

Stanovení relaxace tlakového napětí pryží

Vilém Macourek

Bakalářská práce
2025



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2024/2025

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení:	Vilém Macourek
Osobní číslo:	T22073
Studijní program:	B0711A130009 Materiály a technologie
Specializace:	Polymerní materiály a technologie
Forma studia:	Prezenční
Téma práce:	Stanovení relaxace tlakového napětí pryží

Zásady pro vypracování

- 1) Vypracujte literární rešerši na dané téma
- 2) Připravte kaučukové směsi na bázi EPDM a vylisujte zkušební vzorky
- 3) Naměřte mechanické vlastnosti připravených vulkanizátů
- 4) Naměřte relaxaci tlakového napětí při konstantní teplotě podle normy ISO 3381-1:2024
- 5) Vyhodnoťte a diskutujte výsledky

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

Seznam doporučené literatury:

- 1) Rodgers, B. (Ed.): Rubber Compounding: Chemistry and Applications, Second Edition. CRC Press. 2015. <https://doi.org/10.1201/b18931>
- 2) Dick, John S. Rubber Technology Compounding and Testing for Performance. 2. Aufl, Carl Hanser Fachbuchverlag, 2014. <https://doi.org/10.3139/9783446439733>.
- 3) Chandrasekaran, V.C.: Rubber Seals for Fluid and Hydraulic Systems. Elsevier. 2010. <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpRSFHS001/rubber-seals-fluid-hydraulic/rubber-seals-fluid-hydraulic>
- 4) ISO 3381-1:2024, Rubber, vulcanized or thermoplastic — Determination of stress relaxation in compression. Part 1: Testing at constant temperature

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Simona Mrkvičková, Ph.D.**
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce: **2. ledna 2025**
Termín odevzdání bakalářské práce: **16. května 2025**

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

L.S.

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

Ve Zlíně dne 3. března 2025

PROHLÁŠENÍ AUTORA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že

- odevzdáním bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb., v platném znění bez ohledu na výsledek obhajoby;
- bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a bude dostupná k nahlédnutí;
- jedno vyhotovení bakalářské práce v listinné podobě bude ponecháno Univerzitě Tomáše Bati ve Zlíně k uložení;
- na moji 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;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – 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);
- pokud bylo k vypracování bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem 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.

Prohlašuji, že

- jsem na bakalářské práci pracoval(a) samostatně a použitou literaturu jsem řádně citoval(a); v případě publikace výsledků budu uveden(a) jako spoluautor;
- odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně, dne

.....

podpis autora

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá studiem relaxace tlakového napětí pryžových materiálů a jejím vlivem na mechanické vlastnosti těchto materiálů v průběhu času. V teoretické části práce jsou rozebrány základní vlastnosti pryží, jejich viskoelastické chování a faktory, ovlivňující relaxaci napětí. Praktická část zkoumá vliv množství vulkanizačního činidla na relaxaci pryže a její mechanické vlastnosti

Klíčová slova: Pryž, elastomer, vulkanizace, relaxace napětí v tlaku, trvalá deformace v tlaku

ABSTRACT

This bachelor thesis focuses on the study of pressure stress relaxation in rubber materials and its impact on the mechanical properties of these materials over time. The theoretical part of the thesis discusses the basic properties of rubbers, their viscoelastic behavior, and the factors affecting stress relaxation. The practical part examines the influence of the amount of vulcanizing agent on rubber relaxation and its mechanical properties.

Keywords: Rubber, elastomer, vulcanization, Stress relaxation in compression, Compression set

Poděkování

Touto cestou bych chtěl poděkovat vedoucí své bakalářské práce Ing. Simoně Mrkvičkové, Ph.D., za odborné vedení, trpělivost při konzultacích a cenné rady, které mi velmi pomohly při zpracování této práce.

Dále bych chtěl poděkovat také Ústavu inženýrství polymerů Fakulty technologické Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně za poskytnutí potřebného zázemí při realizaci experimentální části práce.

OBSAH

ÚVOD.....	11
I TEORETICKÁ ČÁST	12
1 POLYMERY A JEJICH VLASTNOSTI.....	13
1.1 ROZDĚLENÍ POLYMERŮ	13
2 VLASTNOSTI PRYŽÍ.....	14
2.1 ELASTICITA PRYŽÍ	14
2.2 VSKOELASTICITA PRYŽÍ	15
2.3 CREEP	16
2.4 RELAXACE NAPĚTÍ	17
2.4.1 Faktory ovlivňující relaxaci napětí.....	17
2.4.2 Vliv dynamického zatížení a skelného přechodu na relaxaci napětí.....	18
2.4.3 Test relaxace napětí	19
3 EPDM KAUČUK	21
3.1 CHEMICKÁ STRUKTURA EPDM.....	21
3.2 VÝROBA A TYPY EPDM.....	22
3.3 PRŮMYSLOVÉ VYUŽITÍ EPDM KAUČUKU	23
3.4 STÁRNUTÍ A DEGRADACE EPDM	23
II PRAKTICKÁ ČÁST.....	24
4 CÍLE PRÁCE	25
5 PŘÍPRAVA PRYŽE.....	26
5.1 SUROVINY POUŽITÉ PRO PŘÍPRAVU SMĚSI.....	26
5.2 POSTUP PŘÍPRAVY KAUČUKOVÉ SMĚSÍ	27
5.3 MĚŘENÍ VULKANIZAČNÍCH KŘIVEK	28
5.4 PŘÍPRAVA ZKUŠEBNÍCH TĚLÍSEK	30
6 VÝSLEDKY A DISKUSE	31

6.1	TRVALÁ DEFORMACE	31
6.2	TVRDOST	35
6.3	TAHOVÉ VLASTNOSTI	37
6.4	RELAXACE NAPĚTÍ.....	41
ZÁVĚR.....		49
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY		50
SEZNAM OBRÁZKŮ.....		55
SEZNAM TABULEK.....		57
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK		58

ÚVOD

Pryže, z vulkanizované kaučukové směsi, jsou široce využívány v mnoha průmyslových aplikacích, díky svým výjimečným mechanickým vlastnostem, jako je vysoká elasticita a odolnost vůči nárazům. Vzhledem k těmto vlastnostem jsou pryže nezbytnou součástí mnoha aplikací, jako jsou těsnění, podložky, tlumiče, pneumatiky, ale i jiné složité součástky.

Klíčovým faktorem ovlivňující životnost pryžových komponent, je relaxace napětí, která se projevuje snížením napětí v materiálu v průběhu času při konstantní deformaci, což ovlivňuje jejich dlouhodobou funkčnost.

Tato bakalářská práce se zaměřuje na studium relaxace tlakového napětí, trvalé deformace a dalších mechanických vlastností pryží, konkrétně kaučukových směsí na bázi EPDM a jejím cílem je prostudovat vliv množství vulkanizačního činidla na tyto materiálové vlastnosti.

I TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYMERY A JEJICH VLASTNOSTI

Polymery jsou molekuly skládající se z tisíců až milionů atomů, z tohoto důvodu se jim také říká makromolekuly. Vznikají polymerací menších molekul (monomerů) do větších celků. [1]

1.1 Rozdělení polymerů

Polymery můžeme rozdělit do tří kategorií na základě jejich vlastností:

Termoplasty jsou nejběžnějším typem a jejich klíčovou vlastností je že mohou být opakovaně tvarovány. Po zahřátí nad konkrétní teplotu se stávají tvárnými, což umožňuje jejich zpracování do požadovaného tvaru a jakmile se ochladí svůj nový tvar si uchovávají. Tento proces může být opakován několikrát, avšak při opakovaném zahřívání a chlazení mohou začít degradovat, což může negativně ovlivnit jejich vlastnosti. [2]

Reaktoplasty jsou polymery vznikající smícháním kapalných monomerů s iniciátorem a následným síťováním ve formě. Po vytvrzení získají pevnou strukturu, kterou již není možné převést na taveninu. [2]

Elastomery nebo také gumy jsou flexibilní materiály, vykazující vysokou odolnost vůči nárazům a vysokou elasticitu, a to i při nízkých teplotách. Vznikají síťováním (vulkanizací) kaučukových směsí, které bez síťování nedrží svůj tvar a pomalu tečou. [2]

Dalším možným dělením je rozdělení podle krystalinity na semikrystalické a amorfní. Když je polymerní tavenina zchlazena může vznikat buď semikrystalická pevná látka pod bodem tání nebo polymerní sklo pod bodem skelného přechodu. [3]

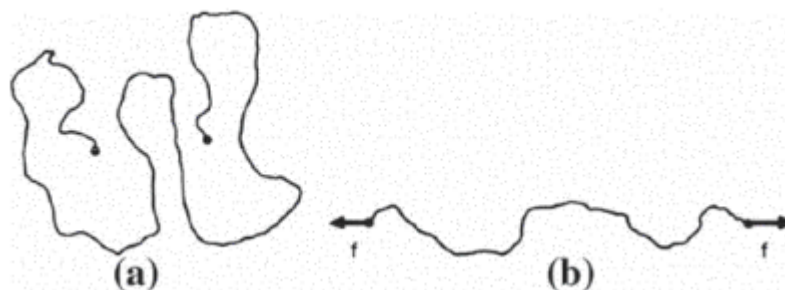
Semikrystalické polymery jsou složeny z krystalických oblastí které se vyznačují pravidelným uspořádáním molekul a amorfních neuspořádaných oblastí. Toto mezifázové rozhraní je činí neprůhlednými, avšak jim zajišťuje deformovatelnost a houževnatost nad teplotou skelného přechodu amorfní fáze. [3]

Amorfní polymery neobsahují buď žádnou nebo jen zanedbatelnou část krystalické fáze. To jim zajišťuje vyšší pružnost a transparentnost, ale nižší pevnost a odolnost oproti semikrystalickým polymerům. [3]

2 VLASTNOSTI PRYŽÍ

Pryže, také známé jako elastomery, jsou polymerní materiály schopné vykazovat vysokou elastickou deformaci a následně se vrátit do svého původního tvaru po odstranění deformující síly. Toto chování je způsobováno jejich specifickou molekulární strukturou a chemickým složením, které umožňuje dlouhodobou odolnost vůči mechanickému namáhání bez trvalého poškození materiálu. [4]

Základním předpokladem elasticity pryží je že se skládají z dlouhých pružných řetězců. Tyto řetězce vykazují elastické vlastnosti díky obsahu nekolineárních vazeb, které nejsou uspořádány do přímky, což umožňuje molekulám volně rotovat kolem nich. Za běžných teplot a bez působení vnějších sil dochází k neustálým změnám tvaru a konformace těchto molekul. Při působení vnější síly na polymerní řetězec dochází k jeho narovnávání, čímž se omezuje jeho schopnost konformačních změn. Po odstranění této síly mají řetězce přirozenou tendenci vracet se do původního stavu, ve kterém mohou volně měnit svou strukturu [4; 5]



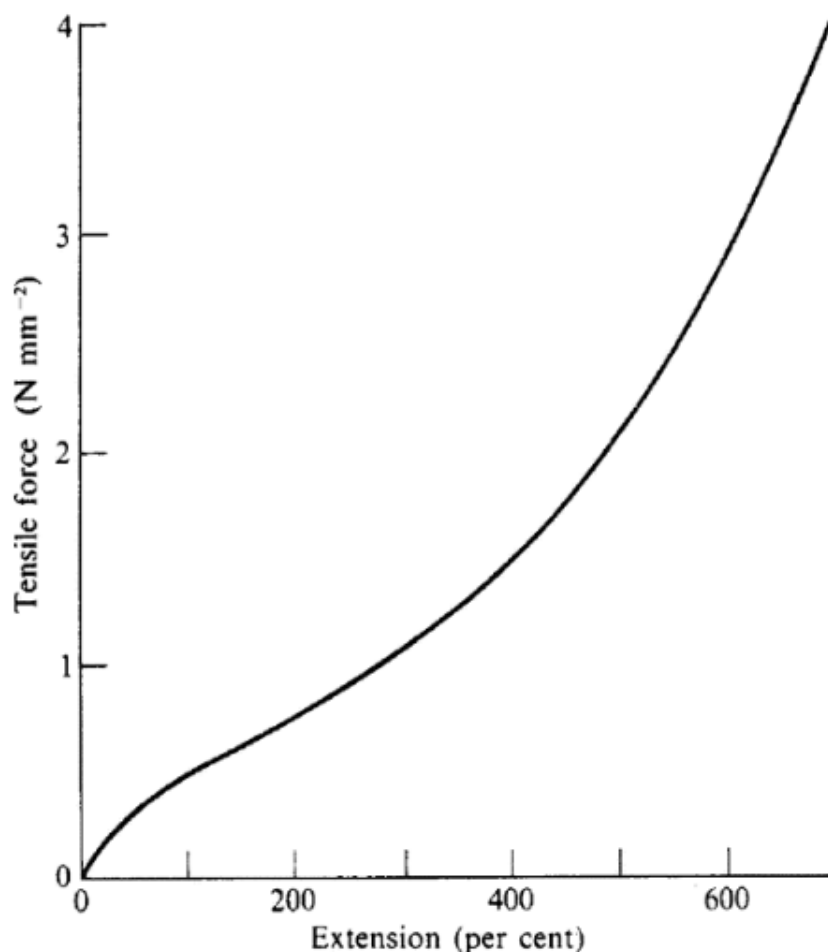
Obrázek 1 - (a) řetězec bez působení vnějších sil (b) řetězec narovnaný působením vnějších sil [4]

2.1 Elasticita pryží

Pryže mají jedinečné vlastnosti, které vyplývají ze specifické struktury jejich molekul. Tyto molekuly za běžných teplot podléhají Brownovu pohybu. To vede k tomu, že molekuly zaujímají spoustu náhodných konfigurací. [6]

Působením vnějších sil se tyto molekuly narovnávají, tudíž se uspořádávají, což jim zabráňuje v tepelném pohybu. To vede k tomu, že po uvolnění vnější síly se molekuly rychle vracejí do původního méně uspořádaného stavu. Tento mechanismus je zásadní pro

mimořádnou elasticitu pryže, která jí umožňuje podstupovat velké vratné deformace. Pryže jsou tedy velmi flexibilní a velmi poddajné, ale při absenci vnějších sil zauímají spíše kompaktní, náhodné uspořádání. [6]



Obrázek 2 – typická závislost prodloužení [%] na síle [$\text{N} \cdot \text{mm}^2$] pryží [7]

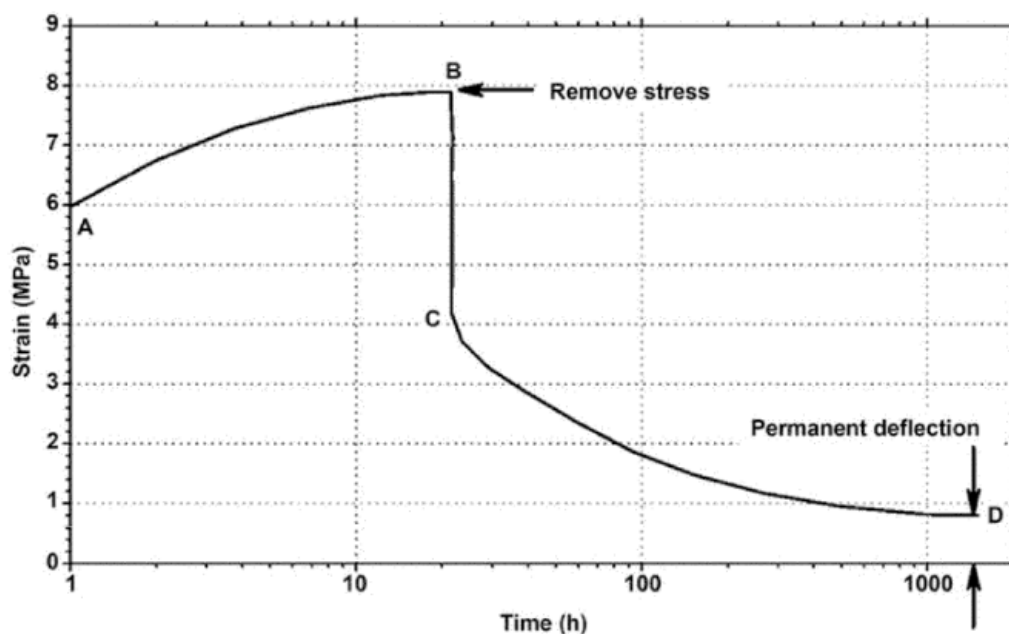
2.2 Viskoelaticita pryží

Dokonale pružná tělesa jsou taková, u nichž je veškerá deformační energie ukládána a po odstranění zatížení se těleso zcela vrátí do původního stavu. Tato tělesa popisuje Hookův zákon, který charakterizuje lineární pružné chování materiálů s konstantním modulem pružnosti. Na druhé straně Newtonův zákon viskozity popisuje ideální kapaliny, které veškerou přijatou energii disipují (rozptýlí) ve formě tepla. Pryžové materiály však vykazují kombinaci obou těchto vlastností jsou schopny ukládat elastickou energii, ale zároveň vykazují určitou míru ztrát. [8]

