyto hodnoty trvalých deformací.

Hodnoty trvalých deformací u směsí vulkanizovaných peroxidem nejsou příliš ovlivněny podmínkami měření tj. teplotou a dobou stlačení. Nejvíce se vliv podmínek měření u těchto směsí projevil u kaolínu.



Graf. 11. Porovnání typu plniva a vulkanizačního systému na trvalou deformaci

b) Dlouhodobé zkoušky směsí

U EPDM směsí s výše uvedenými typy plniv byly dále prováděny dlouhodobé zkoušky a to především: měření trvalé deformace v tlaku, tahu a u sazových směsí byla provedena relaxační zkouška. U světlých plniv z časových důvodů provedena nebyla.

**Trvalá deformace v tlaku – tmavá plniva**

- Sazové směsi N 550

Jednotlivé informace týkající se dlouhodobé zkoušky trvalé deformace v tlaku pro směsi S- N 550 a P-N 550 najdeme v Tab. 14. Zkouška probíhala při 85 °C po časy stlačení 24; 48; 72 a 144 hod. opět pro 15 a 25 % stlačení. Najdeme zde taky průměrné hodnoty trvalých deformací a směrodatné odchylky. Navíc byla měřena časová závislost relaxace a to v časech 0,5; 2; 4; 6; 8 a 24 hod.

Z Tab. 14. můžeme vidět, že trvalá deformace je ovlivněna podmínkami zkoušení následovně; Při porovnání vlivu procenta stlačení zjišťujeme, že pro oba stupně stlačení (15 a 25 %) se trvalá deformace se stupněm stlačení mění u sirného systému málo, kde rozdíl trvalých deformací při 15 % a 25 % stlačení se pohybuje kolem 3 %.

O něco více se mění trvalá deformace se stupněm stlačení u peroxidického vulkanizačního systému, kde rozdíl mezi oběma stupni stlačení se pohybuje kolem 5 %.

Trvalá deformace je výrazně ovlivněna (při experimentální teplotě 85 °C) délkou zkoušky zvláště u sirného systému, kdy s dobou stlačení roste asi o 10 %. U peroxidického systému se trvalá deformace mění o něco méně. Tento jev dobře ukazuje graf. 12. Při porovnání relaxační doby můžeme vidět, že se trvalá deformace mění nejvíce v krátkých 30 až 120 minutových relaxačních dobách jak ukazuje graf. 13. S delší dobou relaxace (od 120 min.) se trvalá deformace příliš nemění pro oba vulkanizační systémy.

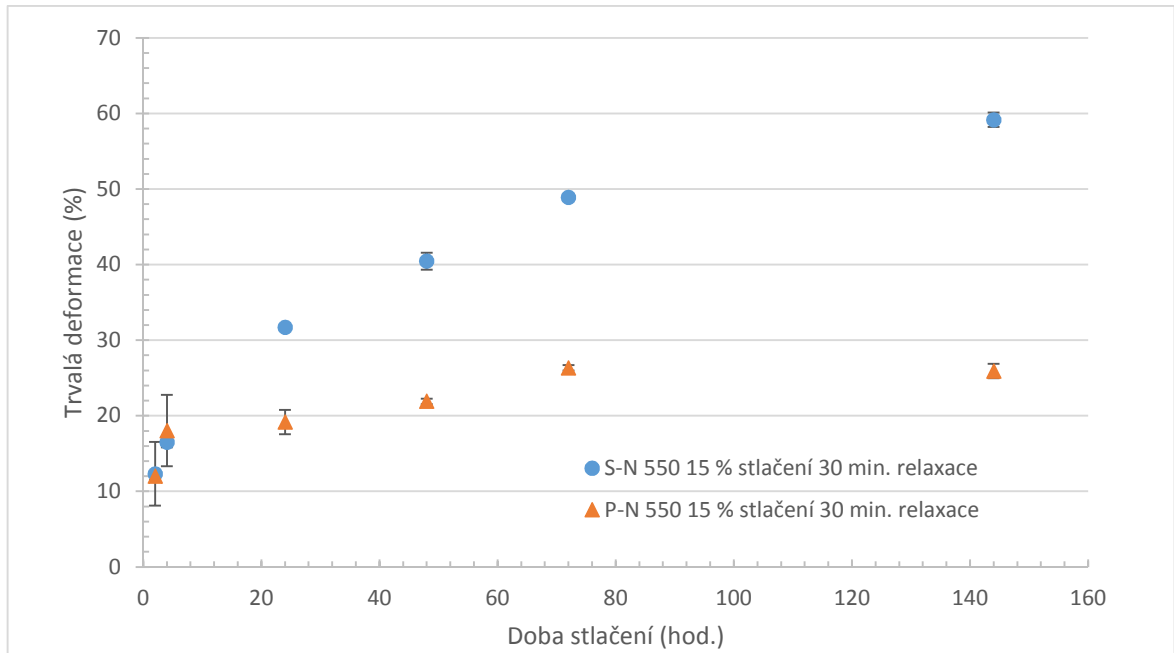
U peroxidických vulkanizačních systémů dostáváme při menším procentu stlačení vyšší hodnoty trvalých deformací (asi o 5 % vyšší než při 25 % stlačení).



Tab. 14. Trvalá deformace v tlaku pro směsi N 550

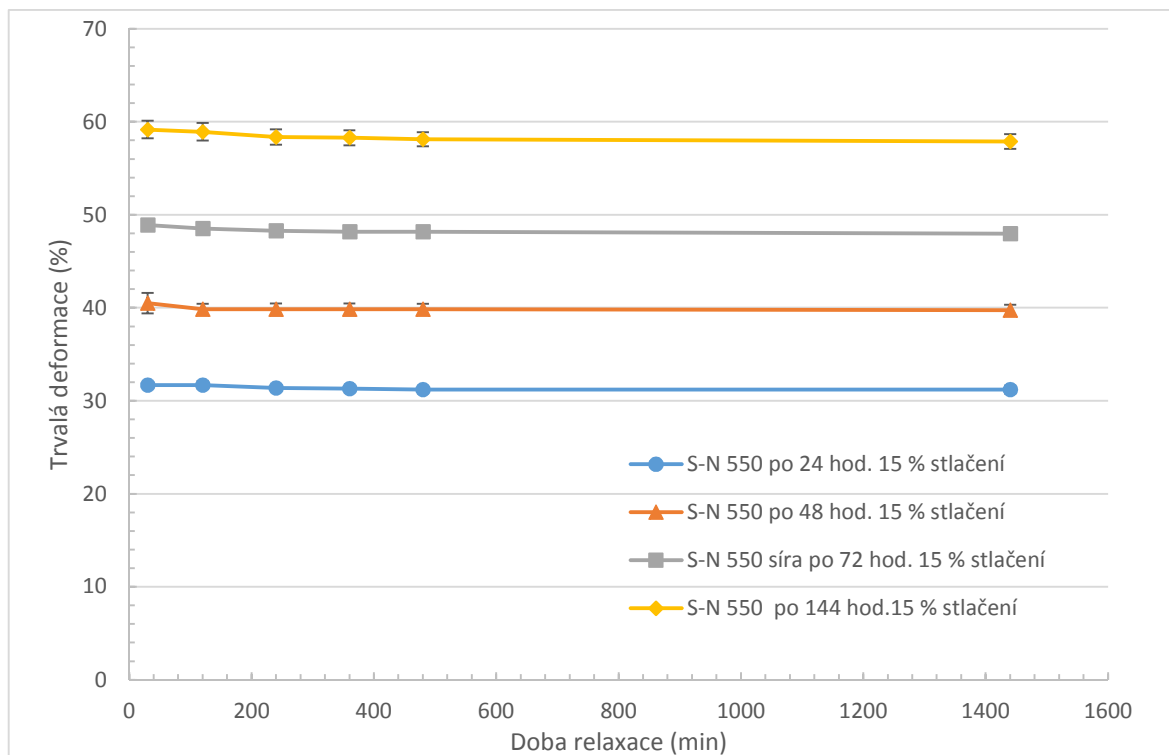
r [%]	t [hod.]	Síra											
		τ [min.]											
		30		120		240		360		480		4880	
ø[%]	δ	ø[%]	δ	ø[%]	δ	ø[%]	δ	ø[%]	δ	ø[%]	δ		
25	2	7,9	0,5	7,3	0,5	Neměřeno							
	4	10,3	1,2	9,3	0,7	Neměřeno							
	24	31,6	0,4	31,4	0,5	31,3	0,5	31,2	0,5	31,1	0,6	30,8	0,5
	48	40,0	1,5	39,4	1,1	39,4	1,1	39,4	1,1	39,3	1,0	39,4	1,2
	72	45,1	0,9	44,9	0,9	44,8	1,0	44,7	1,0	44,5	1,0	44,4	1,0
	144	57,5	0,8	57,4	0,8	57,4	0,8	57,4	0,8	57,4	0,8	57,0	0,8
15	2	12,3	4,2	7,5	1,2	Neměřeno							
	4	16,6	0,7	15,6	0,4	Neměřeno							
	24	31,6	0,3	31,5	0,4	31,3	0,3	31,3	0,3	31,3	0,3	31,1	0,4
	48	40,9	1,1	40,2	0,6	40,2	0,6	40,2	0,6	40,1	0,6	40,0	0,6
	72	49,0	0,4	48,7	0,4	48,3	0,6	48,1	0,4	48,0	0,4	47,7	0,4
	144	59,3	1,0	59,2	0,9	58,8	0,8	58,8	0,8	58,6	0,8	58,4	0,8
<b>Peroxid</b>													
25	2	8,6	0,3	7,9	0,6	Neměřeno							
	4	9,4	0,6	9,0	0,6	Neměřeno							
	24	18,1	0,5	18,0	0,4	17,9	0,5	17,8	0,5	17,6	0,5	17,1	0,3
	48	17,2	0,7	17,0	0,6	17,0	0,6	17,0	0,6	17,0	0,6	16,9	0,6
	72	17,3	0,8	17,2	0,7	17,2	0,7	17,1	0,7	17,1	0,7	16,9	0,7
	144	21,2	0,4	21,2	0,4	21,1	0,3	21,0	0,4	20,9	0,4	20,7	0,3
15	2	12,0	0,5	11,1	0,9	Neměřeno							
	4	15,7	4,7	15,2	4,9	Neměřeno							
	24	18,8	1,6	19,2	0,6	19,4	0,5	19,4	0,6	19,3	0,5	18,9	0,2
	48	22,1	0,4	22,1	0,4	22,0	0,4	22,0	0,4	21,9	0,4	21,7	0,3
	72	26,3	0,4	26,3	0,4	25,7	0,2	25,6	0,2	25,6	0,2	25,1	0,2
	144	25,6	1,0	25,6	0,9	25,4	0,8	25,4	0,8	25,2	0,8	24,9	0,8

Závislost trvalé deformace na době stlačení pro S-N 550 a P-N 550 ukazuje graf. 12. Můžeme zde vidět, že se nejvíce mění trvalá deformace s dobou stlačení pro směs S-N 550. Nejvyšší hodnoty trvalé deformace je dosaženo po 144 hod. stlačení, kdy se pak hodnota trvalé deformace pohybuje kolem 60 %. Naopak u směsi P-N 550 je po 144 hod. trvalá deformace nízká, kolem 26 %.



Graf. 12. Závislost trvalá deformace na době stlačení pro směsi S-N 550 a P-N 550

Závislost trvalé deformace na době relaxace při 15 % stlačení pro směs S-N 550 ukazuje graf. 13. Jde vidět, že trvalá deformace pro konkrétní doby stlačení s časem relaxace mírně klesá. Zároveň však roste s dobou stlačení, s každým časem stlačení vzroste hodnota trvalé deformace přibližně o 10 %. Nejvyšší hodnoty trvalých deformací jsou po 144 hod. stlačení (kolem 58 %) což je asi o 30 % více než při stlačení po dobu 24 hod.



Graf. 13. Závislost trvalé deformace na době relaxace pro S-N 550 po 15 % stlačení

- Sazové směsi N 330

Dalším typem plniva pro EPDM elastomer byly použity saze N 330. V Tab. 15. jsou uvedeny informace týkající se dlouhodobé zkoušky trvalé deformace v tlaku pro EPDM směsi S- N 330 a P-N 330 při 25 % a 15 % stlačení. Najdeme zde dále průměrné hodnoty výsledků trvalých deformací v tlaku se směrodatnými odchylkami.

