

Vliv UV záření na mechanické vlastnosti silikonového elastomeru

Bc. Václav Šerý

Diplomová práce
2020



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav výrobního inženýrství

Akademický rok: 2019/2020

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Václav Šerý**
Osobní číslo: **T18715**
Studijní program: **N3909 Procesní inženýrství**
Studijní obor: **Výrobní inženýrství**
Forma studia: **Prezenční**
Téma práce: **Vliv UV záření na mechanické vlastnosti silikonového elastomeru**

Zásady pro vypracování

1. Vypracujte literární řešení na zadané téma
2. Připravte vzorky definovaných rozměrů komerčně dostupného silikonového elastomeru
3. Proveďte stanovení mechanických (pevnost v tahu, tlaku, tvrdost) a optických (index lomu) vlastností u zkoumaných vzorků
4. Exponujte vzorky definovanému množství UV záření a vody
5. Proveďte totožná stanovení vlastností jako u neexponovaných vzorků
6. Vyhodnoťte a diskutujte získané výsledky

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

Seznam doporučené literatury:

1. Johnston I.D., McCluskey D.K., Tan C.K.L. et al.: Mechanical characterization of bulk Sylgard 184 for microfluidics and microengineering. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 24 (2014) 035017.
2. MCKEEN, Laurence W. *The effect of UV light and weather on plastics and elastomers*. 3rd ed. Amsterdam: Elsevier, 2013, xl, 388 s. PDL handbook series. ISBN 978-1-4557-2851-0.
3. BHOWMICK, Anil K a Howard L STEPHENS. *Handbook of elastomers*. 2nd ed., rev. and expanded. New York: Marcel Dekker, 2001, xii, 922 s. *Plastics Engineering*. ISBN 0824703839.

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Michal Sedláčik, Ph.D.**
Ústav výrobního inženýrství

Datum zadání diplomové práce: **2. ledna 2020**
Termín odevzdání diplomové práce: **15. května 2020**

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

prof. Ing. Berenika Hausnerová, Ph.D.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 7. února 2020

PROHLÁŠENÍ AUTORA DIPLOMOVÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

- diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užit své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- pokud bylo k vypracování diplomové práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem diplomové práce jakýkoliv softwarový produkt, považuji 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 diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....
podpis studenta

ABSTRAKT

Úkolem této diplomové práce je posoudit vliv UV záření na mechanické vlastnosti silikonového elastomeru.

V teoretické části práce jsou charakterizovány hyperelastické materiály, jejich klasifikace a mechanické vlastnosti. Teorie je taktéž blíže zaměřena na odolnost elastomerů vůči povětrnostním vlivům, jako je především UV záření, voda a v neposlední řadě ozon. Na konci této části práce jsou diskutovány relevantní typy zkoušek mechanických vlastností uplatněných v praktické části.

Praktická část se nejprve zabývá výrobou zkušebních vzorků z komerčně dostupného silikonového elastomeru o definovaném složení. Následuje testování jejich vybraných mechanických vlastností, konkrétně mechanických vlastností v tahu, tlaku a tvrdosti Shore A. Dosažené výsledky jsou v závěru statisticky zhodnoceny a diskutovány.

Klíčová slova: hyperelastické materiály, mechanické vlastnosti, napětí při přetržení, silikonový elastomer, síťovací teplota, Sylgard 184, tvrdost Shore A, UV záření, Youngův modul, zkušební vzorky

ABSTRACT

The task of this diploma thesis is to assess the effect of UV radiation on mechanical properties of the silicone elastomer.

The hyperelastic materials, their classification and mechanical properties are characterized in the theoretical part of the thesis. The theory is also more closely focused on the resistance of elastomers to weather conditions, such as UV radiation, water and, last but not least, ozone. The types of tests of mechanical properties used in the practical part are included at the end of this part.

The practical part firstly deals with the production of test specimens from a commercially available silicone elastomer differing in the samples composition. The testing of their mechanical properties in terms of tensile and compression properties and Shore A hardness follow. Finally, the obtained results are statistically evaluated in correspondence with samples composition and results are discussed.

Keywords: hyperelastic materials, mechanical properties, tensile stress, silicone elastomer, crosslinking temperature, Sylgard 184, Shore A hardness, UV radiation, Young's modulus, test specimens

V této práci bych rád zdůraznil poděkování, které patří mému vedoucímu diplomové práce, panu doc. Ing. Michalu Sedláčikovi, Ph.D., za vstřícné jednání, odborný přístup a praktické připomínky k mému tématu diplomové práce. Dále bych chtěl vyjádřit poděkování mým rodičům i celé rodině, za finanční i duševní podporu během magisterského studia na vysoké škole.

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma **Vliv UV záření na mechanické vlastnosti silikonového elastomeru** vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů uvedených na seznamu, který tvoří přílohu této práce.

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

OBSAH

ÚVOD.....	9
I TEORETICKÁ ČÁST.....	10
1 POPIS HYPERELASTICKÝCH MATERIÁLŮ.....	11
1.1 CHARAKTERISTIKA ELASTOMERŮ.....	11
2 KLASIFIKACE KAUKČUKŮ	12
2.1 PŘÍRODNÍ KAUKČUKY	12
2.2 UMĚLÉ KAUKČUKY	13
2.2.1 Chloroprenový kaučuk	13
2.2.2 Isoprenový kaučuk	14
2.2.3 Butadienový kaučuk.....	15
2.2.4 Butadienstyrenový kaučuk.....	16
2.2.5 Silikonový kaučuk.....	17
2.2.6 Polydimethylsiloxan.....	18
3 MECHANICKÉ VLASTNOSTI HYPERELASTICKÝCH MATERIÁLŮ	19
3.1 OBECNÁ TEORIE ELASTICKÝCH DEFORMACÍ	19
3.2 OBECNÝ VZTAH MEZI NAPĚTÍM A DEFORMACÍ.....	20
3.3 JEDNOOSÁ NAPJATOST.....	20
3.4 DVOUOSÁ NAPJATOST	21
3.5 ČISTÝ SMYK	21
3.6 VLIV TEPLoty NA MECHANICKÉ VLASTNOSTI	22
4 ODOLNOST PROTI POVĚTRNOSTI.....	24
4.1 UV ZÁŘENÍ.....	24
4.1.1 Typy UV záření.....	25
4.1.1.1 UV-A záření.....	25
4.1.1.2 UV-B záření	26
4.1.1.3 UV-C záření.....	26
4.2 VLIV OZONU	26
4.3 TEPLo.....	27
4.4 VODA	27
4.5 VÍTR.....	27
5 FOTOCHEMICKÁ DEGRADACE	28
6 ZKOUŠENÍ MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ ELASTOMERŮ	29
6.1 ČSN ISO 37. PRYŽ, VULKANIZOVANÝ NEBO TERMOPLASTICKÝ ELASTOMER – STANOVENÍ TAHOVÝCH VLASTNOSTÍ.....	29
6.1.1 Princip zkoušky	29
6.1.2 Zkušební tělesa.....	29
6.1.3 Zkušební zařízení	30
6.1.4 Preparace zkušebních vzorků.....	30

6.1.5	Zkušební teplota	31
6.1.6	Formulace výsledků	31
6.2	STANOVENÍ MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ PŘI ZKOUŠCE TLAKEM	31
6.3	ČSN ISO 7619–1. PRYŽ, VULKANIZOVANÝ NEBO TERMOPLASTICKÝ ELASTOMER – STANOVENÍ TVRDOSTI VTLAČOVÁNÍM – ČÁST 1: STANOVENÍ TVRDOMĚREM (TVRDOST SHORE).....	31
6.3.1	Princip zkoušky	32
6.3.2	Zkušební zařízení	32
6.3.3	Zkušební těleso.....	33
6.3.4	Zkušební teplota	33
6.3.5	Vyjádření výsledků	33
7	SHRnutí TEORETICKÉ ČÁSTI.....	34
II	PRAKTICKÁ ČÁST	35
8	CÍL PRAKTICKÉ ČÁSTI	36
9	METODOLOGIE.....	37
9.1	VÝROBA VZORKŮ	37
9.1.1	Volba materiálu a míchání poměrů	37
9.1.2	Vytvrzení destiček a vyseknutí zkušebních těles	38
9.2	PŘÍSTROJE A ZAŘÍZENÍ.....	38
9.2.1	QUV Accelerated Weathering Tester	38
9.2.2	Testometric M350-5CT.....	39
10	VÝSLEDKY.....	41
10.1	TAHOVÁ ZKOUŠKA	41
10.1.1	Naměřená data mechanických vlastností neexponovaných vzorků	41
10.1.2	Naměřená data mechanických vlastností vzorků exponovaných UV záření	42
10.2	ZKOUŠKA TLAKEM	43
10.3	TVRDOST SHORE A	43
11	HODNOCENÍ VÝSLEDKŮ A DISKUSE	45
11.1	YOUNGŮV MODUL V TAHU	45
11.2	TLAKOVÁ ZKOUŠKA	50
11.3	TVRDOST SHORE A	53
11.3.1	Vliv silikonového oleje	53
11.3.2	Vliv teploty síťování	53
	ZÁVĚR	54
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	55
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	58
	SEZNAM OBRÁZKŮ	60
	SEZNAM TABULEK.....	61
	SEZNAM GRAFŮ	62

ÚVOD

Elastomery, označované také jako hyperelastické materiály, se klasifikují jako polymery, které se dělí na syntetické a přírodní pryže. Prvně slovo pryž znamenalo materiál produkovaný kaučukodárnými rostlinami jako je *Parthenium Argentatum*, resp. *Guayula*, dále pak *Zlatobýl*, *Tau-sagyz* nebo *Kok-sagyz*, ale především ze stromů *Hevea Braziliensis*, ze kterého získáváme kaučuk ve formě latexu čepovaného z pod kůry. Nyní se termín pryž používá pro všechny materiály, které mají stejné mechanické vlastnosti jako přírodní pryž (Natural Rubber).

Elastomery mají v průmyslu širokou oblast použití, jako jsou těsnicí prvky, izolátory, nárazové absorbery energie nebo vibrační tlumiče. Největší zastoupení má pryž v dnešní době pochopitelně v odvětví výroby pneumatik. Stále vzrůstající uplatnění hyperelastických materiálů v technice vyžaduje důkladnější analýzu pro prognózy chování komplexního systému s pryžovými komponenty. Pro tyto souborné charakteristiky je nadmíru důležité obzvlášť určení mechanických vlastností pryžových materiálů.

Nicméně kaučuk sám o sobě nevykazuje požadované mechanické vlastnosti. Tyto vlastnosti získává až po procesu zvaném vulkanizace. Základy vulkanizace položil Charles Goodyear (1839). Goodyear spolu s T. Hancockem přišli na to, že zahříváním dochází k podstatným obměnám vlastností. Tímto se odstartoval velký vývoj a objevy v procesu vulkanizace. Vulkanizací rozumíme děj, při kterém vznikají ve směsi kaučuku pevné chemické vazby mezi dílčími řetězovými molekulami prostřednictvím vulkanizačního činidla, nejčastěji se jedná o síru.

Jelikož mají elastomery zřetelně odlišné vlastnosti než kovy a jiné materiály, je zde potřeba použití speciálních metod zkoušení mechanických vlastností a vyhodnocení stanovisek pro tahové a tlakové zatížení, pro které se nemůže aplikovat Hookův zákon kvůli jejich vysoce zřetelné nelinearitě.

Aby bylo možné vyšetřit chování těchto materiálů pod působením určitého napětí a při určitých deformacích, byla v této diplomové práci vytvořena škála materiálových vzorků založených na silikonovém elastomeru (Sylgard 184), které jsou pro vyhodnocování charakteristických vlastností pryží nezbytně nutné. Realizovaný výzkum se zabývá zkoušením pomocí tahové a tlakové zkoušky a měření tvrdosti Shore A.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POPIS HYPERELASTICKÝCH MATERIÁLŮ

1.1 Charakteristika elastomerů

Elastomerní materiály tvoří amorfni strukturu s protáhlými řetězci molekul, které jsou v nedeformovaném stavu stočené, nahodile orientované a značně pokřivené. Elastické protažení zatíženého materiálu je způsobeno při tahovém zatížení, kdy se řetězce částečně narovnají. Řetězce se navrátí do původního stavu v okamžiku, když tahová síla přestane působit. [1]

Hyperelastický (kaučukovitý) stav je definován jako vlastnost hmoty deformovat se poměrně malými vnějšími silami v takovém rozsahu, jaký další materiály neumožňují. Po uvolnění síly se navrací zcela úplně a svižně do prvotního stavu. Plasty do této skupiny ne-náleží, neboť vykazují hyperelastický stav jen při vysokých teplotách. Za kaučuky se označují elastomery, které jdou vulkanizovat (sít'ovat) účinkem vulkanizačních činidel. Vyskytují se i termoplastické elastomery, které vulkanizaci nevyžadují. Spojení makromolekul vzniká fyzikálními vazbami. [2]

Hlavní znaky hyperelasticity jsou [2]:

- elastické deformace jsou velké,
- deformace je velmi nelineární v závislosti na napětí. Tvar této závislosti má většinou esovitý průběh,
- vlivem i malých sil se materiál deformuje,
- objemová tuhost elastomerů je vysoká; dosahuje hodnot až tisíců MPa.

2 KLASIFIKACE KAUČUKŮ

2.1 Přírodní kaučuky

Kaučuk se získává z latexu, ve kterém je rozptýlen formou částic o průměru (0,05-5) μm . Latex je koloidní disperze cis - 1, 4 - polyisoprenu ve vodném roztoku a získává se nejčastěji z buněk kůry stromu *Hevea Brasiliensis*. Obsahuje 1 % lipidů, 1 % proteinů, 1 % uhlohydrátů, mimo kaučuk, který tvoří největší podíl (cca 30 %). [3]

Latex se začíná extrahovat již u sedmiletých stromů a lze z nich čepovat tuto látku až dlouhých 30 let. Po několika hodinách vlivem působení bakterií začíná čerstvý latex samovolně koagulovat. Je proto nezbytné latex stabilizovat v tekutý stav, čehož lze dosáhnout přidáním amoniaku v plynném stavu nebo v roztoku. Nejpodstatnější úlohu pro správnou stabilizaci sehrává stabilizační činidlo, které se přidává bezprostředně po odčerpání latexu. [4]



Obr. 1 Dělník čepující latex [5]

Díky vysokému podílu vody v extrahovaném latexu probíhá bezprostředně na plantážích koncentrace, která zprostředkovává lepší zpracovatelnost a zlevnění dopravy. Mezi nejznámější způsoby patří elektrodekantace, rozvrstvování či odstředování. [4]

Zásadní roli hraje přírodní kaučuk při zpracování na pneumatiky. Zde se uplatní hyperelastická, snadné zpracování při sériové výrobě a v neposlední řadě dobré dynamické vlastnosti. Při výběru vhodného typu přírodního kaučuku se porovnávají taktéž vlastnosti jako je stejnosměrnost, čistota a přirozeně cena. [6]



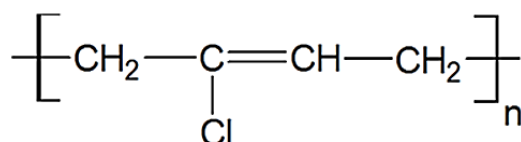
Obr. 2 Přírodní kaučuk s označením SMR [7]

2.2 Umělé kaučuky

Zásadní rozdíl mezi přírodním a umělým (syntetickým) kaučukem spočívá v technologii výroby. Zatímco se přírodní kaučuk získává extrakcí ze stromů, produkce syntetického kaučuku vzniká chemickým postupem. K němu jsou zapotřebí monomery, které podstoupí polymerizaci. Umělých kaučuků v gumárenském průmyslu se nachází velmi mnoho a nejpoužívanější jsou například butadienový a butadienstyrenový kaučuk (SBR), isoprenový kaučuk, chloroprenový a silikonový kaučuk. [6]

2.2.1 Chloroprenový kaučuk

Výroba chloroprenového kaučuku (CR) vzniká emulzní radikálovou polymerizací za teplot 10 – 45 °C, ve své podstatě stejným postupem jako butadien-styrenové a butadien-akrylonitrilové kaučuky. Chloroprenové pryže spontánně krystalují. Rozvětvenost makromolekulárních řetězců zde sehrává hlavní roli při rychlosti krystalizace, která narůstá se stoupající teplotou polymerace. [8]



Obr. 3 Vzorec chloroprenového kaučuku [8]

V porovnání s umělými kaučuky pro všeobecnou aplikaci mají CR vlastnosti jako je [8]:

- výborná houževnatost,
- vylepšená rezistence vůči degradaci,

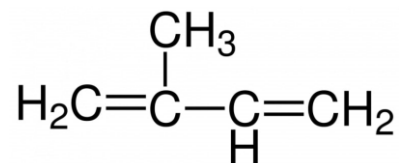
- vysoká odolnost proti vzplanutí,
- vyšší odolnost vzhledem k olejům a dalším chemikáliím.



