

Trvalá deformace a relaxace napětí v pryžových materiálech

Bc. Tomáš Kovaříček

Diplomová práce
2019



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2018/2019

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Tomáš Kovaříček**
Osobní číslo: **T17294**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Trvalá deformace a relaxace napětí v pryžových materiálech**

Zásady pro vypracování:

Trvalá deformace a relaxace napětí jsou zkoušky, které dávají důležité informace o materiálech, běžně vystavených trvalému působení síly, jako jsou gufera nebo o-kroužky. Trvalá deformace i relaxace napětí jsou normované zkoušky, kdy se těleso stlačí na požadovanou deformaci. V daných časech se vyhodnocují požadované parametry.

Zásady pro vypracování

- Vypracujte literární rešerši na dané téma
- Připravte kaučukové směsi o různém složení, vylisujte vzorky
- Změřte základní fyzikálně-mechanické vlastnosti
- Změřte trvalou deformaci a relaxaci napětí
- Vyhodnoťte výsledky a vyvodte závěry

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

- Dick, J.S., Annicelli, R.A.: **Rubber technology: Compounding and testing for performance**
- **Databáze univerzitní knihovny**
- **Internetové zdroje**

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Petr Zádrapa, Ph.D.
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce:

2. ledna 2019

Termín odevzdání diplomové práce:

14. května 2019

Ve Zlíně dne 18. února 2019

L.S.

doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

doc. Ing. Tomáš Sedláček, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: KOVÁŘIČEK TOMÁŠ

Obor: IP

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 obhajoby¹⁾;
- 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. 3²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ 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 § 60³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít 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

.....

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 závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělěčně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentu 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 výtisky, opisy nebo rozmnoženiny.

(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 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).

³⁾ 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 přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Tato diplomová práce je rozdělena na dvě části – teoretický přehled a praktickou část. Teoretická část se zabývá popisem viskoelastického chování kaučukových materiálů, zvláště trvalé deformace, relaxace napětí a krípu. Praktická část sleduje vliv množství vulkanizačního činidla a plniva na mechanické vlastnosti, zvláště trvalou deformaci a relaci napětí. U relaxace napětí je navíc sledován vliv dvou typů cel a je zde i statistické porovnání měření na těchto celách.

Klíčová slova: Pryž, elastomer, kaučuková směs, viskoelastická, trvalá deformace v tlaku, relaxace napětí v tlaku

ABSTRACT

The presented master thesis is concerned to evaluation of compression set and stress relaxation of rubber materials. In the theoretical background, the short overview into viscoelasticity behaviour of rubber is described. Practical part mainly deals about the evaluation of compression set and stress relaxation of various rubber compounds. They differ in the amount of curing agent and concentration of filler.

Keywords: Rubber, elastomer, rubber compound, viscoelasticity, permanent set, compression stress relaxation

Poděkování

Na úvod bych chtěl poděkovat vedoucímu mé bakalářské práce Ing. Petru Zádrapovi, Ph.D., za vedení a nespočetné rady při měření i zpracování této práce, dále mé rodině a přítelkyni za trpělivost po dobu celého studia a v neposlední řadě všem ostatním spolužákům a kamarádům, kteří mi jakkoliv pomohli, nebo mě jakkoliv podporovali.

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

OBSAH

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČÁST	10
1 POLYMERY A JEJICH VLASTNOSTI	11
2 VLASTNOSTI PRYŽOVÝCH VÝROBKŮ	13
2.1 VSKOELASTICITA	13
2.1.1 Modely popisující viskoelasticitu.....	14
2.2 TRVALÁ DEFORMACE	15
2.2.1 Složky trvalé deformace	15
2.2.2 Faktory ovlivňující trvalou deformaci	16
2.3 RELAXACE NAPĚTÍ	18
2.3.1 Složky relaxace napětí	18
2.3.2 Faktory ovlivňující relaxaci napětí.....	19
2.4 KRÍP	24
2.4.1 Faktory ovlivňující kríp	25
2.5 DALŠÍ MECHANICKÉ VLASTNOSTI.....	28
2.5.1 Faktory ovlivňující mechanické vlastnosti	29
II PRAKTICKÁ ČÁST	37
3 CÍLE PRÁCE	38
4 POUŽITÉ MATERIÁLY, PŘÍPRAVA SMĚSÍ A VZORKŮ	39
4.1 POUŽITÉ MATERIÁLY	39
4.2 PŘÍPRAVA SMĚSÍ A VZORKŮ	41
5 METODIKA	44
5.1 VULKANIZAČNÍ KŘIVKA	44
5.2 MECHANICKÉ VLASTNOSTI – TVRDOST, ODRAZOVÁ PRUŽNOST PODLE SCHOBA A TAHOVÉ VLASTNOSTI	45
5.3 MĚŘENÍ TRVALÉ DEFORMACE V TLAKU	47
5.4 MĚŘENÍ RELAXACE NAPĚTÍ V TLAKU.....	47
6 VÝSLEDKY A DISKUZE	49
6.1 VULKANIZAČNÍ KŘIVKY	49
6.2 MECHANICKÉ VLASTNOSTI	51
6.3 TRVALÁ DEFORMACE V TLAKU	52
6.4 RELAXACE NAPĚTÍ V TLAKU	58
ZÁVĚR	68
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	70
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	76
SEZNAM OBRÁZKŮ	80
SEZNAM TABULEK	84

ÚVOD

Polymer je látka obsahující ve svých molekulách mnoho opakujících se jednotek (merů) spojených kovalentními vazbami. Pokud je merů více druhů, potom se jedná o kopolymer. Kaučuky, potažmo pryže (po vulkanizaci = zesíťování), jsou podskupinou polymerů. Jedná se o amorfní (ko)polymery, které mají své použití nad teplotou skelného přechodu, což znamená, že nejsou křehké. V drtivé většině případů jsou zesíťovány, čímž jsou zlepšeny jejich mechanické vlastnosti. Ty jsou dále zlepšeny použitím různých plniv a jiné vlastnosti jsou zlepšovány použitím dalších přísad. Takto vznikají kaučukové směsi. Jako hlavní přednost pryží bývá označována jejich elasticita, což je schopnost vrátit se téměř okamžitě do původního stavu z deformace až o několik set procent. Z pryží jsou potom složeny hlavně části pneumatik, hadice, části bot, různé tlumicí prvky apod. [1]

Trvalá deformace a relaxace napětí v tlaku jsou veličiny klíčové pro různé těsnění, tlumiče apod. Trvalá deformace nám popisuje, jak se daný výrobek dokáže vrátit do svého původního tvaru po odstranění zatížení. Relaxace napětí je snížení napětí v materiálu s dobou konstantního namáhání. Použijme příklad těsnění v okně – veličina relaxace napětí je klíčová v případě, že je okno zavřeno. Po otevření okna je naopak nejdůležitější veličina trvalá deformace. Pokud jedna z nich bude příliš velká, těsnění přestane fungovat a selže. [2–4]

Tato práce bude zaměřena na porovnávání trvalé deformace a relaxace napětí pro různé složení směsí, konkrétně v závislosti na obsahu plniva (sazí) a vulkanizačního činidla (peroxidu).

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYMERY A JEJICH VLASTNOSTI

Jak již bylo naznačeno v úvodu do této práce, polymery jsou na rozdíl od například vody nebo metanolu velké molekuly (makromolekuly). Vznikají chemickými reakcemi, které se obecně označují jako polymerace. Tyto reakce se rozdělují podle svých mechanismů na radikálové polymerace, polyadice, polykondenzace a další – toto také je první možnost dělení polymerů. Dalším způsobem dělení polymerů je na semikrystalické a amorfní podle toho, jestli tvoří krystality. Semikrystalické polymery mají částečně organizovanou strukturu do krystalické fáze tzv. lamel, které jsou obkloповány amorfni fází, zatímco řetězce amorfni polymerů jsou orientovány náhodně. Pokud zmiňujeme termín „polymerní řetězec“, dostáváme k dělení polymerů podle tvaru řetězce na:

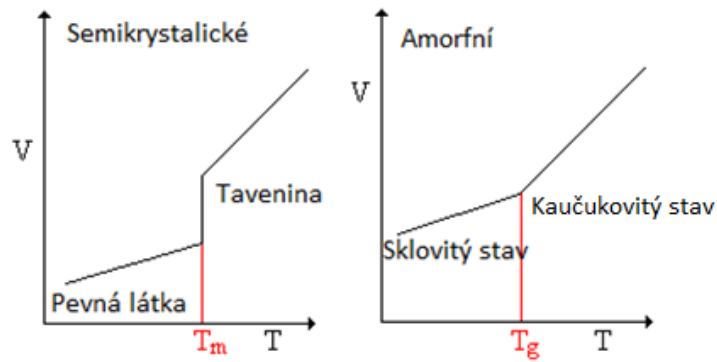
- 1) lineární
- 2) rozvětvené
- 3) zesíťované [5]

Z hlediska vlastností polymerů je nejdůležitější dělení na:

- 1) termoplasty
- 2) reaktoplasty
- 3) elastomery [5]

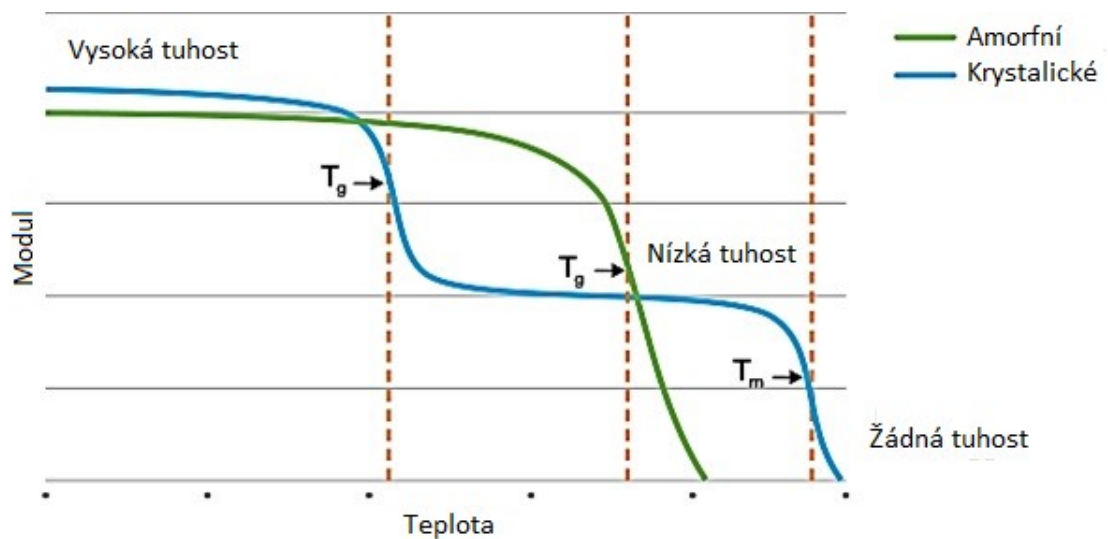
Jedná se totiž o rozdělení právě na základě charakteristických vlastností a teplotního chování. Termoplasty mohou být pomocí teploty roztaveny a po ochlazení opět ztuhnou a získají nový tvar (podle formy). Naopak reaktoplasty a elastomery při zahřátí zesíťují a znovu roztaveny být nemohou. Rozdíl mezi nimi je poté ten, že zatímco reaktoplasty jsou nepoddajné, tak elastomery jsou pružné (elastické), což je dáno vytvořením trojrozměrné sítě a její hustotou. [5]

Rozdíl v teplotním chování semikrystalického a amorfniho polymeru můžeme vidět na obrázku 1. Jsou zde zmíněny 2 nejdůležitější teploty polymerních materiálů – teplota skelného přechodu T_g a teplota tání T_m (u amorfni polymerů je T_m nahrazena T_f teplotou tečení, u reaktoplastů a elastomerů T_m chybí úplně). Semikrystalické termoplasty mají většinou T_g hodně nízkou, a tak se využívají mezi T_g a T_m . Amorfni termoplasty jsou stejně jako reaktoplasty používány pod T_g . Elastomery jsou jediné amorfni polymery, které jsou používány nad T_g . [5]



Obrázek 1: Grafy závislosti objemu polymeru na teplotě pro semikrystalické (vlevo) a amorfni (vpravo) polymery [6]

Odlišnosti v mechanickém chování a jeho závislost na teplotě pro polymerní materiály jsou zobrazeny na obrázku 2. Se zvyšující se teplotou se snižují modul a tvrdost, naopak se zvyšují odrazová pružnost a prodloužení. [5]



Obrázek 2: Závislost mechanických vlastností reprezentovaných modulem na teplotě pro amorfni a krystalické polymery [7]

2 VLASTNOSTI PRYŽOVÝCH VÝROBKŮ

Namáhání pryžových výrobků se dá obecně rozdělit podle několika hledisek, např. na statické a dynamické, v tahu a v tlaku apod.

Deformace v tahu pryžových výrobků se od jiných materiálů značně liší. Pryžové výrobky mohou dosáhnout prodloužení až o několik set procent. Hlavním rysem tzv. tahové křivky, tedy závislosti napětí v materiálu na jeho prodloužení, je její nelinearita. [2]

Obdobně při zatížení v tlaku se pryže deformují a jen výjimečně se plně navrací do původních rozměrů. Nicméně opět je zde značný rozdíl oproti ostatním materiálům. Znovu je zde možná deformace při stlačení mnohem vyšší a materiál se nechová lineárně. [8]

2.1 Viskoelastická

Silové deformace dokonale pružných (elastických) těles nejsou trvalé, ale plně vratné. Aproximují se chováním pružiny. Existuje u nich lineární závislost mezi napětím a deformací (Hookeův zákon – viz Rovnice (1)):

$$\sigma = E * \varepsilon, \quad (1)$$

kde σ je napětí, ε je poměrná deformace a E je Youngův modul pružnosti. [9]

Opakem jsou tělesa viskózní. Pokud deformujeme tato tělesa, deformace jsou plně nevratné a energie užitá na deformaci se uloží do těles jako část jejich vnitřních energií. Tyto deformace se aproximují chováním pístu a popisuje je Newtonův zákon (viz Rovnice (2)):

$$F = N * \frac{dL}{dt}, \quad (2)$$

kde F je síla, N je Newtonův koeficient (úzce souvisí s viskozitou), L je deformace a t je čas. [9]

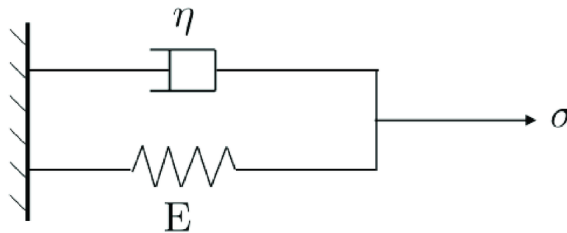
Pryže mají část od těles viskózních a část od těles elastických, jsou to tělesa viskoelastická. Právě jejich viskoelastická je důvodem, proč se pryžové (obecně polymerní) výrobky tolik odlišují od jiných, např. kovových, materiálů. Viskoelastická tělesa jsou popisována různými modely. [9]

Díky viskoelasticitě pozorujeme u pryže tři zajímavé časové závislosti:

1. Trvalá deformace měří zotavení po odstranění napětí (deformace) po určitém čase
2. Relaxace napětí udává pokles napětí v čase za konstantní deformace
3. Kríp měří růst deformace v čase za konstantní síly [10]

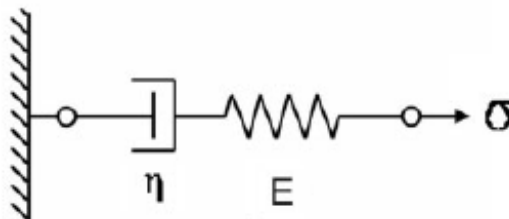
2.1.1 Modely popisující viskoelasticitu

Prvním z nich je Voigtův model. Jedná se o paralelně zapojené Hookeovo a Newtonovo těleso, tedy pružinu a píst. Deformace je společná a deformující síla je rovna součtu sil obou těles. Schéma Voigtova modelu s přiřazenými příslušnými veličinami k jednotlivým částem tělesa je na obrázku 3. [9]



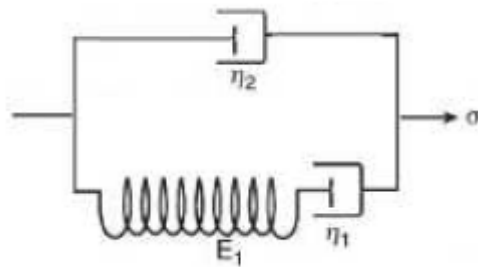
Obrázek 3: Schéma namáhání tělesa popsaného Voigtovým modelem [11]

Další možností je Maxwellův model. V tomto případě jsou ideální mechanická tělesa zapojena sériově. Deformující síla je pro obě části tělesa stejná a deformace je rovna součtu obou částí. Maxwellův model i s veličinami jednotlivých částí tělesa je zobrazen na obrázku 4. [9]



Obrázek 4: Schéma namáhání tělesa popsaného Maxwellovým modelem [12]

Je-li sériově přidán k Maxwellovu modelu ještě jeden píst, vzniká tříparametrový model, který slouží k popisu relaxačních vlastností zesíťovaných polymerů, tedy i pryží. Tento model můžeme vidět na obrázku 5. [13]



Obrázek 5: Schéma tříparametrového modelu pro zesíťované polymery [13]

Existuje i řada dalších modelů, které zahrnují další proměnné. Jednou z hlavních je vliv setrvačných sil. Ty se ale více uplatňují jen u vyšších frekvencí namáhání a u dlouhých objektů (např. tyčí). [9]

2.2 Trvalá deformace

Trvalá deformace je deformace, která zůstane po uvolnění předtím zatíženého vzorku. Toto měření získává informaci o schopnosti pryže navrátit se po stlačení (nebo natažení) do původního tvaru (rozměru). Spočítá se podle vzorce:

$$TD = \frac{t_0 - t_r}{t_0 - t_s} * 100, \quad (3)$$

kde t_0 je původní výška vzorku před stlačení, t_r je výška, na kterou se vzorek navrátí po uvolnění zatížení a t_s je výška, na kterou je vzorek stlačován. Stlačení je většinou o 25 % původní výšky vzorku, trvalá deformace je většinou měřena po 30 minutách od uvolnění zatížení vzorku. Uvádí se v procentech s tím, že nejlepší je 0 %, což znamená, že se vzorek kompletně navrátí do původního tvaru a rozměru, naopak nejhorší 100 %, což znamená, že vzorek zůstal stlačený i po odstranění deformace. [4]

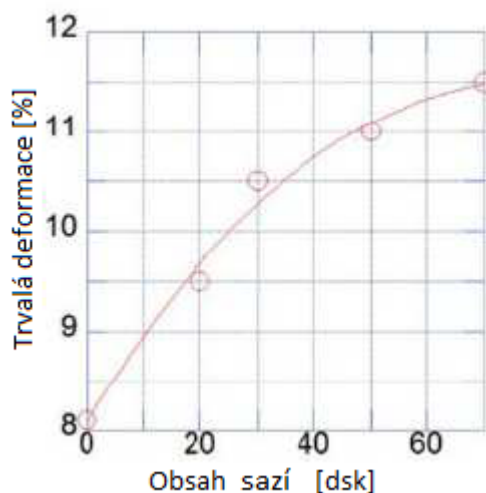
2.2.1 Složky trvalé deformace

Trvalá deformace se skládá ze dvou složek: fyzikální a chemické. Fyzikální je vratná část. Spočívá v neschopnosti navrácení do původního stavu za nízké teploty. Po ohřátí vzorku na teplotu, při které byl stlačován, dojde k navrácení do původního rozměru. [14]

Chemická složka trvalé deformace je nevratná (trvalá). Jedná se o vytváření nových vazeb mezi řetězci elastomeru. [15]

2.2.2 Faktory ovlivňující trvalou deformaci

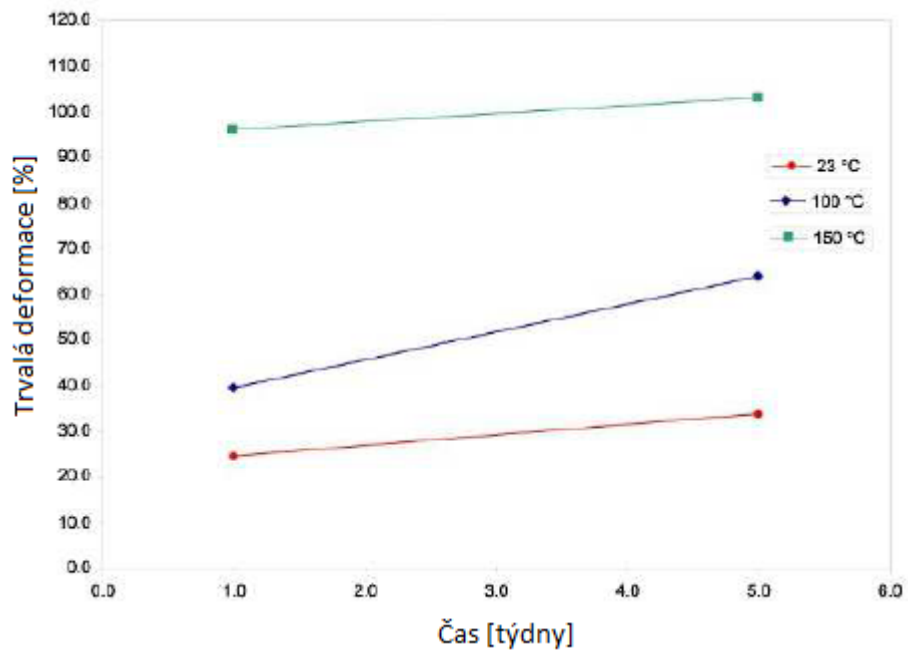
S rostoucím obsahem plniv ve směsi se trvalá deformace zvyšuje podobně, jako to můžeme vidět na obrázku 6, ve kterém byla naměřena data pro sazemi plněné NBR (akrylonitril-butadienové) směsi. Tato skutečnost ale byla potvrzena i pro kaučuky NR (přírodní) a SBR (styren-butadienový), stejně jako plniva siliku, jíly a montmorillonit, který je dokonce ze všech zkoušených plniv nejhorší. Vysvětluje se to tím, že částice plniva brání elastickému navrácení řetězce do původní polohy. [16]



Obrázek 6: Graf závislosti trvalé deformace na obsahu sazí ve směsi s matricí NBR [16]

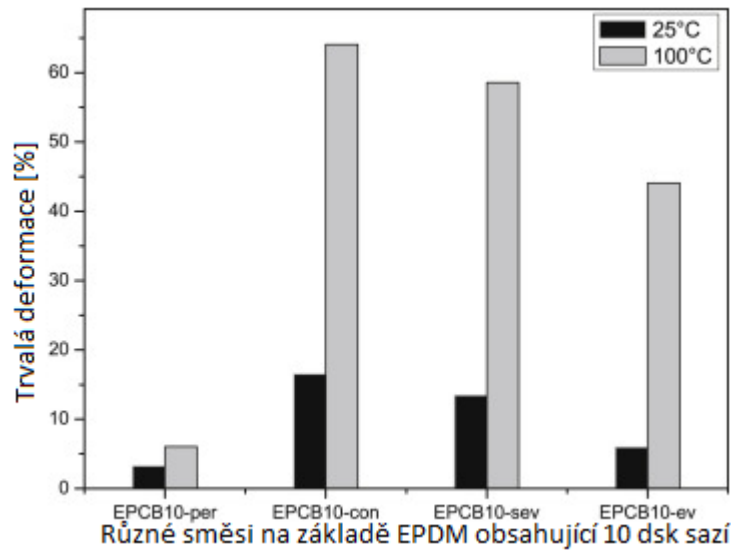
V jiném výzkumu bylo zjištěno, že směsi na základě NR obsahující 5 dsk (dílů na sto dílů kaučuku) sazí s proměnlivým obsahem fullerenů vykazují opačnou závislost, tedy že s rostoucím množstvím fullerenů (od 0,065 do 0,75 dsk) ve směsi trvalá deformace klesá. [17]

Trvalá deformace závisí také na teplotě zkoušky. Obecně platí, že trvalá deformace roste s rostoucí teplotou. Tuto závislost pozorujeme na obrázku 7. [18]



Obrázek 7: Graf závislosti trvalé deformace na čase při různých teplotách zkoušky [18]

Vulkanizační systém samozřejmě také ovlivňuje trvalou deformaci směsi. Při použití peroxidického vulkanizačního systému je dosahováno výrazných zlepšení (tedy zmenšení) trvalé deformace, což dokládá obrázek 8. Směsi obsahovaly 100 dsk EPDM (etylen-propylen-dienového kaučuku) a 10 dsk sazí, proto EPCB10. Směs EPCB10-per (úplně vlevo) jako jediná obsahuje peroxidický vulkanizační systém, další tři směsi obsahují síru (směrem doprava se obsah síry zmenšuje). [19]



Obrázek 8: Sloupcový graf popisující závislost trvalé deformace na vulkanizačním systému [19]

2.3 Relaxace napětí

V případech některých aplikací (např. těsnění) je důležité, jak se výrobek chová, právě když je zatěžován. Přesně tuto vlastnost popisuje veličina relaxace napětí. Je to vlastně změna síly (napětí) při konstantní deformaci (obvykle 25 %). [10]

Relaxace napětí se spočítá podle vzorce:

$$R = \frac{\sigma_0 - \sigma_t}{\sigma_0} * 100, \quad (4)$$

kde σ_0 je původní napětí a σ_t je napětí v čase t . [13]

Obdobně lze ale spočítat také tak, že jsou místo napětí dosazeny síly:

$$R = \frac{F_0 - F_t}{F_0} * 100, \quad (5)$$

kde F_0 je původní síla a F_t je síla v čase t . [10]