Proto byla vyvinuta teorie viskoelasticity, která slouží k popisu materiálů s kombinovaným elastickým a viskózním chováním. Viskoelastické materiály absorbují část energie a částečně ji disipují jako teplo, přičemž část energie je uchována a po odstranění zatížení umožňuje návrat materiálu do původního tvaru. Do této skupiny materiálů se řadí právě i elastomery. [8]

2.3 Creep

Creep neboli tečení je časově závislá deformace kterou materiál vykazuje při působení konstantního napětí. Creep je charakterizován jako funkce času, přičemž se měří poměr časově závislé deformace a míry konstantního napětí v materiálu. Grafický průběh creepu je znázorněný na obrázku 3. [9]

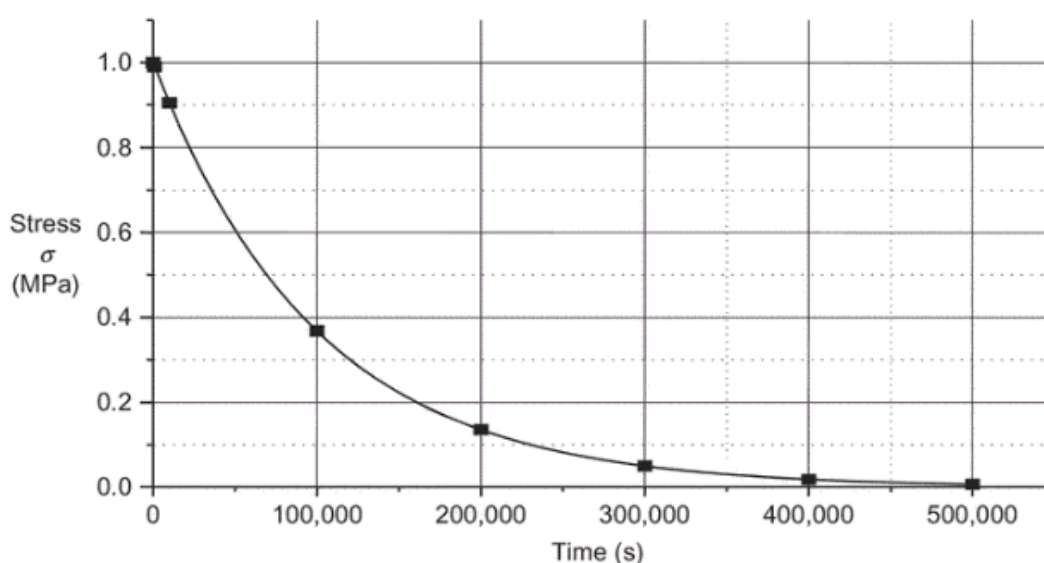


Obrázek 3 – Znázornění elastického zotavení, viskózního zotavení a creepu [10]

První úsek (A-B) grafu znázorněného na obrázku 3, popisuje závislost deformace na čase při konstantním zatížení. Pokud by v bodě B bylo zatížení odstraněno, deformace by se velmi rychle částečně obnovila až do bodu C (tato část bývá označována jako elastická obnova). V bodě C se elastická obnova mění na pomalou viskózní obnovu až do konečného bodu D. Těleso se nevrátí do původní polohy úplně a zbylá deformace je trvalá. Tudíž creep je trvalá deformace vznikající v důsledku dlouhodobého působení napětí pod elastickým limitem materiálu. [10]

2.4 Relaxace napětí

Další důležitou vlastností viskoelastického chování plastů je fenomén relaxace. Jak je znázorněno na obrázku 4, pokud je těleso vystaveno konstantní deformaci při konstantní teplotě a vlhkosti, napětí potřebné k udržení této deformace se v průběhu času snižuje. Relaxace hraje klíčovou roli při návrhu komponent, jako jsou těsnění, tlumiče a další mechanické prvky, kde je důležité zohlednit dlouhodobé změny mechanických vlastností materiálu. [11]



Obrázek 4 – Křivka průběhu relaxace napětí v pryžových výrobcích [11]

Test relaxace napětí je velmi důležitý pro určení těsnícího tlaku pryžových těsnění a gumových spojů. Různé kaučukové směsi mohou vykazovat různou rychlost poklesu těsnícího tlaku v průběhu času. Dalším důležitým faktorem ovlivňujícím životnost těsnění je prostředí, kterému je vystavováno. Například některé kapaliny mohou způsobovat nabobtnání pryže a tím mít vliv i na její relaxaci napětí. Z tohoto důvodu mohou být testy relaxace prováděny v kapalinách nebo různých plynných atmosférách. Pro testy na vzduchu se nejčastěji používají válcová tělíska a pro testy v kapalinách se nejlépe hodí vzorky ve tvaru kroužku které mají velkou povrchovou plochu, která může reagovat s kapalinou. [12]

2.4.1 Faktory ovlivňující relaxaci napětí

Relaxace se dá rozdělit do dvou kategorií, a to fyzikální a chemické. Fyzikální relaxace obecně není moc ovlivněna teplotou, zatímco chemické relaxace je výrazně ovlivněna teplotou. Fyzikální relaxace je způsobena přeskupováním molekulární sítě pod napětím,

uvolněním zamotaných řetězců a přetrháváním vazeb, které vznikají v důsledku sekundárních valenčních sil mezi řetězci, mezi částicemi plniva nebo mezi řetězci a plnivem. Tento proces může být také ovlivněn historií deformací v materiálu. Teplota má na fyzikální relaxaci vliv v případě kdy se blíží k teplotě skelného přechodu, protože tehdy je mobilita molekul nejvyšší, ale s dále rostoucí teplotou nad T_g zase klesá. [6]

Dalším faktorem ovlivňujícím fyzikální relaxaci je stupeň síťování, vyšší stupeň síťování vede k pomalejší relaxaci, protože jsou molekuly více provázané a tím pádem i méně mobilní. Naopak vyšší množství plniv má na relaxaci negativní vliv, protože plniva přidávají další relaxační mechanismy. [6]

Při vysokých dlouhodobě působících teplotách, začne nad fyzikální relaxaci převládat relaxace chemická. Její rychlost je v závislosti na čase přibližně lineární a je velmi citlivá na teplotu, při jejímž zvyšování roste exponenciálně. Chemická relaxace je způsobena přetrháváním chemických vazeb v polymerním řetězci. Tento rozpad je většinou oxidační, avšak za výjimečných podmínek může probíhat anaerobně. [6]

Celková rychlost relaxace může být určena kombinací rychlostí fyzikální a chemické na základě vztahu:

$$\text{Celková relaxace} = A * \log_{10} \left(\frac{t}{t_0} \right) + B * (t - t_0)$$

Kde A je rychlost fyzikální relaxace a B je rychlost chemické relaxace [6]

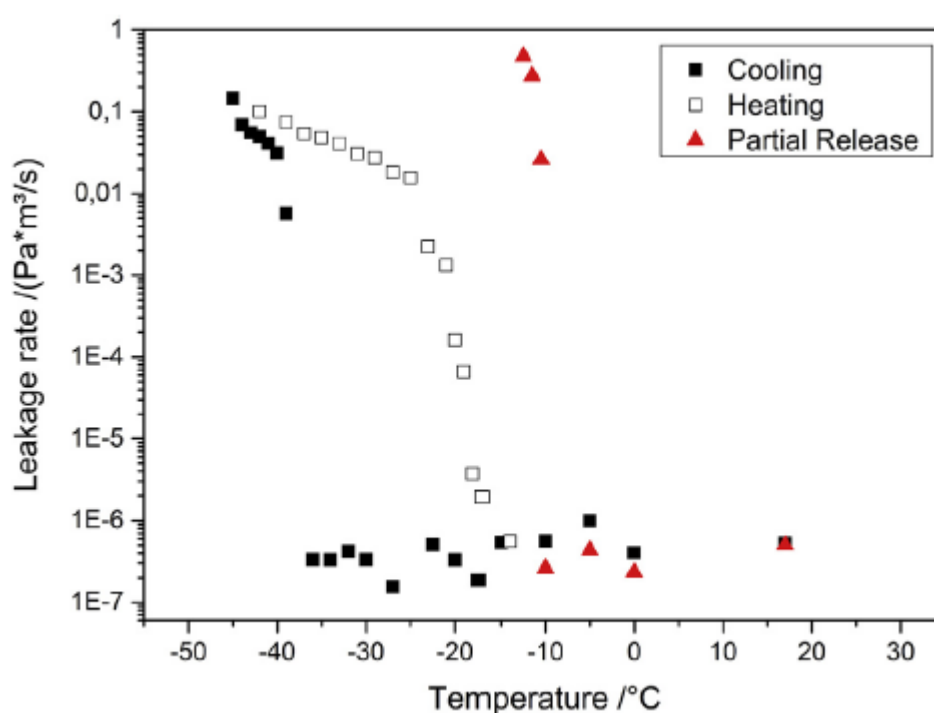
2.4.2 Vliv dynamického zatížení a skelného přechodu na relaxaci napětí

Pryžová těsnění se používají jako bariéra v široké škále aplikací, a to nejen v těch staticky namáhaných, ale i v těch kde je jejich funkčnost ovlivněna dynamickými změnami deformace, jako například vibracemi, či náhlým uvolněním tlaku. Při nízkých teplotách blízcím se teplotě skelného přechodu dochází k zásadní změně v chování elastomeru a schopnost elastické obnovy je výrazně omezena. Při takových teplotách může dynamické zatížení způsobit selhání těsnící funkce už při výrazně vyšších teplotách, než by bylo u statických aplikací považováno za bezpečné. [13]

Ve studii Grelle, Wolff a Jaunich (*Temperature-dependent leak tightness of elastomer seals after partial and rapid release of compression*, 2015) byl vyvinut testovací přístroj umožňující rychlé snížení komprese těsnění (z 25 % na 23 %) v čase kratším než 1

sekunda a bylo sledováno chování těsnění z fluorovodíkových kaučuků při různých teplotách v rozmezí od $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $+17\text{ }^{\circ}\text{C}$ a měřena míra úniku v závislosti na teplotě. [13]

V experimentální části této studie bylo zjištěno že při statickém zatížení těsnění stlačeného o 25% došlo k selhání až při $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$, zatímco při rychlém částečném uvolnění tlaku se únik objevil už při teplotách kolem $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, jak je možné vidět v grafu na obrázku 5. Při teplotách nižších než $-13,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, byl u dynamického zatěžování únik vyšší, než byl přístroj schopný změřit. Tato studie ukazuje že v aplikacích, kde je těsnění dynamicky zatěžováno může docházet k selhání těsnění už o 25 - 30 $^{\circ}\text{C}$ dříve než ve statických podmínkách. [13]



Obrázek 5 - Závislost míry úniku plynu ze systému na teplotě při statickém a dynamickém zatížení [13]

2.4.3 Test relaxace napětí

Test relaxace napětí je experimentální metoda, která slouží k zjištění změn napětí v materiálu při konstantní deformaci v průběhu času, díky čemuž dokážeme určit ztrátu těsní síly. Relaxaci je možno měřit dvěma způsoby, a to v tlaku nebo v tahu. Pro tahové měření je použit vzorek elastomeru ve tvaru pásky, který je upnut mezi dvě čelisti a je roztážen na konkrétní deformaci, ve které setrvává celou dobu, co probíhá měření. [14]

Pro zkoušku relaxace v tlaku je testovaný elastomerní vzorek o tloušťce $6,3\text{ mm} \pm 0,3\text{ mm}$ je nejprve tepelně kondicionován při teplotě $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu 3 hodin, aby se zajistila stabilita

materiálu před vlastním testováním. Po tepelném kondicionování je vzorek mechanicky kondicionován stlačením na určitou deformaci, přičemž je tento proces opakován pětkrát za sebou, aby se zajistilo rovnoměrné a konzistentní chování materiálu během testu. Následně je vzorek umístěn do přípravku, který zajistí jeho rovnoměrné stlačení během testu. [15]

Samotné měření začíná tím, že je vzorek stlačen na deformaci $25 \% \pm 2 \%$, přičemž se po uplynutí 30 minut měří počáteční napětí. V průběhu testu je vzorek zahříván na konstantní teplotu, určenou před experimentem. Napětí je pravidelně měřeno v intervalech 3 hodiny, 6 hodin, 24 hodin 72 hodin a 168 hodin. [15]

3 EPDM KAUČUK

Ethylen-propylen-dienový kaučuk (EPDM) je syntetický elastomer, který je široce rozšířen díky své vysoké tepelné odolnosti a chemické stabilitě, vynikající odolnosti vůči stárnutí, ozonu a povětrnostním podmínkám a taky své cenové dostupnosti. [16]

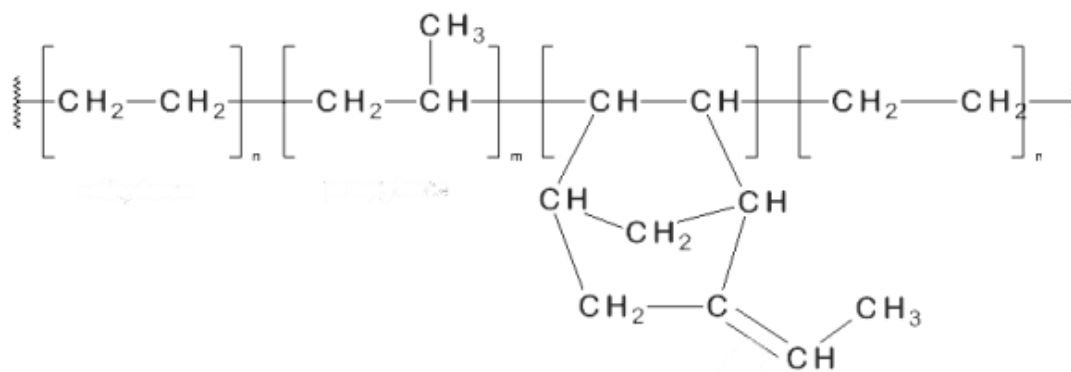
Tento kaučuk patří do rodiny nenasycených polyolefinů a je složen z ethylenu, propylenu a malého množství nekonjugovaného dienu (přibližně 3-9 %). Od běžnějších kaučuků se odlišuje tím, že je jeho hlavní řetězec nasycený a dvojné vazby obsahuje v dienových jednotkách na postranních řetězcích. Díky nasycenému hlavnímu řetězci vykazuje tento kaučuk výjimečnou odolnost vůči oxidaci a degradaci způsobené UV zářením. [16]

3.1 Chemická struktura EPDM

EPDM je syntetický terpolymer jehož hlavní řetězec je tvořen z nasycených uhlíkových vazeb, což výrazně omezuje přítomnost slabých míst v polymerní struktuře. Díky této absenci dvojných vazeb v hlavním řetězci je EPDM výrazně méně náchylný k degradaci oxidací a UV zářením. [17]

Kdyby v řetězci nebyla dienová jednotka jednalo by se o kaučuk EPM. Dienová jednotka je nezbytná pro umožnění vulkanizace materiálu sírou, která tvoří vazby mezi řetězci právě přes násobnou vazbu. EPDM je tedy možné vulkanizovat jak peroxidem, tak i sírou. Nejčastěji používanými dieny jsou ethylenbornen (ENB), dicyklopentadien (DCPD) a vinylnorbornen (VNB). Tyto dieny zabudovávají do polymerního řetězce dvojnou vazbu jako postranní skupinu, přičemž hlavní řetězec zůstává nasycený. Na obrázku 6 je vyobrazený vzorec EPDM s tím že první monomerní jednotka je ethylen, druhá je propylen a třetí je dien, v tomto případě se jedná o ethylenbornen. [18; 19]

Poměr ethylenu a propylenu v řetězci je dalším faktorem významně ovlivňujícím fyzikální vlastnosti EPDM. Zvýšené množství ethylenu způsobuje že řetězec částečně krystalizuje, což se projeví vyšší pevností a tuhostí, ale zvýšením teploty skelného přechodu. Naopak vyšší obsah propylenu vede k vyšší flexibilitě a elasticitě i při nižších teplotách, což souvisí se snížením teploty skelného přechodu. Díky tomuto lze řízením poměru ethylenu a propylenu dosáhnout specifických požadavků na mechanické vlastnosti EPDM pro zamýšlenou aplikaci. [17; 18]



