

Selhávání pryžových výrobků: struktura lomových ploch

Bc. Ondřej Kratina

Diplomová práce
2012



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2011/2012

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Ondřej KRATINA**
Osobní číslo: **T10356**
Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**

Téma práce: **Selhávání pryžových výrobků: struktura lomových ploch**

Zásady pro vypracování:

Diplomová práce se bude zabývat vlivem různých fyzikálně mechanických faktorů na způsob šíření trhlin a morfologii lomových ploch. V teoretické části bude věnována zvláštní pozornost lomové mechanice a různým druhům namáhání a jejich projevům při selhání pryžových výrobků. Experimentální část bude vedena k přípravě vzorků s různou homogenitou a kvalitou zpracování. Takto připravené vzorky budou vystaveny různým druhům namáhání, ve statickém i dynamickém módu. Lomové plochy budou podrobeny strukturní analýze. Výsledkem bude demonstrativní popis vzájemných vztahů mezi kvalitou pryžového výrobku, způsobu namáhání a výsledné morfologie vzniklých trhlin.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

[1] BAUMAN, J.T.: *Fatigue, Stress, and Strain of Rubber Components – A Guide for Design Engineers*, Hanser Publishers, 2008, 220 s., elektronické ISBN 978-1-61344-292-0

[2] SOMMER, J.G.: *Engineered Rubber Products – Introduction to Design, Manufacture and Testing*, Hanser Publishers, 2009, 193 s., elektronické ISBN 978-1-61344-301-9

[3] GENT, A.N.: *Engineering with Rubber – How to Design Rubber Components*, 2. vydání, Hanser Publishers, 2001, 373 s., elektronické ISBN 978-3-446-40172-3

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Martina Polášková, Ph.D.

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce:

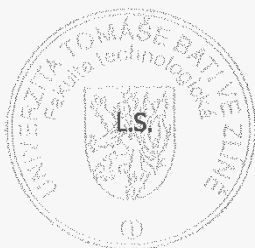
10. února 2012

Termín odevzdání diplomové práce:

14. května 2012

Ve Zlíně dne 10. února 2012


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




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

Příjmení a jméno: Kratina Ondřej

Obor: Inženýrství polymerů

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užit své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, 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 11.5.2012



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

(1) Vysoká škola nevdělečně 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.*

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

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

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

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

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

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

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá popisem vzájemných vztahů mezi stupněm plnění, vulkanizačním systémem, mechanickými vlastnostmi a strukturou lomových ploch u vulkanizátů z přírodního a styren butadienového kaučuku. V teoretické části je zpracována charakteristika gumárenských směsí a jejich příprava. Další část teoretické rešerše tvoří popis lomové mechaniky a základních metod hodnocení vulkanizátů. V praktické části je zhodnocen vliv složení na mechanické vlastnosti vulkanizátů. Tato zhodnocení jsou doplněna optickou analýzou vybraných lomových ploch.

Klíčová slova: Přírodní kaučuk, styren butadienový kaučuk, gumárenská směs, saze, vulkanizační systém, lom, tahová zkouška, rázová zkouška tahem, strukturní pevnost, lomová plocha

ABSTRACT

This master thesis focuses on interrelations between of carbon black content, curing system, mechanical properties and structure of crack surfaces of compounds based on natural and styrene butadiene rubber. Theoretical part deals with characteristics of rubber compounds and their processing. Special attention is paid to the fracture mechanics and experimental methods for characterization of rubber compounds. Experimental part describes the influence of composition on mechanical properties of compounds. The evaluation of mechanical characteristics is complemented by optical analysis of selected crack surfaces.

Keywords: Natural rubber, styrene butadiene rubber, rubber compound, carbon black, curing system, fracture, tensile test, tensile impact test, tear strength, crack surface

Na tomto místě bych chtěl poděkovat vedoucí diplomové práce Ing. Martině Poláškové Ph.D. za ochotný přístup, podnětné připomínky a rady udílené při zpracování diplomové práce. Dále bych chtěl poděkovat doc. Ing. Romanovi Čermákovi Ph.D. za poskytnutí cenných rad a Ing. Radkovi Stočkovi Ph.D. za ochotu a obětavost při řešení odborných problémů. V neposlední řadě děkuji prof. Jorge Lacayo-Pinedovi, Ph.D. za ideový přínos, bez něhož by tato práce nevznikla.

„Když všichni mluví o nemožnostech, hledej možnosti.“

Tomáš Baťa

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

OBSAH

ÚVOD.....	10
I TEORETICKÁ ČÁST.....	11
1 GUMÁRENSKÁ SMĚS.....	12
1.1 SLOŽENÍ SMĚSI	12
1.2 KAUČUK.....	12
1.2.1 Přírodní kaučuk	13
1.2.2 Syntetické kaučuky	13
1.3 PŘÍSADY.....	14
1.3.1 Plniva.....	14
1.3.1.1 Saze.....	15
1.3.1.2 Světlá plniva	15
1.3.2 Vulkanizační činidla.....	16
1.3.2.1 Síra.....	16
1.3.3 Aktivátory vulkanizace	17
1.3.4 Urychlovače vulkanizace	17
1.3.5 Změkčovadla	18
1.3.6 Antidegradanty	18
1.4 MÍCHÁNÍ SMĚSÍ	18
1.4.1 Dvouválec	19
1.4.2 Vnitřní hnětací stroj.....	20
1.5 VULKANIZACE.....	21
1.5.1 Průběh vulkanizace	22
2 STRUKTURNÍ PEVNOST	23
2.1 LOMOVÁ MECHANIKA	25
2.1.1 Lomová mechanika vulkanizátů	29
3 STATICKÉ ZKOUŠKY	33
3.1 TAHOVÁ ZKOUŠKA	33
3.2 ZKOUŠKA STRUKTURNÍ PEVNOSTI	36
4 DYNAMICKÉ ZKOUŠKY	39
4.1 RÁZOVÁ ZKOUŠKA TAHEM	39
5 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE	40
II PRAKTICKÁ ČÁST	41
6 PŘÍPRAVA VZORKŮ.....	42
6.1 POUŽITÉ RECEPTURY	42
6.2 POUŽITÉ MATERIÁLY	43
6.3 PŘÍPRAVA GUMÁRENSKÝCH SMĚSÍ	43
6.4 STANOVENÍ VULKANIZAČNÍCH CHARAKTERISTIK GUMÁRENSKÝCH SMĚSÍ	44
6.5 PŘÍPRAVA VULKANIZÁTŮ	45
7 STANOVENÍ VLASTNOSTÍ VULKANIZÁTŮ	46

7.1	TAHOVÁ ZKOUŠKA	46
7.2	ZKOUŠKA STRUKTURNÍ PEVNOSTI	46
7.3	RÁZOVÁ ZKOUŠKA TAHEM	47
7.4	TAHOVÁ ZKOUŠKA TĚLESA S TRHLINOU	47
7.5	OPTICKÁ MIKROSKOPIE	47
8	VÝSLEDKY A DISKUZE	48
8.1	VULKANIZAČNÍ CHARAKTERISTIKY	48
8.2	TAHOVÁ ZKOUŠKA	49
8.2.1	Přírodní kaučuk	49
8.2.1.1	Vliv variace obsahu síry	49
8.2.1.2	Vliv variace obsahu sazí	51
8.2.1.3	Vliv rychlosti pro standardní směs	53
8.2.2	Styren butadienový kaučuk	55
8.2.2.1	Vliv variace obsahu síry	55
8.2.2.2	Vliv variace obsahu sazí	57
8.2.2.3	Vliv rychlosti pro standardní směs	59
8.3	RÁZOVÁ ZKOUŠKA TAHEM	61
8.3.1	Přírodní kaučuk	61
8.3.1.1	Vliv variace obsahu síry	61
8.3.1.2	Vliv variace obsahu sazí	62
8.3.2	Styren butadienový kaučuk	63
8.3.2.1	Vliv variace obsahu síry	63
8.3.2.2	Vliv variace obsahu sazí	64
8.4	ZKOUŠKA STRUKTURNÍ PEVNOSTI	65
8.4.1	Přírodní kaučuk	65
8.4.1.1	Vliv variace obsahu síry	65
8.4.1.2	Vliv variace obsahu sazí	66
8.4.2	Styren butadienový kaučuk	67
8.4.2.1	Vliv variace obsahu síry	67
8.4.2.2	Vliv variace obsahu sazí	68
8.5	ANALÝZA LOMOVÝCH PLOCH	69
8.5.1	Vnik trhliny a její šíření u tělesa bez iniciované trhliny	69
8.5.2	Vliv složení na povrch lomové plochy při dynamickém zatížení	71
8.5.2.1	Vliv variace obsahu síry	71
8.5.2.2	Vliv variace obsahu sazí	72
8.5.3	Čistý styren butadienový kaučuk při statickém namáhání	74
8.5.4	Vliv rychlosti na růst trhliny u vzorku s iniciovanou trhlinou	75
	ZÁVĚR	78
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	79
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	82
	SEZNAM OBRÁZKŮ	85
	SEZNAM TABULEK	87

ÚVOD

Elastomery jsou polymerní materiály jak přírodního tak i syntetického původu. Vyznačují se vysokým stupněm vratné deformace za běžných podmínek. Díky svým jedinečným vlastnostem jsou elastomery hojně využívány v průmyslu, kde tvoří základní složku gumárenských směsí. Tyto gumárenské směsi nacházejí využití zejména pro výrobu pneumatik, obuvi, opláštění kabelů a pro mnoho dalších aplikací. Hotové výrobky vznikají vulkanizací (síťováním) gumárenských směsí za zvýšené teploty a tlaku. Zvulkanizovaná gumárenská směs nese označení pryž.

Z aplikačního hlediska jsou kladeny vysoké nároky na vlastnosti pryžových výrobků. Jedná se zejména o tvrdost, tažnost, pevnost, strukturní pevnost, odolnost vůči oděru či odolnost vůči působení chemikálií a kyslíku. Jednotlivé vlastnosti se mění v závislosti na použité receptuře a technologii zpracování a proto je důležité naleznout optimální recepturu a procesní podmínky pro zvolenou aplikaci.

Obsahem této diplomové práce je teoretický popis složení a přípravy gumárenských směsí s následným popisem lomové mechaniky vulkanizátů a vybraných zkušebních metod používaných v gumárenství. V rámci experimentální části je studováno chování gumárenských směsí na systémech z přírodního a styren butadienového kaučuku. Mechanické chování při statických a rázových tahových zkouškách je popisováno s ohledem na stupeň plnění směsí sazemi a vulkanizační systém. Výsledné hodnoty mechanického namáhání jsou doplněny o optickou analýzu vznikajících lomových ploch a popis jednotlivých pozorovaných fenoménů.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 GUMÁRENSKÁ SMĚS

Vzhledem k tomu, že samotný kaučuk nepřechází do z vulkanizovaného stavu a není zcela nositelem vlastností, jaké požadujeme u vulkanizátů, je nutno jej modifikovat přidáním chemikálií a plniv. Soubor těchto přísad společně s kaučukem tvoří gumárenskou (kaučukovou) směs. Každá složka ve směsi plní určitou funkci a společně ovlivňují zpracovatelnost směsi a výsledné vlastnosti vulkanizátu. Vývoj gumárenských směsí je ovlivněn zejména požadavky na cenu, zpracovatelnost a výsledné vlastnosti vulkanizátů. Pro průmyslové využití je tedy gumárenská směs souhrnem kompromisů mezi těmito požadavky. Je důležité zvolit poměr kaučuku a přísad tak, aby výsledná směs byla dobře zpracovatelná, měla požadované vlastnosti a její cena byla co nejnižší. Dalším důležitým kritériem v dnešní době ekologického vnímání průmyslové výroby je nutnost dbát na eliminaci ekologických dopadů spojených s přípravou vulkanizátů a také chránit zdraví osob, které se dostanou do styku s procesem přípravy vulkanizátů či při jejich použití. Vzhledem k tomu, že jednotlivé požadavky nejsou stabilní, ale stále se mění, je obtížné najít tu správnou recepturu gumárenské směsi, a z toho důvodu gumárenské podniky své receptury zahalují pod rouškou výrobního tajemství. ^{[1][2]}

1.1 Složení směsi

Složení gumárenské směsi je dáno recepturou, která se liší v závislosti na požadavcích. Základem směsi je kaučuk, který tvoří matici. Dále jsou ve směsi nekaučukové přísady, jako jsou plniva, vulkanizační činidla a jiné. Zastoupení jednotlivých složek ve směsi je dáno koncentrační jednotkou dsk (díly na sto dílů kaučuku). Použití 100 dílů kaučuku jako základ směsi usnadňuje dávkování ostatních přísad, protože vyjádření jejich koncentrace stejnou hodnotou dsk zajišťuje stejný poměr kaučuku a přísad. ^[2]

1.2 Kaučuk

Kaučuk nebo také elastomer je amorfni polymer, který je schopen mimořádně vysokých deformací (100 až 1 000 %) již při nízkém napětí. V případě přítomnosti řídkého nasíťování jsou deformace zcela vratné. Kaučuková elasticita má entropickou povahu. To znamená, že snaha návratu elastomerních řetězců do původního stavu je poháněna snahou systému dosáhnout původní maximální entropie. Tato entropická elasticita se projevuje u kaučuků jen nad jejich T_g a plně rozvinutá je při $T_g + 50$ °C. Kaučuky jsou měkké materiály ($E \sim 1$ MPa). ^[3]

1.2.1 Přírodní kaučuk

Kaučuk je obsažen přibližně ve 2 000 rostlinách, z nichž má pouze několik hospodářský význam. Jedná se především o *Hevea Brasiliensis* – strom dosahující výšky až 30 m při průměru kmene kolem 50 cm. *Hevea Brasiliensis* je divoce rostoucí strom původem z Jižní Ameriky, nyní je však hojně pěstován na plantážích v oblasti tropické Asie (především Malajsie, Indonésie, Thajsko, Srí Lanka) odkud pochází více než 90 % veškeré produkce. Ze stromů je kaučuk čepován ve formě latexu, tj. vodné disperze kaučukových částic. ^[4]

Čerstvý latex je koloidní disperze cis-1,4-polyisoprenu ve vodném mediu zvaném sérum. Kaučuk je přítomen ve formě částic o průměru 0,05 až 5 μm. Latex obsahuje přibližně 30 % kaučuku, 1 % proteinů, 1 % lipidů, 1 % uhlohydrátů a řadu dalších látek v menších množstvích. Suchý kaučuk se získává koagulací latexu nejčastěji pomocí kyseliny mravenčí nebo octové. ^[2]

Příprava suchého kaučuku spočívá v koagulaci latexu do mohutných bloků a jejich následným uzením, praním a sušením. Takto se získává tmavý uzený kaučuk (Ribbed Smoked Sheets – RSS) či světlá krepa (pale crepe). Novější světlé typy jsou dnes označovány jako kaučuk sušený na vzduchu (Air Dried Sheets – ADS), nebo neuzený (UnSmoked Sheets – USS). ^[4]

Přírodní kaučuk je nabízen v mnoha jakostech. Populární jsou již zmíněné RSS (Ribbed Smoked Sheets) stejně jako technicky specifikované typy jako je například SMR (Standard Malaysian Rubber). Tyto typy jsou rozděleny podle obsahu nečistot na RSS 1 až 5 a SMR 5, 10, 20 a 50. Čím je číslo nižší, tím je kaučuk čistší a dražší. ^[2]

Vulkanizáty z přírodního kaučuku se vyznačují vysokou mechanickou pevností, vysokou elasticitou a velmi dobrou odolností proti oděru. Díky svým dobrým dynamickým vlastnostem, které se vyznačují nízkou hysterezí, je přírodní kaučuk hojně využíván pro výrobu pneumatik. Přírodní kaučuk je schopen krystalizace za napětí, což je důvodem jeho vysoké pevnosti i bez použití plniv. Je však málo odolný proti UV-záření, ozonu či zvýšené teplotě. ^[2]

1.2.2 Syntetické kaučuky

Syntetické kaučuky jsou vyráběny polymerací vybraných nenasyčených uhlovodíků. Důvodem počátku jejich výroby bylo hledání náhrady za přírodní kaučuk, jehož spotřeba

výrazně rostla. Prvním vyráběným syntetickým kaučukem byl v Německu ve 30. letech 20. století styren butadienový kaučuk. ^[2]

Nyní jsou syntetické kaučuky hojně využívány v celém gumárenském průmyslu jako náhrada přírodního kaučuku. Dělí se do dvou velkých skupin. První skupiny tvoří „Syntetické kaučuky pro všeobecné použití“. Tyto kaučuky mají poměrně nízkou cenou a jsou vyráběny ve velkých objemech. Vyznačují se vysokou pevností a dobrou odolností proti oděru spolu s nízkou hysterezí a vysokou odrazovou pružností. Mají však nízkou odolnost proti stárnutí za tepla i nízkou odolnost proti působení ozonu. Druhou skupinu tvoří „Speciální syntetické kaučuky“, které vynikají ve specifických vlastnostech. V prvním přiblížení lze hovořit o speciálních kaučucích odolných vůči oxidaci a o speciálních kaučucích odolných vůči botnání v uhlovodících. ^[5]

1.3 Přísady

Kromě kaučuku se v gumárenské směsi nachází také řada přísad, které plní ve směsi různé funkce. Tyto přísady je možné rozdělit do dvou hlavních tříd. A to na ingredience, jejichž koncentrace jsou vysoké (přibližně v řádech desítek dsk) a ovlivňují zejména zpracovatelnost. Zde řadíme plniva či změkčovadla. Druhou skupinu tvoří ingredience, jejichž koncentrace jsou malé (přibližně v řádech desetín až jednotek dsk) a jsou označovány jako pomocné či povrchově aktivní. ^[6]

1.3.1 Plniva

Plniva jsou částicové materiály přidávané do gumárenských směsí. U většiny gumárenských směsí tvoří přibližně 30 hmot. %. Plniva proto významně ovlivňují jak zpracovatelnost směsí, tak i cenu a aplikační vlastnosti vulkanizátů. ^[2]

Podle účinku na vlastnosti kaučukové směsi se plniva dělí nejčastěji na:

- Ztužující plniva, která obvykle zvyšují pevnost v tahu, strukturní pevnost a odolnost proti oděru (např. jemné saze a srážená silika – velikost částic cca 0,01 až 0,1 μm).
- Poloztužující plniva, která obvykle zvyšují pevnost v tahu a strukturní pevnost, ale ne odolnost proti oděru (např. hrubé saze, tvrdý kaolin a srážený CaCO_3 – velikost částic cca 0,1 až 1 μm).

- Neztužující plniva, která vlastnosti vulkanizátů nezlepšují (např. měkký kaolin, CaCO_3 , mastek – velikost částic cca 1 až 10 μm).^[2]

Částice nad 10 μm ve směsi působí jako koncentrátoři napětí. Tato místa s vyšší koncentrací napětí slouží jako místa vzniku trhlin. Kromě velikosti částic má vliv na ztužující účinek plniva také míra interakce jejich povrchu s kaučukem.^[2]

1.3.1.1 Saze

Na počátku 20. století, v období před 1. světovou válkou, byl objeven ztužující účinek sazí, který vede ke zlepšení mechanických vlastností vulkanizátů. Ztužující účinek sazí je dán velikostí částic, měrným povrchem a distribucí v kaučukové matici.^[7]

V gumárenství jsou nejvíce používané saze retortové. Surovinou použitou pro přípravu těchto sazí jsou těžké aromatické uhlovodíky, získávané při destilaci ropy, výrobě etylénu a destilací kameno-uhelného dehtu. Saze vznikají chemickou reakcí, která probíhá při nedokonalém spalování. Jednotlivé primární částice se spolu vzájemně spojují a vytvářejí trojrozměrné útvary zvané agregáty. Komplexnost jejich geometrického uspořádání charakterizuje vlastnost zvaná struktura. Pro snadnější manipulaci jsou tyto agregáty granulovány.^[8]

Mimo ztužující vlastnosti se saze vyznačují dobrou absorpcí dopadajícího světla, což z nich dělá účinnou UV ochranu. Dále se užívá jejich vodivosti pro elektricky vodivé materiály či mohou posloužit jako černý pigment.^[2]

Klasifikace sazí

Standardizovaný postup klasifikace sazí používaných v gumárenství je popsán v normě ASTM D1765. Označení se skládá z písmene a trojice číslic. Počátečním písmenem „N“ jsou označeny saze, které neovlivňují rychlost vulkanizace. Naopak saze, jejichž povrch je oxidován a zpomalují rychlost vulkanizace, jsou označovány písmenem „S“. První číslice v označení udává velikost částic (čím vyšší je číslice, tím větší jsou částice). Poslední dvě číslice jsou přiděleny podle ASTM a nemají žádný popisný význam.^[9]

1.3.1.2 Světlá plniva

Mezi světlá plniva patří všechna nesazová plniva s nejrůznější chemickou strukturou. Slouží jako prostředek k ovlivňování vlastností vulkanizátů u výrobků, kde je požadován světlý vzhled. Zpočátku se jednalo pouze o plniva bez ztužujícího účinku. S nástupem syn-

tetických kaučuků, které nemají samoztužující účinek přišla první ztužující světlá plniva na bázi oxidu křemičitého. Na počátku 70. let 20. století byla poprvé použita křemičitá plniva modifikovaná ztužujícími přísadami na bázi reaktivních silanů. Ve srovnání se sazemi jsou světlá plniva levnější, snáze se s nimi manipuluje a jejich příprava je méně náročná. Některé typy světlých plniv přinášejí i technické zlepšení oproti sazím. Jedná se zejména o zlepšení adheze pneumatik na mokré vozovce, nižší hystereze při dynamickém namáhání či zlepšení adheze k ocelovému kordu. U všech světlých plniv a zejména u typů vyráběných úpravou přírodních surovin se vždy musí pečlivě sledovat obsah tzv. kaučukových jedů – manganu a mědi. ^[10]

Jako světlá plniva jsou hojně používány různé typy kaolínů, mastek, slída, různé formy oxidu křemičitého, uhličitán vápenatý, uhličitán hořečnatý, baryt a jiné.