2.3.1 Složky relaxace napětí

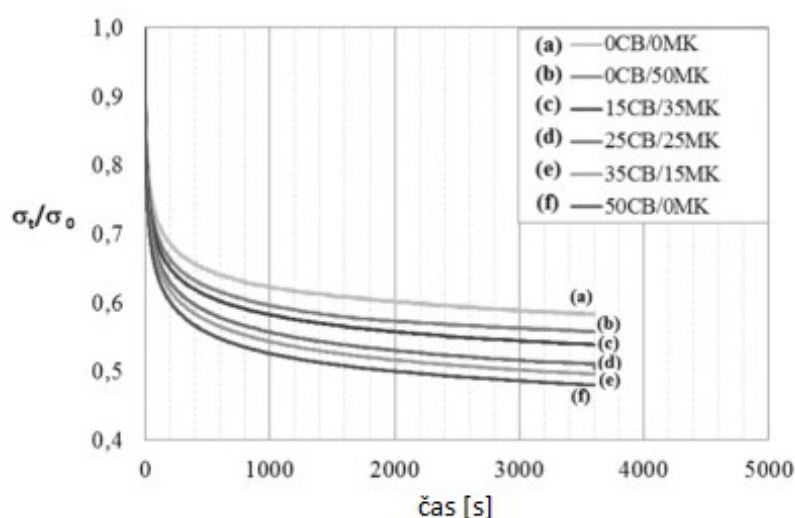
Stejně jako trvalá deformace se i relaxace napětí skládá z fyzikální a chemické složky. Rozdíl je ale v tom, že fyzikální relaxace napětí není závislá na teplotě. Souvisí totiž s přeskupováním sítě a plniv kvůli tlaku (nebo tahu). Fyzikální složka s časem klesá. Chemická složka relaxace napětí má mnohem větší vliv než fyzikální a ještě se zvětšuje s časem a vyšší

teplotou. Souvisí s chemickými procesy, hlavně pokračujícím síťováním a degradačními mechanismy. Chemická relaxace napětí je stejně jako u trvalé deformace nevratná. [4]

2.3.2 Faktory ovlivňující relaxaci napětí

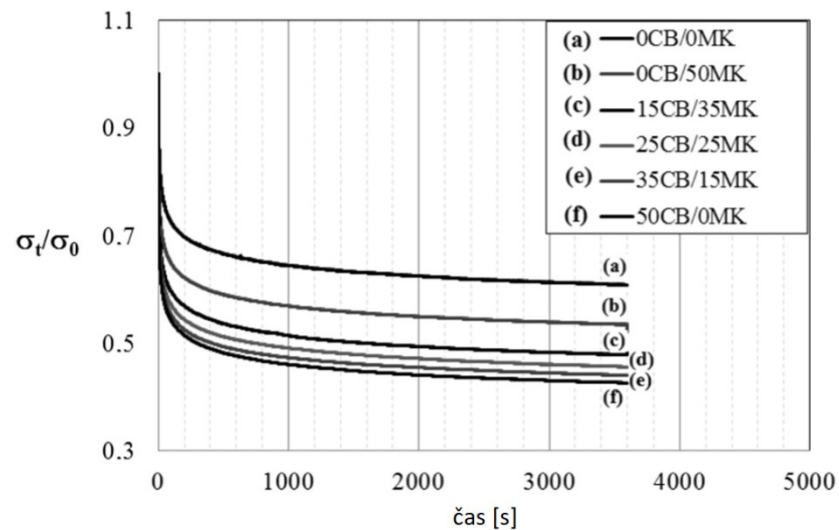
Obecně lze říct, že saze zhoršují (tedy zvětšují) trvalou deformaci. [20]

V jednom z výzkumů věnovanému této problematice bylo zjištěno, že při použití do směsi na základě NR saze s velkými částicemi zhoršují relaxaci napětí v tlaku více než jiné zkoušené plnivo – metakaolin. V obrázku 9 můžeme pozorovat průběh relaxace napětí při stlačení vzorků o 10 %. [21]



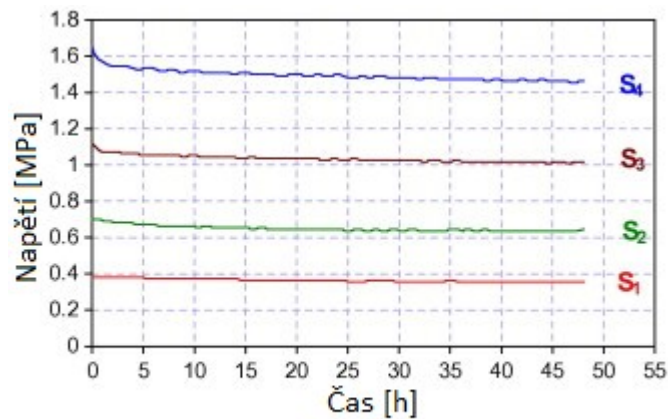
Obrázek 9: Graf závislosti poměru napětí v tlaku v daném čase k původnímu napětí na čase pro různé složení směsí (v pravém horním rohu legenda – jednotky dsk, CB = saze, MK = metakaolin) [21]

Dále byla v tomto výzkumu porovnávána relaxace napětí v tlaku a v tahu. Bylo zjištěno, že pro stejné směsi se jedná o téměř stejné křivky (viz obrázky 9 a 10). Rozdíl byl v tom, že křivky v obrázku 10 byly naměřeny při prodloužení o 100 %. [21]

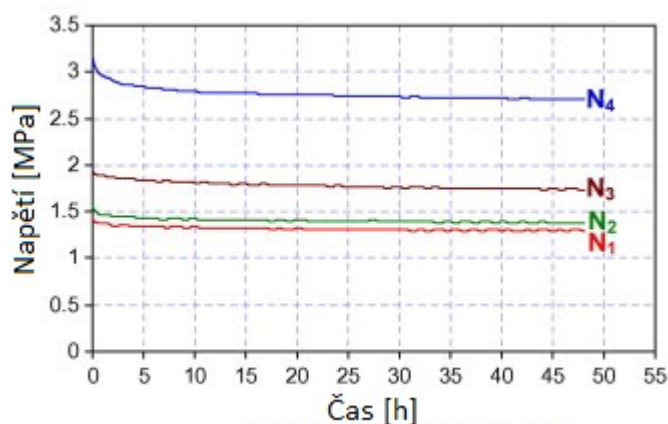


Obrázek 10: Graf závislosti poměru napětí v tahu v daném čase k původnímu napětí na čase pro různé složení směsí (v pravém horním rohu legenda – jednotky dsk, CB = saze, MK = metakaolin) [21]

V dalším článku byly porovnávány směsi na základě SBR a NBR, které obsahovaly plnivo saze N550. Bylo zjištěno, že s rostoucím obsahem sazí ve směsi rostla relaxace napětí. Toto tvrzení dokládají grafy z obrázku 11. [22]



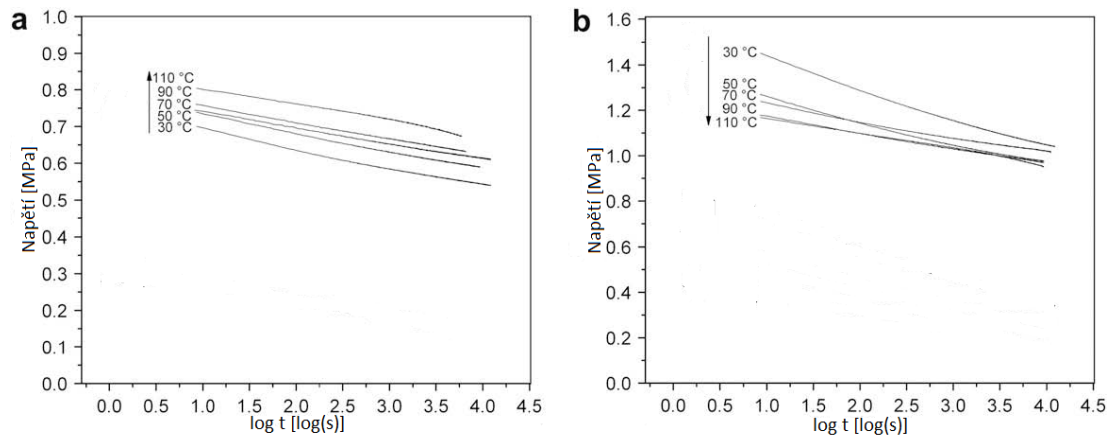
(a) Směsi na základě SBR



(b) Směsi na základě NBR

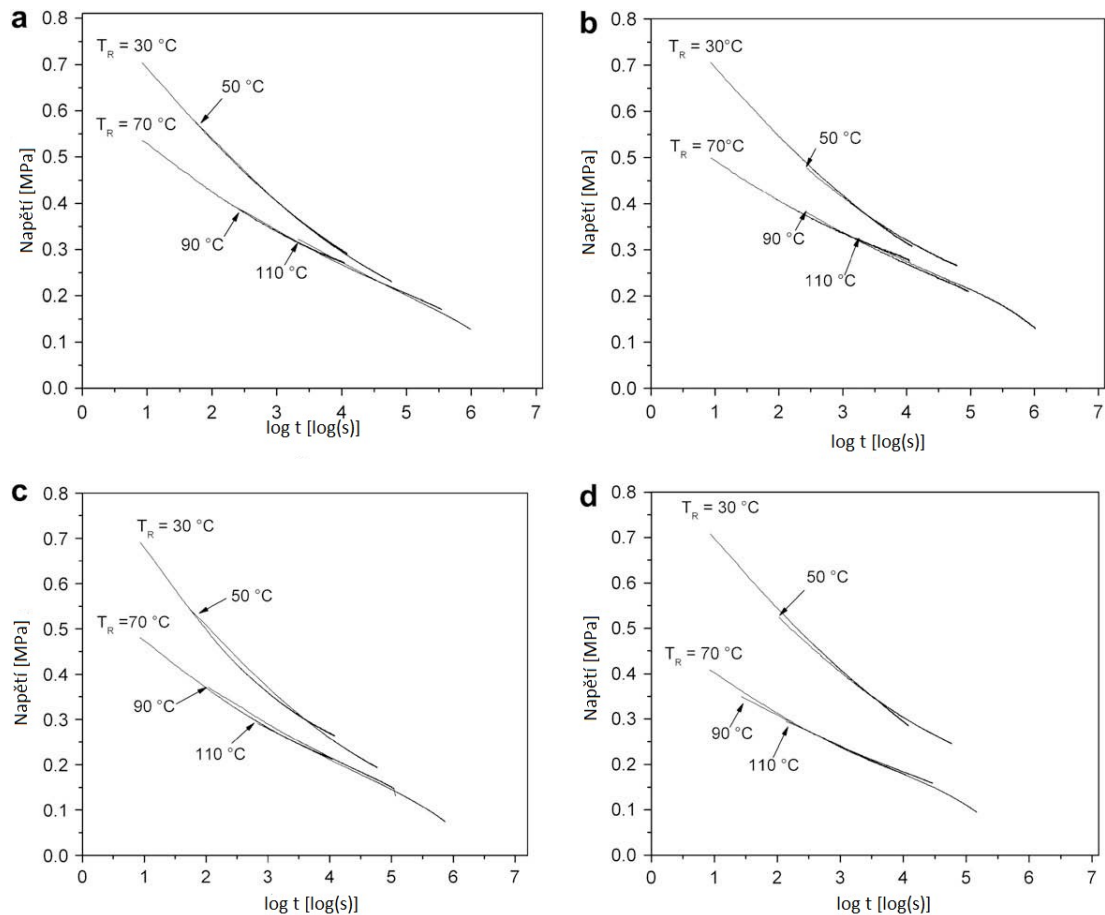
Obrázek 11: Grafy závislosti napětí na čase pro směsi na základě SBR (a) a NBR (b) s různým obsahem sazí (1 – 20 dsk, 2 – 30 dsk, 3 – 50 dsk a 4 – 70 dsk) [22]

Zajímavostí je článek posuzující vliv disperze plniva (konkrétně sazí EC600 od firmy Azko Nobel) na relaxaci napětí. Nejdříve byly v článku porovnány dvě směsi s matricí hydrogenovaného NBR (HNBR), jedna plněná, druhá neplněná. Byla zkoumána také závislost na teplotě a bylo zjištěno, že u neplněné směsi relaxace napětí nezávisí na teplotě, což je dokázáno tím, že sklon křivek je podobný, takže kdyby se počítala relaxace napětí (na ose y je pouze napětí) podle rovnice (4), tak vzniknou takřka totožné závislosti. K tomu bylo navíc zjištěno, že při vyšší teplotě byla směs tužší. Plněná směs dosahovala vyšších napětí než neplněná a s rostoucí teplotou se napětí snižovala. Relaxace napětí u plněné směsi klesala s rostoucí teplotou. Křivky zobrazené v obrázcích 12 a 13 mohou vypadat poněkud zkresleně, protože na ose x je logaritmus času. [23]



Obrázek 12: Grafy závislosti napětí na logaritmu času pro neplněné (a) a plněné (b) směsi s matricí HNBR [23]

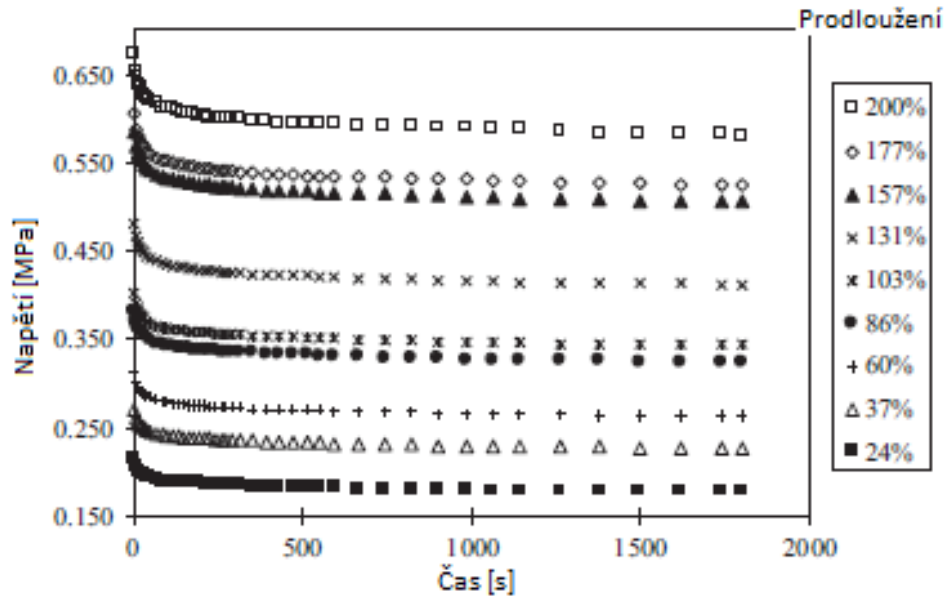
Poté už se výzkum ubíral právě k získání závislosti relaxace napětí na disperzi sazí. Byly namíchány 4 směsi s disperzemi 79 %, 91 %, 95 % a 97 %. Překvapivě to ale nemělo valný vliv na relaxační chování, což můžeme vidět na obrázcích 13 a – d. Křivky pro jednotlivé směsi a stejné teploty jsou podobné. [23]



Obrázek 13: Grafy závislosti napětí na logaritmu času pro stejně plněné směsi na základě HNBR s různými disperzemi sazí (a-79 %, b-91 %, c-95 % a d-97 %) [23]

V jiné studii bylo zjištěno, že relaxace napětí u směsi s maticí EPDM není závislá na historii namáhání. [24]

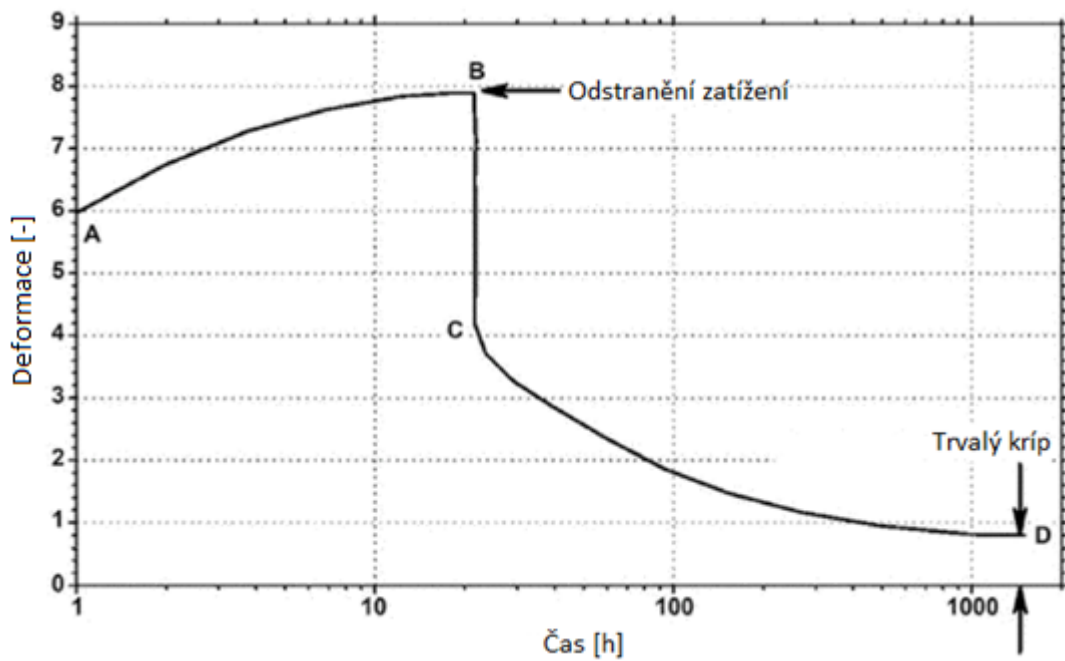
Dalším parametrem, u kterého bylo dokázáno, že je na něm relaxace napětí nezávislá, je míra deformace. Toto bylo testováno na neplněné směsi na základě NR při deformacích od 24 do 200 %. Křivky z tohoto článku se nachází na obrázku 14. Můžeme zde vidět, že i když celkově hodnota deformace roste, stejný tvar křivky ukazuje podobnou změnu relaxace napětí. [25]



Obrázek 14: Graf závislosti napětí na čase pro neplněnou směs s maticí NR pro různé prodloužení [25]

2.4 Kríp

Kríp je časově závislá změna deformace za předpokladu, že na těleso působí konstantní síla (napětí). Často bývá zaměňován s trvalou deformací. Rozdíl mezi nimi je ten, že kríp je zbývající prodloužení (nebo stlačení) po aplikaci konstantní síly, zatímco trvalá deformace je zbývající deformace po aplikaci konstantní deformace. Grafický průběh krípu je ukázán na obrázku 15. [26]



Obrázek 15: Graf závislosti deformace na čase ukazující kríp [26]

Na křivce jsou body ABCD, pomocí kterých je popsán průběh křivky. Mezi body A a B je těleso namáháno, v bodě B je poté zatížení odstraněno. Mezi body B a C dochází k elastickému zotavení, mezi body C a D poté k viskóznímu zotavení. [26]

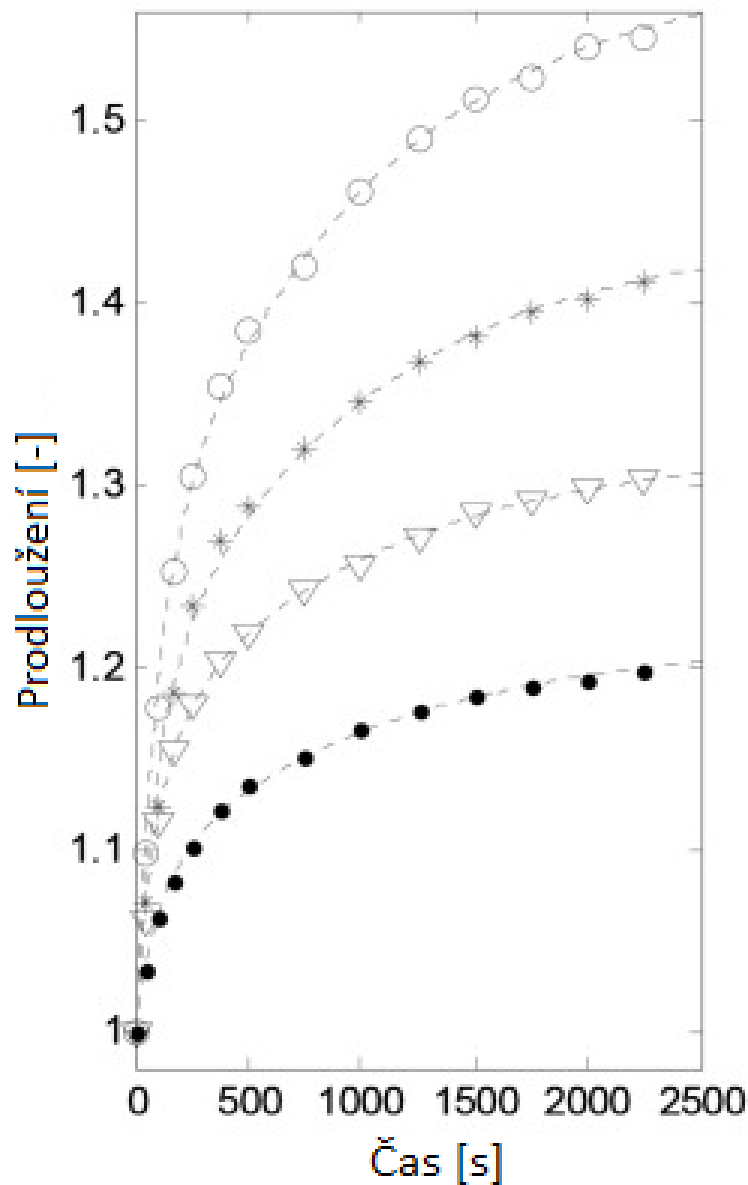
Kríp může být spočítán, podobně jako trvalá deformace, podle rovnice:

$$\varepsilon(t) = \frac{100(X_t - X_0)}{X_0}, \quad (6)$$

kde $\varepsilon(t)$ je časově závislá deformace, X_t je rozměr tělesa v daném čase a X_0 je původní rozměr tělesa. [27]

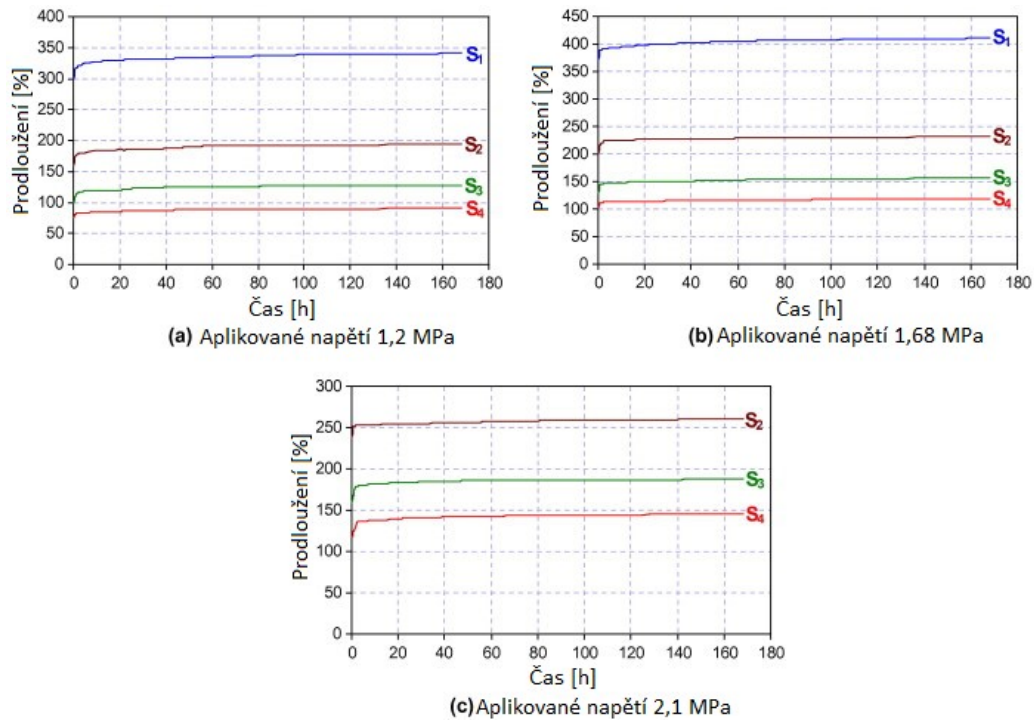
2.4.1 Faktory ovlivňující kríp

Samozřejmě hlavním faktorem ovlivňující kríp je aplikovaná síla (aplikované napětí). Potvrzeno to bylo výzkumem směsi na základě silikonového kaučuku, která byla plněna uhlíkovými nanotrubičkami. Při zvyšujícím se napětí aplikovaném na vzorek byl kríp větší, což dokládá graf z obrázku 16. [28]

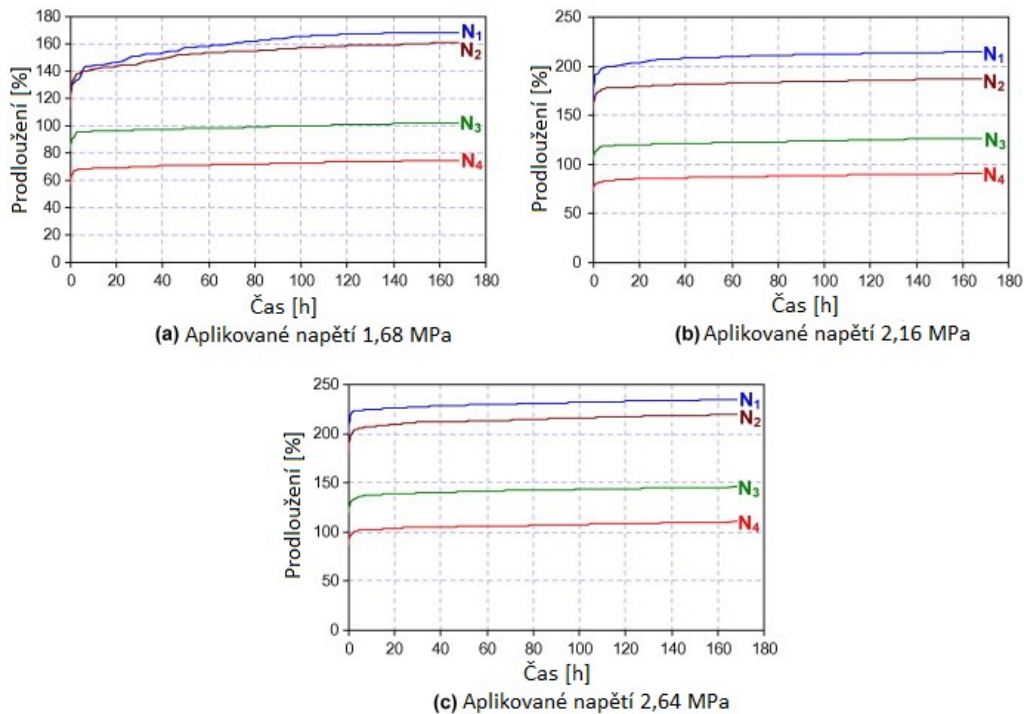


Obrázek 16: Závislost prodloužení na čase pro různé zatížení vzorků (odspodu 0,01; 0,03; 0,05 a 0,07 MPa) [28]

V jiném článku byl zkoumán vliv množství sazí N550 ve směsi na základě SBR nebo NBR na kríp v tahu. Bylo zjištěno, že s rostoucím obsahem sazí ve směsích rostla odolnost vůči krípu. Dále bylo potvrzeno, že kríp roste s rostoucím aplikovaným napětím. Lze také porovnat mezi sebou směsi na základech obou kaučuků. Z toho vyplývá zjištění, že směsi s matricí SBR jsou odolnější krípu než směsi s matricí NBR. Grafy jsou zobrazeny na obrázcích 17 a 18. [22]



Obrázek 17: Grafy závislosti prodloužení na čase pro různá aplikovaná napětí pro směsi s matricí SBR s různým obsahem sazí N550 (S_1 – 20 dsk, S_2 – 30 dsk, S_3 – 50 dsk, S_4 – 70 dsk) [22]



Obrázek 18: Grafy závislosti prodloužení na čase pro různá aplikovaná napětí pro směsi s matricí NBR s různým obsahem sazí N550 (N_1 – 20 dsk, N_2 – 30 dsk, N_3 – 50 dsk, N_4 – 70 dsk) [22]

2.5 Další mechanické vlastnosti

Kromě již zmíněných vlastností, které se u pryžových výrobků objevují zejména kvůli viskoelasticitě, se samozřejmě měří i další mechanické vlastnosti. Mezi základní vlastnosti zkoumané na pryžových výrobcích se řadí zejména tvrdost, odrazová pružnost a vlastnosti v tahu. Těmto se také bude věnovat tato kapitola. [29]

Když je do povrchu tuhého tělesa vtlačován hrot, vzniká otisk. U kovových nebo jiných materiálů vzniká trvalá deformace, a tak může být tvrdost měřena po odstranění zatížení. Tak tomu ale není u pryžových materiálů, u kterých se po odstranění zatížení otisk ztrácí, a proto je nutné deformaci povrchu měřit během vtlačování. Tvrdost neboli odolnost proti vtlačování závisí na modulu pružnosti a rozměrech těles zkušebního i vtlačovaného.

