

# **Dynamické vlastnosti plněných elastomerních systémů**

Bc. Milan Vaculík

---

Diplomová práce  
2011



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická  
Ústav inženýrství polymerů  
akademický rok: 2010/2011

## **ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE**

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Milan VACULÍK**  
Osobní číslo: **T09619**  
Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**

Téma práce: **Dynamické vlastnosti plněných elastomerních systémů**

Zásady pro vypracování:

- 1. Zpracování literární rešerše o dynamických vlastnostech plněných elastomerních systémů.**
- 2. Měření základních dynamických vlastností vybraných kaučukových směsí a vulkanizátů na přístroji RPA 2000.**
- 3. Vyhodnocení výsledků měření a zformulování závěrů.**

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. Brown R., *Physical Testing of Rubber*, 4. vyd., Springer USA 2006, 387 s., ISBN 0-387-28286-6.
2. Dick. J. S., *Rubber Technology: Compounding and Testing for Performance*, 1. vyd., Mnichov: Carl Hanser Verlag, 2001, 567 s., ISBN 3-446-19186-0.
3. Dick. J. S., *Basic Rubber Testing: Selecting Methods for a Rubber Test Program*, 1. vyd., West Conshohocken PA- ASTM International, 2003, 230 s., ISBN 0-8031-3358-8.
4. Dick. J. S. ed., Hormon C., Vare A., *Quality assurance of natural rubber using the rubber process analyzer*, *Polymer Testing*, 1999, 18, 327-362.
5. Leblanc J. L., *Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds*, *Progress in polymer science*, 2002, 27, 627-687.

Vedoucí diplomové práce:

**Ing. Vlastimil Frýželka**

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce:

**11. února 2011**

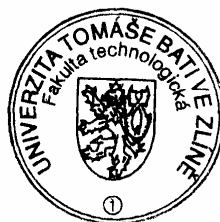
Termín odevzdání diplomové práce:

**30. května 2011**

Ve Zlíně dne 11. února 2011



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.  
*děkan*



doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.  
*ředitel ústavu*

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně 13.5.2011

.....

---

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## **ABSTRAKT**

Diplomová práce se zabývá studiem dynamických vlastností plněných elastomerních systémů, konkrétně gumárenských směsí a jejich vulkanizátů, plněných nemodifikovanými i modifikovanými světlými plnivými. K povrchové úpravě plniv jsou použity DMSO<sub>2</sub> a PEG 4000. Stěžejní částí práce jsou výsledky a vyhodnocení měřených dynamických vlastností vybraných gumárenských směsí i vulkanizátů na přístroji RPA 2000. Teoretická část obsahuje rešerši o složení, přípravě a zpracování gumárenských směsí se zaměřením na světlá plniva, dále ukazuje možnosti modifikace povrchu světlých plniv a především zkoušení dynamických vlastností elastomerů.

**Klíčová slova:** Dynamické vlastnosti, gumárenská směs, světlá plniva, povrchová modifikace, RPA.

## **ABSTRACT**

Thesis deals with dynamic properties of filled rubber systems, concretely with rubber compounds and their vulcanizates filled with unmodified and modified white fillers. DMSO<sub>2</sub> and PEG 4000 are used for surface treatment of these fillers. Main parts of the thesis are results and evaluation of measured dynamic properties of chosen rubber compounds and vulcanizates by using RPA 2000. The theoretical part includes literature retrieval about composition, preparation and processing of rubber compounds with the intention of white fillers, further includes possibilities of surface modification of white fillers and particularly testing of dynamic properties of elastomers.

**Keywords:** Dynamic properties, rubber compound, white fillers, surface modification, RPA.

Tímto bych chtěl poděkovat vedoucímu diplomové práce panu Ing. Vlastimilu Frýželkovi za odborné vedení, poskytnuté konzultace, cenné rady, připomínky při zpracování diplomové práce a vlídný přístup.

Prohlašuji, že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné, a dále, že jsem na diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků, je-li to uvedeno na základě licenční smlouvy, budu uveden jako spoluautor.

Ve Zlíně dne 13.5.2011

.....

Podpis diplomanta

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>10</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>11</b>
<b>1 SLOŽKY GUMÁRENSKÉ SMĚSI</b> .....	<b>12</b>
1.1 KAUČUK.....	12
1.1.1 Přírodní kaučuk (NR).....	12
1.1.2 Syntetické kaučuky.....	13
1.2 VULKANIZAČNÍ SYSTÉM .....	14
1.2.1 Vulkanizační činidla.....	14
1.2.2 Aktivátory vulkanizace.....	15
1.2.3 Urychlovače a inhibitory vulkanizace .....	15
1.3 PLNIVA .....	17
1.3.1 Saze .....	18
1.3.2 Světlá plniva.....	18
1.3.3 Vliv plniv na vlastnosti gumárenských směsí a vulkanizátů.....	26
1.4 DALŠÍ PŘÍSADY .....	28
1.4.1 Antidegradanty .....	28
1.4.2 Změkčovadla .....	28
<b>2 MODIFIKACE POVRCHU PLNIV</b> .....	<b>29</b>
2.1 MODIFIKACE.....	29
2.2 MODIFIKACE SVĚTLÝCH PLNIV VAZEBNÝMI ČINIDLY .....	31
2.2.1 Organosilany .....	32
2.2.2 Dimethylsulfon, PEG 4000 .....	34
<b>3 PŘÍPRAVA A ZPRACOVÁNÍ GUMÁRENSKÝCH SMĚSÍ</b> .....	<b>35</b>
3.1 MÍCHÁNÍ SMĚSÍ .....	35
3.2 ZPRACOVÁNÍ SMĚSÍ .....	38
3.3 VULKANIZACE.....	39
<b>4 DYNAMICKÉ VLASTNOSTI ELASTOMERNÍCH SYSTÉMŮ</b> .....	<b>40</b>
4.1 DYNAMICKÉ VLASTNOSTI .....	40
4.2 MĚŘÍCÍ ZAŘÍZENÍ.....	45
4.3 DYNAMICKÉ ZKOUŠKY .....	48
<b>5 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE</b> .....	<b>49</b>
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>50</b>
<b>6 PŘÍPRAVA GUMÁRENSKÝCH SMĚSÍ A VULKANIZÁTŮ</b> .....	<b>51</b>



6.1	LÁTKY PRO PŘÍPRAVU SMĚSI .....	51
6.2	PŘÍPRAVA SMĚSI PRO MĚŘENÍ DYNAMICKÝCH VLASTNOSTÍ.....	52
6.3	PŘÍPRAVA VULKANIZÁTŮ PRO TAHOVÉ ZKOUŠKY .....	52
<b>7</b>	<b>ZKUŠEBNÍ METODY .....</b>	<b>54</b>
7.1	MĚŘENÍ DYNAMICKÝCH VLASTNOSTÍ .....	54
7.1.1	Testy pro nevulkanizované směsi.....	54
7.1.2	Testy pro vulkanizáty .....	54
7.2	MĚŘENÍ VULKANIZAČNÍCH CHARAKTERISTIK .....	55
7.3	TAHOVÉ ZKOUŠKY.....	56
7.4	TVRDOST SHORE A, ODRAZOVÁ PRUŽNOST SCHOB .....	57
<b>8</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUZE .....</b>	<b>58</b>
8.1	DYNAMICKÉ VLASTNOSTI.....	58
8.1.1	Testy pro nevulkanizované směsi.....	58
8.1.2	Testy pro vulkanizáty .....	82
8.2	VULKANIZAČNÍ CHARAKTERISTIKY .....	89
8.3	TAHOVÉ ZKOUŠKY.....	95
8.4	TVRDOST SHORE A, ODRAZOVÁ PRUŽNOST SCHOB .....	104
	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>105</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....</b>	<b>107</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK .....</b>	<b>110</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>113</b>
	<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>117</b>

## ÚVOD

Elastomery jsou materiály, které vykazují kaučukovité chování v širokém rozsahu teplot, proto díky svým specifickým vlastnostem, jimž nedokáže konkurovat žádný z ostatních tuhých materiálů, zaujímají na žebříčku spotřeby průmyslových surovin přední místo.

Elastomerní systémy vznikají v gumárenském průmyslu, míšením kaučuků, chemikálií a především plniv za vzniku gumárenské směsi. Úlohou plniv ve směsi je zlepšení dynamických a mechanických vlastností, podmínkou tohoto zlepšení ovšem zůstává dobrá dispergace částic plniva v kaučuku, dosažení takové dispergace však není jednoduché pro vysokou náročnost spotřeby energie při míchání. Proto je vhodné využití modifikace povrchu plniv za pomoci např. vazebných činidel, ta zlepšují vlastnosti směsi, ale zároveň i snižují spotřebu energie. Dalším zpracováním gumárenských směsí vulkanizací, dochází ke vzniku příčných vazeb mezi řetězci kaučukových molekul, a tím k přechodu částečně plastické nevulkanizované kaučukové směsi v rozměrově stálý elastický materiál, tedy vulkanizát. Možnost ovlivnit vlastnosti gumárenského výrobku je tedy dána volbou látek tvořících gumárenskou směs a zpracovatelskými podmínkami během jeho výroby, tím dostáváme možnost přizpůsobit jeho vlastnosti požadavkům daných aplikací a zároveň rozšířit oblast jeho použití [1,2].

Gumárenské výrobky jsou namáhány v mnoha aplikacích, jako jsou například pneumatiky, nebo tlumiče, abychom však předešli vzniku neshodných výrobků, je důležitá možnost kontroly vlastností, ta začíná již u přípravy gumárenských směsí. U gumárenských směsí jsou velice podstatné dynamické zkoušky, během nich dochází k cyklické deformaci vzorku, kdy pak vypovídají o vlastnostech a složitém chování, které je od dalších technických materiálů značně odlišné. K tomuto testování se nyní nejvhodněji používá přístroj RPA 2000. Dále jsou důležité vulkanizační charakteristiky udávající zpracovatelské podmínky gumárenských směsí [1,3].

Pro zjištění vlivu vybraných činidel v elastomerních směsích za měření dynamických vlastností na RPA použijeme modifikovaná světlá plniva, a to sráženou siliku, kaolín, kalcinovaný kaolín, jemně mletý vápenec, srážený vápenec a talek.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 SLOŽKY GUMÁRENSKÉ SMĚSI

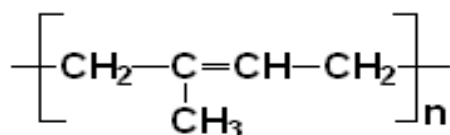
Základní složkou gumárenské směsi je kaučuk. Samotná směs vzniká přidáním těch jednotlivých přísad do kaučuku, které umožňují jeho vulkanizaci a dávají výrobku žádané vlastnosti. Tyto směsi jsou v gumárenském průmyslu tvořeny podle receptur a jejich vývoj ovlivňují nejen aplikační vlastnosti výrobků, ale i stále měnící se ceny surovin. Samotný vývoj receptury začíná výběrem vhodného kaučuku, pokračuje následnou modifikací jeho vlastností pomocí přísad a končí úspěšnou aplikací vulkanizátu [1,4].

### 1.1 Kaučuk

Kaučuk jako surovina je charakterizován neobvyklou kombinací fyzikálních vlastností, především vysokou elasticitou při nepatrné tvrdosti a mimořádně velkou roztažností. Pod pojmem kaučukovitý stav bývá chápána schopnost hmoty vracet se po uvolnění síly působící deformaci tahem, tlakem nebo torzí rychle do původního geometrického tvaru. Je to tedy elastomer schopný vulkanizace, který je převeditelný chemickou reakcí z lineárního, nebo rozvětveného do rovnoměrně zesíťovaného stavu. Kaučuky jsou nejdůležitější složkou gumárenských směsí, výběr kaučuku pro uvažovanou aplikaci se provádí na základě profilu jeho vlastností a jeho ceny [1,4,5].

#### 1.1.1 Přírodní kaučuk (NR)

Přírodní kaučuk je obsažen v některých rostlinách v podobě mlékovité šťávy, zvané latex. Pro těžbu kaučuku má však hospodářský význam prakticky jen strom *Hevea brasiliensis* z čeledi Euphorbiaceae, pěstovaný na plantážích. Latex je uložen ve zvláštních trubkovitých buňkách, které jsou umístěny ve spodní vrstvě kůry stromu po celém jeho povrchu včetně kořenů a větví. Získává se tzv. čepováním. To se provádí tak, že se pod šikmý zářez v kůře stromu umístí nádobka, do níž odtéká latex vytlačovaný vnitřním tlakem. Složení přírodního latexu není zcela stálé. Záleží na druhu a stáří stromu, způsobu čepování, počasí, ročním období a dalších okolnostech. Na plantážích se vyrábí kaučuk téměř výhradně srážením kyselinou mravenčí nebo octovou. Srážené bloky se pak perou vodou a dále zpracovávají na celou řadu druhů přírodního kaučuku. Největší význam mají standardní kaučuky, standardní malajský kaučuk - Standard Malaysian Rubber – SMR, dále SVR. Přírodní kaučuk jako nenasycený uhlovodík (cis-1,4- polyizopren), vulkanizáty z NR mají vysokou elasticitu a velmi dobrou odolnost proti oděru, vykazují i dobré dynamické vlastnosti [1,6].



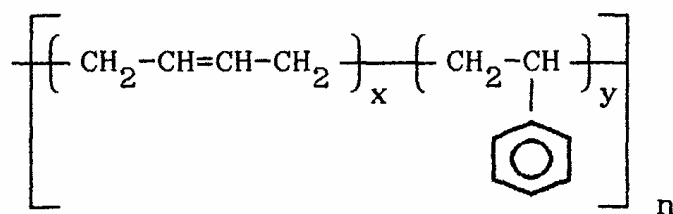
Obr. 1 Cis-1,4-polyizopren [1]

### 1.1.2 Syntetické kaučuky

Jedná se o kaučuky vyráběné průmyslově a liší se druhem monomerů, jejich poměrem při kopolymeraci, způsobem a podmínkami polymerace, druhem použitého katalyzátoru polymerace, emulgátoru a stabilizátoru. Všechny tyto faktory mají vliv na molekulovou strukturu elastomerů, jejich molekulovou hmotnost a distribuci molekulových hmotností, a tím i na zpracovatelnost a fyzikálně mechanické vlastnosti [7].

#### Butadienstyrenový kaučuk (SBR)

Chemicky jsou to kopolymery butadienu se styrenem, butadienstyrenové kaučuky pro všeobecné použití obsahující většinou 23 až 25 [%] styrenu. Vyrábějí se dnes nejčastěji studenou polymerací, tedy radikálovou emulzní kopolymerací a jsou koagulovány systémem kyselina a syntetický koagulant při 5 [°C]. Kaučuk obsahuje od 5 do 7 [%] mastných nebo pryskyřičných kyselin, které vznikají rozkladem emulgátoru. Butadienstyrenový kaučuk se v menší míře vyrábí také roztokovou polymerací za přítomnosti alkylíthiových katalyzátorů. Roztokové typy neobsahují organické kyseliny, proto mají obecně horší zpracovatelnost než emulzní. Vlastnosti SBR vulkanizátů jsou podobné vlastnostem vulkanizátů z NR, jejich horní teplota aplikace však leží poněkud výše než u NR. Český SBR má obchodní značku Kralex a vyrábí jej závod Synthos Kralupy [1,6].



Obr. 2 Vzorec butadien-styrenového kaučuku [6]

## 1.2 Vulkanizační systém

Jedná se o několik složek, přidávaných do kaučuku v poměrně malé koncentraci, které po vhodném zahřátí gumárenské směsi způsobí chemickou reakci s kaučukem, vulkanizaci [4].

### 1.2.1 Vulkanizační činidla

Vulkanizační činidla jsou látky schopné v nepřítli dlouhém čase chemickými vazbami navzájem spojit neboli sesítovat kaučukové molekuly. Síťováním přejde viskosní kaučuková směs schopná tváření ve vysoce elastický vulkanizát [1].

#### Síra

V gumárenské výrobě se používá mletá síra krystalická nebo v menší míře polymerní forma, síra nerozpustná. Rozpustná síra je žlutý prášek o čistotě 99,0 až 99,8 [%], maximální přípustné množství popela je 0,05 [%], teplota tání kolem 115 [°C], hustota 2,05 [g·cm<sup>-3</sup>] Dobře se rozpouští v sirouhlíku. Její rozpustnost v kaučuku závisí na typu kaučuku a na teplotě. Malá rozpustnost síry v kaučuku je příčinou tzv. sírování směsí, neboli vykvétání síry na povrch směsí v podobě bělavého povlaku, který má nepříznivý vliv na konfekční lepivost směsí. Sírování lze omezit pomalým ochlazováním směsí, při němž se síra vylučuje v podobě hrubších krystalků, které jen pomalu difundují na povrch směsi, při rychlém ochlazení vznikají jemné krystalky vystupující na povrch rychleji. Sírování lze také omezit použitím tzv. nerozpustné síry. Pro gumárenské účely se používá hlavně síra přírodní. Síra se rozemílá na potřebnou jemnost buď za mokra, nebo v atmosféře inertního plynu, pro manipulaci se síra často olejuje, nebo se k ní přidávají práškovité přísady, aby lépe tekla. Nerozpustná síra je lineární polymer o střední relativní molekulové hmotnosti 100 000 až 300 000. Proto je dobře snášitelná s kaučuky a v jejich směsích nemigruje k povrchu. Při vulkanizační teplotě rychle depolymeruje na síru rozpustnou; její depolymeraci urychlují jak zásady, tak i velmi rychlé urychlovače. Síra slouží jako vulkanizační činidlo pro řadu nenasycených kaučuků, jako je kaučuk přírodní, butadien-styrenový, butadien-akrylonitrilový, butadienový, butylkaučuk a některé další syntetické kaučuky. Pro měkkou pryž se dává v množství 0,5 až 4 dsk; nejčastěji pro SBR 1,5 až 2,2 dsk [4].

### 1.2.2 Aktivátory vulkanizace

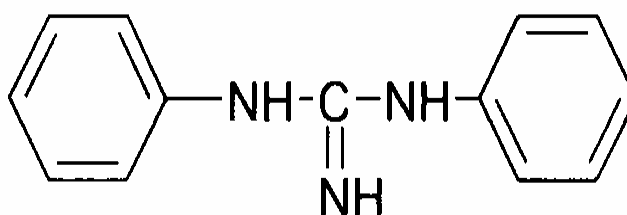
Aktivátory vulkanizace jsou anorganické nebo organické chemikálie, které zvyšují účinnost síťování, tedy za stejných podmínek vulkanizace zvyšují koncentraci příčných vazeb mezi molekulami kaučuku ve vulkanizátu. Jako nejvíce používaný anorganický aktivátor vulkanizace do sirných vulkanizačních systémů se nejčastěji používá kombinace ZnO a stearinu, které spolu ve směsi reagují a vytvářejí v kaučuku rozpustný stearan zinečnatý. Ten spolu s urychlovači značně zvyšuje účinnost i rychlost sirné vulkanizace [1]. V syntetických izoprenových kaučucích zamícháním oxidu zinečnatého vzroste síťovací účinnost vulkanizačního systému přibližně pětkrát, hodnotou kolem 0,1 příčných vazeb na 1 atom síry. Oxid zinečnatý je bílý prášek hustoty 5,57 [g·cm<sup>-3</sup>], který se vyrábí oxidací zinku, získaného buď hutnickým zpracováním rud, nebo elektrolyticky. U běžných směsí se dosahuje maximálního účinku přidávkem asi 3 dsk oxidu zinečnatého. Vzhledem k jeho vysoké ceně na ob- jemovou jednotku a také z ekologických hledisek je účelné toto dávkování nepřekračovat [4].

### 1.2.3 Urychlovače a inhibitory vulkanizace

Vulkanizace sírou bez urychlovačů je pomalá a výsledkem je vulkanizát s nevyhovujícím pevnostním chováním a nízkou odolností proti stárnutí. Význam urychlovačů sirné vulkanizace spočívá v značně zvyšující rychlosti a účinnosti síťování, při dávkování a kombinování urychlovačů můžeme řídit průběh síťování. Kombinace urychlovačů s různou koncentrací síry umožňuje řídit vlastnosti sítě a tím i vlastnosti vulkanizátů. Snížení teploty vulkanizace v přítomnosti urychlovačů umožňuje používat v kaučukových směsích i organická barviva a vyrábět také transparentní výrobky. Z hlediska gumárenské technologie se třídí urychlovače podle rychlosti vulkanizace kaučukové směsi na pomalé, ty zastupují guanidiny; rychlé thiazoly, sulfenamidy, sulfenimidy a dithiofosfáty; velmi rychlé thiuramsulfidy; ultraurychlovače dithiokarbamáty a xantháty. A z hlediska použití při vulkanizaci směsí rozdělujeme urychlovače na primární a sekundární. Primární mají dobrou zpracovatelskou bezpečnost, střední rychlost vulkanizace a značný vzestup modulu. Sekundární se vyznačují nízkou zpracovatelskou bezpečností a vysokou rychlostí vulkanizace, většinou jsou však používány v kombinaci s primárními urychlovači [1].

### N,N'-difenyguanidin (DPG)

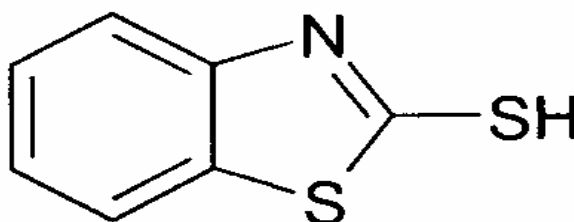
N,N'-difenyguanidin je zásaditý, pomalý a poměrně bezpečný urychlovač s širokou vulkanizační křivkou. Je aktivní za teploty nad 135 [°C] a upotřebitelný do teploty 160 [°C]. Použit jako primární zbarvuje směsi šedě až hnědě. Zvyšuje modul pryže a dodává jí vysokou pevnost a dobré dynamické vlastnosti, proto se kdysi uplatňoval jako primární urychlovač vulkanizace směsí pro pneumatiky. Odolnost vulkanizátů proti stárnutí je malá, během vulkanizace dochází k značné modifikaci řetězce a k tvorbě polysulfidických vazeb, a proto se do směsí musejí přidávat účinné antidegradanty [4].



Obr. 3 Vzorec N,N'-difenyguanidin [4]

### 2-Merkaptobenzothiazol (MBT)

Je to středně rychlý, kyselé, nízkomodulový urychlovač vhodný pro přírodní i syntetický kaučuk. Pro svou nízkou kritickou teplotu má sklon k navulkanizaci při zpracování i při skladování směsi. Navulkanizaci lze zabránit částečnou či úplnou náhradou 2-merkaptobenzothiazolu jeho disulfidem (MBTS), zpomalovací účinek má i 2-merkaptobenzoimidazol. Lze jej použít v širokém rozmezí teplot, od 120 [°C] do 160 [°C]. Vulkanizace se vyznačují plochou křivkou a vulkanizáty výbornou odolností proti stárnutí. Kombinací s N,N'-difenyguanidinem se dosahuje velmi rychlé vulkanizace za značného zvýšení modulu a pevnosti [4].

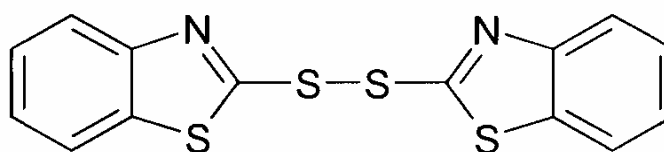


Obr. 4 Vzorec 2-Merkaptobenzothiazol [4]



### Bis(2-benzothiazolyl)disulfid (MBTS)

Je to středně rychlý, kyselý, nízkomodulový urychlovač. Má vyšší kritickou teplotu než MBT, takže je při zpracování bezpečnější. Nad 135 [°C] projevuje stejnou aktivitu jako MBT. MBT a MBTS se vzájemně neaktivují, ale jejich kombinací lze upravit sklon k navulkanizaci a začátek vulkanizace. Vulkanizáty se vyznačují výbornou odolností vůči stárnutí. Vulkanizaci lze aktivovat stejně jako u MBT. Aktivací se zhoršuje původní bezpečnost zpracování, kombinace jsou však mnohem bezpečnější než při obdobném použití MBT [4].



Obr. 5 Vzorec Bis(2-benzothiazolyl)disulfid [4]

## 1.3 Plniva

Plniva u většiny gumárenských směsí tvoří přibližně 30 hmotnostních procent. Jedná se o částicové materiály přidávané do směsí pro úpravu zpracovatelských vlastností, možné snížení ceny a úpravy fyzikálních vlastností vulkanizátů, jako je tvrdost, tažnost, oděr, tlumení vibrací, elektrický odpor, odolnost proti stárnutí nebo propustnost pro plyny a páry. Dle barvy plniva rozdělujeme na saze a světlá plniva, z hlediska vlivu na vlastnosti v gumárenské směsi se dělí nejčastěji:

- Ztužující plniva (aktivní), která obvykle zvyšují pevnost v tahu, strukturní pevnost a odolnost proti oděru.
- Poloztužující plniva (poloaktivní), která obvykle zvyšují pevnost v tahu a strukturní pevnost, ale ne odolnost proti oděru.
- Neztužující plniva (neaktivní), která vlastnosti vulkanizátů nezlepšují.

Rozsah ztužení závisí nejen na velikosti částic plniva, ale i na jeho struktuře a aktivitě jeho povrchu. Všechny tyto charakteristiky ovlivňují interakci mezi kaučukem a povrchem plniva. Tato interakce mezi kaučukem a plnivem je závislá i na chemickém složení kaučukových segmentů a na struktuře molekul kaučuku. Přítomností ztužujících plniv ve vulkanizátech dochází ke vzniku vícefázových systémů se složitou morfologií [1].

### 1.3.1 Saze

Saze jsou nejdůležitějším plnivem pro gumárenské směsi, jsou to nejrozšířenější nanomateriály o rozměrech desítek až stovek nanometrů. Jako gumárenské saze se vyrábějí speciální druhy, které mají svoji klasifikaci a názvosloví. Všechny jsou v podstatě složeny z čistého uhlíku ve formě částic téměř sférického tvaru spojených do prostorově orientovaných agregátů a aglomerátů, s malým obsahem vodíku a kyslíku. Čím více obsahují saze kyslíku, tím jsou kyselejší a zpomalují sirnou vulkanizaci, kyslík je zde obsažen hlavně ve formě fenolických, karboxylových, ketonických a dalších funkčních skupin. Obecně vznikají saze nedokonalým hořením organických látek. Příčinou jejich vzniku je rozklad organických látek vlivem vysoké teploty až na uhlíkové radikály a jejich zpětné spojování na sazové částice, vodík, vodu a nízkomolekulární produkty. Průmyslově se získávají nedokonalým spalováním nebo tepelným rozkladem uhlovodíků jakožto řízeného výrobního procesu. Jsou prosté anorganických nečistot a extrahovatelných organických látek. Saze díky své barvě pohlcují světelné záření a mohou působit i jako UV absorbér, jsou řazeny mezi velmi nebezpečné látky s karcinogenními vlastnostmi. Mezi primární vlastnosti sazí, které souvisí s vlastnostmi gumárenských směsí, patří velikost částic (jejich měrný povrch), struktura (hodnota olejové adsorpce) a chemický charakter povrchu. S vlastnostmi pryže souvisí především měrný povrch a struktura sazí. I chemický charakter povrchu souvisí, při míchání, se schopností interakce sazí s kaučukem a mírou vlivu na průběh vulkanizace. Většina sazí se používá jako plnivo do pneumatik, nebo také jako přísada do elektricky vodivých materiálů. Podle způsobu výroby se rozdělují na saze kanálové, retortové a termické [1,4].

### 1.3.2 Světlá plniva

Světlá plniva představují skupinu gumárenských plniv různého chemického složení s různým ztužujícím účinkem. Ztužující účinek plniva závisí na velikosti měrného povrchu a na interakci mezi plnivem a polymerní matricí. Dále velikost ztužujícího účinku světlých plniv závisí i na tvaru částic a na distribuci velikostí částic. Plniva s větším tvarovým faktorem dávají větší ztužující účinek než plniva s kulovými částicemi. S širokou distribucí velikostí částic mají plniva možnost se v matrici lépe uspořádat, a dávají proto při stejném dávkování gumárenské směsi s nižší viskozitou než plniva s úzkou distribucí. Chemie povrchu světlých plniv hraje z hlediska ztužení gumárenských směsí významnou roli. Spojení mezi povrchem plniva a kaučukem může být realizováno různým typem vazeb. Může do-

cházet i k chemickým reakcím mezi povrchem minerálního plniva a dalšími složkami směsi. Poměrně pevné vazby mezi sebou vytvářejí už i částice světlých plniv s neupraveným povrchem [1,4].

Z faktorů způsobujících ztužení u světlých plniv, vyhodnocujeme měrný povrch, ten je určený velikostí primárních částic, jelikož částice nemají zcela kulový tvar, vytvářejí agregáty a jejich povrch není homogenní, určuje se nejpřesněji experimentálně metodou BET, běžnou ve fyzikálních měřeních. Stanovuje se množství dusíku, které se rovnovážně adsorbuje na plnivo při teplotě dusíku  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$  a přepočte se na monomolekulární vrstvu. Nejaktivnější světlá plniva mají měrný povrch  $300\text{ [m}^2\cdot\text{g}^{-1}\text{]}$ . Nebo metodou CTAB, která je založena na adsorpci cetyltriethylamoniumbromidu na plnivo. A dále hodnotu olejové adsorpce (OA), která charakterizuje jako volný objem v plnivu, tak i do značné míry schopnost interakce plniva s olejem nebo s kaučukovým uhlovodíkem. Zvětšuje se s měrným povrchem, ale respektuje ještě další interakce, které se mezi plnivem a polymerem uplatňují [4].

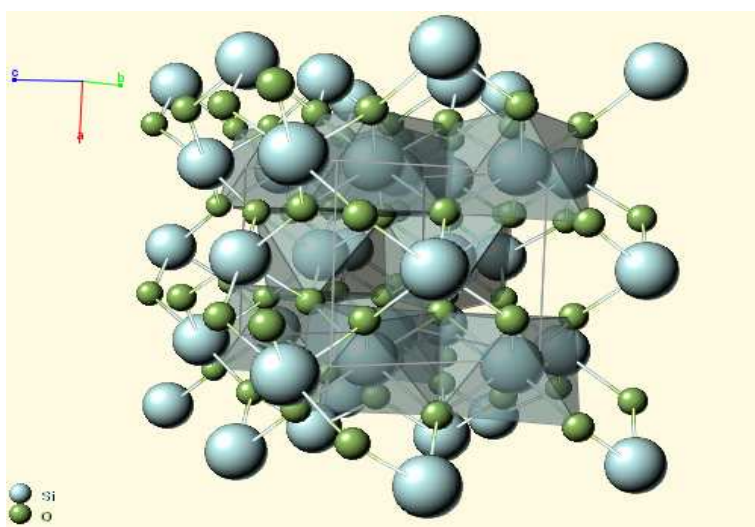
Světlá plniva byla v gumárenských směsích dlouho používána jen jako neztužující přísady sloužící ke snížení ceny. Vývojem gumárenských směsí se však začalo využívat světlých plniv pro výhody, které mohou poskytnout výrobkům, kde je požadována barva jiná než černá, nebo které mají být propustné pro světlo. Světlá plniva s nižší aktivitou se používají tam, kde je mimo barvu požadována dobrá zpracovatelnost a nízká viskozita směsi. Pokud nehraje roli barva vulkanizátu, používají se neaktivní a málo aktivní světlá plniva spolu se sazemi pro zlevnění směsí méně namáhaných výrobků. Mezi světlá plniva patří kromě forem oxidu křemičitého, především křemičitany, uhličitany a sírany [1,4].

#### Srážený oxid křemičitý ( $\text{SiO}_2$ ) (Silika)

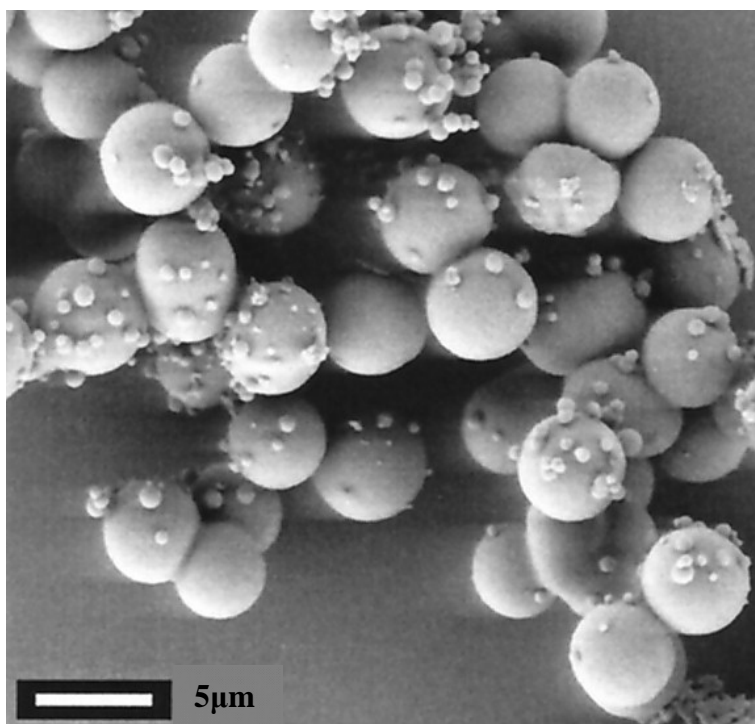
Vyrábí se srážením z vodného roztoku vodního skla křemičitanu sodného kyselinou solnou. V procesu srážení vznikají nejprve přibližně kulové primární částice, které následně vytvářejí agregáty a aglomeráty. Silika s větším měrným povrchem obsahuje menší primární částice, které tvoří bílé, lehké částice amorfního charakteru, které obsahují 10 až 14 [%] chemicky vázané vody. Povrch siliky mimo adsorbované a vázané vody obsahuje siloxanové skupiny  $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$  a silanolové skupiny  $\text{Si} - \text{OH}$ . Předpokládá se, že u siliky způsobují ztužení:

- měrný povrch určený velikostí primárních částic
- strukturu, tj. o prostorové uspořádání primárních částic v plnivu charakterizovanou volným objemem
- povrchovou aktivitu danou povrchovou energií plniva [1,4].

V současné době má silika největší význam v kombinaci s difunkčními organosilany v běhounových směsích pro pneumatiky se zlepšenými dynamickými vlastnostmi.



Obr. 6 Struktura srážené siliky [8]



Obr. 7 Snímek částic srážené siliky [9]

### Pyrogenní oxid křemičitý (SiO<sub>2</sub>)

Je to nejaktivnější světlé plnivo s velkým měrným povrchem 150 až 250 [m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>]. Svou značnou kyselostí retarduje sírovou vulkanizaci. Jeho kyselost je možno paralyzovat přidáním DPG [4].

### Mletý křemen (SiO<sub>2</sub>)

Křemen mletý na velikost částic pod 20 [μm] je levným, mírně ztužujícím plnivem do směsí pro výrobu tepelně odolných pryží, zvláště silikonových. Lze jej dávkovat ve velkém množství bez rizika interference s vulkanizací a zlevňovat tak směsi [4].

### Křemelina (SiO<sub>2</sub>)

Amorfní oxid křemičitý, téměř neaktivní plnivo. Je vhodná pro směsi určené k vytlačování, protože zmenšuje narůstání výtlačku za hubicí [4].

### Kaolín (hydratovaný křemičitan hlinitý)

Kaolín obsahuje převážně kaolinit, což je minerál s idealizovaným chemickým složením Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. Z celkové spotřeby plniv pro gumárenské směsi představuje nyní kaolín cca 15[%]. Destičkovité částice kaolinu jsou pseudohexagonálního tvaru a jsou navzájem vázány v blocích vodíkovými můstky, takže jejich rozptýlení v matici během zpracování není snadné. Destičky kaolinu jsou relativně tenké a poměr plošných rozměrů k tloušťce je obvykle 8:1 až 100:1. Kaolín má poměrně složitou chemii povrchu, která může být využita při různých fyzikálních nebo chemických modifikacích vedoucích ke zlepšení vlastností jím plněných směsí [1,4].

Při jeho výrobě do gumárenských směsí se většinou používá:

- Třídění kaolinu vzduchem

Surovina je jen pomleta a vzduchem tříděna, aby se odstranily nečistoty, za získání požadované distribuce velikostí částic, cca 80 [%] kaolinu používaného v gumárenském průmyslu je vzduchem tříděný tvrdý kaolín.

#### - Praní kaolinu vodou

Kaolín je vystaven mletí a gravitačnímu oddělení nečistot, odstředění k získání frakcí s požadovanou velikostí částic, často i chemickému bělení a magnetické separaci pro zlepšení barvy. Produkt dává kaučukovým směsím dobré ztužení s možností ovlivnit pH, barvu a velikost částic vyráběného kaolinu.

#### - Delaminace kaolinu

Kaolín se mele v atritoru, k rozrušení jeho blokové struktury se někdy používá i chemických prostředků. Výsledkem jsou jednotlivé destičky kaolinu, čímž se zvětší specifický povrch a dále zvýší ztužení kaučukových směsí. Po magnetické separaci může následovat bělení, filtrace, sušení v rozprašovací sušárně a mletí.

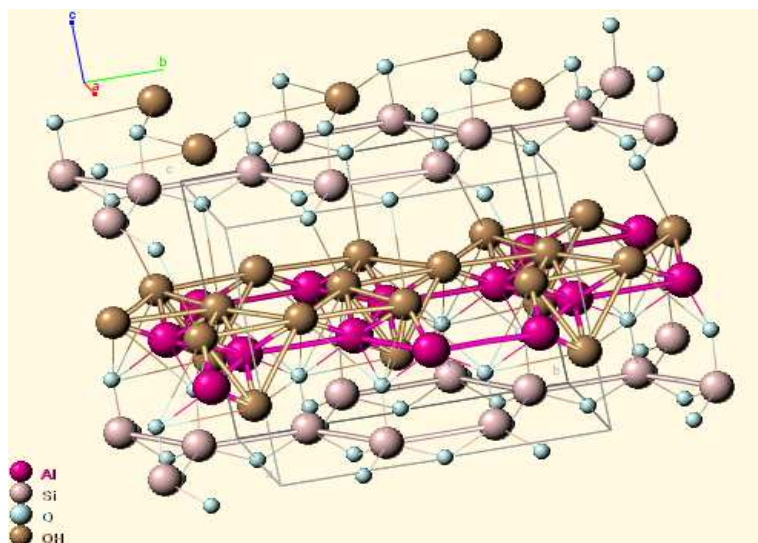
#### - Kalcinace kaolinu

Kaolín je kalcinován žhán při 700 až 1000 [°C], za účelem částečného odstranění vody a povrchových OH skupin, což se projevuje poklesem hydrofilnosti plniva. Během kalcinace se snižuje tvarový faktor, zvětšuje se průměrná velikost částic, která se následně znovu sníží mletím, zvyšuje se bělost a opacita kaolinu.

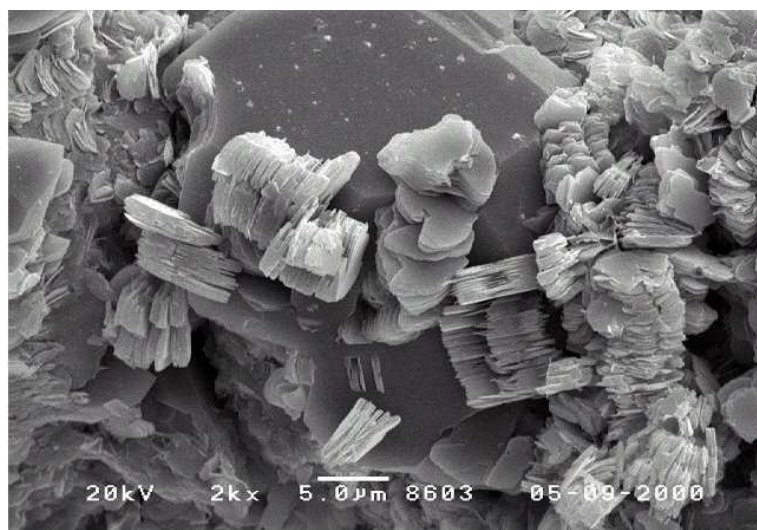
Destičkovitý tvar částic kaolínů, dává gumárenským směsím unikátní vlastnosti. Částice se za toku při zpracování orientují a tím zlepšují tokové vlastnosti a vytlačovatelnost směsí. Používá se do všech typů gumárenských směsí včetně částí pneumatik a řady dalších aplikací, kde se požaduje určitý stupeň ztužení, rozumná cena a snadné zpracování. Kaolín je obvykle do kaučukových směsí dávkován v množství 20 až 150 dsk. Dodává se sušený na vlhkost pod 1 [%]. Je mírně aktivní a v SBR je s ním možno dosáhnout pevnosti pryže až 10 [MPa]. Mezi významné vlastnosti vulkanizátů s obsahem kaolinu patří nízká propustnost pro plyny a kapaliny, takže jsou často používány pro zátky, hadice, trubky, membrány a izolace proti chemikáliím [1,4].

#### Slída (křemičitan hlinitodraselný)

Minerál výrazné lamelární struktury. Mele se na šupinky, nejjemnější druhy mají tloušťku asi 25 [μm] a průměr 50 až 80 [μm]. Slída významně zvětšuje tepelnou odolnost pryže a snižuje její paropropustnost pro plyny a páry [4].



