

Vliv přídavku pryžového recyklátu na dynamické namáhání pryžových materiálů

Bc. Jakub Ovesný

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. Jakub Ovesný
Osobní číslo: T22649
Studijní program: N0722A130001 Inženýrství polymerů
Forma studia: Prezenční
Téma práce: Vliv přídavku pryžového recyklátu na dynamické namáhání pryžových materiálů

Zásady pro vypracování

Cílem diplomové práce je:

- Vypracovat literární rešerši na téma možností recyklace pryžového odpadu a jeho znovuvyužití v kaučukových směsích
- Připravit kaučukové směsi a zvulkanizované vzorky s různým obsahem pryžového recyklátu
- Charakterizovat základní vlastnosti směsí (tvrdost, tahové vlastnosti)
- Změřit vlastnosti za dynamického namáhání (Heat build up, Chip and cut, apod.)
- Zpracovat výsledky a formulovat závěry

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

Seznam doporučené literatury:

1. Krzysztof Formela, Waste tire rubber-based materials: Processing, performance properties and development strategies, In *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, Volume 5, Issue 4, 2022, Pages 234-247, ISSN 2542-5048.
2. Zheng Xiao, A. Pramanik, A.K. Basak, C. Prakash, S. Shankar, Material recovery and recycling of waste tyres-A review, *Cleaner Materials*, Volume 5, 2022, ISSN 2772-3976.
3. Paulina Wiśniewska, Shifeng Wang, Krzysztof Formela, Waste tire rubber devulcanization technologies: State-of-the-art, limitations and future perspectives, *Waste Management*, Volume 150, 2022, Pages 174-184, ISSN 0956-053X.
4. Harika Chittella, Li Wan Yoon, Suganti Ramarad, Zee-Wei Lai, Rubber waste management: A review on methods, mechanism, and prospects, *Polymer Degradation and Stability*, Volume 194, 2021, ISSN 0141-3910.

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

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 přídavku pryžového recyklátu na dynamické namáhání pryžových materiálů. Pryžový recyklát je velmi hodnotná surovina, která může být znovu využita v gumárenském průmyslu. Je ale velmi důležité, aby tato druhotná surovina byla adekvátně zpracována a bylo dosaženo vysoké kvality recyklátu nutné pro nové výrobky s dobrými mechanickými vlastnostmi.

Práce se zaměřuje hlavně na sledování dynamického chování kaučukových směsí přírodního kaučuku s přídavkem pryžového prachu v různých poměrech (0, 5, 10, 20, 40 *dsk*) a pryžového regenerátu (10, 20 *dsk*). Dynamické testování probíhalo pomocí dvou metod. První metoda, únavový test Fatigue to failure (FTF), sleduje počet cyklů natažení/smrštění nutných k úplnému přerušení vzorků. Druhá metoda, Heat build up (HBU), sleduje vývin tepla generovaného cyklickým namáháním deformovaného pryžového válečku při rotaci. Přídavek pryžového prachu vede k horším statickým i dynamickým vlastnostem. U statických testů je pokles vlastností do 20 % u směsi se 40 *dsk* pryžového prachu, u FTF je pokles odolnosti o 40 % a u HBU je pozorovaný nárůst teploty o 20 °C vyšší pro stejnou směs ve srovnání se směsí bez pryžového prachu.

Klíčová slova: Dynamické namáhání, FTF, HBU, pryžový prach, pryžový regenerát

ABSTRACT

This diploma thesis deals with the influence of the recycled rubber addition on the dynamic properties of the rubber compound. Recycled rubber is a very valuable raw material that can be reused in the rubber industry. However, it is very important to process this secondary raw material adequately to achieve high-quality recycled material. This will result in the production of new products with good mechanical properties.

This work is focused on the measurement of the dynamic behaviour of the natural rubber compounds containing the rubber powder and the regenerated rubber in various concentrations 0, 5, 10, 20, 40 *phr* or 10, 20 *phr* respectively. The dynamic testing was performed using two methods the Fatigue to Failure (FTF) test and Heat build up (HBU). The first one measures the number of cycles up to full specimen breaking during cyclic stretching and unloading. The second method monitors the increase of the heat during the rotation of a deformed rubber roller. The addition of the rubber powder leads to worse static and dynamic properties. In the static tests, the properties drop is up to 20 % for the compound containing 40 *phr* of rubber powder and in the case of the FTF test there is a 40 % decrease in resistance, and approximately 20 °C increase of the temperature during HBU measurement in comparison to the compound without rubber powder.

Keywords: Dynamic stress, FTF, HBU, rubber powder, regenerated rubber

V první řadě bych chtěl poděkovat svému vedoucímu, Ing. Petru Zádrapovi, Ph.D. za cenné rady, trpělivost, pomoc a mnohé konzultace. Dále bych chtěl poděkovat panu Ing. Ondřeji Kratinovi, Ph.D. a panu Ing. Jaroslavu Malochovi, CSc. za pomoc při měření HBU testů. A nakonec bych chtěl poděkovat své přítelkyni Karin a rodině, za pomoc a podporu při psaní mé diplomové práce.

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

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 TESTOVÁNÍ MATERIÁLŮ	12
1.1 STATICKE NAMÁHÁNÍ.....	12
1.2 DYNAMICKÉ NAMÁHÁNÍ.....	13
1.2.1 Cyklické jednoosé namáhání vzorku	14
1.3 TESTY VÝVOJE TEPLA (HŘETÍ)	15
1.3.1 Heat build up (HBU).....	16
1.4 ÚNAVOVÉ TESTY	16
1.4.1 Fatigue to failure (FTF).....	17
2 VZNIK A RŮST ÚNAVOVÝCH TRHLIN	19
2.1 FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ ÚNAVU MATERIÁLU	19
2.2 FÁZE ÚNAVOVÉHO SELHÁNÍ	20
3 ZPŮSOBY ZPRACOVÁNÍ ODPADNÍ PRYŽE	21
3.1 MECHANICKÉ DRCENÍ	22
3.1.1 Stupně drcení pryžového odpadu	22
3.2 DEVULKANIZACE	23
3.2.1 Příčiny devulkanizace pryže	25
3.2.2 Sledování stupně devulkanizace	25
3.3 REGENERACE PRYŽE.....	26
4 ZPŮSOBY VYUŽITÍ ODPADNÍ PRYŽE	28
4.1 ÚSKALÍ PRO VYUŽITÍ ODPADNÍ PRYŽE	28
4.2 PRYŽOVÝ PRACH	29
4.3 KONKRÉTNÍ ZPŮSOBY VYUŽITÍ PRYŽOVÉHO RECYKLÁTU	29
5 VLIV PŘÍDAVKU ODPADNÍ PRYŽE NA VLASTNOSTI SMĚSÍ	31
II PRAKTICKÁ ČÁST	34
6 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE	35
7 POUŽITÉ MATERIÁLY A PŘÍPRAVA SMĚSÍ	36
7.1 SUROVINY PRO PŘÍPRAVU SMĚSÍ.....	37
7.1.1 Kaučuk	37
7.1.2 Pryžový prach.....	37
7.1.3 Saze	38
7.1.4 Oxid zinečnatý	38
7.1.5 Kyselina stearová	38
7.1.6 TDAE	39
7.1.7 TMQ.....	39

7.1.8	6PPD	39
7.1.9	Vosk	40
7.1.10	Pryskyřice.....	40
7.1.11	CTP	40
7.1.12	CBS	41
7.1.13	Síra	41
7.2	MÍCHÁNÍ SMĚSÍ	41
8	VULKANIZAČNÍ CHARAKTERISTIKY	43
9	PŘÍPRAVA ZKUŠEBNÍCH VZORKŮ	45
9.1	LISOVÁNÍ DESTIČEK	45
9.2	LISOVÁNÍ VZORKŮ PRO TESTY TVRDOSTI	45
9.3	LISOVÁNÍ VZORKŮ FTF	45
9.4	LISOVÁNÍ VZORKŮ HBU	45
10	STATICKE TESTY	47
10.1	TVRDOST.....	47
10.2	TAHOVÁ ZKOUŠKA	48
10.3	ZKOUŠKY STRUKTURNÍ PEVNOSTI	53
11	DYNAMICKÉ TESTY	56
11.1	HEAT BUILD UP (HBU).....	56
11.1.1	Testy vývoje tepla měřené tepelným čidlem.....	56
11.1.2	Směrnice průběhu růstu teploty a regrese naměřených dat.....	60
11.1.3	Testy vnějšího vývoje tepla měřené termokamerou.....	63
11.2	FATIGUE TO FAILURE (FTF)	72
	ZÁVĚR	77
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	79
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	86
	SEZNAM OBRÁZKŮ	89
	SEZNAM TABULEK.....	91
	SEZNAM PŘÍLOH.....	92

ÚVOD

Jelikož žijeme v době „polymerní“, zvyšují se nároky na kvalitu materiálů v různých průmyslových odvětvích a spotřeba plastů a pryží neustále stoupá. Z tohoto důvodu je nutné, aby lidstvo jako celek, adekvátně reagovalo na růst spotřeby plastových a pryžových výrobků v různých formách. Je nutné vymýšlet a aplikovat vhodné recyklační metody pro plasty a pryže abychom odpadní produkty z těchto materiálů mohli recyklovat, upravit a nejlépe znovu využít. Roste totiž tlak ze strany Evropské unie, organizací i obyčejných lidí a je nutné se přiklánět k tzv. cirkulární ekonomice, tedy k uzavření surovinového a energetického kruhu, který směřuje k bezodpadovému hospodářství, k udržitelnosti a k využití veškerých odpadních surovin. [1]

Recyklace plastů a pryží se od sebe výrazně liší. Plasty jdou obvykle znovu zpracovávat, ale u pryží tato možnost není. Problémem odpadní pryže je fakt, že může být často kontaminovaná, degradovaná a materiál má obvykle neznámý původ a složení, čímž nezískáme produkty stejné kvality, jaké mají produkty z nové vstupní suroviny. Musíme tedy hledat vhodné postupy a metody mechanické či chemické pro znovuzpracování pryžového odpadu. Vysoká kvalita recyklátu či regenerátu je nutná pro využití v nových produktech, které mají splňovat vysoká očekávání producentů a spotřebitelů. Pryžové výrobky jsou kvůli svým vlastnostem jako je elasticita, či vysoký stupeň vratné deformace mnohdy velmi namáhané materiály v tahu, tlaku, smyku či krutu, a proto je nutné produkty dělat vysoce kvalitní, odolávající cyklickému a dynamickému namáhání v provozu a s dlouhou životností. [2]

V mnoha případech je potřeba, aby pryžové výrobky měly odpovídající mechanické vlastnosti, nízké hřetí, vysokou odolnost proti vzniku a šíření únavových trhlin při statickém i dynamickém namáhání.

V této diplomové práci byl sledován vliv přídatku pryžového prachu či pryžového regenerátu na statické, a hlavně dynamické vlastnosti kaučukových směsí. K měření dynamických vlastností byly použity únavové testy Fatigue to failure, které testovaly dynamické cyklické tahové namáhání vzorků a testy Heat Build up neboli testy vývoje tepla uvnitř vzorků a vně vzorků na rotujících válečcích.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 TESTOVÁNÍ MATERIÁLŮ

Předtím, než z jakéhokoli materiálu vyrobíme konečný produkt, musí tyto materiály splnit požadované sledované parametry. K tomuto účelu bylo vyvinuto mnoho zkušebních metod, jako jsou fyzikálně-mechanické, chemické, životnostní a jiné.

Mechanické testy zkoumají vliv zatížení na pevnostní a deformační charakteristiky. Zkoušení materiálových charakteristik pomocí mechanických testů může poskytnout jasnou definici vlastností materiálu. Všechny zkoušky mají přesně stanovené podmínky tak, aby zjištěné výsledky jednotlivých materiálů byly porovnatelné navzájem. Mohou být prováděny za různých okolních podmínek, při různých teplotách. Mechanické testy jsou důležité jak při vývoji, tak při optimalizaci stávajících výrobků. Mohou to být testy nedestruktivní, kdy je testována kvalita vzorku, aniž by došlo k jeho porušení. Dále to jsou testy destruktivní, kdy dojde k úplné či částečné poruše testovacího vzorku. [3, 4]

Přezové výrobky je nutné podrobit různým typům namáhání abychom mohli stanovit jejich specifické vlastnosti pro dané aplikace. Řada zkoušek potřebných k hodnocení směsí se provádí až na hotových výrobcích, či na standardizovaných zkušebních tělesech, které jsou ze z vulkanizované pryže. Namáhání gumárenských výrobků může probíhat nejenom v tahu, ale i v tlaku, smyku a ohybu. V určité oblasti použití pryžových výrobků není důležitá změna tvrdosti materiálu v čase, a proto stačí určit jen tvrdost Shore A. Ale jelikož se pryže využívají na různé tlumiče vibrací či silentbloky, a navíc pryžové výrobky jsou často vystaveny kombinovanému napětí, tak je nutné sledovat změnu tuhosti materiálu v čase. Proto testy rozdělujeme na statické krátkodobé, statické dlouhodobé a na dynamické testy. [5, 6]

1.1 Statické namáhání

Statické testy patří do skupiny mechanických testů a jsou obvykle krátkodobé (v minutách) neboli jednorázové. Měří se závislost napětí–deformace nebo závislost síla–poloha. Je možné zanedbat vliv dlouhých časů měření a rovněž vliv cyklické deformace vzorků. Patří sem testy tvrdosti (Shore A, Shore D), tahové testy (oboustranné lopatky, kroužky a jiné) zkoušky tlaku, ohybu, smyku a jiné testy. Vzorky jsou namáhány definovaným zatížením malými rychlostmi deformace (10^{-5} – 10^{-1} s⁻¹) dokud nedojde k předepsané deformaci či k úplné poruše materiálu. Vše probíhá za normovaných podmínek (teplota, rychlost deformace). Při statických testech se stanovuje limitní zatížení pryžových výrobků. [7, 8]

Statické zkoušky jsou rovněž dlouhodobé, jelikož pryžové výrobky mají sklon k toku (deformaci) pod vlastní tíhou neboli sklon ke studenému toku. Provádí se tedy tzv. kríповé testy nejčastěji v tahu kdy je vzorek zatížen na jednom konci konstantní silou a na druhém konci pevně uchycen. Deformace se projeví nárůstem délky zkušebního tělesa. Dále se provádí testy relaxace napětí, které spočívají v měření změny napětí (relaxaci) při konstantní deformaci. A nakonec testy trvalé deformace, kdy je například pomocí tlakového testu vzorek stlačen na danou deformaci po předem daný čas a po odlehčení se měří procentuální deformace vzorku oproti původnímu vzorku. [9]

1.2 Dynamické namáhání

Dynamickými testy pryžových materiálů označujeme mechanické zkoušky, při kterých je vulkanizát cyklicky deformován. Materiál bývá deformován v zásadě tlakem či tahem. Při stanovování dynamických vlastností je nutné nastavit teplotu vzorku neboli vzorek kondicionovat a nastavit frekvenci a amplitudu napětí. Dynamické testování pryží může probíhat mnoha způsoby. Například je vzorek rozvibrován a amplituda vibrací postupně klesá a dochází k útlumu vibrací. Další možností je vynucená vibrace vzorků, kdy oscilaci vzorků zajišťuje vnější napětí působící na vzorek. Dynamické zkoušky jsou mnohdy cennější než krátkodobé statické testy, jelikož lépe simulují použití výrobku v reálném světě. Ale jsou velmi cenově náročné kvůli vysoké pořizovací ceně měřicích přístrojů. [10, 7]

Jelikož je vulkanizát viskoelastický materiál, tak při dynamickém namáhání pryže se projevují obě složky jeho chování. Elastická složka znázorňuje tu část energie, která se ve vzorku uloží v podobě vratné deformační energie. Viskózní složka je druhý podíl energie, která se při cyklickém namáhání pryžového výrobku mění disipací v teplo. [7]

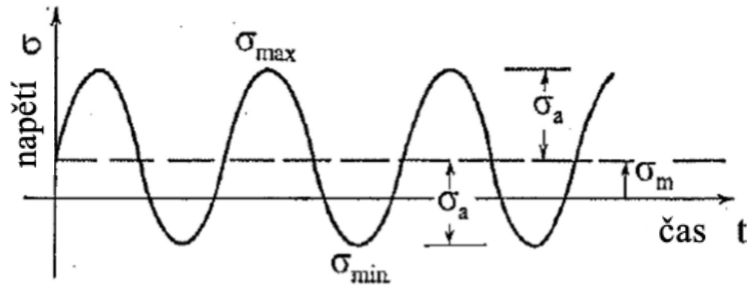
Protože jsou gumárenské výrobky dynamicky zatěžovány v mnoha odvětvích jejich aplikace, jako například dopravníkové pásy, pneumatiky, tlumící prvky, pružiny a další, je nutné provádět dynamické testy těchto pryžových výrobků. [10, 7]



Obrázek 1 – Silentblok zadního tlumiče skútru [11]

Existují různé druhy deformací pro stanovení dynamických parametrů pryží. Dynamické vlastnosti lze nejjednodušeji charakterizovat působením cyklické sinusové deformace či napětí na vzorek při současném měření odezvy materiálu. [7]

1.2.1 Cyklické jednoosé namáhání vzorku



Obrázek 2 – Závislost napětí na čase při cyklickém namáhání [12]

σ_{max} ... maximální napětí [Pa]

σ_{min} ... minimální napětí [Pa]

σ_m ... střední napětí [Pa]

σ_a ... amplituda napětí [Pa]

$$\sigma_m = \frac{1}{2}(\sigma_{max} + \sigma_{min})$$

$$\sigma_a = \frac{1}{2}(\sigma_{max} - \sigma_{min})$$

Když je hodnota $\sigma_m = 0$ tak při přechodu od σ_{max} k σ_{min} dostáváme zcela opačné hodnoty napětí. Změna napětí $\Delta\sigma_a$ se označuje jako rozsah napětí. V tomto případě je cyklické zatížení sinusoidní, proto platí pro vztah napětí–čas následující rovnice:

$$\sigma = \sigma_m + \sigma_a \cdot \sin\left(\frac{2\pi}{T}\right) \cdot t$$

T...perioda napětí [s]

Závislost napětí–čas nemusí být ale vždy sinusoidní při testech únavového selhání, ale z praktických důvodů tomu tak obvykle bývá. [12]

1.3 Testy vývoje tepla (hřetí)

Při působení napětí na pryžový výrobek dochází k vývinu tepla. Teplo se ve vzorku vytváří z důvodu disipace, tedy přeměnou mechanické energie při deformaci vzorku na tepelnou energii. Elastomery jsou totiž známé tím, že při působení mechanické energie dochází uvnitř materiálu k vysokému tření polymerních řetězců při relaxaci řetězce a dochází tedy k vysokému vývinu tepla neboli ke hřetí. [13, 14]

Určujeme poté tzv. deformační práci, která je úměrná ploše pod křivkou závislosti napětí na deformaci. Při růstu napětí je obvykle deformační práce vyšší jak při poklesu napětí a tento jev nazýváme hystereze. Vzniká tak tzv. hysterezní smyčka, což je plocha mezi křivkami napětí/deformace a odpovídá tedy deformační práci, která se při působení deformace mění v teplo. Tento jev je důsledkem přítomnosti viskózní složky v chování elastomerů. [15]

Sledování vývoje tepla ve vzorku je důležité k určení kvality pryžového výrobku, a hlavně ke stanovení předpokládané životnosti kaučukové směsi, která bude poté použita na různé aplikace. Kaučuky se totiž například využívají jako tlumící prvky do aut, kdy při tlumení dochází k vývinu tepla, které je nutné stanovit. [13, 14]

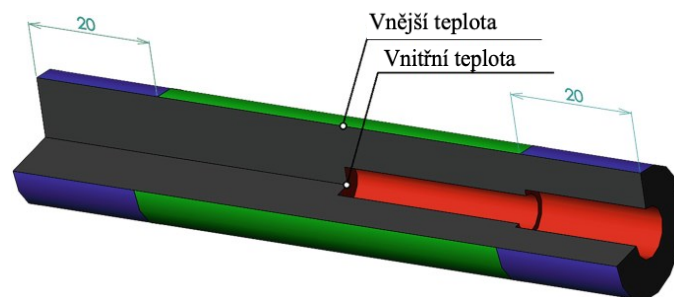
Existuje celá řada přístrojů pro měření hřetí v kaučukových materiálech, které pracují například v tlaku, tahu či smyku, nebo v různých kombinovaných druzích namáhání. Obvykle bývá u testovacích vzorků nastaveno předpětí nebo základní deformace. Jestliže jsou vzorky dynamicky namáhány a cyklická deformace probíhá nad nulovou deformací vzorků, dochází k výraznému poklesu životnosti vzorků. Samotné testy lze provádět nejlépe na hydraulických přístrojích za konstantní amplitudy deformace, kdy se výsledná amplituda napětí zvětšuje s tuhostí vulkanizátů a dochází ke zvýšení hřetí. Testy lze provádět i za konstantní amplitudy napětí, kdy u tužších vulkanizátů dochází k menší deformaci a tím k nižšímu hřetí a materiály jsou odolnější únavě. [7]

Zkoušky hřetí materiálu se obvykle provádí za vynucených kmitů s vyšší amplitudou. Používají se například tzv. flexometry. Flexometr Goodrich (norma ASTM D 623 78) (Metoda A) je přístroj měřící vývoj tepla ve vzorku sledující rovněž ohybovou únavu materiálu. Tyto jevy nastávají v důsledku cyklické vysokofrekvenční komprese vzorku s určitou amplitudou. Tlak je na vzorek vyvinut pákovým systémem a vzorek je tedy v konstantním předpětí. Zaznamenává se průběh teploty, statická a dynamická deformace, trvalá deformace a tvrdost vzorků. [7, 16] Flexometr Firestone je přístroj využívající

cyklickou smykovou deformaci za statické tlakové deformace. Vzorek je obvykle tvaru komolého jehlanu, je ale možné měřit i vzorky různých tvarů uřezané z výrobku. Zaznamenává se průběh teploty a změna vyvolaná tlakem. [7, 17]

1.3.1 Heat build up (HBU)

Měření se provádí ve speciálních přístrojích Coesfeld Materialtest, kdy je vzorek tvaru válečku upevněn do čelistí, vzorek je ohnut pod předem stanoveným úhlem a dochází k dynamickému namáhání v tahu a tlaku při rotaci vzorku v kontrolovaném prostředí. Při tomto procesu dochází k vývinu tepla, které je měřeno online pomocí teplotního senzoru, který je speciálně vyvinut pro danou aplikaci a umísťuje se společně s kovovým kroužkem do pryžového testovacího vzorku. Měří se buď zvýšení teploty na určenou rovnovážnou teplotu, nebo se měří celkové zvýšení teploty za daný čas. [13, 18]



Obrázek 3 – Testovací vzorek HBU [19]

Výsledky testování mohou být použity k určení odolnosti výrobku a mohou pomoci stanovit stupeň trvalé deformace, určit rozměrovou stabilitu materiálu a stanovit čas potřebný ke vzniku trhliny prasknutím či puknutím.

Heat Build Up testy jsou prováděny na základě normy ASTM D623–Standard Test Methods for Rubber Property–Heat Generation and Flexing Fatigue In Compression. [13]

1.4 Únavové testy

Únavovými testy můžeme stanovit únavovou životnost materiálů, což je celkový počet cyklů, kterým může být materiál vystaven v rámci jednoho testovacího procesu. Pryžový materiál tedy musí být navržen tak, aby splňoval či překračoval provozní zatížení, které je očekáváno při používání materiálu. V reálném prostředí však existuje řada dalších faktorů, které kromě cyklického namáhání ovlivňují únavovou životnost a které tato metoda

není schopná měřit či zohlednit. Únavovými testy můžeme určit i maximální možné zatížení, které má vzorek vydržet po stanovený počet cyklů namáhání. U vzorků je však důležitá i únavová pevnost a odolnost proti vzniku praskliny. Všechny tyto parametry jsou pak důležité při posouzení vhodnosti dané kaučukové směsi v konkrétní oblasti použití. [20, 21]

Existuje celá řada metod a přístrojů, kterými můžeme únavu materiálu testovat a simulovat tak konkrétní druh zatížení materiálu. Nejčastější metody měření únavy materiálu jsou v tahu a ohybu či rovněž v tlaku.

Nejznámější metodou testování únavy v ohybu je metoda DeMattia. Je to metoda testující odolnost proti vzniku a šíření trhliny. Pro určení růstu trhliny je v testovacím vzorku vytvořena umělá rýha pro iniciaci trhliny. Obdélníkový testovací vzorek je z jedné strany upnut do stacionárních čelistí a z druhé strany do pohyblivých čelistí vyvolávajících ohyb vzorku tím že je stlačován a ohýbán. Velikost ohybu a amplituda jsou nastavitelné. V průběhu testu je u všech vzorků sledován vznik trhliny.

Flexometr MRPRA využívá metodu, která měří odolnost pryže vůči vzniku a růstu únavových trhlin. Pryžové kroužky jsou vertikálně upevněny do čelistí. Každý vzorek je poté opakovaně tahově namáhán při různě nastavitelných deformačních cyklech až do úplného porušení.

Flexometr Ross je přístroj měřící odolnost pryže proti růstu trhliny. Vzorky jsou namáhány v pravoúhlém ohybu a tahu přes tyč, kdy obdélníkový vzorek je uprostřed porušen a je z jedné strany upevněn do čelistí stacionárních a z druhé strany do čelistí pohyblivých. [22, 23]

1.4.1 Fatigue to failure (FTF)

Testy Fatigue to failure (FTF), někdy Monsanto FTF slouží ke stanovení únavové životnosti materiálů. Pryžové vzorky jsou cyklicky, elasticky, tahově namáhány, kdy v jedné fázi je vzorek natažen a ve druhé fázi dochází k odlehčení napětí. Střídá se tedy nulové napětí a předem zvolené napětí, kdy vzorky nejsou předem předepnuté. Proces se opakuje až do doby, kdy dojde k celkové poruše vzorku, tedy k přetržení z důvodu únavy materiálu. Vzorky jsou testovány v neporušeném stavu jako celek, bez řezů, prasklin nebo vad. Případné dutiny či vnitřní trhliny jsou nežádoucí a mohou sloužit jako katalyzátor vzniku únavové trhliny. Únavová trhlina zahrnuje proces tvorby trhliny, následný růst trhliny až po celkové přetržení vzorku. [20, 21]

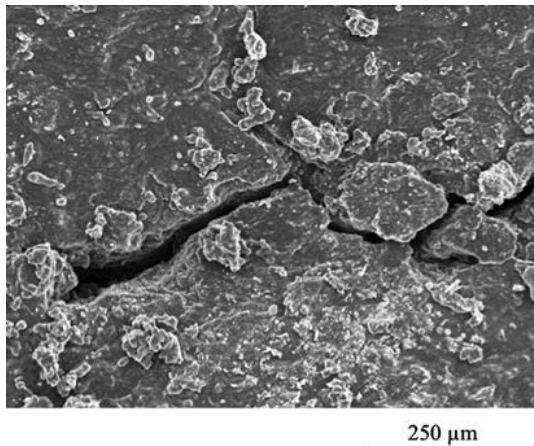


Obrázek 4 – Testovací vzorek a zařízení FTF [24]

2 VZNIK A RŮST ÚNAVOVÝCH TRHLIN

Kvůli své viskoelastické podobě a vratné deformaci se pryže používají v aplikacích, kde dochází k cyklickému a dynamickému namáhání těchto materiálů. [25]

Viskoelasticita pryží je způsobena vnitřním třením, kdy tření závisí na fyzikálním zapletení makromolekulárních řetězců, na přitažlivosti řetězců, na chemickém zesíťování pryžové struktury a na struktuře a velikosti plniva. Viskoelasticita pryže způsobuje, že část energie se absorbuje při zatěžování pryže, což určuje elastickou poddajnost materiálu. Tato uložená elastická energie se tedy podílí na tom, že se mikrotrhlinky v pryži neustále roztahují, což vede k únavovému selhání materiálu. Druhá část energie při opakovaném působení napětí se disipuje neboli přeměňuje na tepelnou energii. Toto teplo zvyšuje teplotu pryže, a to následně ovlivňuje únavu materiálu. [26]



Obrázek 5 – Únavová trhlina v pryži [27]

2.1 Faktory ovlivňující únavu materiálu

K únavě materiálu u těchto vysoce zatěžovaných výrobků dochází v průběhu času a snižuje se výdrž a životnost pryže. Na výkonnost materiálu má kromě vnějšího napětí vliv také vnější prostředí. A to hlavně vlhkost, ozon a především teplota. A jelikož existuje celá řada pryžových materiálů, mají různé materiály různou citlivost na vnější prostředí. Mají též jinou chemickou strukturu a různou adhezi částic plniva k makromolekulárním řetězcům. A tím pádem každý materiál bude různě odolný únavě materiálu. Pro studium únavy materiálu a trvanlivosti pryžových materiálů existují dvě základní metody, a to metoda iniciace trhlín a metoda šíření trhlín. [25, 26]

U metody iniciace trhlín je konec testu stanoven při poklesu tuhosti vzorku, nebo při vzniku primární trhliny či při úplném přerušení vzorku. Jestliže je určena počáteční poloha trhliny,

může být použita metoda šíření trhliny. Růst trhlín se poté určuje i teoreticky pomocí výpočtů a určuje se pak vztah mezi rychlostí růstu únavové trhliny a trhací energií. Tímto výpočtem můžeme odhadnout únavovou životnost výrobků. [25, 26]

Na únavu materiálu a vznik a růst trhlín v pryžových výrobcích má dále vliv mnoho faktorů jako například odchylky ve složení pryžové směsi, míchací proces, proces vulkanizace, dispergace aditiv v kaučukové směsi, anebo typ namáhání kaučukové směsi. Proto je důležité experimentálně tyto nedostatky stanovovat, aby do praxe byly vypouštěny kvalitní a odolné kaučukové směsi. [25]