Existují tři možnosti aplikace síly při měření tvrdosti:

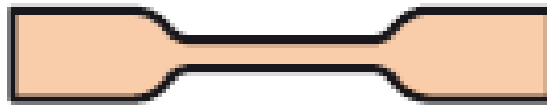
- 1) Je aplikována konstantní síla a je vyhodnocována hloubka otisku.
- 2) Je měřena aplikovaná proměnlivá síla tak, aby hloubka otisku byla konstantní.
- 3) Je měřen odpor pružiny, který má za následek změnu vnikající síly v závislosti na hloubce otisku. [30],[29]

Odrazová pružnost je schopnost materiálu vracet mechanickou energii při rázové deformaci. Díky své rychlosti a jednoduchosti je zkouška odrazové pružnosti často využívána ke kontrole gumárenských směsí. Spočívá ve spuštění kyvadlového kladiva z předepsané výšky na vzorek a následném odrazu od něj. Odrazová pružnost v procentech se poté spočítá jako poměr výšek po odrazu (h_r) a před spuštěním (h_0):

$$OP = \frac{h_r}{h_0} * 100 \quad (7)$$

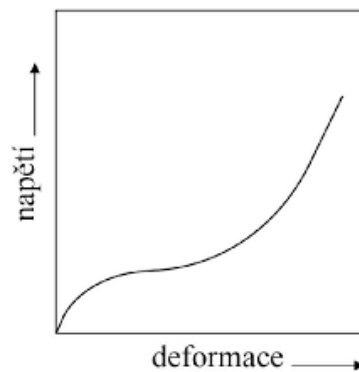
Odrazová pružnost vyjadřuje poměr energie vrácené k energii kladiva při nárazu. Dále také popisuje míru elasticity materiálu. Existují dvě metody měření odrazové pružnosti, a to podle Schoba a podle Lüpkeho. Příliš se neliší, výhodou Lüpkeho metody je možnost měření za snížené nebo zvýšené teploty. [31]

Společně se dvěma již zmiňovanými zkouškami se tahová zkouška řadí k základním zkouškám sloužícím ke zhodnocení mechanických vlastností, a to i přesto že namáhání čistě v tahu je v praxi spíše výjimkou. Je to dané tím, že existuje celá řada různých velikostí vzorků, podmínek zatěžování a upínacích čelistí. Na obrázku 19 je znázorněn tvar tělísek pro měření tahových vlastností pro pryže. [27]



Obrázek 19: Tvar tělíka pro měření tahových vlastností pryží a elastomerů [27]

Pro pryže, ale třeba i různé druhy PVC (polyvinylchloridu), je typický průběh tahové křivky ve tvaru písmene S (viz Obrázek 20). Ve srovnání s termoplasty a reaktoplasty pryže dosahují mnohem vyšší prodloužení (až 1000 %), ale nižší pevnost. [27]



Obrázek 20: Příklad tahové křivky pro pryže [32]

Nejdůležitější veličiny získávané z této zkoušky jsou síla potřebná k přetržení vzorku a také prodloužení při přetržení vzorku. Síla přepočítaná na plochu průřezu vzorku před měřením (viz Rovnice (8)) se poté nazývá pevnost v tahu. [33]

$$\sigma = \frac{F}{A_0} [27] \quad (8)$$

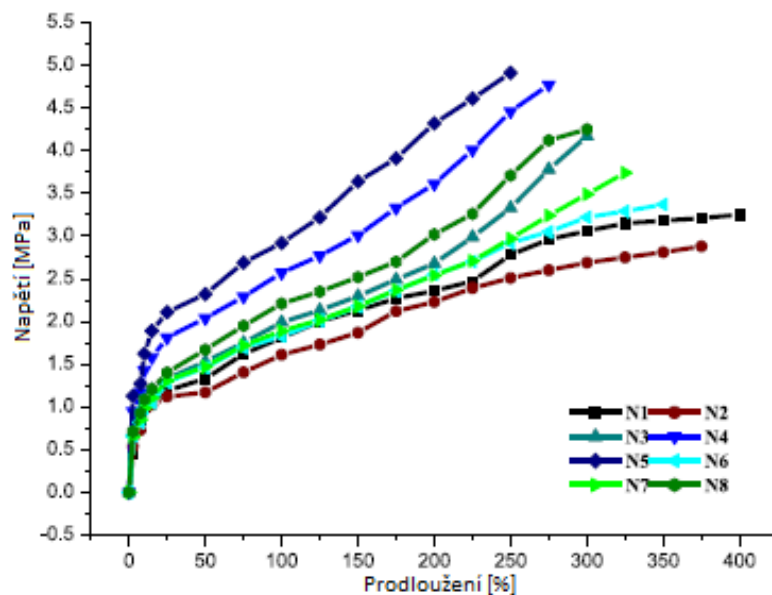
2.5.1 Faktory ovlivňující mechanické vlastnosti

Obecně lze říct, že s vyšším obsahem ztužujících plniv se zvyšuje tvrdost. Závislost odrazové pružnosti na množství plniva ve směsi je opačná než u tvrdosti, tudíž se zvyšujícím se množstvím ztužujícího plniva ve směsi odrazová pružnost klesá. I u tahových vlastností je zde zřejmá závislost na obsahu ztužujících plniv ve směsi. S jejich rostoucím obsahem roste pevnost v tahu, ale klesá prodloužení při přetržení. Nejčastěji používaná ztužující plniva jsou saze a silika. [10]

Saze částice velké 10 – 250 nm, které jsou z 95 – 99 % složeny z čistého uhlíku. U plniv je důležitý jejich specifický povrch, což znamená, jaký povrch má jeden gram materiálu. U sazí se tato veličina pohybuje od 7 do 770 $\frac{m^2}{g}$. [34]

Částice siliky jsou sráženy kyselinou sírovou z tzv. vodního skla (křemičitanu sodného). Díky tomuto procesu lze u siliky dobře kontrolovat klíčové vlastnosti tohoto plniva, což jsou specifický povrch, strukturu a hustotu silanolových skupin. V případě, že jsou částice siliky a sazí s podobnou strukturou a stejným specifickým povrchem, tak částice sazí lépe interagují s řetězci kaučuku. To lze zlepšit přidáním vazebných činidel. Obecně u všech plniv, takže i u sazí a siliky, je velmi důležité, jak jsou zamíchány v kaučukové směsi. [35]

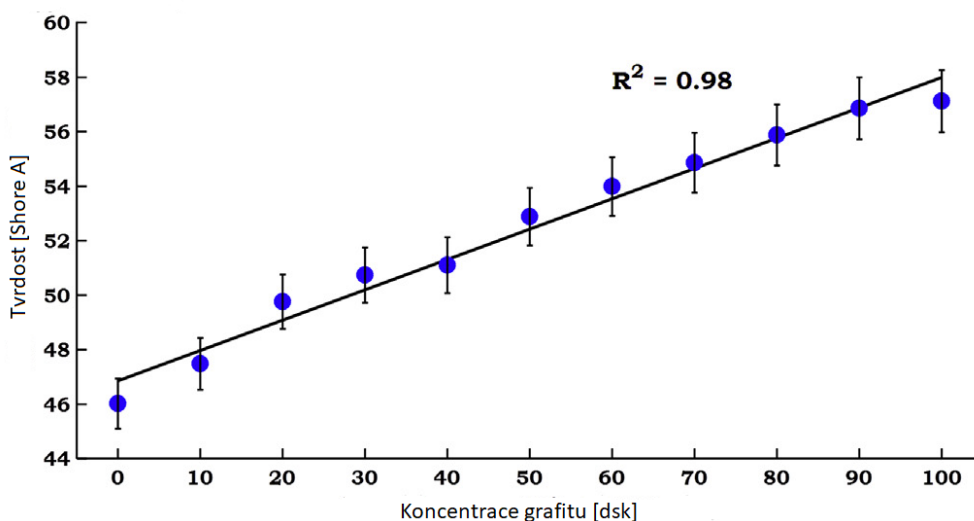
Samozřejmě jsou stále zkoumány další látky, které by se daly použít jako plniva do kaučukových směsí. Jednou z nich je polyesteramidosulfon (PEAS). Bylo zkoumáno jeho použití do směsí na základě NBR s případným použitím 8 dsk recyklovaného přírodního kaučuku. Bylo zjištěno, že při jeho použití od 0 do 6 dsk se s jeho zvyšujícím obsahem tvrdost směsi zvyšuje od 69 do 78 ShA (62 – 72 ShA při použití 8 dsk recyklátu přírodního kaučuku). Toto plnivo ovlivňuje i tahové vlastnosti. Bylo dokázáno, že jeho vyšší obsah snižuje prodloužení při přetržení a naopak zvyšuje pevnost v tahu (viz Obrázek 21). [36]



Obrázek 21: Tahové křivky pro směsi s matricí NBR s různým obsahem recyklátu NR a plniva PEAS (N1, N3, N4 a N5 jsou

bez recyklátu a postupně obsahují 0; 1,5; 3 a 6 dsk PEAS, obdobně jako N2, N6, N7 a N8, ale ty mají navíc 8 dsk NBR nahrazeny recyklátem NR) [36]

Další látkou, která byla v poslední době zkoumána pro možnost použití jako plnivo, byl grafit. Při jeho použití do směsi na základě přírodního kaučuku se tvrdost zvyšovala téměř lineárně, jak je ukázáno v obrázku 22. [37]



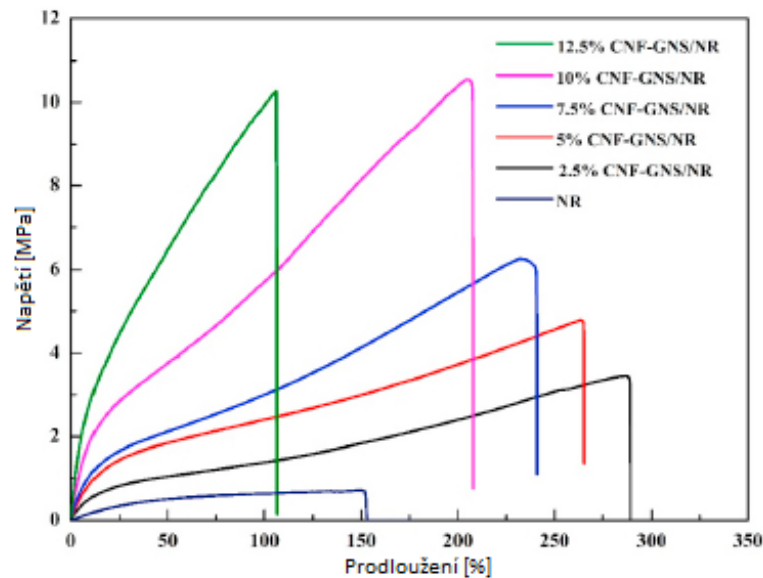
Obrázek 22: Graf závislosti tvrdosti na koncentraci grafitu ve směsi s matricí přírodního kaučuku [37]

Grafit použitý jako plnivo ovlivňuje i tahové vlastnosti, s jeho rostoucím množstvím ve směsi roste pevnost v tahu a klesá prodloužení při přetržení. [37]

V jiné studii byl zkoumán metakaolin. Když je ve směsích na základě přírodního kaučuku část sazí nahrazena metakaolinem, dojde ke zvýšení odrazové pružnosti. Metakaolin tedy není ztužující plnivo. [21]

Dalším zajímavým plnivem jsou fullerény. Jelikož se jedná o poměrně drahé plnivo, tak se podobně jako již zmíněný metakaolin míchají se sazemi. Na rozdíl od metakaolinu je ale potřeba mnohem méně fullerenu. Konkrétně bylo ve směsi s matricí NR použito pouze od 0,065 do 0,75 dsk fullerenu. S rostoucím obsahem fullerenu ve směsi rostla odrazová pružnost. [17]

Dalším nově zkoušeným plnivem je směs celulózových nanofibril (CNF) a grafenu (GNS). Tato směs byla zkoušena ve směsích na základě přírodního kaučuku. Ve všech směsích bylo 5 % CNF a od 2,5 do 12,5 % GNS. S rostoucím obsahem plniva ve směsi roste pevnost v tahu a klesá prodloužení při přetržení, jak můžeme vidět v obrázku 23. [38]

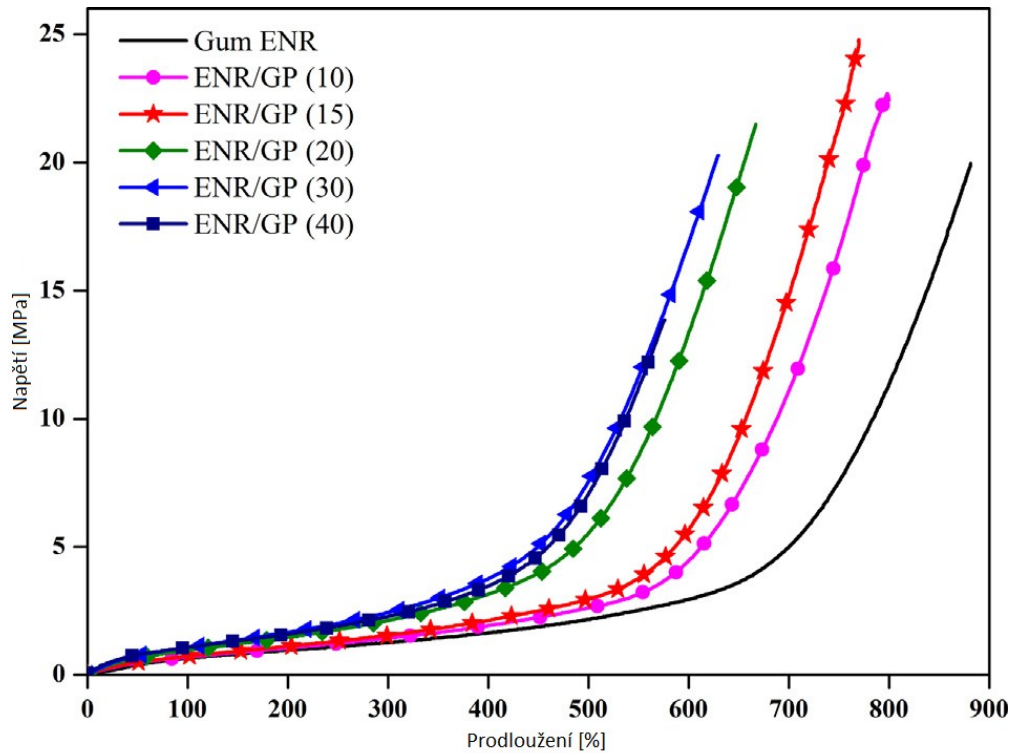


Obrázek 23: Tahové křivky směsí s matricí přírodního kaučuku s obsahem 5 % CNF a s různým obsahem GNS (NR je směs bez plniva) [38]

Zajímavostí může být výstup článku, který zkoumal vliv množství keratinu ve směsi na základě NBR na její tvrdost. Bylo zjištěno, že přidáním keratinu se mírně zvýší tvrdost, což může být zajímavé zejména pro recyklaci odpadu z kožedělného průmyslu. [39]

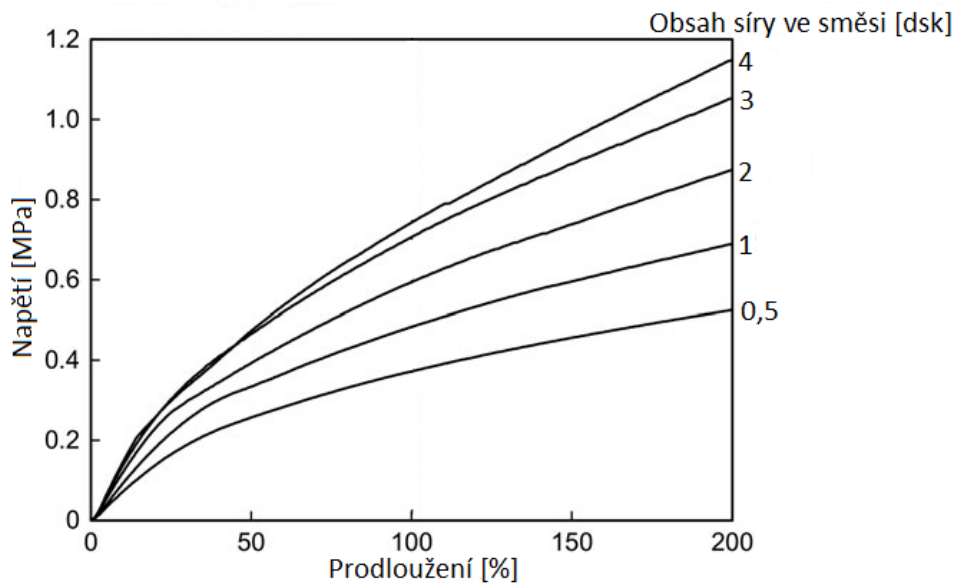
Další recyklát, který může být použit jako plnivo, je lignin, který by mohl být těžen z odpadního dřeva. Bylo zde použito od 0 do 40 dsk ligninu a s jeho zvyšujícím se množstvím ve směsi s matricí NR tvrdost i odrazová pružnost klesaly. [40]

Naopak odpadní popílek z elektráren (GP) je ztužující plnivo. Jeho zvyšující se obsah (od 0 do 40 dsk) ve směsi na základě epoxidovaného přírodního kaučuku (ENR) zvyšuje tvrdost směsi (od 29 do 42 ShA). Prodloužení při přetržení klesá se zvyšujícím se obsahem popílku ve směsi. Co se týče pevnosti v tahu, tak ta je maximální už při 15 dsk popílku ve směsi, poté znovu klesá. Grafy jsou zobrazeny v obrázku 24. [41]



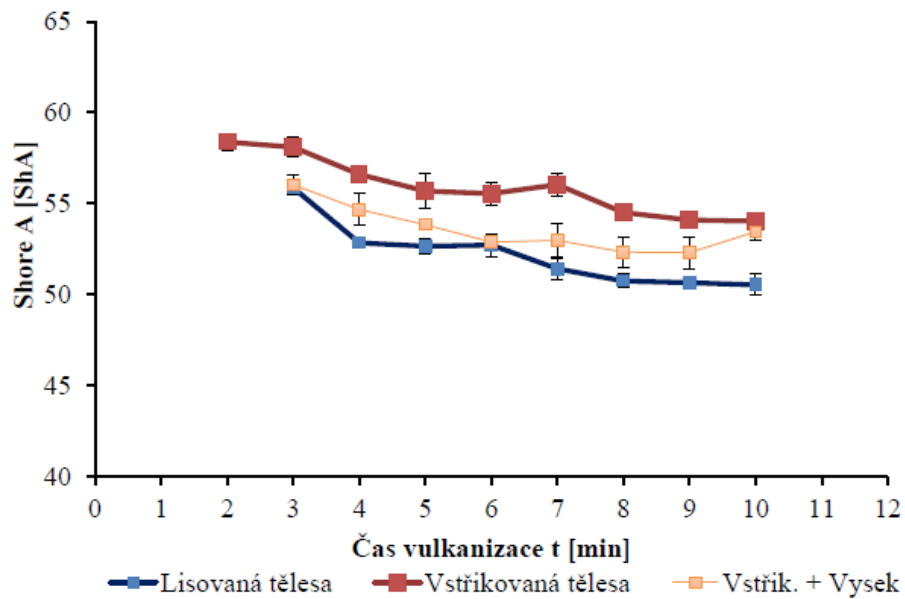
Obrázek 24: Tahová křivka, tedy závislost napětí na prodloužení, pro směsi ENR s různým obsahem odpadního popílku [41]

Kromě různorodých plniv jdou mechanické vlastnosti ovlivnit i množstvím vulkanizačního činidla ve směsi. Například u směsí na základě polyisoprenu (IR) se zvyšujícím se obsahem síry, která je zde použita jako vulkanizační činidlo, ve směsi se zvyšuje pevnost v tahu a snižuje prodloužení při přetržení (viz Obrázek 25). [42]

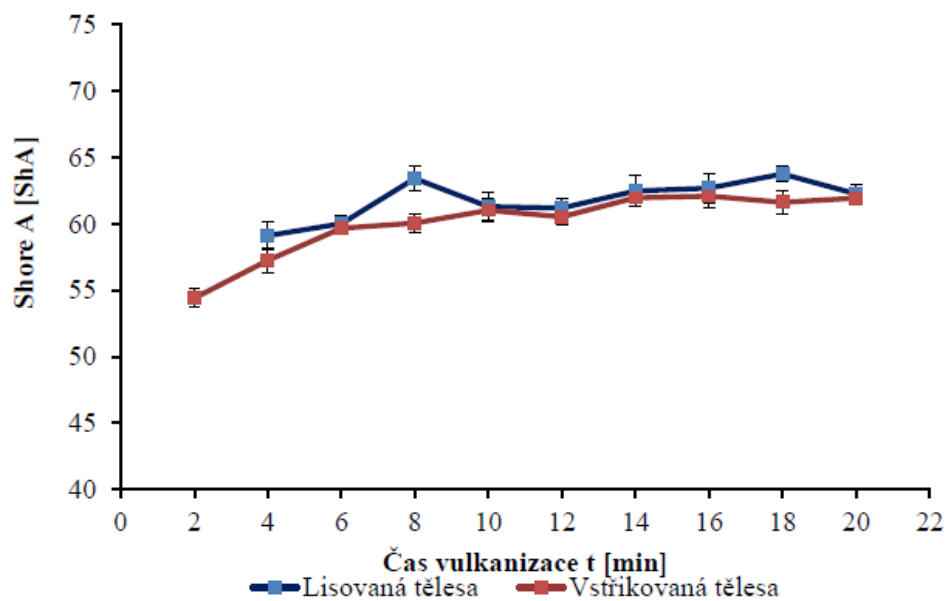


Obrázek 25: Tahové křivky v závislosti na množství síry ve směsi (křivky nebyly měřeny až do přetržení, protože v článku byl zjišťován jen modul při 100 % prodloužení) [42]