Obr. 4 Chloroprenový kaučuk (CR) [9]

2.2.2 Isoprenový kaučuk

Tyto kaučuky se prvotně produkovaly ve dvou primárních typech, které se odlišovaly podílem adice cis-1,4. Historicky starší typ o 92 % adice cis-1,4 se produkoval roztokovou polymerací, která byla katalyzována alkyllithiovými sloučeninami. Jeho produkci otevřela firma Shell v Nizozemsku v roce 1960 pod označením Cariflex IR. [8]



Obr. 5 Vzorec isoprenového monomeru [8]

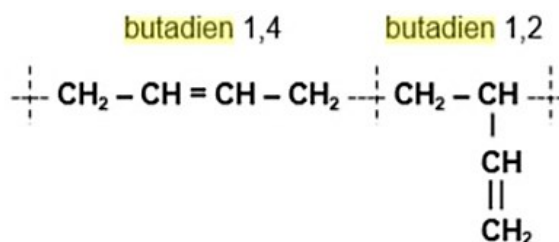
Další typ syntetického isoprenového kaučuku s 96 % adice cis-1,4, který byl dražší, přinesla na trh firma Goodyear pod trhovým názvem Natsyn. Vysokou strukturní ryzost zde dodávají stereospecifické katalyzátory Ziegler-Nattova charakteru. Jestliže se použije vysoce čistý isopren, dá se vyprodukovat polymer s vysokým procentuálním obsahem adice cis-1,4 (98 %), jenže je pochopitelně drahý. Syntetický polyisopren jde kombinovat s přírodním kaučukem, dokonce ho může plně nahradit polymer, který má obsah adice cis-1,4 nad 98 %. V dnešní době se jeho produkce nachází převážně v Rusku. Procento ostatních výrobců je takřka zanedbatelné a neustále klesá. V Rusku roční podíl produkce klesl ze 2 milionů tun na 25 %, a to proto, že po ekonomické stránce se nemohou isoprenové kaučuky rovnat s přírodními kaučuky a jejich pragmatická hodnota se zmenšuje. [8]



Obr. 6 Isoprenový kaučuk ve formě granulí [10]

2.2.3 Butadienový kaučuk

Největší podíl butadienových kaučuků představují stereoregulární polybutadieny produkované roztokovou polymerací při výskytu Ziegler-Nattových katalyzátorů. Vyznačují se obsahem cis-1,4 konfigurace převyšujícím 90 %. Mimo ně se nadále produkují i historicky starší roztokové typy, polymerované s využitím lithiových urychlovačů, jejichž stereoregularita je výrazně nižší. Jsou to menšinové emulzní suché kaučuky a latexy. [8]



Obr. 7 Vzorec-butadienový kaučuk [8]

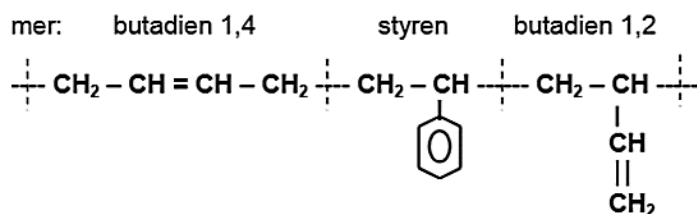


Obr. 8 Blok butadienového kaučuku [11]

2.2.4 Butadienstyrenový kaučuk

Butadien a styren se řadí k monomerům, které ochotně polymerují a kopolymerují nejrůznějšími mechanismy a podobami. Z toho důvodu lze na bázi kopolymerů butadienu a styrenu vyrobit širokou škálu makromolekulárních látek, a to jak plastů, tak i elastomerů. Přirozeně i proto nelze množinu SBR jednoznačně konkretizovat bez její kategorizace na soubor podmnožin. Jsou nejzpracovávanějšími kaučuky v globálním měřítku. Konkrétní druhy pro obecné upotřebení obsahují převážně 23 – 25 % styrenu. K jejich kompletnímu použití je nezbytné plnění vyztužujícími aditivy, neboť neplněná pryž na základě SBR má z praktického pojetí naprosto neuspokojivé fyzikálně-mechanické vlastnosti. Nejpříznivějším klasifikačním znakem SBR se jevil způsob výroby, kterému se bude věnovat následující diskuse.

Emulzní kopolymerací butadienu se v kombinaci se styrenem produkují statistické kopolymery. Jinými slovy, teplé emulzní SBR se produkují za teploty 38 °C a vyšší. Fakticky představují starší typy, jejichž prvním protagonistou byla německá Buna S, polymerovaná při 50 °C a příznačná příliš velkou viskozitou, kterou bylo zapotřebí snížit tepelně-oxidační degradací, aby se mohla zpracovat. Dnes většina teplých modelů SBR je využitelná přímo. Až na velmi sporadické odchylky jsou stabilizovány bezbarvými antidegradanty. [8]



Obr. 9 Vzorec SBR [8]



Obr. 10 Ukázka SBR [12]

Roztokové SBR se vyrábí obvykle s využitím alkylolithiových urychlovačů. Nepojímají organické kyseliny, z toho důvodu mají všeobecně horší využitelnost oproti emulzním typům, avšak v hnětiči se s aditivou mísí skvěle. Jsou navrhovány především pro běhouny pláště osobních automobilů. Jsou víc a víc většími rivaly emulzních druhů, obzvláště v souvislosti s rozšiřujícím se využitím křemičitých plniv (siliky). Majoritně se jedná o kopolymery statistické, rovněž blokové kopolymery nejsou výjimkou. [8]

2.2.5 Silikonový kaučuk

Významným znakem silikonového kaučuku je nízká závislost jeho fyzikálních vlastností na teplotě v poměrně široké teplotní škále. Jejich použití se udává od $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ po $180\text{ }^{\circ}\text{C}$. Velice nízká submolekulární koheze řetězců silikonového kaučuku, vede na druhé straně k poměrně špatným fyzikálním vlastnostem těchto vulkanizátů (při běžně používaných teplotách). Základním silikonovým elastomerem je zcela nasycený polydimethylsiloxan (PDMS). Tento polymer se standardně používá do převážně licích, tmelových a nátěrových směsí. Dnes se velmi málo používá, byl nahrazen vynilmethylpolysiloxanem (VMQ), který je dneska nejběžněji používaným druhem silikonového kaučuku. Ve své podstatě se jedná o polydimethylsiloxan, který obsahuje cca 0,2 mol % vinylových skupin, které nahrazují skupiny methylové. Vynilmethylpolysiloxany mají lepší tepelnou stabilitu oproti MQ a zprostředkovávají tak možnost výroby silikonové pryže pro exploatační teploty až do 200°C . Dále pak mohou při náhradě monomerních jednotek polydimethylsiloxanu fenylovými skupinami vznikat silikonové kaučuky s názvem fenylvinylmethylpolysiloxany (PVMQ), které tvoří základ pryží určených k exploataci i za velmi nízkých teplot, např. při $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Trifluoropropylvinylmethylpolysiloxany (FVMQ) se používají při výrobě pryží, odolných vůči velké škále rozpouštědel. Vyrábějí se nejen samotné polymery, ale i směsi obohacené plnivem. [8]



Obr. 11 Vynilmethylpolysiloxan [13]

2.2.6 Polydimethylsiloxan

Polydimethylsiloxan představuje substrátový materiál pro výrobu laboratorních čipů a mikrocelkových analytických systémů. Stal se nejběžněji používaným elastomerem pro výrobu mikrofluidních zařízení. Jeho primární výhody oproti jiným elastomerům jsou např. nízké náklady, snadné zpracování a optická průhlednost viditelného spektra. Jeho nízká míra smrštění a schopnost replikovat funkce mikroskopického měřítka je velmi vhodná pro procesy měkké litografie. PDMS substráty mají některá důležitá omezení, zejména špatná chemická kompatibilita (organické látky) a nízkou tvrdost. Struktury PDMS, jako je tok „in-stream“, jsou známy tím, že narušují nebo omezují strukturu toku pod tlakem nebo působením vnějších sil. Nicméně pro mnoho aplikací výhody výrazně převažují nad nevýhodami. Nedávne mikrofluidní a mikroelektromechanické systémy prokázaly, že vysoká elasticita (flexibilita) PDMS nabízí nespornou výhodu oproti tradičním tuhým substrátovým materiálům, jako je sklo, křemík a tvrdší polymery. Uplatnění nalézají systémy na bázi PDMS např. jako mikroventily ovládané pomocí pevné hydrauliky, flexibilní mikropilón pro měření biologických sil nebo mechanicky nastavitelná zařízení pro zachycení buněk. Rostoucí využití elastických vlastností substrátů PDMS vedly ke konkrétnímu zkoumání mechanických vlastností. Předchozí studie mechanických vlastností PDMS se zaměřily na specifické aplikace včetně tenkých membrán pro senzory, pružnost materiálu pro akcelerometry, biomedicínské a nelineární chování jak ve svém strukturním standardu, tak v modifikované skladbě. Výzkum dále prokázal, že u tenkých filmů PDMS může teplota vytvrzování výrazně ovlivnit výsledné materiálové vlastnosti. Bylo zjištěno, že elastický modul se zvyšoval se směšovací poměr silikonového monomeru a síťovacího činidla do poměru 9:1, po kterém se elastický modul snižuje. Pro mikrofluidní aplikace je PDMS nejčastěji připravován v tloušťce vrstvy větší než 200 μm a za použití doporučeného směšovacího poměru výrobce 10:1 (silikonový monomer : síťovací činidlo). [14]



Obr. 12 PDMS v tekutém stavu [15]

3 MECHANICKÉ VLASTNOSTI HYPERELASTICKÝCH MATERIÁLŮ

3.1 Obecná teorie elastických deformací

Rivinem bylo vyvinuto obecné řešení vztahu mezi napětím a deformací u pryžových materiálů. Toto řešení plyne ze vztahu pro potenciál deformační energie (W), kde může být přímo funkcí hlavních protažení nebo funkcí deformačních invariantů [16]:

$$W = W(I_1, I_2, I_3),$$

$$W = W(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3). \quad (1)$$

Napětí ij je založeno na deformačním potenciálu definovaném jako [16]:

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial W}{\partial E_{ij}}, \quad (2)$$

, kde E_{ij} je Lagrangeův deformační tenzor. Předpokládá se, že při nezátíženém stavu v elastickém chování je materiál izotropní a téměř nestlačitelný v objemu. Postup při měření napětí na vzorku elastomeru, nezávislý na výběru osy, je dán třemi deformačními invarianty definovanými jako [16]:

$$I_1 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3$$

$$I_2 = \lambda_1^2 \cdot \lambda_2^2 + \lambda_2^2 \cdot \lambda_3^2 + \lambda_3^2 \cdot \lambda_1^2 - 3$$

$$I_3 = \lambda_1^2 \cdot \lambda_2^2 \cdot \lambda_3^2 - 1 \quad (3)$$

, kde symboly $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ udávají hlavní protažení.

Hlavní protažení lze definovat jako procento protažené délky na protaženou délku hran malého objemového elementu v nezátíženém stavu [16]:

$$\lambda = \frac{L}{L_0} = \frac{L + \Delta u}{L_0}. \quad (4)$$

Hodnota λ_i je dána $(1 + \varepsilon_i)$, kde ε_i je poměrná deformace. Při nezátíženém stavu je hodnota I_i nulová, když $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = 1$. Hodnota I_3 je pro nestlačený materiál nulová, proto zůstávají pouze dvě nezávislé hodnoty napěťových konstant I_1, I_2 , z čehož plyne rovnice deformačního potenciálu $W = W(I_1, I_2)$. [16]

3.2 Obecný vztah mezi napětím a deformací

Vztah mezi napětím a deformací je získán z funkce napěťového energetického potenciálu, vyjádřením „virtuální“ práce, uvažované jako [16, 17]:

$$\partial W = \left(\frac{\sigma_1}{\lambda_1}\right) \left(\frac{\partial W}{\partial \lambda_1}\right) \partial \lambda_1. \quad (5)$$

Stejně lze vyjádřit vztah pro λ_2, λ_3 . Pro σ_1 obdržíme [16, 17]:

$$\sigma_1 = 2 \left[\lambda_1^2 \left(\frac{\partial W}{\partial I_1}\right) - \left(\frac{1}{\lambda_1^2}\right) \left(\frac{\partial W}{\partial I_2}\right) \right] + P. \quad (6)$$

Stejným způsobem tak vyjádříme σ_2 a σ_3 , kde $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ jsou jednotlivé složky skutečného napětí. Hodnota P určuje nespécifikovaný tlak a stanovuje se na základě známých hodnot σ a λ . [16, 17]

3.3 Jednoosá napjatost

Při jednoosé napjatosti je vzorek zatěžován pouze v jednom směru konstantní rychlostí.

Pro určení charakteristik zkušební tělesa se odečítají zatěžovací síly a prodloužení vzorku. Zkouška se ukončí v momentě přetržení vzorku.

Prodloužení je definováno poměrným protažením $\lambda_1 = \lambda, \lambda_2 = \lambda_3 = \lambda^{-1/2}$ (Obr. 13).

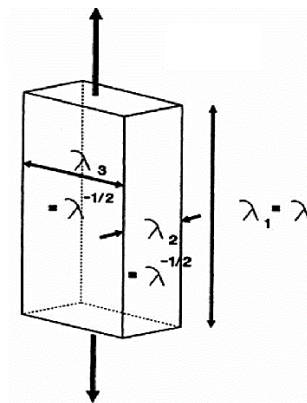
Tato definice plyne z předpokladu nestlačitelnosti, kdy se objem nemění a proto $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = 1$. [16]

Ve stavu, kde jsou boční strany nezatíženy, platí $\sigma_2 = \sigma_3 = 0$ a rovnice (8) pro σ_2 a σ_3 se stane rovnicí neznámého stlačení P [16]:

$$P = -2 \left[\lambda^{-1} \left(\frac{\partial W}{\partial I_1}\right) - \lambda \left(\frac{\partial W}{\partial I_2}\right) \right] \quad (7)$$

$$\sigma = 2 \left[\lambda^{-1} \left(\frac{\partial W}{\partial I_2}\right) + \lambda^{-1} \left(\frac{\partial W}{\partial I_3}\right) \right] (\lambda^2 - \lambda^{-1}), \quad (8)$$

, kde σ udává skutečné napětí.



Obr. 13 Jednoosá napjatost [16]

3.4 Dvouosá napjatost

Zkoušky dvouosé napjatosti se provádějí na trhačím stroji při rovnoměrném zatížení vzorku ve dvou směrech, současně se zaznamenává velikost zatěžovací síly a protažení vzorku. Vzorek má tvar čtverce, případně kotouče. Upíná se po celém obvodu do trhačího stroje. Další metoda spočívá v nafukování, kdy je působícím tlakem fragment plochy namáhán rovněž dvouosým tahem. [16]

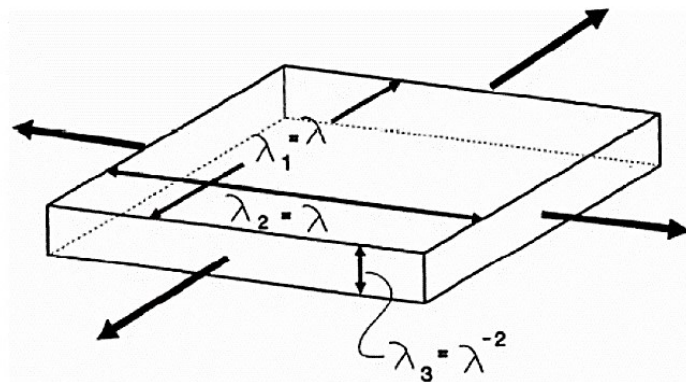
Ze vztahů pro jednoosou napjatost získáme vztah pro napjatost dvouosou. Poměrné protažení je dáno jako $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda$; $\lambda_3 = 1/\lambda^2$ (Obr. 14). Napětí λ_3 je nulové, protože na této straně je vzorek nezatížen. Poté P přechází na [16]:

$$P = -2(\lambda^{-4}W_1 - \lambda^4W_2), \quad (9)$$

napětí σ_1 a σ_2 jsou dány jako:

$$\sigma_1 = \sigma_2 = 2(W_1 + \lambda^2W_2)(\lambda^2 - \lambda^{-4}). \quad (10)$$

Z toho plyne, že vztah mezi napětím a deformací je vysoce nelineární. [16]



Obr. 14 Dvouosá napjatost [16]

3.5 Čistý smyk

Zkouška pro čistý smyk spočívá v zatěžování vzorku obdélníkového tvaru v hlavním směru způsobem, kdy nedojde ke zmenšení šířky vedlejších stran. K tomu slouží dlouhé horizontální svorky.