Obrázek 6 – chemická struktura EPDM [19]

3.2 Výroba a typy EPDM

Jak již bylo zmíněno EPDM kaučuk se vyrábí kopolymerací ethyleny, propyleny a malého množství dienu. Tato polymerace se provádí v přítomnosti ziegler-nattových katalyzátorů, nejčastěji na bázi titaničitých nebo vanadiových sloučenin. Tyto katalyzátory umožňují kontrolovat složení polymeru, jeho molekulovou hmotnost a taky distribuci délky řetězců. [18; 20]

Polymerace EPDM může být provedena suspenzní metodou ve vodě anebo roztokovou metodou v organických rozpouštědlech. Při roztokové polymeraci lze lépe kontrolovat vlastnosti jako je molekulová hmotnost a umožňuje přesnější řízení složení výsledného polymeru. [20]

Moderní výrobní technologie zahrnují použití metallocenových katalyzátorů, které umožňují vyrábět EPDM s velmi úzkou distribucí molekulových hmotností a rovnoměrným složením řetězců. Díky tomu je možné dosáhnout ještě přesněji definovaných vlastností, které jsou vhodné i pro ty nejnáročnější aplikace. [21]

Typy EPDM se rozlišují zejména podle použitého dienu, kdy nejčastěji používaným je právě ethylenbornorbornen (ENB), který zajišťuje rychlou a velmi efektivní vulkanizaci sírou a odolnost vůči stárnutí. Dicyklopentadien (DCPD) se používá v těch aplikacích kde je upřednostněna nižší cena a efektivita vulkanizace peroxidem je u něj vyšší než u ENB. Vinylnorbornen (VNB) přináší vysokou efektivitu vulkanizace peroxidem. [22; 18]

3.3 Průmyslové využití EPDM kaučuku

EPDM kaučuk nachází širokou škálu uplatnění v různých průmyslových odvětvích. Na rozdíl od přírodního kaučuku, který působením UV záření a ozonu ve vzduchu rychle degraduje si EPDM zachovává stabilitu i v horších venkovních podmínkách a taky vykazuje nízkou míru relaxace napětí. Z tohoto důvodu se EPDM využívá v automobilovém průmyslu, kde slouží k výrobě těsnění oken a dveří nebo k výrobě hadic pro chladicí a ventilační systémy, které nepřichází do styku s oleji. [17; 23; 24]

Ve stavebnictví je kaučuk EPDM využíván hlavně na výrobu střešních hydroizolačních membrán a na dilatační spoje, protože vykazuje dobrou odolnost vůči vlhkosti a vyšším teplotám (až do 150 °C). Na rozdíl od přírodního kaučuku si EPDM za zhoršených podmínek zachovává svoji mechanickou stabilitu i při dlouhodobém zatěžování. V oblasti energetiky a elektrotechniky nachází EPDM uplatnění také, a to jako izolační materiál pro kabely a vodiče, zejména ve prostředích s vysokou vlhkostí a teplotou. [23; 24; 17]

Kromě tradičních aplikací je EPDM využíván také jako disperzní fáze ke zpevnění termoplastů, čímž vylepšuje jejich houževnatost a mechanickou odolnost. Díky své kombinaci mechanických vlastností, chemické odolnosti a dlouhé životnosti je EPDM považován za jeden z nejvšestrannějších elastomerů na trhu. [17]

3.4 Stárnutí a degradace EPDM

Ve studii *Understanding the recovery behaviour and the degradative processes of EPDM during ageing* Zaghdoudi, Kömmling, Jaunich a Wolff (2023), se zaměřili na relaxační chování EPDM kaučuku při dlouhodobé expozici zvýšeným teplotám a jejím cílem bylo zjistit, jak stárnutí ovlivňuje schopnost těsnění zachovat těsnicí funkci a obnovit svůj původní tvar po uvolnění zatížení. [25]

V experimentální části studie byly vzorky EPDM těsnění vystaveny teplotám 75 °C, 100 °C, 125 °C a 150 °C po dobu až pěti let. V průběhu byla měřena schopnost materiálu vracet se do původního tvaru po uvolnění zatížení pomocí testů trvalé deformace. [25]

Výsledky studie ukázali, že vyšší teplota má významný vliv na rychlost degradace elastických vlastností EPDM. Při teplotách 75 °C dosahovala trvalá deformace hodnot pod 10 % i po 5000 hodinách, zatímco při teplotách 150 °C dosahovala trvalá deformace hodnot kolem 70% už po 500 hodinách expozice. [25]

II PRAKTICKÁ ČÁST

4 CÍLE PRÁCE

Cílem této bakalářské práce je stanovení relaxace tlakového napětí u pryžových materiálů, se zaměřením na materiály na bázi EPDM. Hlavními cíli praktické části práce je:

- Připravit kaučukové směsi na bázi EPDM a vyrobit zkušební vzorky pro experimentální měření
- Změřit mechanické vlastnosti připravených vulkanizátů
- Provést test relaxace napětí při konstantní teplotě podle normy ISO 3381-1:2024 a zhodnotit výsledky
- Vyhodnotit a diskutovat vliv množství vulkanizačního činidla na relaxaci napětí v tlaku.

5 PŘÍPRAVA PRYŽE

Cílem této kapitoly je charakterizovat jednotlivé použité suroviny a popsat metodiku přípravy pryže a zkušebních vzorků.

5.1 Suroviny použité pro přípravu směsi

Tabulka 1 - Složení směsí

Složka	DSK
EPDM Nordel 4520	100
Saze N772	100
Parafinický olej AP/E CORE 600	50
ZnO	3
Irganox 1035	2
Peroxid	4/8/12/16/20

Receptura směsi byla sestavena s ohledem na cílené vlastnosti výsledného produktu pro aplikaci na výrobu těsnících prvků. Jako základ byl zvolen kaučuk EPDM Nordel 4520, který je amorfní terpolymer složený z ethyleny, propyleny a ENB (5-ethylidennorbornen), který byl navržen pro účinnou síťovatelnost peroxidem. Nízká rozpustná frakce a vysoký stupeň zesíťování svědčí o dobré stabilitě materiálu, zejména ve srovnání s materiály s nižším obsahem dienu. Díky vysokému obsahu PE a příznivé reaktivitě ENB jednotek je Nordel 4520 vhodný pro aplikace, kde je požadována dlouhodobá strukturální a tepelná stabilita materiálu, jako jsou těsnění nebo kabelové izolace. [26]

V této směsi byl zvolen peroxid jako vulkanizační činidlo, protože tvoří stabilní vazby uhlík-uhlík, díky kterým má vulkanizát vyšší tepelnou odolnost a elasticitu a nižší trvalou deformaci. Peroxidové vulkanizační systémy na rozdíl od sirných nezpůsobují reverzi sítě, a jsou tedy vhodnější pro aplikace kde je materiál vystavován vysokým teplotám nebo chemickému stárnutí. [27]

Saze jsou nejčastěji používaným plnivem do kaučukových směsí, a to nejen kvůli jejich ekonomické výhodnosti, ale především kvůli zlepšení mechanických vlastností výsledné pryže. Přidáním sazi se výrazně zvyšuje pevnost v tahu, elasticita, odolnost proti otěru a tuhost směsi. To, jakým způsobem budou saze směs ovlivňovat závisí především na jejich velikosti, struktuře agregátů a specifickém povrchu. Dále mohou saze ovlivňovat

vulkanizaci směsi, její barvu a odolnost proti UV záření a také její elektrickou a tepelnou vodivost. [28]

Saze N772 byly ve směsi použity, protože se vyznačují nízkou specifickou povrchovou plochou a vysokým obsahem uhlíku a velmi nízkým obsahem popela. Ve směsi s kaučukem vykazují dobré výztužné vlastnosti a dobrou zpracovatelnost. [29]

Parafínový olej v receptuře slouží jako plastifikátor. To znamená že zlepšuje zpracovatelnost směsi tím, že snižuje její viskozitu, což usnadňuje její míchání a tvarování před vulkanizací. Navíc po její vulkanizaci zvyšuje elasticitu a pružnost výsledné pryže, což má pozitivní vliv na její flexibilitu a odolnost vůči relaxaci materiálu. [30]

Oxid zinečnatý (ZnO) se do kaučukových směsí vulkanizovaných sírou používá jako aktivátor vulkanizace, ale jelikož je naše směs vulkanizovaná peroxidem, není aktivátor potřeba, avšak oxid zinečnatý v ní má své opodstatnění. Slouží jako stabilizátor během vulkanizace, aby vlivem vysokých teplot nedocházelo k degradaci polymerního řetězce. Druhou funkcí oxidu zinečnatého je to, že přispívá k omezení zpětného rozkladu zesíťování a vylepšuje některé mechanické vlastnosti vulkanizátu, zejména pak odolnost vůči trvalé deformaci. Díky těmto vlastnostem ve směsi s EPDM zajišťuje delší životnost těsnění a lepší těsnící výkon i za vyšších teplot. [31]

Irganox 1035 je obchodní název pro skupinu fenolických antioxidantů vyráběných společností BASF. Jeho hlavní funkcí je ochrana polymerního řetězce před tepelnou a oxidační degradací, ke které dochází zejména během zpracování materiálu a následného dlouhodobého vystavení vysoké teplotě nebo UV záření. Irganox 1035 je účinný zejména díky své schopnosti přerušovat radikálové reakce, a tím stabilizovat materiál i za náročných podmínek. Díky své tepelné stabilitě je vhodný pro použití v peroxidem vulkanizovaných směsích, kde napomáhá ke zvýšení životnosti a funkčnosti výsledného produktu. [32]

5.2 Postup přípravy kaučukové směsí

Nejprve byla na laboratorním hnětiči o objemu 1,8 litru připravena směs ze všech surovin, kromě peroxidu. Suroviny byly na hnětič přidávány v pořadí podle tabulky 2. Po vypuštění z hnětiče byla směs rozdělena na 5 částí a do každé z nich bylo podle tabulky 1 naváženo 4/8/12/16/20 DSK peroxidu, se kterým byly homogenizovány na dvouválci Farrel G2603

Tabulka 2 - Postup míchání směsi

Stroj	Čas přidání [min]	Teplota [°C]	Operace
Hnětič	0	80	Přidání Kaučuku, ZnO a irganoxu
	1	80	Přidání Sazí N772 a Parařinického oleje
	5	120-130	vypuštění směsi z hnětiče
Dvouválec	5	60	Homogenizace na dvouválci
	7	60	Přídavek Peroxidu
	17	60	vypuštění směsi z dvouválce

Na hnětiči byla směs míchána při 45 otáčkách za minutu a při teplotě od 80 °C do 130 °C, které směs měla při vypuštění. Při homogenizaci a přidávání peroxidu na dvouválci byly otáčky nastaveny na 15 a 17 otáček za minutu a válce byly temperovány na 60 °C.

Tímto postupem bylo tedy vyrobeno dohromady 5 směsí o stejném základu s rozdílným množstvím vulkanizačního činidla, které byly označeny podle množství peroxidu DSK4, DSK8, DSK12, DSK16 a DSK20.

5.3 Měření vulkanizačních křivek

Aby byly zjištěny ideální podmínky pro vulkanizaci směsí, byly na reometru Premier MDR – Moving Die Rheometer od firmy Alpha Technologies naměřeny vulkanizační křivky všech pěti směsí. Vulkanizační křivky byly měřeny při 170 °C a naměřená data jsou k vidění na obrázku 7 a 8 a v tabulce 3.

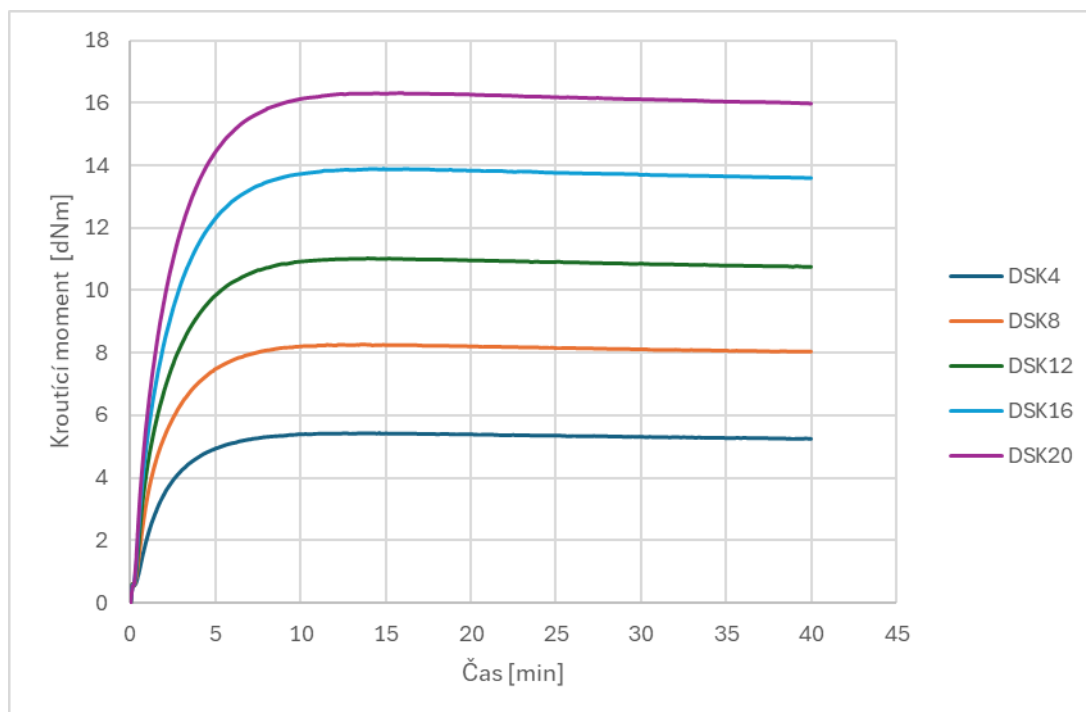
Tabulka 3 vyobrazuje kroutící moment směsi před její vulkanizací (ML) a nejvyšší dosažený kroutící moment během vulkanizace (MH), dále časy T10, T50 a T90, což jsou časy, během kterých se kroutící moment zvýší o 10 % 50 % a 90 % a časy TS1 a TS2. Tyto 2 body takzvané scorch times označují, jak dlouho je směs bezpečně zpracovatelná, než začne výrazně vulkanizovat. TS1 označuje bod, kdy se u směsi začíná projevovat zvýšení kroutícího momentu a TS2 je mez, kdy směs přestává být bezpečně zpracovatelná, což by znamenalo že její další zpracování po překročení tohoto času může zapříčinit nevratné poškození konečného produktu.

Z dat naměřených reometrem plyne, že počáteční krouticí moment je u všech směsí téměř totožný, zatímco maximální krouticí moment víceméně lineárně roste se zvyšujícím se množstvím peroxidu ve směsi, jak je graficky znázorněno na obrázku 8.

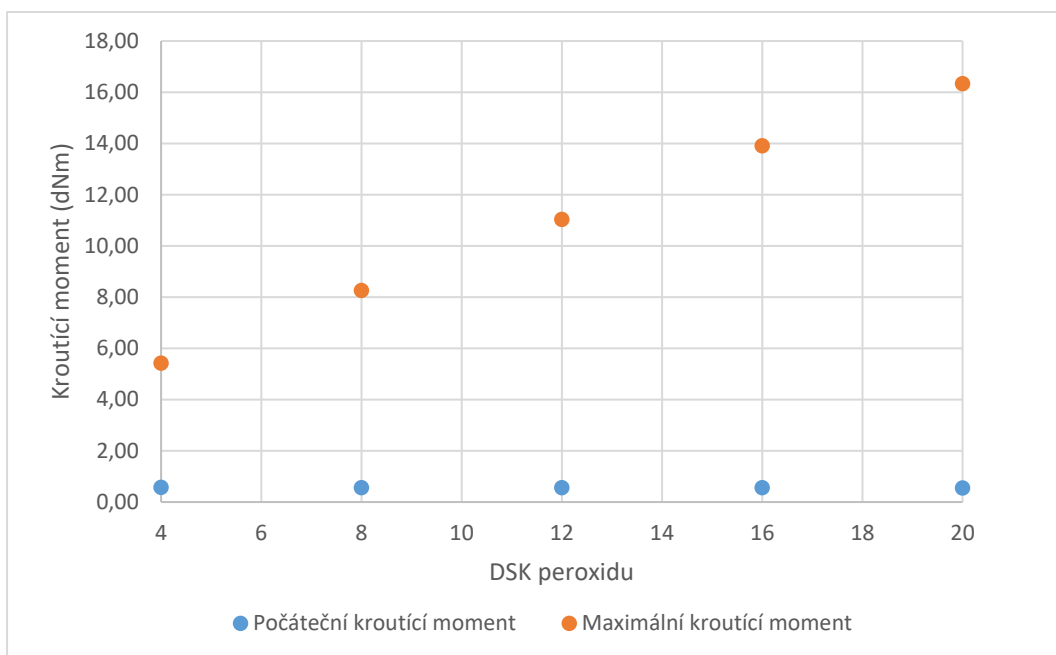
Dále z dat vyplývá že čas TS1, kdy začíná docházet k prudkému nárustu krouticího momentu se s rostoucím množstvím vulkanizačního činidla výrazně zkracuje. U směsi DSK4 k tomuto nárustu dochází přibližně po 0,73 minutách, zatímco u směsi DSK20 už po 0,35 minutách. Nejdůležitějším zjištěním z tohoto měření je že ideální doba pro vulkanizaci směsí do 90 % je 5 - 5,5 minuty a pro úplnou vulkanizaci do 100 % cca 15 minut.