2.2 Fáze únavového selhání

Proces únavového selhání zahrnuje 3 základní fáze. V první fázi dochází k iniciaci vzniku mikrotrhliny. Vznik mikrotrhliny je spojen s mezí odolnosti výrobku, takže nepůsobí-li na materiál dostatečné napětí, nedochází ke vzniku trhliny. Tyto mikrotrhliny, které jsou okem nepostřehnutelné, vznikají v nukleačním zárodku, čímž může být drobný vryp, dutinka či drobná trhlina, která vznikla již při samotné výrobě materiálu. Tento zárodek může být taktéž označen jako koncentrátor napětí. V materiálu může být zbytkové, reziduální napětí z výroby, či k nahromadění napětí může dojít v důsledku napěťové špičky při působení vnějšího napětí. [25, 28, 29, 30]

V druhé fázi je hnací silou externí zatížení, tedy napětí, které překračuje mez únosnosti dochází k propagaci mikrotrhlín. Agregací velkého množství mikrotrhlín postupně vznikají makrotrhliny, které jsou podélné. U flexibilních termoplastů může dojít k redistribuci vnitřního napětí či k relaxaci napětí. Ale jakmile je jednou trhlina iniciována, bude v průběhu času růst a zvětšovat se. Dalším faktorem je i druh materiálu, ve kterém došlo k iniciaci trhliny, jelikož každý materiál je jinak odolný k šíření vzniklé trhliny. [25, 29, 30]

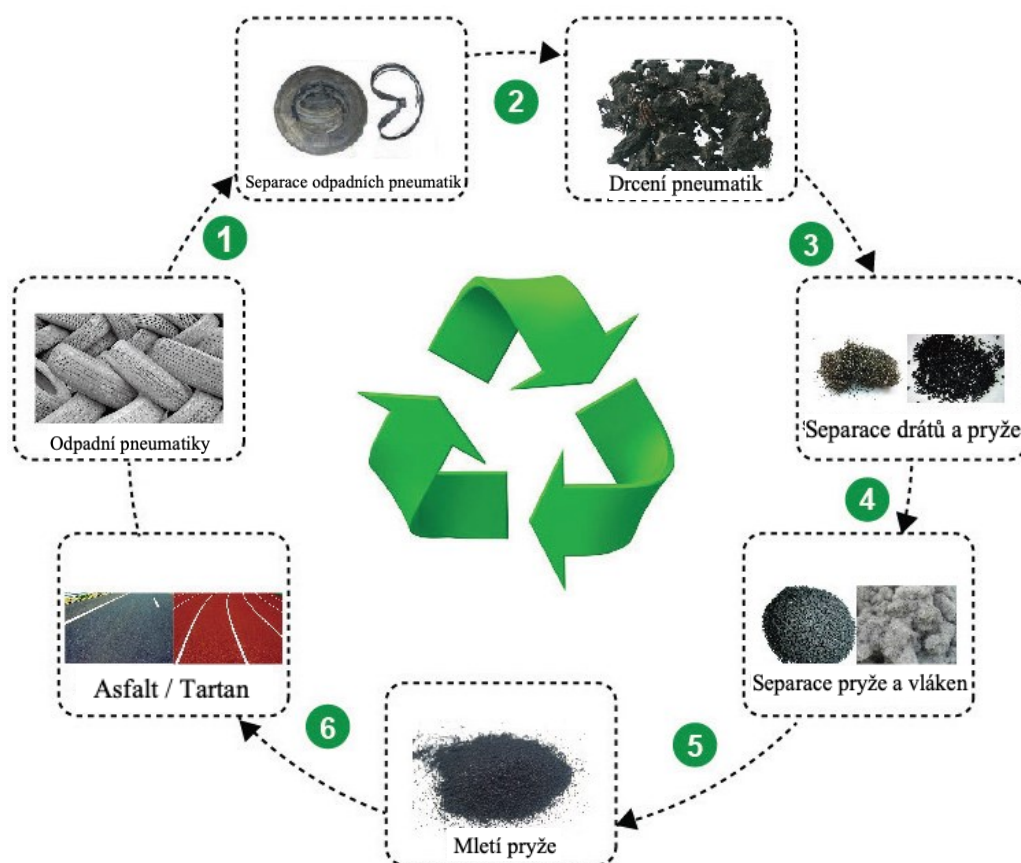
V třetí fázi nakonec dochází k poruše materiálu v makroskopickém měřítku a k viditelnému přerušení vazeb v materiálu. Jednotlivé makrotrhliny se spojí a materiál nevydrží vnější zatížení a praskne. [25, 30]

Nukleace trhliny, růst trhliny, a nakonec úplné porušení pryžového materiálu jsou základní parametry popisující lomovou mechaniku pryží při únavovém zatížení. [25]

3 ZPŮSOBY ZPRACOVÁNÍ ODPADNÍ PRYŽE

Legislativa řídí nakládání s odpady a dbá na to, aby se opustil způsob skládkování pryžového odpadu a přešlo se spíše k energetickému či nejlépe k materiálovému využití odpadní pryže. Nedílnou součástí těchto plánů je to, aby se dbalo na udržitelnost, životní prostředí, na finanční stránku recyklace a aby byly využity ekologické koncepty při výrobě těchto druhotných surovin z odpadní pryže. I když pryž ztrácí své mechanické a elastické vlastnosti, může být tento odpadní materiál znovu použit v duchu konceptu cirkulární ekonomiky. Vše má probíhat ve spolupráci a se zastřešením Evropské unie, podle které je odpadní pryž cennou surovinou. [31, 32, 33]

Odpad rozdělujeme na průmyslový odpad a odpad spotřební. U pryžového odpadu je důležitým faktorem jeho čistota vstupní suroviny a známé složení, což u průmyslového odpadu s jistotou víme. [34]



Obrázek 6 – Cirkulární kruh recyklace pneumatik [35]

Odpadní pneumatiky jsou nejčastějším pryžovým odpadem, který je těžce recyklovatelný, a to z mnoha důvodů. Kvůli procesu vulkanizace pryže dochází k vytvoření trojrozměrné sítě, která je velmi pevná a vznikají při ní vysokoenergetické chemické vazby. Dále má každý kaučukový výrobek jiné složení, kdy obsahují různé druhy kaučuků a jejich směsi, ocelové kordy, textilní vlákna a různé druhy aditiv. Tím pádem mají odpadní pryžové výrobky složitou strukturu a složení. [33]

3.1 Mechanické drcení

Jednou z nejstarších metod zpracování odpadní pryže je vysokorychlostní drcení pneumatik. Dochází k rozbití pryžové struktury, mění se tvar a velikost částic. Pro důkladné a snadné mechanické zpracování odpadní pryže je nezbytné jako první odstranit všechny výztužné prvky daného výrobku, tedy ocelové kordy či textilní vlákna. Je to velmi časově a energeticky náročný proces, jelikož výrobky byly vyvíjeny tak, aby odolaly samovolnému rozpadu. [31, 34, 33]

3.1.1 Stupně drcení pryžového odpadu

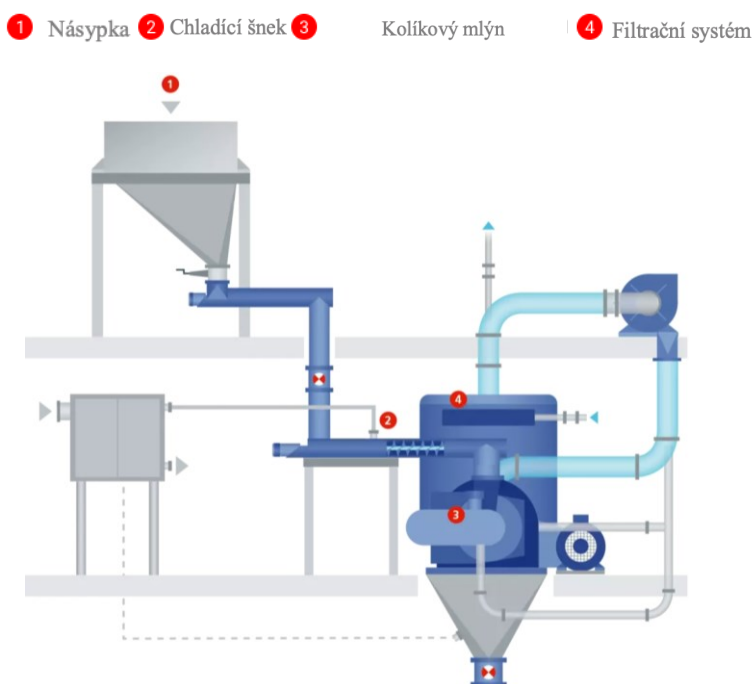
Pro dosažení jemné struktury při výrobě pryžového prachu jsou součástí drcení tři základní stupně: primární, sekundární a terciární stupeň drcení. Velikost částic je poté určena počtem cyklů mletí v jednotlivých stupních mletí a také intenzitou namáhání pryžových částic. Získaný pryžový prach pak může být použit do směsí s různými druhy polymerů.

V primární fázi je pryžový odpad podrcen různými druhy nástrojů (kladivový mlýn, řezací mlýn, rotační stříhač) na menší, zpracovatelskou velikost. Dále jsou větší kusy pryže dopravovány mezi dva dezénované válce otáčející se různými rychlostmi. Materiál je vystaven vysokému smykovému napětí, které způsobuje mletí materiálu na menší kousky. Celý proces mletí pryže je znesnadněn kvůli elasticitě materiálu.

V sekundární fázi jsou větší pryžové třísky mlety granulátorem na drobnější granulovaný materiál s použitím nižšího množství energie. Granulátory bývají obvykle chlazeny buď chladícím médiem v plášti granulátoru či s použitím vodní mlhy. Další metodou je tzv. kryogenní mletí. Pryžový materiál je převeden do skelného stavu podchlazením pod teplotu skelného přechodu (T_g) použitím kapalného dusíkového média, který zároveň snižuje povrchovou oxidaci kaučukových částic. Materiál je poté skelný, křehký a ztrácí své elastické vlastnosti a je postupně přiváděn do mlecího systému.

Při porovnání metody mletí v granulátoru a metody kryogenního mletí, mají částice mleté v granulátoru výrazně lepší fyzikální vaznost s matricí jiného polymeru z důvodu vysokého obsahu trhlin a kavit. Částice kryogenně mleté mají hladší povrch a menší specifický povrch částic, tudíž horší adhezi k polymerní matrici.

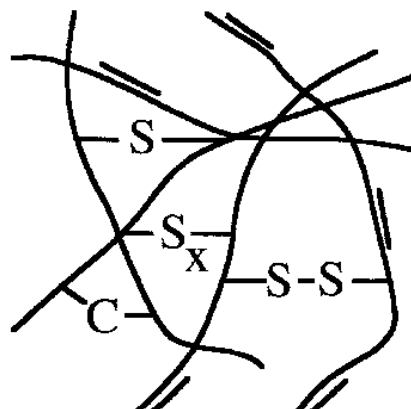
V terciární fázi získáváme finální, jemný pryžový prach. Nejčastější metodou je tzv. mletí za mokra. [34]



Obrázek 7 – Schéma kryogenního mletí [36]

3.2 Devulkanizace

Další možností recyklace pryžového odpadu je devulkanizace. V pryži je pomocí síťovacích činidel vytvořena řídká 3D síť příčných vazeb, která dává vulkanizátu jeho rozměrovou stabilitu a schopnost vratné deformace. Při devulkanizaci dochází k selektivnímu rozbíjení příčných vazeb, které byly vytvořeny při vulkanizaci kaučuku. [31, 37]



Obrázek 8 – Síť příčných vazeb ve vulkanizované pryži tvořena mono-, di-, polysulfidovými můstky [38]

Příčné vazby ve vulkanizované pryži jsou tvořeny monosulfidovými, disulfidovými či polysulfidovými vazbami, které se působením zvýšené teploty (180–300 °C) mohou homolyticky rozpadat. Monosulfidové příčné vazby se rozštěpí úplně a disulfidové či polysulfidové vazby, se rozpadají až na monosulfidové příčné vazby. Tyto můstky mohou být poté zcela dezintegrovány použitím smykového napětí. [31,32]

Kaučuk ale obsahuje vyšší procento vazeb C–C tvořící páteř polymerního řetězce, než vazeb S–S tvořících síť. Takže i když mají být dezintegrovány vazby S–S, tak je pravděpodobnost degradace hlavního řetězce výrazně vyšší než rozpad příčných vazeb, nebudou-li dodrženy správné devulkanizační podmínky. Celý proces je ještě komplikován obsahem různých druhů kaučuků nebo směsí kaučuků a obsahem různých procesních aditiv, které mohou selektivní proces devulkanizace komplikovat. [37]

Tabulka 1 Energie chemických vazeb v sírou zesíťovaném NR [32, 39]

Druhy vazeb	Energie vazeb [kJ/mol]
C–S	270–273
S–S	227–240
C–C	345–348

Při tepelném zpracování pryžových částic, může dojít ještě k jednomu jevu. Jelikož se při zpracování tvoří volné radikály, tak se mohou tyto radikály rekombinovat a může docházet k sekundárnímu síťování. Všechny tyto jevy, tedy devulkanizace, degradace řetězců a sekundární síťování je nutné brát na zřetel při zpracovávání odpadní pryže. [37]

V dnešní době existuje celá řada metod, které se komerčně používají k devulkanizaci kaučuku. Jsou to metody mechanické, tepelné, termomechanické, chemické, mechanochemické, biologické, mikrovlnné, ultrazvukové a různé další kombinace těchto metod. Jeden z příkladů, je mletí či drcení pryžového odpadu v přítomnosti různých redukčních činidel (thiuramy, aminy, bisfenoly, benzoylperoxid a jiné). [31, 32, 33]

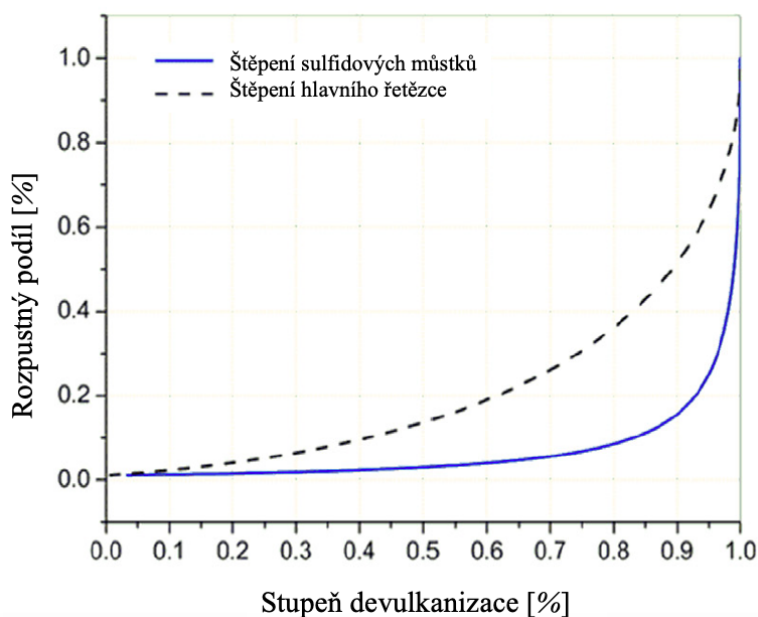
3.2.1 Příčiny devulkanizace pryže

Vulkanizovaná pryž se nedá bez chemického či fyzikálního zásahu znovu přetvořit, a proto je nutná devulkanizace pryže, která napomůže obnovit tokové schopnosti pryží, které mohou být při re-vulkanizačním procesu znovu přetvořeny na nové produkty. Může tím být ušetřen panenský materiál. Navíc při re-vulkanizaci devulkanizátu jsou potřeba kratší časy vulkanizace pryže a je zřetelná vyšší rychlost vulkanizace pryže. [40] Vulkanizace panenského kaučuku a devulkanizované pryže má mnohé odlišnosti. Je to z důvodu přítomnosti různých přísad z první vulkanizace pryže. [32, 40] Procesem devulkanizace lze zvýšit kompatibilitu pryžového devulkanizátu s dalšími polymery a tím zlepšit výkonnostní vlastnosti daného produktu. [37, 33]

3.2.2 Sledování stupně devulkanizace

Devulkanizace je složitý proces, a proto je důležité sledovat kvalitu a stupeň devulkanizace. Existuje víc teorií popisujících stupeň devulkanizace pryží. Například Dobson-Gordonova klasická teorie je používána k popisu 3D struktury pryžové sítě. Teorie dává do spojitosti závislost podílu gelové fáze v devulkanizovaném kaučuku jako funkci hustoty sítě gelové fáze. Navíc teorie obsahuje předpoklad prostorově–časové náhodnosti porušení pryžové sítě a štěpení hlavního řetězce. [41]

Horikxova teorie je známější a slouží k teoretickému vyjádření kvality a stupně devulkanizace. Sleduje, jestli během devulkanizačního procesu dochází rovněž k degradaci hlavního řetězce. Horikxova teorie dává do souvislosti závislost rozpustného podílu devulkanizované pryže na relativním poklesu hustoty sítě. Při devulkanizaci postupně narůstá rozpustný podíl pryže a dochází ke změnám v 3D síti příčných vazeb a snižuje se hustota sítě. [31, 42, 43]



Obrázek 9 Horikxův diagram [31]

Plná modrá čára znázorňuje selektivní štěpení příčných vazeb a přerušovaná černá čára znázorňuje štěpení hlavního řetězce. Kdyby byly do tohoto teoretického grafu zaneseny experimentální data, tak čím blíže by data ležela v blízkosti daných křivek, takový jev by primárně nastával. Jestliže by výsledná data ležela mezi křivkami, docházelo by k regeneraci pryže, tedy jak ke štěpení hlavního řetězce, tak k selektivnímu odbourávání příčných vazeb. [31, 42, 43]

Stupeň devulkanizace poté ovlivňuje mechanické vlastnosti výsledného devulkanizátu. Pro kvalitní produkt je důležité nastavit vhodné fyzikální parametry devulkanizace. Stupeň devulkanizace při termomechanické metodě silně závisí na velikosti smykového napětí vyvíjeného na vstupní materiál. Stupeň devulkanizace se zvyšuje, se zvyšující se rychlostí otáčení dvoušneku. Navíc při vhodné teplotě zpracování a rychlosti otáčení šneku může být devulkanizace prováděna i bez devulkanizačních činidel. [42, 44]

3.3 Regenerace pryže

Velmi podobný proces, jako je devulkanizace pryže, je regenerace pryže. Je to proces, kterým se pryžový odpad přepracovává, je možné jej znova míchat, zpracovávat a znovu vulkanizovat. Pomocí mechanické a tepelné energie za použití chemikálií dojde k procesu regenerace pryže. Při regeneraci pryže, nejenom že dochází k rozbíjení příčných S–S vazeb, dále vazeb C–S, dochází rovněž k degradaci C–C vazeb hlavního polymerního řetězce.

Hlavní řetězec se štěpí a snižuje se molární hmotnost řetězců. Základní surovinou pro regeneraci pryže je mletý kaučukový odpad. Existuje mnoho metod regenerace pryže, které se vyvíjí v průběhu času a závisejí hlavně na vlastnostech odpadní pryže a na ekonomické rentabilitě. Například proces v pánvi je asi nejstarším procesem regenerace pryže. Proces funguje tak, že mletý kaučukový odpad se ve velkých pánvích mísí s regeneračními oleji. Tyto nádrže jsou později umístěny do autoklávu při tlaku 1–2 MPa a teplotě 175–205 °C na 5–12 h. Další je vařákový způsob využívající parní nádobu s lopatkovým míchacím systémem pro míchání. Mokrý proces je metoda, která zpracovává odpadní pryž smíchanou s vodou s přísadou žíraviny. Při regeneraci mohou navíc být do reakční směsi přidány regenerační oleje. Suchý proces používá pouze páru, a proto je to metoda čistší. Při mechanickém procesu se jemná pryžová drť smíchá s různými regeneračními oleji a je intenzivně tepelně a mechanicky zpracována ve speciálním extruderu. A dalším způsobem může být regenerace pryže s použitím chemických činidel. Ty napadají vazby C–S a S–S. Je to proces pomalý a náročný na životní prostředí, jelikož vzniká velké množství chemického kalu. [37, 10]

4 ZPŮSOBY VYUŽITÍ ODPADNÍ PRYŽE

V posledních letech probíhá intenzivní výzkum a vývoj nových technologií recyklace odpadních pneumatik. Pryžový odpad má totiž vysokou hodnotu, což výrobci pryže vědí už velmi dlouho. V době, kdy se gumárenský průmysl prudce rozvíjel, musela se rovněž rozvíjet i myšlenka znovuzpracování pryžového odpadu neboli regenerace pryže, jehož výsledkem jsou vysoce hodnotné produkty, které budí velkou pozornost. Navíc po procesu regenerace či devulkanizace je možné odpadní pryž znovu zpracovávat a vulkanizovat. [45, 46, 47] Nynějším úkolem při zpracování odpadní pryže, je optimalizovat využití odpadní pryže, která má být v budoucnu znovu použita. Bez sítě odběratelů je ale celý proces znovuvyužití velmi omezen a recyklace odpadní pryže by tím pádem ztrácela smysl. [32]

4.1 Úskalí pro využití odpadní pryže

Kvůli své komplexní chemické a mechanické struktuře se odpadní pryž z pneumatik zpracovávala velmi složitě. Je nutné rovněž brát v potaz, že neexistuje žádný regenerační postup zpracování odpadní pryže, kterým by bylo možné získat původní kaučuk a ostatní gumárenské suroviny. [32, 47]

Dříve se pryžový odpad hromadil a skládkoval a tento způsob nakládání s odpadními pneumatikami byl velmi neudržitelný. A to hlavně kvůli prostoru, který pneumatiky zabírají a díky svému tvaru a velikosti. Skladované odpadní pneumatiky jsou navíc nebezpečné z hlediska potenciálního vzniku požáru v obdobích sucha a jejich uhašení je velmi náročné a může způsobovat obrovské nebezpečí pro životní prostředí (únik spalin do ovzduší, kontaminace podzemních vod). [32]



Obrázek 10 – Skládka pneumatik [48]

Důležitým faktorem vulkanizátů z regenerátu je to, že nedosahují takových mechanických vlastností jako vulkanizáty z čistých surovin. Přesto je ale pryžový regenerát v průmyslu využitelný a má své neodmyslitelné místo na trhu. Používá se především jako plnivo do kaučukových směsí. [47]

4.2 Pryžový prach

V průmyslu se pryžový regenerát může používat ve formě pryžové drti, kdy získaná namletá pryž je vstupním materiálem pro další aplikace. Důležitými parametry jsou rozměry fragmentů, a tedy průměrná velikost částic a distribuce velikosti částic, dále povrchové vlastnosti granulátu a čistota namleté odpadní pryže. Tyto parametry poté určují oblast použití tohoto odpadního materiálu. Velikost částic je spojená s energetickou náročností mletí a drcení a výrazně ovlivňuje cenu výstupní suroviny. [45]



Obrázek 11 – Pryžový granulát frakce 0,7–1 mm (RPG Recycling s.r.o.) [49]

4.3 Konkrétní způsoby využití pryžového recyklátu

Velké využití má odpadní pryž v oblasti stavebního inženýrství, jako modifikátor asfaltu, dále se různé druhy odpadní pryže podle druhu drcení či mletí mohou využívat jako náhrada šterku a písku. V neposlední řadě také jako podklad pro dětská hřiště, svodidla, nárazové a vibrační tlumiče, úrovňové přejezdy u vlakových kolejí, podlahové krytiny, podešve bot, a jako vyrovnávací komponenty plochých střech. [50, 33] Při výrobě nových pneumatik se rovněž využívá recyklovaná pryž, ale není možné ji používat do běhounů, jelikož ty musí mít vysokou odolnost opotřebení, což recykláty nesplňují. Nepoužitelné jsou recykláty

hlavně v oblastech, kde je vyžadována světlá barva výrobků, jelikož většina pryžového recyklátu je černé barvy.

Výhody použití pryžového regenerátu mohou spočívat v ekonomické oblasti, kdy regeneráty mohou zlevňovat kaučukovou směs. Směsi obsahující recyklát se snáze vytlačují, vykazují lepší tvarovou stabilitu a mají nižší nárůst vytlačeného profilu za hubicí. Navíc přídavek regenerátu urychluje vulkanizaci a zlepšuje odolnost pryže proti stárnutí.

V rámci ekologie je znovuvyužití pryžového recyklátu nezbytné a nutné. Ale moderní trendy spíše směřují k tomu, že se vyrábí pryžové výrobky z čistých surovin a dbá se na vysokou výkonnost a kvalitu pryží. A tak, i když se výroba gumárenských výrobků neustále zvyšuje, spotřeba a výroba regenerátu příliš nevzrůstá. [47]

5 VLIV PŘÍDAVKU ODPADNÍ PRYŽE NA VLASTNOSTI SMĚSÍ

Kvůli zvyšujícím se legislativním tlakům se v dnešní době vyžaduje hledání ekonomických a ekologických cest ke znovuvyužití pryžového recyklátu v průmyslu. Proto se v průmyslu zvyšuje poptávka po technologiích, které využívají odpadní pryž do směsí s panenským materiálem.

Recyklovanou pryž lze smíchat s panenským kaučukem či termoplastem a utvořit tak směs. Je však nutné brát v potaz kompatibilitu pryžového recyklátu s matricí panenského materiálu, diskontinuální fázi na rozhraní částic recyklátu a matrice a velikost částic. Všechny tyto faktory budou ovlivňovat výsledné vlastnosti směsí panenského a recyklovaného kaučuku. [10]

R. Zitzumbo et al. připravili směsi přírodního kaučuku s mletou pryží z pneumatik (NR/GTR) s rostoucí koncentrací GTR (50–100 *hm.%*), kdy použili termochemicky devulkanizované GTR s použitím difenyldisulfidu (ddGTR) a GTR pryžový prach bez chemického ošetření (GTR). Bylo zjištěno, že se vzrůstajícím obsahem GTR roste Youngův modul pružnosti a pevnost v tahu u všech směsí. Výraznější nárůst byl zaznamenán u směsí obsahujících GTR než u směsí ddGTR. Nižší hodnoty Youngova modulu pružnosti a pevnosti v tahu u směsí s ddGTR může být z důvodu devulkanizace ddGTR a přítomností volných radikálů vznikajících z difenylsulfidu způsobující štěpení hlavního řetězce kaučuku a mletých kaučukových částic. Devulkanizací a štěpením řetězců tedy dochází ke zhoršení mechanických vlastností ddGTR směsí. K nárůstu Youngova modulu a pevnosti v tahu dochází nejspíš kvůli tomu, že mletá pryž omezuje pohyblivost kaučukových řetězců a saze obsažené v GTR fungují jako ztužující prostředek. Dále bylo zjištěno, že se vzrůstajícím obsahem GTR klesá prodloužení při přetržení u všech směsí. Vyššího prodloužení navíc dosahují směsi ddGTR, což může být způsobeno vyšší mezimolekulární interakcí v mezifázi mezi řetězci pryže s pryžovými částicemi. [51]

X. Zhao et al. otestovali směsi NR s regenerovanou pryží (RR) a NR/GTR se vzrůstající koncentrací RR a GTR (0–100 *disk*). Bylo zjištěno, že během měření vulkanizační křivky se zvyšuje minimální i maximální kroutící moment, a to z důvodu zvyšujícího se obsahu RR obsahující vysoké množství sazí, které zapříčiňují nárůst kroutícího momentu.

Dále bylo zjištěno, že čas t_{90} se zvyšujícím se obsahem RR výrazně klesá. Pravděpodobně je to z důvodu rozbití S–S vazeb při regeneraci, kdy vznikly volné senné radikály. Ty při re-vulkanizaci reagují se síťovadly v kaučuku čímž dochází ke zvýšení rychlosti síťování.

Dále pevnost v tahu a prodloužení při přetržení klesá se zvyšujícím se obsahem RR a GTR. GTR ve směsích figurovalo jako plnivo a při vyšších koncentracích aglomerovalo což vedlo k výraznému snížení pevnosti v tahu. Navíc se zvyšujícím se obsahem GTR i RR se zvyšovalo i množství koncentrátorů napětí a zároveň kompatibilita na rozhraní byla špatná, a proto docházelo k dřívějšímu přetržení materiálů. Tvrdost se také postupně zvyšovala s rostoucím obsahem RR a GTR. Bylo to z důvodu toho, že se zvyšujícím se obsahem RR a GTR ve směsích tyto částice slouží jako ztužující plnivo a klesá pohyblivost a stupeň volnosti makromolekulárních řetězců. [52]

X. Zhang et al. otestovali směsi NR s částečně devulkanizovaným kaučukem (dGTR) a směsi NR s GTR s rostoucím obsahem GTR (0–100 *dsk*). Zjistili, že pevnost v tahu a prodloužení při přetržení postupně klesají s vyšším obsahem dGTR i rGTR. Daleko výraznější pokles byl zaznamenán u směsi rGTR/NR, kdy pryžový prach byl spíše plnivem, které bylo špatně dispergováno v matrici NR kaučuku a mělo i špatnou adhezi k NR. Zajímavé je, že při obsahu 10 *dsk* dGTR měla tato směs výrazně vyšší pevnost v tahu v porovnání se směsí rGTR. Je to nejspíš z důvodu, že dGTR má vyšší mezifázovou adhezi částic a NR kaučuku a částice GTR jsou zesíťovány s kaučukovými částicemi. [53]

N. Candau et al. testovali směsi NR s použitím kryogenně mletého kGTR a směsi NR s kaučukovým prachem mletým při vysokém smykovém namáhání. Směsi byly připraveny s různými frakcemi velikostí částic v rozmezí 120–230 *mesh*. Byly provedeny tahové testy s postupně se zvyšující deformací vzorků. Maximální deformace dosahovala 50–500 % u posledních cyklů. Mezi cykly byly vzorky úplně odlehčeny. Dále provedli cyklické tahové testy s frekvencí 0,3 *Hz*, amplitudou deformace 200 % a předdeformací vzorků 400 %.