Dalším parametrem, který ovlivňuje tvrdost, je délka vulkanizace. Bylo zjištěno, že u směsi obsahující přírodní kaučuk (64 dsk NR + 36 dsk BR – butadienového kaučuku) s rostoucí dobou vulkanizace tvrdost klesá, zatímco u směsi na základě EPDM, tedy syntetického kaučuku, tvrdost s rostoucí dobou vulkanizace roste. Byly zde ještě porovnávány různé způsoby výroby, konkrétně vstřikování a lisování, ale rozdíly mezi vzorky byly malé (do 5 %). Všechny zjištěné skutečnosti můžeme pozorovat v obrázcích 26 a 27. [43]

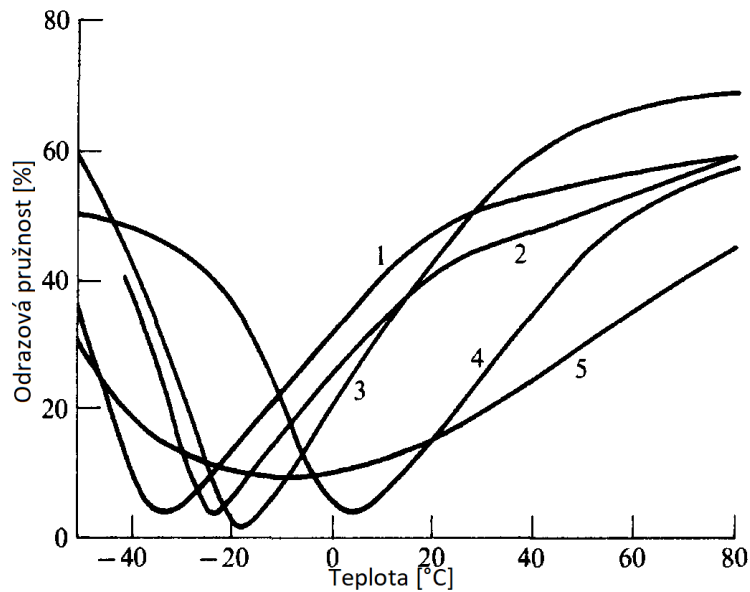


Obrázek 26: Graf závislosti tvrdosti Shore A na době vulkanizace pro směs obsahující přírodní kaučuk [43]



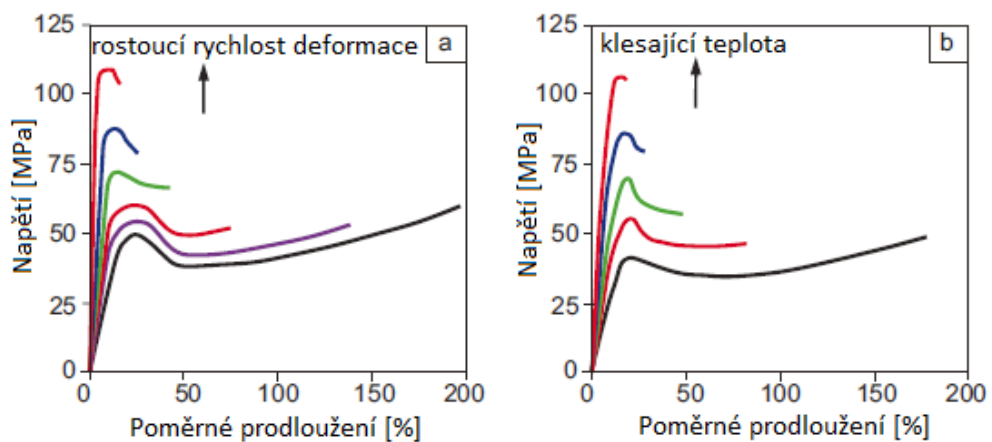
Obrázek 27: Graf závislosti tvrdosti Shore A na době vulkanizace pro směs s matricí EPDM [43]

Odrasová pružnost závisí i na teplotě. Zajímavé je, že teplotní závislost odrazové pružnosti vykazuje minimum, což můžeme pozorovat na obrázku 28. Souvisí to s T_g a změnami v materiálu při přechodu nad nebo pod tuto teplotu. Minima těchto křivek se nachází přibližně 30 °C nad T_g . [44]



Obrázek 28: Graf závislosti odrazové pružnosti na teplotě pro různé materiály (1 – NR, 2 – SBR, 3 – CR – chloroprenový kaučuk, 4 – NBR, 5 – IIR – isobutylen-isoprenový kaučuk, tzv. butyl kaučuk) [44]

Kromě odrazové pružnosti záleží i další mechanické vlastnosti, tedy i ty tahové, na teplotě. U tahové zkoušky se navíc přidává závislost na rychlosti deformace. S rostoucí rychlostí deformace roste pevnost v tahu, ale klesá prodloužení při přetržení. S rostoucí teplotou klesá pevnost v tahu a roste prodloužení při přetržení. Tyto dvě závislosti jdou tedy proti sobě a jsou zobrazeny na obrázku 29. [27]



Obrázek 29: Grafy závislosti tahové křivky na rychlosti deformace (a) a na teplotě (b) [27]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

3 CÍLE PRÁCE

Cílem této diplomové práce je vypracovat literární rešerši na téma viskoelastické chování kaučukových materiálů, zvláště trvalou deformaci, relaxaci napětí a kríp a popsat nejnovější poznatky z této oblasti.

Cílem praktické části je:

- připravit kaučukové směsi o různém složení (množství vulkanizačního činidla, množství plniva) a nachystat pryžové vzorky pro následující měření.
- změřit základní mechanické vlastnosti – tahovou zkoušku, tvrdost, odrazovou pružnost.
- změřit trvalou deformaci a relaxaci napětí. Relaxace napětí bude měřena dvěma rozdílnými typy cel. Jedna cela využívá stlačení měřeného vzorku na konstantní deformaci, zatímco druhá cela stačení na konstantní sílu.
- statistické vyhodnocení měření na dvou různých typech cely.

4 POUŽITÉ MATERIÁLY, PŘÍPRAVA SMĚSÍ A VZORKŮ

4.1 Použité materiály

V následující kapitole jsou charakterizovány jednotlivé suroviny, použité pro přípravu kaučukových směsí.

Jako kaučukový materiál byl vybrán EPDM z důvodu hlavního zaměření této práce, a to studia trvalé deformace a relaxace napětí, protože výrobky z EPDM kaučuku se běžně vystavují tomuto typu namáhání. Jako vulkanizační činidlo byl vybrán peroxid, který je více tepelně odolný a běžnější v daných aplikacích. Jako plnivo byly použity saze také z důvodu běžných aplikačních podmínek. Následují další suroviny potřebné k vytvoření kaučukové směsi, jako jsou antioxidanty, zpracovatelské přísady atd. Jednotlivé složky jsou více popsány v následujících odstavcích.

EPDM kaučuk Royalene 580 HT má výbornou odolnost proti tepelnému stárnutí, obzvláště když je jako vulkanizační činidlo použit peroxid, dobře se zpracovává a vyniká odolností proti povětrnostním vlivům. Proto se používá například v automotive, mechanicky namáhaných výrobcích nebo ve směsích s butylkaučuky pro duše automobilů nebo kol. Viskozita kaučuku je 60 ML (1+4) 100 °C, E/P (etylen/propylen) poměr 53/47, obsah etylidennorbornenu 2,7 hm. % a hustota 0,86 g/cm³. [45]

EP G 5567 je EPDM kaučuk nastavený 75 dsk parafinického oleje. To způsobuje, že má menší viskozitu než Royalene 580 HT (46 ML (1+4) 125 °C), další vlastnosti jsou následující: E/P poměr 66/34, obsah etylidennorbornenu 5,1 hm. % a hustota 0,87 g/cm³. [46]

Oxid zinečnatý (ZnO) je nehořlavý bílý prášek. Jeho CAS identifikační číslo je 1314-13-2. Je toxický pro vodní organizmy, pro člověka ale příliš nebezpečný není. V kaučukové směsi běžně slouží jako aktivátor vulkanizace. [47]

Stearan zinečnatý je taktéž bílý prášek. Jeho CAS je 91051-01-3. Stejně jako ZnO také není pro člověka moc nebezpečný. [48]

Oxid a stearan zinečnaté jsou aktivátory vulkanizace. To jsou látky, které zvyšují účinnost síťování, tedy i množství příčných vazeb mezi makromolekulárními řetězci kaučuku. Mezi nejčastěji používanými se řadí kromě obou zmíněných ještě jiné oxidy dvoumocných kovů, organické vyšší mastné kyseliny a vícefunkční monomery. [49]

Antioxidant TMQ je ve formě hnědých granulí. Je zařazován pod CAS číslem 26870-96-1. Je rozpustný ve vodě a navíc hořlavý, úměrně tomu musí být skladován. Nezpůsobuje žádné obtíže člověku, jiným živočichům, ani přírodě. [50]

Kyslík nijak drasticky kaučuky nedegraduje, což se ovšem zhoršuje s působením tepla (termooxidace). A protože při míchání kaučukových směsí se dosahuje vysokých teplot, stejně jako později při vulkanizaci, je třeba kaučukové směsi proti působení kyslíku stabilizovat. Antioxidanty mohou buď zabraňovat vzniku autooxidační reakce, nebo mohou tuto reakci přerušovat. Mezi tyto látky se řadí fenolické sloučeniny, sloučeniny obsahující síru, fosfor, aminosloučeniny atd. [51]

Saze N772 jsou samozřejmě černý prášek. V CAS databázi se nacházejí pod číslem 1333-86-4. Jsou mírně hořlavé a lidem mohou při opakovaném vdechování způsobit chronické problémy dýchací soustavy. Prášek se dostává do plic a zanáší je. [52]

Saze byly původně užívány jako černý pigment, ale s rozšířením gumárenských výroby a zároveň s objevem, že saze zlepšují mechanické i elektrické vlastnosti, začalo jejich používání coby plniv. Saze ovlivňují pevnost v tahu, tažnost, nasákavost atd. Saze jsou klasifikovány podle třech hledisek, velikosti agregátů (primárních částic), aglomerátů a podle toho, jestli zpomalují vulkanizaci, nebo ne. U velikostí agregátů je číslování nasnadě. Čím menší číslo, tím menší částice (od 1 => 11 – 12 nm do 9 => 201 – 500 nm). Obdobně je to u velikostí aglomerátů, čím větší číslo, tím se primární částice snadněji spojují v aglomeráty (a proto vznikají větší aglomeráty). Když saze zpomalují vulkanizaci, označují se jako S (z anglického slow = pomalý), jinak se označí jako N (z anglického normal). [34]

Parafinický olej AP/E CORE 600 je světlá, čirá, viskózní, hořlavá kapalina. [53]

Parafinický olej byl ve směsi použit jako změkčovadlo. Změkčovadla jsou nízkomolekulární látky, které jsou přidávány do polymerů, aby zvýšili jejich flexibilitu. K tomu dochází díky tomu, že se změkčovadla dostávají mezi řetězce polymeru a tím zvyšují pohyblivost řetězců a snižují teplotu skelného přechodu T_g . Změkčovadla se většinou dělí podle složení a struktury na estery, ftaláty, adipáty, parafiny apod. Do kaučukových směsí se nejčastěji používají různé minerální oleje. [54]

Perkadox 14-40 B-pd je bílý prášek. Jeho identifikační číslo CAS je 25155-25-3. Jelikož se jedná o nestálou látku, musí být skladována za snížené teploty. [55]

Perkadox 14-40 B-pd se řadí mezi vulkanizační činidla, což jsou všechny látky, které jsou schopny mezi makromolekulárními řetězci kaučuku vytvořit příčné vazby. Této reakci se totiž říká vulkanizace a tímto vzniká prostorová síť a z kaučukové směsi se stává pryž – vulkanizát. Jedná se zejména o síru a její donory, peroxidy (mezi které se řadí právě Perkadox 14-40 B-pd) a dále oxidy, diaminy, reaktoplasty a další. [56]

LUKOSIOL M200 je čirá viskózní kapalina. Díky svým vlastnostem je vhodným mazivem v mnoha aplikacích. Tyto vlastnosti jsou téměř nezávislé na teplotě a viskozitě. [57]

4.2 Příprava směsí a vzorků

Směsi byly připraveny na laboratorním hnětiči Pomini Farrel a dvouválci Farrel G-2603 150×330 mm. Složení směsí a postup přidávání jednotlivých surovin jsou v tabulkách 1 a 2. Receptura směsi byla převzata z [58] a modifikována dle dostupných materiálů v laboratořích FT UTB Zlín.

Tabulka 1: Složení směsí

Složka	Množství [dsk]
Kaučuk	100
ZnO	10
Stearan zinečnatý	1
TMQ	1
Saze N772	0/50/75/100
Parafinický olej	5
Peroxid	2/4/8

Směsi byly označovány podle následujícího vzorce: kaučuk_množství sazí_množství peroxidu, např. Royalene_0 dsk sazí_8 dsk peroxidu => R_0S_8P.

Tabulka 2: Postup míchání kaučukové směsi

Stroj	Složka	Čas přidání [min]
Hnětič	Zapnutí stroje	
	Kaučuk	0
	Stearan zinečnatý, ZnO, TMQ	1
	Parafinický olej, saze N772	3
	Konec míchání na hnětiči – vyhození směsi	6
Dvouválec	Přenesení směsi na dvouválec	
	Ochlazení směsi na 80 °C	0
	Přídavek peroxidu	1
	Konec míchání a vytažení folie	3

Míchání na hnětiči probíhalo při následujících podmínkách – otáčky 100 ot./min a teplota komory byla nastavena na 100 °C. Jednotlivé složky byly přidávány v časech uvedených v tabulce 2. Dvouválec byl temperován na 80 °C a jeho otáčky byly nastaveny na 12 a 15 ot./min (přední, resp. zadní válec).

U míchání směsi bez přítomnosti sazí se na hnětiči postupovalo následovně: byl přidán kaučuk, po minutě ZnO, stearan zinečnatý a TMQ a míchalo se další dvě minuty. Následně byla směs vyhozena, rozdělena na dvě poloviny. První polovina se vhodila zpět do hnětiče a byl přidán olej, nechalo se chvíli promíchat a vhodila se druhá polovina kaučuku. Dále se nechalo opět 3 minuty domíchat a směs se přenesla na dvouválec. K modifikaci postupu bylo přistoupeno z důvodu špatného vmíchání oleje do celého množství kaučuku.

V následující tabulce 3 se nachází přehled všech namíchaných směsí, které jsou použity v rámci této diplomové práce.

Tabulka 3: Přehled směsí

typ kaučuku	množství sazí [dsk]	množství peroxidu [dsk]	zkratka
Royalene 580 HT	0	8	R_0S_8P
Royalene 580 HT	50	8	R_50S_8P
Royalene 580 HT	75	8	R_75S_8P
Royalene 580 HT	100	8	R_100S_8P
EP G 5567	0	2	EP_0S_2P
EP G 5567	0	4	EP_0S_4P
EP G 5567	0	8	EP_0S_8P

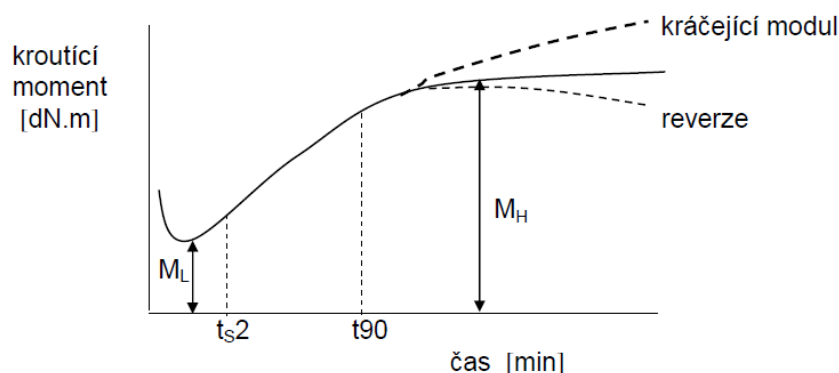
Příprava vzorků

Připravená směs byla na 24 hodin uložena kvůli dozrání. Destičky (rozměrů 7,1×7,1×0,6 cm a 15×15×0,2 cm) byly lisovány při 180 °C na hydraulickém vulkanizačním lisu (časy lisování pro jednotlivé směsi a oba typy destiček jsou uvedeny v tabulkách 4 a 5). Po vylisování byly destičky ponechány opět den odpočinout a následně z nich byly vyřezány válečky o průměru 13 mm a tloušťce 6 mm, které byly použity k měření trvalé deformace a relaxace napětí v tlaku. Z druhého typu destiček byly vysekány oboustranné lopatky na měření tahových vlastností a ze zbytku byly sestaveny vzorky pro měření tvrdosti a odrazové pružnosti.

5 METODIKA

5.1 Vulkanizační křivka

Aby bylo možno určit teplotu a dobu vulkanizace, měří se buď na vulkametrech, nebo na jiných zařízeních (např. RPA – Rubber Process Analyser) tzv. vulkanizační křivka (viz Obrázek 30). Přesněji se určí teplota a při ní se změří doba vulkanizace. Obecně se dá říct, že čím vyšší teplota, tím rychlejší vulkanizace, ale obvykle existuje optimální teplota vulkanizace, kterou není vhodné překračovat. V případě, že má výrobek větší tloušťku, musí se použít nižší teplota, aby nezvulkanizoval jen povrch. [10]



Obrázek 30: Příklad vulkanizační křivky [10]

Na obrázku jsou znázorněny důležité veličiny, konkrétně čas t_{s2} je tzv. bezpečnost směsi, hodnota 2 dN.m nad minimem křivky. Je to maximální doba, při které je možno při dané teplotě s materiálem manipulovat, aniž by začal vulkanizovat. Čas t_{90} je tzv. optimum vulkanizace, tento čas je poté zvolen jako doba vulkanizace výrobku, protože výrobek je již z 90 % zesíťován a další prodlužování vulkanizace již není finančně výhodné. M_L a M_H je nejnižší, potažmo nejvyšší hodnota krouticího momentu, ze kterých je vypočítáno M_{90} a z něj následně na křivce nalezeno t_{90} . Na obrázku 30 jsou zobrazeny i 3 možnosti průběhu vulkanizační křivky. Nejčastěji se hodnota momentu ustálí na hodnotě M_H . Například u NR směsi se ale stává, že dochází k tzv. reverzi, což znamená, že moment začne po dosažení M_H znovu klesat. Je to nežádoucí jev hlavně při vulkanizaci tlustostěnných výrobků, protože může dojít k tomu, že na povrchu už dochází k reverzi, zatímco jádro materiálu teprve dosahuje M_H . Třetí možností je tzv. krácející modul, který se objevuje například u CR směsi. Při tomto průběhu vulkanizační křivky dochází k neustálému narůstání krouticího momentu, což způsobí, že hodnota M_H nemůže být přesně definována a musí být odhadnuta. [10]

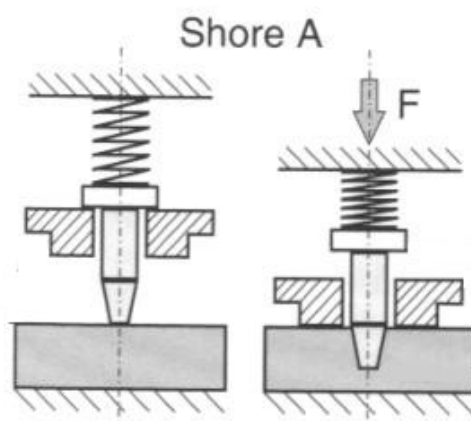
Z cca 10 g každé směsi byla změřena vulkanizační křivka na vulkametru Monsanto rheometer 100S při 180 °C. Z vulkanizační křivky bylo určeno optimum vulkanizace t_{90} a doba lisování byla ještě prodloužena o 6 minut, protože destičky měly tloušťku 6 mm (tedy přidala se 1 min na 1 mm tloušťky vzorku) – pro destičky tloušťky 2 mm byla doba prodloužena jen o 2 minuty (parametry vulkanizačních křivek jsou uvedeny v tabulkách 4 a 5, části výsledky a diskuze).

5.2 Mechanické vlastnosti – tvrdost, odrazová pružnost podle Schoba a tahové vlastnosti

Tvrdost

Metoda měření tvrdosti podle Shore A je vhodná pro měření materiálů s tvrdostí od 20 do 90 jednotek ShA (Shore A). Pro materiály s vyšší nebo nižší tvrdostí měření nemusí být přesné a může tedy být použito pouze jako informativní. [29]

Metoda měření tvrdosti podle Shore A spočívá ve vtláčování hrotu do tělesa s tloušťkou alespoň 6 mm položeného na tvrdém a rovném povrchu. Hrot je vtlačován takovou silou, aby se tělesa dotýkala tzv. opěrná patka. Postup je znázorněn na obrázku 31. Po stanoveném čase zkoušky (obvykle 3 s) je odečtena na stupnici hodnota tvrdosti. Je provedeno 5 měření na místech jednoho zkušebního tělesa vzdálených od sebe alespoň 6 mm. Výsledkem zkoušky je medián těchto pěti naměřených hodnot. V případě, že je požadováno měřit tělesa tenčí než 6 mm, tak je možno složit několik tenčích vrstev, ale ne více než 3. [30]



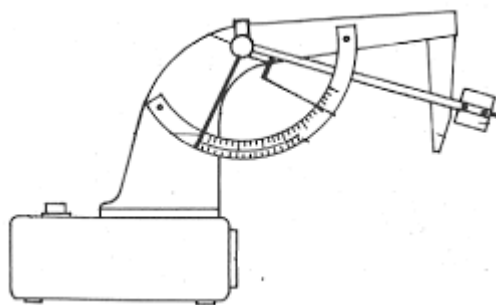
Obrázek 31: Schéma měření tvrdosti Shore A [59]

Postup měření odpovídal výše popsané normě ČSN 62 1432 Pryž, vulkanizovaný nebo termoplastický elastomer - Stanovení tvrdosti vtláčováním - Část 1: Stanovení tvrdoměrem

(tvrdość Shore). Stanovený čas odečtení hodnoty byl 1 s a vzorky byly složeny ze 3 vrstev, každé o tloušťce 2 mm.

Odrazová pružnost

Měření odrazové pružnosti začíná upnutím vzorku do přístroje, poté se kladivem udělají 3 údery pro mechanickou kondicionaci a poté 3 údery vlastního měření. Měří se dvě zkušební tělesa. Výsledkem je průměr mediánů z obou těles. Schéma přístroje pro měření odrazové pružnosti je zobrazeno na obrázku 32. [31]



Obrázek 32: Schéma přístroje pro měření odrazové pružnosti [60]

Zkoušený vzorek musí mít tloušťku alespoň 6 mm, aby v materiálu mohla vzniknout elastická vlna. Kdyby byl vzorek tenčí, tak se vlivem interference dodatečně ztratí část energie. V případě, že je požadováno změřit tenčí vzorky, dají se vrstvit, ale mohou být použity maximálně tři vrstvy, které dohromady dají požadovanou tloušťku. [31]

Měření bylo provedeno podle normy ČSN 62 1480, která byla popsána v kapitole 2.5. Vzorky byly podobně jako u měření tvrdości Shore A složeny ze 3 vrstev po 2 mm.

Tahová zkouška

Tahové vlastnosti byly měřeny na trhačce T10D od firmy Alpha Technologies při laboratorní teplotě na 6 vzorcích od každé směsi. Byla použita tělíska typu S2 – šířka 4 mm, tloušťka 2 mm, rychlost zkoušky byla nastavena na 500 mm/min a extenziometr na 20 mm. Měření probíhalo podle normy ČSN 62 1436 Pryž, vulkanizovaný nebo termoplastický elastomer – Stanovení tahových vlastností.

5.3 Měření trvalé deformace v tlaku

Měření probíhá podle normy ČSN 62 1456 Pryž, vulkanizovaný nebo termoplastický elastomer - Stanovení trvalé deformace v tlaku - Část 1: Při laboratorních nebo zvýšených teplotách.

Měření probíhalo na 7 vzorcích každé směsi. Na počátku měření byly změřeny původní výšky všech vzorků. Následně byly vzorky v dostatečné vzájemné vzdálenosti položeny na ocelovou desku. Poté byla pomocí distančních kroužků nastavena tloušťka po stlačení na cca 4,5 mm (tedy stlačení o 25 %). Druhá ocelová deska byla přitlačena k distančním kroužkům, čímž byly vzorky stlačeny. Cěla se vzorky byla umístěna do prostředí o dané teplotě (buď 25 °C, nebo 100 °C). Po příslušném čase byla odstraněna horní deska (v případě cely měřené při 100 °C byla nejprve cela vytažena ze sušárny) a po 30 minutách změřena výška každého vzorku (viz Tabulky 7 – 10). Následovalo znovu připevnění horní desky a pokračování deformování v prostředí o dané teplotě. Měření bylo ukončeno po 168 hodinách.

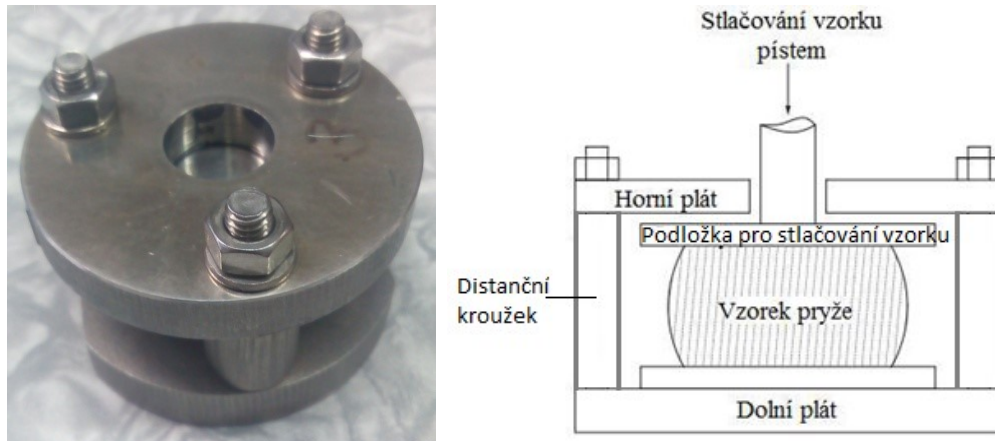
5.4 Měření relaxace napětí v tlaku

Měření probíhá podle normy ČSN 62 1440 Pryž, vulkanizovaný nebo termoplastický elastomer - Stanovení relaxace napětí v tlaku - Část 1: Zkoušení při konstantní teplotě.