Obr. 8 Struktura kaolínu [10]



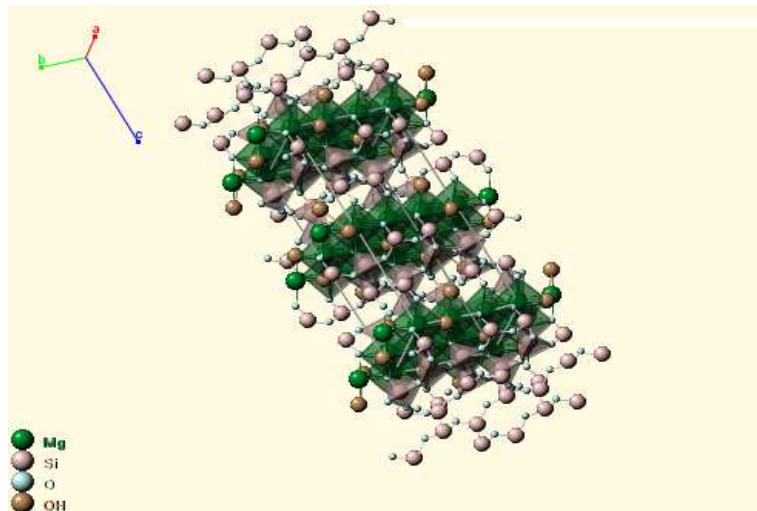
Obr. 9 Snímek částic kaolínu [11]

#### Hydratovaný křemičitan hlinitosodný

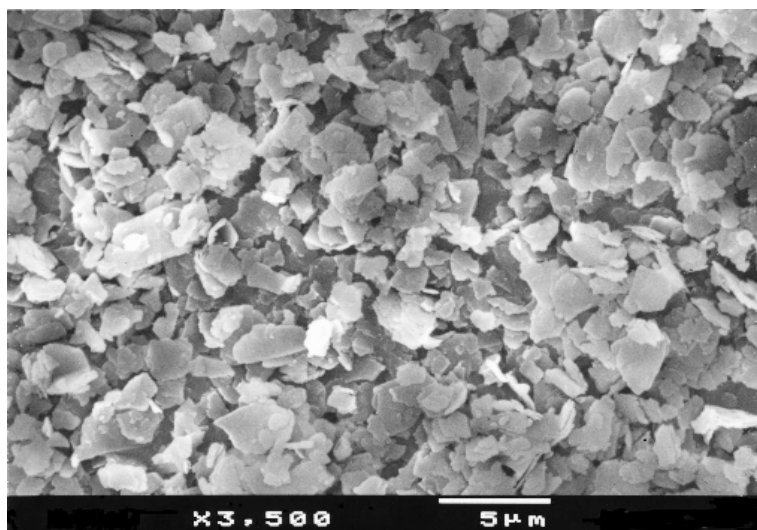
Bývá též označován jako srážený nebo regenerovaný kaolin, či mikrokrystalický zeolit. Vyrábí se z kaolinu chemickou úpravou v amorfni hmotu s velikostí částic 20 až 30 [nm] a měrným povrchem 45 až 130 [ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ]. Je ztužujícím plnivem. Velké použití nachází v obuvnických směsích na podešve a podpatky. Dává pryž o velké tvrdosti, strukturní pevnosti a odolnosti vůči oděru i opakovanému ohybu [4].

Talek (mastek, klouzek)

Velmi měkký hydratovaný křemičitan horečnatý s příměsemi křemičitanu hlinitého je minerál na omak mastný a mele se na částice velikosti pod 40 [μm]. Jako gumárenské plnivo umožňuje vytlačovat hladké profily z gumárenských směsí i při vysokých rychlostech. Používá se do směsí, u kterých je rozhodující vzhled povrchu, dále na tepelně odolnou pryž pro těsnění, elektroinstalační výrobky a pryž s malou propustností pro plyny, kde se uplatňuje destičkový tvar jeho částic. Klouzek o velikosti částic pod 6 [μm] je mírně ztužujícím plnivem, který má měrný povrch asi 20 [m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>], které se dobře vmíchává do směsi a příznivě ovlivňuje její chování při vytlačování [1,4].



Obr. 10 Struktura talku [12]



Obr. 11 Snímek částic talku [13]



### Srážený křemičitan hlinitý

Alkalické ztužující plnivo o velikosti částic 15 až 50 [ $\mu\text{m}$ ] a měrném povrchu 50 až 270 [ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ]. Jeho hustota je závislá na obsahu oxidu hlinitého a sodného, pohybuje se od 2,0 do 2,5 [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ]. Zvyšuje odolnost pryže vůči páře. Používá se hlavně do směsí na podešve a pro elektroizolační účely [4].

### Mletý vápenec ( $\text{CaCO}_3$ )

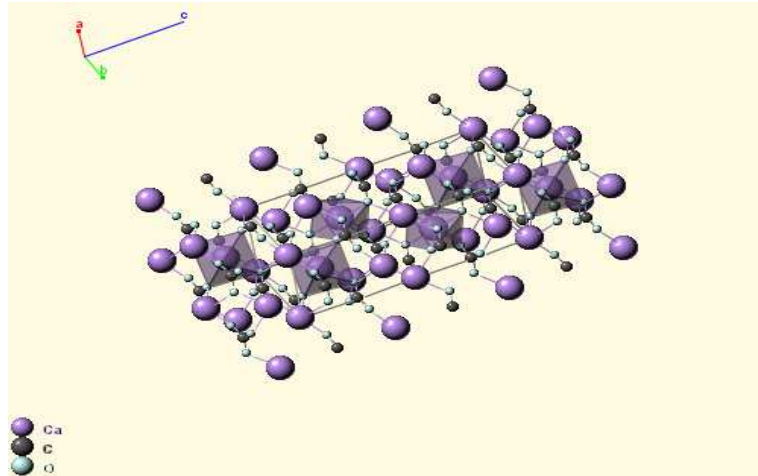
Je nejlacinějším plnivem. Vyrábí se mletím přírodního zrnitého vápence na velikost částic od 0,2 do 4 [ $\mu\text{m}$ ], třídí se suchým nebo mokřým postupem. Je prakticky neaktivním plnivem, které slouží obvykle ke zlevnění, zvýšení tvrdosti a k matování vulkanizátů [1,4].

### Křída ( $\text{CaCO}_3$ )

Plnivo vyráběné mletím skořápek malých organismů a tříděním mokřým za vzniku plavené křídý o velikosti částic 1 až 5 [ $\mu\text{m}$ ], nebo suchým postupem za vzniku mleté křídý o velikosti částic 2 až 30 [ $\mu\text{m}$ ]. Oba druhy mají krystalickou strukturu, snadno se vmíchávají do všech druhů kaučuků i při vysokém plnění, pro svou laminární strukturu se hodí do směsí pro vytlačování. Kvalitní typy kříd jsou povrchově upraveny mastnými kyselinami nebo jejich solemi [1,4].

### Srážený uhličitan vápenatý ( $\text{CaCO}_3$ )

Je aktivnější než plavená nebo mletá křída. Vyrábí se buď záměrně rozpouštěním vápence v kyselině a vysrážením  $\text{CaCO}_3$  z roztoku oxidem uhličitým, nebo vzniká jako vedlejší produkt při výrobě sody. Je to alkalické plnivo o velikosti částic od 0,1 do 3 [ $\mu\text{m}$ ]. Ztužuje nevulkanizované směsi a zlepšuje vytlačování. Typy povrchově upravené stearátem vápenatým, kyselinou stearovou, nebo jinými mastnými kyselinami se v kaučukové směsi lépe dispergují bez tvorby agregátů. V gumárenském průmyslu se nejvíce používají v izolacích elektrických vodičů, levných výrobcích s požadovaným rovným povrchem a na výrobu hadic a těsnění [1,4].



Obr. 12 Struktura sráženého vápence [14]

### Síran barnatý ( $\text{BaSO}_4$ )

Jedná se buď o mletý minerál, baryt neboli těživec, nebo o srážený síran barnatý, blanc fix, či jeho směs se sulfidem zinečnatým, litopon, který však slouží především jako bílý pigment. Síran barnatý má velkou hustotu  $4,5 \text{ [g}\cdot\text{cm}^{-3}]$ , proto absorbuje krátkovlnné záření o vysoké energii. Proto se také používá do kaučkových směsí určených k výrobě ochranných prostředků pro práci s radioaktivními zářiči a rentgenovými přístroji. Uplatnění nachází i ke zvyšování hustoty pryže z jiných důvodů, např. ve spodních vrstvách podlahovin. Protože má index lomu blízký kaučuku, přidává se do transparentních směsí. Má dobrou zpracovatelnost, chemicky je inertní, zejména odolný vůči kyselinám, má velmi mírný ztužující účinek [4].

### Aluminium trihydrát ( $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )

Vzniká jako meziprodukt při výrobě hliníku z bauxitu, který je mletý a tříděný podobně jako ostatní typy světlých plniv. V gumárenských směsích částečně snižuje hořlavost a tvorbu kouře. Hydratační voda, která se začíná uvolňovat od  $230[^\circ\text{C}]$  absorbuje teplo, chladí výrobek a ředí kouř [1].

### **1.3.3 Vliv plniv na vlastnosti gumárenských směsí a vulkanizátů**

Všechna plniva mění hlavní fyzikálně mechanické vlastnosti pryže. Jsou to především tvrdost, modul, pevnost, odolnost k oděru. Kromě těchto vlastností ovlivňují plniva tažnost.

Někdy ji sice nemění, ale většinou při velkých koncentracích zmenšují nebo, zejména v nekrytalizujících kaučucích, při menších koncentracích zvětšují [4].

#### Vliv plniv na tvrdost

Tvrdost pryže je jednoznačně všemi plnivy zvětšována, a to do velkých koncentrací lineárně s koncentrací daného plniva. Vliv plniv je proto charakterizovatelný násobnou konstantou plniva, která je závislá na typu plniva a souvisí přímo s hodnotou jeho olejové adsorpce. Koncentrace plniva potřebná ke zvýšení tvrdosti o 1 Shore A činí pro kaolín 5,2 dsk [4].

#### Vliv plniv na modul

U plněných směsí je nejčastějším kritériem modulu hodnota napětí při protažení o 300 [%], tj. M 300. Na rozdíl od tvrdosti však hodnota modulu není v celém rozsahu lineární funkcí koncentrace daného plniva, ale má zakřivený, přibližně parabolický tvar. Při malých koncentracích plniv se M 300 mění málo, při velkých vzrůstá modul s koncentrací příkře. Mezi jednotlivými plnivy jsou velké rozdíly ve vlivu na modul, podobně jako je tomu u vlivu na tvrdost [4].

#### Vliv plniv na pevnost

Pevnost pryží z přírodního kaučuku a ostatních kaučuků krytalizujících při protažení je plnivy ovlivněna poměrně málo. Aktivní plniva ji mírně při optimální koncentraci zvyšují, neaktivní nemění a při větších koncentracích mírně zmenšují. Velký vliv mají však plniva na pevnost pryže u kaučuků nekrytalizujících, zejména SBR. Pevnost neplněné pryže z SBR je pouze cca 2 [MPa] a všechna plniva ji zvyšují. Největší zvýšení pevnosti nekrytalizujících kaučuků způsobují nejaktivnější plniva, kdy lze dosáhnout pevnosti až 28 [MPa] při optimálním plnění. Mírou této aktivity je hlavně velikost měrného povrchu. Plniva s malým měrným povrchem kolem 6 [m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>] dávají pryžím z SBR i při optimálním plnění pevnost jen 10 [MPa] [4].

### Vliv plniva na dynamické vlastnosti

Se zvyšujícím obsahem plniva se v gumárenských směsích a vulkanizátech, během deformačních zkoušek, kdy frekvence a teplota jsou konstantní, složka elastického smykového modulu za nízkých deformací roste a zvýšením deformace klesá až do hladiny, kdy se vliv plniva ztrácí. U elastické složky krouticího momentu se za nízkých deformací vliv plniva ztrácí, ale s růstem deformace a obsahem plniva roste. Ztrátový faktor gumárenských směsí  $\text{tg } \delta$  působením nízkých deformací s růstem obsahu plniva klesá, ale vulkanizací za zvýšení deformace a obsahu náplně roste. Za zkoušek, kdy dochází ke změně frekvence, s rostoucím obsahem plniva u gumárenských směsí při nízkých kmitočtech, roste nejen elastická složka krouticího momentu ale i viskozita směsi [15,16,17,18,19].

## **1.4 Další přísady**

### **1.4.1 Antidegradanty**

V průběhu stárnutí mění vulkanizáty vlastnosti nejčastěji v důsledku změn vlastností sítě a v důsledku oxidačních procesů urychlovaných teplem, světlem a dynamickým namáháním, které mají za následek štěpení řetězců, síťování, únavové a povrchové praskání. Odolnost vulkanizátů proti degradaci je dána především chemickou strukturou použitého kaučuku, kdy dienové kaučuky s dvojnými vazbami v hlavním řetězci jsou napadány kyslíkem a ozonem daleko snadněji než kaučuky s nasyceným hlavním řetězcem. Průběh stárnutí je možno zpomalit použitím tzv. antidegradantů, dávkovaných obvykle v množství 1 až 3 dsk. Bohužel nejsou známy antidegradanty, které by maximálně chránily vulkanizát proti degradačním procesům a přitom neměnily barvu. Obvykle však platí, že silně zbarvující antidegradanty jsou účinnější než antidegradanty nezbarvující [1].

### **1.4.2 Změkčovadla**

Jsou to níže molekulární látky, většinou kapalné oleje s molární hmotností kolem 300  $[\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}]$ . Zlepšují zpracovatelnost kaučukových směsí. Snižují tvrdost vulkanizátů a jejich modul. Současně snižují teplotu skelného přechodu použitého kaučuku. Zlevňují gumárenskou směs, a tím i výrobek, jelikož jejich pořizovací cena je nízká. Nejpoužívanějšími změkčovadly jsou olejovité produkty odpadající při zpracování ropy nebo uhelných dehtů jako destilační zbytky [4].

## 2 MODIFIKACE POVRCHU PLNIV

Světlá plniva mají většinou hydrofilní povrch a interakce jejich neupravených částic s hydrofobní kaučukovou maticí je relativně slabá, kromě plniva s trojrozměrnou strukturou agregátů, ty zajišťují nejvyšší interakci. Slabou interakcí jsou ovlivněny nejen zpracovatelské vlastnosti, ale i výsledné vlastnosti vulkanizátu. Modifikací za pomoci dispergačních a vazebných činidel však dochází k snadnější dispergaci plniva s výrazným zlepšením chemické vazby mezi povrchem plniva a kaučukovými řetězci, tedy i pozitivním účinkům na vlastnosti vulkanizátu [1,20].

### 2.1 Modifikace

Povrchovou modifikací je míněno trvanlivé připojení vazebného činidla k povrchu plniva minerální částice a do jeho okolní kaučukové matrice, toto činidlo po jeho navázání již není možné odstranit z povrchu plniva hydrolyzou, solvolýzou, extrakcí, a ani jiným mechanismem. Vazebná činidla hydrofobizují povrch plniva organickými skupinami pro interakci s maticí. Tyto interakce vytváří pevné spojení mezi modifikovaným povrchem za pomoci vazebného činidla a polymerní maticí skrze chemickou reakci či síťování řetězců. Pro zavedení dispergačního a vazebného činidla se v nynější době aplikují buď předběžnou úpravou minerálu nebo metodou na jednom místě in-situ [20,21].

Předběžná úprava se provádí suchým nebo mokřím způsobem, připojením vazebného činidla k minerálnímu plnivu před tím, než je minerál zaveden do systému gumárenské směsi. Výhody tohoto typu povrchové modifikace jsou zkrácené časy míchání, díky rychlejší dispergaci světlého plniva, jenž dále zlepšuje fyzikální vlastnosti výsledného výrobku. Modifikace předběžnou úpravou plniva nabízí jistotu, že vazebné činidlo je rovnoměrně uchyteno na povrchu plniva [1,20].

In-situ je modifikační metodou, při které se vazebné činidlo a minerál přidává souběžně či po sobě, během míchání, do gumárenské směsi před zavedením ostatních přísad. Tuto metodu je nutné kontrolovat, aby se na plnivo navázalo co nejvíce vazebného činidla, přičemž spotřeba vazebného činidla může být oproti předběžné úpravě až dvojnásobná. Při porovnání modifikačních metod pomocí vazebného činidla in-situ nedosahuje takových fyzikálních vlastností jako vlastnosti získané předběžnou úpravou [1,20].

Povrchová modifikace plniv v gumárenské směsi pozitivně ovlivňuje některé vlastnosti:

- Zlepšuje zpracovatelnost, povrchově upravené plnivo se snadno disperguje ve směsi bez vzniku aglomerátů, zajišťuje maximální kontakt kaučuku s plnivem a zároveň snižuje viskozitu směsi, díky tomu klesá spotřeba energie při zpracování a tím i cena výrobku.
  
- Umožňuje vyšší dávkování plniva, kompatibilita mezi modifikovaným plnivem a matricí zlepšená vazebným činidlem dovoluje směsi vyšší dávkování plniva bez negativních dopadů na vlastnosti a zpracování, s čímž souvisí, že zvýšeným dávkováním plniva zároveň klesá objem kaučuku ve směsi, a tudíž cena.
  
- Zlepšuje mechanické vlastnosti, dobrou disperzí plniva, zajištěnou spojením plniva a kaučuku pomocí vazebného činidla, dává vulkanizátu zlepšené vlastnosti tahové a ohybové pevnosti, odolnosti proti roztržení, oděru, rázu, tvrdosti, tažnosti, tepelné vodivosti při snížení smrštění. Vazebným činidlem jsou tyto vlastnosti dlouhodobě stabilizovány, tato stabilizace je však podmíněna odolností činidla před vlhkostí okolního prostředí.
  
- Zlepšuje elektrické vlastnosti, rezistence k hydrolýze a udržení hydrofobního rozhraní plniva a kaučuku je velice důležité pro dielektrické vlastnosti směsí použitých v elektrických a elektronických aplikacích. Vazebné činidlo zároveň předchází degradaci elektrických vlastností [20,21].

## 2.2 Modifikace světlých plniv vazebnými činidly

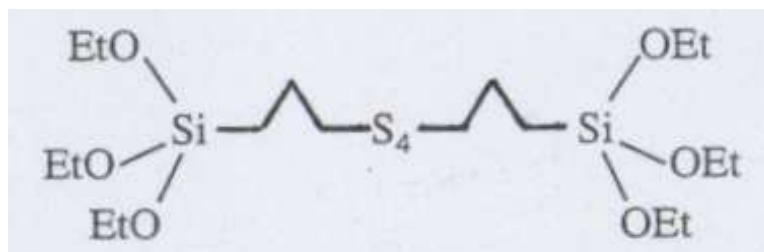
Použití plniva s upraveným povrchem vede obecně k lepším vlastnostem vulkanizátů, zejména pevnosti v tahu, odolnosti vůči oděru, trvalé deformaci a dynamické únavě [4].

Tab. 1 Přehled modifikačních metod [21]

Typ modifikace	Důvod	Typ plniva
<b>Fyzikální metody</b>		
Teplotou (800-1050°C)	Zlepšení disperze	Talek
Teplotou	Sloučení s CSPE	Silika
Plasmou	Ztužení	CaCO <sub>3</sub>
<b>Kyselinou</b>		
Stearová	Ztužení	CaCO <sub>3</sub>
Stearová	Hydrofobizace povrchu	CaCO <sub>3</sub>
Maleinové deriváty	Sloučení s H(CH) <sub>n</sub> H	CaCO <sub>3</sub>
Methakrylová	Úprava viskozity	Kaolín
<b>Izokyanátem</b>		
Izokyanát	Koloidní chování	Kaolín
PEG	Odolnost rozpouštědlům	Kaolín
<b>Jinými nízkomolekulárními látkami</b>		
Dimery hlinitanů	Ztužení	CaCO <sub>3</sub>
Oxyethylen sulfát	Hydrofobizace povrchu	Silika
Hexadecan-1-ol	Sloučení s maticí	Silika
<b>Dvoj fázové plnivo</b>		
Nános povlaku siliky	Snížení hystereze	Saze
<b>Roubování a nános pryskyřice</b>		
Polyetherem	Ztužení	Silika
Malein anhydridem	Spojení	Talek
Photo roubováním	Zlepšení kompatibility	Silika
<b>Přídavek silanu</b>		
Silanem	Řízená tloušťka nánosu	Silika
Silanem	Zvýšení / snížení adheze	Silika
Silanem	Spojení a adheze	Kaolín, Talek
Titaničitany	Ztužení, spojení	Kaolín, CaCO <sub>3</sub>
Titaničitany	Povrchová adheze	CaCO <sub>3</sub>

### 2.2.1 Organosilany

Organosilany jako spojovací činidla chemicky pojí anorganické materiály s organickými. Komerčně jsou nabízeny různé druhy silanů s minimálně dvěma reaktivními chemickými skupinami v molekule. Skupina trialkoxysilyl- je schopna vytvořit stabilní siloxanové vazby s povrchy světlých plniv a tím modifikovat dané plnivo. Druhá skupina silanu je obvykle vybrána tak, aby reagovala s použitým polymerem. Tyto difunkční organosilany v gumárenských směsích umožňují zajistit tzv. chemické ztužování, tedy zavedení kovalentních chemických vazeb mezi plnivo a kaučuk. V gumárenské praxi se zatím nejvíce prosadil organosilan TESPT bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfan [1,22].



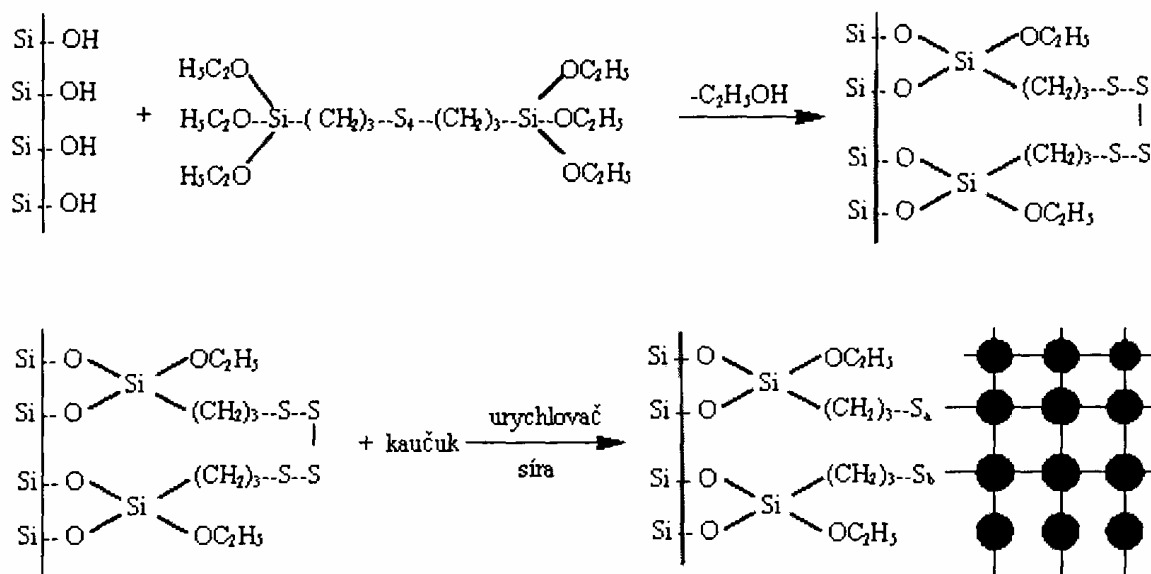
Obr. 13 Vzorec bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfanu [22]

#### Silanizace siliky

Rovnoměrné pokrytí povrchu minerálních plniv silanolovými skupinami Si-OH vytváří příznivé předpoklady pro jejich kontrolovanou chemickou reakci s trialkoxysilylskupinami silanu za vzniku siloxanových sloučenin. Při této modifikaci silanolové skupiny se silanem za odštěpení alkoholu zásadně mění povrch silikátových plniv, ztrácejí svůj výrazný hydrofilní charakter a v závislosti na dosaženém stupni silanizační reakce jsou více nebo méně hydrofobní. Silanizační reakci je možno prakticky provést třemi způsoby:

- Přídavkem silanu při míchání kaučukové směsi, kdy reakce silanu s plnivem proběhne během dispergace plniva.
- Suchým postupem, kdy silan a plnivo jsou nejprve důkladně rozmíchány a reakce proběhne po zahřátí na 100 až 140°C.
- Mokrým postupem, kdy je silan přidán do vodné suspenze plniva a následně přiveden k reakci zvýšením teploty [1,22].





Obr. 14 Schéma navázání TESPT na povrch křemičitého plniva [4]

Činidly silanu jsou upravovány v některých případech povrchy plniv již jejich výrobci, protože použití plniva s upraveným povrchem vede obecně k lepším vlastnostem vulkanizátů, a zároveň dovoluje zpracovateli kaučuku stanovit obsah vazného prostředku, a tím lépe regulovat požadované vlastnosti pryže se zřetelem na ekonomičnosti výroby [4].

### Vliv silanu na modifikovaná plniva

Organosilany přináší úpravou povrchu světlých plniv zlepšení vlastností řady směsí:

- Kaoliny povrchově upravené merkapto- nebo vinylsilany se snadněji vmíchávají do kaučuků než kaoliny neupravené, dávají nižší viskozitu kaučukové směsi a vyšší ztužující efekt, stejně jako lepší odolnosti vulkanizátů proti stárnutí za tepla. Povrchové úpravy, které zajišťují chemickou vazbu mezi povrchem kaolinu a kaučukem, tak nabízejí cenově zajímavou alternativu k povrchově upravené srážené silice, která je výrazně dražší než kaolin [1].

- Silanem modifikovaný talek dává obvykle kaučukové směsi se zlepšenou zpracovatelností s nižší viskozitou a vulkanizáty s lepší mechanickou pevností a vyšší odolností proti stárnutí za tepla jak v horkém vzduchu, tak i v oleji [1].

## 2.2.2 Dimethylsulfon, PEG 4000

### Dimethylsulfon

Dimethylsulfon má několik běžných jmen  $\text{DMSO}_2$  a methylsulfonylmethan, je to bílá krystalická pevná látka při pokojové teplotě, vysoce polární a vysoko vroucí aprotické rozpouštědlo a zůstává stabilní i za vysokých teplot s teplotou varu  $248\text{ }^\circ\text{C}$ , rozpustností ve vodě  $150\text{ [g/l]}$  při  $20\text{ }^\circ\text{C}$  a bodem tání  $107\text{ až }110\text{ }^\circ\text{C}$ . V tekuté formě je používán jako rozpouštědlo, především na polymery a organické látky, díky jeho pevnosti za tepla, ho tyto vlastnosti činí ideálním reakčním rozpouštědlem pro reakce probíhající za vysokých teplot. V současné době je zkoušeno jeho možné využití v gumárenských směsích, kde by mohl být použit jako vazebné činidlo. Dimethylsulfon není znatelně hydrofobní a velmi netoxický, výrobci je prezentován jako velmi bezpečná látka bez nežádoucích účinků [23].

### PEG 4000

Polyethylenglykol, též známý jako polyethylenoxid, je komerčně nejvýznamnějším polyetherem. PEG 4000 je vysokomolekulární polymer a připravuje se polymerizací ethylenoxidu s rozpustností ve vodě  $500\text{ [g/l]}$  při  $20\text{ }^\circ\text{C}$  a bodem tání mezi  $53\text{ až }58\text{ }^\circ\text{C}$ . Číslo 4000, které je uvedeno v názvu, označuje průměrnou molární hmotnost. PEG obsahuje molekuly s různými molárními hmotnostmi a je neuniformní. V gumárenském průmyslu se využívá jako dispergační a vazebné činidlo. Je rozpustný ve vodě, methanolu, benzenu, dichlormethanu, nerozpustný v diethyletheru a hexanu. Slučuje se s hydrofobními molekulami za vzniku neiontových tenzidů [24,25].

### 3 PŘÍPRAVA A ZPRACOVÁNÍ GUMÁRENSKÝCH SMĚSÍ

Gumárenské směsi vznikají smísením jejich složek, kterým vznikne materiál s vlastnostmi, které původní složky neměly. Dobrá směs sestává ze složek, které ve vztahu k životnímu prostředí, použitému způsobu zpracování a aplikaci nepůsobí ani zdravotní ani bezpečnostní problémy, dávají výrobek s požadovanou životností za cenu srovnatelnou s jinými směsmi pro totéž použití. V gumárenských směsích se obvykle koncentrace přísad označuje dsk (díly na sto dílů kaučuku) nebo phr (z anglického parts per hundred rubber). Základ gumárenské směsi vždy tvoří 100 dílů kaučuku (jeden nebo více typů společně). Použití 100 dílů kaučuku jako základ směsi usnadňuje dávkování nekaučukových přísad, protože vyjádření jejich koncentrace stejnou hodnotou dsk zajišťuje stejný poměr kaučuk / přísada pro různé gumárenské směsi. Typická gumárenská směs pro sírou síťované nenasycené kaučuky obsahuje na 100 dsk kaučuku, 0-4 dsk síry, 5 dsk ZnO, 2 dsk stearinu, 0,5-3 dsk urychlovačů, 1-3 dsk antioxidantů, 0-150 dsk plniv, 0-150 dsk změkčovadel. Každá složka směsi plní určitou funkci. Současně však obvykle ovlivňuje i zpracovatelnost a vlastnosti výrobku, stejně jako materiálové a zpracovatelské náklady [1].

#### 3.1 Míchání směsí

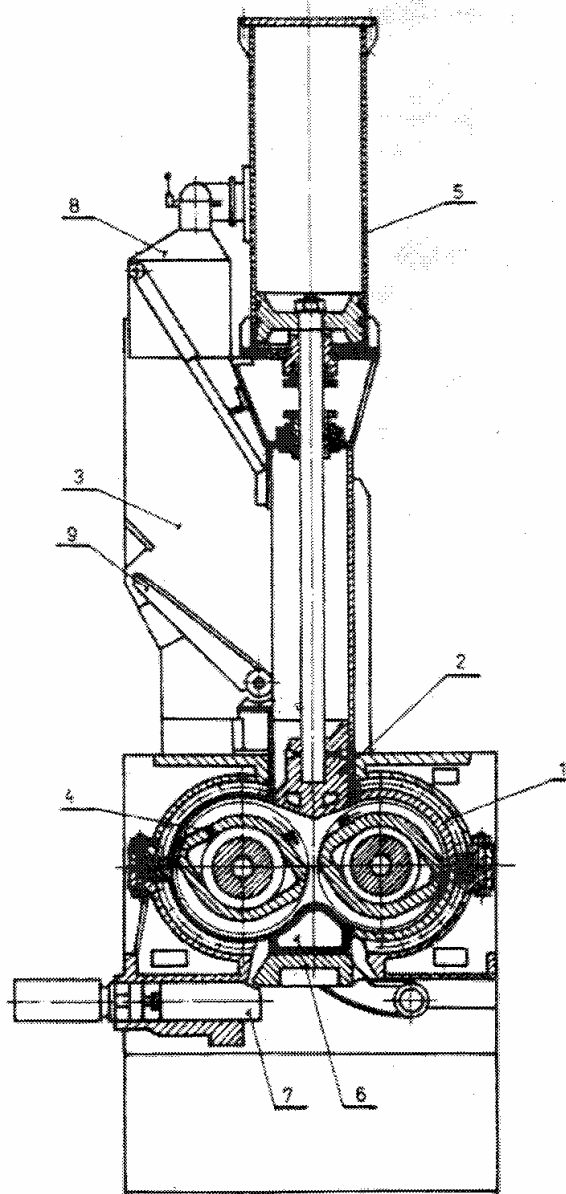
Míchání gumárenských směsí je komplikováno rozdílnou viskozitou složek, regulací teploty a také nutností použití velikých smykových sil, v průmyslu se míchá na vnitřních hnětičích, kontinuálních hnětičích a na dvouválcích [1]. Míchání směsí probíhá ve čtyřech nejdůležitějších krocích:

- ohřev a rozpracování kaučuku;
- vmíchání plniv a změkčovadel;
- odbourání aglomerátů plniva (dispergace);
- rozmíchání a homogenizace (distribuce).

#### Hnětiče

Hnětiče nebo též hnětací stroje pro míchání gumárenských směsí jsou robustní stroje na míchání a plastikaci makromolekulárních látek s přísadami hnětacími profilovanými rotory, otáčejícími se v uzavřeném prostoru. Podle tlaku působícího na hnětený materiál se rozlišují beztlaké, nízkotlaké do 0,5 [MPa] a vysokotlaké do 1 [MPa]. Podle počtu otáček se

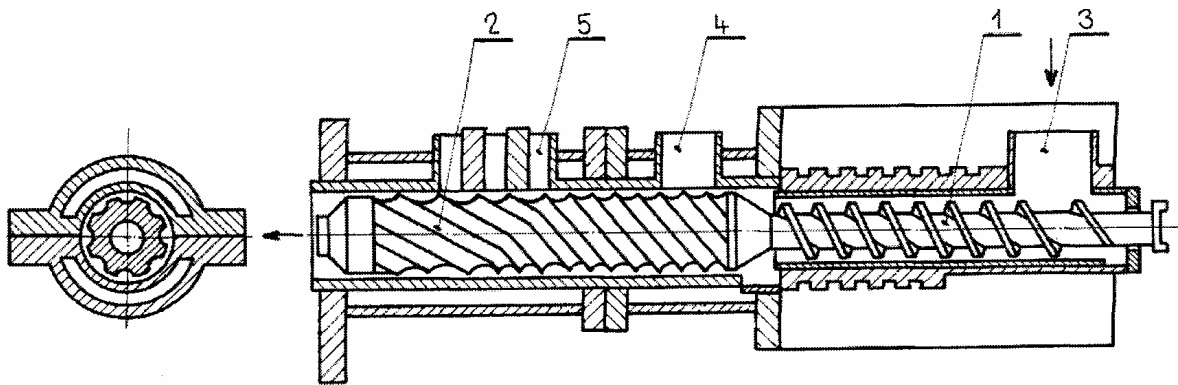
rozdělují hnětače na pomaloběžné do 30 [min<sup>-1</sup>] a rychloběžné do 80 [min<sup>-1</sup>] případně i výše. Hnětič se obvykle skládá z míchací komory 1, ve které se otáčejí protiběžné rotory 4. Komora se uzavírá shora klátem 2 a vyprazdňuje spodním uzávěrem 7. Materiál se plní násypkou 3 s využitím odklápěcích dvířek 9. Prostor násypky je připojen na odsávání 8. Materiál je hněten jednak mezi rotory, jednak mezi rotory a stěnami komory. Tlak vyvozovaný klátem hnětení zintenzivňuje. Velikost hnětiče se určuje velikostí užitečného objemu hnětačí komory. Provozní hnětiče mají objem v desítkách až stovkách litrů. Hnětená dávka však zaplňuje užitečný objem jen zčásti [26].



Obr. 15 Popis hnětiče [26]

### Kontinuální hnětiče

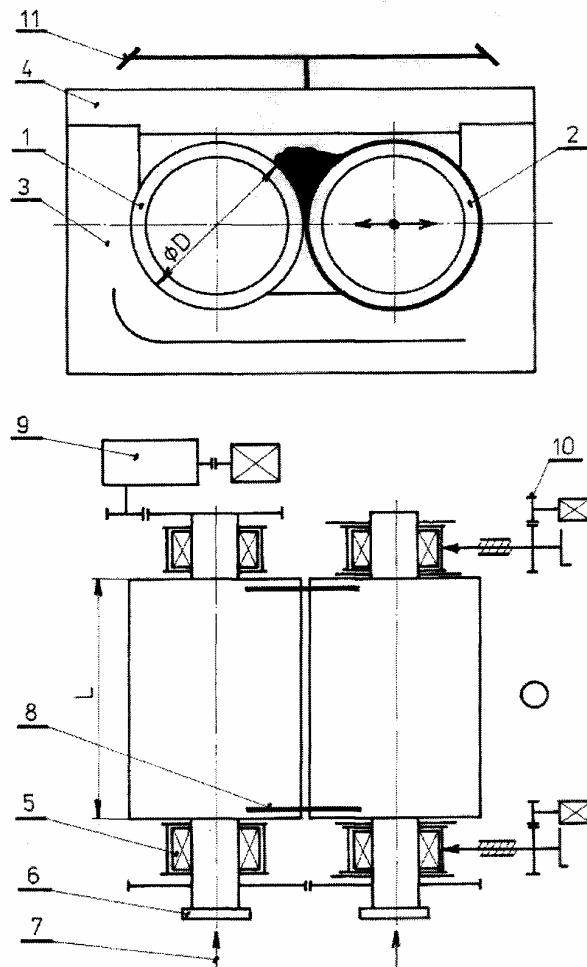
Zvyšováním produkce i kvality při přípravě gumárenských směsí a úspor energie vedly k vývoji hnětičů s plynulým provozem. Příkladem je jednošnekový hnětič Rotomil firmy Goodrich. Kaučuk vstupuje násypkou 3 do šneku 1, ve kterém se rozpracuje a dopraví do míchacího šneku 2, který má závity s velkým úhlem stoupání. Potřebné složky směsi se dávkuje pomocnými plnicími otvory 4 a 5. Zamíchaná směs se plynule dodává do vytlačovací hlavy, kde se formuje do vhodné formy [26].



Obr. 16 Popis kontinuálního hnětiče [26]

### Dvouválec

Dvouválcové válcovací stroje, tzv. dvouválce, se v gumárenském průmyslu používají jak k míchání, tak i předehřívání směsí. Podle průměru a pracovní délky se dělí na malé  $D < 315$  [mm] a velké  $D > 315$  [mm]. Pracovní délka bývá v rozmezí 1,4 až 3  $D$ . Válce mají rozdílné obvodové rychlosti. Jejich poměr je označován jako skluz a pohybuje se mezi 1:1 až 1:2. Větší skluz způsobuje zvýšené smykové namáhání míchaného materiálu, což ovlivňuje dobu míchání, dispergační účinek i spotřebu energie. Míchací dvouválce mají obvykle skluz 1:1,05 až 1:1,3. Maximální obvodová rychlost válců se volí s ohledem na bezpečnost práce. U pomalejšího válce, kterým je obvykle přední, bývá 0,4 až 0,47  $[m \cdot s^{-1}]$ , u rychlejšího 0,47 až 0,58  $[m \cdot s^{-1}]$ . Válce 1 a 2 jsou uloženy v postranicích 3 spojených třmenem 4. Přední válec je ručně nebo motoricky stavitelný prostřednictvím převodů 10. Pohon válců zajišťuje pohonná jednotka 9. Přívod temperačního media se uskutečňuje přes topnou hlavu 6. Nouzové zastavení stroje umožňuje bezpečnostní vypínání 11 umístěné na obou stranách stroje [26].



Obr. 17 Popis dvouválce [26]

### 3.2 Zpracování směsi

Po zamíchání se gumárenské směsi dále připravují ve formě polotovarů, před stabilizací tvaru vulkanizací za pomoci zpracovatelských procesů vytlačováním, válcováním nebo lisováním [27].

#### Vytlačování

Vytlačování je technologická operace, při níž je hmota v plastickém stavu vytlačována tvarovacím nástrojem, vytlačovací hlavou do volného prostoru, k čemuž jsou používány pístové či šnekové vytlačovací stroje [27].

#### Válcování (Kalandrování)

Kalandrování se používá k přípravě fólií a podlahovin. Základním strojem je víceválcový stroj, zvaný kalandr, který je zařazen do výrobní linky [27].

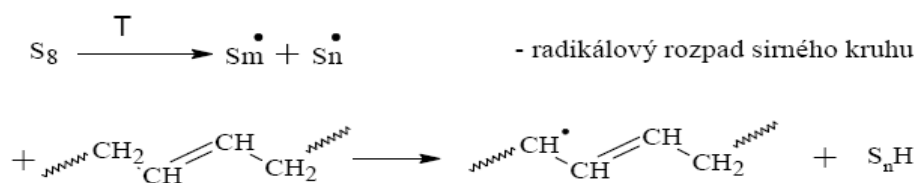
## Lisování

Při lisování je polotovar gumárenské směsi vložen do dutiny formy, působením tepla a tlaku je roztaven a vzápětí je tvářen do tvaru výlisku [27].

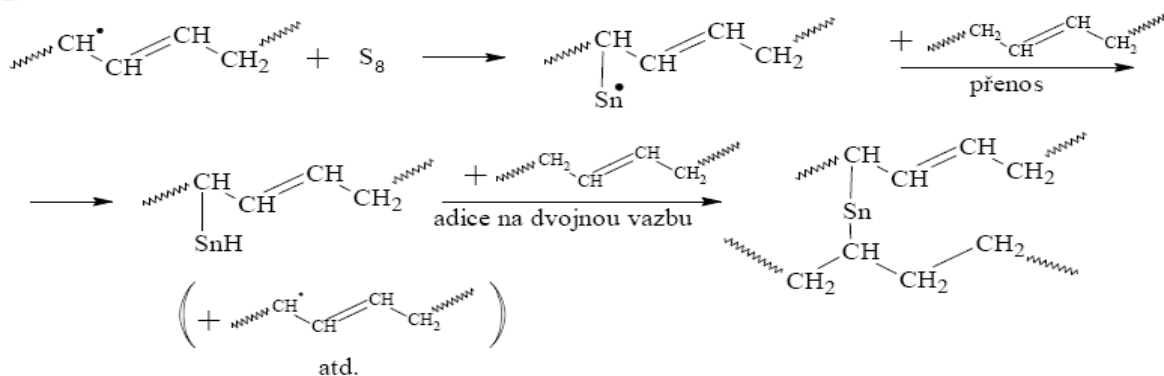
### 3.3 Vulkanizace

Polymery a kopolymery dienu jsou měkké a elastické materiály, které vzhledem k vysokému obsahu dvojných vazeb málo odolávají účinkům světla, kyslíku, ozonu a tepla. Typické vlastnosti kaučuků, jako jsou pevnost v tahu, schopnost protažení a návratu do původního tvaru po skončení působení deformační síly, odolnost proti stárnutí a oděru i nepropustnost, získávají teprve vhodným zpracováním, proto namíchané gumárenské směsi vulkanizujeme [5]. Vulkanizací dochází ke vzniku příčných vazeb mezi řetězci kaučukových molekul, a tím k přechodu částečně plastické nevulkanizované kaučukové směsi v rozměrově stálý elastický materiál vulkanizát [1]. Vulkanizací se podstatně mění vlastnosti kaučuků. Zlepšují se mechanické vlastnosti, tvrdost a modul pružnosti, snižuje se tažnost a trvalá deformace. Materiál se stává nerozpustným v rozpouštědlech, pouze botná. Podle stupně vulkanizace se pryž dělí na měkkou, polotvrdou a tvrdou. Nejběžnějším a nejvýznamnějším způsobem vulkanizace nenasycených polydienu a jejich kopolymerů je vulkanizace sírou při teplotách 140 až 160 [°C] [5].

1.



2.