Čistý vulkanizovaný NR vykazoval hyperelastické chování se samoztužujícím efektem při vysokém namáhání, kdy tuto vlastnost připisujeme schopnosti krystalizovat pod napětím. Dochází ke zvýšení tuhosti materiálu při napětí, orientují se krystalické domény ve směru tahu a krystaly fungují jako dočasná plniva. Na ztužení mají vliv i saze v GTR. Při testech s postupně se zvyšující deformací docházelo okolo 300 % deformace ke krystalizaci za napětí, kdy došlo k elasto–kalorickému efektu, a tedy k vývinu tepla neboli k disipaci mechanické energie. Při zvyšujícím se tahovém napětí postupně narůstala tvorba krystalických domén, což postupně vedlo k vyššímu vývinu tepla. Navíc bylo zjištěno, že částice GTR působí jako nukleační zárodky pro efekt krystalizace za napětí. Takže čím vyšší je obsah GTR v kaučukových směsích, tím víc nukleačních zárodků pro krystalizaci za napětí je a tím víc tepla se disipuje.

Při cyklických testech bylo zjištěno, že s narůstajícím počtem cyklů postupně klesá množství disipované energie. K drastickému poklesu disipovaného tepla v průběhu cyklického namáhání zjevně dochází z důvodu snížení schopnosti materiálu krystalizovat za napětí. Dochází k tomu, že krystaly vzniklé v prvních fázích testování jsou velmi houževnaté a při odlehčení napětí se nerozpádají, a zůstávají stále krystaly, čímž pravděpodobně v průběhu času nedochází k takové disipaci mechanické energie. Nejvyšší množství disipované energie vykazovaly vzorky s obsahem kGTR. Obsahují malé částice, které pravděpodobně dobře přenášejí napětí v matrici NR. Tyto směsi by mohly být využity kvůli svým elasto–kalorickým vlastnostem na zařízení schopné generovat teplo a zase se ochlazovat během deformačních cyklů. [54]

Nah a Kaang měřili mechanické vlastnosti pryžových vulkanizátů SBR/pryžový prach s různou velikostí částic ($70\text{--}2\ \mu\text{m}$) a různým poměrem SBR/pryžový prach. Při zvyšujícím se obsahu pryžového prachu ($0\text{--}40\ \text{dsk}$) docházelo ke snížení maximálního kroučícího momentu a doby vulkanizace a zároveň docházelo ke zvýšení minimálního kroučícího momentu. Navíc po přidání pryžového prachu došlo ke snížení narůstání extrudátu za hubicí. Nah a Kaang ještě zjistili vzájemnou spojitost mezi snížením pevnosti v tahu a zvýšením velikosti částic, kdy navíc při zvyšujícím se obsahu pryžových částic při menších koncentracích cca $10\ \text{dsk}$ pryžového prachu rovněž dochází ke snížení pevnosti v tahu. [55]

Gibala et al. připravili směsi SBR s mletou odpadní pryží a kryogenně mletou odpadní pryží. Zjistili, že směsi SBR/mletá pryž vykazovaly vyšší viskozitu jak směsi s kryogenně mletými částicemi. Je to z důvodu okluze neboli skusu mletých částic a kaučukové matrice. Okluze nenastala u směsi SBR/kryogenně mleté částice, které byly hladké. Dále zjistili, že směsi SBR/recykláty vykazují kratší dobu vulkanizace a nižší maximální kroučící moment vulkametru oproti čistým SBR směsím. Předpokládá se, že je to z důvodu migrace částic urychlovače z drceného recyklátu do matrice pryže a migrace částic síry z matrice pryže do mletého recyklátu. A nakonec, vulkanizáty obsahující mletou odpadní pryž vykazovaly nižší pevnost v tahu. [56]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

6 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem práce je stanovit vliv přídavku pryžového prachu či regenerátu na dynamické namáhání pryžových materiálů. V teoretické části byly nastíněny možnosti a metody recyklace pryžového odpadu a jeho znovuvyužití v kaučukových směsích, které mohou být využívány v průmyslovém měřítku.

V praktické části budou připraveny 4 směsi s obsahem pryžového prachu, 2 směsi s obsahem pryžového regenerátu a 1 směs bez obsah recyklátů. Budou sledovány mechanické vlastnosti směsí se vzrůstajícím obsahem těchto recyklátů. Cílem práce bude v první fázi měřit statické testy např. tvrdost metodou Shore A, tahové vlastnosti vulkanizátů a strukturní pevnost.

Nejdůležitější částí bude provádění dynamických testů. Jako první budou stanoveny testy vývoje tepla metodou Heat build up (HBU) kdy bude sledována závislost vývoje tepla (uvnitř a vně) v průběhu cyklické rotace vzorků pod určitým úhlem ohybu. Se vzrůstajícím obsahem recyklátů se bude měnit i množství tepla které se v průběhu měření vyvine. Budou použity 2 metody, a to měření vývoje teploty s tepelným čidlem a pomocí termokamery. A jako druhé budou stanovovány únavové testy metodou (FTF), které dávají do spojitosti závislost počtu cyklického tahového namáhání při dané deformaci vzorku. Rovněž počet cyklů tahové deformace se bude měnit se vzrůstajícím obsahem recyklátů.

Tyto dynamické testy pomohou stanovit únavovou životnost pryžových směsí. Stanovení této charakteristiky je důležité pro zpracovatele, kteří budou recykláty využívat, tak aby měly široké povědomí o dynamickém chování směsí plněných pryžovými recykláty.

A posledním cílem bude zhodnocení výsledků v závěru, kterých bylo dosaženo v průběhu celé diplomové práce.

7 POUŽITÉ MATERIÁLY A PŘÍPRAVA SMĚSÍ

Pro výzkumné účely této diplomové práce bylo namícháno 7 základních směsí. Tyto směsi obsahovaly jako základní kaučuk NR (přírodní kaučuk), kdy do jednotlivých směsí bylo postupně přimícháno (0, 5, 10, 20, 40 *dsk*) pryžového prachu. Tyto směsi jsou označeny SM1–PP00, SM2–PP05, SM3–PP10, SM4–PP20, SM5–PP40. A dále byly připraveny dvě směsi rovněž z NR kaučuku s postupným přimícháním (10, 20 *dsk*) pryžového recyklátu. Tyto směsi jsou nazvány SM6–PR10, SM7–PR20.

Vstupní suroviny byly odváženy na laboratorních vahách s přesností na 0,01 g ve správných hmotnostech dle vypočítaných navážek. Pro snadnou a bezprašnou manipulaci při míchání v hnětiči byly vstupní chemikálie odváženy do sáčků z ethylenvinylacetátu (EVA). Jeden ze sáčků obsahoval pryžový prach pro SM2–PP05 až SM5–PP40. Druhý sáček obsahoval ZnO, stearin, TMQ, 6PPD, vosk a pryskyřici. Třetí sáček obsahoval 2/3 hmotnosti sazí. Čtvrtý sáček obsahoval 1/3 hmotnosti sazí a olej TDAE. A poslední sáček obsahoval vulkanizační systém a tedy CTP, CBS a síru OT33. Složení směsí lze vidět v tab. 2.

Tabulka 2 – Složení směsí

Složka	dsk	Složka	dsk
NR	100	NR	100
Pryžový prach	0, 5, 10, 20, 40	Pryžový regenerát	10, 20
Saze	50	Saze	50
ZnO	5	ZnO	5
Stearin	2	Stearin	2
TDAE	5	TDAE	5
TMQ	2	TMQ	2
6PPD	2	6PPD	2
Vosk	2	Vosk	2
Pryskyřice	2,5	Pryskyřice	2,5
CTP	0,1	CTP	0,1
CBS	1,5	CBS	1,5
Síra	2,5	Síra	2,5

7.1 Suroviny pro přípravu směsí

7.1.1 Kaučuk

Základní surovinou pro přípravu kaučukových směsí byl přírodní kaučuk (NR, natural rubber), (*cis*-1,4- polyisopren) typ SMR 10 (Standard Malaysian Rubber). [57] Parametry viz tab. 3.

Tabulka 3 – Základní parametry kaučuku SMR 10 [57]

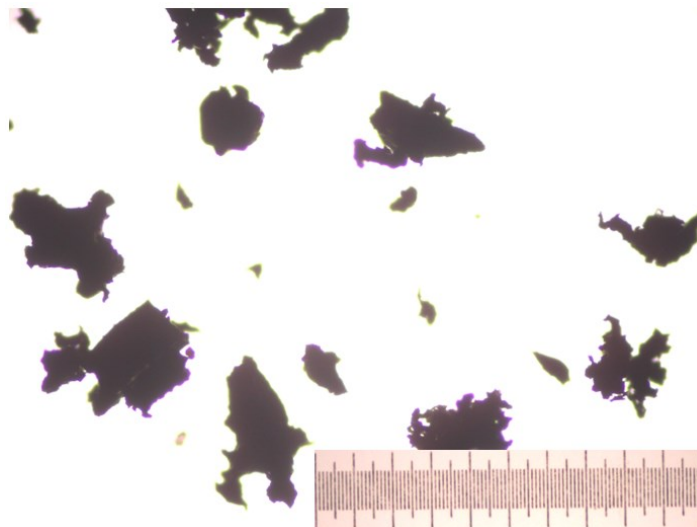
Parametry	Hodnota
Obsah nečistot [hm. %]	<0,1
Obsah popela [hm. %]	<0,75
Obsah dusíku [hm. %]	<0,6
Obsah těkavých látek [hm. %]	<0,8
Index zachování plasticity (PRI) [%]	50
Počáteční plasticita (P ₀)	min. 30
Viskozita ML 1+4 (100 °C)	72

7.1.2 Pryžový prach

Pryžový prach od společnosti RPG Recycling s.r.o. Uherský brod. Tento pryžový granulát byl zbaven ocelových kordů a textilních vláken a byl vyroben technologií drcení a osekávání. Vlastnosti jsou typické pro granulát SBR, kdy tato surovina pochází z velkého množství různých pneumatik, a proto nemohou být zaručené přesné hodnoty chemického složení materiálu. [58] Zrnitost prachu je podle výrobce 0,7–1 mm, kdy v našem případě byly částice ještě přesety přes síto, aby byl prach zbaven aglomerátů viz obr. 12. Snímek byl pořízen pomocí fotoaparátu připojeného k mikroskopu Olympus BX41 se zvětšením 40× (4× na objektivu, 10× na okuláru). Základní parametry můžeme vidět v tab. 4.

Tabulka 4 – Základní parametry pryžového prachu frakce 0,7–1 mm [58]

Parametry	Hodnota
Zrnitost [mm]	0,7–1
Sypná hmotnost [$kg \cdot m^{-3}$]	386 ± 5 %
Čistota materiálu [%]	99,9
Vlhkost [%]	max. 0,75



Obrázek 12 – Pryžový prach s měřítkem 1 mm se zvětšením 40×

7.1.3 Saze

Byly použity ztužující saze VULCAN[®] 3 splňující normu ASTM N330 společnosti CABOT Corporation. Základní vlastnosti lze vidět v tab. 5.

Tabulka 5 – Základní parametry sazí VULCAN[®] 3 [59]

Parametry	Hodnota	Norma
Jodové číslo [mg/kg]	82	ASTM D 1510
Absorpční číslo oleje (OAN) [ml/100 g]	102	ASTM D 2414
Absorpční číslo oleje po stlačení (COAN) [ml/100 g]	88	ASTM D 3493
Měrný povrch [m ² /g]	76	ASTM D 6556

7.1.4 Oxid zinečnatý

Námi použitý oxid zinečnatý (ZnO) společnosti SlovZink, a.s. sloužil jako aktivátor vulkanizace.

7.1.5 Kyselina stearová

Ve všech směsích byl využit aktivátor sirné vulkanizace Stearin TEFACID[®] RG společnosti AAK Czech Republic s.r.o. Jde o směs kyseliny stearové, palmitové a ostatních mastných kyselin. Základní vlastnosti lze vidět v tab. 6.

Tabulka 6 – Základní parametry Stearinu TEFACID® RG [60]

Parametry	Hodnota
Bod tuhnutí [°C]	53–61
Číslo kyselosti [mg KOH/g]	194–210
Číslo zmýdelnění [mg KOH/g]	195–211
Jodové číslo [g/100 g]	<8

7.1.6 TDAE

Olej TDAE (Treated distillate aromatic extracts) NORMAN 346® od firmy ORGKHM Biochemical Holding je procesní olej použitý jako změkčovadlo pro pryže a pneumatiky. Parametry oleje viz. tabulka 7.

Tabulka 7 – Základní parametry TDAE oleje NORMAN 346® [61]

Parametry	Hodnota
Průměrná T_g [°C]	-50
Kinematická viskozita 100 °C [mm^2/s]	21
Viskozita [g/cm^3]	0,888
Obsah aromatických uhlovodíků [%]	26

7.1.7 TMQ

TMQ (2,2,4-trimetyl-1,1-dihydroquinolin) WESTCO™ je ze skupiny stericky stíněných aminů, slouží jako tepelný antioxidant a částečně taky jako antiozonant a pomáhá bránit vzniku únavových trhlin v pryži. Základní informace naleznete v tab. 8.

Tabulka 8 – Základní parametry TMQ antioxidantu WESTCO™ [62]

Parametry	Hodnota
Bod měknutí [°C]	min. 85
Vlhkost [%]	max. 0,3
Obsah popela [%]	max. 0,3
Hustota [g/cm^3]	1,1

7.1.8 6PPD

Jde o tepelný antioxidant a antiozonant DUSANTOX® 6PPD (N-(1,3-dimetylbutyl)-N'-fenyl-p-fenylendiamin) od firmy Duslo, a.s. Základní parametry jsou v tab. 9.

Tabulka 9 – Základní parametry antioxidantu DUSANTOX® 6PPD [63]

Parametry	Hodnota
Bod tání [°C]	44–50
Kinematická viskozita 60 °C [mm ² /s]	max. 50
Obsah popela [hm. %]	max. 0,1
Hustota [g/cm ³]	1,056

7.1.9 Vosk

Vosk Antilux® 654 použitý jako antiozonant a tepelný antioxidant je směs parafinů a mikrovosků. Kvůli své nízké rozpustnosti migruje na povrch a vytváří ochranný film. Základní informace nalezneme v tabulce 10.

Tabulka 10 – Základní parametry vosku Antilux® 654 [64]

Parametry	Hodnota
Bod tuhnutí [°C]	62–67
Hustota [g/cm ³]	0,92

7.1.10 Pryskyřice

Pryskyřice C9 je uhlovodíková pryskyřice NEVCHEM® 100 ze směsi aromatických a alicyklických monomerů pro zlepšení adheze mezi prachovými částicemi pryže a kaučukem v gumárenské směsi. Parametry jsou k nahlédnutí v tab. 11.

Tabulka 11 – Základní parametry pryskyřice NEVCHEM® 100 [65]

Parametry	Hodnota
Bod měknutí [°C]	104
Hustota 25 °C [g/cm ³]	1,06

7.1.11 CTP

Jde o retardér sirné vulkanizace Duslin® P, chemicky (N-(cyklohexylthio)ftalimid). Je vhodný především pro dienové kaučuky vulkanizované sírou s použitím thiazolových urychlovačů. [66] Základní vlastnosti látky jsou v tab. 12.

Tabulka 12 – Základní parametry retardéru Duslin® P [67]

Parametry	Hodnota
Bod tání [°C]	92,6
Hustota 25 °C [g/cm ³]	1,33
Rozpustnost 25 °C [mg/l]	22

7.1.12 CBS

Jedná se o rychlý urychlovač vulkanizace (N-cyklohexyl-2-benzothiazolsulfenamid) SULFENAX® CBS od firmy Duslo, a.s. Základní parametry jsou k nahlédnutí v tab. 13.

Tabulka 13 – Základní parametry urychlovače SULFENAX® CBS [68]

Parametry	Hodnota
Bod tání [°C]	min. 100
Obsah popela [%]	max. 0,4
Obsah aktivní složky [%]	min. 95
Hustota [g/cm ³]	1,25–1,30

7.1.13 Síra

Ve všech směsích byla použita polymerní síra CRYSTEX™ OT 33 od společnosti Eastman Chemical Company, jakožto vulkanizační činidlo. Jde o nevykvétající síru pro nenasycené elastomery. Základní vlastnosti síry jsou v tab. 14.

Tabulka 14 – Základní parametry síry CRYSTEX™ OT 33 [69]

Parametry	Hodnota
Hustota směsi 20 °C [g/cm ³]	cca 1,53
Velikost částic směsi [μm]	<30
Obsah síry [%]	67
Obsah siliky [%]	8
obsah oleje [%]	25

7.2 Míchání směsí

Kaučukové směsi byly míchány v hnětiči SYD–2L (Everplast Machinery Co., Ltd., Taiwan). V prvním stupni byla připravena masterbatch, což je předsměs složená z kaučuku, pryžového prachu či recyklátu (kromě SM1–PP00), sazí, ZnO, stearinu, oleje TDAE, TMQ, 6PPD, vosku a pryskyřice.

Otáčky rotoru hnětiče byly nastaveny na 50 *ot/min*. Teplota temperační jednotky byla nastavena na 90 °C kdy tato teplota v důsledku velkého tření směsi o stěny hnětiče a o hnětací lopatky stoupla až na cca 135 °C podle dané směsi. Celý míchací cyklus trval 6 *min*. Na počátku byl do hnětiče vhozen kaučuk zároveň s pryžovým prachem či pryžovým regenerátem podle dané směsi. Kaučuk byl hněten po dobu 1 *min* z důvodu snížení molární hmotnosti („lámání kaučuku“) a usnadnění zpracovatelnosti kaučuku. Po 60 *s* byl vhozen sáček, který obsahoval ZnO, stearin, TMQ, 6PPD, vosk a pryskyřici. Ve 120 *s* byl vhozen sáček se 2/3 sazí. Poté ve 240 *s* byl vhozen sáček s 1/3 sazí a olej TDAE. A nakonec byla celá kaučuková směs míchána do 360 *s* od počátku hnětení. Před vhozením nových surovin do hnětiče byl klát zdvižen a po přidání chemikálií byl vždy klát spuštěn, aby stlačoval veškeré vstupní suroviny. Směs byla z hnětiče vyhozena a ochlazená na dvouválci Scientific LRMR–S–200 (Labtech Engineering Co., Ltd., Thailand). Dvouválec byl vytemperován na 60 °C a otáčky předního válce byly nastaveny na 18 *ot/min* a zadního válce 20 *ot/min*. Směs byla důkladně prořezávána a převracena a šířka štěrbin se postupně měnila, aby byla směs řádně zamíchána. Kaučuková směs se nakonec nechala uležet po dobu 1–2 *h*.

V druhém stupni byly otáčky rotoru hnětiče nastaveny na 35 *ot/min*. Teplota v přístroji byla nastavena na 85 °C a rovněž z důvodů tření narostla na cca 100 °C. Kaučuková masterbatch byla nařezána na pásy. Do hnětiče byla vhozena 1/2 masterbatche, dále vulkanizační systém a hned poté druhá polovina masterbatche. Po 2 *min* hnětení byly otáčky rotoru zvýšeny na 40 *ot/min*. Celý cyklus míchání trval 2,5 *min*. Surová kaučuková směs byla opět vyhozena na dvouválec a válcována jako v prvním stupni, viz výše. Pro přípravu jednotlivých vzorků na různé testy byly kaučukové směsi rozválcovány dvouválcem na tenké pláty, z kterých byly připraveny vzorky na testování.

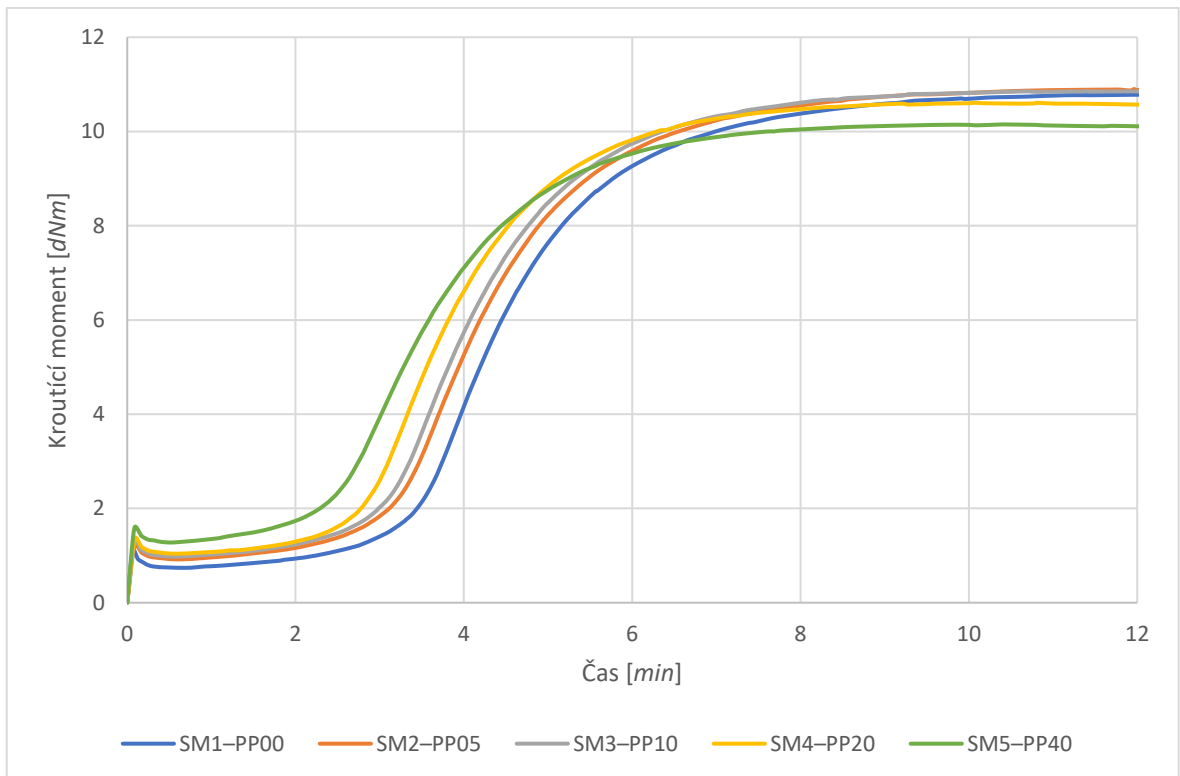
8 VULKANIZAČNÍ CHARAKTERISTIKY

Měření vulkanizačních charakteristik proběhlo na reometru MDR (Alpha Technologies, Premier MDR 3D) při teplotě 150 °C a době měření 12 *min*. Měření probíhalo nejdříve 24 *h* po namíchání směsí.

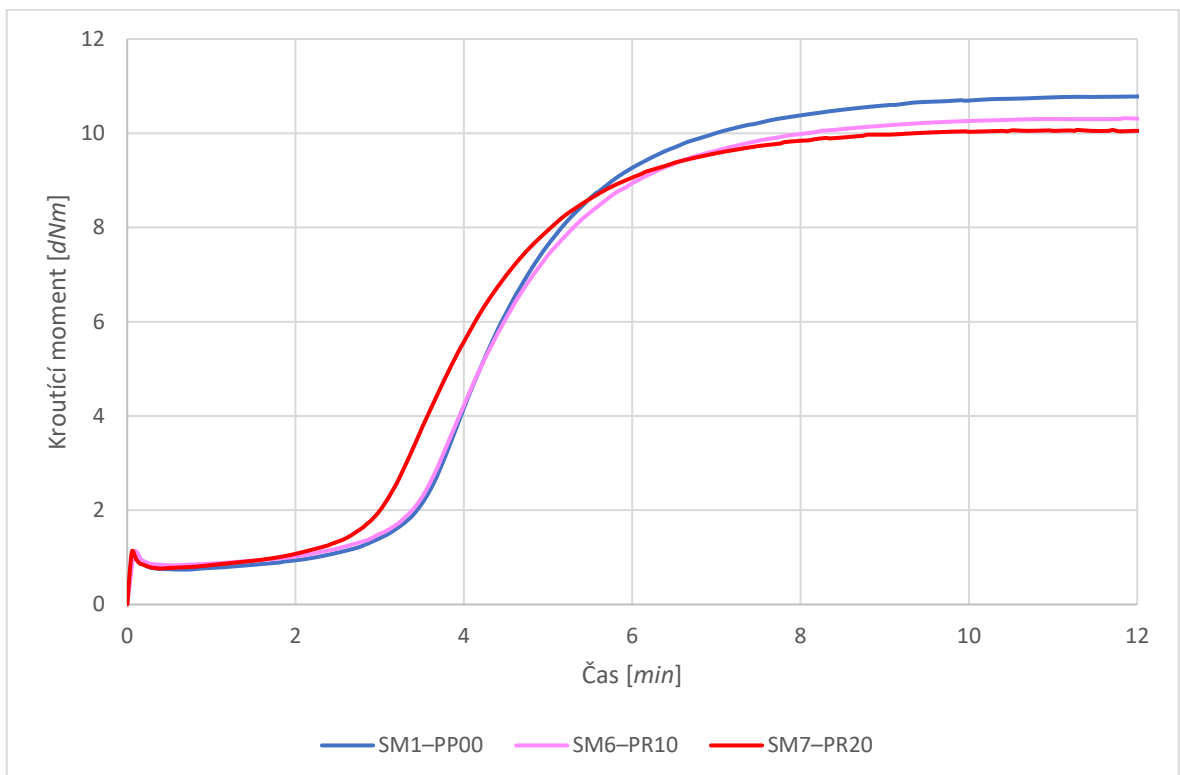
Obrázky 13–14 zobrazují vulkanizační křivky jednotlivých směsí, kdy ukazují závislost kroutícího momentu [*dNm*] na čase [*min*]. Z obr. 13 a tabulky 15 je zřejmé, že od SM1–PP00 po SM5–PP40 vzrůstá minimální hodnota kroutícího momentu ML. Na druhou stranu od SM6–PR10 po SM7–PR20 je trend opačný a hodnota ML klesá. Hodnoty maximálního kroutícího momentu MH nepatrně klesají od SM2–PP05 po SM5–PP40 a rovněž klesají od SM6–PR10 po SM7–PR20. Tab. 15 rovněž zobrazuje hodnoty t_{s1} neboli bezpečnost směsi, které udávají, za jakou dobu od počátku měření vzrostl kroutící moment rotoru reometru o 1 *dNm* při zachování stejné výchylky. Bezpečnost směsi se postupně zkracuje od SM1–PP00 po SM5–PP40, a to o necelou minutu při porovnání směsí. Pokles hodnoty t_{s1} je rovněž od SM6–PR10 po SM7–PR20. A nakonec tabulka 15 zobrazuje časy vulkanizace t_{90} , které určují čas, kdy dojde k 90% vulkanizaci směsi. Čas t_{90} klesá od SM1–PP00 po SM5–PP40 cca o 1 *min*, což naznačuje, že SM5–PP40, obsahující větší množství pryžového prachu rychleji vulkanizuje. Stejný trend je pozorovaný od SM6–PR10 po SM7–PR20. To naznačuje i literatura „Navíc přídavek regenerátu urychluje vulkanizaci“. [47] Může to být způsobeno velkým množstvím jemných prachových částic kaučuku, které obsahují určité stopy urychlovačů, které difundují z částic do matrice což může mít za následek rychlejší proces vulkanizace. [52, 56]

Tabulka 15 – Výsledné veličiny z měření MDR

Směsi	ML [<i>dNm</i>]	MH [<i>dNm</i>]	t_{s1} [<i>min</i>]	t_{90} [<i>min</i>]
SM1–PP00	0,74	10,79	3,30	6,62
SM2–PP05	0,92	10,90	3,06	6,39
SM3–PP10	0,98	10,86	2,97	6,17
SM4–PP20	1,04	10,61	2,80	5,76
SM5–PP40	1,28	10,15	2,48	5,57
SM6–PR10	0,83	10,32	3,29	6,53
SM7–PR20	0,76	10,07	2,88	6,11



Obrázek 13 – Vulkanizační křivky směsí SM1–PP00 až SM5–PP40 (pryžový prach)



Obrázek 14 – Vulkanizační křivky směsí SM6–PR10, SM7–PR20 (pryžový regenerát) a SM1–PP00

9 PŘÍPRAVA ZKUŠEBNÍCH VZORKŮ

Ze směsí byly lisováním připraveny zkušební destičky, ze kterých byly vyseknuty nebo vyřezány zkušební vzorky. Ty byly posléze testovány příslušnými metodami, a to pomocí statických a dynamických testů. Veškeré směsi byly před lisováním promíchány na dvouválci (Farrel Mixing mill G–2603), kdy válce byly temperovány na 60 °C a pláty kaučukových směsí byly rozválcovány na tloušťku cca 3 mm, kdy rychlost otáčení předního válce byla 12 ot/min a zadního válce 15 ot/min.

9.1 Lisování destiček

Z předem připravených kaučukových směsí byly vylisovány pryžové destičky o rozměrech 150×150×2 mm. Lisování probíhalo ve Vulkanizačním lisu P–11E Blanické strojírny při teplotě 150 °C. Lisovací tlak po odvodu vzorků byl 25 MPa. Tabulka 16 zobrazuje vulkanizační čas, který je stanoven z času t_{90} (tab. 15) zaokrouhleného na půl minuty nahoru. Vulkanizační čas slouží ke snadnému odměření času pro lisování destiček.

9.2 Lisování vzorků pro testy tvrdosti

Ze směsí byly vylisovány kruhové vzorky o rozměrech 6,3×52 mm na testování tvrdosti Shore A. Lisování probíhalo v lisu (viz. kapitola 9.1) při teplotě 150 °C. Lisovací tlak po odvodu vzorků byl 25 MPa. Tabulka 16 zobrazuje vulkanizační čas, který je stanoven z vulkanizačního času 2 mm destiček s připočtením 5 min na prohřátí kaučuku.