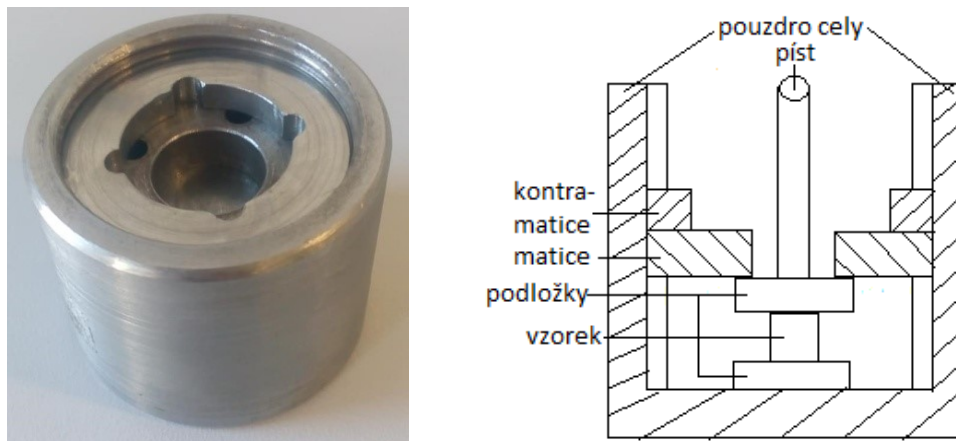
Zkušební vzorky mají rozměry $6,3 \pm 0,3$ mm na výšku a průměr je $13 \pm 0,5$ mm. Vzorky jsou uzavřeny v měřící cele na danou deformaci a pomocí přístroje Galbadini Quasar 25 je měřena síla potřebná k přidavnému malému stlačení rychlostí 1 mm/min.

Pro měření relaxace napětí byly využity dva typy cel. Tyto jsou zobrazeny na obrázcích 33 a 34. Rozdíl mezi celami je následující: v prvním typu cely (Obrázek 33) lze měřit relaxace napětí při konstantní deformaci, v našem případě při stlačení o 25 %, což je způsobeno tím, že horní část formy je přitlačena těsně k distančním kroužkům, které mají danou velikost.

Naopak u druhého typu cely (Obrázek 34) lze vzorek stlačit na libovolnou velikost síly. Je to dáno tím, že zde nejsou distanční kroužky, ale cela se uzavírá maticí a jistí se kontramaticí, aby nedošlo k pohybu matice během měření. Tato cela by měla mít výhodu stejné velikosti deformační síly, na rozdíl od předchozího typu cely, která může být více ovlivněna nestejnou tloušťkou vzorků, které se mohou pohybovat v rozmezí 6,0 - 6,6 mm.



Obrázek 33: Cěla typ 1 s definovanou výškou stlačení a její schéma [61]



Obrázek 34: Cěla typ 2 s nastavitelnou hodnotou síly stlačení a její schéma

Pro měření v celách typu 1 bylo použito 6 vzorků a pro cely typu 2 pouze 4 vzorky. Bylo to způsobeno odlišným počtem zkušebních cel. Vzorky byly po jednom vloženy do příslušných cel a vhodně stlačeny (u cel 1 na 4,5 mm – o 25 %, u cel 2 na určité napětí – 0, 50, 75, 100 dsd sazí ve směsi na 100, 250, 400, 750 N). Síly byly voleny tak, aby se dosáhlo přibližně podobného stlačení vzorku, který je u cely typu 1, tj. 25 %. Ihned po stlačení byla změřena počáteční síla potřebná k dodatečnému stlačení. Následně byla každá cela se vzorkem umístěna do prostřední o příslušné teplotě (buď 25 °C, nebo 100 °C). Po určitých časových intervalech (3, 6, 24, 48, 120, 144 a 168 h) byla znovu přeměřována síla (při měření při 100 °C tomu předcházela 30 minutová kondicionace na laboratorní teplotu). Měření bylo ukončeno po 168 hodinách. Hodnota síly potřebné k malé dodatečné deformaci byla určena z výsledné křivky závislosti síly na deformaci a to ve zlomu této křivky. Jedná se o hodnotu, kdy materiál začne mnohem méně odporovat stlačování právě vlivem zrelaxovaných napětí.

6 VÝSLEDKY A DISKUZE

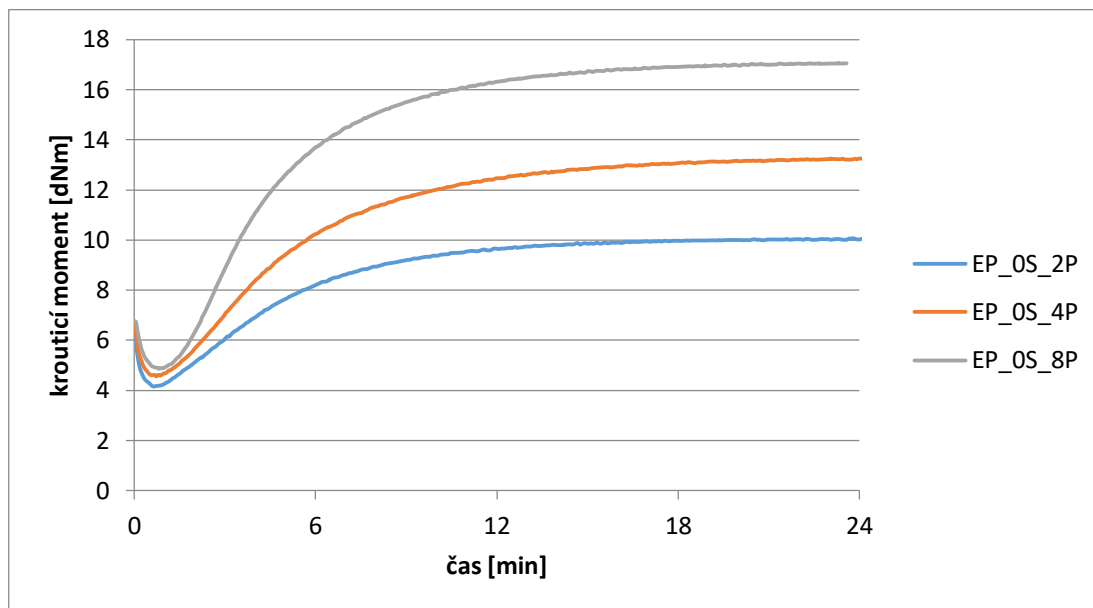
6.1 Vulkanizační křivky

Vulkanizační křivky byly měřeny na laboratorním vulkametru Monsanto 100S při teplotě 180 °C. V následujících tabulkách 4 a 5 a grafech na obrázcích 35 a 36 jsou hodnoty získané z měření křivek, a to M_L , M_H , t_{s2} , t_{90} a maximální rychlost vulkanizace, doplněné o časy lisování pro jednotlivé typy destiček.

Tabulka 4 a obrázek 35 ilustrují fakt, že se zvyšujícím se obsahem vulkanizačního činidla ve směsi se směs stává tužší, protože bylo dosahováno vyšších krouticích momentů. Naopak t_{s2} a t_{90} (s výjimkou t_{90} pro směs se 4 dsk peroxidu) se snižují s vyšším obsahem peroxidu, což dokládá i to, že maximální rychlost vulkanizace rostla.

Tabulka 4: Hodnoty parametrů vulkanizace a časy lisování pro směsi na základě EP G 5567

Směs	EP 0S 2P	EP 0S 4P	EP 0S 8P
M_L [dNm]	4,2	4,6	4,9
M_H [dNm]	10,1	13,3	17,1
t_{s2} [min]	3,1	2,7	2,2
t_{90} [min]	10,5	12,4	10
Maximální rychlost vulkanizace [dNm/min]	1,0	1,5	2,7
Čas lisování pro 2mm destičku	12,5	14,4	12
Čas lisování pro 6mm destičku	16,5	18,4	16

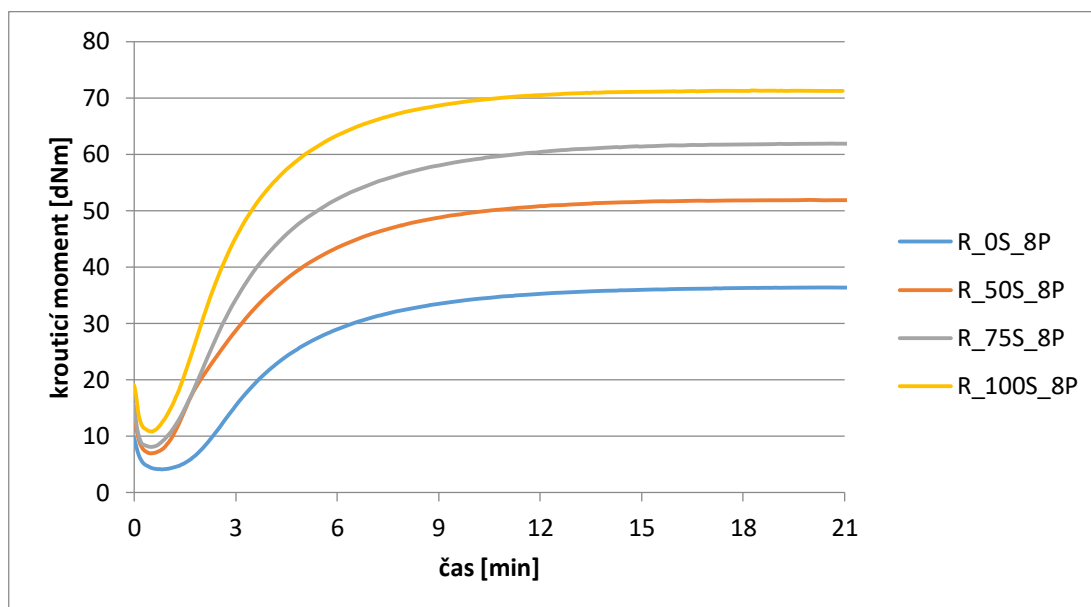


Obrázek 35: Vulkanizační křivky pro směsi s matricí EP G 5567

Z tabulky 5 a obrázku 36 je zřejmé, že čím vyšší byl obsah sazí ve směsi, tím byla směs tužší, protože bylo dosahováno vyšších kroučících momentů. Bezpečnost směsi t_{s2} i optimum vulkanizace t_{90} klesaly s rostoucím obsahem sazí, což vyplývá i z toho, že s rostoucím množstvím sazí ve směsi rostla maximální rychlost vulkanizace.

Tabulka 5: Hodnoty parametrů vulkanizace a časy lisování pro směsi na základě Royalenu

Směs	R_OS_8P	R_50S_8P	R_75S_8P	R_100S_8P
M_L [dNm]	4,2	7,0	8,2	10,8
M_H [dNm]	36,5	51,9	61,9	71,3
t_{s2} [min]	1,7	1,0	1,0	0,9
t_{90} [min]	8,7	7,9	7,9	6,7
Maximální rychlost vulkanizace [dNm/min]	8,2	14,3	14,8	19,3
Čas lisování pro 2mm destičku	10,7	9,9	9,9	8,7
Čas lisování pro 6mm destičku	14,7	13,9	13,9	12,7



Obrázek 36: Vulkanizační křivky pro směsi s matricí Royalenu

6.2 Mechanické vlastnosti

Po změření vulkanizačních charakteristik byly připraveny destičky a následně změřeny mechanické vlastnosti.

Výsledky mechanických zkoušek, tvrdosti, odrazové pružnosti a tahových vlastností, jsou uvedeny v tabulce 6. Rostoucí množství plniva má výrazný vliv na všechny sledované vlastnosti. Tvrdost neplněné směsi je 49 ShA a s vyšším obsahem plniva se zvyšuje na 64, 68 a 70 ShA pro 50, 75 a 100 dsk sazí. Opačný je trend pro odrazovou pružnost, která s rostoucím obsahem sazí ve směsi klesá, a to z počáteční hodnoty 62 % na konečných 42 %. Pevnost a prodloužení v tahu se zvyšujícím se množstvím sazí ve směsi rostou do obsahu 75 dsk sazí, kde dosáhnou maxima 22,2 MPa (260 % prodloužení) a pro 100 dsk sazí mírně poklesnou na 21,0 MPa (180 % prodloužení). Může to být způsobeno buď dosažením maximálního ztužujícího efektu sazí při nižší koncentraci a následným poklesem tahových vlastností. Druhým důvodem může být nižší stupeň dispergace plniva ve směsi způsobenou vyšším obsahem sazí a jejich horším zamíchání při totožných míchacích podmínkách.

Tabulka 6: Výsledky zkoušek mechanických vlastností pro směsi na základě Royalenu

Směs	R_0S_8P	R_50S_8P	R_75S_8P	R_100S_8P
Tvrdość [Shore A]	49	64	68	70
Odrazová pružnosť [%]	62	52	47	42
Pevnosť v tahu [MPa]	1,9	7,5	22,2	21,0
Směrodatná odchylka [MPa]	0,2	0,8	1,6	4,0
Relativní odchylka [%]	7	11	7	18
Prodloužení při přetržení [%]	176	196	262	181
Směrodatná odchylka [%]	11	12	22	31
Relativní odchylka [%]	6	6	8	17

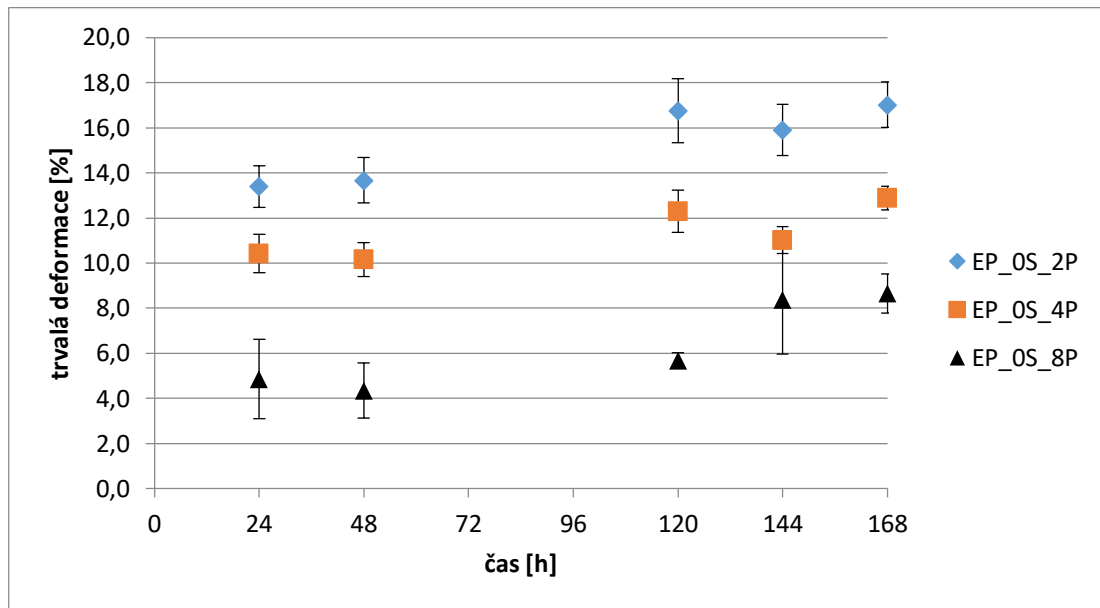
6.3 Trvalá deformace v tlaku

Byla změřena trvalá deformace v tlaku podle postupu uvedeného v části 5.3 Měření trvalé deformace v tlaku. Výsledky a statistické zpracování jsou uvedeny v tabulkách 7 – 10 a na obrázcích 37 – 42.

V tabulce 7 jsou vypočtené hodnoty trvalé deformace pro směsi na základě EP G 5567 naměřené při laboratorní teplotě. Tyto směsi neobsahují žádné plnivo, liší se jenom množstvím peroxidu použitého k zesíťování směsi. Na obrázku 37 jsou tyto údaje uvedeny graficky. Je zde zřetelné, že nejlepší trvalou deformaci vykazuje směs s nejvyšším obsahem vulkanizačního činidla. Se snižujícím se obsahem vulkanizačního činidla se potom trvalá deformace zvyšuje a to z 9 % pro nejvíce zesíťovaný materiál na 17 % pro nejméně zesíťovaný materiál po 168 hodinách měření.

Tabulka 7: Vypočtené hodnoty trvalé deformace při 25 °C pro směsi na základě EP G 5567 pro všechny časy měření

Čas [h]	24	48	120	144	168
Směs	Trvalá deformace (směrodatná/relativní odchylka) [%]				
EP_0S_2P	13 (1/8)	14 (1/7)	17 (2/12)	16 (2/13)	17 (1/6)
EP_0S_4P	10 (1/10)	10 (1/10)	12 (1/8)	11 (1/9)	13 (1/8)
EP_0S_8P	5 (2/40)	4 (2/50)	6 (1/17)	8 (2/25)	9 (1/11)

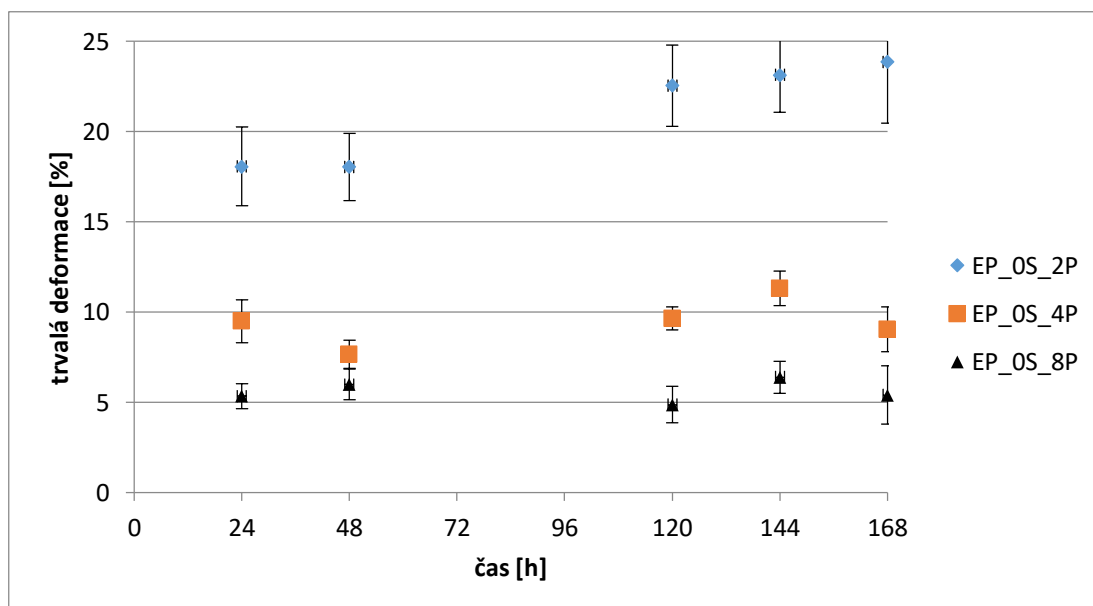


Obrázek 37: Graf závislosti trvalé deformace při 25 °C na čase pro směsi na základě EP G 5567 porovnávající vliv množství vulkanizačního činidla

Vypočtené hodnoty trvalé deformace pro stejné směsi naměřené při zvýšené teplotě 100 °C se nachází v tabulce 8. Na obrázku 38 je opět grafická závislost těchto dat. Znovu byla nejmenší trvalá deformace pro nejvíce zesíťovanou směs a nejvyšší pro směs se 2 dsk peroxidu. Pokud srovnáme vliv teploty na trvalou deformaci, tak vidíme, že pro 4 a 8 dsk peroxidu ve směsi trvalá deformace mírně poklesla pro vzorky měřené při vyšší teplotě 100 °C. Ovšem s přihlédnutím ke statistickým odchylkám jsou hodnoty srovnatelné. Můžeme tedy konstatovat, že u těchto vzorků nemá zvýšená teplota výraznější vliv na trvalou deformaci. Hlavním důvodem pravděpodobně bude velká koncentrace oleje v daném typu kaučuku. Jelikož vliv množství oleje by byl výrazný i u dalších zkoumaných parametrů, upustili jsme v dalším průběhu od použití tohoto typu kaučuku. Avšak z časových důvodů nebyla tato závislost přeměřena pro druhý typ kaučuku, který je bez obsahu přidaného oleje.

Tabulka 8: Vypočtené hodnoty trvalé deformace při 100 °C pro směsi na základě EP G 5567 pro všechny časy měření

Čas [h]	24	48	120	144	168
Směs	Trvalá deformace (směrodatná/relativní odchylka) [%]				
EP_0S_2P	18 (2/11)	18 (2/11)	23 (2/9)	23 (2/9)	24 (3/13)
EP_0S_4P	10 (2/20)	8 (1/13)	10 (1/10)	11 (1/9)	9 (1/11)
EP_0S_8P	5 (1/20)	6 (1/17)	5 (1/20)	6 (1/17)	5 (2/40)



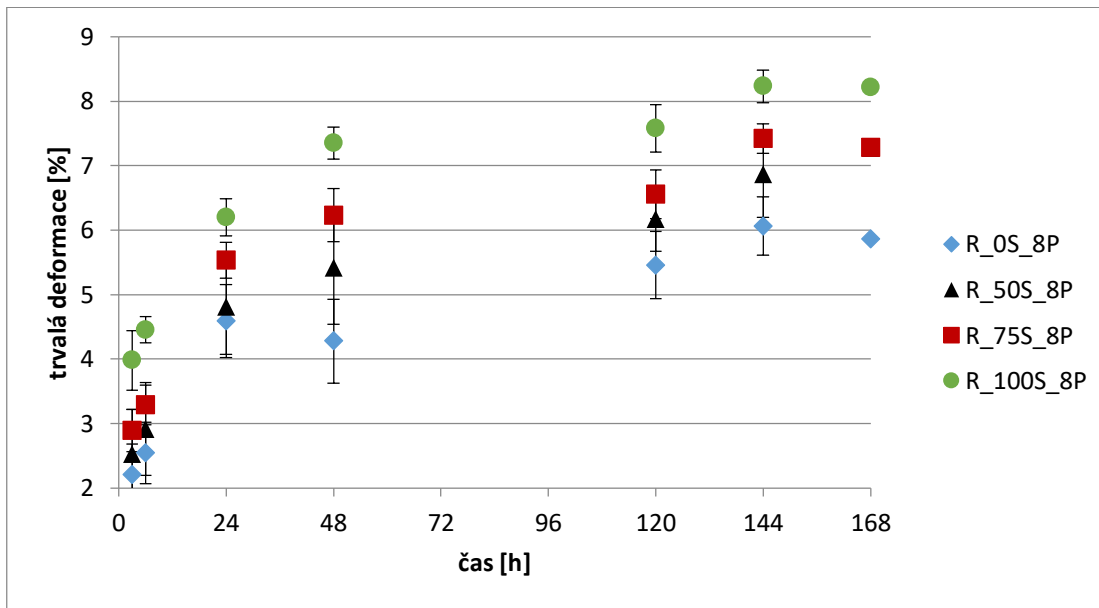
Obrázek 38: Graf závislosti trvalé deformace při 100 °C na čase pro směsi na základě EP G 5567 porovnávající vliv množství vulkanizačního činidla

Tabulka 9 a obrázky 39 a 40 popisují měření trvalé deformace směsí s matricí Royalenu při laboratorní teplotě. Je zřetelné, že nejlepší trvalou deformaci vykazuje neplněná směs. Se zvyšujícím se množstvím plniva ve směsi se poté trvalá deformace ve všech časech zvyšuje. S rostoucím časem měření se trvalá deformace zvyšovala, přičemž největší rychlostí prvních 48 hodin, naopak od 120 do 168 hodin se hodnoty trvalých deformací už spíše ustálují. Po 168 hodinách je rozdíl nejméně a nejvíce plněné směsi přes 2 % (6 – 8 %). V obrázku 40 pak můžeme pozorovat, že délka vulkanizace má také vliv na trvalou deformaci. Vzorky označené _100% byly vulkanizovány do 100 % a ne do 90 % jako obvykle. Vzorky, které

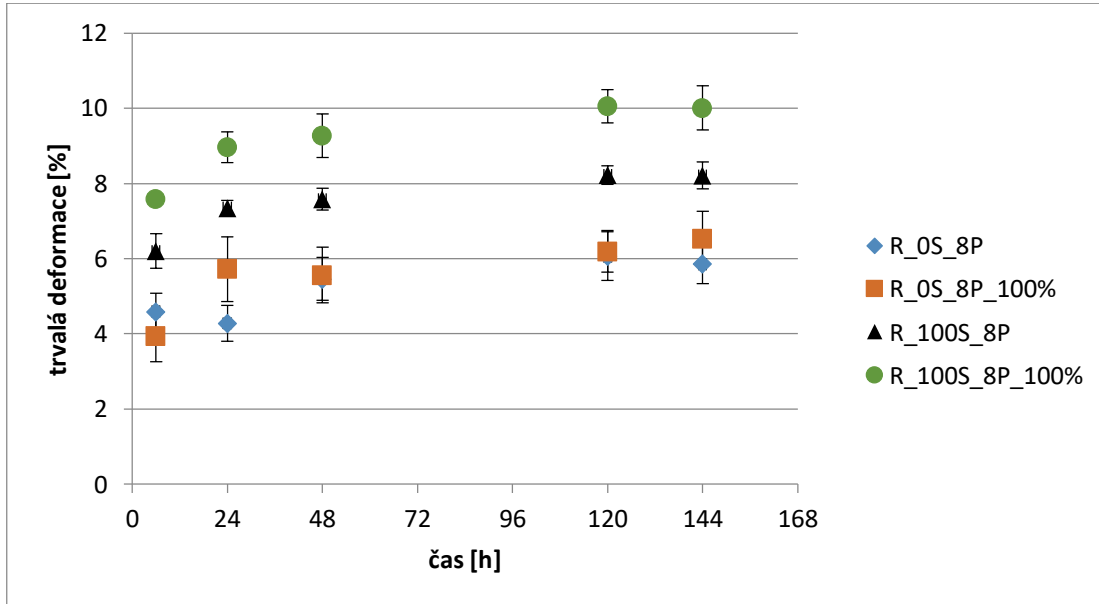
byly vulkanizovány do 100 %, vykazovaly větší (tedy horší) trvalou deformaci než vzorky vulkanizované jen do 90 %.