1.3.2 Vulkanizační činidla

Vulkanizační činidla jsou chemické látky schopné vytvářet příčné vazby pomocí chemické reakce mezi řetězci kaučukového uhlovodíku. Prvním vulkanizačním činidlem použitým pro přírodní kaučuk byla síra. S nástupem nových syntetických kaučuků se objevila nová vulkanizační činidla. Kromě síry se používají peroxidy, oxidy kovů, reaktivní pryskyřice a jiné. I přes skutečnost, že bylo navrženo mnoho látek, které jsou schopny vytvářet příčné vazby, zůstává síra hlavním vulkanizačním činidlem. ^[10]

1.3.2.1 Síra

Síra je zdaleka nejpoužívanějším vulkanizačním činidlem v gumárenství. Síra reaguje s řetězci nenasycených kaučuků za vzniku sirných příčných vazeb. To vede ke zlepšení rozměrové stálosti a tepelné odolnosti. Cena síry je relativně nízká. Gumárenská síra je dodávána s různou velikostí částic a může obsahovat i malé množství oleje, které snižuje její prašnost, což zlepšuje manipulaci s ní. ^[11]

Tvrdost pryže se odvíjí od koncentrace síry ve směsi. Pro měkkou pryž se dávkuje v množství 0,5 až 4 dsk. Pro tvrdou pryž se přidává 35 až 50 dsk. ^[10]

1.3.3 Aktivátory vulkanizace

Aktivátory jsou skupina anorganických a organických látek, které ve směsi aktivují účinek vulkanizačních činidel. Vulkanizace pomocí síry je aktivována některými oxidy kovů nebo jejich solemi. Kyselina stearová i jiné mastné kyseliny jsou schopny převádět tyto oxidy kovů na formu rozpustnou v kaučuku. ^[10]

Do sirných vulkanizačních systémů se nejčastěji používá kombinace oxidu zinečnatého a stearinu, které spolu ve směsi reagují a vytvářejí v kaučuku rozpustný stearan zinečnatý. Stearan zinečnatý spolu s urychlovači značně zvyšuje účinnost i rychlost sirné vulkanizace. ^[2]

1.3.4 Urychlovače vulkanizace

Urychlovače vulkanizace jsou organické sloučeniny zvyšující rychlost vulkanizace a zároveň snižující její energetické nároky. V gumárenství existuje mnoho urychlovačů, které lze rozdělit do několika skupin chemických látek. Nejúčinnější jsou urychlovače, jejichž struktura obsahuje síru. Tyto urychlovače pak působí jako donory síry a vulkanizace pak probíhá zcela bez přídavku síry nebo jen s jejím malým přídavkem. ^[11]

Urychlovače je možno klasifikovat různými způsoby – podle chemického složení (guanidiny, thiazoly, aldehydaminy apod.), podle bezpečnosti, modulu apod. Nejvýhodnějším rozdělením je však rozdělení podle účinnosti resp. rychlosti, s jakou dosahují optima vulkanizace. Obecně platí pravidlo, že rychlejší urychlovač je účinnější a umožňuje proto menší dávkování síry a vyžaduje nižší teplotu vulkanizace. ^[10]

Pro každý urychlovač platí, že účinnost vulkanizačního systému je závislá nejen na povaze urychlovače, ale i na poměru koncentrace urychlovače ke koncentraci síry (U/S). Čím je tento poměr menší, tím méně účinný je vulkanizační systém. Z tohoto pohledu lze vulkanizační systémy rozdělit do tří skupin:

- Konvenční, kde U/S je asi 0,2
- Semi EV (tj. systém se zvýšenou účinností), mající poměr U/S asi 1
- EV (velmi účinný systém), kde je poměr U/S 6 až 15

^[10]

1.3.5 Změkčovadla

Změkčovadla jsou přísady, které jsou přidávány do některých kaučukových směsí z důvodu úpravy zpracovatelnosti a vlastností následných vulkanizátů. Změkčovadla jsou chemické látky nejčastěji ropného původu, které působí fyzikálně na kaučukovou matici a snižují její tuhost vlivem zvětšování volného objemu mezi řetězci. Kromě snížení viskozity mají změkčovadla vliv i na další vlastnosti jako jsou lepivost nevulkanizovaných směsí, mrazuvzdornost, zlepšení dynamických vlastností vlivem snížení hystereze a také zvyšují odolnost proti šíření trhlin. ^[11]

Změkčovadla dělíme podle jejich původu do 5 skupin:

- Produkty ropného původu (parafin, oleje, asfalty)
- Produkty zpracování ropných dehtů (oleje, pryskyřice, smoly)
- Produkty zpracování dřeva (smrkový dehet, kalafuna)
- Syntetická změkčovadla (estery, kapalné polymery, pryskyřice)
- Přirozené tuky a oleje

[10]

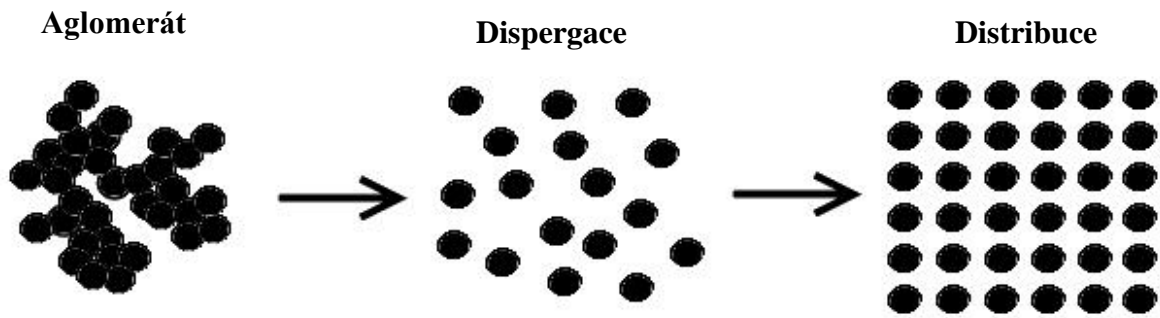
1.3.6 Antidegradanty

Podle povahy výrobku a způsobu použití je potřeba pryž chránit proti přirozenému stárnutí nebo i proti destrukci způsobované vnějšími vlivy, např. světlem, teplem apod. Antidegradanty nejsou přímými nositeli vlastností vulkanizátů, ale chrání vlastnosti dané základními složkami a činí je trvanlivějšími. ^[12]

1.4 Míchání směsí

Vzhledem k tomu, že gumárenskou směs tvoří řada složek, které mají svůj specifický úkol, je účelem míchání zajistit jejich co nejstejnější rozptýlení v celém objemu směsi. ^[12]

Míchání gumárenských směsí je komplikováno skutečností, že jednotlivé složky směsí mají velmi rozdílné vlastnosti. Kaučuky se za normální teploty chovají jako podchlazené kapaliny. V průběhu míchání vykazují viskoelastické vlastnosti, které jsou značně závislé na teplotě. Plniva jsou prášky, které významně ovlivňují tokové vlastnosti. U plniv je důležité zajistit dobrou dispergaci (rozpad aglomerátů) a distribuci (rovnoměrné rozdělení v prostoru) částic. Další přidávané přísady mohou být ve formě kapalin, past či prášků. ^[2]

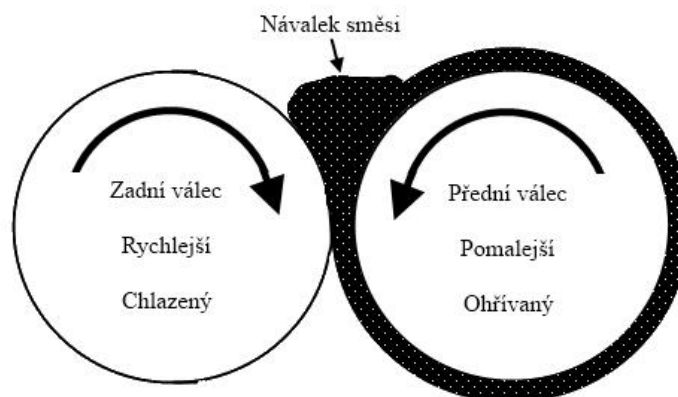


Obrázek 1: Jednotlivé kroky míchání

Míchání se provádí na různých zařízeních. Vždy se požaduje dosažení dostatečné dispergace složek ve směsi, dobré řízení teploty během míchání a zajištění co nejkratší míchací doby. Mezi nejvíce používané zařízení patří dvouválec a hnětací stroj. ^[2]

1.4.1 Dvouválec

Dvouválec je nejstarším míchacím zařízením používaným v gumárenství. Jak již název vypovídá je zařízení tvořeno dvěma rovnoběžnými válci, které se otáčejí proti sobě. Poměr rychlostí bývá nejčastěji v poměru 1,25 : 1. Válce jsou chlazeny nebo ohřívány v závislosti na použití. Velikost mezery mezi válci je nastavitelná. Míchaný materiál i veškeré přísady se pokládají do této mezery a pohybem válců se směs opáže na jednom z válců. Ve štěrbině mezi válci vzniká návalek materiálu ve kterém působí vysoké smykové napětí, které je nutné pro míchání. Velikost smykového napětí lze upravovat poměrem rychlostí, teplotou nebo velikostí štěrbiny. Pro dokonalejší promíchání směsi je nutné směs v průběhu míchání ze stran prořezávat a překládat. Dvouválce se používají zejména pro menší dávky směsí. ^[13]



Obrázek 2: Schéma dvouválce

Výhody

- Lze dosáhnout vysokých smykových napětí
- Dobré chlazení

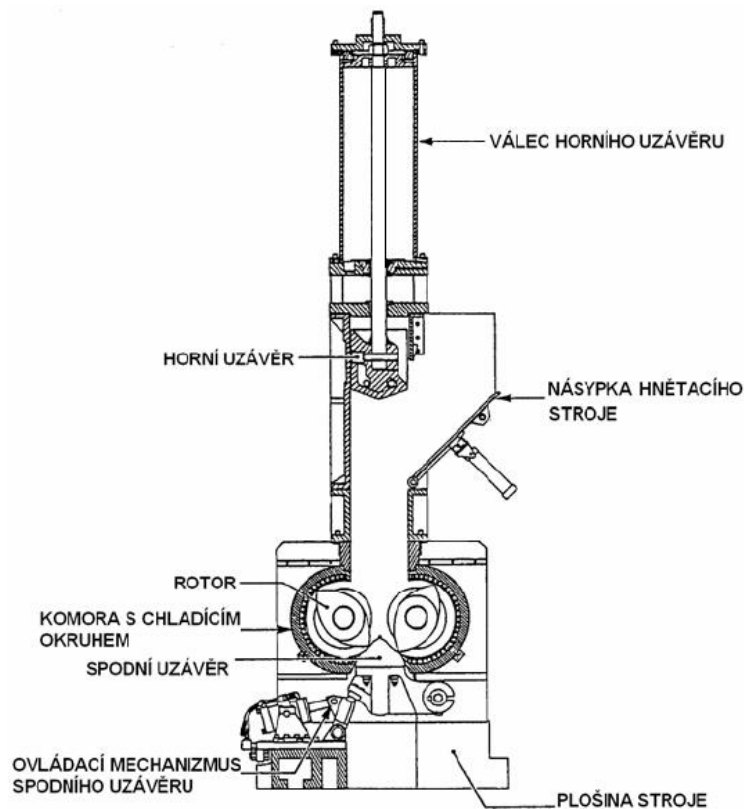
Nevýhody

- Časová náročnost
- Nutnost kvalifikovaného operátora
- Špinavá procedura
- Špatná opakovatelnost

[13]

1.4.2 Vnitřní hnětací stroj

Hnětací stroj je tvořen komorou, v níž jsou umístěny dva rotory, které se otáčejí proti sobě rozdílnou rychlostí. Ke vzniku smykového namáhání a tudíž k míchání dochází mezi rotorem a stěnou komory a taktéž mezi oběma rotory. Design rotoru je navržen, tak aby zajistil příčný pohyb materiálu v komoře. Tlak v komoře je vyvinut pomocí přítlačného klátu, který uzavírá plnicí otvor komory. Stěny komory i rotory jsou chlazeny z důvodu zajištění vysokých smykových napětí, která jsou nutná pro míchání. ^[13]



Obrázek 3: Schéma vnitřního hnětače [14]

Objem míchané směsi je dán velikostí komory. Aby došlo k dobrému promíchání směsi, musí mít dávka objem 75 % objemu komory. Přísun materiálu je zprostředkován plnicím otvorem. Pro přidávek změkčovadel bývá zpravidla vyvrtán otvor určený pro jejich dávkování bez nutnosti otevření plnicího otvoru. ^[2]

Výhody

- Snadná opakovatelnost míchání
- Relativně krátké časy míchání
- Méně náročné na obsluhu
- Čistý proces
- Vysoký výkon a větší míchací dávky

Nevýhody

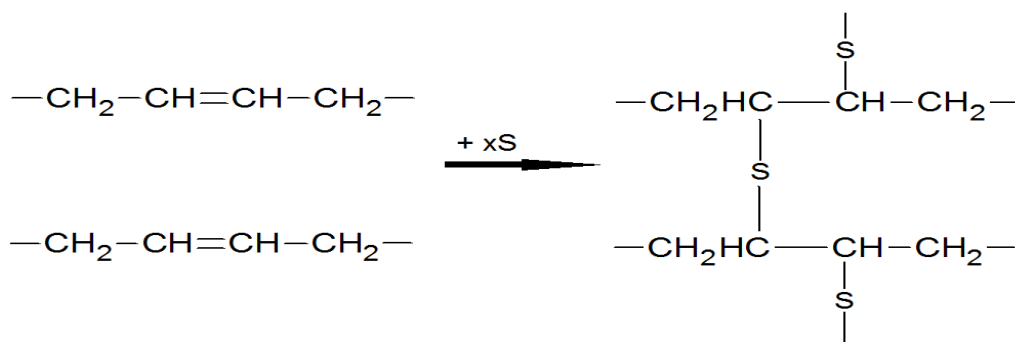
- Rychlý nárůst teploty při míchání
- Vyšší investice do zařízení
- Nesnadné čištění zařízení

[13]

1.5 Vulkanizace

Samotný kaučuk je měkký, lepkavý termoplastický materiál s nízkou pevností v tahu a nízkou pružností. Vzhledem k těmto vlastnostem nenašel po staletí většího využití. Změna nastala, až v roce 1839 kdy v USA Charles Goodyear objevil proces vulkanizace sírou. ^[15]

Vulkanizace je proces, při kterém za zvýšené teploty a tlaku vznikají mezi polymerními řetězci kaučuku příčné sulfidické vazby. V matrici se tedy vytváří chemická síť, která mění kaučuk v pryž, která má rozdílné vlastnosti. Pryž již není lepkavá, vyznačuje se elastickými vlastnostmi, větší pevností v tahu, teplotní odolností a není již termoplastická. ^[15]



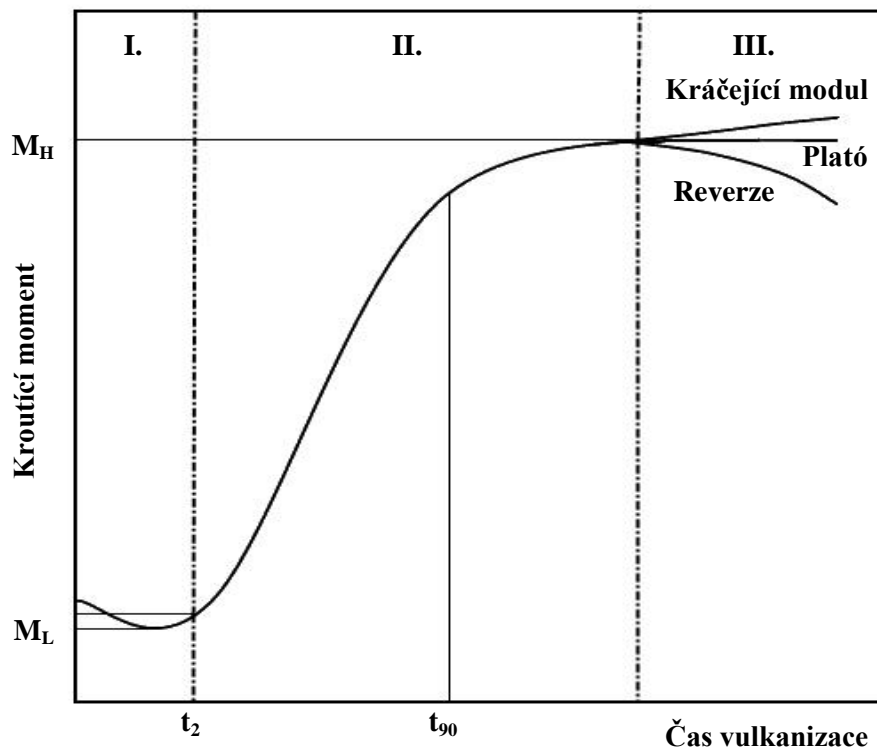
Obrázek 4: Chemismus vulkanizace pomocí síry

Vlastnosti vulkanizátů jsou závislé na koncentraci příčných vazeb, pravidelnosti jejich rozložení a jejich stabilitě. [16]

1.5.1 Průběh vulkanizace

Během vulkanizace dochází ke změnám mechanických vlastností. Zvyšuje se zejména modul a pevnost. Z měřené závislosti pevnosti na době vulkanizace (vulkanizační křivka) lze vulkanizaci rozdělit do tří fází.

- Indukční perioda – nazývá se také obdobím zpracovatelské bezpečnosti. Během této fáze reagují vulkanizační činidla s kaučukem za vzniku meziproductů rozpustných v kaučuku. Po dobu trvání indukční periody lze se směsí bezpečně manipulovat. Na konci této fáze začínají vznikat příčné vazby.
- Vlastní síťovací reakce – rychlost vzniku příčných vazeb je nejvyšší a postupně klesá s úbytkem vulkanizačních činidel. Nárůst pevnosti je nejvyšší.
- Změny ve struktuře vytvořené sítě – jedná se o poslední fázi vulkanizační charakteristiky. V této fázi je tvorba sítě téměř u konce. Pokud se pevnost vulkanizátu dále nemění, jedná se o tzv. vulkanizační plató. Pokud pevnost klesá, jedná se reverzi, což je typické pro přírodní kaučuk. U syntetických kaučuků roste pevnost nad všechny meze, což se označuje jako „kráčející modul“. [12]



Obrázek 5: Vulkanizační křivka

2 STRUKTURNÍ PEVNOST

Strukturní pevnost udává míru odolnosti vulkanizátu vůči vzniku a šíření trhlin. Obsahuje-li vulkanizát různé defekty, pak tyto defekty působí jako koncentrátoři napětí, v jejichž místě dochází během namáhání ke vzniku a šíření trhlin vedoucích až k lomu vulkanizátu. Různé druhy vulkanizátů jsou různě odolné vůči praskání. Pro gumárenské směsi platí, že je jejich strukturní pevnost závislá na stupni síťování, druhu a stupni plnění a použitím zatížení. Síla potřebná k iniciaci trhliny je odlišná od síly potřebné k růstu trhliny. Strukturní pevnost závisí také na geometrii tělesa, a proto ji nelze považovat za materiálovou charakteristiku a zároveň naměřené strukturní pevnosti pro standardní zkušební tělíska jsou odlišné od strukturních pevností reálných výrobků. ^[1]

Následující FEM modelace ilustruje rozložení napětí uvnitř materiálu opatřeným defektem kulovitěho tvaru. FEM neboli Metoda konečných prvků je numerická metoda určená pro řešení technických problémů. Princip této metody spočívá v rozdělení spojitěho prostředí na konečný počet jednotlivých elementů. Chování každého z elementu je popsáno pomocí stavových rovnic. Opětovným složením elementů vzniká soustava rovnic popisující chování daného objektu. ^[17]

Výpočet proběhl pomocí YEOH modelu 3. řádu. YEOH model slouží pro modelování konstitutivních závislostí nelineárně elastických materiálů jako je pryž. YEOH model je jen slabě závislý na druhém invariantu deformace což usnadňuje jeho použití pro plněnou pryž. Hustota deformační energie je dána vztahem:

$$W = c_{10} \cdot (I_1 - 3) + c_{20} \cdot (I_1 - 3)^2 + c_{30} \cdot (I_1 - 3)^3 \quad (1)$$

Kde:

W – Hustota deformační energie

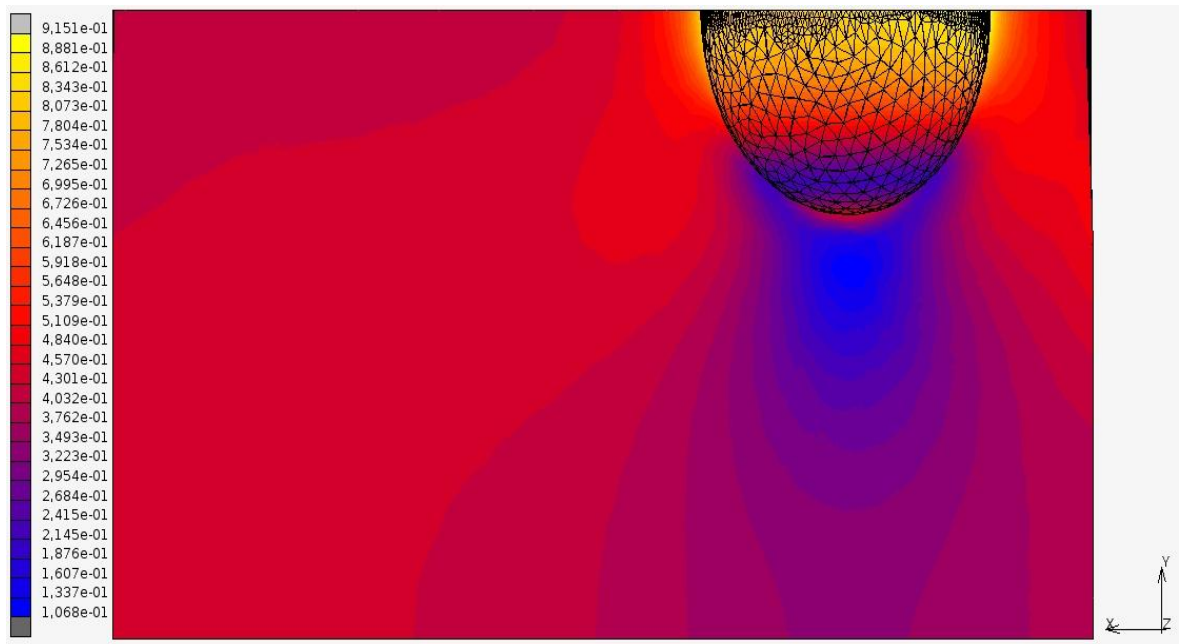
I_1 – První deformační invariant

c_{i0} – Materiálové konstanty

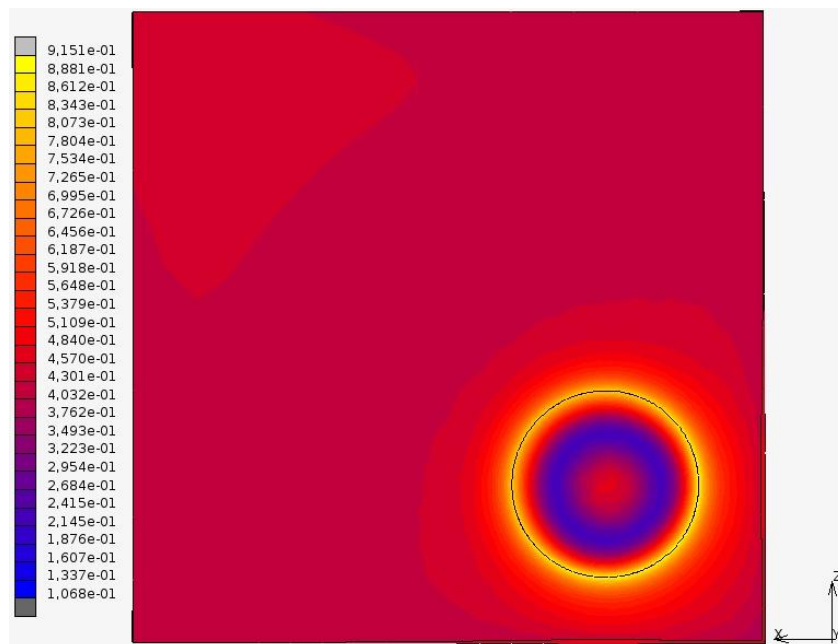
[18]

Materiálové konstanty zvoleného materiálu odpovídají přibližně gumárenské směsi z přírodního kaučuku s 20 dsk sazí. FEM modelace s osou souměrnosti proběhla pro deformaci 10 %.

Z literatury je známo, že se napětí koncentruje na vrubu trhliny. Toto tvrzení potvrzují FEM výpočty na obrázku 6 a 7, na nichž lze dále vidět jakým směrem se napětí šíří. Ze směru šíření napětí lze tedy předpokládat, že se trhlina bude dále šířit ortogonálně k hlavnímu napětí. Tím je dána hypotéza, že pokud obsahuje vzorek trhlinu, předpokládá se, že se roztrhne ortogonálně k hlavnímu napětí.



