

Vliv plniva na hřetí cyklicky zatěžované pryže

Bc. Radek Pleca

Diplomová práce
2024



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2023/2024

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Radek Pleca**
Osobní číslo: **T22340**
Studijní program: **N0722A130001 Inženýrství polymerů**
Forma studia: **Kombinovaná**
Téma práce: **Vliv plniva na hřetí cyklicky zatěžované pryže**

Zásady pro vypracování

- Vypracovat literární rešerši.
- Připravit gumárenské směsi s přísádkem různého typu a koncentrace plniva.
- Vyrobit zkušební tělíška pro experimentální analýzy.
- Provést experimentální analýzy založené na mechanických zkouškách.
- Porovnat výsledky vývoje tepla na povrchu a uvnitř materiálu.
- Zdokumentovat teplotní gradient na povrchu vzorku.
- Vyhodnotit vliv přísádku plniva na vývoj tepla v pryži.

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

Seznam doporučené literatury:

- Rizuan, M. I. R., Wahab, M. A. A., Romli, A. Y. Effect of Carbon Black Structures Towards Heat Build-Up Measurements and its Dynamic Properties, *Advanced Materials Research*, 2015, Vol. 1134, 131-137.
- Marco, Y., Masquelier, I., le Saux, V., Charrier, P. Fast Prediction of The Wöhler Curve From Thermal Measurements For A Wide Range of NR and SBR Compounds. *Rubber Chemistry and Technology*, 2017, 90(3), 487–507.
- Stoček, R., Stěnička, M., Kipscholl, R. (2019) Heat Build-up Characterization Under Realistic Load, *Constitutive Models for Rubber XI – Proceedings of the 11th European Conference on Constitutive Models for Rubber*, 2019, 157-162.
- Luo, W., Huang, Y., Yin, B., Jiang, X., & Hu, X. Fatigue Life Assessment of Filled Rubber by Hysteresis Induced Self-Heating Temperature. *Polymers*, 2020, 12(4), 846.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Ondřej Kratina, Ph.D.**
Centrum polymerních systémů

Datum zadání diplomové práce: **2. ledna 2024**
Termín odevzdání diplomové práce: **10. května 2024**

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D. v.r.
děkan

L.S.

Ing. Jana Navrátilová, Ph.D. v.r.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 4. března 2024

PROHLÁŠENÍ AUTORA DIPLOMOVÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

- diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo – diplomovou 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);
- pokud bylo k vypracování diplomové práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem diplomové 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.

Prohlašuji,

- že jsem na diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....
podpis studenta

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá vlivem plniva na hřetí pryže, jež je cyklicky zatěžována. Cílem je připravit sazemi plněnou referenční gumárenskou směs a k tomu dvě sady gumárenských směsí, u nichž je část sazí nahrazena minerálním plnivem, a to u první sady silikou a v případě druhé sady kaolinem. Základem každé směsi je kombinace přírodního, butadienového a styren-butadienového kaučuku. Teoretickou část tvoří literární rešerše, která se věnuje skladbě a přípravě gumárenských směsí, viskoelastickými vlastnostmi pryže a popisuje vybrané zkoušky charakterizující mechanické vlastnosti pryže s ohledem na vývoj hřetí. V praktické části je zdokumentována celková příprava vzorků a vyhodnocen vliv skladby plniva na viskoelastické vlastnosti se zaměřením na vývoj tepla v pryži. To vše je doplněno mechanickými zkouškami charakterizující vlastnosti pryže v tahu a její tvrdost. Závěr práce porovnává vliv siliky a kaolinu na jednotlivé vlastnosti.

Klíčová slova: kaučuk, pryž, plnivo, saze, silika, kaolin, hřetí, multiaxiální namáhání

ABSTRACT

This thesis deals with the effect of filler on the self-heating of rubber under cyclic loading. The aim is to prepare a carbon black filled reference rubber compound and two sets of rubber compounds in which part of the carbon black is replaced by a mineral filler, namely silica for the first set and kaolin for the second set. The basis of each compound is a combination of natural, butadiene and styrene-butadiene rubber. The theoretical part consists of a literature review, which deals with the composition and preparation of rubber compounds, the viscoelastic properties of the rubber and describes selected tests to characterize the mechanical properties of the rubber with regard to the development of temperature. In the practical part, the overall sample preparation is documented and the effect of filler composition on viscoelastic properties is evaluated with a focus on temperature development in rubber. All this is complemented by mechanical tests characterizing the tensile properties of the rubber and its hardness. The paper concludes by comparing the effect of silica and kaolin on the individual properties.

Keywords: rubber, vulcanized rubber, filler, carbon black, silica, kaolin, heat build up, multiaxial stress

Chtěl bych především poděkovat panu Ing. Ondřeji Kratinovi, Ph.D za odborné rady a vedení celé práce. Dále mé rodině, jmenovitě manželce Pavle, dceři Sofii a synovi Nikolasovi za obrovskou trpělivost během celého studia. Také bych rád ocenil mého zaměstnavatele, tedy firmu Promens Zlín a.s., konkrétně pana Jiřího Ševčíka za časovou podporu a flexibilitu.

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

OBSAH

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČÁST	10
1 GUMÁRENSKÉ SMĚSI	11
1.1 MÍCHÁNÍ SMĚSÍ	11
1.2 KAUČUKY	12
1.2.1 Přírodní kaučuk (NR).....	13
1.2.2 Syntetické kaučuky	13
1.3 PŘÍSADY	15
1.3.1 Plniva.....	15
1.3.2 Vazebná činidla	19
1.3.3 Oleje a změkčovadla	20
1.3.4 Antidegradanty	20
1.3.5 Vulkanizační systém	20
2 VISKOELASTICKÉ VLASTNOSTI PRYŽE	22
2.1 HYSTEREZE	22
2.2 MULLINSŮV EFEKT	22
2.3 PAYNŮV EFEKT.....	23
2.4 HŘETÍ.....	24
3 METODY CHARAKTERIZUJÍCÍ HŘETÍ PRYŽE	26
3.1 GOODRICHŮV FLEXOMETR – GF.....	26
3.2 RUBBER PROCESS ANALYZER – RPA	27
3.3 HEAT BUILD UP ANALYZER – HBUA.....	29
II PRAKTICKÁ ČÁST	31
4 PŘÍPRAVA SMĚSÍ A VZORKŮ	32
4.1 SLOŽENÍ SMĚSÍ	32
4.2 ZPRACOVÁNÍ SMĚSÍ.....	33
4.3 VULKANIZAČNÍ KŘIVKY	33
5 ZKOUŠKY	36
5.1 TVRDOST.....	36
5.2 TAHOVÉ ZKOUŠKY	37
5.3 HYSTEREZE	40
5.4 RPA	43
5.5 HŘETÍ.....	47
5.5.1 První oblast – koeficient a_1	48
5.5.2 Druhá oblast – koeficienty a_2, b	51
5.5.3 Maximální teplotní přírůstky.....	56

ZÁVĚR	63
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	64
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	72
SEZNAM OBRÁZKŮ	74
SEZNAM TABULEK.....	76

ÚVOD

V mnoha běžných aplikacích je pryž vystavena cyklicky opakujícímu se mechanickému zatěžování s různou velikostí a frekvencí. Při aplikování vysokých hodnot deformační energie či frekvence zatěžování dochází ke generování velkého množství tepla v důsledku disipativního chování, jež ve spojení s nízkou tepelnou vodivostí pryže vede k nárůstu teploty. Tento jev je v gumárenství znám jako hřetí a přitahuje pozornost již dlouhou dobu.

[1, 2]

Pro výrobky vystavené cyklickému dynamickému namáhání jsou kladeny vysoké nároky jak na optimální konstrukci výrobku, tak na kvalitu samotného materiálu. V běžném životě se setkáváme s velkým množstvím výrobků spadajících do této skupiny. Typickým odvětvím je automobilový průmysl. Zde jsou výrobky z pryže, zejména pneumatiky, mnohdy vystaveny velmi silnému působení mechanických sil se složitým zatěžovacím profilem, který je často reprezentovaný víceosou deformací v širokém rozsahu amplitud a frekvencí. Vysoké hodnoty hřetí u pryže vedou k negativnímu ovlivnění mechanických vlastností, což má mnohdy za následek snížení životnosti výrobku. Je proto velkou výzvou dosažení zvýšené účinnosti a životnosti vedoucí ke zlepšení energetické udržitelnosti a úspory zdrojů. [3, 4]

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 GUMÁRENSKÉ SMĚSI

Vytvoření receptury gumárenských směsí se skládá z výběru vhodných kaučuků, přísad a jejich navážek pro směs, která musí být zpracovatelná, splňuje nebo překračuje požadavky zákazníka a je cenově konkurenceschopná. Podle přijaté konvence je receptura vyjádřena v „dílech na sto dílů kaučuku“ – DSK. Kaučukové směsi jsou běžně složeny ze dvou nebo více různých typů kaučuků pro dosažení nejlepších vlastností. Součet dílů pro jeden, dva nebo více různých kaučuků v dané receptuře je tedy vždy definován jako 100. Všechny ostatní přísady jsou pak k tomu vztažené. [5]

Typická směs obsahuje tyto složky:

- kaučuky
- plniva
- vazebná činidla
- oleje a změkčovadla
- antidegradanty
- zpracovatelské přísady
- vulkanizační činidla
- aktivátory a urychlovače

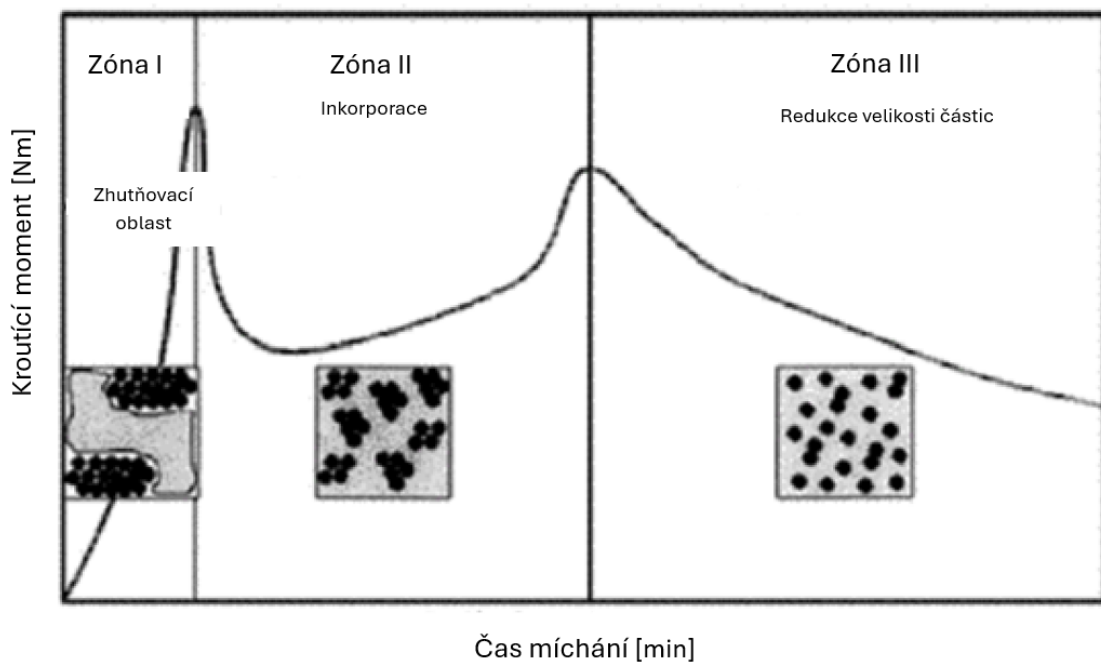
1.1 Míchání směsí

Kvalita směsí závisí nejen na jejich složení, ale také na tom, jak dobře jsou smíchány. Míchání je souhrnný proces, při kterém se ze surových materiálů vyrábí směs. V rámci míchání dochází ke změkčování, homogenizaci a dispergaci složek za působení mechanických smykových sil a zvýšené teploty. Vzhledem k tomu, že přírodní kaučuk ve své základní formě vykazuje velmi vysokou viskozitu, což je dáno vysokou molekulovou hmotností kaučukových řetězců, musí před samotným mícháním projít procesem mastikace, například na dvouválcích, což zaručuje zmenšení délky řetězců.

Výsledkem míchání je plněný elastomer, jenž se vyznačuje spojitou (kaučukovou) fází a částicovou (tuhou) disperzní fází. Kaučuková fáze je zodpovědná za elastické chování, zatímco plnivo hraje specifickou roli při změně různých vlastností. Přimíchávání částic plniva do kaučukové směsi mění její reologické chování, přičemž změna vlastností závisí především na typu a obsahu plniva, stupně disperze a distribuce dosažené během míchání.

Cílem míchání je dosáhnout jemné a rovnoměrné disperze složek a vytvoření silných (často chemických) interakcí mezi povrchem plniva a kaučukem. Pro dosažení optimální kvality směsi je proces míchání řízen jak procesními parametry (doba míchání, teplota, plnicí faktor u hnětičů, otáčky rotorů nebo válců) tak konstrukčními parametry, jako je například mezera mezi válci u dvouválců.

Existuje mnoho různých typů komerčních strojů. Obecně se rozlišují podle míchání na distribuční a disperzní. Distribuce zahrnuje dosažení jednotnosti složení v celé směsi. Disperzní míchání se týká zmenšení velikosti aglomerátů jednotlivých složek směsi. Míchací stroje mohou být klasifikovány jako dávkovací nebo kontinuální v závislosti na tom, zda míchání probíhá na jednotlivých dávkách materiálu, nebo zda přísady průběžně vstupují do stroje. [6, 7, 8]



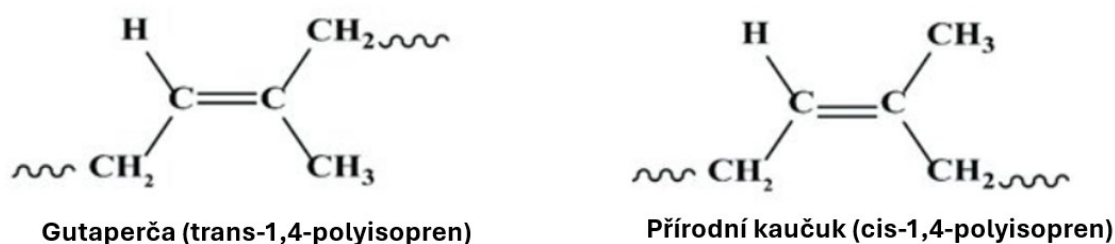
Obrázek 1: Časové zóny při míchání kaučukových směsí v hnětiči [9]

1.2 Kaučuky

Elastomery jsou zvláštní třídou polymerních materiálů s jedinečnými vlastnostmi, jako je pružnost a houževnatost. Mezi elastomery se řadí přírodní kaučuk, široká škála syntetických kaučuků a další polymerní materiály, jako jsou termoplastické elastomery. Prvním krokem při přípravě směsi je výběr vhodného elastomeru pro danou aplikaci. V současné době existuje široká škála kaučuků, z nichž každý má své charakteristické vlastnosti. [10, 11]

1.2.1 Přírodní kaučuk (NR)

Stále představuje přibližně jednu třetinu elastomerů použitých v gumárenském průmyslu. Přírodní kaučuk se vyznačuje vysokou pevností a odolností proti únavě, dobrou odrazovou pružností a rázovou houževnatostí, vysokou odolností proti oděru a nízkou mírou hřetí. Jeho nejčastější použití je zejména ve směsi se styren butadienovým kaučukem (SBR), a to v pneumatikách. Přírodní kaučuky lze rozdělit dle konfigurace na cis nebo trans-polyisopreny (gutaperča). [12, 13]



Obrázek 2: Porovnání izomerů [14]

Přírodní kaučuk je k dispozici ve třech základních typech: technicky specifikované kaučuky, vizuálně kontrolované kaučuky a speciální kaučuky. Společnost pro testování a materiály (ASTM) popisuje šest základních druhů koagulovaného technicky specifikovaného přírodního kaučuku. Třídy kaučuku jsou podrobněji definovány zeměmi původu: Standardní malajský kaučuk (SMR), standardní indonéský kaučuk (SIR) a thajský technický kaučuk (TTR). K dispozici jsou například dvě třídy SMR s konstantní viskozitou CV50 a CV60. [15]

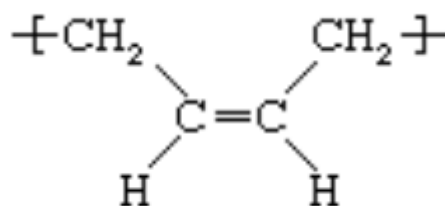
1.2.2 Syntetické kaučuky

Jedná se o uhlovodíkové polymery, které mají nejčastěji nenasycený páteřní řetězec, a tím jsou značně náchylné na působení kyslíku a ozonu. Tyto materiály mají dobrou chemickou a prostorovou stabilitu, vysokou odolnost proti oděru a pevnost. Většina syntetických elastomerů se vyrábí roztokovou nebo emulzní polymerací a v některých případech se používají obě metody. Obecně platí, že emulzní polymerace poskytuje širší rozložení molekulových hmotností a lepší zpracovatelnost. Roztoková polymerace vede k užšímu rozložení molekulových hmotností, horšímu zpracování, ale lepším fyzikálním vlastnostem. [11, 16]

Butadienový kaučuk (BR)

Skládá se z polybutadienu, který vzniká chemickým spojením molekul butadienu do polymerů. Vyznačuje se vysokou odolností proti oděru, nízkým hřetím a odolností proti praskání.

Butadien (chemická struktura $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) je reaktivní bezbarvý plyn vyráběný dehydrogenací butenu, popřípadě butanu nebo krakováním ropných destilátů. Plyn se rozpouští v uhlovodíkových rozpouštědlech a působením aniontových nebo Ziegler-Nattových katalyzátorů se polymeruje na polybutadien. Stejně jako ostatní dieny (uhlovodíky obsahující v každé molekule dvě dvojně vazby) je butadien izomer, tj. může být vyroben s více než jednou molekulovou strukturou. Převládající je cis-1,4, kterou můžeme vidět na obrázku č. 3. Většina vyráběného butadienového kaučuku se mísí s přírodním kaučukem nebo se styren-butadienovým kaučukem, aby se zvýšila jeho pružnost. Více než polovina veškerého použití je v pneumatikách, dalšími oblastmi použití jsou obuv, izolace vodičů a kabelů nebo dopravníkové pásy. [17]

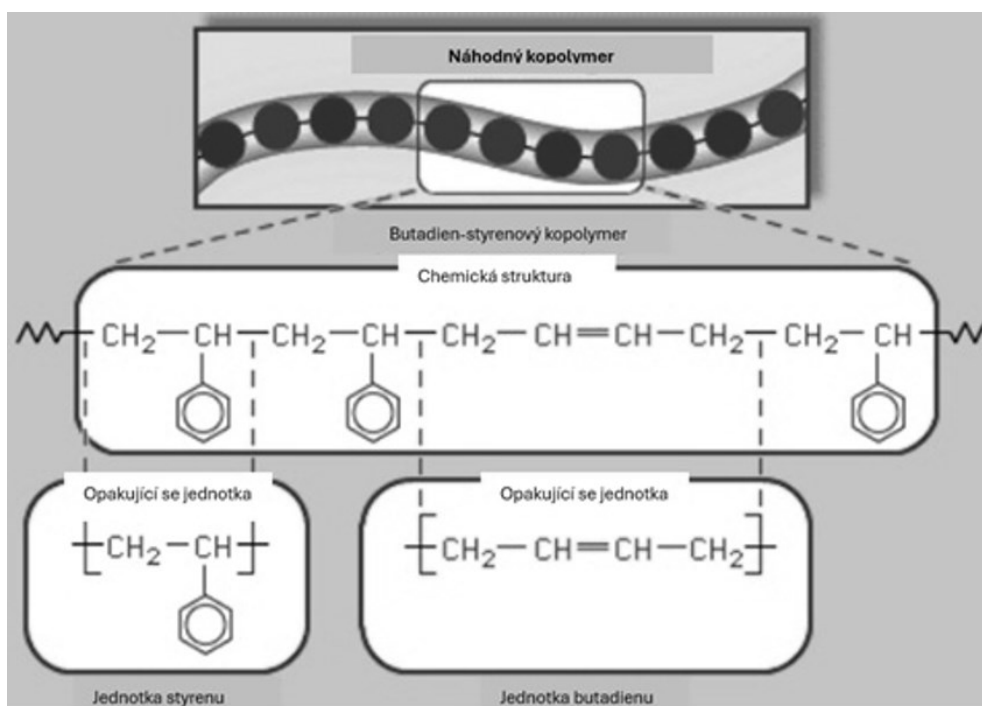


Obrázek 3: Butadienový kaučuk (BR) [17]

Butadien-styrenový kaučuk (SBR)

Univerzální syntetický kaučuk vyráběný z kopolymeru styrenu a butadienu. SBR, který svou spotřebou převyšuje všechny ostatní syntetické kaučuky, se ve velkém množství používá v pneumatikách pro osobní a nákladní automobily, obvykle ve směsi s přírodním kaučukem. SBR je směs přibližně 75 % butadienu ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) a 25 % styrenu ($\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$). Ve většině případů jsou tyto dvě sloučeniny kopolymerizovány v emulzním procesu, při kterém povrchově působící látka disperguje nebo emulguje materiály ve vodném roztoku. Dalšími materiály v roztoku jsou iniciátory volných radikálů, které zahajují proces polymerace a stabilizátory, které zabraňují znehodnocení konečného produktu. Při polymeraci jsou opakující se jednotky styrenu a butadienu uspořádány náhodně podél polymerního řetězce. Pro mnoho účelů SBR přímo nahrazuje přírodní kaučuk, přičemž volba závisí jednoduše na ekonomice. Jeho konkrétní výhody jsou vynikající odolnost proti oděru a praskání, dále obecně lepší vlastnosti při stárnutí.

Stejně jako přírodní kaučuk i SBR botná působením uhlovodíkových olejů a časem degraduje působením kyslíku a ozonu. U SBR je však hlavním účinkem oxidace zvýšené propojení polymerních řetězců, takže na rozdíl od přírodního kaučuku má tendenci se stárnutím tvrdnout. Nejvýznamnější omezení je nízká pevnost bez vyztužujících plniv, nízká pružnost a pevnost při roztržení a malá odolnost zvýšeným teplotám. [18]



Obrázek 4: Butadien-styrenový kaučuk (SBR) [18]

1.3 Přísady

Konečné vlastnosti pryžových výrobků závisí nejen na povaze elastomerů, ale také na vlastnostech ostatních složek. Směšování zahrnuje zpracování kaučuku a přísad, jako jsou plniva, zpracovatelské přísady, vazebná a síťovací činidla. Je nutné dodržet definovaných poměrů, aby bylo dosaženo homogenní směsi, která bude mít žádoucí fyzikální a chemické vlastnosti vyhovující zpracování při co nejnižších nákladech. [11]

1.3.1 Plniva

Plniva používaná v gumárenství lze rozdělit do dvou tříd podle vlivu na mechanické vlastnosti pryže. První třídou jsou inertní plniva, jako jsou jíly, vápenec, oxid titanu a baryty, které mají malý vliv na výsledné fyzikální vlastnosti. Druhou třídou jsou zpevňující plniva, která mají významný vliv na zlepšení pevnostních vlastností pryže. Saze jsou nejdůležitějším neminerálním zpevňujícím plnivem pro většinu elastomerů. V případě

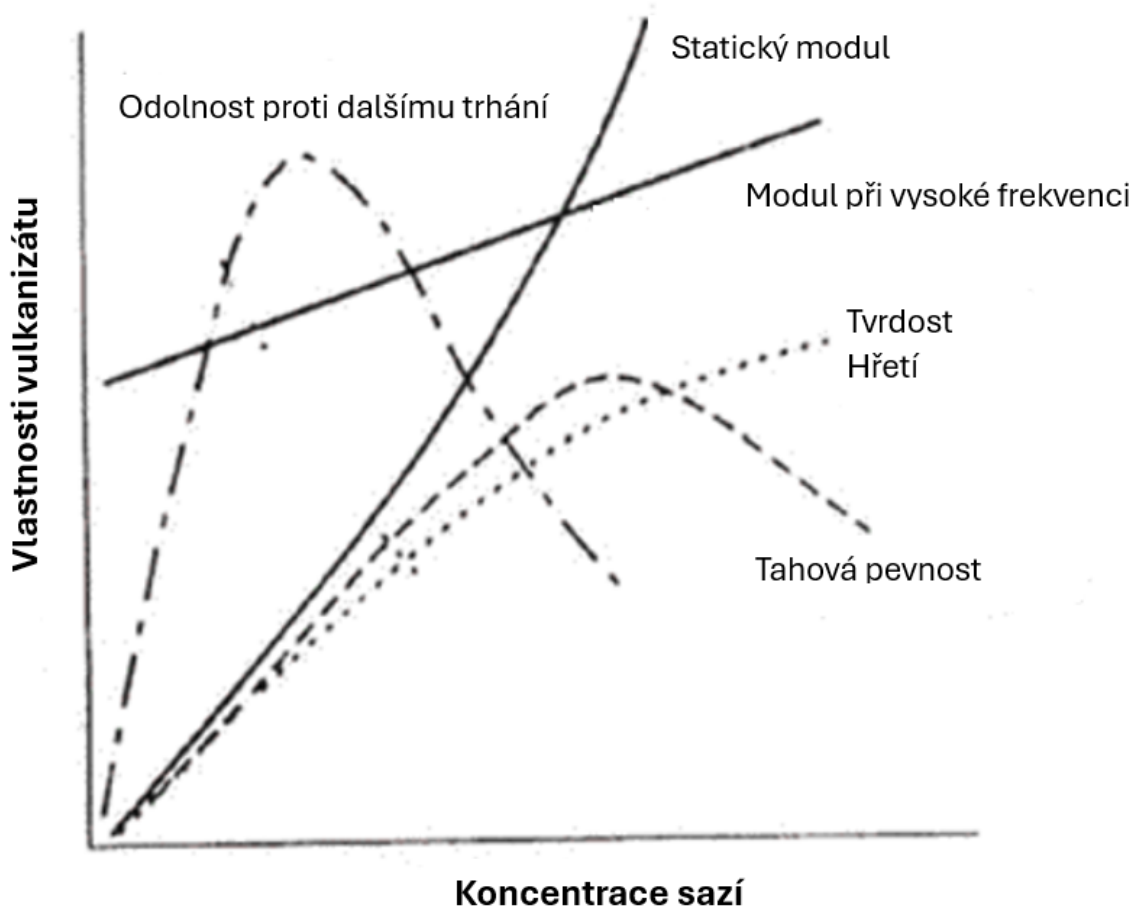
minerálních plniv je účinnou alternativou použití křemičitých plniv ve spojení s vazebnými činidly. Zvyšující se množství zpevňujícího plniva zajišťuje zlepšování vlastností až do dosažení maxima, které představuje optimální množství plniva pro danou vlastnost. Po překročení tohoto bodu další plnivo danou vlastnost vulkanizátu zhoršuje. Použití plniv tak představuje hledání kompromisu mezi rozličnými vlastnostmi pryže, jako jsou například odolnost proti oděru, odolnost proti šíření trhliny, tvrdost a hřetí. Volba správného typu plniva ve správné koncentraci je velmi důležitá pro řízení míry hřetí. [19, 20]

Důležitým atributem ovlivňující míru ztužení je také morfologie plniva, do níž spadá velikost částic, struktura a v podstatě i povrchové vlastnosti, které určují míru interakce mezi plnivem a polymerními řetězci. [21]

Saze

Přídavek sazí do kaučuku zlepšuje mechanické a fyzikální vlastnosti, tj. modul pružnosti, odolnost proti roztržení, tahu a oděru a také zvyšuje UV stabilitu. Tyto změny závisí na množství a typu sazí. Jako vyztužující plniva mají hlavní vliv na generování tepla v pryži. Lze je klasifikovat kvalitativně řadou vlastností včetně velikosti částic (a plochy povrchu), distribucí velikosti částic, struktury (agregáty částic) a povrchové aktivity (funkční skupiny, například karboxylová). Zvýšení velikosti nebo struktury sazí agregátu může vést ke zlepšení odolnosti proti únavě. Snížení velikosti částic sazí pak může vést k poklesu pružnosti a ke zvýšení hystereze, hřetí, odolnosti proti oděru a pevnosti v roztržení.