Tabulka 3 - Parametry vulkanizace

Směs	DSK4	DSK8	DSK12	DSK16	DSK20
ML [dNm]	0,57	0,56	0,56	0,56	0,55
MH [dNm]	5,43	8,26	11,04	13,91	16,34
T10 [min]	0,52	0,46	0,43	0,42	0,41
T50 [min]	1,55	1,42	1,50	1,56	1,58
T90 [min]	5,03	5,04	5,28	5,40	5,43
TS1 [min]	0,73	0,51	0,43	0,38	0,35
TS2 [min]	1,25	0,74	0,58	0,50	0,45



Obrázek 7 - Vulkanizační křivky kaučukových směsí



Obrázek 8 – Graf závislosti minimálního a maximálního kroutícího momentu na množství peroxidu ve směsi

5.4 Příprava zkušebních tělísek

Pro měření relaxace napětí bylo nutné připravit testovací tělíska z jednotlivých směsí označených jako DSK4, DSK8, DSK12, DSK16 a DSK20.

Každá ze směsí byla vulkanizována za podmínek stanovených na základě měření vulkanizačních křivek, konkrétně při teplotě 170 °C a čase 15 minut do 100 % vulkanizace. Směsi byly lisovány v hydraulickém lisu do kovové formy ve tvaru obdélníkových desek o tloušťce 2 mm pro tahové zkoušky a 6,3 mm pro zkoušky tvrdosti, trvalé deformace a relaxace napětí. Tento způsob zpracování zajistil rovnoměrné vytvrzení směsí, jednotnou tloušťku a dostatečně velkou plochu pro následné vysekávání zkušebních tělísek.

Z vulkanizovaných desek o tloušťce 2 mm byly připraveny vzorky typu 2 podle normy ISO 37, které mají tvar oboustranné lopatky o délce pracovní části $20 \pm 0,5$ mm. [33]

Z vulkanizovaných desek o tloušťce 6 mm byla následně vyseknuta válcová zkušební tělíska o průměru $13 \pm 0,5$ mm a výšce $6,3 \pm 0,3$ mm, podle normy ČSN ISO 3384-1 a ČSN EN ISO 815-1 pro test relaxace napětí a trvalé deformace v tlaku. Výroba tělísek probíhala pomocí vysekávacího nože o požadovaném průměru a následné ruční kontroly rozměrů, přičemž byly vyřazeny kusy, odchylující se mimo tolerance stanovené normou. [15; 34]

6 VÝSLEDKY A DISKUSE

6.1 Trvalá deformace

Trvalá deformace v tlaku představuje důležitý parametr při hodnocení dlouhodobé tvarové stálosti pryžových směsí. Její význam spočívá v posouzení schopnosti materiálu obnovovat původní tvar po delším mechanickém a tepelném zatížení, což je pro těsnění klíčovou vlastností. Cílem této části práce bylo zhodnotit vliv obsahu peroxidu na míru trvalé deformace za zvýšených teplot.

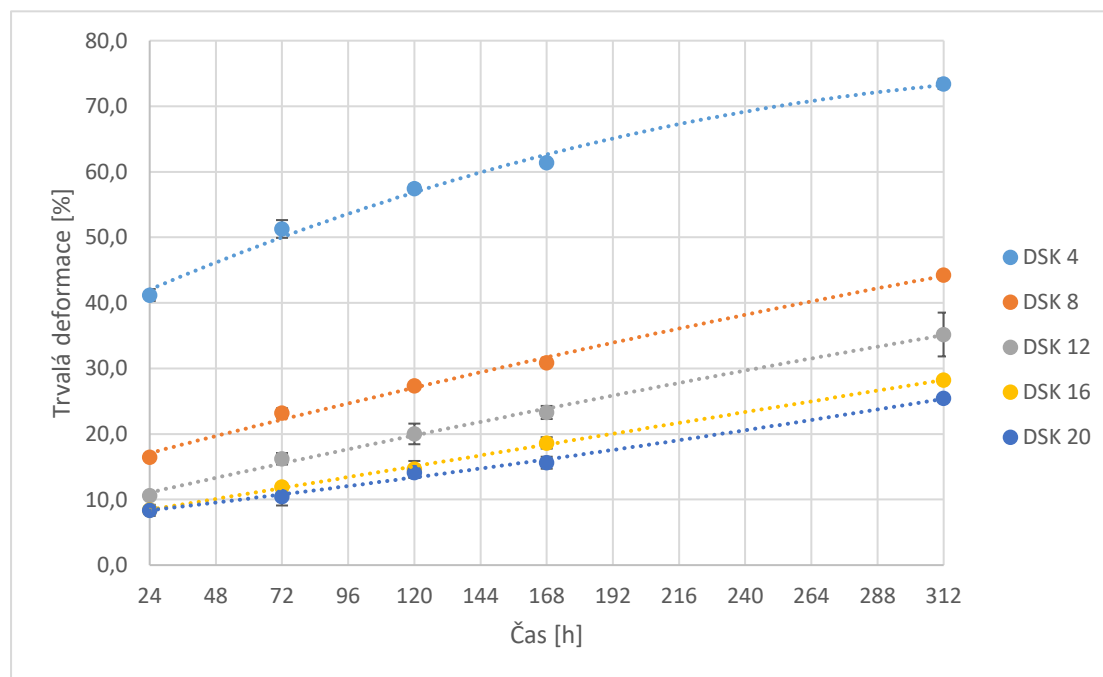
Trvalá deformace byla měřena podle normy ČSN EN ISO 815-1, u vzorků o výšce $6,3 \pm 0,3$ mm a průměru $13 \pm 0,5$ mm, deformovaných o 25 % své původní výšky. Vzorky byly umístěny do sušárny při teplotách 120 °C a 150 °C. Po uplynutí definovaných časových intervalů (24, 72, 120, 168 a 312 hodin) byly vzorky vyjmuty, ochlazeny po dobu 2 hodin a změřena jejich tloušťka po regeneraci. Trvalá deformace byla vypočtena dle vzorce: [34]

$$TD (\%) = \frac{h_0 - h_1}{h_0 - h_s} * 100$$

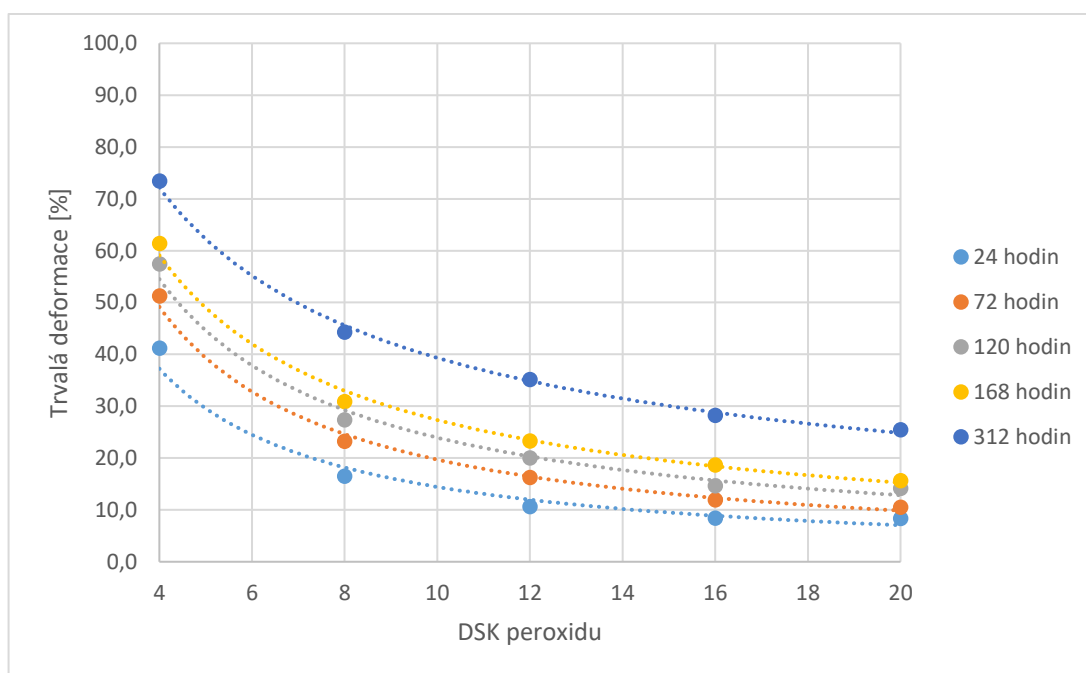
Kde h_0 je počáteční tloušťka zkušebního tělesa v milimetrech, h_1 je tloušťka zkušebního tělesa po zotavení v milimetrech, h_s je tloušťka vymezovací vložky v milimetrech a výsledek se zapisuje v procentech. Výsledky z měření jsou uvedeny v tabulkách 4 a 5 a jejich grafické znázornění je uvedeno na obrázcích 9, 10, 11 a 12.

Tabulka 4 - Naměřené hodnoty trvalé deformace při 120 °C

Čas [h]	24	72	120	168	312
Směs	Průměrná trvalá deformace ± směrodatná odchylka [%]				
DSK 4	41 ± 0,9	51,3 ± 1,4	57,4 ± 0,6	61,4 ± 0,3	73,4 ± 0,8
DSK 8	16,5 ± 0,1	23,2 ± 0,7	27,4 ± 0,1	30,9 ± 0,4	44,3 ± 0,4
DSK 12	10,6 ± 0,3	16,2 ± 0,9	20 ± 1,6	23,3 ± 1	35,2 ± 3,3
DSK 16	8,4 ± 0,6	11,9 ± 0,2	14,7 ± 1,2	18,6 ± 0,9	28,2 ± 0,3
DSK 20	8,4 ± 0,9	10,5 ± 1,4	4,1 ± 0,8	15,6 ± 0,9	25,4 ± 0,5



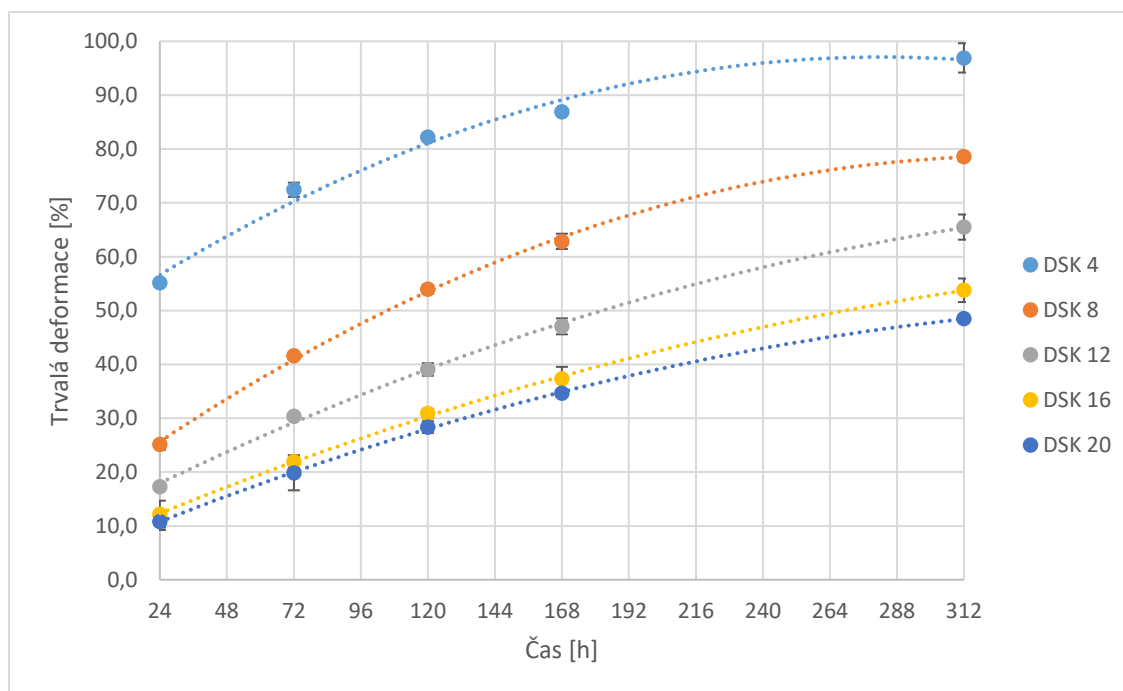
Obrázek 9 – Graf závislosti trvalé deformace na čase při expozici teplotě 120 °C



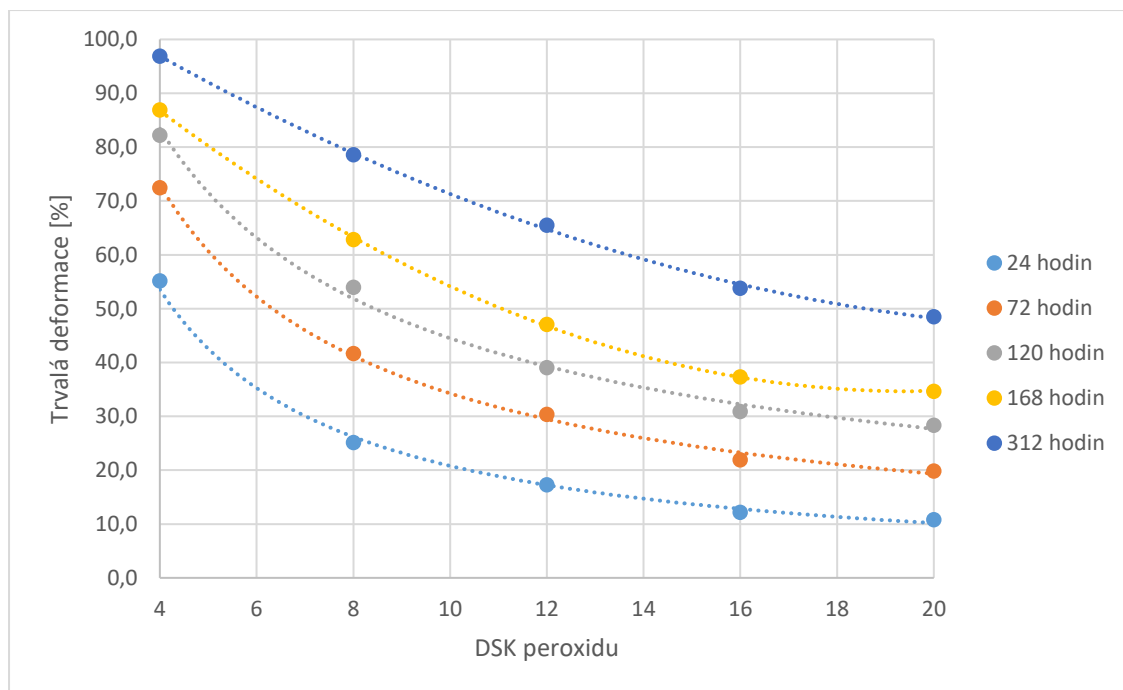
Obrázek 10 - Graf závislosti trvalé deformace na množství peroxidu ve směsi při expozici teplotě 120 °C

Tabulka 5 - Naměřené hodnoty trvalé deformace při 150 °C

Čas [h]	24	72	120	168	312
Směs	Průměrná trvalá deformace ± směrodatná odchylka [%]				
DSK 4	55,2 ± 0,5	72,4 ± 1,3	82,2 ± 0,2	86,9 ± 0,6	96,9 ± 2,7
DSK 8	25,2 ± 1,0	41,6 ± 0,5	53,9 ± 0,8	62,9 ± 1,4	78,6 ± 0,9
DSK 12	17,3 ± 0,7	30,4 ± 0,4	39,1 ± 1,2	47,1 ± 1,5	65,5 ± 2,3
DSK 16	12,2 ± 2,5	21,9 ± 1,2	30,9 ± 0,9	37,3 ± 2,2	53,8 ± 2,2
DSK 20	10,8 ± 1,6	19,8 ± 3,2	28,3 ± 3,2	34,7 ± 0,7	48,5 ± 0,5



Obrázek 11 - Graf závislosti trvalé deformace na čase při expozici teplotě 150 °C



Obrázek 12 - Graf závislosti trvalé deformace na množství peroxidu ve směsi při expozici teplotě 150 °C

Z naměřených dat vyplývá, že u všech směsí s rostoucím časem vystavení zvýšené teplotě dochází ke zvyšování trvalé deformace. Tato závislost není však jednoznačná, obecně z literatury je známo, že trvalá deformace v tlaku je vlastností, která s časem většinou narůstá, ale ne lineárně. Typický průběh závislosti je rychlý nárůst deformace v prvních hodinách zatížení a zpomalení nárůstu s dalším časem. Po určité době může dojít k ustálení (asymptotické chování). V našem případě tuto typickou závislost pozorujeme při 120 °C u směsi s nižším obsahem peroxidu (DSK 4 respektive DSK 8), ale při vyšším obsahu peroxidu tedy i stupni síťování pozorujeme téměř lineární závislosti trvalé deformace v rozmezí námi měřeného času tepelného zatížení. U teploty 150 °C už pozorujeme typicky nelineární průběh zvyšování trvalé deformace.

