

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

FAKULTA STROJNÍ



Matouš Karabina

Zjišťování mechanických vlastností  
elastomeru pomocí nanoindentace

Bakalářská práce

2019

## I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Karabina** Jméno: **Matouš** Osobní číslo: **457430**  
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**  
Zadávající katedra/ústav: **Ústav mechaniky, biomechaniky a mechatroniky**  
Studijní program: **Strojírenství**  
Studijní obor: **Konstruování podporované počítačem**

## II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:

**Zjišťování mechanických vlastností elastomeru pomocí nanoindentace**

Název bakalářské práce anglicky:

**Determination of the mechanical properties of an elastomer by means of nanoindentation**

Pokyny pro vypracování:

Vysvětlete pojem polymer a vložte základní poznatky z oboru makromolekulární chemie  
Proveďte klasifikaci elastomerů používaných ve strojírenství  
Popište mechanické vlastnosti elastomerů  
Vysvětlete princip nanoindentační zkoušky  
Proveďte nanoindentační zkoušku se vzorkem elastomeru  
Interpretuje získané výsledky

Seznam doporučené literatury:

Ducháček V. (2006) Polymery: Výroba, vlastnosti, zpracování, použití. VŠCHT v Praze  
Maláč J. (2005) Gumárenská technologie. Dostupné online: <http://www.home.karneval.cz/0323339201/>  
Houwink R., De Decker H.K. (2009) Elasticity, Plasticity and Structure of Matter. Cambridge University Press, third edition

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:

**doc. Ing. Lukáš Horný, Ph.D., odbor biomechaniky FS**

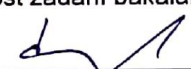
Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) bakalářské práce:

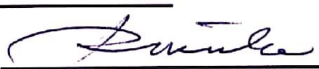
**Ing. Josef Šepitka, Ph.D., FS, ústav mechaniky, biomechaniky a mechatroniky**

Datum zadání bakalářské práce: **15.04.2019**

Termín odevzdání bakalářské práce: **16.08.2019**

Platnost zadání bakalářské práce: \_\_\_\_\_

  
\_\_\_\_\_  
doc. Ing. Lukáš Horný, Ph.D.  
podpis vedoucí(ho) práce

  
\_\_\_\_\_  
prof. Ing. Milan Růžička, CSc.  
podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

  
\_\_\_\_\_  
prof. Ing. Michael Valášek, DrSc.  
podpis děkana(ky)

## III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Student bere na vědomí, že je povinen vypracovat bakalářskou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací.  
Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v bakalářské práci.

30. 4. 2019  
Datum převzetí zadání

Karabina  
Podpis studenta

## Anotace:

Tato bakalářská práce se zabývá zjišťováním mechanických vlastností elastomeru pomocí nanoindentační zkoušky. Cílem této práce je vyhodnocení a porovnání mechanických vlastností dvou vzorků elastomeru. V teoretické části je vysvětlen pojem polymer, jsou zde popsány mechanické vlastnosti elastomerů a je provedena klasifikace elastomerů používaných ve strojírenství a průmyslu. Dále je vysvětlen princip nanoindentace a postup jejího vyhodnocení. Experimentální část obsahuje popis a postup nanoindentačního měření vzorků elastomeru, vyhodnocení, porovnání a závěrečnou diskuzi získaných výsledků.

## Abstract:

This bachelor thesis deals with the determination of mechanical properties of the elastomer using a nanoindentation test. The aim of thesis is evaluation and comparison of mechanical properties of two elastomer samples. In the theoretical part is explained the notion of polymer and also describes the mechanical properties of elastomers and classification of elastomers is performed used in engineering and industry. Principle of nanoindentation is explained further and procedure of hers evaluation. The experimental part contains a description and procedure of nanoindentation measurement of elastomer samples, evaluation, comparison and final discussion of gained results.

## Bibliografické údaje:

Počet stran: 56

Počet obrázků: 39

Počet tabulek: 11

## Klíčová slova:

Nanoindentace, mechanické vlastnosti, polymer, elastomer, modul pružnosti, tvrdost

## Key words:

Nanoindentation, mechanical properties, polymer, elastomer, elastic modulus, hardness

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně, za odborného vedení Doc. Ing. Lukáše Horného, Ph.D. a Ing. Josefa Šepitky, Ph.D. Dále prohlašuji, že všechny prameny, ze kterých jsem čerpal, cituji a jsou uvedeny v seznamu použité literatury a zdrojů.

Datum:.....

Podpis:.....