9.3 Lisování vzorků FTF

Z předem připravených kaučukových směsí byly vylisovány pryžové destičky s vyztuženými okraji o rozměrech 200×89 mm. Lisování probíhalo v lisu (viz. kapitola 9.1) při teplotě 150 °C. Lisovací tlak po odvodu vzorků byl 25 MPa. Tabulka 16 zobrazuje vulkanizační čas, který je stanoven z vulkanizačního času 2 mm destiček s připočtením 1 min na prohřátí kaučuku.

9.4 Lisování vzorků HBU

Z předem připravených kaučukových směsí byly vylisovány kaučukové válečky o rozměrech $\Phi 20 \times 95$ mm s dutinou pro tepelné čidlo. Lisování probíhalo ve Vulkanizačním lisu LaBEcon 300 (Fontijne Presses, Nizozemsko) při teplotě 150 °C a lisovací síle 300 kN.

Tabulka 16 zobrazuje vulkanizační čas, který je stanoven z vulkanizačního času 2 mm destiček s připočtením 19 min na prohřátí kaučuku.

Tabulka 16 – Vulkanizační časy 2 mm destiček, vzorků tvrdosti, vzorků FTF a vzorků HBU

Směsi	Vulkanizační časy [min]			
	2 mm destičky	Vzorky tvrdost	Vzorky FTF	Vzorky HBU
SM1-PP00	7	12	8	26
SM2-PP05	6,5	11,5	7,5	25,5
SM3-PP10	6,5	11,5	7,5	25,5
SM4-PP20	6	11	7	25
SM5-PP40	6	11	7	25
SM6-PR10	7	12	8	26
SM7-PR20	6,5	11,5	7,5	25,5

10 STATICKÉ TESTY

Statické testy sloužily ke stanovení základních charakteristik pryžových směsí. Jsou to testy tvrdosti Shore A, tahové zkoušky a zkoušky strukturní pevnosti metodami Trousers, Angle a Crescent. Všechny testy probíhaly za laboratorní teploty a podle stanovených norem.

10.1 Tvrdost

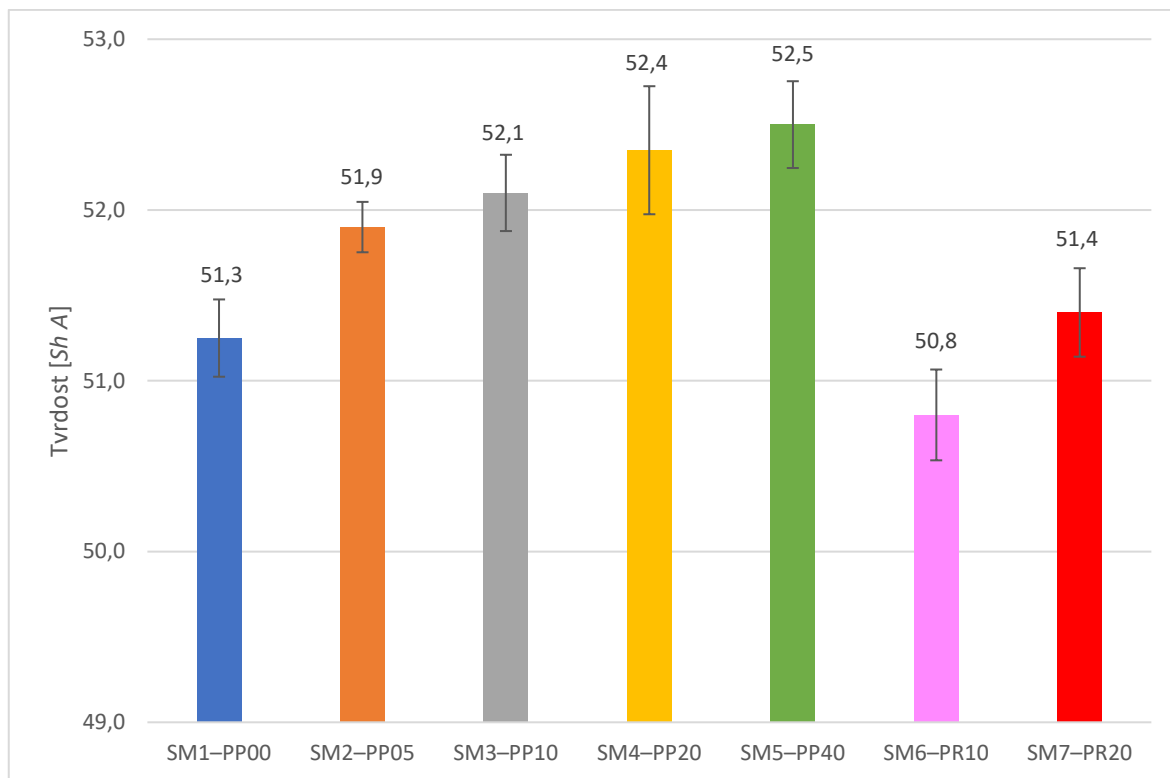
Pro zkoušky tvrdosti kaučukových směsí byla zvolena metoda Shore A měřená na tvrdoměru Bareiss, BS 61 II při laboratorní teplotě. Zkoušky byly provedeny podle normy ČSN ISO 48-4, metoda A. Testování proběhlo na 2 testovacích vzorcích od každé směsi, kdy na každém vzorku bylo provedeno 5 testů tvrdosti vždy na různých místech vzorku. Odečtení hodnoty tvrdosti bylo provedeno po 3 s od zatlačení testovacího hrotu do povrchu vzorku. V tabulce 17 jsou vyobrazeny mediánové hodnoty tvrdostí Shore A, a jejich příslušné směrodatné odchylky. Data byla zpracována v programu MS Excel.

Podle tabulky 17 a obrázku 15 můžeme vidět, že se vzrůstajícím obsahem pryžového prachu od SM1–PP00 po SM5–PP40 dochází k mírnému nárůstu tvrdosti kaučuků. Lze to přičítat ztužujícímu efektu plniv, které omezují stupeň volnosti kaučukových řetězců způsobující vyšší tvrdost vzorků. [52]

Při porovnání SM1–PP00 tedy kaučukové směsi bez přídavku recyklátů a směsí se zvyšujícím se obsahem kaučukového regenerátu vidíme téměř totožné hodnoty tvrdosti Shore A. Mírný pokles je zřetelný u SM6–PR10. Všechna data jsou uvedeny v tab. 17 a na obr. 15.

Tabulka 17 – Hodnoty tvrdosti Shore A se směrodatnou odchylkou

Směsi	Tvrdost [Sh A]	Směrodatná odchylka
SM1–PP00	51,3	0,2
SM2–PP05	51,9	0,2
SM3–PP10	52,1	0,2
SM4–PP20	52,4	0,4
SM5–PP40	52,5	0,3
SM6–PR10	50,8	0,3
SM7–PR20	51,4	0,3



Obrázek 15 – Graf tvrdostí Shore A jednotlivých směsí

10.2 Tahová zkouška

Tahové zkoušky připravených kaučukových směsí byly provedeny podle normy ČSN ISO 37. Prováděny byly na tahovém přístroji Tensometer T10D od firmy Alpha Technologies. Vzdálenost čelistí extenzometru byla 20 mm a rychlost posuvu čelistí 500 mm/min. Na hydraulickém vysekávacím stroji (Svit n.p. Gottwaldov typ 06102 P1) byly z kaučukových destiček vysekány standartní zkušební tělesa typu S2 pro stanovení tahových zkoušek pryží. Pro vytvoření adekvátní statistiky bylo použito 6 zkušebních těles pro testování jedné směsi.

Všechna data byla zpracována v programu MS Excel a bylo sledováno napětí při přetržení [MPa], prodloužení při přetržení [%] a moduly M50, M100, M300 určující nominální napětí potřebné k dané deformaci vzorku.

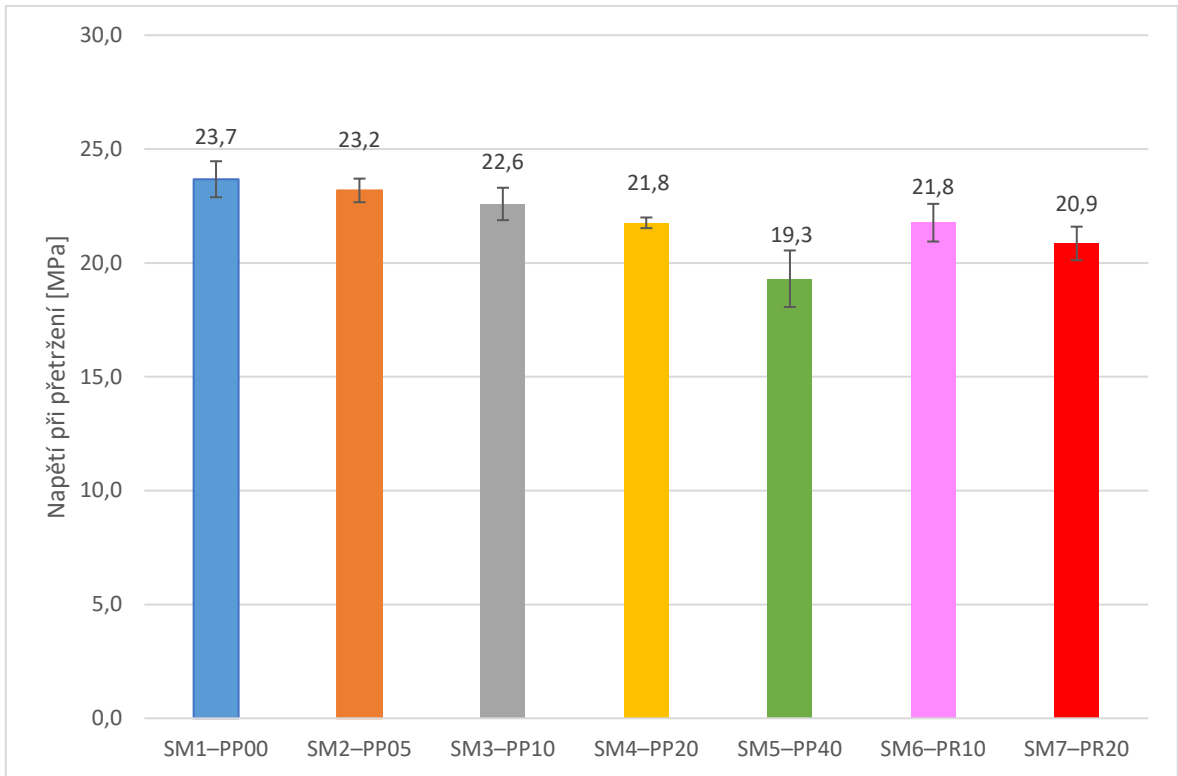
Z tab. 18 a podle obr. 16–17 můžeme vyčíst, že nejvyšších hodnot napětí při přetržení a defacto i prodloužení při přetržení dosahuje SM1-PP00 neboli směs bez obsahu pryžového prachu. Obě sledované hodnoty napětí při přetržení i prodloužení při přetržení postupně klesají až po SM5-PP40 s obsahem 40 dsk pryžového prachu. Pokles hodnot ale není tak razantní, což je překvapivé. Pryžový prach ve směsích může působit jako kontaminant

a koncentrátor napětí. Tím pádem směs není tak elastická a dochází k dřívějšímu přetržení testovacího vzorku při nižším napětí i prodloužení. [53]

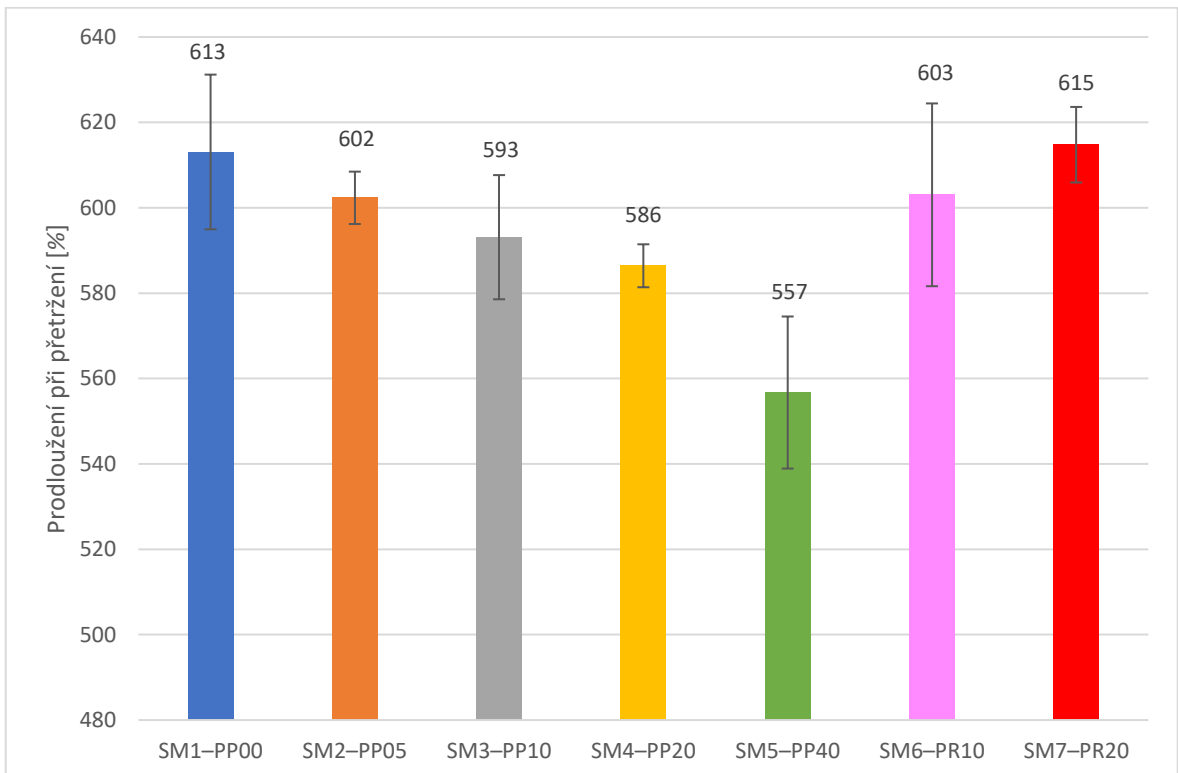
Při porovnání směsí s obsahem pryžového regenerátu a SM1–PP00, můžeme v tabulce 18 a na obr. 16–17 vidět, že napětí při přetržení je u směsí obsahujících regenerát nižší v porovnání se SM1–PP00, a tudíž může platit, že regenerát ve směsích působí jako kontaminant, na kterém se koncentruje napětí, které způsobuje předčasné prasknutí vzorků. Směsi ale vykazují vysoké prodloužení při přetržení srovnatelné se SM1–PP00. Regenerát může tedy směsi změkčovat, což lze poznat z nárůstu prodloužení při přetržení ve srovnání se směsmi obsahujícími pryžový prach.

Tabulka 18 – Napětí při přetržení, prodloužení při přetržení směsí a směrodatné odchytky

Směsi	Napětí při přetržení [MPa]	<i>Směrodatná odchytky</i>	Prodloužení při přetržení [%]	<i>Směrodatná odchytky</i>
SM1–PP00	23,7	0,8	613	18
SM2–PP05	23,2	0,5	602	6
SM3–PP10	22,6	0,7	593	15
SM4–PP20	21,8	0,2	586	5
SM5–PP40	19,3	1,2	557	18
SM6–PR10	21,8	0,8	603	21
SM7–PR20	20,9	0,7	615	9



Obrázek 16 – Napětí při přetržení jednotlivých směsí



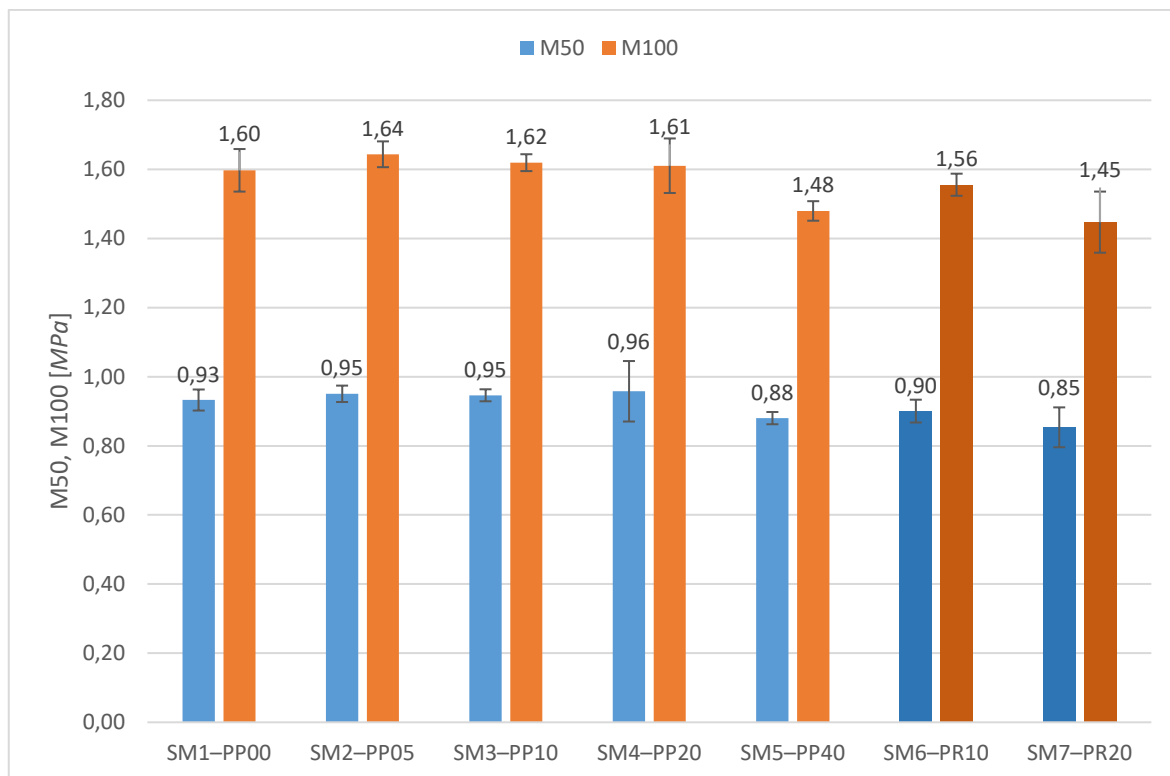
Obrázek 17 – Prodloužení při přetržení jednotlivých směsí

V tab. 19 je souhrn modulů při prodloužení 50, 100 a 300 % a na obrázcích 18 a 19 je jejich grafické porovnání. Z daných dat lze vysledovat, že moduly M50 a M100 pro směsi SM1–PP00 až SM4–PP20 zůstávají téměř konstantní a poté výrazněji klesají u směsi se 40 *ds*k prachu SM5–PP40. Modul M300 se pro směsi s obsahem pryžového prachu do 20 *ds*k zvýšil přibližně o 0,5 *MPa*, a poté mírně klesl na mírně vyšší hodnotu, než má směs bez obsahu recyklátů.

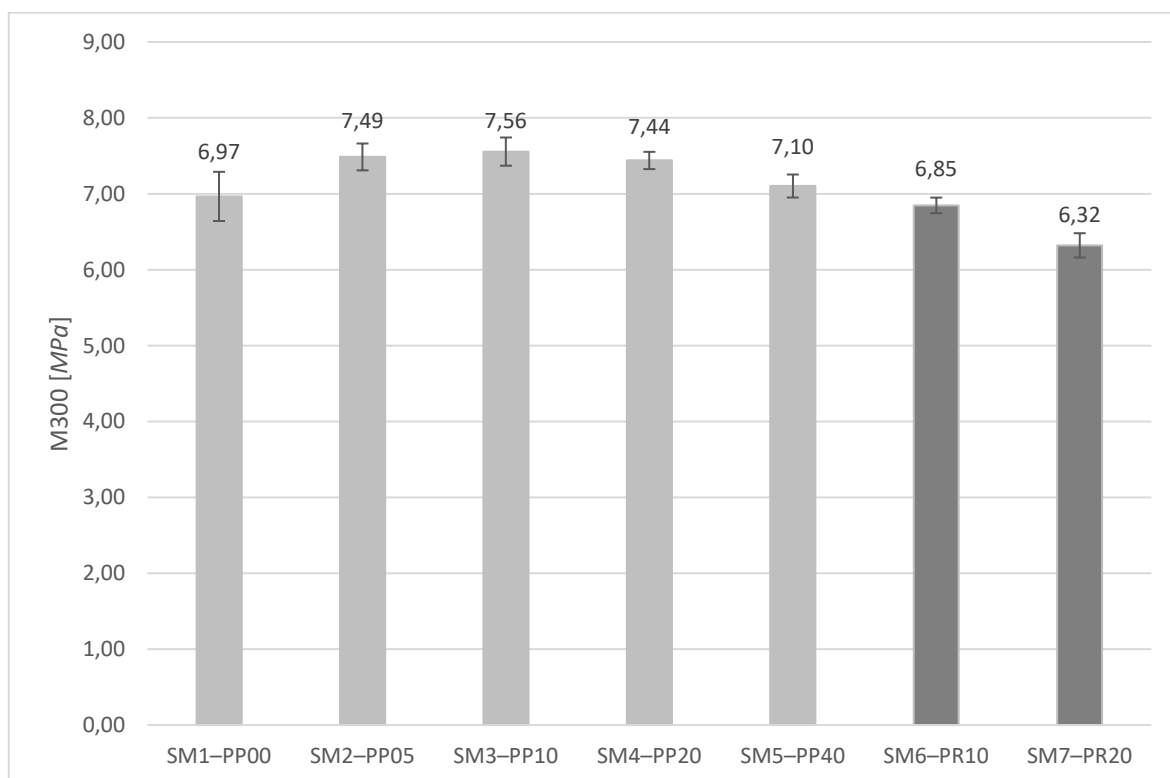
Při porovnání SM1–PP00 a směsí obsahujících pryžový regenerát můžeme v tab. 19 a na obr. 18–19 vidět hodnoty modulů M50, M100, M300, které jsou ve všech případech nižší oproti SM1–PP00.

Tabulka 19 – Moduly M50, M100, M300 a jejich směrodatné odchylky

Směsi	M50 [MPa]	<i>Směrodatná odchylka</i>	M100 [MPa]	<i>Směrodatná odchylka</i>	M300 [MPa]	<i>Směrodatná odchylka</i>
SM1–PP00	0,93	0,03	1,60	0,06	6,97	0,32
SM2–PP05	0,95	0,02	1,64	0,04	7,49	0,18
SM3–PP10	0,95	0,02	1,62	0,02	7,56	0,19
SM4–PP20	0,96	0,09	1,61	0,08	7,44	0,11
SM5–PP40	0,88	0,02	1,48	0,03	7,10	0,15
SM6–PR10	0,90	0,03	1,56	0,03	6,85	0,10
SM7–PR20	0,85	0,06	1,45	0,09	6,32	0,16



Obrázek 18 – Moduly M50 a M100 jednotlivých směsí



Obrázek 19 – Modul M300 jednotlivých směsí

10.3 Zkoušky strukturní pevnosti

Zkoušky strukturní pevnosti připravených kaučukových směsí byly provedeny podle normy ČSN ISO 6133. Prováděny byly na přístroji Tensometer T10D od firmy Alpha Technologies. Na hydraulickém vysekávacím stroji (Svit n.p. Gottwaldov typ 06102 P1) byly z kaučukových destiček vyseknuty zkušební tělesa typu Trousers, Angle a Crescent pro stanovení strukturní pevnosti pryží. Byly testovány 3 zkušební tělesa pro testování jedné směsi. Rychlost posuvu čelistí při testování vzorků Trousers byla 100 mm/min . Rychlost posuvu čelistí při testování vzorků Angle byla 500 mm/min a vzdálenost čelistí byla 55 mm . Rychlost posuvu čelistí při testování vzorků Crescent byla 500 mm/min a vzdálenost čelistí byla 75 mm .

Všechna data byla zpracována v programu MS Excel a zkouška zaznamenává nejvyšší sílu potřebnou k přetržení zkušebního tělesa. Ze síly se určuje strukturní pevnost (T_s) [N/mm], což je podíl síly nutné k přetržení vzorků a tloušťky zkušebního tělesa [mm].

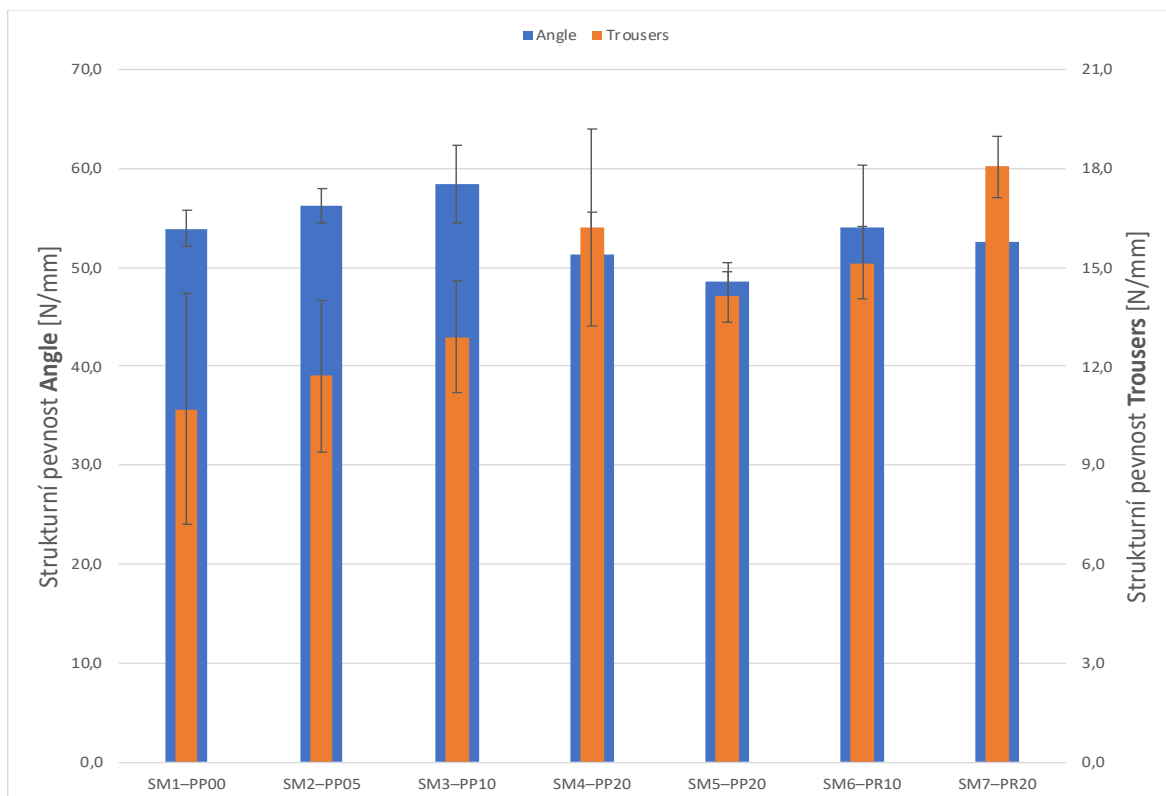
Z tab. 20 a z obr. 20 můžeme vyčíst, že strukturní pevnost vzorků Trousers roste od SM1–PP00 po SM4–PP20 a poté u SM5–PP40 dochází k mírnému poklesu. Čistá SM1–PP00 bez obsahu pryžového prachu má ze všech směsí nejnižší hodnoty strukturní pevnosti Trousers. U vzorků Angle dochází od SM1–PP00 po SM3–PP10 k nárůstu strukturní pevnosti, ale od SM4–PP20 po SM5–PP40 naopak k poklesu hodnoty. Při této metodě měření lze poznat, že čistá SM1–PP00 si při testech strukturní pevnosti Angle vedla dobře a dosahuje o cca 5 N/mm vyšší hodnoty strukturní pevnosti v porovnání se SM5–PP40 se 40 dsk pryžového prachu. Strukturní pevnost u vzorků Crescent, kterou lze vidět v tabulce 20 a na obrázku 21 je poté velmi nepředvídatelná a od SM1–PP00 po SM3–PP10 dochází k poklesu strukturní pevnosti, dále u SM4–PP20 dochází k nárůstu hodnoty, ale naopak u SM5–PP40 hodnota strukturní pevnosti opět klesá. Ze všech směsí jak se zvyšujícím se obsahem pryžového prachu, tak recyklátu dosahuje hodnota strukturní pevnosti Crescent nejvyšší hodnoty u SM1–PP00 s nulovým obsahem recyklátů.