Tento deformační stav je definován jako napětí aplikované ve směru 1 v takové formě, že je zabráněno změně šířky ve směru 2, tzn. $\lambda_2 = 1$ (Obr. 15). Odtud je označení smyk. Při čistém smyku během deformace hlavní osy nerotují. Ve směru namáhání vzorku je výška h mnohem menší než šířka w kolmá na směr hlavního namáhání, a to zhruba o jednu desetinu

w. Dlouhé horizontální vzorky neumožňují změnu délky vedlejších stran vzorku a napětí tak působí jen ve vertikálním směru, tedy je dáno $\lambda_2 = 1$. [2,17]

Při deformaci je poměrné prodloužení definováno jako $\lambda_1 = \lambda$, $\lambda_2 = 1$ a $\lambda_3 = 1/\lambda$, zatímco napětí $\sigma_3 = 0$. Napětí σ_2 je vyvoláno svorkami, takže není nulové. Z rovnice (11) vyplývá, že [2,17]:

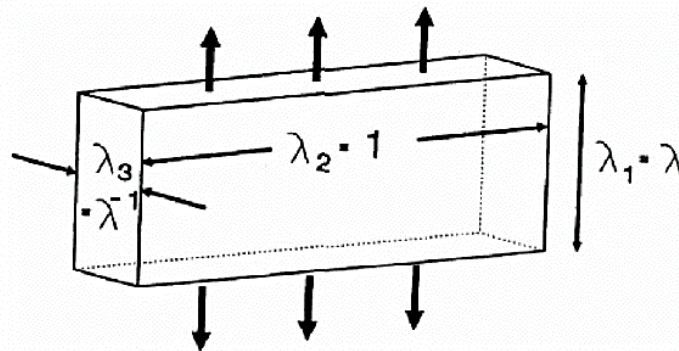
$$P = -2(\lambda^{-2}W_1 - \lambda^2W_2). \quad (11)$$

Napětí $\sigma_1 (= \sigma)$ ve směru protahování je dáno jako [2,17]:

$$\sigma = -2(W_1 + W_2)(\lambda^2 - \lambda^{-2}). \quad (12)$$

Vedlejší napětí σ_2 je poté definováno jako [2,17]:

$$\sigma_2 = 2(W_1 + \lambda^2W_2)(1 - \lambda^{-2}) \quad (13)$$



Obr. 15 Čistý smyk [2, 17]

3.6 Vliv teploty na mechanické vlastnosti

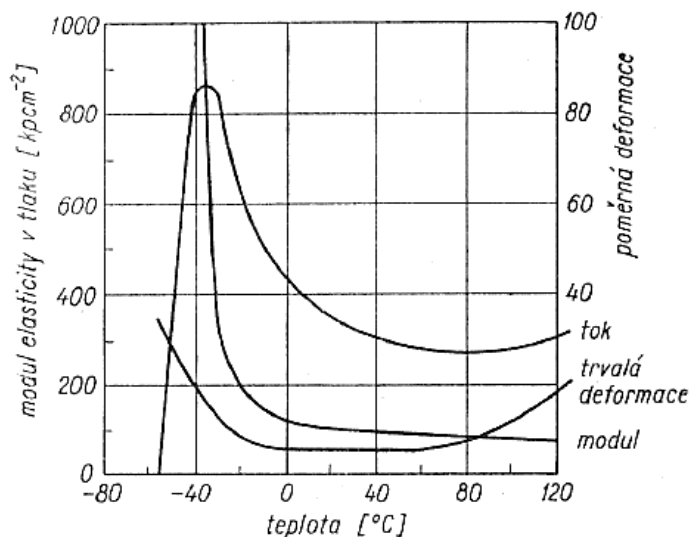
Vlastnosti pryže jsou ovlivňovány tvarem, teplotou, rychlostí transformace velikosti vnějších sil a rozměry zkušební vzorku. Vliv těchto podmínek se u pryží odlišné struktury projevuje s různou intenzitou.

V praxi se napětí, kdy se dosáhne předem zvoleného prodloužení, nazývá modul v tahu. Pod pojmem poměrné napětí chápeme napětí, při kterém se dosáhne předem zvoleného prodloužení pracovní části zkušební vzorku. Pokud se omezíme pouze na elastické deformace, užíváme i v gumárenství modulů, a to modulu pružnosti v tlaku, modulu pružnosti v tahu, modulu pružnosti v ohybu, modulu pružnosti ve smyku. Přitom se často atribut „pružnosti“ vypouští a jedná se pak o modul v tlaku a o modul ve smyku.

Pro moduly pružnosti platí úměrnost, že napětí je úměrné deformaci, kdy konstantou úměrnosti je modul elasticity. Rozměr modulu elasticity v tlaku je podmíněn různými faktory. Na obr. 16 je znázorněn účinek teploty u totožného elastomeru na modul elasticity v tlaku, na velikost toku a na stupni trvalé deformace. Při teplotě $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ nastává skokový stav. Velikost modulu je velmi vysoká, hodnota toku je nízká. Křivka toku proniká skrz maximum. Tento vrchol leží v oblasti teplot, při kterých nastává skokový stav. V oblasti teplot obvyklého uplatnění vstupuje křivka toku skrz minimum, při vyšších teplotách opět viditelně stoupá.

U kaučukových směsí lze výběrem elastomeru a náležitou skladbou směsi tuto křivku potlačit jako celek ve směru osy teplot a do určité míry i ve směru kolmém na osu teplot.

[18]



Obr. 16 Účinek teploty na modul pružnosti v tlaku [18]

4 ODOLNOST PROTI POVĚTRNOSTI

Stárnutím plastů dochází k fyzikálním transformacím. Mění se tvrdost a křehkost (vzrůstá), pevnost (klesá), polymer měkne a lepí se. Na těchto transformacích se podílí účinek tepla, vody, vzdušného kyslíku, světla a dalších činitelů. K transformacím fyzikálně-mechanických vlastností dochází prostřednictvím chemických procesů, které se dějí ve hmotě. Díky tomu nastává tvorba radikálů a degradace řetězců makromolekul, kdy lze rozlišit dva primární procesy [19]:

1. řetězce se začnou propojovat a větvit. Vytvoří se cykly, které zapříčiní zrod trojrozměrné struktury. Polymer ztvrdne, křehne a přichází o pružnost.
2. degradace – dochází ke zkrácení řetězců a tím i k poklesu relativní molekulové hmotnosti. Polymer změkne, stane se lepkavým a přijde o mechanickou pevnost.

Odolnost polymerů vůči povětrnosti se testuje v uměle vytvořených a přesně definovaných podmínkách. Zkušební vzorek se podrobí např. intenzivnímu ultrafialovému záření, svitu uhlíkového oblouku nebo rtuťové výbojky zpravidla za zvýšené teploty. [19]

4.1 UV záření

Absorpcí světelné energie dochází u polymerů k fotochemickým reakcím, což vede k odbourávání polymerních řetězců. Nejvyšší účinek má na polymery UV záření o vlnové délce 290 – 400 nm, což je cca 5 % celkové sluneční energie, která dopadá na Zemi. Degradace polymerů a transformace jejich mechanických vlastností je zapříčiněna intenzitou dopadající sluneční energie, nikoli dobou expozice. V průběhu roku je sluneční sálání nepravidelné. V letních měsících dopadá na zem přibližně 75 % celkové sluneční energie a v zimní době naopak jenom 25 %. [20]

U polymerů, které obsahují chromoforní skupiny (absorbují záření), vlivem UV záření dochází k chemickým procesům. Pokud absorbuje makromolekula polymeru podíl UV záření, přechází do nestabilního excitovaného skupenství. Částice v tomto skupenství se nadbytkem energie zbavují následujícími způsoby [20]:

1. Částice transponuje energii po kolizi na další molekulu a ta tím excituje.

2. Návrat do prvotní energetické hladiny odporem nadbytku energie v oblasti větších vlnových délek. Uvolněná energie se pak projeví fluorescencí, fosforescencí nebo také tepelnou transformací.
3. Nastane molekulární přesmyk a zůstatek energie se uvolní jako teplo.
4. Nastanou Ramanovy vibrace elektronů, atomů a molekul.
5. Jestliže se excitovaná molekula nemůže oprostít od nadbytku energie, vazba se přeruší.

4.1.1 Typy UV záření

UV záření je krátkovlnné záření o vysoké energii. Lidským okem je toto záření neviditelné, ale některá zvířata jej dokáží vnímat (např. ptáci, plazy a hmyz). UV záření dělíme dle vlnových délek (obr. 19). [21]

Tab. 1 Typy UV záření [21]

Název	Zkratka	Vlnová délka [nm]
Blízké	NUV	400 – 200
UV-A dlouhovlnné (černé světlo)	UVA	400 – 320
UV-B středněvlnné	UVB	320 – 280
UV-C krátkovlnné (desinfekční)	UVC	do 280
Hluboké	DUV	do 200
Vzduchoprázdňé	FUV, VUV	1 – 31
Extrémní	EUUV, XUV	-

4.1.1.1 UV-A záření

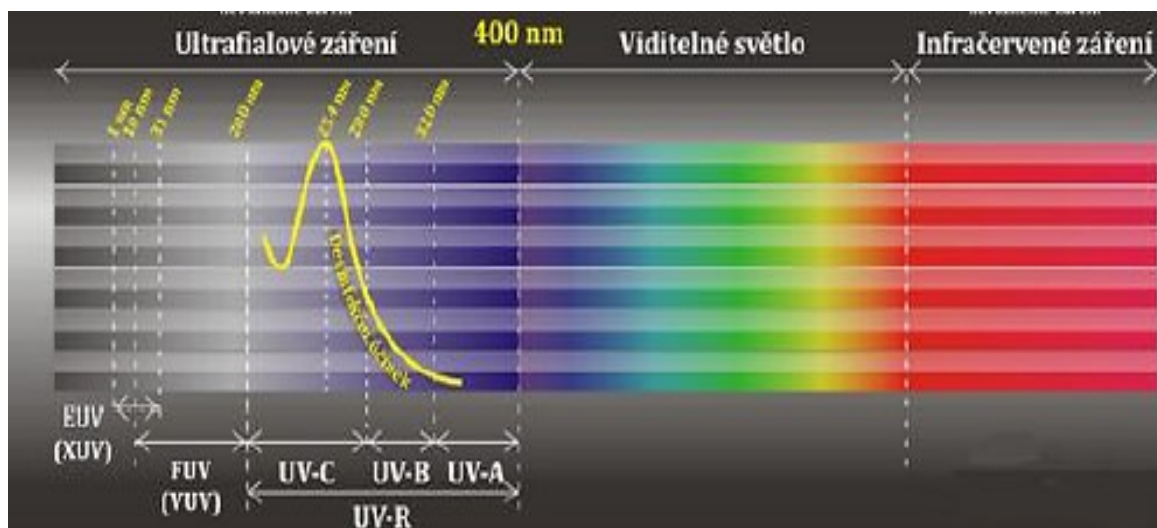
Toto záření je nejméně škodlivé. Klasické UV záření obsahuje 99 % UV-A složky. UV-A záření může být zhoubné pouze dlouhodobým působením nikoli svou intenzitou. Jedná se o záření, které způsobí opálení pokožky, ale také její stárnutí. Mnohdy se používá termín tzv. černé světlo, což udává fakt, že toto světlo není lidským okem viditelné. [21]

4.1.1.2 UV-B záření

Toto záření z hojné části vstřebává ozón v ozónové vrstvě stratosféry. Na zemský povrch tedy nedopadne sálání menší než 295 nm. UV-B záření má rozkladný účinek pro živé organismy, narušuje buňky, bílkoviny, vyvolává rakovinu. Sálání může způsobit popáleniny kůže nebo také oční šedý zákal. Totožně jako tomu je u UV-A záření, se podílí na opálení kůže, avšak na rozdíl od něj se nedostane přes první vnější vrstvu kůže. [21]

4.1.1.3 UV-C záření

Je to nejnebezpečnější UV záření, které je ovšem kompletně absorbováno ozónovou vrstvou. Jedná se o vysoce rakovinotvorné záření, které proniká i několika vrstvami buněk. [21]



Obr. 17 Schéma rozdělení UV záření [21]

4.2 Vliv ozonu

Třebaže je na zemském povrchu poměrně malá koncentrace ozónu ($2 \times 10^{-6} - 4 \times 10^{-6} \%$), vyvolává ozón atmosférickou degradaci polymerů.

Nasyčené uhlovodíkové polymery jsou vůči ozónu rezistentní. Jinak je tomu u nenasycených polymerů, kde způsobuje degradaci řetězce kyslík obsažený v ozónu. Stárnutí ozónem je tedy zásadní např. u nenasycených elastomerů. Pokud se vystaví vulkanizát pryže ozónu při mechanickém namáhání, nastane vznik trhlin kolmých na směr napětí. [20]

4.3 Teplo

Teplota má značný účinek na rychlost chemických reakcí, zvláště na hydrolýzu a oxidaci. Pokud se zvýší teplota o 10 °C, proběhne reakce cca dvakrát rychleji. Na degradaci má vliv teplota polymeru, ale i teplota okolí. Teplota vystaveného polymeru je podmíněna intenzitou slunečního záření, tepelné vodivosti polymeru, větru, okolní teplotě, reflexi a absorpci sálání. K termické degradaci jsou pouze tyto teploty nedostatečné, přesto zrychlují sekundární a oxidační fotochemické děje, případně hydrolýzu.

Fluktuace teplot následně zapříčiní rozměrové transformace, jež mohou způsobit vznik trhlinek nebo také vnitřního napětí. Dále fluktuace teplot může vyvolat transformaci krystalinity polymeru, a tím změnit průběh stárnutí. [20]

4.4 Voda

Voda má značný vliv na rozklad polymerů. Vymývá katalyzátory rozpustné ve vodě a produkty rozkladu, ale i antioxidanty a světelné stabilizátory. Voda v polymeru může plnit funkci změkčovadla, bobtnat nebo některé polymery úplně rozložit. Degradaci prostřednictvím vody podléhají ty polymery, které obsahují hydrolyzovatelné esterové, nitrilové nebo amidové skupiny. Dále polymery, u kterých vznikají hydrolyzovatelné soustavy oxidací.

Voda má též poměrně značný vliv na rozvoj mikroorganismů, které polymery mohou odbourávat. [20]

4.5 Vítr

Faktorem, který může ovlivnit stárnutí, může být i vítr. Vítr samotný nemá destrukční charakter, ale jeho rychlostní stupeň má účinek na průběh křídování, resp. povrchové odbourávání. Vítr rovněž přemísťuje atmosférické nečistoty (prach, písek, mikroorganismy, saze atd.), které mají též nebezpečný charakter.

