

Vliv plnění a síťování na trvalou deformaci

Ing. Helena Macíková

Diplomová práce
2016

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2015/2016

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Ing. Helena MACÍKOVÁ
Osobní číslo: T130020
Studijní program: N2808 Chemie a technologie materiálů
Studijní obor: Inženýrství polymerů
Forma studia: prezenční

Téma práce: Vliv plnění a síťování na trvalou deformaci

Zásady pro vypracování:

Cílem diplomové práce je posoudit vliv stupně plnění a síťování na trvalou deformaci a další vlastnosti kaučukové směsi.

Hlavní cíle diplomové práce:

1. Zpracování rešerše na dané téma
2. Příprava kaučukových směsí a měření zadaných vlastností
3. Vyhodnocení výsledků zkoušek a formulace závěrů.



Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: tisková/elektronická

Seznam odborné literatury:

1. JOHNSON, Peter S. and Burak ERMAN. Rubber processing: an introduction. 2nd ed. Cincinnati, OH: Hanser, 2001, 294 p. ISBN 34-462-1578-6.
2. MARK, James E. and Burak ERMAN. Science and technology of rubber. Boston: Elsevier Academic Press, 743 p., ISBN 01-246-4786-3.
3. BARLOW, Fred W. and Burak ERMAN. Rubber compounding: principles, materials, and techniques. 2nd ed. New York: M. Dekker, 1993, 743 p., ISBN 08-247-8968-7.
4. Online databáze knihovny a internet

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Petr Zádrapa, Ph.D.

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce:

16. ledna 2016

Termín odevzdání diplomové práce:

15. května 2016

Ve Zlíně dne 2. března 2016



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



Ing. Lubomír Beníček, Ph.D.
ředitel ústavu

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ⁽¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ⁽²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ⁽³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ⁽³⁾ odst. 2 a 3 mohu 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, považuji se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhajení práce.

Ve Zlíně 13.5.2016



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

(1) Vysoké školy nezveřejňují/ zveřejňují akceptační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, v kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oporitelů a výsledků obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Zároveň zveřejňují/ zveřejňují ostatní předpisy vysoké školy.

(2) Diurniční, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být (až nejméně pět pracovních dnů před termínem obhajoby) zveřejněny k neobhájené veřejnosti v místě učením ustálené předpisy vysoké školy nebo není-li tak ustáveno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výtisk, opisy nebo rozmnožování.

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

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

(3) Do práva autorského také nezahrnuje dílo nebo dískladě či vzájemná zařízení, které slouží za účelem přenosu nebo vyplnění hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě díla vytvořeného žákem nebo studentem ke spíše školních nebo studijních potřebám vyplývajících z jeho přímého vztahu ke škole nebo školnímu či studijnímu zařízení (školní dílo).

⁴ 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 školská či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 2). Odpověď-li autor školního díla odmítne uzavření licenční smlouvy, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení obvyklého poplatku jeho vůlí a souhlas. Licenční sml. § 35 odst. 3 vztahuje neobdobně.

(2) Nemí-li uzavřena sml. může autor školního díla své dílo užit či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školské či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školská či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výše jeho osobního v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiložil předání na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložil, a to podle okolností od něho skutečně vznikly; přitom se přitom k výši výše osobního škola nebo školské či vzdělávacího zařízení z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Předkládaná diplomová práce pojednává o měření trvalé deformace v tlaku, tahu a relaxaci napětí na kaučukové směsi na bázi EPDM. Sledoval se vliv množství plniva a vulkanizačního činidla. Jako plnivo byly vybrány saze N550 v koncentraci 30, 60 a 90 dsk. Koncentrace peroxidu byla 5; 7,5 a 10 dsk. Z výsledků vyplývá, že obsah plniva nemá výrazný vliv na sledované vlastnosti, ovšem množství peroxidu je výrazný. S jeho rostoucí koncentrací klesá trvalá deformace jak v tlaku tak i tahu.

Klíčová slova:

Trvalá deformace, plnivo, elastomer, kříp, relaxace

ABSTRACT

This master thesis deals about the compression set and tension set properties of the EPDM based rubber. The effect of filler and curing agent concentration was studied. As a filler carbon black N550 was chosen in concentration 30, 60 and 90 phr. The peroxide concentration was 5, 7,5 and 10 phr respectively. The results shows, that filler concentration had low effect on the compression and tension set. On the contrary, increasing peroxide amount significantly reduces observed properties.

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

Úvodem této práce chci poděkovat svému vedoucímu diplomové práce Ing. Petru Zádřepovi Ph.D, za odborné vedení a poskytnuté rady při zpracování této práce. Dále bych chtěla velmi poděkovat své rodině hlavně své mamince a také mému příteli za velkou podporu při mém studiu.

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

OBSAH

ÚVOD.....	9
I TEORETICKÁ ČÁST.....	10
1 SLOŽENÍ KAUKČUKOVÉ SMĚSI	11
1.1 KAUKČUK.....	11
1.1.1 EPDM.....	11
1.2 VULKANIZAČNÍ ČINIDLA	13
1.2.1 Peroxidy	13
1.3 SAZE	14
2 TRVALÁ DEFORMACE PRYŽE, KRÍP	17
2.1 TRVALÁ DEFORMACE PRYŽE	17
2.2 KRÍP	18
2.3 RELAXACE NAPĚTÍ	19
II PRAKTICKÁ ČÁST	20
3 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE	21
4 PŘÍPRAVA SMĚSÍ.....	22
4.1 MATERIÁLY	22
4.2 PODMÍNKY MÍCHÁNÍ SMĚSÍ	24
5 MĚŘENÍ ZÁKLADNÍCH CHARAKTERISTIK.....	27
5.1 MĚŘENÍ VULKANIZAČNÍCH CHARAKTERISTIK	27
5.2 HUSTOTA SMĚSÍ	27
5.3 PŘÍPRAVA ZKUŠEBNÍCH VZORKŮ PRO JEDNOTLIVÉ ZKOUŠKY	29
6 ZKOUŠKY TRVALÝCH DEFORMACÍ.....	31
6.1 MĚŘENÍ TRVALÉ DEFORMACE V TLAKU.....	31
6.1.1 Popis měření trvalé deformace v tlaku.....	31
6.1.2 Vyhodnocení zkoušky trvalé deformace v tlaku.....	32
6.2 MĚŘENÍ TRVALÉ DEFORMACE V TAHU.....	41
6.2.1 Popis měření trvalé deformace v tahu.....	41
6.2.2 Vyhodnocení zkoušky trvalé deformace v tahu	43
6.3 MĚŘENÍ RELAXACE V TLAKU.....	46
6.3.1 Popis měření trvalé deformace v tlaku.....	46
6.3.2 Vyhodnocení zkoušky relaxace v tlaku.....	48
ZÁVĚR	56
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	57
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	60
SEZNAM OBRÁZKŮ	61
SEZNAM TABULEK.....	62

ÚVOD

Přírodní materiály ovlivnily život na celém světě ve veškerém odvětví. S příchodem těžebního průmyslu, rozmachu obchodu a služeb, mají lidé čím dál větší nároky na kvalitnější život a tím pádem také chtějí lepší výrobky a služby.

To se neobejde bez revolučních vynálezů, které nám pomáhají žít kvalitnější život. Nese to sebou ovšem i některá úskalí, jelikož příroda nemůže vyprodukovat tolik surovin. Proto nedílnou součástí našeho života jsou polymery, které používáme všude kolem nás.

Kaučuk byl objeven a přivezen v 18. století do Evropy respektive i do Ameriky. Zjistilo se, že má velmi dobré vlastnosti a široké využití. Ovšem největšího ohlasu se mu dostalo v automobilovém průmyslu, po objevu vulkanizace, kdy byly zjištěny jeho výborné vlastnosti proti oděru, bobtnání a trvalé deformaci. Tyto vlastnosti byly a stále jsou vylepšovány různými plnivy, vulkanizačními činidly apod.

V dnešní době se již přírodní kaučuk příliš nevyužívá, jelikož přírodních surovin je málo a každý strom produkuje kaučuk v jiné kvalitě a množství - proto se čím dál více využívají kaučuky vyrobené synteticky pomocí polymerace nebo kopolymerace některých nenasyčených uhlovodíků. Mezi nejběžnější patří polybutadienové, kopolymerní butadienstyrenové kaučuky a mnoho dalších.

Jedním z důležitých kritérií, která se sledují u kaučuků, je trvalá deformace. Trvalá deformace je důležitá také i v jiných průmyslových produkcích např. u hadic, kroužků těsnění, pryžových řemenů apod. Ve všech případech máme velké nároky na to, aby daný materiál vydržel požadovaný tlak po určitou dobu. K tomu je potřeba znát a umět zamíchat správný poměr surovin do směsí. Nedílnou součástí je také to jak vulkanizovat danou směs, aby vydržela, co nejvíce a navíc si udržela své skvělé vlastnosti.

Problém je, že deformace může být ovlivněna spoustou faktorů např. vysoké nároky na prostředí (kyselost, ozon, olej), také výběrem správného typu elastomeru, typem vulkanizačního činidla.

Tato práce se zabývá zkoumáním vlivu množství plniva, stupně sesíťování na trvalou deformaci a relaxační chování pryže.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 SLOŽENÍ KAUČUKOVÉ SMĚSI

Hlavní zásadou při skladbě kaučukové směsi je její receptura a použité gumárenské chemikálie. Cílem je vytvořit takovou směs, aby splňovala požadavky pro zamyšlenou aplikaci vulkanizátu. Dnešní suroviny, které se přidávají do směsí, jsou složeny z široké palety chemikálií a přísad. Tato široká škála možností umožňuje vyrobit produkt, mající cílové vlastnosti pro různé aplikace použití. [4.]

1.1 Kaučuk

Hlavní složkou gumárenské směsi je kaučuk. Je to makromolekulární látka, patřící do skupiny elastomerů. Elastomer je vysoce elastický polymer, který se po deformaci vrací do původního stavu bez porušení. Kaučuky jsou polymerní materiály přírodního nebo syntetického původu.

Mezi kaučuky syntetického původu patří etylénpropylénové kaučuky (EPM). EPM se vyrábí roztokovou kopolymerací etylénu s propylénem, iniciovanou Zieglerovými-Nattovými katalyzátory. Poprvé byl tento kaučuk vyroben a uveden na trh italskou firmou Montecatini roku 1955 pod obchodním označením Dutral. [13] [4.]

EPM je plně nasycený kopolymer, má proto jako pryž velmi dobrou odolnost proti stárnutí, chemikáliím a opotřebení. Jeho odolnost proti botnání v olejích a nepolárních rozpouštědlech je však poměrně malá. Fyzikální vlastnosti pryže jsou uprostřed mezi vlastnostmi pryží na bázi přírodního a butadienstyrenového kaučuku. Neplněné vulkanizáty však mají poměrně menší pevnost. Se zřetelem na nasycenou strukturu elastomeru se k vulkanizaci nemůže používat síry, nýbrž organických peroxidů. [13] [4.]

EPM je syntetický kaučuk, který má hustotu min. 0,85 až 0,87 g/cm³. Aby se kaučuků mohlo co nejlépe využít, přidávají se do kaučukové směsi vulkanizační činidla, urychlovače, aktivátory, plniva, ztužovadla, změkčovadla, antioxidanty, pigmenty a různé další přísady. [13]

1.1.1 EPDM

Dalším velmi používaným kaučukem je Etylén-propylen-dienový kaučuk (EPDM). Je to syntetický kaučuk s minimálním množstvím dvojitých vazeb a proto schopnost vázat kyslík nebo ozon z ovzduší je minimální. Dvojně vazby jsou navíc v postranních skupinách,

což ovlivňuje jeho odolnost proti degradaci. Díky přítomnosti dvojných vazeb je možné jej síťovat pomocí síry [4.] [19.] [20.]

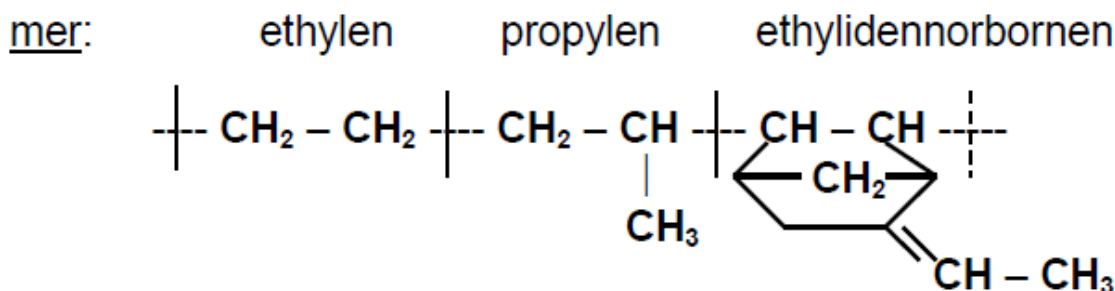
Využívá se všude tam, kde je potřeba mít dobrou stálost vůči stárnutí a ozonu. Jeho chování vůči olejům, mazacím tukům a rozpouštědlům odpovídá přibližně vlastnostem butadien-styrenového kaučuku. Odolnost vůči chemickým látkám včetně oxidačních činidel je velice dobrá. Teplotní rozsah činí $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $+140\text{ }^{\circ}\text{C}$ podle použitých typů. Proto se jej hodně využívá při míchání směsí u výrobků, které mají velkou odolnost vůči deformacím. [19.] [20.]

Je využíván ve velmi širokém spektru aplikací, mezi které patří například výroba zahradních hadic, součástky v automobilovém průmyslu, pneumatikářský průmysl, využívá se také jako svrchní ochranná vrstva některých tkanin, na výrobu obuvi, izolace kabeláže, těsnění oken a na spoustu dalších průmyslově vyráběných produktů, u kterých je nutné použít gumový materiál, odolný vůči stárnutí anebo ozonu. [23.]

EPDM jsou dlouhodobě jedny z nejpoužívanějších pryží a zároveň patří mezi nejrychleji se rozvíjející gumové materiály pro široké spektrum využití. Od prvního komerčního využití na počátku šedesátých let dosáhly v roce 2000 zhruba 870 tun. Polymerační a katalyzátorové technologie již dnes umožňují připravit směs s přesně požadovanými vlastnostmi, podle předpokládané aplikace. [24.][5.]

EPDM používá stejnou podobu molekuly jako polyethylen a polypropylen. Tyto ethylenové a propylenové monomery jsou kombinovány náhodným způsobem tak, aby vznikly stabilní polymery. Široká škála ethylenových a propylenových elastomerů může být vyráběna z těchto monomerů – od amorfních po semikrystalické molekuly, podle toho, jaká polymerní struktura a jaké monomery jsou používány. [24.][5.]

Tyto struktury jsou schopny zformovat se do chemicky nasycených, stabilních polymerních molekul, což poskytuje právě vynikající odolnost vůči ozonu, oxidaci, vysokým teplotám a stárnutí. Volný dienový monomer může být termálně polymerizován kontrolovaně. [24.][5.]



Obr. 1 Strukturní vzorec EPM a EPDM [4.]

1.2 Vulkanizační činidla

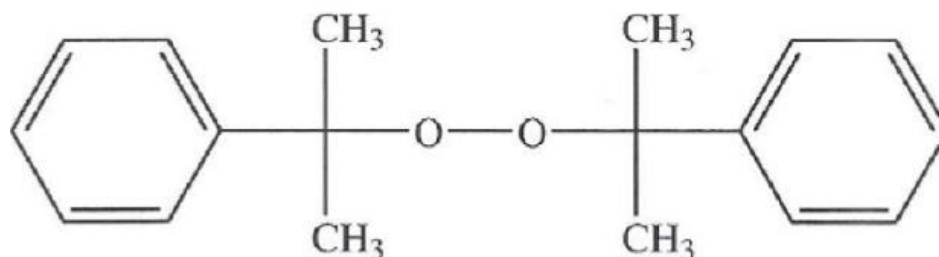
Mezi vulkanizační činidla řadíme ty látky, které mají schopnost vytvářet chemickou reakci mezi řetězci uhlovodíku příčné vazby. Jsou to látky schopné v nepřítli dlouhém čase chemickými vazbami sesítovat kaučukové molekuly. Vulkanizací přejde viskózní kaučuková směs schopná tváření ve vysoce elastický vulkanizát. Vulkanizace se provádí zahřátím směsi s obsahem vulkanizačních činidel po dobu, která je potřebná k dosažení požadovaného stupně sesítování. Jako vulkanizační činidla lze použít například peroxidů. [4.] [8.][10.][12.]

1.2.1 Peroxidy

Peroxidy síťují hlavně nasycené kaučuky, ale dokážou vulkanizovat i nenasycené. Mezi nejpoužívanější peroxidy patří dibenzoylperoxid a dikumylperoxid. Síťování nastává pomocí peroxidické vazby, která se homolyticky rozpadá na volné radikály. Tyto radikály oddělí vodíky z makromolekul a následnou rekombinací vytvářejí vazbu C-C. [21.][10.][12.]

Síťování peroxidy je známo od roku 1915 panem Ostromyslenkim, který zjistil, přírodní kaučuk lze sesítovat pomocí dibenzoyl peroxidu. Největšího rozmachu dosáhl tento typ sesítování až v 70. letech. [25.] [26.]

Pro EPDM je vhodné vulkanizovat jak sírou, tak i peroxidy. Peroxidové vulkanizáty EPDM se vyznačují vysokou tepelnou odolností a odolností vůči trvalé deformaci. Na Obr. 2 Lze vidět dikumyl peroxid vhodný pro vulkanizaci. [25.] [26.]