Jestliže porovnáme hodnoty strukturní pevnosti SM1–PP00 bez obsahu recyklátů a SM6–PR10 a SM7–PR20 se vzrůstajícím obsahem pryžového regenerátu, tak výsledky můžeme pozorovat v tab. 20 a na obr. 20–21. Lze vidět, že strukturní pevnost Trousers je výrazně vyšší u směsí s obsahem regenerátu, s tím, že navíc při vyšším obsahu regenerátu u SM7–PR20 je rozdíl ještě zřetelnější v porovnání se SM1–PP00. Strukturní pevnost Angle při porovnání SM1–PP00 a směsí s obsahem regenerátu je poté velmi podobná a hodnota

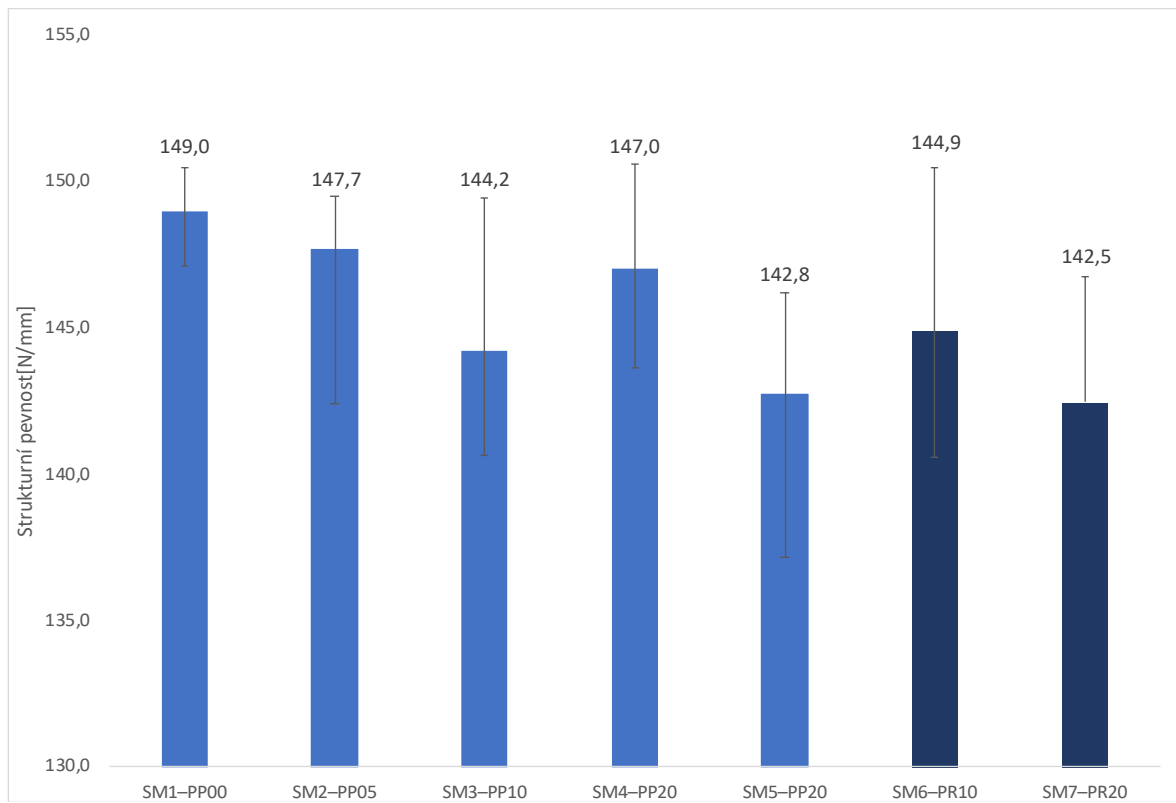
se liší jen v řádu jednotek. A nakonec strukturní pevnost vzorků Crescent klesá, při porovnání SM1–PP00 a vzorků SM6–PR10 a SM7–PR20 kdy navíc při vyšším obsahu regenerátu, tedy 20 *dsk* je pokles strukturní pevnosti oproti SM1–PP00 ještě výraznější.

Tabulka 20 – Strukturní pevnost testovacích vzorků Trousers, Angle, Crescent a jejich směrodatné odchylky

Směsi	Strukturní pevnost Trousers [N/mm]	Strukturní pevnost Angle [N/mm]	Strukturní pevnost Crescent [N/mm]
SM1–PP00	10,7 ± 3,5	53,9 ± 1,8	149,0 ± 1,5
SM2–PP05	11,7 ± 2,3	56,2 ± 1,8	147,7 ± 1,8
SM3–PP10	12,9 ± 1,7	58,4 ± 3,9	144,2 ± 5,2
SM4–PP20	16,2 ± 3,0	51,3 ± 4,3	147,0 ± 3,5
SM5–PP40	14,1 ± 0,8	48,6 ± 1,9	142,8 ± 3,4
SM6–PR10	15,1 ± 1,1	54,1 ± 6,2	144,9 ± 5,6
SM7–PR20	18,1 ± 0,9	52,6 ± 3,3	142,5 ± 4,3



Obrázek 20 – Strukturní pevnost vzorků Trousers a Angle u SM1–PP00 – SM7–PR20



Obrázek 21 – Strukturální pevnost vzorků Crescent u SM1-PP00 – SM7-PR20

11 DYNAMICKÉ TESTY

Dynamické testy sloužily ke stanovení vývoje tepla v kaučukových směsích a ke stanovení počtu cyklů, které materiály vydrží při cyklickém namáhání v tahu. Byly to testy HBU neboli Heat build up a FTF – Fatigue to failure. Všechny testy probíhaly za laboratorní teploty a podle stanovených norem.

11.1 Heat build up (HBU)

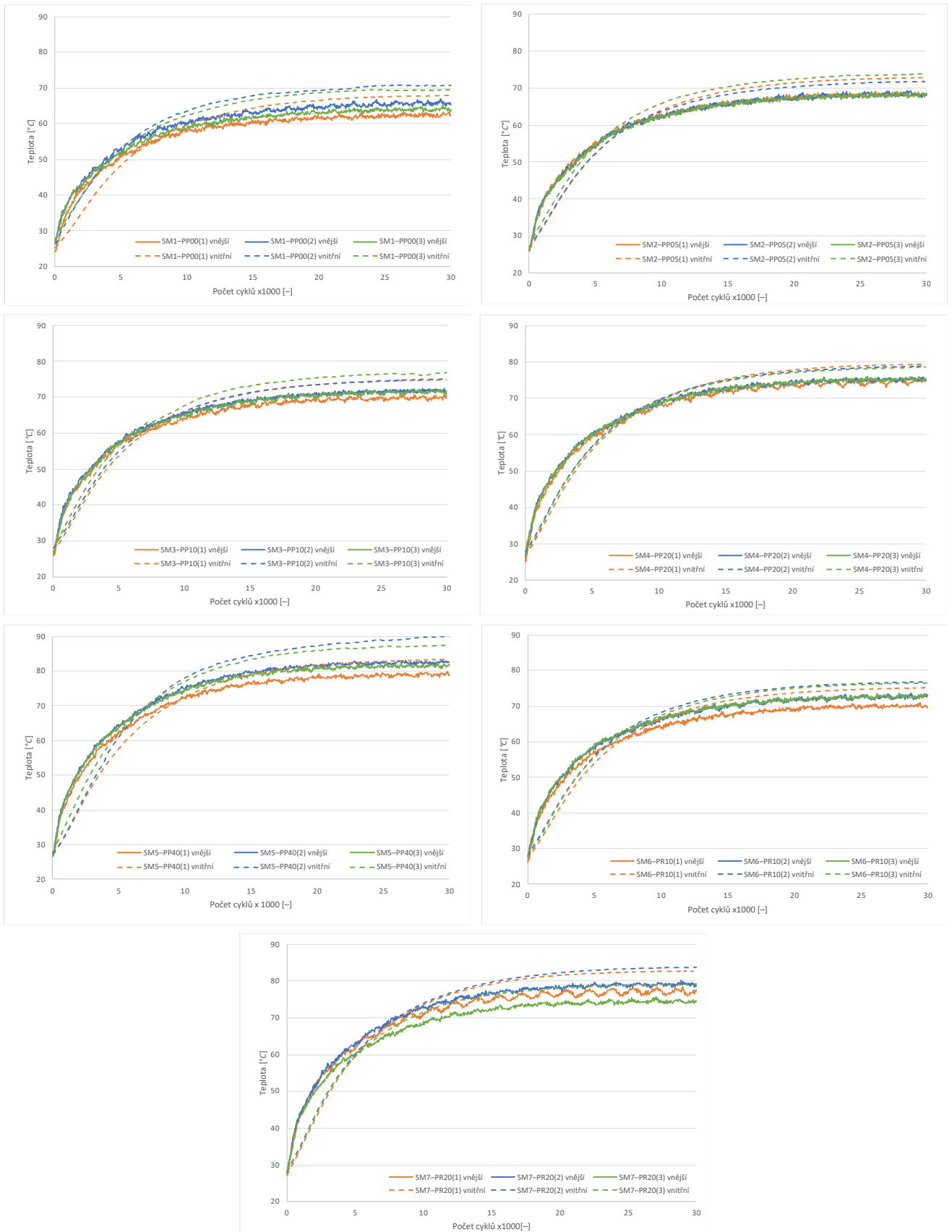
Pro měření vývoje tepla disipací pomocí tepelného čidla neboli při použití metody Heat Build up byl použit přístroj HBuA™ (Coesfeld GmbH & Co. KG., Německo). Válcový vzorek byl upevněn do čelistí přístroje, do dutiny bylo vloženo tepelné čidlo, a byl nastaven úhel ohybu vzorku na 50°. Rychlost rotace čelistí byla 1200 *ot/min* a počet cyklů rotace byl stanoven na 30 000 cyklů. To odpovídá době měření jednoho cyklu 25 *min*. Čas měření byl zahájen po ustálení rychlosti otáčení čelistí přístroje. Pro vytvoření adekvátní statistiky byly použity 3 zkušební tělesa pro testování jedné směsi u metody měření pomocí tepelného čidla.

Všechna data byla zpracována v programu MS Excel a zkouška spočívá v měření vývoje tepla [°C] v průběhu cyklického otáčení vzorků.

11.1.1 Testy vývoje tepla měřené tepelným čidlem

Na obr. 22 můžeme pozorovat 7 grafů s řadou křivek závislosti vývoje teploty na počtu cyklů rotace testovacích vzorků. Křivky zobrazují jak vývoj teploty uvnitř vzorku, tak vývoj teploty na povrchu měřených vzorků. Z jednotlivých křivek je patrné, že určité vzorky mají všechny 3 měření ve velmi úzkém rozpětí teplot, a jiné mají jistou teplotní odchylku, která ale není nijak výrazná. Na všech křivkách u všech směsí i u měření vývoje tepla uvnitř i vně vzorků je patrné, že při narůstajícím počtu cyklů rotace vzorků dochází k nárůstu teploty. V obou případech, při měření jak vnitřní, tak vnější teploty vzorků je viditelné, že v první fázi dochází k výraznému nárůstu teploty, kdy tento nárůst se postupně snižuje a v rozmezí 25–30 tisíc cyklů rotace vzorků je už teplota téměř stabilní, mění se jen minimálně a vzniká jakési plató.

Vývoj tepla na povrchu vzorků není zcela hladký a jsou viditelné jisté teplotní fluktuace, kdy teplota kolísá nahoru a dolů. To může být způsobeno nižší teplotou okolního vzduchu, který vzorek neustále ochlazuje.



Obrázek 22 – Závislost vývoje vnitřní a vnější teploty na počtu cyklů rotace metodou HBU u SM1-PP00 až SM7-PR20

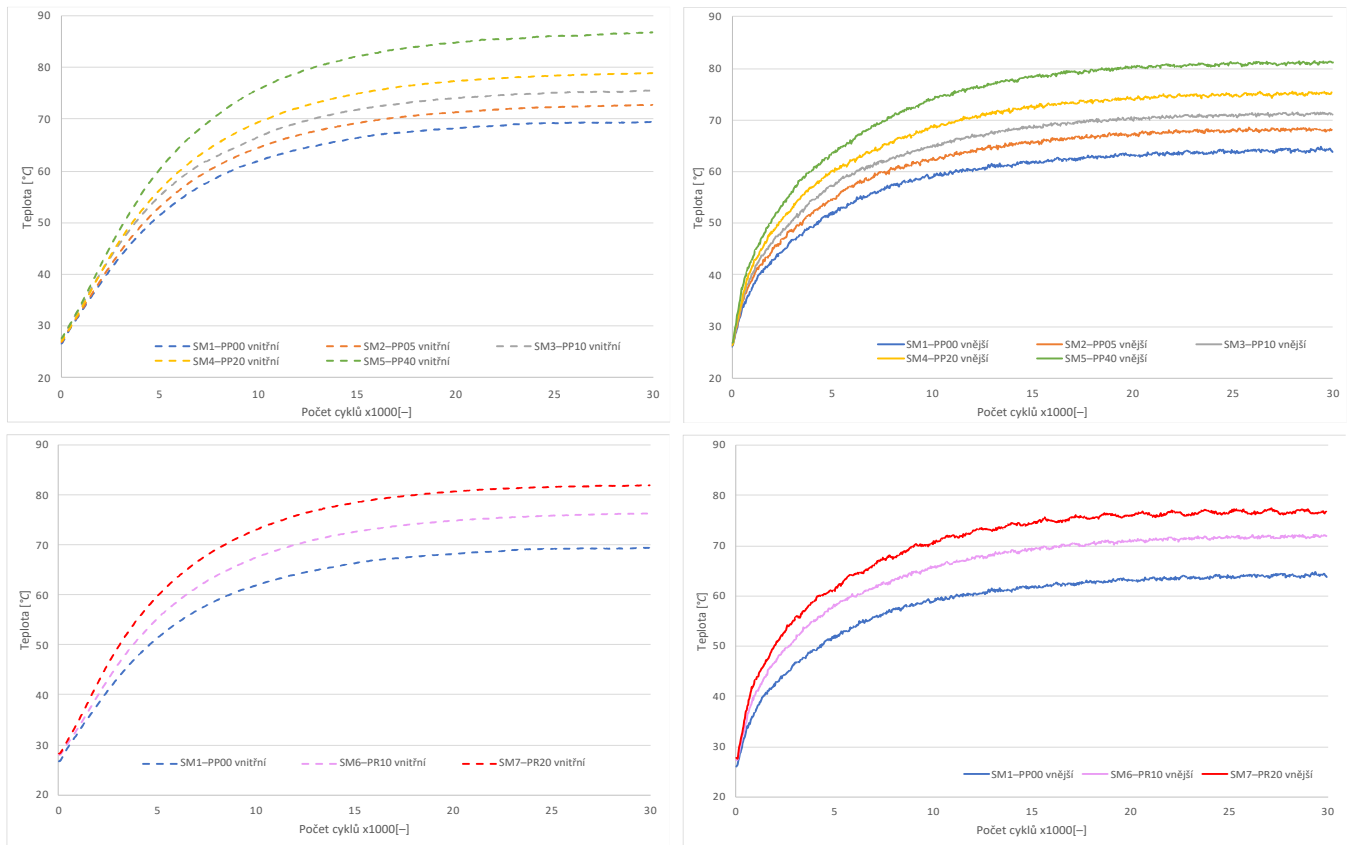
Na obr. 23 lze vidět souhrnné grafy sestaveny z průměrných hodnot vnějších teplot na povrchu vzorku a vnitřních teplot v jednotlivých bodech měření. Průměrné hodnoty vnitřních a vnějších teplot jsou určeny ze 3 měřených vzorků každé směsi (viz. obr. 22). Maximální naměřené hodnoty teplot jsou vypsány v tab. 21. Nejvyšší nárůst teploty je pozorovatelný u vzorku SM5–PP40 se 40 *ds*k pryžového prachu, a to jak u vnější, tak vnitřní teploty. Naopak nejnižší nárůst teplot je viditelný u SM1–PP00, který neobsahuje žádný pryžový prach či recyklát. Maximální hodnoty vnější teploty naměřené v průběhu měření rostly od SM1–PP00 po SM5–PP40 od 65,2–81,7 °C a vnitřní teploty od 69,4–86,9 °C. V porovnání SM1–PP00 a SM5–PP40 je zřetelné, že nárůst teploty u SM5–PP40 je v prvních 5 000 cyklech strmější než u SM1–PP00, a to jak u vnějšího, tak u vnitřního vývoje tepla.

Tento vyšší vývin tepla ve směsích se vzrůstajícím obsahem pryžového prachu oproti čisté směsi můžeme přičítat ke snížení pohyblivosti řetězců kaučuku vlivem vysokého obsahu pryžového prachu, kdy poté dochází k vysokému tření na rozhraní kaučukový prach–NR kaučukové řetězce. Takže platí, že s vyšším obsahem pryžového prachu je ve směsích větší množství třecích míst, které mohou kaučukovou směs zahřívat na vyšší teploty.

Na obr. 23 je srovnání vývoje vnější teploty na povrchu vzorků a vnitřní teploty v průběhu cyklického namáhání u SM1–PP00, SM6–PR10 a SM7–PR20. Směsi s obsahem regenerátu mají strmější nárůst teploty, a navíc maximální naměřená vnější i vnitřní teplota v průběhu měření je u směsi s obsahem regenerátů vyšší. Maximální vnější teplota u SM6–PR10 byla 72,7 °C a u SM7–PR20 dokonce 78,0 °C. To je v porovnání se SM1–PP00 nárůst o cca 13 °C. Maximální vnitřní teplota u SM6–PR10 byla 76,3 °C a u SM7–PR20 dokonce 81,9 °C.

Tento nárůst teplot lze přičíst tomu, že regenerát na základě toho, jak byl zpracován obsahuje malé množství volné síry, která napomáhá ke zvýšení hustoty sítě, čímž se snižuje pohyblivost řetězců, které mají nižší stupeň volnosti, dochází poté k vysokému třením na rozhraní regenerát–panenský zesíťovaný kaučuk. Výsledkem je intenzivnější zahřívání vzorků se vzrůstajícím obsahem pryžového regenerátu.

A navíc výraznější nárůst vnitřní teploty ve vzorcích oproti nárůstu vnější teploty je způsoben kumulací tepla uvnitř testovacích vzorků. Ke kumulaci tepla uvnitř pryže dochází z důvodu velmi nízké hodnoty součinitele tepelné vodivosti ($\lambda = 0,14 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) [70] pro NR kaučuk. Navíc NR kaučuk má i vysokou hodnotu měrné tepelné kapacity ($c_p = 1,55 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}$) [70] čímž dokáže ve své vnitřní struktuře výrazně uchovávat teplo.



Obrázek 23 – Průměrné hodnoty závislosti vývoje vnitřní teploty (vlevo) a vnější teploty (vpravo) na počtu cyklů rotace metodou HBU u SM1–PP00 až SM7–PR20

Tabulka 21 Průměrná nejvyšší vnější a vnitřní naměřená teplota u jednotlivých směsí

Směsi	Teplota vnější [°C]	Směrodatná odchylka	Teplota vnitřní [°C]	Směrodatná odchylka
SM1–PP00	65,2	1,7	69,4	1,5
SM2–PP05	69,1	0,1	72,8	1,0
SM3–PP10	71,8	1,0	75,6	1,1
SM4–PP20	75,9	0,2	79,0	0,5
SM5–PP40	81,7	1,6	86,9	3,4
SM6–PR10	72,7	1,5	76,3	0,9
SM7–PR20	78,0	2,4	81,9	2,5

11.1.2 Směrnice průběhu růstu teploty a regrese naměřených dat

Jak již bylo nastíněno, v první fázi vývoje vnitřní a vnější teploty dochází k nejvyššímu teplotnímu přírůstku v průběhu malého množství cyklické rotace vzorků. První fáze vývoje vnitřní a vnější teploty vykazuje nejvyšší kinetiku růstu a je defacto lineární. Byla tedy použita metoda nejmenších čtverců, tedy lineární regrese s počátkem v nule pro popis teplotního přírůstku teploty v první fázi vývoje teploty.

Na obr. 24 a 25 jsou viditelné křivky bez regresní přímky pro zpřehlednění obrázku. U jednotlivých křivek byla určena směrnice růstu v lineární oblasti. Veškerá data byla zpracována v programu MS Excel.

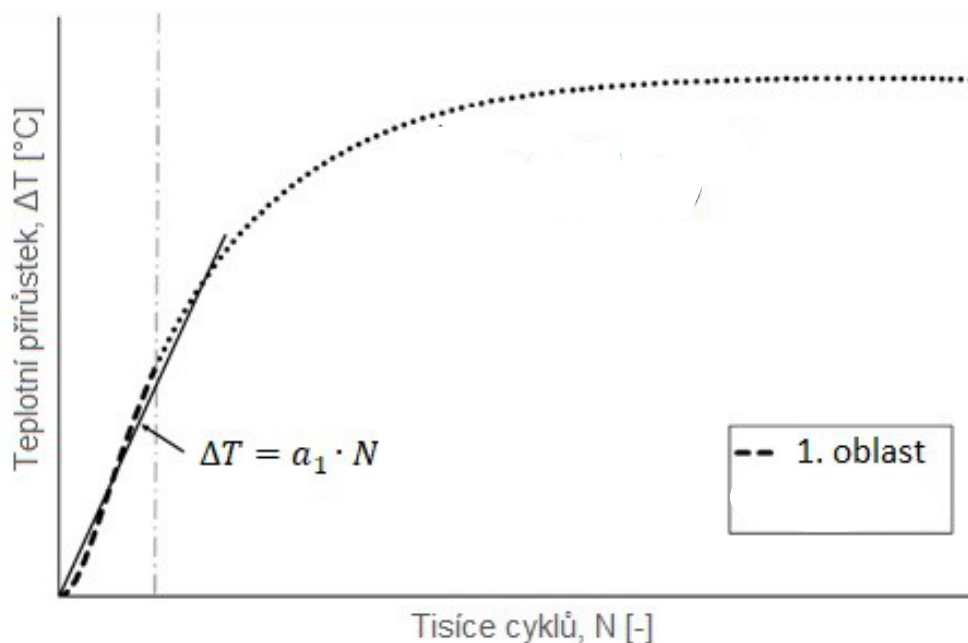
Regresní rovnice popisující lineární přírůstek vnější a vnitřní teploty je ve tvaru:

$$\Delta T = a_1 \cdot N$$

ΔT ... Teplotní přírůstek [$^{\circ}\text{C}$]

a_1 ... Koeficient růstu teploty [-]

N ... Počet cyklů v tisících [-]

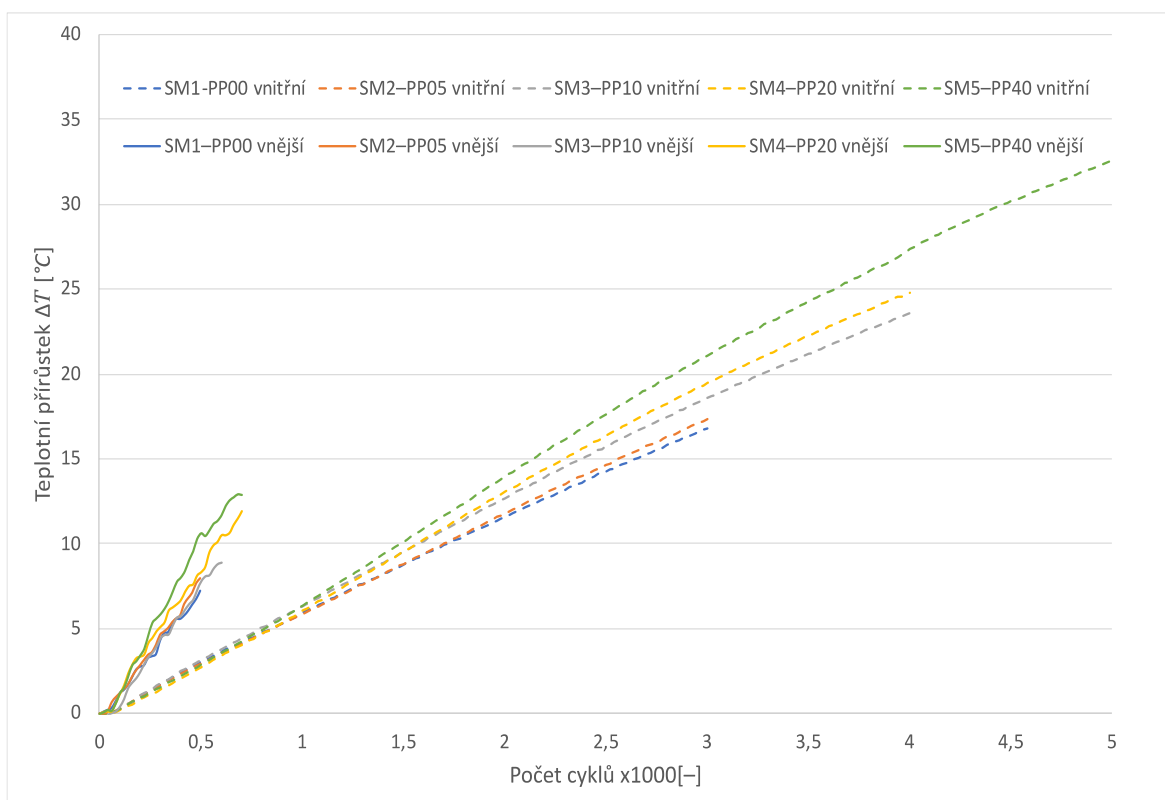


Obrázek 24 – Grafické znázornění regrese výsledků [71]

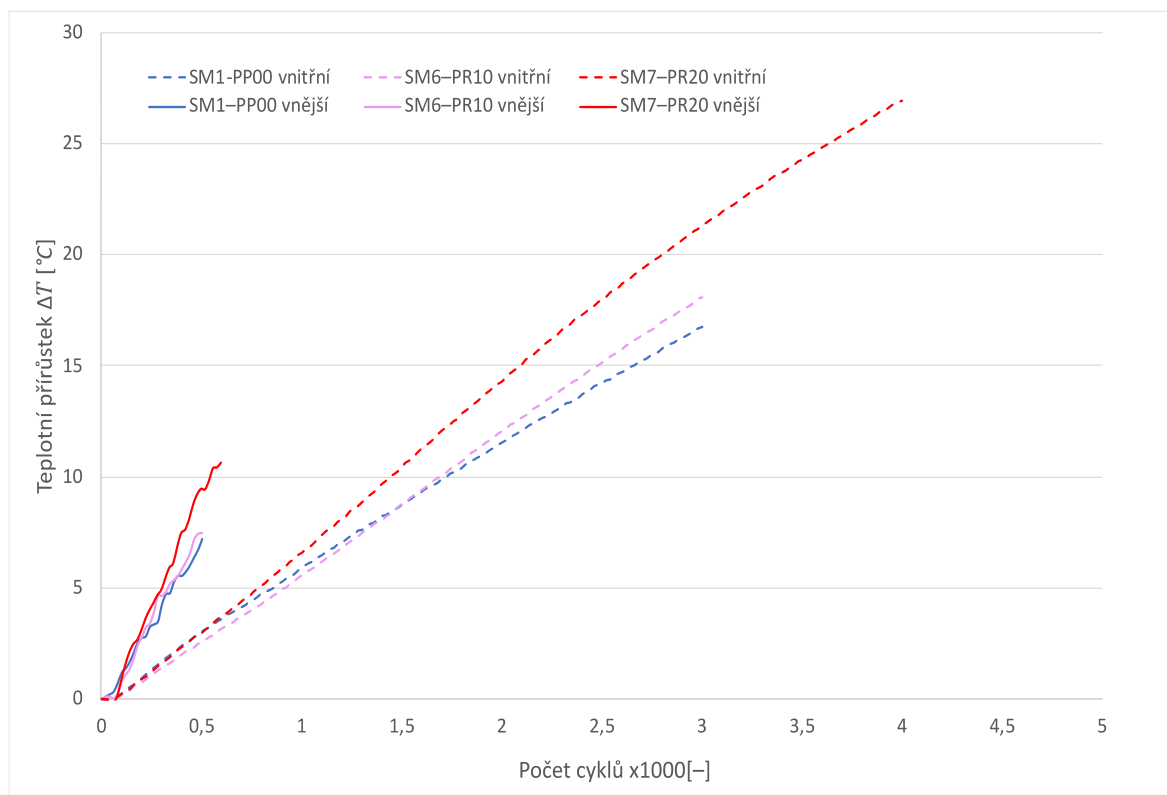
Na obr. 25 můžeme pozorovat detailní křivky první fáze vývoje vnitřní a vnější teploty u směsí SM1–PP00 až SM5–PP40. Jak z obr. 25 tak z tab. 22 můžeme vyčíst, že výraznějšího nárůstu teploty dosahují křivky s vnějším vývojem teploty. Mají vyšší hodnotu koeficientu a_1 a tudíž i větší směrnici růstu. Navíc, jak lze pozorovat, směrnice růstu se navíc zvyšuje od SM1–PP00 po SM5–PP40, kdy u této směsi je hodnota koeficientu a_1 výrazně vyšší v porovnání se SM1–P00 bez obsahu pryžového prachu.

Na obr. 26 lze pozorovat rovněž detailní křivky v první fázi vývoje vnitřní a vnější teploty pro SM1–PP00, SM6–PR10 a SM7–PR20. Jak v případě směsí se vzrůstajícím obsahem pryžového prachu, tak i u směsí se vzrůstajícím obsahem pryžového recyklátu, mají SM6–PR10 i SM7–PR20 vyšší hodnotu koeficientu a_1 v porovnání se SM1–PP00.

Tento vyšší teplotní přírůstek u směsí s obsahem pryžového prachu i pryžového regenerátu v porovnání se SM1–PP0 bez obsahu recyklátů můžeme přičíst právě obsahu recyklátů, které svou přítomností v kaučukové směsi způsobují vysoké tření na rozhraní kaučukový recyklát–panenský kaučuk s vysokým teplotním přírůstkem.