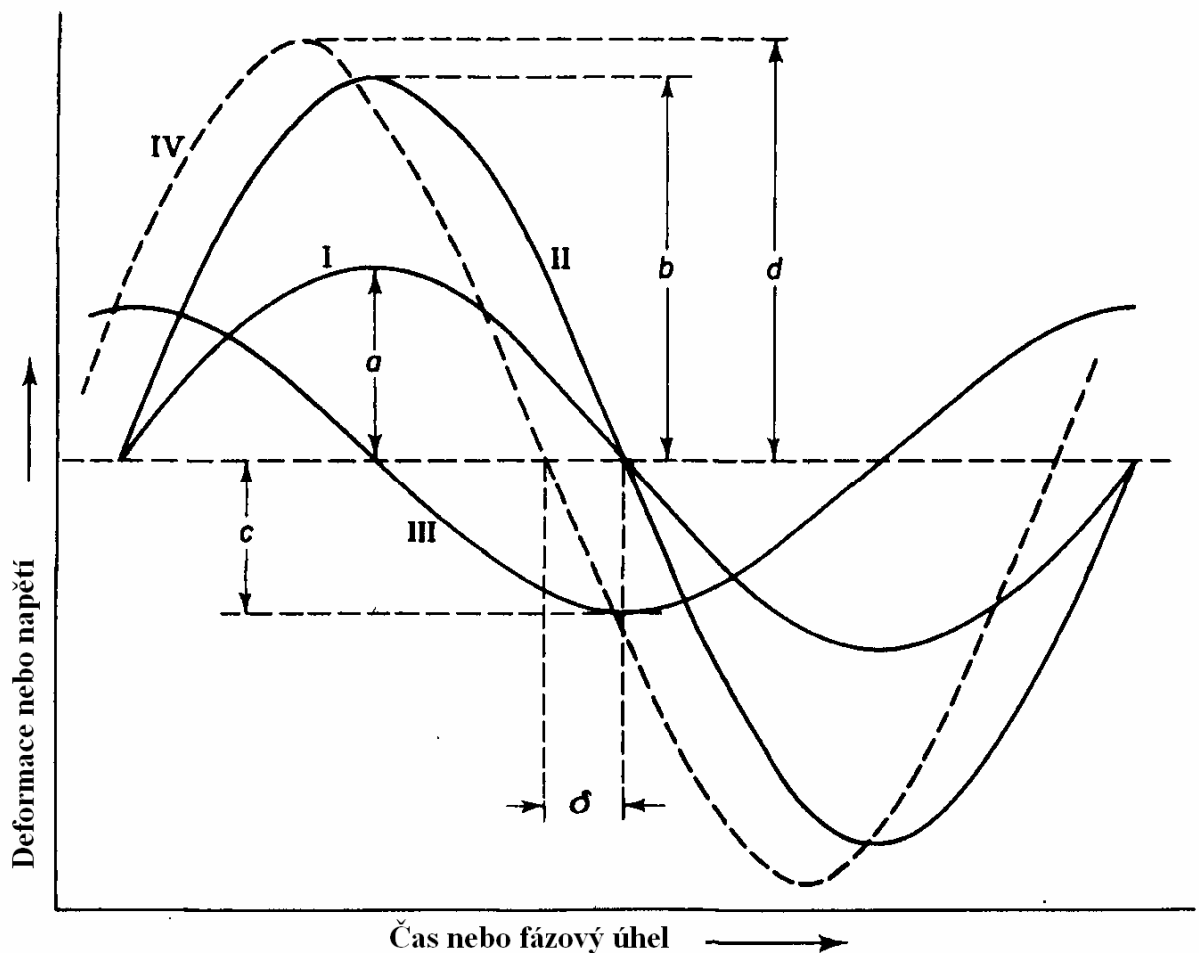


Obr. 18 Radikálový mechanismus vulkanizace [28]

## 4 DYNAMICKÉ VLASTNOSTI ELASTOMERNÍCH SYSTÉMŮ

Příprava gumárenských směsí je velmi složitý proces, který je nezbytné nepřetržitě kontrolovat. Mezi nejčastěji hodnocené veličiny u finálních směsí patří v gumárenském průmyslu zejména viskozita Money, měřená v nízkých rychlostech smykové deformace a hodnoty vulkanizačních charakteristik, jelikož však tyto veličiny zcela necharakterizují směs ani výsledné vlastnosti vulkanizátů, je zapotřebí znát celou řadu dalších parametrů, a to jak viskoelastických, tak i dynamických. Znalosti dynamických vlastností gumárenských směsí a vulkanizátů můžeme využít k hodnocení zpracovatelských vlastností zkoušených materiálů, vývoji receptur, k předpovědi chování materiálů v specifických aplikacích, při konstrukci a modelování výrobků, stejně jako ke srovnání vlastností vzorků různého původu [1].

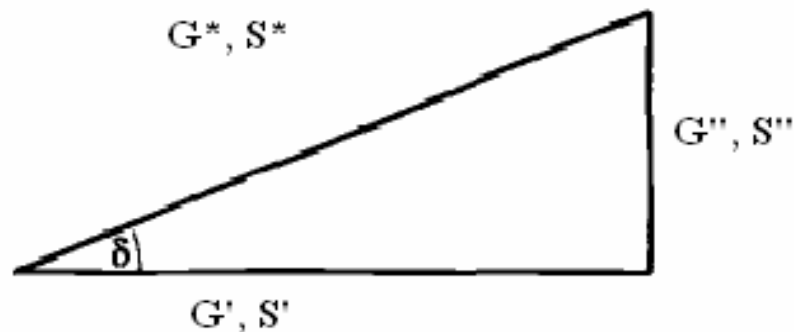
### 4.1 Dynamické vlastnosti



Obr. 19 Závislost smykové deformace na čase [29]



Nejjednodušší způsob, jak charakterizovat dynamické vlastnosti gumárenských směsí a vulkanizátů, je vložit na měřený vzorek sinusovou deformaci nebo sinusové napětí a měřit odpověď materiálu, čímž získáme veličiny, které vypovídají o skutečném chování materiálu. Průběh závislosti deformace a napětí na čase, z níž můžeme vyjádřit jednotlivé dynamické vlastnosti, vidíme na obr. 19, (I je deformační amplituda, II představuje amplitudu napětí ve fázi, III amplitudu napětí, která je fázově posunuta, IV ukazuje celkové napětí a  $\delta$  vyjadřuje ztrátový úhel.) Namáháním se u gumárenských směsí a vulkanizátů projeví jak elastická (reálná) tak i viskózní (imaginární) složka jejich chování. Vztahy mezi těmito veličinami vidíme na obr. 20 [1,29,30].



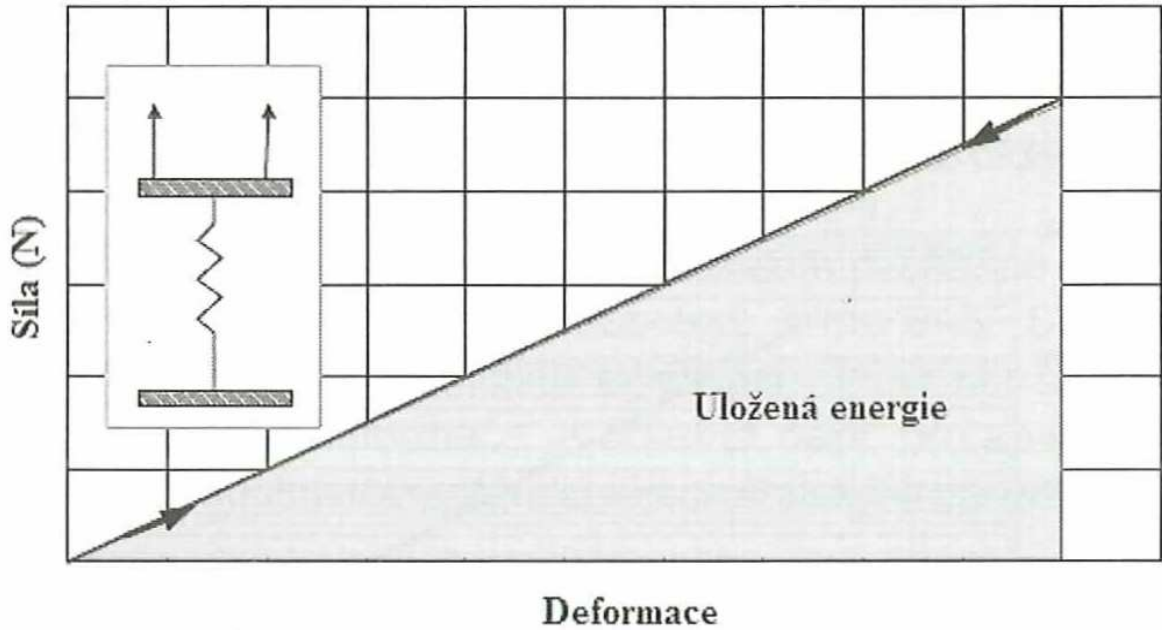
Obr. 20 Vzájemné vztahy mezi složkami  $G^*$ ,  $S^*$  [31]

**Komplexní smykový modul ( $G^*$ )**, je to poměr amplitudy smykového napětí k amplitudě smykové deformace a skládá se z elastické a viskózní složky [31], matematicky jej spočítáme:

$$G^* = [(S^*/\text{Plocha})/\text{Deformace}] = (G'^2 + G''^2)^{1/2}. \quad (1)$$

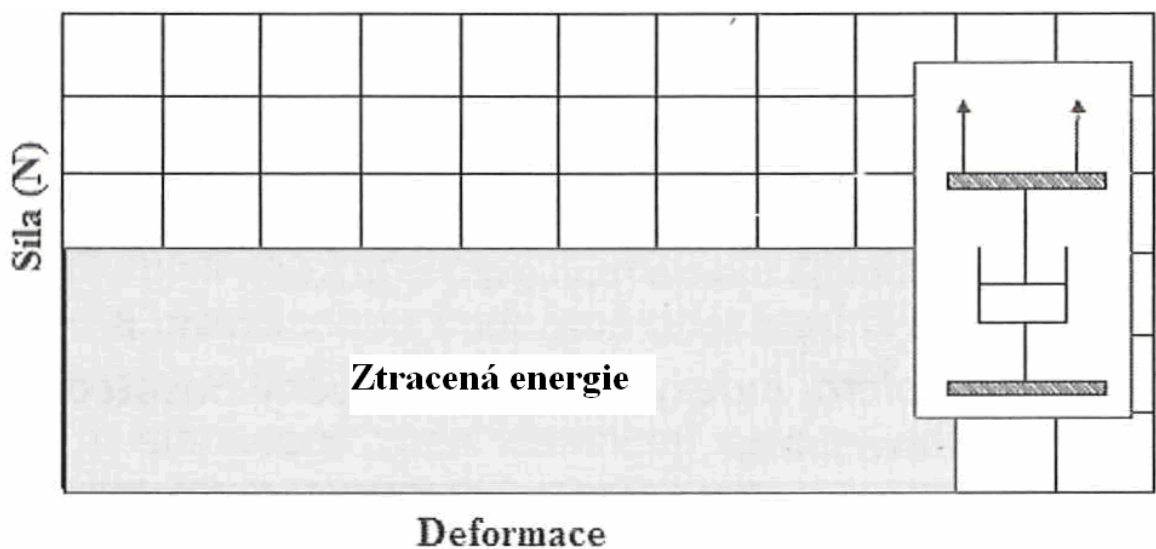
**Elastický smykový modul ( $G'$ )**, tuto elastickou složku komplexního smykového modulu vyjadřuje vrchol elastické amplitudy smykového napětí ku vrcholu amplitudy smykové deformace pro danou složku krouticího momentu ve fázi s sinusovou aplikovanou deformací, můžeme si ho představit jako chování ocelové pružiny, kde veškerá energie, kterou na pružinu působíme, se v ní ukládá a po uvolnění napětí se vyzáří do okolí, obecně platí že s vyšší  $G'$  roste při měření elasticita materiálu [31,32], matematicky  $G'$ :

$$G' = [(S'/\text{oblast})/\text{napětí vrcholu}]. \quad (2)$$

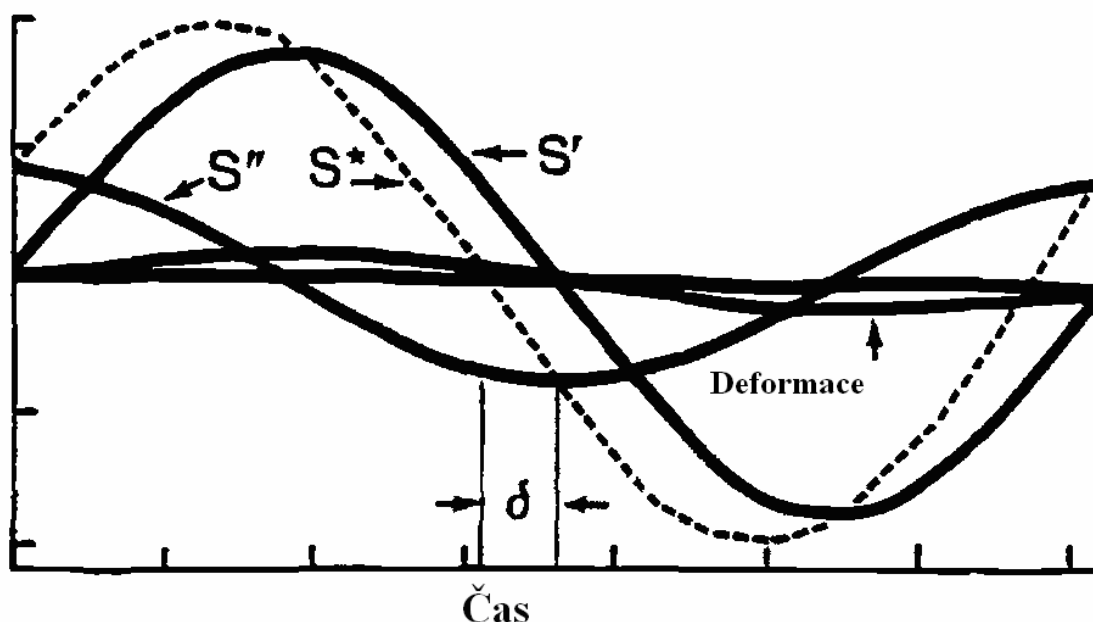
Obr. 21 Elastický smykový modul  $G'$  [3]

**Viskózní smykový modul ( $G''$ )**, tuto viskózní složku komplexního smykového modulu tvoří poměr vrcholu viskózní amplitudy smykového napětí ku vrcholu amplitudy smykové deformace pro danou složku krouticího momentu, jenž je  $90^\circ$  fázově posunuta se sinusovou aplikovanou deformací, chová se jako píst, kde je veškerá energie pohlcena viskózní kapalinou a přeměněna na teplo [31,32], matematicky  $G''$ :

$$G'' = [ (S'' / \text{oblast}) / \text{napětí vrcholu} ]. \quad (3)$$

Obr. 22 Viskózní smykový modul  $G''$  [3]

Jestlipek  $G'$  a  $G''$  neklesají s rostoucí aplikovanou deformací, výsledky měření zkoumaného materiálu napovídají, že probíhá v lineární viskoelastické oblasti, ale jestli  $G'$  a  $G''$  začíná poklesem s rostoucí aplikovanou deformací, měření probíhá v nelineární viskoelastické oblasti [31].



Obr. 23 Aplikovaná sinusová deformace s výslednou napěťovou deformací [31]

**Komplexní kroucí moment ( $S^*$ ).** Amplituda kroucího momentu odpovídá naměřeným hodnotám kroucího momentu za použití sinusového napětí, tedy z elastické a viskózní složky [31,33], matematicky  $S^*$  vyjádříme:

$$S^* = (S'^2 + S''^2)^{1/2}. \quad (4)$$

**Elastický kroucí moment ( $S'$ ),** tato elastická složka komplexního kroucího momentu se váže čistě k elastickým vlastnostem kaučuku a odpovídá vrcholu amplitudy složky kroucího momentu, která je ve fázi působení sinusové deformace, jeho chování představuje ocelová pružina.  $S'$  způsobuje rostoucí počet zapletenin a řetězců u nevulkanizovaného kaučuku a také jeho zvyšováním zpřičňuje tvorbu sítě vulkanizačními procesy. Obecně během síťování  $S'$  roste. Hodnota  $S'$  ovlivňuje nestabilitu v průběhu zpracování gumárenských směsí [31,33].

**Viskózní krouticí moment ( $S''$ )**, tato viskózní složka komplexního krouticího momentu odpovídá čistě viskózním vlastnostem kaučuku. Projevuje se jako odpověď krouticího momentu, jenž reaguje na rychlost změny aplikované deformace, tedy odpovídá vrcholu amplitudy složky krouticího momentu, jenž je  $90^\circ$  fázově posunut za působení sinusové deformace, jeho chování představuje píšť.  $S''$  se používá pro výpočet skutečné dynamické viskozity.  $S''$  souvisí s charakterem toku kaučuku a obvykle klesá s nižší frekvencí či vyšší teplotou [31,33].

**Ztrátový faktor  $\text{tg}(\delta)$** , tato nízká hodnota je dána poměrem viskózní složky ku elastické složce komplexního smykového modulu, či poměru viskózní složky krouticího momentu ku elastické složce krouticího momentu, matematicky:

$$\text{tg}(\delta) = G''/G' = S''/S' \quad (5)$$

$\text{Tg}(\delta)$  charakterizuje především disipaci energie. V nevulkanizovaných gumárenských směsích je  $\text{tg}(\delta)$  vysoký a v průběhu síťování klesá, obecně vysoká hodnota  $\text{tg}(\delta)$  v kaučucích signalizuje vysokou viskózní složku chování a tedy nízkou elastickou složku, oproti tomu však kaučuk s nízkou  $\text{tg}(\delta)$  má vyšší pružnost, což ovlivňuje hysterezi a odrazivosti vulkanizátů. V gumárenských směsích nebo přírodních kaučucích nízký  $\text{tg}(\delta)$  může způsobovat problémy při zpracování, které se projevují nestabilitou za míchání, vytlačování a u lisování problémy s rozměrovou stálostí. U vulkanizátů je  $\text{tg}(\delta)$  úměrné energii disipované za podmínek konstantní deformace a dává tak základní představu o hřetí materiálu při dynamickém namáhání. S rostoucí deformací hodnota  $\text{tg}(\delta)$  všeobecně roste [1,30,31].

**Komplexní dynamická viskozita ( $\eta^*$ )**, hodnota dynamické viskozity ukazuje, jak materiál teče při různých hodnotách rychlosti smykové deformace, aplikací s ní klesá, díky tomu můžeme pozorovat chování gumárenské směsi v průběhu zpracovatelských procesů [31], spočítáme jej rovnicí:

$$\eta^* = [(\eta')^2 + (\eta'')^2]^{1/2} \quad (6)$$

**Reálná dynamická viskozita ( $\eta'$ )** „Elastická složka komplexní dynamické viskozity“. Je to poměr viskózního smykového modulu,  $G''$  k úhlové rychlosti  $\omega$ , v radiánech za sekundu [31].

$$\eta' = G'' / \omega \quad (7)$$

**Imaginární dynamická viskozita ( $\eta''$ )** „Viskózní složka komplexní dynamické viskozity“. Je to poměr elastického smykového modulu,  $G'$  k úhlové rychlosti  $\omega$ , v radiánech za sekundu [31].

$$\eta'' = G' / \omega \quad (8)$$

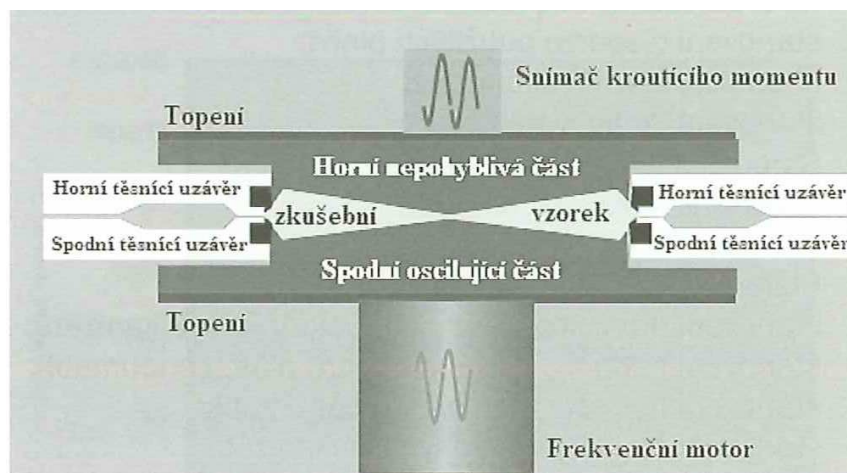
## 4.2 Měřicí zařízení



Obr. 24 RPA 2000 [34]

K měření dynamických vlastností bylo firmou Alpha Technologies vyvinuto zařízení pod obchodním názvem Rubber Process Analyser (RPA) 2000, které je schopno měřit dynamické vlastnosti v průběhu vulkanizace, ale i charakterizovat viskoelastické chování gumárenských směsí a jejich vulkanizátů, v širokém rozmezí smykových deformací, frekvencí a

teplot, za dosažení vysoké citlivosti na aktuální změny, v procesních charakteristických rysech. Tento bezrotorový typ reometru byl uveden do gumárenského průmyslu v devadesátých letech dvacátého století a vyniká, díky nepřítomnosti rotoru, výrazným zkrácením času, potřebného k ohřevu směsi na vulkanizační teplotu. Rheometr měří elastický krouticí moment  $S'$  a viskózní krouticí moment  $S''$  zkušební vzorku, jenž je produkován oscilující úhlovou deformací nastavením amplitudy a frekvence v uzavřené zkušební dutině přístroje. Uzavřenou dutinu tvoří dvě formy kuželového tvaru zajišťující stejné smykové namáhání po celém povrchu vzorku. Tyto formy jsou upevněné na specifikované vzdálenost, silou ne méně než 11 [kN] pro úplné utěsnění. Oscilace maximální smykovou rychlostí 30 [ $s^{-1}$ ], je vyvolána torzním kmitavým pohybem v rozmezí 0,05 až 90[°], což je rovno deformaci 0,7 až 1256 [%], v celé ploše dutiny spodní formy a může být měněna v rozsahu mezi 0.03 až 30 [Hz]. Formy mohou být vyhřívány mezi 30 až 230 [°C] s přesností  $\pm 0.3$  [°C], rychlostí ohřevu 1 [°C/s]. Zápis výsledků získáme pomocí měřicího zařízení krouticího momentu, čidla připojeného k horní formě, které zaznamenává odezvu materiálu s přesností na  $\pm 0.5$  [%]. Dalšími materiály, které mohou být testovány na přístroji RPA, jsou termoplastické eleastomery, polyuretany, polypropylen, polyethylen, polyvinylchlorid, polystyren a polyamidy [3,30,31,35,36].



Obr. 25 Měřicí ústrojí RPA 2000 [3]

Výsledky dynamických zkoušek z RPA 2000, můžeme použít k měření:

U vstupních elastomerů

- stanovení dynamické viskozity v širokém rozsahu rychlosti smykové deformace;
- stanovení distribuce molekulové hmotnosti;
- stanovení odolnosti vůči stárnutí za přesně definovaných podmínek;
- kontrola zpracovatelnosti elastomeru;
- kontrola kvality míchání.

U gumárenských směsí

- stanovení disperze použitých plniv;
- stanovení stupně silanizace;
- stanovení zpracovatelnosti;
- stanovení vulkanizačních charakteristik a to maximálního krouticího momentu  $M_H$ , minimálního krouticího moment  $M_L$ , Optimální doby vulkanizace  $t_{90}$  a zpracovatelské bezpečnosti  $t_{S2}$ ;
- izotermní vulkanizace nebo neizotermní vulkanizace.

U výsledných vulkanizátů

- stanovení tlumicích vlastností vulkanizátů;
- stanovení hodnoty valivého odporu pláštíků pneumatik;
- stanovení hodnoty hřetí pláštíků pneumatik;
- stanovení stability výsledných vulkanizátů;
- stanovení stupně relaxace výsledných vulkanizátů [3].

### 4.3 Dynamické zkoušky

Dynamické zkoušky, při kterých je gumárenská směs nebo vulkanizát cyklicky deformován, jsou v mnoha aplikacích důležitější než krátkodobé statické zkoušky. Tyto vlastnosti vulkanizátů ovlivňuje především složení směsi, vliv má nejen typ a koncentrace plniva, ale i použitý kaučuk a změkčovadlo, stejně jako vulkanizační systém a podmínky vulkanizace (důsledek typu a hustoty sítě) [1]. Při měření vlastností používáme nejčastěji testy:

- Cure, ke stanovení vulkanizačních charakteristik vzorku.
  
- Frequency sweep, jenž nám ukazuje odezvu materiálu na rostoucí frekvenci za stálé amplitudy deformace a teploty, používá se ke stanovení viskozity materiálu, molekulové hmotnosti a modulů smykové deformace i elasticity materiálu.
  
- Strain sweep; na němž sledujeme odezvu materiálu na rostoucí deformační amplitudu (deformace nebo napětí) za stálé frekvence a teploty, slouží především ke sledování viskoelastického chování materiálu, stanovení stability a pružnosti vulkanizátů.

Za měření probíhá vulkanizace buď ve statickém stavu, nebo za nízké deformace 2,8 [%], ta zajistí minimalizaci deformačních účinků dynamických vlastností vulkanizátů. Během měření je obzvlášť důležitá pro plněné vulkanizáty velikost amplitudy deformace, protože chování těchto materiálů je v důsledku interakce plnivo-plnivo a plnivo-polymer na deformaci silně závislé. V roce 1962 britský vědec A. R. Payne pozoroval, že s rostoucí deformací se obvykle struktura tvořená plnivem v kaučukové matici rozpadá, zřejmě vlivem destrukce sítě nebo absorpce desorpce polymerních řetězců, způsobené rozbitím slabých fyzikálních vazeb spojující částice matrice a plniva, což zapříčiňuje pokles elastické části smykového modulu (tzv. Paynův efekt). Rozpad této struktury je spojen s energetickými ztrátami, které se projeví maximem na hodnotách ztrátového faktoru. Naměřené dynamické vlastnosti může ovlivnit i deformační historie vzorků, protože ovlivňuje momentální stav struktury tvořené plnivem [1,22,31].



## 5 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem této diplomové práce je studium dynamických vlastností gumárenských směsí, které byly plněny světlými plnivými s modifikovaným povrchem, za použití vybraných činitelů DMSO<sub>2</sub> a PEG 4000. Sledována byla míra vlivu modifikátoru na jednotlivé dynamické vlastnosti, vulkanizační charakteristiky a také na tahové vlastnosti plněných vulkanizátů i tvrdost a odrazovou pružnost.

Cíle diplomové práce jsou:

1. Zpracování literární rešerše na dané téma.
2. Měření dynamických vlastností gumárenských směsí a vulkanizátů na přístroji RPA 2000.
3. Měření mechanických vlastností vulkanizátů.
4. Vyhodnocení výsledků měření a zformulování závěrů.

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 6 PŘÍPRAVA GUMÁRENSKÝCH SMĚSÍ A VULKANIZÁTŮ

### 6.1 Látky pro přípravu směsi

Tab. 2 Složení gumárenské směsi

Příklady	Množství [DSK]	Navážka [g]	Čas přidávání složek [min]
SBR 1500	100	356.12	30
Plnivo	30	106,84	28
Stearin	1	3.56	20
ZnO	5	17,8	18
MBTS	1-2	4,28	13
MBT	0.7	2,50	12
DPG	0.5	1,78	11
Síra	2	7,12	5
<b>Celkem</b>	<b>140.4</b>	<b>500</b>	<b>-</b>

Pro přípravu vzorků byla použita plniva:

- Srážený vápenec, SV
- Mletý vápenec, MV
- Srážená silika KS 408, S
- Kaolín, K
- Kalcinovaný kaolín Filemon P<sub>05</sub>, KK
- Talek, T.

Pro srovnání a zjištění míry vlivu modifikačních činidel na výsledné vlastnosti modifikovaných zkušebních vzorků jsme zvolili jako činidla DMSO<sub>2</sub> a PEG 4000. Uvedeným plnivům byl předběžnou úpravou modifikován povrch za přídavku 10 hmotnostních procent na plnivo vybraného činidla. Modifikace proběhla smícháním plniva s modifikátorem v laboratorním hrnci, kdy jsme dále obsah hrnce zatěsněného hliníkovou fólií nechali zreagovat, vložením do sušárny na dobu 2 hodin, při teplotě 150 [°C].

Tato světlá plniva zamíchaná do směsi budou dále označovaná jako SV; MV; S; K; KK; T. Podle typu modifikace a použitého spojovacího činidla bude gumárenská směs označena jako N – neupravená; D – DMSO<sub>2</sub>; P – PEG 4000; Z – kdy plnivo s modifikátorem bylo zamícháno metodou in-situ.

## 6.2 Příprava směsi pro měření dynamických vlastností

- Gumárenské směsi byly namíchány na dvouválci obr. 26 s frikčním poměrem 1,2 podle receptury a časového rozpisu, jenž je uveden v tabulce 4 při teplotě 50 [°C].
- Během míchání byla štěrбина mezi válci nastavena u modifikovaných plniv na 1,2 [mm], u nemodifikovaných plniv a především siliky vlivem vysokého propadu plniva za míchání jsme museli štěrbinu mezi válci snížit na 0,8 [mm]. Již zde pozorujeme pozitivní vlivy modifikátorů na snazší plnění a zlepšení zpracovatelnosti, která se projevuje snížením krouticího momentu na obou válcích.
- Po celou dobu míchání byla směs nožem prořezávána a překládána, pro rovnoměrné rozložení všech přísad v kaučuku a minimalizaci chyb, které by mohly být způsobeny shlukováním přísad za vzniku větších agregátů.
- Po uplynutí doby míchání směs odebíráme a necháme za pokojové teploty 24 hodin před měřením odležet.

## 6.3 Příprava vulkanizátů pro tahové zkoušky

- Z namíchaných směsí, které byly minimálně 24 hodin odleženy za pokojové teploty, odebíráme v podélném směru část o rozměrech 8·8 [cm]. Tento získaný vzorek vkládáme do ocelového rámečku s rozměry 125·125·2 [mm], který je dále umístěn mezi dvě ocelové desky obsahující separační fólie.
- Připravenou formu vkládáme do hydraulického lisu obr. 27 vyhřátého na 160 [°C], kde vzorek vulkanizuje. Z výsledků cure testu na přístroji RPA známe optimální dobu vulkanizace  $t_{90}$ , která nám určuje s připočtením 5 minut čas vulkanizace. Zvulkanizované vzorky po vytažení necháváme kondicionovat 24 hodin při pokojové teplotě.
- Z každé pryžové destičky si na tahové zkoušky, po kondicionování připravíme vyseknutím pomocí vysekávacího nože 4 zkušební tělíška (oboustranné lopatky), typu 1 dle normy ČSN ISO 37. Celkem zhotovujeme pro tahové zkoušky ze směsi 2 destičky.



Obr. 26 Dvouválec FARREL 150-330 [mm]



Obr. 27 Hydraulický lis IGTT 250-300 [mm]

## 7 ZKUŠEBNÍ METODY

### 7.1 Měření dynamických vlastností

Měření dynamických vlastností elastomerních systémů bylo provedeno na RPA 2000. Před zahájením měření dynamických vlastností gumárenské směsi, je připraven zkušební vzorek na přístroji CUTTER 2000R obr. 28, vzorek dále ukládáme do formy přístroje RPA 2000 a pomocí programu Eclipse Enterprise navolíme druh testu a podmínky měření. Po dokončení testu zpracováváme výsledné naměřené veličiny.

#### 7.1.1 Testy pro nevulkanizované směsi

- Frequency sweep, dle normy ASTM 6204, nejdříve je směs kondicionována po dobu 2 minut, za teploty 100 [°C], působení frekvence 0,5 [Hz] a deformace 2,8 [%]. Navazujícím frekvenčním testem je následně směs měřena při teplotě 100 [°C], frekvencí 0,1; 2; 20 [Hz], nízkou amplitudou deformace 7 [%] a dále frekvencí 0,1; 1 [Hz] vysokou amplitudou deformace 200 [%], čímž je dosaženo vyšší citlivosti měření. Výsledkem měření je chování  $G'$ ;  $\eta'$ ;  $\text{tg } \delta$ ;  $S'$  směsi.

- Strain sweep, směs je kondicionována po dobu 2 minut, za teploty 100 [°C] a působení frekvence 0,5 [Hz], deformace 2,8 [%]. Následný deformační test je měřen v rozmezí amplitudy deformace 0,5 až 1100 [%] při teplotě 100 [°C] a frekvence 0,1 [Hz]. Test zobrazuje chování  $G'$ ;  $\text{tg } \delta$  a  $S^*$  směsi.

#### 7.1.2 Testy pro vulkanizáty

- Strain sweep, dle normy ASTM 6601, vzorek je při zkoušce vulkanizován za teploty 160 [°C], frekvence 0 [Hz], deformace 0 [%] po dobu u směsí plněných silikou 20 minut a ostatních 10 minut. Deformační test je za teploty 100 [°C], frekvence 10 [Hz], amplitudy deformace 1; 2; 5; 10; 20 [%], měřen dvakrát, kdy první slouží ke kondicionaci zkušebního vzorku a druhý zobrazuje výsledné chování vulkanizátu  $G'$  a  $\text{tg } \delta$  během zkoušky.

- Míra Payne efektu, vzorek je před zkouškou vulkanizován za teploty 160 [°C], frekvence 0 [Hz], deformace 0 [%] po dobu u směsí plněných silikou 20 minut a ostatních 10 minut.

Deformační test je proveden dvakrát za sebou, kdy první slouží ke kondicionaci, měření probíhá za teploty 60 [°C], frekvence 20 [Hz], amplitudy deformace 0,5 [%], 15 [%]. Míra je počítána jako podíl elastických smykových modulů při deformaci 15 ku 0,5.

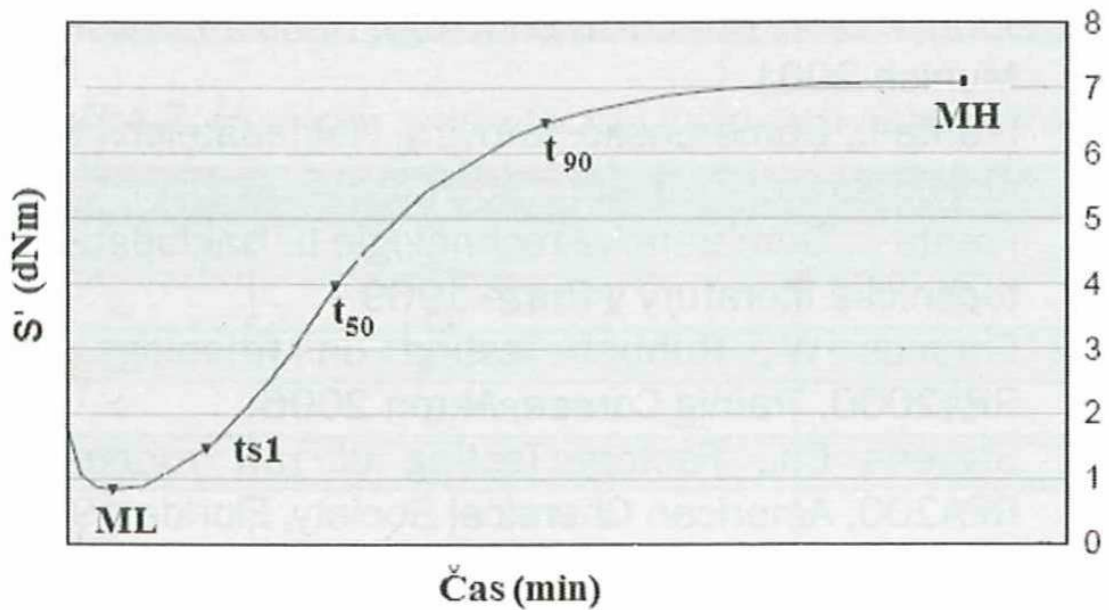


Obr. 28 CUTTER 2000R

## 7.2 Měření vulkanizačních charakteristik

Vulkanizační charakteristiky jsou stanoveny na přístroji RPA 2000. Před zahájením měření je připraven zkušební vzorek ze směsi na přístroji CUTTER 2000R obr. 28, vzorek dále ukládáme do formy přístroje RPA 2000 a pomocí programu Eclipse Enterprise navolíme vulkanizační test, při teplotě 160 [°C], frekvenci 1,67 [Hz], amplitudě deformace 6,97 [%], po dobu pro směsi plněné silikou 45 minut a pro ostatní směsi 30 minut. Tím získáme závislost krouticího momentu na době vulkanizace, tedy vulkanizační křivku a z ní vulkanizační charakteristiky:

- $M_H$  maximální krouticí moment, charakterizující tuhost vulkanizátu.
- $M_L$  minimální krouticí moment, odpovídající viskozitě směsi při teplotě vulkanizace.
- $t_{90}$  optimální doba vulkanizace, čas potřebný k dosažení 90 [%] rozdílu  $M_L - M_H$ .
- $t_{S2}$  zpracovatelská bezpečnost, doba za kterou dojde ke zvýšení krouticího momentu o 2 [dN·m] nad hodnotu  $M_L$  [1].



Obr. 29 Průběh vulkanizační křivky [3]

### 7.3 Tahové zkoušky

Zkoušky dávají orientační obraz o vlastnostech gumárenských materiálů, jelikož její výsledky jsou citlivé na obsah plniv a účinnosti míchání. Tahová zkouška je provedena na trhacím stroji Tensometer 2000 od firmy Alpha Technologies. Zkoušky provádíme na vzorcích ve tvaru oboustranné lopatky typu 1 dle ČSN ISO 37. Lopatky po uchycení mezi čelisti trhacího stroje jsou konstantní rychlostí 500 [mm/s] protahovány pohybem pohyblivé čelisti ve směru podélné osy, do okamžiku přetržení, kdy je zaznamenávána tahová síla siloměrem a prodloužení vzorků extenzometrem, ze kterých se získá tahová křivka. Vyhodnocením tahové zkoušky jsou hodnoty:

- Pevnosti v tahu, maximální napětí při přetržení zkušebního tělesa,

$$\sigma = \frac{F}{A} \text{ [MPa]} \quad (9)$$

kdy  $F$  je tahová síla a  $A$  plocha zúžené pracovní části zkušební vzorku.

- Tažnost, odpovídající protažení zkušebního tělesa při jeho přetržení,

$$\varepsilon = \frac{(L - L_0)}{L_0} \text{ [%]} \quad (10)$$



kdy je  $L$  délka deformovaného tělesa a  $L_0$  původní délka nedeformovaného tělesa.

- Moduly M100; M300, představující napětí potřebné k deformaci vzorků o 100 a 300 [%] [1].

#### 7.4 Tvrdost Shore A, Odrazová pružnost Schob

- Tvrdost, k měření jsme použili měřič tvrdosti Shore A. Po zarytí hrotu do zkušebního vzorku čekáme 10 vteřin a následně zaznamenáme okamžitou hodnotu z číselníku v jednotkách Shore A. Vyhodnocením zkoušky je aritmetický průměr z 5 měření na různých místech vzorku.



Obr. 30 Tvrdoměr Shore A

- Odrazová pružnost Schob, po upnutí zkušebního vzorku do odrazoměru, úderníkem provedeme tři údery naprázdno, následně provádíme pět měření. Vyhodnocením zkoušky odrazové pružnosti Schob je aritmetický průměr ze všech měření.

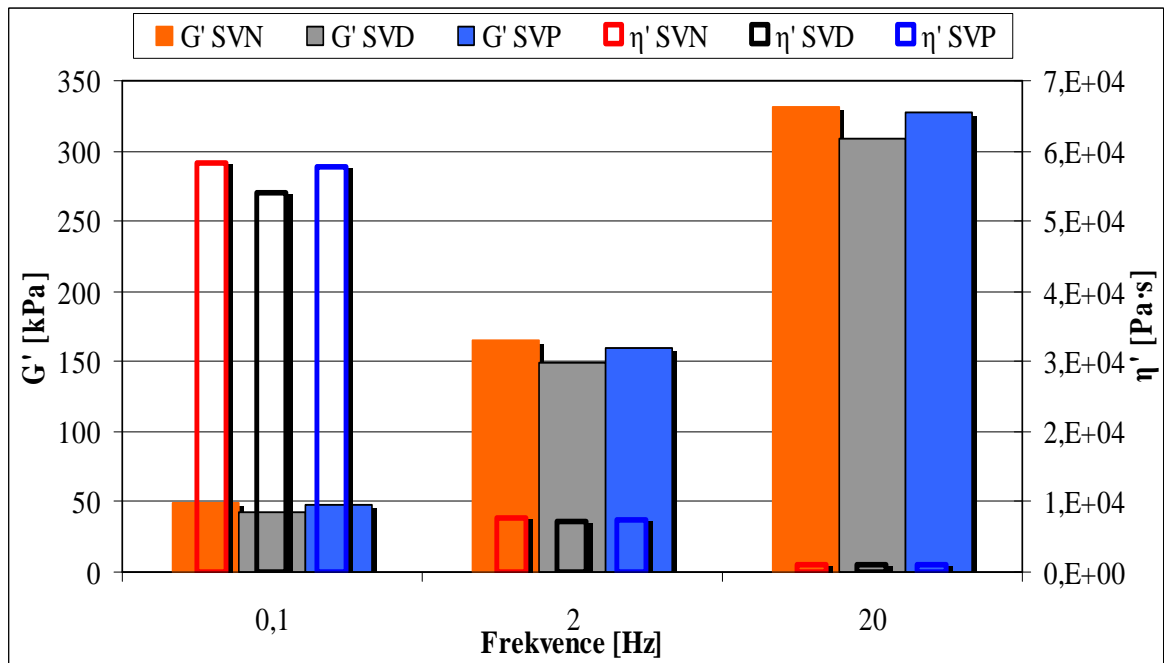
## 8 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 8.1 Dynamické vlastnosti

#### 8.1.1 Testy pro nevulkanizované směsi

- Frequency sweep

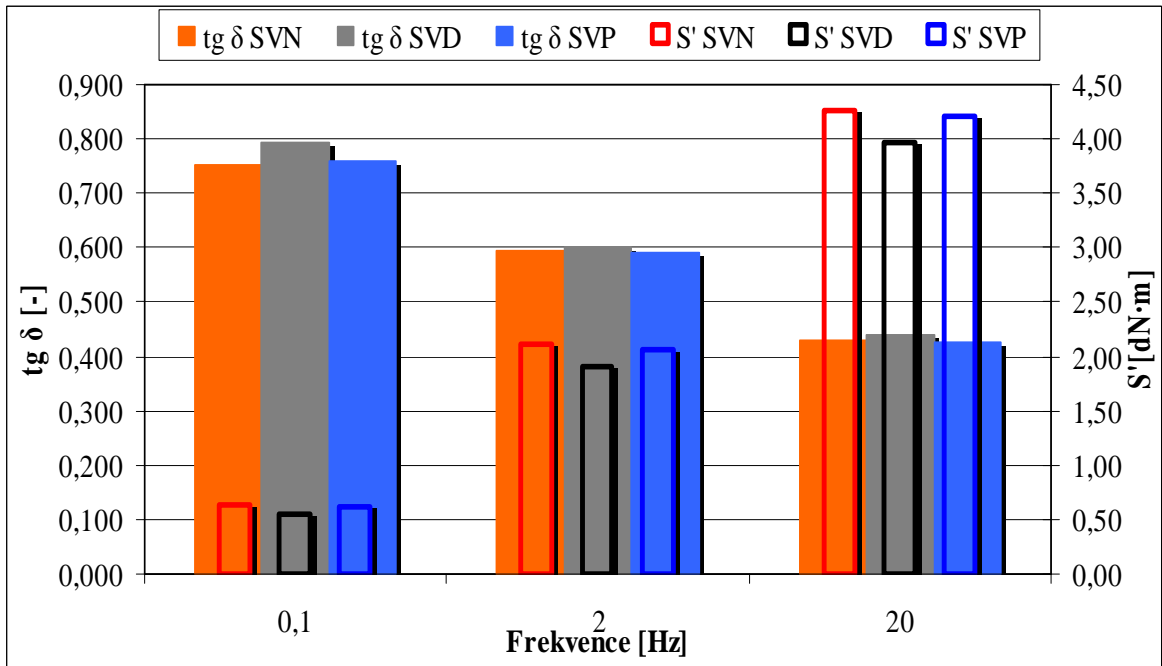
Vyobrazené grafy frekvenčního testu, zobrazují závislost  $G'$ ,  $\eta'$ ,  $\text{tg } \delta$  a  $S'$  na frekvenci při nízké deformaci 7 [%], výsledky s vyšší citlivostí měřené při deformaci 200 [%] jsou uvedeny v tab. 3,4,5.