Z tabulky je patrné, že trvalá deformace je ovlivněna podmínkami experimentu následovně. Při porovnání vlivu stlačení (15 % a 25 %) zjišťujeme, že se trvalá deformace u směsí S- N 330 se příliš nemění, zvláště po delších dobách relaxace.

U směsí P-N 330 dostáváme pro 15 % stlačení asi o 6 % vyšší hodnoty trvalých deformací než při 25 % stlačení.

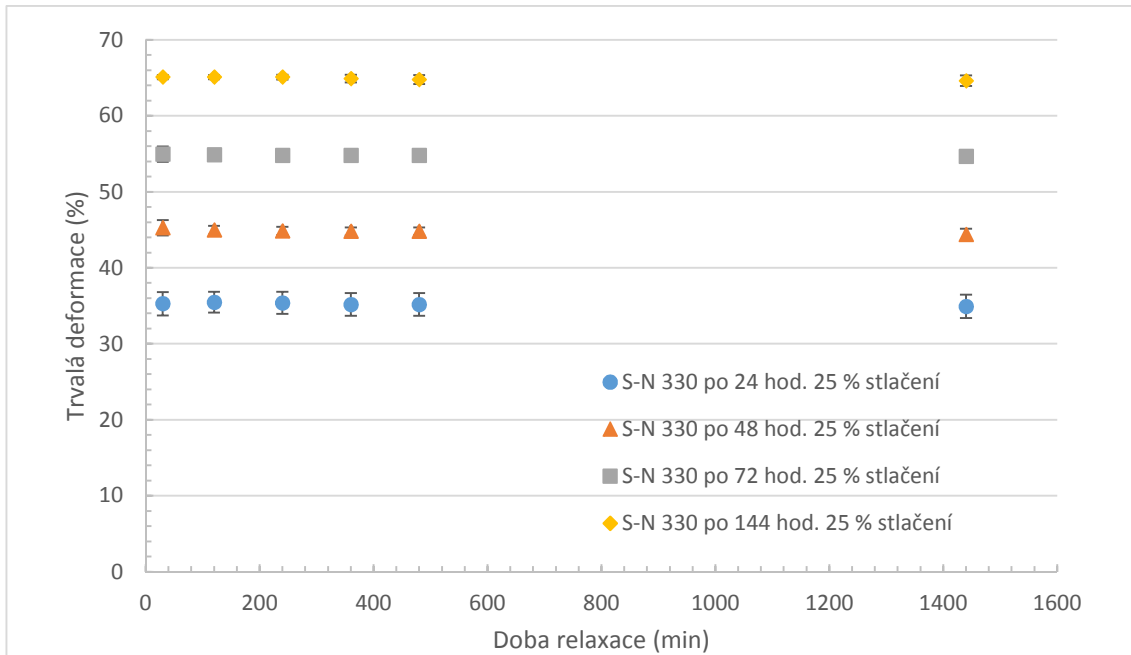
Trvalá deformace je nejvíce ovlivněna délkou stlačení jak pro sirný tak pro peroxidický vulkanizační systém. Největší vliv doby stlačení na trvalou deformaci je znatelný u směsi S- N 330, kde se stoupající dobou stlačení se rozdíl trvalé deformace zvyšuje o 10 %. Je to podobně jako u předcházející směsi S-N 550. Lépe nám to ukazuje graf. 14. Lze taky pozorovat, že směsi S-N 330 vykazují vyšší trvalé deformace oproti směsím S-N 550.

Při porovnání doby relaxace zjišťujeme, že se trvalá deformace mění s dobou relaxace velmi málo. Dobře to ukazuje graf. 15. Hodnoty trvalých deformací se zde mění nepatrně jak pro sirný tak pro peroxidický vulkanizační systém.

Tab. 15. Trvalá deformace v tlaku pro sazové směsi N 330

r [hod.]	t [hod.]	Síra											
		τ [min.]											
		30		120		240		360		480		4880	
		ø[%]	δ	ø[%]	δ	ø[%]	δ	ø[%]	δ	ø[%]	δ	ø[%]	δ
25	2	9,5	0,9	8,6	1,1	Neměřeno							
	4	15,2	1,0	14,7	0,8	Neměřeno							
	24	35,9	1,5	36,0	1,4	35,9	1,5	35,8	1,5	35,7	1,5	35,5	1,5
	48	45,2	1,0	44,6	0,6	44,6	0,5	44,5	0,5	44,5	0,5	43,9	0,7
	72	54,9	0,2	54,7	0,2	54,6	0,3	54,6	0,3	54,6	0,3	54,5	0,3
	144	65,1	0,3	65,1	0,3	65,1	0,3	64,6	0,5	64,5	0,6	64,3	0,7
15	2	10,7	0,1	9,7	0,5	Neměřeno							
	4	17,4	0,3	17,2	0,4	Neměřeno							
	24	39,4	0,3	39,4	0,4	39,2	0,4	37,7	2,3	39,2	0,4	39,0	0,4
	48	48,2	0,7	48,2	0,7	48,1	0,6	48,2	0,4	48,0	0,4	47,9	0,4
	72	50,2	1,8	50,0	1,8	49,9	1,8	49,9	1,8	49,8	1,8	49,7	1,7
	144	66,5	2,0	66,4	2,0	66,2	1,9	65,8	1,9	65,7	2,0	65,6	2,0
		Peroxid											
25	2	10,2	0,5	8,8	1,3	Neměřeno							
	4	14,6	0,4	14,1	0,2	Neměřeno							
	24	15,6	0,6	15,5	0,7	15,3	0,8	15,3	0,7	15,3	0,7	15,2	0,7
	48	18,5	0,5	18,3	0,3	18,5	0,7	18,5	0,6	18,4	0,7	18,0	0,8
	72	19,0	0,8	18,8	0,7	18,8	0,7	18,8	0,7	18,6	0,8	18,5	0,8
	144	23,9	0,8	23,8	0,8	23,6	0,7	23,3	0,7	23,2	0,7	22,8	0,6
15	2	14,6	0,8	13,3	0,3	Neměřeno							
	4	19,0	0,4	18,5	0,1	Neměřeno							
	24	19,1	2,6	19,1	2,7	18,9	2,7	18,7	2,7	18,7	2,7	18,4	2,8
	48	25,2	1,0	25,1	1,0	25,0	1,0	24,9	1,0	24,8	1,1	24,1	0,8
	72	24,6	2,4	24,5	2,5	24,4	2,4	24,2	2,5	24,2	2,4	24,1	2,4
	144	27,0	1,4	26,9	1,4	26,7	1,5	26,3	1,4	26,1	1,4	26,0	1,4

Závislost trvalé deformace na době relaxace pro směs S-N 330 ukazuje graf. 14. Jde taky vidět, že se trvalá deformace mění s dobou relaxace velmi málo. Lze zde taky pozorovat nárůst hodnot trvalé deformace s dobou stlačení. Nejvyšších hodnot trvalých deformací kolem 65 % je dosaženo po nejdelší době stlačení tj. 144 hod.

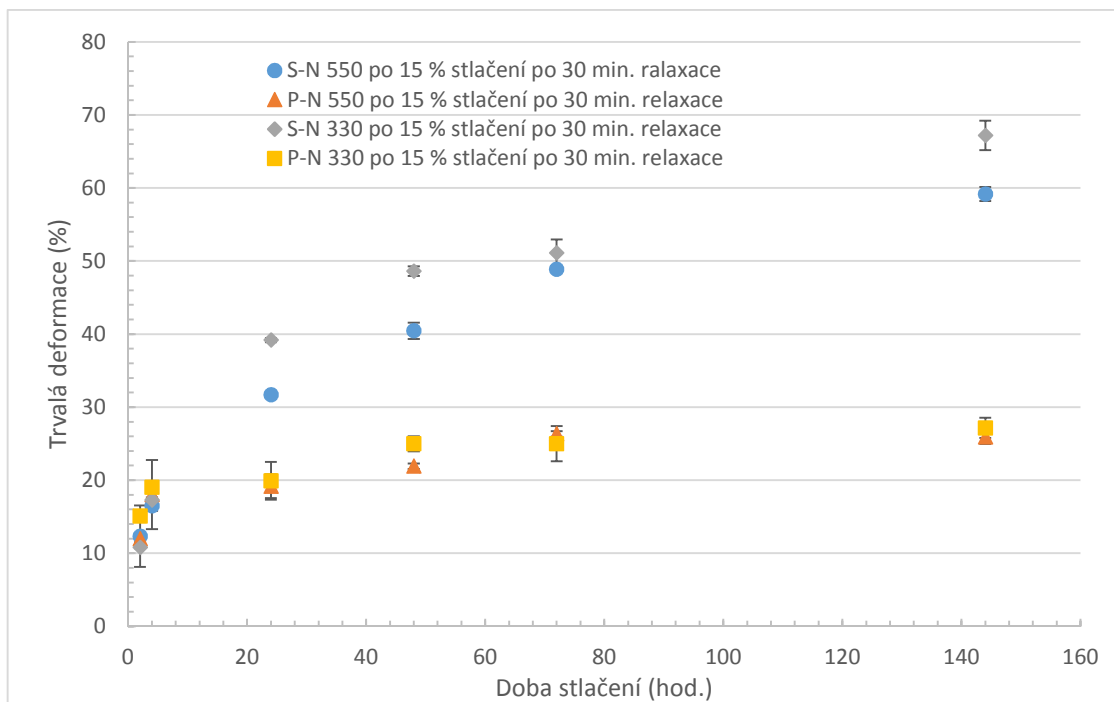


Graf. 14. Závislost trvalé deformace na době relaxace pro S-N 330 po 25 % stlačení

Trvalá deformace u všech směsí roste s dobou stlačení, dobře to vystihuje graf. 15. který ukazuje vzájemné porovnání závislosti trvalé deformace po 30 min. relaxace na době stlačení pro směsi S - N 550, P - N 550, S - N 330 a P - N 330. Nejvyšší trvalou deformaci (67%) po 144 hod. stlačení vykazuje směs S - N 330.

Druhou nejvyšší trvalou deformaci (60 %) po 144 hod. stlačení má směs S - N 550.

Nízké hodnoty trvalých deformací (kolem 27 %) po 144 hod. stlačení poskytují směsi P- N 550 a P-N 330. Hodnoty trvalých deformací pro tyto směsi se od sebe příliš neliší, po 144 hod. stlačení je hodnota trvalé deformace pro P - N 330 pouze o 2 % vyšší než pro směs P - N 550.



Graf. 15. Závislost trvalé deformace na době stlačení pro různé sazové směsi

### Trvalá deformace v tlaku - světlá plniva

- Směsi se silikou

Dále byly připraveny směsi S-SILIKA a P-SILIKA. Měření probíhalo za stejných podmínek jako pro směsi se sazemí.

Další informace včetně výsledků průměrných hodnot trvalé deformace v tlaku a odchylek můžeme vidět v Tab. 16. Trvalá deformace je ovlivněna podmínkami zkoušení následovně; Porovnáním stupně stlačení u směsi S-SILIKA zjišťujeme, že se rozdíl mezi nimi pohybuje kolem 3 % což je malý rozdíl.

U směsi P-SILIKA má stupeň stlačení významnější vliv, neboť dostáváme pro nižší hodnoty stlačení vyšší hodnoty trvalých deformací. Tyto hodnoty se liší od sebe kolem 6 %.

Porovnáním vlivu délky stlačení zjišťujeme u směsi P-SILIKA stálý růst trvalé deformace s dobou stlačení.

U směsi S-SILIKA se mění trvalá deformace s dobou stlačení nejvíce při krátkodobých stlačení tj. 2 a 4 hod. kdy je rozdíl trvalých deformací mezi těmito dobami stlačení kolem 6 %. Od 24 hod. se trvalá deformace téměř nemění, jak nám ukazuje graf. 17.

Zároveň je však dosaženo vysokých hodnot trvalých deformací jak pro směs S-SILIKA tak i pro P-SILIKA po dlouhých dobách stlačení. Vzájemné porovnání tohoto jevu opět ukazuje graf. 17.

Směs S-SILIKA se vyznačuje nejvyššími trvalými deformacemi oproti směsím s jinými plnivi. Je to způsobeno nízkým stupněm vulkanizace díky absorpci vulkanizačního činidla hydroxiskupinami vázanými na povrchu siliky.

Při porovnání vlivu relaxační doby na trvalou deformaci můžeme říci, že pro tento typ plniva se trvalá deformace s relaxační dobou téměř nemění, jak ukazuje graf. 18.