Nejvyšší trvalé deformace dosahovala směs DSK 4, která po 312 hodinách při 120 °C dosáhla 73,4 % a při 150 °C dokonce až 96,9 %, což svědčí o téměř úplné ztrátě pružnosti materiálu. Naopak nejnižší trvalé deformace po 312 hodinách dosahovala směs DSK 20 a to 25,4 % při 120 °C a 48,5 % při 150 °C, která je těsně následována směsí DSK 16 dosahující při 120 °C trvalé deformace 28,2 % a při 150 °C 53,8 %.

Z měření vyplývá že vyšší hustota sítě přispěla k tvarové stálosti, aniž by docházelo ke kritickému přesíťování materiálu. Směsi DSK 20 a DSK 16 lze tedy považovat za nejvhodnější pro aplikace ve kterých je důležité dlouhodobé zachování tvarové stálosti i při zvýšených teplotách.

6.2 Tvrdost

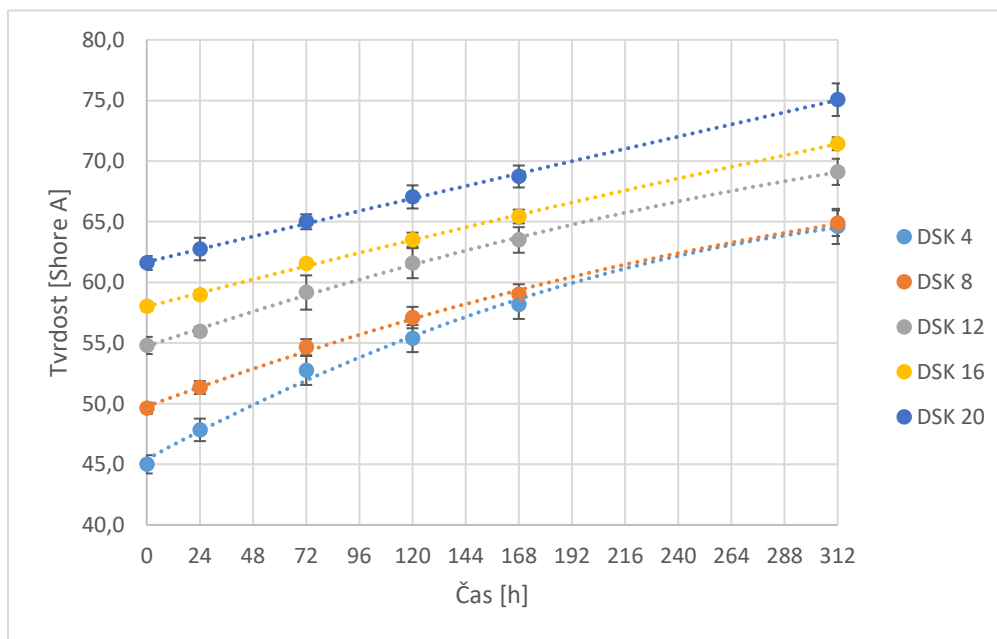
Tvrdost je důležitým parametrem, který charakterizuje odpor pryže proti proniknutí cizího tělesa. U elastomerů by tvrdost měla přímo souviset s hustotou zesíťování a může sloužit jako ukazatel změn způsobených tepelným stárnutím.

Tvrdost byla v této práci stanovena podle normy ČSN ISO 48-4, která definuje postup pro měření tvrdosti metodou vtláčování hrotu tvrdoměru typu Shore A. Hrot má tvar komolého kuželu a je vtláčován do pryžového vzorku silou 1 kg. Vzorek leží na pevné podložce a měření jeho tvrdosti se provádí kolmo k jeho povrchu. Tvrdost v jednotkách Shore A se na stupnici odečítá po 3 sekundách. Měření bylo provedeno vždy minimálně na pěti místech a výsledkem měření je průměrná hodnota. [35]

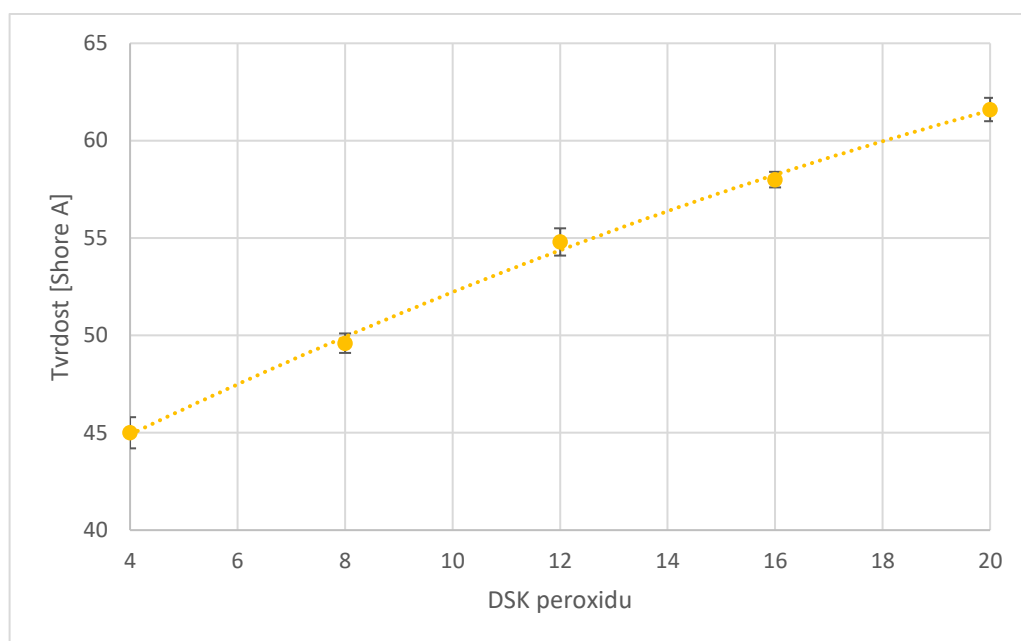
Zkoušky byly provedeny na všech pěti směsích. První měření bylo provedeno na vzorcích hned po vulkanizaci a poté byly sledovány změny tvrdosti po tepelném zatížení 150 °C v sušárně v časech 24, 72, 120, 168 a 312 hodin. Po vytažení ze sušárny byly vzorky ponechány 30 minut při laboratorní teplotě, než byly změřeny. Průměrné výsledky měření jsou uvedené v tabulce 6 a jejich grafické znázornění na obrázcích 13 a 14.

Tabulka 6 - Naměřené hodnoty tvrdosti

Čas [h]	0	24	72	120	168	312
Směs	Průměrná tvrdost ± směrodatná odchylka [Shore A]					
DSK 4	45 ± 0,8	47,8 ± 0,9	52,7 ± 1,2	55,4 ± 1,1	58,2 ± 1,2	64,6 ± 1,4
DSK 8	49,6 ± 0,5	51,3 ± 0,5	54,7 ± 0,7	57,1 ± 0,9	59,0 ± 0,8	64,9 ± 1,1
DSK 12	54,8 ± 0,7	56,0 ± 0,4	59,2 ± 1,4	61,6 ± 1,2	63,5 ± 1,1	69,1 ± 1,1
DSK 16	58,0 ± 0,4	59,0 ± 0,3	61,6 ± 0,2	63,5 ± 0,6	65,4 ± 0,6	71,4 ± 0,5
DSK 20	61,6 ± 0,6	62,8 ± 0,9	65,0 ± 0,6	67,1 ± 1,0	68,7 ± 0,9	75,1 ± 1,3



Obrázek 13 - Graf závislosti tvrdosti na čase při expozici teplotě 150 °C



Obrázek 14 – Graf závislosti tvrdosti na DSK peroxidu při expozici teplotě 150 °C

Z výsledků měření plyne, že tvrdost u všech tepelně zatěžovaných směsí s časem roste, zpočátku prudčeji, při delších časech pozvolněji. Tato typická nelineární závislost je zase více patrná u směsí s nižším obsahem peroxidu. U směsí s vyšším obsahem peroxidu není počáteční zvýšení tvrdosti tak prudké.

Nejnižších hodnot tvrdosti dosahovala směs DSK 4 s nejnižším obsahem peroxidu, přesněji $64,6 \pm 1,4$ Shore A po 312 hodinách. Naopak nejvyšších tvrdostí dosahovala směs DSK 20, která obsahovala peroxidu nejvíce a to $75,1 \pm 1,3$ Shore A po 312 hodinách.

Výsledky potvrzují, že množství peroxidu má zásadní vliv na stupeň zesíťování pryže a tím i její tvrdost, jak můžeme vidět na obrázku 14.

6.3 Tahové vlastnosti

Tahové vlastnosti jsou klíčovým faktorem pryží v aplikacích, kde dochází k jejich deformačnímu namáhání. Tahovou zkouškou se zjišťuje mnoho vlastností, které zahrnují maximální napětí při přetržení a maximální prodloužení materiálu při přetržení.

Vzorky byly v této práci testovány podle normy ČSN ISO 37, která stanovuje postup měření tahových vlastností elastomerů. Při každém měření byly použity 3 vzorky typu 2 a rychlost trhání byla nastavena na 500 mm/min. Vzorky byly testovány až do přetržení a bylo sledováno jejich maximální napětí [MPa] a prodloužení při přetržení [%]. Testováno bylo

všech 5 směsí, nicméně při 24 hodinách a při 120 hodinách byl vynechán vzorek DSK 4, protože nebyl připraven dostatek tohoto materiálu.

Při testech nedegradovaných vzorků, jejichž výsledky jsou uvedené v tabulce 7, se ukázalo, že směsi s nižším obsahem peroxidu vykazují vyšší flexibilitu, což se projevilo vyšším prodloužením při přetržení, u DSK 4 až 839 % u DSK 20 pouze 252 %. Naopak pevnost v tahu vykazovala směs DSK 4 nejnižší (6,4 MPa) a ostatní směsi vykazovaly pevnost téměř totožnou a nejvyšší z nich byla naměřena u DSK 12 (10,9 MPa).

Tabulka 7 - Naměřené tahové vlastnosti nedegradované pryže

Čas [h]		Napětí při přetržení [MPa]	Směrodatná odchylka [MPa]	Prodloužení při přetržení [%]	Směrodatná odchylka [%]
0	DSK 4	6,4	0,1	839	9
	DSK 8	10,4	0,5	562	18
	DSK 12	10,9	0,6	396	16
	DSK 16	10,3	1,2	307	24
	DSK 20	10,4	0,7	252	11

V tabulkách 8,9,10 a 11 jsou vypsány výsledky tahových zkoušek po tepelné degradaci v sušárně při 150 °C po časech 24, 72, 120 a 168 hodin a na obrázcích 15,16 a 17 je vyobrazeno grafické znázornění výsledků.

Tabulka 8 - Naměřené tahové vlastnosti 24 hodin degradované pryže

Čas [h]		Napětí při přetržení [MPa]	Směrodatná odchylka [MPa]	Prodloužení při přetržení [%]	Směrodatná odchylka [%]
24	DSK 4	X	X	X	X
	DSK 8	10,9	0,2	589	12
	DSK 12	11,5	0,3	421	15
	DSK 16	10,3	1,7	291	29
	DSK 20	10,8	0,8	259	6

Tabulka 9 - Naměřené tahové vlastnosti 72 hodin degradované pryže

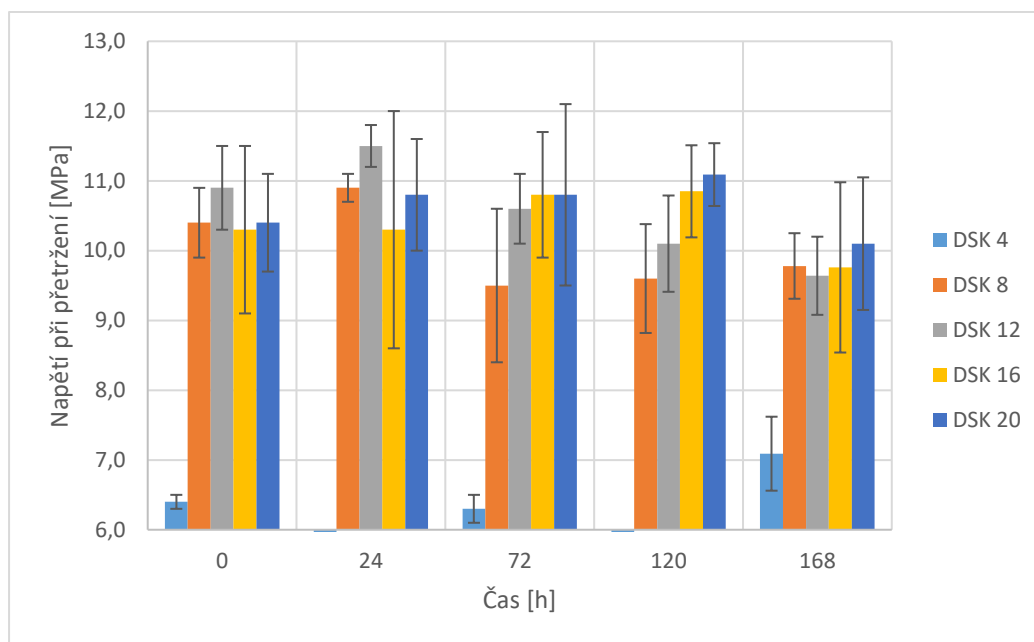
Čas [h]		Napětí při přetržení [MPa]	Směrodatná odchylka [MPa]	Prodloužení při přetržení [%]	Směrodatná odchylka [%]
72	DSK 4	6,3	0,2	676	15
	DSK 8	9,5	1,1	466	37
	DSK 12	10,6	0,5	356	8
	DSK 16	10,8	0,9	284	15
	DSK 20	10,8	1,3	229	17