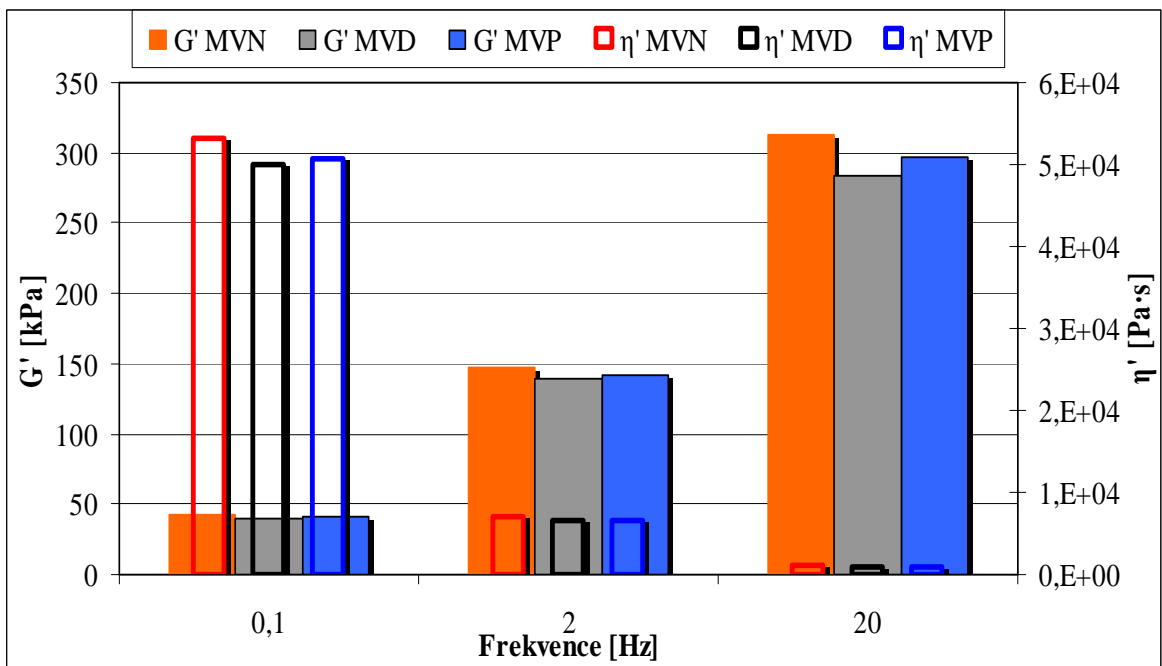
Obr. 31 Vliv frekvence na  $G'$  a  $\eta'$  směsí plněných sráženým vápencem

Z obr. 31 sledujeme, s rostoucí frekvencí růst  $G'$  a pokles  $\eta'$  u všech typů směsí, po srovnání modifikovaných a nemodifikovaných směsí vidíme, že výsledky SVN a SVP jsou totožné, modifikací DMSO<sub>2</sub> dochází k výraznému snížení elastického smykového modulu i viskozity.

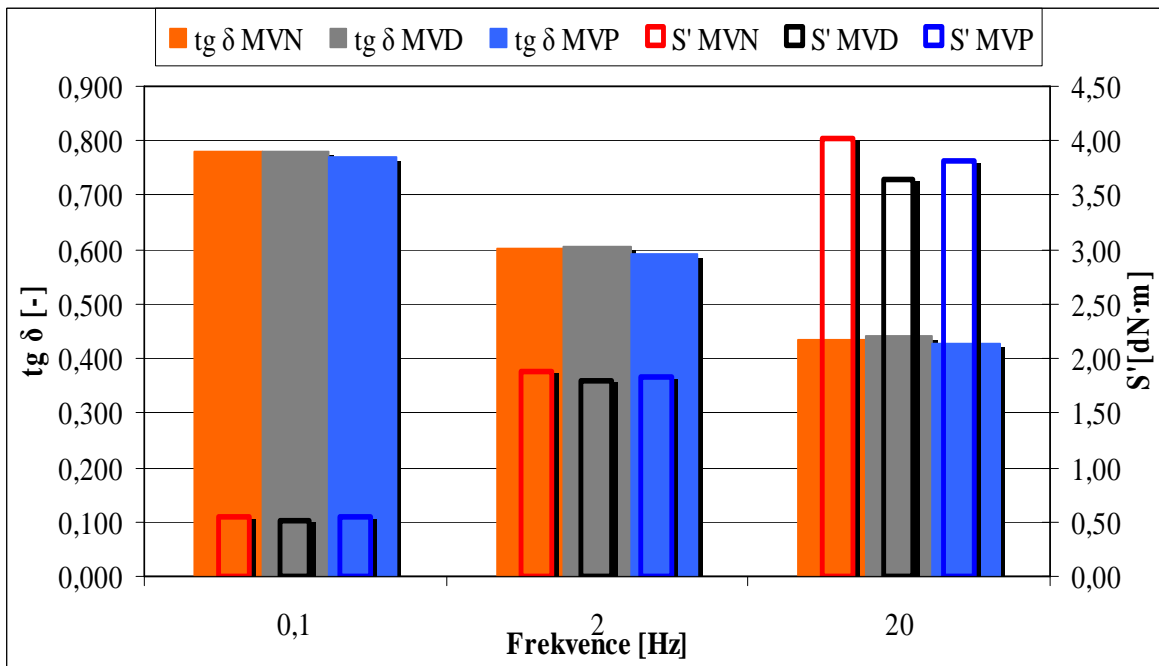
Ze závislosti  $\text{tg } \delta$ ,  $S'$  na frekvenci vyobrazené v obr. 32 pozorujeme pokles  $\text{tg } \delta$  a nárůst  $S'$  s rostoucí frekvencí, výsledky hodnot SVN a SVP jsou téměř stejné, upravená směs SVD má zvýšený  $\text{tg } \delta$  a  $S'$  oproti ostatním směsím.



Obr. 32 Vliv frekvence na tg δ a S' směsí plněných sráženým vápencem



Obr. 33 Vliv frekvence na G' a η' směsí plněných mletým vápencem



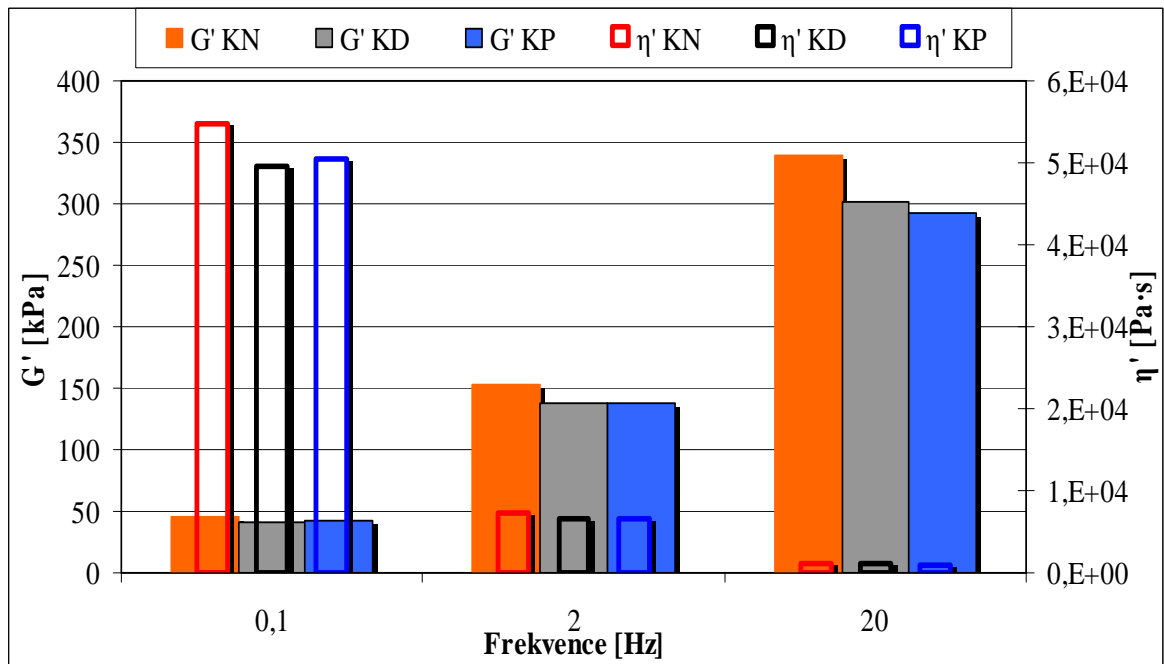
Obr. 34 Vliv frekvence na  $\text{tg } \delta$  a  $S'$  směsí plněných mletým vápencem

Při porovnání výsledků  $G'$  a  $\eta'$  na obr. 33 směsí je patrné, že při nízkých kmitočtech se vliv modifikátorů na  $G'$  ztrácí, avšak vzrůstem frekvence hodnoty  $G'$  MVD, MVP oproti MVP klesají. Z výsledků reálné viskozity vidíme se vzrůstající frekvencí, ztrátu vlivu modifikátorů. MVD má při nízkých kmitočtech nejnižší viskozitu.

Ze závislosti  $\text{tg } \delta$  a  $S'$  na obr. 34 vidíme, po srovnání výsledků, že  $\text{tg } \delta$  se modifikací u mletého vápence příliš nemění. Z hodnot elastického krouticího momentu pozorujeme za vyšších kmitočtů nejvyšší pokles u MVD oproti ostatním směsím.

Tab. 3 Výsledné hodnoty frekvenčního testu směsí plněných SV a MV

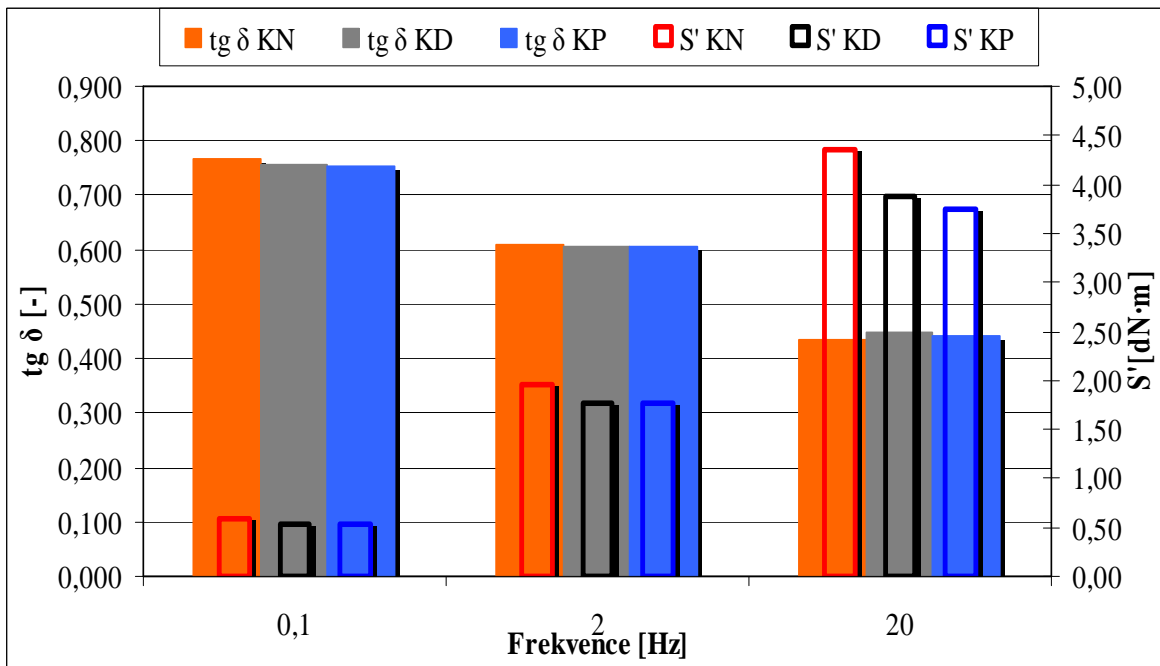
Typ plniva	DEFORMACE 7 [%]			DEFORMACE 200 [%]	
	FREKVENCE				
	0,1 [Hz]	2,0 [Hz]	20 [Hz]	0,1 [Hz]	1 [Hz]
<b>SVN</b>					
G' [kPa]	48,81	164,50	331,69	16,55	39,45
$\eta'$ [Pa·s]	58316	7766	1119	41006	8754
tg $\delta$ [-]	0,754	0,594	0,431	1,563	1,395
S' [dN·m]	0,63	2,11	4,26	6,09	14,51
<b>SVD</b>					
G' [kPa]	42,99	148,95	308,69	15,13	36,24
$\eta'$ [Pa·s]	54050	7126	1066	37816	8171
tg $\delta$ [-]	0,793	0,602	0,441	1,577	1,417
S' [dN·m]	0,55	1,91	3,97	5,57	13,33
<b>SVP</b>					
G' [kPa]	47,88	159,94	326,87	15,55	38,24
$\eta'$ [Pa·s]	57687	7506	1092	39146	8339
tg $\delta$ [-]	0,760	0,591	0,427	1,588	1,371
S' [dN·m]	0,62	2,06	4,20	5,72	14,06
<b>MVN</b>					
G' [kPa]	43,01	147,25	312,88	15,62	39,09
$\eta'$ [Pa·s]	53132	7035	1061	37652	8259
tg $\delta$ [-]	0,779	0,601	0,433	1,521	1,328
S' [dN·m]	0,55	1,89	4,02	5,74	14,37
<b>MVD</b>					
G' [kPa]	40,35	139,68	283,65	14,99	36,38
$\eta'$ [Pa·s]	49897	6702	976	35617	7718
tg $\delta$ [-]	0,780	0,604	0,440	1,499	1,333
S' [dN·m]	0,52	1,79	3,64	5,51	13,38
<b>MVP</b>					
G' [kPa]	41,58	142,36	297,40	14,15	34,76
$\eta'$ [Pa·s]	50701	6704	993	35195	7577
tg $\delta$ [-]	0,769	0,593	0,427	1,569	1,370
S' [dN·m]	0,54	1,83	3,82	5,20	12,78



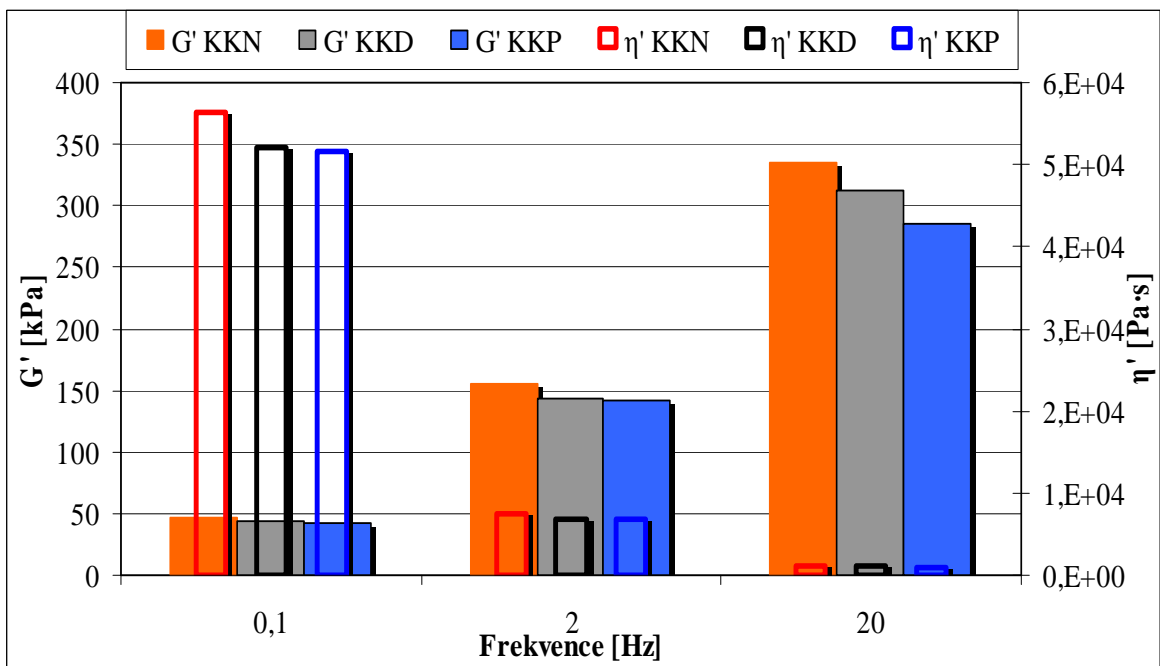
Obr. 35 Vliv frekvence na  $G'$  a  $\eta'$  směsí plněných kaolínem

Na obr. 35 vidíme ze závislosti  $G'$  na frekvenci, při srovnání hodnot za vysokých kmitočtů, u KP znatelný pokles elastického smykového modulu vůči KN, KD také klesají, ale ne tak výrazně jako KP. Viskozitu s rostoucí frekvencí modifikátory neovlivňují. Za nízkých kmitočtů úpravou DMSO<sub>2</sub> je viskozita nejnižší ze všech typů směsí.

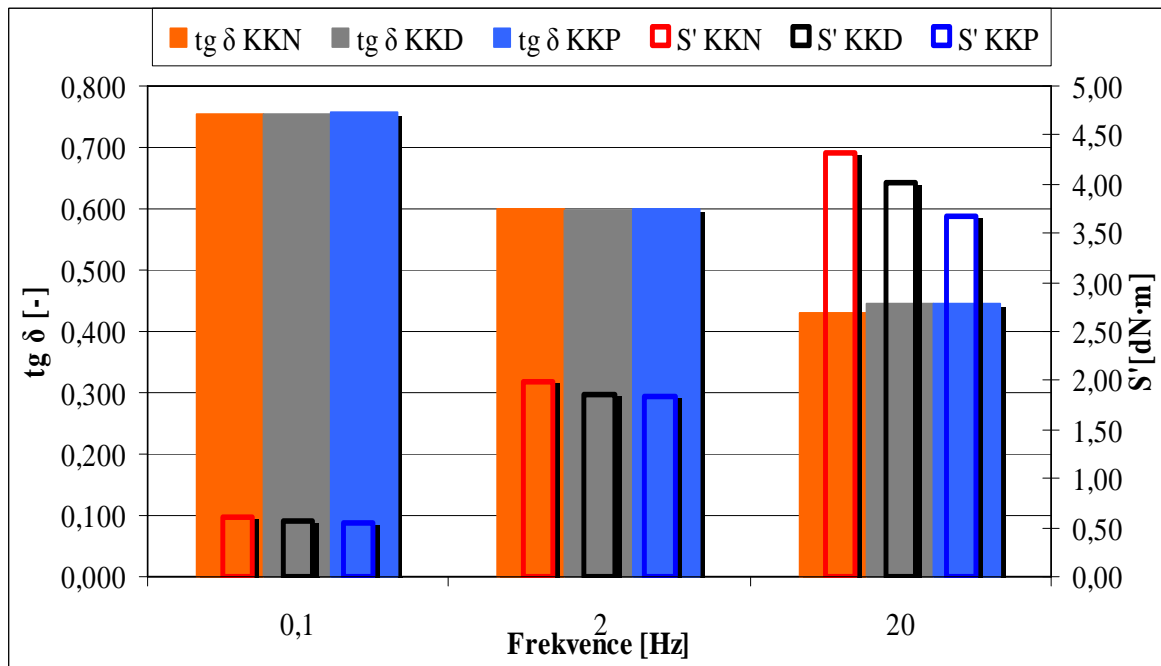
Hodnoty  $\text{tg } \delta$  jsou u všech směsí na obr. 36 přibližně stejné. Z výsledků měření krouticího momentu vidíme, že se zvyšující frekvencí se projevuje pokles hodnot nejvíce u KP.



Obr. 36 Vliv frekvence na  $tg \delta$  a  $S'$  směsí plněných kaolínem



Obr. 37 Vliv frekvence na  $G'$  a  $\eta'$  směsí plněných kalcinovaným kaolínem



Obr. 38 Vliv frekvence na  $\text{tg } \delta$  a  $S'$  směsí plněných kalcinovaným kaolínem

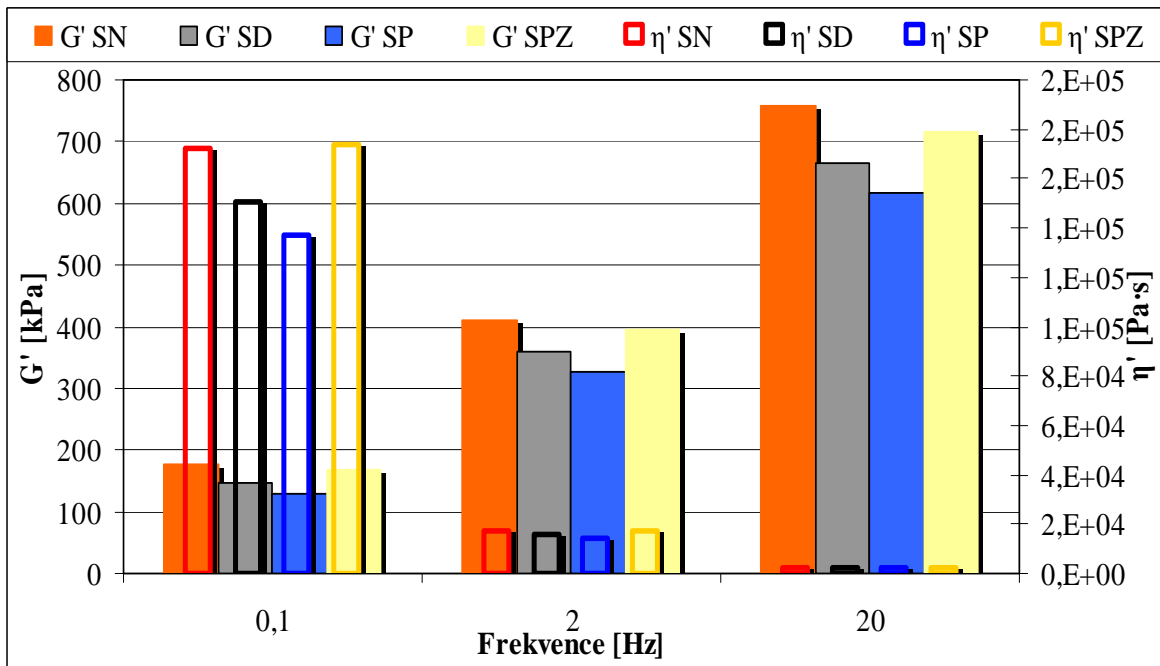
Tak jako u kaolínu vidíme na obr. 37, že viskozitu s rostoucí frekvencí modifikátory neovlivňují. Při nízkých kmitočtech úpravou PEG je viskozita nejnižší ze všech typů směsí. Ze závislosti  $G'$  na frekvenci, při srovnání hodnot za vysokých kmitočtů, pozorujeme u KP znatelný pokles elastického smykového modulu vůči KN a KD, při nízkých kmitočtech se úpravou směsi elastický smykový modul nemění.

Se vzrůstající frekvencí  $S'$  na obr. 38 klesá nejvíce u KKP, tento pokles je značný při vysokých kmitočtech, výsledky ukazují, že  $\text{tg } \delta$  modifikací není ovlivněno.



Tab. 4 Výsledné hodnoty frekvenčního testu směsí plněných K a KK

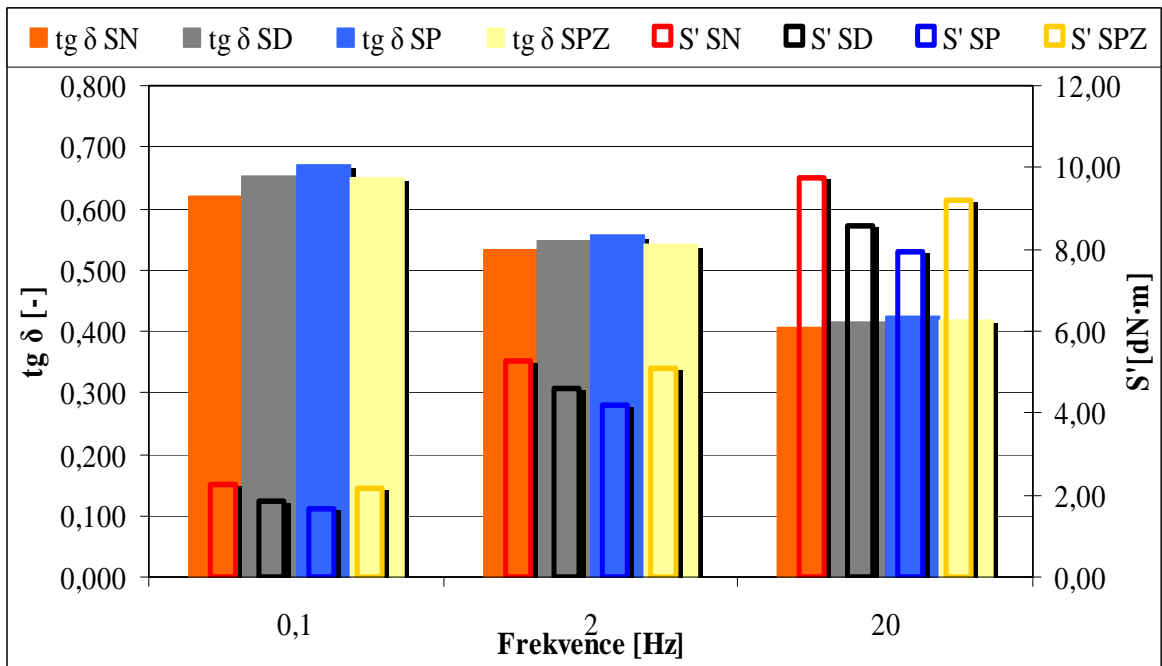
Typ plniva	DEFORMACE 7 [%]			DEFORMACE 200 [%]	
	FREKVENCE				
	0,1 [Hz]	2,0 [Hz]	20 [Hz]	0,1 [Hz]	1,0 [Hz]
<b>KN</b>					
G' [kPa]	44,93	152,61	339,65	16,02	36,41
$\eta'$ [Pa·s]	54728	7375	1155	38129	7995
tg $\delta$ [-]	0,768	0,608	0,434	1,502	1,380
S' [dN·m]	0,58	1,96	4,36	5,89	13,39
<b>KD</b>					
G' [kPa]	41,41	137,71	302,04	14,47	33,04
$\eta'$ [Pa·s]	49601	6610	1064	34961	7281
tg $\delta$ [-]	0,756	0,604	0,450	1,524	1,385
S' [dN·m]	0,53	1,77	3,88	5,32	12,15
<b>KP</b>					
G' [kPa]	42,24	137,98	292,22	13,36	31,31
$\eta'$ [Pa·s]	50391	6645	1008	33261	6942
tg $\delta$ [-]	0,753	0,606	0,440	1,570	1,394
S' [dN·m]	0,54	1,77	3,75	4,91	11,51
<b>KKN</b>					
G' [kPa]	46,99	154,76	335,67	15,74	36,34
$\eta'$ [Pa·s]	56316	7365	1133	38270	7999
tg $\delta$ [-]	0,756	0,599	0,431	1,534	1,384
S' [dN·m]	0,61	1,99	4,31	5,79	13,36
<b>KKD</b>					
G' [kPa]	43,54	143,74	311,71	15,44	35,35
$\eta'$ [Pa·s]	52050	6808	1084	36854	7658
tg $\delta$ [-]	0,754	0,596	0,444	1,505	1,362
S' [dN·m]	0,56	1,85	4,01	5,68	13,00
<b>KKP</b>					
G' [kPa]	42,87	142,22	285,64	13,45	33,27
$\eta'$ [Pa·s]	51613	6789	998	34079	7187
tg $\delta$ [-]	0,759	0,601	0,446	1,599	1,358
S' [dN·m]	0,55	1,83	3,67	4,94	12,23



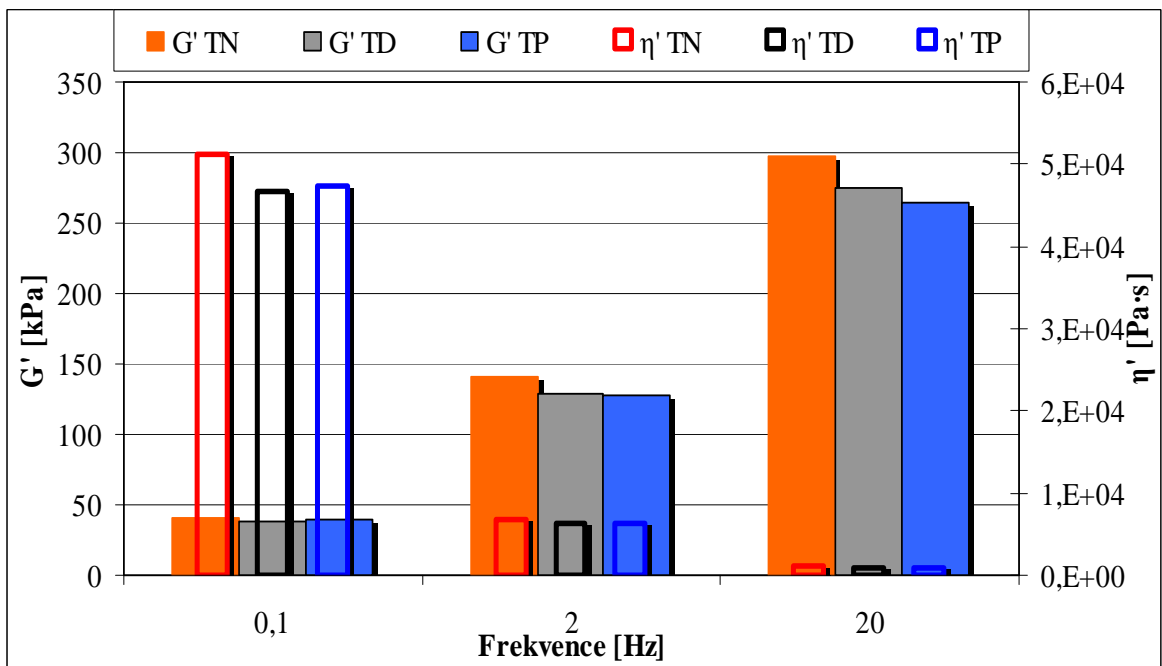
Obr. 39 Vliv frekvence na  $G'$  a  $\eta'$  směsí plněných sráženou silikou

Po srovnání výsledků frekvenčního testu na obr. 39 sledujeme nejnižší hodnoty  $G'$  u SP, oproti tomu směs se sráženou silikou, jenž byla modifikovaná metodou in-situ má srovnatelné výsledky s SN. Výsledky  $\eta'$  vykazují při nízkých kmitočtech nejnižší hodnoty u SP, zatímco SPZ jsou opět srovnatelné s SN, zvýšením frekvence se vliv modifikací na směsi ztrácí.

Z obr. 40 vidíme u  $\text{tg } \delta$ , nejvyšší hodnoty v průběhu frekvenčního testu na směsi modifikované pomocí PEG. Výsledky  $\text{tg } \delta$  u SD a SPZ jsou přibližně stejné. Při pohledu na elastický krouticí moment, dosahuje nejvyšších hodnot SN a nejnižších SP.



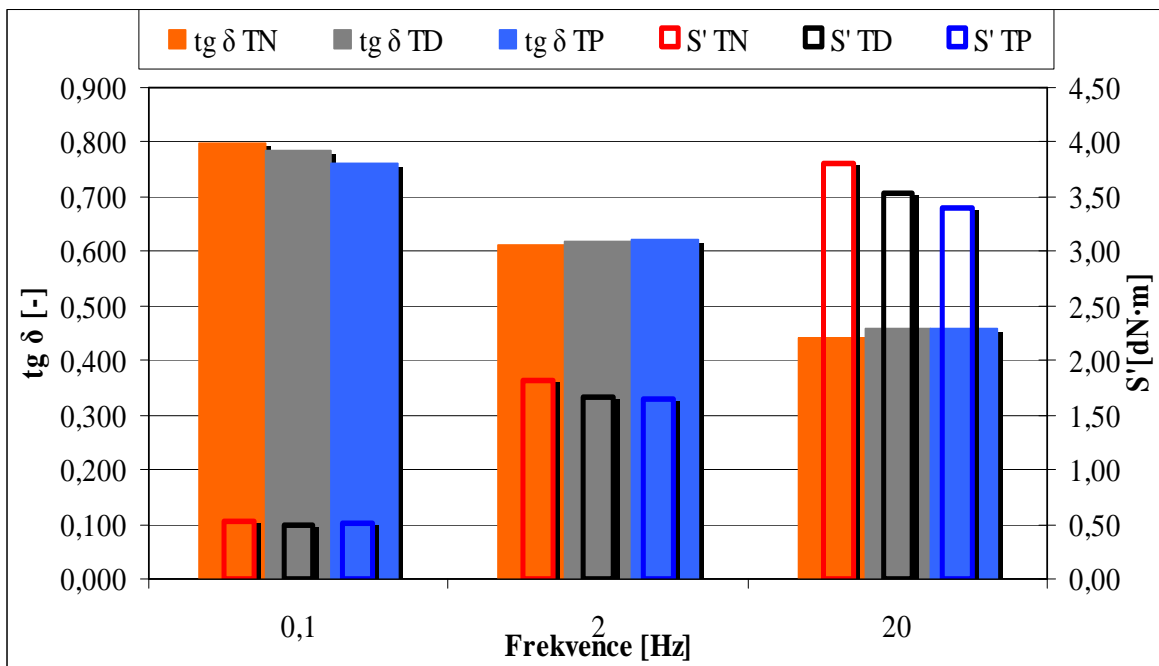
Obr. 40 Vliv frekvence na tg δ a S' směsí plněných sráženou silikou



Obr. 41 Vliv frekvence na G' a η' směsí plněných talkem

Viskozita směsí na obr. 41 se zvýšením frekvence nemění, při nízkých kmitočtech modifikací DMSO<sub>2</sub> klesá nejvíce. U elastického smykového modulu nepozorujeme při nízkých frekvencích vliv činitel, zvýšením frekvence má TP nejnižší  $G'$ .

Ze závislosti  $\text{tg } \delta$  na frekvenci v obr. 42 sledujeme u TP při nízkých kmitočtech nejnižší hodnotu ze všech směsí a vzrůstem frekvence  $\text{tg } \delta$  TP také roste nejvíce ze všech směsí. Z pozorování výsledku elastického krouticího momentu je vidět, že při nízkých kmitočtech se neprojevuje vliv činitel. Stoupající frekvencí ze směsí talku nejvíce klesá  $S'$  u TP.



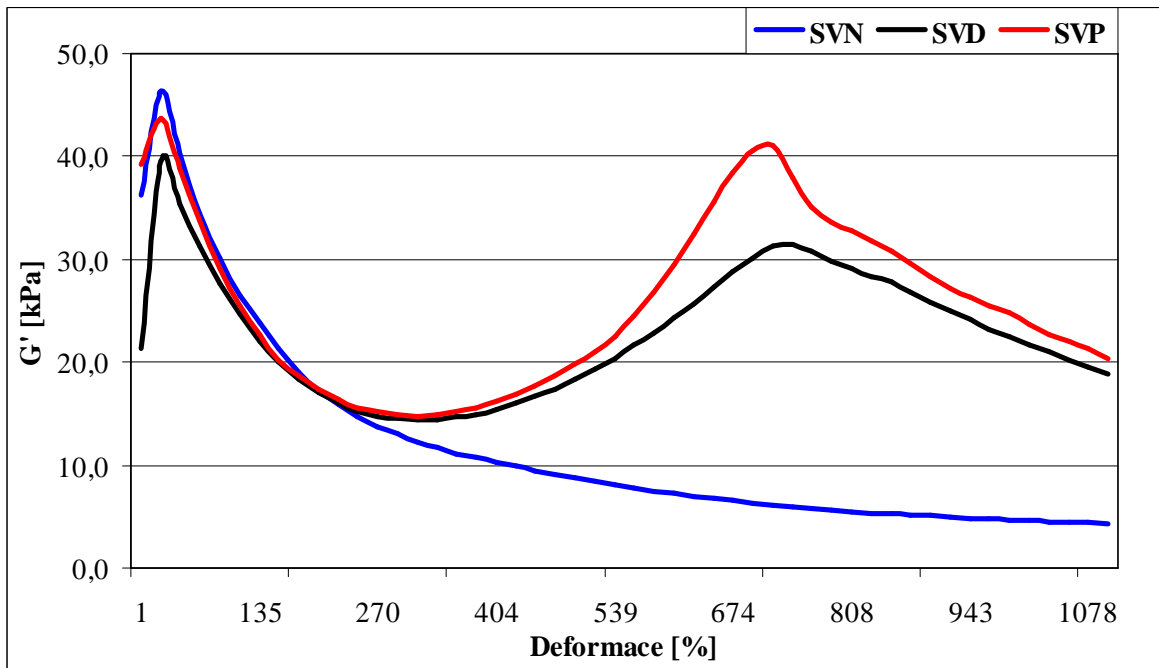
Obr. 42 Vliv frekvence na  $\text{tg } \delta$  a  $S'$  směsí plněných talkem

Tab. 5 Výsledné hodnoty frekvenčního testu směsí plněných S a T

Typ plniva	DEFORMACE 7 [%]			DEFORMACE 200 [%]	
	FREKVENCE				
SN	0,1 [Hz]	2,0 [Hz]	20 [Hz]	0,1 [Hz]	1,0 [Hz]
G' [kPa]	175,77	410,53	759,22	24,08	52,71
$\eta'$ [Pa·s]	172541	17375	2409	63708	12198
tg $\delta$ [-]	0,619	0,533	0,405	1,669	1,455
S' [dN·m]	2,27	5,28	9,75	8,86	19,38
<b>SD</b>					
G' [kPa]	145,34	358,67	665,37	22,62	49,92
$\eta'$ [Pa·s]	150586	15578	2168	61281	11696
tg $\delta$ [-]	0,654	0,547	0,416	1,709	1,473
S' [dN·m]	1,87	4,61	8,55	8,32	18,36
<b>SP</b>					
G' [kPa]	128,82	325,64	618,25	22,00	49,29
$\eta'$ [Pa·s]	136790	14401	2050	57310	11224
tg $\delta$ [-]	0,670	0,557	0,423	1,643	1,431
S' [dN·m]	1,66	4,18	7,94	8,09	18,12
<b>SPZ</b>					
G' [kPa]	168,08	395,55	716,05	24,01	51,41
$\eta'$ [Pa·s]	173436	17036	2346	64721	11965
tg $\delta$ [-]	0,651	0,542	0,418	1,700	1,463
S' [dN·m]	2,17	5,08	9,20	8,83	18,91
<b>TN</b>					
G' [kPa]	40,48	141,13	296,77	13,86	33,04
$\eta'$ [Pa·s]	51199	6846	1024	33422	7242
tg $\delta$ [-]	0,798	0,611	0,441	1,521	1,378
S' [dN·m]	0,52	1,81	3,81	5,10	12,15
<b>TD</b>					
G' [kPa]	37,62	129,18	275,62	12,58	29,74
$\eta'$ [Pa·s]	46706	6354	989	30845	6666
tg $\delta$ [-]	0,783	0,619	0,458	1,546	1,409
S' [dN·m]	0,49	1,66	3,54	4,63	10,94
<b>TP</b>					
G' [kPa]	39,25	128,12	263,85	11,83	28,08
$\eta'$ [Pa·s]	47400	6321	949	29657	6323
tg $\delta$ [-]	0,762	0,621	0,459	1,582	1,415
S' [dN·m]	0,51	1,65	3,39	4,35	10,33

- Strain sweep

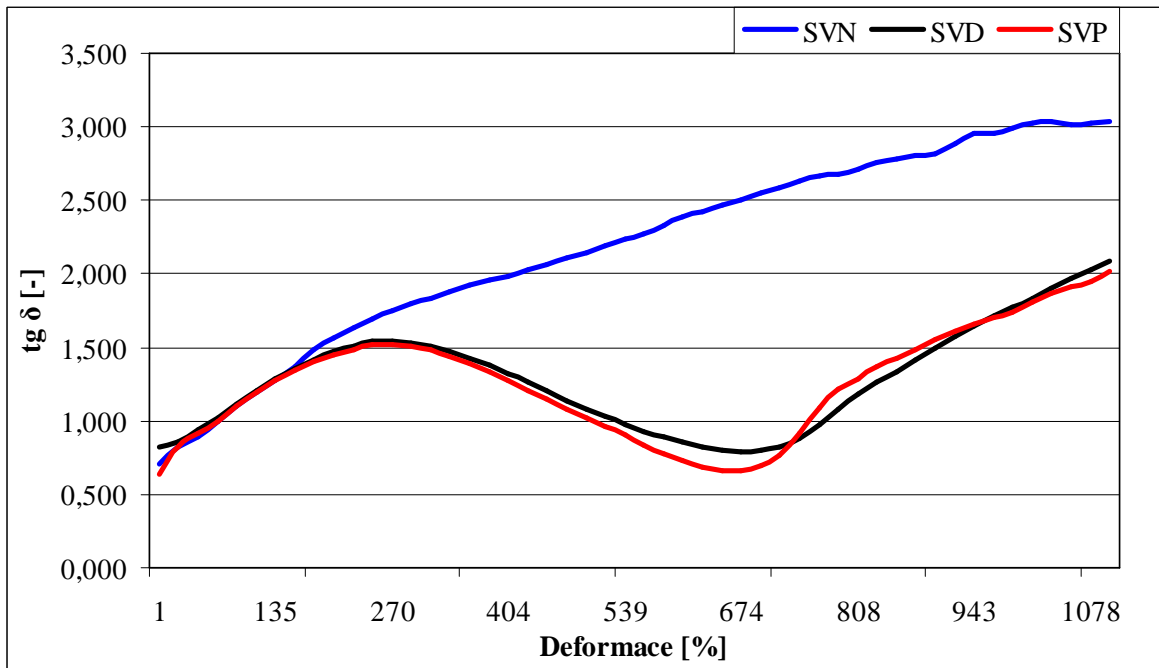
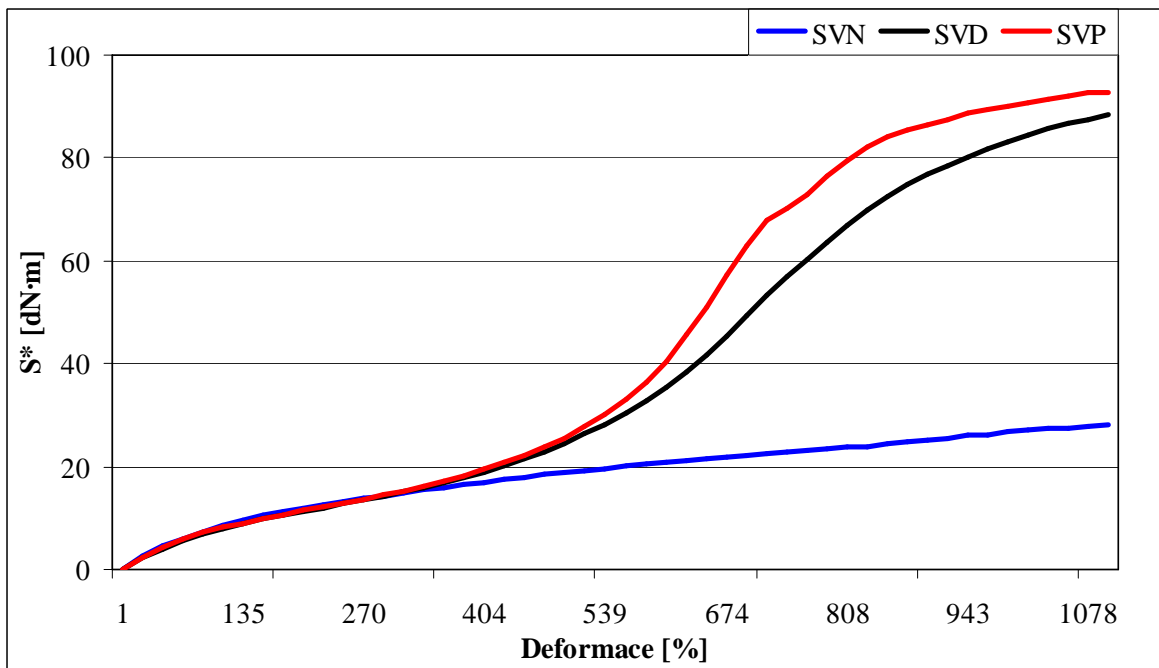
Vyobrazené grafy deformačního testu zobrazují závislost  $G'$ ,  $\text{tg } \delta$  a  $S^*$  na změnu deformace v rozmezí od 0,5 do 1100 [%]. Na počátku deformačního testu u všech materiálů krom siliky pozorujeme na křivkách  $G'$  rychlý nárůst a následný pokles, ten je způsoben měknu-  
tím směsi.