Obrázek 25 – První fáze vnějšího a vnitřního teplotního přírůstu u SM1–PP00 až SM5–PP40



Obrázek 26 – První fáze vnějšího a vnitřního teplotního přírůstku u SM1–PP00, SM6–PR10 a SM7–PR20

Tabulka 22 – Koeficienty a_1 pro vnitřní a vnější vývoj teploty

Směsi	Teplotní přírůstek [°C]	Koeficient a_1	Teplotní přírůstek [°C]	Koeficient a_1
SM1–PP00	Vnitřní	5,649	Vnější	14,784
SM2–PP05		5,883		16,302
SM3–PP10		6,041		16,602
SM4–PP20		6,489		17,615
SM5–PP40		6,840		20,574
SM6–PR10		6,255		16,582
SM7–PR20		7,075		19,915

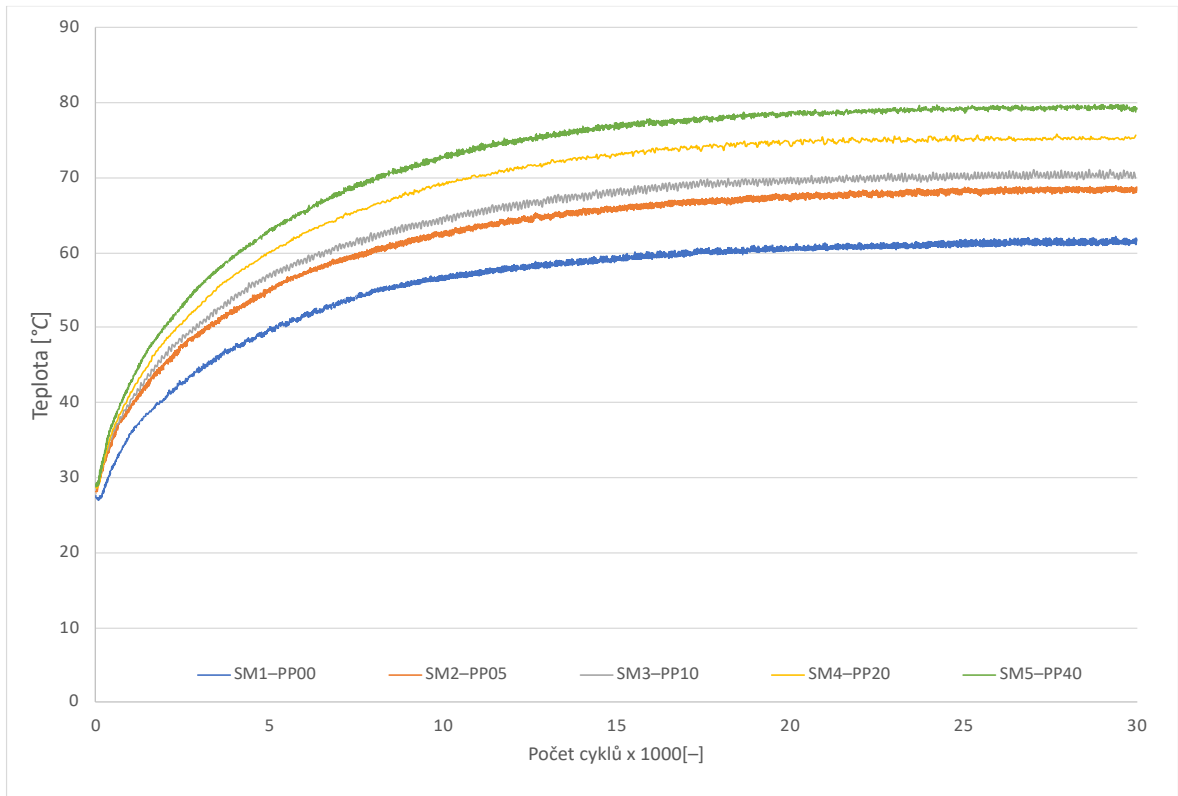
11.1.3 Testy vnějšího vývoje tepla měřené termokamerou

V druhé části testů byl proveden test s termokamerou. Použita byla fotonová termokamera s chlazeným detektorem InfraTec ImageIR 9400 (InfraTec, Německo). Snímací frekvence zařízení byla 60 Hz s pořízením 3 snímků/otáčku. Integroční čas 100 μ s. Termokamera byla umístěna na stativu před přístrojem HBuA™ (Coesfeld GmbH & Co. KG., Německo). Cílem bylo snímat a zmapovat povrch testovacího vzorku v místě ohybu, kdy termokamera sledovala vývoj tepla na celém povrchu vzorku. U každé směsi bylo provedeno 1 měření a nebyla tudíž určena směrodatná odchylka jednotlivých měření. Pro měření s použitím termokamery byly nastaveny stejné parametry u přístroje HBU viz. kapitola 11.1 Heat build up (HBU).

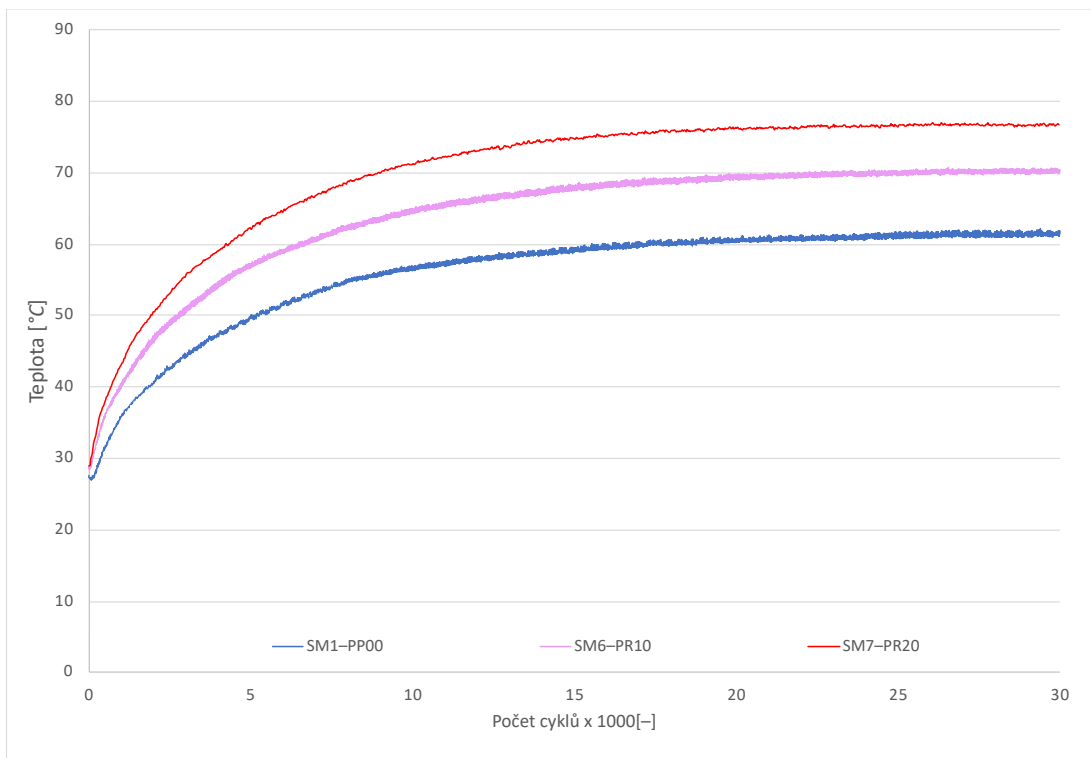
Vývoj vnější teploty na povrchu vzorků měřené pomocí termokamery můžeme pozorovat na obr. 27 a 28. Můžeme vidět, že dochází k nárůstu teploty na povrchu měřených vzorků v průběhu cyklické rotace vzorků. Tento nárůst sleduje stejný trend jako v případě vývoje teploty u měření s pomocí tepelného čidla (viz. kapitola 11.1.1 Testy vývoje tepla měřené tepelným čidlem). Od SM1–PP00 po SM5–PP40 se postupně zvyšuje maximální naměřená teplota od 62,2–79,8 °C. Průběh vývoje vnější teploty u SM3–PP10 a SM6–PR10 jsou velmi podobné, a i maximální dosažené teploty jsou podobné. Nejvyšší dosažená teplota je opět viditelná u SM5–PP40, se 40 *ds*k pryžového prachu.

Jestliže porovnáme vývoj povrchové teploty u SM1–PP00 a směsí s obsahem regenerátu, tak směsi SM6–PR10 a SM7–PR20 se výrazněji povrchově zahřívají, a navíc směs s vyšším obsahem regenerátu, tedy SM7–PR20 dosahuje ještě vyšší teploty (77,0 °C) v porovnání se SM1–PP00 (62,2 °C). Hodnoty všech maximálních naměřených teplot v průběhu měření lze nahlédnout v tab. 23.

K takto razantnímu nárůstu teploty by rovněž mohlo docházet z důvodu vysokého tření na rozhraní částic pryžového prachu a kaučukových řetězců. Tím pádem se vzrůstajícím obsahem recyklátů dochází k vyššímu tření a intenzivnějšímu zahřívání testovacích vzorků.



Obrázek 27 – Závislost vývoje vnější teploty na počtu cyklů rotace metodou HBU u SM1-PP00 až SM5-PP40



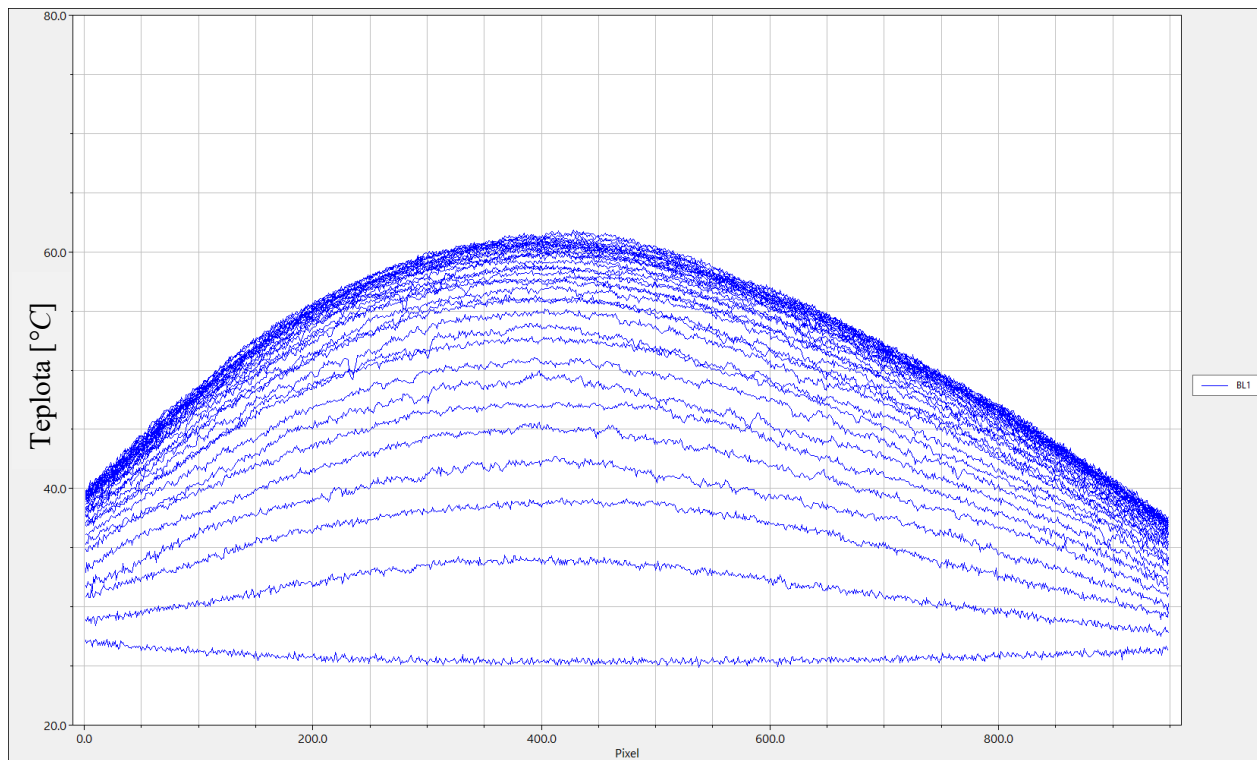
Obrázek 28 – Závislost vývoje vnější teploty na počtu cyklů rotace metodou HBU u SM1-PP00, SM6-PR10 a SM7-PR20

Tabulka 23 – Nejvyšší teplota na povrchu vzorků naměřená termokamerou

Směsi	Teplota [°C]
SM1–PP00	62,2
SM2–PP05	69,0
SM3–PP10	71,1
SM4–PP20	75,8
SM5–PP40	79,8
SM6–PR10	70,7
SM7–PR20	77,0

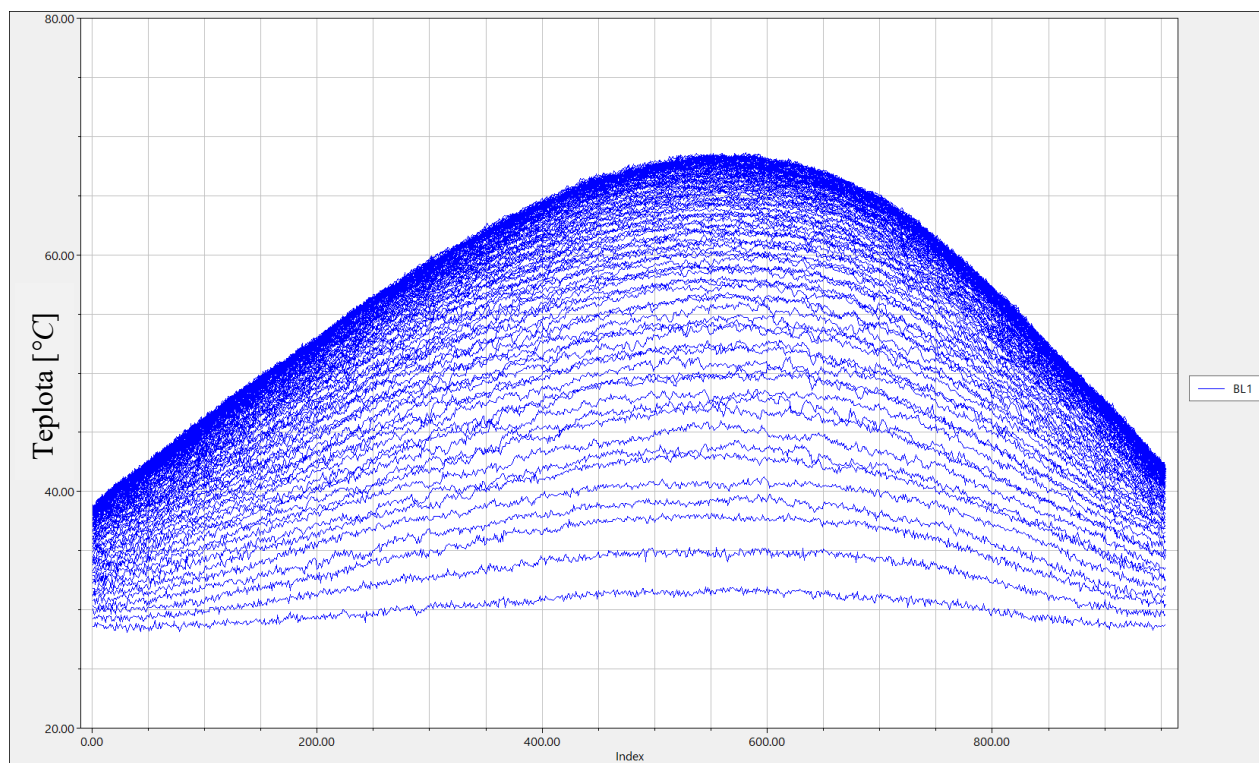
Výsledky z měření termokamerou byly zpracovány v programu IRBIS 3 (InfraTec, Německo). Pro vyhodnocení dat byl použit tzv. stroboskopický efekt a snímky byly proloženy Béziérovou křivkou. Jde o pomyslný průmět osy měřeného vzorku na jeho povrch. Z výsledných křivek byla určena teplota na každém pixelu její délky po celý čas měření.

Na obr. 29–34 jsou pozorovatelné Baziérovky vývoje povrchové teploty v průběhu celého měření a po celé délce testovacího vzorku. Na obrázcích lze vidět, že u různých směsí je různé rozložení teplot po délce testovacího vzorku. Rovněž jsou na obrázcích zřetelná dosažená teplotní maxima ležící v místě nejvyššího namáhání vzorku, který byl v průběhu měření ohnut pod úhlem 50°. Dostupná teplotní maxima lze vidět i v tab. 23 (viz výše). K nejvyšší akumulaci tepla ale nedochází přesně ve střední poloze, kdy by se teplotní maximum očekávalo. Mohlo by to být způsobeno postupem měření, při kterém je vzorek upevněn do první a druhé čelisti a poté nastává ohyb vzorku. Ohybem mohlo dojít k vyosení testovacího vzorku, a proto nejvyšší naměřená teplota není naměřena přesně ve středu. Mohlo by jít i o chybu konstrukce zařízení HBU, které ohýbá testovací vzorek ne zcela ve středu a mohlo by docházet k nesymetrickému ohybu válečkového testovacího vzorku.



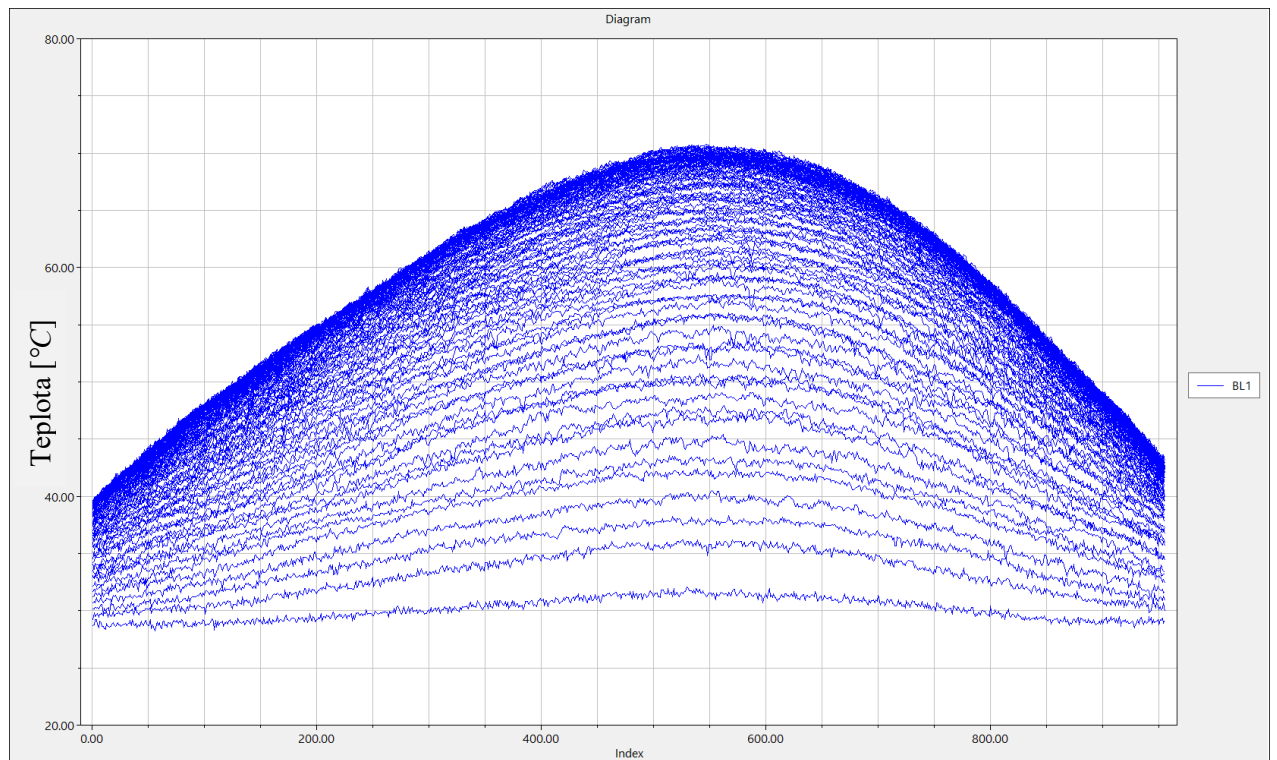
Délka Beziérovky křivky [*pixel*]

Obrázek 29 – Beziérovka křivka průběhu teploty u SM1–PP00



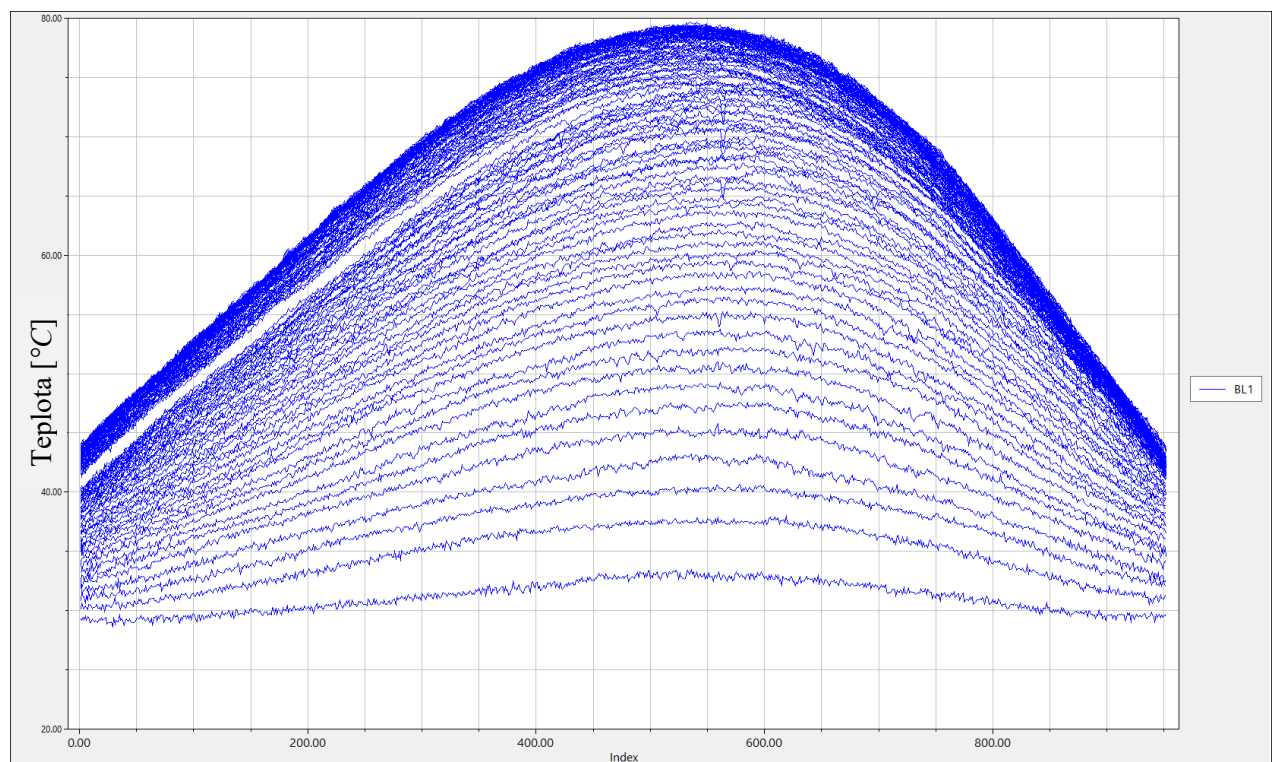
Délka Beziérovky křivky [*pixel*]

Obrázek 30 – Beziérovka křivka průběhu teploty u SM2–PP05



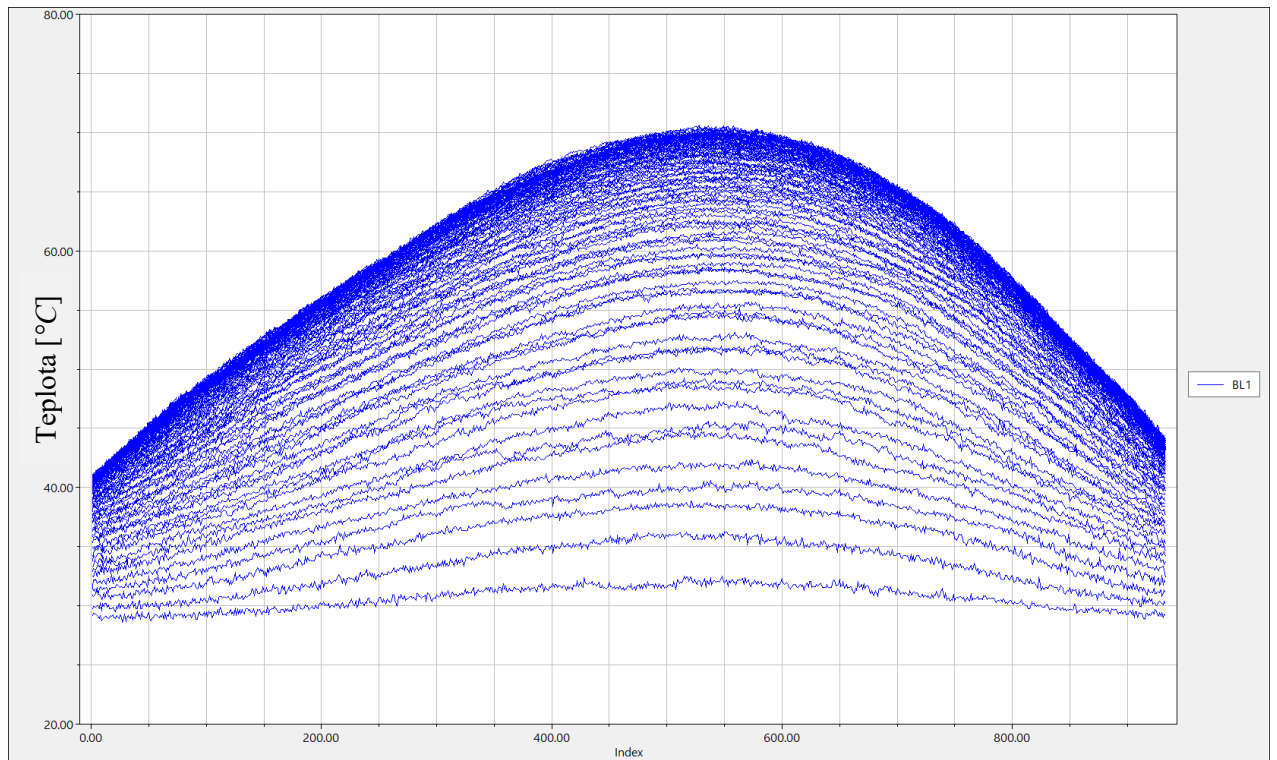
Délka Beziérovky křivky [pixel]

Obrázek 31 – Beziérovka křivka průběhu teploty u SM3–PP10



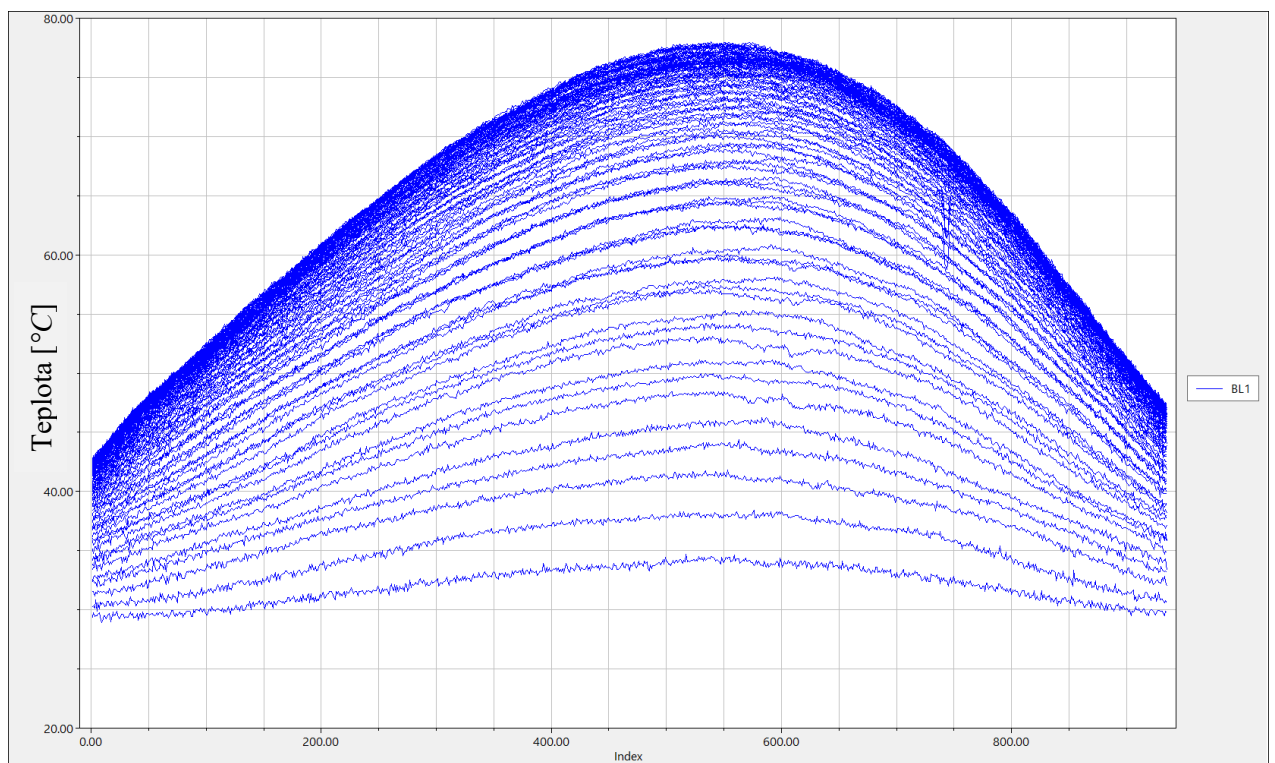
Délka Beziérovky křivky [pixel]

Obrázek 32 – Beziérovka křivka průběhu teploty u SM5–PP40



Délka Beziérovky křivky [pixel]