Tabulka 9: Vypočtené hodnoty trvalé deformace při 25 °C pro směsi na základě Royalenu pro všechny časy měření

Čas [h]	3	6	24	48	120	144	168
Směs	Trvalá deformace (směrodatná/relativní odchylka) [%]						
R_0S_8P	2 (1/50)	3 (1/33)	5 (1/20)	4 (1/25)	6 (1/17)	6 (1/17)	6 (1/17)
R_0S_8P_100%	X	X	4 (1/25)	6 (1/17)	6 (1/17)	6 (1/17)	7 (1/14)
R_50S_8P	3 (1/33)	3 (1/33)	5 (1/20)	5 (1/20)	6 (1/17)	7 (1/14)	7 (1/14)
R_75S_8P	3 (1/33)	3 (1/33)	6 (1/17)	6 (1/17)	7 (1/14)	7 (1/14)	7 (1/14)
R_100S_8P	4 (1/25)	5 (1/20)	6 (1/17)	7 (1/14)	8 (1/13)	8 (1/13)	8 (1/13)
R_100S_8P_100%	X	X	8 (1/13)	9 (1/11)	9 (1/11)	10 (1/10)	10 (1/10)



Obrázek 39: Graf závislosti trvalé deformace při 25 °C na čase pro směsi na základě Royalenu porovnávací vliv množství plniva



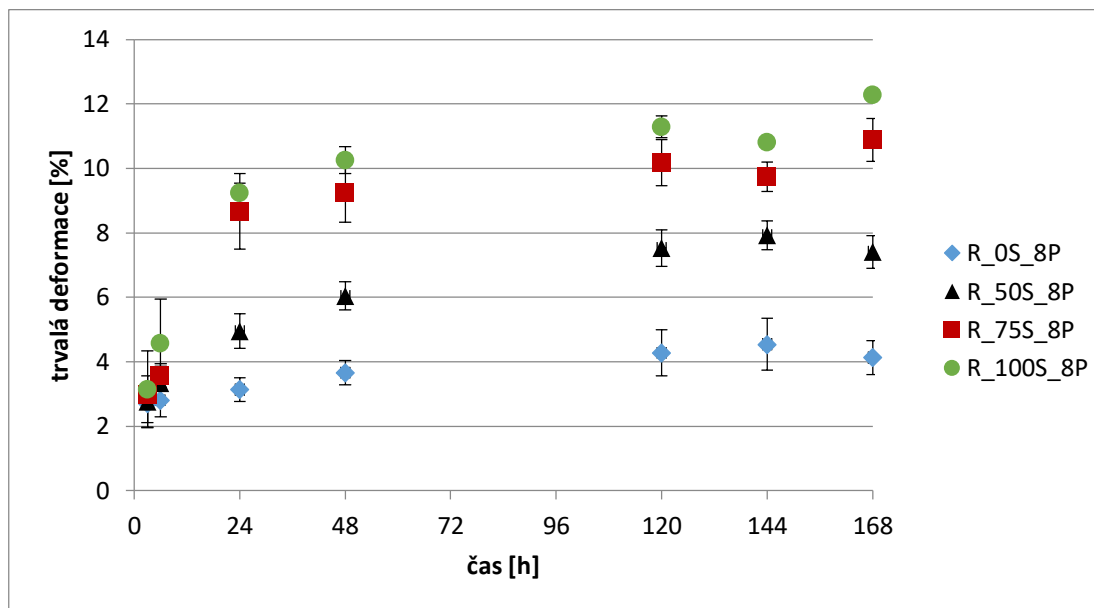
Obrázek 40: Graf závislosti trvalé deformace při 25 °C na čase pro směsi s matricí Royalenu porovnávací vliv délky vulkanizace

Z tabulky 10 a obrázků 41 a 42 můžeme vyčíst výsledky měření trvalé deformace stejných směsí ale při zvýšené teplotě 100 °C. Můžeme pozorovat, že nejlepší trvalou deformaci znovu vykazuje neplněná směs. Se zvyšujícím se množstvím plniva ve směsi se poté trvalá deformace zvyšuje. S rostoucím časem měření se trvalá deformace zvyšovala. Největší rychlostí rostla prvních 48 hodin, poté od 120 do 168 hodin se hodnoty trvalých deformací už spíše ustalují. Na konci měření při vyšší teplotě je rozdíl mezi nejméně a nejvíce plněnou směsí výraznější než u měření při laboratorní teplotě. Teplota měření nepříliš ovlivňuje trvalou deformaci neplněné směsi na rozdíl od směsí plněných, u kterých se s rostoucím plněním závislost na teplotě zvyšovala a které vykazovaly horší trvalou deformaci. To je způsobeno tím, že částice sazí zabraňují elastickému navrácení řetězců do původní polohy. Na obrázku 42 pak můžeme pozorovat, že délka vulkanizace má opět také vliv na trvalou deformaci. Vzorky, které byly vulkanizovány déle, vykazovaly znovu větší (tedy horší) trvalou deformaci než vzorky vulkanizované jen do 90 %.

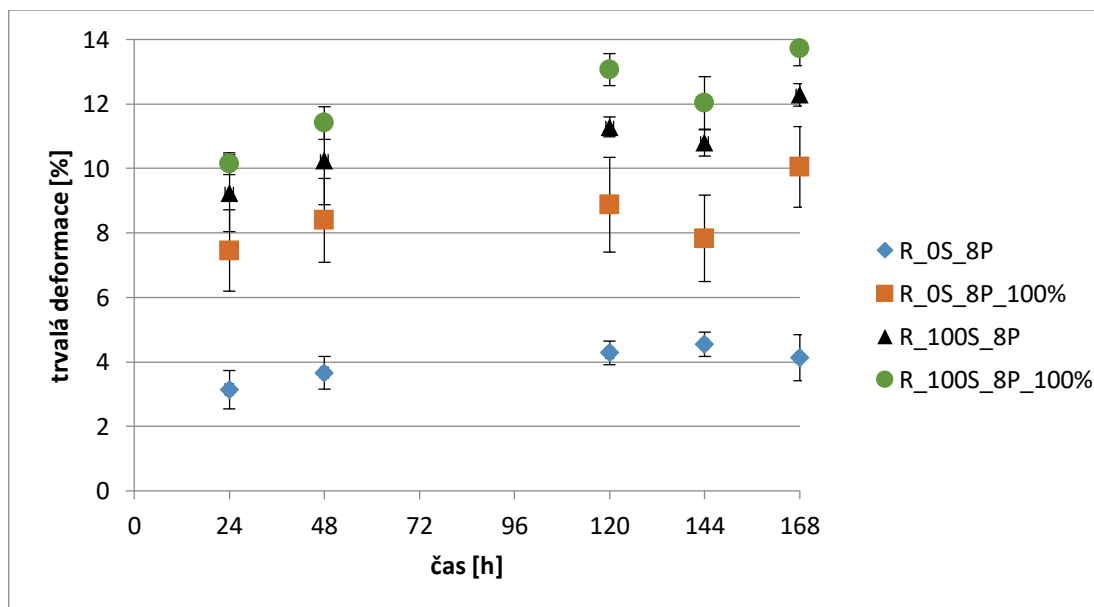
Tabulka 10: Vypočtené hodnoty trvalé deformace při 100 °C pro směsi s matricí

Royalenu pro všechny časy měření

Čas [h]	3	6	24	48	120	144	168
Směs	Trvalá deformace (směrodatná/relativní odchylka) [%]						
R_0S_8P	3 (1/33)	3 (1/33)	3 (1/33)	4 (1/25)	4 (1/25)	5 (1/20)	4 (1/25)
R_0S_8P_100%	X	X	7 (2/29)	8 (2/25)	9 (2/22)	8 (2/25)	10 (2/20)
R_50S_8P	3 (1/33)	3 (1/33)	5 (1/20)	6 (1/17)	8 (1/13)	8 (1/13)	7 (1/14)
R_75S_8P	3 (1/33)	4 (1/25)	9 (2/22)	9 (1/11)	10 (1/10)	10 (1/10)	11 (1/9)
R_100S_8P	3 (2/66)	5 (2/40)	9 (1/11)	10 (1/10)	11 (1/9)	11 (1/9)	12 (1/8)
R_100S_8P_100%	X	X	10 (1/10)	11 (1/9)	13 (1/8)	12 (1/8)	14 (1/7)



Obrázek 41: Graf závislosti trvalé deformace při 100 °C na čase pro směsi s matricí Royalenu porovnávající vliv množství plniva

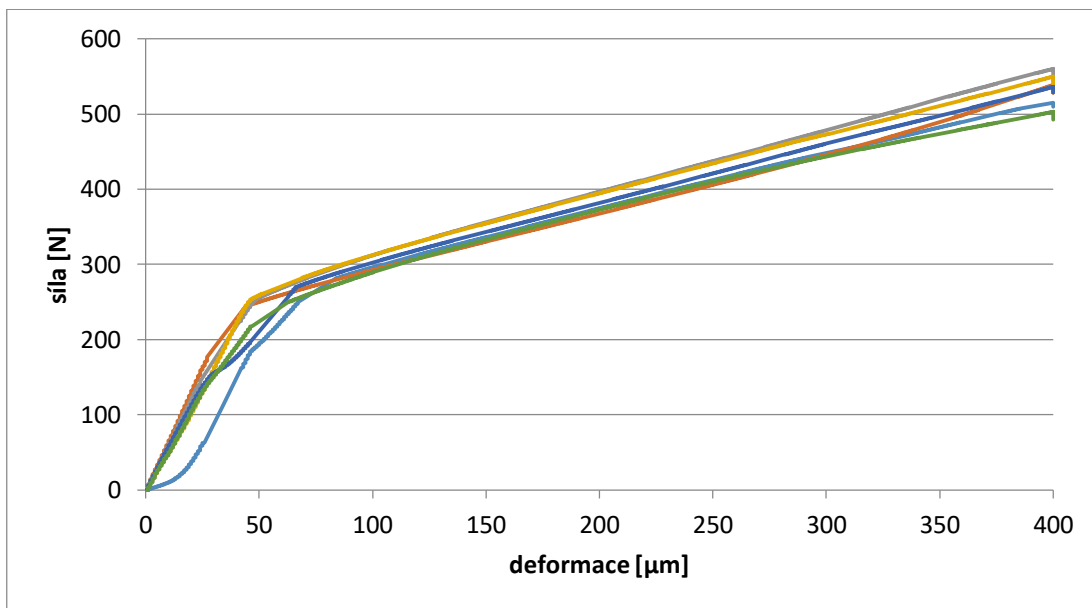


Obrázek 42: Graf závislosti trvalé deformace při 100 °C na čase pro směsi na základě Royalenu porovnávající vliv délky vulkanizace

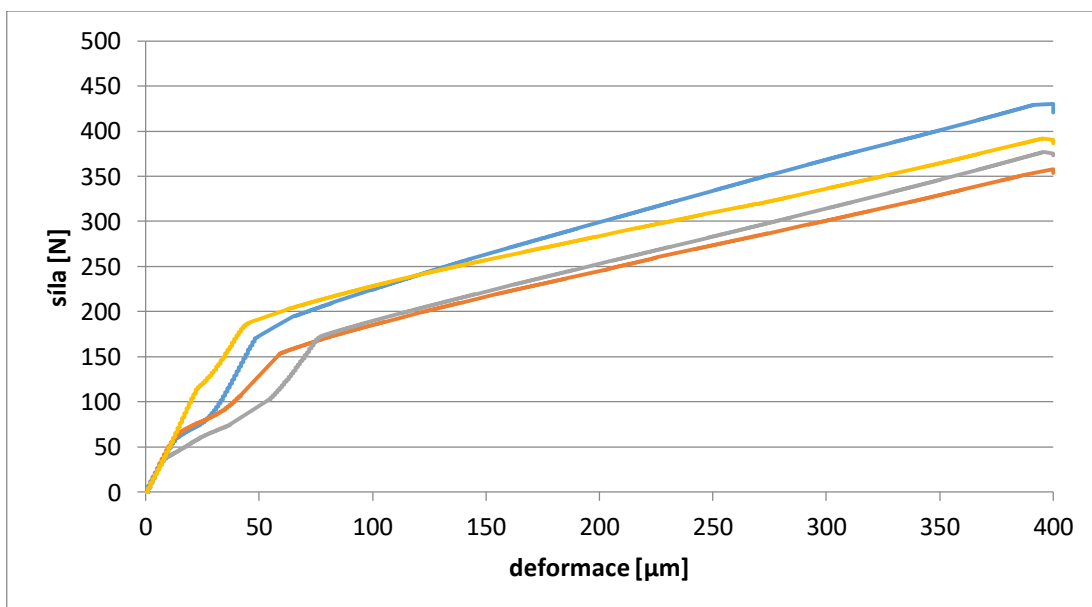
6.4 Relaxace napětí v tlaku

Relaxace napětí je zkouška, při které se měří odpor již stlačeného materiálu na další dodatečné stlačení. Měří se nejdříve počáteční hodnota síly a vůči ní se dopočítávají hodnoty relaxace napětí z měření proběhnutých v určitých časových intervalech. Měření probíhalo na přístroji měřícím tahové a tlakové zkoušky a v našem případě bylo prováděno v tlaku.

Na obrázcích 43 a 44 vidíme průběh tohoto měření. Jsou zde křivky pro materiál R_100S_8P a čas 24 hodin v 6 celách typu 1 a na obrázku 44 ve 4 celách typu 2. Na zlomu tlakové křivky byla určena hodnota síly, ze které se následně počítala relaxace napětí. U některých křivek jsou viditelné dva zlomy křivky. Nejsme si jisti, čím to může být způsobeno. Naše úvahy se zabývají možností pohybu jednotlivých částí cely vůči sobě. Pro výpočet relaxace napětí se vždy brala vyšší hodnota síly, tedy druhý zlom. Výpočet byl proveden pomocí rovnice 5.

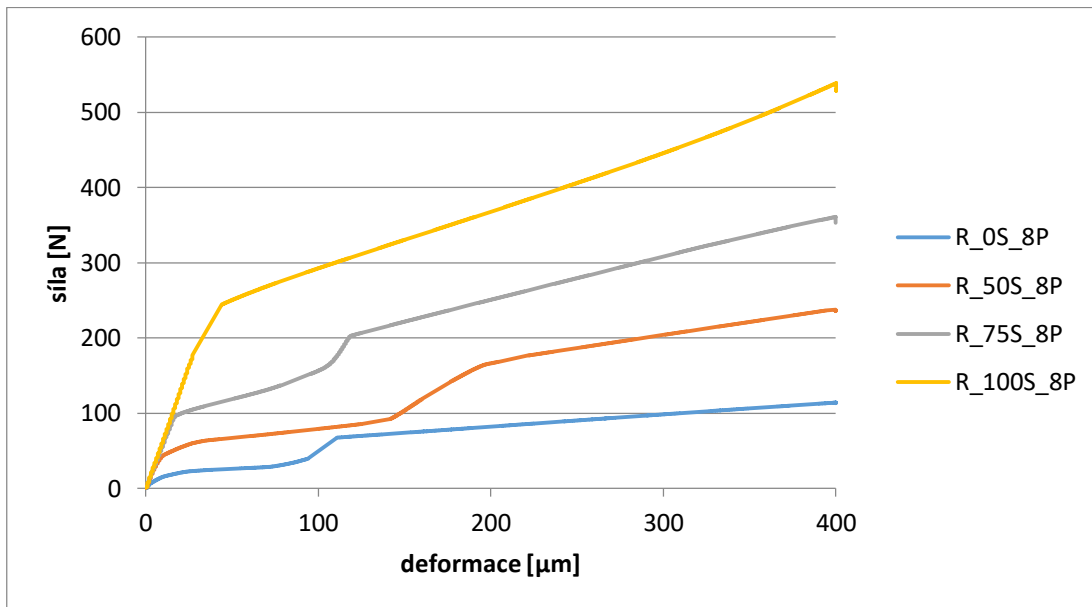


Obrázek 43: Graf závislosti síly na deformaci pro směs R_100S_8P pro všech 6 cel typu 1 po 24 hodinách měření

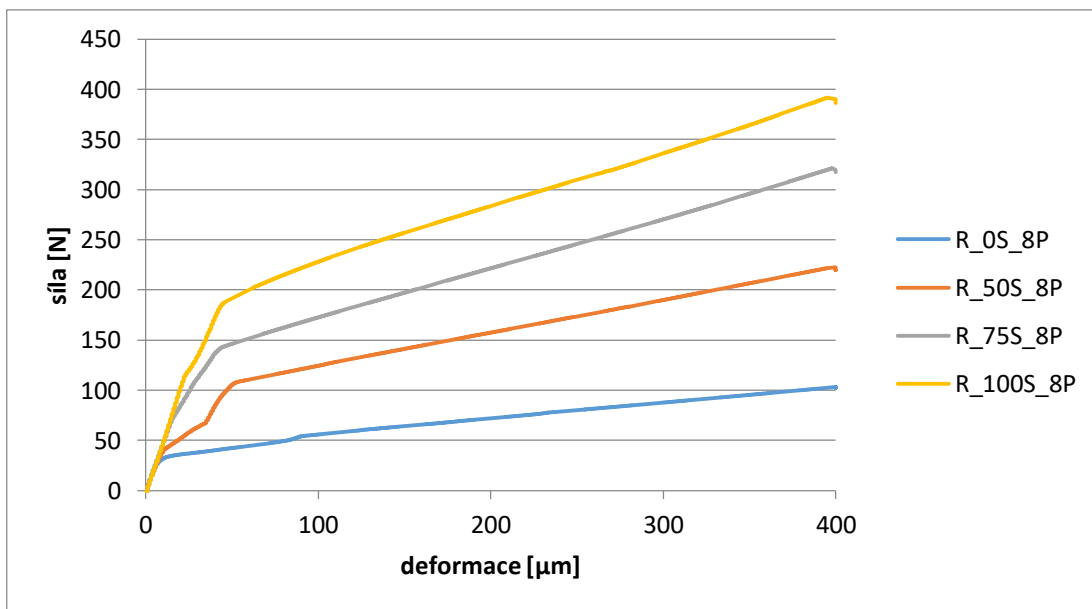


Obrázek 44: Graf závislosti síly na deformaci pro směs R_100S_8P pro všechny 4 cely typu 2 po 24 hodinách měření

Na dalších grafech (obrázky 45 a 46) vidíme nárůst síly potřebné k deformaci vzorku pro různé koncentrace sazí ve směsi po 24 hodinách měření a různé typy cel.



Obrázek 45: Graf závislosti odporové síly na deformaci při stlačování v celách typu 1 po 24 hodinách



Obrázek 46: Graf závislosti odporové síly na deformaci při stlačování v celách typu 2 po 24 hodinách

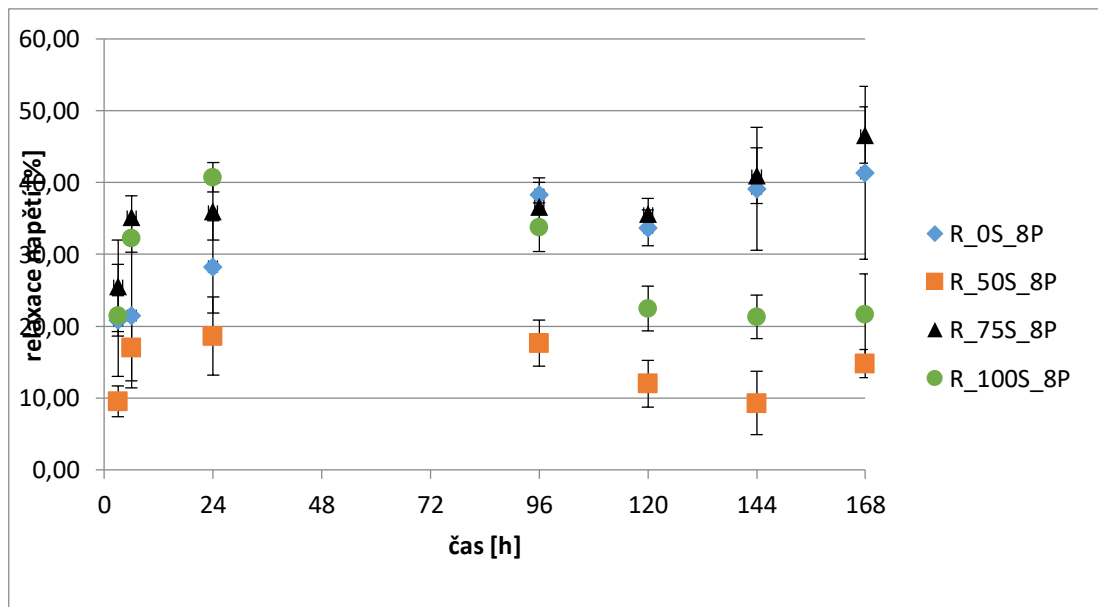
Výsledky měření relaxace napětí směsí na základě Royalenu v obou typech cel jsou zobrazeny v tabulkách 11 a 12 a na obrázcích 47 a 48. Chování vzorků v cele typu 1 do 24 hodin

po začátku měření ukazuje nejnižší relaxaci napětí pro materiál s 50 dsk sazí a počáteční podobné hodnoty pro neplněnou a dvě nejvíce plněné směsi. Ovšem ty jsou po 24 h měření téměř na 40 % relaxaci napětí, u neplněné je to jen 30 %. Z dalších výsledků je zřetelné, že po 96 hodinách měření docházelo k nestandardnímu poklesu hodnoty relaxace napětí. Nejvýraznější je tento pokles u vzorků s 50 a 100 dsk sazí. Tento pokles nedokážeme dostatečně vysvětlit z důvodu nedostatečného množství dat. Náš předpoklad je, že zde dochází k materiálovému selhání, kdy příčinou může být např. porušení vzorků během vyřezávání z destičky (při přípravě nezjistitelné), složení směsi nebo její příprava, či vliv velikosti deformace. Co se týče časové závislosti relaxace napětí, bylo zjištěno, že relaxace napětí rostla nejvíce během prvních 24 hodin a dále se ustalovala.

U cely typu 2, opět relaxace napětí roste do 24 h měření, nejvýrazněji pro nejvíce plněnou směs. Po 96 hodinách měření opět vidíme pokles relaxace napětí, ovšem není tak výrazný jako pro cely typu 1. Hodnota relaxace napětí je nejvyšší pro směsi bez plniv a se 100 dsk sazí, pohybuje se kolem 45 %. Pro 75 a 50 dsk sazí je menší, a to 35 a 28 %.