Nečistoty, které se zachytí na povrchu polymeru, jej mohou naopak chránit vůči slunečnímu sálání. [20]

5 FOTOCHEMICKÁ DEGRADACE

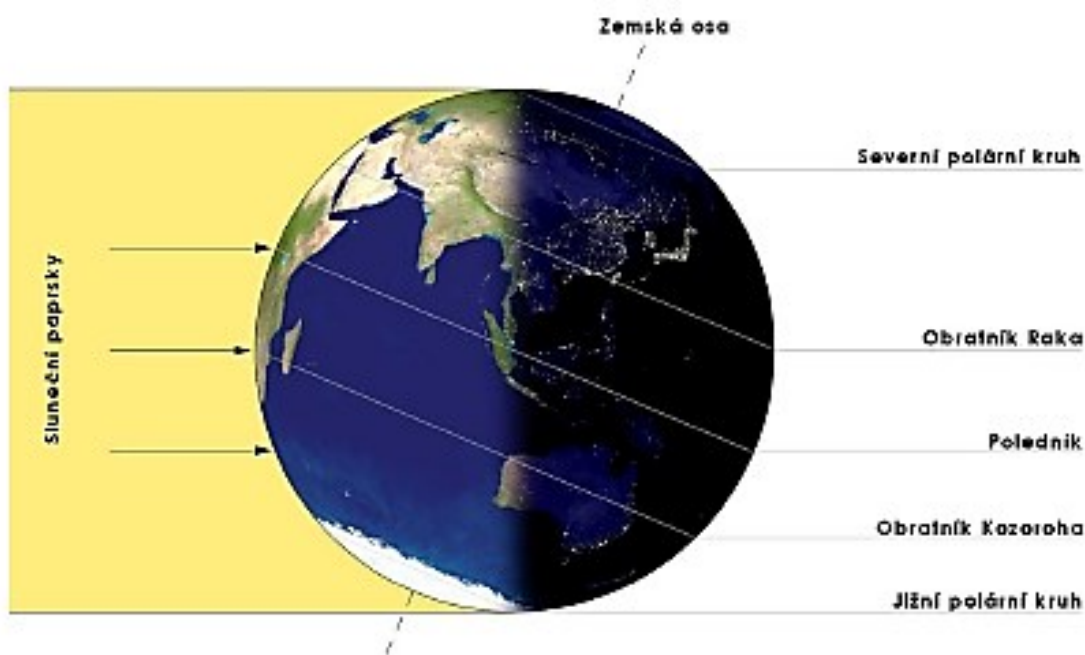
Fotochemická degradace se využívá ke zkoumání trvanlivosti plastů, které se uplatňují v přírodě. Působením světla na makromolekulární sloučeniny dochází k rozličným transformacím. [19]

Nastávají dvě fáze [19]:

1. Nastává rozštěpení makromolekuly,
2. Poté vzniklé aktivované molekuly způsobí další reakce.

Tyto chemické změny způsobí u fotochemicky znehodnoceného polymeru přeměnu jeho počátečních vlastností. [19]

Na Zemi dopadá maximální množství UV záření tehdy, je-li Slunce v zenitu, a to značí, že sluneční svit dopadá kolmo na obratník – tropický podnební pás (Obrázek 18). UV záření je rozptylováno částicemi vzduchu a nečistot, což energii sálání nikterak neutlumí, jenom ji odkloní. Takže také při mlze je nezbytné počítat s vlivy UV záření. [22]



Obr. 18 Sluneční světlo dopadá kolmo na obratník raka [21]

6 ZKOUŠENÍ MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ ELASTOMERŮ

6.1 ČSN ISO 37. Pryž, vulkanizovaný nebo termoplastický elastomer – Stanovení tahových vlastností

„Tato mezinárodní norma popisuje metodu pro stanovení tahových vlastností pryže z vulkanizovaných nebo termoplastických kaučuků. Vyhodnocovanými vlastnostmi mohou být tahové napětí, tažnost, napětí při daném prodloužení, prodloužení při daném napětí, mez skluzu a prodloužení na mezi skluzu. Měření tlaku se používá jen u některých termoplastických elastomerů a některých jiných směsí“ [23, s. 7]. Prostřednictvím zkoušky v tahu lze měřit také vlastnosti hotových dílců.

6.1.1 Princip zkoušky

Zkušební vzorky ve tvaru oboustranné lopatky nebo kroužků jsou uchyceny buďto v upínacích čelistech nebo prostřednictvím kladek a jsou protahovány za využití trhacího stroje za konstantní rychlosti. [23]

„Výsledky získané na zkušebních tělesech tvaru oboustranných lopatek a kroužků nemusejí poskytovat stejné hodnoty příslušných vlastností. Je to způsobeno hlavně nestejnou měrností rozložení napětí na příčném průřezu protahovaných kroužků. Druhým ovlivňujícím faktorem je orientace („kalandrovací efekt“), který může v případě oboustranných lopatek ovlivňovat naměřené hodnoty v závislosti na tom, zda je osa lopatek souběžná se směrem orientace nebo zda je na něj kolmá“. [23, s. 8]

6.1.2 Zkušební tělesa

Pro určování pevnosti v tahu je vhodnější používat tělesa, která mají tvar dvojstranných lopatek, neboť kroužky poskytují daleko nižší hodnoty než dvojstranné lopatky. [23]

Při určování tažnosti nemá vliv, jaký tvar zkušebních vzorků aplikujeme. Jak u kroužků, tak také u dvojstranných lopatek, jsou hodnoty zhruba stejné, za podmínky, že:

1. „Prodloužení u kroužků je vypočítáno v procentech z jejich počátečního vnitřního obvodu;
2. Oboustranné lopatky jsou vysekávány kolmo na směr orientace, pokud je vyznačen“.

[23, s. 8]

Pokud měříme prodloužení při daném napětí a napětí při daném prodloužení, doporučuje se, aby se užívalo rozměrnějších zkušebních vzorků ve tvaru dvojstranných lopatek typů 1, 2 a 1 A. Avšak hodnoty za použití kroužků a dvojstranných lopatek jsou opět zhruba stejné za podmínky, že:

1. „Prodloužení u kroužků je vypočítáno v procentech z jejich počátečního středního obvodu,
2. U oboustranných lopatek jsou určovány průměrné hodnoty z těles vysekávaných podél a kolmo na směr orientace, pokud je vyznačen”. [23, s. 8]

Odlišných hodnot výstupu, zpravidla větších hodnot pevnosti v tahu a tažnosti, lze dosáhnout tehdy, jestliže použijeme menší zkušební vzorky namísto větších zkušebních vzorků a také pokud je pro preparaci zkušebního vzorku nutné broušení či modifikace tloušťky. [23]

Můžeme aplikovat 7 typů zkušebních vzorků:

„Tělesa tvaru oboustranných lopatek typů 1, 2, 3, 4 a 1 A, a také tvaru kroužků typů A (normální) a B (malý)“. [23, s. 8]

Závěrečné výsledky u měřeného materiálu budou rozdílné dle použitého druhu zkušebního vzorku. Pokud je dostupné jenom malé kvantum pro preparaci větších zkušebních vzorků, použije se standardně zkušebních vzorků tvaru dvojstranných lopatek typu 3 a 4. Pro zkoušení hotových dílců se užívají kroužky typu B. Pokud je vyžadováno při měření docílit objektivitu, je zapotřebí vyzkoušet minimálně 3 zkušební vzorky. [23]

6.1.3 Zkušební zařízení

Použité vysekávací a vyřezávací nože musí být použity v souladu s normou ČSN ISO 23529. Tloušťkoměr, jakožto zařízení, prostřednictvím kterého se měří tloušťka dvojstranných lopatek a axiální tloušťky u kroužků. Měření musí být provedeno podle metody A v normě ČSN ISO 23529. Trhací stroj musí odpovídat dle normy ISO 5893. Odměřovaná síla musí vyhovět úrovni přesnosti 2. [23]

6.1.4 Preparace zkušebních vzorků

Kontura a rozměry zkušebních vzorků jsou dány dle rozměrů vysekávacího nože. Zkušební vzorky ve tvaru dvojstranných lopatek se musí připravit prostřednictvím vhodné metody, která je charakterizována v normě ČSN ISO 23529.

Zkušební vzorky ve tvaru kroužků se vyrábějí pomocí vyřezávání nebo vysekávání podle normy ČSN ISO 23529. Vzorky je možné také získat lisováním. [23]

6.1.5 Zkušební teplota

Většinou se zkouší za standardní laboratorní teploty podle normy ČSN ISO 23529. Pokud jsou požadavky i na jiné teploty, musí se vybrat z výčtu doporučených teplot, které lze najít v normě ČSN ISO 23529 [23].

6.1.6 Formulace výsledků

Výstupem zkoušky je tahová křivka, která charakterizuje průběh testování. Výsledné hodnoty zkoušky v tahu, které jsou zjišťovány, jsou: tažnost, tahové napětí, prodloužení při daném napětí, napětí při daném prodloužení, prodloužení na mezi kluzu a samozřejmě i samotná mez kluzu [23].

6.2 Stanovení mechanických vlastností při zkoušce tlakem

Metodika je podobná jako při testování tahových vlastností. Používají se stejné technické parametry přístroje. Zkušební vzorek má běžně tvar válečku, který se stlačuje mezi čelistmi zkušebního zařízení konstantní rychlostí. Postupuje se dle normy ČSN ISO 37. [23]

6.3 ČSN ISO 7619–1. Pryž, vulkanizovaný nebo termoplastický elastomer – Stanovení tvrdosti vtlačováním – Část 1: Stanovení tvrdoměrem (tvrdost Shore)

„Tato norma specifikuje metodu pro stanovení tvrdosti vtlačováním (tvrdost Shore) pro vulkanizované nebo termoplastické elastomery pomocí tvrdoměrů následujících stupnic:

- a) Stupnice A pro pryže s normálním rozsahem tvrdosti;
- b) Stupnice D pro pryže s vysokým rozsahem tvrdosti;
- c) Stupnice AO pro pryže a pro lehčené pryže s nízkým rozsahem tvrdosti;
- d) Stupnice AM pro tenká zkušební tělesa s normálním rozsahem tvrdosti“. [24, s. 6]

Prostřednictvím tohoto typu zkoušky je také možnost zjišťovat tvrdost vyhotovených dílců.

6.3.1 Princip zkoušky

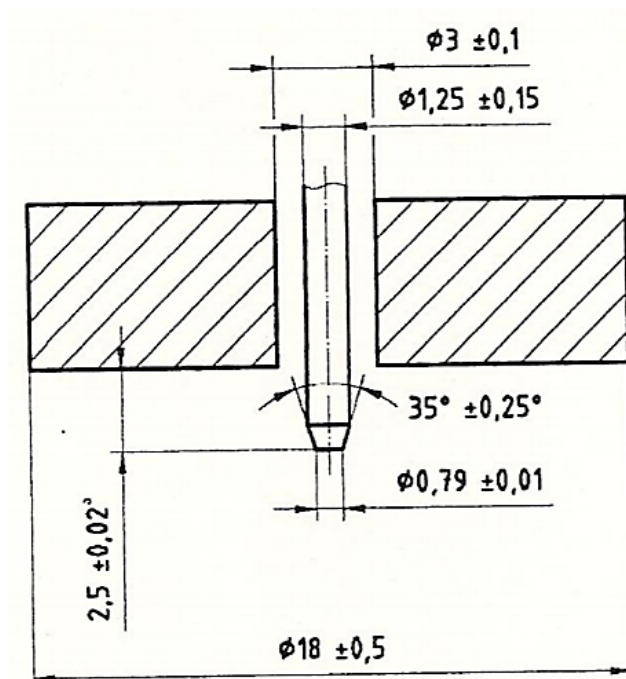
„Měří se hloubka vtlačení specifikovaného zkušební hrotu tvrdoměru do materiálu za stanovených podmínek“. [24, s. 6]

Výběr typu tvrdoměru:

- a) „Pro hodnoty menší než 20 při použití tvrdoměru typu D: typ A;
 - b) Pro hodnoty menší než 20 při použití tvrdoměru typu A: typ AO;
 - c) Pro hodnoty vyšší než 90 při použití tvrdoměru typu A: typ D;
 - d) Pro tenká zkušební tělesa (tloušťka je menší než 6 mm): typ AM“.
- [24, s. 6]

6.3.2 Zkušební zařízení

Tvrdoměry typu A, D, AO a AM sestávají z opěrné patky, zkušební hrot tvrdoměru, kalibrované pružiny, indikačního zařízení ale i zařízení, které je automatické a měří čas. Tvrdoměry je nutné pravidelně kalibrovat [24].



Obr. 19 Zkušební hrot tvrdoměru typu A [24, s. 11]

6.3.3 Zkušební těleso

Zkušební vzorek musí mít tloušťku minimálně 6 mm (u tvrdoměru typu A, D, AO). Pro tvrdoměr s označením AM je minimální možný rozměr 1,5 mm. Pokud je zapotřebí měřit desky, které mají tloušťku tenčí než 6 mm (resp. 1,5 mm), můžeme zkušební vzorek poskládat z více tenčích vrstev, ale maximálně mohou být pouze tři vrstvy. Je nezbytné však zmínit skutečnost, že výsledné hodnoty u zkušebních vzorků z jednoho kusu a u složeného vzorku nemusí korespondovat. Vzdálenosti od okraje (aby bylo možné realizovat měření) musí být minimálně 12 mm pro typy A a D, pro tvrdoměry s označením AO a AM musí být vzdálenost aspoň 15 mm, resp. 4,5mm. Povrch tělísek musí být hladký a čistý. Zkušební vzorky musí být před samotným zkoušením kondicionovány. [24]

6.3.4 Zkušební teplota

Zkušební teplota u této metodiky zkoušení je standardní laboratorní teplota, která je dána normou ČSN ISO 23529. [24]

6.3.5 Vyjádření výsledků

Nejpoužívanější formulace výsledků měření hloubky do zkoušeného tělíska je pomocí metody s názvem Shore A. [24]

7 SHRNU TÍ TEORETICKÉ ČÁSTI

V teoretické části diplomové práce bylo záměrem vypracovat literární rešerši v oblasti hyperelastických materiálů, tedy obeznámit čtenáře především s klasifikací kaučuků a jejich základními druhy. Dále pak s mechanickými vlastnostmi, jako je pevnost v tahu, tlaku nebo tvrdost. Do teorie byly zahrnuty také vlivy povětrnosti, mezi které patří např. UV záření, jež jsou zde stručně popsány spolu s jeho jednotlivými typy. Do závěrečné části teorie byly začleněny normy, podle kterých se postupovalo v praktické části.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

8 CÍL PRAKTICKÉ ČÁSTI

V praktické části bylo cílem provést studie základních mechanických vlastností prostřednictvím mechanických zkoušek vybraného hyperelastického materiálu (PDMS – Sylgard 184). Zkoušky byly prováděny na zkušebním stroji Testometric M350-5CT. Vlastnosti se zjišťovaly prostřednictvím testování zkušebních těles původních a vystavených vlivu UV záření odpovídajícímu ekvivalentu světelných podmínek Florida (USA). Dále se v této části práce interpretovaly získané výsledky daných mechanických vlastností, a to pevnost v tahu, tlaku a tvrdost (Shore A), kdy získané hodnoty byly statisticky vyhodnoceny za využití regresních analýz. Následovalo porovnání výstupů mechanických zkoušek neexponovaných a exponovaných vzorků a diskuse k těmto výsledkům.

9 METODOLOGIE

9.1 Výroba vzorků

9.1.1 Volba materiálu a míchání poměrů

Jako testovací materiál byl zvolen PDMS (Sylgard 184 Silicone Elastomer Kit, Dow Corning, USA), který byl míchán s vytvrzovacím činidlem v poměru daném výrobcem, případně dále se změkčovadlem v podobě oleje (Lukosiol M200, Lučební závody Kolín, ČR). V souhrnu byla připravena sada čtyř skupin vzorků lišících se svým složením.

První skupina obsahovala poměr 10:1 (v tomto poměru byl míchán pouze PDMS a vytvrzovací činidlo). Druhá skupina vzorků dále obsahovala měnící se poměr silikonového oleje, jakožto změkčovadla, a to v poměru 9 : 0,9 : 1 (resp. PDMS : vytvrzovací činidlo : silikonový olej). Ve stejném poměrovém pořadí byly připraveny sady vzorků o složení 8 : 0,2 : 2 a 7 : 0,3 : 3.