Saze jsou nejčastěji používaným plnivem a mohou mít jak čisté plnicí, tak i zpevňující vlastnosti. 98 % sazí používaných v gumárenském průmyslu jsou retortové. Vznikají procesem, při kterém jsou uhlovodíky neúplně spalovány nebo tepelně štěpeny. Silně strukturované saze mají vysoký stupeň spojení a větvení. Agregáty vytvářejí volné aglomeráty, které jsou spojeny slabými Van-der-Waalsovými interakcemi. Objem mezi agregáty a aglomeráty je obvykle měřen jako absorbovaný objem dibutylového ftalátu (DBP) v určitém množství sazí. Tato metoda popisuje strukturu, která odráží počet primárních částic v agregátu a jejich stupeň větvení. Specifická plocha je pak především definována geometrií částic. Běžně používanou metodou pro stanovení je adsorpce cetyltri-methyl-ammonium-bromidu (CTAB). Tato adsorpce je důležitá pro stanovení geometrické plochy, tj. plochy bez pórů, což koreluje s plochou dostupnou pro kaučuk. Proto umožňuje CTAB adsorpce vyvozovat závěry o aplikaci a technickém chování sazí ve směsi. Specifická plocha je také spojena s průměrem primárních částic, tj. čím menší průměr částic, tím větší specifická plocha. [22, 23]

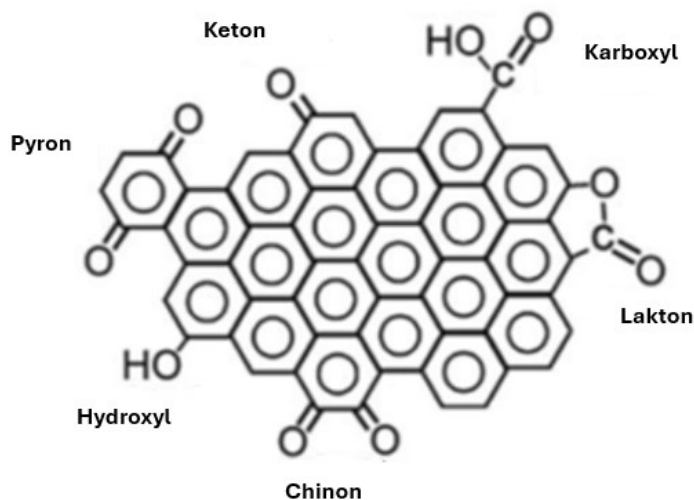


Obrázek 5: Vliv obsahu sazí na vlastnosti pryže [23]

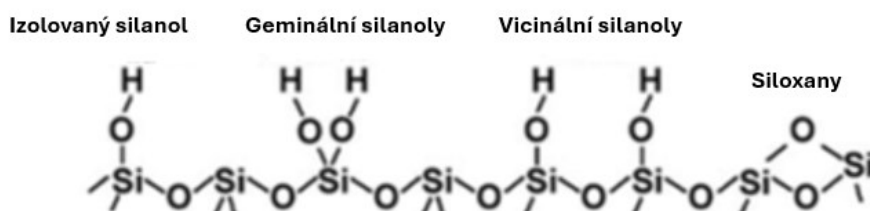
Silika (oxid křemičitý)

Je jedním z nejdůležitějších minerálních plniv v gumárenském průmyslu. Silika ve spojení s vazebními činidly poskytuje jedinečnou kombinaci vysoké pevnosti v roztržení, vysokého modulu a odolnosti proti únavě. Na povrchu siliky je mnoho hydrofilních silanolů, což má za následek silné interakce plnivo-plnivo a špatnou afinitu k uhlovodíkovým kaučukům, jako je např. SBR, proto vzniklá pryž stěží splňuje požadavky na vysoce výkonné produkty vzhledem k nízkým mezipovrchovým interakcím a neuspokojivé disperzi ve směsi SBR se silikou. Nejběžnější praxí pro zlepšení kompatibility je přidání vazebných činidel do procesu přípravy kaučukových směsí plněných silikou. Další možností jsou roubovací techniky, které také poskytují lepší disperzi a mezifázovou vazbu. [24]

Saze



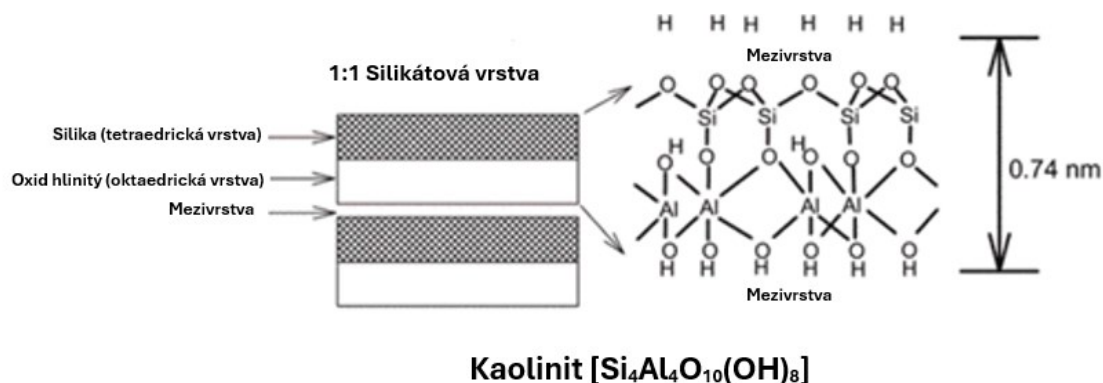
Silika



Obrázek 6: Srovnání siliky se saze a jejich navázanými funkčními skupinami [21]

Kaolin

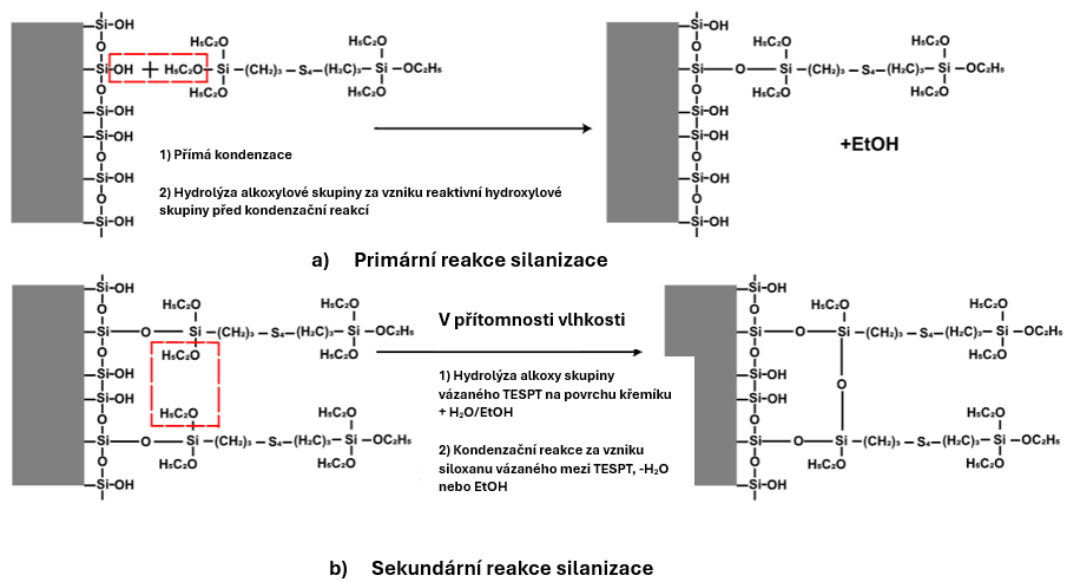
Je hlinitokřemičitan, který má nízkou viskozitu, dobrou tekutost a dispergaci, stejně jako dobrou plasticitu, elektrickou izolaci a odolnost proti hoření. V gumárenském průmyslu se minerály s vrstevnatou strukturou řadí hned po sazích k nejvíce využívaným plnivům. Použitým křemičitanovým minerálem je především kaolinový jí. Po těžbě se následně rozmělnuje a rafinuje procesem separace na vzduchu a ve vodě, aby se odstranily nečistoty (především křemen a slída). Tvrdé jíly mají malé částice (<2 μm) a měkké jíly obsahují velké částice. Vzhledem k velikosti částic a pastovitosti se zlepšuje hladkost povrchu a omezuje jeho deformace a praskání. Delaminované třídy poskytují zejména zvýšený modul pružnosti. [25, 26]



Obrázek 7: Krystalová struktura kaolinového jílu [26]

1.3.2 Vazebná činidla

Mínérální plniva a zejména pak silika neustále nabývá na významu jako zpevňující plnivo pro kaučukové směsi. Ve srovnání se sazemí nabízí několik výhod (např. v běhounech pneumatik může přinést nižší valivý odpor při stejné odolnosti proti opotřebení a vyšší přilnavosti za mokra oproti sazím). Při mísení polárního oxidu křemičitého s běžně nepolárními olefinickými uhlovodíkovými kaučuky dochází k většímu výskytu interakcí vodíkových vazeb mezi povrchovými silanolovými skupinami v aglomerátech oxidu křemičitého než interakcí mezi polárními siloxanovými nebo silanolovými skupinami oxidu křemičitého s kaučukem. Míchání oxidu křemičitého s kaučukem tak naráží na velké problémy. Z tohoto důvodu je potřeba zvýšit kompatibilitu uhlovodíkových kaučuků a vysráženého oxidu křemičitého úpravou jeho povrchu. K chemické modifikaci povrchu oxidu křemičitého se za tímto účelem běžně používají bifunkční organosilany, jako je bis(triethoxysilylpropyl)-tetrasulfid (TESPT) nebo tetraethyl orthosilikát (TEOS). Modifikací povrchu oxidu křemičitého organosilany se nazývá silanizace. Hydrofobizace oxidu křemičitého a silanizační reakce zahrnují dvoustupňový mechanismus, který je znázorněn na obrázku č. 8. Primární reakce hydrolyzy silanu vodou, kde se uvolňuje ethanol buď přímou kondenzací, nebo hydrolyzou s následnou kondenzací. Sekundární reakce zahrnuje kondenzaci sousedních molekul silanu, které jsou navázány na povrch oxidu křemičitého a reagují spolu v přítomnosti vody za uvolnění dvou molekul ethanolu. Po primární a sekundární reakci hydrofobizace dochází během vulkanizace ke spojovací reakci mezi silanizovaným oxidem křemičitým a molekulami kaučuku. [27, 28]



Obrázek 8: Primární a sekundární mechanismus reakce oxidu křemičitého se silanem [28]

1.3.3 Oleje a změkčovadla

Zpracovatelské oleje jsou především pomocný prostředek při zpracování. Oleje se řadí do tří základních kategorií: parafinické, naftenické a aromatické.

Důležitý je správný výběr pro zařazení do receptury. Pokud je olej nekompatibilní s polymerem, bude migrovat ze směsi s následnou ztrátou požadovaných fyzikálních vlastností. Kompatibilita oleje s polymerním systémem závisí zejména na jejich polaritě, dále i na vlastnostech oleje (viskozita, molekulová hmotnost a složení). [29]

1.3.4 Antidegradanty

Řadí se zde jak antioxidanty, tak antiozonanty, přičemž některé antidegradanty plní obě role. V závislosti na aplikaci lze vybrané vosky použít k ochraně před ozonem za statických podmínek. Většina antidegradantů funguje nejlépe pouze v jedné roli, kdy materiál musí být chráněn během zpracování, skladování a během používání. [30]

1.3.5 Vulkanizační systém

Při výběru vulkanizačních systémů musí být zohledněny faktory, jako jsou druh elastomeru, rychlost vulkanizace, požadované vlastnosti a provozní podmínky.

Typický vulkanizační systém se skládá ze tří složek:

a) Aktivátory

Skládají se většinou z oxidů zinečnatého, hořečnatého, olovnatého a kademnatého a kyselin stearové nebo palmitové. Jejich obsah je mezi 2-7 DSK považován za dostatečný pro dosažení optimálních fyzikálních vlastností.

b) Vulkanizační činidla

V gumárenském průmyslu se nejvíce používají tři typy: síra, nerozpustná síra a peroxidy. Rhombická síra je nejběžnější formou, kdy nevyžaduje žádné speciální zacházení nebo skladování. Síra je rozpustná v přírodním kaučuku v koncentracích až do 2 DSK. Nad touto koncentrací je nutné použít nerozpustnou síru, aby se zabránilo její migraci na povrch směsi (vykvétání).

c) Urychlovače

Jsou látky, které zvyšují jak rychlost síťování, tak hustotu sítě. Kombinace primárních a sekundárních akceleratorů, které jsou synergické, má vždy silnější účinek než součet účinků jednotlivých složek.

Lze je snadno klasifikovat jedním ze dvou způsobů:

• **Rychlost vulkanizace:**

- ultrarychlé – dithiokarbamáty a xantáty
- rychlé – thiazoly a sulfonamidy
- středně rychlé – diphenylguanidin
- pomalé – thiokarbanilid

- **Chemická klasifikace:** Většina akceleratorů se řadí do jedné z osmi skupin: aldehydaminy, sulfenamidy, tiomočoviny, dithiokarbamáty, guanidiny, thiuramy, thiazoly a xantáty. [29]

2 VISKOELASTICKÉ VLASTNOSTI PRYŽE

Polymerní materiály všeobecně reprezentují skupinu materiálů, jež se v případě mechanického zatížení chovají viskoelasticky. Znamená to, že se v chování takových materiálů reflektuje jak chování dokonale elastického prvku – v modelech reprezentován pružinou, tak i chování plně viskózního prvku – pístem. Zatímco elastická část energii vratně ukládá, tak v případě viskózní části se energie nevratně mění v teplo. Viskoelastické vlastnosti pryže jsou silně závislé na amplitudě zatěžování, její frekvenci, teplotě a také na materiálovém složení. Pro dostatečně malá napětí a deformace je viskoelastické chování lineární u vyšších se však stává nelineárním. [31, 32]

2.1 Hystereze

Hystereze pryžových materiálů je důsledkem tepelného pohybu segmentů polymerních řetězců vlivem vnější síly. Při tomto pohybu polymerních řetězců dochází k vnitřnímu tření, jež má za následek zpoždění deformace. Vnitřní tření mezi segmenty polymerních řetězců je doprovázeno mechanickými ztrátami, kdy je část vložené deformační energie přeměna na energii tepelnou. [31]

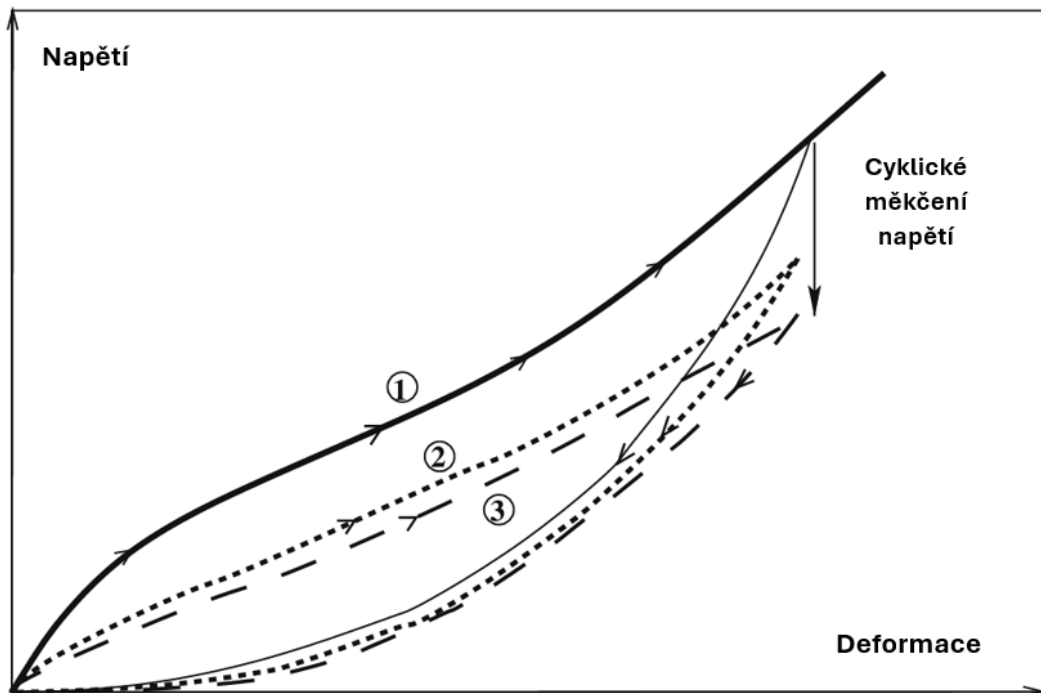
U plněných pryžových výrobků má vliv na míru vnitřního tření také rozpad či rekombinace sítě plniva, jež je charakterizována spojením plnivo-plnivo a plnivo-kaučuk. Dynamické zkoušky mohou přímo určovat nárůst teploty způsobený hysterezí, například Goodrichův flexometr, anebo pomocí stanovení elastických (G' , E' , K') a ztrátových (G'' , E'' , K'') modulů odvodit míru hystereze. Poměr ztrátového a elastického modulu (G''/G') reprezentuje mechanické tlumení a nazývá se ztrátový faktor ($\tan \delta$). [33]

2.2 Mullinsův efekt

Pryž v důsledku prvního cyklu zatížení vykazuje znatelnou změnu mechanických vlastností. Tento mechanismus se nazývá Mullinsův efekt a charakterizuje tzv. měkčení napětí, které je dáno poklesem napětí při odlehčení ve srovnání s napětím při zatížení při stejné deformaci. Když je vzorek zatížen, odlehčen a poté znovu zatížen, následná energie potřebná k dosažení stejné deformace je menší než ta, která byla potřebná během primárního zatížení. Tento jev lze popsat jako úbytek pružné tuhosti a je zvláště patrný u plněných pryží. [34]

Nejdůležitějším předpokladem Mullinsova efektu je, že průběh opětovného zatěžování je stejný jako průběh odlehčování, dokud není dosaženo maximální deformace prvního

zatížení. Avšak skutečné měkké materiály mají složitější neelastické chování. Ve zkouškách s konstantní amplitudou deformace je pokles napětí mezi po sobě jdoucími cykly zatížení obzvláště významný během prvního a druhého cyklu. Stává se zanedbatelným po přibližně pěti až deseti cyklech, kdy je dosaženo stacionárního stavu s konstantní amplitudou napětí a hysterezní smyčkou, což je znázorněno na obrázku č. 9. [35]



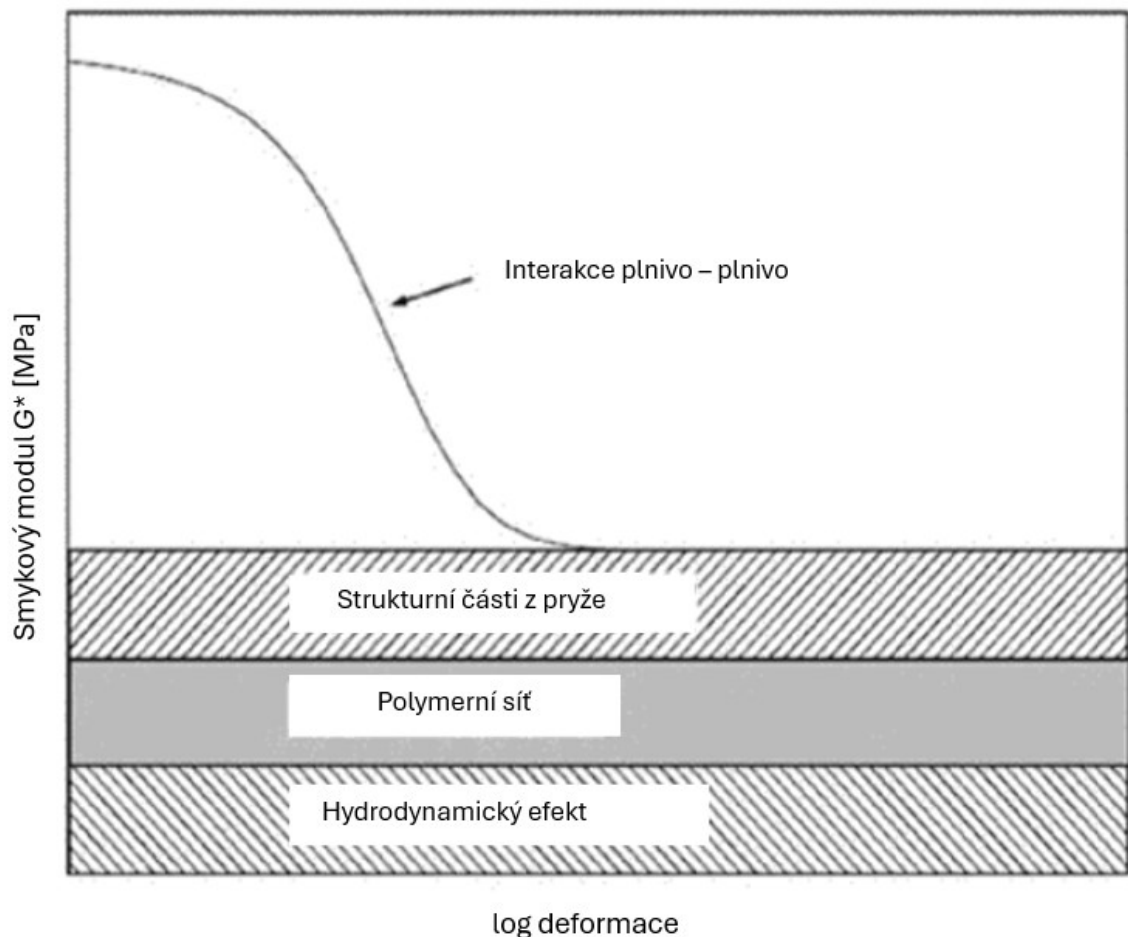
Obrázek 9: Skutečné mechanické chování elastomeru [35]

2.3 Paynův efekt

Viskoelastické chování plněné pryže se obvykle hodnotí pomocí dynamických zkoušek. Jednou ze závislostí, která se při nich sleduje je závislost dynamického modulu na deformaci, známá jako Paynův efekt. Při nízkých deformacích (<1 %) je dosaženo vysokých hodnot dynamického modulu, jehož hodnota při vyšších deformacích (> 10 %) výrazně klesá, jak ukazuje obrázek č. 10. Jedním z důvodů tohoto jevu je přítomnost sítě, která je vytvořena interakcí plnivo-plnivo a při vyšších deformacích se rozpadá. V případě sazí jde o vzájemné působení fyzikálních Van der Waalsových sil a u oxidu křemičitého mnohem silnějších vodíkových vazeb.