Rád bych především poděkoval vedoucímu mé bakalářské práce Doc. Ing. Lukáši Hornému, Ph.D. za jeho ochotu, cenné rady a odborné vedení. Panu Ing. Josefu Šepitkovi, Ph.D. děkuji za pomoc při přípravě, měření a vyhodnocení nanoindentační zkoušky. Dále bych rád poděkoval své rodině za podporu v průběhu studia.

# Obsah

Seznam použitých značek a symbolů .....	8
<b>1. Úvod</b> .....	11
<b>2. Polymery</b> .....	12
2.1. Historie Polymerů .....	12
2.2. Definice polymeru .....	12
2.3. Vazby v polymerech .....	13
2.4. Makromolekulární řetězce .....	13
2.4.1. Homopolymery a kopolymery .....	14
2.4.2. Stereoizomerie .....	15
2.4.3. Konfigurace .....	15
2.4.4. Tvar makromolekulárních řetězců .....	16
2.4.5. Molekulová hmotnost .....	17
2.5. Rozdělení polymerů .....	18
2.6. Fázový stav .....	19
2.7. Vznik syntetických polymerů .....	20
<b>3. Elastomery</b> .....	20
3.1. Definice elastomeru .....	20
3.2. Přírodní kaučuk (NR).....	21
3.2.1. Vulkanizace přírodního kaučuku .....	22
3.3. Syntetické kaučuky .....	22
3.3.1. Kaučuky pro všeobecné použití .....	23
3.3.1.1. Izoprenové kaučuky (IR) .....	23
3.3.1.2. Butadienstyrenové kaučuky (SBR) .....	23
3.3.1.3. Butadienové kaučuky (BR).....	24

3.3.1.4. Ethylenpropylenové kaučuky (EPM, EPDM).....	24
3.3.1.5. Butylkaučuky (IIR, BIIR, CIIR) .....	24
3.3.2. Olejovzdorné kaučuky .....	24
3.3.2.1. Chloroprenové kaučuky (CR) .....	25
3.3.2.2. Butadienakrylonitrilové kaučuky (NBR) .....	25
3.3.2.3. Akrylátové kaučuky (ACM) .....	25
3.3.3. Teplovzdorné kaučuky .....	26
3.3.3.1. Silikonové kaučuky (MQ, MVQ, MPVQ).....	26
3.3.3.2. Fluorouhlíkové kaučuky (FPM, FFKM, CFM).....	26
3.4. Mechanické vlastnosti elastomerů .....	26
3.4.1. Typická tahová zkouška.....	26
3.4.2. Elastická hystereze, relaxace napětí, creep .....	28
3.4.3. Nestlačitelnost, Mullinsův efekt .....	30
3.4.4. Tvrdost.....	31
<b>4. Cíl bakalářské práce .....</b>	<b>33</b>
4.1. Princip nanoindentační zkoušky .....	33
4.2. Vyhodnocení nanoindentační zkoušky .....	34
<b>5. Experiment .....</b>	<b>37</b>
5.1. Formulace problému .....	37
5.2. Příprava vzorků.....	38
5.3. Průběh nanoindentace .....	39
5.4. Vyhodnocení nanoindentační zkoušky .....	44
5.5. Vyhodnocení výsledků.....	51
<b>6. Závěr .....</b>	<b>54</b>
Seznam použité literatury a zdrojů .....	55

## Seznam použitých značek a symbolů

$M_r$	Relativní molekulová hmotnost
$M_{rH_2O}$	Molekulová hmotnost vody
$n$	Polymerační stupeň
$M_n$	Početně střední molekulová hmotnost
$M_w$	hustotně střední molekulová hmotnost
$M_w/M_n$	Disperzita molekulových hmotností
$T_g$	Teplota skelného přechodu
$T_f$	Teplota viskozního toku
$T_m$	Teplota tání
$\sigma$	Napětí
$\varepsilon$	Poměrné prodloužení (deformace)
$F$	Zkušební zatížení
$S_0$	Průřez vzorku před zkouškou
$L$	Počáteční délka vzorku
$\Delta l$	Prodloužení délky zkušební vzorku
$\sigma_m$	Mez v pevnosti v tahu
$\sigma_b$	Napětí při přetržení vzorku
$E$	Youngův modul pružnosti



$S_{hys}$	Plocha mezi deformačními křivkami
$S_{zat}$	Plocha pod zatěžovací křivkou
$S_{odl}$	Plocha pod odlehčovací křivkou
$D$	Tlumení
$\frac{V}{V_0}$	Změna objemu
$\lambda$	Streč (protažení)
$P$	Zkušební zatížení při nanoindentaci
$P_{max}$	Maximální zkušební zatížení při nanoindentaci
$h$	Hloubky vtisku
$h_f$	Trvalá hloubka vtisku po odstranění zkušebního zatížení
$h_c$	kontaktní hloubka
$h_{max}$	maximální hloubka vtisku
$h_s$	Posunutí povrchu na obvodu kontaktu oproti původnímu povrchu materiálu
$a$	Poloměr kontaktního kruhu
$S$	Kontaktní tuhost
$A$	Kontaktní plocha
$E_r$	Redukovaný elastický modul
$H$	Nanoindentační tvrdost
$E_i$	Youngův modul pružnosti indentoru
$\nu$	Poissonovo číslo zkoušeného materiálu