Tab. 16. Trvalá deformace v tlaku pro směs se silikou

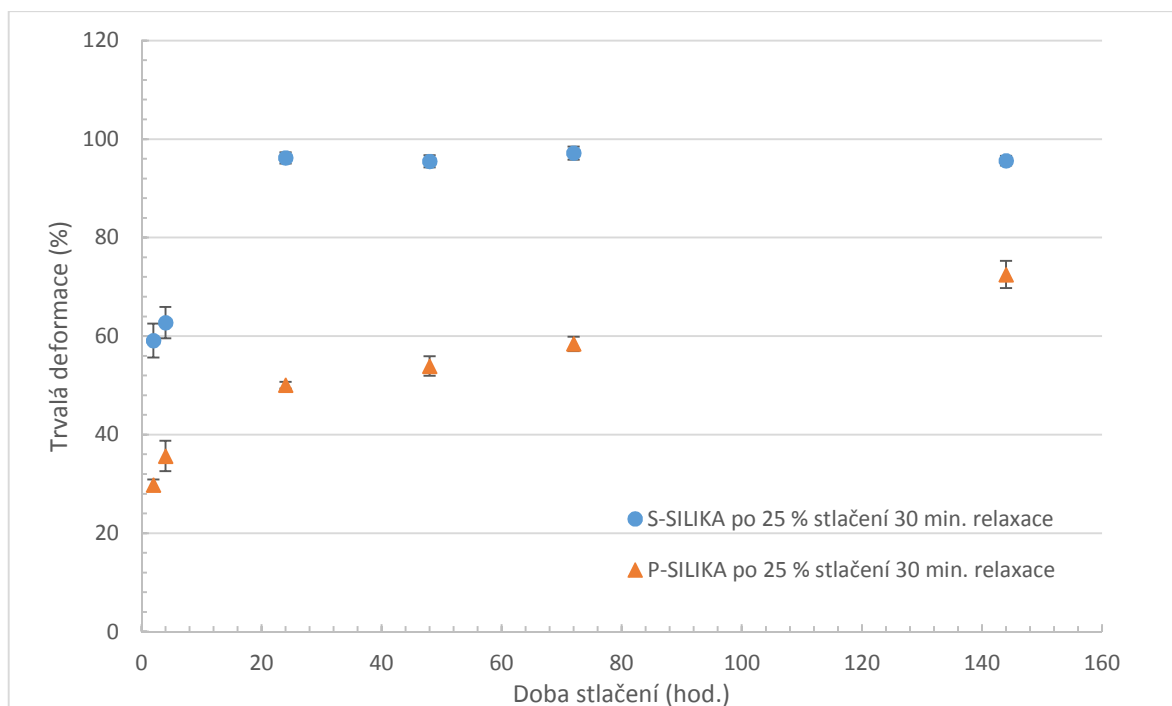
r [%]	t [hod.]	Síra											
		$\tau$ [min]											
		30		120		240		360		480		4880	
		$\sigma$ [%]	$\delta$	$\sigma$ [%]	$\delta$	$\sigma$ [%]	$\delta$	$\sigma$ [%]	$\delta$	$\sigma$ [%]	$\delta$	$\sigma$ [%]	$\delta$
25	2	57,9	3,4	57,4	3,8	Neměřeno							
	4	63,9	3,2	63,6	3,1	Neměřeno							
	24	96,4	1,2	96,1	1,2	96,1	1,2	95,9	1,3	95,7	1,4	95,8	1,1
	48	96,1	1,2	96,2	1,4	96,0	1,2	95,8	1,1	95,7	1,1	95,6	1,1
	72	97,1	1,3	96,8	1,3	97,2	1,0	96,8	0,9	96,8	0,9	96,7	0,9
	144	96,3	1,0	96,2	0,9	96,1	0,9	96,1	0,8	96,0	0,8	95,9	0,8
15	24	93,8	0,4	93,5	0,2	93,4	0,2	93,3	0,2	93,2	0,4	93,0	0,5
	48	95,0	0,3	94,9	0,3	94,8	0,3	94,7	0,2	94,4	0,4	94,4	0,3
	72	95,2	0,2	95,1	0,2	94,9	0,3	94,8	0,2	94,7	0,1	94,6	0,2
	144	93,9	1,0	93,6	0,9	93,6	1,0	93,5	1,0	93,5	1,0	93,4	1,0
		Peroxid											
25	2	29,3	1,1	28,8	1,0	Neměřeno							
	4	33,7	3,1	32,9	2,8	Neměřeno							
	24	50,2	0,7	50,1	0,7	50,0	0,6	49,8	0,6	49,8	0,6	49,4	0,6
	48	55,1	2,0	55,2	1,7	55,4	1,8	55,0	2,0	54,2	2,0	53,8	2,0
	72	59,3	1,5	59,2	1,4	58,8	1,5	58,5	1,4	58,4	1,4	58,2	1,4
	144	71,6	2,8	71,1	2,7	70,9	2,6	70,6	2,6	70,4	2,5	69,8	2,6
15	24	56,1	0,8	56,1	1,2	55,7	1,2	55,1	0,9	54,9	0,8	54,5	0,8
	48	59,7	1,4	59,5	1,5	59,1	1,0	58,6	1,3	57,8	1,3	57,2	1,3
	72	66,4	1,1	65,9	1,3	65,5	1,3	65,3	1,3	65,0	1,3	64,7	1,1
	144	77,6	0,8	75,8	1,9	75,6	1,9	74,9	1,9	74,8	1,9	74,5	1,8

Závislost trvalé deformace na době 25 % stlačení po 30 min. relaxace pro směsi S a P-SILIKA ukazuje graf. 17. Jde vidět, že nejvyšší trvalou deformaci má směs S-SILIKA, kde hodnoty nejprve v krátkých dobách stlačení rostou. V těchto krátkých dobách stlačení (2 a 4 hod.) se hodnoty trvalé deformace pohybují kolem 60 %. Od 24 hod. stlačení se již příliš s dobou stlačení nemění, hodnota trvalé deformace zůstává téměř konstantní 97 %.

Směs P-SILIKA má nižší hodnoty trvalých deformací než S-SILIKA. Po 144 hod. stlačení má trvalou deformaci kolem 72 % což je asi o 23 % méně než u směsi S-SILIKA. Hodnoty trvalých deformací vykazují na rozdíl od směsi S-SILIKA pozvolný růst v čase.

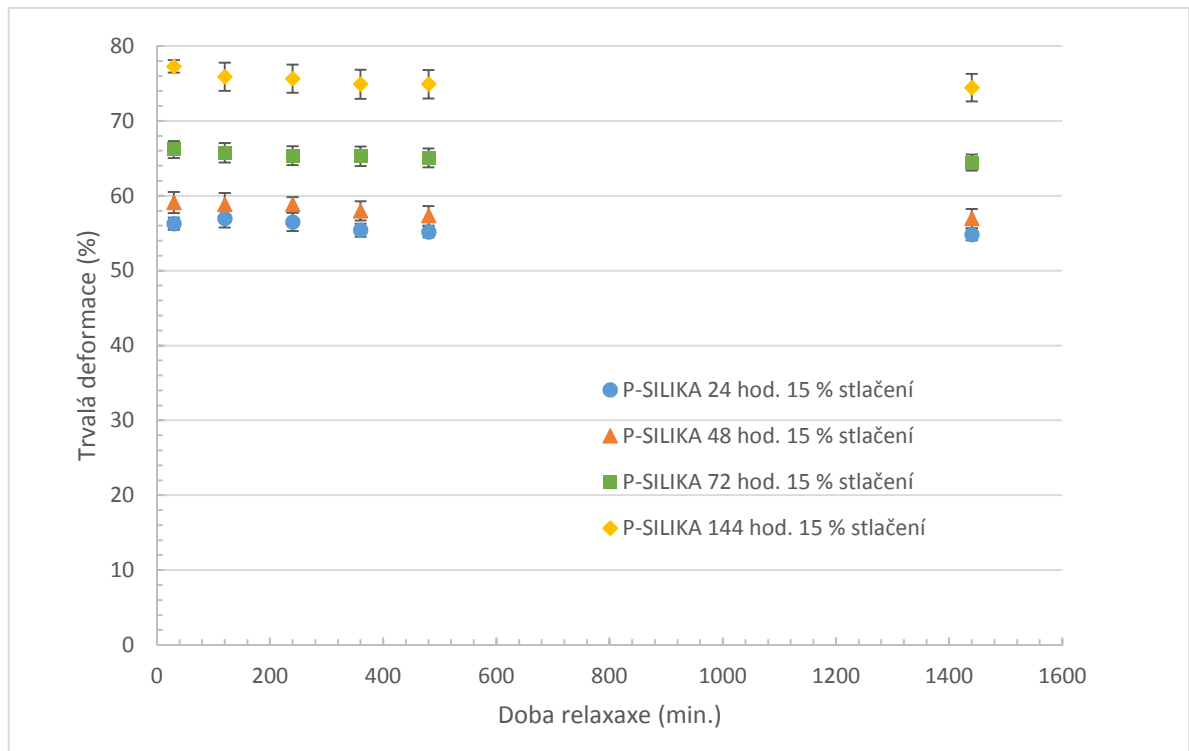
Můžeme si taky všimnout, že směsi se silikou dávají vysoké hodnoty trvalých deformací i v krátkých dobách stlačení. Je to způsobeno tím, že hydroxiskupiny, které jsou vázány na povrchu siliky způsobí absorpci vulkanizačního činidla a tím je dosaženo nízkého stupně vulkanizace.

Závislost trvalé deformace na době relaxace po 15 % stlačení pro různé doby stlačení pro směs P-SILIKA a ukazuje graf. 18. Je zde jako v předcházejících grafech vidět, že s rostoucí dobou stlačení roste trvalá deformace. Tato trvalá deformace se u tohoto typu plniva s dobou relaxace příliš nemění.



Graf. 16. Závislost trvalé deformace na době stlačení pro směsi S a P-SILIKA





Graf. 17. Závislost trvalé deformace na době relaxace pro P-SILIKA po 15 % stlačení

- Směsi s kaolínem

Byla zkoumána trvalá deformace u směsí S-KAOLIN a P-KAOLIN. Naměřené hodnoty s podmínkami experimentu jsou uvedeny v Tab. 17. Zjistili jsme, že podmínky zkoušení ovlivňují trvalou následovně; Porovnáním procenta stlačení můžeme říci, že pro oba stupně stlačení se liší hodnoty trvalé deformace pro směs S-KAOLIN velmi málo.

U směsi P-KAOLIN dostáváme opět vyšší (asi o 5 %) hodnoty trvalých deformací pro nízký stupeň stlačení.

Při srovnání časů stlačení zjišťujeme růst trvalé deformace s dobou stlačení. Tento jev se nejvíce projevuje u směsí S-KAOLIN, kde trvalá deformace stále roste i po dlouhých dobách stlačení.

U směsi P-KAOLIN dochází k růstu trvalé deformace pouze v krátkých časech stlačení do 24 hod. Od tohoto okamžiku se dále téměř nemění, zůstává konstantní (kolem 29 %). Nejlépe to ukazuje graf. 19.