Paynův efekt lze vysvětlit řadou mechanismů, např. adsorpcí – desorpcí polymerních řetězců na rozhraní plniva a destrukcí – reformací sítě plniv. V praxi tento efekt znamená energetickou ztrátu a záměrem je tento jev u plněné pryže minimalizovat se zachováním

vyztužení. Jeho pochopení je klíčové pro přesnější predikci chování materiálu pod zatížením a pro optimalizaci vlastností gumárenských výrobků s ohledem na jejich specifické aplikace. [36]



Obrázek 10: Schematické znázornění změn G' a G'' v závislosti na deformaci [36]

2.4 Hřetí

Hřetí pryže má významný vliv na chování a životnost pryžových materiálů a výrobků. Tento jev je způsoben mechanickými a termodynamickými procesy, které se odehrávají v materiálu při opakovaném zatěžování.

Při cyklickém zatížení vykazuje pryž vysoké generování tepla v důsledku disipačních mechanismů, které jsou způsobeny viskoelastickou povahou elastomerů a přítomností plniv. Teplo však nemůže být dostatečně rychle odváděno do okolního prostředí kvůli nízké tepelné vodivosti, což vyvolává zvýšení teploty v pryžových součástech. Tento jev se běžně označuje jako hřetí (HBU podle anglického Heat Build-up) a jeho míra silně závisí na tuhosti materiálu, frekvenci kmitání, amplitudě zatížení a na tloušťce dílu. V důsledku hřetí může teplota vzorku při cyklickém zatěžování dosáhnout vysokých hodnot i u

zkoušek prováděných při pokojové teplotě. Překročení kritické teploty vede k významné degradaci materiálu, a tím ke snížení tuhosti a pevnosti vedoucí ke zkrácení životnosti. Správná predikce hřetí pryže při cyklickém zatížení je klíčové pro návrh komponent, které musí odolávat opakovanému zatěžování bez přehřátí nebo poškození. To zahrnuje volbu materiálů, správný design dílu a výpočty teplotních režimů. [3, 37]

3 METODY CHARAKTERIZUJÍCÍ HŘETÍ PRYŽE

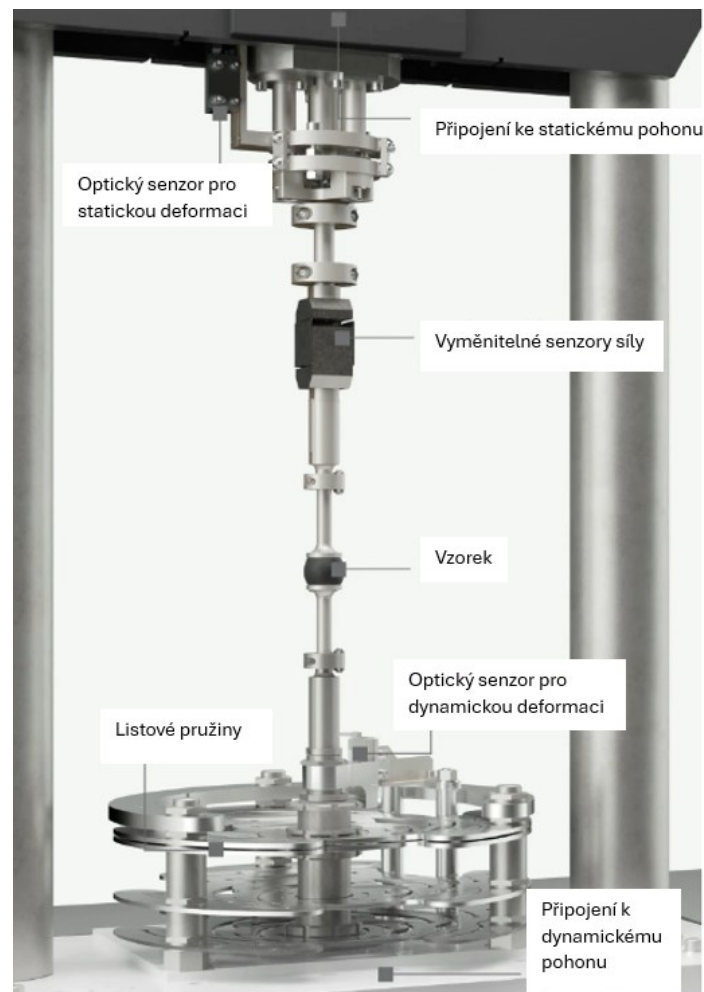
Doposud již bylo vynaloženo velké úsilí k dosažení cíle vyvinout pryž s adekvátními vlastnostmi a nízkým hřetím. Jde o postupy experimentální charakterizace z hlediska jak materiálového složení pryže, tak i z hlediska podmínek zatížení. Zisk přesných experimentálních dat je důležitou podmínkou pro tvorbu výpočetních modelů. Výpočetní metody jsou navíc obzvláště žádané, protože je lze použít v rané fázi vývojového cyklu výrobku a jejich výhodou je, že není potřeba vysokých nákladů oproti tradičním experimentálním metodám. Analýza konečných prvků (MKP) je jednou z nejspolehlivějších a nejvhodnějších výpočetních metod pro simulaci kvantitativního vztahu mezi strukturou a vlastnostmi polymerních materiálů. Pochopení hřetí a nárůstu teploty v pryži pomocí MKP má velký význam, protože může předem usměrnit nejen návrh materiálu, ale také designu pryžových součástí.

Z experimentálního hlediska existuje jen několik zařízení schopných charakterizace hřetí u pryže. Jedná se zejména o Goodrichův flexometr (GF) pro aplikace s ohledem na ohřev při cyklickém únavovém zatížení. Dále pak univerzální nástroj pro charakterizaci viskoelastických vlastností pryže RPA. Zatímco pomocí Rubber Process Analyzer (RPA) je vzorek namáhán smykovým napětím, princip flexometru je založen pouze na analýze v tlaku. Třetím zařízením, které je schopno charakterizovat hřetí pryže je Heat Build Up Analyzer (HBuA). Výhodou tohoto zařízení je schopnost kontinuálního záznamu růstu teploty vlivem multiaxiálního zatížení jak na povrchu vzorku, tak i uvnitř, čímž dokáže poskytnout velmi obsáhlý soubor dat přibližující se aplikaci v praxi. [3, 4]

3.1 Goodrichův flexometr – GF

Jedná se v gumárenství o hojně využívané zařízení pro dynamickou mechanickou zkoušku, při které je válcovité zkušební tělísko cyklicky stlačováno. Lze aplikovat širokou škálu amplitud napětí při frekvencích až do 30 Hz. Růst teploty je zaznamenán pomocí termosenzoru ve spodní nebo horní části zkušební vzorku. Kromě toho Goodrichův flexometr zaznamenává také deformaci, k níž může dojít v důsledku změny teploty vzorku. Vzorky mohou být zatěžovány při konstantním zatížení nebo při konstantním deformaci. Porovnáním výšky zkušební tělíska před a po zkoušce lze určit stupeň tuhnutí (nebo měknutí) vzorku. Vzorky se mohou zkoušet v různých směrech, což vede k měřitelným rozdílům v nárůstu teploty v důsledku anizotropie. Samotný postup měření na tomto

zařízení je normalizován a je dán normou ASTM D623. Vývojově nejdokonalejší verzí GF je komerčně dostupné zařízení pod názvem GABOMETER® 4000 od firmy Netzsch. [38]

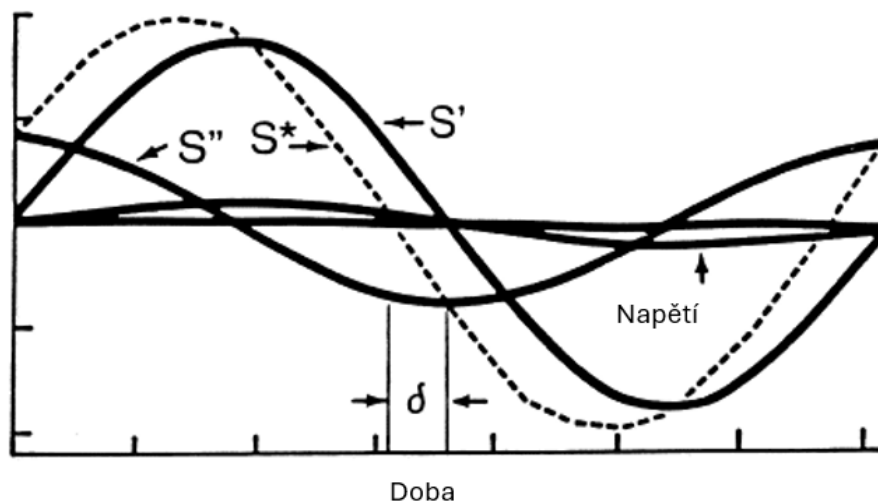


Obrázek 11: Gabometer – princip měření [39]

3.2 Rubber Process Analyzer – RPA

Přístroj RPA (Rubber Process Analyzer) je určen k měření viskoelastických vlastností elastomerů a směsí. Jedná se o bezrotorový oscilační reometr v uspořádání kužel-kužel, kdy spodní část osciluje a skrze vzorek je přenášen krouticí moment do horní části reometru, jež je připojena ke snímači. Tento krouticí moment se nazývá komplexní krouticí moment (S^*) a vzhledem k viskoelastické povaze pryže není ve fázi s aplikovanou deformací. Signál krouticího momentu S^* se pomocí počítače RPA redukuje na elastickou (S') složku ve fázi s deformací a viskózní (S'') složku (90° mimo fázi s deformací) použitím Fourierovy transformace na signál S^* , což je znázorněno na obrázku č. 12. $\tan \delta$ se vypočítá z (S''/S'). Hodnoty krouticího momentu se přímo převedou na modul pružnosti ve smyku (G) vynásobením příslušným tvarovým faktorem matrice a vydělením deformace.

Tímto postupem získáme elastický modul G' a ztrátový modul G'' . Nejnovější verze komerčně nabízená pod názvem Premier RPA od firmy Alpha Technologies je schopna zaznamenávat růst teploty vlivem smykového mechanického zatížení na obou částech měřící komory. Použití RPA se jeví jako výhodné díky příznivému poměru plochy povrchu vzorku k objemu vzorku a schopnosti aplikovat velmi vysoké deformace ($\pm 90^\circ$ $\{\pm 1256\%$). Na základě experimentů bylo zjištěno, že použití RPA je účinné a efektivní při měření hřetí pryže. [40, 41]



Obrázek 12: Komplexní kroučící moment RPA S^* , elastický kroučící moment S' a odezva viskózního kroučícího momentu S'' ze sinusového napětí [40]



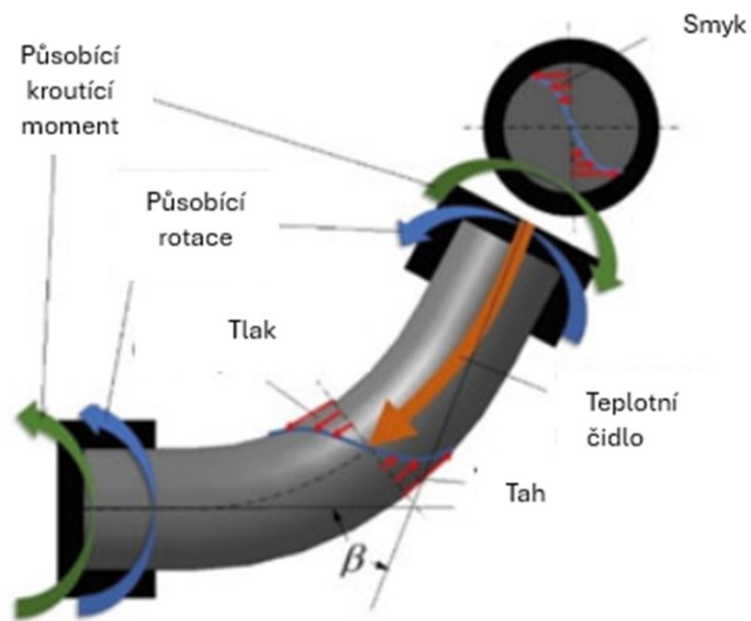
Obrázek 13: Premier RPA [42]

3.3 Heat Build Up Analyzer – HBuA

Jedná se o zkušební zařízení, které charakterizuje proces nárůstu teploty vlivem cyklicky opakujícího se mechanického zatížení, jehož je docíleno rotací ohybem deformovaného válcovitého zkušebního tělíska, a je definováno kontinuálním střídání napětí v tahu a tlaku, a to až do frekvence 25 Hz. Vzhledem k tomu, že lze na zkušební tělíska současně aplikovat také krut, jedná se o zařízení schopné aplikovat multiaxiální zatížení, jenž je v plném souladu se zatížením, jemuž jsou pryžové výrobky vystaveny v reálném provozu. Schéma deformovaného zkušebního tělíska s daným principem měření je zobrazeno na obrázku č. 15. Vzhledem k tomu, že zařízení je schopno aplikovat širokou škálu kombinací uživatelem definovaných podmínek, lze toto zařízení použít pro simulaci reálného zatížení působícího na pryžové výrobky. Růst teploty je monitorován kontinuálně jak na povrchu vzorku, tak i uvnitř, kde se pro měření používá kontaktní metoda pomocí odolného flexibilního senzoru. K měření povrchové teploty se používá nekontaktní a nedestruktivní optická zobrazovací technika pro detekci infračerveného záření. [43, 44]



Obrázek 14: HBuA s detailem na upnutý vzorek [44]



Obrázek 15: Schéma principu měření [3]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 PŘÍPRAVA SMĚSÍ A VZORKŮ

Na počátku experimentu bylo nutné připravit receptury gumárenských směsí, které jsou plněny různými poměry sazí a minerálního plniva. Jako zástupci minerálních plniv byla zvolena silika a kaolin. Saze a silika jsou plniva, která jsou běžně používaná zejména v pneumatikářském průmyslu vzhledem jejich dobrým vlastnostem v cyklicky zatěžovaných výrobcích. Nicméně kaolin se na základě výzkumu jeví jako potenciálně dobrá náhrada za toxické saze a drahé systémy siliky a silanu při výrobě pneumatik. [45] Byly tedy připraveny dvě sady směsí s různým poměrem saze/silika a saze/kaolin pro stanovení vlivu jednotlivých typů minerálních plniv na mechanické vlastnosti se zaměřením na hřetí.

4.1 Složení směsí

Bylo připraveno celkem 11 směsí, z toho jedna byla referenční, plněná pouze saze (50 DSK). U pěti směsí bylo plnění saze/silika v poměrech DSK 45/5, 40/10, 35/15, 30/20, 25/25 a ty samé poměry u pěti směsí saze/kaolin. Jednotlivé směsi budou dále popisovány podle obsahu plniv (např. Si_05 znamená 5 DSK siliky a 45 DSK sazí).

Tabulka 1: Složení směsí

Složky	DSK										
	Ref	Si_05	Si_10	Si_15	Si_20	Si_25	Ka_05	Ka_10	Ka_15	Ka_20	Ka_25
NR	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
BR	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
SBR	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Saze N220	50	45	40	35	30	25	45	40	35	30	25
Silika	-	5	10	15	20	25	-	-	-	-	-
Kaolin	-	-	-	-	-	-	5	10	15	20	25
TEOS	-	0,4	0,8	1,2	1,6	2	0,4	0,8	1,2	1,6	2
Olej	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ZnO	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Stearin	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
6PPD	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Síra	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
DPG	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
TBBS	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Celkem	167	167,4	167,8	168,2	168,6	169	167,4	167,8	168,2	168,6	169

4.2 Zpracování směsí

Míchání probíhalo ve třech stupních na laboratorním hnětiči dle tabulky č. 2. Následně byla směs chlazená a uniformována na dvouválci. Poté se z reometru získaly vulkanizační křivky, z kterých se určila optimální doba vulkanizace všech směsí.

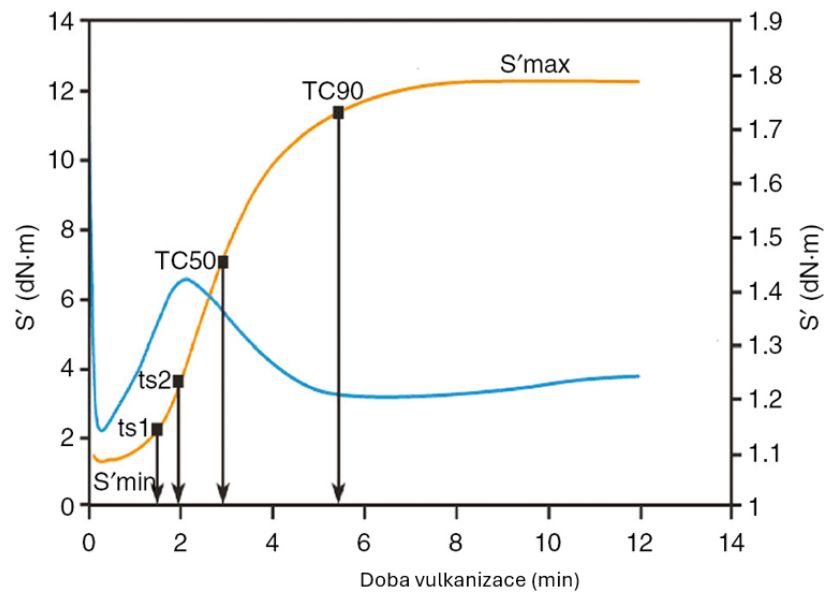
Tabulka 2: Postup míchání

Základ				Počáteční teplota 80 °C
1.	Kaučuky	1 min.	35 ot. /min.	
2.	Plniva 1/2	1 min.	35 ot. /min.	
3.	Plniva 1/2 + stearin + 6PPD + olej + TEOS	4 min. nebo do 150 °C	40 ot. /min.	
Silanizace				Počáteční teplota 150 °C
1.	Základ	5 min.	10 ot. /min	
Finál				Počáteční teplota 70 °C
1.	Základ	1 min.	30 ot. /min	
2.	ZnO + DPG + TBBS + síra	Čas do teploty 105 °C	30 ot. /min	

4.3 Vulkanizační křivky

Graf závislosti modulu pružnosti (S') na čase při konstantní teplotě udává síťovací charakteristiky připravené gumárenské směsi. Na obr. č. 16 je typická křivka z reometru. Optimální doba vulkanizace (T_{90}) se vypočítá jako doba potřebná k dosažení 90 % maximálního momentu a vztahuje se k době potřebné k tomu, aby zesíťovaná pryž dosáhla optimálních vlastností. V typické vulkanizační křivce reometru se T_{90} vypočítá jako:

$$T_{90} = T_{\min} + 0.9(T_{\max} - T_{\min}) \quad (1) \quad [46]$$

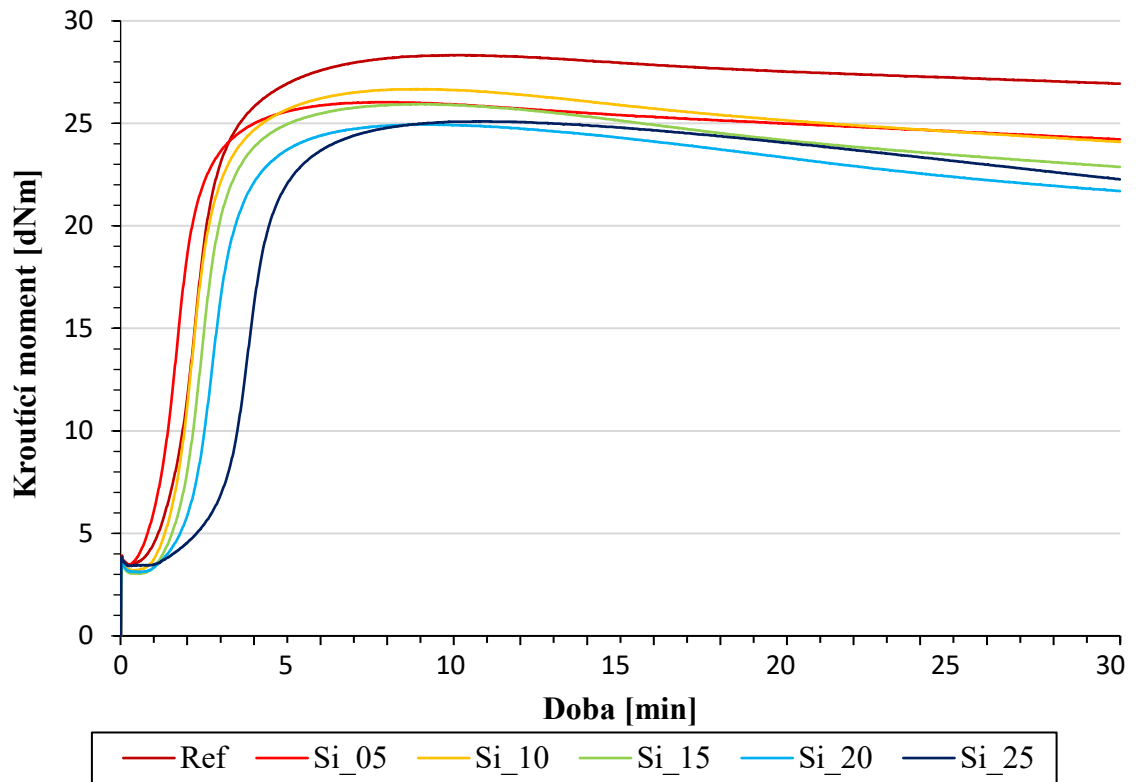


Obrázek 16: Typický graf vulkanizační křivky z reometru (MDR) [46]

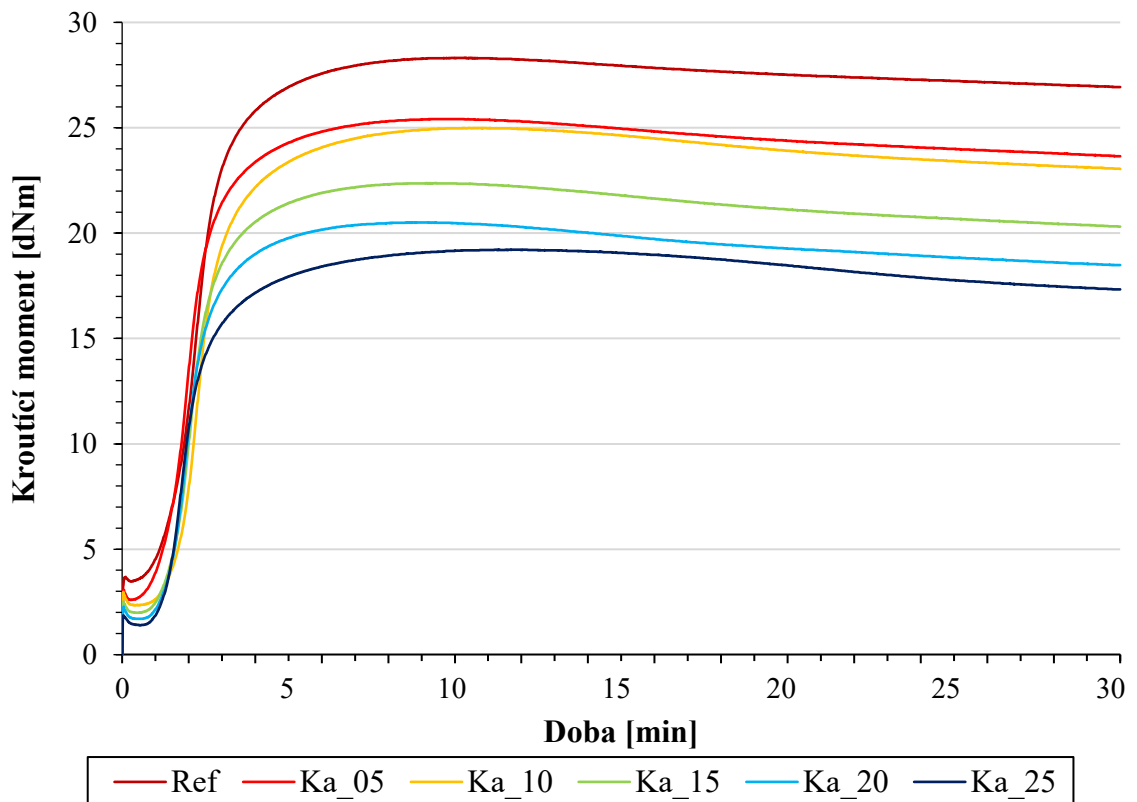
Vulkanizační křivky se získaly pomocí reometru MonTech MDR 3000 basic dle normy ASTM D2084. Z jednotlivých výsledků se určil optimální čas (TC 90) pro lisování vzorků při teplotě 150 °C. Z tabulky č. 3 je patrné, že minimální kroučící moment u vzorků se silikou i kaolinem je nižší než u referenčního vzorku. Z toho se dá vyvodit, že tyto plniva snižují počáteční viskozitu kaučukové směsi. Konečná hustota sítě může být nepřímo odvozena z maximálního kroučícího momentu, kdy se u těchto plniv dá očekávat nižší tuhost než u referenčního vzorku. To může být způsobeno vzájemnými interakcemi plniv s kaučukovou směsí a bude to mít vliv na fyzikální vlastnosti pryže.