Obrázek 6: Průběh napětí materiálu s defektem – bocorýs



Obrázek 7: Průběh napětí materiálu s defektem – půdorýs

2.1 Lomová mechanika

Lomová mechanika je vědní obor, který se zabývá popisem energetických stavů materiálových součástí s trhlinami a jejich mezními stavy. Základy lomové mechaniky položil v roce 1920 Griffith, který studoval lomovou mechaniku ideálně křehkého materiálu – skla. Jeho teorie je založená na energetickém bilancování soustavy. Z prvního termodynamického zákona je dáno, že soustava přechází do jiného stavu pouze tehdy, když je celková energie soustavy konstantní nebo se zmenšuje. Pro těleso bez trhliny je celková energie soustavy tvořena elastickou energií akumulovanou v materiálu. Podle Griffitha nastává lom v okamžiku, kdy je akumulovaná energie dostatečná k překonání povrchové energie materiálu. V případě tělesa s trhlinou je tedy část akumulované energie spotřebována na tvorbu nového povrchu. V případě ideálně elastického materiálu je akumulovaná energie spotřebovávána pouze na vznik nové plochy. Celková energetická bilance lze zapsat vztahem:

$$\frac{dU}{dA} = \frac{dU_e}{dA} + \frac{dU_s}{dA} = 0 \quad (2)$$

Kde:

U – Celkové energie systému

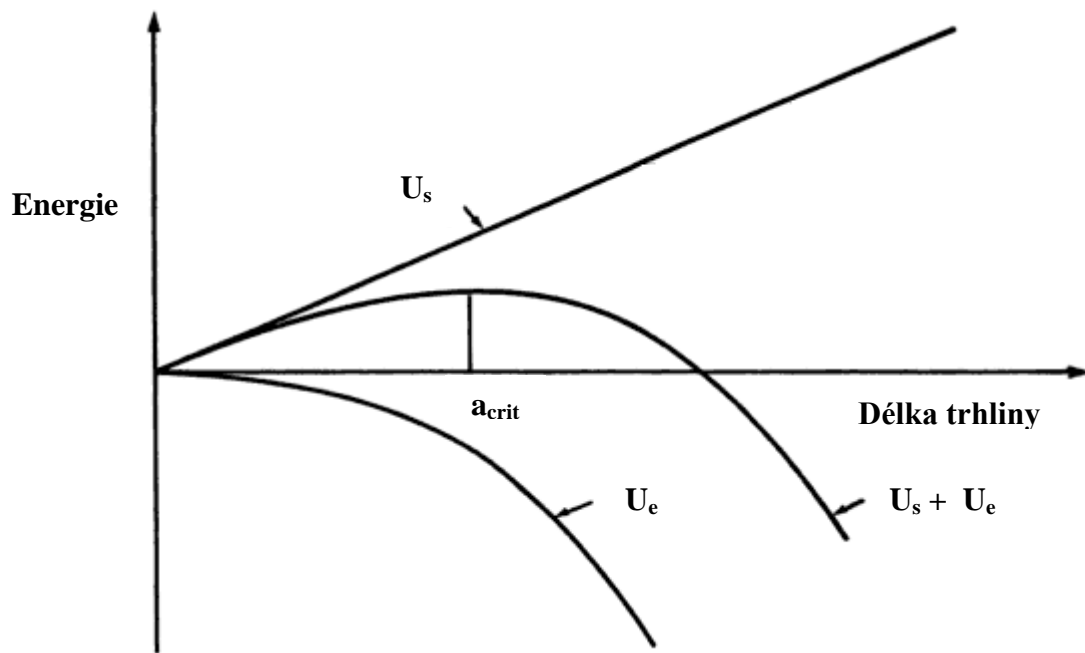
U_e – Elastická energie soustavy

U_s – Povrchová energie soustavy

A – Plocha průřezu trhliny

[19][20]

Jednotlivé energetické složky se v průběhu růstu trhliny mění a jsou závislé na velikosti trhliny. Jak je vidět na obrázku 8, tak se akumulovaná elastická energie spotřebovává v průběhu propagace trhliny a s délkou trhliny klesá druhou mocninou, její průběh je tedy parabolický. Naopak povrchová energie nově vzniklého povrchu stoupá lineárně s délkou trhliny. Křivka celkové energie systému je dána součtem ($U_s + U_e$). Bod a_{crit} značí kritickou délkou trhliny a energie celé soustavy je v tuto chvíli konstantní. Trhlina kratší nebo rovná a_{crit} se za běžných podmínek nešíří bez dodání vnější energie a trhlina s větší délkou než je kritická délka se samovolně šíří bez dodání další energie. [21]



Obrázek 8: Závislost energetických složek na délce trhliny [19]

Jednotlivé energetické složky systému lze vypočítat ze znalostí materiálových konstant a znalosti délky trhliny. Závislost akumulované elastické energie na délce trhliny je dána vztahem:

$$\Delta U_e = \frac{\pi \cdot \sigma^2 \cdot a^2}{E} \quad (3)$$

Kde:

σ – Napětí v tahu

a – Délka trhliny

E – Modul pružnosti

Změny povrchové energie jsou dány vztahem:

$$\Delta U_s = 4 \cdot \gamma \cdot a \quad (4)$$

Kde:

a – Délka trhliny

γ – Měrná povrchová energie materiálu

Z čehož vyplývá, že kritické napětí potřebné pro růst trhliny je dáno vztahem:

$$\sigma_{crit} = \left(\frac{2 \cdot \gamma \cdot E}{\pi \cdot a_{crit}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

Kde:

a_{crit} – Kritická délka trhliny

E – Modul pružnosti

γ – Měrná povrchová energie materiálu

[20]

Griffithovu teorii lze však použít pouze pro ideálně křehké materiály, u kterých je akumulovaná energie spotřebována pouze na vznik nových ploch. [21]

Většina reálných materiálů však vykazuje plastické chování. U těchto plastických materiálů vznikají na čele trhliny plastická místa, které mění energetické poměry pro šíření trhlín. Nedosahuje se zde lineární závislosti mezi akumulovanou elastickou energií, která je disipována a energií spotřebovanou pro šíření trhliny. Část elastické energie je spotřebována na vznik těchto plastických míst, dále tyto plastické místa vytvářejí odpor proti růstu trhlín, tudíž je pro růst trhliny nutno dosažení vyšší energie. Zohlednění tohoto odklonu od ideálního chování bylo popsáno v roce 1948 Irwinem a nezávisle na něm Orowanem. Tato teorie je nejčastěji používána pro kovy, keramiku a některé plasty. Kritická podmínka pro růst trhliny je zde dána vzorcem:

$$\sigma_{crit} = \left(\frac{2 \cdot \overbrace{(\gamma + \gamma_p)}^{w_f} \cdot E}{\pi \cdot a_{crit}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

Kde:

a_{crit} – Kritická délka trhliny

E – Modul pružnosti

γ – Měrná povrchová energie materiálu

γ_p – Měrná povrchová energie plastické části materiálu

[20][21]

V roce 1956 Irwin upravil Griffithův model tak, aby byl použitelný pro řešení technických problémů. Na základě energetické bilance při lomu (7) definoval hnací sílu trhliny a odpor proti růstu trhliny.

$$-\frac{dU_e}{dA} = \frac{dU_s}{dA} \quad (7)$$

[24]

Hnací síla trhliny

Pomocí analýzy energie uvolněné při růstu trhliny lze definovat hnací sílu trhliny jako rychlost změny potenciální energie soustavy v závislosti na růstu lomové plochy. Je třeba zdůraznit, že zde užívaný pojem „rychlost“ neznamená derivaci podle času. Hnací sílu trhliny lze zapsat vztahem:

$$G = -\frac{dU_e}{dA} \quad (8)$$

Odpor proti růstu trhliny

Tato veličina charakterizuje energii, kterou je potřeba dodat k vytvoření lomové plochy jednotkové velikosti.

$$R = \frac{dU_s}{dA} = 2 \cdot w_f \quad (9)$$

[24]

K iniciaci trhliny dojde, jestliže $G = R$. Následný růst trhliny může být:

- Stabilní – trhlina se dále nešíří bez zvyšujícího se zatížení a platí:

$$\frac{dG}{da} \leq \frac{dR}{da} \quad (10)$$

- Nestabilní – trhlina se šíří bez nutnosti dalšího zatěžování a současně je:

$$\frac{dG}{da} > \frac{dR}{da} \quad (11)$$

2.1.1 Lomová mechanika vulkanizátů

V prvním přiblížení lze popsat lomové chování vulkanizátů pomocí Griffthovy teorie pro ideálně křehké materiály. Tato teorie však zcela neinterpretuje chování vulkanizátů a proto byla v roce 1953 upravena pány Rivlinem a Thomasem, tak aby vyhovovala pro vulkanizáty. Poprvé byla zavedena veličina T „trhací energie“ jako energie nutná pro růst trhliny vulkanizátů. Vulkanizáty jsou schopny hysterese neboli přeměny deformační energie na energii tepelnou. To má za následek vznik podílu nevratné deformace. Z tohoto důvodu je nutno v lomové mechanice vulkanizátů zohlednit i energii ztracenou kvůli hysterese. Toto zohlednění v sobě nese kritická trhací energie T_c , která je dána vztahem:

$$T_c = 2 \cdot (\gamma + \gamma_h) \quad (12)$$

Kde:

γ – Měrná povrchová energie materiálu

γ_h – Ztrátová energie

[20]

Energie šíření trhlín

Energie dalšího trhání T je definována jako energie potřebná ke zvětšení trhliny o jednotku plochy. Tudiž lze říct, že se jedná o hnací sílu trhání.

$$T = -\frac{1}{t} \cdot \frac{\partial U_e}{\partial a} \quad (13)$$

Kde:

T – Trhací energie

U_e – Elastická energie soustavy

a – Délka trhliny

t – Tloušťka testovaného vzorku

Vhledem k tomu, že disipace energie probíhá jen v okolí trhliny v relativně malém objemu v porovnání s objemem celého tělesa, předpověděl Rivlin, že tato energie nutná pro růst trhliny není závislá na geometrii či velikosti zkušebního vzorku. Tuto hypotézu později potvrdil ve svém měření Lake. [22]

Thomas však popsal přibližnou závislost této energie na průměru špice trhliny dle vztahu:

$$T \cong W_b \cdot d \quad (14)$$

Kde:

T – Energie nutná pro další trhání

W_b – Práce potřebná k roztržení jednotkového objemového

d – Průměr špice trhliny

Ze vztahu plyne, že čím je menší průměr špice trhliny, tím je menší energie nutná k dalšímu trhání. Pro ostré trhliny stačí použití velmi malé síly, aby došlo k dalšímu trhání. [22]

Třetí teorií používanou pro popis lomové mechaniky vulkanizátů je J-integrál. Poprvé tento integrál použil Rice v roce 1968 pro analýzu napjatosti u trhlín. J-integrál dosáhl značného úspěchu jako parametr charakterizující lom nelineárních materiálů. [21]

J-integrál

J-integrál je křivkový integrál kolem čela trhliny představující míru uvolněné energie na jednotku plochy. Jeho hlavní výhodou je, že jej lze aplikovat na materiály s lineárním i nelineárním chováním a je nezávislý na velikosti tělesa, délce trhliny i integrační cestě. Je definován jako:

$$J = \int_{\Gamma} W dy - T_i \cdot \frac{\partial u_i}{\partial x} ds \quad (15)$$

Kde:

W – Hustota deformační energie

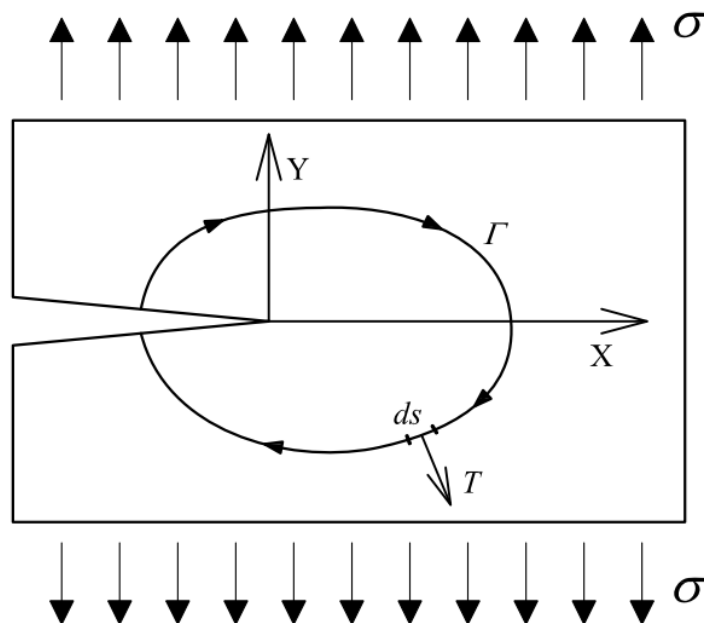
T_i – Složky vektoru tahové síly

Γ – Křivka vedená kolem kořene vrubu

u_i – Vektor posuvů na křivce Γ

ds – Element na křivce Γ

[24]



Obrázek 9: Křivkový integrál [24]

Hustota deformační energie

Hustota deformační energie W udává velikost deformační energie vztaženou na jednotku objemu. Hustotu deformační energie je možno získat z tahové křivky tělesa bez zářezu, kde je W získána jako plocha pod křivkou napětí – deformace od nuly až po danou deformaci, kdy dojde k vytvoření první trhliny. [2]

Rice potvrdil, že pro rychlost uvolňování elastické energie nelineárně elastického materiálu platí stejná závislost jako v případě dokonale elastického materiálu s tím rozdílem, že zde uvedená hnací síla trhliny G je nahrazena J -integrálem:

$$J = -\frac{d U_e}{dA} \quad (16)$$

Výhoda J-integrálu spočívá v nezávislosti na integrační cestě. Místům, ve kterých není klasická elastická teorie kontinua aplikovatelná, se lze vyhnout: integrační křivku Γ volíme tak, aby procházela pouze elasticky deformovanými oblastmi vně plastické zóny. Konkrétní tvar integrační křivky lze optimalizovat tak, aby procházela místy, ve kterých je vyjádření pole napětí a deformací nejjednodušší. ^[21]

3 STATICKÉ ZKOUŠKY

Statické neboli jednorázové zkoušky zahrnují měření závislostí napětí-deformace nebo síla-poloha za podmínek, kdy je možno zanedbat jak vliv dlouhých časů, tak i vliv cyklických deformací. ^[2]

Z hlediska využití elastomerních výrobků jsou mnohem důležitější data získané z dynamických zkoušek. Hodnoty získané ze statických namáhání se v praxi používají jen pro základní klasifikaci materiálů bez určení jejich aplikace. ^[25]

Obecně jsou vlastnosti elastomerů funkcí času. Z tohoto důvodu jsou mechanické zkoušky prováděny vždy v určitém časovém úseku a rychlost provedení má vliv na naměřené hodnoty. Proto například hodnoty získané při tahových zkouškách elastomerů na trhačích strojích platí pouze pro normalizovanou rychlost zatěžování. Při jiné rychlosti zatěžování získáme jiné hodnoty. ^[25]

Dalšími okolnostmi, které ovlivňují velikost naměřených hodnot, jsou tvar a rozměry zkušebního tělíska a teplota při které je měření prováděno. ^[25]

Mezi statické zkoušky patří:

- Tah
- Tlak
- Smyk
- Krut
- Ohyb
- Tvrdost

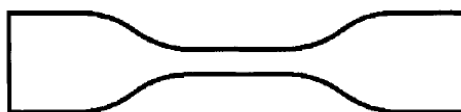
3.1 Tahová zkouška

Tahová zkouška je hned po zkoušce tvrdosti nejběžnější zkouškou v gumárenském průmyslu. Slouží především jako obecný ukazatel kvality vulkanizátů, protože její výsledky jsou citlivé na obsah změkčovadel a plniv, stejně jako na účinnost míchání a vulkanizace. ^[2]

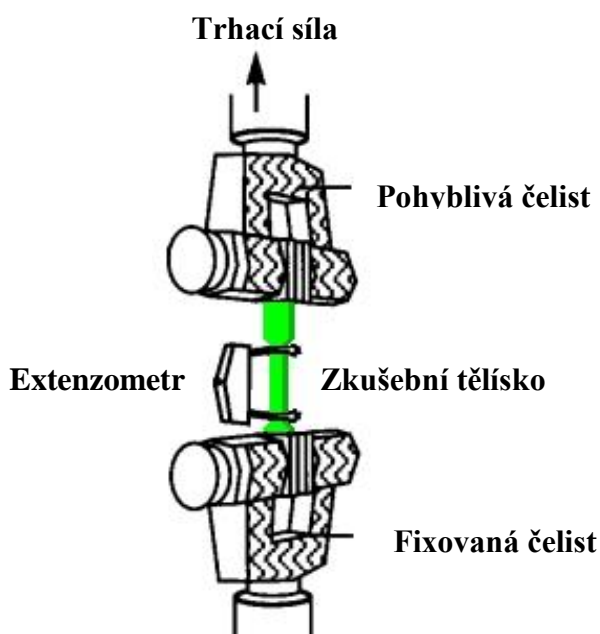
Například pokud jsou saze ve směsi nedostatečně rozmíchány, nebo je nedostatečná doba vulkanizace, vykazuje směs nižší pevnost v tahu. Pokud je však ve směsi více sazí nebo je směs více zesít'ovaná vlivem přídatku síry nebo urychlovače, dochází ke zvýšení modulu. ^[11]

Zkoušky pevnosti v tahu se provádí na trhacích strojích tak, že se normalizované těleso deformuje konstantní rychlostí a zaznamenává se průběh změny sledované fyzikální veličiny až do roztržení tělesa. [25]

Tahové vlastnosti vulkanizátů se obvykle zkouší na vzorcích ve tvaru oboustranné lopatky vyseknutých z lisované desky o tloušťce 2 mm. Vzorky ve tvaru oboustranné lopatky je možno z vulkanizátu vysekávat v různých směrech a studovat vliv směru zpracování. [2]



Obrázek 10: Oboustranná lopatka



Obrázek 11: Schéma pracovní části trhacího stroje [28]

Výsledkem měření tahové zkoušky je tzv. tahová křivka, která zobrazuje závislost napětí na protažení tělíska. Z tahové křivky lze vyčíst tyto údaje:

- Pevnost v tahu – jedná se o napětí, které se určí z tahové síly F působící na plochu zkušební části A

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (17)$$

Kde:

σ – Napětí v tahu

F – Působící síla

A – Obsah plochy, na niž působí síla

- Tažnost – jedná se o poměrné prodloužení zkušební části v okamžiku přetržení

$$\varepsilon = \frac{(l - l_0)}{l_0} \cdot 100 \quad (18)$$

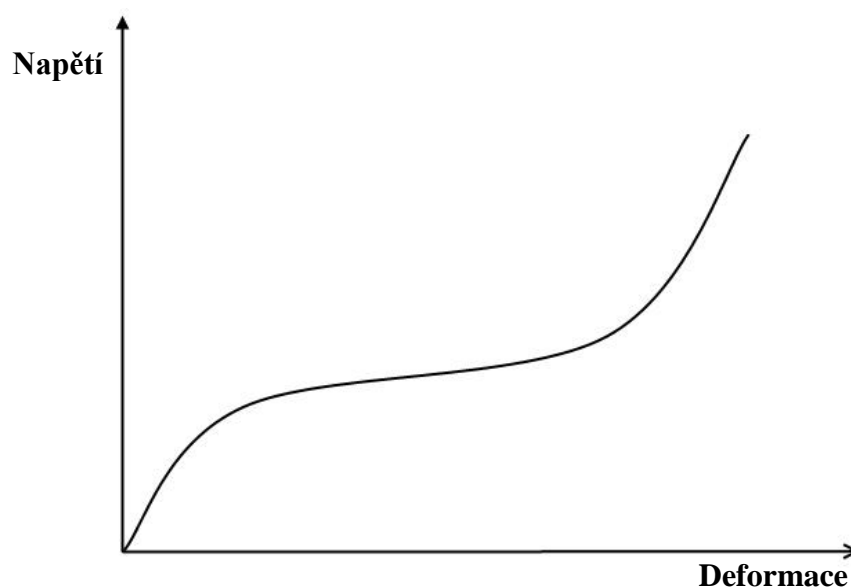
Kde:

ε – Deformace

l – Délka vzorku po protažení

l_0 – Počáteční délka vzorku

- Modul v tahu – jedná se o napětí potřebné k danému protažení. Například při protažení 100 %, 200 % a 300 % se v gumárenství označuje jako modul M 100, M 200 a M 300. Tyto hodnoty udávají dané body tahové křivky a charakterizují tak přibližně její tvar a tuhost vulkanizátu. ^[12]



Obrázek 12: Tahová křivka elastomerů

3.2 Zkouška strukturní pevnosti

Zkoušky strukturní pevnosti jsou velmi podobné běžným tahovým zkouškám. Při normální tahové zkoušce se protahuje zkušební těleso, které neobsahuje větší vady. Při zkoušce strukturní pevnosti je tahové napětí záměrně koncentrováno na uměle vytvořené poruše nebo ostré trhlíně. Měří se síla potřebná ke vzniku nového povrchu. [2]

Strukturní pevnost lze spočítat ze vztahu:

$$T_s = \frac{F}{t} \quad (19)$$

Kde:

T_s – Strukturní pevnost

F – Síla potřebná ke vzniku nového povrchu

t – Tloušťka vzorku

Ze vztahu by se dalo uvažovat, že síla potřebná k trhání je závislá na tloušťce vzorku, což však většinou není pravdou a proto je potřeba pro srovnání strukturních pevností různých vzorků dodržovat stejnou tloušťku vzorků. [2]

Pro měření strukturní pevnosti vulkanizátu existuje více geometrií zkušebních tělísek. Tyto geometrie jsou popsány v normě ASTM D624.

Typ A

Jedná se o tělísko ve tvaru půlměsíce, které je opatřeno zářezem. Tahová síla působí na těleso v jeho podélném směru a kolmo na zářez. Tento typ tělísek se používá zejména pro menší velikosti vzorků.



Obrázek 13: Zkušební tělísko typ A [26]

Typ B

Tělísko typu B je opět ve tvaru půlměsíce, ale jeho konce jsou ve tvaru obdélníku, což zaručuje pevnější uchopení v čelistech trhacího stroje oproti typu A. Tahová síla působí stejně jako u těles typu A.



Obrázek 14: Zkušební tělísko typ B [26]

Typ C

Místo koncentrace napětí u tohoto typu tělísek není tvořeno zářezem, ale pravým úhlem. Pomocí těchto tělísek lze měřit nejenom růst trhliny, ale také její iniciaci ve vrcholu pravého úhlu. Pokud dojde k iniciaci trhliny v jiném místě než je vrchol úhlu, vypovídají naměřené výsledky spíše o pevnosti v tahu než o strukturní pevnosti.

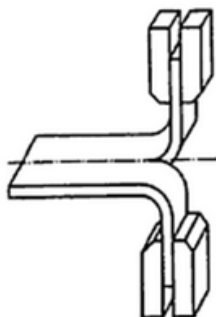


Obrázek 15: Zkušební tělísko typ C [26]

[26]

Typ T (trousers)

Vzorek pryže ve tvaru obdélníku je rozříznut po délce tak, aby vznikly dvě stejné „nohavice“. Na každou z těchto dvou „nohavic“ působí protisměrné síly o stejné velikosti.