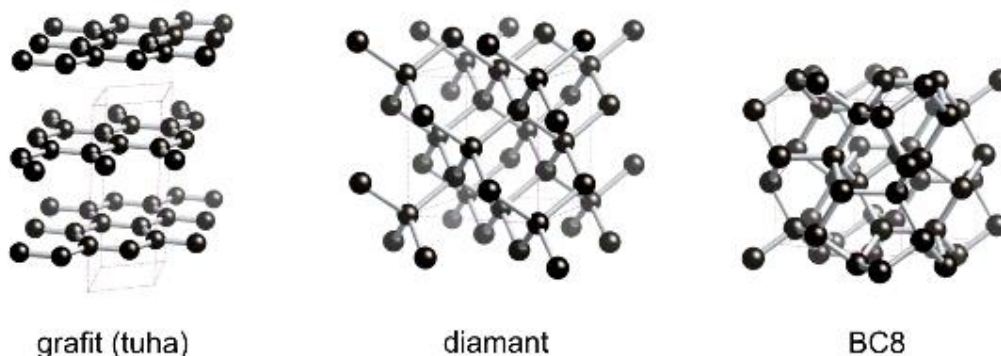


Obr. 2 Dicumyl peroxid [25.]

1.3 Saze

K nejpoužívanějším plnivům patří bezesporu saze, které výrazně ovlivňují jak vlastnosti samotné směsi, tak i konečného výrobku. V závislosti na typu sazí slouží ke zlepšení zpracovatelnosti, mechanických vlastností a také ceny výrobku. Jsou vyšší amorfni formou uhlíku vzniklé nedokonalým spalováním za omezeného přístupu vzduchu. Na obr. 3 jsou vidět nejznámější formy uhlíku. Jsou to diamant, grafit a BC8. [27.]

Největší výhodou sazí je odolnost proti opotřebení, kterého se využívá v automobilovém průmyslu. Dále jeho černá barva zachycuje světelné záření, proto směs plněná sazemi má lepší dynamické vlastnosti. Saze se používají ve formě prášků či granulí. Jsou složeny z elementárního uhlíku, který tvoří základní částice. Přidáním sazí do směsi výrazně ovlivníme modul, tvrdost a pevnost. Aby výsledná směs měla takové vlastnosti, které potřebujeme, je nutné zajistit dobré zamíchání, aby směs byla homogenní. [10.][8.][9.]



Obr. 3 Formy uhlíku [22.]

Saze jsou nejvíce používaným plnivem respektive nanoplivem v gumárenském průmyslu.

Jsou klasifikovány dle jejich vlastností a ty jsou podrobně popsány v normě ASTM D1765, kdy typ sazí je označován čtyřmístnou kombinací písmene a čísel. Písmena N nebo S charakterizují vliv sazí na rychlost vulkanizace. Písmeno N značí normální průběh vulkanizace a S snížení rychlosti vulkanizace. Po písmenu následuje číslo, kdy v gumárenství má rozsah od 110 do 990. [5.]

Typy a výroba sazí

Výroba sazí vzniká nedokonalým spalováním nebo tepelným rozkladem uhlíkatých látek.

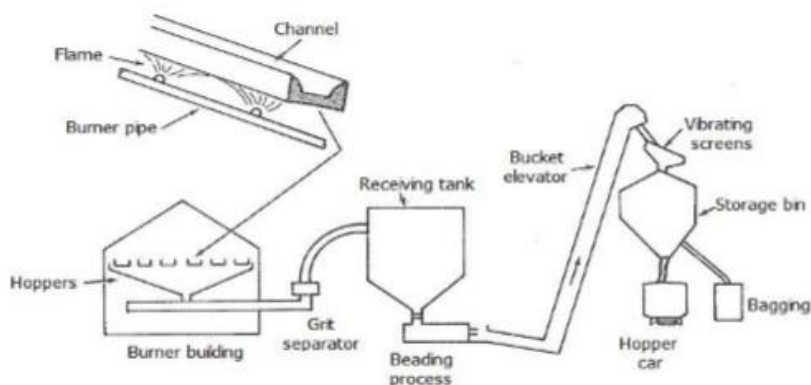
Rozdělujeme je na:

1.) Kanálové saze (C – Channel)

Tyto saze patří mezi tzv. aktivní. Vznikají řízeně tepelným rozkladem uhlovodíkové suroviny za omezeného přístupu vzduchu ze zemních plynů nebo antracenových olejů. [28.][29.]

Jejich základní charakteristikou je střední velikost částic, která se pohybuje mezi 290 – 350 Å. Mají výborné vlastnosti pro ztužování přírodního kaučuku. Použití je široké od gumárenského průmyslu až po průmysl výroby nátěrových hmot přes výrobu papíru. [28.][29.] [30.]

Hlavní vliv na vlastnosti a použitelnosti kanálových sazí má typ suroviny a konstrukce sazotvorného stroje. [28.][29.] [30.]

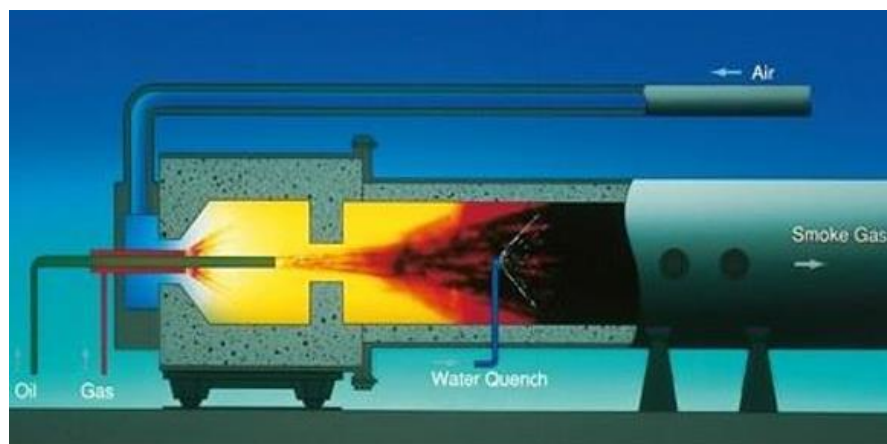


Obr. 4 Výroba kanálových sazí [30.]

2.) Olejové retortové saze (F – Furnace)

Tento typ sazí je vhodnější pro zpracování syntetického kaučuku. Na rozdíl od sazí kanálových. Lze připravit pryž s vyšším a výrazně odstupňovatelnými užitnými vlastnostmi. Vyrábí se tepelným rozkladem uhlíkatých plynů nebo olejů. Teplo je vytvářeno pomocí hoření plynu v retortách za omezeného přístupu vzduchu. Poté jsou takto vzniklé saze odděleny v elektrickém odlučovači, jak je vidět na Obr.5 [28.][29.] [30.]

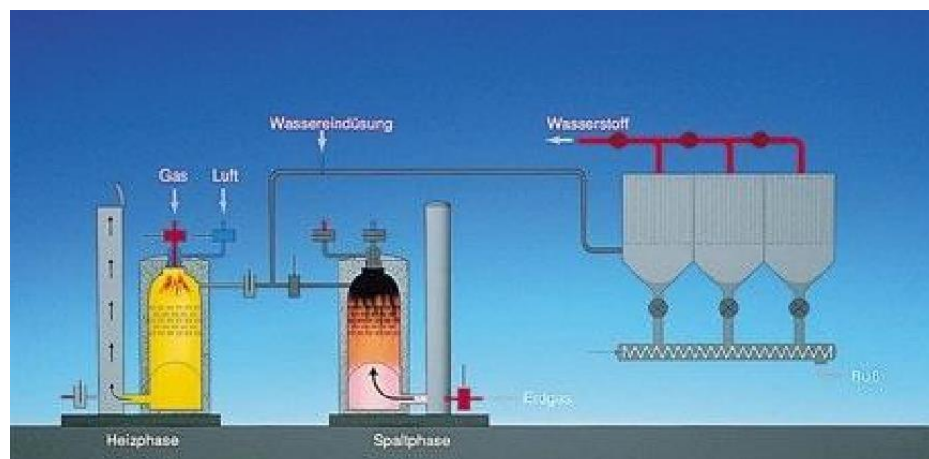
Olejové saze umožnily zvýšit odolnost a živostnost pneumatik, což mělo velký strategický význam. [28.][29.] [30.]



Obr. 5 Výroba retortových sazí [31.]

3.) Termické (T – Thermal)

Vznikají opět tepelným rozkladem uhlíkatých plynů či acetyleny. Nevznikají nedokonalým spalováním. Používá se hlavně pro dynamicky namáhanou pryž. Viz Obr. 6 [28.][29.] [30.]



Obr. 6 Výroba termických sazí [31.]

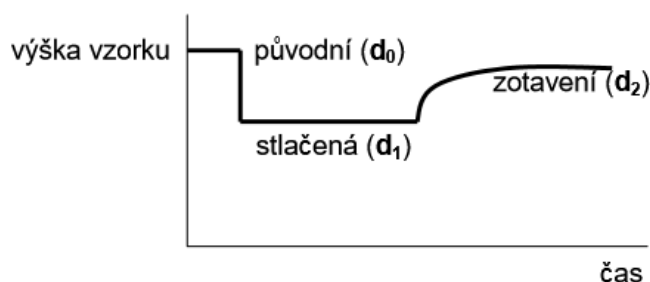
2 TRVALÁ DEFORMACE PRYŽE, KRÍP

Trvalá deformace pryže či zkoušky krípu jsou takové metody, které pozorují vliv působícího napětí nebo deformace v závislosti na čase. Změny naměřených hodnot při těchto zkouškách mohou mít dvě základní příčiny: fyzikální (projevy viskoelastivity materiálu), anebo chemické (projevy stárnutí materiálu). [32.]

2.1 Trvalá deformace pryže

Nejvíce se používá zkouška trvalé deformace v gumárenském odvětví než zkouška krípu nebo relaxaci napětí. Je to z toho důvodu, že toto měření je poměrně jednoduché na měřicí zařízení a také proto, že stupeň vulkanizace nám odhalí také stupeň trvalé deformace. [1]

Trvalá deformace pryže se stanovuje v tahu i tlaku za laboratorní, zvýšené a dokonce i za snížené teploty. Zkouška trvalé deformace za dané teploty nám charakterizuje, jak je vulkanizát schopný se po deformaci, která trvá určitou dobu, zase zotavit. [2]

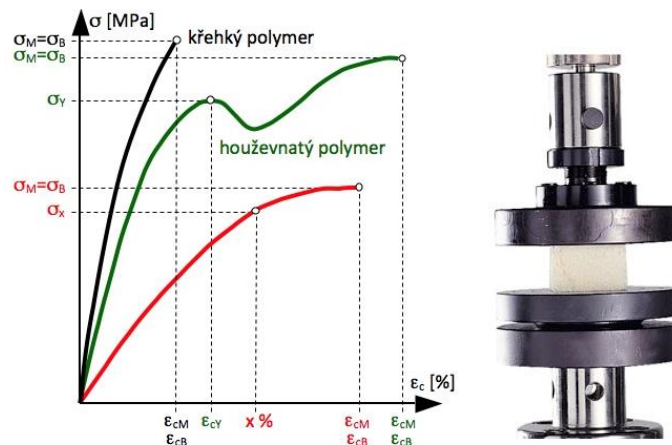


Obr. 7 Schéma zkoušky trvalé deformace v tlaku [3]

Zkoušku trvalé deformace se používá jak pro statické tak i dynamické namáhané aplikace, kdy se zkouší těsnicí schopnost za dané teploty. Díky výsledkům této zkoušky se následně provádí úprava směsi tak, aby splňovala požadované vlastnosti. Je to z toho důvodu, aby těsnění splňovalo technickým požadavkům. [34.]

Měření trvalé deformace v tlaku se provádí dle normy DIN ISO 815, kdy vzorek je stlačen při určité teplotě pod konstantním tlakem a dobou. Pro experiment se používá přípravek, který lze vidět na Obr.8. [35.]

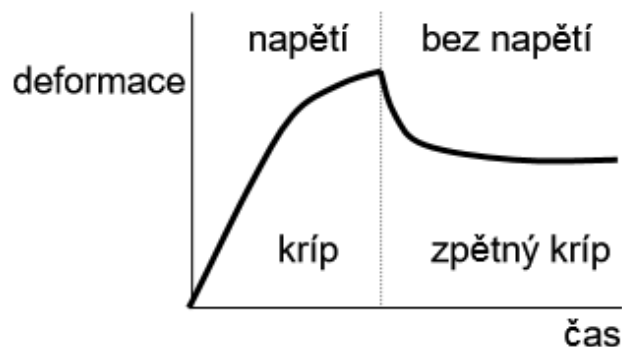
Měření trvalé deformace v tahu je další zkouškou, která namáhá vzorek tak, aby vzorek byl deformován při zvolené teplotě a taktu, ale v tahu. Tato zkouška je důležitá pro výrobky, které jsou namáhány v tahu. To jsou například řemenice, rukavice apod. Měří se dle normy ČSN 62 1452. [35.]



Obr. 8 Typické deformační křivky polymerů v tlaku a detail měřícího tělesa [35.]

2.2 Kríp

Kríp charakterizuje deformaci vulkanizátu v čase působící konstantní silou. Je velmi snadná zkouška, která se již moc neměří. Je to z toho důvodu, že existuje poměrně málo výrobků z vulkanizátu, kde kríp představuje skutečný problém. [36.][33.]



Obr. 9 Schéma průběhu krípu [4]

Kríp je měřen v tlaku ale i ve smyku. Kríповá deformace vulkanizátu často lineárně roste s logaritmem času. [36.][33.]

Zkušební těleso se na jednom konci pevně uchytlí a na druhém se napíná konstantní silou, což způsobí deformaci tělesa. Pro zkoušku se volí vzorky ve tvaru oboustranné lopatky, kde se předpokládá, že zde bude zanedbatelná změna průřezu během dané deformace. [36.][33.]

Tvar křivých křivek je ovlivněn typem použitého polymerního materiálu, jeho strukturou, zda je plněný a jakým způsobem je vulkanizován. Další parametry, které ovlivní zkoušku, jsou teplota zkoušení či velikost zatížení. [36.][33.]

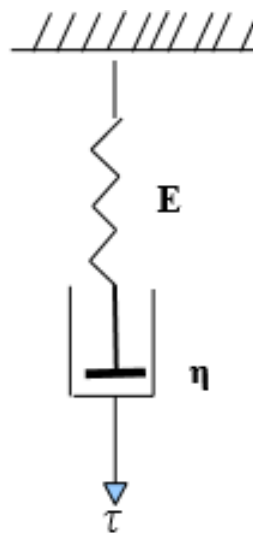
2.3 Relaxace napětí

Viskoelastická látka se pod vlivem mechanického namáhání chová současně jako pružná hookovská látka a viskózní newtonovská látka. [38.]

Pro některé aplikace například pro různá těsnění je vhodná zkouška relaxace napětí, kdy je nutné, aby vlastnosti vulkanizátu se neměnily v průběhu deformace. Může se měřit v tlaku, smyku a v tahu. Pro těsnění se preferuje zkouška v tlaku. [38.][39.]

Viskoelastické látky reagují na mechanické namáhání vždy se zpožděním. Časová prodleva je dána vzájemným uspořádáním řetězců v určeném polymerním systému. [38.][39.]

Relaxaci lineárně viskoelastického polymeru se popisuje dle Maxwellova mechanického modelu, který je tvořen hookovskou pružinou s elastickým modelem E a pístem s viskózní kapalinou o viskozitě η . [38.][39.]



Obr. 10 Maxwellův model [38.]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

3 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem diplomové práce je posoudit vliv stupně plnění a síťování na trvalou deformaci a další vlastnosti kaučukové směsi.

Hlavní cíle diplomové práce jsou:

1. Zpracování rešerše na dané téma
2. Příprava kaučukových směsí a měření zadaných vlastností
3. Vyhodnocení výsledků zkoušek a formulace závěrů

4 PŘÍPRAVA SMĚSÍ

4.1 Materiály

Při přípravě směsí byl zvolen kaučuk EPDM – Royalene 580 HT s ohledem pro jeho odolnost vůči stárnutí vlivem tepla, zejména při použití peroxidu. Přehled vlastností a specifikací dle výrobce lze vidět v *Tab. 1*.

Tab. 1 Vlastnosti a specifikace kaučuku EPDM – Royalene 580 HT

Vlastnosti a specifikace	Min.	Max.	Charakteristika
Viskozita Mooney	55	65	N/A
E/P hmotnostní poměr	N/A	N/A	53/47
ENB, Hmotnost [%]	N/A	N/A	2,7
Rozdělení molekulové hmotnosti	N/A	N/A	široké
Prchlavé hořlaviny, Hmotnost [%]	N/A	1	N/A
Popel, Hmotnost	N/A	0,15	N/A
Stabilizátor	N/A	N/A	Bez zbarvení
Měrná hmotnost [g/cc]	N/A	N/A	0,86
Barva	N/A	N/A	krémově bílá

Jako aktivátory vulkanizace byly použity Stearin a oxid zinečnatý (ZnO), které spolu reagují ve směsi jako stearan zinečnatý. Stearin je bílý prášek na bázi kyseliny stearové a kyseliny palmitové. Stejnou barvu tedy bílou má i oxid zinečnatý. V tomto systému jsou jako aktivátory a urychlovače zároveň, jelikož zde není použit sirný vulkanizační systém, ale peroxidický. V některých případech tedy ZnO a stearin slouží jako urychlovač peroxidické vulkanizace.

Změkčovadlem ve směsi byl olej AP/E CORE 600 od výrobce ExxonMobile pro lepší zpracovatelnost při míchání. Přehled vlastností lze vidět v *Tab. 2*.