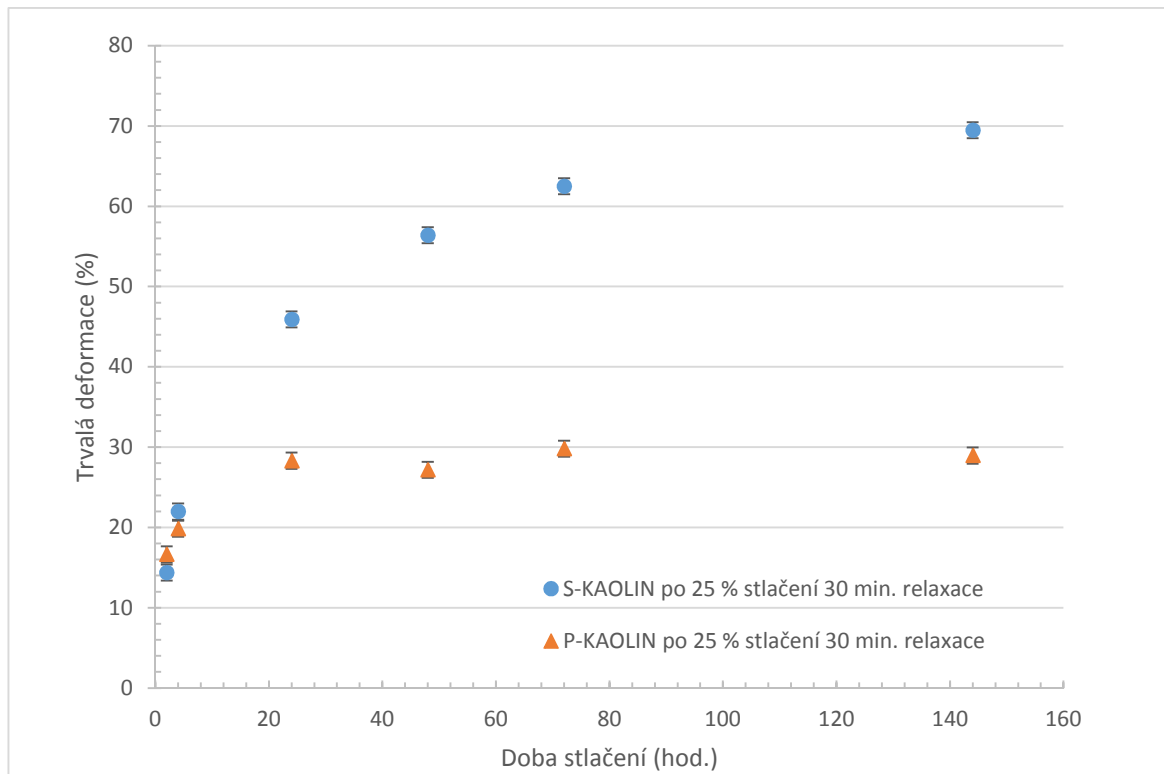
Při porovnání doby relaxace zjišťujeme, že se trvalá deformace mění s dobou relaxace velmi málo jak u sirného tak peroxidického vulkanizačního systému. Tento průběh nám ukazuje graf. 20. pro směs S-KAOLIN.

Tab. 17. Trvalá deformace v tlaku pro kaolinové směsi

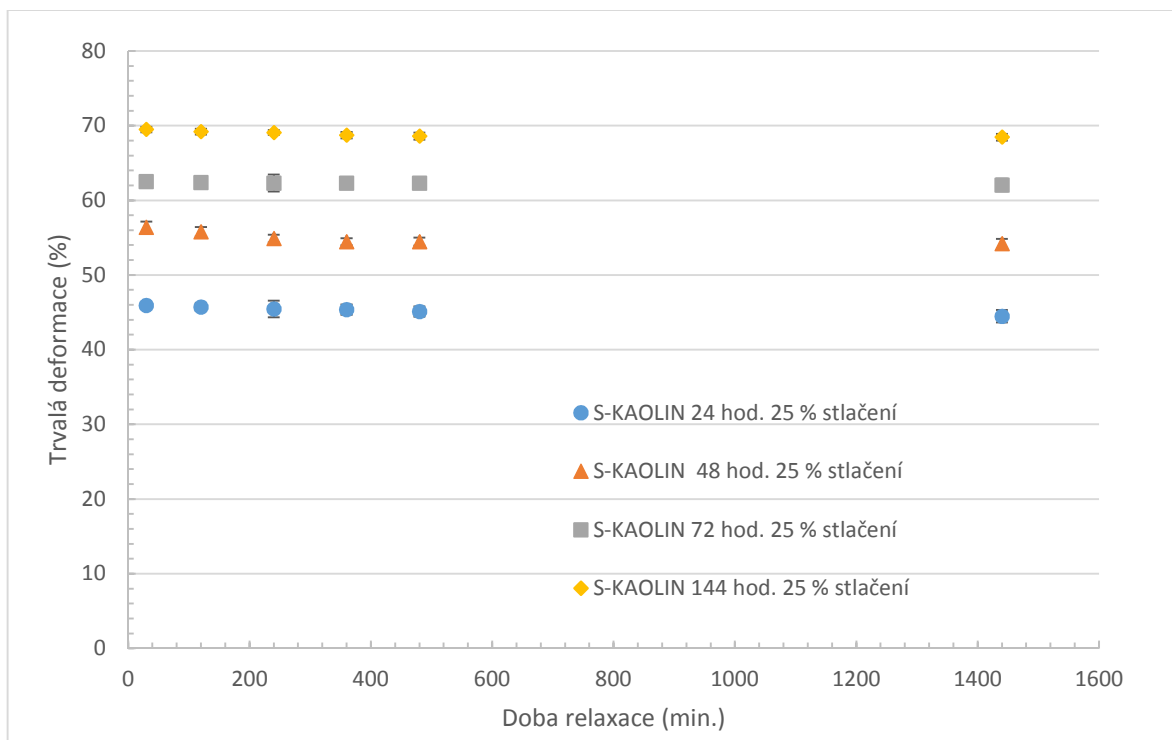
r [%]	t [hod.]	Síra											
		τ [min]											
		30		120		240		360		480		4880	
		ø[%]	δ	ø[%]	δ	ø[%]	δ	ø[%]	δ	ø[%]	δ	ø[%]	δ
25	2	14,9	0,9	14,7	0,6	Neměřeno							
	4	22,0	0,4	21,6	0,4	Neměřeno							
	24	45,9	0,3	45,7	0,3	45,4	0,1	45,4	0,2	45,2	0,1	44,4	0,1
	48	56,4	0,8	55,7	0,6	54,9	0,5	54,4	0,5	54,3	0,5	54,1	0,6
	72	62,4	0,4	62,3	0,5	61,8	1,1	62,1	0,7	62,1	0,7	61,6	0,8
	144	69,6	0,4	69,4	0,4	69,1	0,3	68,8	0,4	68,6	0,5	68,4	0,4
15	2	17,2	1,0	15,9	0,6	Neměřeno							
	4	22,4	0,4	22,1	0,6	Neměřeno							
	24	47,1	0,2	47,2	0,2	46,8	0,2	45,9	0,1	45,5	0,3	44,6	0,3
	48	52,3	4,8	48,7	3,0	48,5	3,2	47,7	3,3	47,7	3,3	47,1	3,2
	72	63,2	0,9	62,0	0,8	62,5	0,7	62,3	0,6	62,3	0,6	61,1	0,5
	144	70,6	5,4	66,9	1,2	66,7	1,1	66,4	1,1	66,4	0,9	66,1	1,1
		Peroxid											
25	2	16,8	0,4	16,4	0,4	Neměřeno							
	4	20,1	0,6	19,5	0,6	Neměřeno							
	24	28,2	0,3	28,0	0,2	27,5	0,1	27,1	0,4	26,8	0,4	25,4	0,4
	48	26,9	0,4	25,9	0,1	25,0	0,3	24,3	0,3	24,1	0,3	23,0	0,2
	72	29,7	28,7	28,7	0,3	27,9	0,6	28,2	0,7	28,2	0,7	27,3	0,4
	144	28,6	0,6	27,6	0,4	27,4	0,3	26,6	0,2	26,4	0,2	25,4	0,2
15	2	20,5	0,5	19,6	3,7	Neměřeno							
	4	24,5	0,1	22,5	0,4	Neměřeno							
	24	29,2	2,2	29,2	2,7	28,8	2,4	27,6	2,3	26,9	2,6	25,9	2,2
	48	25,7	5,2	24,3	5,5	23,0	5,2	22,0	5,2	21,4	5,3	19,0	5,0
	72	31,9	0,5	31,9	0,4	31,7	0,4	31,6	0,1	31,3	0,2	29,7	0,4
	144	31,9	1,2	30,6	0,3	29,9	0,2	29,5	0,2	29,1	0,3	27,8	0,2

Porovnání směsí S-KAOLIN a P-KAOLIN je dobře patrné z grafu 19. U směsi S-KAOLIN je patrný růst trvalé deformace s dobou stlačení, nejvyšší hodnoty (70 %) je dosaženo po 144 hod. stlačení, zatímco směs P-KAOLIN má trvalou deformaci po 144 hod. stlačení jen 29 %.

Jak se mění trvalá deformace s dobou relaxace ukazuje graf. 20. Můžeme vidět, že trvalá deformace se s dobou relaxace mění velmi málo. Je zde taky patrný nárůst trvalé deformace s teplotou experimentu.



Graf. 18. Závislost trvalé deformace na době stlačení pro směsi S a P-KAOLIN



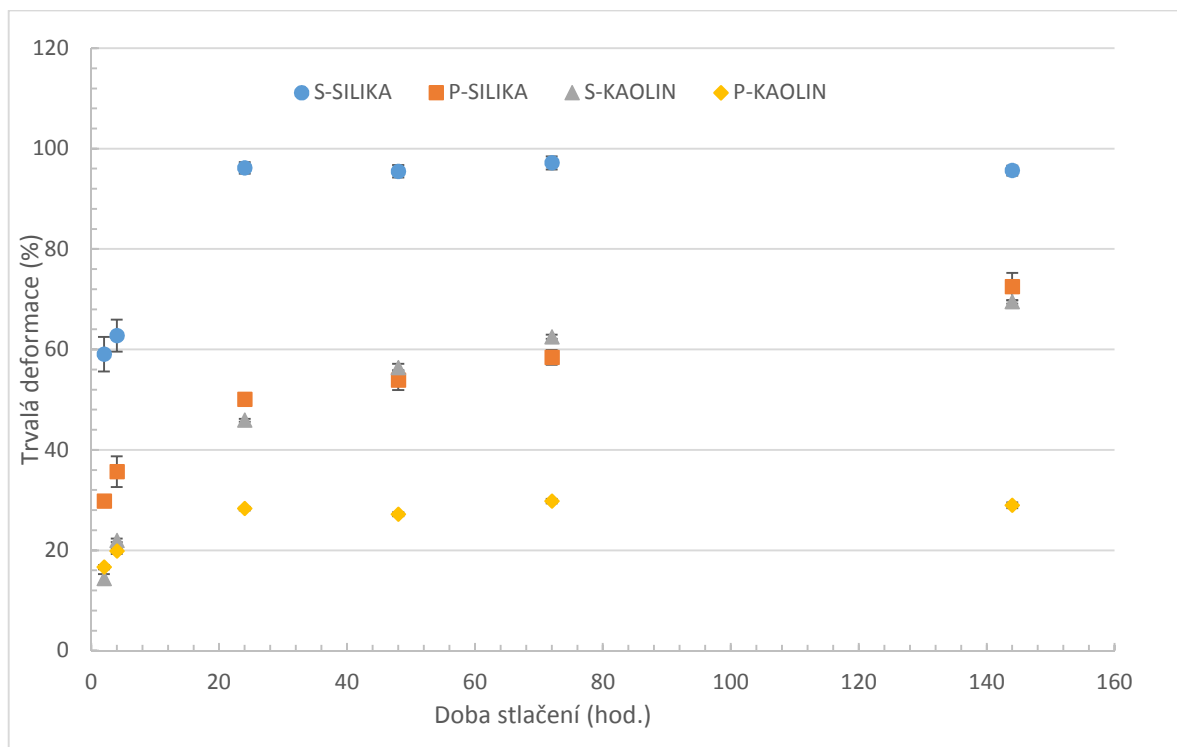
Graf. 19. Závislost trvalé deformace na době relaxace pro S-KAOLIN po 25 % stlačení

Závislost trvalé deformace na době stlačení při 25 % deformaci po 30 min. relaxace při 85 °C teplotě experimentu ukazuje graf. 21. Můžeme zde vidět vzájemné porovnání jednotlivých typů směsi. Jde vidět, že největší trvalou deformaci má směs S-SILIKA. Její trvalá deformace má velmi rychlý nárůst již po 4 hod. a po 24 hod. se pohybuje kolem 95 %. Tato hodnota se dále s dobou stlačení mění jen nepatrně. Vysoká hodnota trvalé deformace je pravděpodobně způsobená díky dosaženému nízkému stupni vulkanizace, vlivem absorpce vulkanizačního činidla hydroxiskupinami vázanými na povrchu siliky.

Směsi P-SILIKA a S-KAOLIN se poskytují téměř stejné hodnoty trvalé deformace po delších dobách stlačení.

Směs S-KAOLIN poskytuje při krátkých dobách stlačení (2 a 4 hod.) asi o 16 % menší hodnoty trvalých deformací než směs P-SILIKA. S rostoucí dobou stlačení se však jejich hodnoty vyrovnávají a po delších časech jsou si blízké.