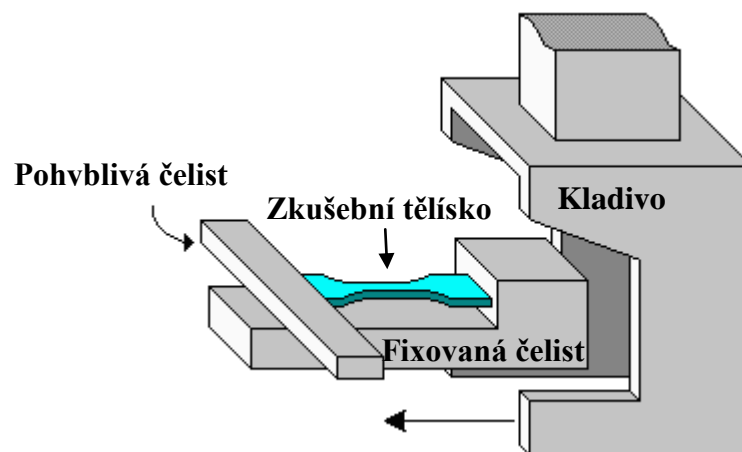
Obrázek 16: Zkušební tělísko typ T [26]

Hodnoty strukturních pevností materiálu jsou výrazně závislé na geometrii zkušební-
ho tělíska. Z toho důvodu se výsledky měření liší v závislosti na zvolené geometrii tělíska
a nelze tyto výsledky navzájem korelovat. Obecně platí, že nejvyšších hodnot strukturní
pevnosti se dosahuje u tělísek typu B dále pak typu C a nejnižších hodnot se dosahuje u
tělísek typu T. Výsledky testu strukturní pevnosti jsou v neposlední řadě závislé na konzis-
tenci hmoty vzorku, na tloušťce vzorku, hloubce zářezu a ostrosti nože, kterým byl zářez
proveden. ^[1]

4 DYNAMICKÉ ZKOUŠKY

4.1 Rázová zkouška tahem

Zkouška rázové houževnatosti spočívá v přetržení tělesa rázem, tedy silou koncentrovanou do velmi krátké doby. Hodnoty rázové houževnatosti materiálu souvisí s jeho deformačními vlastnostmi, schopností rychle absorbovat energii, tedy deformovat se určitou rychlostí. Lomy, které se při nízkých rychlostech namáhání jeví jako tažné, se při rázových zkouškách mění na křehké. Je to důsledek toho, že některé rovnovážné pochody v materiálu nemají dostatek času k tomu, aby proběhly. ^[27]



Obrázek 17: Schéma rázové zkoušky tahem [29]

Rázová zkouška tahem se využívá ke zkoušení materiálů s vysokou houževnatostí, které se během ohybových zkoušek nezlomí, ale pouze prohnu. Deformace tahem umožňuje také rovnoměrnější deformaci. Jako zkušební tělesa jsou používány tělesa tvarově podobné oboustranným lopatkám s různou délkou zkušební části. Tělesa s krátkou pracovní částí poskytují výsledky srovnatelné s ohybovými rázovými zkouškami, u vzorků s delší pracovní částí vzniká určité protažení, což umožňuje vyhodnotit dynamickou tažnost a trvalou deformaci (průtažnost). ^[27]

5 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE

Ze zadání diplomové práce vyplývají následující cíle:

- Příprava gumárenských směsí s různým obsahem síry a sazí pro přírodní a syntetický kaučuk.
- Příprava vulkanizátů
- Charakteristika vulkanizátů pomocí:
 - Tahová zkouška
 - Rázová zkouška tahem
 - Zkouška strukturní pevnosti
- Charakteristika lomových ploch pomocí optické mikroskopie u tělísek podrobených těmto testům:
 - Tahová zkouška
 - Rázová zkouška tahem
 - Tahová zkouška tělíška s trhlinou

II. PRAKTICKÁ ČÁST

6 PŘÍPRAVA VZORKŮ

6.1 Použité receptury

Pro studium lomových charakteristik vulkanizátů bylo použito 14 různých kaučukových směsí. Jednalo se o 7 směsí, jejichž matrice byla tvořena styren butadienovým kaučukem a stejný počet směsí z přírodního kaučuku. Jako standardní byla použita receptura uvedená v normě ASTM D3192, jejíž složení je uvedeno v Tabulce 1.

Tabulka 1: Receptura standardní směsi

Složka	Množství [dsk]
Kaučuk	100,0
Stearin	3,0
Oxid zinečnatý	5,0
Saze	50,0
MBTS	0,6
Síra	2,5
Celkem	161,1

Pro každou standardní směs bylo připraveno dalších 6 směsí s rozdílným obsahem síry a sazí. Byly připraveny 3 směsi s variací síry a 3 směsi s variací sazí pro každý kaučuk. Následující Tabulka 2 uvádí označení jednotlivých směsí a jejich obsah sazí a síry.

Tabulka 2: Seznam připravených směsí

Označení směsi	Síra [dsk]	Saze N220 [dsk]
NR_Standard	2,5	50
NC00	2,5	0
NC20	2,5	20
NC70	2,5	70
NS01	1,0	50

NS05	5,0	50
NS10	10,0	50
SBR_Standard	2,5	50
BC00	2,5	0
BC20	2,5	20
BC70	2,5	70
BS01	1,0	50
BS05	5,0	50
BS10	10,0	50

6.2 Použité materiály

- Kaučuk
 - Přírodní kaučuk
Standard Thai Rubber (STR 20) od společnosti Sri Trang Agro Industry
 - Styren butadienový kaučuk
KRALEX 1500 od společnosti SYNTHOS Kralupy a.s.
- Plnivo
 - Saze N220
- Vulkanizační činidlo
 - Síra
- Aktivátory vulkanizace
 - Oxid zinečnatý
 - Stearin
- Urychlovač vulkanizace
 - Dibenzothiazyl disulfid (MBTS 80)

6.3 Příprava gumárenských směsí

Gumárenské směsi byly připraveny mícháním ve dvou stupních. V prvním stupni bylo provedeno míchání v laboratorním vnitřním hnětiči Banbury mixer (Pomini Farrel), kde

byl smíchán kaučuk s aktivátory vulkanizace a plnivem. Ve druhém stupni proběhlo domíchání urychlovače a síry na laboratorním dvouválci Farrel G-2603 150 x 330 mm.

Jednotlivé míchací doby a pořadí přidávání složek směsi jsou uvedeny v Tabulce 3. Celková navážka jedné směsi činila 360 g.

Tabulka 3: Postup míchání a parametry míchání

Pořadí	Složka	Doba míchání [min]	Typ míchání	Teplota míchání [°C]
1	Kaučuk	3	Vnitřní hnětič	75 °C
2	Stearin	2		
3	Oxid zinečnatý	2		
4	Plnivo	8		
5	MBTS 80	5	Dvouválec	Pro NR – 60 °C
6	Síra	5		Pro SBR – 40 °C

Dříve než bylo možné vzniklé směsi dále použít, bylo nutné tyto směsi nechat odležet na plechových deskách minimálně po dobu 24 hodin.

6.4 Stanovení vulkanizačních charakteristik gumárenských směsí

Stanovení vulkanizačních charakteristik bylo provedeno na vulkametru Monsanto 100 dle normy ASTM D2084.

Monsanto 100 je vulkometr opatřený oscilujícím rotorem uvnitř komory ve které je vzorek kaučukové směsi. Princip stanovení vulkanizačních charakteristik spočívá v měření hodnoty kroučicího momentu, který je nutno vyvodit pro dosažení oscilace o konstantní frekvenci 1,67 Hz (100 cyklů za minutu) v průběhu vulkanizace. Závislost velikosti kroučicího momentu na době vulkanizace je popsána vulkanizační křivkou.

Ze získané vulkanizační křivky byly stanoveny tyto vulkanizační charakteristiky:

M_H – maximální kroučicí moment [dN.m]

M_L – minimální kroučicí moment [dN.m]

t_{90} – Optimální čas vulkanizace, čas kdy je dosaženo 90 % zesíťování vzorku.

t_2 – Doba zpracovatelské bezpečnosti, čas kdy stoupne krouticí moment o 2 dN.m nad hodnotu M_L .

6.5 Příprava vulkanizátů

Vulkanizáty byly připraveny vulkanizací v hydraulickém lisu IGTT při teplotě 160 °C po dobu odpovídající optimu vulkanizace příslušné směsi.

Z jednotlivých směsí byly vylisovány desky o rozměrech 125 x 125 x 2 mm. Z těchto desek byly vyseknuty zkušební tělíska pro mechanické zkoušky.

7 STANOVENÍ VLASTNOSTÍ VULKANIZÁTŮ

Připravené vulkanizáty byly následně podrobeny mechanickým zkouškám. Jednalo se o tahové zkoušky, rázové zkoušky tahem a zkoušky strukturní pevnosti. Tahové zkoušky probíhaly při třech různých rychlostech. Vzniklé lomové plochy byly analyzovány za pomoci optické mikroskopie.

7.1 Tahová zkouška

Provedené tahové zkoušky vycházely z normy ASTM D412 a byly prováděny na trhačím stroji T2000 od firmy Alpha Technologies. Vzorky pro tahové zkoušky byly ve tvaru oboustranné lopatky o rozměrech pracovní části 10 x 2 x 2 mm. Z důvodu příliš krátké pracovní části musely být tyto lopatky uchyceny v čelistech bez použití extenzometru.

Rychlosti posuvu horní čelisti byly navrženy takto:

- 500 mm/min (standardní rychlost uvedena v normě)
- 50 mm/min
- 5 mm/min

Výsledkem měření tahových zkoušek byly:

- Pevnost v tahu
- Tažnost
- Modul (M100, M300, M500)

7.2 Zkouška strukturní pevnosti

Zkouška strukturní pevnosti byla provedena dle normy ASTM D624 a byla provedena stejně jako tahové zkoušky na trhačím stroji T2000 od firmy Alpha Technologies. Zvolené zkušební tělísko bylo typu T (trousers). Rychlost posuvu čelisti byla 50 mm/min.

Výsledkem měření strukturní pevnosti byly:

- Medián síly potřebné k trhání
- Strukturní pevnost

7.3 Rázová zkouška tahem

Rázová zkouška tahem byla provedena dle normy ČSN EN ISO 8256. Použité zkušební tělíska byla zvolena stejně jako v případě tahové zkoušky. Rázové zkoušky byly měřeny na přístroje ZWIK 5113 s instrumentovaným rázovým kladivem o energii 15 joulu.

7.4 Tahová zkouška tělesa s trhlinou

Princip zkoušky vychází z klasické tahové zkoušky s tím rozdílem, že zkušební těleso je záměrně opatřeno trhlinou. Jako zkušební těleso byla použita oboustranná lopatka s rozměry pracovní části 40 x 6 x 2 mm. Ve středu pracovní části byla pomocí žiletky vytvořena trhlina o hloubce přibližně 2 mm. Rychlosti posuvu horní čelisti byly navrženy stejně jako u tahové zkoušky:

- 500 mm/min
- 50 mm/min
- 5 mm/min

Byl sledován vliv rychlosti namáhání na šíření trhliny.

7.5 Optická mikroskopie

Optická mikroskopie patří k základním metodám používaných k analýze struktury materiálů. Její rozlišovací schopnost je dána velikostí vlnových délek viditelného spektra záření. V technické praxi se používá zejména k analýze povrchů či struktury materiálů.

Analýza lomových ploch byla provedena pomocí stereomikroskopu Carl Zeiss STEMI 2000-C. Vzorek byl osvětlen pomocí světelného zdroje Carl Zeiss KL 1500 LCD s kruhovým světlovodem pro kolmý osvit s polarizačním filtrem.

8 VÝSLEDKY A DISKUZE

V následující části této diplomové práce jsou uvedeny výsledky provedených měření pro všech 14 směsí.

8.1 Vulkanizační charakteristiky

V tabulce 4 jsou uvedeny základní vulkanizační charakteristiky, která byly naměřeny při teplotě 160 °C.

Tabulka 4: Vulkanizační charakteristiky

Označení směsi	M_L [dN.m]	M_H [dN.m]	t_2 [min]	t_{90} [min]
NR_Standard *	6,8	30,9	2,1	11,0
NC00 *	3,0	18,3	4,5	11,0
NC20 *	3,0	19,9	3,3	12,0
NC70 *	10,5	37,0	1,9	11,0
NS01	7,1	23,7	3,0	13,5
NS05	6,8	38,4	2,0	12,0
NS10 *	6,9	49,4	0,8	18,0
SBR_Standard	6,6	35,0	5,5	52,0
BC00	3,3	20,0	18,5	63,0
BC20	4,6	28,0	9,0	55,0
BC70	13,6	46,5	4,5	60,0
BS01	8,5	25,5	12,0	84,0
BS05	8,5	49,0	4,3	33,5
BS10	7,9	52,0	3,3	21,0

* směsi, která vykazovaly reverzi při vulkanizaci

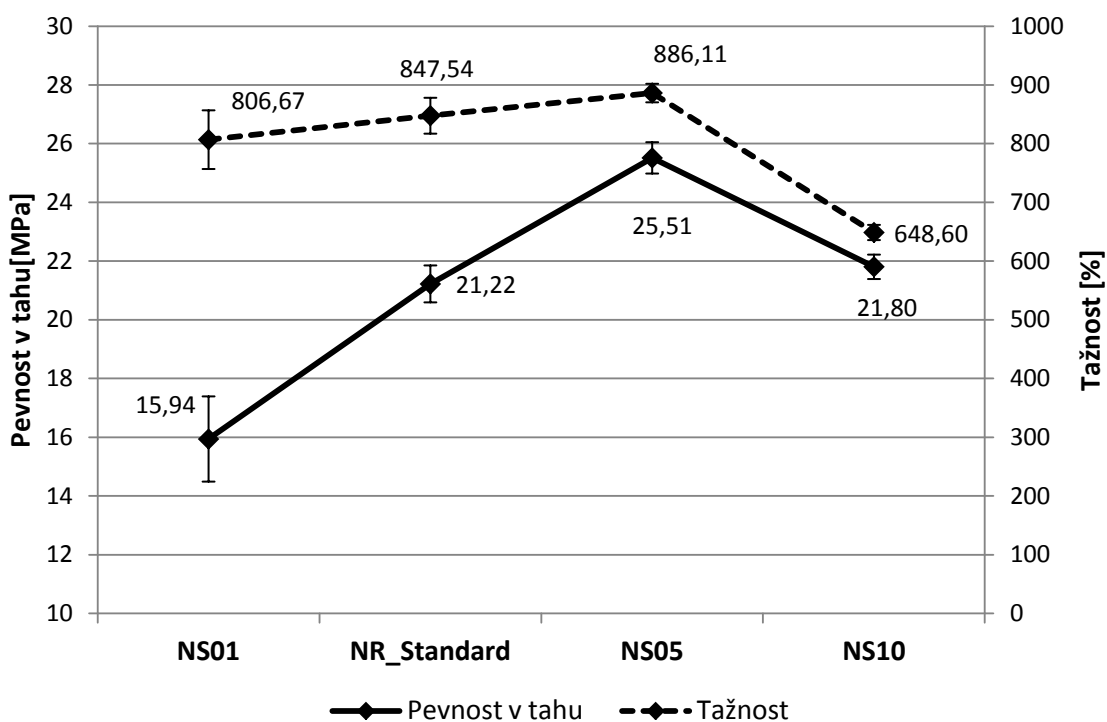
Hodnoty maximálních modulů stoupaly se zvyšujícím se obsahem sazí či síry pro směsi na bázi NR i SBR. Některé směsi z NR vykazovaly reverzi. Směsi z SBR vykazovaly „krácející modul“.

8.2 Tahová zkouška

Uvedené výsledky tahových zkoušek charakterizují mechanické vlastnosti připravených směsí při standardní tahové zkoušce (500 mm/min). Výsledky tahových zkoušek jsou doplněny o vliv rychlosti na mechanické vlastnosti pro standardní směsi. Experimentálně zjištěné hodnoty jsou graficky zpracovány.

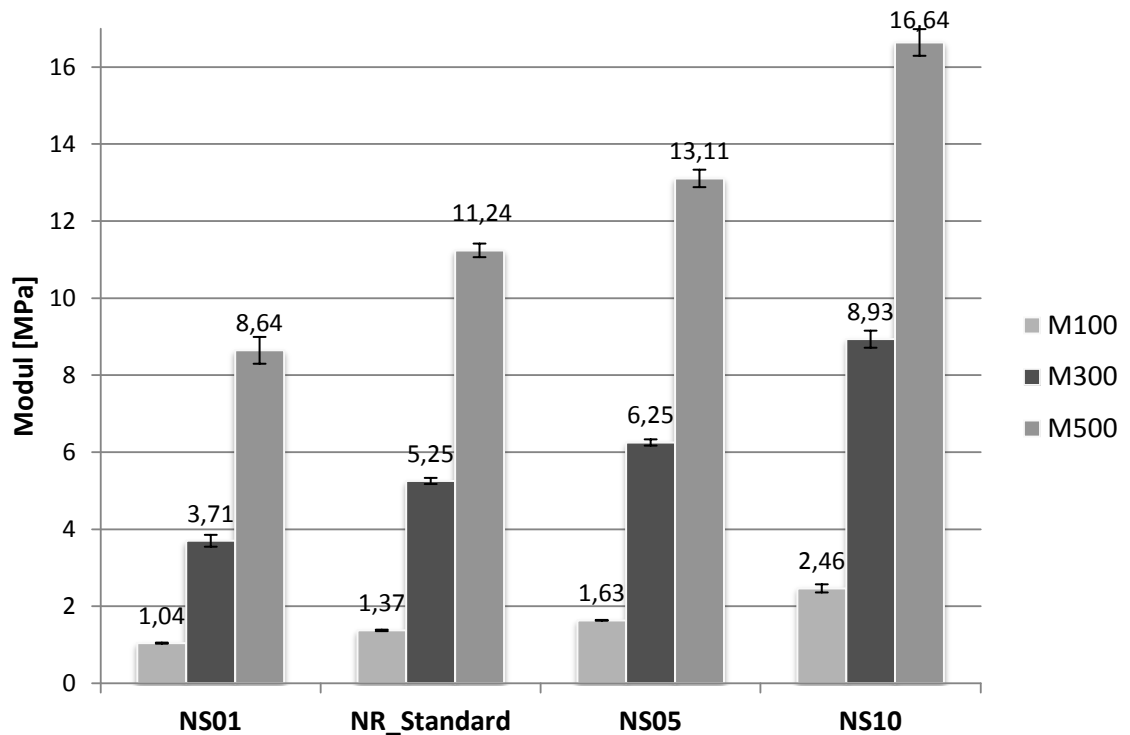
8.2.1 Přírodní kaučuk

8.2.1.1 Vliv variace obsahu síry



Obrázek 18: Vliv obsahu síry na pevnost v tahu a tažnost pro NR

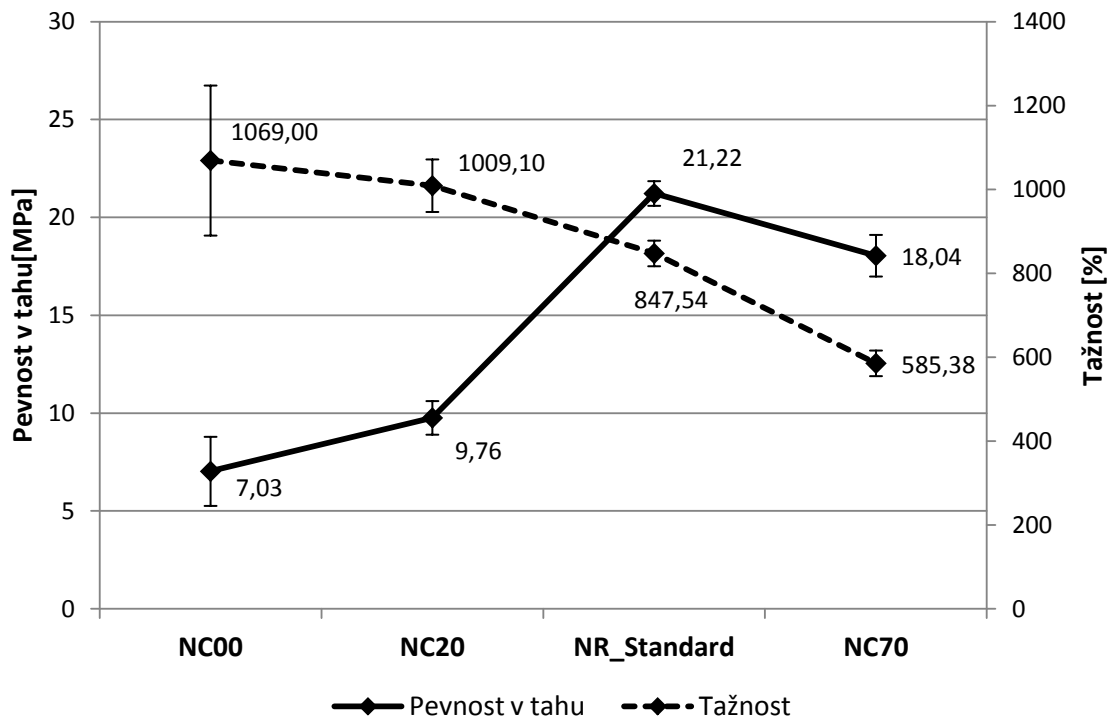
Z obrázku 18 lze vidět, že vlivem přídavku síry se zvyšovala pevnost v tahu až do koncentrace 5 disk. Tento růst pevnosti vulkanizátů lze přisoudit zvýšené koncentraci sirných můstků. Zatímco vliv síry na tažnost byl nepatrný. U směsi s 10 disk síry, byla koncentrace síry natolik vysoká, že docházelo ke ztrátě kompaktnosti struktury a materiál ztrácel svoji pevnost, což mělo také za následek snížení tažnosti u směsi s 10 disk síry.



Obrázek 19: Vliv obsahu síry na modul pro NR

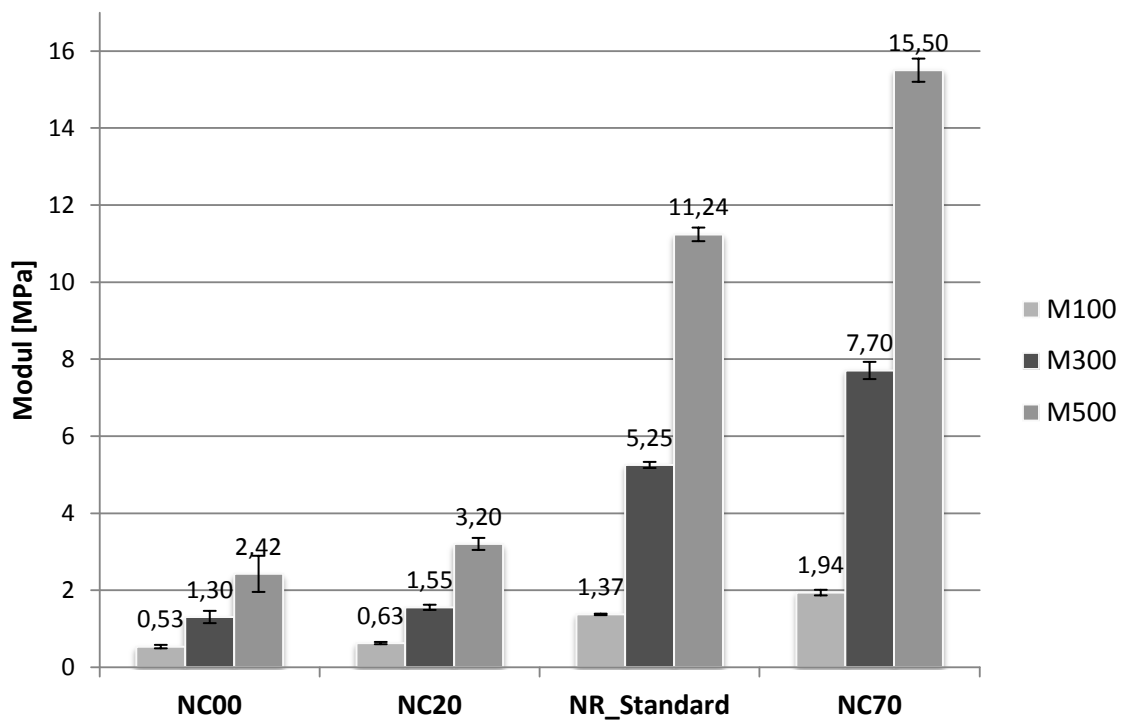
S vyšším obsahem síry klesala poddajnost vulkanizátů, což mělo za následek strmější růst závislosti napětí-deformace do hodnoty deformace 500 %. Výsledkem toho bylo zvýšení hodnot měřených modulů se zvyšujícím se obsahem síry.