Tabulka 3: Výsledky vulkanizačních křivek

Vzorek	S' Min [dNm]	S' Max [dNm]	ts1 [min]	ts2 [min]	TC90 [min]
Ref	3,46	28,33	0,98	1,23	4,01
Si_05	3,42	26,03	0,68	0,89	3,06
Si_10	3,20	26,67	1,14	1,36	3,77
Si_15	3,03	25,94	1,28	1,55	3,88
Si_20	3,11	24,94	1,46	1,82	4,28
Si_25	3,41	25,09	1,90	2,50	5,41
Ka_05	2,59	25,42	0,92	1,15	3,80
Ka_10	2,34	24,99	1,31	1,56	4,36
Ka_15	1,98	22,38	1,17	1,40	3,84
Ka_20	1,69	20,51	1,18	1,39	3,67
Ka_25	1,38	19,21	1,16	1,36	4,27



Obrázek 17: Vulkanizační křivky vzorků se silikou ve srovnání s referenčním vzorkem



Obrázek 18: Vulkanizační křivky vzorků s kaolinem ve srovnání s referenčním vzorkem

5 ZKOUŠKY

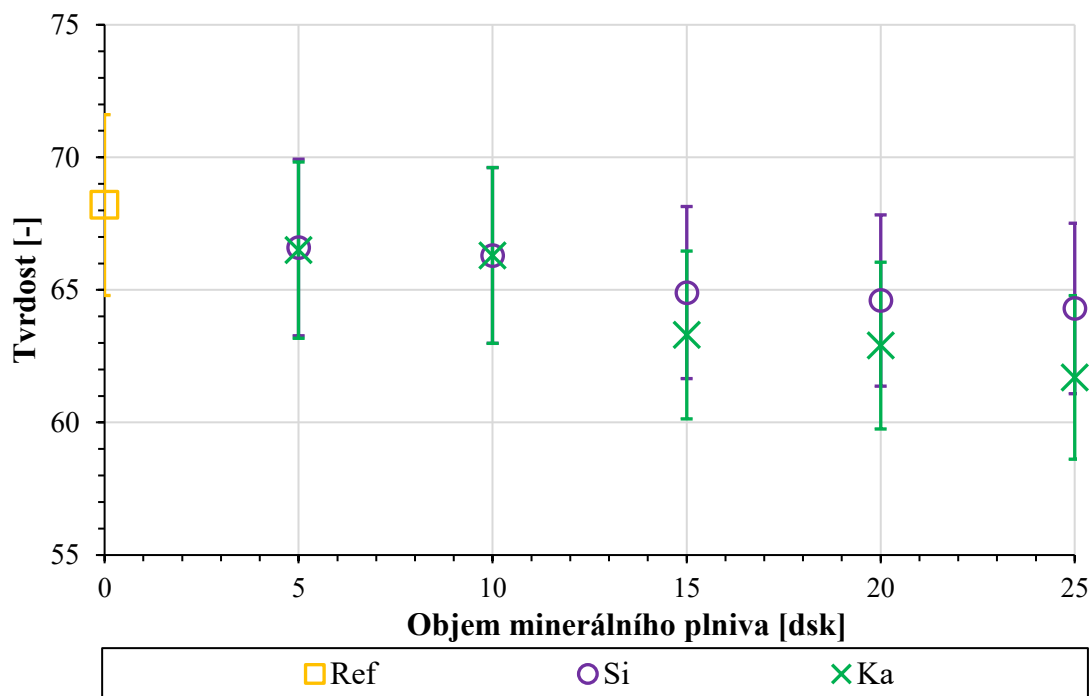
Souhrn zkoušek, které byly provedeny na vulkanizátech, měl za cíl charakterizovat jejich mechanické vlastnosti, a to zejména s ohledem na viskoelasticitu, která výrazně ovlivňuje hřetí. V praktické části diplomové práce jsou tak uvedeny výsledky hystereze, ztrátových modulů a také vývoje teploty na povrchu a uvnitř zkušebního tělíska vlivem cyklického mechanického namáhání. Tyto výsledky byly doplněny základními charakteristikami, jako jsou mechanické vlastnosti v tahu či tvrdost.

5.1 Tvrdost

Měření bylo stanoveno na tvrdoměru Shore A dle normy ISO 868. Získaná výsledná hodnota pro každý materiál je mediánem z pěti naměřených hodnot. Z výsledků v tabulce č. 4 lze pozorovat nejvyšší hodnoty pro referenční vzorek. To znamená, že materiál, který je plněn pouze sazemi vykazuje nejvyšší tvrdost. S rostoucím přídatkem siliky a kaolinu sledujeme postupně klesající hodnoty, kdy zvyšující se obsah kaolinu má vyšší vliv na snižování tvrdosti. Vyšší tvrdost materiálu obecně vede k vyššímu hřetí, protože tužší materiály při stejné deformaci mají větší tendenci rozptylovat energii a přeměňovat ji na teplo.

Tabulka 4: Měření tvrdosti

Vzorek	Měření 1	Měření 2	Měření 3	Měření 4	Měření 5	Medián	±
Ref	68,2	67,5	68,6	69,1	67,5	68,2	0,7
Si_05	66,4	66,1	66,7	66,6	67,0	66,6	0,3
Si_10	65,6	66,5	66,0	66,3	66,4	66,3	0,4
Si_15	65,2	64,9	65,0	64,9	64,8	64,9	0,2
Si_20	64,6	64,4	64,8	64,6	64,5	64,6	0,1
Si_25	63,9	63,8	64,9	65,1	64,3	64,3	0,6
Ka_05	66,5	66,6	66,5	66,7	66,4	66,5	0,1
Ka_10	66,1	66,3	66,5	67,2	66,3	66,3	0,4
Ka_15	62,8	63,3	63,1	64,1	63,4	63,3	0,5
Ka_20	62,8	62,9	62,4	63,0	63,2	62,9	0,3
Ka_25	61,7	62,1	61,6	60,1	61,9	61,7	0,8



Obrázek 19: Vliv objemu minerálního plniva na tvrdost

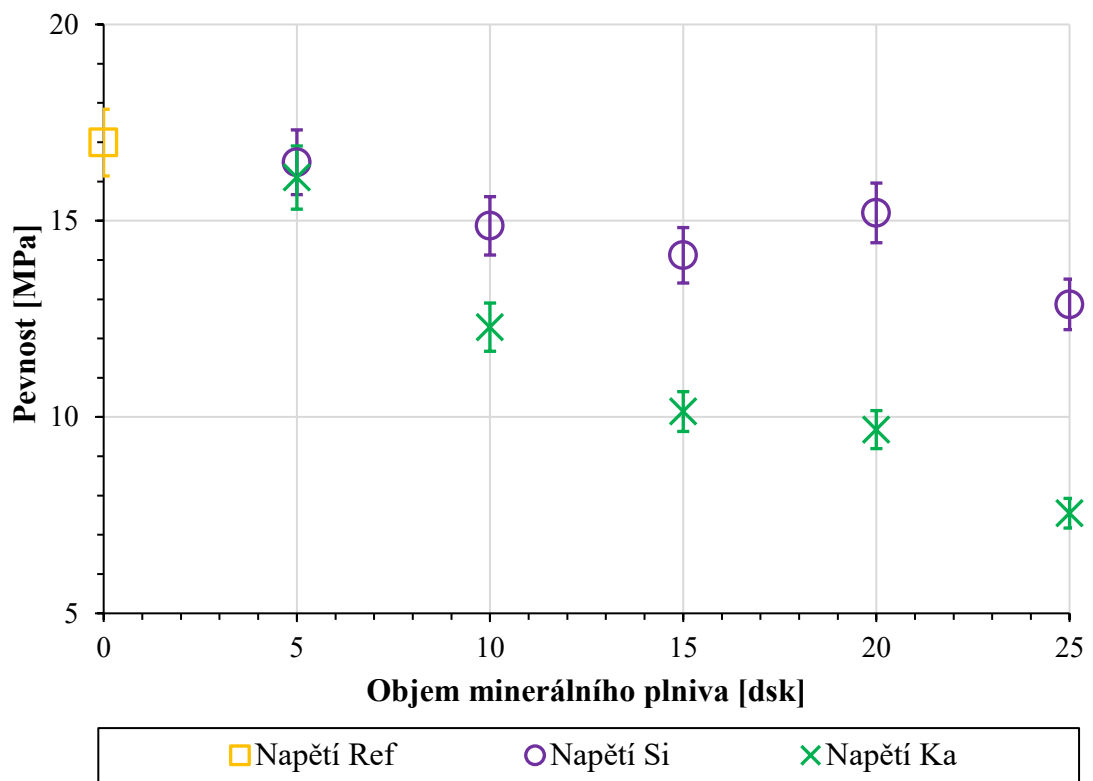
5.2 Tahové zkoušky

Tahová zkouška byla provedena na trhacím stroji Tensometr T10D s mechanickým extenzometrem dle normy ISO 37. Byla použita zkušební tělíska ve tvaru oboustranné lopatky typu 2. Průměrné výsledné hodnoty získané z pěti měření pro každý materiál jsou uvedeny v tabulce č. 5. Je patrné, že výsledky kopírují trendy viditelné u zkoušky tvrdosti. Nejvyššího napětí při přetržení bylo dosaženo u referenčního vzorku plněného pouze sazemi. Sada směsí s přidavkem siliky vykazuje mírný pokles napětí při přetržení vlivem rostoucí koncentrace siliky ve směsi. Přídavek kaolinu má ve srovnání s přidavkem siliky výraznější vliv na pokles pevnosti. Z hodnot prodloužení při přetržení je patrné, že přítomnost siliky ve směsi vede k zajištění vyšší tažnosti u pryže, což bylo sledováno pro všechny koncentrace siliky vyjma té nejnižší. Tento mírný nárůst tažnosti lze přičíst přítomnosti sítě, která je tvořena částicemi siliky, jež díky přítomnosti vazebného činidla zprostředkuje pevnější spojení s elastomerními řetězci, což vede k dosažení vyšší pružnosti matrice. Naopak přítomnost kaolinu ve směsi vedla k poklesu tažnosti pryže, to je dáno jeho nízkou ztužující schopností. Moduly M50, M100 a M300 klesají s rostoucí koncentrací siliky i kaolinu. Z výsledků mechanické zkoušky v tahu je evidentní, že jak přidavek siliky, tak i přidavek kaolinu vede k poklesu pevnosti sazemi plněných pryží.

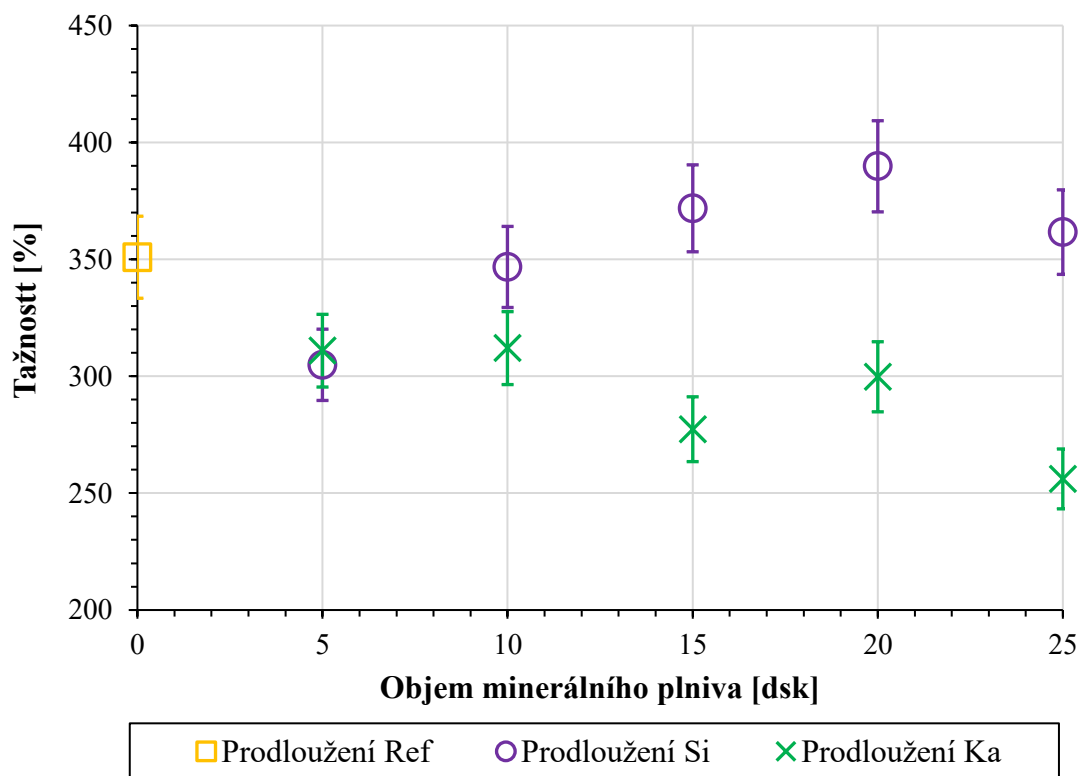
V případě použití kaolinu je tento pokles výraznější zejména vzhledem k větší velikosti částic kaolinu ve srovnání se silikou.

Tabulka 5: Výsledky tahových zkoušek

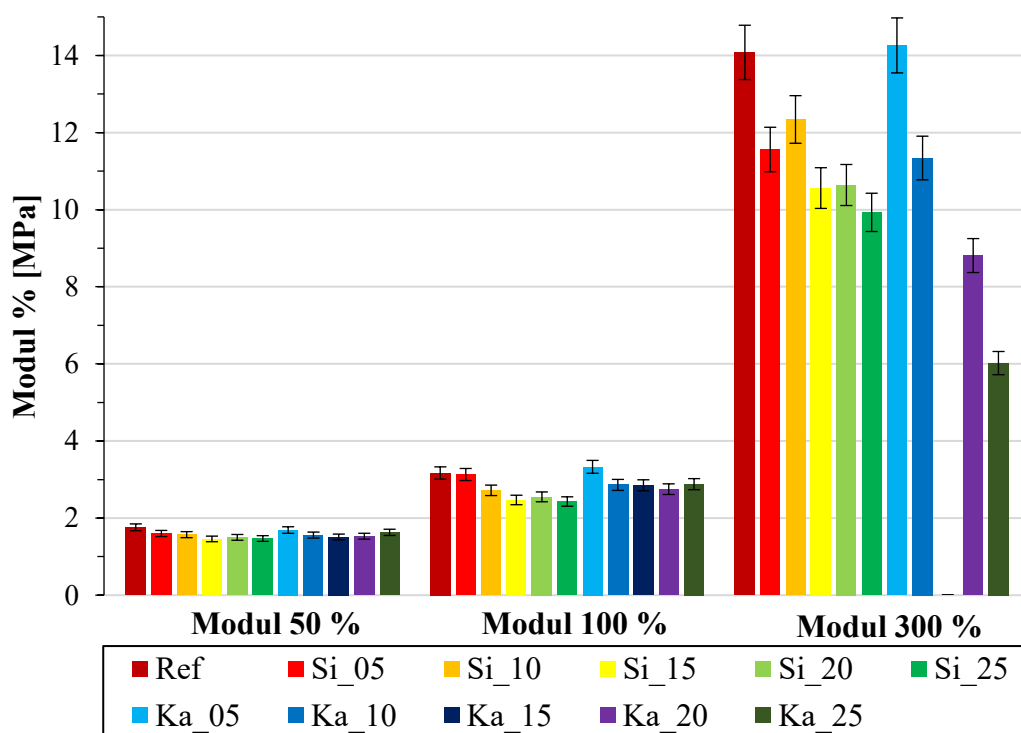
Vzorky		Napětí při přetržení [MPa]	Prodloužení při přetržení [%]	Modul 50 % [MPa]	Modul 100 % [MPa]	Modul 300 % [MPa]
Ref	Ø	16,99	350,90	1,76	3,17	14,08
	±	1,33	17,46	0,13	0,17	0,54
Si_05	Ø	16,49	304,89	1,60	3,13	11,56
	±	1,12	35,89	0,23	0,30	8,12
Si_10	Ø	14,87	346,75	1,57	2,72	12,34
	±	1,10	10,03	0,13	0,20	0,79
Si_15	Ø	14,12	371,83	1,46	2,47	10,56
	±	0,79	31,83	0,07	0,09	0,86
Si_20	Ø	15,20	389,80	1,50	2,55	10,64
	±	1,18	27,64	0,03	0,07	0,47
Si_25	Ø	12,87	361,65	1,47	2,43	9,93
	±	0,93	33,77	0,03	0,11	0,90
Ka_05	Ø	16,10	310,93	1,69	3,33	14,26
	±	1,26	27,13	0,17	0,31	0,88
Ka_10	Ø	12,29	312,03	1,56	2,86	11,34
	±	1,24	28,58	0,10	0,20	0,48
Ka_15	Ø	10,14	277,34	1,51	2,85	-
	±	0,47	17,90	0,06	0,17	-
Ka_20	Ø	9,68	299,77	1,53	2,75	8,81
	±	0,93	31,65	0,23	0,38	1,83
Ka_25	Ø	7,55	256,08	1,63	2,88	6,02
	±	1,42	48,49	0,18	0,18	5,18



Obrázek 20: Vliv objemu minerálního plniva na pevnost



Obrázek 21: Vliv objemu minerálního plniva na tažnost



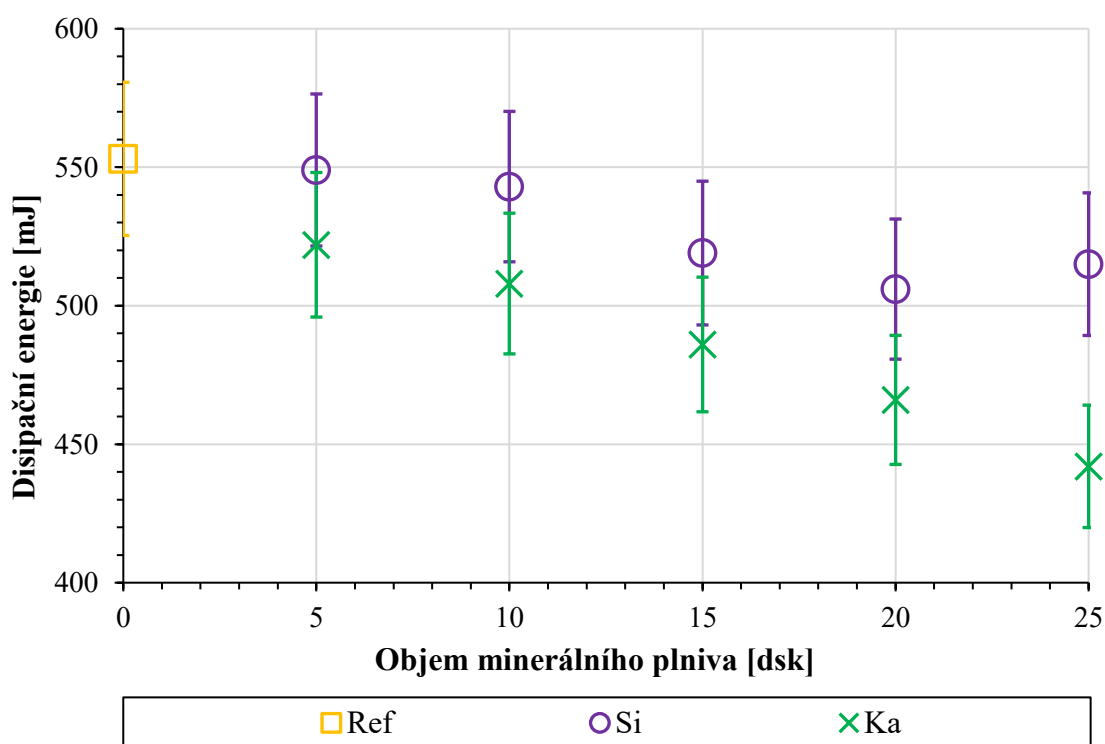
Obrázek 22: Vliv objemu minerálního plniva na moduly 50, 100 a 300 %

5.3 Hystereze

Měření probíhalo na zkušebním stroji Testometric MT350-5CT v cyklickém režimu. Pro zkoušku byla použita zkušební tělíska ve tvaru obdélníku o rozměrech 80 mm délka, 10 mm šířka a 2 mm tloušťka. Vzdálenost upínacích čelistí zkušebního stroje byla 40 mm. Tělíska byla deformována do hodnoty 0,5 při rychlosti deformace $0,01 \text{ s}^{-1}$. U každého vzorku bylo provedeno osm cyklů, kdy se při vyhodnocování braly v potaz pouze poslední tři kvůli zanedbání Mullinsova efektu, a tím se zvýšila přesnost výsledků. Pro tyto tři cykly byly vyhodnoceny velikosti hysterezních ploch, z nichž byla stanovena hodnota disipační energie. Z výsledků prezentovaných v tabulce č. 6 je evidentní, že přidavek obou typů minerálních plniv vede k poklesu disipované energie vlivem mechanického zatěžování v tahu. V případě kaolinu je tento pokles výraznější. To je plně v souladu se závěry práce publikované Ogbeboem. [47]

Tabulka 6: Výsledky hystereze

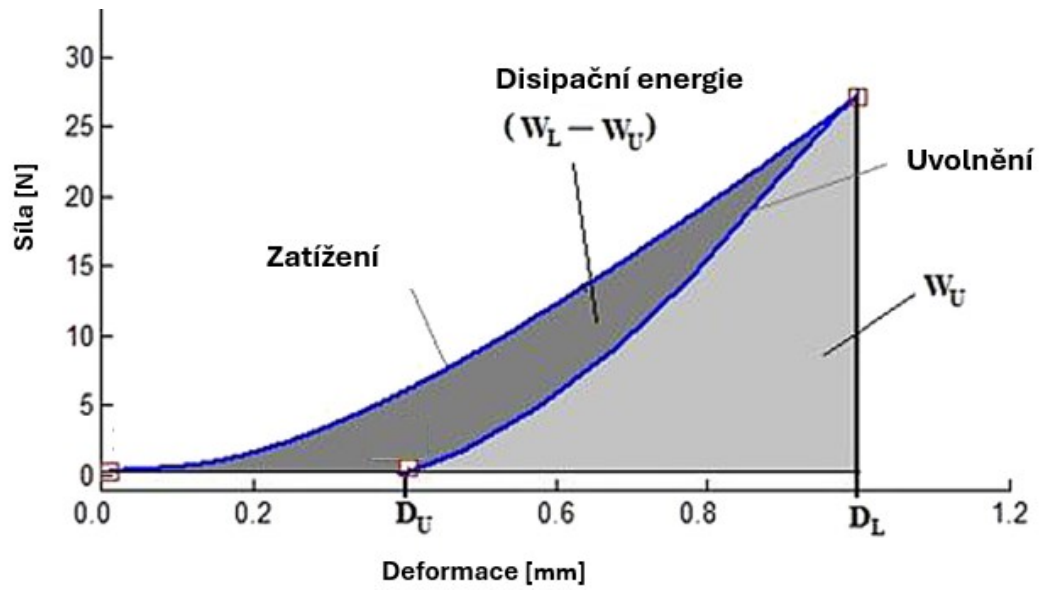
Disipační energie [mJ]					
Vzorky	6. cyklus	7. cyklus	8. cyklus	Ø	±
Ref	553,8	552,8	551,0	552,6	1,4
Si_05	551,1	548,5	546,9	548,8	2,1
Si_10	544,3	542,1	542,8	543,1	1,1
Si_15	520,6	518,7	516,5	518,6	2,1
Si_20	507,9	506,4	505,1	506,5	1,4
Si_25	515,8	514,7	513,1	514,5	1,3
Ka_05	524,5	522,5	520,0	522,3	2,2
Ka_10	509,6	507,8	507,8	508,4	1,0
Ka_15	487,5	485,7	485,4	486,2	1,1
Ka_20	469,2	465,8	464,4	466,5	2,4
Ka_25	443,4	441,3	440,6	441,7	1,4



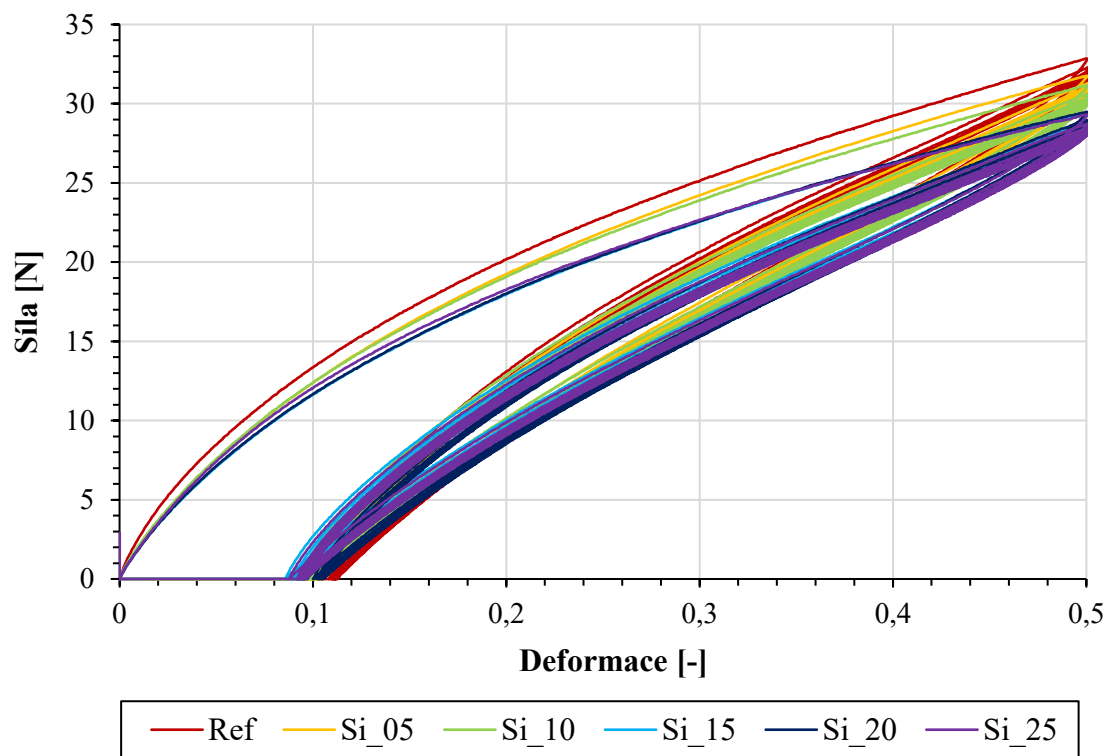
Obrázek 23: Vliv objemu minerálního plniva na disipační energii