Nejnižších hodnot trvalých deformací poskytuje směs P-KAOLIN. Zde se již po 24 hod. stlačení dostává hodnota trvalé deformace na ustálenou 28 % hodnotu, která je již s další dobou stlačení nemění. Takto ustálený průběh po celkem krátké 24 hod. době je podobný směsi S-SILIKA. Její hodnota trvalé deformace je o 68 % větší než u směsi P-KAOLIN.



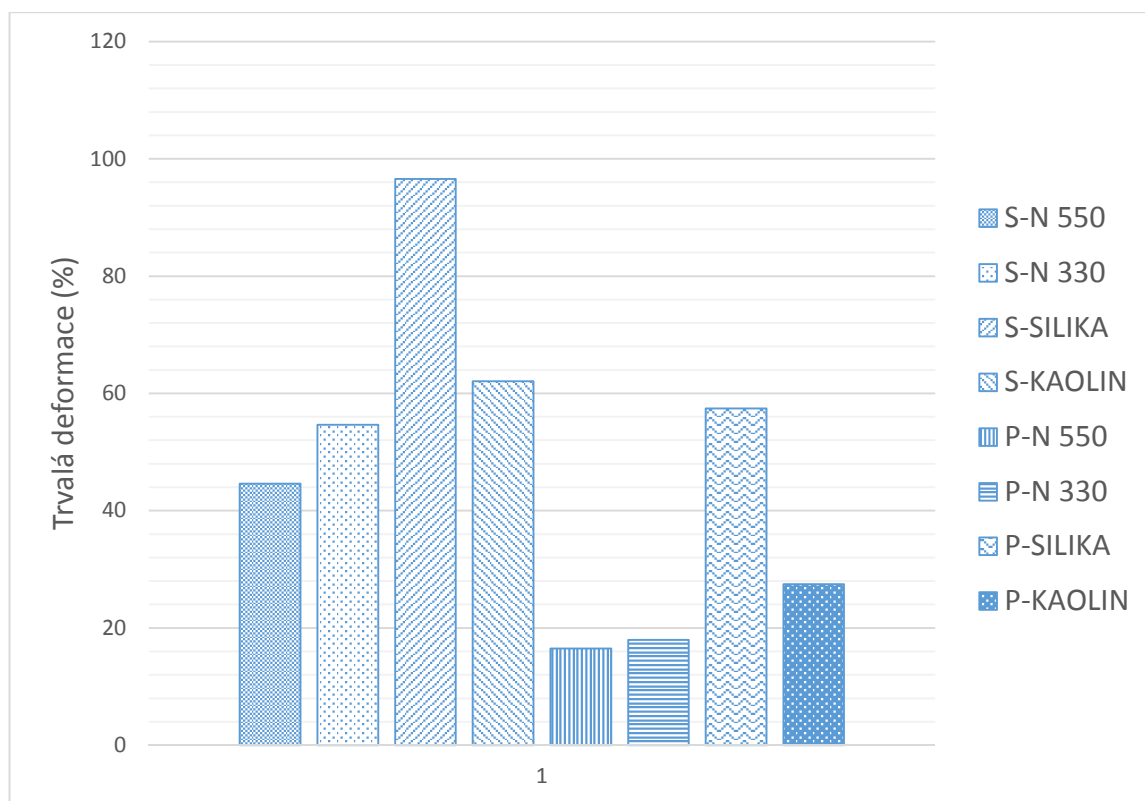
Graf. 20. Porovnání světlých směsí s peroxidickým a sirtým vulkanizačním systémem

Porovnání trvalé deformace v tlaku po 72 hod. 25 % stlačení při 85°C po 24 hod. relaxace jednotlivých směsí ukazuje graf. 22. Jde vidět že nejvyšší trvalou deformaci (96,5 %) si zachovává směs S-SILIKA.

Druhou nejvyšší trvalou deformaci má směs S-KAOLIN hodnota trvalé deformace této směsi se pohybuje kolem 62 %.

Dále P-SILIKA (57,4 %) a sazová směs S-N 330 jejíž hodnota je kolem 54,6 %. Potom následuje směs S-N 550 jejíž hodnota je 44,6 % což je asi o 10 % méně než u S-N 330.

Nízké hodnoty trvalých deformací pak zaznamenáváme u směsi P-KAOLIN (27,5 %) a u sazové směsi P-N 330 jejíž hodnota je kolem 18 %. Nejnižší hodnotu trvalé deformace při těchto zkušebních podmínkách si zachovává směs P-N 550. Hodnota trvalé deformace tohoto vzorku je kolem 16,48 % je to asi o 80 % méně než u směsi S-SILIKA.



Graf. 21. Vzájemné porovnání trvalých deformací jednotlivých druhů směsí

## 6.6 Vyhodnocení měření trvalé deformace v tahu

- Tmavá plniva (saze N 550 a N 330)

Zkouška probíhala při 100 % konstantním protažení po dobu 72 hod. při 85 °C.

Jednotlivé naměřené parametry pro sazové směsi včetně výsledků ukazuje Tab. 18. Nejvyšší hodnoty trvalých deformací v tahu můžeme pozorovat u směsi S-N 330. Hodnoty trvalých deformací v tahu této směsi jsou v jednotlivých relaxačních časech asi o 7 % vyšší než u směsi S-N 550. Taky s rostoucí dobou relaxace se mění hodnota trvalé deformace v tahu nejméně ze všech ostatních směsí. Průběh závislostí trvalé deformace v tahu na době relaxace ukazuje graf. 23.

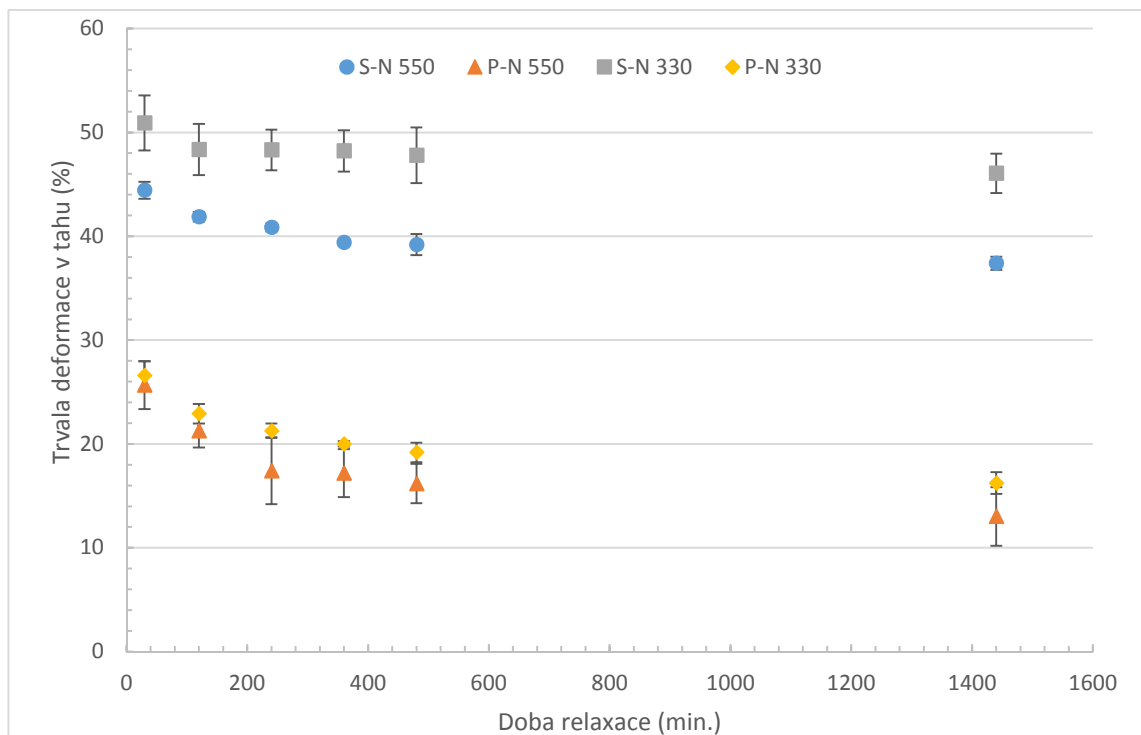
Nízké hodnoty trvalých deformací v tahu poskytují opět směsi P-N 550 a P-N 330. Nejnižší hodnotu trvalé deformace v tahu (13 %) má směs P-N 550 po 24 hod. relaxace.

Směs P-N 330 má trvalou po deformaci v tahu po 30 min. relaxace jen 26,5 %. Je to asi o 17,9 % méně než u směsi S-N 550 a o 24,4 % méně než u směsi S-N 330. Tato hodnota (26,5 %) je téměř shodná se směsí P-N 550 po 30 min. relaxace.

Rozdíl trvalých deformací v tahu mezi směsmi P-N 550 a P-N 330 je patrný po delších dobách relaxace, asi od 240 min. kdy pak směs P-N 330 má pak v dalších časech trvalou deformaci kolem 3 % vyšší než směs P-N 550. Trvalá deformace se mění s dobou relaxace nejvíce u směsi P-N 550.

Tab. 18. Hodnoty trvalých deformací v tahu pro sazové směsi

Směs	S-N 550		P-N 550		S-N 330		P-N 330	
	$\sigma$	$\delta$	$\sigma$	$\delta$	$\sigma$	$\delta$	$\sigma$	$\delta$
<b>T.d</b> v tahu								
<b>T.d</b> <sub>(30)</sub> [%]	43,9	0,8	27,1	2,3	49,7	2,7	26,8	1,3
<b>T.d</b> <sub>(120)</sub> [%]	41,7	0,5	21,1	1,6	47,9	2,5	22,9	0,9
<b>T.d</b> <sub>(240)</sub> [%]	40,8	0,4	18,3	3,2	47,3	1,9	21,1	0,7
<b>T.d</b> <sub>(360)</sub> [%]	39,6	0,3	17,4	2,3	47,1	2,0	20,2	0,3
<b>T.d</b> <sub>(480)</sub> [%]	38,6	1,0	16,6	1,9	46,4	2,7	18,7	0,9
<b>T.d</b> <sub>(1440)</sub> [%]	37,6	0,6	13,8	2,8	44,9	1,9	16,1	1,1



Graf. 22. Závislost trvalé deformace v tahu na době relaxace pro tmavá plniva

- Světlá plniva

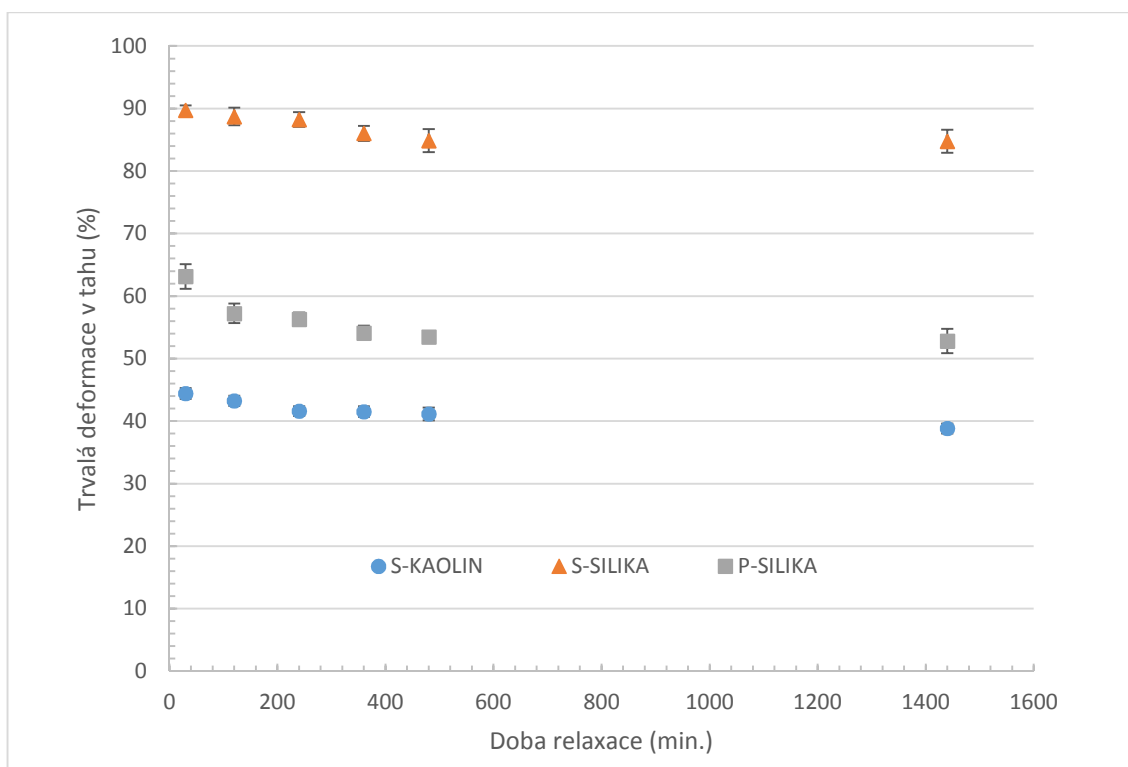
Pro EPDM směsi se světlými plnivými (silika a kaolin) byly podobně jako u sazových směsí provedeny zkoušky trvalých deformací v tahu. V Tab. 19. jsou uvedeny výsledky měření včetně odchylek. Je zni patrné, že nejvyšší trvalou deformaci v tahu (89 %) vykazuje směs S-SILIKA po 30 min. relaxace. Je to asi o 26 % větší hodnota než u směsi P- SILIKA. U této směsi se s dobou relaxace se mění hodnota trvalé deformace v tahu málo. Může to být způsobeno díky nízkému dosaženému stupni vulkanizace. Toto srovnání ukazuje pro přehlednost i graf. 24.