Tab. 2 Charakteristika oleje AP/E core 600

Vlastnost	AP/E Core 600
Vzhled	světlý, čirý
Barva ASTM	4
Bod vzplanutí, COC [°C]	246
Kinematická viskozita při 40 °C [mm ² /s]	109 - 116
Bod tuhnutí [°C]	-6
Viskozitní index	95

Jako plnivo se použily saze N550 Cabot Valašské Meziříčí. Charakteristiku sazí N550 dle výrobce lze vidět v Tab. 5.

Tab. 5

Tab. 3 Charakteristika sazí

Charakteristika	N550
Iodové číslo [mg.kg ⁻¹]	43
Absorbce DBP [ml/100g]	121
Měrný povrch [m ² .g ⁻¹]	40

Za vulkanizační činidlo byl použit peroxid Perkadox 1440 B-pd. Charakteristika peroxidu dle výrobce lze vidět v Tab. 4

Tab. 4 Charakteristika peroxidu

Charakteristika	Peroxid
Molekulová hmotnost	338,5
Vzhled	Špinavě bílý prášek
Hustota [g/cm ³]	41,65

Obchodní název	Perkadox 14-40 B-pd
----------------	---------------------

4.2 podmínky míchání směsí

Kaučuková směs byla připravena na bázi EPDM kaučuku a dalších přísad, jak bylo zmíněno v kapitole 1. Jednotlivé směsi se lišily obsahem sazí a to 30, 60 a 90 dsk. Dále se sledoval vliv množství peroxidu na zkoumané vlastnosti a to v množství 5; 7,5 a 10 dsk. Tento vliv množství peroxidu byl zkoumán u směsi, která obsahovala 60 dsk plniva. U ostatních směsí byl obsah peroxidu 10 dsk. Podrobné složení kaučukových směsí je v *Tab. 5*.

Tab. 5 Složení směsí

SMĚS	S30-10	S60-5	S60-7,5	S60-10	S90-10
Surovina	Množství [dsk]	Množství [dsk]	Množství [dsk]	Množství [dsk]	Množství [dsk]
EPDM Royalene 582 HT	100	100	100	100	100
Stearin	1	1	1	1	1
ZnO	3	3	3	3	3
N550	30	60	60	60	90
AP/E core 600	50	50	50	50	50
Peroxid	10	5	7,5	10	10
Celkem	194	219	221,5	224	254

Příprava směsí probíhala dle normy ASTM D3192-09 ve dvou krocích. Nejdříve se na hnětiči POMINY FARREL BANBURY MIX (*Obr. 11 Integrální hnětič POMINY FARREL BANBURY MIX*), jehož míchací elementy jsou tangenciálního tvaru, připravila předsměs, která až na peroxid obsahovala všechny složky. Teplota komory hnětiče byla nastavena na 80 °C pomocí olejové lázně, rychlost otáček byla 59 ot/min. Časy přidávání jednotlivých složek do hnětiče, jsou patrné z *Tab. 6*.

Následně se na dvouválcí FARREL MIXING MILL 6-2605, který má rozměry válců 150 × 330 mm (*Obr. 11 Integrální hnětič POMINY FARREL BANBURY MIX*) domíchal pero-

xid. Míchání na dvouválci probíhalo opět při teplotě 80 °C při nastavených otáčkách předního válce 13,5 ot/min a 12,3 ot/min zadního válce.



Obr. 11 Integrální hnětič POMINY FARREL BANBURY MIX



Obr. 12 Dvouválec Farrel 150 × 330 mm

Tab. 6 Čas míchání směsí

Fáze	Surovina	Čas[min]
1. fáze hnětič Pominy Farrel	EPDM Royalene 582 HT	0:00
	Stearin	3:00
	ZnO	
	N550	5:00
	Olej	
2. fáze dvouválec Farel	Peroxid	15:00
Konec míchání		25:00

5 MĚŘENÍ ZÁKLADNÍCH CHARAKTERISTIK

5.1 Měření vulkanizačních charakteristik

Před samotnou přípravou vzorků je nutné zjistit také jejich vulkanizační charakteristiky pro další zpracování. Toto měření bylo provedeno na vulkametru Monsanto. Měření směsí se provádělo při teplotě 170 °C. Změřené parametry vulkanizace jsou uvedené v *Tab. 7*.

Tab. 7 Vulkanizační parametry směsí při 170°C

Směs (saze a peroxid)	S30-10	S60-5	S60-7,5	S60-10	S90-10
Doba bezpečnosti t_s [min]	4	3	3	2,5	1,5
M_L [dNm]	5	10	10	8,8	12
M_H [dNm]	30	26	30	40	48
t_{90} [min]	18,5	21,5	22,5	23,5	17,45

5.2 Hustota směsí

Po namíchání směsí u nich byla stanovena hustota dle normy ČSN 62 1405 metody A [15.]. Zkušební vzorky vážily nejméně 2,5 g a měly hladký povrch bez trhlin a nečistot. Zkušební teplota pro stanovení hustoty vzorků byla 20 °C. Hustota ethanolu při této teplotě je 0,7893 g.cm⁻³. Zkušební vzorek byl zvážen nejdříve na vzduchu a následně v kapalině. Měření se provedlo 2× a výsledná hodnota se zprůměrovala z důvodu větší přesnosti. Výsledné zprůměrované hodnoty jsou vidět v *Tab. 8*. Hustota ρ se vypočítala dle vzorce

$$\rho = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \cdot \rho_0 \quad (1), \text{ který je uveden v normě}$$

$$\rho = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \cdot \rho_0 \quad (1)$$

kde m_1 - je hmotnost zkušební vzorku pryže, [g]

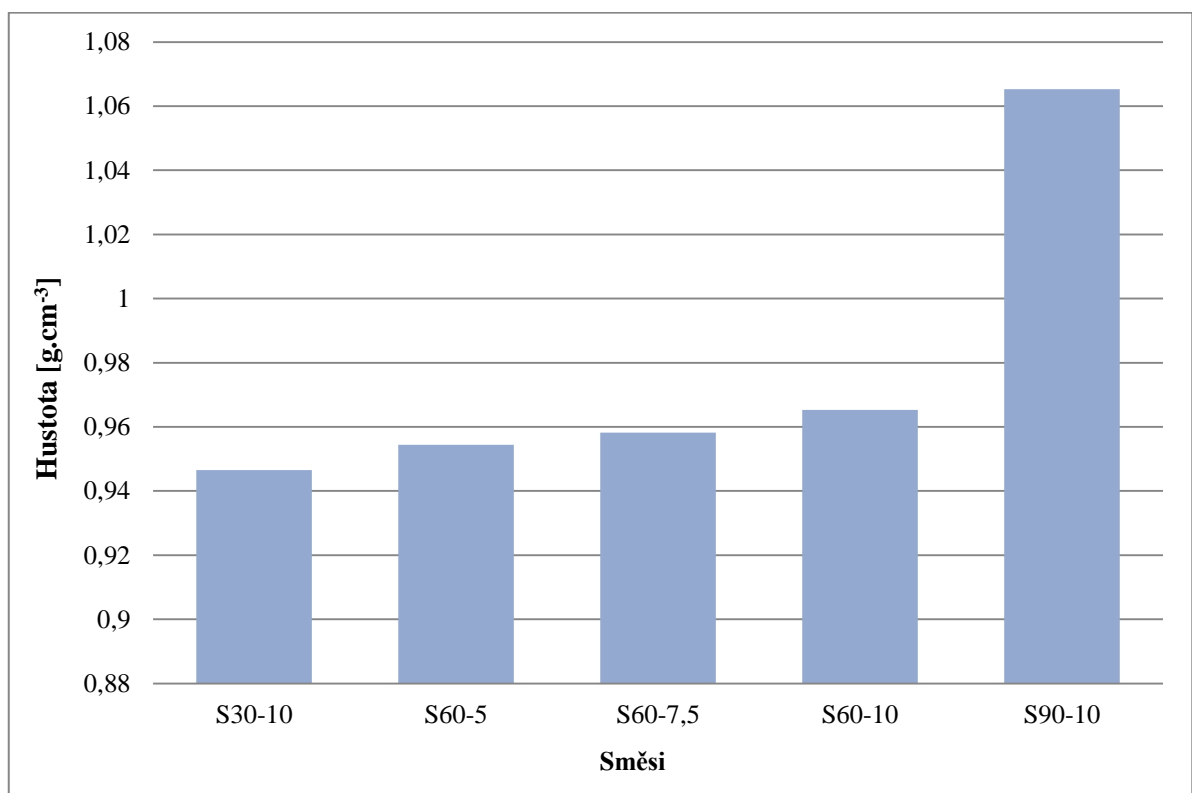
m_2 - je hmotnost zkušební vzorku pryže zmenšená o hmotnost stejného objemu vody, stanovená vážením ve vodě [g]

ρ_0 - hustota zkušební kapaliny [g.cm⁻³]

Tab. 8 Hustoty naměřených směsí

Směs	$\varnothing m_1$ [g]	$\varnothing m_2$ [g]	$\varnothing \rho$ [g.cm ⁻³]
S30-10	2,1329	0,3550	0,9466
S60-5	2,3658	0,4086	0,9544
S60-7,5	2,5059	0,4402	0,9581
S60-10	2,7499	0,4988	0,9653
S90-10	2,7425	0,7106	1,0653

Z výsledného *Graf 1* lze vyčíst, že největší hustotu má směs s nejvyšším podílem sazí a peroxidu, tedy směs S90-10. Pokud srovnáme směs S60, která má různý podíl přidaného peroxidu, tak můžeme tvrdit, že podíl přidaného peroxidu nemá ve směsích příliš velký vliv na výslednou hustotu.



Graf 1 Znárodnění hustoty směsí

5.3 Příprava zkušebních vzorků pro jednotlivé zkoušky

Pro další měření bylo nutné připravit vzorky. Tyto vzorky byly vyrobeny z destiček, vylisovaných z připravených směsí. Destičky byly vylisovány při 170 °C na hydraulickém lise. Destičky měly rozměr 72 × 72 × 6 mm nebo 150 × 150 × 2 mm. Doba lisování je shodná s časem optimální vulkanizace t_{90} , která je uvedena v tabulce. Navíc zde byla vždy přičtena 1 minuta na 1 mm tloušťky destičky z důvodu prohřátí celého materiálu. Před lisováním se destičky s rámečkem vždy předeřály na požadovanou teplotu.

Změřená hodnota hustoty sloužila k výpočtu požadované směsi na daný rozměr rámečku. Po vylisování se destičky vložili do sušárny na 150 °C po dobu 4 hodin z důvodu odstranění peroxidu.

a) Příprava vzorků pro trvalou deformaci v tlaku a relaxační zkoušku

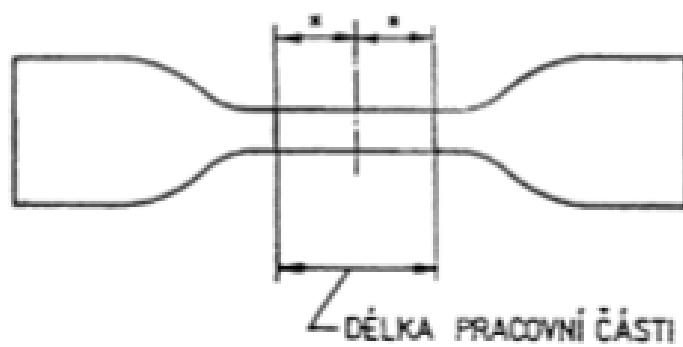
Vzorky potřebné k této zkoušce se vyřezaly z destiček o rozměru 72 × 72 × 6 mm. Tyto vzorky měly tvar válečků *Obr. 13*. Průměr vzorků byl $13 \pm 0,5$ mm a tloušťka $6,3 \pm 0,3$ mm.



*Obr. 13 Vzorek k měření trvalé deformace
v tlaku a relaxační zkoušky*

b) Příprava vzorků pro trvalou deformaci v tahu

Pro zkoušku trvalé deformace v tahu byly použity rámečky o rozměrech 150 × 150 × 2 mm a následně z nich byly vysekány vzorky ve tvaru lopatky na hydraulickém vysekávacím stroji *Obr. 14.*, typ S2



Obr. 14 Zkušební vzorek ve tvaru lopatky

6 ZKOUŠKY TRVALÝCH DEFORMACÍ

Diplomová práce je zaměřena na měření trvalých deformací, proto byly měřeny zkoušky trvalé deformace v tlaku, tahu a také relaxační test.

6.1 Měření trvalé deformace v tlaku

Zkouška trvalé deformace v tlaku byla měřena dle normy ČSN ISO 815-1.[16.] Principem této zkoušky je stlačit zkušební vzorek při laboratorní nebo zvýšené teploty na definovanou deformaci, která je po stanovenou dobu udržována na konstantní hodnotě.

Velikost stlačení je standardně $25 \pm 2\%$ původní tloušťky zkušebního tělesa.

Trvalá deformace v tlaku, vyjádřená v procentech, se vypočítá dle vzorce $T.D = \frac{h_0 - h_1}{h_1 - h_s} \cdot 100$

(2)

$$T.D = \frac{h_0 - h_1}{h_1 - h_s} \cdot 100 \quad (2)$$

Kde

h_0 počáteční tloušťka zkušebního tělesa, [mm]

h_1 tloušťka zkušebního tělesa po zotavení, [mm]

h_s výška vložky, [mm]

6.1.1 Popis měření trvalé deformace v tlaku

Zkušební vzorky ve formě válečků o tloušťce $6,3 \text{ mm} \pm 0,3 \text{ mm}$ se změřili tloušťkoměrem při laboratorní teplotě a pak se umístili mezi dvojici stlačovacích desek, které byly namažány silikonovým olejem z důvodu nepřilepení se vzorku k povrchu, spolu s vložkami o tloušťce $4,77 \text{ mm}$. Zkoušená tělesa se nedotýkala mezi sebou, šrouby či vložkami.

Po té se celé zařízení vložilo do vytemperované sušárny na požadovanou teplotu a čas.

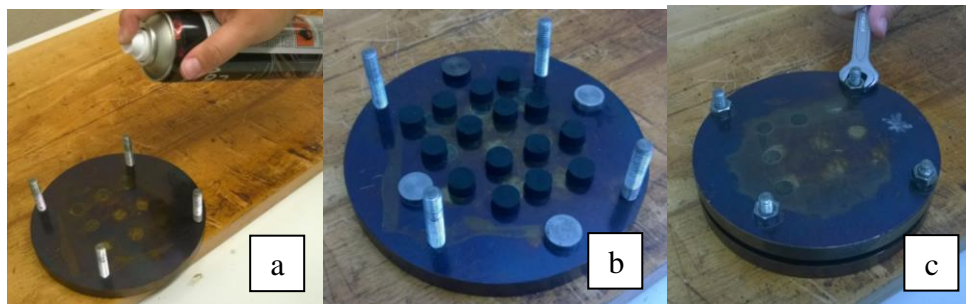
Po ukončení zkoušky deformace v tlaku se zkušební těleso nechalo odležet na dřevěné desce pro zotavení na 30 min při laboratorní teplotě a opět se změřila tloušťka zkušebního tělesa tloušťkoměrem.

Po měření tělísek následuje kontrola vnitřní struktury vzorků.

Byly prováděny zkoušky:

- Krátkodobé: 2 a 6 hodin při $55 \text{ }^\circ\text{C}$, $100 \text{ }^\circ\text{C}$ a $150 \text{ }^\circ\text{C}$
- Dlouhodobé: 24, 48, 72 a 168 hodin při $55 \text{ }^\circ\text{C}$, $100 \text{ }^\circ\text{C}$ a $150 \text{ }^\circ\text{C}$

Zařízení a postup přípravy této zkoušky je znázorněn na níže uvedených *Obr. 15* a *Obr. 16*



Obr. 15 Měření trvalé deformace v tlaku a) nastříknutí oleje b) umístění vzorků s vložkami c) utažení šroubů



Obr. 16 Měření tloušťky vzorků pomocí tloušťkoměru

6.1.2 Vyhodnocení zkoušky trvalé deformace v tlaku

Pro lepší znázornění byly krátkodobé i dlouhodobé zkoušky dány do jednoho grafu. Prováděly se zkoušky na směsích, kde byl různý poměr plniva (N550) a které byly vulkanizovány různým poměrem peroxidu.

V níže uvedených tabulkách *Tab. 9*, *Tab. 10*, *Tab. 11*, *Tab. 12* a *Tab. 13* jsou uvedeny jednotlivé výsledky měření a hodnot trvalých deformací po 2, 6, 24, 48, 72 a 168 hodin při 55 °C, 100 °C a 150 °C. Stlačení se provádělo při 25 %.

Jak můžeme vidět v grafech, závislost trvalé deformace v čase roste. Jelikož se jedná o směsi, které jsou síťovány peroxidy, můžeme vidět velké rozdíly při různých poměrech peroxidů. Největší nárůst je u směsi, kde je plnivo sazí v poměru 60 dsk. Pokud porovnáme stejně plněnou směs s různým poměrem peroxidu, tak můžeme vidět, že největší trvalá deformace nastala u poměru peroxidu 5 dsk.

Při zvyšující se teplotě je trvalá deformace výraznější – v grafu při 150 °C trvalá deformace směsi S60-5 se přibližuje 100 %.

Vliv síťování pomocí peroxidů má velký vliv na trvalou deformaci. Dokazují to níže uvedené grafy.

Z grafů můžeme dále dokázat, že vliv plnění sazemi nemá příliš velký vliv. Grafy směsí S90-10, S60-10 a S30-10 jsou při každé teplotě téměř totožné.

Pokud se podíváme na čas zkoušek, trvalá deformace rychleji roste při vyšší teplotě a navíc se projeví do 24 hodin, poté se hodnota pouze mírně zvyšuje.