Obrázek č. 24 znázorňuje princip výpočtu disipační energie v tabulce č. 6, kde WL a WU jsou oblasti pod křivkami. DL je maximální a DU pak neelastická deformace. [48]

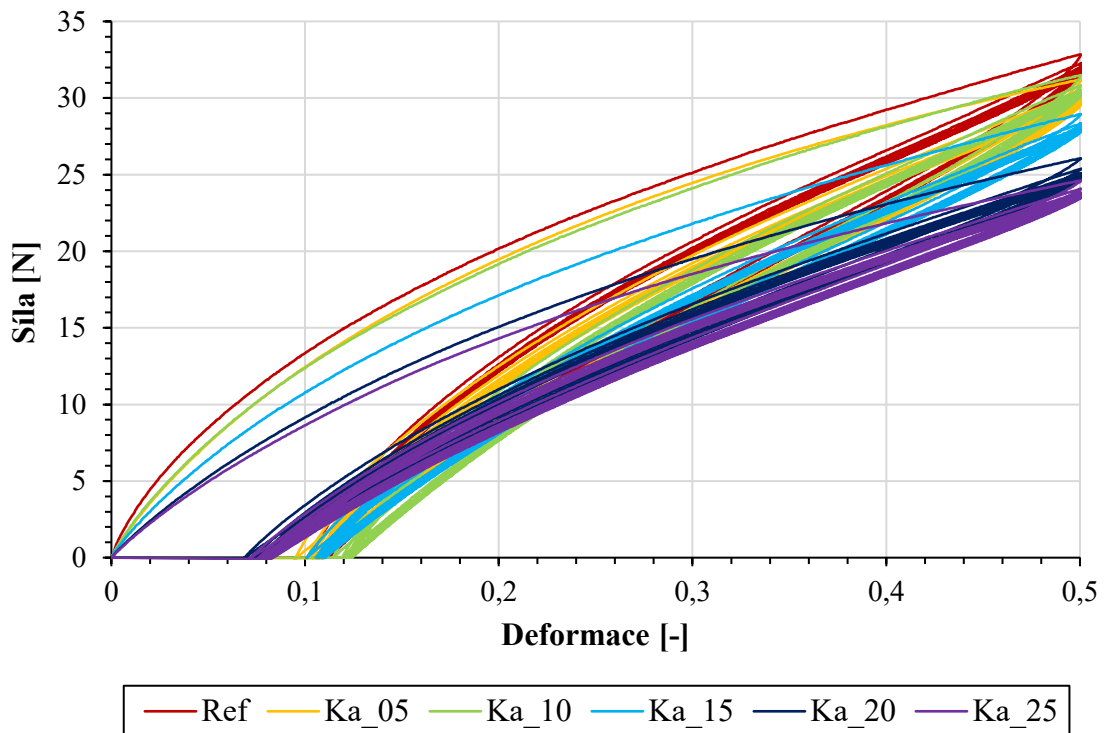
$$EL = WL - WU \quad (2)$$



Obrázek 24: Schématické znázornění parametrů hystereze na křivce síla-deformace [48]



Obrázek 25: Hystereze u vzorků se silikou ve srovnání s referenčním vzorkem



Obrázek 26: Hystereze u vzorků s kaolinem ve srovnání s referenčním vzorkem

5.4 RPA

Vliv frekvence na dynamické mechanické vlastnosti připravených materiálů byl měřen pomocí zařízení Rubber Process Analyzer – RPA 2000. Byly sledovány obě části dynamického modulu viskoelastického materiálu, a to elastický modul (G') reprezentující reálnou část a ztrátový modul (G''), jenž představuje imaginární část, která přímo ovlivňuje množství disipované energie a je pro hřetí materiálu stěžejní. Z těchto modulů se určil komplexní dynamický modul ve smyku G^* pomocí vzorce (4) a ztrátový faktor $\tan\delta$ podle vzorce (5). Hodnota amplitudy deformace byla stanovena shodně s hodnotou maximální deformace, jež je aplikována na pryžový vzorek během stanovení hřetí pomocí HBuA zařízení. Zkoušky byly provedeny při deformaci 15 % a teplotě 60 °C. [49]

$$G^* = G' + iG'' \quad (3)$$

Kde i je imaginární jednotka: ($i = \sqrt{-1}$)

$$|G^*| = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2} \quad (4)$$

$$\tan\delta = \frac{G''}{G'} \quad (5)$$

V tabulkách č. 7 a 8 jsou prezentovány hodnoty pro frekvence 10, 16 a 19 Hz. Referenční směs má nejvyšší ztrátový modul (G''), který se při rostoucích frekvencích u všech vzorků zvyšuje, což naznačuje, že má vyšší míru energetické ztráty při cyklickém zatěžování ve srovnání s kaolinem a silikou. U grafů G' , G'' a $\tan\delta$ (obrázky č. 27, 28 a 29) jsou malé rozdíly v hodnotách mezi frekvencemi 10, 16 a 19 Hz. Pro přehlednost grafického znázornění tedy byly vyneseny výsledky pouze pro střední frekvenci 16 Hz. Z grafu (obrázek č. 28) ztrátového modulu (G'') můžeme vidět, že přídavek siliky i kaolinu ovlivňuje schopnost vzorků disipovat energii, a způsobuje tedy potenciálně nižší energetické ztráty v praxi.

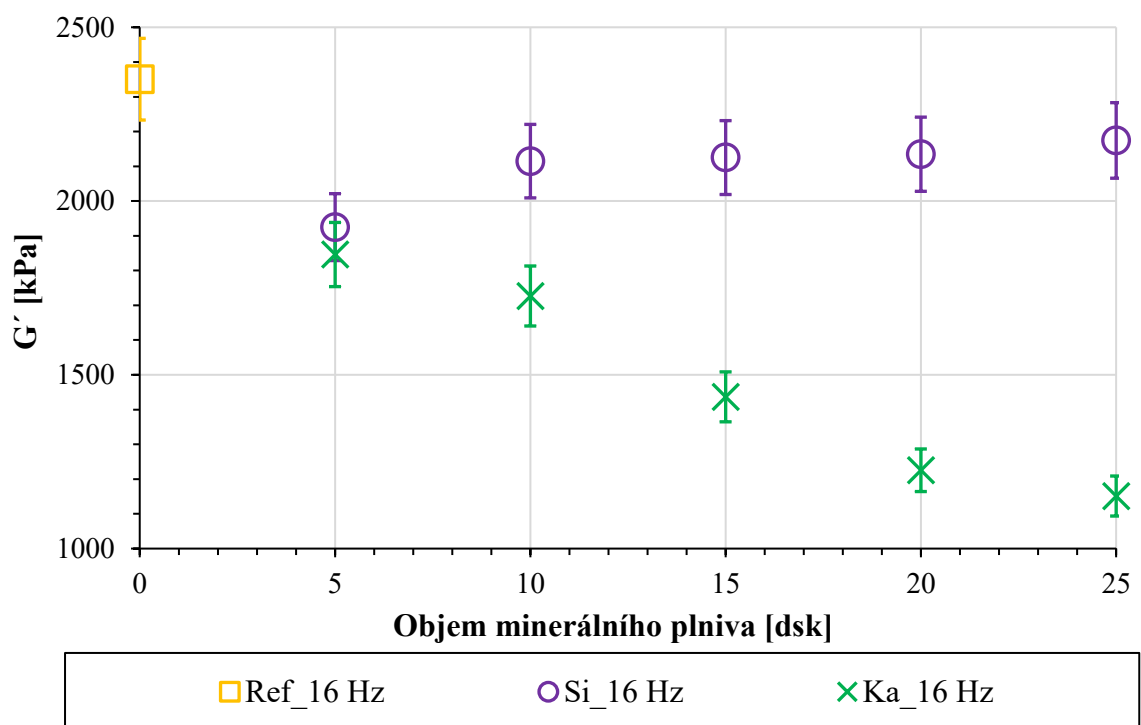
Tabulka 7: Výsledky RPA u vzorků se silikou

	Frekvence [Hz]	G' [kPa]	G'' [kPa]	$\tan\delta$ [-]	G^* [kPa]
Ref	10	2344,1	270,6	0,115	2359,7
	16	2350,6	281,0	0,120	2367,4
	19	2345,2	285,3	0,122	2362,5
Si_05	10	1920,3	159,0	0,083	1926,9
	16	1925,0	165,4	0,086	1932,1
	19	1926,2	169,1	0,088	1933,6
Si_10	10	2109,5	193,7	0,092	2118,3
	16	2114,9	201,4	0,095	2124,5
	19	2112,5	201,8	0,096	2122,1
Si_15	10	2117,3	202,5	0,096	2127,0
	16	2125,1	211,4	0,100	2135,6
	19	2126,9	214,9	0,101	2137,7
Si_20	10	2122,6	198,6	0,094	2131,8
	16	2134,7	203,6	0,095	2144,4
	19	2139,5	205,2	0,096	2149,3
Si_25	10	2165,2	178,9	0,083	2172,6
	16	2174,4	187,7	0,086	2182,5
	19	2179,8	190,5	0,087	2188,1

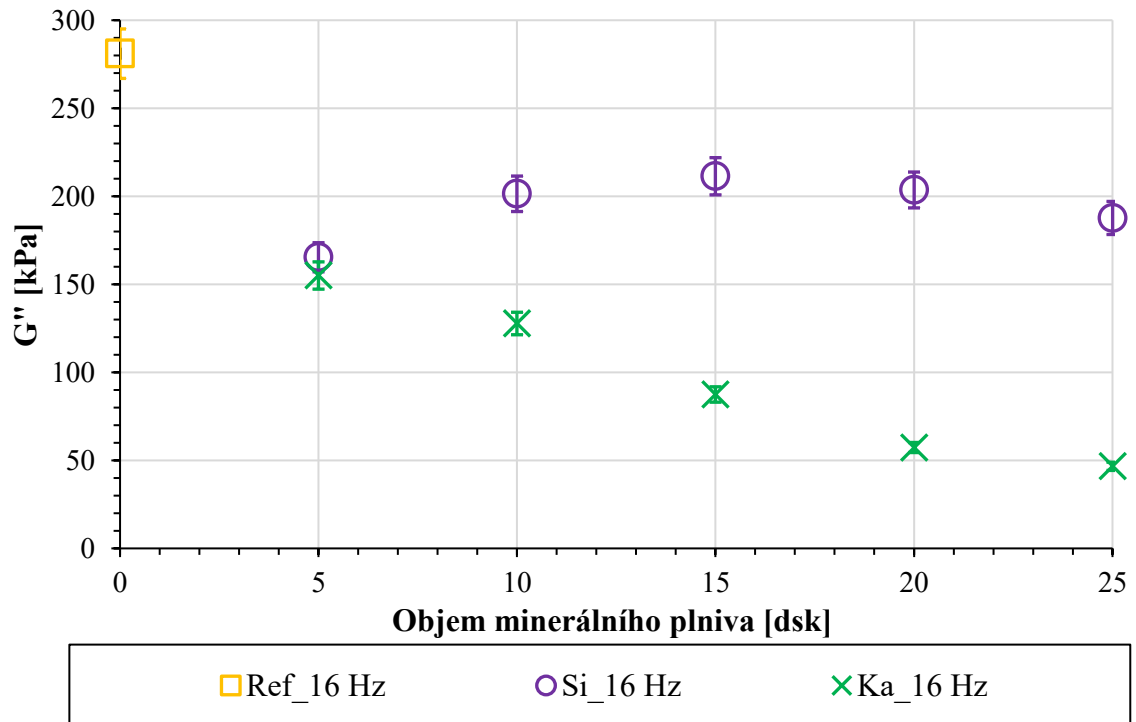
Tabulka 8: Výsledky RPA u vzorků s kaolinem

	Frekvence [Hz]	G' [kPa]	G'' [kPa]	$\tan\delta$ [-]	G^* [kPa]
Ref	10	2344,1	270,6	0,115	2359,7
	16	2350,6	281,0	0,120	2367,4

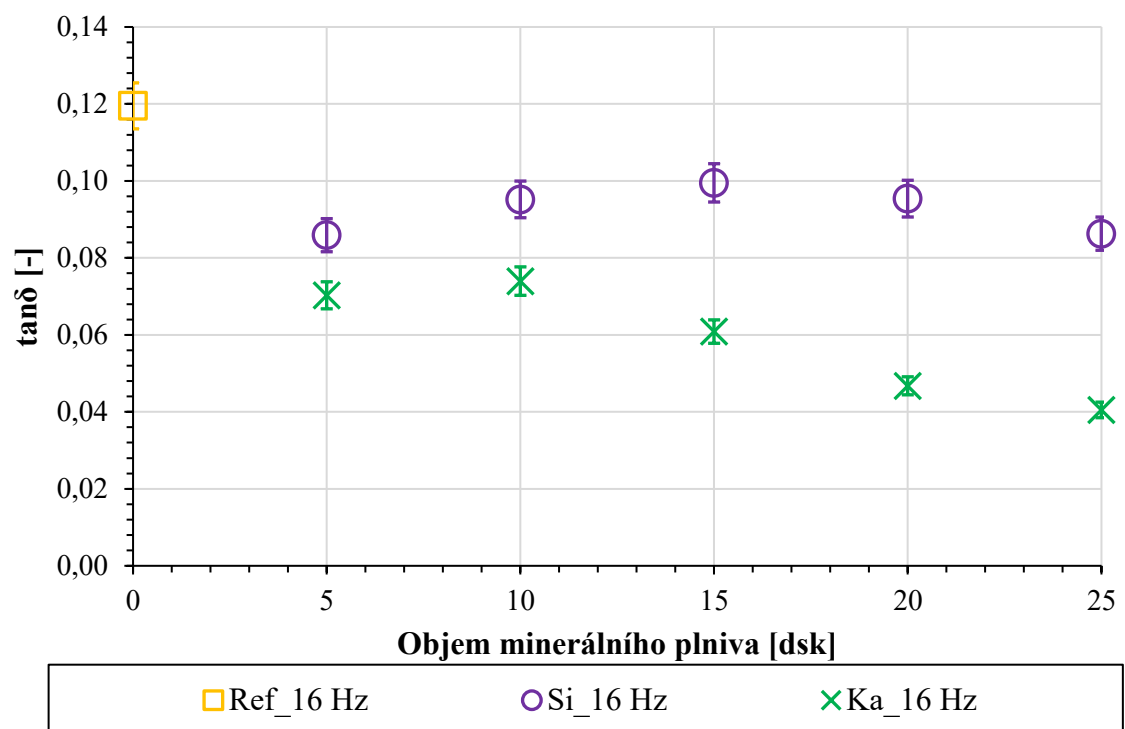
	19	2345,2	285,3	0,122	2362,5
Ka_05	10	1847,1	148,4	0,080	1853,0
	16	1846,1	155,0	0,084	1852,6
	19	1845,1	156,5	0,085	1851,7
Ka_10	10	1725,0	121,2	0,070	1729,2
	16	1726,8	127,7	0,074	1731,5
	19	1725,6	130,9	0,076	1730,5
Ka_15	10	1431,0	82,7	0,058	1433,4
	16	1436,6	87,4	0,061	1439,3
	19	1435,6	89,7	0,062	1438,4
Ka_20	10	1223,1	53,8	0,044	1224,3
	16	1225,4	57,3	0,047	1226,7
	19	1226,0	58,8	0,048	1227,4
Ka_25	10	1149,8	42,5	0,037	1150,5
	16	1151,2	46,6	0,040	1152,2
	19	1151,7	48,4	0,042	1152,7



Obrázek 27: Vliv objemu minerálního plniva na elastický modul



Obrázek 28: Vliv objemu minerálního plniva na ztrátový modul



Obrázek 29: Vliv objemu minerálního plniva na ztrátový faktor

5.5 Hřetí

Míra hřetí vulkanizátů byla stanovena pomocí analyzátoru termomechanických vlastností pryže HBUA (Coesfeld GmbH & Co. KG, Německo), který je blíže popsán v kapitole 3.3. Charakteristický růst teploty jak na povrchu, tak uvnitř zkušebního tělíska v závislosti na počtu cyklů zatížení, je zobrazen na obrázku č. 30 na jeho levé straně. Z průběhu růstu teploty je patrné, že lze tuto křivku rozdělit na dvě oblasti, což vede ke zjednodušení matematického popisu růstu teploty, jak je zobrazeno na pravé části obrázku č. 30. První oblast odpovídá začátku zatížení, které je v řádu stovek cyklů pro povrchovou teplotu a v řádu tisíců pro vnitřní teplotu a poskytuje informace o kinetice hřetí na začátku zatížení, kdy materiál vykazuje počáteční teplotu rovnou teplotě okolí. Teplota v této oblasti stoupá téměř lineárně a může být matematicky popsána směrnici lineární funkce:

$$HBU_1 = a_1 \cdot N \quad (6)$$

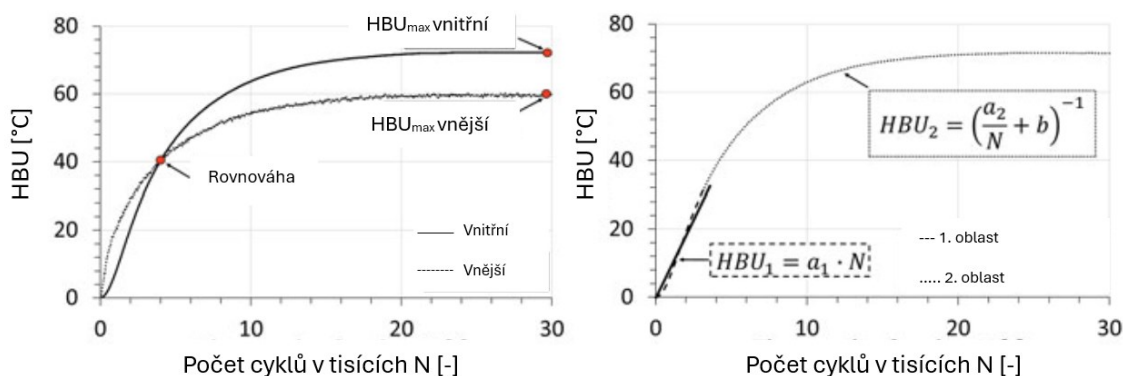
HBU_1 popisuje hřetí, N počet cyklů, a_1 směrnici.

Druhá oblast křivky popisuje průběh růstu teploty od konce první oblasti až do počtu cyklů, při nichž je dosažena maximální teplota. Aby byl tento průběh popsán spojitou analytickou funkcí s co nejvyšší přesností, je nutné nalézt konkrétní funkci. Prakticky je použitý postup založen na hledání z daného souboru funkcí ($y = f(x)$) se dvěma koeficienty, který má nejmenší součet čtverců odchylek odpovídající regresi (R^2) s ohledem na daný soubor dat (x_i, y_i).

Finální matematický popis průběhu druhé oblasti je charakterizován následující rovnicí:

$$HBU_2 = \left(\frac{a_2}{N} + b\right)^{-1} \quad (7)$$

HBU_2 znázorňuje hřetí, N počet cyklů, a_2 koeficient, b koeficient. [43]



Obrázek 30: Obecný průběh křivek HBU (vlevo) a definice period HBU (vpravo) [43]

Samotný průběh zkoušky je popsán v následujících krocích, kdy v prvním z nich je válcový vzorek upevněn na obou koncích s volnou vzdáleností 60 mm. Flexibilní teplotní senzor, který je nedílnou součástí zkušebního zařízení, je vložen do vnitřního otvoru vzorku až do střední části vzorku. Ve druhém kroku je vzorek ohnut pod úhlem β a úhlová pozice je fixována. Ohyb vzorku způsobuje deformaci na obou stranách neutrální osy, přičemž vzorek je vystaven na jedné straně tahu a na druhé tlaku. Ze schematického zobrazení deformovaného vzorku (obrázek č. 15) je patrné, že maximální deformace a tím i maximální napětí vznikají na povrchu vzorku, zatímco směrem ke středu vzorku klesají až k nule v neutrální ose. Proto se předpokládá, že teplota se nejprve zvyšuje na povrchu vzorku, a poté se koncentruje uvnitř kvůli nízké tepelné vodivosti pryže. V důsledku chlazení povrchu otáčením bude teplota uvnitř překračovat hodnoty vznikající na povrchu. Pomocí dodatečného infračerveného senzoru lze během analýzy bezkontaktně měřit vývoj teploty na povrchu a získat informace o přenosu tepla z povrchu do středu vzorku. [3]

Kromě vlivu typu plniva a jeho koncentrace byl sledován také vliv rychlosti změny zatížení na hřetí, a to při třech různých hodnotách frekvence – 10, 15 a 20 Hz. Pokud vezmeme v úvahu, že nejrepresentativnější cyklicky zatěžovaný výrobek z pryže jsou pneumatiky, tak pro nejčastěji používaný průměr u osobních automobilů v Evropě – 16“ to odpovídá rychlosti odvalování pneumatiky 46 km/h pro 10 Hz, 69 km/h pro 15 Hz a 92 km/h pro 20 Hz. [50]

Tabulka 9: Parametry u provedených zkoušek

Frekvence [Hz]	[ot. /min]	Doba [min]	Počet cyklů [-]	Úhel ohybu [°]
10	600	50	30000	50
15	900	33,4		
20	1200	25		

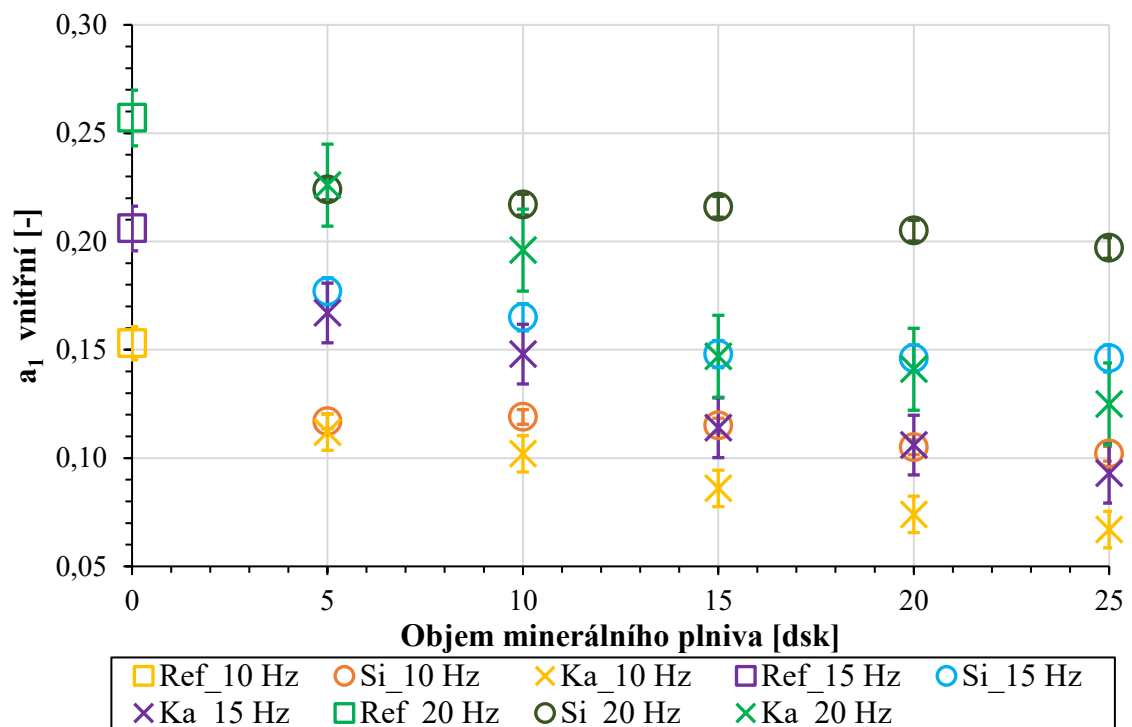
5.5.1 První oblast – koeficient a_1

Tato část se zabývá první oblastí, která je znázorněna na obrázku č. 30 vpravo jako HBU_1 . V tabulkách č. 10 a č. 11 pozorujeme závislost rostoucí frekvence na nárůst vnitřního i vnějšího koeficientu a_1 . Z grafických závislostí zobrazených v obrázcích č. 31 a č. 32 je viditelný klesající trend koeficientu a_1 s rostoucím objemem minerálního plniva v pryži. Na základě porovnání hodnot pro směsi s přídavkem siliky a směsí s přídavkem kaolinu je evidentní, že nižšího hřetí je dosaženo u pryži plněných kaolinem. Mimoto bylo prokázáno, že na povrchu dochází na počátku zatěžování k vyšší míře vývoje tepla, což je dáno vyšší

povrchovou hodnotou deformační energie. Byl také prokázán vliv frekvence zatěžování, kdy s rostoucí frekvencí zatěžování rostla teplota jak na povrchu, tak uvnitř rychleji.