8.2.1.2 Vliv variace obsahu sazí



Obrázek 20: Vliv obsahu sazí na pevnost v tahu a tažnost pro NR

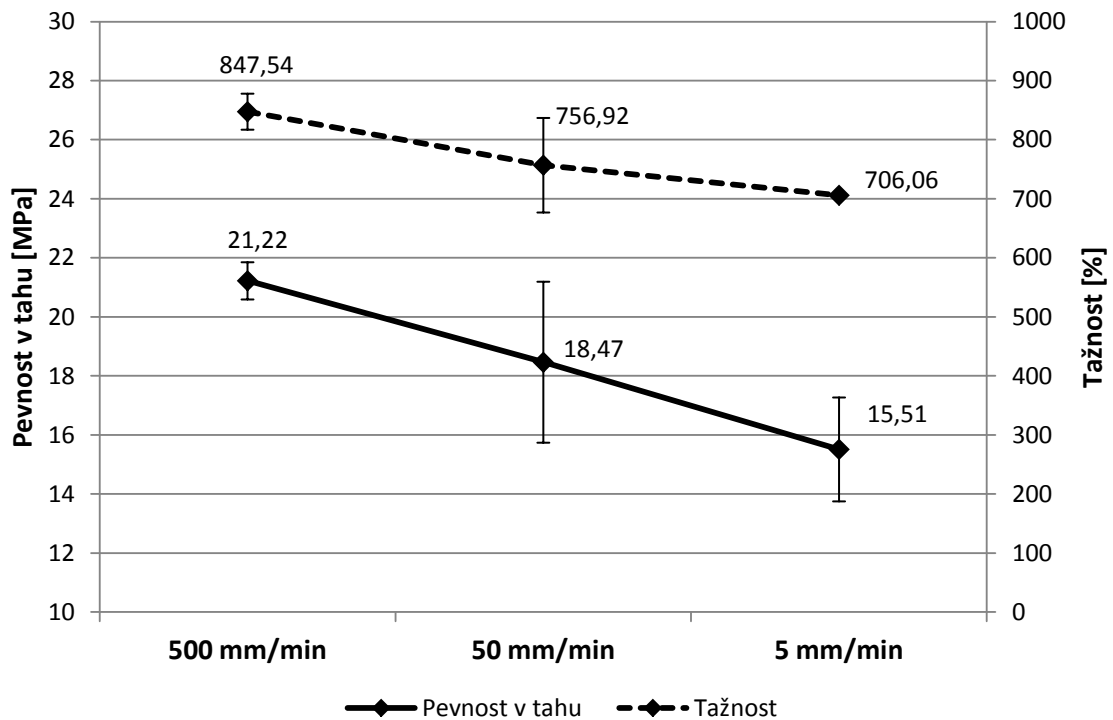
Pevnost v tahu rostla se zvyšujícím se obsahem sazí, což lze přisoudit jejich ztužujícímu efektu. Pro směs se 70 dsk sazí pevnost v tahu klesla nejspíše vlivem příliš vysokého plnění a následným zhoršením vlastností, například vznikem makroskopických aglomerátů. Koncentrace 20 dsk sazí zvýšila pevnost v tahu jen nepatrně oproti čistému NR. Z obrázku 20 je dále viditelný vliv sazí na tažnost, kde tažnost klesala s vyšším obsahem sazí.



Obrázek 21: Vliv obsahu sazí na modul pro NR

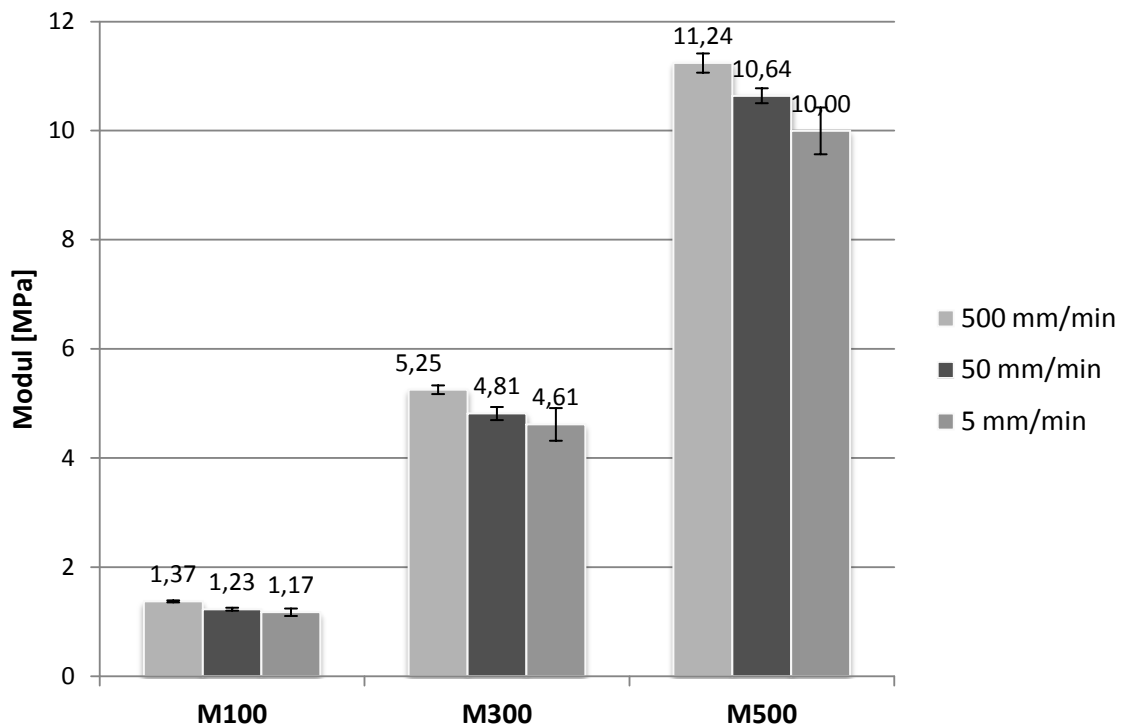
Ztužující efekt sazí měl vliv na hodnoty měřených modulů. V případě směsi s 20 dsk sazí bylo ztužení jen nepatrné, což mělo za následek jen mírné zvětšení modulů oproti čistému NR. U standardní směsi a směsi se 70 dsk rostly hodnoty modulů výrazněji v porovnání s čistým kaučukem.

8.2.1.3 Vliv rychlosti pro standardní směs



Obrázek 22: Vliv rychlosti na pevnost v tahu a tažnost pro standardní směs z NR

Z obrázku 22 je patrný vliv rychlosti deformace na pevnost v tahu. S klesající rychlostí deformace měl materiál dostatek času reagovat na působící napětí, což vedlo ke snížení meze pevnosti. Oproti očekávání byly naměřeny menší hodnoty tažnosti u nižších rychlostí deformace. Tento trend byl pozorován i u ostatních směsí z přírodního kaučuku. Vezmeme-li v úvahu rozptyl hodnot naznačený v obrázku 22 chybovými úsečkami, může být klesající trend prohlášen za bezvýznamný.

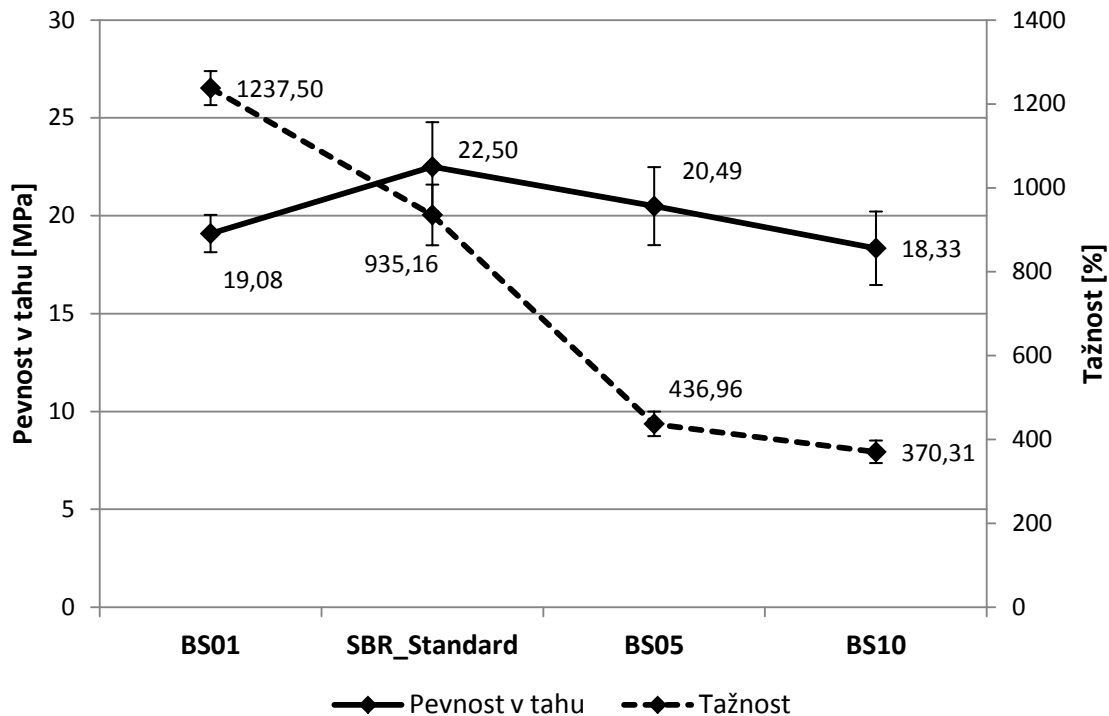


Obrázek 23: Vliv rychlosti na modul pro standardní směs z NR

Vlivem zvyšující se rychlosti deformace kladl materiál větší odpor vůči změně uspořádání řetězců a jeho pevnost se zvyšovala, což měla za následek nárůst hodnot měřených modulů.

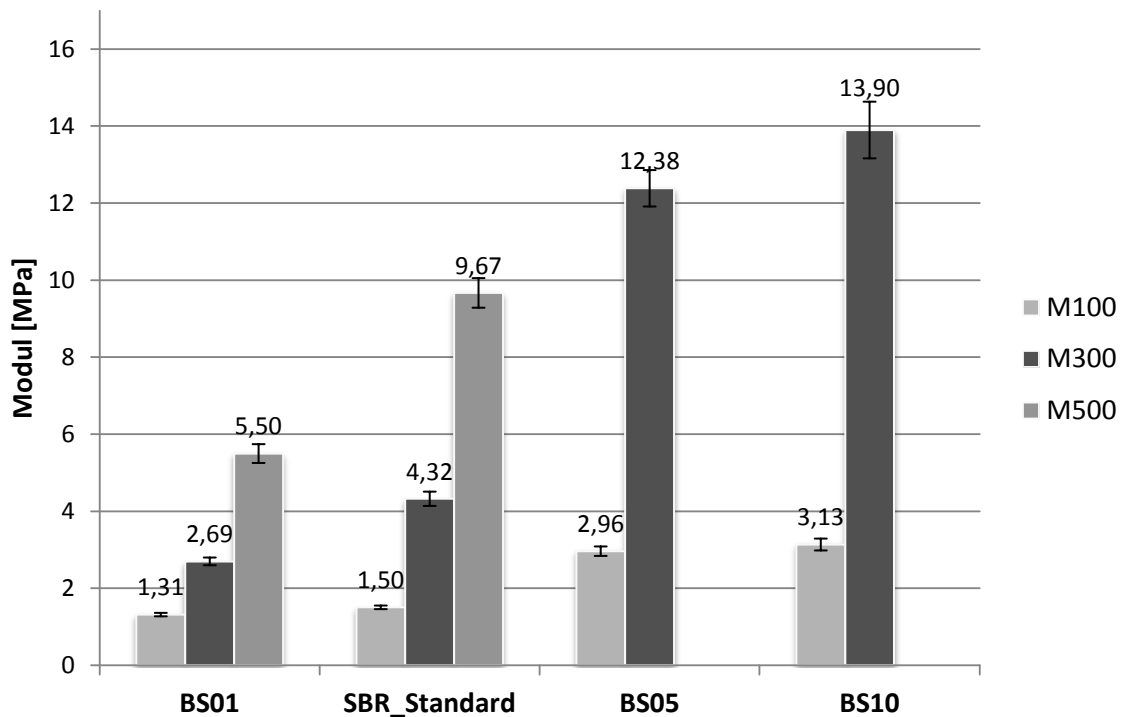
8.2.2 Styren butadienový kaučuk

8.2.2.1 Vliv variace obsahu síry



Obrázek 24: Vliv obsahu síry na pevnost v tahu a tažnost pro SBR

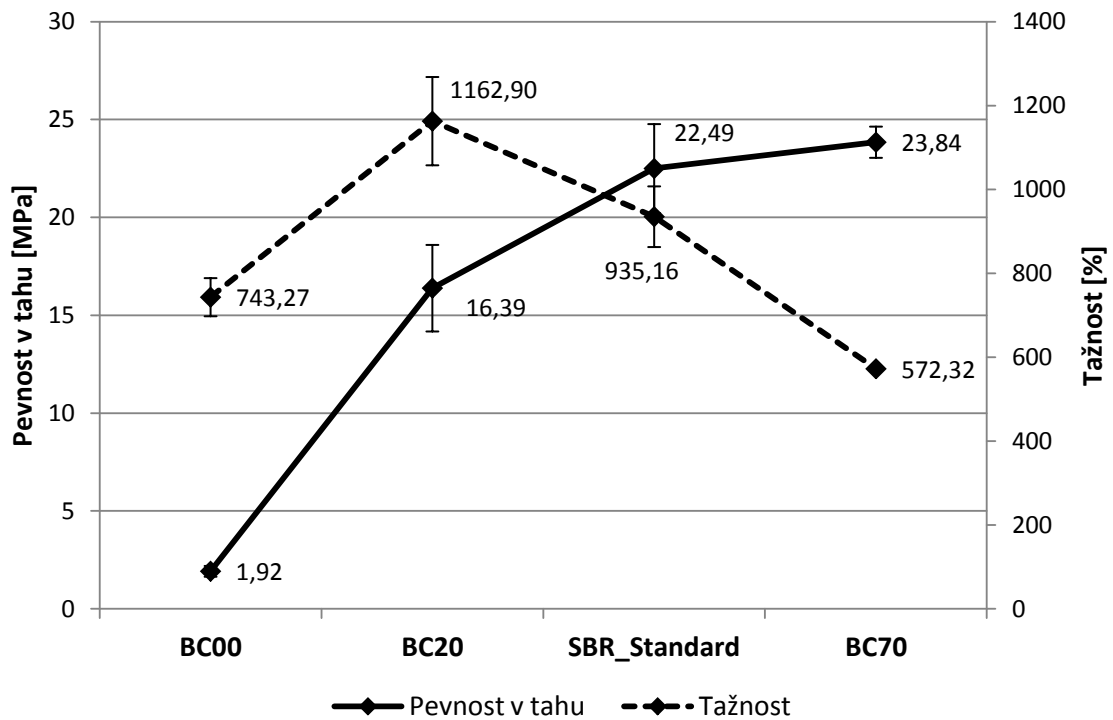
Mění se obsah síry ve směsích z SBR měl jen nepatrný vliv na pevnost v tahu vulkanizátu. Nejvyšší hodnoty pevnosti v tahu vykazovala standardní směs. U směsí s 5 a 10 dsk síry pevnost v tahu klesala, což lze přisoudit vzniku aglomerátů síry, které vedly ke zhoršení vlastností materiálu. Dále lze pozorovat, že vlivem zvýšené koncentrace sirných můstků ve vulkanizátu klesala tažnost všech vzorků. U směsí s 5 a 10 dsk síry byl pokles tažnosti razantnější.



Obrázek 25: Vliv obsahu síry na modul pro SBR

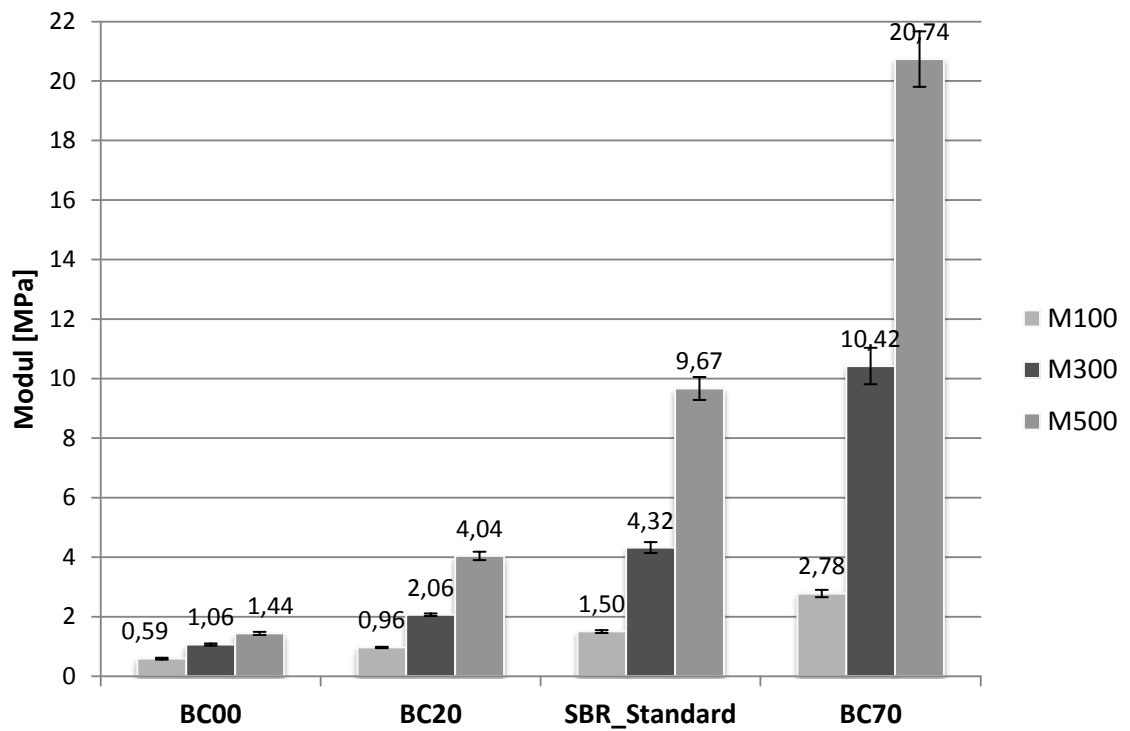
Testované vulkanizáty vykazovaly strmější nárůst napětí v závislosti na deformaci vlivem zvyšujícího se obsahu síry. Tento strmější nárůst byl dán vlivem snížené poddajnosti materiálu s vyšší hustotou mezimolekulárních vazeb. U směsí s 5 a 10 dsk došlo k přetržení vzorku dříve, než dosáhly tažnosti 500 %.

8.2.2.2 Vliv variace obsahu sazí



Obrázek 26: Vliv obsahu sazí na pevnost v tahu a tažnost pro SBR

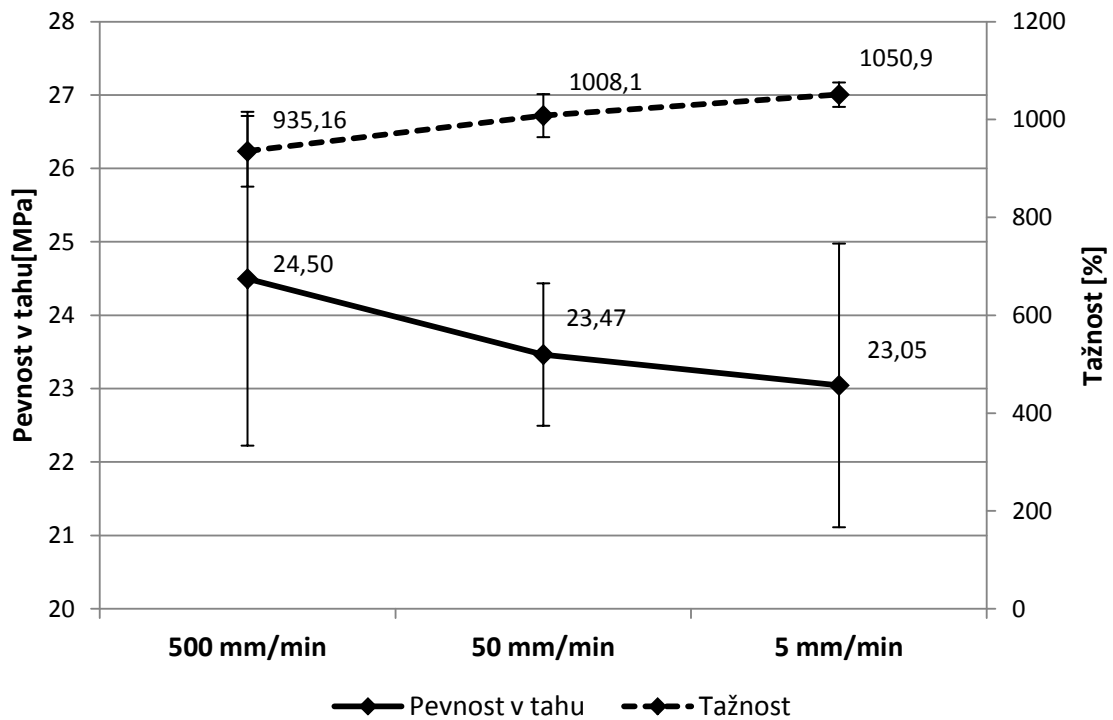
Z obrázku 26 je patrný ztužující vliv sazí. Směsi plněné sazemi vykazovaly razantní nárůst pevnosti v tahu v porovnání s čistým SBR. U plněných směsí dále rostla pevnost v tahu v závislosti na obsahu sazí. Nejvyšší hodnoty vykazovala směs se 70 dsk sazí. Naopak nejvyšší tažnost vykazovala směs s 20 dsk sazí. Nízká tažnost samotného kaučuku je dána absencí ztužujících částic plniva. Směs se 70 dsk vykazovala nízkou poddajností.



Obrázek 27: Vliv obsahu sazí na modul pro SBR

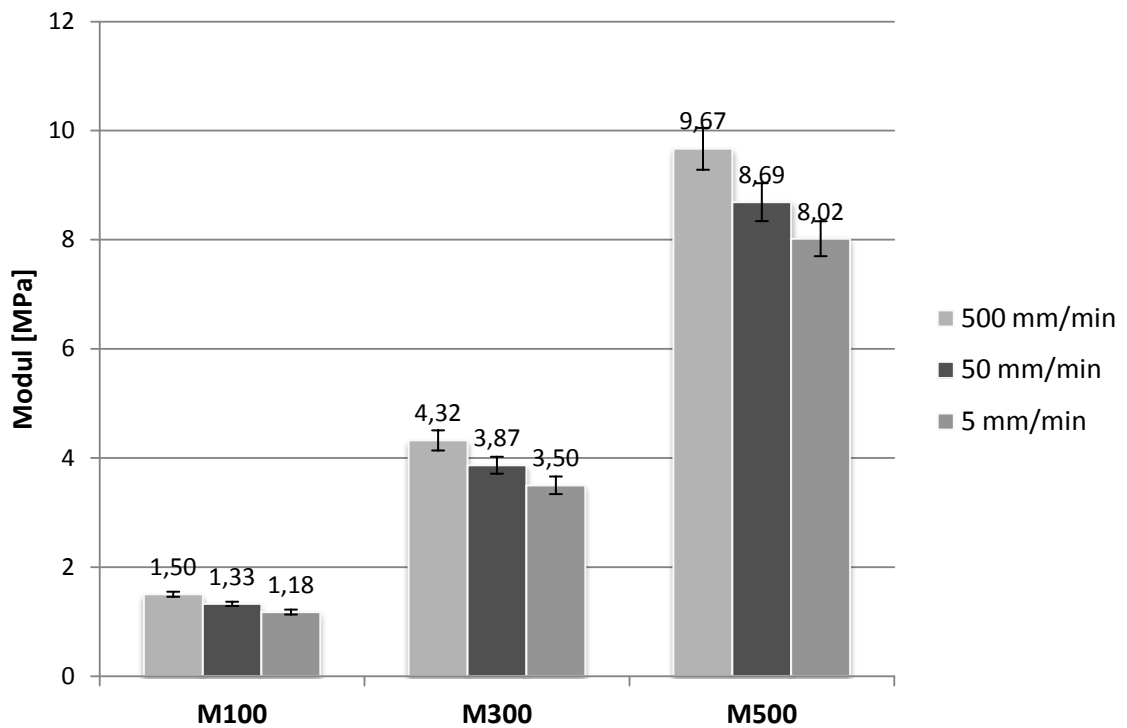
Z obrázku 27 je viditelný vliv obsahu sazí na modul vulkanizátů. Čím vyšší podíl sazí směs obsahovala, tím vyšší byl jejich ztužující účinek a modul více rostl. Nejnižší moduly vykazoval čistý SBR, naopak nejvyšší směs se 70 dsk sazí.