Obr. 20 Míchání Sylgardu S184 s vytvrzovacím činidlem

9.1.2 Vytvrzení destiček a vyseknutí zkušebních těles

V druhé fázi byly pomocí kovové lisovací formy (tloušťka 2 mm pro zkoušky v tahu), přítlačných desek a ručního vulkanizačního lisu vyrobeny destičky z PDMS. V této části přípravy zkušebních vzorků byly do testovacích kritérií zahrnuty různé teploty, při kterých probíhala samotná síťovací reakce PDMS, konkrétně 25 °C, 100 °C a 150 °C. Po vysíťování následovala výroba vzorků pomocí vysekávacího stroje (Obr. 24). Rozměry zkušebních tělísek byly v souladu s normou ČSN ISO 37 typu 1 A. Pro stanovení modulu pružnosti v tlaku a tvrdosti Shore A byla připravena za stejných podmínek válcová zkušební tělíska o výšce 12 mm a průměru 20 mm, kdy ostatní proměnné v rámci přípravy byly totožné s přípravou vzorků pro tahové zkoušky.



Obr. 21 Vysekávací stroj

9.2 Přístroje a zařízení

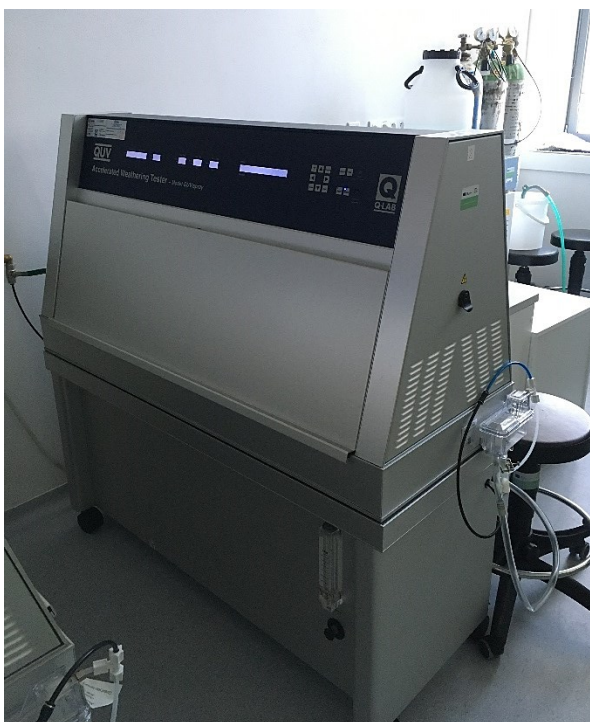
9.2.1 QUV Accelerated Weathering Tester

Tester QUV pohodlně pojme až 48 vzorků (75x150) mm a splňuje širokou škálu mezinárodních, národních a průmyslových specifikací, což zajišťuje spolehlivost a reprodukovatelnost testovacího programu. [25]

Vždy 5 ks zkušebních tělísek o výšce uvedeném postupu přípravy pro zkoušky v tahu byl dále vystaven UV záření v QUV testeru pro zrychlené povětrnostní stárnutí po dobu 56 dní při teplotě černého panelu 50 °C, což v souladu s normou ČSN EN ISO 4892-3 Plasty – Metody vystavení laboratorním zdrojům světla – Část 3: Fluorescenční UV lampy při podmínkách výkonu UV lampy mající peak vlnové délky při 340 nm rovnému $1,1 \text{ W} \cdot \text{m}^2$ a uvážení, že

UV záření tvoří 4,37 % celkové sluneční energie dopadající na Zem, odpovídá ekvivalentu 1 roku vystavení při světelných podmínkách standardizované oblasti Florida (USA), tj. $1830 \text{ kWh} \cdot \text{m}^2$ průměrného světelného záření.

Jelikož je u zkoušky zrychleného stárnutí kromě UV záření využito také zvýšené teploty, bylo nutno pro ověření vlivu jednotlivých uvedených faktorů provést zároveň expozici jedné sady vzorků pouze v přítomnosti zvýšené teploty ($50 \text{ }^\circ\text{C}$), což bylo realizováno po dobu totožnou s expozicí v UV zařízení za využití laboratorní sušárny. [26]



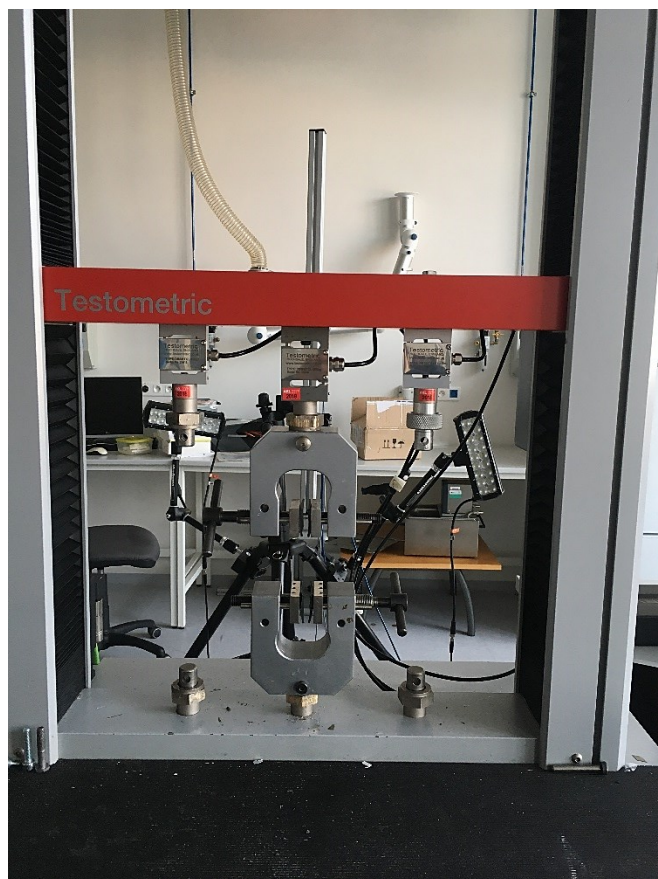
Obr. 22 QUV Accelerated Weathering Tester

9.2.2 Testometric M350-5CT

Toto zařízení je využíváno pro měření pevnosti a tažnosti zkušebních vzorků z polymerních materiálů. Nosný rám sestává ze dvou čelistí, do kterých se vzorky upínají. Spodní čelist je pevná a horní je pohyblivá. Ovládání je elektronické prostřednictvím počítačového programu Wintest Analysis, kam se zapisují závislosti síly v tahu na poměrných prodlouženích.

Tab. 2 Technické parametry při realizaci tahové zkoušky

Druh zkoušky	Rychlost zkoušky	Předpětí	Délka zúžené části vzorku	Šířka zúžené části vzorku	Tloušťka vzorku
Tah	254 mm / min	Vypnuto	33 mm	6 mm	2 mm



Obr. 23 Zkušební přístroj Testometric M350-5CT

10 VÝSLEDKY

10.1 Tahová zkouška

Na trhačím stroji Testometric M350-5CT se provedla zkouška tahem všech skupin vzorků, včetně těch, které byly exponovány v QUV testeru.

10.1.1 Naměřená data mechanických vlastností neexponovaných vzorků

Tab. 3 Youngův modul v tahu pro neexponované vzorky

S 184 : SO	10 : 0			9 : 1			8 : 2			7 : 3		
Teplota vulkanizace [°C]	25	100	150	25	100	150	25	100	150	25	100	150
n=5	E [MPa]											
1	0,926	0,991	1,747	0,432	0,81	1,009	0,65	0,836	0,744	0,298	0,683	0,557
2	0,894	0,971	1,572	0,45	0,783	1,031	0,592	0,838	0,791	0,369	0,636	0,517
3	0,971	0,95	1,627	0,495	0,853	0,945	0,638	0,997	0,777	0,398	0,724	0,753
4	0,96	0,985	1,861	0,518	0,896	1,009	0,605	0,99	0,872	0,379	0,703	0,723
5	0,917	0,921	1,774	0,425	0,702	1,01	0,643	0,776	0,866	0,394	0,692	0,757
\bar{x}	0,934	0,964	1,716	0,464	0,809	1,001	0,626	0,887	0,810	0,368	0,688	0,661
s	0,028	0,026	0,104	0,036	0,066	0,029	0,023	0,089	0,051	0,036	0,029	0,103

Tab. 4 Napětí při přetržení pro neexponované vzorky

S 184 : SO	10 : 0			9 : 1			8 : 2			7 : 3		
Teplota vulkanizace [°C]	25	100	150	25	100	150	25	100	150	25	100	150
n=5	σ_p [MPa]											
1	4,351	4,767	6,932	4,132	4,562	4,983	2,645	3,045	2,078	0,809	0,944	1,579
2	3,822	5,792	6,606	3,237	4,434	4,717	2,176	3,454	1,137	1,277	1,601	2,075
3	3,948	5,477	5,045	4,144	5,677		2,111	3,289	2,153	1,234	1,715	2,943
4	3,823	3,445	3,189	4,019	6,196	4,553	2,453	3,247	2,416	0,506	1,304	1,631
5	3,984	6,166	5,129	4,01	5,213	4,103	2,964	2,358	2,267	1,709	1,601	1,761
\bar{x}	3,986	5,129	5,380	3,908	5,216	4,589	2,470	3,079	2,010	1,107	1,433	1,998
s	0,194	0,959	1,333	0,340	0,665	0,320	0,313	0,383	0,451	0,414	0,280	0,503

Pozn.: Pokud nejsou v tabulkách uvedeny pro danou kombinaci číselné hodnoty, byly tyto z původně naměřených vyřazeny z důvodu jejich statistické nevěrohodnosti způsobené např. defekty ve vzorky způsobené bublinami majícími vliv na mechanické vlastnosti.

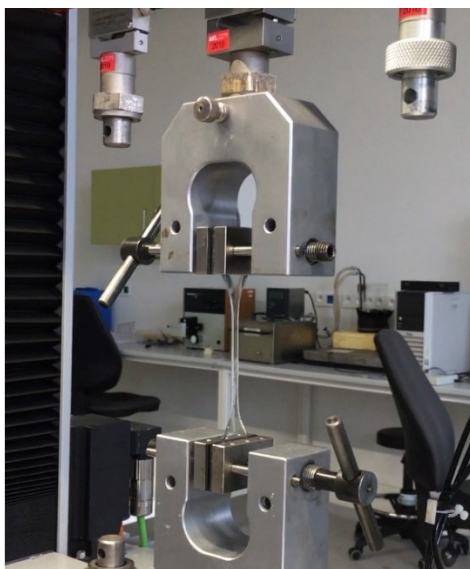
10.1.2 Naměřená data mechanických vlastností vzorků exponovaných UV záření

Tab. 5 Youngův modul v tahu pro vzorky exponované UV záření odpovídajícímu ekvivalentu 1 rok Florida

S 184 : SO	10 : 0			9 : 1			8 : 2			7 : 3		
Teplota vulkanizace [°C]	25	100	150	25	100	150	25	100	150	25	100	150
n=5	E [MPa]											
1	2,662	2,419	2,618	2,318	1,617	1,516	1,661	1,439	1,538	1,472	1,074	0,904
2	2,533	2,571	2,613	2,333	1,83	1,684	1,878	1,644	1,573	1,374	1,075	0,957
3	2,519	2,674	2,684	2,298	1,807	1,622	1,554	1,601	1,423	1,359	1,04	1,155
4	2,547	2,509	2,653	2,425	1,738	1,552	1,576	1,541	1,471	1,368	1,029	1,116
5		2,539	2,706	2,432	1,792	1,604	1,625	1,622	1,504	1,363	0,899	1,063
\bar{x}	2,565	2,542	2,655	2,361	1,757	1,596	1,659	1,569	1,502	1,387	1,023	1,039
s	0,057	0,083	0,036	0,056	0,076	0,058	0,116	0,074	0,052	0,043	0,065	0,095

Tab. 6 Napětí při přetržení pro vzorky exponované UV záření odpovídajícímu ekvivalentu 1 rok Florida

S 184 : SO	10 : 0			9 : 1			8 : 2			7 : 3		
Teplota vulkanizace [°C]	25	100	150	25	100	150	25	100	150	25	100	150
n=5	σ_p [MPa]											
1	8,006	4,786		4,219		3,008	3,945	2,782	2,662	2,603	1,848	0,973
2	7,913	5,194	2,903	5,503	3,057	3,059	4,149	2,61	2,27	1,702	2,069	0,922
3		5,481	4,647	8,529	4,473	3,838	2,816	2,016	1,853	2,564	2,514	1,965
4	7,214	5,282		7,545	2,737	3,549	2,916	1,949	0,927	1,412	1,815	1,156
5		5,223	4,228	7,941	2,623	1,907	2,047	2,803	2,182	1,064	1,8	1,259
\bar{x}	7,711	5,193	3,926	6,747	3,223	3,072	3,175	2,432	1,979	1,869	2,009	1,255
s	0,353	0,227	0,743	1,623	0,739	0,660	0,776	0,374	0,586	0,618	0,271	0,375



Obr. 24 Vzorek při zatěžování tahovou silou

10.2 Zkouška tlakem

Tab. 7 Youngův modul v tlaku pro neexponované vzorky

S 184 : SO	10 : 0			9 : 1			8 : 2			7 : 3		
Teplota vulkanizace [°C]	25	100	150	25	100	150	25	100	150	25	100	150
Vzorek č.	E_t [MPa]											
1	2,569	4,338	4,232	2,719	3,275	2,356	2,017	2,393	2,66	0,861	1,561	1,897
2	3,546	4,144	4,183	2,621	3,458	2,254	2,228	2,551	2,58	0,92	1,904	1,862
3	2,725	4,249	4,339	2,645	3,37	2,322	2,18	2,579	2,672	0,929	1,683	2,158
4	2,954	4,11	4,359	2,541	3,465	2,316	2,013	2,485	1,791	1,072	1,607	2,266
5	2,567	4,253	4,33	2,566	3,213	2,32	1,98	2,551	2,848	0,968	1,689	2,069
\bar{x}	2,872	4,219	4,289	2,618	3,356	2,314	2,084	2,512	2,510	0,950	1,689	2,050
s	0,365	0,082	0,069	0,063	0,099	0,033	0,100	0,067	0,370	0,070	0,118	0,153



Obr. 25 Vzorek při zatěžování tlakovou silou

10.3 Tvrdost Shore A

Tab. 8 Naměřená data tvrdosti Shore A pro vzorky 10 : 0 a 9 : 1

S 184 : SO	10 : 0						9 : 1					
Teplota vulkanizace [°C]	25		100		150		25		100		150	
Doba odečtu [s]	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15
1	44	43	54	53	56	54	36	35	46	45	44	43
2	46	45	54	53	57	55	34	33,5	46	46	44	43
3	42	41	55	53	55	53	34	34	46	45,5	44	44
4	45	44	54	52	55	53	32	31	47	46,5	43	42
5	47	45	54	53	57	55	35	34	46	45	42	41
6	46	45	55	53	57	55	35	34,5	47	46	43	42
7	46	45	55	53	57	54	34	34	45	44,5	43	43
8	47	46	54	53	55	54	34	33	44	44	43,5	43
9	45	45	54	53	57	55	35	34	45	45	44,5	44
10	45	44	54	52	55	54	35	34	46	46	42,5	42
\bar{x}	45	44	54	53	56	54	34	34	46	45	43	43

Tab. 9 Naměřená data tvrdosti Shore A pro vzorky 8 : 2 a 7 : 3

S 184 : SO	8 : 2						7 : 3					
Teplota vulkanizace [°C]	25		100		150		25		100		150	
Doba odečtu [s]	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15
1	35	35	40	39	44	43	19	18,5	38	37	44	43
2	36	35,5	40	39	46	45	17	17	37	36,5	42	41,5
3	35	35	40	39,5	46	44	18	17	37	37	43	43
4	35	35	40	39	47	45	18	18	36	35,5	42	42
5	35	35	40	39	47	45	18	18	36	35,5	44	44
6	34	34	40	38,5	48	46	18	18	37	37	40	39
7	35	34,5	40	39	48	46	17,5	17	36	35	43	43
8	35	34	40	38,5	47	45	18,5	18,5	37	36,5	43	43
9	35	34,5	40	38,5	46	45	19	18,5	36	35,5	44	43
10	35	34,5	40	38,5	47	45	17	17	36	36	43	42
\bar{x}	35	35	40	39	47	45	18	18	37	36	43	42

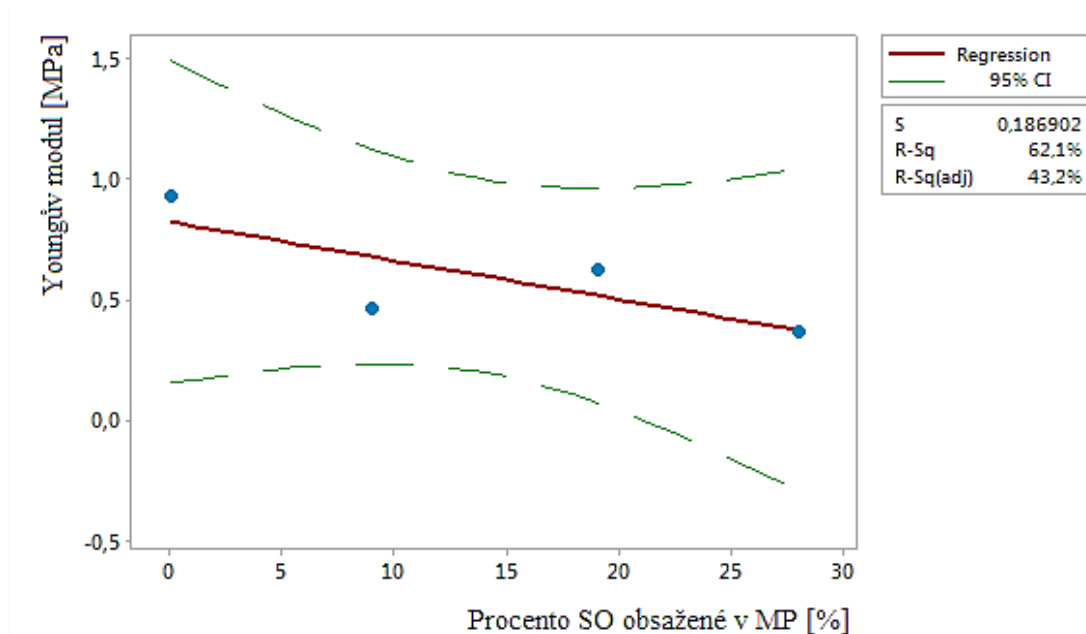
11 HODNOCENÍ VÝSLEDKŮ A DISKUSE

Níže uvedené statistická zhodnocení byla provedena na základě regresních analýz jednotlivých proměnných v programu Minitab 17.