Tabulka 10 - Naměřené tahové vlastnosti 120 hodin degradované pryže

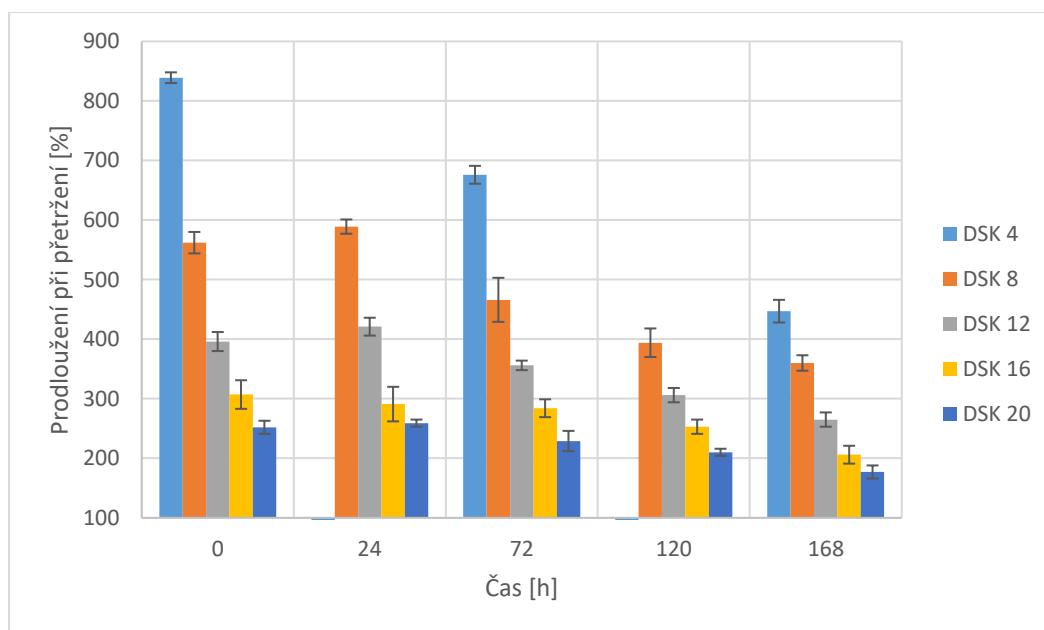
Čas [h]		Napětí při přetržení [MPa]	Směrodatná odchylka [MPa]	Prodloužení při přetržení [%]	Směrodatná odchylka [%]
120	DSK 4	X	X	X	X
	DSK 8	9,6	0,8	394	24
	DSK 12	10,1	0,7	306	12
	DSK 16	10,9	0,7	253	12
	DSK 20	11,1	0,5	210	6

Tabulka 11 - Naměřené tahové vlastnosti 168 hodin degradované pryže

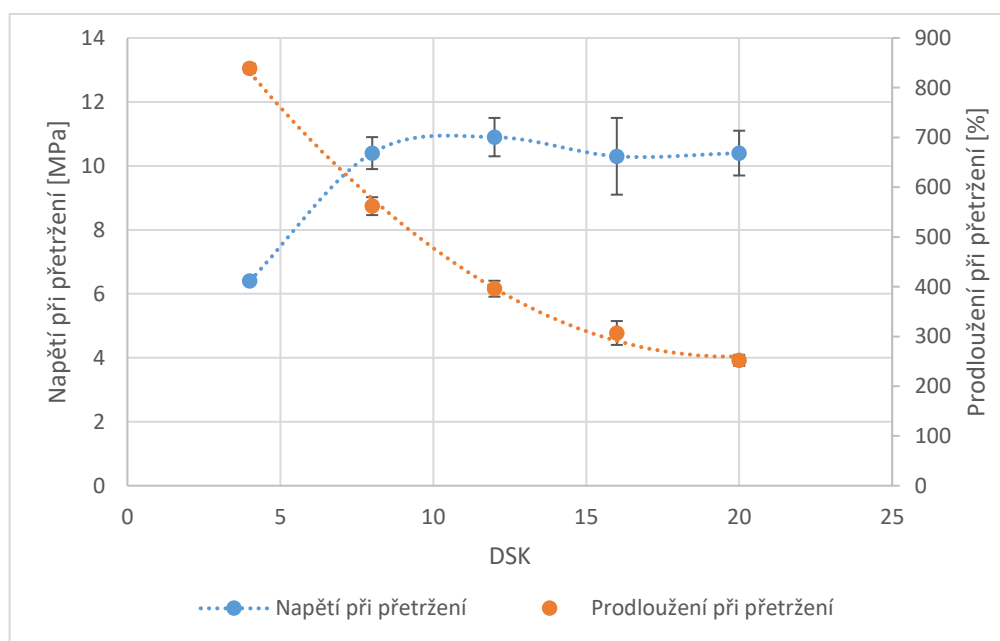
Čas [h]		Napětí při přetržení [MPa]	Směrodatná odchylka [MPa]	Prodloužení při přetržení [%]	Směrodatná odchylka [%]
168	DSK 4	7,1	0,5	447	19
	DSK 8	9,8	0,5	360	13
	DSK 12	9,6	0,6	265	12
	DSK 16	9,8	1,2	206	15
	DSK 20	10,1	1,0	177	11



Obrázek 15 – Graf závislosti napětí při přetržení na čase expozice teplotě 150 °C



Obrázek 16 – Graf závislosti prodloužení při přetržení na čase expozice teplotě 150 °C



Obrázek 17 – Vliv množství peroxidu na tahové vlastnosti pryže

Výsledky ukazují, že při daných dobách měření má tepelná degradace na napětí při přetržení pouze malý vliv u směsí s nižším množstvím peroxidu, ale na směsi s vyšším množstvím peroxidu je vliv zanedbatelný. Naopak na prodloužení při přetržení se tepelná degradace projevila výrazně. Všechny směsi výrazně ztratily na pružnosti, což může souviset s dobíhající vulkanizací v pryži. Tento pokles se více projevoval u směsí s nižším množstvím peroxidu, u směsi DSK 4 činil 47 % a u směsi DSK 20 činil pouze 30 %. Směsi DSK 8, DSK 12 a DSK 16 vykazují pokles prodloužení při přetržení 36, 33 a 33 %.

Na obrázku 17 je znázorněn vliv množství peroxidu na tahové vlastnosti pryže. Lze pozorovat, že množství přidaného peroxidu výrazně ovlivňuje tažnost pryžové směsi. S narůstajícím množstvím peroxidu dochází k významnému poklesu prodloužení při přetržení. Napětí při přetržení se významně zvýšilo při změně množství peroxidu ze 4 na 8 DSK, avšak s dalším přidavkem peroxidu už napětí při přetržení neroste.

6.4 Relaxace napětí

Testy relaxace napětí byly provedeny podle normy ČSN ISO 3384-1. Zkušební vzorky o průměru $13 \pm 0,5$ mm a výšce $6,3 \pm 0,3$ mm, byly stlačeny o 25 % své původní výšky a byly podrobeny degradaci při teplotách 120 °C a 150 °C. Měřena byla dodatečná síla potřebná ke stlačení na deformaci 0,05 mm. První měření síly bylo provedeno před první tepelnou expozicí a tato naměřená síla sloužila jako výchozí síla F_0 pro výpočet relaxace napětí.

Vzorky byly v sušárně ponechány po dobu 24, 72, 120, 168 a 312 hodin a síla měřena po 2 hodinách chlazení vzorků při laboratorní teplotě. Relaxace napětí byla vypočítána podle následujícího vztahu:

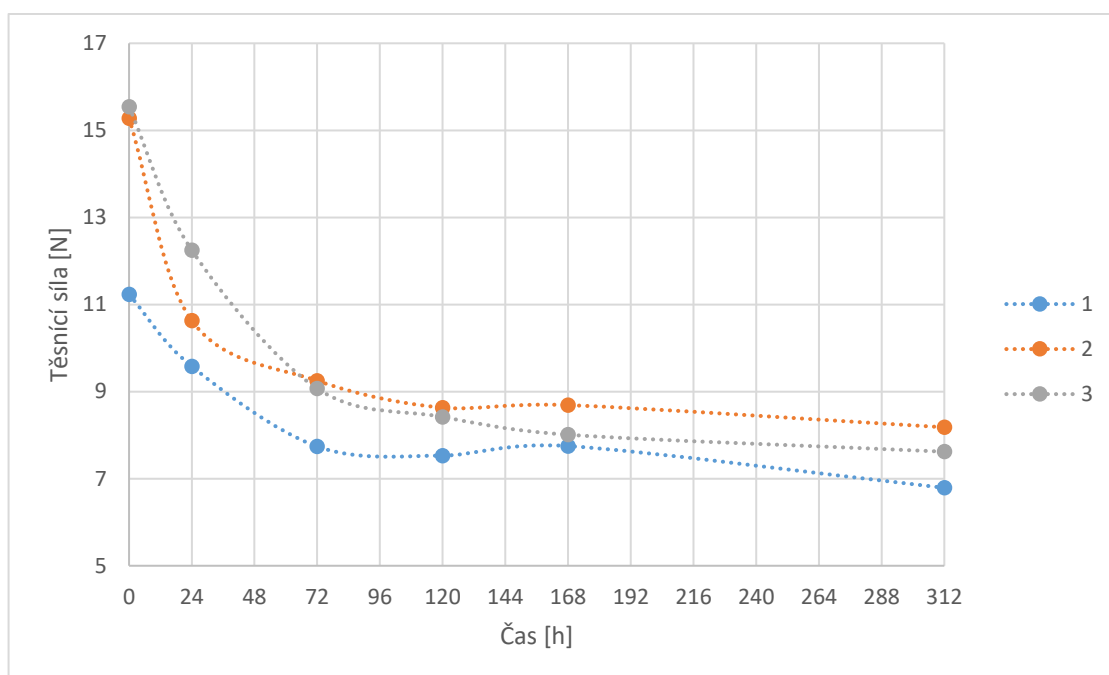
$$R(t) = \frac{F_0 - F_t}{F_0} * 100$$

Kde F_0 je síla naměřená před tepelnou degradací a F_t je síla naměřená v čase, pro který je relaxace počítána. Každý vzorek byl měřen v každém čase třikrát.

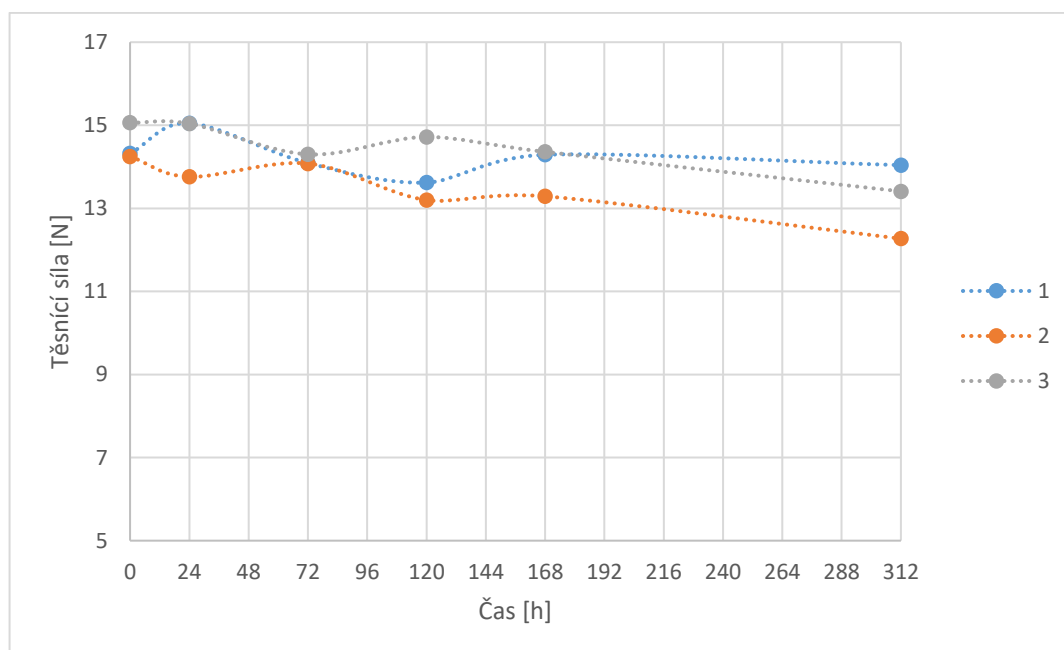
V tabulce 12 je uveden medián relaxace napětí, naměřený při expozici teplotě 120 °C. V obrázcích 18 a 19 je pro ilustraci znázorněn průběh těsnící síly u vzorků s nejnižším a nejvyšším obsahem peroxidu při expozici teplotě 120 °C a v obrázcích 20 a 21 jsou graficky znázorněny mediány relaxace napětí všech směsí při expozici teplotě 120 °C. Body v grafech těsnící síly jsou propojeny vodící čarou pro lepší orientaci. V druhém grafu relaxace napětí byla osa x převedena do logaritmického měřítka a proložena logaritmickou spojnicí trendu.

Tabulka 12 – Medián relaxace napětí při expozici teplotě 120 °C

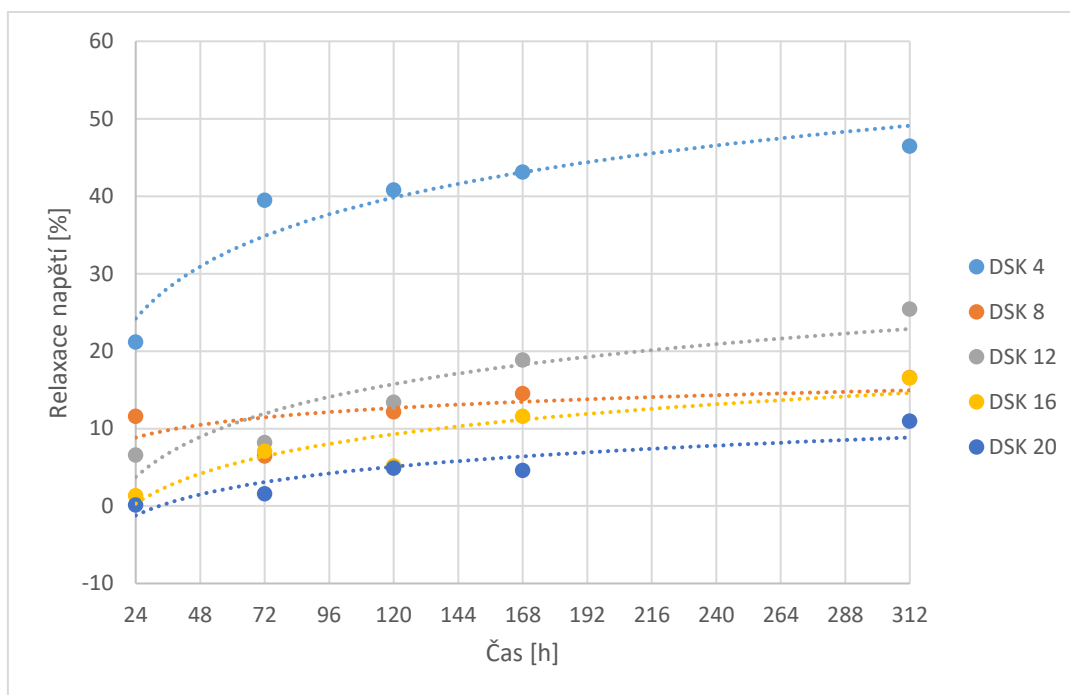
Čas [h]	24	72	120	168	312
Směs	Relaxace napětí [%]				
DSK 4	21,2	39,5	40,7	43,1	46,5
DSK 8	11,6	6,5	12,1	14,5	16,6
DSK 12	6,6	8,2	13,4	18,9	25,5
DSK 16	1,3	7,1	5,2	11,6	16,6
DSK 20	0,1	1,6	4,9	4,6	11,0



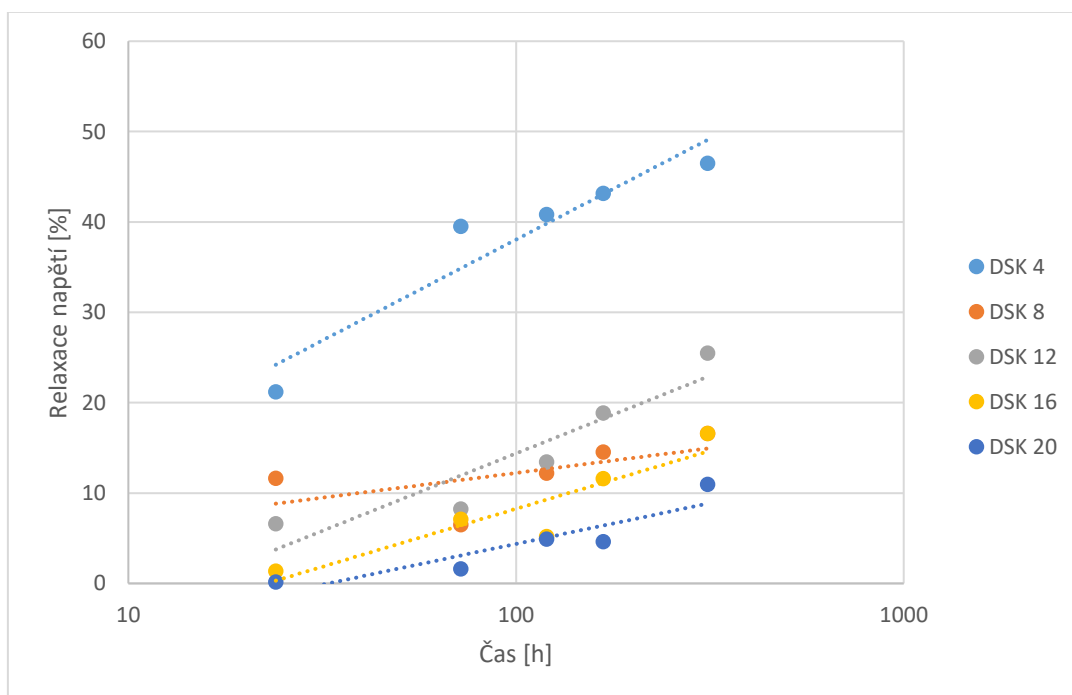
Obrázek 18 – Graf závislosti těsnící síly na čase směsi DSK 4 při expozici teplotě 120 °C