8.2.2.3 Vliv rychlosti pro standardní směs



Obrázek 28: Vliv rychlosti na pevnost v tahu a tažnost pro standardní směs z SBR

Stejně jako v případě standardní směsi z NR je na obrázku 28 viditelný vliv rychlosti deformace na hodnotách pevnosti v tahu a tažnosti standardní směsi z SBR. S klesající rychlostí deformace kladl materiál menší odpor vůči jeho přetvoření, což vedlo k nepatrnému snížení jeho pevnosti. Tažnost zde stoupala s klesající rychlostí, což potvrzuje chování polymerů.



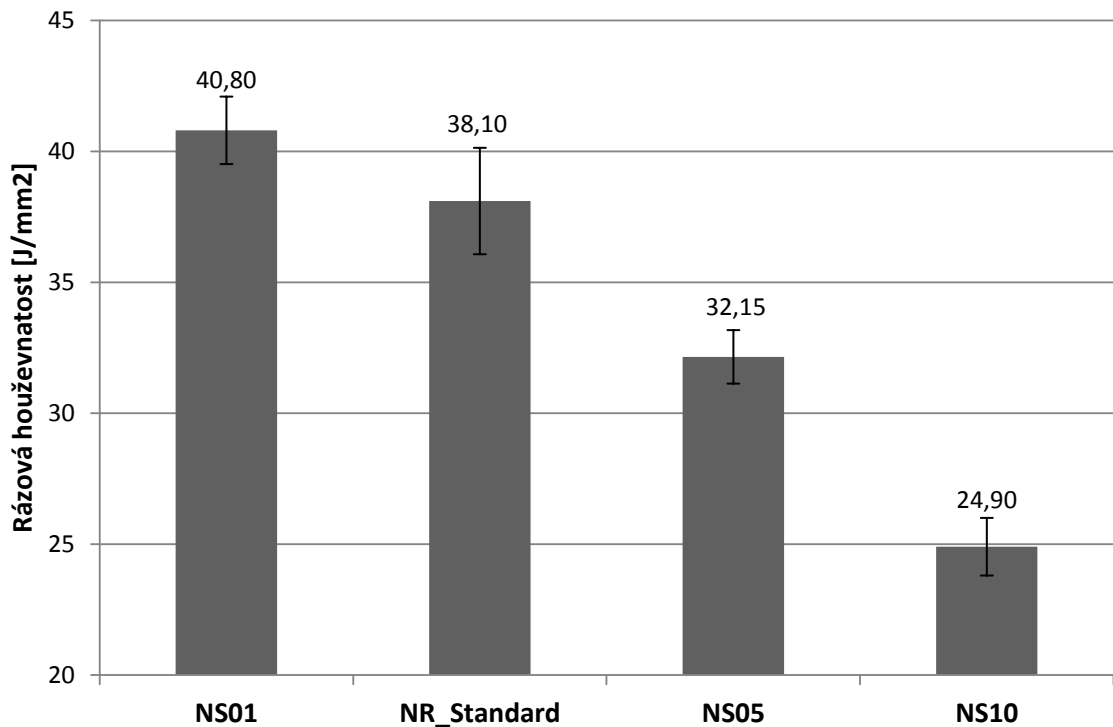
Obrázek 29: Vliv rychlosti na modul pro standardní směs z SBR

Vlivem snižující se rychlosti deformace se snižovaly také hodnoty měřených modulů standardní směsi. Tento fakt je závislý na pevnosti v tahu, která se také snižovala s klesající rychlostí.

8.3 Rázová zkouška tahem

8.3.1 Přírodní kaučuk

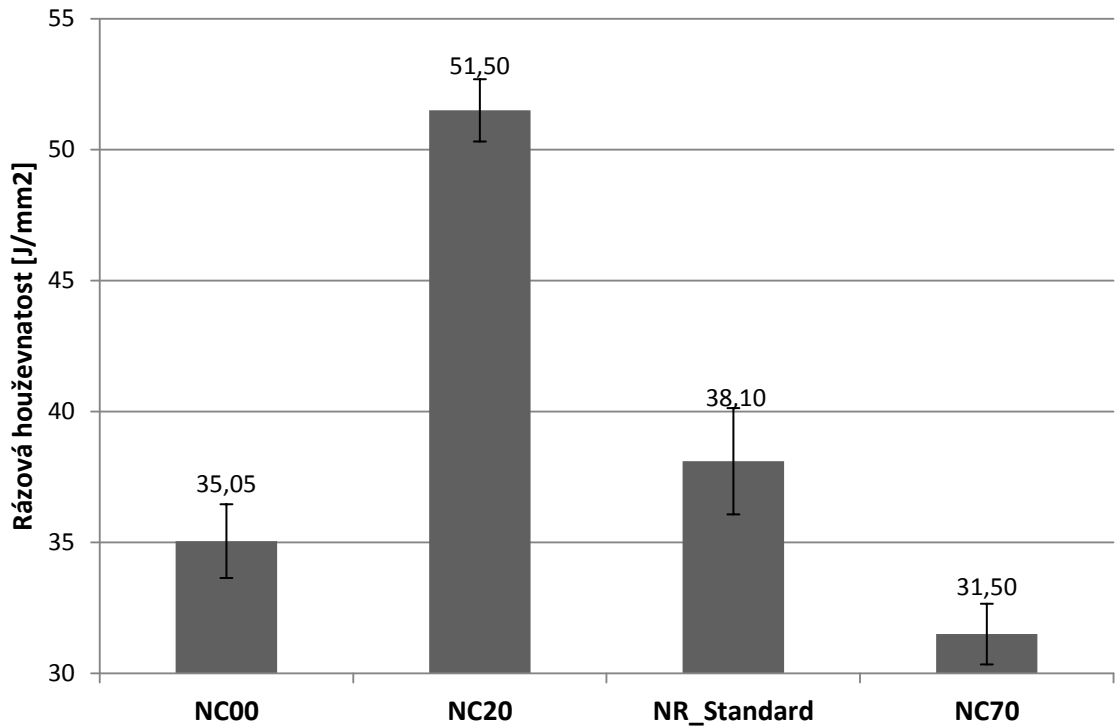
8.3.1.1 Vliv variace obsahu síry



Obrázek 30: Vliv obsahu síry na rázovou houževnatost pro NR

Hodnoty rázové houževnatosti klesaly s rostoucím obsahem síry. Lze tedy říci, že rázová houževnatost vulkanizátů klesala se zvyšujícím se modulem. K přetržení tělíska z materiálů více poddajného (nižší modul) byla za potřeby větší energie.

8.3.1.2 Vliv variace obsahu sazí

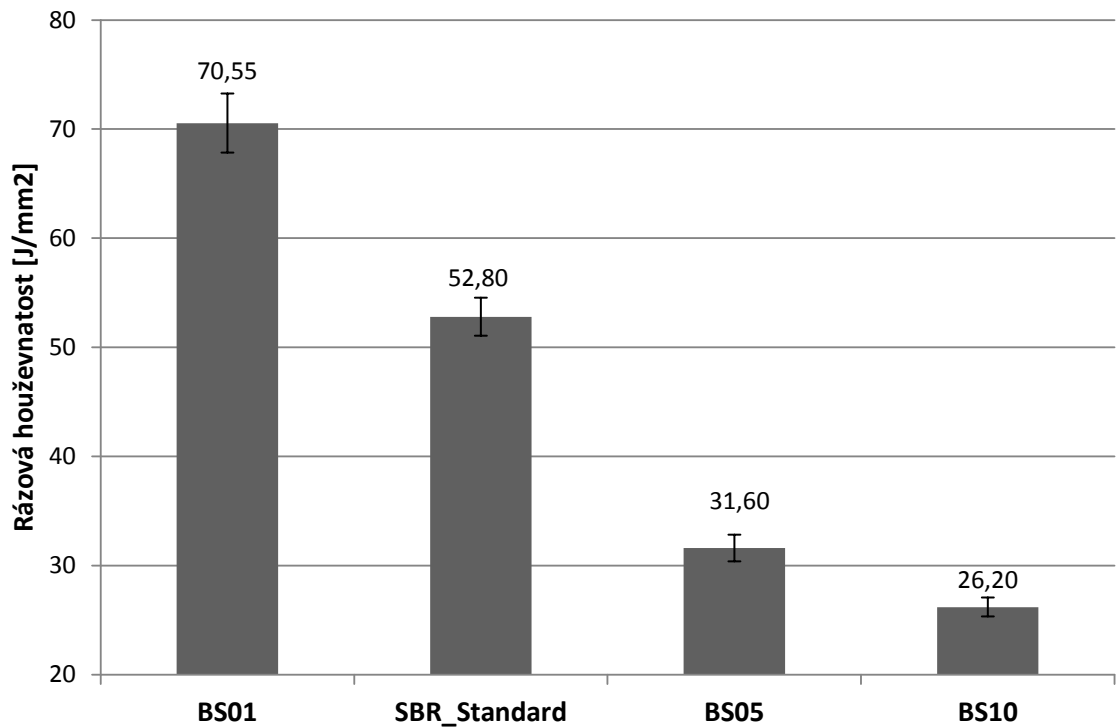


Obrázek 31: Vliv obsahu sazí na rázovou houževnatost pro NR

Obrázek 31 porovnává vliv obsahu sazí na rázovou houževnatost. Nejvyšší rázovou houževnatost vykazovala směs s 20 dsk sazí. Naopak nejnižší rázovou houževnatost vykazovala směs s nejvyšším obsahem sazí. Tato nemonotónní závislost souvisí se schopností za daných podmínek zpracování rozdispergovat saze v rámci polymerní matrice. Jak bude ukázáno dále, při vyšších stupních plnění byly na lomových plochách pozorovány aglomeráty sazí.

8.3.2 Styren butadienový kaučuk

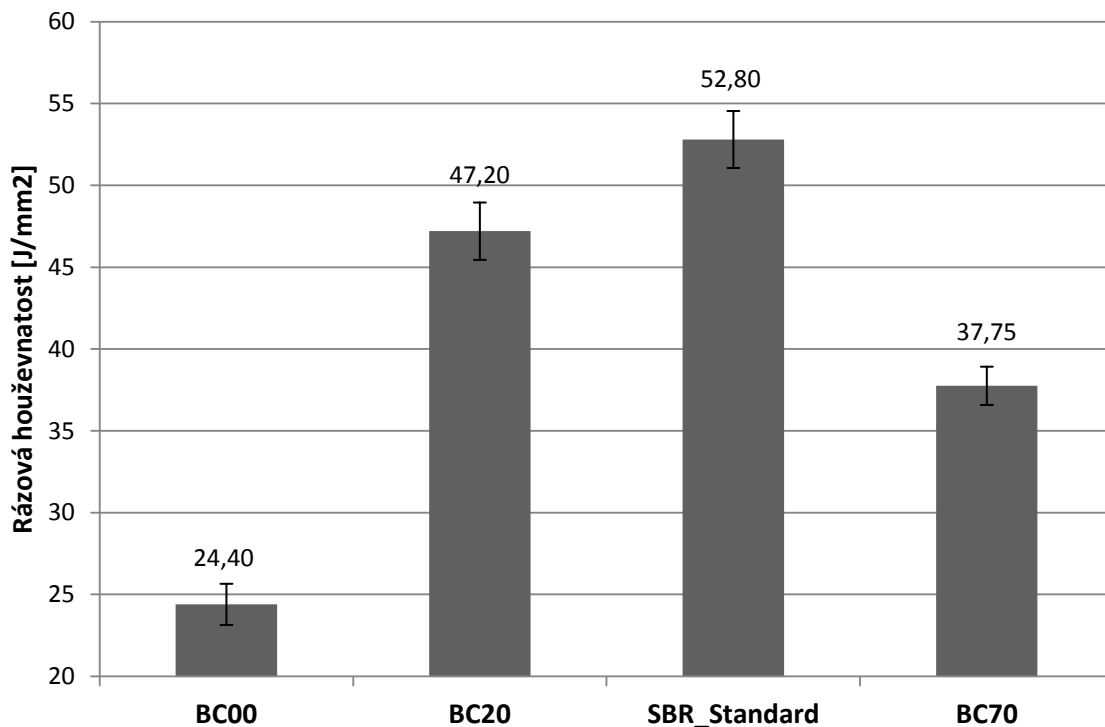
8.3.2.1 Vliv variace obsahu síry



Obrázek 32: Vliv obsahu síry na rázovou houževnatost pro SBR

Stejně jako u směsí z NR, klesala rázová houževnatost se snižující poddajností vulkanizátu. Na rozdíl od směsí z NR, byly jednotlivé rozdíly rázové houževnatosti na obsahu síry markantnější. K většímu rozdílu rázové houževnatosti docházelo zejména u směsí s 1, 2,5 a 5 dsk síry. U směsí s 5 a 10 dsk síry nebyl rozdíl v rázové houževnatosti tak dramatický.

8.3.2.2 Vliv variace obsahu sazí



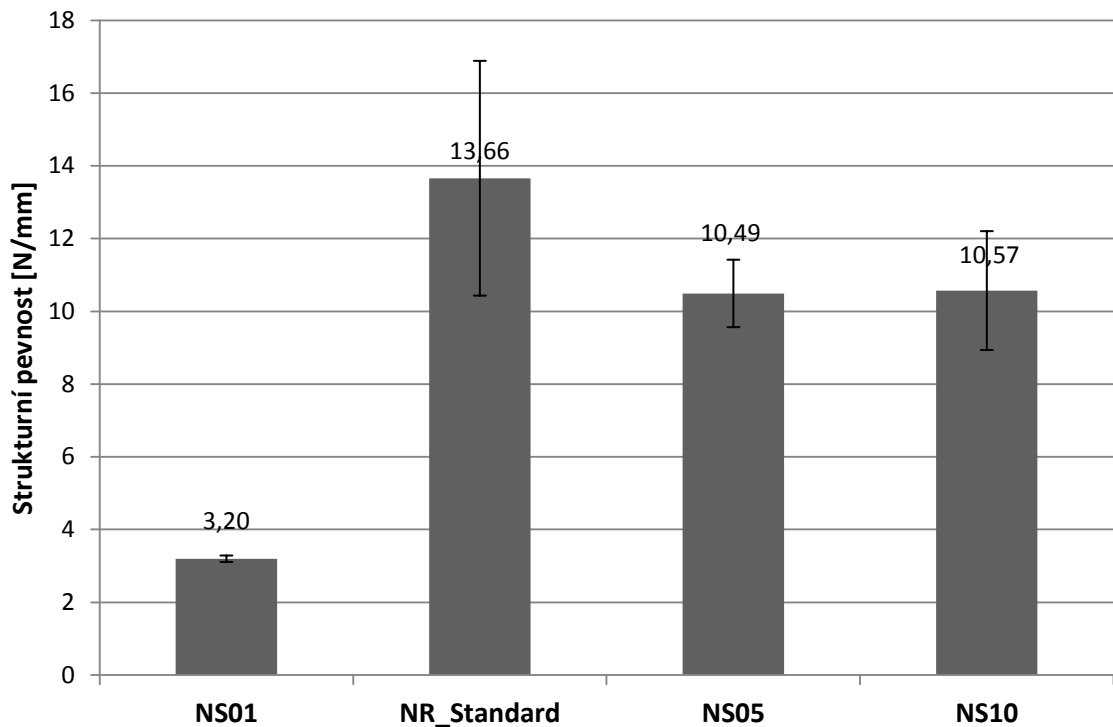
Obrázek 33: Vliv obsahu sazí na rázovou houževnatost pro SBR

Po srovnání hodnot rázové houževnatosti na obsahu sazí, vykazovala nejvyšší houževnatost standardní směs z SBR. Nejnižší rázovou houževnatost měl samotný SBR. Nízká rázová houževnatost SBR kaučuku lze přisoudit jeho špatným mechanickým vlastnostem. Se zvyšujícím se přídatkem sazí se tvořila síť agregátů plniva v kaučukové matici, která měla za následek vyšší hodnoty rázové houževnatosti. U směsi se 70 dsk byl stupeň plnění natolik vysoký, že směs ztrácela svoje vlastnosti vlivem výskytu makroskopických sazových aglomerátů.

8.4 Zkouška strukturní pevnosti

8.4.1 Přírodní kaučuk

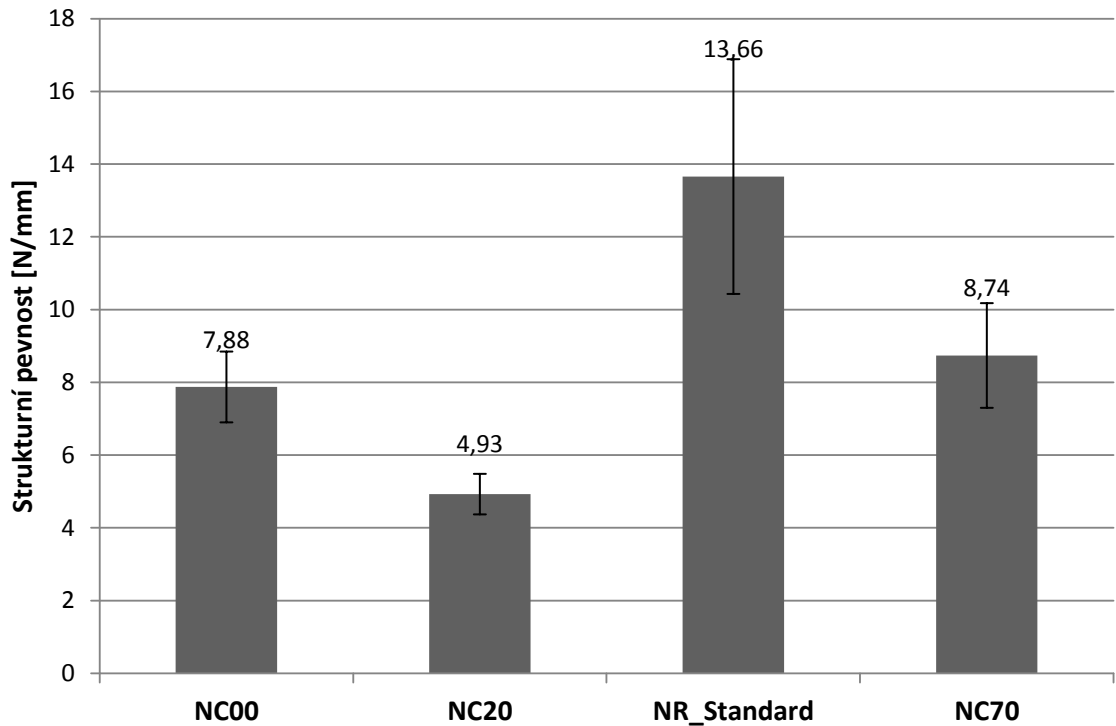
8.4.1.1 Vliv variace obsahu síry



Obrázek 34: Vliv obsahu síry na strukturní pevnost pro NR

Nejvyšší strukturní pevnost vykazovala standardní směs, naopak nejnižší směs s nejmenším obsahem síry. Lze tedy říci, že strukturní pevnost směsí z NR stoupala s hustotou nasíťování. Pro směs s vyšším nasíťováním bylo nutné vyvinout větší sílu k roztržení vzorku. U směsí s 5 a 10 dsk se projevil vysoký obsah síry zhoršenými vlastnostmi vulkanizátů.

8.4.1.2 Vliv variace obsahu sazí

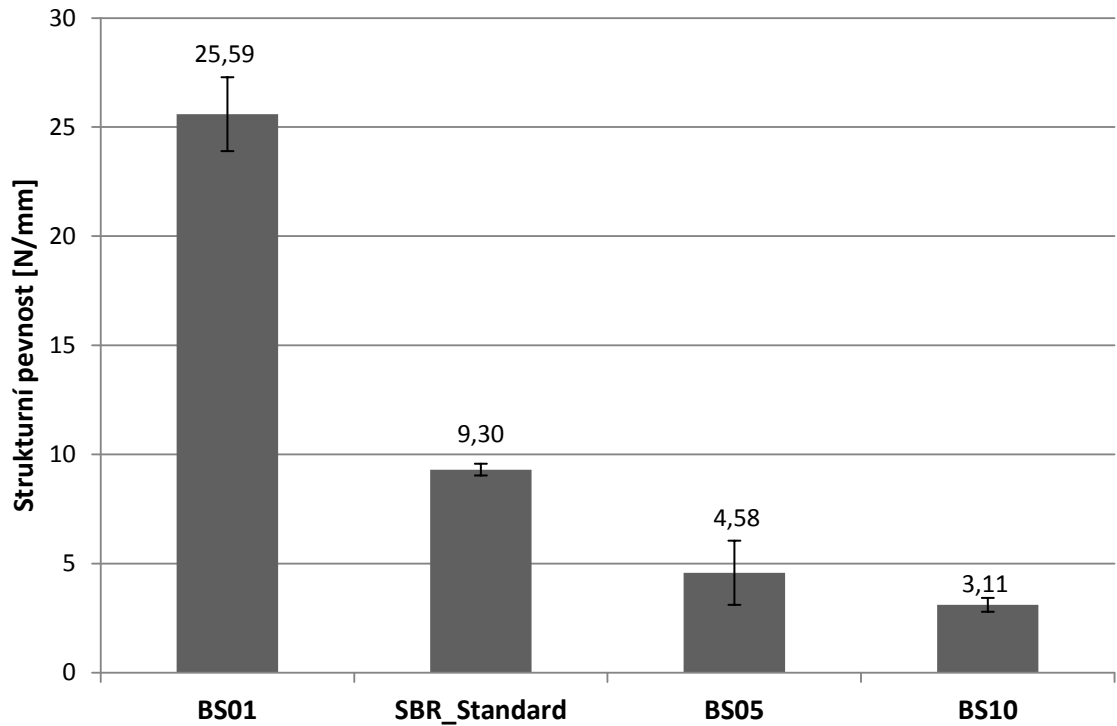


Obrázek 35: Vliv obsahu sazí na strukturální pevnost pro NR

Po srovnání strukturálních pevností v závislosti na obsahu sazí vykazovala nejvyšší strukturální pevnost opět standardní směs. Naopak nejnižší strukturální pevnost vykazovala směs s 20 dsk sazí. Tento pokles strukturální pevnosti u směsi s 20 dsk mohl být způsoben nedostatečným utvoření sítě sazí v matrici, což by mělo za následek pokles vlastností. Pokles strukturální pevnosti u směsi se 70 dsk by mohl být zapříčiněn přílišným plnění, kdy bylo v materiálu velké množství aglomerátů, které snižovaly jeho mechanické vlastnosti.