Nejnižší trvalou deformaci po 30 min. zotavení má směs S-KAOLIN hodnota trvalé deformace v tahu se pohybuje kolem 44 %. U této směsi se trvalá deformace v tahu s dobou relaxace mění nejvíce ze všech světlých typů směsí.

Směs P-KAOLIN není vhodná, neboť během experimentu se zkušební tělesa přetrhala.

Tab. 19. Hodnoty trvalých deformací v tahu pro světlá plniva

Směs	S-kaolin		S-silika		P-silika	
	$\sigma$	$\delta$	$\sigma$	$\delta$	$\sigma$	$\delta$
T.d. <sub>(30)</sub> [%]	44,6	0,9	89,2	0,8	63,5	2,0
T.d. <sub>(120)</sub> [%]	43,3	0,8	88,3	1,4	57,7	1,6
T.d. <sub>(240)</sub> [%]	42,1	0,8	87,6	1,2	56,4	1,1
T.d. <sub>(360)</sub> [%]	41,9	0,8	86,5	1,2	54,0	1,2
T.d. <sub>(480)</sub> [%]	41,1	1,0	85,4	1,9	53,4	0,9
T.d. <sub>(1440)</sub> [%]	39,0	0,8	85,1	1,8	51,9	1,9



Graf. 23. Závislost trvalé deformace v tahu na době relaxace pro světlá plniva

Vzájemné porovnání trvalých deformací v tahu pro jednotlivé EPDM směsi s určitými typy směsí a sirným nebo peroxidickým vulkanizačním systémem po 24 hod. relaxaci nám ukazuje graf. 25. Je z něj patrné, že největší trvalou deformaci v tahu si zachovává podobně jako u zkoušek trvalých deformací v tlaku směs S-SILIKA. Její hodnota trvalé deformace v tahu se pohybuje kolem 84,7 % což je ve srovnání s trvalou deformací v tlaku měřenou za stejných podmínek (viz. graf. 22.) o 11,8 % méně. Vysoké hodnoty trvalých deformací se dají vysvětlit silnými interakci mezi povrchem siliky a řetězcí elastomeru.



Druhou nejvyšší trvalou deformaci v tahu má P-SILIKA. Hodnota trvalé deformace v tahu této směsi se pohybuje kolem 52,8 % což je o 31,9 % méně než u směsi S-SILIKA. V porovnání s trvalou deformací v tlaku je to o 5 % menší hodnota.

Následně po směsi P-SILIKA má vysokou trvalou deformaci v tahu směs S-N 330 její hodnota se pohybuje kolem 46 % což je asi o 8 % méně než v tlaku.

Středně velkou trvalou deformaci v tahu směs S-KAOLIN. Hodnota trvalé deformace v tahu je 38,8 % což je téměř o 45 % méně než má směs S-SILIKA a asi o 23 % méně než jakou vykazuje tato směs trvalou deformaci v tlaku.

Nižší hodnotu trvalé deformace v tahu vykazuje směs S-N 550. Její hodnota se pohybuje kolem 37 % po 24 hod. Je to asi jen o 2 % méně než v tlaku.

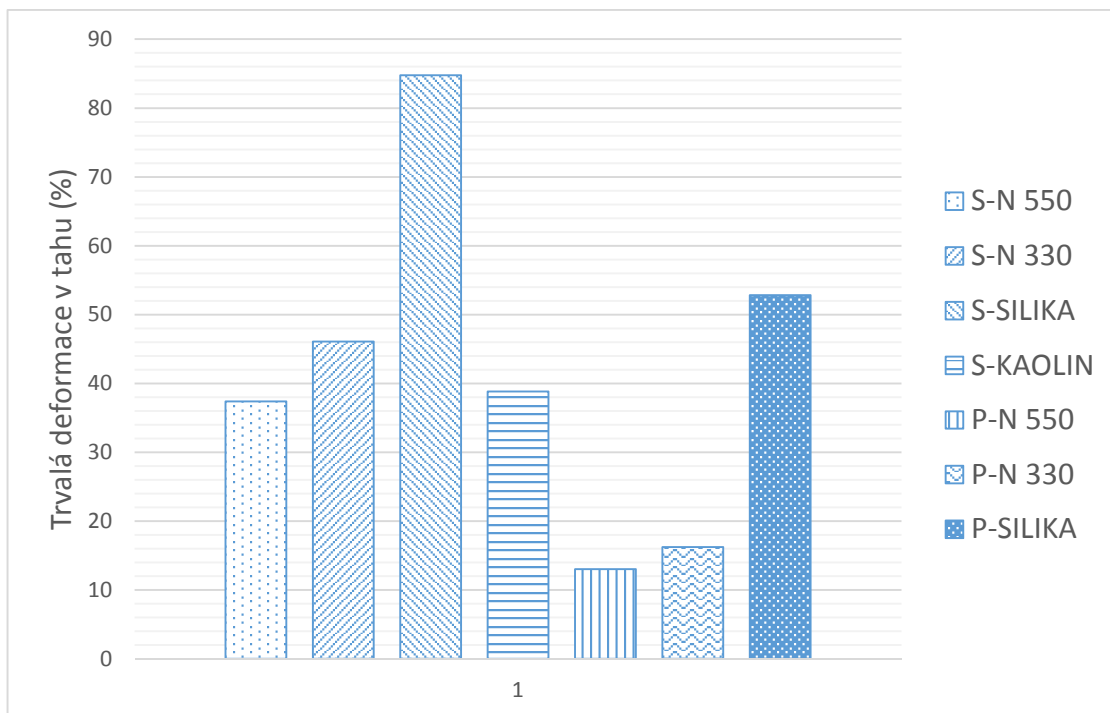
Nízké hodnoty trvalých deformací v tahu můžeme zaznamenat u směsí P-N 330 a P-N 550. Směs P-N 330 má hodnotu trvalé deformace v tahu 26,2 % což je jen o 1,7 % méně než jakou vykazuje trvalou deformaci v tlaku.

Směs P-N 550 má nejnižší hodnotu trvalé deformace v tlaku ze všech směsí. Její hodnota je po 24 hod. relaxace kolem 13 % což je téměř o 72 % méně než jaká je zaznamenána u směsi S-SILIKA a asi o 3,5 % méně než jakou tato směs vykazuje trvalou deformaci v tlaku.

Na základě tohoto zjištění lze říci, že trvalé deformace v tahu dosahují nižších hodnot než v tlaku.

Plniva s menšími částicemi poskytují vyšší hodnoty trvalých deformací, což lze vysvětlit tím, že se zmenšujícím se ekvivalentním průměrem částic roste měrný povrch plniva a tím dochází ke zvyšování vzájemných interakcí mezi plnivem a řetězcí elastomeru. Pokud jsou tyto interakce vyšší než retrakční síly makromolekul, které se snaží natežené (stlačené) makromolekuly vrátit do původního stavu, jsou tyto retrakční síly překonány a pryž si zachovává vysokou trvalou deformaci v tahu (tlaku).

Vysoké hodnoty trvalých deformací u siliky jsou způsobeny převážně nízkým dosaženým stupněm vulkanizace díky absorpci vulkanizačního činidla hydroxiskupinami na povrchu siliky.



Graf. 24. Vzájemné porovnání trvalé deformace v tahu různých směsí

### Relaxační test – tmavá plniva

Pro EPDM plněné sazemi (N 550 a N 330) byl provedena relaxační zkouška. Popis relaxační zkoušky byl podrobněji popsán v popisu relaxačního testu. Před měřením byly prováděny kondicionace zkušebních vzorků:

- Tepelná kondicionace při 70 °C po dobu 3 hod.
- Temperace vzorků při laboratorní teplotě po dobu 5 hod.
- Mechanická kondicionace (5 x stlačení na 25 % a okamžité uvolnění)
- Temperace při laboratorní teplotě po dobu 16 hod.

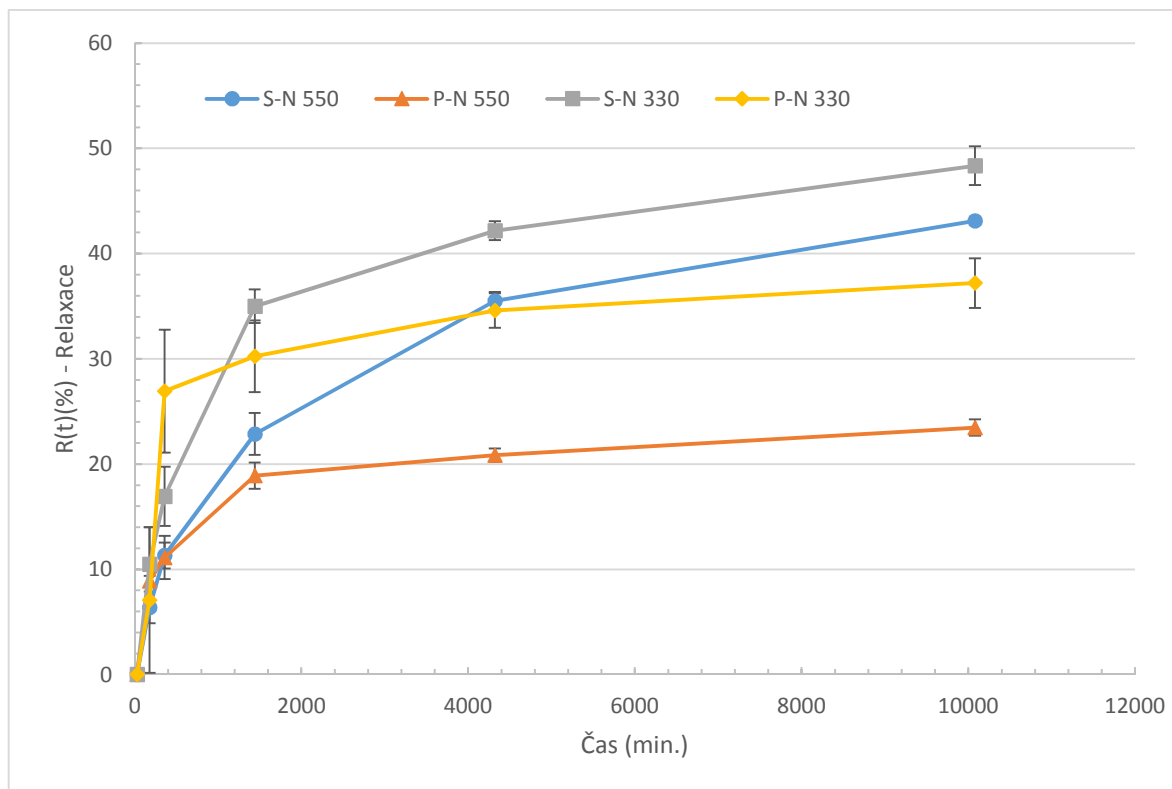
Po kondicionování následovalo vlastní měření při 25 % stlačení při 85 °C po 168 hod.