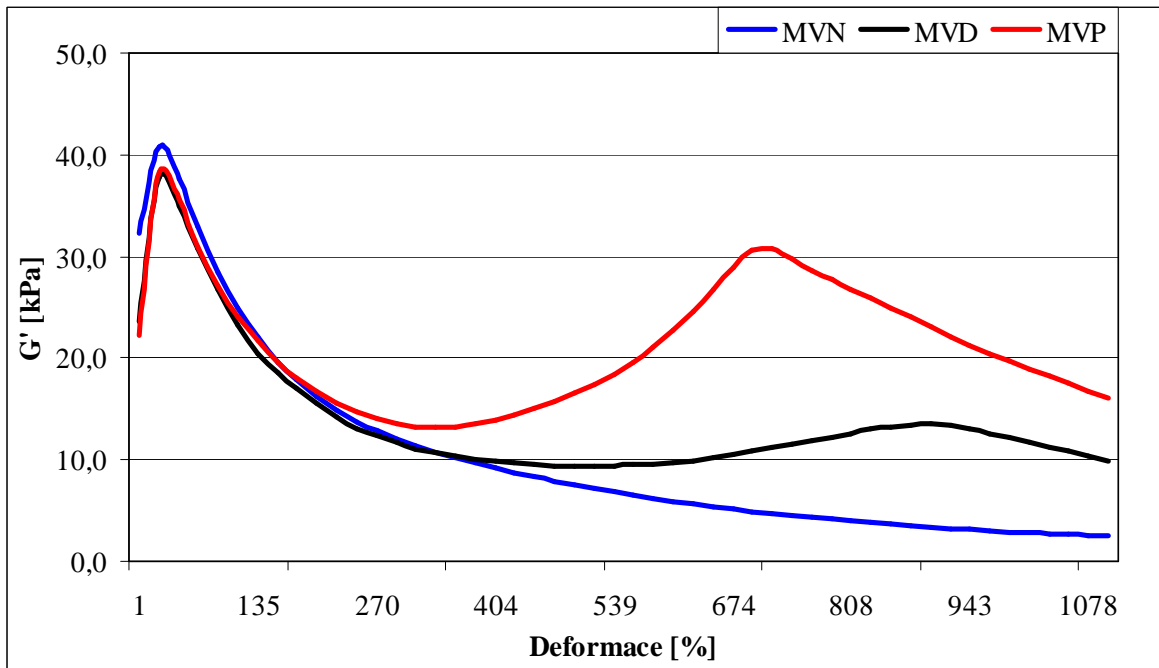
Obr. 43 Vliv deformace na  $G'$  směsí plněných sráženým vápencem

Porovnáním vlivu modifikace směsí na  $G'$  v závislosti na změně deformace vidíme na obr. 43, že u SVN  $G'$  pozvolně klesá s rostoucí deformací, dále sledujeme pokles křivky  $G'$  u SVD i SVP za nízkých deformací s následným vzrůstem od 300 [%], při deformaci 700 [%] dosahují vrcholu a již jen klesají, směs upravená pomocí PEG dosahuje nejvyšších hodnot  $G'$ .

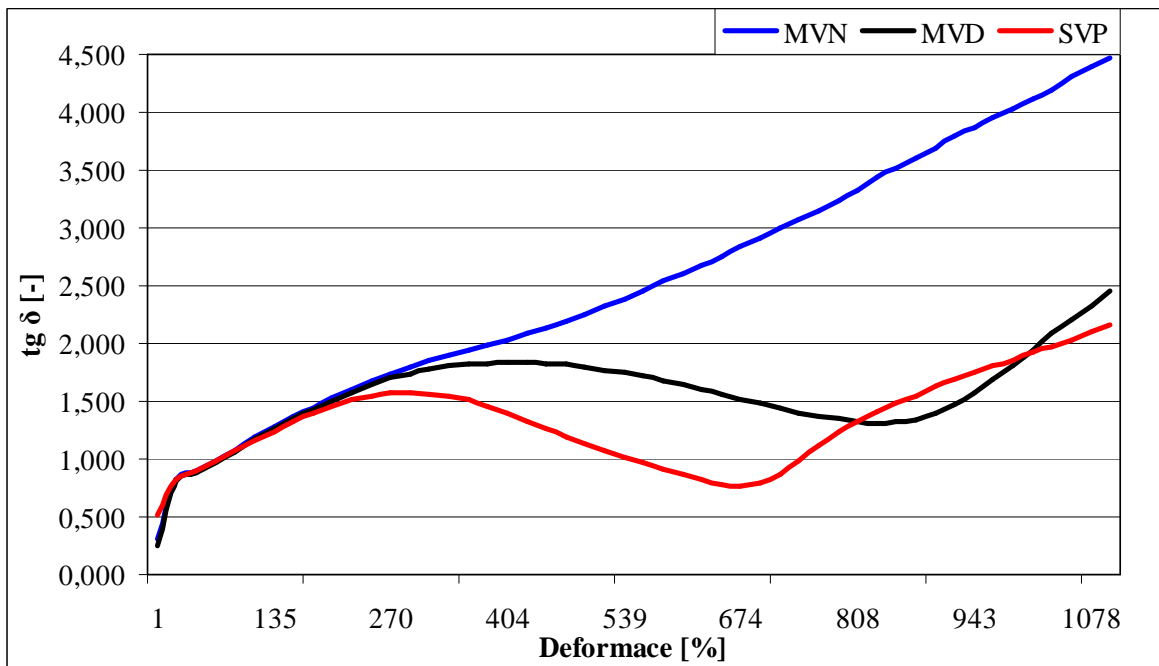
Obr. 44 ukazuje závislost  $\text{tg } \delta$  na změně deformace, křivka SVN s rostoucí deformací stoupá, směsi SVD a SVP se chovají přibližně stejně, za vzrůstající deformace jejich  $\text{tg } \delta$  stoupá do hodnoty deformace 300 [%], pokračuje poklesem a při překročení 600 [%] opět stoupá.

Obr. 44 Vliv deformace na  $\text{tg } \delta$  směsí plněných sráženým vápencemObr. 45 Vliv deformace na  $S^*$  směsí plněných sráženým vápencem

Ze závislosti  $S^*$  na změně deformace na obr. 45, pozorujeme u SVN mírné stoupání kroutičního momentu se zvyšující deformací, SVD a SVP stoupají strměji již od nižších amplitud deformace. Nejvyšší hodnoty  $S^*$  pozorujeme u SVP.

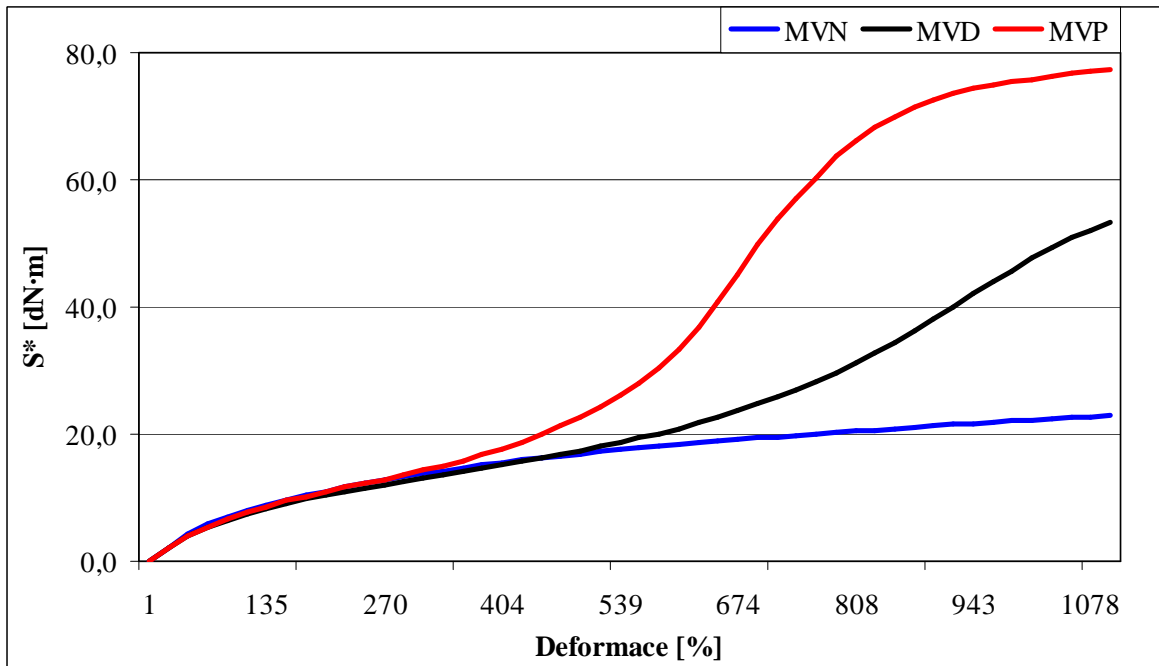
Obr. 46 Vliv deformace na  $G'$  směsí plněných mletým vápencem

Z elastického smykového modulu v závislosti na změně deformace vyobrazeného obr. 46, u křivky MVN vidíme, že  $G'$  pozvolně klesá s rostoucí deformací, křivky MVD i MVP za nízkých deformací klesají, dosažením amplitudy deformace 300 [%], začínají růst až do svého vrcholu a pak už jen klesají.

Obr. 47 Vliv deformace na  $\text{tg } \delta$  směsí plněných mletým vápencem

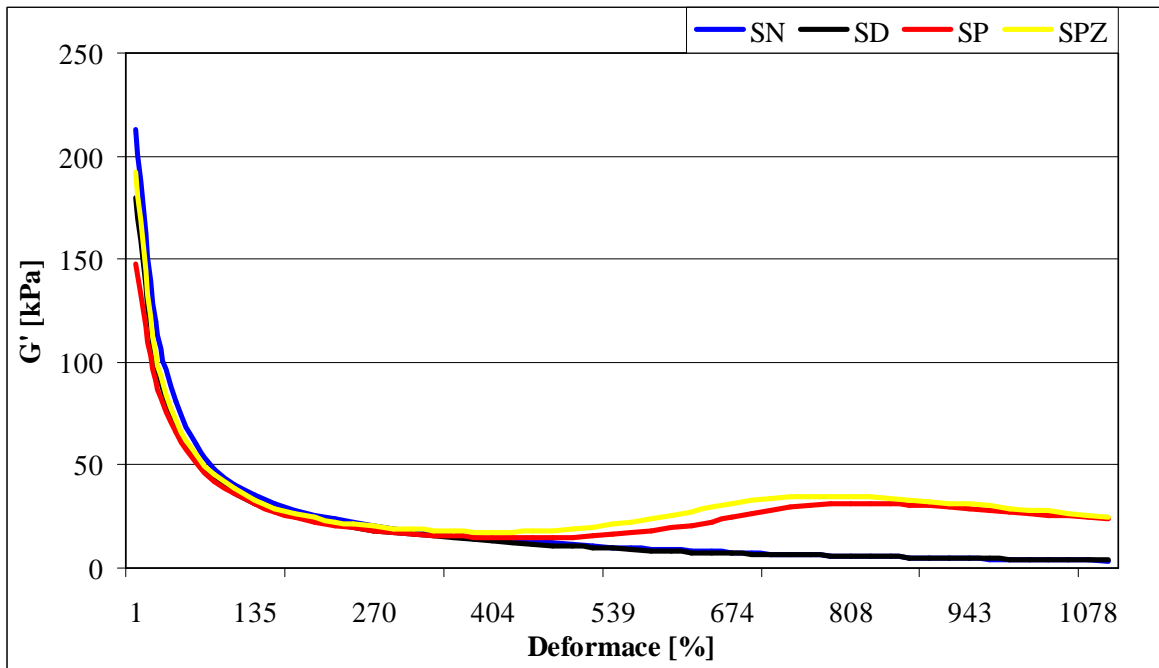


U obr. 47 pozorujeme závislost  $\text{tg } \delta$  na změně deformace, křivka MVN téměř lineárně stoupá s rostoucí deformací, křivka  $\text{tg } \delta$  MVD stoupá s rostoucí deformací do hodnoty 420 [%], kde dochází ke kolísání, u MVP křivka klesá již u hodnoty 270 [%], kolísá podobně jako MVD, avšak vzrůstá nejnižší ze všech směsí.

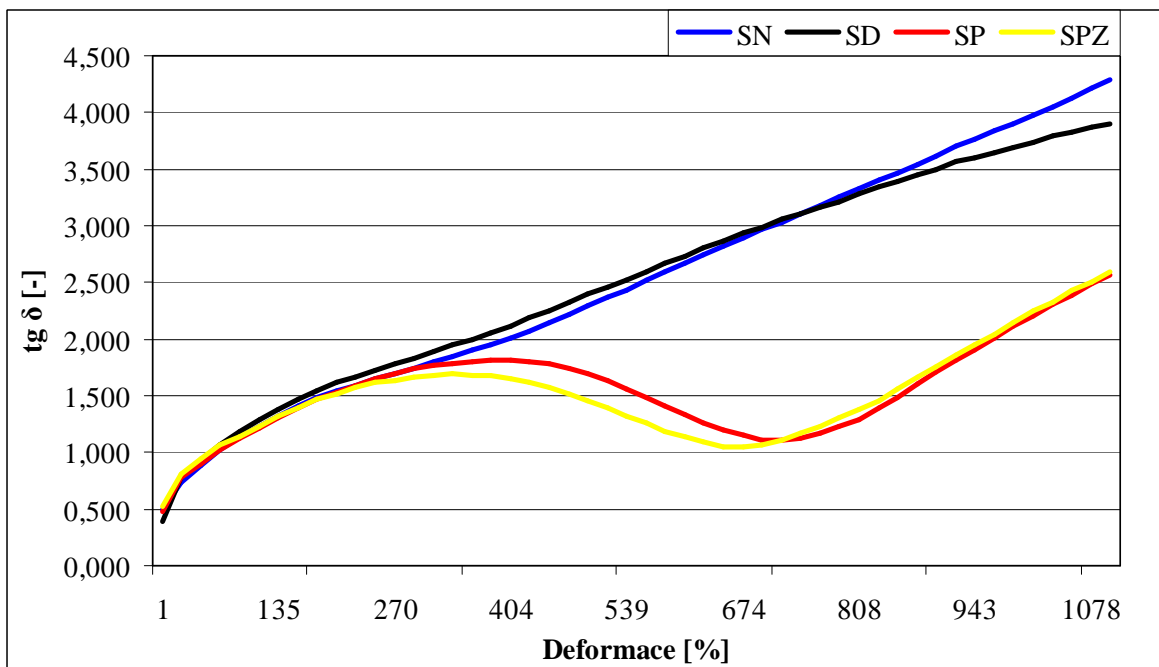


Obr. 48 Vliv deformace na  $S^*$  směsí plněných mletým vápencem

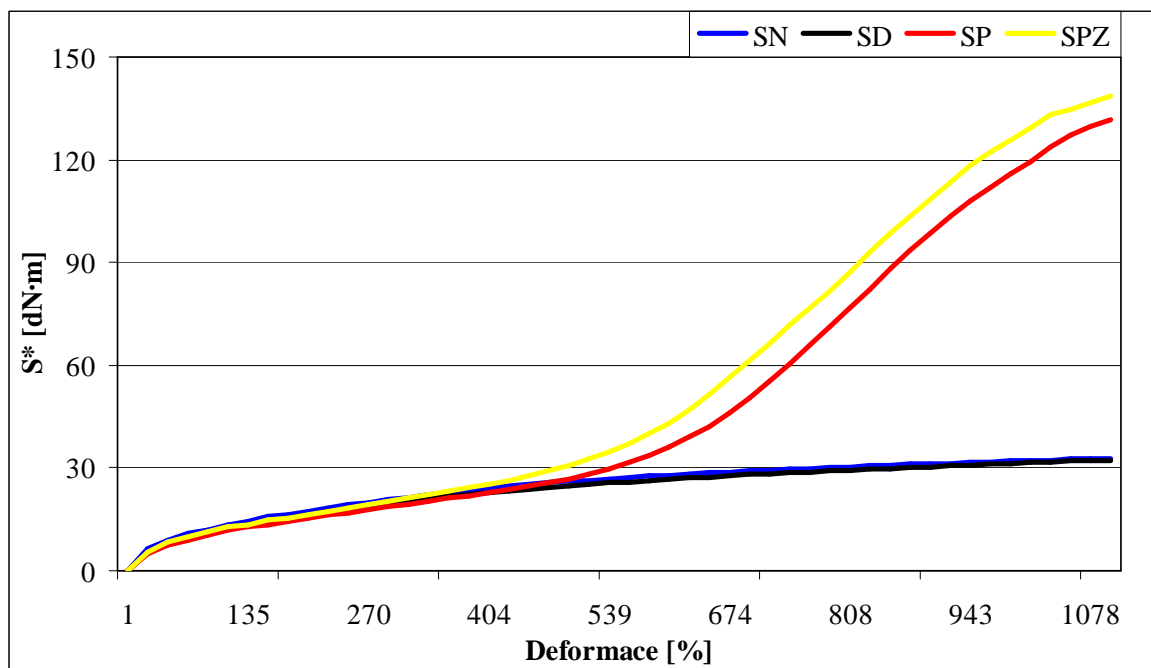
Na obr. 48 vidíme závislost  $S^*$  na změně deformace, sledujeme mírné stoupání kroučícího momentu MVN. Modifikované směsi začínají strměji vzrůstat za působení středních deformací. Nejvyšší hodnoty  $S^*$  pozorujeme u MVP.

Obr. 49 Vliv deformace na  $G'$  směsí plněných sráženou silikou

U všech směsí plněných silikou na obr. 49 vidíme rychlý pokles  $G'$  s rostoucí deformací, křivky SN, SD mají stejný průběh, u směsí SP a SPZ při deformaci 550 [%] křivka mírně stoupá do deformace 800 [%], po překročení vrcholu, dále pokračují poklesem.

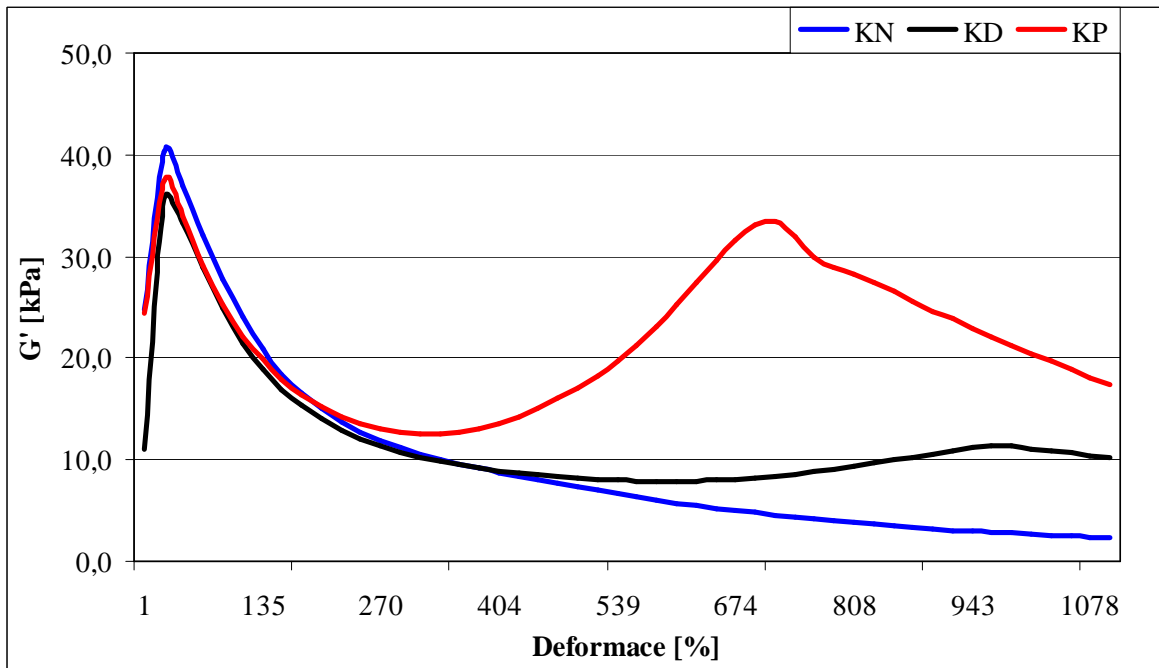
Obr. 50 Vliv deformace na  $tg \delta$  směsí plněných sráženou silikou

Ze závislosti  $\text{tg } \delta$  na deformaci obr. 50 vidíme, že  $\text{tg } \delta$  u směsi SN a SD pozvolně roste, směsím SP a SPZ s rostoucí deformací  $\text{tg } \delta$  stoupá po amplitudu deformace 300 [%], kdy klesá až do hodnoty 700 [%] a dále již jen roste.

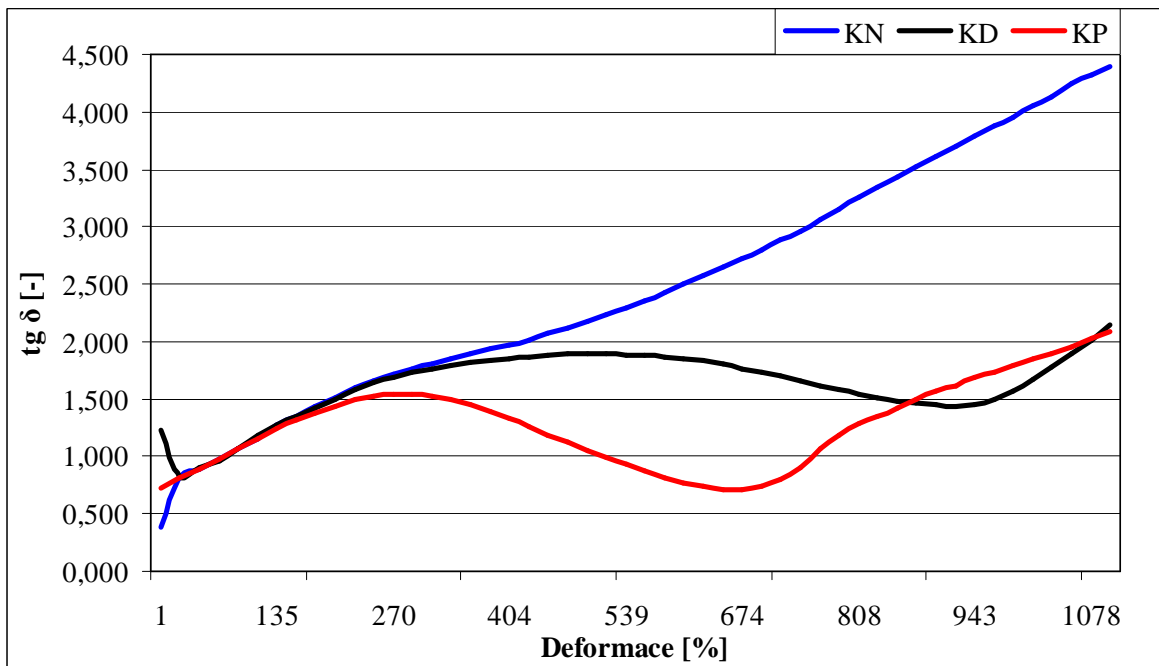


Obr. 51 Vliv deformace na  $S^*$  směsí plněných sráženým vápencem

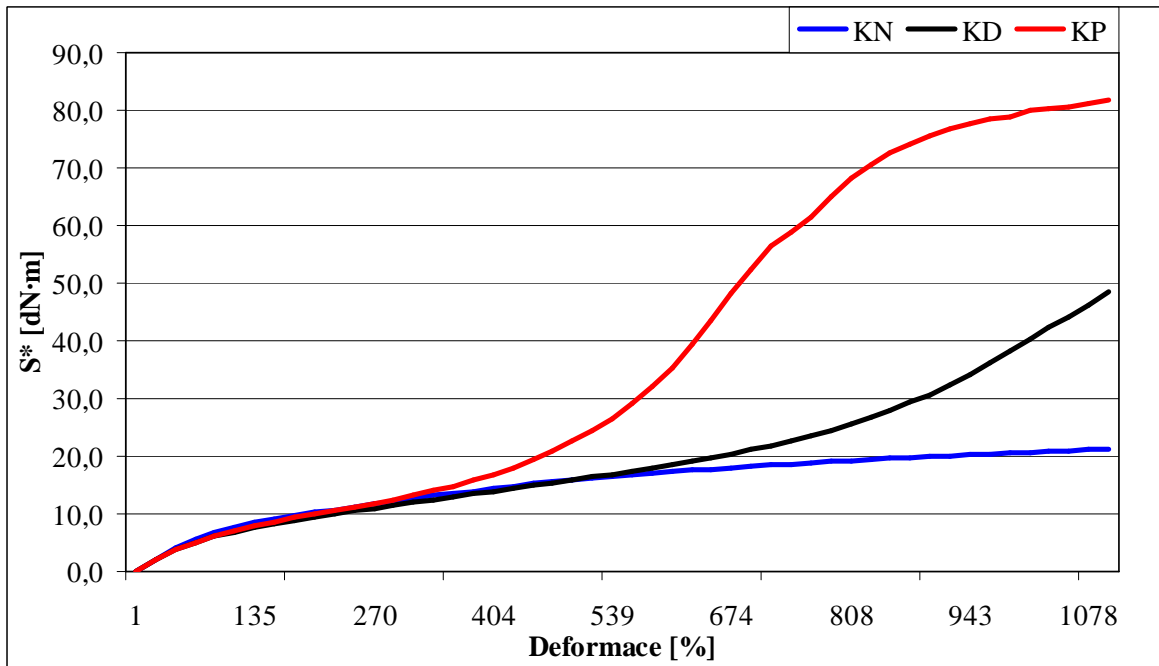
Na obr. 51 vidíme závislost  $S^*$  na změně deformace, sledujeme strmé stoupaní krouticího momentu se zvyšující se deformací u SP a SPZ, zatímco směsi SN a SD mají stoupaní  $S^*$  mírné.

Obr. 52 Vliv deformace na  $G'$  směsí plněných kaolínem

Z vlivu deformace na  $G'$  na obr. 52 sledujeme pokles křivky KN se zvyšující se deformací. Vysokým zvýšením deformace u KD dochází ke vzrůstu elastického smykového modulu. Křivka KP za nízkých deformací klesá, při působení deformace 300 [%], začíná růst až do hodnoty 700 [%] pak opět klesá. Nejvyšších  $G'$  ze směsí dosahuje KP.

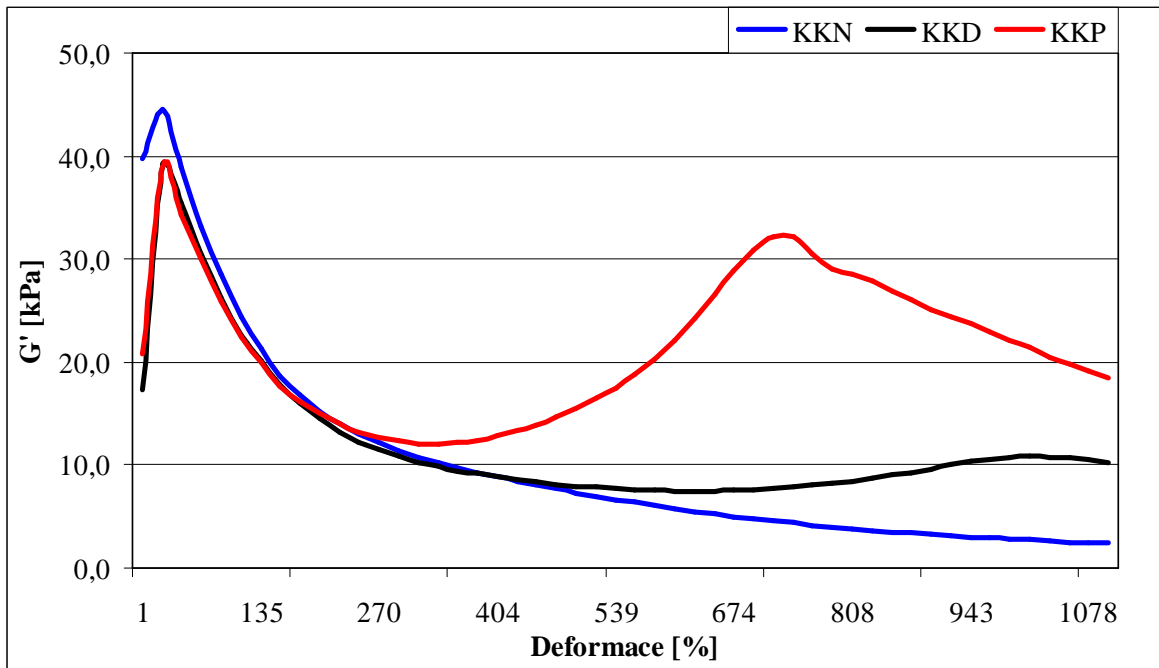
Obr. 53 Vliv deformace na  $\text{tg } \delta$  směsí plněných kaolínem

Na obr. 53 vidíme výsledné křivky  $\text{tg } \delta$  směsí kaolínu. Křivka KN s rostoucí deformací téměř lineárně stoupá. Při růstu křivek KD a KP sledujeme kolísání hodnot  $\text{tg } \delta$ , při nízkých deformacích KD oproti KP má vyšší hodnoty, za zvýšených deformací hodnoty KP jsou vyšší.



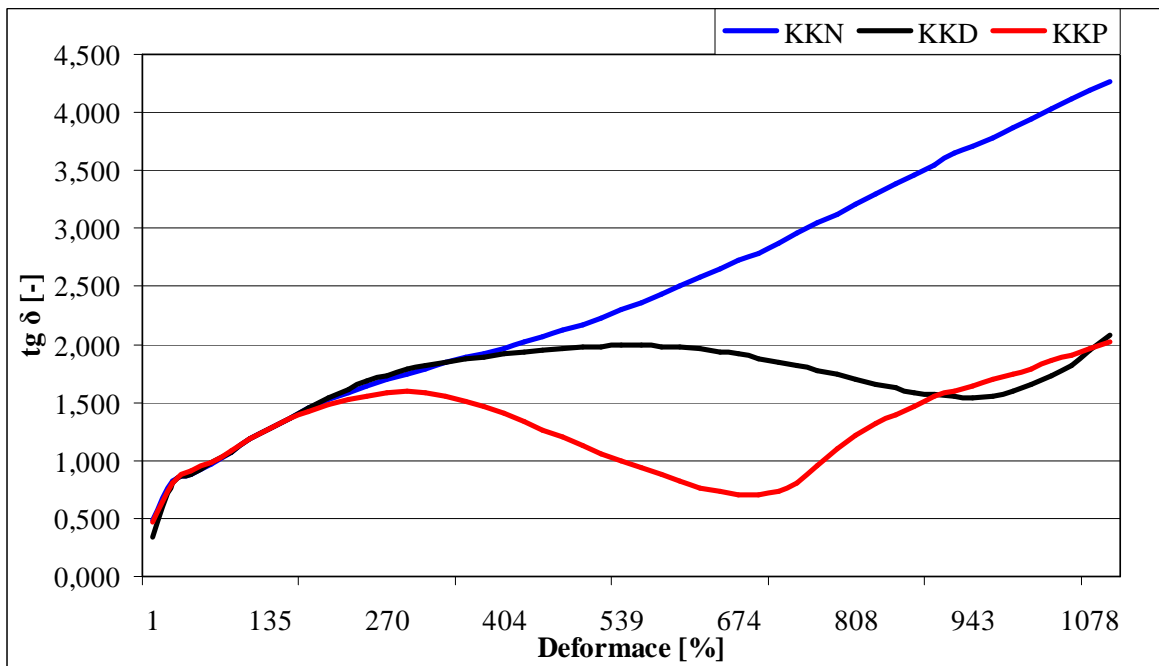
Obr. 54 Vliv deformace na  $S^*$  směsí plněných kaolínem

Z obr. 54 pozorujeme růst křivek elastického krouticího momentu všech směsí se vzrůstající deformací.  $S^*$  u KP vzrůstá již za nižších deformací. Křivka KD nejrychleji za vysoké amplitudy deformace.



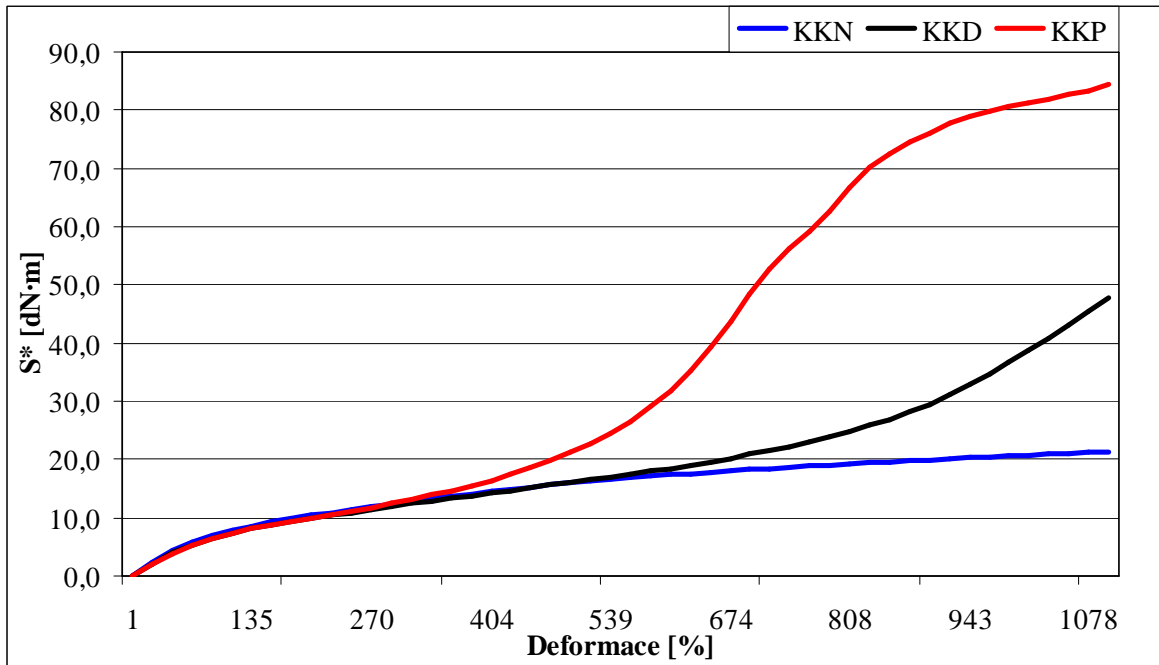
Obr. 55 Vliv deformace na  $G'$  směsí plněných kalcinovaným kaolínem

Zvyšováním deformace dochází u  $G'$  na obr. 55 k pozvolnému poklesu křivky KKN, KKD za vysokých deformací mírně vzrůstá. Křivka upravené směsi PEG, která dosahuje nejvyšších  $G'$ , klesá také, ale jen do hodnoty deformace 270 [%], následně stoupá k 700 [%] a pak opět klesá.



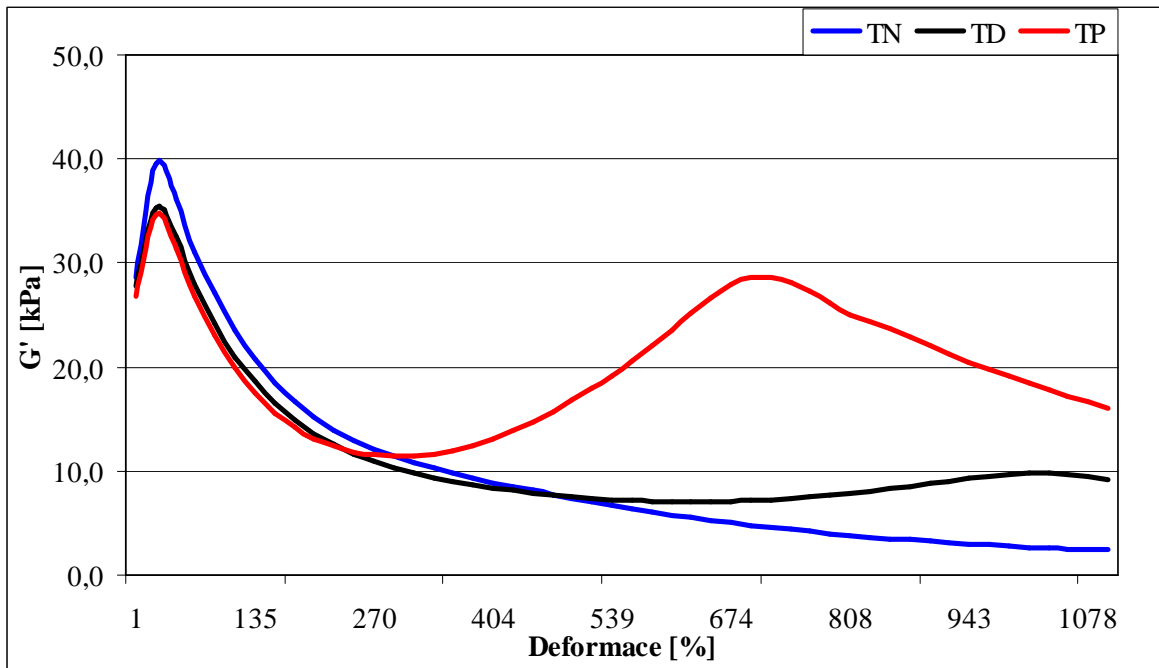
Obr. 56 Vliv deformace na  $tg \delta$  směsí plněných kalcinovaným kaolínem

Po zhlédnutí křivek  $\text{tg } \delta$  na obr. 56 vidíme téměř lineární vzestup u KKN, modifikované směsi dosahují nižších hodnot  $\text{tg } \delta$  oproti nemoifikovaným směsím, jejich růst doprovází kolísání za působení středních deformací.

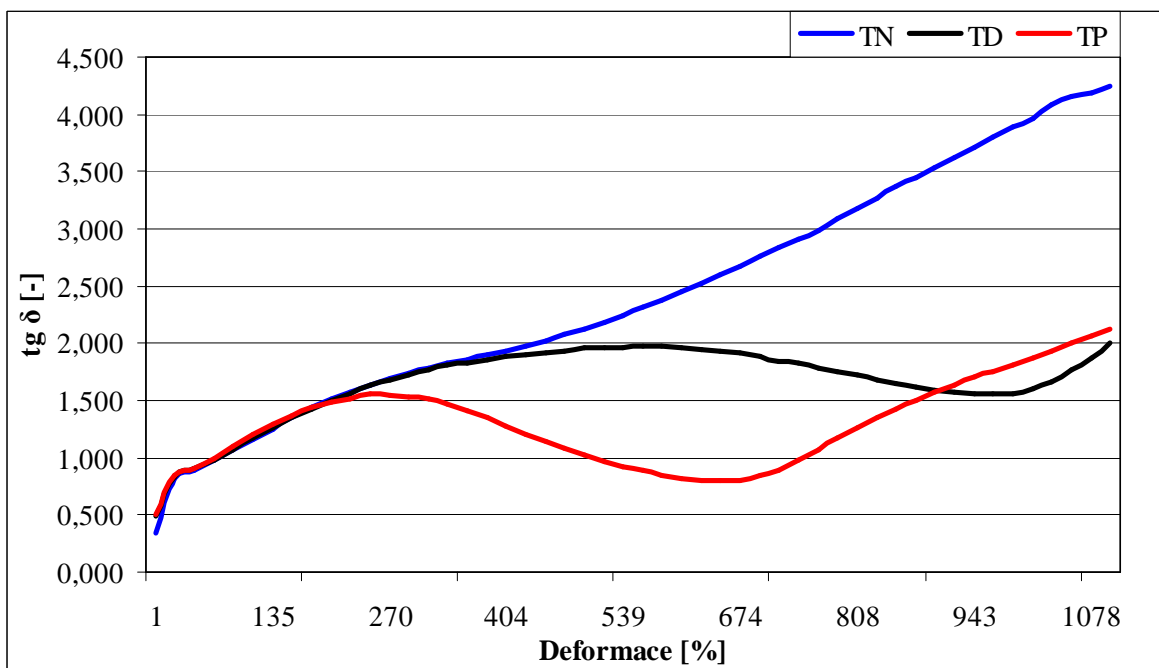


Obr. 57 Vliv deformace na  $S^*$  směsí plněných kalcinovaným kaolínem

Na obr. 57 vidíme závislost  $S^*$  na změně deformace, sledujeme stoupání krouticího momentu se zvyšující se deformací u všech typů směsí. Nejvyšší a nejstrmější vzestup již při středních deformacích pozorujeme u KKP. Křivka KKD roste strmě až při působení vysokých deformací.