8.4.2 Styren butadienový kaučuk

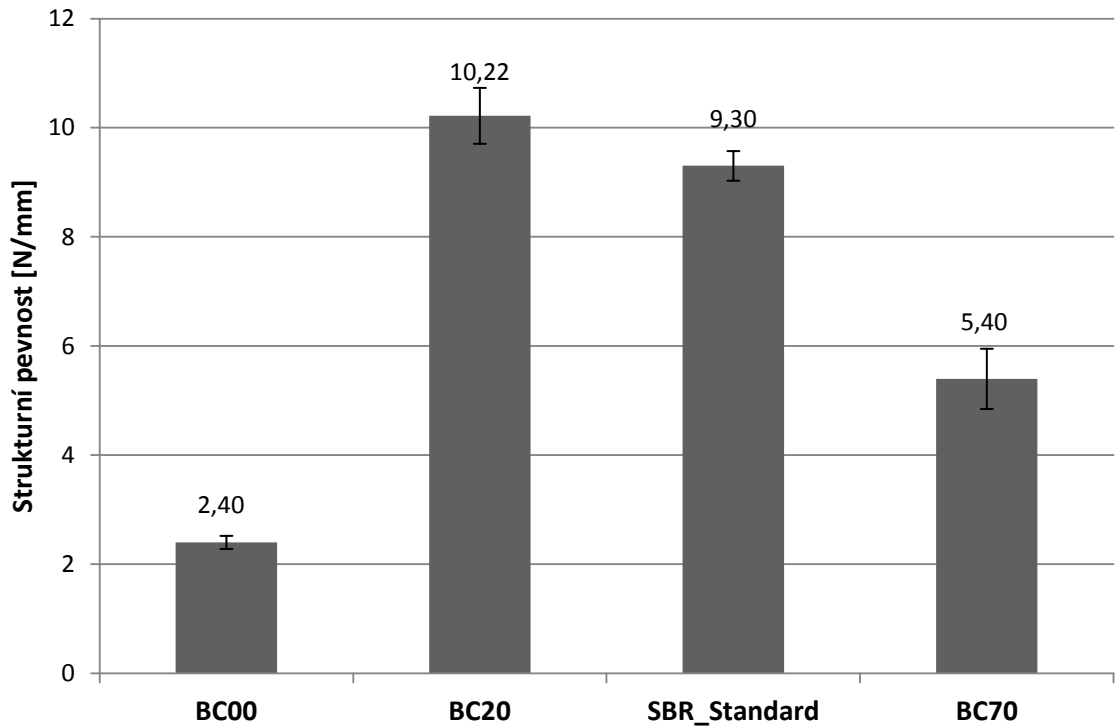
8.4.2.1 Vliv variace obsahu síry



Obrázek 36: Vliv obsahu síry na strukturální pevnost pro SBR

Z obrázku 36 lze vidět trend závislosti strukturální pevnosti směsí z SBR na obsahu síry. Porovnáme-li tuto závislost s tažností (viz obrázek 24), lze vidět, že strukturální pevnost je úměrná poddajnosti směsi. Síla nutná k šíření trhliny je vyšší u poddajnějších materiálů.

8.4.2.2 Vliv variace obsahu sazí



Obrázek 37: Vliv obsahu sazí na strukturní pevnost pro SBR

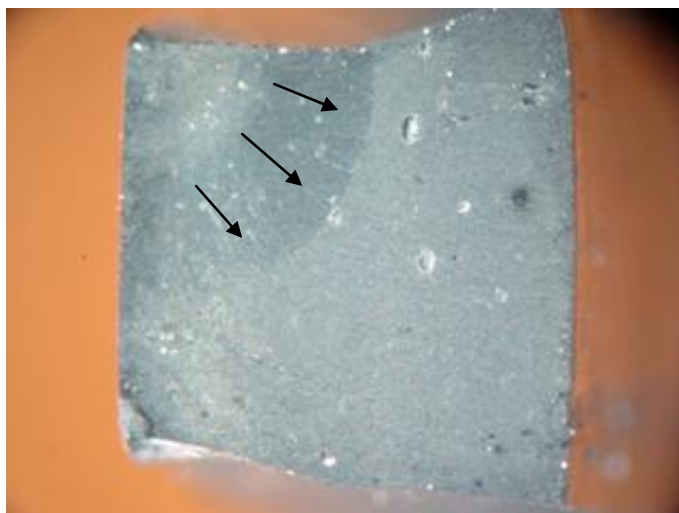
Stejný trend jako v případě směsí s variací obsahu síry vykazovaly i směsi s různým obsahem sazí. I zde platilo, že směs, která vykazovala nejvyšší tažnost (viz obrázek 26), měla zároveň nejvyšší strukturní pevnost. Čistý kaučuk měl nejnižší strukturní pevnost, což je dáno jeho špatnými mechanickými vlastnostmi. Dále strukturní pevnost standardní směsi a směsi se 70 dsk sazí klesala s tažností v porovnání se směsí s 20 dsk sazí.

8.5 Analýza lomových ploch

Popis lomových ploch byl proveden pomocí optického mikroskopu. Optická mikroskopie slouží k popisu lomových ploch pouze v prvním přiblížení a nelze pomocí této metody popsat všechny přítomné jevy. V této diplomové práci byly popsány pouze vybrané a jednoznačně viditelné fenomény.

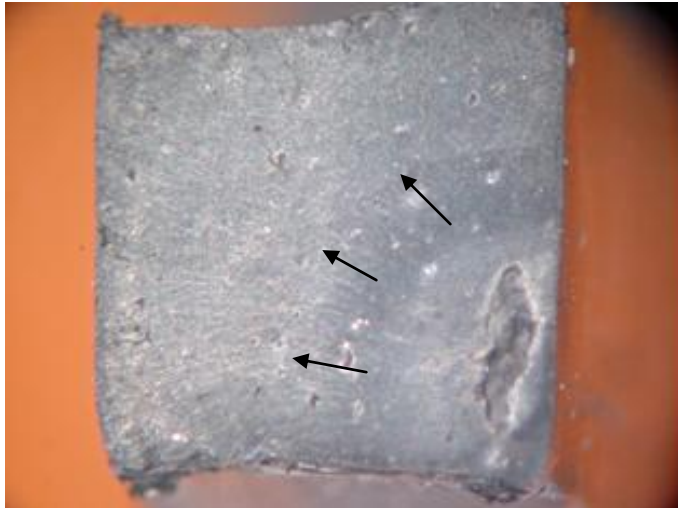
8.5.1 Vnik trhliny a její šíření u tělesa bez iniciované trhliny

Trhlina vzniká v místě nejvyšší koncentrace napětí a odtud se dále šíří napříč celým průřezem tělesa až do jeho lomu. Místo, kde se koncentruje napětí, bývá tvořeno ostrými úhly, různými defekty či změnou průřezu tělesa. Na obrázku 38 je vidět místo s nejvyšší koncentrací napětí, kde vznikla trhlina, která se dále šířila ve směru značeném šipkami.



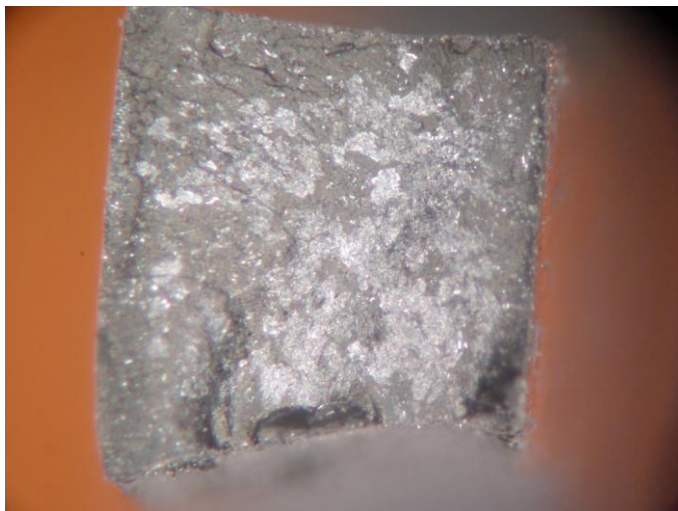
Obrázek 38: Šíření trhliny

Nejsou-li ve směsi homogenně dispergovány některé z přísad, vznikají v materiálu makroskopické aglomeráty, které slouží jako koncentrátoři napětí. Na obrázku 39 lze vidět aglomerát sazí, v jehož místě vzniká trhlina, která se dále šíří až do lomu tělesa. Tato skutečnost koresponduje s provedenými FEM výpočty uvedenými v teoretické části.



Obrázek 39: Šíření trhliny pro vzorek s aglomerátem

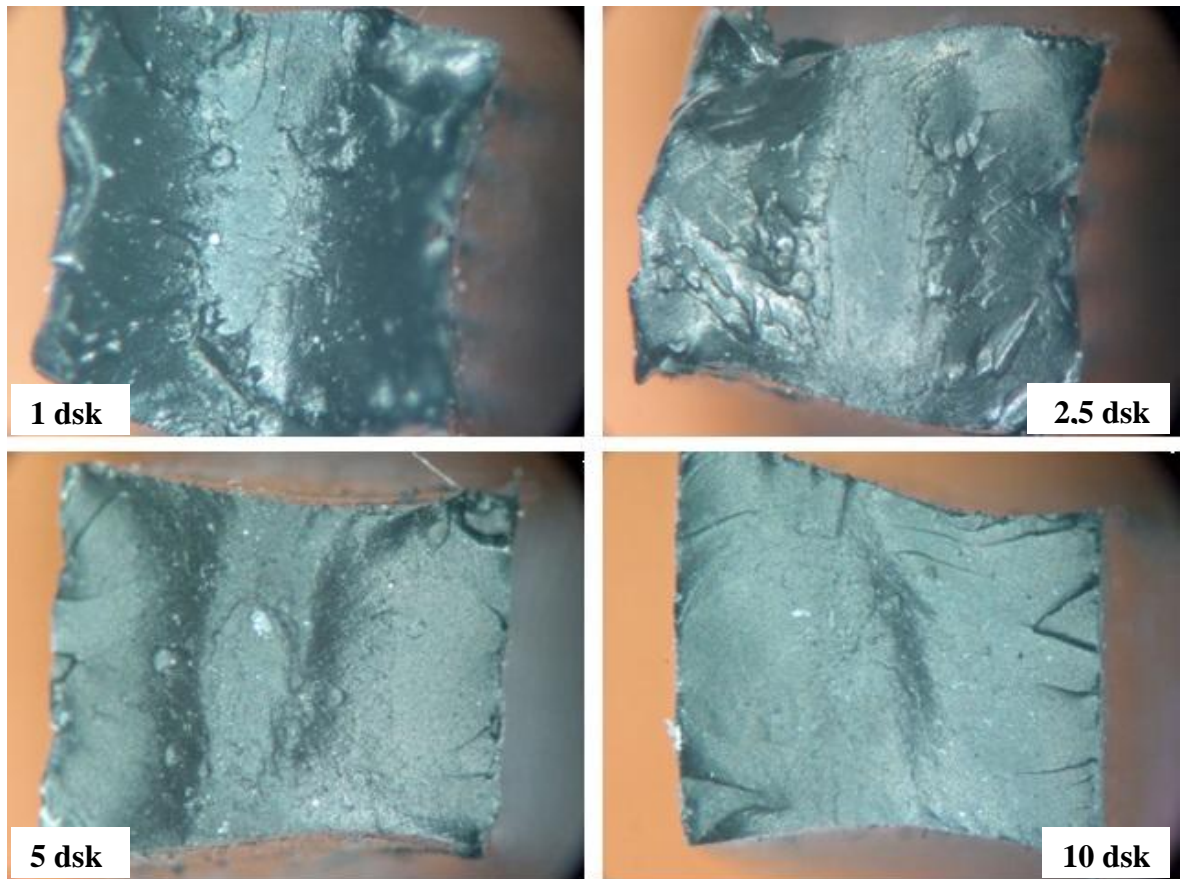
Na obrázku 40 je vidět lomová plocha směsi z NR s 10 dsk síry vniklá při statickém zatížení. V tomto případě byl obsah síry natolik vysoký, že došlo k rozpadu struktury a vulkanizát v průběhu namáhání ztrácel kompaktnost, trhlina se tedy šířila nejen v místě konečné lomové plochy, ale i v jejím okolí.



Obrázek 40: Rozpad struktury pro NS10

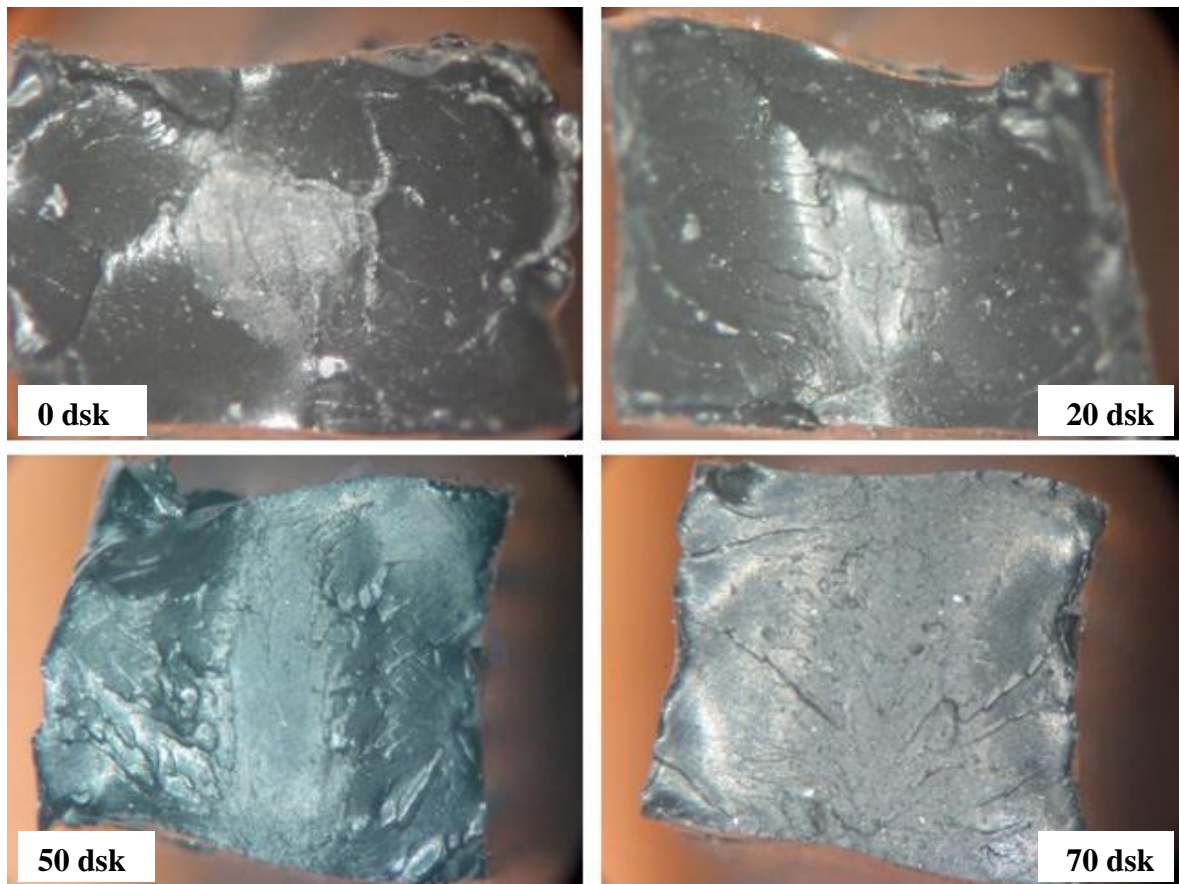
8.5.2 Vliv složení na povrch lomové plochy při dynamickém zatížení

8.5.2.1 Vliv variace obsahu síry



Obrázek 41: Vliv obsahu síry na lomovou plochu pro NR

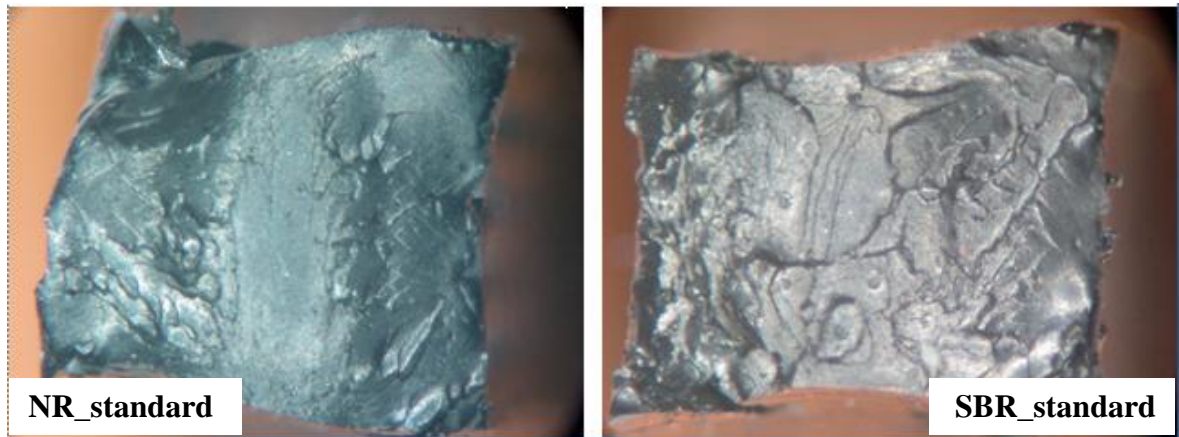
Obrázek 41 ukazuje vliv obsahu síry na lomovou plochu směsí z NR při dynamické zkoušce. Pomocí optického mikroskopu byla vidět změna povrchu lomových ploch v závislosti na zvyšujícím se obsahu síry. S vyšším obsahem síry se zvyšoval modul, což vedlo ke snížení poddajnosti materiálu. To se projevilo hladším povrchem lomové plochy. U směsí s nižším modulem docházelo k zúžení vzorku v oblasti lomu, což se projevilo zaoblením lomové plochy.

8.5.2.2 *Vliv variace obsahu sazí*

Obrázek 42: Vliv obsahu sazí na lomovou plochu pro NR

Stejný trend jako pro směsi s variací obsahu síry nastal i u směsí s různým obsahem sazí. Zde byla vidět změna povrchu lomové plochy v závislosti na obsahu sazí. Se zvyšujícím se obsahem sazí byla lomová plocha více kompaktní a hladší.

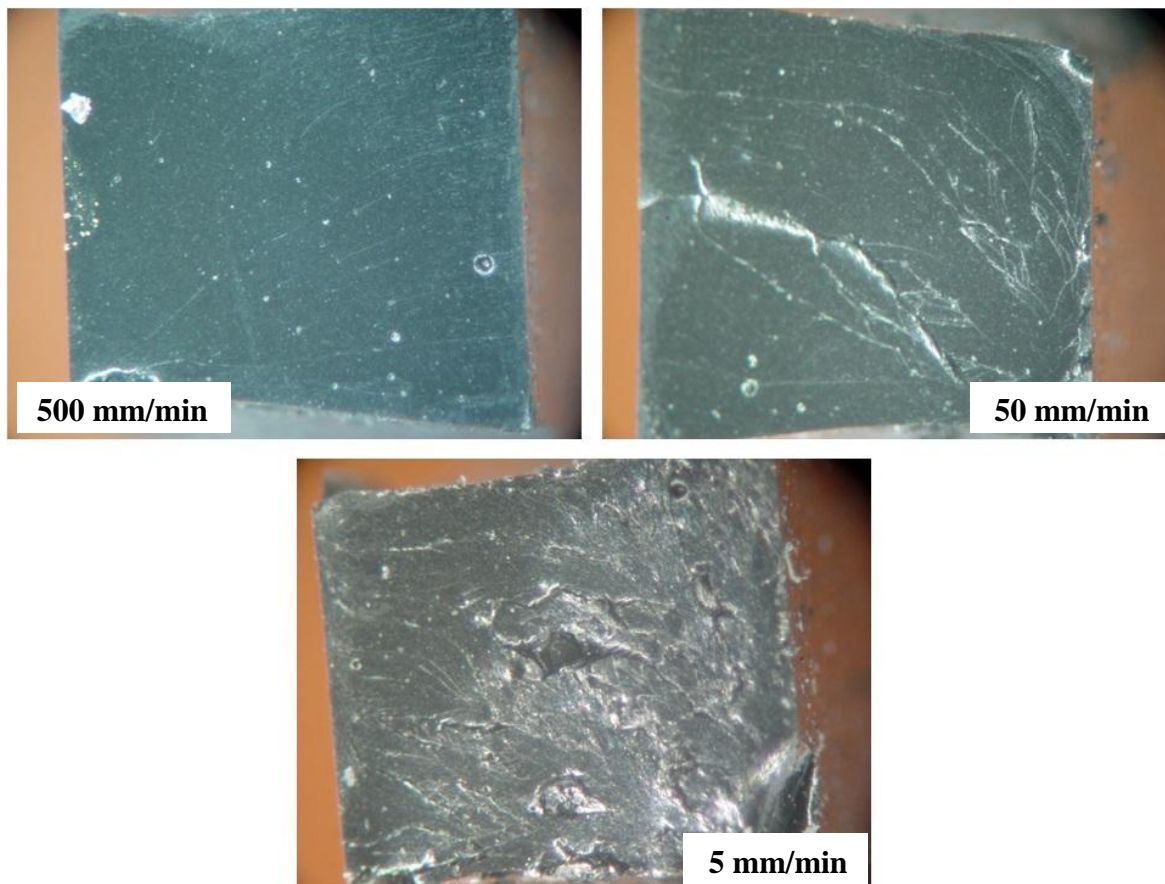
Z makroskopického hlediska se u vulkanizátů z SBR se vyskytují shodné znaky, jako byly popsány v případě vulkanizátů z NR. Následující obrázek porovnává lomové plochy standardních směsí z obou kaučuků.



Obrázek 43: Porovnání lomových ploch standardních směsí

Z povrchu lomových ploch lze říci, že směsi z přírodního kaučuku vykazovaly vyšší pevnost, která zaručuje lepší soudržnost aglomerátů a celé matrice. Šířila-li se tedy trhlinka ve vzorku z NR vznikla hladší povrchová vrstva než u vzorků z SBR.

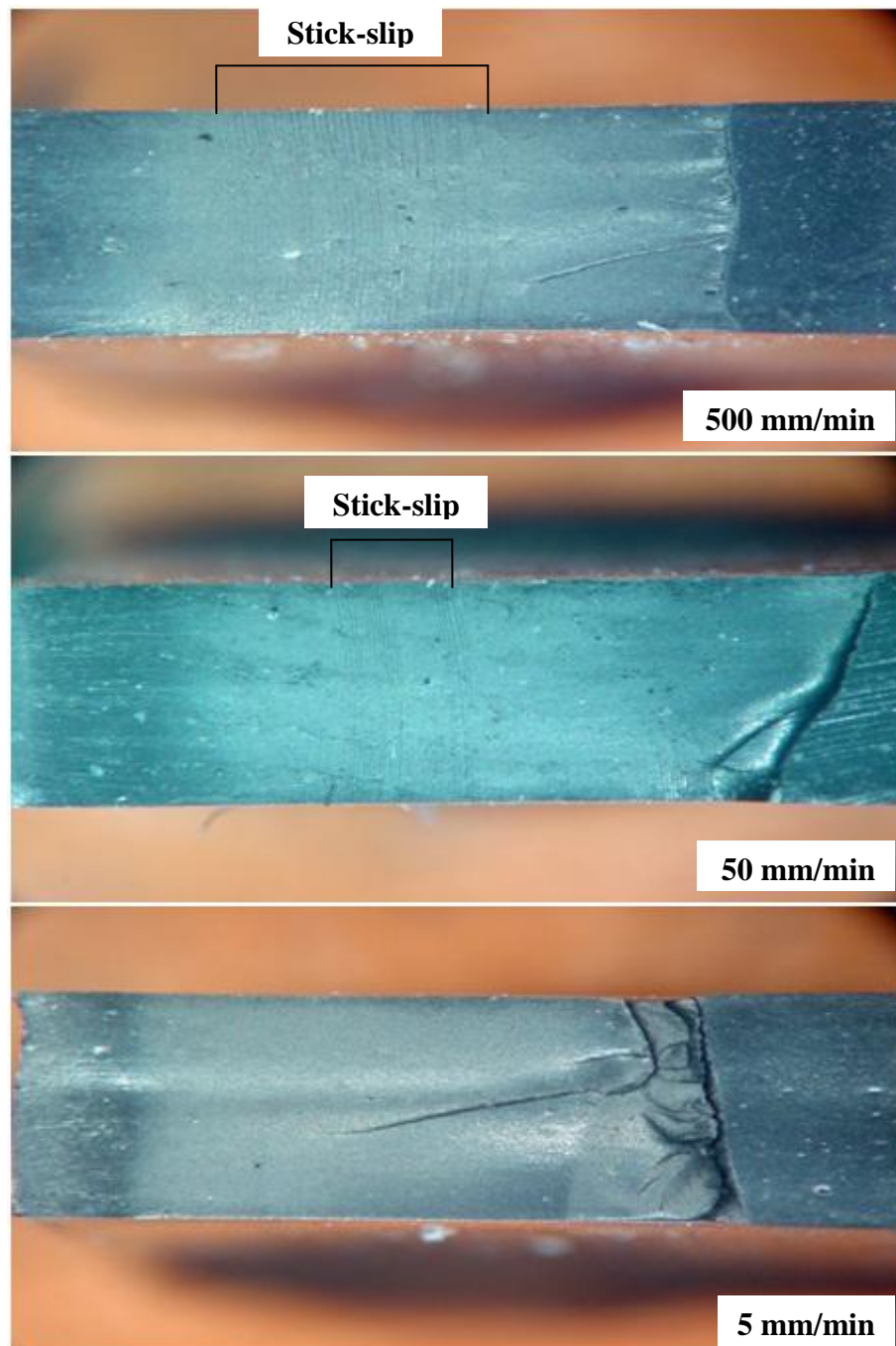
8.5.3 Čistý styren butadienový kaučuk při statickém namáhání



Obrázek 44: Vliv rychlosti na lomovou plochu pro BC00

Z obrázku 44 je patrný vliv rychlosti na vzhled lomové plochy čistého SBR kaučuku. Při rychlosti 500 mm/min se lom jevil jako křehký, což bylo způsobeno potlačením plastické deformace vysokou rychlostí trhání. Při rychlosti 50 mm/min měl materiál už dostatek času k přetvoření a v malé míře se projevila i plastická deformace. Povrch se jevil mírně zvrásněný. Nejvyšších projevů plastické deformace bylo dosaženo při rychlosti 5 mm/min. V tomto případě se jevil lom jako nejvíce houževnatý a povrch lomové plochy byl nejvíce zvrásněn.