Tab. 9 Výsledky měření a hodnot trvalých deformací směsi S30-10

Směs	Doba stlačení	Trvalá deformace [%]	Směrod. odchylka	Teplota [°C]
S30-10	2	22,80	0,4858	55
	6	23,64	0,5359	
	24	28,47	0,8110	
	48	29,87	0,2608	
	72	29,37	0,8950	
	168	35,98	0,1418	
	2	13,31	1,0169	100
	6	18,78	0,6667	
	24	22,62	1,3317	
	48	24,43	0,1126	
	72	25,24	1,3380	
	168	28,24	0,9180	
	2	13,15	0,3661	150
	6	17,14	1,7037	
	24	22,99	0,5475	
	48	36,66	1,0578	
	72	49,26	2,4388	
	168	74,37	3,3670	

Tab. 10 Výsledky měření a hodnot trvalých deformací směsi S60 -5

Směs	Doba stlačení	Trvalá deformace [%]	Směrod. odchylka	Teplota [°C]
S60-5	2	39,95	4,0502	55
	6	44,00	0,7519	
	24	54,08	0,2706	
	48	55,70	0,9300	
	72	58,41	0,5806	
	168	67,42	0,1592	
	2	31,23	0,0692	100
	6	43,11	0,6612	
	24	52,41	1,2305	
	48	56,78	0,6478	
	72	57,92	0,8050	
	168	66,66	0,3610	
	2	30,92	1,5419	150
	6	40,33	1,7967	
	24	60,89	0,6912	
	48	74,57	8,3003	
	72	84,01	1,4647	
	168	93,72	5,6249	

Tab. 11 Výsledky měření a hodnot trvalých deformací směsi S60 - 7,5

Směs	Doba stlačení	Trvalá deformace [%]	Směrod. odchylka	Teplota [°C]
S60-7,5	2	27,13	1,3668	55
	6	30,59	0,5688	
	24	36,91	0,5818	
	48	38,26	0,3599	
	72	40,52	0,8114	
	168	46,52	0,6906	
	2	17,54	0,7227	100
	6	25,76	0,0420	
	24	29,48	0,2494	
	48	33,90	0,2308	
	72	37,08	0,6830	
	168	41,41	0,6350	
	2	17,08	0,3706	150
	6	22,32	0,3125	
	24	37,85	1,8328	
	48	48,50	1,7335	
	72	67,12	1,2214	
	168	85,47	1,3673	

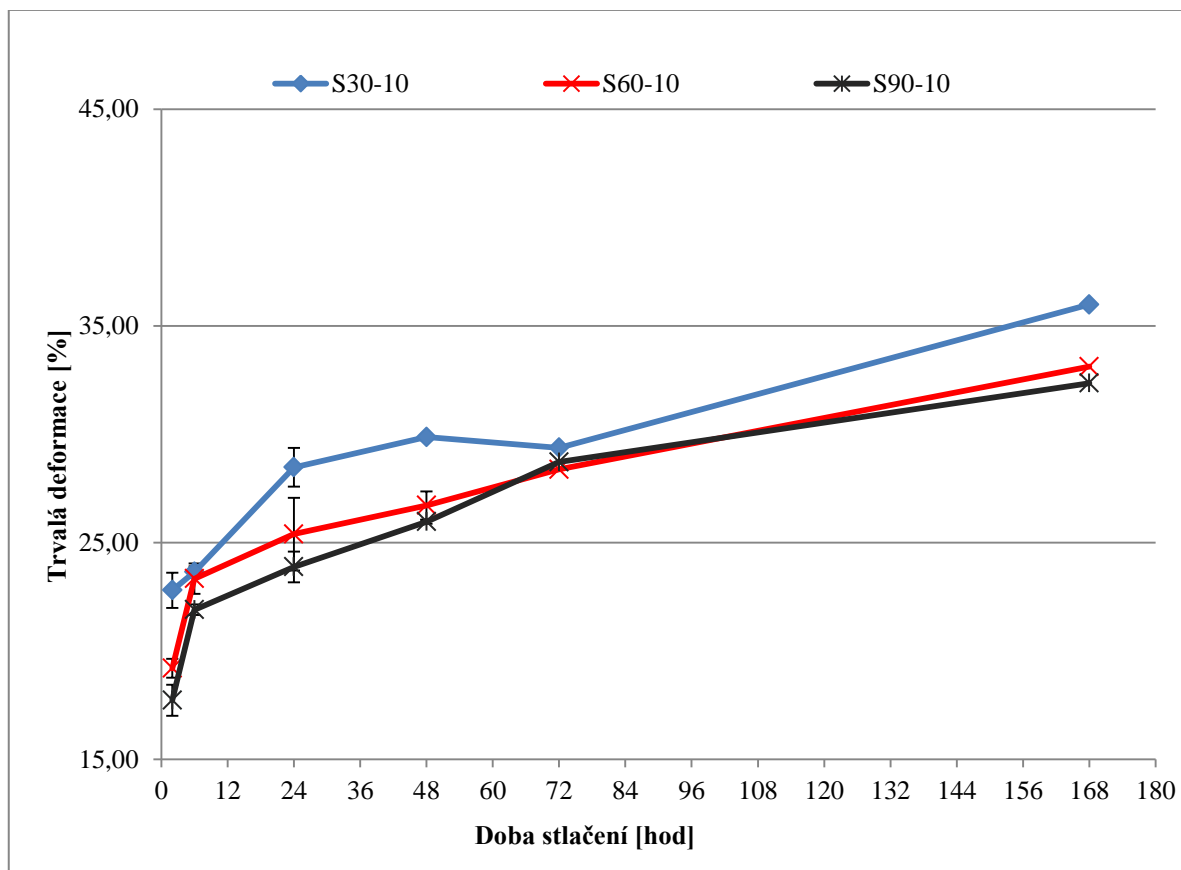
Tab. 12 Výsledky měření a hodnot trvalých deformací směsi S60 – 10

Směs	Doba stlačení	Trvalá deformace [%]	Směrod. odchylka	Teplota [°C]
S60-10	2	19,20	0,4843	55
	6	23,34	0,6322	
	24	25,39	0,4321	
	48	26,71	0,7027	
	72	28,38	1,6717	
	168	33,12	0,6454	
	2	10,84	0,6031	100
	6	16,44	0,5541	
	24	19,50	0,2272	
	48	22,24	0,5252	
	72	25,11	0,0700	
	168	26,60	1,0460	
	2	10,15	0,1777	150
	6	15,04	0,8301	
	24	24,01	1,4969	
	48	34,81	0,4482	
	72	48,13	2,5844	
	168	71,98	1,0771	

Tab. 13 Výsledky měření a hodnot trvalých deformací směsi S90 – 10

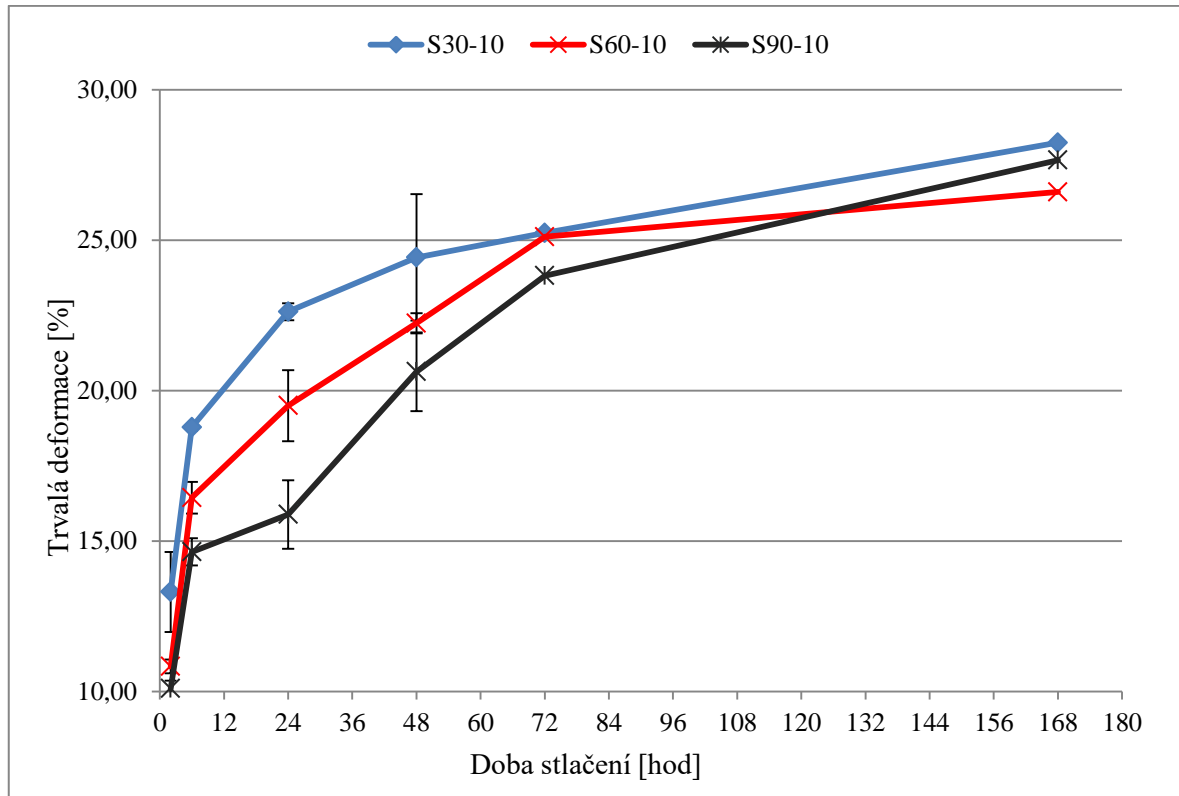
Směs	Doba stlačení	Trvalá deformace [%]	Směrod. odchylka	Teplota [°C]
S90-10	2	17,72	0,3335	55
	6	21,90	0,4490	
	24	23,88	0,7106	
	48	25,96	0,2459	
	72	28,71	0,7089	
	168	32,36	0,0914	
	2	10,10	0,3732	100
	6	14,64	0,8709	
	24	15,89	0,2613	
	48	20,63	0,4514	
	72	23,82	1,1380	
	168	27,66	0,5030	
	2	8,23	0,5248	150
	6	12,77	0,3346	
	24	25,01	0,4284	
	48	32,23	0,6674	
	72	45,52	0,4204	
	168	67,68	1,8024	

Z Graf 2 můžeme sledovat závislost trvalé deformace na čase pro rostoucí množství sazí ve směsi při 55 °C. Tyto směsi měly stejný podíl peroxidu, proto můžeme vidět, že s rostoucím časem se trvalá deformace příliš nemění. U krátkých časů zkoušky je nárůst trvalé deformace výraznější, hlavně u směsi S30-10. Po rychlém vzrůstu trvale deformace v krátkém čase roste následně křivka téměř lineárně. Je zde vidět, že s rostoucí koncentrací sazí se trvalá deformace mírně snižuje.



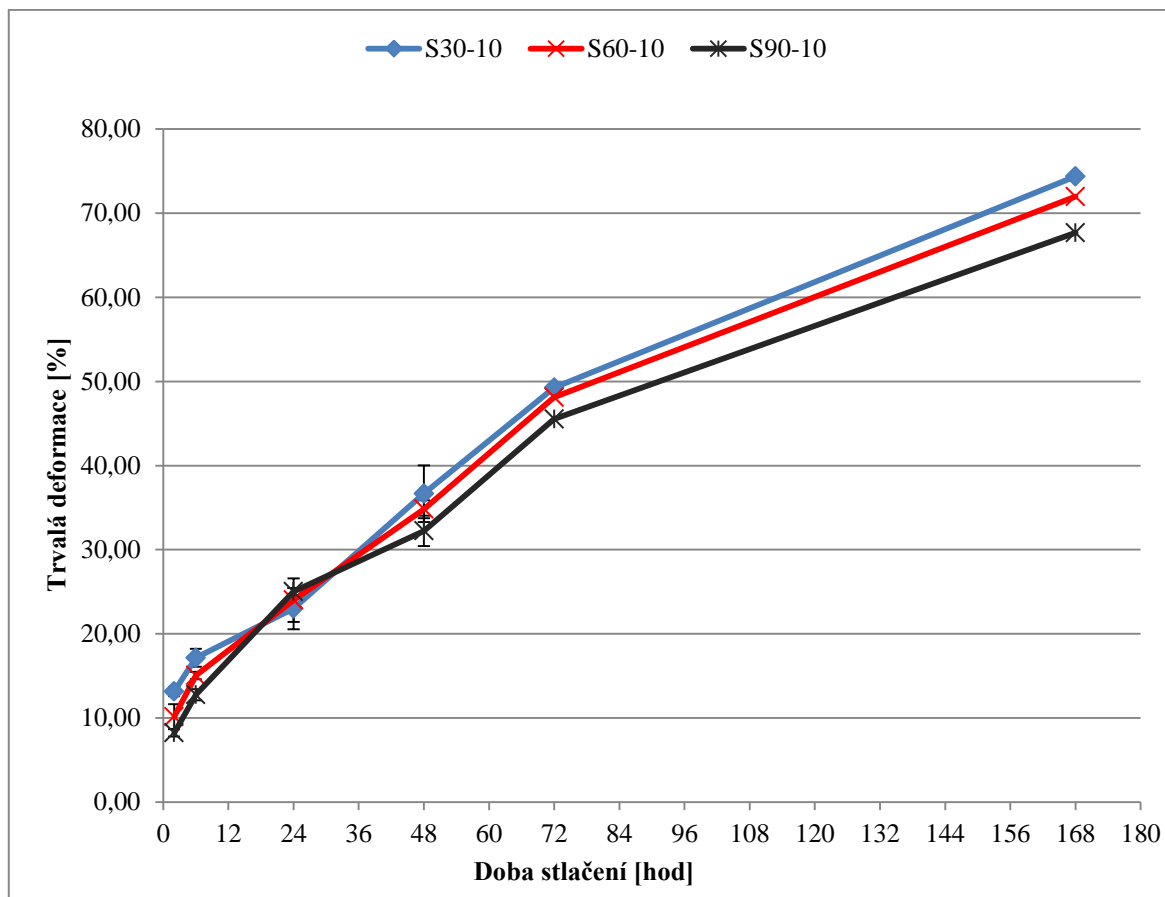
Graf 2 Závislost trvalé deformace pro rostoucí množství sazí ve směsi při 55 °C

Na Graf 3 opět sledujeme závislost trvalé deformace na čase pro rostoucí množství sazí tentokrát pro teplotu 100 °C. Zde je vidět pozvolnější nárůst počáteční deformace s časem. Po 168 h měření dosahují všechny 3 směsi podobných hodnot trvalé deformace cca 28 %. Při porovnání s předchozím Graf 2 je patrný mírný pokles trvalé deformace při vyšší teplotě. Jelikož při teplotě 55 °C byla naměřena nejvyšší hodnota trvalé deformace cca 36 %, při teplotě 100 °C bylo naměřeno pouze 28 %. Vidíme, že při této teplotě jsou pro všechny 3 směsi podobné hodnoty trvalé deformace po ukončení měření.



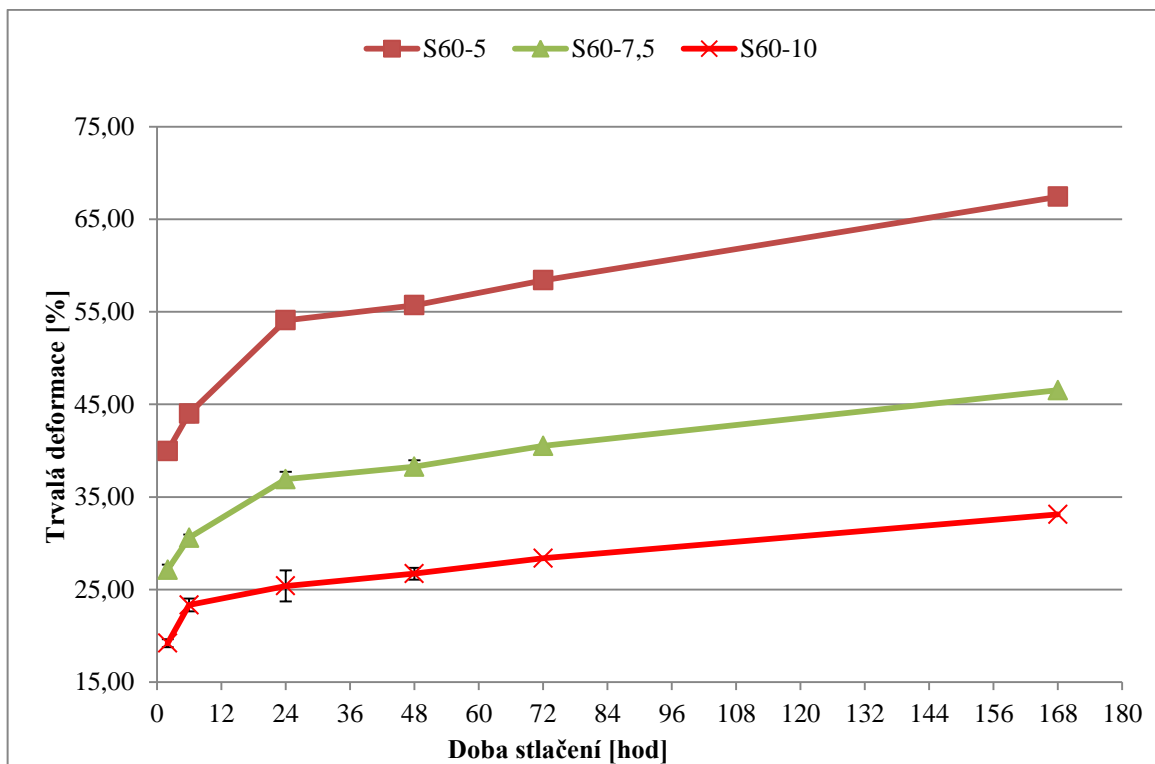
Graf 3 Závislost trvalé deformace pro rostoucí množství sazí ve směsi při 100 °C

V Graf 4 byla posuzována stejná kritéria jako u Graf 2 a Graf 3, ale při měřené teplotě 150 °C. Zde trvalá deformace u všech směsí výrazně vzrůstá a na konci měření se pohybuje se kolem 70 %. Předpoklad je, že se zvyšující se teplotou, by měla trvalá deformace růst. U teploty 100 °C ovšem mírně poklesla oproti 55 °C. Naopak při nejvyšší teplotě je trvalá deformace kolem 70 %. To může znamenat vliv degradačních procesů nebo případně ještě pomalou dovulkanizaci. Z výsledků je parné, že nejvíce plněná směs má mírně nižší deformaci než nejméně plněná směs.