Tabulka 10: Koeficient a_1 vnitřní

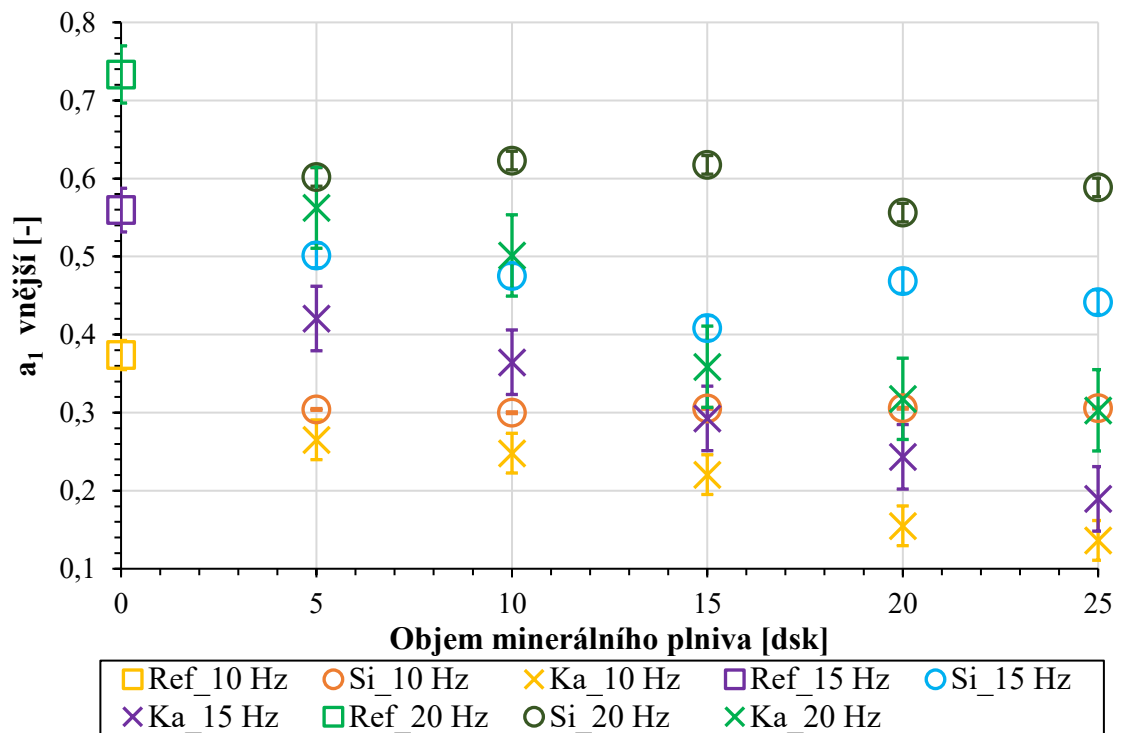
		10 Hz			15 Hz			20 Hz		
		a_1 [-]	\emptyset	\pm	a_1 [-]	\emptyset	\pm	a_1 [-]	\emptyset	\pm
Ref	1	0,150	0,153	0,005	0,204	0,206	0,002	0,265	0,257	0,008
	2	0,151			0,208			0,249		
	3	0,159			0,204			0,256		
Si_05	1	0,114	0,117	0,004	0,178	0,177	0,006	0,219	0,224	0,005
	2	0,116			0,183			0,228		
	3	0,121			0,171			0,224		
Si_10	1	0,117	0,119	0,002	0,168	0,165	0,004	0,221	0,217	0,008
	2	0,120			0,161			0,208		
	3	0,120			0,167			0,223		
Si_15	1	0,117	0,115	0,002	0,146	0,148	0,002	0,211	0,216	0,006
	2	0,115			0,150			0,216		
	3	0,113			0,149			0,222		
Si_20	1	0,106	0,105	0,001	0,141	0,146	0,004	0,198	0,205	0,006
	2	0,105			0,148			0,209		
	3	0,104			0,148			0,207		
Si_25	1	0,107	0,102	0,005	0,143	0,146	0,004	0,201	0,197	0,008
	2	0,098			0,150			0,188		
	3	0,102			0,146			0,202		
Ka_05	1	0,109	0,112	0,003	0,167	0,167	0,010	0,231	0,226	0,005
	2	0,115			0,178			0,225		
	3	0,113			0,157			0,223		
Ka_10	1	0,104	0,102	0,002	0,136	0,148	0,011	0,183	0,196	0,019
	2	0,100			0,156			0,188		
	3	0,102			0,153			0,218		
Ka_15	1	0,088	0,086	0,002	0,114	0,114	0,001	0,141	0,147	0,006
	2	0,084			0,113			0,147		
	3	0,085			0,116			0,153		
Ka_20	1	0,075	0,074	0,003	0,107	0,106	0,002	0,138	0,141	0,005
	2	0,071			0,104			0,147		
	3	0,076			0,107			0,138		
Ka_25	1	0,066	0,067	0,001	0,090	0,093	0,003	0,122	0,125	0,003
	2	0,067			0,096			0,127		
	3	0,067			0,093			0,127		


 Obrázek 31: Vliv objemu minerálního plniva na koeficient a_1 vnitřní

 Tabulka 11: Koeficient a_1 vnější

		10 Hz			15 Hz			20 Hz		
		a_1 [-]	\emptyset	\pm	a_1 [-]	\emptyset	\pm	a_1 [-]	\emptyset	\pm
Ref	1	0,376	0,374	0,006	0,567	0,560	0,031	0,757	0,733	0,033
	2	0,367			0,586			0,747		
	3	0,379			0,525			0,696		
Si_05	1	0,309	0,304	0,005	0,475	0,501	0,027	0,587	0,602	0,034
	2	0,304			0,529			0,641		
	3	0,299			0,500			0,578		
Si_10	1	0,297	0,300	0,018	0,482	0,475	0,012	0,603	0,623	0,059
	2	0,284			0,462			0,576		
	3	0,319			0,482			0,689		
Si_15	1	0,289	0,306	0,029	0,414	0,409	0,019	0,615	0,618	0,011
	2	0,289			0,387			0,630		
	3	0,339			0,424			0,607		
Si_20	1	0,319	0,306	0,023	0,504	0,469	0,033	0,588	0,556	0,033
	2	0,320			0,438			0,559		
	3	0,279			0,464			0,522		
Si_25	1	0,319	0,306	0,015	0,482	0,442	0,040	0,614	0,589	0,022
	2	0,309			0,442			0,577		
	3	0,290			0,401			0,576		
Ka_05	1	0,267	0,265	0,002	0,453	0,421	0,034	0,541	0,563	0,038
	2	0,263			0,423			0,541		

	3	0,266			0,385			0,606		
Ka_10	1	0,250	0,248	0,002	0,366	0,365	0,006	0,523	0,501	0,033
	2	0,248			0,369			0,464		
	3	0,246			0,359			0,518		
Ka_15	1	0,229	0,221	0,010	0,311	0,293	0,017	0,262	0,359	0,089
	2	0,223			0,290			0,378		
	3	0,210			0,277			0,436		
Ka_20	1	0,162	0,155	0,006	0,216	0,243	0,024	0,323	0,318	0,008
	2	0,154			0,258			0,321		
	3	0,149			0,256			0,309		
Ka_25	1	0,137	0,136	0,002	0,188	0,190	0,004	0,315	0,303	0,010
	2	0,135			0,187			0,297		
	3	0,138			0,194			0,298		



Obrázek 32: Vliv objemu minerálního plniva na koeficient a_1 vnější

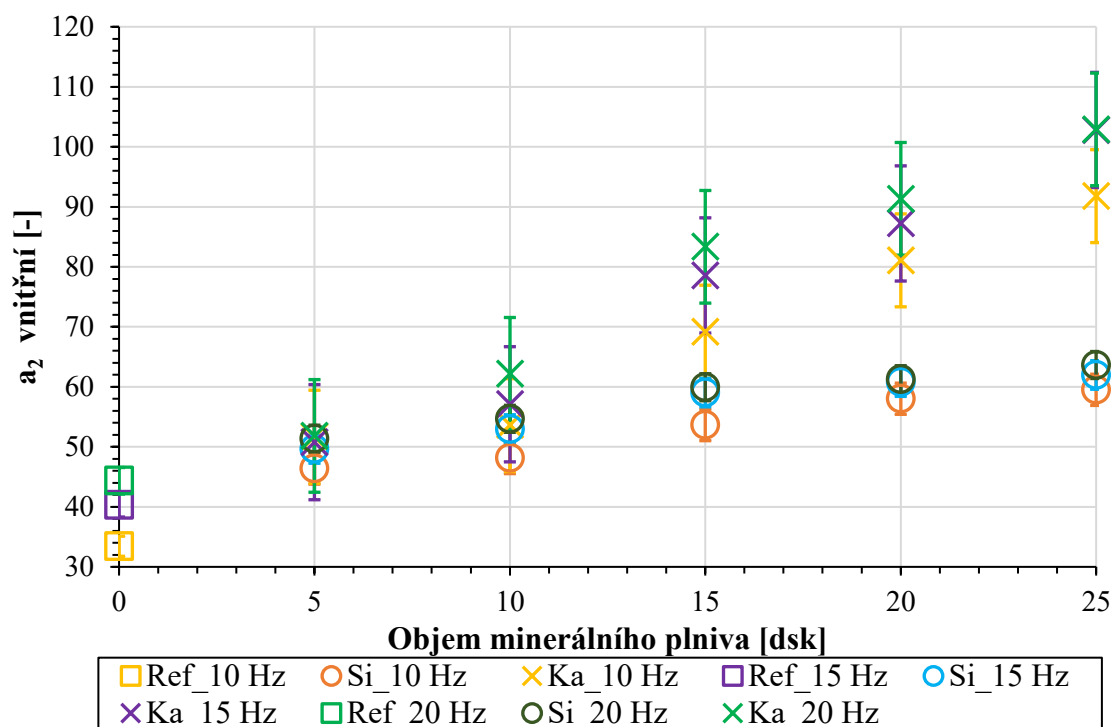
5.5.2 Druhá oblast – koeficienty a_2 , b

Druhá oblast je na obrázku č. 30 vpravo popsána jako HBU₂. Hodnota koeficientu a_2 slouží k matematickému vyjádření rychlosti dosažení maximální teploty v této oblasti. Vyšší hodnota poukazuje na vyšší počet cyklů. U koeficientu a_2 jsou vyšší vnitřní hodnoty v porovnání s vnějšími, což dokazuje, že po prvotním nárůstu teploty na počátku zatěžování dochází k rychlejšímu ustálení na maximální hodnotě na povrchu. Je sledován

také vliv přídavku minerálního plniva na hodnotu a_2 , kdy s rostoucím objemem minerálního plniva roste hodnota a_2 , a tedy i počet cyklů nutných pro dosažení maximální hodnoty teplotního přírůstku. Z frekvenční závislosti je patrné, že vyšší frekvence zvyšuje počet cyklů nutných k dosažení maxima, což je v souladu s předpokladem, že vyšší frekvence vede k dosažení vyšších hodnot maxima.

Tabulka 12: Koeficient a_2 vnitřní

		10 Hz			15 Hz			20 Hz		
		a_2 [-]	\emptyset	\pm	a_2 [-]	\emptyset	\pm	a_2 [-]	\emptyset	\pm
Ref	1	34,940	33,440	1,991	40,276	40,320	0,045	45,306	44,346	1,252
	2	34,200			40,319			44,802		
	3	31,181			40,366			42,930		
Si_05	1	49,685	46,386	2,938	47,075	49,652	2,752	52,152	51,367	0,928
	2	45,421			52,551			50,343		
	3	44,051			49,329			51,605		
Si_10	1	50,086	48,138	2,212	49,945	52,969	4,339	54,478	54,673	0,602
	2	45,733			57,941			55,349		
	3	48,595			51,021			54,193		
Si_15	1	56,017	53,628	2,156	59,305	59,050	0,276	58,676	59,932	2,322
	2	51,826			58,757			62,612		
	3	53,040			59,087			58,509		
Si_20	1	59,855	58,023	1,990	62,152	60,792	1,190	63,466	61,272	1,909
	2	58,307			60,282			60,354		
	3	55,906			59,941			59,995		
Si_25	1	57,821	59,509	1,961	62,882	61,983	0,815	64,435	63,637	1,941
	2	61,660			61,294			65,052		
	3	59,045			61,773			61,424		
Ka_05	1	49,282	51,694	6,771	50,282	50,783	3,534	52,618	51,823	0,691
	2	46,459			47,526			51,479		
	3	59,341			54,540			51,372		
Ka_10	1	54,027	53,625	0,404	57,656	57,095	0,501	63,421	62,171	2,195
	2	53,628			56,694			63,456		
	3	53,219			56,934			59,636		
Ka_15	1	68,603	69,194	1,335	81,126	78,570	2,649	86,084	83,340	2,715
	2	70,722			78,748			83,280		
	3	68,256			75,836			80,655		
Ka_20	1	81,861	81,082	1,942	86,024	87,231	1,294	93,767	91,334	3,109
	2	82,513			88,597			87,832		
	3	78,871			87,071			92,403		
Ka_25	1	89,474	91,781	2,014	102,423	102,810	0,471	101,723	102,904	1,769
	2	93,191			102,663			102,051		
	3	92,678			103,332			104,937		


 Obrázek 33: Vliv objemu minerálního plniva na koeficient a_2 vnitřní

 Tabulka 13: Koeficient b vnitřní

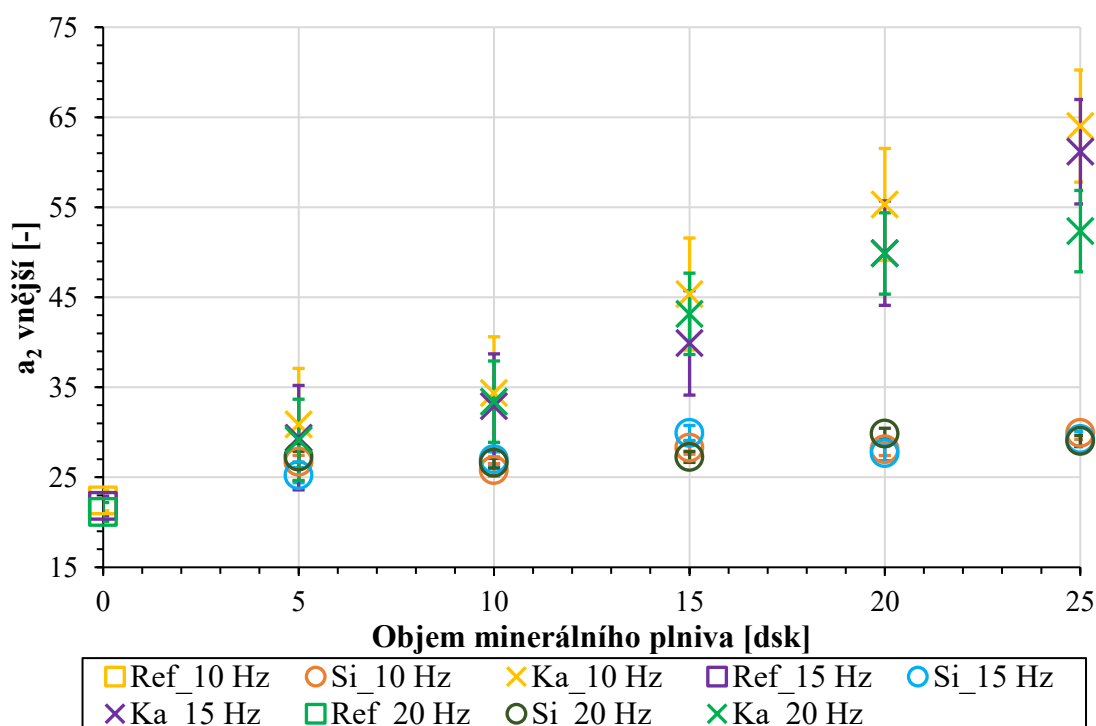
		10 Hz			15 Hz			20 Hz		
		b [-]	\emptyset	\pm	b [-]	\emptyset	\pm	b [-]	\emptyset	\pm
Ref	1	0,011	0,011	0,000	0,009	0,009	0,000	0,007	0,032	0,042
	2	0,011			0,009			0,008		
	3	0,011			0,009			0,080		
Si_05	1	0,014	0,013	0,001	0,010	0,010	0,001	0,009	0,008	0,001
	2	0,013			0,009			0,008		
	3	0,013			0,010			0,008		
Si_10	1	0,012	0,012	0,001	0,010	0,009	0,001	0,008	0,008	0,001
	2	0,013			0,009			0,009		
	3	0,012			0,009			0,008		
Si_15	1	0,012	0,012	0,000	0,010	0,010	0,001	0,008	0,008	0,001
	2	0,012			0,009			0,007		
	3	0,012			0,010			0,008		
Si_20	1	0,013	0,013	0,001	0,010	0,010	0,001	0,008	0,008	0,000
	2	0,013			0,010			0,008		
	3	0,012			0,009			0,008		
Si_25	1	0,013	0,013	0,001	0,010	0,010	0,001	0,007	0,008	0,001
	2	0,014			0,010			0,008		
	3	0,013			0,009			0,008		
Ka_05	1	0,015	0,013	0,003	0,011	0,011	0,000	0,008	0,009	0,001

	2	0,014			0,011			0,009		
	3	0,010			0,011			0,009		
Ka_10	1	0,014	0,015	0,001	0,011	0,011	0,000	0,009	0,009	0,000
	2	0,015			0,011			0,009		
	3	0,015			0,011			0,009		
Ka_15	1	0,017	0,017	0,000	0,013	0,013	0,001	0,012	0,011	0,001
	2	0,017			0,014			0,011		
	3	0,017			0,013			0,011		
Ka_20	1	0,020	0,020	0,000	0,015	0,015	0,000	0,012	0,012	0,000
	2	0,020			0,015			0,012		
	3	0,020			0,015			0,012		
Ka_25	1	0,021	0,021	0,001	0,017	0,017	0,000	0,013	0,013	0,001
	2	0,022			0,017			0,013		
	3	0,020			0,017			0,012		

Tabulka 14: Koefficient a_2 vnější

		10 Hz			15 Hz			20 Hz		
		a_2	\emptyset	\pm	a_2	\emptyset	\pm	a_2	\emptyset	\pm
Ref	1	22,371	22,403	2,101	20,879	21,815	1,137	20,747	21,143	0,346
	2	24,520			21,485			21,297		
	3	20,319			23,081			21,385		
Si_05	1	25,344	26,736	1,259	25,984	25,229	0,799	27,651	27,284	1,288
	2	27,797			24,393			25,852		
	3	27,066			25,310			28,349		
Si_10	1	27,22	25,815	1,502	26,969	26,992	0,278	26,537	26,620	1,315
	2	24,232			27,280			27,975		
	3	25,992			26,726			25,349		
Si_15	1	29,842	28,270	1,820	30,026	29,927	0,274	27,308	27,266	0,678
	2	28,691			30,138			26,568		
	3	26,276			29,617			27,923		
Si_20	1	27,722	28,120	0,671	26,825	27,681	0,788	28,564	29,839	1,199
	2	27,743			28,375			30,943		
	3	28,895			27,843			30,009		
Si_25	1	28,278	29,911	2,171	28,680	29,245	2,619	29,618	29,035	0,614
	2	29,080			26,955			29,093		
	3	32,374			32,101			28,395		
Ka_05	1	30,800	30,871	0,439	27,600	29,402	1,817	29,091	29,156	0,774
	2	31,342			29,374			29,960		
	3	30,472			31,233			28,417		
Ka_10	1	32,087	34,382	2,522	32,629	32,907	1,114	32,811	33,403	1,045
	2	37,082			34,134			34,610		
	3	33,978			31,959			32,789		
Ka_15	1	44,022	45,355	3,558	36,000	39,933	3,495	47,319	43,161	4,025

	2	49,387			41,117			42,88		
	3	42,657			42,682			39,284		
Ka_20	1	58,269	55,307	3,165	53,641	49,903	3,277	51,49	49,867	2,385
	2	51,972			47,526			47,128		
	3	55,679			48,541			50,982		
Ka_25	1	63,309	64,019	1,008	60,027	61,169	4,707	50,156	52,348	1,939
	2	63,575			57,138			53,051		
	3	65,172			66,342			53,837		


 Obrázek 34: Vliv objemu minerálního plniva na koeficient a_2 vnější

Tabulka 15: Koeficient b vnější

		10 Hz			15 Hz			20 Hz		
		b [-]	Ø	±	b [-]	Ø	±	b [-]	Ø	±
Ref	1	0,013	0,013	0,001	0,011	0,011	0,000	0,010	0,010	0,000
	2	0,013			0,011			0,010		
	3	0,012			0,011			0,010		
Si_05	1	0,016	0,015	0,001	0,012	0,012	0,000	0,011	0,011	0,000
	2	0,015			0,012			0,011		
	3	0,014			0,012			0,011		
Si_10	1	0,014	0,014	0,001	0,012	0,012	0,000	0,011	0,011	0,000
	2	0,015			0,012			0,011		
	3	0,014			0,012			0,011		

Si_15	1	0,015	0,015	0,001	0,012	0,012	0,000	0,011	0,011	0,000
	2	0,014			0,012			0,011		
	3	0,015			0,012			0,011		
Si_20	1	0,017	0,016	0,001	0,013	0,013	0,001	0,011	0,011	0,001
	2	0,016			0,013			0,010		
	3	0,015			0,012			0,011		
Si_25	1	0,016	0,016	0,001	0,013	0,013	0,001	0,011	0,011	0,000
	2	0,016			0,013			0,011		
	3	0,015			0,012			0,011		
Ka_05	1	0,017	0,016	0,001	0,013	0,013	0,000	0,012	0,012	0,000
	2	0,015			0,013			0,012		
	3	0,015			0,013			0,012		
Ka_10	1	0,016	0,016	0,000	0,014	0,014	0,001	0,013	0,013	0,001
	2	0,016			0,013			0,012		
	3	0,016			0,014			0,013		
Ka_15	1	0,018	0,018	0,001	0,017	0,016	0,001	0,015	0,015	0,001
	2	0,017			0,016			0,015		
	3	0,018			0,016			0,014		
Ka_20	1	0,020	0,021	0,001	0,018	0,018	0,001	0,016	0,016	0,001
	2	0,021			0,018			0,015		
	3	0,021			0,017			0,016		
Ka_25	1	0,021	0,022	0,001	0,019	0,019	0,001	0,017	0,017	0,000
	2	0,023			0,020			0,017		
	3	0,022			0,019			0,017		

5.5.3 Maximální teplotní přírůstky

Na obr. č. 37 pozorujeme, že vnější i vnitřní teploty začínají stoupat od prvního zatížení, kdy je zaznamenáno vyšší tempo vzestupu teploty na začátku zatížení u povrchové teploty, a to díky vyšší deformační energii na povrchu. Zatímco povrchová teplota se poté dříve zpomaluje, vzestup teploty uvnitř vzorku zůstává konstantní, dokud obě teploty nedosáhnou rovnováhy. Jakmile je dosaženo rovnováhy, začne vnitřní teplota překračovat povrchovou teplotu a tempo vzrůstu teploty uvnitř vzorku začne rapidně klesat.

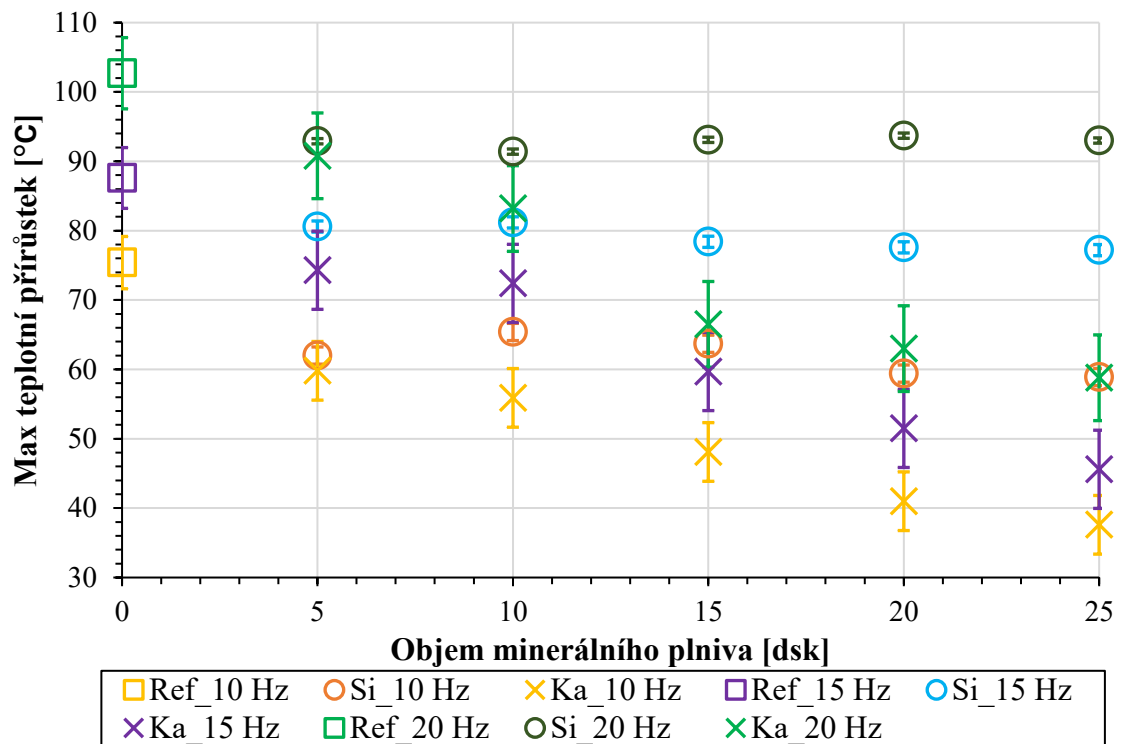
V tabulkách č. 16 a 17 vidíme dle předpokladů velký vliv frekvence na teplotu. U obr. č. 39 pozorujeme, že přírůstek teploty u vzorků se silikou neklesal u obou sledovaných teplot pod 75 °C. U kaolinu na obr. č. 40 jsou pak znatelnější poklesy teplotních přírůstků s rostoucím přídatkem plniva.