11.1 Youngův modul v tahu

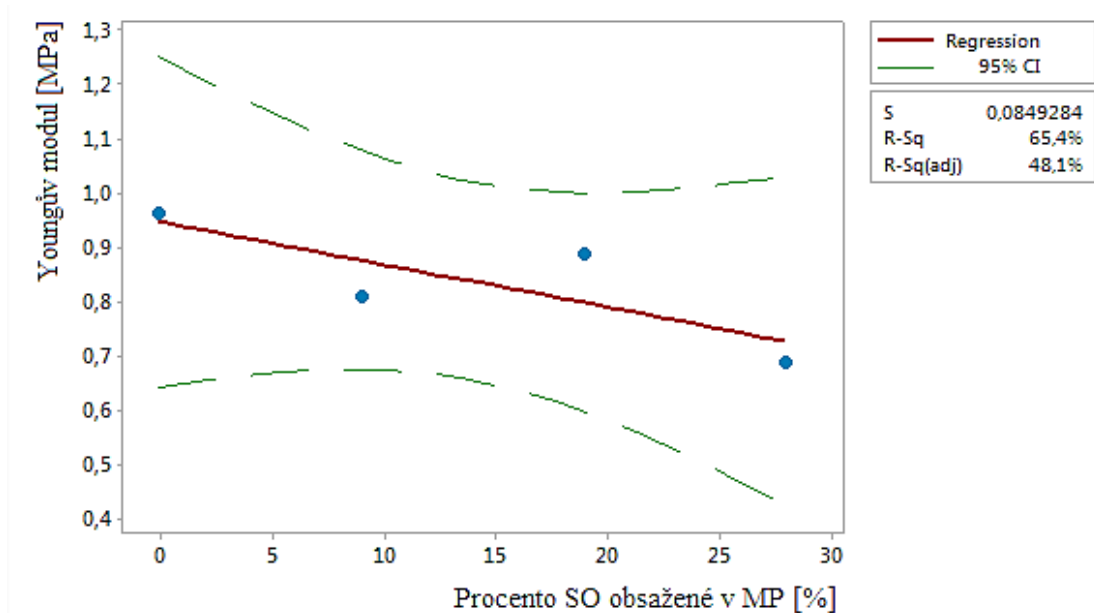
U následujících grafů osa „x“ reprezentuje hmotnostní procento silikonového oleje (SO) obsaženého v definovaném míchacím poměru (silikonový monomer Sylgard 184 : síťovací činidlo : SO). Poté tedy např. poměr 9 : 1 v celkovém vyjádření reprezentuje 9 hm.% SO ve vzorku. Osa „y“ dále znázorňuje hodnoty závisle proměnné, tj. v tomto případě Youngova modulu v tahu. Body vynesené do jednotlivých grafů reprezentují aritmetické průměry závisle proměnné veličiny na nezávisle proměnné, tj. obsahu SO ve vzorku.

Jak je z grafu 1 patrné, v kladném směru osy „x“ se míchací poměry (Sylgard 184 : SO) snižují, čili se zvyšujícím se procentem SO obsaženým v systému síťovaném při teplotě 25 °C hodnota Youngova modulu v tahu klesá, což vypovídá o skutečnosti, že přídavek SO působí jako změkčovadlo v systému. Konfidenční interval pro získané hodnoty odpovídá technické praxi.

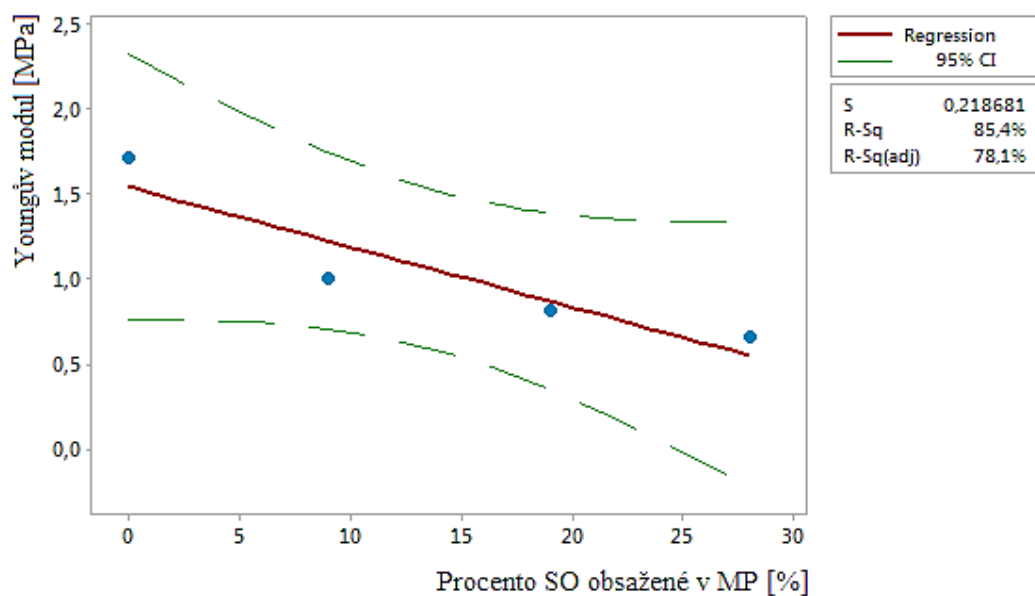


Graf 1 Youngův modul v tahu v závislosti na koncentraci SO pro vzorky síťované při 25 °C

Z grafu 2 je patrné, že hodnoty Youngova modulu v tahu v závislosti na procentu silikonového oleje jsou velmi podobné hodnotám uvedeným v grafu 1. Tudíž lze usoudit, že zvýšená teplota síťování (100 °C) zde nehraje příliš významnou roli.



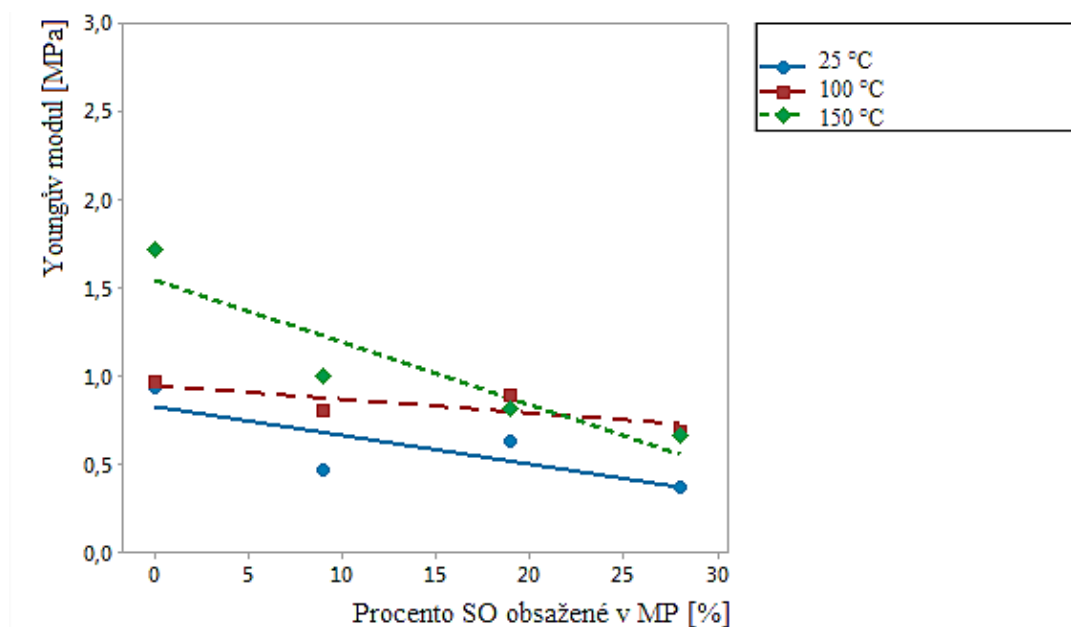
Graf 2 Youngův modul v tahu v závislosti na koncentraci SO pro vzorky síťované při 100 °C



Graf 3 Youngův modul v tahu v závislosti na koncentraci SO pro vzorky síťované při 150 °C

V grafu 3 si lze povšimnout, že hodnota Youngova modulu v tahu v nenastavovaném vzorku, tj. bez přídavku SO, se blíží k hodnotě 2 MPa a celkově i pro ostatní vzorky síťované při teplotě 150 °C jsou tyto hodnoty vyšší v porovnání s hodnotami Youngova modulu v tahu v grafech 1 a 2, což indikuje výsledek, že při vyšší síťovací teplotě došlo zřejmě k tvorbě hustě zesíťované polymerní sítě silikonového elastomeru, kdy dále v porovnání s nižšími síťovacími teplotami přídavek SO zachoval klesající trend hodnot Youngova modulu v tahu v obdobných mezích.

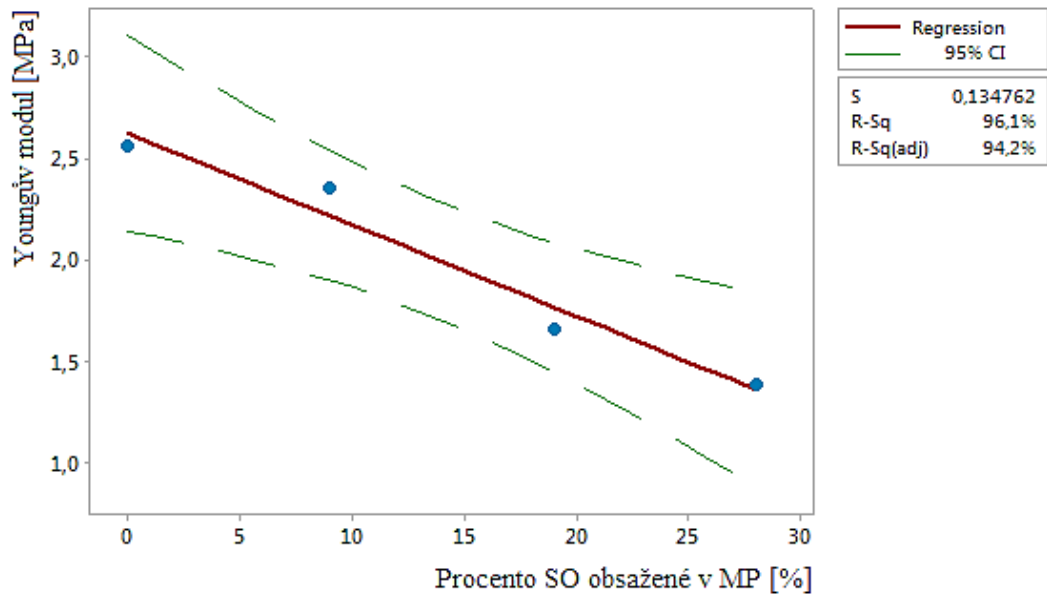
Graf 4 shrnuje data prezentovaná v grafech 1 – 3, tj. jsou v něm začleněny všechny síťovací teploty, což umožňuje názornou představu, do jaké míry síťovací teplota ovlivňuje hodnoty Youngova modulu v tahu současně i pro vzorky dále nastavované SO.



Graf 4 Youngův modul v tahu v závislosti na koncentraci SO pro vzorky síťované při 25 °C, 100 °C a 150 °C

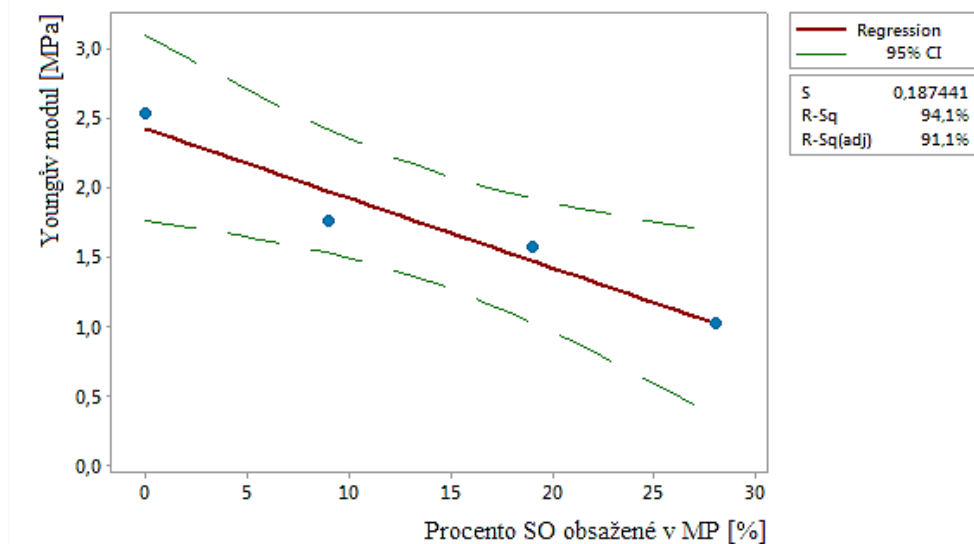
Dále budou obdobně diskutovány výsledky tahových zkoušek vyjádřených kvalitativně veličinou Youngova modulu v tahu pro vzorky vystavené UV záření po dobu odpovídající ekvivalentu 1 roku ve světelných podmínkách Florida (USA).

Graf 5 naznačuje, že expozice UV záření hraje významnou roli v případě mechanických vlastností jak pro původní vzorek Sylgard 184, jakožto i vzorky nastavované SO. Ač by se dalo očekávat snížení hodnot Youngova modulu v tahu po dlouhodobém stárnutí vzorků, zde je situace zcela odlišná, a to zřejmě z důvodu, že vlivem výrazného energetického kvanta dodaného do vzorku při jeho ozařování (UV záření a teplota expozice 50 °C) došlo k dalšímu dosíťování všech vzorků.