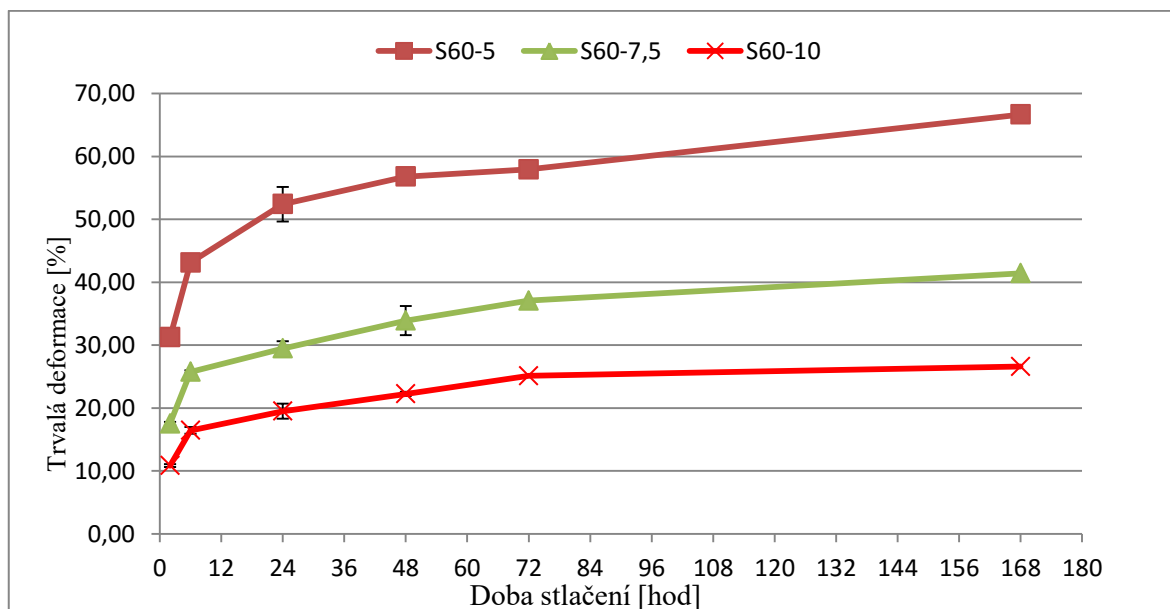
Graf 4 Závislost trvalé deformace pro rostoucí množství sazí ve směsi při 150 °C

Dále byl zkoumán vliv množství síťovacího činidla na trvalou deformaci, tj. množství peroxidu ve směsi. Z Graf 5 lze vidět, že čím menší podíl peroxidu ve směsi, tím je trvalá deformace v čase vyšší. U směsi S60-5 při teplotě 55 °C na konci zkoušky dosahovala téměř 70 %, při obsahu 7,5 peroxidu to bylo 47 % a při 10 % peroxidu jen 33 %. Což ukazuje významný vliv stupně sesíťování na trvalou deformaci.



Graf 5 Závislost trvalé deformace pro rostoucí množství peroxidu ve směsi při 55 °C

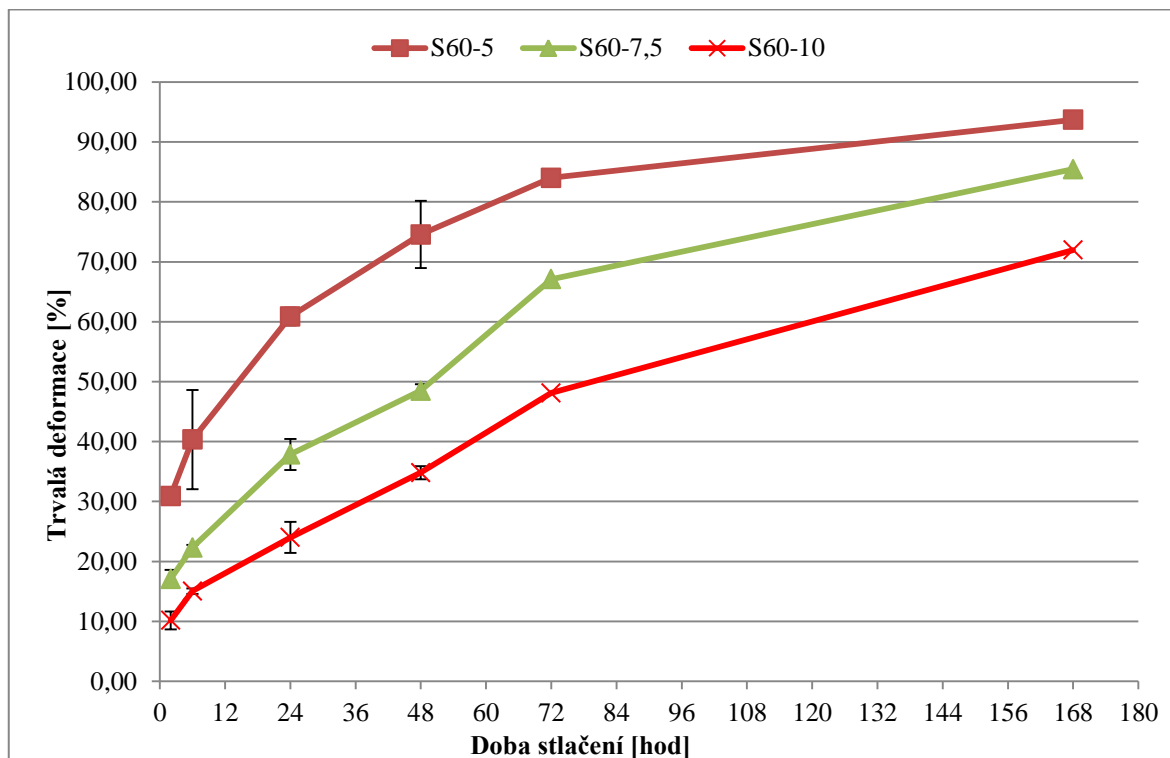
Podobný vývoj vidíme i u teploty 100 °C. Hodnoty trvalých deformací jsou podobné jako při nižší teplotě.



Graf 6 Závislost trvalé deformace pro rostoucí množství peroxidu ve směsi při 100 °C

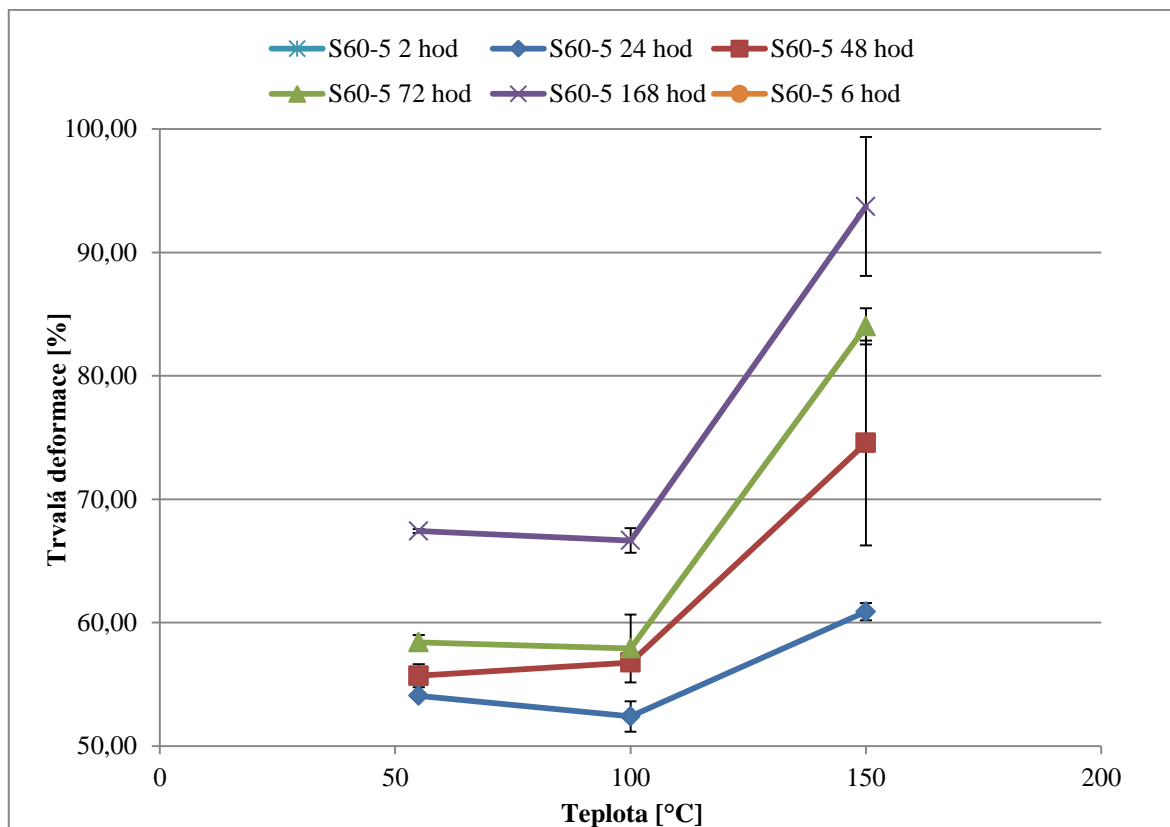
U grafu Graf 7 lze vidět téměř 100 % trvalou deformaci u směsi S60-5. Je to z toho důvodu, že měření probíhalo při vysoké teplotě 150 °C. Jak šlo poznat ze zkoušeného vzorku po vyjmutí z přístroje, tak směs vlivem teploty degradovala. I u této teploty je patrné, že směsi

s různým podílem peroxidu ve směsích mají různý stupeň trvalé deformace. Z výsledků můžeme tedy usuzovat, že stupeň sesíťování výrazně ovlivňuje trvalou deformaci zkoumaného systému.



Graf 7 Závislost trvalé deformace pro rostoucí množství peroxidu ve směsi při 150 °C

Graf 8 zobrazuje závislost trvalé deformace na teplotě při různých časech u směsi S60-5. Z grafu je patrné, že největší vliv na trvalou deformaci v tlaku má vysoká teplota a doba zkoušky.



Graf 8 Závislost trvalé deformace při různých teplotách a časech u směsi S60-5

6.2 Měření trvalé deformace v tahu

Zkouška byla měřena dle normy ČSN 62 1452 [17.], kdy se posuzuje trvalá deformace pryže v tahu na zkušebním tělese, které má určenou plochu měření. Zkouška je vyjádřena v procentech. Účelem je stanovení hodnot trvalé deformace pryže v tahu, které charakterizují viskózní podíl v komplexu viskoelastického chování pryže.

Trvalá deformace v tahu se vypočítá dle vzorce (3):

$$T.D = \frac{l_l - l_0}{l_s - l_0} \cdot 100 \quad (4)$$

Kde

l_0 vzdálenost mezi referenčními značkami zkušebního tělesa před zkouškou, [mm]

l_s vzdálenost mezi referenčními značkami napnutého zkušebního tělesa, [mm]

l_l vzdálenost mezi referenčními značkami zkušebního tělesa po (30 ± 3) min, [mm]

6.2.1 Popis měření trvalé deformace v tahu

Zkušební vzorky jsou ve formě vyseknutých lopatek dle normy ČSN 62 1436 [17.], kde je jejich tloušťka stanovena na $(2 \pm 0,2)$ mm. Zkoušejí se 3 tělesa od každé směsi. Na každý

vzorek se nanese referenční značky ve vzdálenosti $25 \pm 0,1$ mm. Tyto značky vymezují pracovní část zkušební vzorku.

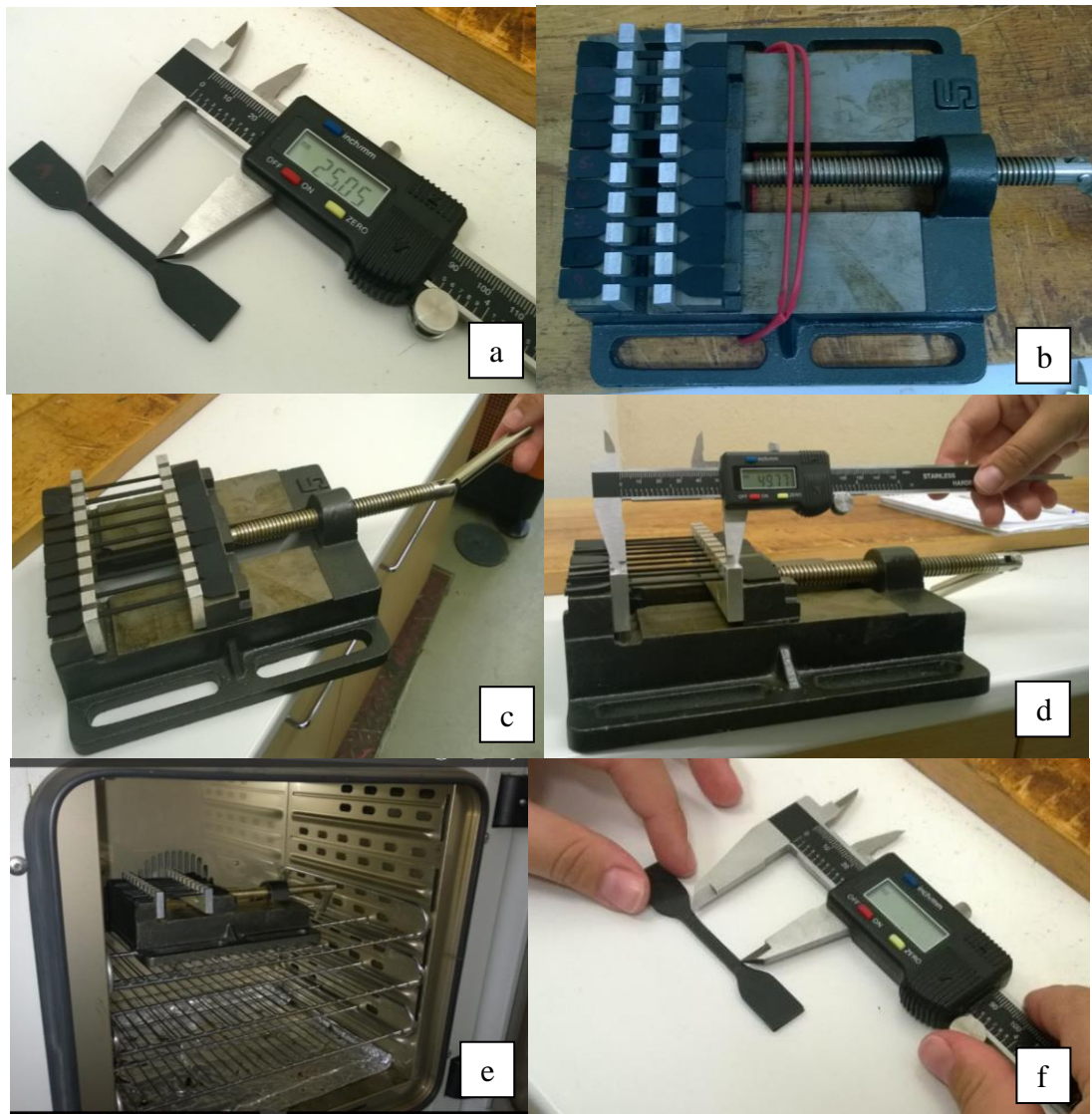
Každý vzorek se ukotví do zkušební tělesa tak, aby jedna část byla pevně ukotvena a druhá byla snadno posunutelná do finální deformace, která činila 100 %

Po 10 minutách, kdy jsou vzorky ponechány při laboratorní teplotě, se změří vzdálenost mezi referenčními značkami.

Poté se celé zařízení vloží do vytemperované sušárny na požadovanou teplotu a čas. Zkušební teplota byla $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a byla měřena při 2, 6, 24, 72 a 168 hodinách.

Po ukončení zkoušky se přípravek vyjme ze sušárny a vzorky se umístí na dřevěnou desku po dobu 30 min. Následuje změření výsledné vzdálenosti mezi referenčními značkami.

Zařízení a postup přípravy této zkoušky je znázorněn na níže uvedeném obrázku 17.



Obr. 17 Měření trvalé deformace v tahu a) nanesení referenčních značek b) umístění vzorků c) natažení vzorku d) změření počáteční vzdálenost e) vložení do sušárny f) změření po vyjmutí

6.2.2 Vyhodnocení zkoušky trvalé deformace v tahu

V Tab. 14 jsou uvedeny jednotlivé výsledky měření a hodnot trvalých deformací v tahu po 2, 6, 24, 72 a 168 hodin při 100 °C. Konstantní deformace byla $100 \pm 10 \%$.