Z výsledků v tabulce č. 16 u frekvence 20 Hz vidíme, že vnitřní přírůstek referenčního vzorku přesáhl 100 °C, u Si_25 byl o 10 °C nižší a u Ka_25 poklesl pod 60 °C. Potvrdilo

se tedy, že přidavek minerálního plniva snižuje hřetí sazemi plněných pryží. Ze srovnání použitých minerálních plniv je evidentní, že kaolin má větší vliv na pokles hřetí než silika.

Tabulka 16: Maximální přírůstek vnitřní teploty

		10 Hz			15 Hz			20 Hz		
		T [°C]	Ø	±	T [°C]	Ø	±	T [°C]	Ø	±
Ref	1	74,2	75,4	1,6	87,7	87,6	0,3	105,5	102,7	2,5
	2	74,8			87,9			100,7		
	3	77,3			87,3			101,8		
Si_05	1	58,8	62,0	2,8	80,0	80,6	2,8	90,7	92,9	2,2
	2	63,4			83,6			95,0		
	3	63,8			78,1			92,9		
Si_10	1	64,3	65,4	0,9	79,8	81,2	1,8	91,6	91,4	2,0
	2	65,9			80,6			89,3		
	3	65,9			83,2			93,2		
Si_15	1	64,3	63,7	1,0	76,7	78,4	1,6	91,9	93,1	1,2
	2	64,3			79,9			94,3		
	3	62,5			78,5			93,2		
Si_20	1	58,0	59,4	2,6	76,3	77,6	1,3	91,1	93,7	2,3
	2	57,8			77,7			95,2		
	3	62,4			78,8			94,9		
Si_25	1	59,6	58,9	1,1	75,8	77,2	1,4	93,8	93,0	0,7
	2	57,6			77,2			92,6		
	3	59,5			78,6			92,5		
Ka_05	1	57,2	59,8	2,3	75,0	74,3	3,2	88,9	90,8	2,7
	2	60,6			77,0			89,7		
	3	61,7			70,8			93,9		
Ka_10	1	57,1	55,9	1,1	72	72,4	0,7	81,5	83,2	1,6
	2	54,9			73,2			84,7		
	3	55,6			72,1			83,3		
Ka_15	1	47,5	48,1	0,5	59,5	59,7	1,8	64,1	66,5	2,5
	2	48,3			58,1			66,5		
	3	48,4			61,6			69,0		
Ka_20	1	40,9	41,0	0,6	51,6	51,5	0,7	61,4	63,0	1,6
	2	41,7			50,8			64,5		
	3	40,5			52,1			63,2		
Ka_25	1	38,1	37,6	0,6	47,0	45,6	1,2	58,3	58,8	0,6
	2	36,9			45,2			59,5		
	3	37,8			44,7			58,7		

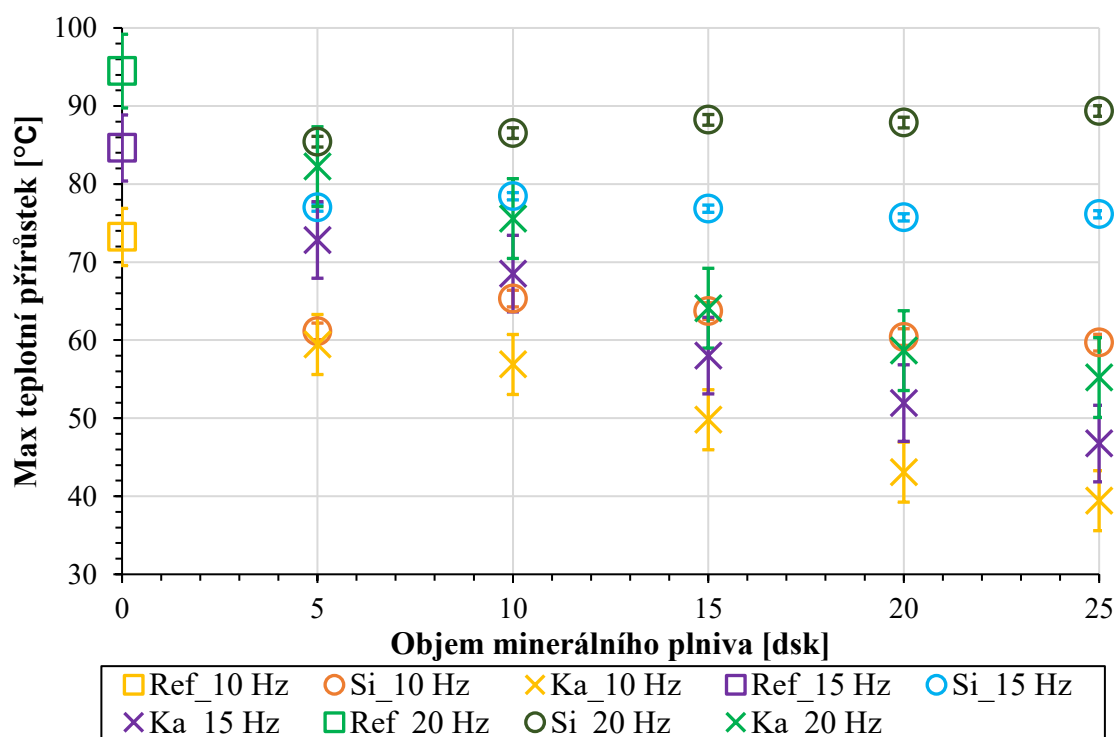


Obrázek 35: Vliv objemu minerálního plniva na maximální vnitřní teplotní přírůstek

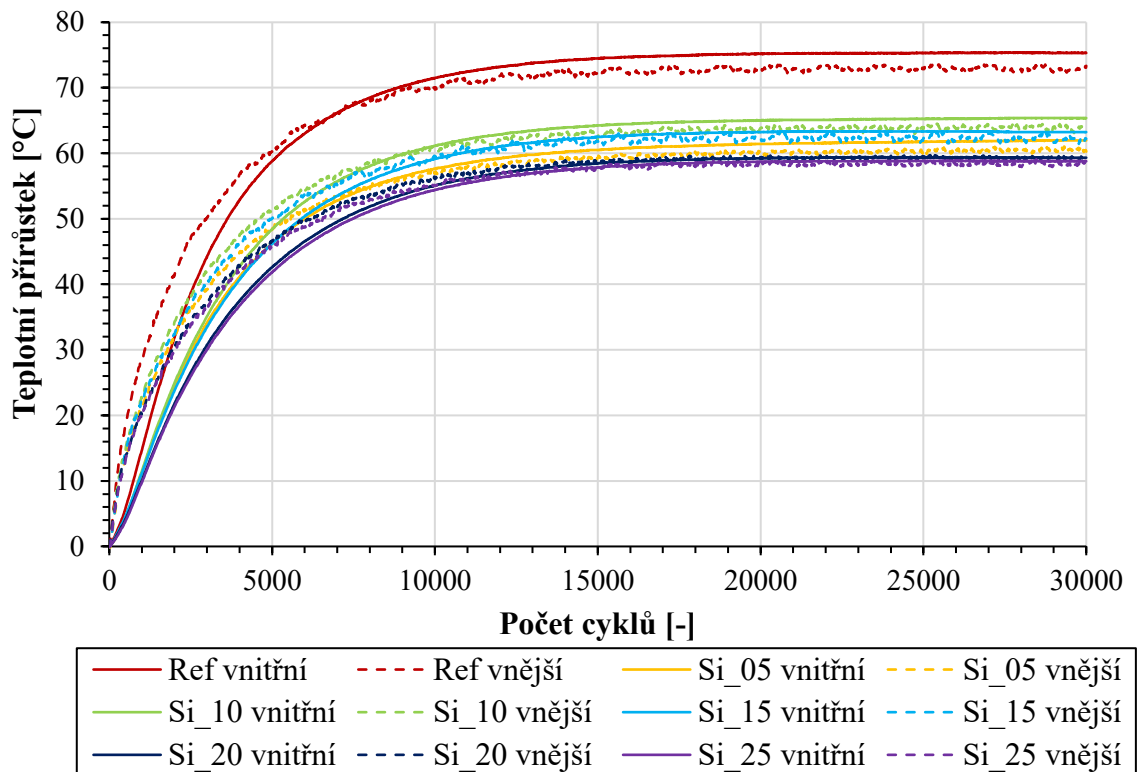
Tabulka 17: Maximální přírůstek vnější teploty

		10 Hz			15 Hz			20 Hz		
		T [°C]	Ø	±	T [°C]	Ø	±	T [°C]	Ø	±
Ref	1	72,2	73,2	2,2	84,9	84,6	0,5	96,7	94,5	1,9
	2	71,7			84,9			93,2		
	3	75,8			84,1			93,6		
Si_05	1	55,1	61,1	5,3	78,5	77,0	1,3	83,7	85,4	1,8
	2	63,3			76,0			87,2		
	3	65,0			76,5			85,4		
Si_10	1	64,9	65,3	0,7	78,6	78,4	0,5	87,2	86,5	1,4
	2	65,0			77,9			84,9		
	3	66,1			78,8			87,5		
Si_15	1	62,9	63,7	0,7	75,7	76,8	1,8	88,0	88,2	0,9
	2	64,1			75,9			89,2		
	3	64,2			79,0			87,4		
Si_20	1	58,2	60,4	2,7	75,4	75,7	1,4	87,8	87,9	0,3
	2	59,6			74,6			88,2		
	3	63,4			77,2			87,7		
Si_25	1	58,6	59,7	1,1	75,8	76,1	0,3	89,4	89,4	0,3
	2	59,6			76,4			89,6		
	3	60,8			76,2			89,1		
Ka_05	1	56,0	59,4	3,1	73,6	72,8	1,8	83,3	82,2	1,1
	2	60,4			74,1			82,4		

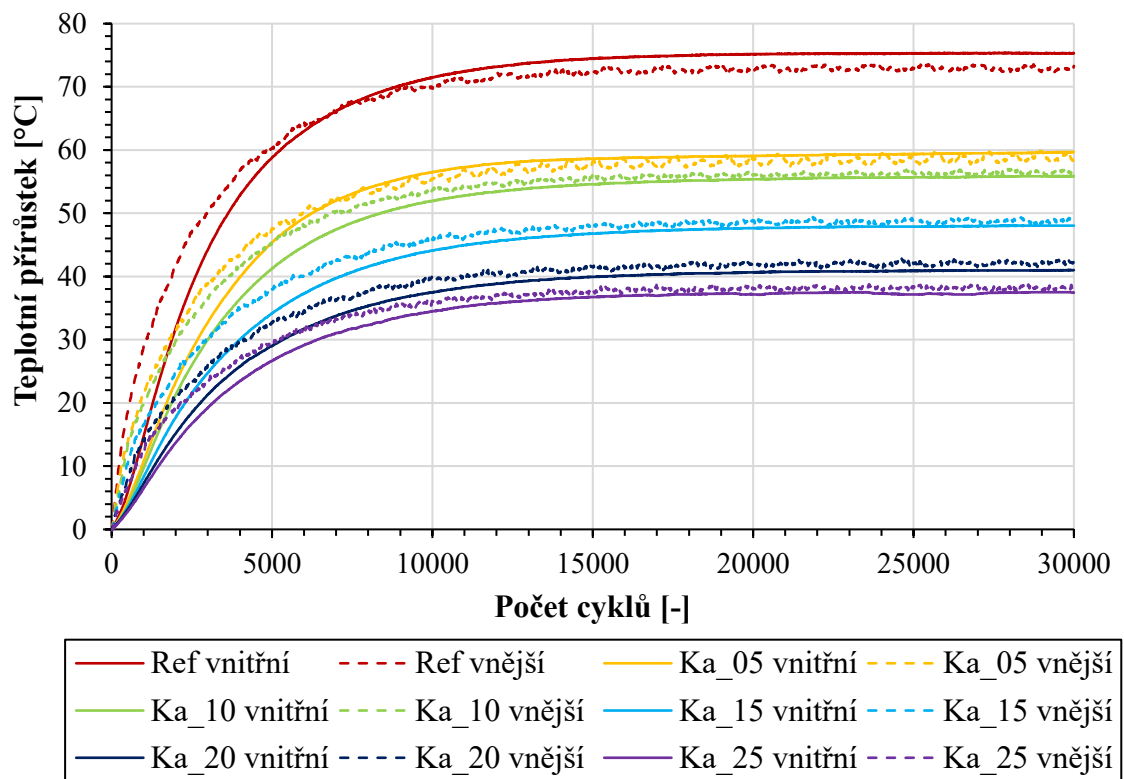
	3	61,9			70,8			81,0		
Ka_10	1	58,4	56,9	1,3	67,8	68,5	0,7	75,1	75,6	0,6
	2	55,9			69,0			76,2		
	3	56,4			68,9			75,4		
Ka_15	1	49,5	49,8	0,4	57,7	58,0	0,9	61,0	64,1	3,3
	2	49,7			57,3			63,6		
	3	50,3			59,0			67,6		
Ka_20	1	42,7	43,1	0,9	50,8	51,9	1,1	57,4	58,7	1,4
	2	44,1			52,0			60,2		
	3	42,5			53,0			58,4		
Ka_25	1	40,4	39,4	0,8	47,9	46,8	1,0	55,9	55,2	0,9
	2	38,8			46,4			55,5		
	3	39,1			45,9			54,2		



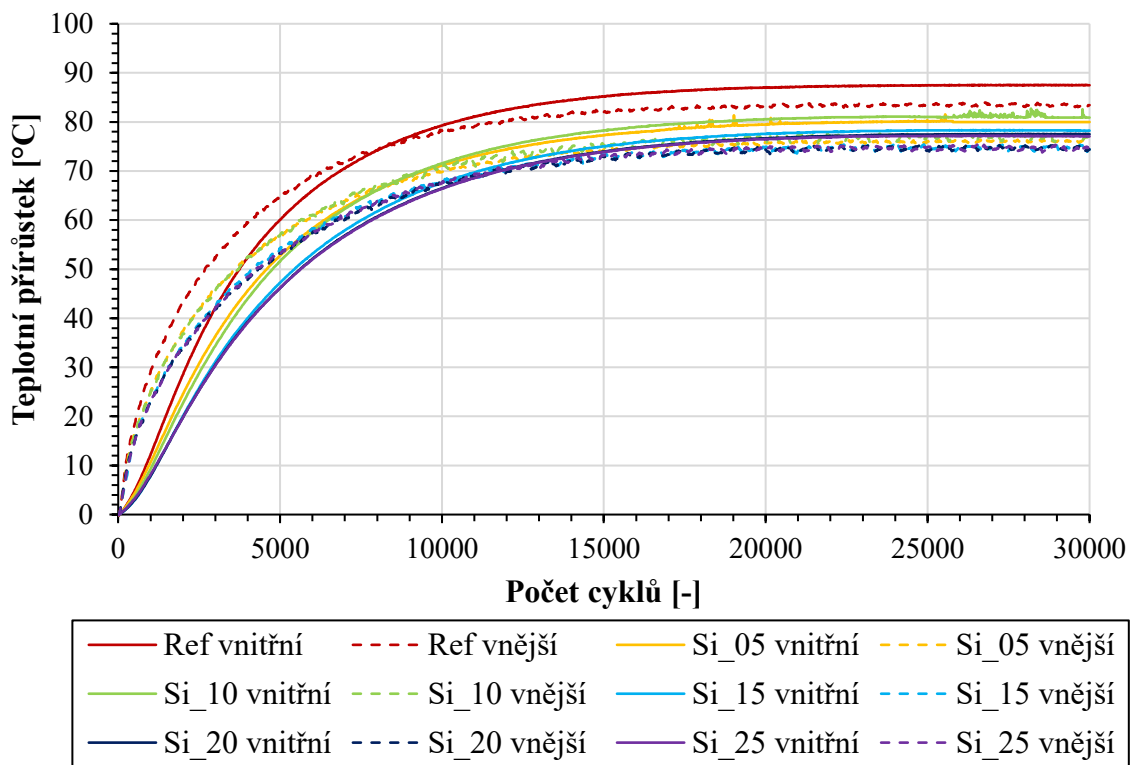
Obrázek 36: Vliv objemu minerálního plniva na maximální vnější teplotní přírůstek



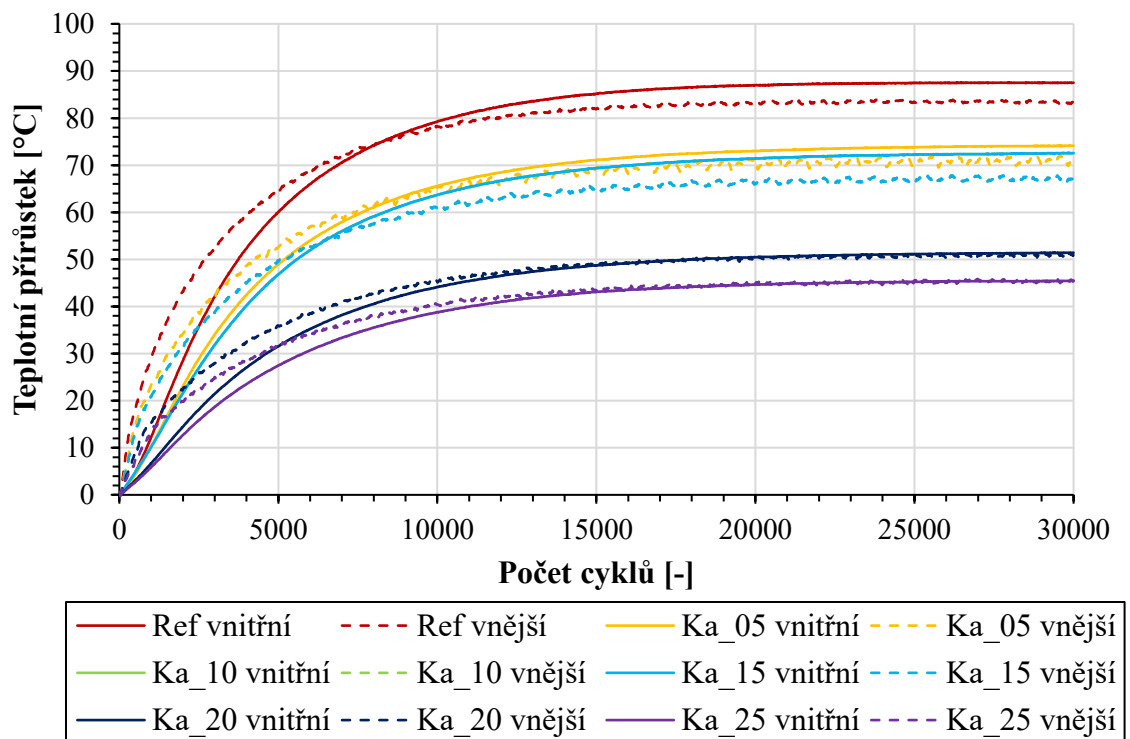
Obrázek 37: Vnější a vnitřní teplotní přírůstky při frekvenci 10 Hz u směsi se silikou



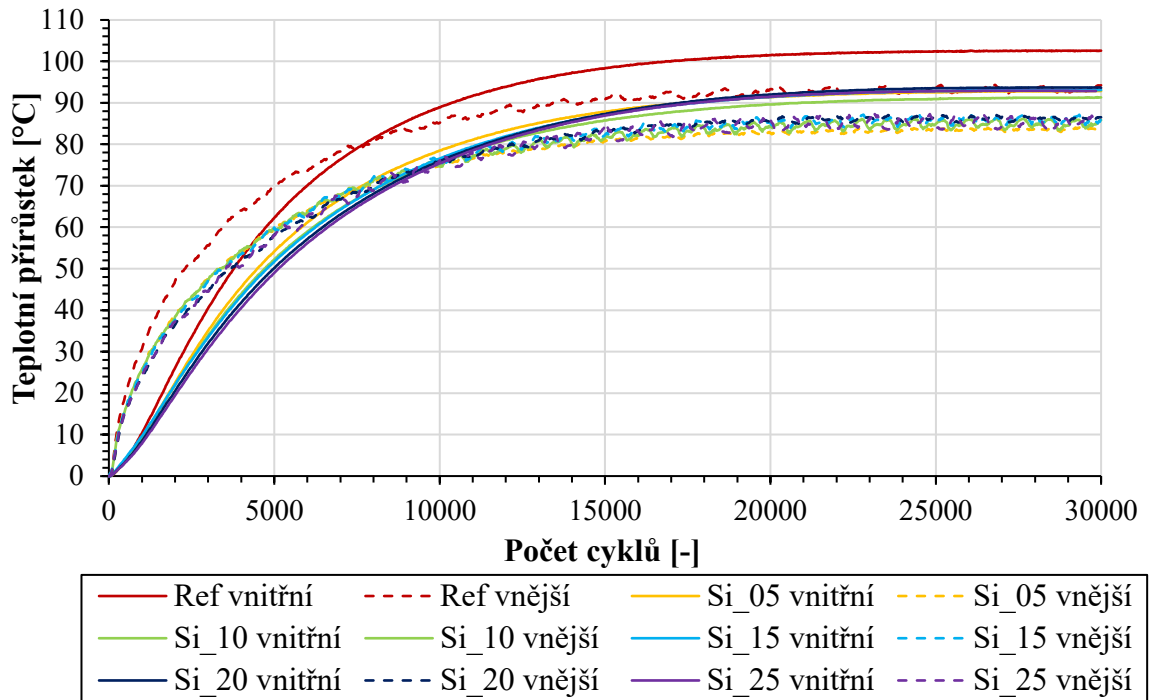
Obrázek 38: Vnější a vnitřní teplotní přírůstky při frekvenci 10 Hz u směsi s kaolinem



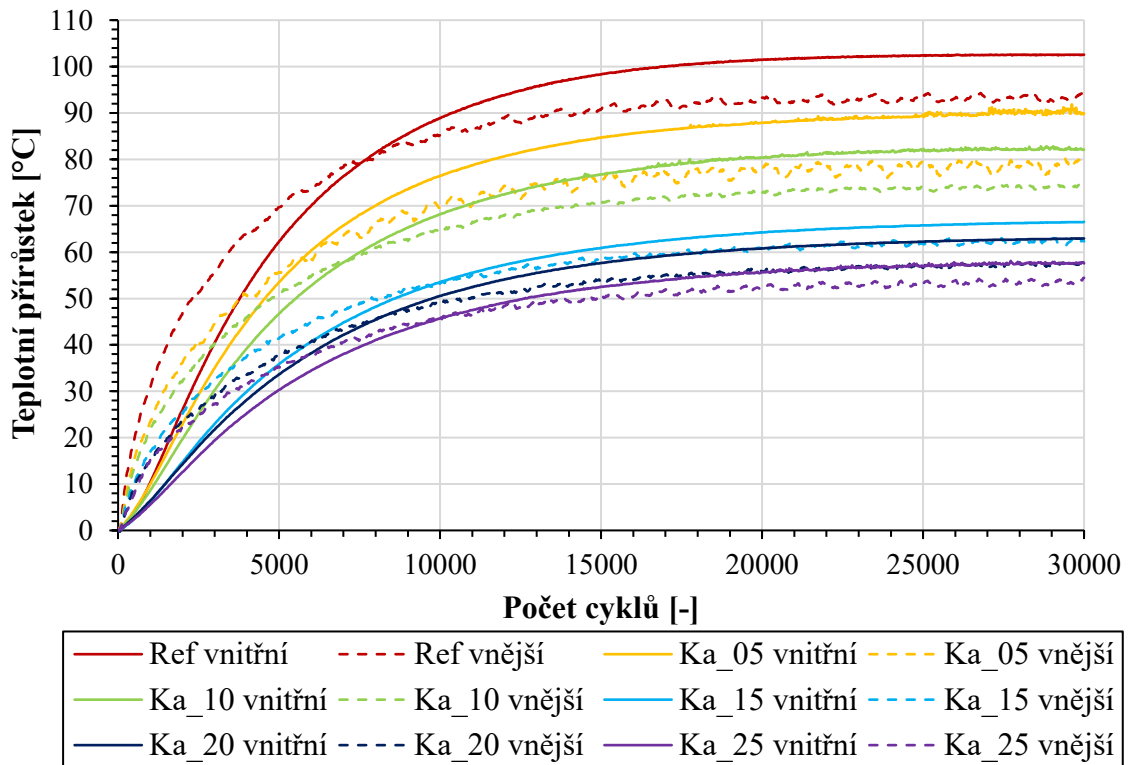
Obrázek 39: Vnější a vnitřní teplotní přírůstky při frekvenci 15 Hz u směsi se silikou



Obrázek 40: Vnější a vnitřní teplotní přírůstky při frekvenci 15 Hz u směsi s kaolinem



Obrázek 41: Vnější a vnitřní teplotní přírůstky při frekvenci 20 Hz u směsi se silikou



Obrázek 42: Vnější a vnitřní teplotní přírůstky při frekvenci 20 Hz u směsi s kaolinem

ZÁVĚR

Cílem práce bylo analyzovat vliv plniv na hřetí u cyklicky zatěžované pryže. V teoretické části byla vypracována literární rešerše, která byla rozdělena na tři části. První popisuje gumárenské směsi od míchání až po popis jednotlivých kaučuků a nejčastěji využívaných přísad. Druhá část pak shrnuje viskoelastické vlastnosti pryže včetně hystereze a hřetí. Poslední část se zaměřuje na jednotlivé metody charakterizující hřetí pryže.