Naměřené hodnoty relaxačního testu pro sazové směsi včetně výsledků jsou uvedeny v Tab. 20. Jde vidět, že směsi vulkanizované peroxidem vykazují po delších dobách stlačení nízké relaxace. Nejnižší hodnotu relaxace (23,5 %) po týdnu vyazuje směs P - N 550. Směs P - N 330 má relaxaci po stejné době asi o 14 % vyšší. Směsi vulkanizované peroxidy jsou v krátkých dobách relaxace více rostoucí (mají větší směrnici než směsi vulkanizované sírou) a tak za kratší čas se dosáhne vyšších hodnot relaxace. V určitém čase dochází ke zmen-

šování směrnice a později má směrnice nízkou hodnotu, která se s časem již nemění. V dlouhých časech pak dosahuje relaxace nízkých hodnot. Naopak směsi S-N 330 a S-N 550 mají v krátkých dobách pomalý nárůst a v dlouhých časech stlačení je dosaženo vyšších relaxací. Nejvyšší relaxaci (48,4 %) vykazuje směs S - N 330 vulkanizovaná sírou. Průběh relaxace v čase pro směsi ukazuje dobře patrný graf. 26.

Tab. 20. Relaxační test sazových směsí v tlaku

<b>S-N 550</b>						
<b>Relaxace R(t)</b>	<b>R(t)</b>	<b>R(t<sub>3</sub>) [%]</b>	<b>R(t<sub>6</sub>) [%]</b>	<b>R(t<sub>24</sub>) [%]</b>	<b>R(t<sub>72</sub>) [%]</b>	<b>R(t<sub>168</sub>) [%]</b>
<b>R(t) ø</b>	0,0	6,7	12,0	23,4	35,7	43,0
<b>δ</b>	0,0	1,5	1,2	2,0	0,9	0,4
<b>P-N 550</b>						
<b>R(t) ø</b>	0	4,1	6,6	12,7	18,3	21,7
<b>δ</b>	0	2,6	5,4	10,7	17,4	21,3
<b>S-N 330</b>						
<b>R(t) ø</b>	0	3,4	6,0	11,7	17,9	21,5
<b>δ</b>	0	0,8	0,6	1,0	0,4	0,2
<b>P-N 330</b>						
<b>R(t) ø</b>	0	2,1	3,3	6,3	9,2	10,8
<b>δ</b>	0	1,3	2,7	5,3	8,7	10,6



Graf. 25. Relaxační zkoušky sazových směsí

## ZÁVĚR

Diplomová práce se zabývá vlivem typu plniva na trvalou deformaci u EPDM elastomeru. Práce je rozdělena na teoretickou a praktickou část. V teoretické části je obecný úvod o elastomerech, a vybraných typech plniv. Další kapitoly popisují vlastnosti neplněné a plněné pryže, kde jsou popsány pojmy jako Hookovská elasticita, Mullinsův jev, Mooney - Rivlinova rovnice, atd. Následující kapitola je zaměřena na popis relaxace, krípu a trvalé deformace, ve které je zahrnutý popis viskoelastického chování pomocí modelů jako je Maxwellův, Kelvinův. Poslední část je zaměřena na popis trvalé deformace pryže.

Praktická část se zaměřuje na vliv typů plniv na trvalou deformaci v tlaku, tahu a relaxaci u EPDM elastomeru. Základem byla EPDM směs, která se lišila typem použitého plniva (saze N550, N330, silika a kaolin) a vulkanizačním činidlem (síra a peroxid).

Na připravených vzorcích byla měřena trvalá deformace v tlaku, tahu a relaxace napětí. Zkoumanými parametry byl vliv stupně deformace, teploty a času.

Obecně můžeme vyvodit následující závěry:

Velikost deformace nemá výraznější vliv na trvalou deformaci, zvláště u směsí vulkanizovaných sírou. U směsí s peroxidem je tento vliv vyšší asi o 6 % pro menší stlačení.

Trvalá deformace je však výrazně ovlivněna teplotou zkoušky a to nejvíce u sirných vulkanizačních systémů. Důvodem je pravděpodobné působení vysoké teploty na sirný vulkanizační systém, kdy může docházet k rozpadu polysulfidických vazeb na menší (mono a disulfidické) a jejich „dosítování“, tedy vliv chemické složky trvalé deformace.

Při zkoušce o teplotě 40 °C měly směsi následující trvalou deformaci (7,9 %; 10,3 %; 52,1 %; 12,4 %) pro plniva N 550, N3 30, silika a kaolin po 4 hod. stlačení. Při teplotě 125 °C to bylo (60,8 %; 65,4 %; 98,3 %; 62,7 %).

U směsi s peroxidy byla trvalá deformace i při teplotě 125 °C celkem nízká, a to (10,4 %; 10,5 %; 40 %; 21,3 %) pro tytéž plniva.

Dlouhodobá zkouška trvalá deformace probíhala při teplotě 85 °C po dobu 2 – 144 hodin. S dobou zkoušky trvalá deformace výrazně roste, zvláště u sirných směsí, kde na konci dosáhla hodnot (57,5 %; 65,1 %; 96,3 %; 69,6 %) pro plniva N 550, N 330, silika a kaolin. U peroxidických to bylo (21,2 %; 23,9 %; 71,6 %; 28,6 %) což znamená, že u těchto směsí se

trvalá deformace příliš nemění. Výrazný vliv u tohoto vulkanizačního systému hrají roli především fyzikální složky trvalé deformace tj. fyzikální interakce řetězců elastomeru mezi povrchy plniv, atd.

U vzorků zkoušených na trvalou deformaci byla měřena i relaxace napětí v čase. Bylo zjištěno, že se v čase mění minimálně pro všechny směsi a to do 4 %.

U zkoušek trvalých deformací v tahu dosahují hodnoty trvalých deformací nižších hodnot než u tlakových deformací. Výsledky trvalých deformací v tahu jsou (37,6 %; 44,9 %; 85,1 %; 39 %) pro N 550, N 330, siliku a kaolin. U peroxidických směsí je to (13,8 %; 16,1 %; 51,9 %).

Příčinou vysokých hodnot trvalých deformací v tahu (tlaku) a relaxací u směsí vulkanizovaných sírou může být způsobeno rozpadem polysulfidických vazeb a jejich následné síťování tedy chemickou složkou.

Lze si všimnout, že plniva s menšími částicemi dávají vyšší hodnoty trvalých deformací v tlaku (tahu) a relaxací. Můžeme to vysvětlit tím, že se zmenšujícím se ekvivalentním průměrem částic roste měrný povrch plniva a tím dochází ke zvyšování vzájemných interakcí mezi plnivem a řetězcí elastomeru. Pokud jsou tyto interakce vyšší než retrakční síly makromolekul, které se snaží natažené (stlačené) makromolekuly vrátit do původního stavu, jsou tyto retrakční síly překonány a pryž si zachovává vysokou trvalou deformaci v tahu (tlaku). Hlavní složkou trvalé deformace je v tomto případě fyzikální složka.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [3] KRATOCHVÍL, B. *Úvod do studia materiálů* [online]. 1.vyd. Praha: VŠCHT Praha. ISBN 80-7080-568-4.
- [2] MLEZIVA, J. *Polymery-struktura, vlastnosti a použití*. Praha: Sobotáles, 1993. ISBN 80-901570-4-1.
- [3] BLOW, C.M. *Rubber Technology and Manufacture*. London: Lecture, Institute of Polymer Technology.
- [4] *Plasty* [online]. WWW.< <http://ateam.zcu.cz/download/plasty.pdf>>
- [5] DVOŘÁK, Z., JAVOŘÍK J. *Konstrukce výrobku: Konstrukční materiály elastomerní a formy pro jejich výrobu*. Zlín, 2011.
- [6] MORTON, Maurice. *Rubber Technology*. 2. vyd. New York: Van Nostrand Reinhold Company Regional Offices, 1973.
- [7] MALÁČ, J. *Gumárenská Technologie* [online]. Zlín, 2005.
- [8] ŠPRYC, Eduard, Vlastimil MĚŘÍNSKÝ a Josef JETEL. *Nauka o materiálu*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1965.
- [9] LIMPER, A. *Mixing of rubber compounds* [online]. Cincinnati, Ohio: Hanser Publications, c2012, 239 s. ISBN 978-344-6417-434.
- [10] EHRENSTEIN, Gottfried W. *Polymerní kompozitní materiály*. V ČR 1. vyd. Praha: Scientia, 2009, 351 s. ISBN 978-80-86960-29-6.
- [11] MOORE J. W. *Fyzikální chemie*. Praha 1: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1979.
- [12] T.A., Vilgis a Heinrich G. *Reinforcement of Polymer Nano-Composites - Theory, Experiments and Applications*. [online]. Cambridge University Press. 2010 ISBN 978-0-511-60216-0.
- [13] ŠNITA, Dalimil. *Chemické inženýrství I* [online]. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 2005, 318 s. [cit. 2014-12-09]. ISBN 80-708-0589-7.
- [14] WYPYCH, George. *Handbook of Fillers (3rd Edition)* [online]. ChemTec Publishing, 2010. ISBN 978-1-61583-171-5.

- [15] BARTOVSKÁ, Lidmila. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. 5. přeprac. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005, 244 s. ISBN 80-708-0579-X.
- [16] KLIKORKA J., HÁJEK B., *Obecná a anorganická chemie*. 2. vydání, SNTL, Praha 1989
- [17] MALIJEVSKÝ, Anatol. *Breviář fyzikální chemie* [online]. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/fch/cz/pomucky/BREVALL.pdf>
- [18] Chemické a fázové rovnováhy v heterogenních systémech. [online]. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/ipl/osobni/leitner/prednasky/fchr/FCHR.htm>
- [19] TANG, Qingguo, Fei WANG, Hao GUO, Yang YANG, Yulong DU, Jinsheng LIANG a Fuqiang ZHANG. *Effect of coupling agent on surface free energy of organic modified attapulgite (OAT) powders and tensile strength of OAT/ethylene-propylene-diene monomer rubber nanocomposites*. *Powder Technology* [online]. 2015, 270 s. DOI: 10.1016/j.powtec.2014.09.005
- [20] Krüss: www stránky firmy. Dostupný z WWW: <http://www.kruss.de/services/education-theory/glossary/owens-wendt-rabel-and-kaelble-owrk-method/>
- [21] Krüss: www stránky firmy. Dostupný z WWW: <http://www.kruss.de/services/education-theory/glossary/method-according-to-wu/>
- [22] DUCHÁČEK, V. *Polymery: Výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2005. ISBN 80-7080-241-3.
- [23] Eberly College of Science. [online]. Dostupné z: [https://online.science.psu.edu/chem101\\_fawd/node/6285](https://online.science.psu.edu/chem101_fawd/node/6285)
- [24] KELLER, Robert. *Practical Guide to Hydrogenated Nitrile Butadiene Rubber Technology* [online]. 2012. vyd. Smithers Rapra Technology, 2012 ISBN 978-1-62198-015-5.
- [25] Ducháček Vratislav, Hrdlička Zdeněk: *Gumárenské suroviny a jejich zpracování* [online]. Version . Praha : VŠCHT Praha, 2009 P. 121. Dostupné z [www: <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_isbn-978-80-7080-713-2/pages-img/121.html>](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-978-80-7080-713-2/pages-img/121.html). ISBN 978-80-7080-713-2



- [26] GUPTA, Rakesh K a Elliot KENNEL. *Polymer nanocomposites handbook* [online]. Boca Raton, FL: CRC Press, 2010, 549 s. ISBN 978-084-9397-776
- [27] HEWITT, Norman. *Compounding precipitated silica in elastomers* [online]. Norwich, NY: William Andrew Pub., 2007, 580 s. [cit. 2015-04-15]. ISBN 08-155-1528-6.
- [28] *Geologická encyklopedie* [online]. Dostupné z: <http://www.geology.cz/aplikace/encyklopedie/>
- [29] A.K., Kulshreshtha a Vasile C. *Handbook of Polymer Blends and Composites, Volumes 1-4* [online]. Smithers Rapra Technology, 2002, ISBN 978-1-60119-666-8.
- [30] KOLESKE, J. *Paint and coating testing manual: fifteenth edition of the Gardner-Sward handbook* [online]. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2012, ISBN 08-031-7017-3.
- [31] LE, H.H., S. ABHIJEET a S. ILISCH. *The role of linked phospholipids in the rubber-filler interaction in carbon nanotube (CNT) filled natural rubber (NR) composites*. *Polymer*. 2014.
- [32] ŠTĚPÁN, Miroslav. *Gumárenská technologie: Teoretické základy*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1965.
- [33] MEISSNER, B., ZILVAR, V. *Fyzika polymerů: Struktura a vlastnosti polymerních materiálů*. 1.vyd. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1987.
- [34] FRANTA, Ivan. *Gumárenská technologie: Zpracování kaučukových směsí a vlastnosti pryže*. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1969.
- [35] JUDSON, T. *Fatigue, Stress, and Strain of Rubber Components - A Guide for Design Engineers* [online]. Hanser Publishers, 2008
- [36] JANÁČEK, Josef. *Základy fyziky polymerů: Úvod do lineárního viskoelastického chování*. Praha: Ústav makromolekulární chemie Československá akademie věd, 1988
- [37] HOLZMULLER, Werner a Kurt ALTENBURG. *Fyzika polymerů*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1966.
- [38] KUTZ a MYER. *Handbook of Farm, Dairy, and Food Machinery* [online]. William Andrew Publishing, 2007. ISBN 978-0-8155-1751-1.