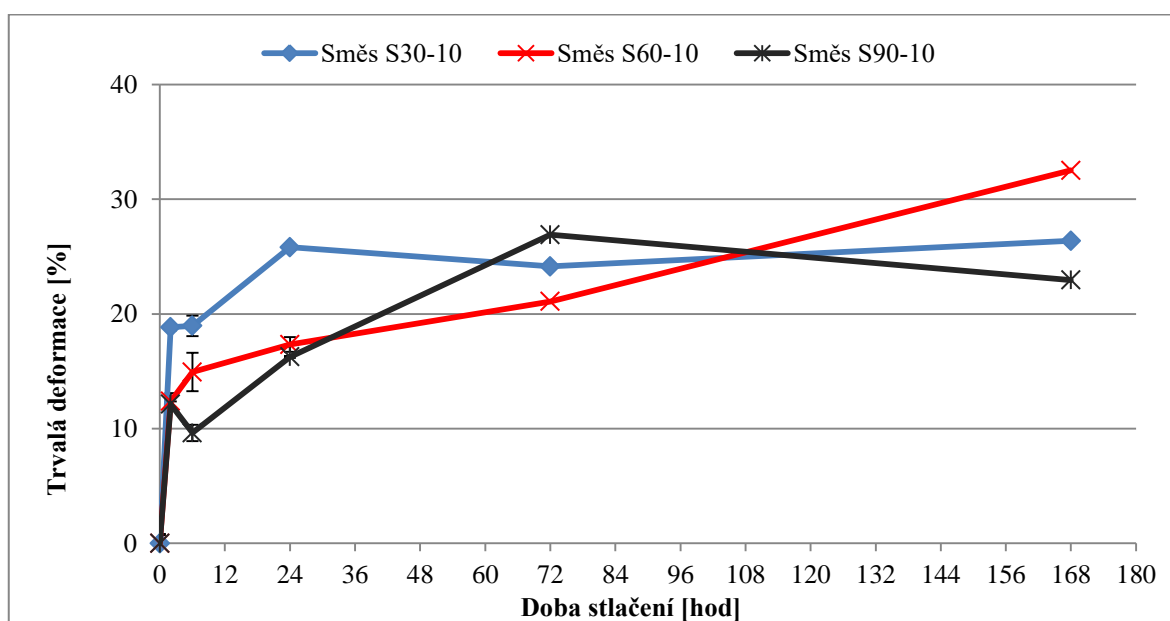
Tab. 15 Výsledky z měření trvalé deformace v tahu při 100 °C

Směs	S30-10		S60-5		S60-7,5		S60-10		S90-10	
t [hod]	σ T.D. [%]	Směr. odchylka [%]	σ T.D. [%]	Směr. odchylka [%]	σ T.D. [%]	Směr. odchylka [%]	σ T.D. [%]	Směr. odchylka [%]	σ T.D. [%]	Směr. odchylka [%]
2	18,84	0,382	44,52	1,826	26,29	1,365	12,39	1,56	12,12	1,054
6	18,97	0,636	42,08	1,537	20,69	1,305	14,93	1,458	9,63	2,071
24	25,82	0,243	67,84	1,962	43,03	0,999	17,34	1,734	16,26	1,351
72	24,15	0,761	59,05	1,254	34,13	1,151	21,09	0,484	26,9	1,037
168	26,37	1,485	59,57	0,792	34,28	1,852	32,52	10,04	22,96	1,17

V Graf 9 byla sledována závislost trvalé deformace v tahu na čase u směsí, které měly různé množství sazí ve směsi při teplotě 100 °C. Z Grafu lze vidět, že velmi rychle vzrostla trvalá deformace u všech směsí na počátku měření. Nejvyšší hodnotu trvalé deformace v tahu a to 32 % dosáhla směs S60-10.

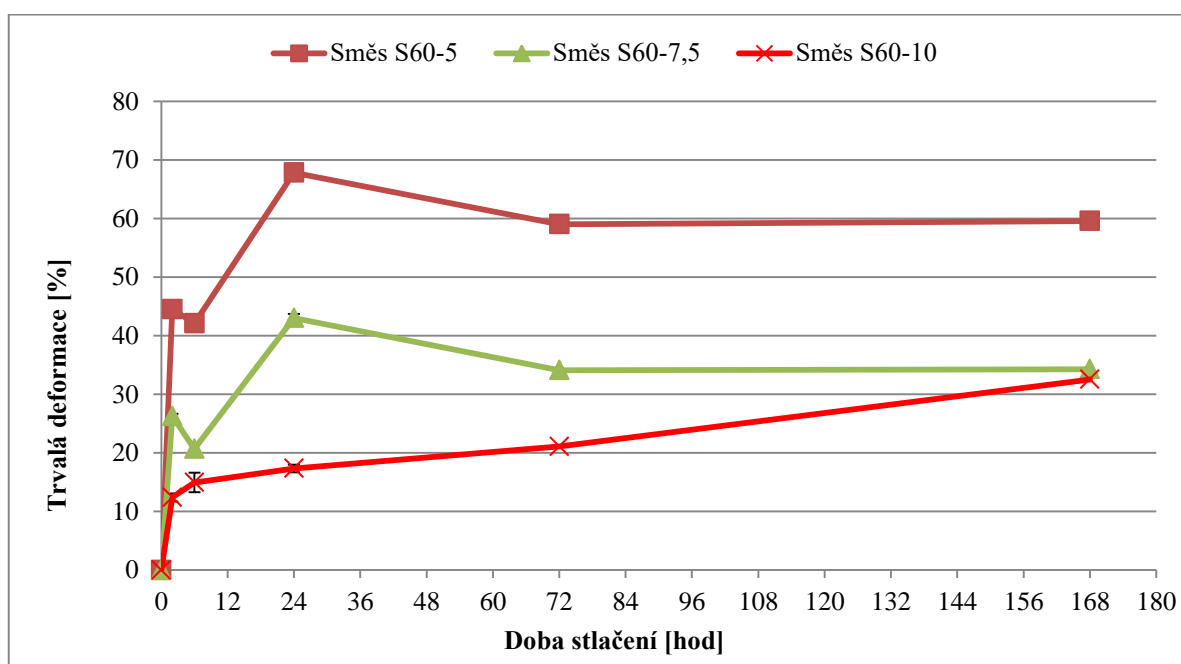
Směs obsahující 60 dsk sazí jako plnivo s 10 dsk peroxidu má nejvyšší vzrůst trvalé deformace v tahu, ale následně se hodnoty ustalují na přibližně stejných hodnotách, jako mají ostatní směsi.

Výsledky z měření nejsou příliš prokazatelné, jak je vidět z grafu. Je to způsobeno nerovnoměrným natahováním a následným uvolňováním měřicího přípravku a tím pádem došlo k chybě měření. Dá se ale tvrdit, že směsi s různým množstvím plniva nemají příliš velký vliv na trvalou deformaci.



Graf 9 Závislost trvalé deformace na čase pro rostoucí množství sazí ve směsi při 100 °C

V *Graf 10* jsou srovnány směsi se stejným množstvím plniva, ale různým množstvím peroxidu. Lze vidět, že nejvyšších hodnot trvalé deformace v tahu dosahuje směs S60-5. Směs S60-10 má nejstabilnější pomalý růst až do hodnoty 32 %, které také dosáhne směs S60-10 na závěr měření. Všechny směsi mají téměř identický průběh a to velmi rychlý nárůst hodnot v počátečním měření. U směsí s 5 a 7,5 dsk peroxidu po 68 hodinách měření následuje mírný pokles, což může být způsobeno chybou měření během upínání vzorků. Vývoj je zde podobný jako u trvalé deformace v tlaku, kdy menší množství peroxidu vykazuje vyšší trvalou deformaci.



Graf 10 Závislost trvalé deformace na čase pro rostoucí množství peroxidu ve směsi při 100 °C

6.3 Měření relaxace v tlaku

Zkouška relaxace v tlaku byla měřena dle normy ISO 3384-1[18.]. Tato zkouška se používá k vyzkoušení těsnosti materiálů. Zkoušená tělesa jsou ve formě válečků a z pravidla se testují 3 vzorky.

Měřicí zařízení je stavěno na měření relaxace v tlaku na požadovanou deformaci, která musí být konstantní (25 %)

Relaxace v tlaku $R(t)$ se vypočítá podle následujícího vzorce: (4)

$$R(t) = \frac{F_0 - F_t}{F_0} \cdot 100T \cdot D = \frac{l_t - l_0}{l_s - l_0} \cdot 100 \quad (4)$$

Kde

F_0 tlaková síla změřená po 30 min [N]

F_t tlaková síla změřená v testovacích časech, [N]

6.3.1 Popis měření trvalé deformace v tlaku

Zkušební vzorky ve formě válečků o tloušťce $6,3 \text{ mm} \pm 0,3 \text{ mm}$ a průměrem $13 \pm 0,5 \text{ mm}$ se vyseknou z připravených destiček.

Vzorky před měřením musí být kondicionovány. Tzn., že vzorky jsou umístěny na 3 hodiny při teplotě $70 \text{ }^\circ\text{C}$ do sušárny a po vyjmutí se temperují 24 hodin při laboratorní teplotě.

Následuje mechanická kondicionace, kdy se vzorky stlačí na zkoumanou deformaci a ihned se toto stlačení uvolní. Takto stlačujeme $5\times$ za sebou a následně se nechají vzorky opět temperovat při laboratorní teplotě 24 hod

Vzorek se stlačí dvěma rovnoběžnými rovnými deskami vyrobené z pochromované nebo nerezové oceli. Desky musí být rovné a nesmí se ohýbat působením testovacího tlaku o více než $\pm 0,01 \text{ mm}$. Tyto destičky před použitím vždy očistíme, pak je následně opatříme tenkou vrstvou maziva, které neovlivňuje vlastnosti zkoušených vzorků. V našem případě byl použit MoS_2 .

Předehřejeme sušárnu na zkušební teplotu. Dříve než se vzorky upevní do klíčky, musí být vzorky i klíčky také předehřáty na požadovanou teplotu.

Následně vložíme vzorek mezi desky a stlačíme o $25 \pm 2 \%$ a vložíme do sušárny. Požadovanou deformaci udržujeme během celé zkoušky. Po požadované měřené době vložíme klíčku se vzorkem do měřicího zařízení, který měří relaxaci v tlaku.

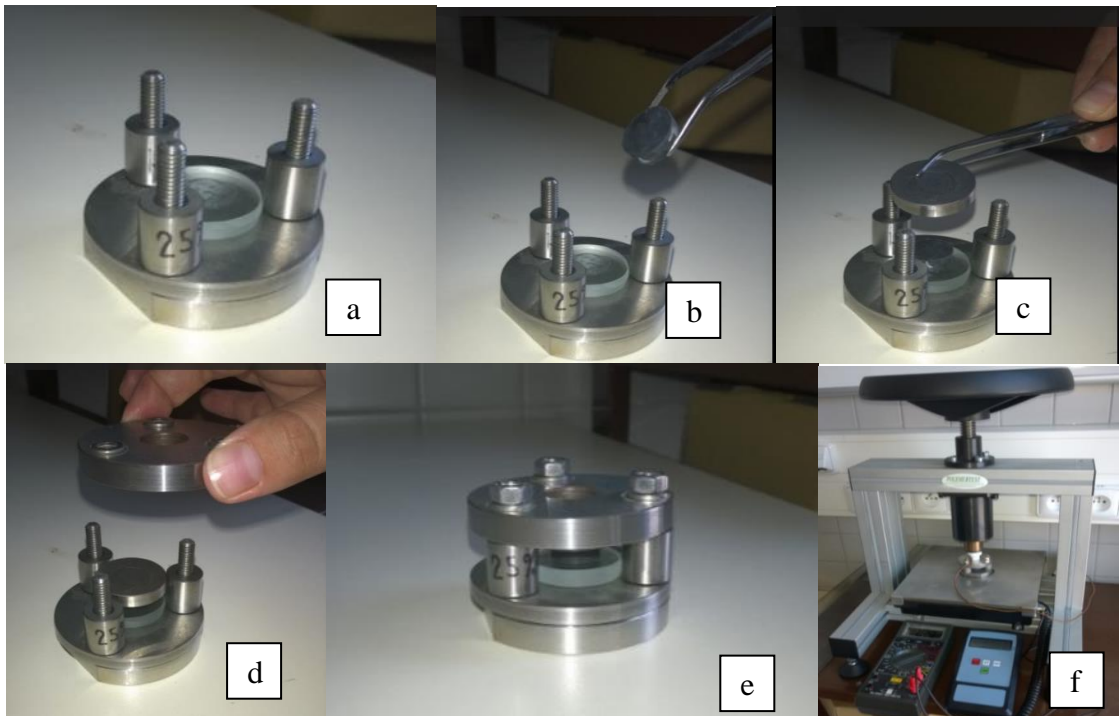
Vzorek je mezi deskami stlačen na konstantní deformaci. Pomocí pístu, kterým pohybujeme pomocí kola, působíme na vzorek silou, která jej dodatečně deformuje a z této síly se vypočítá relaxace v tlaku. Použité měřicí zařízení neměří přímo relaxační sílu, ale je konstruováno tak, aby změřilo jaká síla je vyvíjena pístem působícím seshora. Je to z důvodu rovnováhy relaxační síly vyvíjenou vzorkem.

Zjištění probíhá pomocí rozpojení elektrického kontaktu na horní destičce a vodivým kroužkem. V okamžiku, kdy jsou síly v rovnováze, dojde k posunutí vodivého kroužku od horní destičky směrem dolů a tím dochází k přerušení elektrického kontaktu. Tato síla, která je potřebná k rozpojení, destiček je zapsána.

Měření probíhalo při teplotách 55 °C, 100 °C a 150 °C v měřených časových intervalech 30 min, 3 hodiny, 6 hodin, 24 hodin, 72 hodin a 168 hodin.

Všechny směsi byly měřeny u každé zkoumané teploty 9 ×, pro co nejpřesnější měření. U všech směsí byly měřeny 3 vzorky, kdy každý vzorek byl měřen také 3 ×. Tyto hodnoty se následně zprůměrovaly.

Postup je znázorněn na Obr. 18.



Obr. 18 Měření trvalé deformace v tlaku a) očištěné sklíčko b) a c) umístění vzorků mezi sklo a desku, kdy je vzorek namazán mazivem (MoS_2) d) a f) upevnění klícky f) měřicí přístroj

6.3.2 Vyhodnocení zkoušky relaxace v tlaku

Naměřené hodnoty z měření relaxace v tlaku jsou zaznamenány v Tab. 16, Tab. 17 a Tab. 18. Jak je patrné u všech směsí měl průběh relaxace vzrůstající tendenci. Grafické znázornění je na Grafech 11 - 12. Při teplotě měření $55\text{ }^\circ\text{C}$ největší relaxaci dosáhla směs S60-7,5, kdy byl rozdíl od ostatních směsí až téměř 15 %.

Se vzrůstající teplotou relaxace stoupala až k 93 % u směsi S60-5 u $150\text{ }^\circ\text{C}$.

Směsi, které byly plněné 60 dsk sazemi měli nejvyšší procentuální hodnotu relaxace. Naopak nejmenší hodnoty měla směs plněná 90 dsk sazemi u teplot $55\text{ }^\circ\text{C}$.