V praktické části bylo připraveno celkem 11 směsí, z nichž byla jedna referenční, a byla plněna pouze sazemi. Dalších pět bylo plněno sazemi s různým poměrem siliky (45/5, 40/10, 35/15, 30/20, 25/25 DSK) a to samé pak s přidavkem kaolinu. Z těchto směsí byly vytvořeny zkušební vzorky pro následující experimentální analýzy.

Z mechanických zkoušek byla první provedena zkouška tvrdosti, kde je z výsledků patrné, že s rostoucím přidavkem siliky a kaolinu se snižují hodnoty tvrdosti pryže. U tahových zkoušek se zhoršující trend mechanických vlastností s rostoucím obsahem minerálních plniv potvrdil u napětí při přetržení. Naopak u prodloužení při přetržení se u siliky zaznamenaly vyšší hodnoty než u referenčního vzorku, což lze přičíst vzniku sítě mezi částicemi siliky a elastomerními řetězci.

Další zkouškou byla hystereze, kde byly vypočteny disipační energie, které s přidavkem obou minerálních plniv dle očekávání klesají. Dále byl sledován vliv frekvence na dynamické mechanické vlastnosti pomocí RPA. Byl zde vypočten komplexní dynamický modul a ztrátový úhel. Z výsledků vyplývá, že přidavek siliky i kaolinu ovlivňuje disipaci energie, a způsobuje tedy nižší energetické ztráty. Nejrozsáhlejší část se věnuje zkouškám hřetí na přístroji HBuA, které probíhaly při frekvencích 10, 15 a 20 Hz. Jsou zde znázorněny maximální přírůstky vnějších a vnitřních teplot a jejich koeficienty a_1 , které určují průběh růstu v první oblasti reprezentující počátek zatěžování. Druhá oblast křivky popisuje průběh růstu teploty od konce první oblasti až po dosažení maximálního teplotního přírůstku a je definována koeficientem a_2 . Z grafů vyplynulo, že povrchové teploty dříve zpomalovaly růst, a oproti tomu vnitřní teploty až do dosažení vzájemné rovnováhy zůstávaly konstantní. Poté tempo růstu i zde rapidně klesalo. Z výsledků se potvrdil velký vliv vyšší frekvence na rostoucí teploty a také přidavek minerálních plniv, hlavně kaolinu, na nižší hřetí.

Ze všech zkoušek tedy vyplývá, že pro mechanické vlastnosti je lepší použít siliku, a naopak vůči hřetí je výhodnější kaolin. Pro ideální směs bude tedy vhodné najít kompromis mezi těmito minerálními plnivými a sazemi.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] OVALLE RODAS, C., F. ZAĪRI, M. NAĪT-ABDELAZIZ a P. CHARRIER, 2016. A thermo-visco-hyperelastic model for the heat build-up during low-cycle fatigue of filled rubbers: Formulation, implementation and experimental verification: Formulation, implementation and experimental verification. *International Journal of Plasticity* [online]. 79, 217-236 [cit. 2023-11-03]. ISSN 0749-6419. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2015.01.001>
- [2] LE SAUX, V., Y. MARCO, S. CALLOCH, C. DOUDARD a P. CHARRIER, 2010. An energetic criterion for the fatigue of rubbers: an approach based on a heat build-up protocol and μ -tomography measurements: an approach based on a heat build-up protocol and μ -tomography measurements. *Procedia Engineering* [online]. 2(1), 949-958 [cit. 2023-11-03]. ISSN 1877-7058. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2010.03.103>
- [3] PETER, O., R. STOČEK a O. KRATINA, 2023. Experimental and Numerical Description of the Heat Build-Up in Rubber Under Cyclic Loading. In: *Advances in Polymer Science*. Cham: Springer International Publishing, s. 121-141. ISBN 978-3-031-15164-4. Dostupné z: doi:10.1007/12_2022_128
- [4] LI, F., J. LIU, H. YANG, Y. LU a L. ZHANG, 2016. Numerical simulation and experimental verification of heat build-up for rubber compounds. *Polymer* [online]. 101, 199-207 [cit. 2023-11-10]. ISSN 0032-3861. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.08.065>
- [5] DICK, J. S., 2020. 1.1 Introduction. In: *Rubber Technology - Compounding and Testing for Performance* [online]. 3rd ed. Hanser Publishers [cit. 2024-02-16]. ISBN 978-1-56990-615-6. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt012YI4R1/rubber-technology-compounding/introduction>
- [6] WHITE, J. a K. KIM, 2008. 9.1 Introduction. In: *Thermoplastic and Rubber Compounds - Technology and Physical Chemistry* [online]. Hanser Publishers [cit. 2024-02-17]. ISBN 978-1-56990-407-7. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt008VKYQ1/thermoplastic-rubber/mills>

- [7] KOHJIYA, S. a Y. IKEDA. 12.3.3 Tyre Forming Process page. In: Chemistry, Manufacture and Applications of Natural Rubber [online]. 2014. Elsevier [cit. 2024-02-16]. ISBN 978-0-85709-683-8. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00U9J8X3/chemistry-manufacture/rubber-mixing-process>
- [8] LIMPER, A., 2012. 6.6.2.1 Influence of loading. In: Mixing of Rubber Compounds [online]. Hanser Publishers, s. 213-216 [cit. 2023-11-10]. ISBN 978-1-56990-458-9. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00C71761/mixing-rubber-compounds/influence-of-loading>
- [9] HALLEY, Peter J. a Graeme A. GEORGE, 2009. 6.7.2.1 Process Diagram and Description page. In: Chemorheology of Polymers - From Fundamental Principles to Reactive Processing [online]. Cambridge University Press [cit. 2024-02-16]. ISBN 978-0-521-80719-7. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt009BGLS2/chemorheology-polymers/rubber-pro-process-diagram>
- [10] SISANTH, K.S., M.G. THOMAS, J. ABRAHAM a S. THOMAS, 2017. 1 - General introduction to rubber compounding. In: Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering [online]. Woodhead Publishing, s. 1-39 [cit. 2024-02-16]. ISBN 978-0-08-100409-8. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100409-8.00001-2](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100409-8.00001-2)
- [11] CIULLO, P.A. a N. HEWITT, 1999. Introduction page. In: Rubber Formulary [online]. William Andrew Publishing/Plastics Design Library [cit. 2024-02-16]. ISBN 978-0-8155-1434-3. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt001A8UA6/rubber-formulary/introduction>
- [12] LIMPER, A., 2012. 3.1 Natural Rubber (NR) page. In: Mixing of Rubber Compounds [online]. Hanser Publishers [cit. 2024-02-16]. ISBN 978-1-56990-458-9. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00C714L4/mixing-rubber-compounds/natural-rubber-nr>
- [13] SALEHI, M., K. CORNISH, M. BAHMANKAR a M. NAGHAVI, 2021. Natural rubber-producing sources, systems, and perspectives for breeding and biotechnology studies of *Taraxacum kok-saghyz*. Industrial Crops and

- Products [online]. (Volume 170), 113667 [cit. 2024-02-16]. ISSN 0926-6690. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113667](https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113667)
- [14] WU, M., P. LIU, S. WANG, Ch. ZHONG a X. ZHAO, 2021. Ultrasonic Microwave-Assisted Micelle Combined with Fungal Pretreatment of *Eucommia ulmoides* Leaves Significantly Improved the Extraction Efficiency of Total Flavonoids and Gutta-Percha. *Foods* [online]. 10 [cit. 2024-02-16]. Dostupné z: [doi:10.3390/foods10102399](https://doi.org/10.3390/foods10102399)
- [15] MARK, J., B. ERMAN a F. EIRICH, 2005. 9. The Science of Rubber Compounding page. In: *Science and Technology of Rubber* [online]. 3rd. Elsevier [cit. 2024-02-16]. ISBN 978-0-12-464786-2. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt009XE2X3/science-technology-rubber/natural-rubber>
- [16] TAHA, M., A. EL-SABBAGH a I. TAHA, 2010. 5.2.2.1 General Purpose Rubbers page. In: *Trends in Composite Materials and their Design* [online]. Trans Tech Publications [cit. 2024-02-16]. ISBN 978-0-87849-301-2. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00U06SF2/trends-in-composite-materials/general-purpose-rubbers>
- [17] Butadiene rubber. *Encyclopedia Britannica* [online]. 2017 [cit. 2024-02-16]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/technology/butadiene-rubber>
- [18] Styrene-butadiene rubber. *Encyclopedia Britannica* [online]. 2023 [cit. 2024-02-16]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/styrene-butadiene-rubber>
- [19] BILLMEYER, F. W., Jr., 1984. 19.2.2.2 Origin of reinforcement. In: *Textbook of Polymer Science* [online]. 3rd ed. John Wiley, s. 513-516 [cit. 2023-11-10]. ISBN 978-0-471-03196-3. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt012XSO33/textbook-polymer-science/origin-reinforcement>
- [20] RUKKUR, S., Ch. DECHWAYUKUL, W. THONGRUANG a O. PATARAPAIBOOLCHAI, 2010. Effect of filler on heat build-up of rubber. *The First TSME International Conference on Mechanical Engineering* [online]. Ubon Ratchathani [cit. 2023-11-03]. Dostupné z: <https://www.icome.tsme.org/icome2010/paper/AMM/AMM002.pdf>

- [21] SOLTANI, S. a F. ABBASSI-SOURKI, 2005. Effect of carbon black type on viscous heating, heat build-up, and relaxation behaviour of SBR compounds. *Iran Polym J* [online]. 14 [cit. 2023-11-10]. ISSN 1735-5265. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/229050111_Effect_of_Carbon_Black_Type_on_Viscous_Heating_Heat_Buildup_and_Relaxation_Behaviour_of_SBR_Compounds
- [22] LIMPER, A., 2012. 5.1.1.2 Quality Parameters of Carbon Black. In: *Mixing of Rubber Compounds* [online]. Hanser Publishers [cit. 2024-02-17]. ISBN 978-1-56990-458-9. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00C71589/mixing-rubber-compounds/raw-material-changes>
- [23] SABU, T., R. K. RAJISHA, H. J. MARIA, Ch. H. CHAN a L. A. POTHEN, 2014. 24.1.3.1 Black/non-black fillers. In: *Viscoelastic Properties. In: Natural Rubber Materials Volume 1: Blends and IPNs* [online]. 3rd ed. Royal Society of Chemistry (RSC), s. 572-574 [cit. 2023-11-10]. ISBN 978-1-84973-610-7. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00UM35J1/natural-rubber-materials/black-non-black-fillers>
- [24] GUO, B., F. CHEN, Y. LEI a W. CHEN, 2010. Significantly improved performance of rubber/silica composites by addition of sorbic acid. *Polymer Journal* [online]. 42(4), 319-326 [cit. 2024-02-17]. ISSN 1349-0540. Dostupné z: doi:10.1038/pj.2010.4
- [25] WU, W. a L. TIAN, 2013. Formulation and morphology of kaolin-filled rubber composites. *Applied Clay Science* [online]. 80-81, 93-97 [cit. 2024-02-17]. ISSN 0169-1317. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.06.025>
- [26] WHITE, J. L. a K. KIM, 2008. 1.4.8 Kaolin Clays. In: *Thermoplastic and Rubber Compounds – Technology and Physical Chemistry* [online]. Hanser Publishers [cit. 2024-02-17]. ISBN 978-1-56990-407-7. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt008VKUQ3/thermoplastic-rubber/kaolin-clays>

- [27] BRINKE, J.W., S.C. DEBNATH, L.A.E.M. REUVEKAMP a J.W.M. NOORDERMEER, 2003. Mechanistic aspects of the role of coupling agents in silica–rubber composites. *Composites Science and Technology* [online]. 63(8), 1165-1174 [cit. 2024-02-17]. ISSN 0266-3538. Dostupné z: doi:[https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00077-0](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00077-0)
- [28] NEETHIRAJAN, J., A. PARATHODIKA, G. HU a K. NASKAR, 2022. Functional rubber composites based on silica-silane reinforcement for green tire application: the state of the art: the state of the art. *Functional Composite Materials* [online]. 3(1), 7 [cit. 2024-02-17]. ISSN 2522-5774. Dostupné z: doi:[10.1186/s42252-022-00035-7](https://doi.org/10.1186/s42252-022-00035-7)
- [29] ERMAN, B., J. MARK a M. ROLAND, 2013. 9. The science of rubber compounding page. In: *Science and Technology of Rubber* [online]. 4th. Elsevier [cit. 2024-02-16]. ISBN 978-0-12-394584-6. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00BHE0V2/science-technology-rubber/chemistry-silane-coupling>
- [30] SOMMER, J., 2013. 2.15 Antidegradants. In: *Troubleshooting Rubber Problems* [online]. Hanser Publishers [cit. 2024-02-17]. ISBN 978-1-56990-553-1. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00U8V132/troubleshooting-rubber/antidegradants>
- [31] LIU, Y., W. CHEN a D. JIANG, 2023. Review on heat generation of rubber composites. *Polymers* [online]. 15(1) [cit. 2023-11-03]. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:[10.3390/polym15010002](https://doi.org/10.3390/polym15010002)
- [32] NGAI, K.L. a D. J. PLAZEK, 2005. 5 - The viscoelastic behavior of rubber. In: *The Science and Technology of Rubber* [online]. 3rd ed. Burlington: Academic Press, s. 183-236 [cit. 2023-11-10]. ISBN 978-0-12-464786-2. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/B978-012464786-2/50008-0>
- [33] DICK, J. S., 2020. 7.5.4 Hysteresis. In: *Rubber Technology - Compounding and Testing for Performance* [online]. 3rd ed. Hanser Publishers, s. 189-191 [cit. 2023-11-03]. ISBN 978-1-56990-615-6. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt012YI9MB/rubber-technology-compounding/hysteresis>

- [34] RICKABY, S.R. a N. SCOTT, 2012. The Mullins effect. Constitutive Models for Rubber VII - Proceedings of the 7th European Conference on Constitutive Models for Rubber, ECCMR. 273-276. ISBN 978-0-415-68389-0. Dostupné z: doi: https://www.researchgate.net/publication/283769717_The_Mullins_effect/figures
- [35] CANTOURNET, S., R. DESMORAT a J. BESSON, 2009. Mullins effect and cyclic stress softening of filled elastomers by internal sliding and friction thermodynamics model. International Journal of Solids and Structures [online]. 46(11), 2255-2264 [cit. 2024-04-10]. ISSN 0020-7683. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2008.12.025>
- [36] THOMAS, S., R. K. R., H. J. MARIA, Ch. H. CHAN a L. A. POTHEN, 2014. 24.1.1.2 Viscoelastic properties. In: Natural Rubber Materials Volume 1: Blends and IPNs [online]. Royal Society of Chemistry (RSC), s. 570-571 [cit. 2023-11-10]. ISBN 978-1-84973-610-7. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00UM35G2/natural-rubber-materials/properties-viscoelastic>
- [37] SCHIEPPATI, J., B. SCHRITTESSER, A. WONDRACEK, S. ROBIN, A. HOLZNER a G. PINTER, 2019. Heat build-up of rubbers during cyclic loading [online]. [cit. 2023-11-10]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/334680030_Heat_build-up_of_rubbers_during_cyclic_loading
- [38] ASTM INTERNATIONAL, 2021. Standard test methods for rubber property—Heat Generation and Flexing Fatigue In Compression. Dostupné také z: <http://file.yizimg.com/175706/2011090909573837.pdf>
- [39] DYNAMIC MECHANICAL ANALYSIS HBU 523 Gabometer: The Intelligent Universal Flexometer [online]. In: . [cit. 2024-04-25]. Dostupné z: <https://analyzing-testing.netzsch.com/en-US/products/dynamic-mechanical-analysis-dma/hbu-523-gabometer>
- [40] HARMON, C., J. S. DICK a A. VARE, 1999. Quality assurance of natural rubber using the rubber process analyzer. Polymer Testing [online]. 18, 327-362 [cit. 2024-02-17]. ISSN 01429418. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941898000269>

- [41] DHUPIA, D., 2022. Collaborative Study to Reduce Heat Build-up Testing [online]. [cit. 2024-04-25]. Dostupné z: <https://www.alpha-technologies.com/blog/collaborative-study-to-reduce-heat-build-up-testing/>
- [42] Premier RPA – Rubber Process Analyzer: Measure compounds before, during and after cure in a single test. In: Alpha-technologies [online]. [cit. 2024-04-30]. Dostupné z: <https://www.alpha-technologies.com/instruments/premier-rpa-rubber-process-analyzer/>
- [43] KRATINA, O., R. STOCEK, P. ZADRAPA, O. PETER a R. KIPSCHOLL, 2023. Kinetics of Self-Heat Build-Up in Carbon Black Filled Natural Rubber Caused by Cyclic Mechanical Loading. In: . s. 1-18. Dostupné z: doi:10.1007/12_2023_167
- [44] STOCEK, R., M. STENICKA a R. KIPSCHOLL, 2019. Heat build-up characterization under realistic load. In: Constitutive Models for Rubber XI [online]. s. 157-162 [cit. 2024-02-17]. ISBN 9780429324710. Dostupné z: doi:10.1201/9780429324710-28
- [45] ANSARIFAR, A. a S. SHEIKH. Reinforcing of natural rubber with Kaolin for tires [online]. In: . Cologne, Germany: Conference: Tire Technology Expo 2015 [cit. 2024-04-26]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/332445669_Reinforcing_of_natural_rubber_with_Kaolin_for_tires/comments
- [46] ANAS, K., S. DAVID, R.R. BABU, M. SELVAKUMAR a S. CHATTOPADHYAY, 2018. Energy dissipation characteristics of crosslinks in natural rubber: an assessment using low and high-frequency analyzer: Journal of Polymer Engineering. Journal of Polymer Engineering [online]. 38(8), 723-729 [cit. 2024-02-17]. Dostupné z: doi:10.1515/polyeng-2016-0425
- [47] OGBEBOR, O., A. FARID a U. OKWU, 2004. Properties of silica/clay filled heavy-duty truck tire thread formulation. Journal of Applied Polymer Science [online]. 94, 1024-1028 [cit. 2024-03-17]. Dostupné z: doi:10.1002/app.20921
- [48] LEE, J., J. TAN a S. WALUYO, 2015. Hysteresis characteristics and relationships with the viscoelastic parameters of apples. Engineering in Agriculture,

Environment and Food [online]. 9 [cit. 2024-03-22]. Dostupné z: doi:10.1016/j.eaef.2015.09.005

- [49] GAJEWSKI, M. a R. HORODECKA, 2018. Rheological properties of road bitumens modified by natural asphalt. Roads and Bridges - Drogi i Mosty [online]. 17, 93-109 [cit. 2024-03-23]. Dostupné z: doi:10.7409/rabdim.018.006
- [50] BIESSE, F., J. MAHÉ a N. LÉVY, 2014. Average Worn Profile of Tires in Europe. Tire Science and Technology [online]. 42(3), 166-184 [cit. 2024-04-19]. ISSN 0090-8657. Dostupné z: doi:10.2346/tire.14.420303

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

NR	Přírodní kaučuk
BR	Butadienový kaučuk
SBR	Styren-butadienový kaučuk
T _g	Teplota skelného přechodu
G', E', K'	Elastické moduly
G'', E'', K''	Ztrátové moduly
tg δ	Ztrátový úhel
G*	Smykový modul
HBU	Hřetí (Heat build-up)
HBua	Heat Build-up Analyzer
N	Počet cyklů
a ₁ , a ₂ , b	Koeficienty hřetí
R ²	Hodnota spolehlivosti
°C	Stupeň Celsia
DSK	Dílů na sto dílů kaučuku
ASTM	Společnost pro testování a materiály
SMR	Standardní malajský kaučuk
SIR	Standardní indonéský kaučuk
TTR	Thajský technický kaučuk
CV	Konstantní viskozita
TESPT	bis(triethoxysilylpropyl)-tetrasulfid
TEOS	Tetraethyl orthosilikát
DPB	Dibutylftalát
DOP	Dioctylftalát
PPA	Polypropylenadipát

CTAB	Cetyl-tri-methyl-ammonium-bromidu
μm	Mikrometr
MKP	Analýza konečných prvků
RPA	Rubber process analyzer
GF	Flexometr Goodrich
S'	Modul pružnosti
i	Imaginární parametr
TC_{90}	Optimální doba vulkanizace
F	Síla
ω	Frekvence
η	Viskozita
ot. /min	Otáčky za minutu
MDR	Reometr s pohyblivou maticí
\pm	Směrodatná odchylka
Φ	Průměr

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Časové zóny při míchání kaučukových směsí v hnětiči [9].....	12
Obrázek 2: Porovnání izomerů [14]	13
Obrázek 3: Butadienový kaučuk (BR) [17].....	14
Obrázek 4: Butadien-styrenový kaučuk (SBR) [18]	15
Obrázek 5: Vliv obsahu sazí na vlastnosti pryže [23]	17
Obrázek 6: Srovnání siliky se sazemí a jejich navázanými funkčními skupinami [21]....	18
Obrázek 7: Krystalová struktura kaolinového jílu [26].....	19
Obrázek 8: Primární a sekundární mechanismus reakce oxidu křemičitého se silanem [28]	20
Obrázek 9: Skutečné mechanické chování elastomeru [35].....	23
Obrázek 10: Schematické znázornění změn G' a G'' v závislosti na deformaci [36]	24
Obrázek 11: Gabometer – princip měření [39].....	27
Obrázek 12: Komplexní kroučící moment RPA S^* , elastický kroučící moment S' a odezva viskózního kroučícího momentu S'' ze sinusového napětí [40].....	28
Obrázek 13: Premier RPA [42]	28
Obrázek 14: HBUA s detailem na upnutý vzorek [44]	29
Obrázek 15: Schéma principu měření [3].....	30
Obrázek 16: Typický graf vulkanizační křivky z reometru (MDR) [46]	34
Obrázek 17: Vulkanizační křivky vzorků se silikou ve srovnání s referenčním vzorkem	35
Obrázek 18: Vulkanizační křivky vzorků s kaolinem ve srovnání s referenčním vzorkem	35
Obrázek 19: Vliv objemu minerálního plniva na tvrdost	37
Obrázek 20: Vliv objemu minerálního plniva na pevnost.....	39
Obrázek 21: Vliv objemu minerálního plniva na tažnost.....	39
Obrázek 22: Vliv objemu minerálního plniva na moduly 50, 100 a 300 %.....	40
Obrázek 23: Vliv objemu minerálního plniva na disipační energii.....	41
Obrázek 24: Schématické znázornění parametrů hystereze na křivce síla-deformace [48]	42
Obrázek 25: Hystereze u vzorků se silikou ve srovnání s referenčním vzorkem.....	42
Obrázek 26: Hystereze u vzorků s kaolinem ve srovnání s referenčním vzorkem	43
Obrázek 27: Vliv objemu minerálního plniva na elastický modul.....	45
Obrázek 28: Vliv objemu minerálního plniva na ztrátový modul	46
Obrázek 29: Vliv objemu minerálního plniva na ztrátový faktor.....	46

Obrázek 30: Obecný průběh křivek HBU (vlevo) a definice period HBU (vpravo) [43]	47
Obrázek 31: Vliv objemu minerálního plniva na koeficient a_1 vnitřní	50
Obrázek 32: Vliv objemu minerálního plniva na koeficient a_1 vnější.....	51
Obrázek 33: Vliv objemu minerálního plniva na koeficient a_2 vnitřní.....	53
Obrázek 34: Vliv objemu minerálního plniva na koeficient a_2 vnější.....	55
Obrázek 35: Vliv objemu minerálního plniva na maximální vnitřní teplotní přírůstek	58
Obrázek 36: Vliv objemu minerálního plniva na maximální vnější teplotní přírůstek	59
Obrázek 37: Vnější a vnitřní teplotní přírůstky při frekvenci 10 Hz u směsi se silikou	60
Obrázek 38: Vnější a vnitřní teplotní přírůstky při frekvenci 10 Hz u směsi s kaolinem	60
Obrázek 39: Vnější a vnitřní teplotní přírůstky při frekvenci 15 Hz u směsi se silikou	61
Obrázek 40: Vnější a vnitřní teplotní přírůstky při frekvenci 15 Hz u směsi s kaolinem	61
Obrázek 41: Vnější a vnitřní teplotní přírůstky při frekvenci 20 Hz u směsi se silikou	62
Obrázek 42: Vnější a vnitřní teplotní přírůstky při frekvenci 20 Hz u směsi s kaolinem	62

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Složení směsí.....	32
Tabulka 2: Postup míchání	33
Tabulka 3: Výsledky vulkanizačních křivek	34
Tabulka 4: Měření tvrdosti	36
Tabulka 5: Výsledky tahových zkoušek.....	38
Tabulka 6: Výsledky hystereze	41
Tabulka 7: Výsledky RPA u vzorků se silikou	44
Tabulka 8: Výsledky RPA u vzorků s kaolinem	44
Tabulka 9: Parametry u provedených zkoušek.....	48
Tabulka 10: Koeficient a_1 vnitřní	49
Tabulka 11: Koeficient a_1 vnější	50
Tabulka 12: Koeficient a_2 vnitřní	52
Tabulka 13: Koeficient b vnitřní	53
Tabulka 14: Koeficient a_2 vnější	54
Tabulka 15: Koeficient b vnější	55
Tabulka 16: Maximální přírůstek vnitřní teploty	57
Tabulka 17: Maximální přírůstek vnější teploty	58