Graf 5 Youngův modul v tahu v závislosti na koncentraci SO pro vzorky síťované při 25 °C vystavené UV záření odpovídajícímu ekvivalentu 1 rok

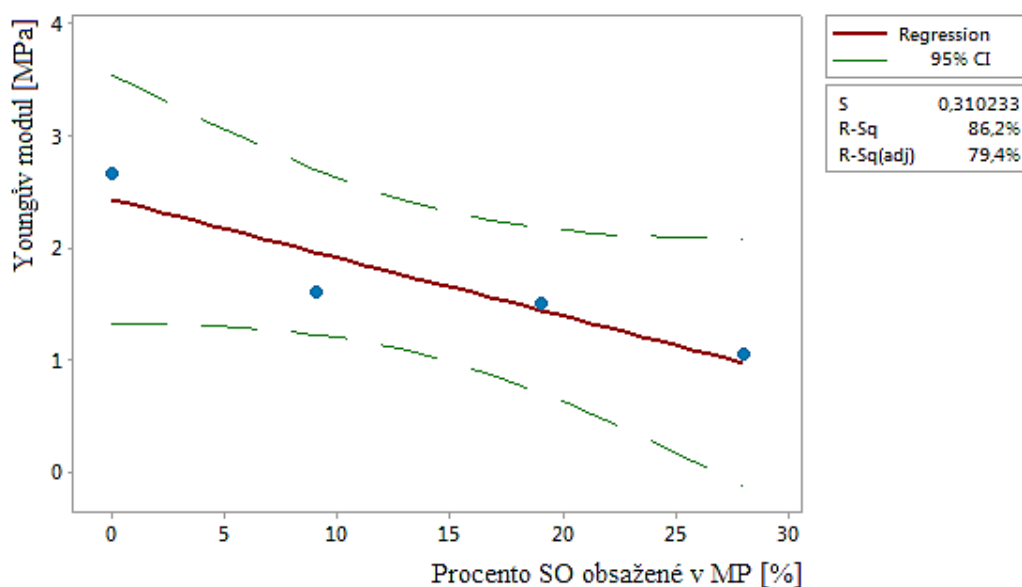
U vzorků síťovaných při teplotě 100 °C (graf 6) a následně exponovaných UV záření odpovídajícímu ekvivalentu 1 rok při světelných podmínkách Florida (USA) je v porovnání se vzorky neexponovanými, avšak síťovanými při stejné teplotě opět patrný nárůst hodnot Youngova modulu v tahu nehledě na koncentraci SO.



Graf 6 Youngův modul v tahu v závislosti na koncentraci SO pro vzorky síťované při 100 °C vystavené UV záření odpovídajícímu ekvivalentu 1 rok

Zde ovšem diskutovaný nárůst není tolik výrazný v porovnání se vzorky síťovanými při teplotě 25 °C, což může být způsobeno skutečností, že již při původním vytvrzení při teplotě 100 °C byla v systémech vytvořena poměrně rozvinutá polymerní síť s výraznější hustotou zesíťování. Za povšimnutí dále stojí skutečnost, že opět s narůstajícím obsahem SO hodnoty Youngova modulu v tahu klesají, kdy tento opět působí v systému jako změkčovadlo. Další skutečnost, která stojí za povšimnutí je poměrně vysoká hodnota spolehlivosti u konfidenčního intervalu.

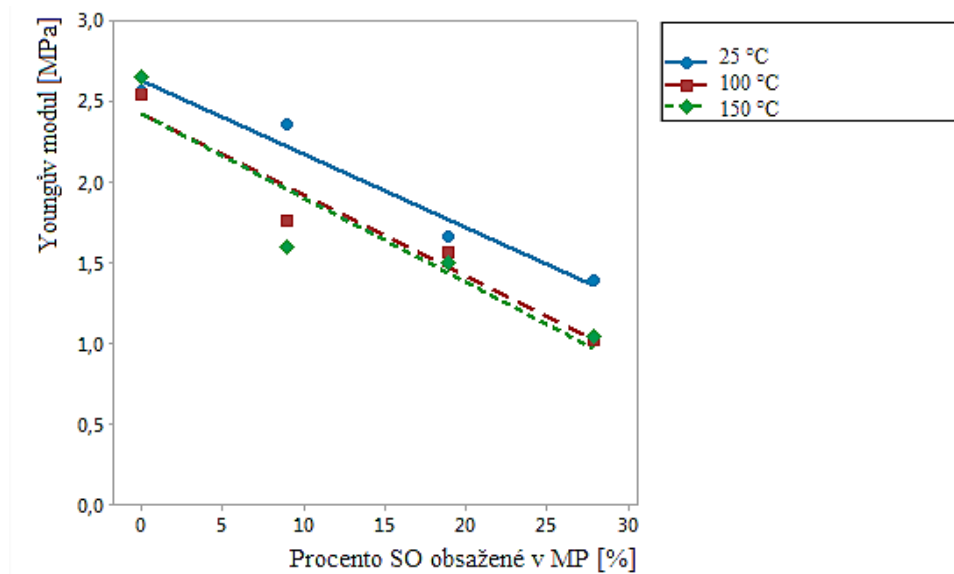
Obdobná situace, která byla prezentována pro graf 6, platí i pro graf 7, který zobrazuje závislost Youngova modulu v tahu pro systémy s různou koncentrací SO opět působícího jako změkčovadlo síťovaných při teplotě 150 °C.



Graf 7 Youngův modul v tahu v závislosti na koncentraci SO pro vzorky síťované při 150 °C vystavené UV záření odpovídajícímu ekvivalentu 1 rok

Graf 8 zobrazuje shrnutí hodnot aritmetických průměrů Youngova modulu v tahu pro vzorky síťované při různých teplotách a dále s různým obsahem SO. Je zde zřetelně pozorovatelné, že síťovací teplota 25 °C obecně zřejmě nevedla k tvorbě polymerní sítě svojí hustotou odpovídající vyšším síťovacím teplotám, jelikož po dodání značného kvanta energie ve formě UV záření a zvýšené teploty (50 °C) v průběhu tohoto ozařování narostly hodnoty aritmetických průměrů Youngova modulu v tahu výrazněji v porovnání s vyššími síťovacími teplotami ve srovnání s totožnými vzorky neexponovanými účinkům zmíněného UV ozařování. Za zmínku zde stojí také skutečnost, že mechanické hodnoty u vzorků oproti standardním polymerům po dlouhodobém stárnutí narůstaly, což je dáno právě důsledkem dosíťování.

Navíc, siloxanové vazby (Si–O) nacházející se v páteřním řetězci silikonového elastomeru jsou více odolné vůči účinkům UV záření, než je tomu u standardních C–C vazeb.



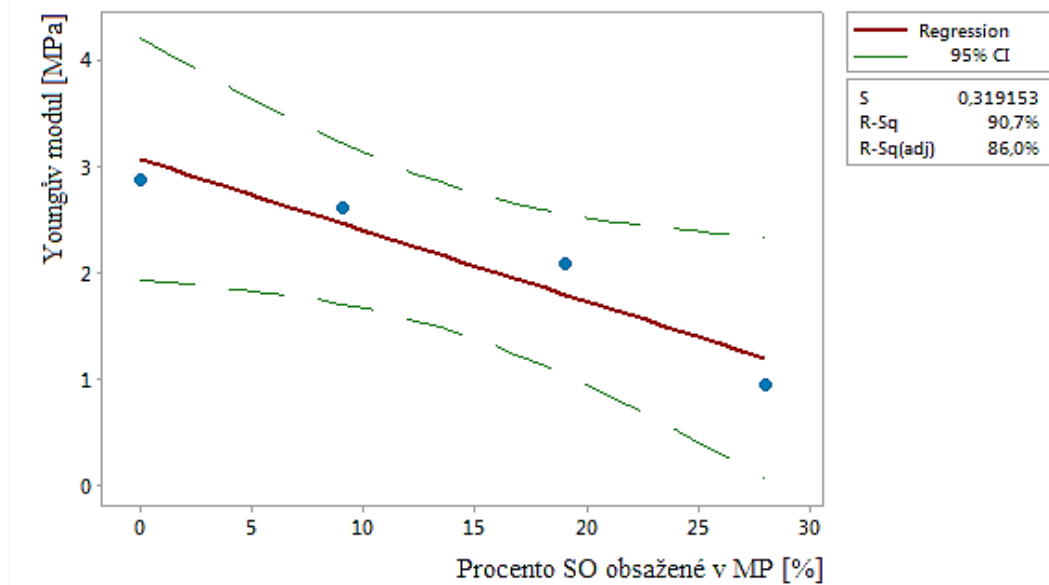
Graf 8 Youngův modul v tahu v závislosti na koncentraci SO pro vzorky síťované při 25 °, 100 °C a 150 °C vystavené UV záření odpovídajícímu ekvivalentu 1 rok

11.2 Tlaková zkouška

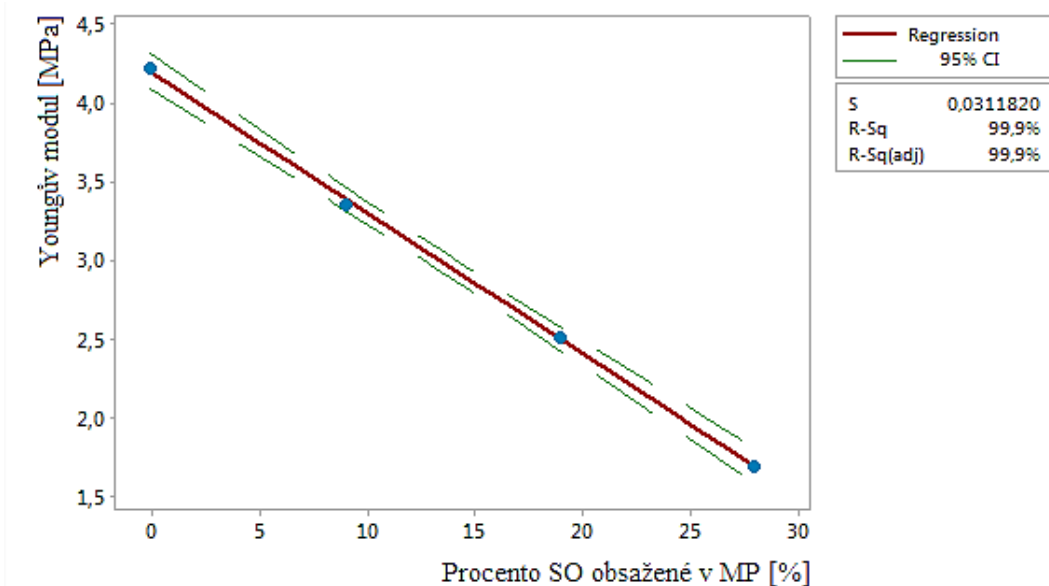
V grafech této podkapitoly reprezentují osy „x“ a „y“ totéž, co v podkapitole 11.1. Obdobně je to i u bodů regresní přímky, tj. tyto vyjadřují aritmetické hodnoty Youngova modulu, zde ovšem v tlaku, na koncentraci SO ve sledovaných vzorcích.

Graf 9 reprezentuje získanou závislost Youngova modulu v tlaku na koncentraci SO pro systémy vysíťované při 25 °C. Opět je patrný pokles hodnot Youngova modulu (zde v tlaku) s rostoucí koncentrací SO, jelikož tato složka v systému působí jako změkčovadlo.

Pro vzorky síťované při 100 °C je diskutovaná závislost zobrazena na grafu 10. Obecně lze v porovnání s předchozím případem (síťování při 25 °C) pozorovat narůst hodnot Youngova modulu v tlaku v rámci celé škály koncentrace SO, což svědčí o skutečnosti, že zvýšená teplota vedla k tvorbě kompaktnější polymerní sítě o vyšší hustotě zesíťování. Za zmínku dále bezesporu stojí vysoká hodnota konfidenčního intervalu, který hraničí až s ideálním stavem.

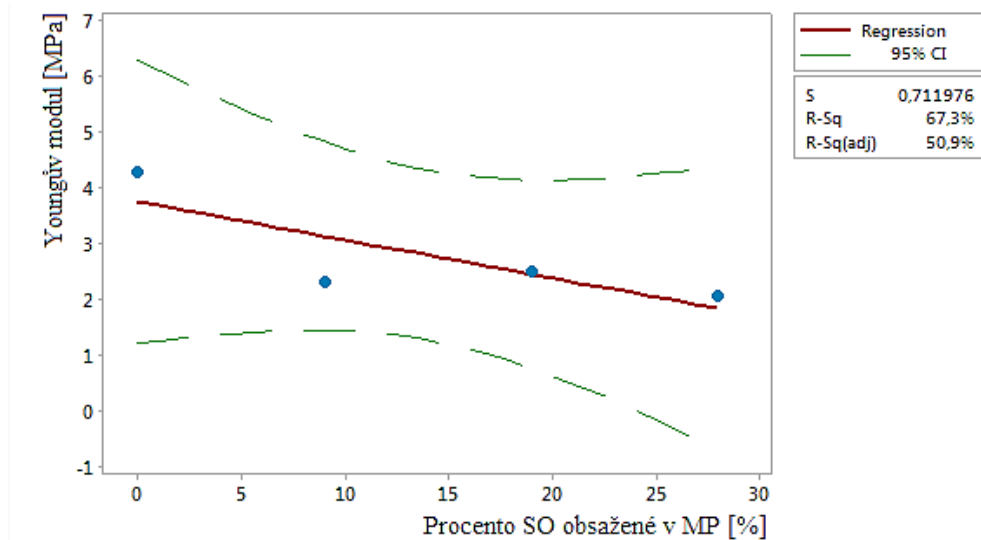


Graf 9 Youngův modul v tlaku v závislosti na koncentraci SO pro vzorky síťované při 25 °C



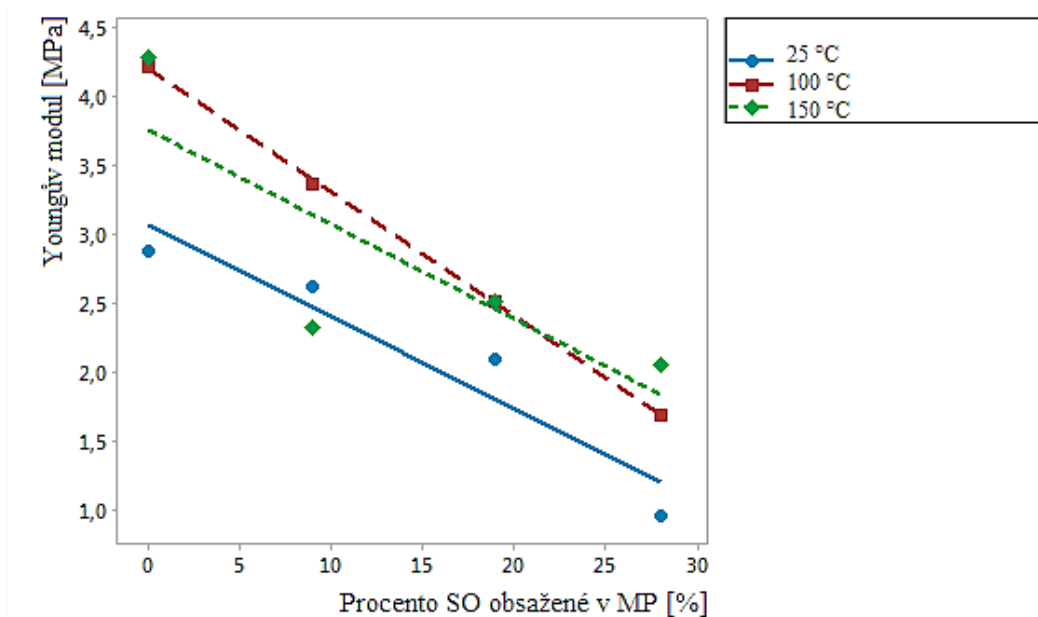
Graf 10 Youngův modul v tlaku v závislosti na koncentraci SO pro vzorky síťované při 100 °C

U vzorků síťovaných při 150 °C (graf 11) opět prokázán pozitivní vliv zvýšené síťovací teploty na tvorbu polymerní sítě o vysoké hustotě prezentované vyššími hodnotami Youngova modulu v tlaku v porovnání se síťováním totožných vzorků při pokojové teplotě. Poměrně nižší konfidenční interval spolehlivosti zasahuje zde stále do oblasti hodnot standardních pro technickou praxi, jeho pokles je očividně dán nízkou hodnotou aritmetického průměru Youngova modulu v tlaku pro systém obsahující 9 hm.% SO.