Tab. 19 Výsledky měření a hodnot relaxace v tlaku při teplotě 55 °C

Směs		$\phi R(t30min)$ [%]	$\phi R(t3)$ [%]	$\phi R(t6)$ [%]	$\phi R(t24)$ [%]	$\phi R(t72)$ [%]	$\phi R(t168)$ [%]
S30-10	R(t) [%]	6,341	25,136	28,500	35,483	39,513	45,357
	δ	0,162	1,059	0,990	1,151	1,242	1,209
S60-5	R(t) [%]	3,322	17,010	27,045	38,836	42,950	47,483
	δ	0,666	0,531	0,588	0,688	0,678	0,675
S60-7,5	R(t) [%]	5,971	6,076	10,122	14,050	43,566	63,850
	δ	0,137	0,330	0,037	0,105	0,222	0,039
S60-10	R(t) [%]	8,038	9,607	19,844	25,546	36,045	37,842
	δ	0,472	0,350	0,683	0,641	0,704	0,936
S90-10	R(t) [%]	7,560	8,458	11,038	24,721	29,439	34,524
	δ	0,264	0,533	0,392	0,907	0,822	0,736

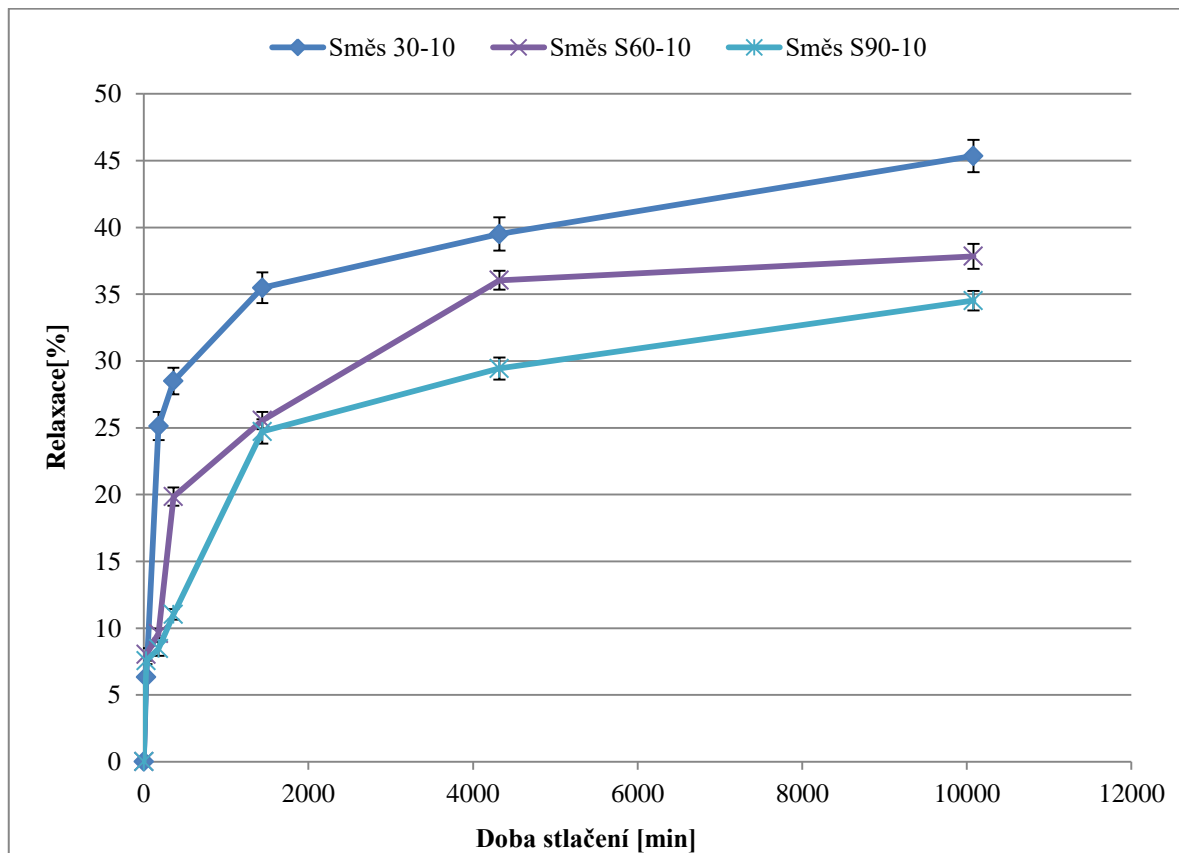
Tab. 20 Výsledky měření a hodnot relaxace v tlaku při teplotě 100 °C

Směs		$\phi R(t30min)$ [%]	$\phi R(t3)$ [%]	$\phi R(t6)$ [%]	$\phi R(t24)$ [%]	$\phi R(t72)$ [%]	$\phi R(t168)$ [%]
S30-10	R(t) [%]	4,587	14,063	20,850	22,311	34,714	52,786
	δ	0,834	1,101	1,106	1,126	0,922	1,248
S60-5	R(t) [%]	2,983	28,795	38,555	51,909	68,262	81,412
	δ	0,724	0,476	0,381	0,479	0,349	0,406
S60-7,5	R(t) [%]	4,463	17,677	25,059	43,344	56,430	70,908
	δ	0,781	0,470	0,536	0,513	0,392	0,277
S60-10	R(t) [%]	6,671	8,770	17,540	25,677	33,256	43,908
	δ	0,809	0,936	0,857	0,476	0,874	0,949
S90-10	R(t) [%]	1,838	21,161	40,629	50,756	72,551	89,631
	δ	0,647	0,533	0,220	0,140	0,282	0,179

Tab. 21 Výsledky měření a hodnot relaxace v tlaku při teplotě 150 °C

Směs		$\sigma R(t30min)$ [%]	$\sigma R(t3)$ [%]	$\sigma R(t6)$ [%]	$\sigma R(t24)$ [%]	$\sigma R(t72)$ [%]	$\sigma R(t168)$ [%]
S30-10	R(t) [%]	6,210	6,855	16,768	39,180	59,489	78,733
	δ	0,172	0,237	0,150	0,442	0,244	0,242
S60-5	R(t) [%]	2,986	17,953	44,744	64,986	80,093	92,819
	δ	0,507	0,446	0,415	0,192	0,135	0,114
S60-7,5	R(t) [%]	4,528	17,936	24,868	32,916	48,485	69,427
	δ	0,629	0,889	0,967	0,665	0,237	0,400
S60-10	R(t) [%]	4,015	13,574	24,063	29,584	36,350	74,969
	δ	0,642	1,099	1,027	0,982	0,854	0,260
S90-10	R(t) [%]	9,984	6,906	16,310	28,357	50,070	70,902
	δ	0,902	0,559	0,229	0,214	0,467	0,652

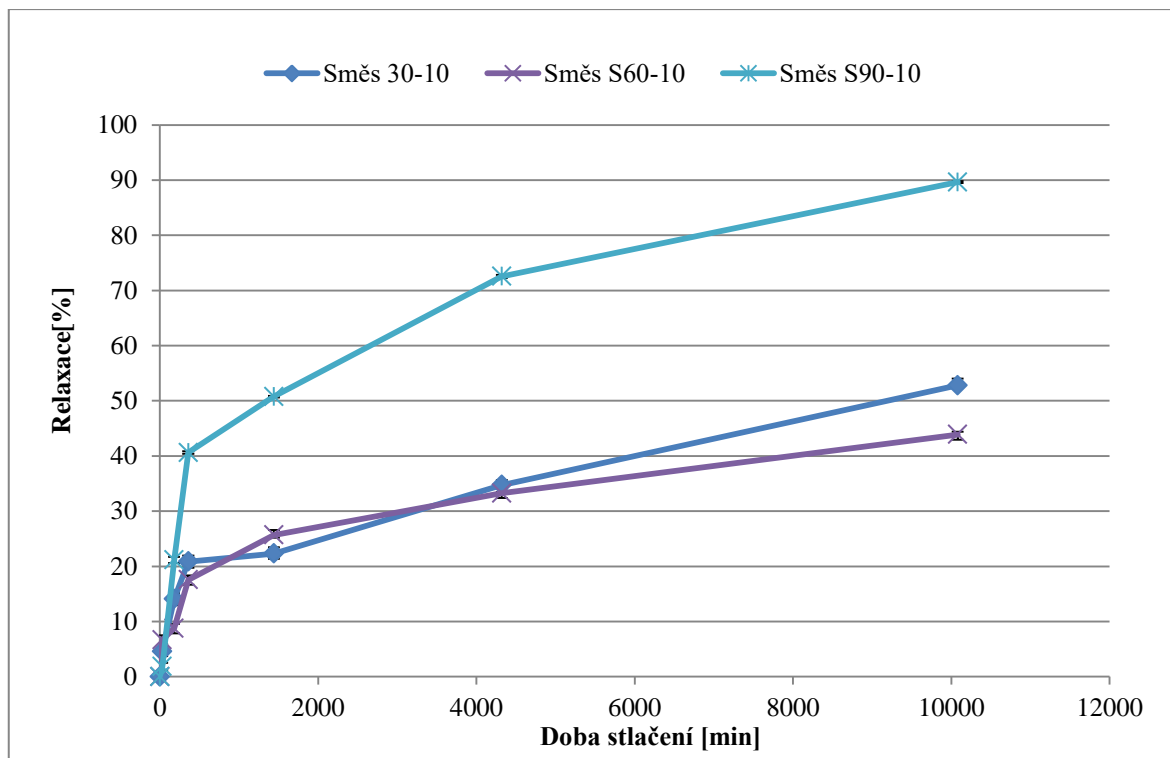
V Graf 13 je znázorněn průběh relaxace v tlaku u směsí, které mají různý poměr plniva při 55 °C. Lze vypočítat, že nejvyšší relaxaci dosáhla směs S30-10 s hodnotou 45 %. V grafu vidíme, že čím větší množství plniva, tím menší relaxaci napětí směs vykazuje.



Graf 13 Závislost relaxace na čase pro rostoucí množství sazí ve směsi při 55 °C

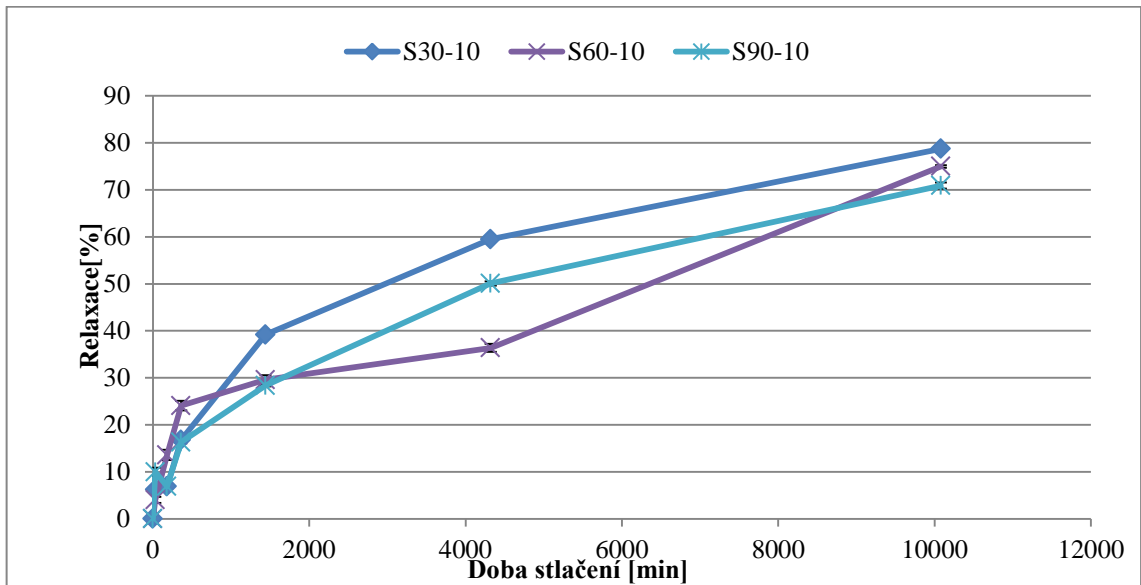
Z Graf 14 můžeme vidět vysoké hodnoty relaxace v tlaku u směsi S90-10, kdy tato hodnota dosahuje téměř 90 %. Důvodem tohoto vysokého nárůstu může být to, že zkouška byla měřena na experimentálním zařízení a mohla vykazovat chybu měření způsobenou několika faktory, jako je špatné umístění vzorku v měřicí cele, chyby při samotném měření, apod.

Směsi S60-10 a S30-10 vykazují hodnoty 44 a 52 %, což odpovídá výsledkům ostatních zkoušek, že s menším množstvím plniva je relaxace vyšší.



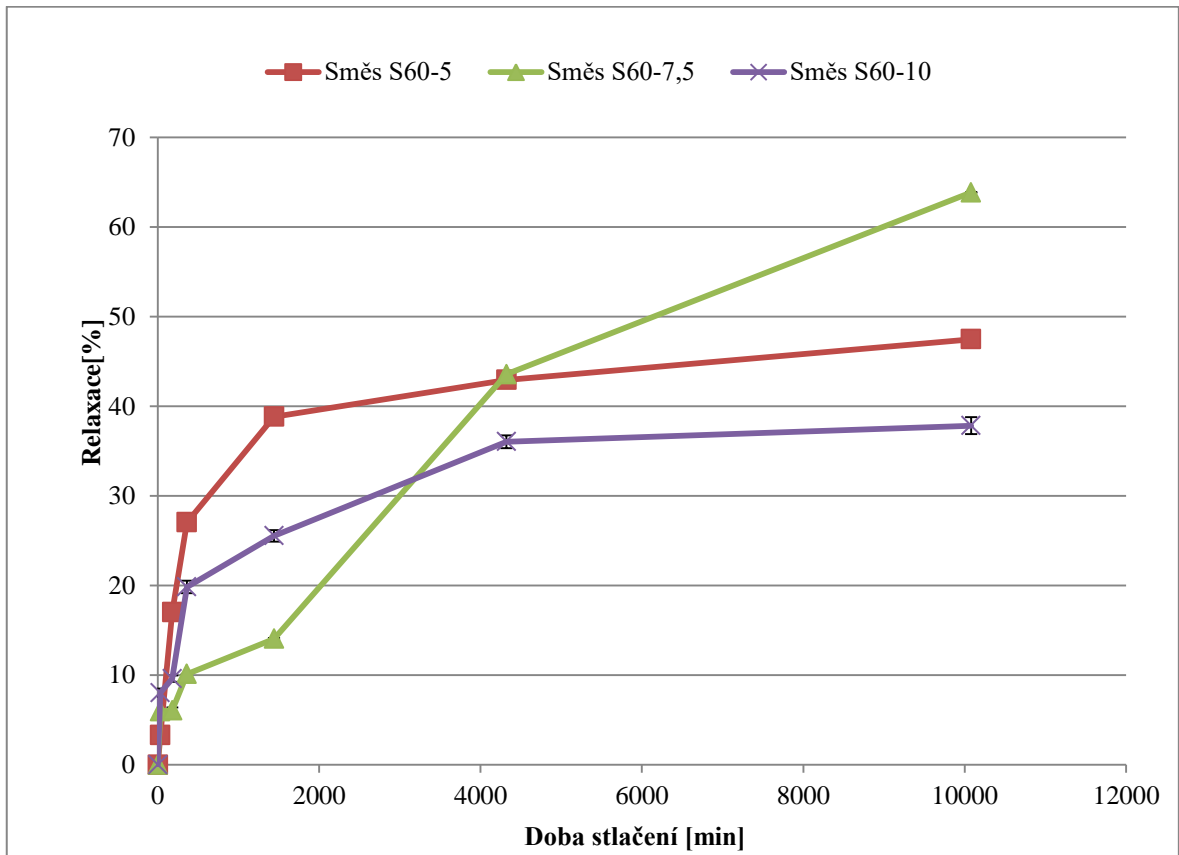
Graf 14 Závislost relaxace na čase pro rostoucí množství sazí ve směsi při 100 °C

Při teplotě 150 °C hodnoty relaxace v tahu vzrostly až na hodnotu 80 %. Směs s nejvyššími naměřenými hodnotami byla S30-10, tedy směs s nejnižším množstvím plniva. Na konci měření opět vidíme trend, kdy množství plniva ovlivňuje relaxaci, i když z průběhu měření u směsi S60-10 to není úplně zřejmé. Ale i zde bude nejspíše chyba v měření.



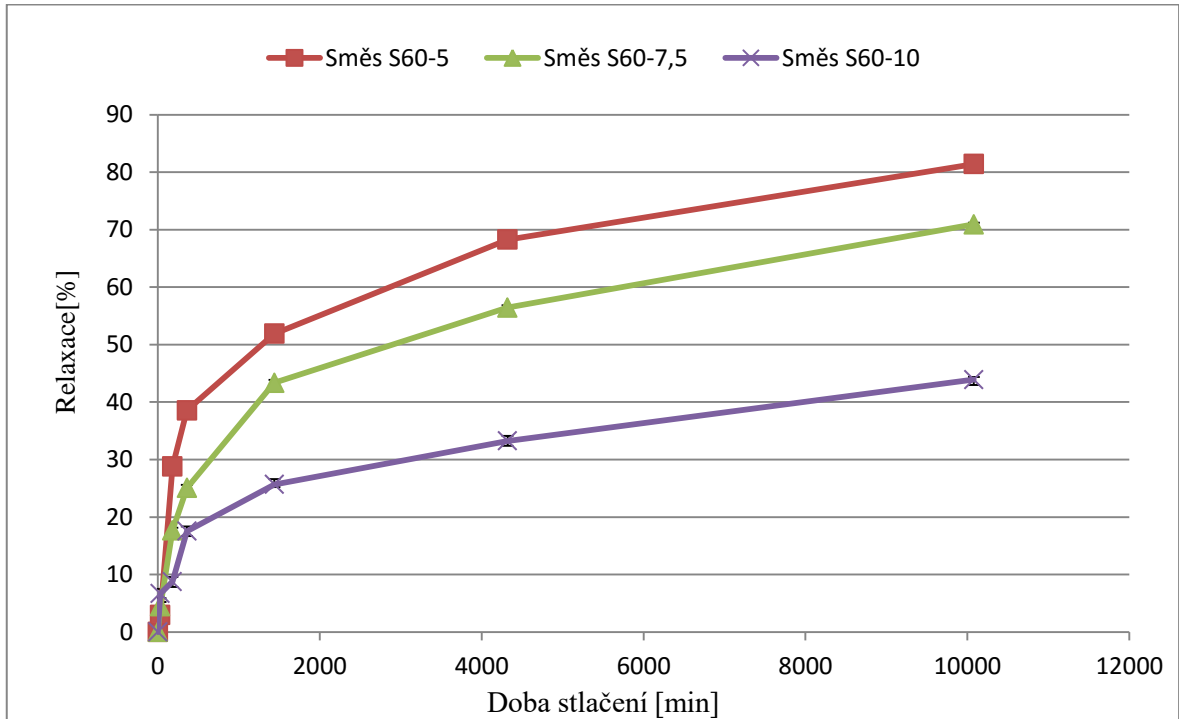
Graf 15 Závislost relaxace na čase pro rostoucí množství sazí ve směsi při 150 °C

V Graf 16 jsou porovnány různé koncentrace peroxidu při 55 °C. Při porovnání křivek směsí S60-5 a S60-10 vidíme, že větší množství peroxidu snižuje relaxaci napětí, což odpovídá i dalším provedeným zkouškám. Nesrovnalosti s trendem se vyskytly u směsi S60-7,5, opět je zde pravděpodobně chyba měření.