- [39] GENT, Alan N. *Engineering with rubber: how to design rubber components* [online]. 3rd ed. Cincinnati: Hanser Publishers, 2012, 365 s. ISBN 978-1-61344-659-1.:
- [40] GRELLMANN. *Polymer Testing* [online]. Hanser Publishers, 2007
- [41] BOYER, Howard E. *Atlas of creep and stress-rupture curves* [online]. Metals Park, Ohio: ASM International, 1988, 1 v. (various pagings). ISBN 08-717-0322-X.
- [42] Časová závislost vztahu deformace a napětí, viskoelastické látky. [online]. Dostupné z:[http://physics.mff.cuni.cz/kfpp/skripta/kurz\\_fyziky\\_pro\\_DS/display.php/kontinuum/2\\_3](http://physics.mff.cuni.cz/kfpp/skripta/kurz_fyziky_pro_DS/display.php/kontinuum/2_3)
- [43] GUEDES, Rui Miranda. *Creep and fatigue in polymer matrix composites* [online]. Philadelphia, PA: Woodhead Publishing, 2011, 584 s. Woodhead Publishing in materials. ISBN 18-456-9656-5.
- [44] OSSWALD, Tim A a Georg MENGES. *Material science of polymers for engineers* [online]. 3rd edition. Hanser Publishers, 2012, 595 s. ISBN 978-1-62870-199-9.
- [45] CIESIELSKI, Andrew. *An Introduction to Rubber Technology*. 2001.
- [46] BLOCH, Heinz P a Fred K GEITNER. *Machinery failure analysis and troubleshooting* [online]. Fourth edition. 2012, 743 s. ISBN 978-012-3860-453.
- [47] MOSTAFA, A. a A. ABOUEL-KASEM. Effect of carbon black loading on the swelling and compression set behavior of SBR and NBR rubber compounds. 2008.
- [48] DANIELS, Laurence E. *Direct-fixation track design specifications, research, and related material: track-related research* [online]. Washington, DC: Transportation Research Board of the National Academies, 2005, ISBN 03-090-8837-2.
- [49] ČSN 62 1452. *Stanovení trvalé deformace v tahu*
- [50] FLITNEY. *Seals and Sealing Handbook* [online]. 5. vyd. 2007 ISBN 978-0-08-054926-2.
- [51] Fyzikální chemie. [online]. Praha Dostupné z:  
[http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_es-001/hesla/koeficient\\_polydisperzity.html](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/koeficient_polydisperzity.html)
- [52] WYPYCH, George. *Atlas of Material Damage* [online]. ChemTec Publishing, 2012. ISBN 978-1-61344-989-9

- [53] BUTLER, R.P. a T. HAWLEY. *Ageing of Rubber - Accelerated Heat Ageing Test Results* [online]. Smithers Rapra Technology, 2001 ISBN 978-1-59124-545-2
- [54] DIJKHUIS, Kuno A.J., Jacques W.M. NOORDERMEER a Wilma K. DIERKES. The relationship between crosslink system, network structure and material properties of carbon black reinforced EPDM. *European Polymer Journal*. 2009, 11 s. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2009.06.029.
- [55] SAE-OUI, Pongdhorn, Uthai THEPSUWAN a Kannika HATTHAPANIT. Effect of curing system on reinforcing efficiency of silane coupling agent. *Polymer Testing* [online]. 2004, DOI: 10.1007/springerreference\_216741.
- [56] HÄGGSTRÖM, Bertil. 2000. *Rubber handbook*. 2. The swedisch institution of rubber technology. ISBN 918643070X

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

Obr.	Obrázek
Tab.	Tabulka.
Např.	Například
aj.	A jiné
atd.	A tak dále
cca.	Přibližně, kolem
č.	Číslo
viz.	Více
tzn.	To znamená, z toho plyne
DSK	Díly na sto kusů kaučuku
Max.	Maximálně, maximum, maximální
Min.	Minimálně, minimum, minimální
min.	Minuta, minut
hod.	Hodina, hodin
%	Procenta
°C	Stupeň Celsiův
T.d.	Trvalá deformace
EPDM	Ethylenpropylenový elastomer
$\varnothing$	Průměrná hodnota, průměr
$\delta$	Směrodatná odchylka
R(t)	Relaxace napětí v čase
$\tau$	Doba relaxace
r	Procento stlačení, stupeň stlačení
dNm	Jednotka kroutícího momentu

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

Obr. 1. Základní rozdělení polymerů podle chování [1].....	10
Obr. 2. Ukázka zesíťovaného elastomeru [4] .....	11
Obr. 3. Modelování povrchu plniva [12] .....	15
Obr. 4. Vznik aglomerátu [12].....	15
Obr. 5. Formy uhlíku [23].....	18
Obr. 6. Struktura sazového agregátu [14] .....	19
Obr. 7. Modely primárních částic sazí [14] .....	19
Obr. 8. Označování sazí [26] .....	20
Obr. 9. Působení sil na objemový element [33].....	23
Obr. 10. Deformované těleso [33] .....	24
Obr. 11. Stanovení konstant Mooney – Rivlinovy rovnice .....	25
Obr. 12. Struktura ideální sítě podle Floryho [34].....	26
Obr. 13. Mullinsův efekt [34] .....	28
Obr. 14. Průběh napětí a deformace při krípu [38].....	32
Obr. 15. Ukázka kríповé zkoušky v tahu [40].....	33
Obr. 16. Závislost relaxačního modulu na čase [33] .....	34
Obr. 17. Průběh napětí a deformace Hookova modelu [43].....	35
Obr. 18. Průběh napětí a deformace Newtonova modelu [43] .....	36
Obr. 19. Průběh napětí a deformace Maxwellova modelu [43].....	36
Obr. 20. Průběh napětí a deformace Kelvinova modelu [43].....	37
Obr. 21. Průběh napětí a deformace Tucketova modelu [43].....	38
Obr. 22. Tříparametrový model pro sesíťované pryže [43].....	38
Obr. 23. Přípravek pro experiment trvalé deformace v tlaku [48].....	40
Obr. 24. Přípravek pro experiment trvale deformace v tahu [48].....	41
Obr. 25. Vliv indexu polydispersity na trvalou deformaci [52] .....	42
Obr. 26. Vliv množství plniva na trvalou deformaci [52] .....	42
Obr. 27. Vliv teploty na trvalou deformaci [53] .....	43
Obr. 28. Vliv doby vulkanizace na trvalou deformaci [39].....	43
Obr. 29. Vliv typu vulkanizačního činidla na trvalou deformaci [24].....	44
Obr. 30. Vliv účinnosti vulkanizačního systému a povrchové úpravy plniva na trvalou deformaci [55] .....	45
Obr. 31. Trvalá deformace různých plniv [14] .....	46

---

Obr. 32. Závislost trvalé deformace na velikosti povrchu plniva [14] .....	46
Obr. 33. Struktura ethylen propylen norbornenového elastomeru.....	49
Obr. 34. Chemický vzorec použitého peroxidu .....	49
Obr. 35. Princip měření relaxometrem .....	57

**SEZNAM TABULEK**

Tab. 1. Různé druhy siliky a její použití ve směsi [27] .....	21
Tab. 2. Charakteristiky použitých plniv .....	50
Tab. 3. Složení EPDM směsí vulkanizovaných sírou s různými typy plniv .....	51
Tab. 4. Záznam míchání EPDM směsí vulkanizovaných sírou s různými typy plniv	51
Tab. 5. Složení EPDM směsí vulkanizovaných peroxidem s různými typy plniv .....	52
Tab. 6. Záznam míchání EPDM směsí vulkanizovaných peroxidy s různými typy plniv .....	52
Tab. 7. Vulkanizační parametry směsí se sírou při 150 °C.....	52
Tab. 8. Vulkanizační parametry peroxidických směsí při 170 °C .....	53
Tab. 9. Technologický režim pro lisování zkušebních vzorků .....	53
Tab. 10. Trvalá deformace v tlaku pro N 550 měřená za různých podmínek .....	59
Tab. 11. Trvalá deformace v tlaku pro N 330 měřena za různých podmínek .....	62
Tab. 12. Trvalá deformace v tlaku pro kaolín měřena za různých podmínek .....	64
Tab. 13. Trvalá deformace v tlaku pro siliku měřena za různých podmínek .....	67
Tab. 14. Trvalá deformace v tlaku pro směsi N 550.....	72
Tab. 15. Trvalá deformace v tlaku pro sazové směsi N 330.....	75
Tab. 16. Trvalá deformace v tlaku pro směs se silikou .....	78
Tab. 17. Trvalá deformace v tlaku pro kaolinové směsi.....	81
Tab. 18. Hodnoty trvalých deformací v tahu pro sazové směsi.....	85
Tab. 19. Hodnoty trvalých deformací v tahu pro světlá plniva .....	87
Tab. 20. Relaxační test sazových směsí v tlaku.....	90

## SEZNAM GRAFŮ

Graf. 1. Závislost trvalé deformace na teplotě při 15 % stlačení po 30 min. relaxace pro S-N 550 .....	59
Graf. 2. Závislost trvalé deformace na teplotě po 2 hod. stlačení po 30 a 120 min. relaxace.....	60
Graf. 3. Závislost trvalé deformace na teplotě při 15 % stlačení po 30 min. relaxace pro P-N 550 .....	61
Graf. 4. Závislost trvalé deformace na teplotě pro S-N 330 po 30 min. relaxace .....	63
Graf. 5. Závislost trvalé deformace na teplotě pro S-N 330 po 2 hod. stlačení 30 a 120 min. relaxace .....	63
Graf. 6. Závislost trvalé deformace na teplotě pro S-KAOLIN po 30 min. relaxace .....	65
Graf. 7. Závislost trvalé deformace na teplotě pro kaolín po 2 hod. při 15 % stlačení pro různé doby zotavení .....	65
Graf. 8. Závislost trvalé deformace na teplotě pro směs S-SILIKA po 30 min. zotavení .....	68
Graf. 9. Závislost trvalé deformace na teplotě pro směs S-SILIKA po 2 hod. po 25 % stlačení pro různé doby relaxace .....	68
Graf. 10. Závislost trvalé deformace na teplotě pro směs P-SILIKA po 4 hod. po 25 % stlačení pro různé doby relaxace .....	69
Graf. 11. Porovnání typu plniva a vulkanizačního systému na trvalou deformaci.....	70
Graf. 12. Závislost trvalá deformace na době stlačení pro směsi S-N 550 a P-N 550.....	73
Graf. 13. Závislost trvalé deformace na době relaxace pro S-N 550 po 15 % stlačení.....	74
Graf. 14. Závislost trvalé deformace na době relaxace pro S-N 330 po 25 % stlačení.....	76
Graf. 15. Závislost trvalé deformace na době stlačení pro různé sazové směsi .....	77
Graf. 17. Závislost trvalé deformace na době stlačení pro směsi S a P-SILIKA.....	79
Graf. 18. Závislost trvalé deformace na době relaxace pro P-SILIKA po 15 % stlačení .....	80
Graf. 19. Závislost trvalé deformace na době stlačení pro směsi S a P-KAOLIN .....	82
Graf. 20. Závislost trvalé deformace na době relaxace pro S-KAOLIN po 25 % stlačení .....	82



Graf. 21. Porovnání světlých směsí s peroxidickým a sirným vulkanizačním systémem .....	83
Graf. 22. Vzájemné porovnání trvalých deformací jednotlivých druhů směsí.....	84
Graf. 23. Závislost trvalé deformace v tahu na době relaxace pro tmavá plniva.....	86
Graf. 24. Závislost trvalé deformace v tahu na době relaxace pro světlá plniva.....	87
Graf. 25. Vzájemné porovnání trvalé deformace v tahu různých směsí.....	89
Graf. 26. Relaxační zkoušky sazových směsí.....	91