Obrázek 19 - Graf závislosti těsnící síly na čase směsi DSK 20 při expozici teplotě 120 °C



Obrázek 20 – Graf závislosti relaxace napětí na čase při expozici teplotě 120 °C



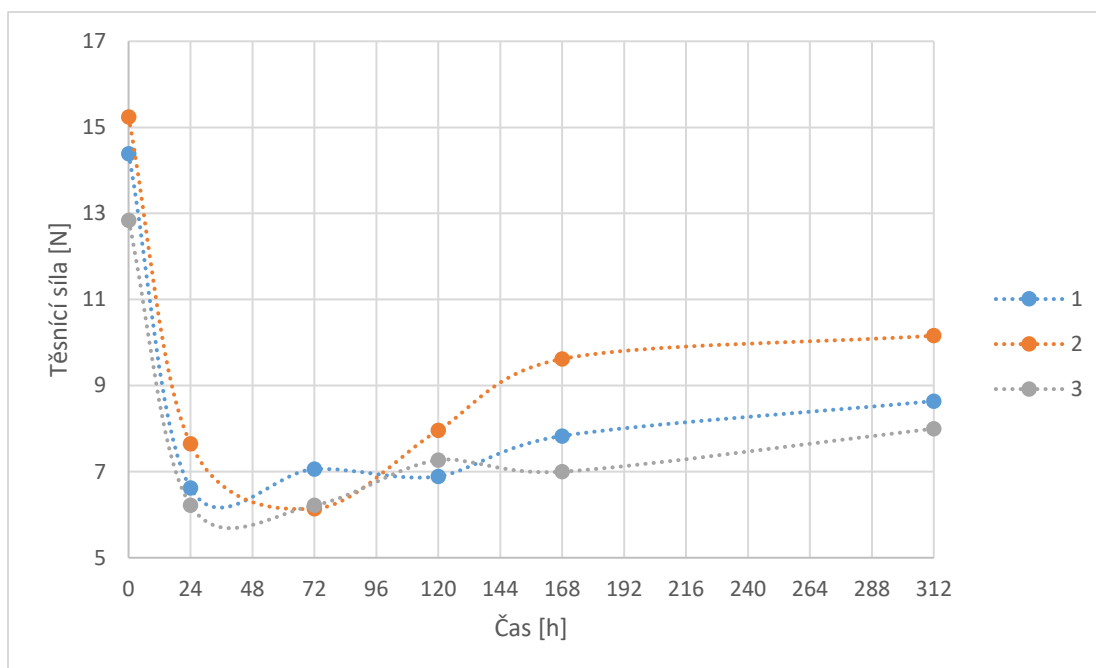
Obrázek 21- Graf závislosti relaxace napětí na čase při expozici teplotě 120 °C (osa x v logaritmickém měřítku)

Při teplotě 120 °C vykazovala nejvyšší relaxaci směs DSK 4, již po 24 hodinách dosahovala relaxace napětí 21,2 % a po 312 hodinách 46,5 %. Naproti tomu směsi s vyšším obsahem peroxidu jsou mnohem stabilnější, což odpovídá obecně známému faktu z literatury, že nižší síťovací hustota vede k většímu poklesu napětí v čase.

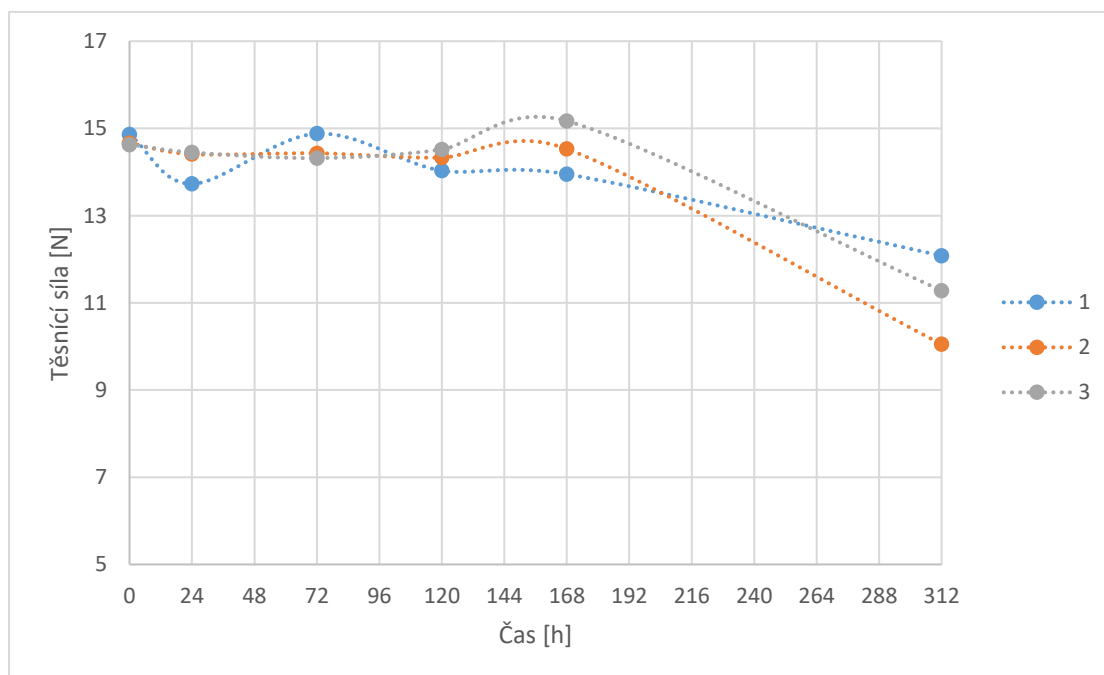
V tabulce 13 jsou uvedeny mediány relaxace napětí naměřené při expozici teplotě 150 °C. V obrázcích 22 a 23 je graficky znázorněna těsnicí síla naměřená u vzorků s nejnižším a nejvyšším obsahem peroxidu při expozici teplotě 150 °C a v obrázku 24 jsou znázorněny mediány průběhu těsnicí síly. Na obrázku 25 je vynesena relaxace napětí všech směsí na čase vystavení teplotě 150 °C. Body v grafech těsnicí síly jsou propojeny vodící čarou pro lepší orientaci. V obrázku 26 je vynesena závislost relaxace napětí na logaritmu času expozice.

Tabulka 13 - Medián relaxace napětí při expozici teplotě 150 °C

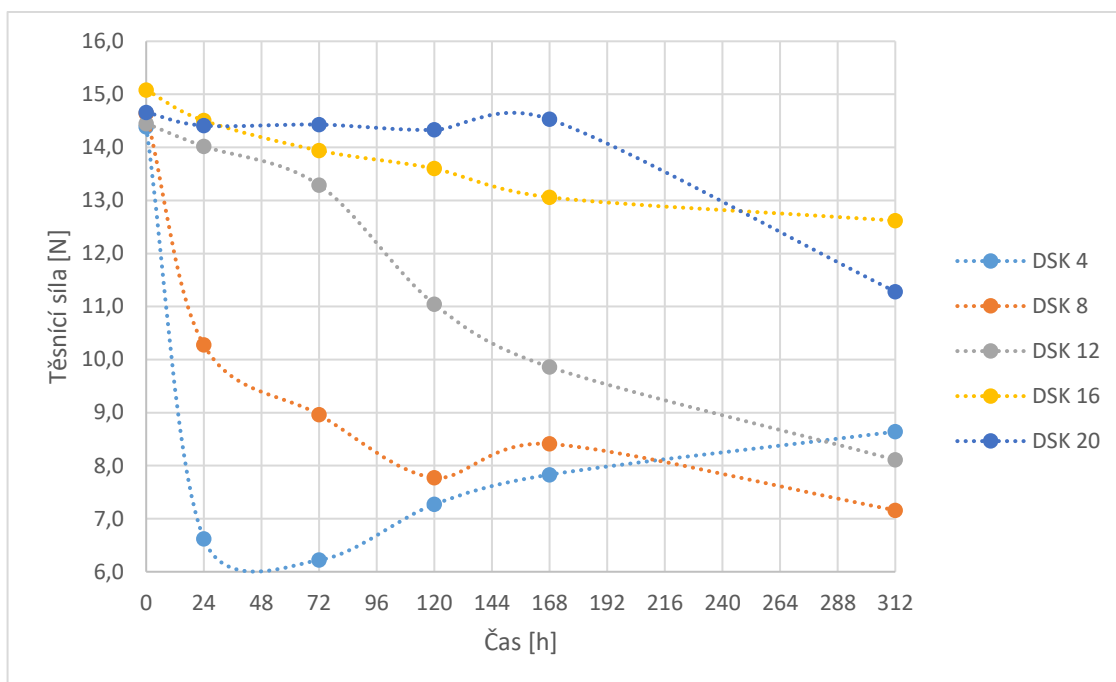
Čas [h]	24	72	120	168	312
Směs	Relaxace napětí [%]				
DSK 4	51,6	51,6	47,8	45,5	37,7
DSK 8	21,0	37,4	48,0	43,7	52,1
DSK 12	2,9	10,1	23,6	33,3	43,8
DSK 16	0,2	6,7	6,3	7,0	16,2
DSK 20	1,7	1,6	2,3	0,9	22,9



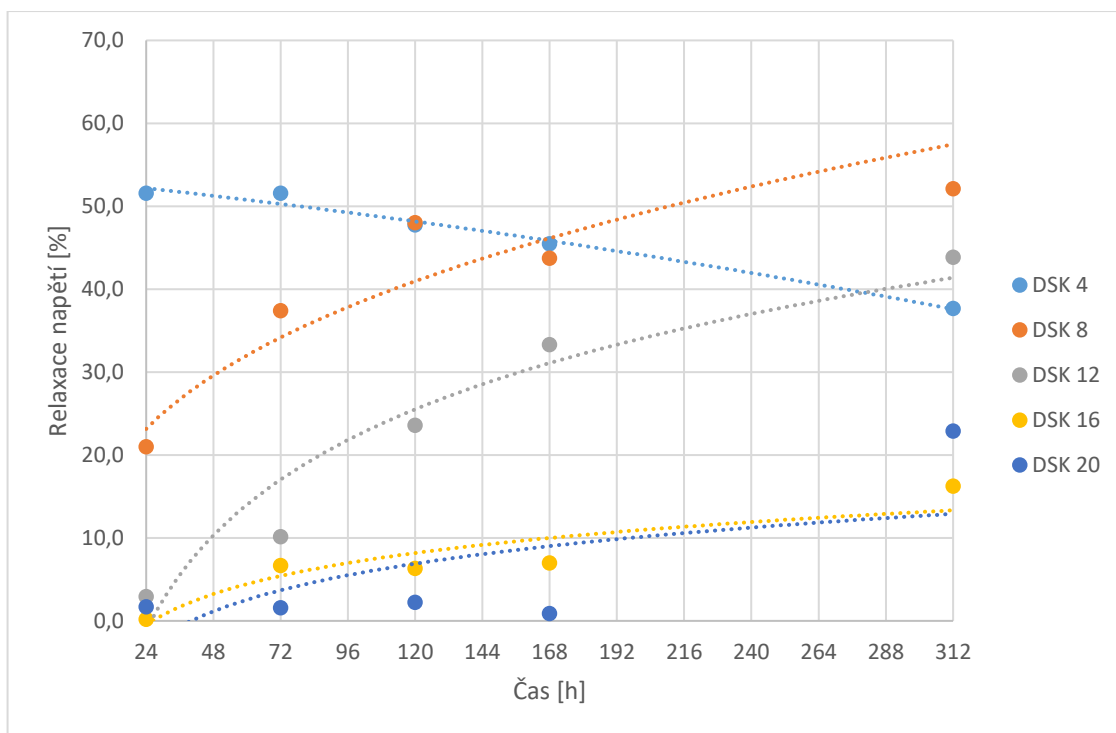
Obrázek 22 - Graf závislosti těsnící síly na čase směsi DSK 4 při expozici teplotě 150 °C



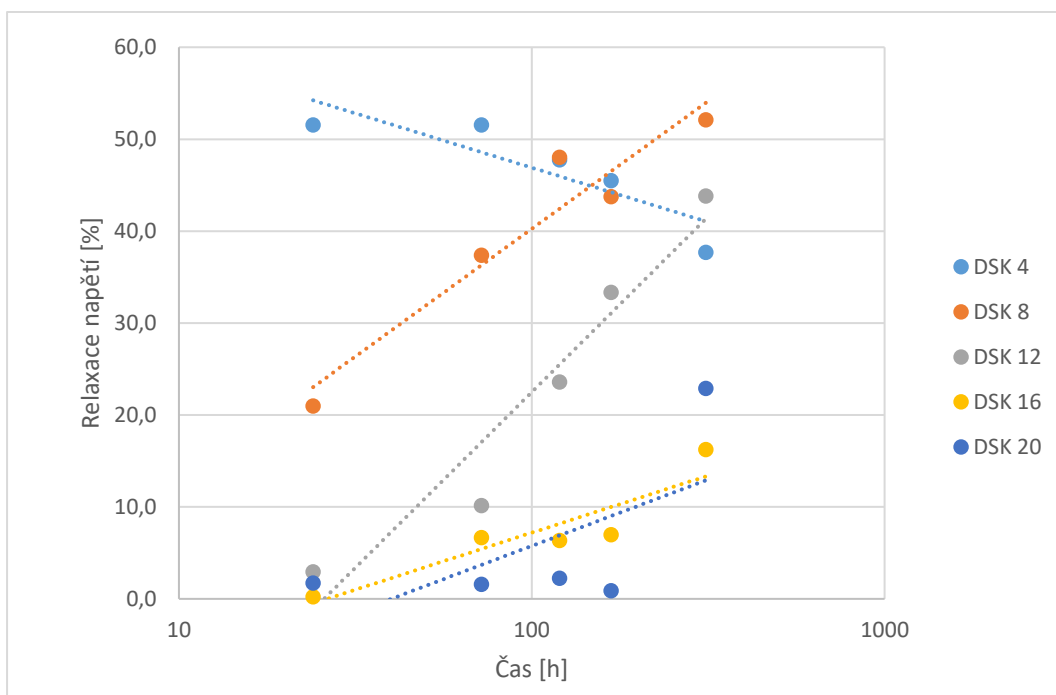
Obrázek 23 - Graf závislosti těsnící síly na čase směsi DSK 20 při expozici teplotě 150 °C



Obrázek 24 - Graf závislosti těsnící síly na čase při expozici teplotě 150 °C



Obrázek 25 - Graf závislosti relaxace napětí na čase při expozici teplotě 150 °C



Obrázek 26 - Graf závislosti mediánu relaxace napětí na čase při expozici teplotě 150 °C (osa x v logaritmickém měřítku)

Při zvýšení teploty na 150 °C dochází obecně k výrazně vyšší míře relaxace napětí u všech směsí, což odpovídá vyššímu stupni tepelného zatížení a aktivaci chemických degradačních procesů v polymerní síti. Nejvyšší relaxaci napětí opět vykazovala směs DSK 4, u které došlo během prvních 24 hodin ke snížení těsnicí síly o 51,6 % a po 312 hodinách činila celková relaxace 37,7 %. Nejnižší relaxaci potom vykazovaly směsi s vyšším obsahem vulkanizačního činidla, konkrétně po 312 hodinách směs DSK 16 vykazovala relaxaci 16,2 % a směs DSK 20 vykazovala relaxaci 22,9 %.

ZÁVĚR

Tato bakalářská práce se zabývala studiem relaxace tlakového napětí pryžových materiálů na bázi EPDM. Cílem bylo připravit směsi s různým obsahem peroxidu a následně porovnat jejich chování z hlediska trvalé deformace, tvrdosti, tahových vlastností a relaxace tlakového napětí.

Z provedených měření vyplývá, že množství vulkanizačního činidla má na vlastnosti výsledné pryže zásadní vliv. Se zvyšujícím se obsahem peroxidu ve směsi, docházelo ke zvyšování tvrdosti materiálu, snížení jeho trvalé deformace a zlepšení tvarové stálosti. U směsí s vyšším obsahem peroxidu docházelo při tepelné expozici k menším změnám tahových vlastností, tudíž byly celkově odolnější tepelné degradaci.