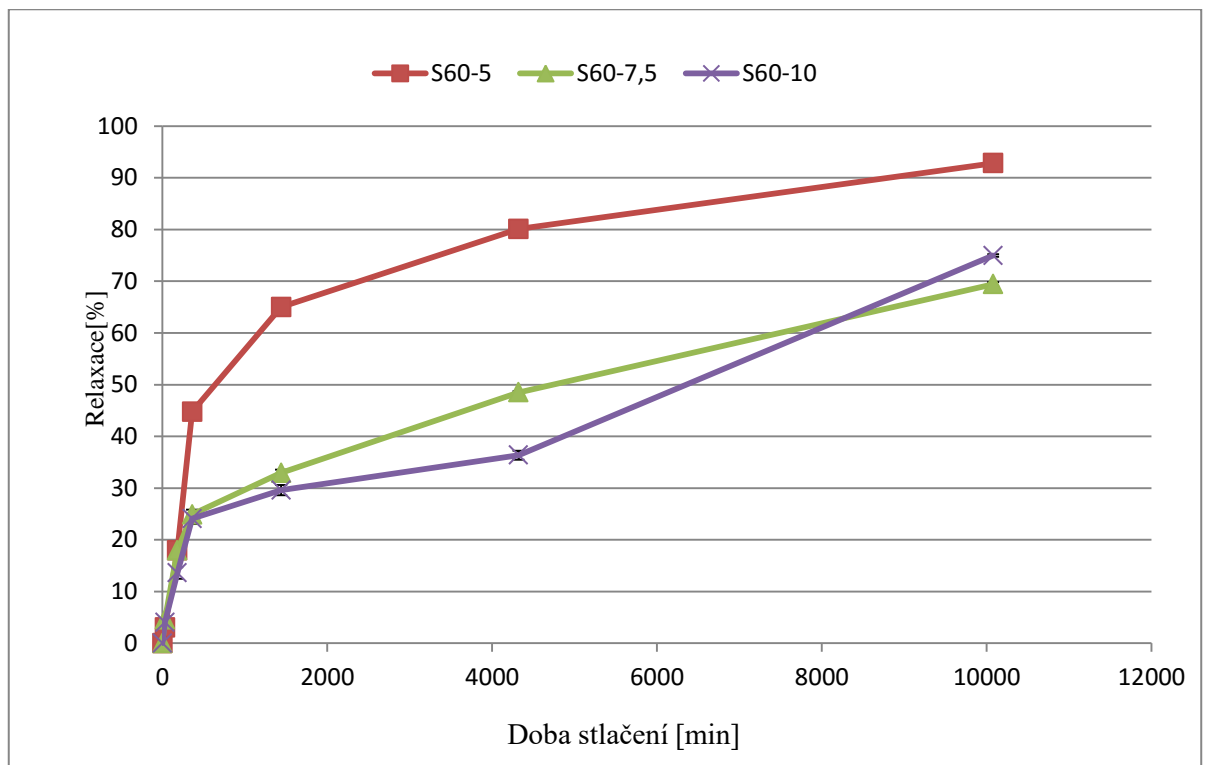
Graf 16 Závislost relaxace na čase pro rostoucí množství peroxidu ve směsi při 55 °C

Naopak plynulý nárůst relaxace v tlaku lze vidět při 100 °C, kdy nejvyšších hodnot dosáhla směs S60-5. Tedy s nejmenším podílem peroxidu. Nejmenší hodnoty dosáhla směs S60-10, kdy rozdíl mezi směsí S 60-5 byl téměř 40 %.



Graf 17 Závislost relaxace na čase pro rostoucí množství peroxidu ve směsi při 100 °C

Při vyšší teplotě i v *Graf 18* dosáhla nejvyšších hodnot směs S60-5, kdy tento materiál de-gradoval a proto jeho hodnoty dosahovaly až k 95 %.



Graf 18 Závislost relaxace na čase pro rostoucí množství peroxidu ve směsi při 150 °C

ZÁVĚR

Zvláště u těsnění je trvalá deformace a relaxace napětí důležitými sledovanými vlastnostmi. I z tohoto důvodu se předkládaná diplomová práce zabývá sledováním vybraných přísad kaučukové směsi na zmíněné vlastnosti.

Sledovanými parametry bylo množství plniva v kaučukové směsi a stupeň jejího sesíťování u směsi na bázi EPDM kaučuku. Jako plnivo byly použity saze N550 v koncentracích 30; 60 a 90 dsk. Pro sledování stupně sesíťování bylo použito 5; 7,5 a 10 dsk peroxidu.

Dle zvolených podmínek byly připraveny kaučukové směsi, z nich následně vylisovány destičky pro přípravu vzorků. U těchto vzorků se sledovaly následující zkoušky – trvalá deformace v tlaku, trvalá deformace v tahu a relaxace napětí. Zkoušení probíhalo v různých časových intervalech a při třech teplotách 55, 100 a 150 °C.

Zkouška trvalé deformace v tlaku dala následující výsledky. Množství peroxidu ve směsi má výrazný vliv na trvalou deformaci. Čím menší je množství peroxidu ve směsi, tím je trvalá deformace v čase vyšší a to pro všechny sledované teploty. Při sledování množství plniva ve směsi se už tak výrazný vliv plnění neukázal. Je zde mírný pokles trvalé deformace s vyšším množstvím plniva pro všechny teploty, a to asi o 3 %.

Zkouška trvalé deformace v tahu byla měřena pouze u teploty 100 °C. Výsledky z této zkoušky nejsou příliš prokazatelné, jelikož natahování a uvolňování přípravku se vzorky nebylo rovnoměrné. Ovšem lze zde také konstatovat, že různé množství plniva nemá příliš velký vliv na trvalou deformaci. Ale jak bylo prokázáno u zkoušky trvalé deformace v tlaku, tak i zde měl velký vliv množství peroxidu ve směsi, kdy směs s nejmenším množstvím peroxidu dosahovala nejvyšší deformace. Naopak nejnižší deformace dosahovala směs s nejvyšším podílem peroxidu.

Poslední zkouška relaxace napětí v tlaku, která se měřila na experimentálním zařízení, také naznačila minimální vliv plnění saze na relaxaci, rozdíl mezi nejvíce a nejméně plněnou směsí je 10 %, ale velký vliv na stupeň síťování směsi, stejně jako u ostatních zkoušek. To znamená, že s větším stupněm sesíťování byla relaxace napětí menší.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1.] JOHNSON, Peter S. and Burak ERMAN. Rubber processing: an introduction. 2nd ed. Cincinnati, OH: Hanser, 2001, 294 p. ISBN 34-462-1578-6.
- [2.] MARK, James E. and Burak ERMAN. Science and technology of rubber. Boston: Elsevier Academic Press, 743 p., ISBN 01-246-4786-3.
- [3.] BARLOW, Fred W. and Burak ERMAN. Rubber compounding: principles, materials, and technoloques. 2nd ed. New York: M. Dekker, 1993, 743 p., ISBN 08-247-8968-7.
- [4.] MALÁČ, J. Gumárenská Technologie [online]. Zlín, 2005.
- [5.] MLEZIVA, J. Polymery – struktura, vlastnosti a použití. Praha: Sobotáles, 1993. ISBN 80-901470-4-4.
- [6.] KUBÍK, Josef a Arnošt ZYTKA. Zkušební metody v gumárenství. 1. Vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1962, 297 s.
- [7.] ROSINA, Štefan. Gumárska technológia III. Vyd. 1. Trenčín: GC TECH, 2005, 221 s. ISBN 80-969189-1-5.
- [8.] PREKOP, Štefan. Gumárska technológia II. Vyd. 1. Trenčín: GC TECH Ing. Peter Gerši, 2003, 370 s. ISBN 80 8891485x.
- [9.] PREKOP, Štefan. Gumárska technológia I. 1 vyd. Žilina: Žilinská univerzita, 1998, 282 s. ISBN 8071004839.
- [10.] DUCHÁČEK, Vratislav. Gumárenské zpracovatelské přísady. Zlín: Česká společnost průmyslové chemie, místní pobočka Gumárenská skupina Zlín, 2008, 145 s. ISBN 978-80-02-01993-0.
- [11.] DUCHÁČEK, Vratislav. Urychlovače vulkanizace. Zlín: Česká společnost průmyslové chemie, místní pobočka Gumárenská skupina Zlín, 2013, 156 s. ISBN 978-80-02-02429-3.
- [12.] DUCHÁČEK, Vratislav. Vulkanizační činidla. Zlín: Česká společnost průmyslové chemie, místní pobočka Gumárenská skupina Zlín, 2003, 127 s. ISBN 80-02-01525-8.
- [13.] KOMÁREK, Zdeněk. Přehled výroby pryže. 1vyd. Praha: SNTL – Nakladatelství technické literatury, 1973, 326 s.

- [14.] LU, Yu. Effect of filler on the compression set, compression stress–strain behavior, and mechanical properties of polysulfide sealants. *Journal of Applied Polymer Science*. 2010, **120**(4), 2001-2007. DOI: 10.1002/app.33298.
- [15.] ČSN 62 1405 (621405) Pryž. Stanovení hustoty
- [16.] ČSN ISO 815 – 1 (621456) Pryž, vulkanizovaný nebo termoplastický elastomer Stanovení trvalé deformace v tlaku – Část 1: Při laboratorních nebo zvýšených teplotách
- [17.] ČSN 62 1452 (621452) Zkoušení pryže. Stanovení trvalé deformace v tahu
- [18.] ISO 3384-1 Rubber, vulcanized or thermoplastic – Determination of stress relaxation in compression – Part 1: Testing at constant temperature
- [19.] Materials. C.Otto Gehrckens GmbH [online]. [cit. 2016-05-19]. Dostupné z: <http://www.cog.de/index.php?id=28&L=1>
- [20.] Aeroflex [online]. [cit. 2016-05-19]. Dostupné z: http://www.aeroflex.cz/foto-ke-stazeni/soubor_43.pdf
- [21.] ORLÍK, Ivo. Gumárske chemikálie. Bratislava: Alfa, 1979. Edícia chemickej literatúry (Alfa).
- [22.] Nové baterie [online]. [cit. 2016-05-19]. Dostupné z: http://www.aldebaran.cz/bulletin/2014_26_jyr.php
- [23.] Ash, Michael Ash, Irene. (2013). *Handbook of Plastics and Rubber Additives*, Volumes 1-2 (2nd Edition). (pp. 1269). Synapse Information Resources, Inc.. Online 2016 [cit. 2016-05-19]
- [24.] International Institute of Synthetic Rubber Producers, Inc. *Iisrp* [online]. 2016 [cit. 2016-05-19]. Dostupné z: <http://iisrp.com/site/>
- [25.] DATTA, R.N.: *Rubber curing systems*, volume 12, 2002, ISBN 1-85957-326-6
- [26.] ŠPAČEK, J.: *Technologie gumárska a plastikárska II.*, Vysoké učení technické v Brně, 1980, ISBN 55-583-80
- [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.] ŠPRYC, Eduard, Vlastimil MĚŘÍNSKÝ a Josef JETEL. *Nauka o materiálu*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1965.

- [29.] Výroba průmyslových sazí z dehtárenských surovin v Československu. *Chemické listy*. 1999, **9**(93), 794-799.
- [30.] DONNET, Jean-Baptiste a Andries VOET. Carbon black: physics, chemistry, and elastomer reinforcement. New York: M. Dekker, c1976, 351 p. ISBN 08-247-6345-9
- [31.] Carbon Black manufacturing [online]. 2006 [cit. 2014-05-14]. Dostupné z: www.orionblacks.co
- [32.] JANÁČEK, Josef. Základy fyziky polymerů: Úvod do lineárního viskoelastického chování. Praha: Ústav makromolekulární chemie Československá akademie věd, 1988
- [33.] JUDSON, T. Fatigue, Stress, and Strain of Rubber Components - A Guide for Design Engineers [online]. Hanser Publishers, 2008
- [34.] CIESIELSKI, Andrew. An Introduction to Rubber Technology. 2001.
- [35.] 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.
- [36.] KUTZ a MYER. Handbook of Farm, Dairy, and Food Machinery [online]. William Andrew Publishing, 2007. ISBN 978-0-8155-1751-1
- [37.] Ward, I., M.: The Mechanical Properties of Solid polymers. Wiley 2005
- [38.] Ferry, J., D. :Viscoelastic Properties of Polymers , Willey 197
- [39.] 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
- [40.] 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.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

DSK	Díly na sto kusů kaučuku
°C	Stupeň Celsiův
Atd.	A tak dále
ČSN	Česká technická norma
Např.	Například
Tab.	Tabulka
dNm	Jednotka kroutícího momentu
R(t)	Relaxace napětí v čase
T.d.	Trvalá deformace
Min.	Minimálně
Max.	Maximálně
Obr.	Obrázek
Ot/min	Otáček za minutu.
EPDM	Etylénprolénový elastomer
Hod	Hodina.
Min	Minut.
mm	milimetr
ZnO	Oxid zinečnatý
ISO	Mezinárodní organizace pro normalizaci

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1</i> Strukturní vzorec EPM a EPDM [4.]	13
<i>Obr. 2</i> Dicumyl peroxid [25.]	14
<i>Obr. 3</i> Formy uhlíku [22.]	14
<i>Obr. 4</i> Výroba kanálových sazí [30.]	15
<i>Obr. 5</i> Výroba retortových sazí [31.]	16
<i>Obr. 6</i> Výroba termických sazí [31.]	16
<i>Obr. 7</i> Schéma zkoušky trvalé deformace v tlaku [4]	17
<i>Obr. 8</i> Typické deformační křivky polymerů v tlaku a detail měřicího tělesa [35.]	18
<i>Obr. 9</i> Schéma průběhu krípu [4]	18
<i>Obr. 10</i> Maxwellův model [38.]	19
<i>Obr. 11</i> Integrovaný hnětič POMINY FARREL BANBURY MIX	25
<i>Obr. 12</i> Dvouválec Farrel 150 × 330 mm	25
<i>Obr. 13</i> Vzorek k měření trvalé deformace v tlaku a relaxační zkoušky	29
<i>Obr. 14</i> Zkušební vzorek ve tvaru lopatky	30
<i>Obr. 15</i> Měření trvalé deformace v tlaku a) nastříknutí oleje b) umístění vzorků s vložkami c) utažení šroubů	32
<i>Obr. 16</i> Měření tloušťky vzorků pomocí tloušťkoměru	32
<i>Obr. 17</i> Měření trvalé deformace v tahu a) nanesení referenčních značek b) umístění vzorků c) natažení vzorku d) změření počáteční vzdálenosti e) vložení do sušárny f) změření po vyjmutí	43
<i>Obr. 18</i> Měření trvalé deformace v tlaku a) očištěné skličko b) a c) umístění vzorků mezi sklo a desku, kdy je vzorek namazán mazivou (MoS_2) d) a f) upevnění klíčky f) měřicí přístroj	48

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1 Vlastnosti a specifikace kaučuku EPDM – Royalene 580 HT</i>	22
<i>Tab. 2 Charakteristika oleje AP/E core 600</i>	23
<i>Tab. 3 Charakteristika sazí</i>	23
<i>Tab. 4 Charakteristika peroxidu</i>	23
<i>Tab. 5 Složení směsí</i>	24
<i>Tab. 6 Čas míchání směsí</i>	26
<i>Tab. 7 Vulkanizační parametry směsí při 170°C</i>	27
<i>Tab. 8 Hustoty naměřených směsí</i>	28
<i>Tab. 9 Výsledky měření a hodnot trvalých deformací směsi S30-10</i>	33
<i>Tab. 10 Výsledky měření a hodnot trvalých deformací směsi S60 -5</i>	34
<i>Tab. 11 Výsledky měření a hodnot trvalých deformací směsi S60 - 7,5</i>	34
<i>Tab. 12 Výsledky měření a hodnot trvalých deformací směsi S60 – 10</i>	35
<i>Tab. 13 Výsledky měření a hodnot trvalých deformací směsi S90 – 10</i>	35
<i>Tab. 14 Výsledky z měření trvalé deformace v tahu při 100 °C</i>	44
<i>Tab. 15 Výsledky měření a hodnot relaxace v tlaku při teplotě 55 °C</i>	49
<i>Tab. 16 Výsledky měření a hodnot relaxace v tlaku při teplotě 100 °C</i>	49
<i>Tab. 17 Výsledky měření a hodnot relaxace v tlaku při teplotě 150 °C</i>	50

Seznam Grafů

<i>Graf 1 Znárodnění hustoty směsi</i>	28
<i>Graf 2 Závislost trvalé deformace pro rostoucí množství sazí ve směsi při 55 °C</i>	36
<i>Graf 3 Závislost trvalé deformace pro rostoucí množství sazí ve směsi při 100 °C</i>	37
<i>Graf 4 Závislost trvalé deformace pro rostoucí množství sazí ve směsi při 150 °C</i>	38
<i>Graf 5 Závislost trvalé deformace pro rostoucí množství peroxidu ve směsi při 55 °C</i>	39
<i>Graf 6 Závislost trvalé deformace pro rostoucí množství peroxidu ve směsi při 100 °C</i>	39
<i>Graf 7 Závislost trvalé deformace pro rostoucí množství peroxidu ve směsi při 150 °C</i>	40
<i>Graf 8 Závislost trvalé deformace při různých teplotách a časech u směsi S60-5</i>	41
<i>Graf 9 Závislost trvalé deformace na čase pro rostoucí množství sazí ve směsi při 100 °C</i>	44
<i>Graf 10 Závislost trvalé deformace na čase pro rostoucí množství peroxidu ve směsi při 100 °C</i>	45
<i>Graf 11 Závislost relaxace na čase pro rostoucí množství sazí ve směsi při 55 °C</i>	50
<i>Graf 12 Závislost relaxace na čase pro rostoucí množství sazí ve směsi při 100 °C</i>	51
<i>Graf 13 Závislost relaxace na čase pro rostoucí množství sazí ve směsi při 150 °C</i>	52
<i>Graf 14 Závislost relaxace na čase pro rostoucí množství peroxidu ve směsi při 55 °C</i>	53
<i>Graf 15 Závislost relaxace na čase pro rostoucí množství peroxidu ve směsi při 100 °C</i>	54
<i>Graf 16 Závislost relaxace na čase pro rostoucí množství peroxidu ve směsi při 150 °C</i>	55