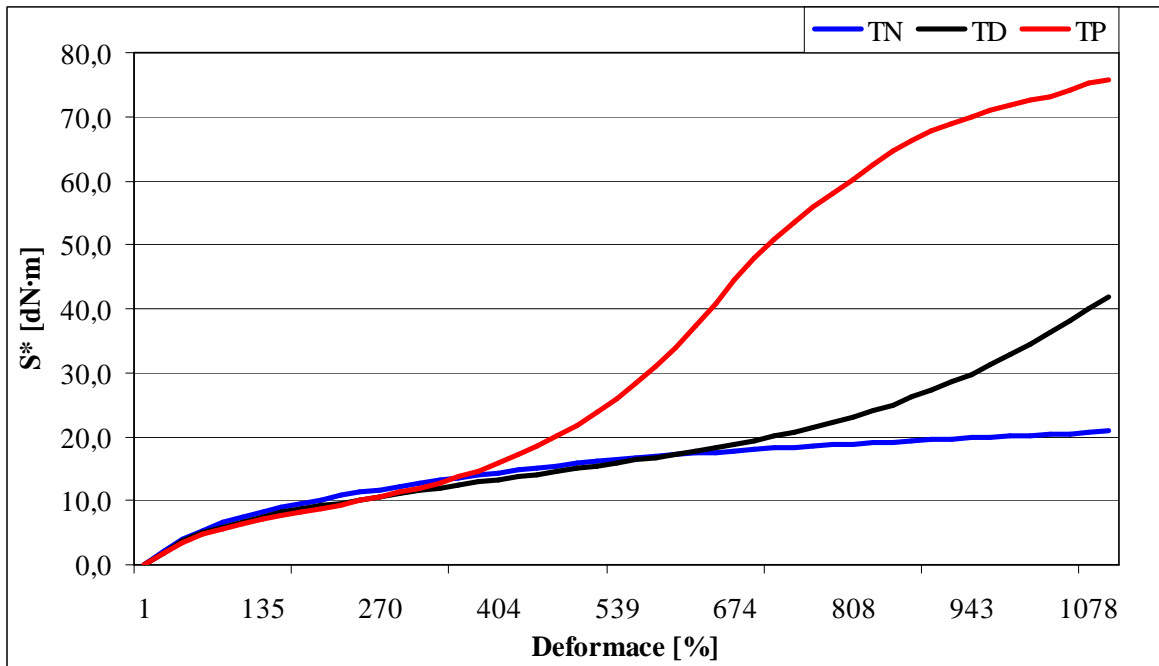
Obr. 58 Vliv deformace na  $G'$  směsí plněných talkem

V závislosti  $G'$  na změně deformace na obr. 58, na křivce TN vidíme, že  $G'$  pozvolně klesá s rostoucí deformací, dále pozorujeme pokles křivky  $G'$  u TD, který se mění při vysokých zatížení mírným vzrůstem. Křivka TP za nízkých deformací klesá také, ovšem přiblížením deformace k hodnotě 270 [%], začíná vzrůstat, po dosažení vrcholu  $G'$  na hodnotě deformace 700 [%] klesá.

Obr. 59 Vliv deformace na  $\text{tg } \delta$  směsí plněných talkem



Obr. 59 ukazuje závislost  $\text{tg } \delta$  na změně deformace, křivka TN stoupá s rostoucí deformací, křivka TD zvyšováním deformace kolísavě klesá a stoupá, u TP křivka klesá již u hodnoty 270 [%], pokračuje snížením  $\text{tg } \delta$  avšak vzrůstem deformace k 650 [%] opět roste na hodnoty TD.

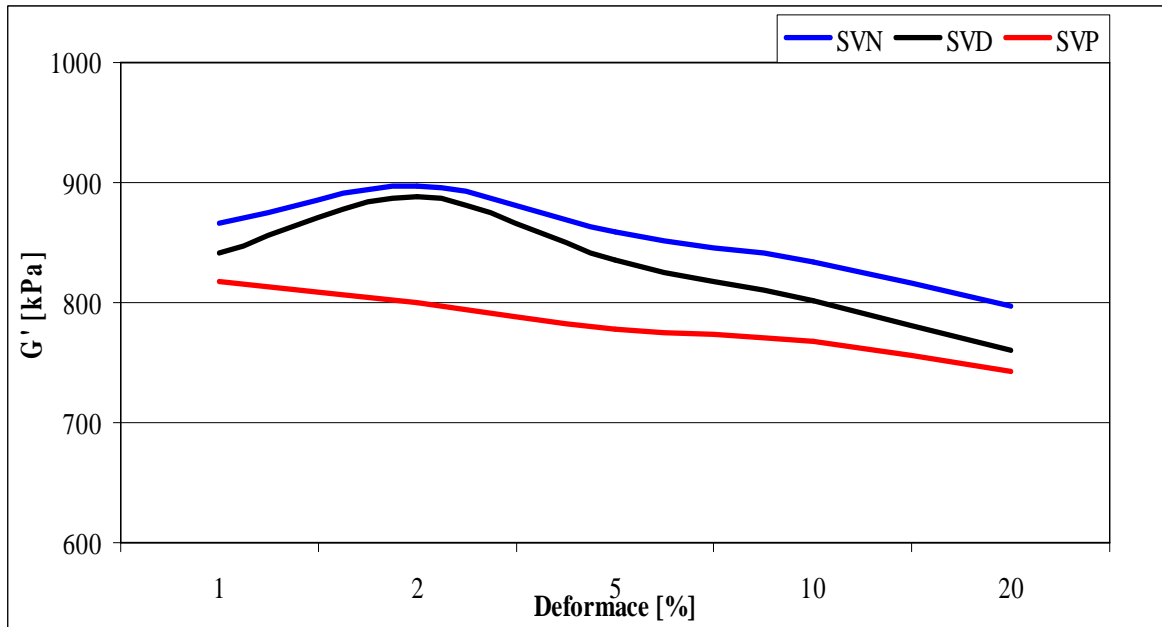


Obr. 60 Vliv deformace na  $S^*$  směsí plněných talkem

Porovnáním výsledků na obr. 60 sledujeme nejvyšší a nejstrmější stoupání kroučicího momentu za středních deformací u TP. Hodnoty  $S^*$  TD začínají vzrůstat až za zvýšených amplitud deformace.

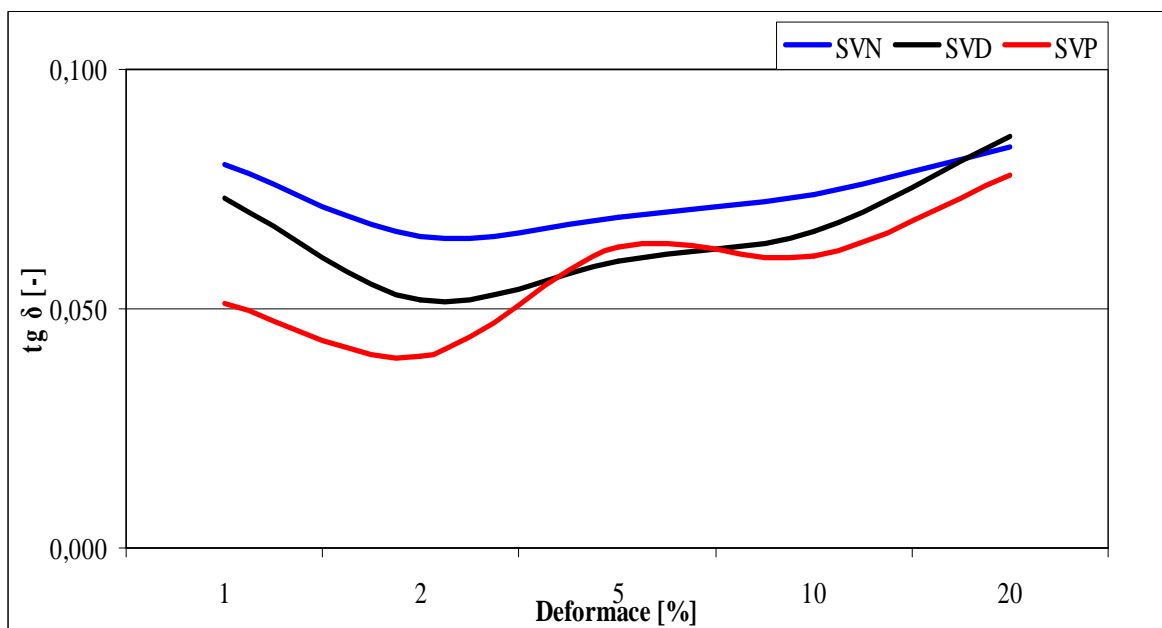
### 8.1.2 Testy pro vulkanizáty

- Strain sweep



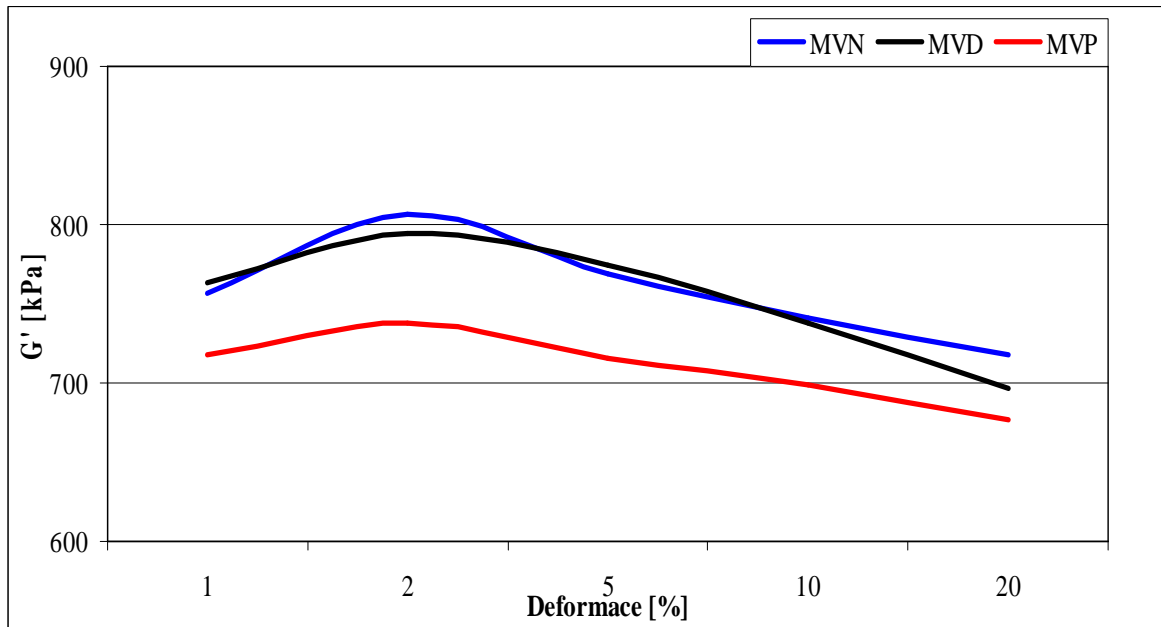
Obr. 61 Vliv deformace na  $G'$  vulkanizátů plněných sráženým vápencem

Působením deformace křivka  $G'$  na obr. 61, u SVN téměř lineárně klesá. U SVN a SVD  $G'$  za nízkých deformací mírně stoupá a zvýšením deformace klesá. Nejvyšších hodnot  $G'$  dosahuje u nemodifikovaných vulkanizátů, nejnižší u SVP.



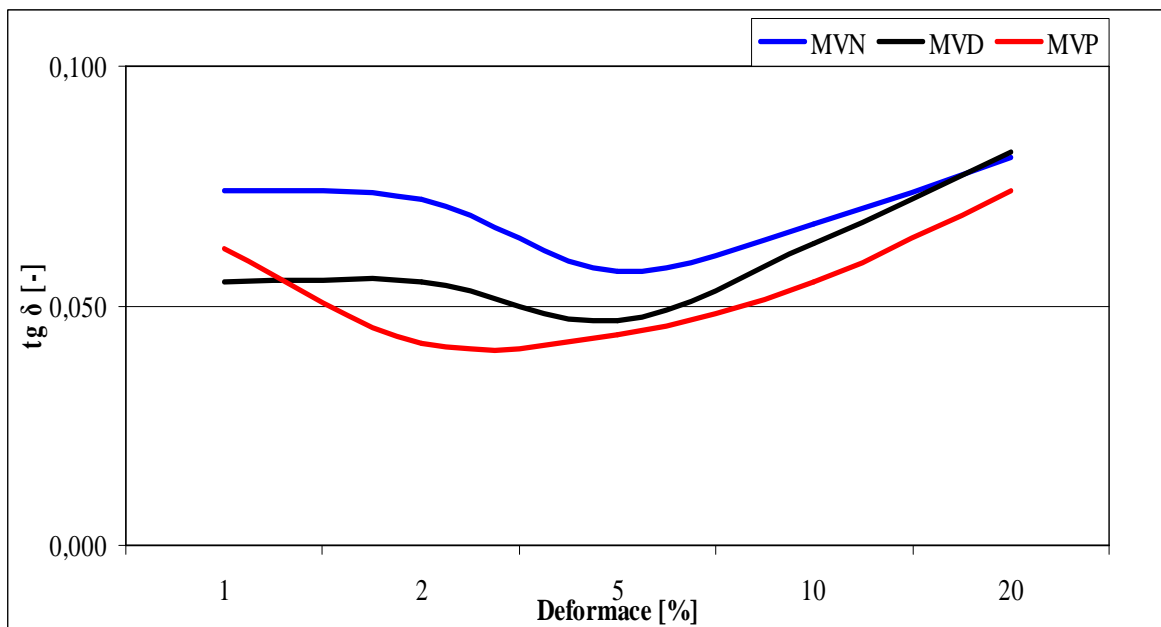
Obr. 62 Vliv deformace na  $\text{tg } \delta$  vulkanizátů plněných sráženým vápencem

Na obr. 62 sledujeme závislost chování  $\text{tg } \delta$  za zvyšující se deformace. Křivky za nízkých deformací klesají, a se zvyšující deformací hodnoty  $\text{tg } \delta$  rostou. U SVP dochází za středních deformací k zakolísání  $\text{tg } \delta$ . Nejvyšších hodnot  $\text{tg } \delta$  dosahují MVN.



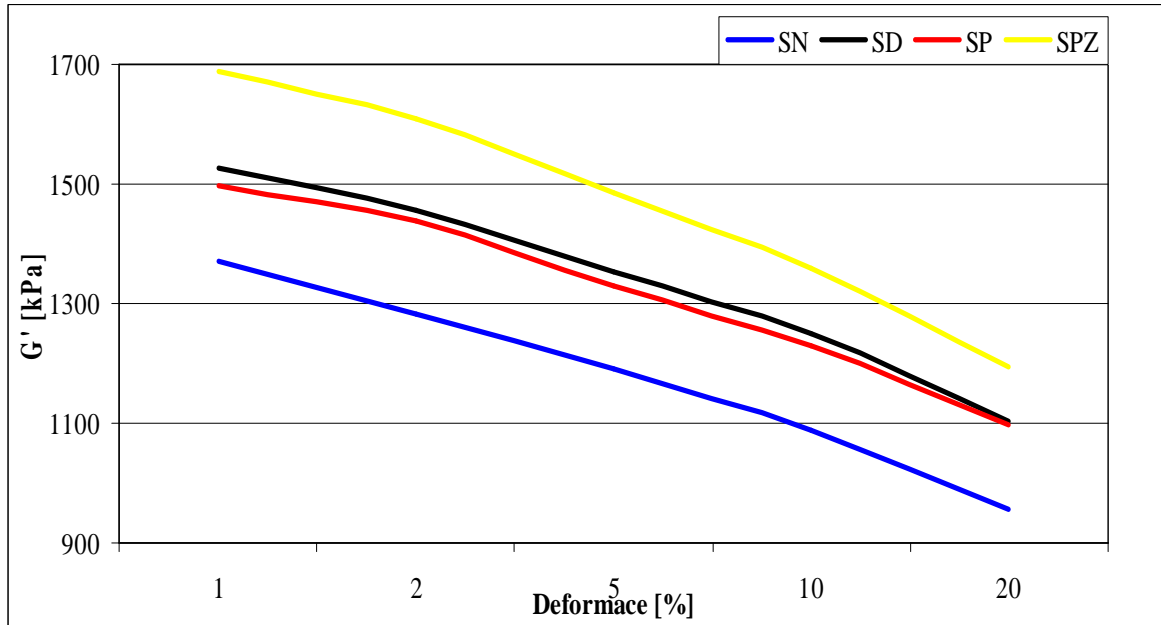
Obr. 63 Vliv deformace na  $G'$  vulkanizátů plněných mletým vápencem

U všech křivek  $G'$  vidíme na obr. 63, mírné zvýšení, které následuje poklesem se vzrůstající deformací. Křivky  $G'$  MVN jsou nejvyšší a MVP nejnižší.



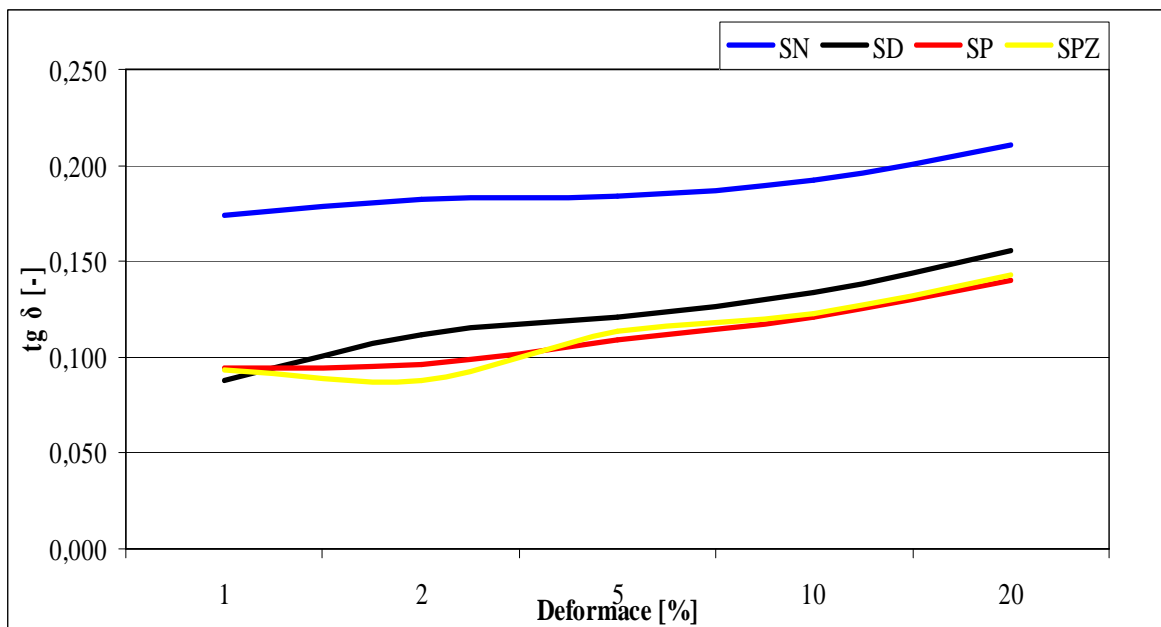
Obr. 64 Vliv deformace na  $\text{tg } \delta$  vulkanizátů plněných mletým vápencem

Chování křivek  $\text{tg } \delta$  na obr. 64, klesají za nízkých deformací a zvýšením deformace opět rostou. Úpravou činnidly hodnoty  $\text{tg } \delta$  klesají. Nejnižších hodnot dosahují vulkanizáty modifikované pomocí PEG.



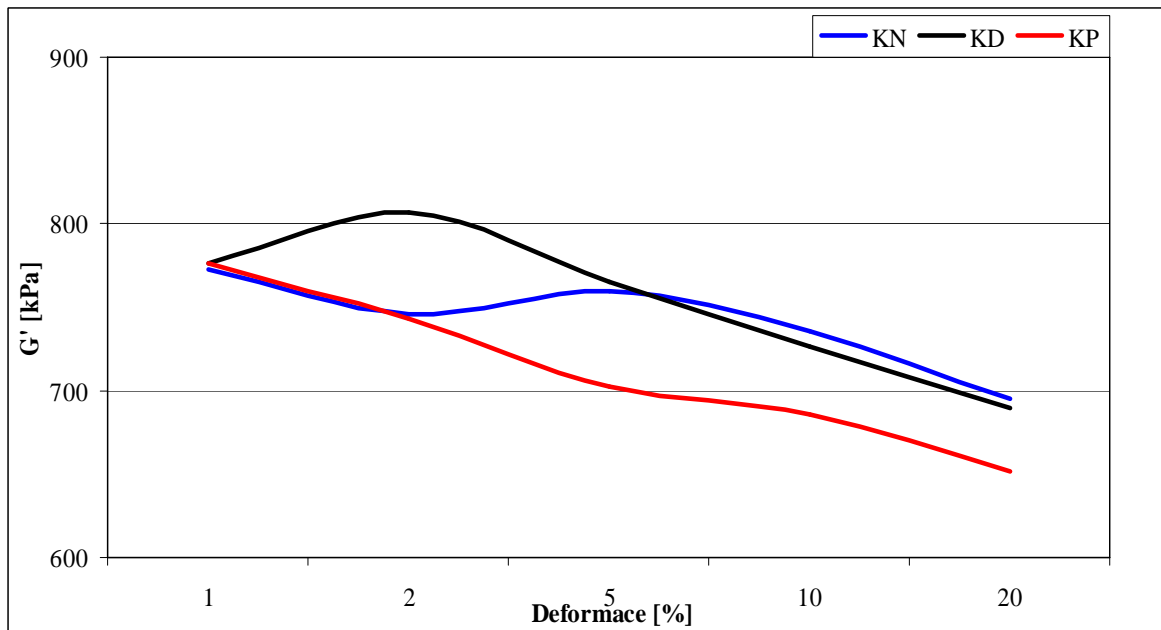
Obr. 65 Vliv deformace na  $G'$  vulkanizátů plněných sráženou silikou

U obr. 65 sledujeme pokles  $G'$ , s rostoucí deformací u všech vulkanizátů, lišící se pouze hodnotami. Nejvyšší hodnoty elastického smykového modulu má SPZ a nejnižší SN.



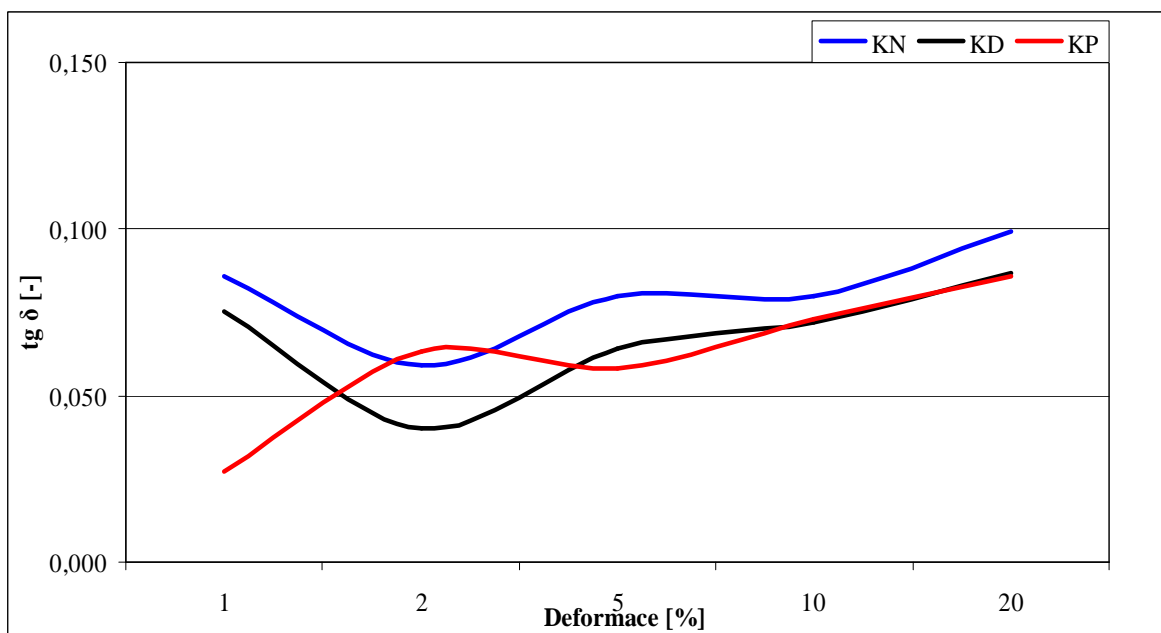
Obr. 66 Vliv deformace na  $\text{tg } \delta$  vulkanizátů plněných sráženou silikou

Vzrůst  $\text{tg } \delta$  s rostoucí deformací na obr. 66, který vidíme u všech křivek, se liší pouze rozdílnými hodnotami. Nejvyšších hodnot  $\text{tg } \delta$  dosahuje SN a nejnižší SP.



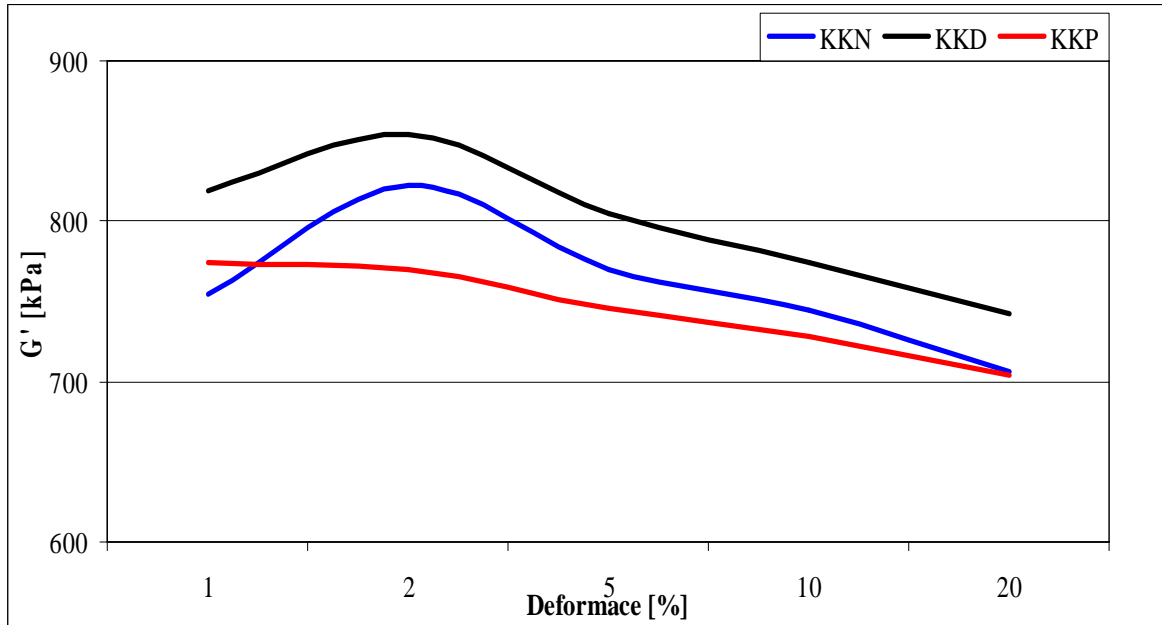
Obr. 67 Vliv deformace na  $G'$  vulkanizátů plněných kaolínem

Na obr. 67 sledujeme křivku  $G'$  KN, která v oblasti nízké deformace mírně stoupá, a zvyšováním deformace klesá nejméně ze všech vulkanizátů. Vulkanizát KD má vyšší křivku  $G'$  a vulkanizát KP nižší než křivka KN.



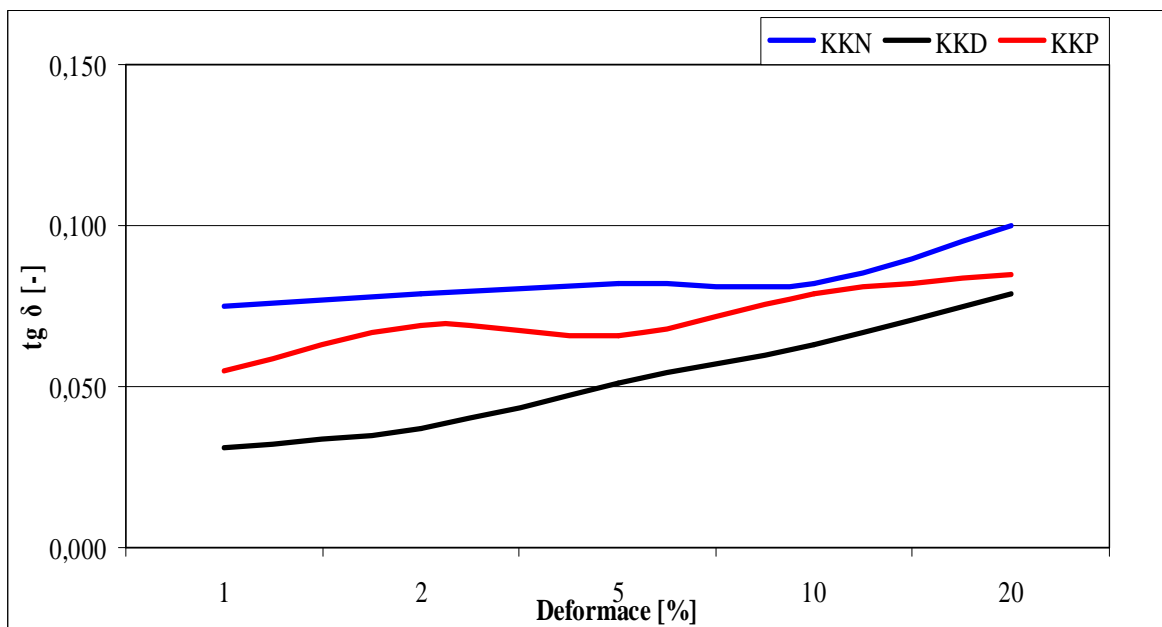
Obr. 68 Vliv deformace na  $\text{tg } \delta$  vulkanizátů plněných kaolínem

Chování křivky  $\text{tg } \delta$  KP na obr. 68 se projevuje zvýšením a mírným zakolísáním při růstu, během deformačního testu. Nejvyšší  $\text{tg } \delta$  dosahuje KN. Dále vidíme pokles křivky  $\text{tg } \delta$  u KD.



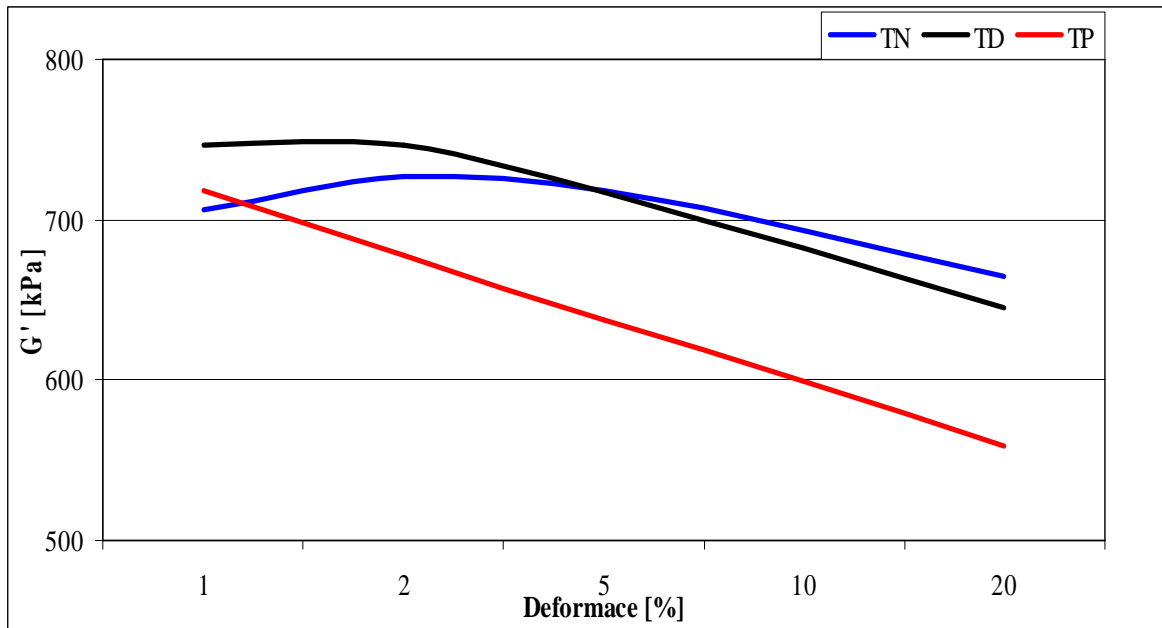
Obr. 69 Vliv deformace na  $G'$  vulkanizátů plněných kalcinovaným kaolínem

Ze závislosti sledujeme na obr. 69 pokles křivky  $G'$  vulkanizátu upraveného PEG a zvýšení křivky vulkanizátu upraveného  $\text{DMSO}_2$  oproti křivce neupraveného vulkanizátu.



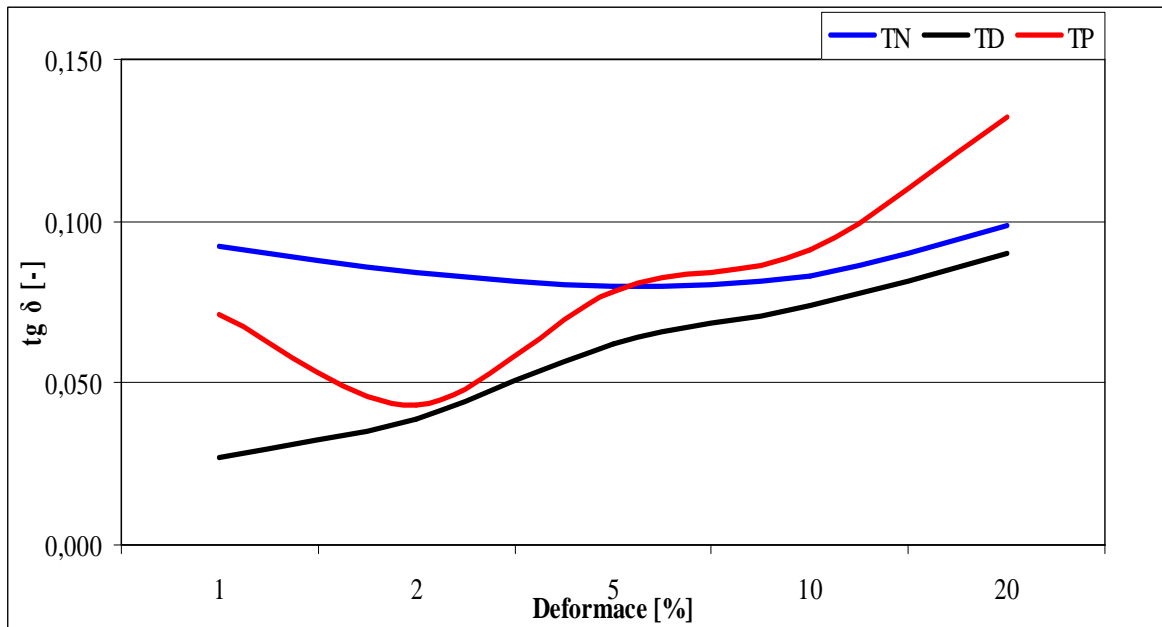
Obr. 70 Vliv deformace na  $\text{tg } \delta$  vulkanizátů plněných kalcinovaným kaolínem

Zde sledujeme na obr. 70 pokles křivky  $\text{tg } \delta$  vulkanizátu upraveného  $\text{DMSO}_2$  a zvýšení křivky  $\text{tg } \delta$  vulkanizátu upraveného PEG oproti křivce neupraveného vulkanizátu.



Obr. 71 Vliv deformace na  $G'$  vulkanizátů plněných talkem

Úpravou vulkanizátů s PEG vidíme na obr. 71 téměř lineární pokles  $G'$  se zvyšující deformací, vulkanizáty TN a TD se chovají, za zvyšující deformace podobně.



Obr. 72 Vliv deformace na  $\text{tg } \delta$  vulkanizátů plněných talkem

Z obr. 72 sledujeme na upravených vulkanizátech činnidy pokles  $\text{tg } \delta$  v oblasti nízkých deformací oproti neupravenému vulkanizátu, zvýšením deformace dosahuje nejvyššího  $\text{tg } \delta$  vulkanizáty modifikované PEG.

- Míra Payne efektu

Tab. 6 Výsledné hodnoty Payne efektu vulkanizátů

Typ plniva	$G' 0,5\%$ [kPa]	$G' 15\%$ [kPa]	$G'_{15/0,5}$ [kPa]	$\text{tg } \delta 0,5\%$ [-]	$\text{tg } \delta 15\%$ [-]
SVN	888,4	762,2	<b>0,86</b>	0,057	0,121
SVD	856,5	702,0	<b>0,82</b>	0,087	0,119
SVP	864,5	753,7	<b>0,87</b>	0,075	0,104
MVN	796,0	694,9	<b>0,87</b>	0,054	0,110
MVD	776,7	668,7	<b>0,86</b>	0,037	0,105
MVP	786,6	676,7	<b>0,86</b>	0,041	0,104
SN	1766	1181	<b>0,67</b>	0,181	0,227
SD	1743	1191	<b>0,68</b>	0,109	0,183
SP	1741	1169	<b>0,67</b>	0,112	0,167
SPZ	1952	1305	<b>0,67</b>	0,107	0,167
KN	834,8	688,1	<b>0,82</b>	0,086	0,117
KD	799,1	663,8	<b>0,83</b>	0,056	0,113
KP	782,5	642,8	<b>0,82</b>	0,067	0,117
KKN	807,3	699,8	<b>0,87</b>	0,131	0,125
KKD	819,8	696,5	<b>0,85</b>	0,089	0,110
KKP	796,6	693,3	<b>0,87</b>	0,089	0,108
TN	766,1	665,6	<b>0,87</b>	0,087	0,124
TD	745,7	632,3	<b>0,85</b>	0,090	0,108
TP	713,6	623,4	<b>0,87</b>	0,101	0,128

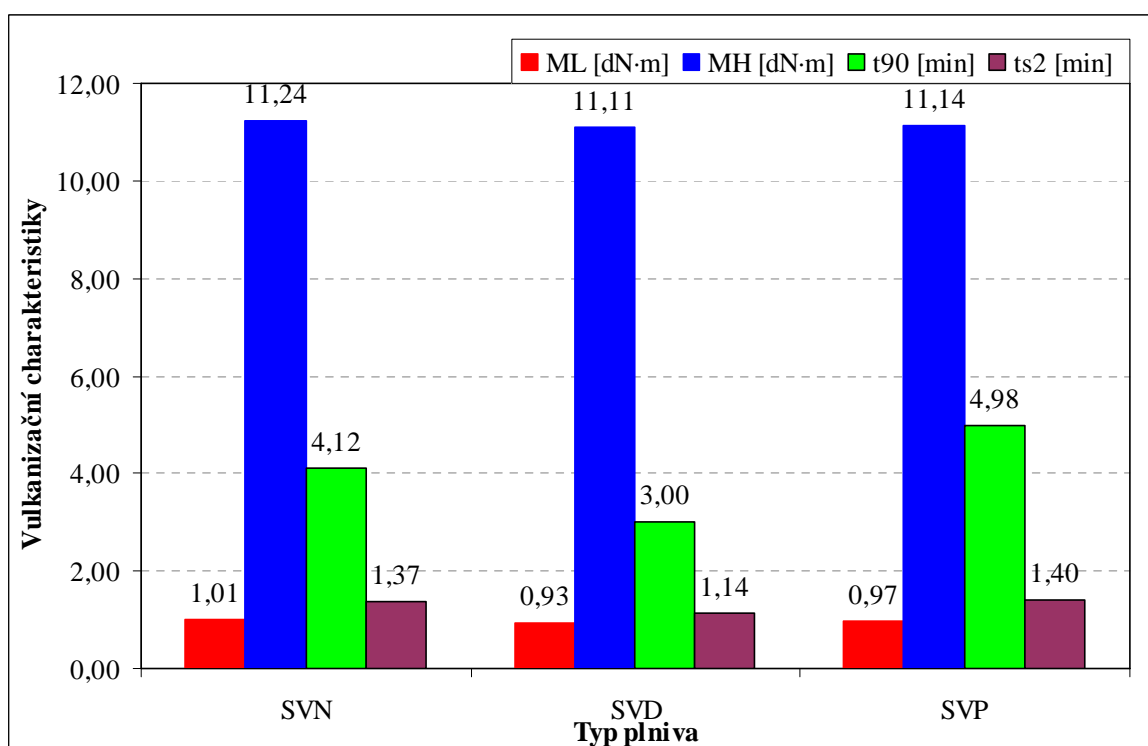
Čím vyšší je poměr elastického smykového modulu při 15 [%] ku 0,5 [%] amplitudě deformace, tím je míra Payne efektu nižší. Z výsledků deformační zkoušky vidíme, že vulkanizáty plněné sráženým vápencem, mletým vápencem, kalcinovaným kaolínem a talkem mají míru Payne efektu nejnižší. U vulkanizátů plněných silikou je míra Payne efektu vysoká. Po srovnání vlivu činidel na míru Payne efektu sledujeme mírné snížení ve vulkanizátech upravených DMSO<sub>2</sub>, úprava pomocí PEG míru Payne efektu neovlivňuje.