Graf 11 Youngův modul v tlaku v závislosti na koncentraci SO pro vzorky síťované při 150 °C

Veškeré výše diskutované souvislosti koncentrace SO ve sledovaných vzorcích a síťovací teploty na hodnotách aritmetických průměrů Youngova modulu v tlaku jsou zřejmé v grafu 12.



Graf 12 Youngův modul v tlaku v závislosti na koncentraci SO pro vzorky síťované při 25 °C, 100 °C a 150 °C

11.3 Tvrdość Shore A

11.3.1 Vliv silikonového oleje

Dle výře rozebrané problematiky, a hlavně podle výsledků z tabulek podkapitoly 10.3 lze soudit, že s rostoucím hmotnostním podílem SO v systému klesá hodnota tvrdosti Shore A. Tudíž je zde výskyt ekvivalence mezi tvrdostí a pružností (Youngův modul) u vzorků v daných systémech, jelikož bylo prokázáno, že s rostoucím podílem SO v systému je vzorek měkčí a přirozeně i pružnější.

11.3.2 Vliv teploty síťování

S rostoucí teplotou síťování v systému narůstaly hodnoty tvrdosti Shore A. Lze tedy konstatovat, že i u této vlastnosti materiálu má teplota síťování jistý vliv na tvrdost zkoumaných vzorků. U systému 9:1 se vyskytla odchylka, kdy s rostoucí teplotou síťování nenarůstaly hodnoty tvrdosti Shore A, nicméně se obměňovaly. To mohlo být způsobeno např. nedokonalým vysíťováním u vzorků z některé škály síťovacích teplot nebo nečistotami a přítomností defektů v materiálu vzorku.

ZÁVĚR

Diplomová práce se zabývá problematikou vlivu UV záření na mechanické vlastnosti silikonového elastomeru, konkrétně testováním neexponovaných a exponovaných vzorků z PDMS tomuto záření na mechanické vlastnosti, a to na tah, tlak a tvrdost Shore A.

Práce se ve své teoretické části zabývá oblastí hyperelastických materiálů, jejich klasifikací a dalším nezbytným základním pojmům. Tato část práce se také zabývá mechanickými vlastnostmi elastomerů a jejich zkoušením. Dále byla do teorie zahrnuta i odolnost vůči povětrnostním vlivům (UV záření, ozón atd.), a také fotochemická degradace.

V praktické části byl jako představitel silikonového elastomeru vybrán široce používaný Sylgard 184, který byl dále nastavován pomocí silikonového oleje v různých poměrech. Připravené vzorky byly, jak již bylo uvedeno výše, testovány dle odpovídajících standardů na své základní mechanické vlastnosti reprezentované Youngovým modulem v tahu, tlaku a tvrdostí Shore A, a to jak pro původní, tak také vzorky exponované účinkům UV záření odpovídajícímu ekvivalentu 1 rok při světelných podmínkách oblasti Florida (USA). Kromě uvedených faktorů byl dále zkoumán také vliv síťovací teploty na uvedené mechanické vlastnosti. Získané výsledky byly poté statisticky vyhodnoceny. Bylo zjištěno, že obecně hustota polymerní sítě byla vyšší pro vzorky síťované při vyšších teplotách. Zároveň byla prokázána skutečnost, že silikonové elastomery jsou odolné vůči účinkům UV záření, jelikož jejich mechanické vlastnosti po standardizovaném stárnutí nepoklesly, naopak se zvýšily, což lze vysvětlit dosíťováním polymerní struktury vlivem dodaného kvanta energie v rámci UV ozařování. Vezme-li se v potaz vliv silikonového oleje na sledované mechanické vlastnosti studovaných vzorků, je patrné, že tento v systémech působil jako změkčovadlo, kdy s narůstající koncentrací silikonového oleje také narůstala pružnost vzorků.

Při zkoumání další mechanické vlastnosti, což byla tvrdost, bylo zjištěno, že s rostoucím hmotnostním podílem silikonového oleje v systému klesá hodnota tvrdosti Shore A. Taktéž teplota síťování sehrála jistou roli, kdy s rostoucí teplotou vytvrzování stoupaly hodnoty tvrdosti Shore A z důvodu tvorby polymerní sítě s vyšší hustotou příčných vazeb. Na závěr lze tedy konstatovat, že teplota síťování spolu s množstvím zahrnutého silikonového oleje v systému dohromady sehrály zajímavou roli pro možné budoucí aplikace.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006, 278 s. ISBN 80-708-0617-6.
- [2] Ing. Jakub Javořík, Ph.D., *Hyperelasticita*. učební text.
- [3] Prekop, Š. a kolektiv. *Gumárenská technológia I*. Žilina, 1998, 282 s. ISBN 80-7100-483-9.
- [4] Schätz, M. *Kaučuk*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1965.
- [5] Howstuffworks. In: *Howstuffworks* [online]. [cit. 2020-03-26]. Dostupné z: <https://science.howstuffworks.com/rubber1.htm>
- [6] Gent, A.N. *Engineering with Rubber –How to design Rubber Components*. New York, 1992, 334 s. ISBN 0-19-520950-8.
- [7] KTPCO. In: *KTPCO* [online]. [cit. 2020-03-26]. Dostupné z: <http://www.ktpco.net/product/smr-20-gm-2/>
- [8] Ducháček, V. *Přírodní a syntetické kaučuky, termoplastické elastomery*. Zlín: Česká společnost průmyslové chemie, 2006.
- [9] Alibaba. In: *Alibaba* [online]. [cit. 2020-03-26]. Dostupné z: https://www.alibaba.com/product-detail/Polychloroprene-Rubber-CR244-chloroprene-rubber-CR244_60782413575.html
- [10] EC21. In: *EC21* [online]. [cit. 2020-03-26]. Dostupné z: https://fengguangruber.en.ec21.com/Isoprene_Rubber_IR-7071880_7072556.html
https://fengguangruber.en.ec21.com/Isoprene_Rubber_IR--7071880_7072556.html
- [11] Made-in-China. In: *Made-in-China* [online]. [cit. 2020-03-26]. Dostupné z: <https://qdstarton.en.made-in-china.com/product/PKAQNgnuuJYq/China-Br9000-Butadiene-Rubber-9000-Synthetic-Rubber.html>
- [12] Alibaba. In: *Alibaba* [online]. [cit. 2020-03-26]. Dostupné z: https://www.alibaba.com/product-detail/SBR-1502-Rubber-Virgin-Styrene-Butadiene_60646796709.html

- [13] TOPChinaSupplier. In: *TOPChinaSupplier* [online]. [cit. 2020-03-26]. Dostupné z: https://www.topchinasupplier.com/wholesale/Methyl---Vinyl-Silica-Gel--Polymethyl--vinyl-siloxane-rubber-Polysiloxanes-di-Me--Me-vinyl--vinyl-gr_20707/
- [14] JOHNSTON, I. D., D. K. MCCLUSKEY, M. C. TRACEY a C. K. L. TAN. Mechanical characterization of bulk Sylgard 184 for microfluidics and microengineering. *Journal of Micromechanics and Microengineering* [online]. 2014, 28.2.2014, 1-8 [cit. 2020-03-26]. Dostupné z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0960-1317/24/3/035017>
- [15] Indiamart. In: *Indiamart* [online]. [cit. 2020-03-26]. Dostupné z: <https://www.indiamart.com/proddetail/polydimethylsiloxane-21799910833.html>
- [16] JANČÍK, Marek. *Zkoušení hyperelastických materiálů*. Zlín, 2005. Bakalářská práce. UTB ve Zlíně.
- [17] Kohnke, P. ANSYS – *Theory reference*. Canonsburg, PA, USA: ANSYS, Inc., 1998. 965 s.
- [18] HOLUB, Josef. 1967. *Přez jako konstrukční materiál*. Praha: Nakladatelství technické literatury.
- [19] PECH, Jaroslav. *Výroba plastů*. Praha: SNTL, 1977. ISBN 04-624-77.
- [20] MLEZIVA, J. a J. ŠŇUPÁREK. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-85920-72-7.
- [21] HEMMELOVÁ, Svatava. *Síťování a degradace polymerních filmů pomocí UV ozařování* [online]. Fakulta technologická, 2014 [cit. 2020-04-30]. Dostupné z: https://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/28677/hemmelová_2014_dp.pdf?sequence=1&isAllowed=y#page=25&zoom=100,129,718. Diplomová práce. UTB ve Zlíně. Vedoucí práce Doc. Ing. Michal Sedlačík, Ph.D.
- [22] ŠTĚPEK, Jiří, ZELINGER, Jiří, KUTA, Antonín. *Technologie zpracování a vlastnosti plastů*. Praha: Nakladatelství technické literatury, 1989. ISBN L16-C3-IV-41/68074.
- [23] ČSN ISO 37. *Přez, vulkanizovaný nebo termoplastický elastomer – Stanovení tahových vlastností*. Praha: Český normalizační institut, 2006. 28 s. Třídící znak 62 1436.
- [24] ČSN ISO 7619 - 1. *Přez, vulkanizovaný nebo termoplastický elastomer – Stanovení tvrdosti vtláčováním – Část 1: Stanovení tvrdoměrem (tvrdost Shore)*. Praha: Český normalizační institut, 2006. 12 s. Třídící znak 62 1432.

- [25] *Q-LAB: QUV ACCELERATED WEATHERING TESTER* [online]. USA [cit. 2020-04-30]. Dostupné z: <https://www.q-lab.com/products/quv-weathering-tester/quv>
- [26] ČSN EN ISO 4892-3. *Plasty – Metody vystavení plastů laboratorním zdrojům světla - Část 3: Fluorescenční UV lampy*. Praha: Český normalizační institut, 2006. 19 s. Třídící znak 64 0152.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

UV	Ultraviolet.
SMR	Druh přírodního kaučuku.
SBR	Butadienstyrenový kaučuk.
CR	Chloroprenový kaučuk.
IR	Isoprenový kaučuk.
PDMS	Polydimethylsiloxan.
VMQ	Vynilmethylpolysiloxan.
PVMQ	Fenylvinylmethylpolysiloxan.
FVMQ	Trifluorpropylvinylmethylpolysiloxan.
W	Měrná deformační energie. [J/m^3]
I_i	Deformační invariant pro materiálové modely.
λ_i	Poměrné prodloužení. [%]
σ_{ij}	Napětí ve směru ij . [MPa]
E_{ij}	Langrangeův deformační tenzor.
L	Délka pracovní části po protažení. [mm]
L_0	Původní délka pracovní části. [mm]
P	Tlak. [MPa]
ε_i	Poměrná deformace.
c_{ij}	Materiálová konstanta.
cca	Circa.
ČSN	Česká Statní Norma.
EN	Evropská Norma.
ISO	International Organization for Standardization.
σ_p	Napětí při přetržení. [MPa]
E	Youngův modul v tahu. [MPa]

\bar{x}	Střední hodnota.
n	Počet hodnot.
s	Směrodatná odchylka.
E_t	Youngův modul v tlaku. [MPa]
SO	Silikonový olej Lukosiol M200.

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1 Dělník čepující latex [5]</i>	12
<i>Obr. 2 Přírodní kaučuk s označením SMR [7]</i>	13
<i>Obr. 3 Vzorec chloroprenového kaučuku [8]</i>	13
<i>Obr. 4 Chloroprenový kaučuk (CR) [9]</i>	14
<i>Obr. 5 Vzorec isoprenového monomeru [8]</i>	14
<i>Obr. 6 Isoprenový kaučuk ve formě granulí [10]</i>	15
<i>Obr. 7 Vzorec-butadienový kaučuk [8]</i>	15
<i>Obr. 8 Blok butadienového kaučuku [11]</i>	15
<i>Obr. 9 Vzorec SBR [8]</i>	16
<i>Obr. 10 Ukázka SBR [12]</i>	16
<i>Obr. 11 Vinylmethylpolysiloxan [13]</i>	17
<i>Obr. 12 PDMS v tekutém stavu [15]</i>	18
<i>Obr. 13 Jednoosá napjatost [16]</i>	20
<i>Obr. 14 Dvouosá napjatost [16]</i>	21
<i>Obr. 15 Čistý smyk [2, 17]</i>	22
<i>Obr. 16 Účinek teploty na modul pružnosti v tlaku [18]</i>	23
<i>Obr. 17 Schéma rozdělení UV záření [21]</i>	26
<i>Obr. 18 Sluneční světlo dopadá kolmo na obratník raka [21]</i>	28
<i>Obr. 19 Zkušební hrot tvrdoměru typu A [24, s. 11]</i>	32
<i>Obr. 20 Míchání Sylgardu S184 s vytvrzovacím činidlem</i>	37
<i>Obr. 21 Vysekávací stroj</i>	38
<i>Obr. 22 QUV Accelerated Weathering Tester</i>	39
<i>Obr. 23 Zkušební přístroj Testometric M350-5CT</i>	40
<i>Obr. 24 Vzorek při zatěžování tahovou silou</i>	42
<i>Obr. 25 Vzorek při zatěžování tlakovou silou</i>	43

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1 Typy UV záření [21]</i>	<i>25</i>
<i>Tab. 2 Technické parametry při realizaci tahové zkoušky.....</i>	<i>39</i>
<i>Tab. 3 Youngův modul v tahu pro neexponované vzorky</i>	<i>41</i>
<i>Tab. 4 Napětí při přetržení pro neexponované vzorky.....</i>	<i>41</i>
<i>Tab. 5 Youngův modul v tahu pro vzorky exponované UV záření odpovídajícímu ekvivalentu 1 rok Florida</i>	<i>42</i>
<i>Tab. 6 Napětí při přetržení pro vzorky exponované UV záření odpovídajícímu ekvivalentu 1 rok Florida</i>	<i>42</i>
<i>Tab. 7 Youngův modul v tlaku pro neexponované vzorky.....</i>	<i>43</i>
<i>Tab. 8 Naměřená data tvrdosti Shore A pro vzorky 10 : 0 a 9 : 1</i>	<i>43</i>
<i>Tab. 9 Naměřená data tvrdosti Shore A pro vzorky 8 : 2 a 7 : 3</i>	<i>44</i>

SEZNAM GRAFŮ

<i>Graf 1 Youngův modul v tahu v závislosti na koncentraci SO pro vzorky síťované při 25 °C</i>	45
<i>Graf 2 Youngův modul v tahu v závislosti na koncentraci SO pro vzorky síťované při 100 °C</i>	46
<i>Graf 3 Youngův modul v tahu v závislosti na koncentraci SO pro vzorky síťované při 150 °C</i>	46
<i>Graf 4 Youngův modul v tahu v závislosti na koncentraci SO pro vzorky síťované při 25 °C, 100 °C a 150 °C</i>	47
<i>Graf 5 Youngův modul v tahu v závislosti na koncentraci SO pro vzorky síťované při 25 °C vystavené UV záření odpovídajícímu ekvivalentu 1 rok</i>	48
<i>Graf 6 Youngův modul v tahu v závislosti na koncentraci SO pro vzorky síťované při 100 °C vystavené UV záření odpovídajícímu ekvivalentu 1 rok</i>	48
<i>Graf 7 Youngův modul v tahu v závislosti na koncentraci SO pro vzorky síťované při 150 °C vystavené UV záření odpovídajícímu ekvivalentu 1 rok</i>	49
<i>Graf 8 Youngův modul v tahu v závislosti na koncentraci SO pro vzorky síťované při 25 °, 100 °C a 150 °C vystavené UV záření odpovídajícímu ekvivalentu 1 rok</i>	50
<i>Graf 9 Youngův modul v tlaku v závislosti na koncentraci SO pro vzorky síťované při 25 °C</i>	51
<i>Graf 10 Youngův modul v tlaku v závislosti na koncentraci SO pro vzorky síťované při 100 °C</i>	51
<i>Graf 11 Youngův modul v tlaku v závislosti na koncentraci SO pro vzorky síťované při 150 °C</i>	52
<i>Graf 12 Youngův modul v tlaku v závislosti na koncentraci SO pro vzorky síťované při 25 °C, 100 °C a 150 °C</i>	52