Tabulka 11: Vypočtené hodnoty relaxace napětí při 100 °C měřených v celách typu 1 pro směsi na základě Royalenu pro všechny časy měření

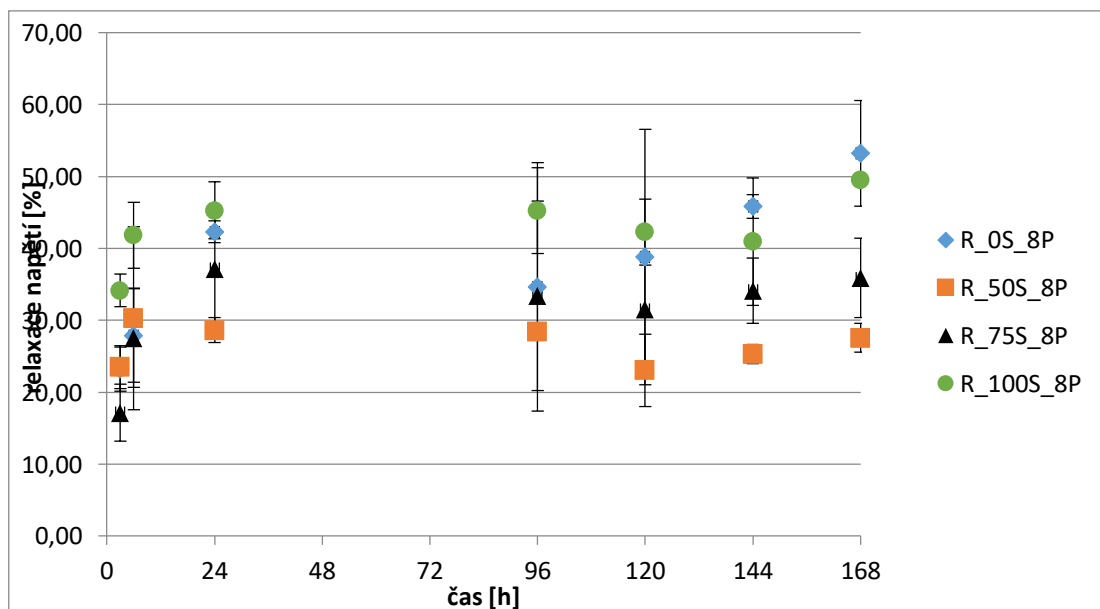
Směs	R_OS_8P	R_50S_8P	R_75S_8P	R_100S_8P
Čas [h]	Relaxace napětí (směrodatná/relativní odchylka) [%]			
3	21 (8/38)	10 (2/20)	26 (6/23)	21 (3/14)
6	21 (10/48)	17 (5/29)	35 (3/9)	32 (2/6)
24	28 (6/21)	19 (5/26)	36 (4/11)	41 (2/5)
96	38 (2/5)	18 (3/17)	37 (3/8)	34 (3/9)
120	34 (2/6)	12 (3/25)	36 (2/6)	22 (3/14)
144	39 (9/23)	9 (4/44)	41 (4/10)	21 (3/14)
168	41 (12/29)	15 (2/13)	47 (4/9)	22 (6/27)



Obrázek 47: Graf závislosti relaxace napětí při 100 °C měřených v celách typu 1 na čase pro směsi s matricí Royalenu porovnávající vliv množství plniva

Tabulka 12: Vypočtené hodnoty relaxace napětí při 100 °C měřených v celách typu 2 pro směsi na základě Royalenu pro všechny časy měření

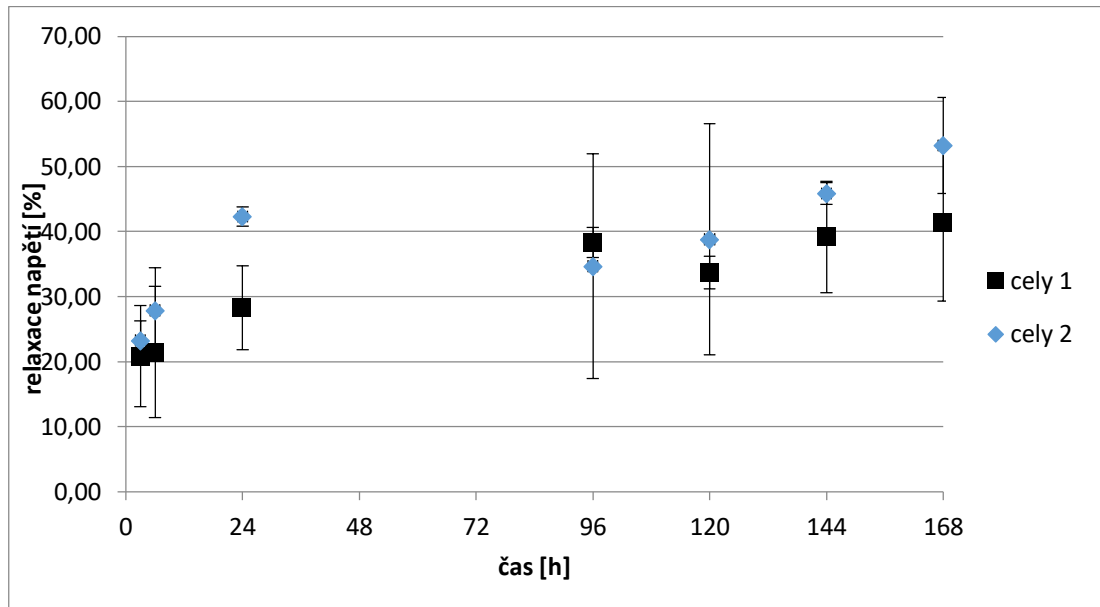
Směs	R_OS_8P	R_50S_8P	R_75S_8P	R_100S_8P
Čas [h]	Relaxace napětí (směrodatná/relativní odchylka) [%]			
3	23 (3/13)	24 (3/13)	17 (4/24)	34 (2/6)
6	28 (7/25)	30 (13/43)	28 (7/25)	42 (5/12)
24	42 (2/5)	29 (2/7)	37 (9/24)	45 (4/9)
96	35 (17/49)	28 (1/4)	33 (13/39)	45 (6/13)
120	39 (18/46)	23 (5/22)	32 (7/22)	42 (5/12)
144	46 (2/4)	25 (2/8)	34 (5/15)	41 (9/22)
168	53 (7/13)	28 (2/7)	36 (6/17)	50 (1/2)



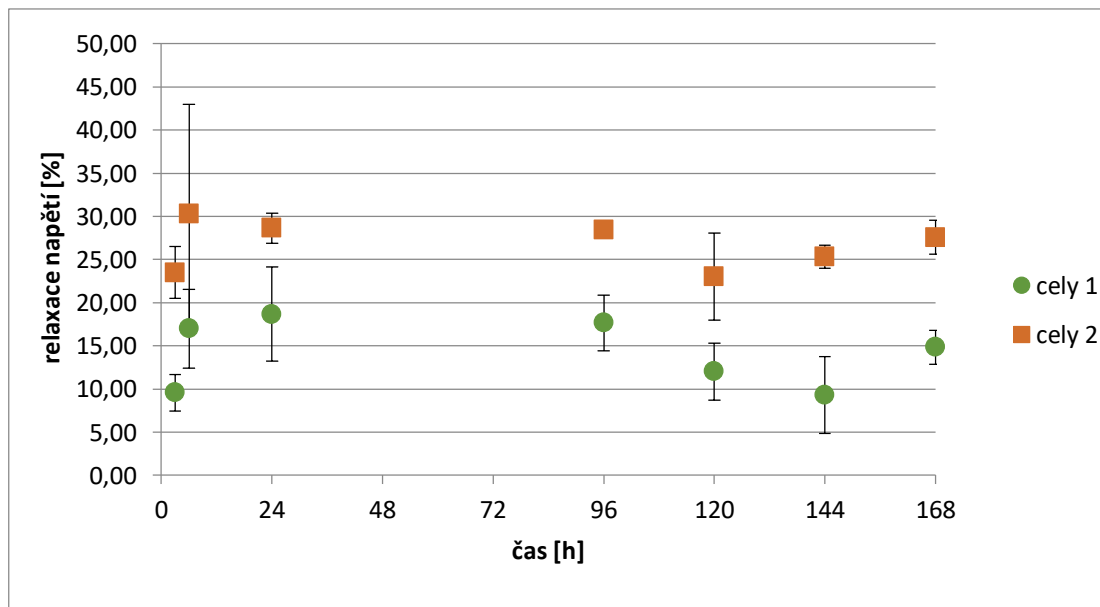
Obrázek 48: Graf závislosti relaxace napětí při 100 °C měřených v celách typu 2 na čase pro směsi s matricí Royalenu porovnávající vliv množství plniva

Porovnáním obou cel na základě relativních chyb bylo zjištěno, že mírně přesnější je měření v celách typu 1 s průměrnou relativní chybou ze všech měření 17 % oproti 18 %, což byl

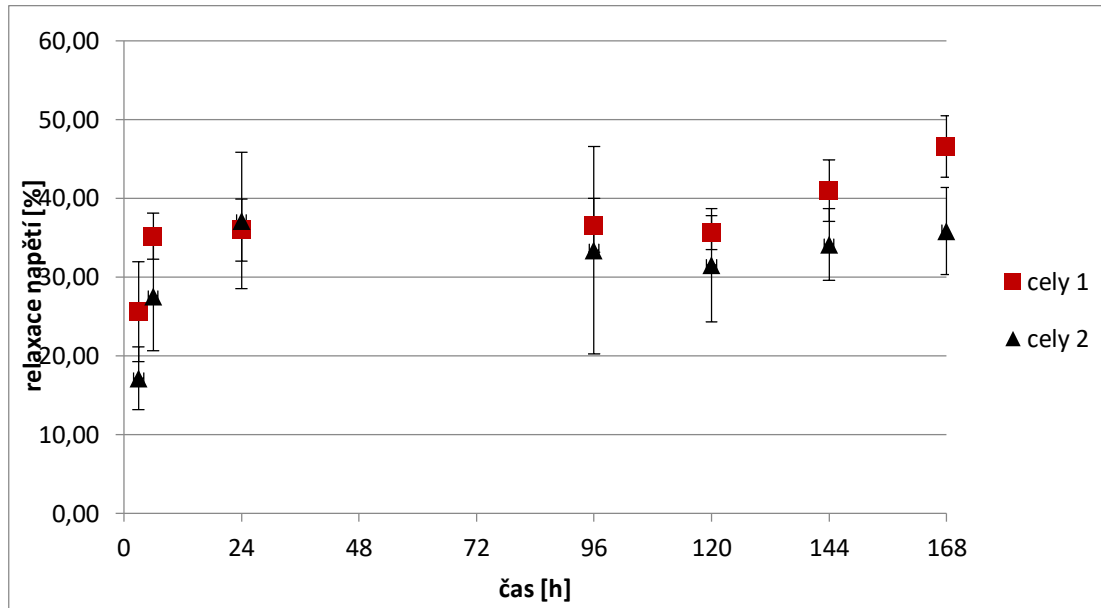
průměr u cel typu 2. Může to být způsobeno i tím, že v celách typu 1 bylo zkoušeno více vzorků. V následujících obrázcích 49 – 52 budou ještě porovnány křivky jednotlivých směsí naměřené v různých celách. Kromě směsi R_75S_8P, u které ale byly relativně velké směrodatné odchylky, byla u všech směsí naměřená vyšší relaxace napětí v tlaku u cel typu 2.



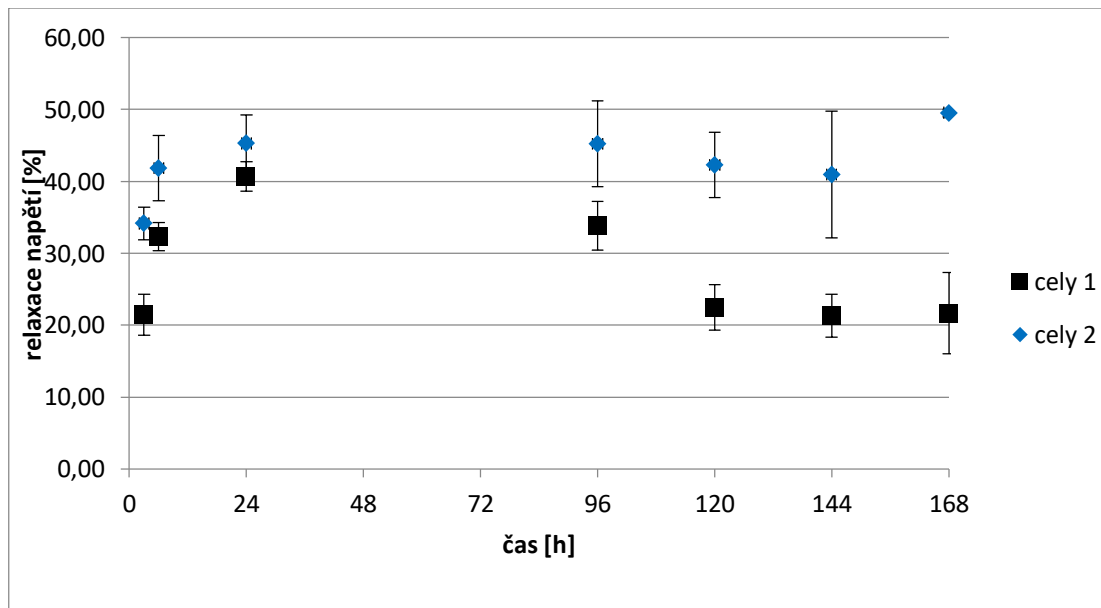
Obrázek 49: Graf závislosti relaxace napětí směsi R_0S_8P při 100 °C na čase porovnávací měření v obou typech cel



Obrázek 50: Graf závislosti relaxace napětí směsi R_50S_8P při 100 °C na čase porovnávací měření v obou typech cel



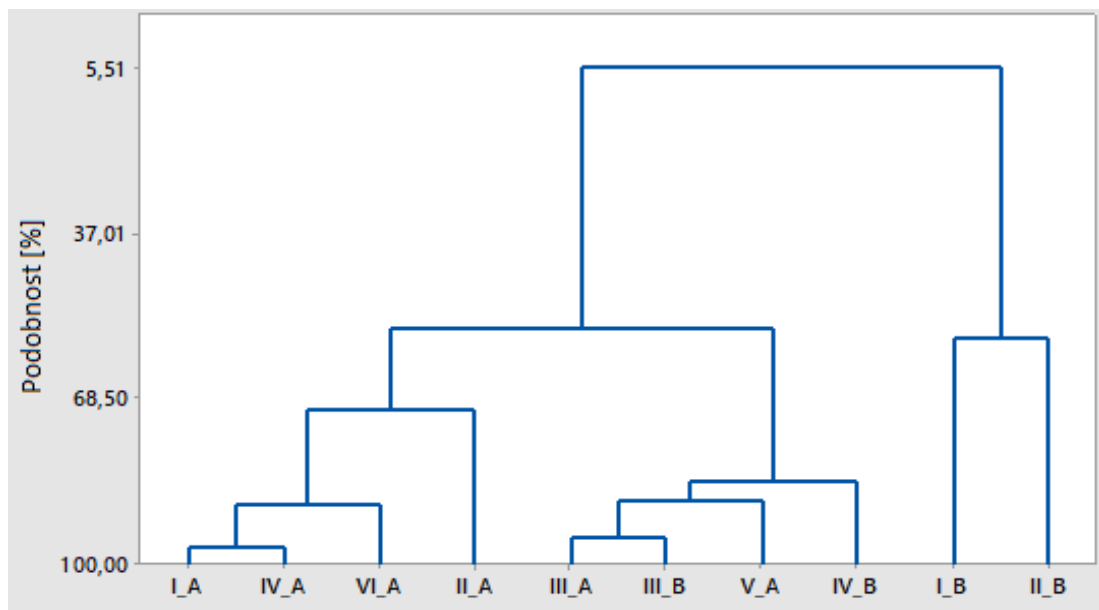
Obrázek 51: Graf závislosti relaxace napětí směsi R_75S_8P při 100 °C na čase porovnávací měření v obou typech cel



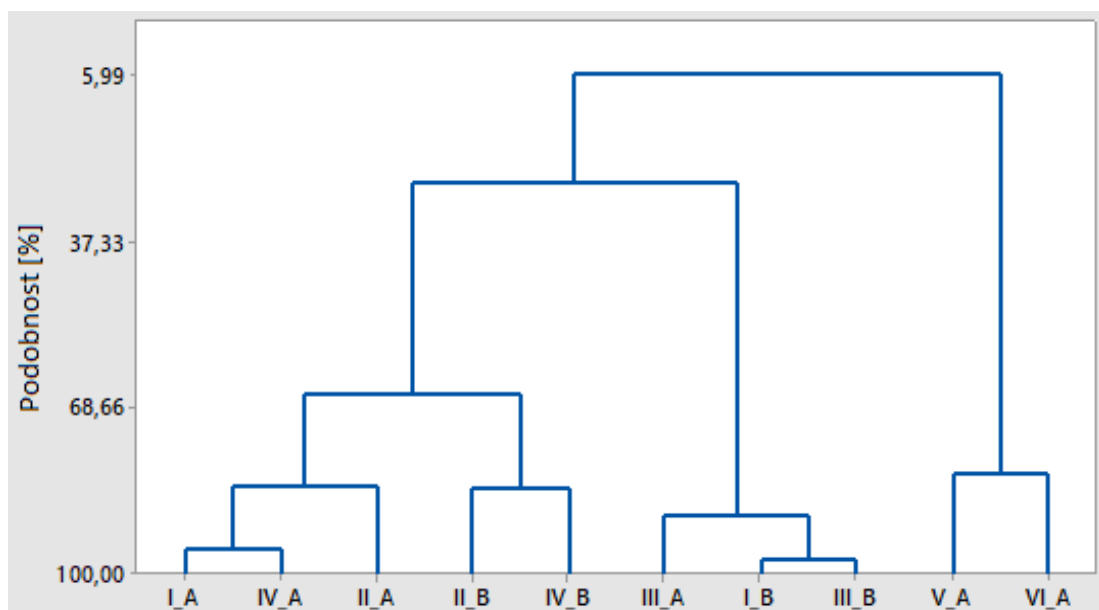
Obrázek 52: Graf závislosti relaxace napětí směsi R_100S_8P při 100 °C na čase porovnávací měření v obou typech cel

Dále byly cely porovnány pomocí clusterové (nebo též shlukové) analýzy. Byla použita Wardova metoda, která vychází z analýzy rozptylu a měří vzdálenost objektů eukleidovskou vzdáleností. V podstatě jde o to, že byly porovnány trendy naměřené v jednotlivých celách a následně vypočítána podobnost mezi nimi. Výsledkem je tzv. dendrogram. V obrázcích 53 – 56 jsou vzorky měřené v celách typu 1 označeny jako _A a vzorky měřené v celách typu

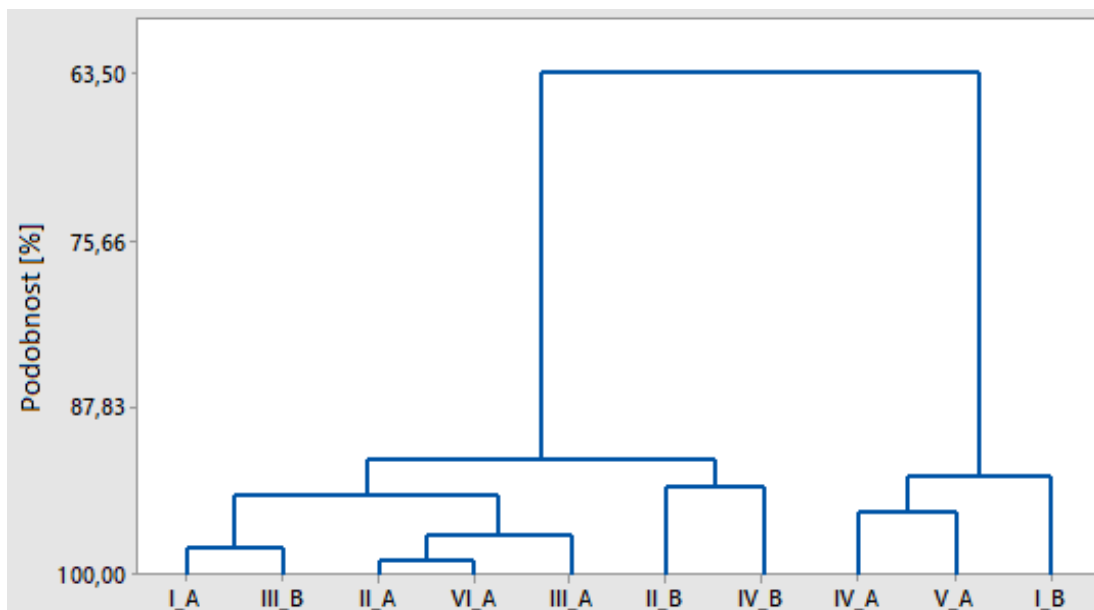
2 jako $_B$. Z tohoto statistického testu je zřetelné, že pro každou směs se nejvíce odlišují vzorky v jiných celách a zbytek dat si je dost podobný. Jelikož podobnost trendů je i mezi oběma typy cel vysoká, lze říct, že výsledky obou měření jsou shodné. Z dendrogramů dále vyplývá, že měření směsí s 0 a 50 dsk sazí bylo méně přesné, jelikož podobnost mezi jednotlivými vzorky byla menší (nejmenší přes 5 %). Oproti tomu měření směsí se 75 a 100 dsk měli mnohem větší podobnosti (nejmenší podobnost byla přes 60, resp. 40 %). V případě směsi R_100S_8P je dokonce kromě jedné cely typu 1 zbytek souboru dat podobný na víc než 70 %.



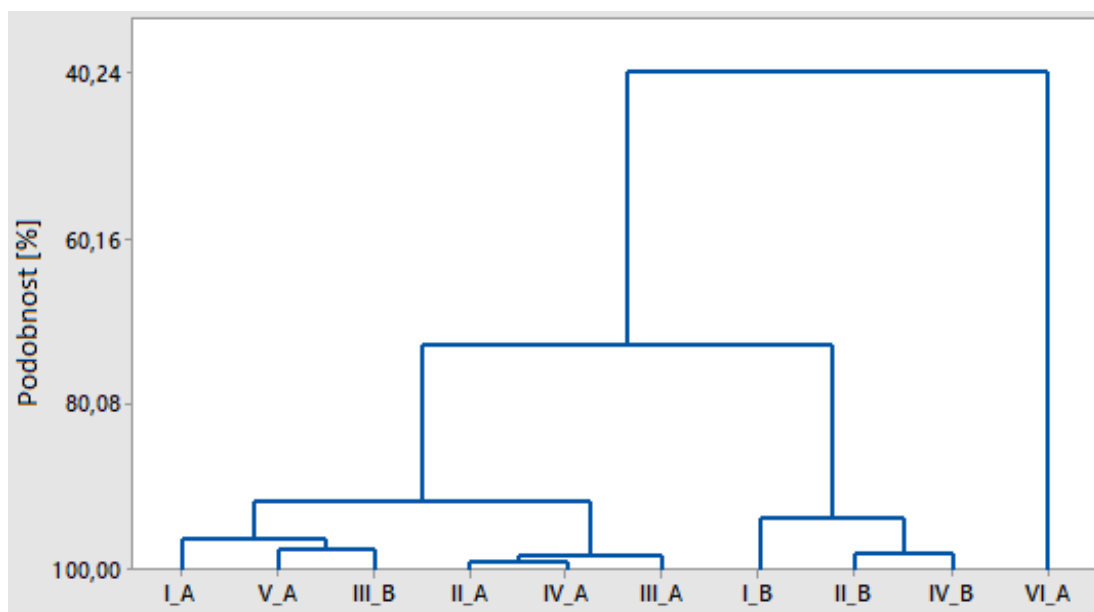
Obrázek 53: Dendrogram pro směs R_0S_8P



Obrázek 54: Dendrogram pro směs R_50S_8P



Obrázek 55: Dendrogram pro směs R_75S_8P



Obrázek 56: Dendrogram pro směs R_100S_8P

ZÁVĚR

Tato diplomová práce se zabývá vlivem složení kaučukové směsi na trvalou deformaci a relaxaci napětí. V teoretické části jsou popsány polymery a jejich vlastnosti s důrazem na vlastnosti pryží způsobené viskoelasticitou. Dále jsou popsány různé vlivy ovlivňující tyto vlastnosti.

Praktická část je zaměřena hlavně na sledování vlivu složení směsi na trvalou deformaci a relaxaci napětí v tlaku. Byly namíchány směsi na základě dvou druhů EPDM kaučuku (Royalene 580 HT a EP G 5567) s různým obsahem plniva (sazí N772) a vulkanizačního činidla (peroxidu Perkadox 14-40 B-pd). Následně byly změřeny vulkanizační křivky a byly vylišovány destičky, ze kterých byly vysekávány a vyřezávány příslušné vzorky na jednotlivé měření. Byly provedeny mechanické zkoušky tvrdosti podle Shore A, odrazové pružnosti a tahových vlastností a zvláštní důraz je kladen na měření trvalé deformace v tlaku a relaxace napětí v tlaku.

Z naměřených výsledků byly vyvozeny následující závěry. Při srovnávání množství vlivu stupně zesítování vykazovala nejlepší trvalou deformaci směs s nejvyšším obsahem vulkanizačního činidla. Se snižujícím se obsahem vulkanizačního činidla se potom trvalá deformace zvyšuje. U vzorků s EP G 5567 matricí nemá zvýšená teplota výraznější vliv na trvalou deformaci. Hlavním důvodem pravděpodobně bude velká koncentrace oleje v daném typu kaučuku.

Při sledování vlivu množství plniva obsaženého ve směsi má nejlepší trvalou deformaci směs neplněná sazemi. Se zvyšujícím se množstvím plniva ve směsi se poté trvalá deformace zvyšuje. S rostoucím časem měření se trvalá deformace zvyšovala, přičemž největší rychlostí prvních 48 hodin, naopak od 120 do 168 hodin se hodnoty trvalých deformací už spíše ustalují. Byla sledována i délka vulkanizace (90 vs. 100 % vypočtené z vulkanizační křivky). Vzorky vulkanizované delší čas vykazovaly větší (tedy horší) trvalou deformaci než vzorky vulkanizované do 90 %. Teplota měření nepříliš ovlivňuje trvalou deformaci neplněné směsi na rozdíl od směsí plněných, u kterých se s rostoucím plněním závislost na teplotě zvyšovala a které vykazovaly s vyšší teplotou horší trvalou deformaci.

Relaxační chování neplněné směsi bylo velmi nestandardní. Domníváme se, že to může být z důvodu, že směs nebyla schopná snést takovou deformaci. Dále je jasné, že se zvyšujícím se množstvím plniva ve směsi relaxace napětí roste. Ovšem od 96 hodin měření se objevil výrazný pokles relaxace napětí téměř u všech vzorků, což je nestandardní chování materiálu.

Tohle chování bude ještě dále zkoumáno, jelikož nyní nemáme dostatek dat pro vyhodnocení, co se s materiálem mohlo stát.

Porovnáním obou cel na měření relaxace napětí na základě relativních chyb bylo zjištěno, že mírně přesnější je měření v celách typu 1 s průměrnou relativní chybou ze všech měření 17 % oproti 18 %, což byl průměr u cel typu 2. Může to být způsobeno tím, že v celách typu 1 bylo zkoušeno více vzorků. Z clusterové analýzy je zřetelné, že pro každou směs se nejvíce odlišují vzorky v jiných a zbytek dat si je dost podobný. Jelikož podobnost trendů je i mezi oběma typy cel vysoká, lze říct, že výsledky obou měření jsou shodné. Z dendrogramů dále vyplývá, že měření směsí s 0 a 50 dsk sazí bylo méně přesné, jelikož podobnost mezi jednotlivými vzorky byla menší (nejmenší přes 5 %). Oproti tomu měření směsí se 75 a 100 dsk sazí měli mnohem větší podobnosti (nejmenší podobnost byla přes 60, resp. 40 %). V případě směsi R_100S_8P je dokonce kromě jedné cely typu 1 zbytek souboru dat podobný na více než 70 %.