## 8.2 Vulkanizační charakteristiky

Tab. 7 Vulkanizační charakteristiky směsí plněných sráženým vápencem

Typ plniva	$M_L$ [dN·m]	$M_H$ [dN·m]	$t_{90}$ [min]	$ts_2$ [min]
SVN	1,01	11,24	4,12	1,37
SVD	0,93	11,11	3,00	1,14
SVP	0,97	11,14	4,98	1,40

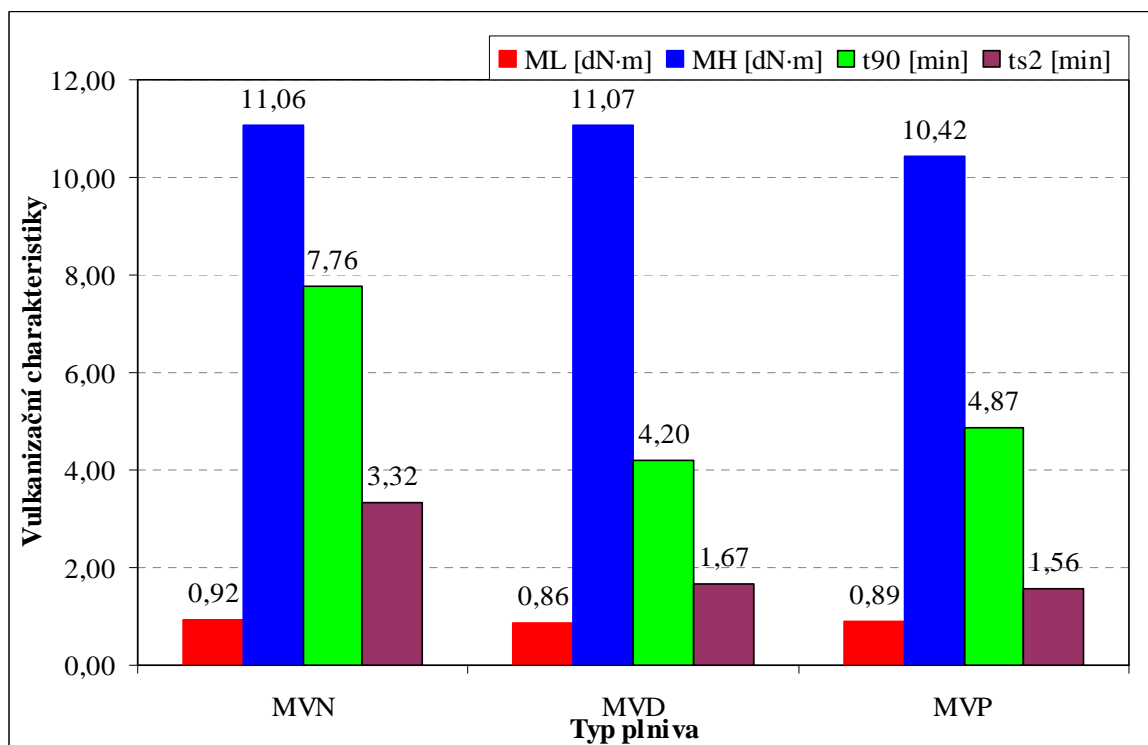


Obr. 73 Porovnání vulkanizačních charakteristik směsí plněných sráženým vápencem

Při porovnání vulkanizačních charakteristik směsí plněných sráženým vápencem na obr. 73 vidíme u všech směsí přibližně stejné hodnoty zpracovatelské bezpečnosti, maximálního a minimálního krouticího momentu. Dále pozorujeme snížení optimální doby vulkanizace u směsi upravené činidlem DMSO<sub>2</sub> a prodloužení optimální doby vulkanizace u směsi upravené pomocí PEG, oproti neupravené směsi.

Tab. 8 Vulkanizační charakteristiky směsí plněných mletým vápencem

Typ plniva	$M_L$ [dN·m]	$M_H$ [dN·m]	$t_{90}$ [min]	$ts_2$ [min]
MVN	0,92	11,06	7,76	3,32
MVD	0,86	11,07	4,20	1,67
MVP	0,89	10,42	4,87	1,56

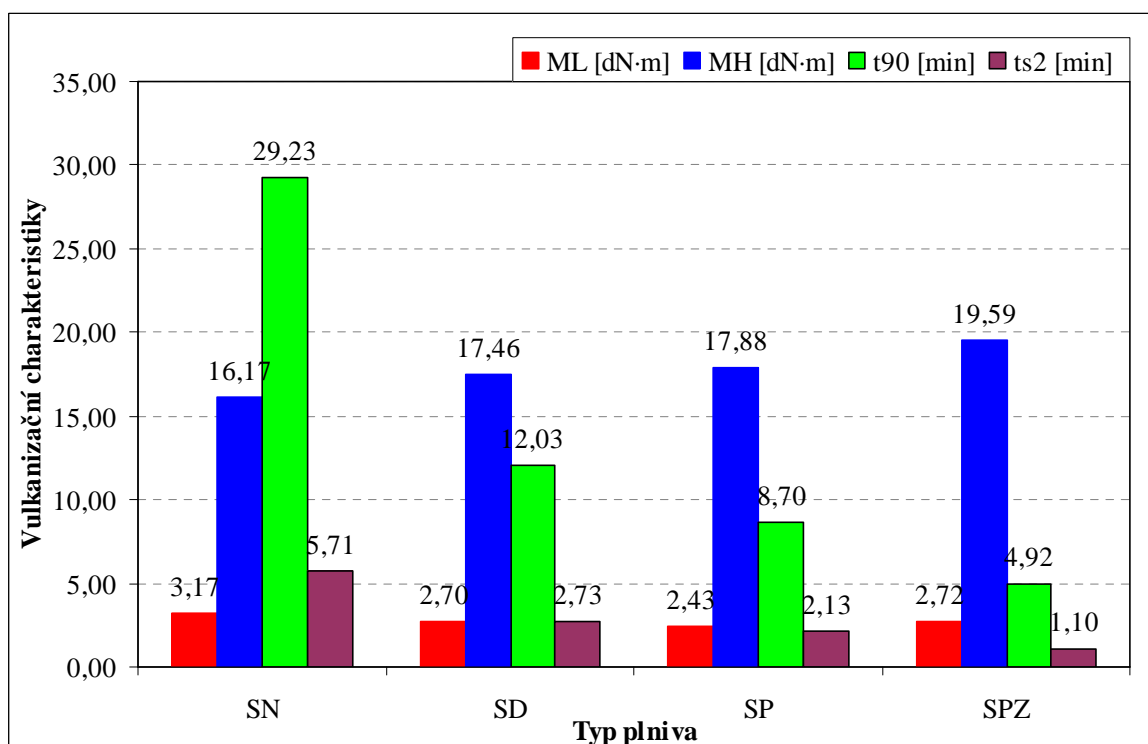


Obr. 74 Porovnání vulkanizačních charakteristik směsí plněných mletým vápencem

Z výsledků vulkanizačních charakteristik v obr. 74 pozorujeme přibližně stejné hodnoty minimálního krouticího momentu u všech směsí a pokles maximálního krouticího momentu u směsi upravené pomocí PEG. Optimální doba vulkanizace, hodnota zpracovatelské bezpečnosti je nejvyšší u nemodifikované směsi. Modifikací směsi doba vulkanizace a hodnota zpracovatelské bezpečnosti klesá.

Tab. 9 Vulkanizační charakteristiky směsí plněných sráženou silikou

Typ plniva	$M_L$ [dN·m]	$M_H$ [dN·m]	$t_{90}$ [min]	$ts_2$ [min]
SN	3,17	16,17	29,23	5,71
SD	2,70	17,46	12,03	2,73
SP	2,43	17,88	8,70	2,13
SPZ	2,72	19,59	4,92	1,10

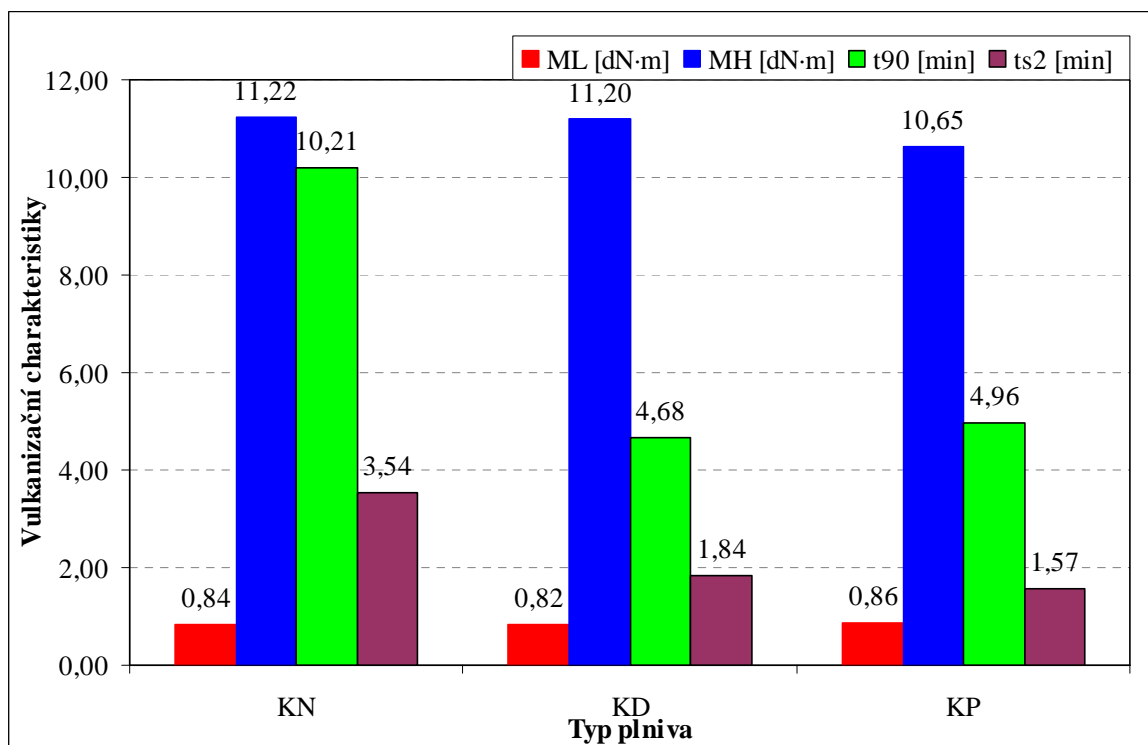


Obr. 75 Porovnání vulkanizačních charakteristik směsí plněných sráženou silikou

Z obr. 75 sledujeme vulkanizační charakteristiky směsí plněných sráženou silikou, minimální kroučící moment je u všech směsí přibližně stejný, maximální kroučící moment je nejnižší u nemodifikované směsi a modifikací stoupá, nejvyšších hodnot dosahuje úpravou činidlem PEG, jenž je přidán metodou in-situ. Nejvyšší optimální dobu vulkanizace a hodnotu zpracovatelské bezpečnosti má nemodifikovaná směs, modifikací tyto charakteristiky klesají, nejnižších hodnot dosahuje směs SPZ.

Tab. 10 Vulkanizační charakteristiky směsí plněných kaolínem

Typ plniva	$M_L$ [dN·m]	$M_H$ [dN·m]	$t_{90}$ [min]	$t_{s2}$ [min]
<b>KN</b>	0,84	11,22	10,21	3,54
<b>KD</b>	0,82	11,20	4,68	1,84
<b>KP</b>	0,86	10,65	4,96	1,57

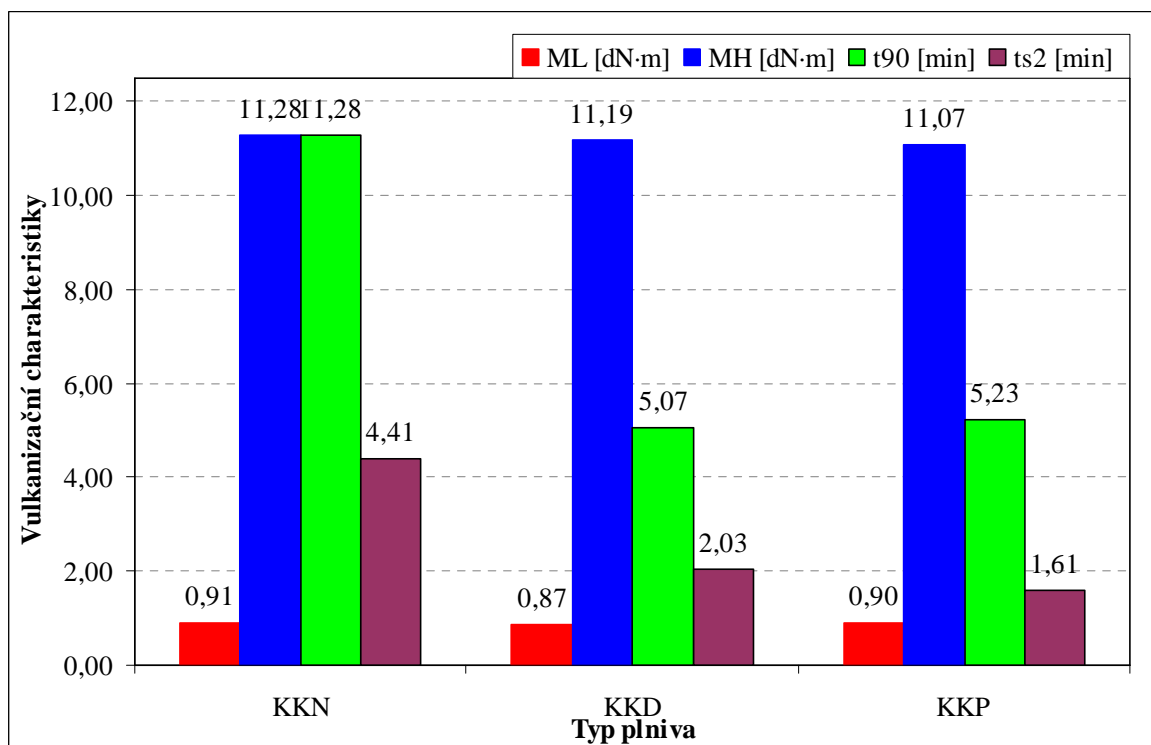


Obr. 76 Porovnání vulkanizačních charakteristik směsí plněných kaolínem

Z výsledků vulkanizačních charakteristik pozorujeme na obr. 76 přibližně stejné hodnoty minimálního krouticího momentu u všech směsí a pokles maximálního krouticího momentu u směsi upravené pomocí PEG. Optimální doba vulkanizace s hodnotou zpracovatelské bezpečnosti je nejvyšší u nemodifikované směsi. Modifikací směsi doba vulkanizace a hodnota zpracovatelské bezpečnosti klesá.

Tab. 11 Vulkanizační charakteristiky směsí plněných kalcinovaným kaolínem

Typ plniva	$M_L$ [dN·m]	$M_H$ [dN·m]	$t_{90}$ [min]	$t_{s2}$ [min]
KKN	0,91	11,28	11,28	4,41
KKD	0,87	11,19	5,07	2,03
KKP	0,90	11,07	5,23	1,61

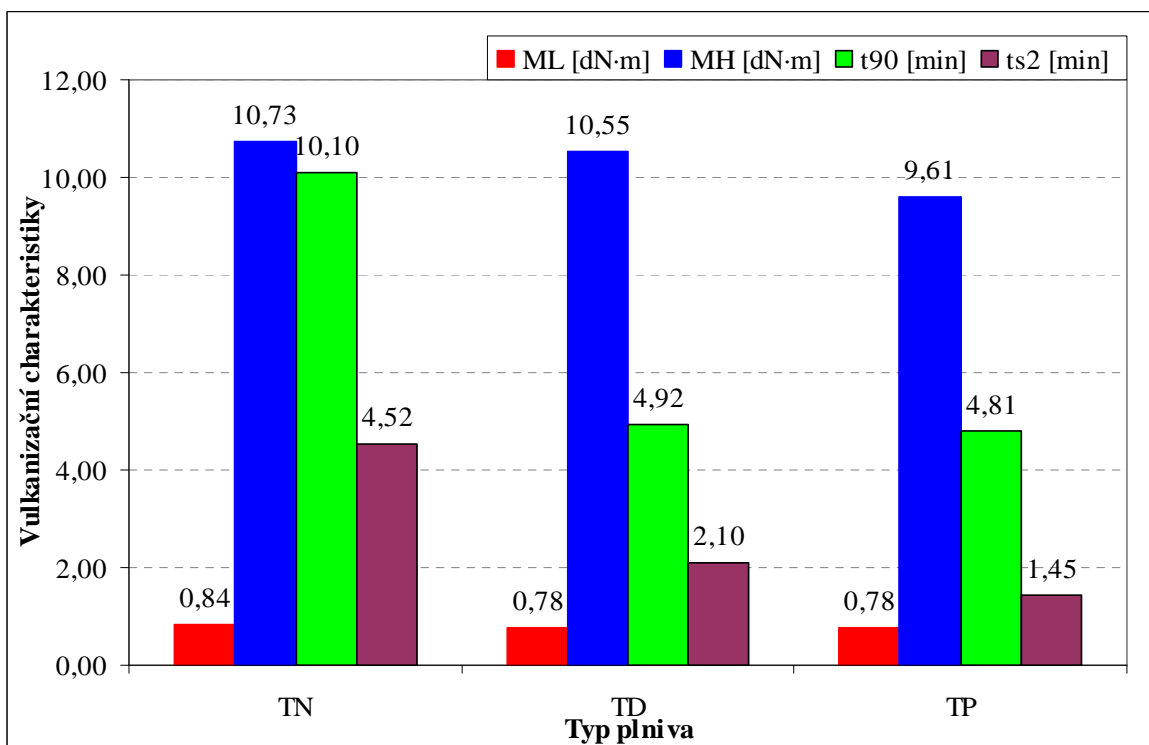


Obr. 77 Porovnání vulkanizačních charakteristik směsí plněných kalcinovaným kaolínem

Při porovnání vulkanizačních charakteristik směsí plněných kalcinovaným kaolínem na obr. 77, vidíme u všech směsí přibližně stejné hodnoty maximálního a minimálního krouticího momentu. Hodnota zpracovatelské bezpečnosti a optimální doba vulkanizace je nejvyšší u nemodifikované směsi, modifikací činidly klesá hodnota zpracovatelské bezpečnosti nejvíce u směsi upravené pomocí PEG. Doba vulkanizace modifikovaných směsí je přibližně stejná.

Tab. 12 Vulkanizační charakteristiky směsí plněných talkem

Typ plniva	$M_L$ [dN·m]	$M_H$ [dN·m]	$t_{90}$ [min]	$ts_2$ [min]
TN	0,84	10,73	10,10	4,52
TD	0,78	10,55	4,92	2,10
TP	0,78	9,61	4,81	1,45



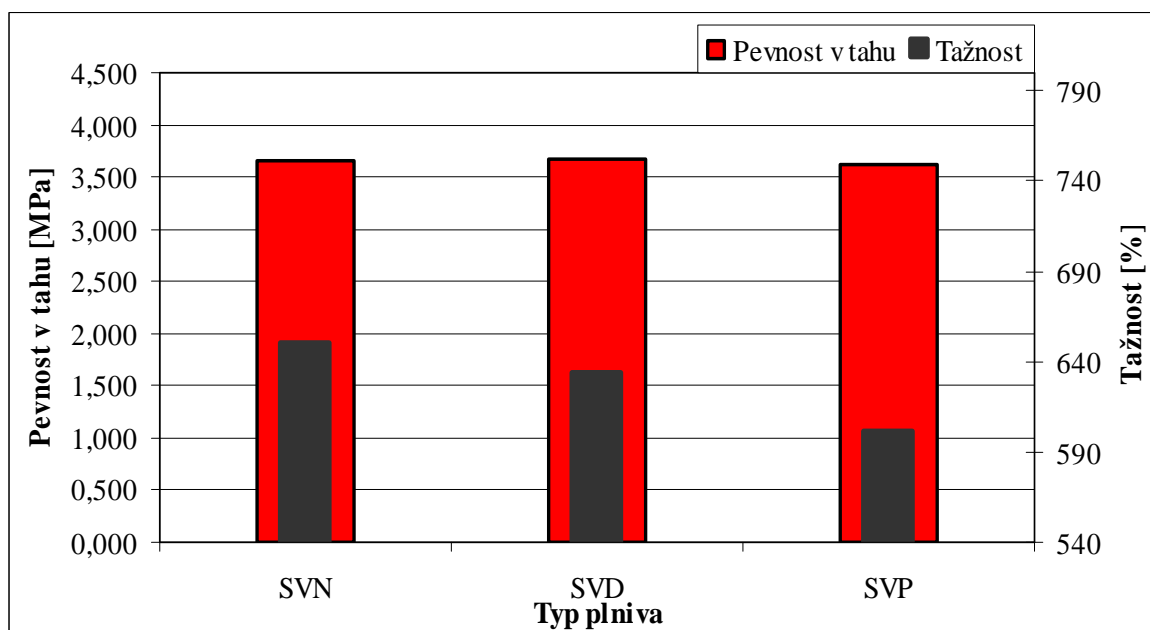
Obr. 78 Porovnání vulkanizačních charakteristik směsí plněných talkem

Minimální krouticí moment je na obr. 78 u všech směsí plněných talkem přibližně stejný, Hodnoty maximálního krouticího momentu a zpracovatelské bezpečnosti s dobou vulkanizace jsou nejvyšší u nemodifikované směsi. Úpravou činidly, maximální krouticí moment s hodnotou zpracovatelské bezpečnosti klesá nejvíce u směsí obsahující PEG. Optimální doby vulkanizace modifikovaných směsí jsou stejné.

### 8.3 Tahové zkoušky

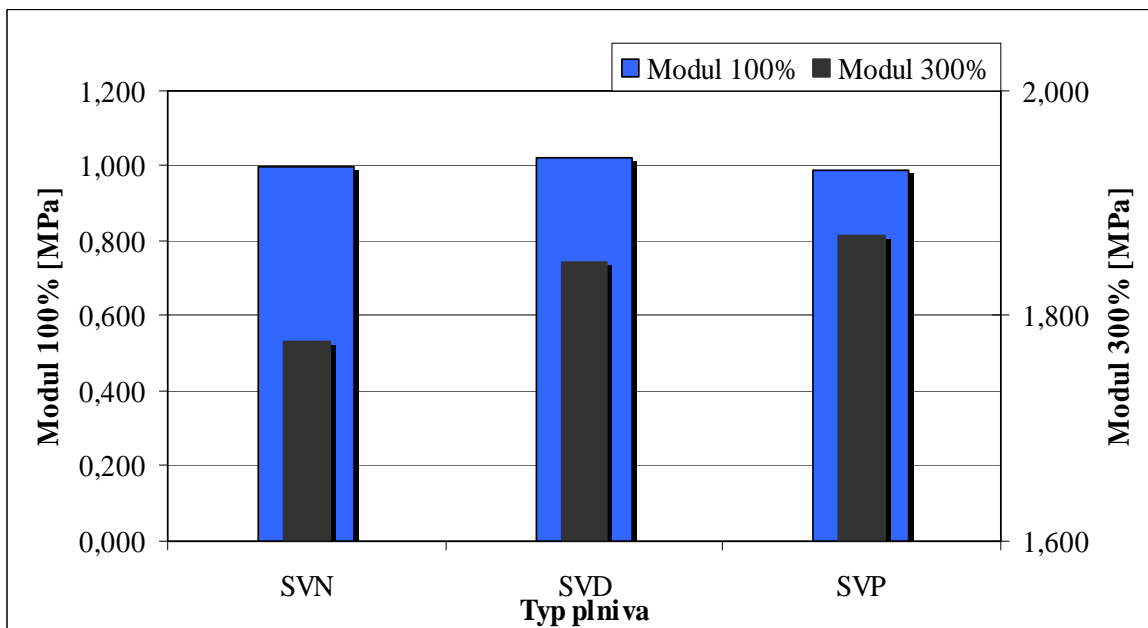
Tab. 13 Výsledné hodnoty tahových zkoušek vulkanizátů se sráženým vápencem

Č.m.	Tloušťka vzorku [mm]	Pevnost v tahu [MPa]	Tažnost [%]	Modul 100% [MPa]	Modul 300% [MPa]
<b>Srážený vápencem nemodifikovaný</b>					
<b>Průměr</b>	2,202	3,661	651	0,998	1,777
<b>SM. ODCH</b>	0,060	0,590	82,1	0,020	0,048
<b>Srážený vápencem modifikovaný s DMSO<sub>2</sub></b>					
<b>Průměr</b>	2,199	3,667	634	1,019	1,848
<b>SM. ODCH</b>	0,059	0,391	52,2	0,021	0,058
<b>Srážený vápencem modifikovaný s PEG</b>					
<b>Průměr</b>	2,277	3,615	601	0,988	1,871
<b>SM. ODCH</b>	0,029	0,415	53,7	0,014	0,059



Obr. 79 Porovnání pevnosti v tahu a tažnosti vulkanizátů plněných sráženým vápencem

Na obr. 79 vidíme výslednou pevnost v tahu a tažnost vulkanizátů, ze směsí plněných sráženým vápencem nemodifikovaným a modifikovaným v DMSO<sub>2</sub>, PEG. Po srovnání vidíme, že pevnost v tahu modifikací není ovlivněna, oproti tomu tažnost je nejvyšší u nemodifikovaného vulkanizátu a nejnižší u modifikace pomocí PEG.



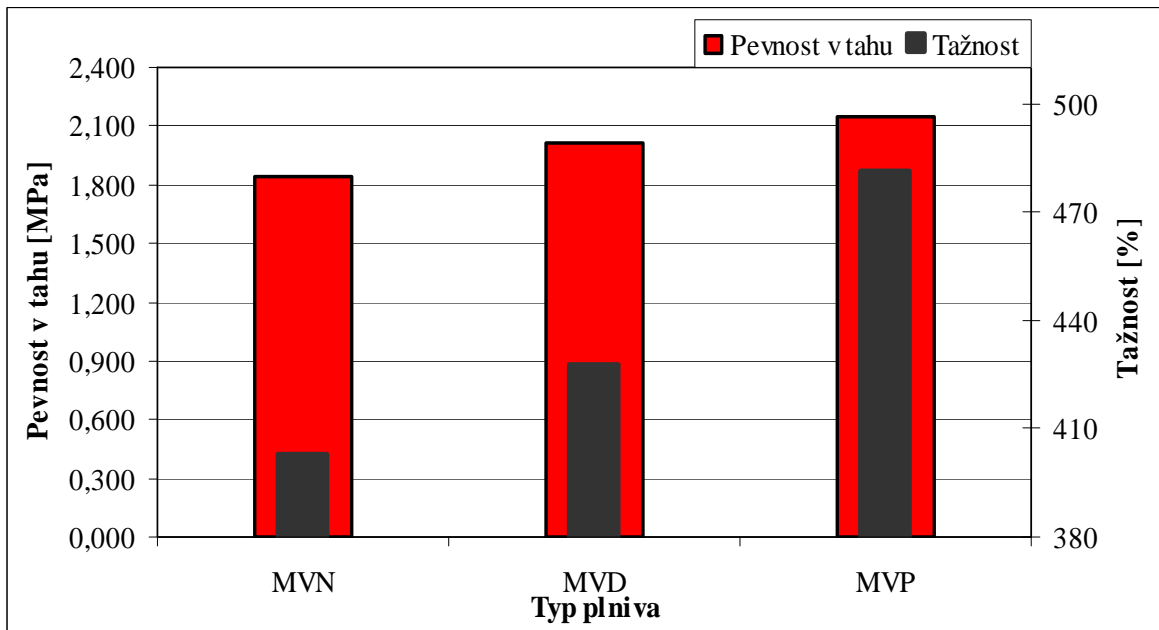
Obr. 80 Porovnání modulu 100 a 300 vulkanizátů plněných sráženým vápencem

Obr. 80 ukazuje výsledné hodnoty modulu 100, které se příliš neliší, u modulu 300 sledujeme nejvyšší hodnoty u vulkanizátu modifikovaného PEG a nejnižší u nemodifikovaného vulkanizátu.

Tab. 14 Výsledné hodnoty tahových zkoušek vulkanizátů s mletým vápencem

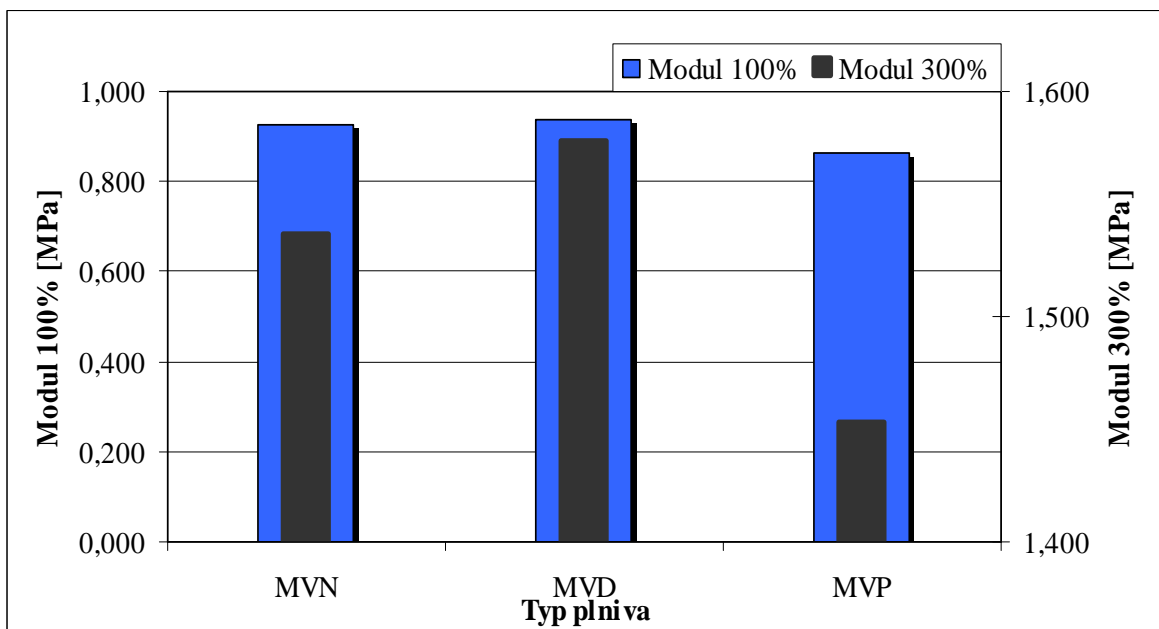
Č.m.	Tloušťka vzorku [mm]	Pevnost v tahu [MPa]	Tažnost [%]	Modul 100% [MPa]	Modul 300% [MPa]
<b>Mletý vápenec nemodifikovaný</b>					
<b>Průměr</b>	2,170	1,839	403	0,927	1,537
<b>SM. ODCH</b>	0,025	0,116	20,9	0,021	0,051
<b>Mletý vápenec modifikovaný s DMSO<sub>2</sub></b>					
<b>Průměr</b>	2,253	2,012	428	0,938	1,578
<b>SM. ODCH</b>	0,051	0,130	31,5	0,018	0,043
<b>Mletý vápenec modifikovaný s PEG</b>					
<b>Průměr</b>	2,231	2,152	481	0,863	1,453
<b>SM. ODCH</b>	0,019	0,114	18,6	0,017	0,049





Obr. 81 Porovnání pevnosti v tahu a tažnosti vulkanizátů plněných mletým vápencem

Na obr. 81 pozorujeme pozitivní vliv modifikace vulkanizátů jak na pevnost v tahu, tak i na tažnost. Největší zlepšení pevnosti a tažnosti sledujeme u vulkanizátu modifikovaného PEG.

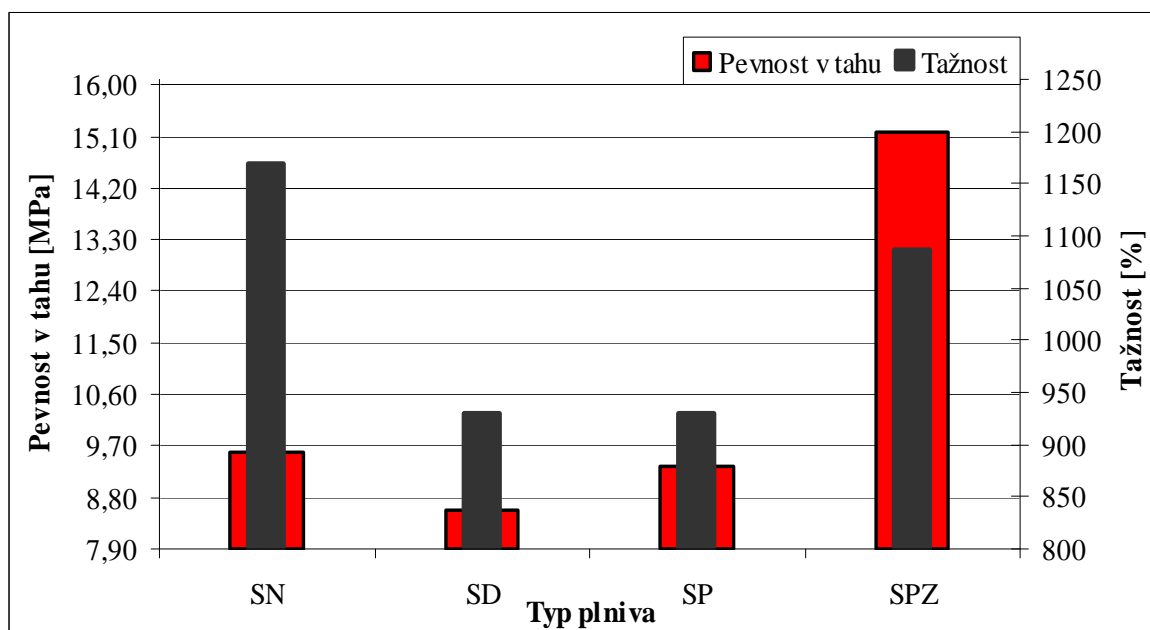


Obr. 82 Porovnání modulu 100 a 300 vulkanizátů plněných mletým vápencem

Z obr. 82 vidíme, že nejvyšší hodnoty modulu 100 a 300 dosahují vulkanizáty modifikované činidlem  $\text{DMSO}_2$ , naopak vulkanizáty modifikované PEG mají moduly nižší než vulkanizáty nemodifikované.

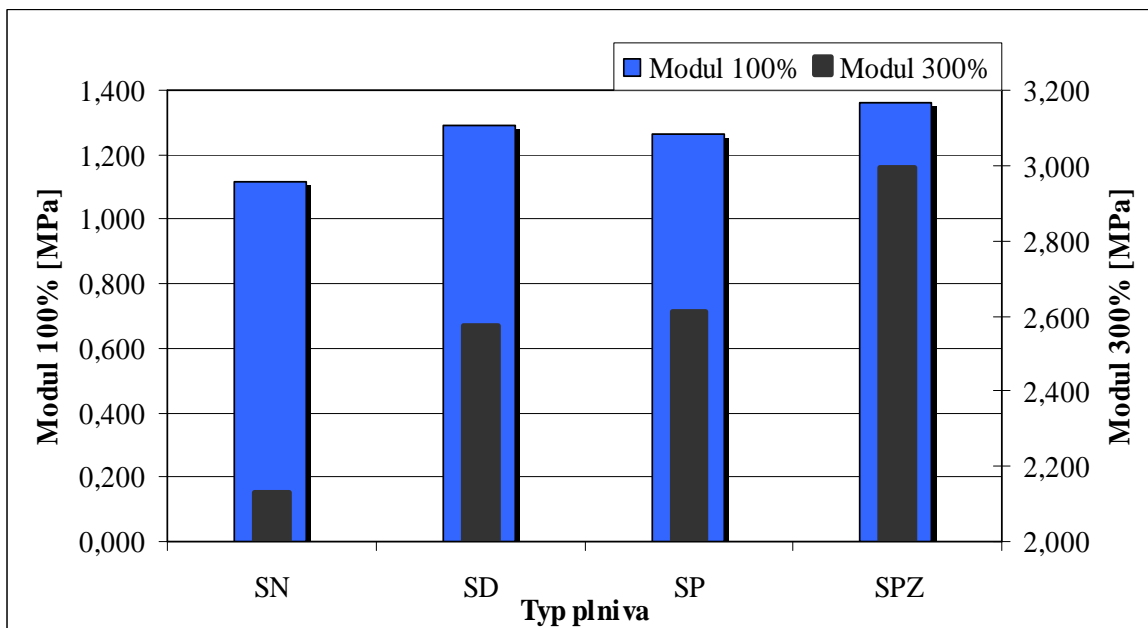
Tab. 15 Výsledné hodnoty tahových zkoušek vulkanizátů se sráženou silikou

Č.m.	Tloušťka vzorku [mm]	Pevnost v tahu [MPa]	Tažnost [%]	Modul 100% [MPa]	Modul 300% [MPa]
<b>Srážená silika nemodifikovaná</b>					
<b>Průměr</b>	2,281	9,597	1169	1,117	2,132
<b>SM. ODCH</b>	0,024	1,028	59,70	0,022	0,070
<b>Srážená silika modifikovaná s DMSO<sub>2</sub></b>					
<b>Průměr</b>	2,134	8,569	929	1,289	2,573
<b>SM. ODCH</b>	0,106	0,564	57,6	0,023	0,077
<b>Srážená silika modifikovaná s PEG</b>					
<b>Průměr</b>	2,225	9,337	930	1,266	2,614
<b>SM. ODCH</b>	0,047	0,758	62,8	0,020	0,078
<b>Srážená silika zamíchaná s PEG</b>					
<b>Průměr</b>	2,254	15,18	1087	1,362	2,995
<b>SM. ODCH</b>	0,054	0,820	40,5	0,022	0,088



Obr. 83 Porovnání pevnosti v tahu a tažnosti vulkanizátů plněných sráženou silikou

Na obr. 83 sledujeme výslednou pevnost v tahu a tažnost vulkanizátů, ze směsí plněných sráženou silikou nemodifikovanou a modifikovanou v DMSO<sub>2</sub>, PEG a PEG, jenž byl zamíchan metodou in-situ. Nejvyšší pevnost má vulkanizát, který je plněn PEG metodou in-situ, oproti tomu nejnižší pevnost má vulkanizát upravený DMSO<sub>2</sub>. Vulkanizáty plněné nemodifikovanou silikou dosahují nejvyšší tažnosti.

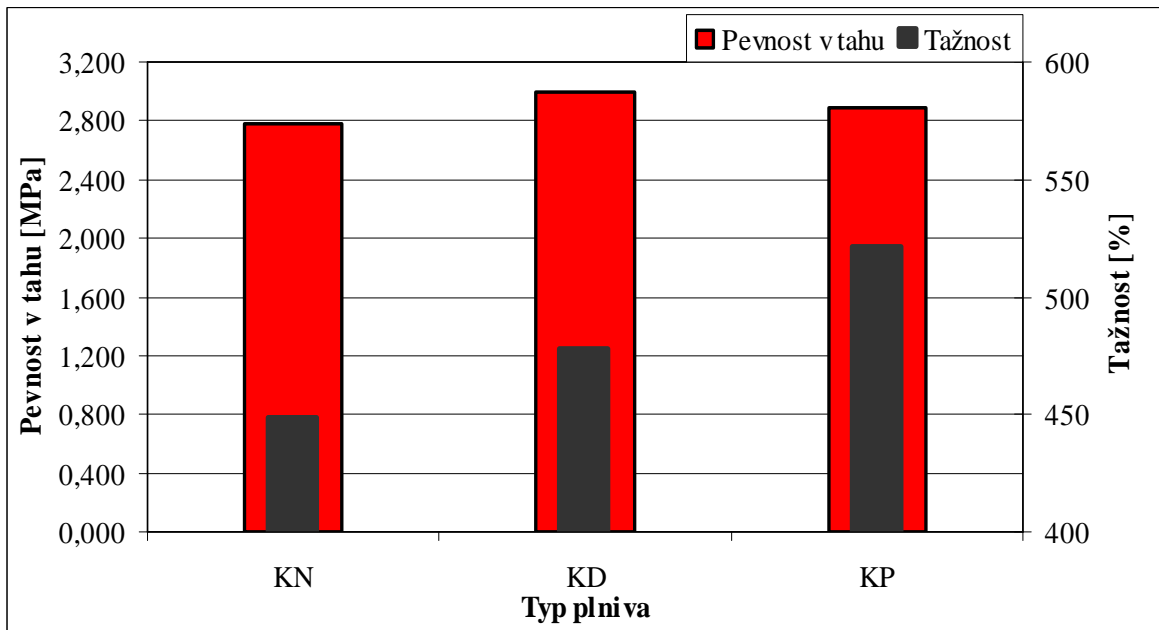


Obr. 84 Porovnání modulu 100 a 300 vulkanizátů plněných sráženou silikou

Jak je vidět na obr. 84 nejvyšší hodnotu modulu 100 i 300 má vulkanizát modifikovaný PEG, přidaným in-situ. Nemodifikované vulkanizáty plněné sráženou silikou mají moduly nejnižší.

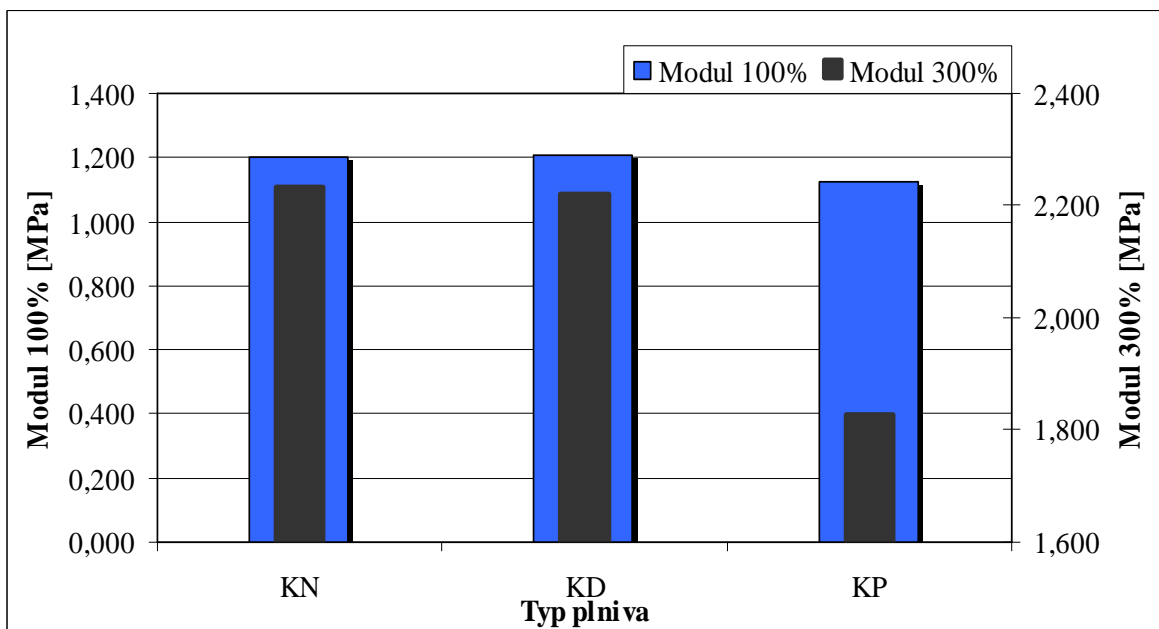
Tab. 16 Výsledné hodnoty tahových zkoušek vulkanizátů s kaolínem

Č.m.	Tloušťka vzorku [mm]	Pevnost v tahu [MPa]	Tažnost [%]	Modul 100% [MPa]	Modul 300% [MPa]
<b>Kaolín nemodifikovaný</b>					
<b>Průměr</b>	2,116	2,786	449	1,203	2,223
<b>SM. ODCH</b>	0,015	0,167	46,3	0,033	0,075
<b>Kaolín modifikovaný s DMSO<sub>2</sub></b>					
<b>Průměr</b>	2,134	2,991	478	1,207	2,221
<b>SM. ODCH</b>	0,026	0,137	31,9	0,027	0,056
<b>Kaolín modifikovaný s PEG</b>					
<b>Průměr</b>	2,127	2,887	521	1,124	1,826
<b>SM. ODCH</b>	0,040	0,182	37,4	0,021	0,043



Obr. 85 Porovnání pevnosti v tahu a tažnosti vulkanizátů plněných kaolínem

Na obr. 85 vidíme zlepšenou pevnost v tahu a tažnost modifikovaných vulkanizátů pomocí  $\text{DMSO}_2$  a PEG vůči neupravenému. Nejvyšší tažnost má vulkanizát modifikovaný s činidlem PEG.