Obrázek 33 – Beziérovka křivka průběhu teploty u SM6-PR10



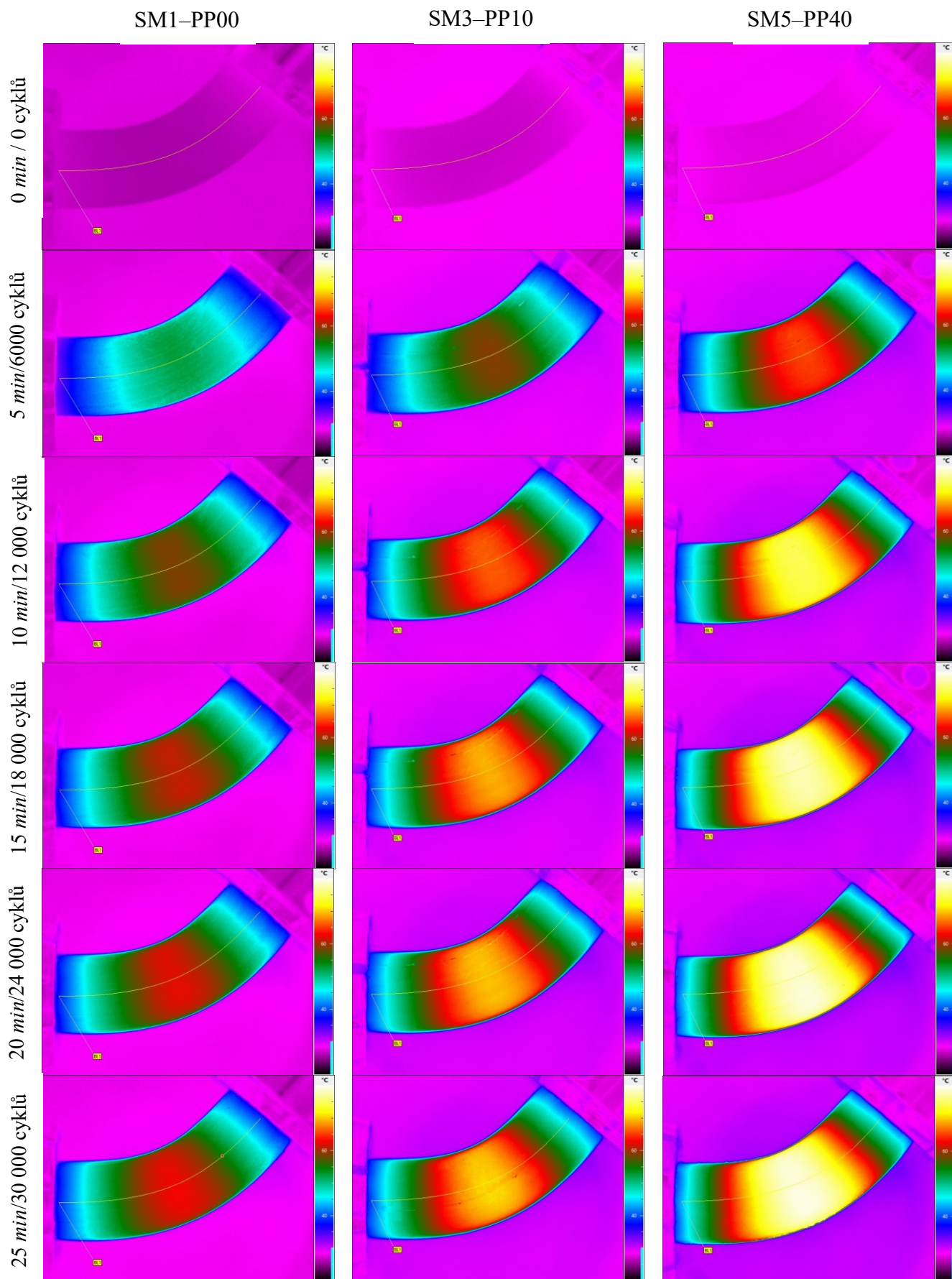
Délka Beziérovky křivky [pixel]

Obrázek 34 – Beziérovka křivka průběhu teploty u SM7-PR20

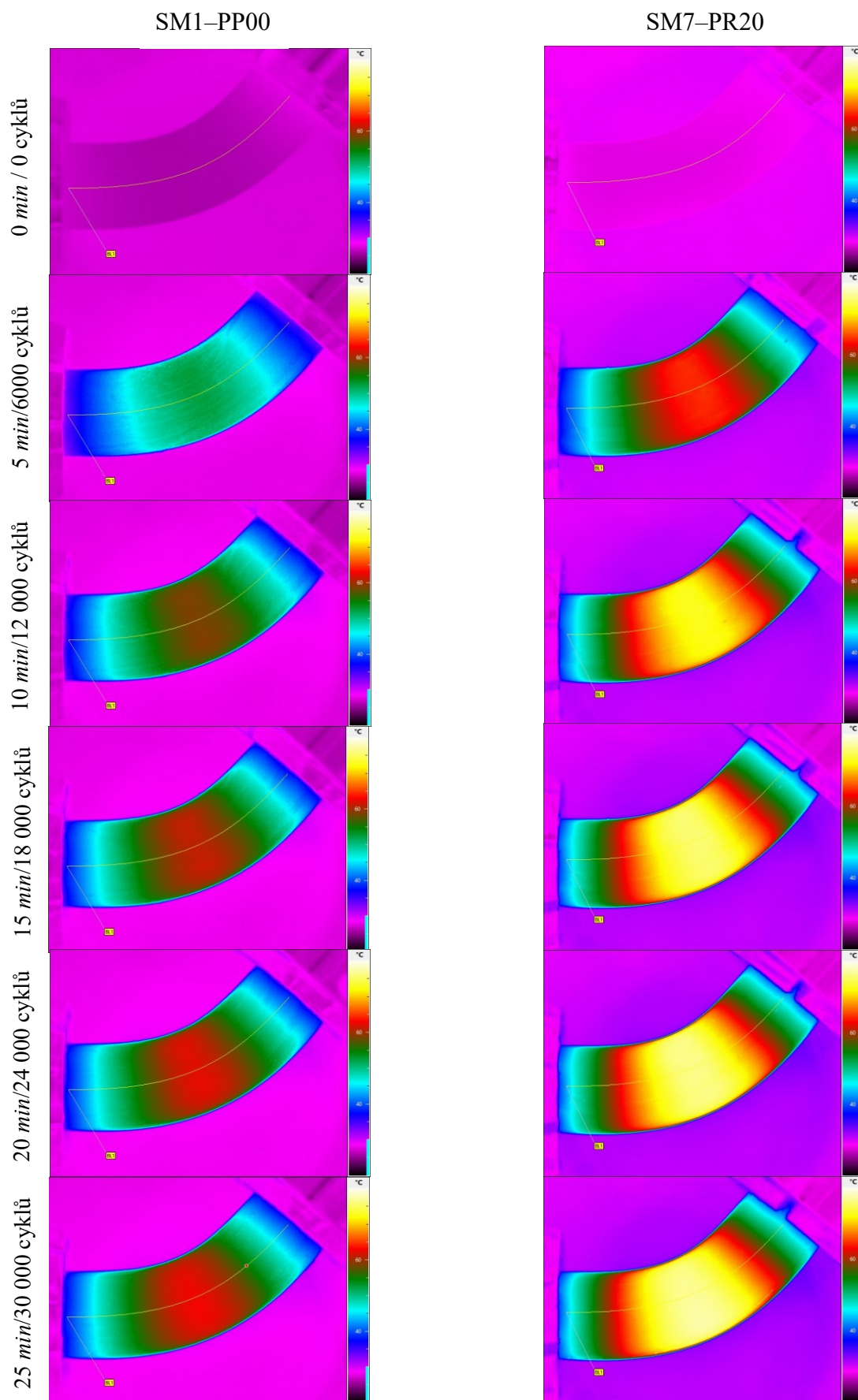
Na obr. 35 a 36 lze pozorovat porovnání vývoje teploty v průběhu cyklické rotace vzorků. Jde o 6 snímků jedné kaučukové směsi pořízených v průběhu měření testů (0, 5, 10, 15, 20, 25 *min*), kdy časy odpovídají dané hodnotě cyklické rotace vzorků (0, 6000, 12 000, 18 000, 24 000, 30 000 cyklů rotace). Pro porovnání byly vybrány (SM1–PP00, SM3–PP10, SM5–PP40). Jedná se o čistou směs bez obsahu recyklátů a o směsi se zvyšujícím se obsahem pryžového prachu (obr. 35). A dále byly do porovnání vybrány (SM1–PP00 a SM7–PR20) (obr. 36).

Jak bylo zjištěno už v předchozích kapitolách, se zvyšujícím se počtem cyklů rotace vzorků dochází k nárůstu teploty na povrchu vzorků. Můžeme vidět, že nejvyšší nárůst je pozorovatelný ve středu testovacího vzorku, kde je vzorek nejvíce namáhán na tlak, tah a krut. K okrajům testovacího vzorku se teplota povrchu postupně snižuje a nejnižší teplota je měřitelná u upínacích čelistí přístroje HBU. Když porovnáme čistou SM1–PP00 bez obsahu recyklátů a SM3–PP10 a SM5–PP40, tak je vizuálně zřetelné, že nárůst teploty je u směsí s obsahem recyklátů razantnější a rozdíly lze vidět již v druhém řádku obrázků, kdy SM5–PP40 se oproti ostatním směsím zahřívá výrazně víc.

Stejný případ je pozorovatelný na obr. 37, při porovnání SM1–PP00, která se v průběhu cyklické rotace zahřívá v čase daleko méně, jak SM7–PR20 se 20 *disk* pryžového regenerátu.



Obrázek 35 – Vývoj povrchové teploty v čase při cyklické rotaci vzorků měřené termokamerou SM1-PP00, SM3-PP10, SM5-PP40



Obrázek 36 – Vývoj povrchové teploty v čase při cyklické rotaci vzorků měřené termokamerou SM1-PP00 a SM7-PR20

11.2 Fatigue to failure (FTF)

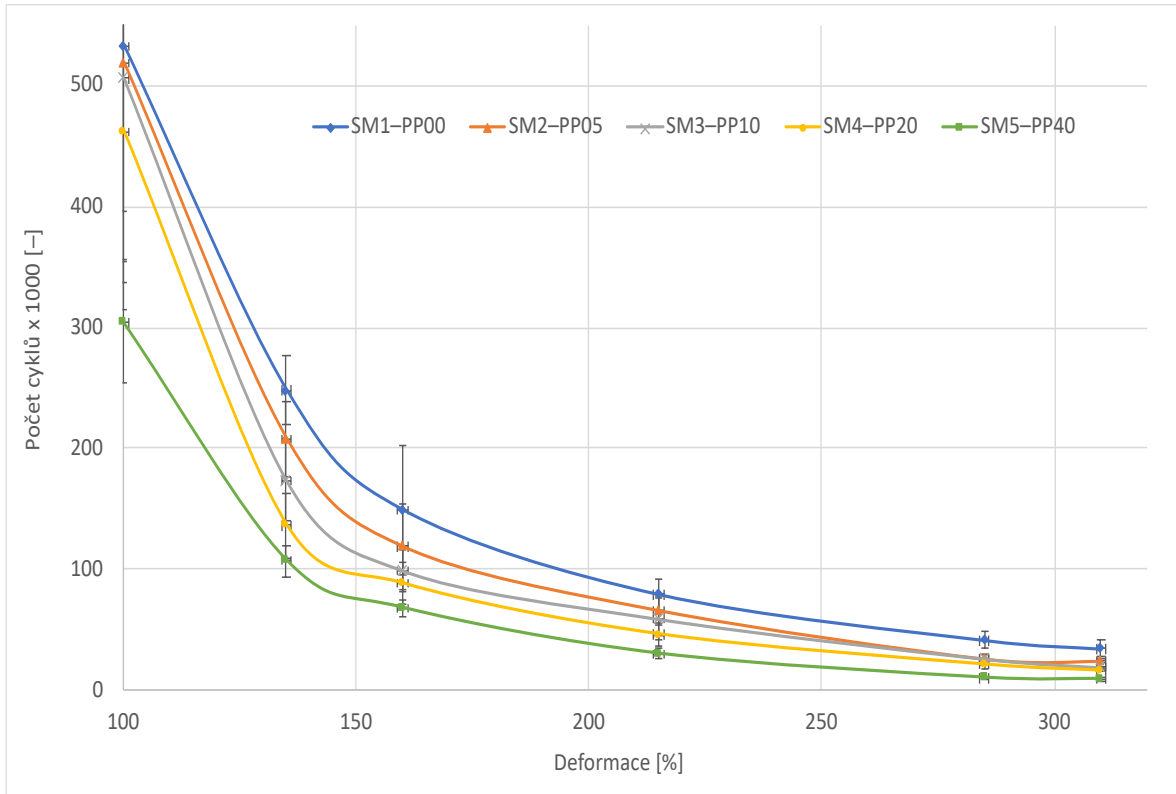
Únavové testy Fatigue to failure byly provedeny na přístroji (Dynisco FATIGUE TO FAILURE A117, Ohio). Do přístroje byly postupně přimontovány deformační destičky nazývané CAMY. Bylo použito 6 CAMŮ s různou hodnotou deformace vzorku v tahu (CAM 3, 4, 6, 14, 20, 24) s deformací (100, 135, 160, 215, 285, 310 %).

Od každé směsi a u každé hodnoty deformace bylo otestováno 6 vzorků. Připravené vzorky byly upevněny do testovacího přístroje bez předepjetí. Po zapnutí přístroje byly vzorky uváděny do cyklického tahu s následným odlehčením napětí. V první fázi bylo aplikováno 1000 cyklů deformace, poté byly vzorky v přístroji přitaženy, aby byly zcela nataženy a napříměny. V druhé fázi probíhalo cyklické namáhání v tahu až do úplného přerušování testovacích vzorků.

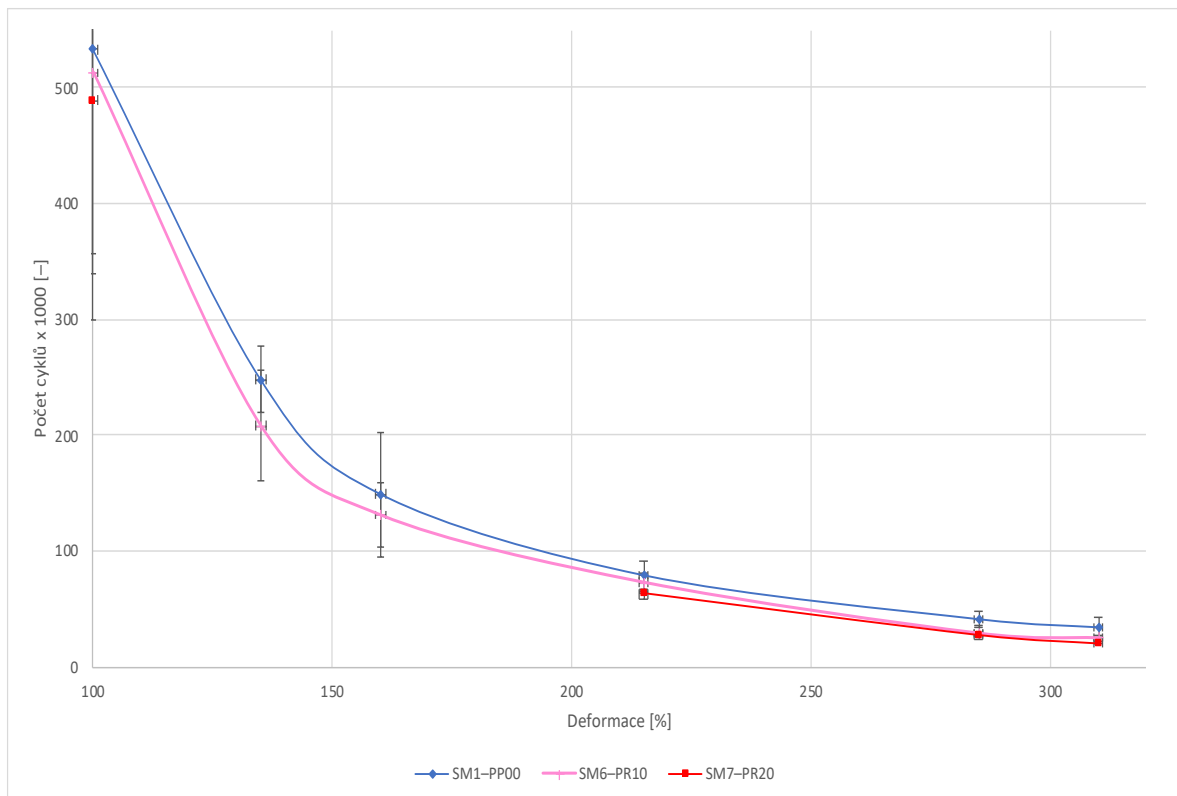
V tabulce 24 můžeme nahlédnout na výsledky měření únavových testů FTF. Tabulka zobrazuje závislost počtu cyklů natažení/smrštění ($\times 1000$) na aplikované deformaci. Podle tabulky 24 a na obr. 37 lze vidět, že se zvyšující se deformací vzorků od 100% až po 310% deformaci a se zvyšujícím se obsahem pryžového prachu ve směsích tedy od SM1–PP00 po SM5–PP40 klesá počet cyklů deformace nutných k úplnému porušení testovacích vzorků.

Stejný trend lze vidět na obr. 38 a v tab. 24, kdy od SM6–PR10 po SM7–PR20 s vyšším obsahem pryžového recyklátu klesá počet deformačních cyklů nutných na úplné přetržení vzorků. Tyto směsi nevydrží tak vysoké hodnoty počtu cyklů natažení a smrštění jako SM1–PP00.

K přetržení vzorků dochází z důvodu únavy materiálu, ale příčinou může být rovněž i zvyšující se obsah pryžového prachu či pryžového regenerátu, které slouží jako koncentrátoři napětí a mohou vyvolat předčasné přerušování testovacího vzorku. Můžeme se domnívat, že vysoký obsah recyklátů mohl v kaučukových směsích způsobit tvorbu agregátů a aglomerátů, které se zvyšujícím se obsahem mohly ještě výrazněji podporovat koncentraci napětí a způsobovat tak předčasné selhání testovacích vzorků.



Obrázek 37 – Závislost počtu cyklického namáhání ($\times 1000$) na aplikované deformaci pro SM1-PP00 až SM5-PP40

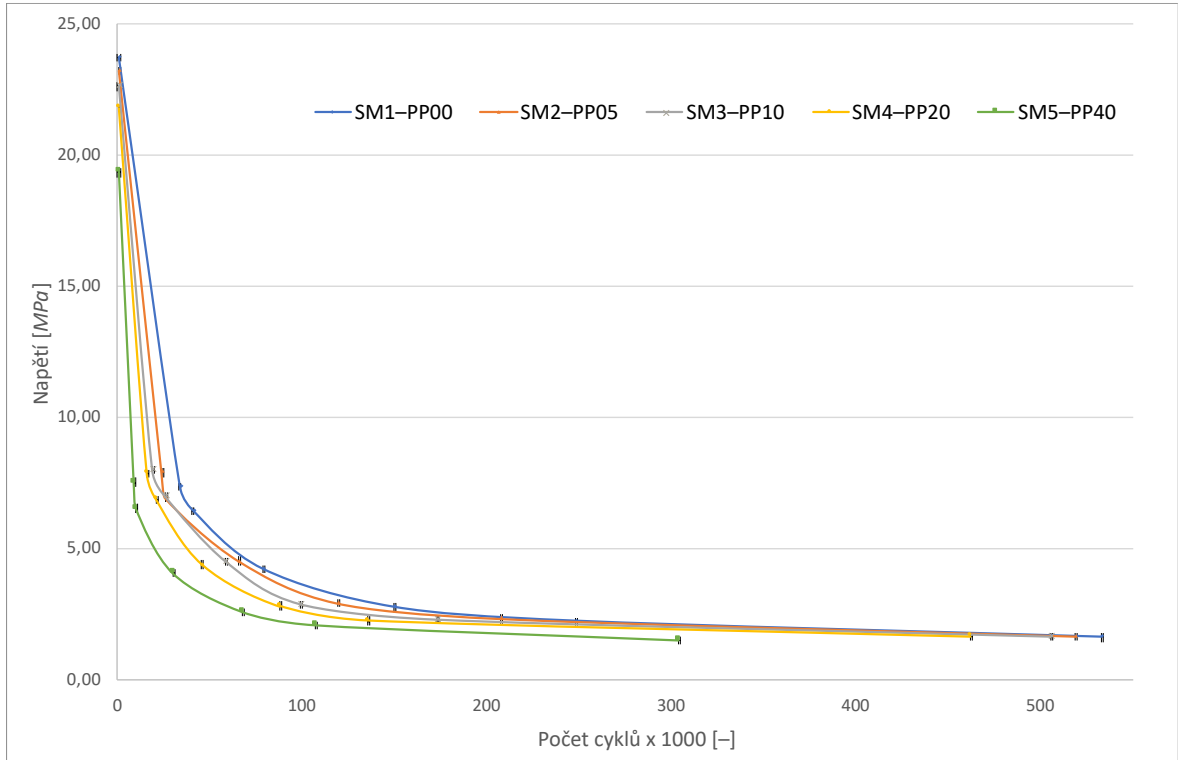


Obrázek 38 – Závislost počtu cyklického namáhání ($\times 1000$) na aplikované deformaci pro SM1-PP00, SM6-PR10 a SM7-PR20

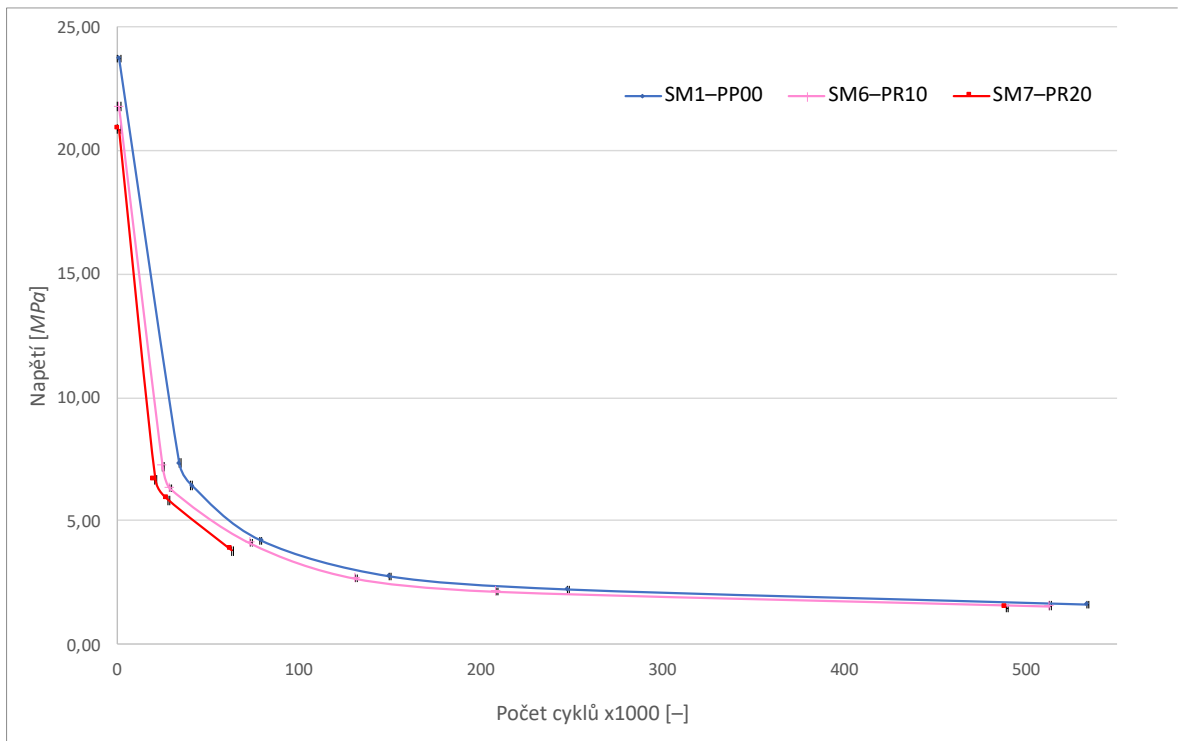
Tabulka 24 – Výsledky měření únavových testů FTF u jednotlivých směsí

	Směsi	Deformace [%]					
		100	135	160	215	285	310
Počet cyklů ($\times 1000$)	SM 1–PP00	533 \pm 176	248 \pm 29	150 \pm 54	79 \pm 13	41 \pm 7	34 \pm 8
	SM 2–PP05	519 \pm 182	208 \pm 31	119 \pm 35	66 \pm 12	27 \pm 4	24 \pm 4
	SM 3–PP10	506 \pm 110	173 \pm 33	99 \pm 17	59 \pm 17	26 \pm 3	19 \pm 4
	SM 4–PP20	462 \pm 148	136 \pm 27	88 \pm 17	46 \pm 10	21 \pm 4	16 \pm 1
	SM 5–PP40	304 \pm 50	107 \pm 13	68 \pm 7	30 \pm 4	10 \pm 1	9 \pm 1
	SM 6–PR10	513 \pm 213	208 \pm 48	131 \pm 28	73 \pm 8	29 \pm 6	25 \pm 3
	SM 7–PR20	489 \pm 149	–	–	63 \pm 7	28 \pm 6	21 \pm 4

Na obr. 39 můžeme vidět tzv. S–N (strain–number of cycles) křivky závislosti napětí na počtu cyklů tahové deformace ($\times 1000$) pro SM1–PP00 až SM5–PP40 se vzrůstajícím obsahem pryžového prachu. Dále na obrázku 40 můžeme vidět křivky stejné závislosti pro SM1–PP00, SM6–PR10 a SM7–PR20. Hodnota napětí byla určena z tahových zkoušek (viz. kapitola 10.2 Tahová zkouška). Jednotlivé hodnoty napětí jsou určeny u jednotlivých vzorků při daných deformacích (100, 135, 160, 215, 285, 310 %) a rovněž je v grafu vynesena hodnota napětí při přetržení. Všechny hodnoty napětí jsou aritmetickým průměrem ze šesti měření tahových zkoušek u jedné kaučukové směsi.



Obrázek 39 – Závislost napětí na počtu cyklů tahové deformace pro SM1–PP00 až SM5–PP40



Obrázek 40 – Závislost napětí na počtu cyklů tahové deformace pro SM1–PP00, SM6–PR10 a SM7–PR20

Tabulka 25 – Hodnoty napětí při dané deformaci testovacích vzorků

Směsi	Napětí [MPa]	Deformace [%]						
		100	135	160	215	285	310	σ_B
SM 1–PP00		1,59±0,06	2,21±0,10	2,74±0,13	4,19±0,21	6,42±0,30	7,34±0,35	23,70±0,79
SM 2–PP05		1,64±0,04	2,31±0,05	2,90±0,07	4,50±0,10	6,91±0,15	7,87±0,18	23,18±0,52
SM 3–PP10		1,62±0,02	2,27±0,04	2,85±0,07	4,47±0,11	6,96±0,17	7,96±0,20	22,59±0,71
SM 4–PP20		1,61±0,08	2,23±0,09	2,79±0,07	4,36±0,09	6,85±0,12	7,85±0,13	21,76±0,23
SM 5–PP40		1,47±0,02	2,05±0,04	2,55±0,05	4,04±0,09	6,51±0,14	7,51±0,17	19,31±1,24
SM 6–PR10		1,56±0,03	2,15±0,04	2,67±0,04	4,11±0,06	6,33±0,09	7,20±0,11	21,77±0,83
SM 7–PR20		1,44±0,09	2,01±0,07	2,49±0,08	3,78±0,12	5,83±0,16	6,66±0,17	20,86±0,74

ZÁVĚR

Tato diplomová práce se zabývá vlivem přídatku pryžového recyklátu na dynamické namáhání pryžových materiálů. Pryžový prach a pryžový regenerát mají totiž v kaučukových směsích velký význam a ovlivňují celou řadu parametrů a vlastností pryžových vulkanizátů.

Jako první byly sledovány vulkanizační charakteristiky. Bezpečnost směsi (t_{S1}) a čas vulkanizace (t_{90}) se postupně zkracují o cca 1 *min* od SM1–PP00 bez obsahu recyklátů až ke SM5–PP40 se 40 *ds*k pryžového prachu. Hodnoty t_{S1} i t_{90} rovněž klesají u směsi s obsahem regenerátu oproti SM1–PP00, kdy navíc u SM7–PR20 je tento pokles výraznější asi o 0,5 *min*.

Měření tvrdosti vzorků přineslo následující výsledky. Od SM1–PP00 po SM5–PP40 dochází k nárůstu tvrdosti kaučuků asi o 1 *Sh A*. Toto nepatrné zvýšení tvrdosti směsi pohybující se v rozsahu 1 *Sh A* ale není nijak průkazné.

Tahovými zkouškami bylo zjištěno, že nejvyšších hodnot napětí i prodloužení při přetržení dosahuje směs SM1–PP00 bez přídatku pryžového prachu. Obě sledované hodnoty postupně klesají až po SM5–PP40. Pokles napětí při přetržení je o 4,4 *MPa* a pokles prodloužení při přetržení je ze 613 % na 557 %. Pryžový prach může působit jako kontaminant a koncentrátor napětí, čímž směsi nejsou tak elastické a dochází k předčasnému přetržení vzorku [53]. A dále u směsi s obsahem pryžového regenerátu můžeme pozorovat pokles napětí při přetržení o cca 8–12 % oproti SM1–PP00 a u SM7–PR20 navíc mírný nárůst prodloužení při přetržení o 2 % oproti SM1–PP00 bez obsahu recyklátů.

Strukturní pevnost vzorků Trousers roste od SM1–PP00 po SM4–PP20 o 5,5 *N/mm* a poté klesá o 2,1 *N/mm* u SM5–PP40. Naopak je tomu u směsi se vzrůstajícím obsahem pryžového regenerátu, kdy strukturní pevnost roste z 10,7 *N/mm* u SM1–PP00 o 41–69 %. U vzorků Angle dochází od SM1–PP00 po SM3–PP10 k nárůstu o 4,5 *N/mm* a následně od SM4–PP20 po SM5–PP40 dochází k poklesu strukturní pevnosti z 51,3 *N/mm* na 48,6 *N/mm*. Strukturní pevnost u SM6–PR10 a SM7–PR20 je téměř shodná se SM1–PP00 a pohybuje se okolo hodnoty 54 *N/mm*. Strukturní pevnost u vzorků Crescent, je velmi nepředvídatelná kdy první dochází k poklesu od SM1–PP00 po SM3–PP10 o cca 3,3 % ze 149,0 na 144,2 *N/mm* dále dochází k nárůstu u SM4–PP20 a u SM5–PP40 hodnota opět klesá na 142,8 *N/mm*. Strukturní pevnosti směsi s obsahem pryžového regenerátu je nižší oproti SM1–PP00 bez obsahu recyklátů o 2,8–4,4 %.