Směsi s nižším obsahem vulkanizačního činidla vykazovaly sice vyšší elasticitu, ale v oblasti trvalé deformace a relaxace napětí vykazovaly výsledky horší. To může být nežádoucí pro aplikace u kterých je vyžadována dlouhodobá těsnicí schopnost.

U směsi, která obsahovala 4 DSK peroxidu, lze po delší tepelné expozici sledovat velké změny v oblasti mechanických vlastností, což poukazuje na nedostatečnou hustotu síťování v pryži. Naopak směsi s DSK peroxidu 16 a 20 vykazovaly nejlepší tepelnou stabilitu a nejvyváženější výsledky.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] CHANDA, Manas a ROY, Salil K. *Plastics Technology Handbook*. Online. CRC Press, 2006. ISBN 9780429124020. Dostupné z: <https://doi.org/10.1201/9781420006360>. [cit. 2025-01-30].
- [2] SALDÍVAR-GUERRA, Enrique a VIVALDO-LIMA, Eduardo (ed.). *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*. Online. Hoboken: Wiley, 2013. ISBN 9780470630327. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/9781118480793>. [cit. 2025-01-31].
- [3] RUBINSTEIN, Michael a COLBY, Ralph H. *Polymer physics*. Oxford: Oxford University Press, 2003. ISBN 019852059X.
- [4] MARK, James E.; ERMAN, Burak a ROLAND, C. M. (ed.). *The science and technology of rubber*. Online. 4th ed. Amsterdam: Elsevier, c2013. ISBN 978-0-12-394584-6. [cit. 2025-05-13].
- [5] LU, Hui; MA, Dejun; WANG, Jiasen a YU, Jinghu. Research on Mechanical Behavior of Viscoelastic Food Material in the Mode of Compressed Chewing. Online. *Mathematical Problems in Engineering*. 2015, roč. 2015, s. 1-6. ISSN 1024-123X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1155/2015/581424>. [cit. 2025-02-26].
- [6] N., Alan a , Gent. *Engineering with Rubber - How to Design Rubber Components (3rd Edition)*. Online. 3rd Edition. Hanser Publishers, 2012. ISBN 978-1-61344-659-1. Dostupné z: https://app.knovel.com/kn/resources/kpERHDRCE2/toc?b-q=rubber%20deformation%20introduction&include_synonyms=no. [cit. 2025-05-13].
- [7] TRELOAR, L. R. G. *The physics of rubber elasticity*. 3rd ed. Oxford classic texts in the physical sciences. Oxford: Clarendon Press, 2005. ISBN 978-0-19-857027-1.

-
- [8] CHRISTENSEN, R. M. *Theory of viscoelasticity*. Online. 2nd ed. Mineola N.Y.: Dover Publications, 2003. ISBN 978-1-62870-906-3. Dostupné z: <https://app.knovel.com/kn/resources/kpTVE00003/toc>. [cit. 2025-05-13].
- [9] , SAE International. *Composite Materials Handbook, Volume 1 (revision H) - Polymer Matrix Composites Guidelines for Characterization of Structural Materials*. Online. SAE International, 2022. ISBN 978-1-5231-4795-3. Dostupné z: https://app.knovel.com/kn/resources/kpCMHPMCGB/toc?b-q=stress%20relaxation&include_synonyms=no. [cit. 2025-05-13].
- [10] MCKEEN, Laurence. *Effect of Creep and other Time Related Factors on Plastics and Elastomers*. Online. 3rd. Elsevier, 2015. ISBN 978-0-32335-407-3. [cit. 2025-05-13].
- [11] MIRANDA GUEDES, Rui. *Creep and Fatigue in Polymer Matrix Composites (2nd Edition)*. Online. 2nd. Elsevier, 2019. ISBN 978-0-0810-2602-1. Dostupné z: https://app.knovel.com/kn/resources/kpCFPMCE02/toc?b-q=creep&cid=kpCFPMCE02&include_synonyms=no. [cit. 2025-05-13].
- [12] DICK, John S. *Rubber Technology - Compounding and Testing for Performance*. Online. 3rd. Hanser Publishers, 2020. ISBN 978-1-5231-4494-5. Dostupné z: https://app.knovel.com/kn/resources/kpRTCTPE12/toc?b-content-type=tsection&b-q=creep%20rubber&cid=kpRTCTPE12&include_synonyms=no. [cit. 2025-05-13].
- [13] GRELLE, Tobias; WOLFF, Dietmar a JAUNICH, Matthias. Temperature-dependent leak tightness of elastomer seals after partial and rapid release of compression. Online. *Polymer Testing*. 2015, roč. 48, s. 44-49. ISSN 01429418. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2015.09.009>. [cit. 2025-04-25].
- [14] HALLORAN, Landon J.S. A rheological study of stress relaxation in elastomers for in situ x-ray diffraction measurements. Online. 2011, s. 32-33. Dostupné z: <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.4896.0488>. [cit. 2025-04-02].

- [15] ČESKÝ NORMALIZAČNÍ INSTITUT. ČSN ISO 3384-1, *Přez, vulkanizovaný nebo termoplastický elastomer - Stanovení relaxace napětí v tlaku - část první zkoušení při konstantní teplotě*. Praha: Český normalizační institut, 2015.
- [16] COSTA, Naiara Lima; HIRANOBE, Carlos Toshiyuki; CARDIM, Henrique Pina; DOGNANI, Guilherme; SANCHEZ, Juan Camilo et al. A Review of EPDM (Ethylene Propylene Diene Monomer) Rubber-Based Nanocomposites: Properties and Progress. Online. *Polymers*. 2024, roč. 16, č. 12. ISSN 2073-4360. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/polym16121720>. [cit. 2025-04-27].
- [17] MARK, James E. (ed.). *Physical Properties of Polymers Handbook*. Online. 2nd. New York, NY: Springer New York, 2007. ISBN 978-0-387-31235-4. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/978-0-387-69002-5>. [cit. 2025-04-28].
- [18] HOFMANN, Werner. *Rubber technology handbook*. Online. Hanser, 1989. ISBN 3446148957. Dostupné z: <https://archive.org/details/rubbertechology0000hofm/page/n7/mode/2up>. [cit. 2025-05-13].
- [19] RESTREPO-ZAPATA, Nora Catalina; HERNÁNDEZ-ORTIZ, Juan Pablo a OSSWALD, Tim A. Modeling of OBSH decomposition kinetics as blowing agent for cellular EPDM rubber. In: *ANTEC 2014 Conference Proceedings*. Newtown, CT: Society of Plastics Engineers, 2014.
- [20] SCAGLIA, Franco; MAZZINI, Andrea; PERRETTA, Constantino; REGATTIERI, Giovanni a MARCHETTI, Gianni. Industrial EP(D)M Rubber Production Process: a First-Principle Data-Driven Modelling Approach. Online. *Chemical Engineering Transactions*. 2023, roč. 100. Dostupné z: <https://doi.org/10.3303/CET23100028>. [cit. 2025-04-29].
- [21] BRAVAYA, Natalia M.; FAINGOL'D, Evgeny E.; SANGINOV, Evgeny A. a BADAMSHINA, Elmira R. Homogeneous Group IVB Catalysts of New Generations for Synthesis of Ethylene-Propylene-Diene Rubbers: A Mini-Review. Online. *Catalysts*. 2022, roč. 12, č. 7. ISSN 2073-4344. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/catal12070704>. [cit. 2025-04-29].

- [22] DESHMUKH, Subrajeet; BRÜLL, Robert; MACKO, Tibor; ARNDT, Jan-Hendrik; BERNARDO, Raffaele et al. Characterization of ethylene-propylene-diene terpolymers using high-temperature size exclusion chromatography coupled with an ultraviolet detector. Online. *Polymer*. 2022, roč. 242. ISSN 00323861. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2022.124585>. [cit. 2025-04-29].
- [23] AUTOR, Nenalezený. *Natural Rubber vs. EPDM*. Online. RPM Rubber Parts. Dostupné z: <https://www.rpmrubberparts.com/natural-rubber-vs-epdm-rpm-rubber-parts/>. [cit. 2025-04-28].
- [24] AUTOR, Nenalezený. *Uses of EPDM Rubber in Construction and Beyond*. Online. Uses of EPDM Rubber in Construction and Beyond. Dostupné z: <https://www.kemipex.com/news/uses-of-epdm-rubber-in-construction-and-beyond>. [cit. 2025-04-28].
- [25] ZAGHDOUDI, Maha; KÖMMLING, Anja; JAUNICH, Matthias a WOLFF, Dietmar. Understanding the recovery behaviour and the degradative processes of EPDM during ageing. Online. *Polymer Testing*. 2023, roč. 121. ISSN 01429418. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2023.107987>. [cit. 2025-04-29].
- [26] DE ALMEIDA, A.; CHAZEAU, L.; VIGIER, G.; MARQUE, G. a GOUTILLE, Y. Influence of PE/PP ratio and ENB content on the degradation kinetics of γ -irradiated EPDM. Online. *Polymer Degradation and Stability*. 2014, roč. 110, s. 175-183. ISSN 01413910. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.08.029>. [cit. 2025-04-03].
- [27] NAKASON, Charoen; WORLEE, Anuwat a SALAEH, Subhan. Effect of vulcanization systems on properties and recyclability of dynamically cured epoxidized natural rubber/polypropylene blends. Online. *Polymer Testing*. 2008, roč. 27, č. 7, s. 858-869. ISSN 01429418. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2008.06.011>. [cit. 2025-04-05].
- [28] WYPYCH, George. *Handbook of Fillers (4th Edition)*. 4th. ChemTec Publishing, 2016. ISBN 978-1-5231-0124-5.

- [29] BÉLANGER, Nicole; GARIÉPY, Yvan; FRANCIS, Matthew; PRASHER, Shiv; KHRIPIN, Constantine Y. et al. Assessment and enhancement of starch-based biochar as a sustainable filler in styrene-butadiene rubber composites via steam and CO₂ activation treatments. Online. *Biomass and Bioenergy*. 2024, roč. 184. ISSN 09619534. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2024.107174>. [cit. 2025-04-05].
- [30] LU, Hanbing; LIU, Ming; RUAN, Chengyu; SU, Luyao; YAN, Huan et al. Practicality of bioderived coconut oil as a plasticizer for ethylene propylene diene monomer. Online. *Industrial Crops and Products*. 2025, roč. 224. ISSN 09266690. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2024.120342>. [cit. 2025-04-05].
- [31] AKHLAGHI, Shahin; KALAEI, Mohammadreza; MAZINANI, Saeedeh; JOWDAR, Effat; NOURI, Ali et al. Effect of zinc oxide nanoparticles on isothermal cure kinetics, morphology and mechanical properties of EPDM rubber. Online. *Thermochimica Acta*. 2012, roč. 527, s. 91-98. ISSN 00406031. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.10.015>. [cit. 2025-04-05].
- [32] BASF. *Irganox® 1035 – Technical Information Sheet*. Online. BASF Corporation, 2019.
- [33] MEZINÁRODNÍ ORGANIZACE PRO NORMALIZACI. ISO 37:2017, *Přez, vulkanizovaný nebo termoplastický elastomer - Stanovení tahových vlastností*D. 4. Ženeva, 2017.
- [34] MEZINÁRODNÍ ORGANIZACE PRO NORMALIZACI. ČSN EN ISO 815-1, *Přez, vulkanizovaná nebo termoplastická – Stanovení trvalé deformace v tlaku – Část 1: Zkoušení při zvýšené teplotě*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2019.
- [35] ISO. ČSN ISO 48-4, *Přez, vulkanizovaný nebo termoplastický elastomer - Stanovení tvrdosti - Část 4: Tvrdost metodou vtláčování hrotu tvrdoměru (tvrdost Shore)*. Praha: ÚNMZ, 2019.

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 - (a) řetězec bez působení vnějších sil (b) řetězec narovnaný působením vnějších sil [4].....	14
Obrázek 2 – typická závislost prodloužení [%] na síle [$\text{N} \cdot \text{mm}^2$] pryží [7].....	15
Obrázek 3 – Znázornění elastického zotavení, viskózního zotavení a creepu [10].....	16
Obrázek 4 – Křivka průběhu relaxace napětí v pryžových výrobcích [11].....	17
Obrázek 5 - Závislost míry úniku plynu ze systému na teplotě při statickém a dynamickém zatížení [13].....	19
Obrázek 6 – chemická struktura EPDM [19].....	22
Obrázek 7 - Vulkanizační křivky kaučukových směsí	29
Obrázek 8 – Graf závislosti minimálního a maximálního kroutícího momentu na množství peroxidu ve směsi.....	30
Obrázek 9 – Graf závislosti trvalé deformace na čase při expozici teplotě 120 °C.....	32
Obrázek 10 - Graf závislosti trvalé deformace na množství peroxidu ve směsi při expozici teplotě 120 °C.....	33
Obrázek 11 - Graf závislosti trvalé deformace na čase při expozici teplotě 150 °C ...	34
Obrázek 12 - Graf závislosti trvalé deformace na množství peroxidu ve směsi při expozici teplotě 150 °C.....	34
Obrázek 13 - Graf závislosti tvrdosti na čase při expozici teplotě 150 °C	36
Obrázek 14 – Graf závislosti tvrdosti na DSK peroxidu při expozici teplotě 150 °C .	37
Obrázek 15 – Graf závislosti napětí při přetržení na čase expozice teplotě 150 °C	40
Obrázek 16 – Graf závislosti prodloužení při přetržení na čase expozice teplotě 150 °C	40
Obrázek 17 – Vliv množství peroxidu na tahové vlastnosti pryže	41
Obrázek 18 – Graf závislosti těsnící síly na čase směsi DSK 4 při expozici teplotě 120 °C	43

Obrázek 19 - Graf závislosti těsnící síly na čase směsi DSK 20 při expozici teplotě 120 °C	43
Obrázek 20 – Graf závislosti relaxace napětí na čase při expozici teplotě 120 °C.....	44
Obrázek 21- Graf závislosti relaxace napětí na čase při expozici teplotě 120 °C (osa x v logaritmickém měřítku).....	44
Obrázek 22 - Graf závislosti těsnící síly na čase směsi DSK 4 při expozici teplotě 150 °C	46
Obrázek 23 - Graf závislosti těsnící síly na čase směsi DSK 20 při expozici teplotě 150 °C	46
Obrázek 24 - Graf závislosti těsnící síly na čase při expozici teplotě 150 °C	47
Obrázek 25 - Graf závislosti relaxace napětí na čase při expozici teplotě 150 °C	47
Obrázek 26 - Graf závislosti mediánu relaxace napětí na čase při expozici teplotě 150 °C (osa x v logaritmickém měřítku).....	48

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 - Složení směsí.....	26
Tabulka 2 - Postup míchání směsi	28
Tabulka 3 - Parametry vulkanizace	29
Tabulka 4 - Naměřené hodnoty trvalé deformace při 120 °C.....	32
Tabulka 5 - Naměřené hodnoty trvalé deformace při 150 °C.....	33
Tabulka 6 - Naměřené hodnoty tvrdosti	36
Tabulka 7 - Naměřené tahové vlastnosti nedegradované pryže	38
Tabulka 8 - Naměřené tahové vlastnosti 24 hodin degradované pryže	38
Tabulka 9 - Naměřené tahové vlastnosti 72 hodin degradované pryže	39
Tabulka 10 - Naměřené tahové vlastnosti 120 hodin degradované pryže	39
Tabulka 11 - Naměřené tahové vlastnosti 168 hodin degradované pryže	39
Tabulka 12 – Medián relaxace napětí při expozici teplotě 120 °C.....	42
Tabulka 13 - Medián relaxace napětí při expozici teplotě 150 °C.....	45

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

F_0	původní síla
F_t	síla v čase t
$R(t)$	relaxace napětí v čase t
h_0	počáteční tloušťka zkušebního tělesa
h_1	tloušťka zkušebního tělesa po zotavení
h_s	tloušťka vymezovací podložky
TD	trvalá deformace
ML	počáteční krouticí moment při vulkanizaci
MH	maximální krouticí moment při vulkanizaci
T_{10}	čas dosažení 10 % nárůstu krouticího momentu
T_{50}	čas dosažení 50 % nárůstu krouticího momentu
T_{90}	čas dosažení 90 % nárůstu krouticího momentu
EPDM	Ethylen-propylen-dienový kaučuk
EPM	Ethylen-propylenový kaučuk
ENB	Ethylidennorbornen
DCPD	Dicyklopentadien
VNB	Vinylnorbornen
UV	Ultrafialové záření
ZnO	Oxid zinečnatý
T_g	Teplota skelného přechodu