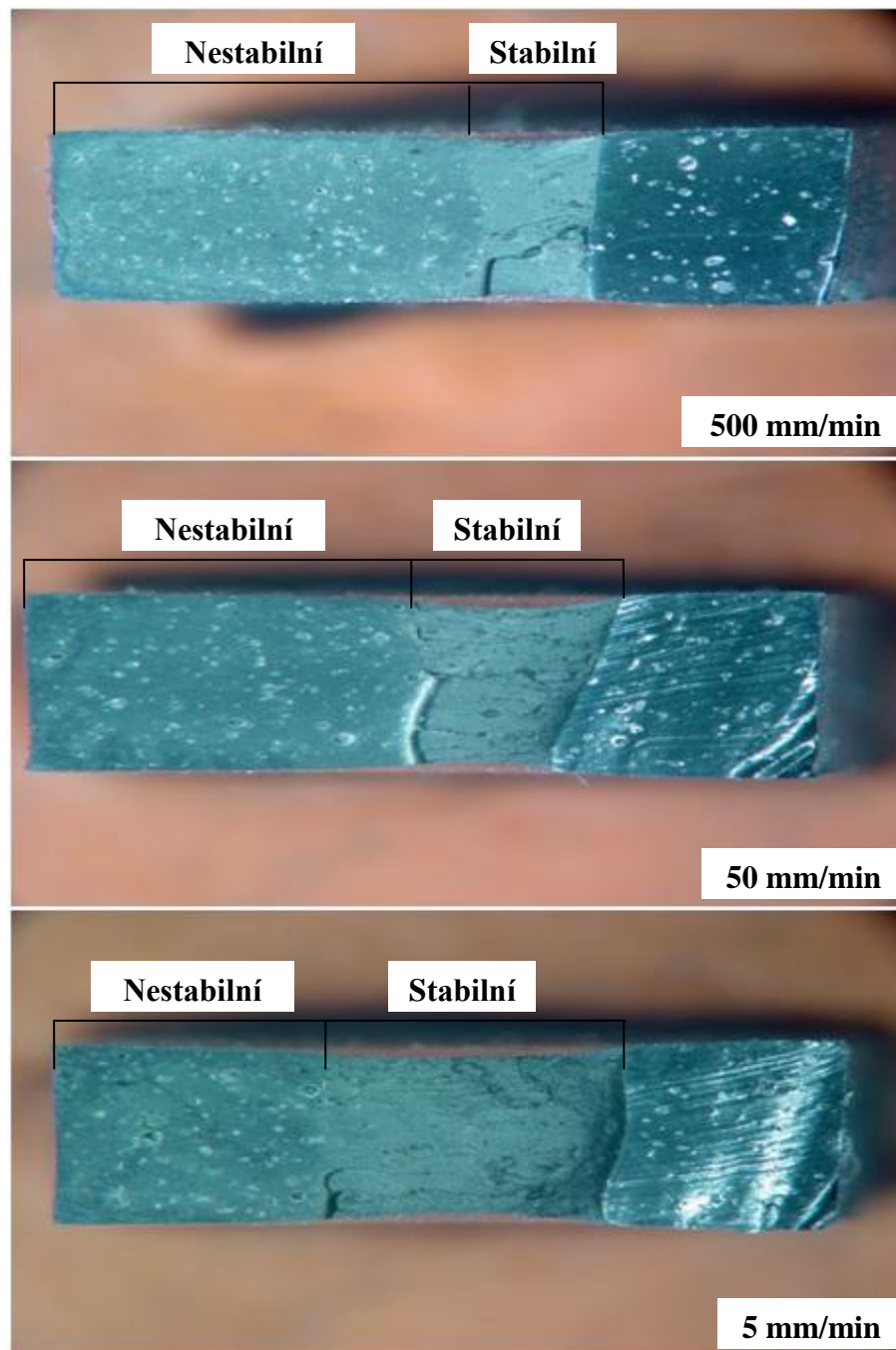
8.5.4 Vliv rychlosti na růst trhliny u vzorku s iniciovanou trhlinou



Obrázek 45: Stick-slip efekt pro NC20

U směsi z NR s obsahem sazí do 20 dsk byl viditelný stick-slip efekt. Tento efekt představuje zadrhávání během růstu trhliny. To znamená, že se trhlina rozšíří o diferenciální přírůstek a poté se růst zastaví do doby, než se nahromadí dostatek energie nutný k dalšímu růstu trhliny. Zejména u směsi s 20 dsk byl stick-slip efekt viditelný pro rychlosti 50 a 500 mm/min. Jak je vidět z obrázku 45, tak se oblast stick-slip efektu zmenšovala

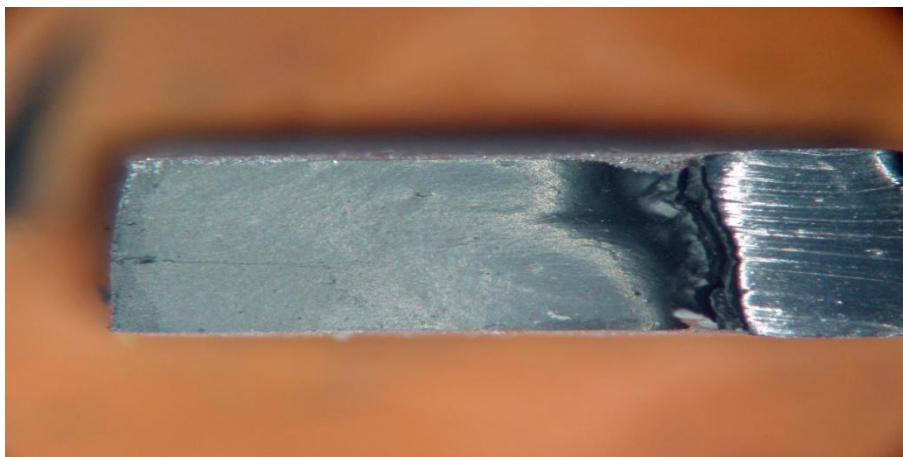
s rychlostí trhání. Zároveň lze vidět, že se diferenciální přírůstek zmenšoval s rychlostí trhání. Při nejnižší rychlosti 5 mm/min už nebyl stick-slip efekt viditelný.



Obrázek 46: Závislost stabilní a nestabilní oblasti na rychlosti pro BS01

Na obrázku 46 lze vidět, že rychlost trhání má vliv na velikost oblasti stabilního a nestabilního šíření trhliny. Oblast nestabilního šíření se vyznačuje nižší drsností povrchu.

Se zvyšující se rychlostí trhání je přísun energie natolik vysoký, že velikost dodané energie je vyšší než velikost energie nutné pro stabilní šíření trhliny. Se zvyšující se rychlostí trhání se zvětšuje oblast nestabilního šíření na úkor oblasti stabilního šíření. Tento jev byl dobře pozorovatelný zejména pro více poddajné směsi.



Obrázek 47: Stáčení trhliny pro NS05

U přírodního kaučuku byl pozorován trend, kdy se iniciovaná trhlina zpočátku stácela ve směru působícího napětí. Tento trend lze přisoudit přirozenému odporu vůči šíření trhliny, kdy se řetězce orientují ve směru působící síly a pevnost materiálu je dána disociační energií vazby C-C ($346 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Materiál však odolává šíření trhliny jen do doby, kdyby je dosažena energie nutná k přerušení mezimolekulárních sil tvořených S-S vazbou jejíž disociační energie je nižší ($226 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) než u C-C vazby. Trhlina se tedy nejprve šíří paralelně s vektorem napětí a až poté kolmo na působící sílu.

ZÁVĚR

Hlavním cílem této diplomové práce byl popis vzájemných vztahů mezi stupněm plnění, vulkanizačním systémem, mechanickými vlastnostmi a strukturou lomových ploch u vulkanizátů z přírodního a styren butadienového kaučuku. S tímto účelem byly připraveny směsi na bázi NR a SBR kaučuku lišící se různým obsahem síry a sazí. U těchto směsí byly zhodnoceny mechanické vlastnosti, které byly doplněny popisem lomových ploch a jevů vyskytujících se při lomu.

V teoretické části byla vypracována literární rešerše obsahující popis gumárenských směsí a jejich přípravu. Dále byla popsána lomová mechanika vulkanizátů a byl vypracován přehled použitých metod hodnocení mechanických vlastností.

Gumárenské směsi a tak i z nich připravené vulkanizáty byly podrobeny řadě zkoušek a analýz, jejichž výsledky byly zpracovány a okomentovány v praktické části této diplomové práce. Jak u směsí z přírodního, tak i butadien styrenového kaučuku bylo pozorováno viskoelastické chování při namáhání tahem a vzájemný poměr mezi viskózní a elastickou odezvou korespondoval se stupněm plnění směsí sazemi resp. použitým vulkanizačním systémem. Podobně široký rozsah chování byl zjištěn u jednotlivých rychlostí namáhání, kdy materiál měnil své chování z poddajného na tuhé. Jako limitující faktor těchto monotónních závislostí se ukázal být výskyt makroskopických aglomerátů sazí resp. částic nezamíchané síry. Tyto heterogenní vměstky sloužily jako koncentrátoři napětí a takový materiál pak jevil vyšší ochotu k porušování.

Široká škála viskoelastického chování se taktéž promítla do vzhledu lomových ploch testovaných vzorků. Obecně lze říci, že převažující elastická složka při tahovém namáhání vede ke vzniku poměrně hladkých lomových ploch, zatímco materiál s ochotou plastického přetvoření vykazuje po přetržení zvrásněné lomové plochy. U zkušebních těles s definovaným vrubem byl pozorován jednak přechod mezi stabilním a nestabilním šířením trhliny, ale taktéž specifické chování gumárenských směsí s přerušovaným šířením trhliny (stick-slip efekt) a počátečním stáčením trhliny ve směru namáhání u přírodního kaučuku.

Závěrem lze říci, že provedené analýzy pomocí optické mikroskopie slouží pouze pro první přiblížení popisu lomových ploch a viditelných doprovodných lomových jevů. Abychom mohli lomové plochy popsat důkladněji je za potřebí dalších výzkumných prací s využitím kvantitativní analýzy, která by mohla být založená na měření drsnosti povrchu.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] DICK, J.S., ANNICELLI, R. *Rubber Technology: Compounding and Testing for Performance*. Cincinnati: Hanser Gardner Publications, 2001. ISBN 15-699-0278-X.
- [2] MALÁČ, J. *Gumárenská technologie I*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2005.
- [3] STOKLASA, K. *Makromolekulární chemie II – Polymerní materiály*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2000.
- [4] DUCHÁČEK, V. *Přírodní a syntetické kaučuky, termoplastické elastomery*. Zlín: Česká společnost průmyslové chemie - Gumárenská skupina Zlín, 2006. ISBN 80-02-01784-6.
- [5] DICK, J.S., ANNICELLI, R. *Basic Rubber Testing: Selecting Methods for a Rubber Test Program*. West Conshohocken: ASTM, 2003. ISBN 08-031-3358-8.
- [6] HEPBURN, C. *Rubber Compounding Ingredients: Need, Theory and Innovation II.: Processing, Bonding, Fire Retardants*. Shrewsbury: Rapra Technology Limited, 1997. ISSN 0889-3144
- [7] LOADMAN, M.J.R. *Analysis of Rubber and Rubber-like Polymers*. 4. vydání. Dordrecht: Kluwer Academic, 1998. ISBN 04-128-1970-8.
- [8] *Proces výroby sazí* [online] [cit. 2012-02-09]. Dostupné z: <<http://www.cabot.cz/cs/vyrobky/proces-vyroby-sazi>>
- [9] MORTON, M. *Rubber Technology*. 3. vydání. Londýn: Chapman, 1995. ISBN 978-041-2539-503.
- [10] FRANTA, I. a kolektiv. *Gumárenská technologie I. – Gumárenské suroviny*. 3. vydání, Praha: SNTL, 1979.
- [11] CIESIELSKI, A. *An Introduction to Rubber Technology*. Shrewsbury: Rapra Technology Limited, 1999. ISBN 18-595-7150-6.
- [12] FRANTA, I. a kolektiv. *Gumárenská technologie II. – Zpracování kaučukových směsí a vlastnosti pryže*. 2. Vydání. Praha: SNTL, 1969.
- [13] GROSSMAN, R.F. *The mixing of rubber*. 1. vydání. Londýn: Chapman, 1997. ISBN 04-128-0490-5.

- [14] BĚTÍK, M. *Modifikace kaolinu pro gumárenské směsi*. Zlín, 2008. Diplomová práce na Fakultě technologické Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně na Ústavu Inženýrství polymerů. Vedoucí diplomové práce Maláč J.
- [15] KUMAR, Ch.S.S.R., NIJASURE, A.M. *Vulcanization of Rubber – How to Alter Molecular Structure and Influence Physical Properties*. Resonance, 1997, vol. 2, s 55 – 59.
- [16] *Konstrukce, funkce a výroba pneumatiky* [online] [cit. 2012-03-01]. Dostupné z: <<http://www.pneu-asistent.cz/Konstrukce-funkce-a-vyroba-pneumatiky.html>>
- [17] FUSEK, M., HALAMA, R. *MKP a MHP*. Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava a Západočeská univerzita v Plzni, 2011.
- [18] OSCAR J. CENTENO G. *Finite Element Modeling of Rubber Bushing for Crash Simulation – Experimental Tests and Validation*. Lund, 2009. Disertační práce na Faculty of Engineering Lund University. Školitelé disertační práce Austrell P.E. a Wågström L.
- [19] KRAUSZ, A., KRAUSZ, K. *Fracture kinetics of crack growth*. Boston: Kluwer Academic Publishers, 1988. ISBN 90-247-3594-7.
- [20] BAUMAN, J.T. *Fatigue, Stress, and Strain of Rubber Components - A Guide for Design Engineers*. Mnichov: Hanser Publishers, 2008. elektronické ISBN 978-1-61344-292-0
- [21] VLK, M., FLORIAN, Z. *Mezní stavy a spolehlivost*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2007.
- [22] GDOUTOS, E.E., DANIEL, I.M., SCHUBEL, P.M. *Fracture Mechanics of Rubber*. Facta Universitatis, 2003, vol. 3, s 497 – 510.
- [23] MARS, W.V., FATEMI, A. *A Literature Survey on Fatigue Analysis Approaches for Rubber*. International Journal of Fatigue, 2002, vol. 24, s. 949 – 961.
- [24] JŮZA, A. *Křehkolomové vlastnosti stavebních ocelí*. Praha, 2009. Disertační práce na Stavební fakultě Českého vysokého učení technického v Praze na Katedře ocelových a dřevěných konstrukcí. Školitel disertační práce Rotter T.
- [25] DVOŘÁK, Z., JAVOŘÍK, J. *Elastomerní konstrukční materiály*. Zlín: Česká společnost průmyslové chemie - Gumárenská skupina Zlín, 2009. ISBN 978-80-02-02155-1.

- [26] ASTM D624. *Standard Test Method for Tear Strength of Conventional Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers*. West Conshohocken: ASTM, 2001. 9 s.
- [27] PAVLÍNEK, V. *Kontrolní a zkušební metody*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2011.
- [28] *Tensile Property Testing of Plastics* [online] [cit. 2012-03-29]. Dostupné z: <<http://www.matweb.com/reference/tensilestrength.aspx>>
- [29] *Tensile Impact - ISO 8256* [online] [cit. 2012-05-03]. Dostupné z: <http://www.ides.com/property_descriptions/ISO8256.asp>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

A	Plocha
a	Délka trhliny
a_{crit}	Kritická délka trhliny
ADS	Air Dried Sheets
ASTM	American Society for Testing and Materials
BC00	Směs ze styren butadienového kaučuku s 0 dsk sazí
BC20	Směs ze styren butadienového kaučuku s 20 dsk sazí
BC70	Směs ze styren butadienového kaučuku s 70 dsk sazí
BS01	Směs ze styren butadienového kaučuku s 1 dsk síry
BS05	Směs ze styren butadienového kaučuku s 5 dsk síry
BS10	Směs ze styren butadienového kaučuku s 10 dsk síry
$CaCO_3$	Uhličitán vápenatý
d	Průměr špice trhliny
ds	Element na křivce Γ
dsk	díly na sto dílů kaučuku
E	Modul pružnosti
F	Působící síla
FEM	Metoda konečných prvků
G	Hnací síla trhliny
IGTT	Institut gumárenské technologie a testování
J	J-intergrál
l	Konečná délka vzorku
l_0	Počáteční délka vzorku
M	Gumárenský modul

MBTS	Dibenzothiazyl disulfid
M_H	Maximální kroutící moment
M_L	Minimální kroutící moment
NC00	Směs z přírodního kaučuku s 0 dsk sazí
NC20	Směs z přírodního kaučuku s 20 dsk sazí
NC70	Směs z přírodního kaučuku se 70 dsk sazí
NR	Přírodní kaučuk (Natural Rubber)
NR_standard	Standardní směs z přírodního kaučuku
NS01	Směs z přírodního kaučuku s 1 dsk síry
NS05	Směs z přírodního kaučuku s 5 dsk síry
NS10	Směs z přírodního kaučuku s 10 dsk síry
R	Odpor proti růstu trhliny
RSS	Ribbed Smoked Sheets
SBR	Styren butadienový kaučuk
SBR_standard	Standardní směs ze styren butadienového kaučuku
SMR	Standard Malaysian Rubber
STR	Standard Thai Rubber
T	Trhací síla
t	Tloušťka vzorku
t_2	Doba zpracovatelské bezpečnosti
t_{90}	Optimum vulkanizace
T_c	Kritická trhací síla
T_g	Teplota skelného přechodu
T_i	Složky vektoru tahové síly
T_s	Strukturní pevnost
U	Celková energie soustavy

U_e	Elastická energie soustavy
u_i	Vektor posuvů na křivce Γ
U_s	Povrchová energie soustavy
USS	UnSmoked Sheets
UV	Ultrafialové záření
W	Hustota deformační energie
W_b	Práce potřebná k roztržení jednotkového objemového
w_f	Měrná energie lomu
Γ	Křivka vedená kolem kořene vrubu
γ	Měrná povrchová energie
γ_h	Ztrátová energie
γ_p	Měrná povrchová energie plastické části materiálu
ε	Deformace
σ	Napětí v tahu

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Jednotlivé kroky míchání	19
Obrázek 2: Schéma dvouválce.....	19
Obrázek 3: Schéma vnitřního hnětiče [14]	20
Obrázek 4: Chemismus vulkanizace pomocí síry.....	21
Obrázek 5: Vulkanizační křivka	22
Obrázek 6: Průběh napětí materiálu s defektem – bokorys	24
Obrázek 7: Průběh napětí materiálu s defektem – půdorys	24
Obrázek 8: Závislost energetických složek na délce trhliny [19].....	26
Obrázek 9: Křivkový integrál [24].....	31
Obrázek 10: Oboustranná lopatka.....	34
Obrázek 11: Schéma pracovní části trhacího stroje [28]	34
Obrázek 12: Tahová křivka elastomerů	35
Obrázek 13: Zkušební tělísko typ A [26].....	36
Obrázek 14: Zkušební tělísko typ B [26].....	37
Obrázek 15: Zkušební tělísko typ C [26].....	37
Obrázek 16: Zkušební tělísko typ T [26]	37
Obrázek 17: Schéma rázové zkoušky tahem [29].....	39
Obrázek 18: Vliv obsahu síry na pevnost v tahu a tažnost pro NR	49
Obrázek 19: Vliv obsahu síry na modul pro NR	50
Obrázek 20: Vliv obsahu sazí na pevnost v tahu a tažnost pro NR.....	51
Obrázek 21: Vliv obsahu sazí na modul pro NR	52
Obrázek 22: Vliv rychlosti na pevnost v tahu a tažnost pro standardní směs z NR.....	53
Obrázek 23: Vliv rychlosti na modul pro standardní směs z NR	54
Obrázek 24: Vliv obsahu síry na pevnost v tahu a tažnost pro SBR	55
Obrázek 25: Vliv obsahu síry na modul pro SBR	56
Obrázek 26: Vliv obsahu sazí na pevnost v tahu a tažnost pro SBR.....	57
Obrázek 27: Vliv obsahu sazí na modul pro SBR	58
Obrázek 28: Vliv rychlosti na pevnost v tahu a tažnost pro standardní směs z SBR.....	59
Obrázek 29: Vliv rychlosti na modul pro standardní směs z SBR	60
Obrázek 30: Vliv obsahu síry na rázovou houževnatost pro NR.....	61
Obrázek 31: Vliv obsahu sazí na rázovou houževnatost pro NR	62
Obrázek 32: Vliv obsahu síry na rázovou houževnatost pro SBR.....	63

Obrázek 33: Vliv obsahu sazí na rázovou houževnatost pro SBR	64
Obrázek 34: Vliv obsahu síry na strukturální pevnost pro NR.....	65
Obrázek 35: Vliv obsahu sazí na strukturální pevnost pro NR	66
Obrázek 36: Vliv obsahu síry na strukturální pevnost pro SBR.....	67
Obrázek 37: Vliv obsahu sazí na strukturální pevnost pro SBR	68
Obrázek 38: Šíření trhliny.....	69
Obrázek 39: Šíření trhliny pro vzorek s aglomerátem.....	70
Obrázek 40: Rozpad struktury pro NS10.....	70
Obrázek 41: Vliv obsahu síry na lomovou plochu pro NR.....	71
Obrázek 42: Vliv obsahu sazí na lomovou plochu pro NR	72
Obrázek 43: Porovnání lomových ploch standardních směsí.....	73
Obrázek 44: Vliv rychlosti na lomovou plochu pro BC00	74
Obrázek 45: Stick-slip efekt pro NC20.....	75
Obrázek 46: Závislost stabilní a nestabilní oblasti na rychlosti pro BS01	76
Obrázek 47: Stáčení trhliny pro NS05	77

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Receptura standardní směsi	42
Tabulka 2: Seznam připravených směsí	42
Tabulka 3: Postup míchání a parametry míchání.....	44
Tabulka 4: Vulkanizační charakteristiky	48