U testů vnitřního a vnějšího vývoje tepla jak pomocí tepelného čidla, tak pomocí termokamery je patrné, že při zvyšujícím se počtu cyklů rotace dochází v první fázi k výraznému nárůstu teploty. Nárůst teploty na povrchu vzorku vykazuje větší směrnici oproti vývoji tepla uvnitř vzorku. Tomu odpovídají i koeficienty a_1 , kterými bylo zjištěno, že tento koeficient vnitřního vývoje tepla se zvyšuje od SM1–PP00 až po SM5–PP40 z hodnoty 5,649 na 6,840 a koeficient vnějšího vývoje tepla se rovněž zvyšuje od SM1–PP00 až po SM5–PP40 ze 14,784 na 20,574. Koeficienty vnitřního vývoje tepla jsou vyšší u SM6–PR10 o 10,7 % a u SM7–PR20 o 25,2 % oproti SM1–PP00 bez obsahu recyklátů. Koeficienty vnějšího vývoje tepla jsou rovněž vyšší u SM6–PR10 o 12,2 % a u SM7–PR20 o 34,7 % oproti SM1–PP00 bez obsahu recyklátů.

Maximálně dosažená vnitřní teplota je u všech směsí vyšší oproti teplotě povrchové. Je to z důvodu vysoké kumulace tepla uvnitř pryžového testovacího vzorku. Nejvyšší naměřená vnitřní teplota roste od SM1–PP00 po SM5–PP40 od 69,4–86,9 °C. Maximální vnitřní teplota u směsí s obsahem regenerátu je poté o 7 °C a 12,5 °C vyšší oproti SM1–PP00.

Maximálně dosažená vnější teplota roste od SM1–PP00 po SM5–PP40 od 62,2–79,8 °C. A maximální vnější teplota u směsí s obsahem regenerátu je poté o 8,5 °C a 14,8 °C vyšší oproti SM1–PP00. Teplo se v testovacích vzorcích tvoří zřejmě z důvodu vysokého tření na rozhraní kaučukového prachu/regenerátu a řetězců kaučuku.

Posledními testy byly únavové testy FTF. Únavové testy ukazují závislost počtu cyklů natažení/smrštění na aplikované deformaci. Bylo zjištěno, že se zvyšující se deformací vzorků od 100% po 310% deformaci klesá počet cyklů deformace nutných k úplnému porušení vzorků. Tento trend je pozorovatelný u všech směsí od SM1–PP00 po SM7–PR20. Navíc lze pozorovat, že se zvyšujícím se obsahem pryžového prachu ve směsích dochází k poklesu počtu cyklů nutných k úplnému přetržení testovacích vzorků. Stejný trend lze vidět i od SM6–PR10 po SM7–PR20, kdy rovněž s vyšším obsahem pryžového recyklátu klesá počet deformačních cyklů nutných na úplné přetržení vzorků. K přetržení vzorků dochází z důvodu únavy materiálu, ale příčinou může být rovněž i zvyšující se obsah pryžového prachu či pryžového regenerátu, které slouží jako koncentrátoři napětí a mohou vyvolat předčasné přerušení testovacího vzorku.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] A. Dorigato, D. Rigotti, G. Fredi, *Recent advances in the devulcanization technologies of industrially relevant sulfur-vulcanized elastomers*, Online, Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 2023, Vol. 6, No. 3, pp. 288-309, ISSN 25425048, <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2022.11.003>
- [2] K. Formela, *Strategies for compatibilization of polymer/waste tire rubber systems prepared via melt-blending*, Online, Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 2023, ISSN 25425048, <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2023.08.001>
- [3] *Zkoušení materiálů*, Online, ZwickRoell s.r.o., <https://www.zwickroell.com/cs/oblasti-pouziti/zkouseni-materialu/>
- [4] A. Smetanová, *1. Zkoušky technických materiálů*, Online, Studijní materiál, Kuřim: SOŠ a SOU Kuřim, https://www.zamekkurim.cz/security/Dum%20-%20Digitalni%20ucebni%20materialy/13_Sada_Materialy_2/VY_32_INOVACE_13_04_Zkousky_materialu_rozdeleni.pdf
- [5] *Static And Dynamic Load Deflection*, Online, MOLDED DIMENSIONS GROUP, <https://moldedgroup.com/static-and-dynamic-load-deflection/>
- [6] P. Zádrapa, *Gumárenská technologie: Hodnocení gumárenských směsí*, Skripta, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická
- [7] J. Maláč, *Gumárenská technologie: 7. Zkoušky*, Online, Skripta, Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2005,
- [8] *9. KAPITOLA: STATICKÉ ZKOUŠKY KRÁTKODOBÉ*, Online, Skripta, Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, https://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_09.pdf
- [9] *10. KAPITOLA: STATICKÉ ZKOUŠKY DLOUHODOBÉ*, Online, Skripta, Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, https://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_10.pdf
- [10] J.R. White, S.K. DE, (ed.), *Rubber Technologist's Handbook*, Rapra Technology Limited, 2001, ISBN 978-1-85957-262-7, <https://isfahanir.com/wp-content/uploads/2022/12/Rubber-technologist-handbook-.pdf>
- [11] *Silentblok zadního tlumiče GY6 50-125 4T*, Online, Skútry Malšice, 2024, <https://www.proskutry.cz/p/silentblok-zadniho-tlumice-gy6-50-125-4t/>

- [12] United States Naval Academy, *FATIGUE*, Naval Material Science and Engineering, https://www.usna.edu/NAOE/files/documents/Courses/EN380/Course_Notes/Ch12_Fatigue.pdf
- [13] SMITHERS, *Heat Buildup Testing*, Online, Smithers, 2024, <https://www.smithers.com/industries/materials/polymer/physical-testing/material-properties-testing/heat-buildup-testing>
- [14] J. Huang, Y. Xu, S. Qi, J. Zhou, W. Shi, T. Zhao, M. Liu, *Ultra-high energy-dissipation elastomers by precisely tailoring the relaxation of confined polymer fluids*, Nature Communications, 2021, Vol. 12, No. 1, ISSN 2041-1723, <https://doi.org/10.1038/s41467-021-23984-2>
- [15] J. Maláč, *Gumárenská technologie: 8. Inženýrství*, Online, Skripta, Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2005, <https://adoc.pub/jii-mala-gumarenska-technologie-8-inenyrstvi-1-obsah.html>
- [16] *GOODRICH FLEXOMETER*, Online, STECHENGINEERS: TESTING MACHINES, 2015, https://www.stechengineers.com/product_description.php?name=goodrich-flexometer
- [17] *Flexometers*, Online, Big Chemical Encyclopedia: CHEMICAL SUBSTANCES, COMPONENTS, REACTIONS, PROCESS DESIGN, 2019, <https://chempedia.info/info/flexometers/>
- [18] *Coesfeld Catalog 2022: ELASTOMER TESTING*, Dortmund: Germany, https://www.coesfeld.com/fileadmin/user_upload/Coesfeld_Catalog_2022_English.pdf
- [19] SPRINGER LINK, *Experimental and Numerical Description of the Heat Build-Up in Rubber Under Cyclic Loading*, Online, SPRINGER LINK, 2022, https://link.springer.com/chapter/10.1007/12_2022_128
- [20] TESTRESOURCES, *Fatigue Test*, Online, 2023, <https://www.testresources.net/applications/test-types/fatigue-test>
- [21] SMITHERS, *ASTM D4482*, Online, SMITHERS, 2024, <https://www.smithers.com/services/testing/standard/astm/astm-d4482>
- [22] *Fatigue Testing*, Online, SMITHERS, 2024, <https://www.smithers.com/industries/materials/polymer/physical-testing/material-properties-testing/fatigue-testing>

- [23] *ROSS Flexing Tester GT-KB05A*, Online, GESTER: Total testing solution, 2024, https://www.gester-instruments.com/ross-flexing-tester-gt-kb05a_p48.html
- [24] *Fatigue-to-failure test (ISO6943)*, Online, Elastomer Research Testing BV, 2022, <https://ertbv.com/en/rubber-testing/dynamic-properties>
- [25] R. Stoček, *Some Revisions of Fatigue Crack Growth Characteristics of Rubber*, G. Heinrich, R. Kipscholl, R. Stoček, *Fatigue Crack Growth in Rubber Materials*, Cham, Springer International Publishing, *Advances in Polymer Science*, 2021, ISBN 978-3-030-68919-3, https://doi.org/10.1007/12_2020_72
- [26] X. Qiu, H. Yin, Q. Xing, *Research Progress on Fatigue Life of Rubber Materials*, *Polymers*, 2022, Vol. 14, No. 21, ISSN 2073-4360, <https://doi.org/10.3390/polym14214592>
- [27] J. B Le Cam, B. Huneau, E. Verron, *Fatigue damage in carbon black filled natural rubber under uni- and multiaxial loading conditions*, Online, *International Journal of Fatigue*, 2013, Vol. 52, No. 7, pp. 82-94, ISSN 01421123, <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2013.02.022>
- [28] L. Ropek, *Moderní metody hodnocení polymerů*, Bakalářská práce, Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2012, https://www.vut.cz/studenti/zav-prace?zp_id=51316
- [29] L. Fiedler, *Lomové chování trubkových polyolefinů*, Doktorská práce, Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2011, https://www.vut.cz/studenti/zav-prace?zp_id=47176
- [30] LESS BORING LECTURES, *CRACK PROPAGATION and Paris Equation in Under 10 Minutes*, Online, 2020, https://www.youtube.com/watch?v=wLm_IjFcltA
- [31] H. Chittella, L. W. Yoon, S. Ramarad, Z. W. Lai, *Rubber waste management: A review on methods, mechanism, and prospects*, *Polymer Degradation and Stability*, 2021, Vol. 194, ISSN 01413910, <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109761>
- [32] Z. Xiao, A. Pramanik, A. K. Basak, C. Prakash, S. Shankar, *Material recovery and recycling of waste tyres-A review*, *Cleaner Materials*, 2022, Vol. 5, ISSN 27723976, <https://doi.org/10.1016/j.clema.2022.100115>
- [33] V. Lapkovskis, V. Mironovs, A. Kasperovich, V. Myadelets, D. Goljandin, *Crumb Rubber as a Secondary Raw Material from Waste Rubber: A Short Review of End-Of-Life Mechanical Processing Methods*, *Recycling*, 2020, Vol. 5, No. 4, ISSN 2313-4321, <https://doi.org/10.3390/recycling5040032>

- [34] J. Adhikari, A. Das, T. Sinha, P. Saha, J.K. Kim et al. *CHAPTER 1: Grinding of Waste Rubber*, Online, Rubber Recycling: Challenges and Developments, Royal Society of Chemistry, 2018, p. 337, ISBN 978-1-78801-348-2, <https://books.rsc.org/books/edited-volume/726/chapter/441954/Grinding-of-Waste-Rubber>
- [35] *Waste Tires To Energy: From Trash To Cash*, Online, Trashcans Unlimited, LLC, 2018, <https://trashcansunlimited.com/blog/waste-tires-to-energy/>
- [36] *GRINDING OF RUBBER – Two different solutions for one material*, Online, Hosokawa Alpine Group, <https://www.hosokawa-alpine.com/powder-particle-processing/industries/recycling/rubber-grinding/>
- [37] P. Wiśniewska, S. Wang, K. Formela, *Waste tire rubber devulcanization technologies: State-of-the-art, limitations and future perspectives*, Waste Management, 2022, Vol. 150, pp. 174-184, ISSN 0956053X, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2022.07.002>
- [38] S. Rooj, G. C. Basak, P. K. Maji, A. K. Bhowmick, *New Route for Devulcanization of Natural Rubber and the Properties of Devulcanized Rubber*, Online, Journal of Polymers and the Environment, 2011, Vol. 19, No. 2, pp. 382-390, ISSN 1566-2543, <https://doi.org/10.1007/s10924-011-0293-5>
- [39] M. Sabzekar, M. P. Chenar, S. M. Mortazavi, M. Kariminejad, S. Asadi, G. Zohuri, *Influence of process variables on chemical devulcanization of sulfur-cured natural rubber*, Polymer Degradation and Stability, 2015, Vol. 118, pp. 88-95, ISSN 01413910, <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.04.013>
- [40] F. D. B. de Sousa, A. Zanchet, C. H. Scuracchio, *From Devulcanization to Revulcanization: Challenges in Getting Recycled Tire Rubber for Technical Applications*, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, Vol. 7, No. 9, pp. 8755-8765, ISSN 2168-0485, <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b00655>
- [41] X. Sun, *The devulcanization of unfilled and carbon black filled isoprene rubber vulcanizates by high power ultrasound*, Dissertation, Akron, Ohio: The Graduate Faculty of the University of Akron, 2007, https://www.researchgate.net/publication/252398202_The_devulcanization_of_unfilled_and_carbon_black_filled_isoprene_rubber_vulcanizates_by_high_power_ultrasound
- [42] H. Yazdani, M. Karrabi, I. Ghasmi, H. Azizi, G. R. Bakhshandeh, *Devulcanization of waste tires using a twin-screw extruder: The effects of processing conditions*, Journal of

Vinyl and Additive Technology, 2011, Vol. 17, No. 1, pp. 64-69, ISSN 1083-5601, <https://doi.org/10.1002/vnl.20257>

[43] S. Seghar, L. Asaro, M. Rolland-Monnet, N. Aït Hocine, *Thermo-mechanical devulcanization and recycling of rubber industry waste*, Resources Conservation and Recycling, 2019, Vol. 144, pp. 180-186, ISSN 09213449, <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.01.047>

[44] K. Formela, M. Cysewska, J. Haponiuk, *The influence of screw configuration and screw speed of co-rotating twin screw extruder on the properties of products obtained by thermomechanical reclaiming of ground tire rubber*, Polimery, 2014, Vol. 59, No. 02, pp. 170-177, ISSN 00322725, <https://doi.org/10.14314/polimery.2014.170>

[45] K. Formela, *Waste tire rubber-based materials: Processing, performance properties and development strategies*, Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 2022, Vol. 5, No. 4, pp. 234-247, ISSN 25425048, <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2022.06.003>

[46] C. Sathiskumar, S. Karthikeyan, *Recycling of waste tires and its energy storage application of by-products –a review*, Sustainable Materials and Technologies, 2019, Vol. 22, ISSN 22149937, <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2019.e00125>

[47] V. Ducháček, Z. Hrdlička, *Gumárenské suroviny a jejich zpracování*, Online, Praha: VŠCHT Praha, 2009, ISBN 978-80-7080-713-2, http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-978-80-7080-713-2/pages-img/057.html

[48] *Myslete ekologicky: kam vyhodit pneumatiky*, Online, MIKONA s.r.o., 2022, <https://www.mikona.eu/novinky/myslete-ekologicky-kam-vyhodit-pneumatiky/>

[49] *Frakce*, Online, RPG Recycling, s.r.o., <https://www.rpgrecycling.cz/pryzovy-granulat>

[50] X. Shu, B. Huang, *Recycling of waste tire rubber in asphalt and portland cement concrete: An overview*, Construction and Building Materials, 2014, Vol. 67, pp. 217-224, ISSN 09500618, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.11.027>

[51] R. Zitzumbo, S. Alonso, A. Estrada-Monje, María B. Becerra, F. Avalos, L. Medina-Torres, *Mechanical properties, dynamic mechanical analysis and molecular cross-linking of GTR/NR re-Vulcanized blends*, Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology, 2022, Vol. 38, No. 4, pp. 280-294, ISSN 1477-7606, <https://doi.org/10.1177/14777606221127370>

- [52] X. Zhao, H. Hu, D. Zhang, Z. Zhang, S. Peng, Y. Sun, *Curing behaviors, mechanical properties, dynamic mechanical analysis and morphologies of natural rubber vulcanizates containing reclaimed rubber*, E-Polymers, 2019, Vol. 19, No. 1, pp. 482-488, ISSN 1618-7229, <https://doi.org/10.1515/epoly-2019-0051>
- [53] X. Zhang, C. Lu, M. Liang, *Properties of natural rubber vulcanizates containing mechanochemically devulcanized ground tire rubber*, Journal of Polymer Research, 2009, Vol. 16, No. 4, pp. 411-419, ISSN 1022-9760, <https://doi.org/10.1007/s10965-008-9243-x>
- [54] N. Candau, R. LeBlanc, M. L. MasPOCH, *A comparison of the mechanical behaviour of natural rubber-based blends using waste rubber particles obtained by cryogrinding and high-shear mixing*, Express Polymer Letters, 2023, Vol. 17, No. 11, pp. 1135-1153, ISSN 1788618X, <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2023.86>
- [55] C. Nah, S. Kaang, *Rheological and Mechanical Properties of Styrene-Butadiene Rubber Compounds*, Online, Journal of Polymer Engineering, 1997, Vol. 17, No. 4, ISSN 2191-0340, <https://doi.org/10.1515/POLYENG.1997.17.4.323>
- [56] D. Gibala, D. Thomas, G. R. Hamed, *Cure and Mechanical Behavior of Rubber Compounds Containing Ground Vulcanizates: Part III. Tensile and Tear Strength*, Online, Rubber Chemistry and Technology, 1999, Vol. 72, No. 2, pp. 357-360, ISSN 1943-4804, <https://doi.org/10.5254/1.3538807>
- [57] *Standard Malaysian Rubber 10 (SMR10)*, Online, Panorama global trade SDN BHD, 2024, <https://rubbermalaysia.com/smr-10/>
- [58] P. Toboláková, ISO 9001, ISO 14001, *TECHNICKÝ LIST č. 09/2021: SBR GRANULÁT 0,7 – 1 mm*, Online, Uherský Brod, 2021, <https://www.rpgrecycling.cz/cardfiles/card-16441/card-16460/files/tl-sbr-0-7-1-cz-404c3859a1ae200.pdf>
- [59] CABOT CORPORATION, ASTM N330, *PRODUCT DATA SHEET: VULCAN® 3 carbon black*, Online, 2014, <https://www.cabotcorp.com/search/?query=V3>
- [60] *Stearin TEFACID RG Flocken - 5 kg*, Online, Art-Restore.ch, 2024, <https://art-restore.ch/p/stearin-tefacio-rg-flocken-5-kg>
- [61] *NORMAN*, Online, ORGKHIM: Biochemical Holding, 2024, <https://orgkhim.com/en/our-products/products-by-category/extender-oils/250-norman>

- [62] WESTERN RESERVE CHEMICALS, *WESTCO TMQ Antioxidant: Technical data sheet*, Online, 2016, <https://wrchem.com/wp-content/uploads/2015/12/WESTCO-TMQ-Antioxidant-Technical-Data.pdf>
- [63] DUSLO, A.S. DUSANTOX® 6PPD, Online, Šála, 2024, https://www.duslo.sk/userfiles/products/en_dusantox_6ppd.pdf
- [64] RHEIN CHEMIE ADDITIVES (LANXESS GROUP), ISO 2207, *Antilux® 654: Technical Data Sheet*, Online, 2023, <https://polymer-additives.specialchem.com/product/a-rhein-chemie-lanxess-group-antilux-654>
- [65] NEVILLE CHEMICAL COMPANY, *TECHNICAL DATA SHEET: NEVCHEM® 100*, Online, 2019, <https://static1.squarespace.com/static/55269e60e4b0465eeb07b0a3/t/5e0b9f7a192cf25f692257f0/1577820027370/NEVCHEM+100+%2811-19-19%29.pdf>
- [66] DUSLO, *Duslin® P: Technical Datasheet*, Online, 2023, <https://polymer-additives.specialchem.com/product/a-duslo-duslin-p>
- [67] *N-(Cyclohexylthio)phthalimide*, Online, PubChem, 2024, https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/N-Cyclohexylthio_phthalimide
- [68] DUSLO, A.S., *SULFENAX® CBS*, Online, 2024, https://www.duslo.sk/userfiles/products/en_sulfenax_cbs.pdf
- [69] EASTMAN CHEMICAL COMPANY, *Technical Data Sheet: Crystex™ OT 33 AS*, Online, 2018, https://productcatalog.eastman.com/tds/ProdDatasheet.aspx?product=71093023&pn=Crystex+-+OT+33+AS#_ga=2.94312157.1934096136.1712077159-331580411.1712077157
- [70] L. Běhálek, *Polymery: Tepelné vlastnosti polymerů*, Online, Svitavy, 2016, ISBN 978-80-88058-68-7, <https://publi.cz/books/180/13.html>
- [71] J. Mitev, *Vliv typu elastomeru na vývoj tepla cyklicky zatěžované pryže*, Bakalářská práce, Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta Technologická, 2023

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

°C	Stupeň Celsia
3D	Trojrozměrný
ASTM	American Society for Testing and Materials
c_p	Měrná tepelná kapacita
ČSN	Česká technická norma
dNm	Decinewtonmetr
dsk	Díly na sto dílů kaučuku
EVA	Etylenvinylacetát
g	Gram
g/100 g	Gram na 100 gramů
g/cm ³	Gram na centimetr krychlový
GTR	Mletá pneumatiková pryž („Ground tire rubber“)
h	Hodina
Hz	Hertz
ISO	International Organization for Standardization
kg.m ⁻³	Kilogram na metr čtverečný
kJ/kg.K	Kilojoule na kilogram kelvin
kJ/mol	Kilojoule na mol
M50	Hodnota modulu určující nominální napětí potřebné k 50% deformaci
M100	Hodnota modulu určující nominální napětí potřebné ke 100% deformaci
M300	Hodnota modulu určující nominální napětí potřebné ke 300% deformaci
m ² /g	Metr čtverečný na gram
mesh	Počet ok připadajících na jeden palec (cca 2,54 cm)
mg KOH/g	Miligramy hydroxidu draselného na gram
mg/kg	Miligram na kilogram

mg/l	Miligram na litr
MH	Maximální hodnota kroucího momentu [dNm]
ML	Minimální hodnota kroucího momentu [dNm]
min	Minuta
ml/100 g	Mililitr na 100 gramů
mm	Milimetr
mm/min	Milimetr za minutu
mm ² /s	Milimetr čtverečný za sekundu
MPa	Megapascal
N/mm	Newton na milimetr
NR	Přírodní kaučuk („Natural rubber“)
obr.	Obrázek
ot/min	Otáčky za minutu
phr	Parts per hundred rubber
PP	Pryžový prach
PR	Pryžový regenerát
RR	Regenerovaná pryž („Reclaimed rubber“)
s	Sekunda
s ⁻¹	Reciproká sekunda
SBR	Styren-butadienový kaučuk (Styren-butadien rubber)
Sh A	Shore A (stupnice tvrdosti pryží)
t ₉₀	Čas, kdy proběhne vulkanizace z 90 % [min]
tab.	Tabulka
T _g	Teplota skelného přechodu [$^{\circ}C$]
t _{S1}	Bezpečnost směsi [min]
W/m.K	Watt na metr kelvin

λ	Součinitel teplotní vodivosti
μm	Mikrometr
μs	Mikrosekunda
σ_B	Prodloužení při přetržení

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 – Silentblok zadního tlumiče skútru [11]	13
Obrázek 2 – Závislost napětí na čase při cyklickém namáhání [12]	14
Obrázek 3 – Testovací vzorek HBU [19]	16
Obrázek 4 – Testovací vzorek a zařízení FTF [24]	18
Obrázek 5 – Únavová trhлина v pryži [27]	19
Obrázek 6 – Cirkulární kruh recyklace pneumatik [35]	21
Obrázek 7 – Schéma kryogenního mletí [36]	23
Obrázek 8 – Síť příčných vazeb ve vulkanizované pryži tvořena mono-, di-, polysulfidovými můstky [38]	24
Obrázek 9 Horikxův diagram [31]	26
Obrázek 10 – Skládka pneumatik [48]	28
Obrázek 11 – Pryžový granulát frakce 0,7–1 mm (RPG Recycling s.r.o.) [49]	29
Obrázek 12 – Pryžový prach s měřítkem 1 mm se zvětšením 40×	38
Obrázek 13 – Vulkanizační křivky směsí SM1–PP00 až SM5–PP40 (pryžový prach)	44
Obrázek 14 – Vulkanizační křivky směsí SM6–PR10, SM7–PR20 (pryžový regenerát) a SM1–PP00	44
Obrázek 15 – Graf tvrdostí Shore A jednotlivých směsí	48
Obrázek 16 – Napětí při přetržení jednotlivých směsí	50
Obrázek 17 – Prodloužení při přetržení jednotlivých směsí	50
Obrázek 18 – Moduly M50 a M100 jednotlivých směsí	52
Obrázek 19 – Modul M300 jednotlivých směsí	52
Obrázek 20 – Strukturní pevnost vzorků Trousers a Angle u SM1–PP00 – SM7–PR20	54
Obrázek 21 – Strukturní pevnost vzorků Crescent u SM1–PP00 – SM7–PR20	55
Obrázek 22 – Závislost vývoje vnitřní a vnější teploty na počtu cyklů rotace metodou HBU u SM1–PP00 až SM7–PR20	57
Obrázek 23 – Průměrné hodnoty závislosti vývoje vnitřní teploty (vlevo) a vnější teploty (vpravo) na počtu cyklů rotace metodou HBU u SM1–PP00 až SM7–PR20	59
Obrázek 24 – Grafické znázornění regrese výsledků [71]	60
Obrázek 25 – První fáze vnějšího a vnitřního teplotního přírůstku u SM1–PP00 až SM5–PP40	61
Obrázek 26 – První fáze vnějšího a vnitřního teplotního přírůstku u SM1–PP00, SM6–PR10 a SM7–PR20	62
Obrázek 27 – Závislost vývoje vnější teploty na počtu cyklů rotace metodou HBU u SM1–PP00 až SM5–PP40	64
Obrázek 28 – Závislost vývoje vnější teploty na počtu cyklů rotace metodou HBU u SM1–PP00, SM6–PR10 a SM7–PR20	64

Obrázek 29 – Beziérova křivka průběhu teploty u SM1–PP00	66
Obrázek 30 – Beziérova křivka průběhu teploty u SM2–PP05	66
Obrázek 31 – Beziérova křivka průběhu teploty u SM3–PP10	67
Obrázek 32 – Beziérova křivka průběhu teploty u SM5–PP40	67
Obrázek 33 – Beziérova křivka průběhu teploty u SM6–PR10.....	68
Obrázek 34 – Beziérova křivka průběhu teploty u SM7–PR20.....	68
Obrázek 35 – Vývoj povrchové teploty v čase při cyklické rotaci vzorků měřené termokamerou SM1–PP00, SM3–PP10, SM5–PP40	70
Obrázek 36 – Vývoj povrchové teploty v čase při cyklické rotaci vzorků měřené termokamerou SM1–PP00 a SM7–PR20	71
Obrázek 37 – Závislost počtu cyklického namáhání ($\times 1000$) na aplikované deformaci pro SM1–PP00 až SM5–PP40	73
Obrázek 38 – Závislost počtu cyklického namáhání ($\times 1000$) na aplikované deformaci pro SM1–PP00, SM6–PR10 a SM7–PR20	73
Obrázek 39 – Závislost napětí na počtu cyklů tahové deformace pro SM1–PP00 až SM5–PP40	75
Obrázek 40 – Závislost napětí na počtu cyklů tahové deformace pro SM1–PP00, SM6–PR10 a SM7–PR20	75

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Energie chemických vazeb v sírou zesíťovaném NR [32, 39]	24
Tabulka 2 – Složení směsí	36
Tabulka 3 – Základní parametry kaučuku SMR 10 [57]	37
Tabulka 4 – Základní parametry pryžového prachu frakce 0,7–1 mm [58].....	37
Tabulka 5 – Základní parametry sazí VULCAN® 3 [59]	38
Tabulka 6 – Základní parametry Stearinu TEFACID® RG [60]	39
Tabulka 7 – Základní parametry TDAE oleje NORMAN 346® [61]	39
Tabulka 8 – Základní parametry TMQ antioxidantu WESTCO™ [62].....	39
Tabulka 9 – Základní parametry antioxidantu DUSANTOX® 6PPD [63].....	40
Tabulka 10 – Základní parametry vosku Antilux® 654 [64]	40
Tabulka 11 – Základní parametry pryskyřice NEVCHEM® 100 [65].....	40
Tabulka 12 – Základní parametry retardéru Duslin® P [67]	41
Tabulka 13 – Základní parametry urychlovače SULFENAX® CBS [68]	41
Tabulka 14 – Základní parametry síry CRYSTEX™ OT 33 [69].....	41
Tabulka 15 – Výsledné veličiny z měření MDR	43
Tabulka 16 – Vulkanizační časy 2 mm destiček, vzorků tvrdosti, vzorků FTF a vzorků HBU	46
Tabulka 17 – Hodnoty tvrdosti Shore A se směrodatnou odchylkou	47
Tabulka 18 – Napětí při přetržení, prodloužení při přetržení směsí a směrodatné odchylky	49
Tabulka 19 – Moduly M50, M100, M300 a jejich směrodatné odchylky	51
Tabulka 20 – Strukturální pevnost testovacích vzorků Trousers, Angle, Crescent a jejich směrodatné odchylky	54
Tabulka 21 Průměrná nejvyšší vnější a vnitřní naměřená teplota u jednotlivých směsí	59
Tabulka 22 – Koeficienty a_1 pro vnitřní a vnější vývoj teploty	62
Tabulka 23 – Nejvyšší teplota na povrchu vzorků naměřená termokamerou.....	65
Tabulka 24 – Výsledky měření únavových testů FTF u jednotlivých směsí.....	74
Tabulka 25 – Hodnoty napětí při dané deformaci testovacích vzorků	76

SEZNAM PŘÍLOH