Rostoucí množství plniva má výrazný vliv na všechny ostatní sledované mechanické vlastnosti. Tvrdost se s vyšším obsahem plniva ve směsi zvyšuje. Opačný je trend pro odrazovou pružnost, která s rostoucím obsahem sazí ve směsi klesá. Pevnost a prodloužení v tahu se zvyšujícím se množstvím sazí ve směsi rostou do obsahu 75 dsk sazí, kde dosáhnou maxima a pro 100 dsk sazí mírně poklesnou. Může to být způsobeno buď dosažením maximálního ztužujícího efektu sazí při nižší koncentraci a následným poklesem tahových vlastností. Druhým důvodem může být nižší stupeň dispergace plniva ve směsi způsobenou vyšším obsahem sazí a jejich horším zamícháním při totožných míchacích podmínkách.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] M. S. M. Alger, *Polymer science dictionary*. London: Elsevier Applied Science, 1989. ISBN: 1-85166-220-0
- [2] J. T. Bauman, *Fatigue, stress, and strain of rubber components: a guide for design engineers*. Munich: Hanser Publishers, 2008. ISBN: 978-1-56990-431-2
- [3] R. Brown, *Handbook of polymer testing: physical methods*. New York: Marcel Dekker, 1999. ISBN: 0-8247-0171-2
- [4] A. N. Gent, *Engineering with rubber: how to design rubber components*, 3rd ed. Munich: Hanser Publishers, 2012. ISBN: 978-3-446-42764-8
- [5] M. Chanda, *Plastics technology handbook*, 5th ed. New York: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2018. ISBN: 978-1-4987-8621-8
- [6] “Polymer Chemistry,” 2000. [Online]. Available: [http://faculty.uscupstate.edu/llever/Polymer Resources/GlassTrans.htm](http://faculty.uscupstate.edu/llever/Polymer%20Resources/GlassTrans.htm). [Accessed: 11-Apr-2019].
- [7] SpecialChem SA, “Continuous Service Temperature of Plastics.” [Online]. Available: <https://omnexus.specialchem.com/polymer-properties/properties/continuous-service-temperature-of-plastics>. [Accessed: 11-Apr-2019].
- [8] L. P. Smith, *The language of rubber: an introduction to the specification and testing of elastomers*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1993. ISBN: 0-7506-1413-7
- [9] Stanislav Ďoubal a kolektiv, *Mechanické chování viskoelastických těles*. Praha: Karolinum, 2011. ISBN: 978-80-246-2035-0
- [10] J. Maláč, *Gumárenská technologie*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2005.
- [11] P. Hauseux, J. Hale, and S. Bordas, “Calculating the Malliavin derivative of some stochastic mechanics problems,” *PLoS One*, 2017. DOI: 10.1371/journal.pone.0189994
- [12] J. Morales Arias, M. Escobar, and A. Vázquez, “Modeling of dynamic mechanical properties of epoxy and epoxy-phenolic reinforced with multi-wall carbon nanotubes,” *J. Compos. Mater.*, 2014. DOI: 10.1177/0021998313494096
- [13] R. M. Guedes, *Creep and fatigue in polymer matrix composites*. Philadelphia: PA: Woodhead Publishing, 2011. ISBN: 18-456-9656-5
- [14] K. A. J. Dijkhuis, J. W. M. Noordermeer, and W. K. Dierkes, “The relationship

- between crosslink system, network structure and material properties of carbon black reinforced EPDM,” *Eur. Polym. J.*, 2009. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2009.06.029
- [15] R. Flitney, *Seals and Sealing Handbook*, 6th ed. Elsevier, 2014. ISBN: 978-0-08-099416-1
- [16] G. Wypych, *Atlas of Material Damage*. Toronto: ChemTec Publishing, 2012. ISBN: 978-1-61344-989-9
- [17] B. Jurkowska *et al.*, “Properties of Fullerene-Containing Natural Rubber,” *J. Appl. Polym. Sci.*, 2006. DOI: 10.1002/app.22721
- [18] R. P. Butler and T. Hawley, *Ageing of Rubber - Accelerated Heat Ageing Test Results*. Smithers Rapra Technology, 2001. ISBN: 978-1-59124-545-2
- [19] C. Nah *et al.*, “Effects of curing systems on the mechanical and chemical ageing resistance properties of gasket compounds based on ethylene-propylene-diene-termonomer rubber in a simulated fuel cell environment,” *Int. J. Hydrogen Energy*, 2015. DOI: 10.1016/J.IJHYDENE.2015.07.003
- [20] T. Tada, K. Urayama, T. Mabuchi, K. Muraoka, and T. Takigawa, “Nonlinear stress relaxation of carbon black-filled rubber vulcanizates under various types of deformation,” *J. Polym. Sci.*, 2010. DOI: 10.1002/polb.22017
- [21] E. B. D. da Rocha, F. N. Linhares, C. F. S. Gabriel, A. M. F. de Sousa, and C. R. G. Furtado, “Stress relaxation of nitrile rubber composites filled with a hybrid metakaolin/carbon black filler under tensile and compressive forces,” *Appl. Clay Sci.*, 2018. DOI: 10.1016/J.CLAY.2017.10.008
- [22] A. Mostafa, A. Abouel-Kasem, M. R. Bayoumi, and M. G. El-Sebaie, “On the influence of CB loading on the creep and relaxation behavior of SBR and NBR rubber vulcanizates,” *Mater. Des.*, 2009. DOI: 10.1016/J.MATDES.2008.09.045
- [23] H. H. Le, S. Ilisch, and H.-J. Radusch, “Characterization of the effect of the filler dispersion on the stress relaxation behavior of carbon black filled rubber composites,” *Polymer (Guildf.)*, 2009. DOI: 10.1016/J.POLYMER.2009.02.051
- [24] V. A. Fernandes and D. S. A. De Focatiis, “The role of deformation history on stress relaxation and stress memory of filled rubber,” *Polym. Test.*, 2014. DOI: 10.1016/J.POLYMERTESTING.2014.08.018
- [25] K. Yamaguchi, A. G. Thomas, and J. J. C. Busfield, “Stress relaxation, creep and set recovery of elastomers,” *Int. J. Non. Linear. Mech.*, 2015. DOI:

- 10.1016/J.IJNONLINMEC.2014.07.004
- [26] L. W. McKeen, *Effect of Creep and other Time Related Factors on Plastics and Elastomers*, 3rd ed. Elsevier, 2015. ISBN: 978-0-323-35313-7
- [27] W. Grellmann and S. Seidler, *Polymer Testing*, 2nd ed. Hanser Publishers, 2013. ISBN: 978-1-56990-548-7
- [28] L. Wang, "Variations in the capacitance and dielectric constant of multi-wall carbon nanotube filled silicone rubber composite during compressive creep," *Compos. Sci. Technol.*, 2016. DOI: 10.1016/J.COMPSCITECH.2016.04.025
- [29] R. Brown, *Physical testing of rubber*, 4th ed. New York: NY: Springer, 2006. ISBN: 0387282866
- [30] "ČSN 62 1432 Pryž, vulkanizovaný nebo termoplastický elastomer - Stanovení tvrdosti vtlačováním - Část 1: Stanovení tvrdoměrem (tvrdost Shore)."
- [31] "ČSN 62 1480. Stanovení odrazové pružnosti pryže."
- [32] Fyzika polymerů, "Elasticita kaučukových sítí," *Ústav fyziky a materiálového inženýrství*. [Online]. Available: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_pol/FP_08.pdf. [Accessed: 27-Feb-2019].
- [33] C. Chandrasekaran, "Anticorrosive Rubber Lining," *Plast. Des. Libr.*, 2017. DOI: 10.1016/B978-0-323-44371-5.00019-0
- [34] G. Wypych, *Handbook of Fillers (3rd Edition)*, 3rd ed. Toronto: ChemTec Publishing, 2010. ISBN: 978-1-895198-41-6
- [35] S. K. De and J. R. White, *Rubber technologist's handbook*. Shrewsbury: Rapra Technology Limited, 2001. ISBN: 1-85957-440-8
- [36] S. M. M. Morsi, H. A. Mohamed, and S. H. El-Sabbagh, "Polyesteramidesulfone as novel reinforcement and antioxidant nanofiller for NBR blended with reclaimed natural rubber," *Mater. Chem. Phys.*, 2018. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2018.12.017
- [37] M. M. ElFaham, A. M. Alnozahy, and A. Ashmawy, "Comparative study of LIBS and mechanically evaluated hardness of graphite/ rubber composites," *Mater. Chem. Phys.*, 2017. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2017.12.036
- [38] X. Xiong, Y. Bao, H. Liu, Q. Zhu, R. Lu, and T. Miyakoshi, "Study on mechanical and electrical properties of cellulose nanofibrils/ graphene-modified natural rubber," *Mater. Chem. Phys.*, 2018. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2018.11.041

- [39] M. Prochoň and A. Przepiórkowska, “Innovative Application of Biopolymer Keratin as a Filler of Synthetic Acrylonitrile-Butadiene Rubber NBR,” *J. Chem.*, 2013. DOI: 10.1155/2013/787269
- [40] J. Datta, P. Parcheta, and J. Surówka, “Softwood-lignin/natural rubber composites containing novelplasticizing agent: Preparation and characterization,” *Ind. Crops Prod.*, 2016. DOI: 10.1016/j.indcrop.2016.11.036
- [41] H. Yangthong, S. Wisunthorn, S. Pichaiyut, and C. Nakason, “Novel epoxidized natural rubber composites with geopolymers from fly ash waste,” *Waste Manag.*, 2019. DOI: 10.1016/j.wasman.2019.02.013
- [42] Y. Kashihara *et al.*, “Effects of the degree of crosslinking and test rate on the tensile properties of a crosslinked polyacrylic pressure-sensitive adhesive and vulcanized rubber,” *J. Appl. Polym. Sci.*, 2019. DOI: 10.1002/app.47272
- [43] Diplomová práce: M. Hanáková, “Mechanické vlastnosti vstříkovaných pryžových zkušebních těles,” Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2015.
- [44] L. R. G. Treloar, *Physics of Rubber Elasticity*, 3rd ed. Oxford University Press, 2009. ISBN: 978-0-19-857027-1
- [45] LION ELASTOMERS, “Royalene® 580HT EPDM Product Data.” [Online]. Available:
http://modiphy.dnsconnect.net/~lionelastomer/main/uploads/File/Products - Data Sheets and MSDS/Royalene_RoyalEdge/data/2015.04.08/Royalene 580HT-LE.pdf. [Accessed: 11-Mar-2019].
- [46] LANXESS, “Product specification BUNA EP G 5567,” 2006. [Online]. Available:
http://www.rubberrawmaterial.com/pdf/BUNA_EP_G_5567___1.198143001.pdf. [Accessed: 08-Apr-2019].
- [47] PENTA, “Bezpečnostní list Oxid zinečnatý,” 2018. [Online]. Available:
<https://www.verkon.cz/download/bezpecnostni-list/CHEM20-O-4350/>. [Accessed: 11-Mar-2019].
- [48] VWR International s.r.o., “Bezpečnostní list,” 2018. [Online]. Available:
https://cz.vwr.com/assetsvc/asset/cs_CZ/id/7668589/contents. [Accessed: 11-Mar-2019].
- [49] Diplomová práce: M. Pečivová, “Náhrada urychlovače TMTD v kaučukových směsích,” Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2017.

- [50] L. DALIAN RICHON CHEM CO., “Rubber Antioxidant TMQ(RD),” 2013. [Online]. Available: http://www.richon-chem.com/pro_detail/id/28.html#. [Accessed: 11-Mar-2019].
- [51] V. Ducháček, *Antidegradanty*. Zlín: Česká společnost průmyslové chemie, místní pobočka Gumárenská skupina Zlín, 2017. ISBN: 978-80-02-02729-4
- [52] Orion Engineered Carbons LLC, “CARBON BLACK,” 2015. [Online]. Available: https://www.thecarycompany.com/media/pdf/specs/SDS_CarbonBlack1_Dec2015.pdf. [Accessed: 11-Mar-2019].
- [53] ExxonMobil Basestocks, “AP/E CORE.” [Online]. Available: <https://www.exxonmobil.com/English-SG/Basestocks/pds/GLXXAPECORE-Series>. [Accessed: 11-Mar-2019].
- [54] G. Wypych, *Handbook of plasticizers*. Toronto: ChemTec Publishing, 2004. ISBN: 1-895198-29-1
- [55] AzkoNobel Polymer Chemistry, “Perkadox 14-40B-pd,” 2017. [Online]. Available: http://www.pcpds.akzonobel.com/PolymerChemicalsPDS/showPDF.aspx?pds_id=458. [Accessed: 11-Mar-2019].
- [56] V. Ducháček, *Vulkanizační činidla*. Zlín: Česká společnost průmyslové chemie, místní pobočka Gumárenská skupina Zlín, 2003. ISBN: 80-02-01525-8
- [57] Lučební závody a.s. Kolín, “LUKOSIOL,” 2012. [Online]. Available: <https://www.levnetmely.cz/soubory/tds/lucebni/lukosiol.pdf>. [Accessed: 11-Mar-2019].
- [58] NOCIL LIMITED, “STARTING POINT RUBBER COMPOUNDING FORMULATIONS.” [Online]. Available: <http://www.nocil.com/Downloadfile/CCompoundingFormulations&UsefulInfo-Dec2010.pdf>. [Accessed: 05-May-2019].
- [59] Kontrolní a zkušební metody, “STATICKÉ ZKOUŠKY KRÁTKODOBÉ,” *Ústav fyziky a materiálového inženýrství*. [Online]. Available: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_09.pdf. [Accessed: 20-Mar-2019].
- [60] Kontrolní a zkušební metody, “DYNAMICKÉ ZKOUŠKY,” *Ústav fyziky a materiálového inženýrství*. [Online]. Available: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_11.pdf. [Accessed: 02-May-2019].

- [61] Diplomová práce: M. Pöschl, “Vliv typu plniva na trvalou deformaci,” Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2015.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

tzv.	tak zvaně, tak zvané
T_g	teplota skelného přechodu
T_m	teplota tání
T_f	teplota tečení
T	teplota
V	objem
např.	například
σ	napětí, pevnost v tahu
ε	poměrná deformace
E	Youngův modul pružnosti
F	síla
N	Newtonův koeficient
L	deformace
t	čas
η	viskozita
TD	trvalá deformace
t_0	původní výška vzorku před stlačením
t_r	výška, na kterou se vzorek navrátí po uvolnění zatížení
t_s	výška, na kterou je vzorek stlačován
NBR	akrylonitril-butadienový kaučuk
NR	přírodní kaučuk
SBR	styren-butadienový kaučuk
dsk	díly na sto dílů kaučuku
°C	stupeň Celsia
EPDM	etylen-propylen-dienový kaučuk

R	relaxace napětí
σ_0	původní napětí
σ_t	napětí v čase t
F_0	původní síla
F_t	síla v čase t
CB	saze (z anglického carbon black)
MK	metakaolin
HNBR	hydrogenovaný NBR
s	sekunda
h	hodina
MPa	megapascal
$\varepsilon (t)$	časově závislá deformace
X_t	rozměr tělesa v daném čase
X_0	původní rozměr tělesa
OP	odrazová pružnost
h_r	výška po odrazu
h_0	výška před spuštěním
PVC	polyvinylchlorid
A_0	průřez vzorku
nm	nanometr
$\frac{m^2}{g}$	metr čtvereční na gram
PEAS	polyesteramidosulfon
ShA	jednotka tvrdosti Shore A
CNF	celulózových nanofibril
GNS	grafenu
GP	odpadní popílek z elektráren

ENR	epoxidovaný přírodní kaučuk
IR	polyisopren
BR	butadienový kaučuk
min	minuta
BR	butadienový kaučuk
E/P	etylen/propylen poměr
g/cm ³	gram na centimetr krychlový
ML	jednotka viskozity Mooney large
CAS	chemical abstracts service
ZnO	oxid zinečnatý
atd.	a tak dále
mm	milimetr
ot./min	otáčky za minutu
cm	centimetr
RPA	přístroj rubber process analyser
dN.m	decinewton krát metr
t_{s2}	bezpečnost směsi
t_{90}	optimum vulkanizace
M_L	nejnižší hodnota krouticího momentu
M_H	nejvyšší hodnota krouticího momentu
CR	chloroprenový kaučuk
g	gram
mm/min	milimetr za minutu
resp.	respektive
μm	mikrometr
N	newton

tj. to je

vs. versus

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Grafy závislosti objemu polymeru na teplotě pro semikrystalické (vlevo) a amorfni (vpravo) polymery [6]	12
Obrázek 2: Závislost mechanických vlastností reprezentovaných modulem na teplotě pro amorfni a krystalické polymery [7]	12
Obrázek 3: Schéma namáhání tělesa popsaného Voigtovým modelem [11]	14
Obrázek 4: Schéma namáhání tělesa popsaného Maxwellovým modelem [12].....	14
Obrázek 5: Schéma tříparametrového modelu pro zesíťované polymery [13].....	15
Obrázek 6: Graf závislosti trvalé deformace na obsahu sazí ve směsi s matricí NBR [16]	16
Obrázek 7: Graf závislosti trvalé deformace na čase při různých teplotách zkoušky [18]	17
Obrázek 8: Sloupcový graf popisující závislost trvalé deformace na vulkanizačním systému [19].....	18
Obrázek 9: Graf závislosti poměru napětí v tlaku v daném čase k původnímu napětí na čase pro různé složení směsí (v pravém horním rohu legenda – jednotky dsk, CB = saze, MK = metakaolin) [21]	19
Obrázek 10: Graf závislosti poměru napětí v tahu v daném čase k původnímu napětí na čase pro různé složení směsí (v pravém horním rohu legenda – jednotky dsk, CB = saze, MK = metakaolin) [21]	20
Obrázek 11: Grafy závislosti napětí na čase pro směsi na základě SBR (a) a NBR (b) s různým obsahem sazí (1 – 20 dsk, 2 – 30 dsk, 3 – 50 dsk a 4 – 70 dsk) [22] 21	
Obrázek 12: Grafy závislosti napětí na logaritmu času pro neplněné (a) a plněné (b) směsi s matricí HNBR [23].....	22
Obrázek 13: Grafy závislosti napětí na logaritmu času pro stejně plněné směsi na základě HNBR s různými disperzemi sazí (a-79 %, b-91 %, c-95 % a d-97 %) [23]	23
Obrázek 14: Graf závislosti napětí na čase pro neplněnou směs s matricí NR pro různé prodloužení [25]	24
Obrázek 15: Graf závislosti deformace na čase ukazující kríp [26]	25
Obrázek 16: Závislost prodloužení na čase pro různé zatížení vzorků (odspodu 0,01; 0,03; 0,05 a 0,07 MPa) [28]	26

Obrázek 17: Grafy závislosti prodloužení na čase pro různá aplikovaná napětí pro směsi s matricí SBR s různým obsahem sazí N550 ($S_1 - 20$ dsk, $S_2 - 30$ dsk, $S_3 - 50$ dsk, $S_4 - 70$ dsk) [22].....	27
Obrázek 18: Grafy závislosti prodloužení na čase pro různá aplikovaná napětí pro směsi s matricí NBR s různým obsahem sazí N550 ($N_1 - 20$ dsk, $N_2 - 30$ dsk, $N_3 - 50$ dsk, $N_4 - 70$ dsk) [22].....	27
Obrázek 19: Tvar tělíska pro měření tahových vlastností pryží a elastomerů [27] ...	29
Obrázek 20: Příklad tahové křivky pro pryže [32].....	29
Obrázek 21: Tahové křivky pro směsi s matricí NBR s různým obsahem recyklátu NR a plniva PEAS (N_1, N_3, N_4 a N_5 jsou bez recyklátu a postupně obsahují 0; 1,5; 3 a 6 dsk PEAS, obdobně jako N_2, N_6, N_7 a N_8 , ale ty mají navíc 8 dsk NBR nahrazeny recyklátem NR) [36].....	30
Obrázek 22: Graf závislosti tvrdosti na koncentraci grafitu ve směsi s matricí přírodního kaučuku [37].....	31
Obrázek 23: Tahové křivky směsi s matricí přírodního kaučuku s obsahem 5 % CNF a s různým obsahem GNS (NR je směs bez plniva) [38].....	32
Obrázek 24: Tahová křivka, tedy závislost napětí na prodloužení, pro směsi ENR s různým obsahem odpadního popílku [41].....	33
Obrázek 25: Tahové křivky v závislosti na množství síry ve směsi (křivky nebyly měřeny až do přetržení, protože v článku byl zjišťován jen modul při 100 % prodloužení) [42].....	34
Obrázek 26: Graf závislosti tvrdosti Shore A na době vulkanizace pro směs obsahující přírodní kaučuk [43].....	35
Obrázek 27: Graf závislosti tvrdosti Shore A na době vulkanizace pro směs s matricí EPDM [43].....	35
Obrázek 28: Graf závislosti odrazové pružnosti na teplotě pro různé materiály (1 – NR, 2 – SBR, 3 – CR – chloroprenový kaučuk, 4 – NBR, 5 – IIR – isobutylen-isoprenový kaučuk, tzv. butyl kaučuk) [44]	36
Obrázek 29: Grafy závislostí tahové křivky na rychlosti deformace (a) a na teplotě (b) [27].....	36
Obrázek 30: Příklad vulkanizační křivky [10].....	44
Obrázek 31: Schéma měření tvrdosti Shore A [59]	45
Obrázek 32: Schéma přístroje pro měření odrazové pružnosti [60]	46

Obrázek 33: Cela typ 1 s definovanou výškou stlačení a její schéma [61]	48
Obrázek 34: Cela typ 2 s nastavitelnou hodnotou síly stlačení a její schéma	48
Obrázek 35: Vulkanizační křivky pro směsi s matricí EP G 5567	50
Obrázek 36: Vulkanizační křivky pro směsi s matricí Royalenu.....	51
Obrázek 37: Graf závislosti trvalé deformace při 25 °C na čase pro směsi na základě EP G 5567 porovnávací vliv množství vulkanizačního činidla.....	53
Obrázek 38: Graf závislosti trvalé deformace při 100 °C na čase pro směsi na základě EP G 5567 porovnávací vliv množství vulkanizačního činidla.....	54
Obrázek 39: Graf závislosti trvalé deformace při 25 °C na čase pro směsi na základě Royalenu porovnávací vliv množství plniva	56
Obrázek 40: Graf závislosti trvalé deformace při 25 °C na čase pro směsi s matricí Royalenu porovnávací vliv délky vulkanizace	56
Obrázek 41: Graf závislosti trvalé deformace při 100 °C na čase pro směsi s matricí Royalenu porovnávací vliv množství plniva	58
Obrázek 42: Graf závislosti trvalé deformace při 100 °C na čase pro směsi na základě Royalenu porovnávací vliv délky vulkanizace	58
Obrázek 43: Graf závislosti síly na deformaci pro směs R_100S_8P pro všech 6 cel typu 1 po 24 hodinách měření.....	59
Obrázek 44: Graf závislosti síly na deformaci pro směs R_100S_8P pro všechny 4 cely typu 2 po 24 hodinách měření.....	59
Obrázek 45: Graf závislosti odporové síly na deformaci při stlačování v celách typu 1 po 24 hodinách.....	60
Obrázek 46: Graf závislosti odporové síly na deformaci při stlačování v celách typu 2 po 24 hodinách.....	60
Obrázek 47: Graf závislosti relaxace napětí při 100 °C měřených v celách typu 1 na čase pro směsi s matricí Royalenu porovnávací vliv množství plniva	62
Obrázek 48: Graf závislosti relaxace napětí při 100 °C měřených v celách typu 2 na čase pro směsi s matricí Royalenu porovnávací vliv množství plniva	63
Obrázek 49: Graf závislosti relaxace napětí směsi R_0S_8P při 100 °C na čase porovnávací měření v obou typech cel.....	64
Obrázek 50: Graf závislosti relaxace napětí směsi R_50S_8P při 100 °C na čase porovnávací měření v obou typech cel.....	64

Obrázek 51: Graf závislosti relaxace napětí směsi R_75S_8P při 100 °C na čase porovnávací měření v obou typech cel.....	65
Obrázek 52: Graf závislosti relaxace napětí směsi R_100S_8P při 100 °C na čase porovnávací měření v obou typech cel.....	65
Obrázek 53: Dendrogram pro směs R_0S_8P	66
Obrázek 54: Dendrogram pro směs R_50S_8P	66
Obrázek 55: Dendrogram pro směs R_75S_8P	67
Obrázek 56: Dendrogram pro směs R_100S_8P	67

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Složení směsí.....	41
Tabulka 2: Postup míchání kaučukové směsi	42
Tabulka 3: Přehled směsí.....	43
Tabulka 4: Hodnoty parametrů vulkanizace a časy lisování pro směsi na základě EP G 5567.....	49
Tabulka 5: Hodnoty parametrů vulkanizace a časy lisování pro směsi na základě Royalenu.....	50
Tabulka 6: Výsledky zkoušek mechanických vlastností pro směsi na základě Royalenu	52
Tabulka 7: Vypočtené hodnoty trvalé deformace při 25 °C pro směsi na základě EP G 5567 pro všechny časy měření.....	52
Tabulka 8: Vypočtené hodnoty trvalé deformace při 100 °C pro směsi na základě EP G 5567 pro všechny časy měření	54
Tabulka 9: Vypočtené hodnoty trvalé deformace při 25 °C pro směsi na základě Royalenu pro všechny časy měření.....	55
Tabulka 10: Vypočtené hodnoty trvalé deformace při 100 °C pro směsi s matricí Royalenu pro všechny časy měření.....	57
Tabulka 11: Vypočtené hodnoty relaxace napětí při 100 °C měřených v celách typu 1 pro směsi na základě Royalenu pro všechny časy měření.....	62
Tabulka 12: Vypočtené hodnoty relaxace napětí při 100 °C měřených v celách typu 2 pro směsi na základě Royalenu pro všechny časy měření.....	63