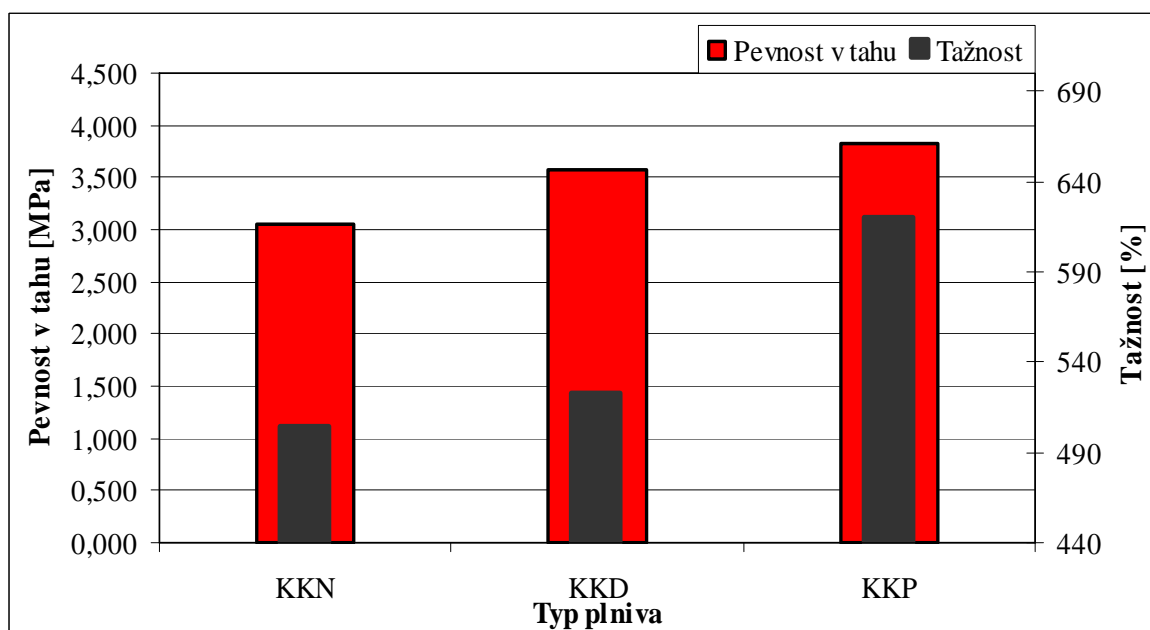


Obr. 86 Porovnání modulu 100 a 300 vulkanizátů plněných kaolínem

Hodnoty modulů 100 a 300 nemodifikovaného a modifikovaného vulkanizátu  $\text{DMSO}_2$  na obr. 86 jsou téměř stejné, úprava s PEG má hodnoty modulů nejnižší.

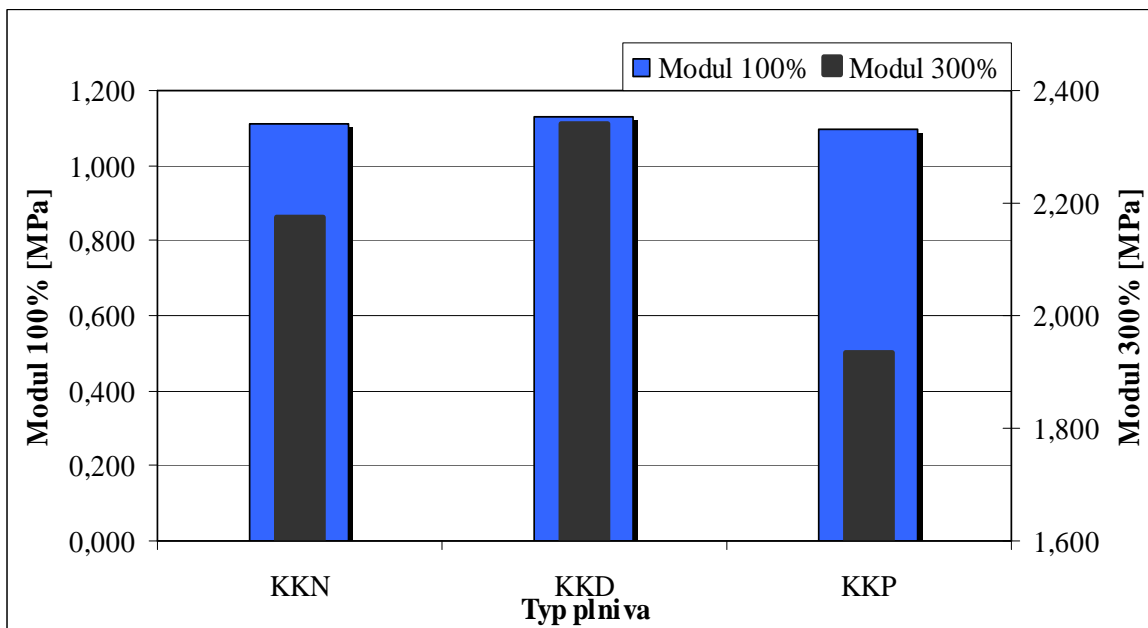
Tab. 17 Výsledné hodnoty tahových zkoušek vulkanizátů s kalcinovaným kaolínem

Č.m.	Tloušťka vzorku [mm]	Pevnost v tahu [MPa]	Tažnost [%]	Modul 100% [MPa]	Modul 300% [MPa]
<b>Kalcionovaný kaolín nemodifikovaný</b>					
<b>Průměr</b>	2,100	3,047	504	1,109	2,175
<b>SM. ODCH</b>	0,106	0,303	57,1	0,013	0,023
<b>Kalcionovaný kaolín modifikovaný s DMSO<sub>2</sub></b>					
<b>Průměr</b>	2,203	3,565	523	1,130	2,341
<b>SM. ODCH</b>	0,037	0,210	19,3	0,026	0,085
<b>Kalcionovaný kaolín modifikovaný s PEG</b>					
<b>Průměr</b>	2,239	3,829	620	1,099	1,935
<b>SM. ODCH</b>	0,057	0,625	71,1	0,021	0,051



Obr. 87 Porovnání pevnosti v tahu a tažnosti vulkanizátů plněných kalcinovaným kaolínem

U vulkanizátů plněných modifikovaným kalcinovaným kaolínem pozorujeme na obr. 87 nejen zlepšení pevnosti v tahu, ale i tažnosti k nemodifikovaným vulkanizátům. Nejlepších hodnot dosahují vulkanizáty upravené PEG.

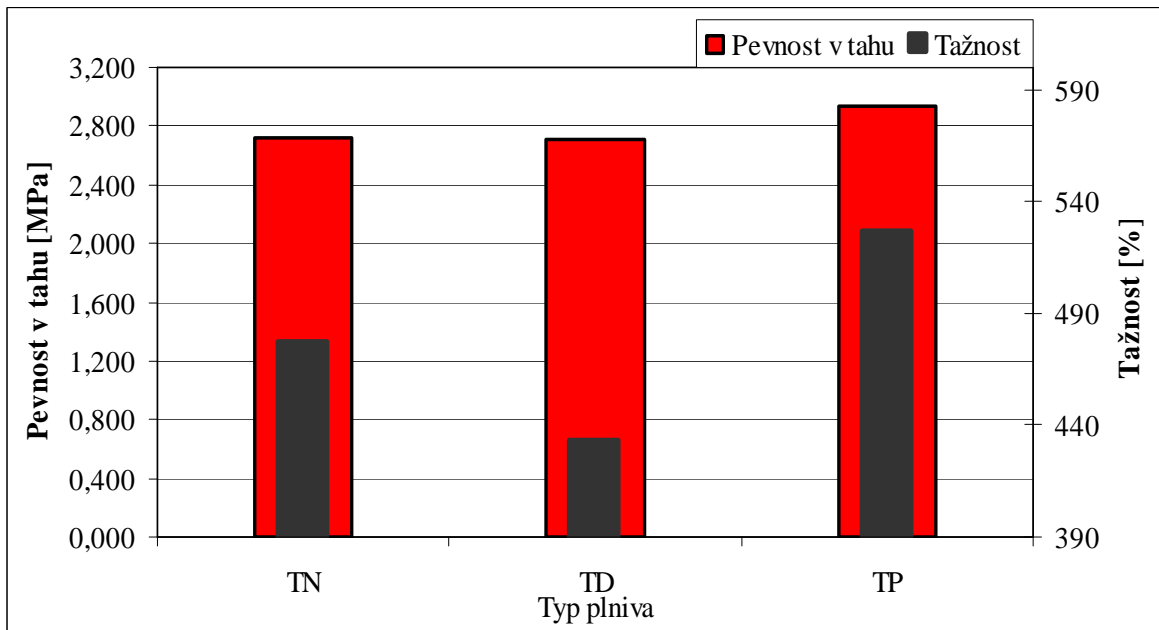


Obr. 88 Porovnání modulu 100 a 300 vulkanizátů plněných kalcinovaným kaolínem

Obr. 88 ukazuje, že vulkanizáty upravené DMSO<sub>2</sub>, dosahují nejvyšších modulů 100 i 300, zato vulkanizáty modifikované PEG mají moduly nižší než vulkanizáty nemodifikované.

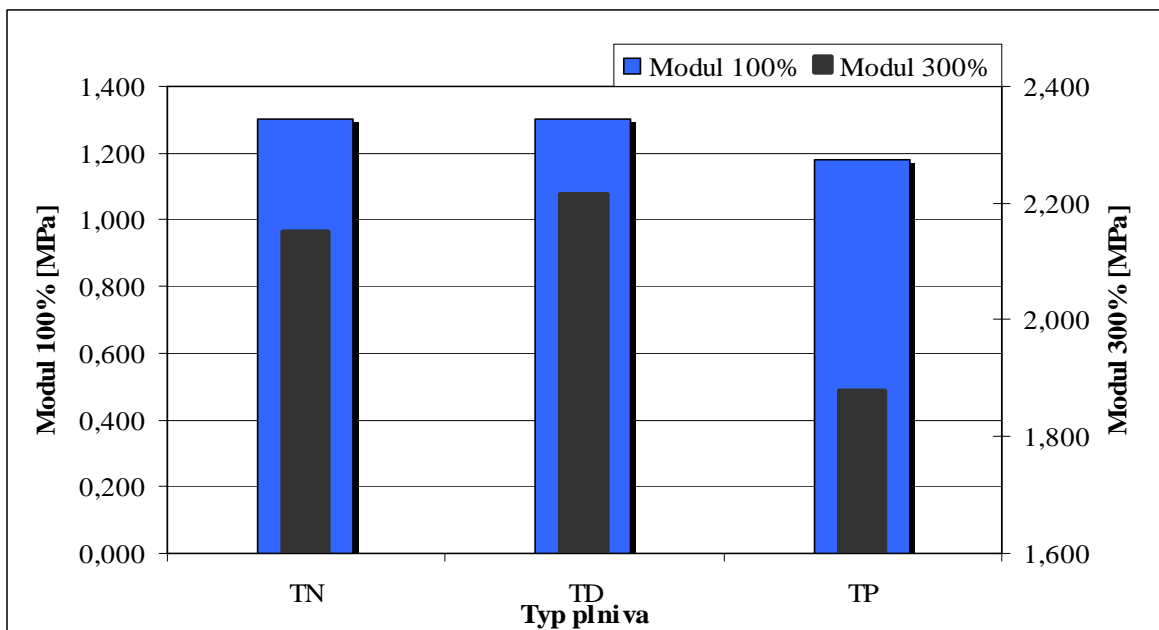
Tab. 18 Výsledné hodnoty tahových zkoušek vulkanizátů s talkem

Č.m.	Tloušťka vzorku [mm]	Pevnost v tahu [MPa]	Tažnost [%]	Modul 100% [MPa]	Modul 300% [MPa]
<b>Talek nemodifikovaný</b>					
<b>Průměr</b>	2,112	2,717	477	1,304	2,151
<b>SM. ODCH</b>	0,045	0,094	17,1	0,029	0,049
<b>Talek modifikovaný s DMSO<sub>2</sub></b>					
<b>Průměr</b>	2,200	2,711	433	1,300	2,215
<b>SM. ODCH</b>	0,049	0,188	37,2	0,019	0,089
<b>Talek modifikovaný s PEG</b>					
<b>Průměr</b>	2,203	2,940	527	1,178	1,877
<b>SM. ODCH</b>	0,032	0,114	23,6	0,015	0,060



Obr. 89 Porovnání pevnosti v tahu a tažnosti vulkanizátů plněných talkem

Modifikací vulkanizátů  $\text{DMSO}_2$  sledujeme na obr. 89 nejnižší hodnoty pevnosti v tahu a tažnosti, avšak modifikací PEG se dosahuje hodnot nejvyšších.



Obr. 90 Porovnání modulu 100 a 300 vulkanizátů plněných talkem

Na obr. 90 vidíme, že hodnoty modulu 100 jsou u vulkanizátů nemodifikovaných a modifikovaných  $\text{DMSO}_2$  stejné. Nejnižší modul 100 má vulkanizát modifikovaný pomocí PEG. Modul 300 je nejvyšší u vulkanizátů modifikovaných  $\text{DMSO}_2$ .

## 8.4 Tvrdość Shore A, Odrazová pružnosť Schob

Tab. 19 Výsledky tvrdosti Shore A plněných vulkanizátů

<b>SBR – PLNIVO</b>	<b>Shore A</b>	<b>Směrodatná od- chylka</b>	<b>SBR – PLNIVO</b>	<b>Shore A</b>	<b>Směrodatná od- chylka</b>
<b>SVN</b>	46,6	0,49	<b>KN</b>	49,0	0,32
<b>SVD</b>	46,7	1,03	<b>KD</b>	49,4	0,58
<b>SVP</b>	46,4	1,07	<b>KP</b>	47,7	0,40
<b>MVN</b>	45,7	0,40	<b>KKN</b>	47,9	0,37
<b>MVD</b>	46,0	0,32	<b>KKD</b>	49,0	0,20
<b>MVP</b>	44,9	0,20	<b>KKP</b>	47,9	0,40
<b>SN</b>	51,8	1,44	<b>TN</b>	49,3	0,40
<b>SD</b>	54,3	1,99	<b>TD</b>	49,4	0,73
<b>SP</b>	53,2	2,42	<b>TP</b>	48,0	0,63
<b>SPZ</b>	55,4	1,94			

Nejvyšší tvrdosti dosahují vulkanizáty plněné sráženou silikou a nejnižší mletým vápencem. Až na vulkanizát plněný silikou metodou in-situ, která má nejvyšší tvrdost ze všech směsí, pozorujeme mírné snížení tvrdosti u vulkanizátů modifikovaných činidlem PEG, u vulkanizátů modifikovaných pomocí DMSO<sub>2</sub> je vliv na tvrdost nepatrný.

Tab. 20 Výsledky odrazové pružnosti plněných vulkanizátů

<b>SBR – PLNIVO</b>	<b>Odrazová pružnosť [%]</b>	<b>SBR – PLNIVO</b>	<b>Odrazová pružnosť [%]</b>
<b>SVN</b>	54	<b>KN</b>	52
<b>SVD</b>	54	<b>KD</b>	52
<b>SVP</b>	56	<b>KP</b>	54
<b>MVN</b>	54	<b>KKN</b>	52
<b>MVD</b>	55	<b>KKD</b>	54
<b>MVP</b>	56	<b>KKP</b>	55
<b>SN</b>	44	<b>TN</b>	52
<b>SD</b>	44	<b>TD</b>	54
<b>SP</b>	44	<b>TP</b>	54
<b>SPZ</b>	43	<b>SBR</b>	<b>48</b>

Z výsledků pozorujeme, že nejvyšší odrazové pružnosti dosahují vulkanizáty plněné mletým vápencem a nejnižší plněné silikou. Při srovnání vlivu činidel vidíme u plniv modifikovaných pomocí PEG mírné zvýšení odrazové pružnosti u SV; MV; K; KK a T, oproti tomu upravená plniva pomocí DMSO<sub>2</sub> vykazují pouze nepatrná zlepšení.



## ZÁVĚR

Tématem diplomové práce jsou dynamické vlastnosti elastomerních systémů. Tyto vlastnosti i s vulkanizačními charakteristikami měříme přístrojem RPA 2000 od firmy Alpha Technologies na gumárenských směsích a z nich vzniklých vulkanizátech. Ty byly plněny světlými plnivými s nemodifikovaným i modifikovaným povrchem. Pro přípravu směsí jsme vybrali jako plniva srážený vápenec, mletý vápenec, sráženou siliku, kaolín, kalcinovaný kaolín, talek. Modifikace plniv byla provedena předúpravou s použitím činidel  $\text{DMSO}_2$  a PEG. Při míchání směsí siliky i modifikací PEG za použití metody in-situ. Celkem jsme pro měření na RPA 2000 připravili 19 směsí s označením SVN, SVD, SVP, MVN, MVD, MVP, SN, SD, SP, SPZ, KN, KD, KP, KKN, KKD, KKP, TN, TD, TP.

Dynamické vlastnosti směsí byly měřeny s použitím frekvenčních a deformačních zkoušek. Z frekvenčního testu pozorujeme, při rostoucí frekvenci, zvyšování elastické složky smykového modulu, jenž udává míru elasticity s elastickou složkou krouticího momentu, který určuje hustotu sítě. Srovnáním výsledků upravených a neupravených vzorků sledujeme u modifikace PEG snížení hodnot  $G'$  i  $S'$  na směsích plněných S, T, K, KK. Úpravou  $\text{DMSO}_2$  nejvíce klesá složka elastického smykového modulu a elastického krouticího momentu u SV a MV. Dále je patrné, že za rostoucí frekvence klesá reálná viskozita se ztrátovým faktorem. Tyto charakteristiky společně určují tokové chování a míru zahřívání směsi. Zatímco vliv činidel na hodnoty  $\text{tg } \delta$  je nepatrný, hodnoty viskozity neupravených směsí oproti upraveným PEG klesají nejvíce u plniv S, T, K, KK. Směsi s obsahem MV a SV mají pokles viskozity nejvyšší úpravou  $\text{DMSO}_2$ .

Vyhodnocením výsledků deformační zkoušky plněných směsí dostáváme informace o jejich chování. Na modifikovaných směsích sledujeme zvýšení křivek  $G'$  vůči křivkám nemodifikovaných vzorků, což je zapříčiněno zvýšením elasticity, při působení vysokých deformací. Křivky komplexního krouticího momentu odpovídají vzrůstu množství zapletenin a hustoty polymerní sítě. Úpravou plniv činidly křivky  $S^*$  rostou oproti neupraveným směsím strměji již při nízkých deformacích. Ztrátový faktor odpovídající viskozitě směsi s rostoucí deformací stoupá, avšak modifikací povrchu plniv činidly je tento vzestup za vysokých amplitud deformace snížen. Největší vliv na  $G'$ ,  $S^*$  a  $\text{tg } \delta$  směsi má úprava PEG.

Změřením dynamických vlastností vulkanizovaných vzorků získáváme informace o chování  $G'$  i  $\text{tg } \delta$  za zvyšující se deformace. Vulkanizáty obsahující činidlo PEG, vykazují vůči nemodifikovaným vzorkům snížení křivek  $G'$  a mají nejnižší elasticitu. Křivky  $G'$  vzorků s  $\text{DMSO}_2$  oproti nemodifikovaným nepatrně rostou nebo se příliš nemění. Na upravených vzorcích klesají i křivky  $\text{tg } \delta$ , což je způsobeno snížením disipace při namáhání. Největší změny jsou zaznamenány u vulkanizátů modifikovaných PEG. Dále z výsledků deformační zkoušky vulkanizátů lze říci, že vulkanizáty plněné SV, MV, KK a T mají míru Payne efektu nejnižší, oproti tomu u vulkanizátů plněných S je míra Payne efektu vysoká. Úpravou činidlem  $\text{DMSO}_2$  sledujeme mírné snížení tohoto efektu.

Ze zpracovaných výsledků vulkanizačních charakteristik, vyplývá nepatrný vliv činidel na maximální i minimální krouticí moment zkoušených směsí, kromě silikou plněných směsí, u kterých maximální krouticí moment s modifikací roste. Doba optimální vulkanizace a zpracovatelské bezpečnosti s úpravou klesají oproti nemodifikovaným směsím až o polovinu, největšího poklesu času je dosaženo u směsí upravených PEG.

Tahovými zkouškami naměřené pevnosti v tahu, tažnosti, moduly 100 a 300, vulkanizátů na přístroji Tensometer 2000, dosahují nejvyšších hodnot u vzorků plněných S. Plněním MV jsou výsledky nejnižší. Modifikace plniv činidly se na výsledcích nejvíce projevuje u vulkanizátů plněných MV, K, KK zvýšenou pevností v tahu a tažností. Činidlem PEG je efekt nejvyšší. Modul 100 se s modifikací příliš nemění, avšak modul 300 u vulkanizátů upravených pomocí PEG klesá a  $\text{DMSO}_2$  roste.

Nejvyšší tvrdosti dosahují vulkanizáty plněné S a nejnižší MV, u vulkanizátů modifikovaných činidlem PEG pozorujeme mírné snížení tvrdosti. Měření odrazové pružnosti dosahují nejvyšších hodnot vulkanizáty plněné MV a nejnižší S. Vliv činidel na zvýšení odrazové pružnosti je nejvíce patrný u plniv upravených PEG a to SV; MV; K; KK i T.

## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] MALÁČ J., *Přednášky z Gumárenské technologie*, Vydavatelství UTB Zlín, Zlín 2005.
- [2] TOMIS F., *Gumárenská a plastikářská technologie – Zpracovatelské procesy*, Vydavatelství VUT Brno, Brno 1987.
- [3] WILCZYNSKI O., POSPÍŠIL R., *RPA – univerzální nástroj pro gumárenský průmysl*, *Plasty a kaučuk*, 2008, 11-12, 326-334.
- [4] DUCHÁČEK V., HRDLIČKA Z., *Gumárenské suroviny a jejich zpracování*, Vydavatelství VŠCHT Praha, Praha 2009, 200 s., ISBN 978-80-7080-713-2.
- [5] MLEZIVA J., *Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití*, Vydavatelství SOBOTÁLES, Praha 1993, 525 s., ISBN 80-901570-4-1.
- [6] DUCHÁČEK V., *Polymery výroba, vlastnosti, zpracování, použití*, Vydavatelství VŠCHT Praha, Praha 2005, 354 s., ISBN 80-7080-241-3.
- [7] ŠPAČEK J., *Technologie gumárenská a plastikářská II.*, Vydavatelství VUT Brno, Brno 1980.
- [8] Struktura srážené siliky [online], [cit. 2011-05-1], Dostupné z WWW:  
<[http://webmineral.com/jpowd/JPX/jpowd.php?target\\_file=Seifertite.jpj](http://webmineral.com/jpowd/JPX/jpowd.php?target_file=Seifertite.jpj)>.
- [9] Snímek částic srážené siliky [online], [cit. 2011-05-1], Dostupné z WWW:  
<<http://www.pnas.org/content/100/21/12075.full>>.
- [10] Struktura kaolínu [online], [cit. 2011-05-1], Dostupné z WWW:  
<[http://www.webmineral.com/jpowd/JPX/jpowd.php?target\\_file=Kaolinite.jpj](http://www.webmineral.com/jpowd/JPX/jpowd.php?target_file=Kaolinite.jpj)>.
- [11] Snímek částic kaolínu [online], [cit. 2011-05-1], Dostupné z WWW:  
<<http://www.webmineral.com/specimens/picshow.php?id=1283&target=Kaolinite>>.
- [12] Struktura talku [online], [cit. 2011-05-1], Dostupné z WWW:  
<[http://webmineral.com/jpowd/JPX/jpowd.php?target\\_file=Talc.jpj](http://webmineral.com/jpowd/JPX/jpowd.php?target_file=Talc.jpj)>.
- [13] Snímek částic talku [online], [cit. 2011-05-1], Dostupné z WWW:  
<<http://www.nippon-talc.co.jp/sem.html>>.
- [14] Struktura sráženého vápence [online], [cit. 2011-05-1], Dostupné z WWW:  
<[http://webmineral.com/jpowd/JPX/jpowd.php?target\\_file=Calcite.jpj](http://webmineral.com/jpowd/JPX/jpowd.php?target_file=Calcite.jpj)>.

- [15] LEBLANC J. L., CARTAULT M., *Advanced torsional dynamic methods to study the morphology of uncured filled rubber compounds*, Journal of Applied Polymer Science, 2001, 80, 2093–2104.
- [16] ZHAO F., SHI X., CHEN X., ZHAO S., *Interaction of vulcanization and reinforcement of CB on dynamic property of NR characterized by RPA2000*, Journal of Applied Polymer Science, 2010, 117, 1168–1172.
- [17] SAJJAYANUKAL T., SAEOUI P., SIRISINHA C., *Experimental analysis of viscoelastic properties in CB-Filled NR compounds*, Journal of Applied Polymer Science, 2005, 97, 2197–2203.
- [18] KARRABI M., GEZAZ S., *Study of the cure characteristics and viscoelastic behavior of Styrene-Butadiene rubber compounds by using a Rubber Process Analyzer*, Journal of vinyl & additive technology, 2010, 16, 209–216.
- [19] MARTINS A. F., VISCONTE L.L.Y., NUNES R.C.R., *Viscoelastic characterization of uncured NR/Cel II compositions*, Journal of Applied Polymer Science, 2005, 97, 2125–2131.
- [20] CIULLO P.A., *Industrial materials and their uses: A Handbook and Formulary*, Noyes Publication USA, 1996, 632 s., ISBN 0-8155-1408-5.
- [21] WYPYCH G., *Handbook of Fillers*, 3. vyd., ChemTec Publishing, 2010, 840 s., ISBN 978-1-895198-41-6.
- [22] MARK E. J., ERMAN B., EIRICH F. R., *Science and technology of rubber*, 3. vyd., Elsevier Inc., 2005, ISBN 978-0-12-464786-2.
- [23] Informace o DMSO<sub>2</sub> [online], [cit. 2011-05-1], Dostupné z WWW:  
<<http://www.gaylordchemical.com/bulletins/bulletin301b/Bulletin301B.pdf>>.
- [24] Informace o PEG 4000 [online], [cit. 2011-05-1], Dostupné z WWW:  
<<http://www.iic.co.th/products/PEG%20%204000.asp?from=POLYETHYLENE++GLYCOL++4000>>.
- [25] Informace o PEG 4000 [online], [cit. 2011-05-1], Dostupné z WWW:  
<[http://www.merck-chemicals.com/czech-republic/polyethylenglykol-4000/MDA\\_CHEM-807490/p\\_1P2b.s1LvMAAAEWruEfVhTI](http://www.merck-chemicals.com/czech-republic/polyethylenglykol-4000/MDA_CHEM-807490/p_1P2b.s1LvMAAAEWruEfVhTI)>.

- [26] MAŇAS. M., *Výrobní stroje a zařízení I.*, Vydavatelství UTB Zlín, Zlín 2007, 264 s., ISBN 978-80-7318-596-1.
- [27] KUTA A., *Technologie a zařízení pro zpracování kaučuků a plastů*, Vydavatelství VŠCHT Praha, Praha 2007, 203 s., ISBN 80-7080-367-3.
- [28] STOKLASA K., *Makromolekulární chemie I.*, Vydavatelství UTB Zlín, Zlín 2005.
- [29] BROWN R., *Physical Testing of Rubber*, 4. vyd., Springer USA, 2006, 387 s., ISBN 0-387-28286-6.
- [30] DICK. J. S., *Rubber Technology: Compounding and Testing for Performance*, 1. vyd., Hanser Gardner Publications Inc., 2001, 567 s., ISBN 3-446-19186-0.
- [31] DICK. J. S., *Basic Rubber Testing: Selecting Methods for a Rubber Test Program*, 1. vyd., West Conshohocken PA- ASTM International, 2003, 230 s., ISBN 0-8031-3358-8.
- [32] ASTM D 6204
- [33] ASTM D 6601
- [34] RPA 2000 [online], [cit. 2011-05-1], Dostupné z WWW:  
<<http://www.hellopro.co.uk/images/produit-2/8/7/5/testing-instrumentation-rheometry-rpa-2000-50578.jpg>>.
- [35] Alpha technologies RPA 2000 [online], [cit. 2011-05-1], Dostupné z WWW:  
<<http://www.alpha-technologies.com/products.aspx?page=rpa2k&visc>>.
- [36] DICK. J. S., HORMON C., VARE A., *Quality assurance of natural rubber using the rubber process analyzer*, Polymer Testing, 1999, 18, 327–362.

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

RPA	Rubber process analyzer
NR	Přírodní kaučuk
SMR	Standard Malaysian Rubber
SVR	Standard Vietnam Rubber
SBR	Butadienstyrenový kaučuk
dsk	Díly na 100 dílu kaučuku
ZnO	Oxid zinečnatý
DPG	N,N'-difenylguanidin
MBT	2-Merkaptobenzothiazol
MBTS	Bis(2-benzothiazolyl)bisulfid
BET	Brunauer Emmet Teller
CTAB	Cetyltriethylamoniumbromid
OA	Olejová adsorpce
SiO <sub>2</sub>	Oxid křemičitý
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Hydratovaný křemičitan hlinitý
CaCO <sub>3</sub>	Uhličitan vápenatý
BaSO <sub>4</sub>	Síran barnatý
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	Auminium trihydrát
M100	Modul 100
M300	Modul 300
CSPE	Composit solid polymer elektrolyt
TESPT	Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfan
DMSO <sub>2</sub>	Dimethylsulfon
PEG	Polyethylenglykol

---

phr	Parts per hundred rubber
tg $\delta$	Ztrátový faktor
G'	Elastický smykový modul
G''	Viskózní smykový modul
G*	Komplexní smykový modul
S'	Elastický kroutící moment
S''	Viskózní kroutící moment
S*	Komplexní kroutící moment
$\eta'$	Reálná dynamická viskozita
$\eta''$	Imaginární dynamická viskozita
$\eta^*$	Komplexní dynamická viskozita
$\omega$	Úhlová rychlost
M <sub>H</sub>	Maximální kroutící moment
M <sub>L</sub>	Minimální kroutící moment
t <sub>90</sub>	Optimální doba vulkanizace
t <sub>s2</sub>	Zpracovatelská bezpečnost
SV	Srážený vápenec
MV	Mletý vápenec
S	Srážená silika
K	Kaolín
KK	Kalcinovaný kaolín
T	Talek
ČSN	Česká technická norma
ISO	Mezinárodní organizace pro standardizaci
ASTM	Americká společnost pro zkoušení a materiály

---

$\sigma$	Pevnost v tahu
F	Tahová síla
A	Plocha zúžené pracovní části
$\varepsilon$	Tažnost
L	Délka deformovaného tělesa
$L_0$	Původní délka tělesa



**SEZNAM OBRÁZKŮ**

Obr. 1 Cis-1,4-polyizopren [1].....	13
Obr. 2 Vzorec butadien-styrenového kaučuku [6].....	13
Obr. 3 Vzorec N,N'-difenyguanidin [4].....	16
Obr. 4 Vzorec 2-Merkaptobenzothiazol [4].....	16
Obr. 5 Vzorec Bis(2-benzothiazolyl)disulfid [4].....	17
Obr. 6 Struktura srážené siliky [8].....	20
Obr. 7 Snímek částic srážené siliky [9].....	20
Obr. 8 Struktura kaolínu [10].....	23
Obr. 9 Snímek částic kaolínu [11].....	23
Obr. 10 Struktura talku [12].....	24
Obr. 11 Snímek částic talku [13].....	24
Obr. 12 Struktura sráženého vápence [14].....	26
Obr. 13 Vzorec bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfanu [22].....	32
Obr. 14 Schéma navázání TESPT na povrch křemičitého plniva [4].....	33
Obr. 15 Popis hnětiče [26].....	36
Obr. 16 Popis kontinuálního hnětiče [26].....	37
Obr. 17 Popis dvouválce [26].....	38
Obr. 18 Radikálový mechanismus vulkanizace [28].....	39
Obr. 19 Závislost smykové deformace na čase [29].....	40
Obr. 20 Vzájemné vztahy mezi složkami $G^*$ , $S^*$ [31].....	41
Obr. 21 Elastický smykový modul $G'$ [3].....	42
Obr. 22 Viskózní smykový modul $G''$ [3].....	42
Obr. 23 Aplikovaná sinusová deformace s výslednou napět'ovou deformací [31].....	43
Obr. 24 RPA 2000 [34].....	45

Obr. 25 Měřicí ústrojí RPA 2000 [3].....	46
Obr. 26 Dvouválec FARREL 150-330 [mm].....	53
Obr. 27 Hydraulický lis IGTT 250-300 [mm].....	53
Obr. 28 CUTTER 2000R.....	55
Obr. 29 Průběh vulkanizační křivky [3].....	56
Obr. 30 Tvrdoměr Shore A.....	57
Obr. 31 Vliv frekvence na $G'$ a $\eta'$ směsí plněných sráženým vápencem.....	58
Obr. 32 Vliv frekvence na $\text{tg } \delta$ a $S'$ směsí plněných sráženým vápencem.....	59
Obr. 33 Vliv frekvence na $G'$ a $\eta'$ směsí plněných mletým vápencem.....	59
Obr. 34 Vliv frekvence na $\text{tg } \delta$ a $S'$ směsí plněných mletým vápencem.....	60
Obr. 35 Vliv frekvence na $G'$ a $\eta'$ směsí plněných kaolínem.....	62
Obr. 36 Vliv frekvence na $\text{tg } \delta$ a $S'$ směsí plněných kaolínem.....	63
Obr. 37 Vliv frekvence na $G'$ a $\eta'$ směsí plněných kalcinovaným kaolínem.....	63
Obr. 38 Vliv frekvence na $\text{tg } \delta$ a $S'$ směsí plněných kalcinovaným kaolínem.....	64
Obr. 39 Vliv frekvence na $G'$ a $\eta'$ směsí plněných sráženou silikou.....	66
Obr. 40 Vliv frekvence na $\text{tg } \delta$ a $S'$ směsí plněných sráženou silikou.....	67
Obr. 41 Vliv frekvence na $G'$ a $\eta'$ směsí plněných talkem.....	67
Obr. 42 Vliv frekvence na $\text{tg } \delta$ a $S'$ směsí plněných talkem.....	68
Obr. 43 Vliv deformace na $G'$ směsí plněných sráženým vápencem.....	70
Obr. 44 Vliv deformace na $\text{tg } \delta$ směsí plněných sráženým vápencem.....	71
Obr. 45 Vliv deformace na $S^*$ směsí plněných sráženým vápencem.....	71
Obr. 46 Vliv deformace na $G'$ směsí plněných mletým vápencem.....	72
Obr. 47 Vliv deformace na $\text{tg } \delta$ směsí plněných mletým vápencem.....	72
Obr. 48 Vliv deformace na $S^*$ směsí plněných mletým vápencem.....	73
Obr. 49 Vliv deformace na $G'$ směsí plněných sráženou silikou.....	74

Obr. 50 Vliv deformace na $\text{tg } \delta$ směsí plněných sráženou silikou.....	74
Obr. 51 Vliv deformace na $S^*$ směsí plněných sráženou silikou.....	75
Obr. 52 Vliv deformace na $G'$ směsí plněných kaolínem.....	76
Obr. 53 Vliv deformace na $\text{tg } \delta$ směsí plněných kaolínem.....	76
Obr. 54 Vliv deformace na $S^*$ směsí plněných kaolínem.....	77
Obr. 55 Vliv deformace na $G'$ směsí plněných kalcinovaným kaolínem.....	78
Obr. 56 Vliv deformace na $\text{tg } \delta$ směsí plněných kalcinovaným kaolínem.....	78
Obr. 57 Vliv deformace na $S^*$ směsí plněných kalcinovaným kaolínem.....	79
Obr. 58 Vliv deformace na $G'$ směsí plněných talkem.....	80
Obr. 59 Vliv deformace na $\text{tg } \delta$ směsí plněných talkem.....	80
Obr. 60 Vliv deformace na $S^*$ směsí plněných talkem.....	81
Obr. 61 Vliv deformace na $G'$ vulkanizátů plněných sráženým vápencem.....	82
Obr. 62 Vliv deformace na $\text{tg } \delta$ vulkanizátů plněných sráženým vápencem.....	82
Obr. 63 Vliv deformace na $G'$ vulkanizátů plněných mletým vápencem.....	83
Obr. 64 Vliv deformace na $\text{tg } \delta$ vulkanizátů plněných mletým vápencem.....	83
Obr. 65 Vliv deformace na $G'$ vulkanizátů plněných sráženou silikou.....	84
Obr. 66 Vliv deformace na $\text{tg } \delta$ vulkanizátů plněných sráženou silikou.....	84
Obr. 67 Vliv deformace na $G'$ vulkanizátů plněných kaolínem.....	85
Obr. 68 Vliv deformace na $\text{tg } \delta$ vulkanizátů plněných kaolínem.....	85
Obr. 69 Vliv deformace na $G'$ vulkanizátů plněných kalcinovaným kaolínem.....	86
Obr. 70 Vliv deformace na $\text{tg } \delta$ vulkanizátů plněných kalcinovaným kaolínem.....	86
Obr. 71 Vliv deformace na $G'$ vulkanizátů plněných talkem.....	87
Obr. 72 Vliv deformace na $\text{tg } \delta$ vulkanizátů plněných talkem.....	87
Obr. 73 Porovnání vulkanizačních charakteristik směsí plněných sráženým vápencem	89
Obr. 74 Porovnání vulkanizačních charakteristik směsí plněných mletým vápencem...	90

Obr. 75 Porovnání vulkanizačních charakteristik směsí plněných sráženou silikou.....	91
Obr. 76 Porovnání vulkanizačních charakteristik směsí plněných kaolínem.....	92
Obr. 77 Porovnání vulkanizačních charakteristik směsí plněných kalcinovaným kaolínem.....	93
Obr. 78 Porovnání vulkanizačních charakteristik směsí plněných talkem.....	94
Obr. 79 Porovnání pevnosti v tahu a tažnosti vulkanizátů plněných sráženým vápencem.....	95
Obr. 80 Porovnání modulu 100 a 300 vulkanizátů plněných sráženým vápencem.....	96
Obr. 81 Porovnání pevnosti v tahu a tažnosti vulkanizátů plněných mletým vápencem	97
Obr. 82 Porovnání modulu 100 a 300 vulkanizátů plněných mletým vápencem.....	97
Obr. 83 Porovnání pevnosti v tahu a tažnosti vulkanizátů plněných sráženou silikou...	98
Obr. 84 Porovnání modulu 100 a 300 vulkanizátů plněných sráženou silikou.....	99
Obr. 85 Porovnání pevnosti v tahu a tažnosti vulkanizátů plněných kaolínem.....	100
Obr. 86 Porovnání modulu 100 a 300 vulkanizátů plněných kaolínem.....	100
Obr. 87 Porovnání pevnosti v tahu a tažnosti vulkanizátů plněných kalcinovaným kaolínem.....	101
Obr. 88 Porovnání modulu 100 a 300 vulkanizátů plněných kalcinovaným kaolínem...	102
Obr. 89 Porovnání pevnosti v tahu a tažnosti vulkanizátů plněných talkem.....	103
Obr. 90 Porovnání modulu 100 a 300 vulkanizátů plněných talkem.....	103

**SEZNAM TABULEK**

Tab. 1 Přehled modifikačních metod [21].....	31
Tab. 2 Složení gumárenské směsi.....	51
Tab. 3 Výsledné hodnoty frekvenčního testu směsí plněných SV a MV.....	61
Tab. 4 Výsledné hodnoty frekvenčního testu směsí plněných K a KK.....	65
Tab. 5 Výsledné hodnoty frekvenčního testu směsí plněných S a T.....	69
Tab. 6 Výsledné hodnoty Payne efektu vulkanizátů.....	88
Tab. 7 Vulkanizační charakteristiky směsí plněných sráženým vápencem.....	89
Tab. 8 Vulkanizační charakteristiky směsí plněných mletým vápencem.....	90
Tab. 9 Vulkanizační charakteristiky směsí plněných sráženou silikou.....	91
Tab. 10 Vulkanizační charakteristiky směsí plněných kaolínem.....	92
Tab. 11 Vulkanizační charakteristiky směsí plněných kalcinovaným kaolínem.....	93
Tab. 12 Vulkanizační charakteristiky směsí plněných talkem.....	94
Tab. 13 Výsledné hodnoty tahových zkoušek vulkanizátů se sráženým vápencem.....	95
Tab. 14 Výsledné hodnoty tahových zkoušek vulkanizátů s mletým vápencem.....	96
Tab. 15 Výsledné hodnoty tahových zkoušek vulkanizátů se sráženou silikou.....	98
Tab. 16 Výsledné hodnoty tahových zkoušek vulkanizátů s kaolínem.....	99
Tab. 17 Výsledné hodnoty tahových zkoušek vulkanizátů s kalcinovaným kaolínem...	101
Tab. 18 Výsledné hodnoty tahových zkoušek vulkanizátů s talkem.....	102
Tab. 19 Výsledky tvrdosti Shore A plněných vulkanizátů.....	104
Tab. 20 Výsledky odrazové pružnosti plněných vulkanizátů.....	104