$\nu_i$	Poissonovo číslo indentoru
$\epsilon$	Geometrická konstanta indentoru
$C_0$	Konstanta popisující plochu indentoru

# 1.Úvod

Polymery patří v současné době mezi nejpoužívanější materiály. Pro své neobyčejné vlastnosti a jejich kombinace jsou používány ve všech odvětvích průmyslu. V běžném životě se s nimi setkáváme každý den, téměř každý výrobek má ve své konstrukci zahrnut polymerní materiál. Jsou dokonce obsaženy i v tělech živočichů a rostlin ve formě bílkovin a polysacharidů.

Mechanické vlastnosti polymerů se dají zjistit několika způsoby. Tato bakalářská práce se zabývá metodou nanoindentace, která je vysoce produktivní a neklade velké nároky na velikost testovaného vzorku. Nanoindentace je založena na vtlačování známého hrotu do zkoumaného materiálu. Hloubky vtlačení se nejčastěji pohybují v jednotkách mikrometrů. V této práci se zabývám základními informacemi o polymerech a rešerší mechanických vlastností elastomerů, v praktické části určuji mechanické vlastnosti jednotlivých vzorků pryže přírodního kaučuku pomocí nanoindentaci. Vzorky byly získány z podvozkového dílu osobního automobilu. Zkoumá se, zdali a jaký vliv měl provoz vozidla na mechanické vlastnosti vzorků.

# 2. Polymery

## 2.1. Historie Polymerů

Ačkoliv první umělé polymery byly vyrobeny v laboratorních podmínkách v 19. století, s těmi přírodními se lidé setkávali od svého počátku (Ducháček 2015).

Při druhé Kolumbově výpravě do Jižní Ameriky v letech 1493 až 1496 si Evropané všimli, že Indiáni využívali mizu ze stromů k výrobě míčů, obuvi a nepromokavého plátna. Přírodní kaučuk se roku 1736 dostal do Evropy, v roce 1791 se přírodní kaučuk začal komerčně využívat k impregnaci tkanin. Nedostatky přírodního kaučuku jako jsou: lepivost, měkkost za zvýšené teploty, tvrdost a křehkost za snížené teploty, odstranili nezávisle na sobě Američan Charles Goodyear a Angličan Thomas Hancock. Zahříváním přírodního kaučuku se sírou dojde k vulkanizaci a vznikne pryž. V roce 1843 Thomas Hancock v laboratorních podmínkách připravil tvrdou pryž neboli ebonit. V roce 1860 Granvil Williams vynalezl za pomoci destilace přírodního kaučuku izopren. Ruský chemik I. L. Kondakov roku 1900 vynalezl dimethylbutadien. V roce 1910 patentovali Angličané Mathews a Strong současně s Německou firmou Bayer polyizopren (Ducháček 2015).

V roce 1843 objevil Dr. William Montgomerie v Malajsii gutaperč, který vytéká po naříznutí stromů. První uměle vyrobený termoplast, polyvinylchlorid roku 1835 laboratorně připravil H. V. Regnault. V roce 1868 John W. Hyatt připravil hmotu, která později dostala název Celluloid. Američan L. H. Baekeland v roce 1909 patentoval výrobu umělého reaktoplastu – fenolformaldehydové pryskyřice (Ducháček 2015).

H. de Chardonaet v roce 1885 zahájil výrobu textilních vláken z nitrátu celulózy. V roce 1894 patentoval P. Schützenberger výrobu vláken z acetátu celulózy. Roku 1931 získal E. Huber vlákno z polyvinylchloridu, toto bylo impulzem pro rozvoj vláken z umělých polymerů. V následujících letech vznikly vlákna z nylonu, polyesteru, polyvinylalkoholu. Poslední dobou došlo k rozšíření vláken polypropylenových (Ducháček 2015).

Od počátku 20. Století dochází k růstu spotřeby polymerů (Ducháček 2015), z důvodů snadné výroby a zpracování, v současné době jde o nejpoužívanější materiál vůbec (Machek a Sodomka 2008). Průměrná roční spotřeba polymerů v roce 2000 byla 240 kg na osobu, přičemž nejvíce z nich se spotřebuje na výrobu obalů (Švorčík nedatováno).

## 2.2. Definice polymeru

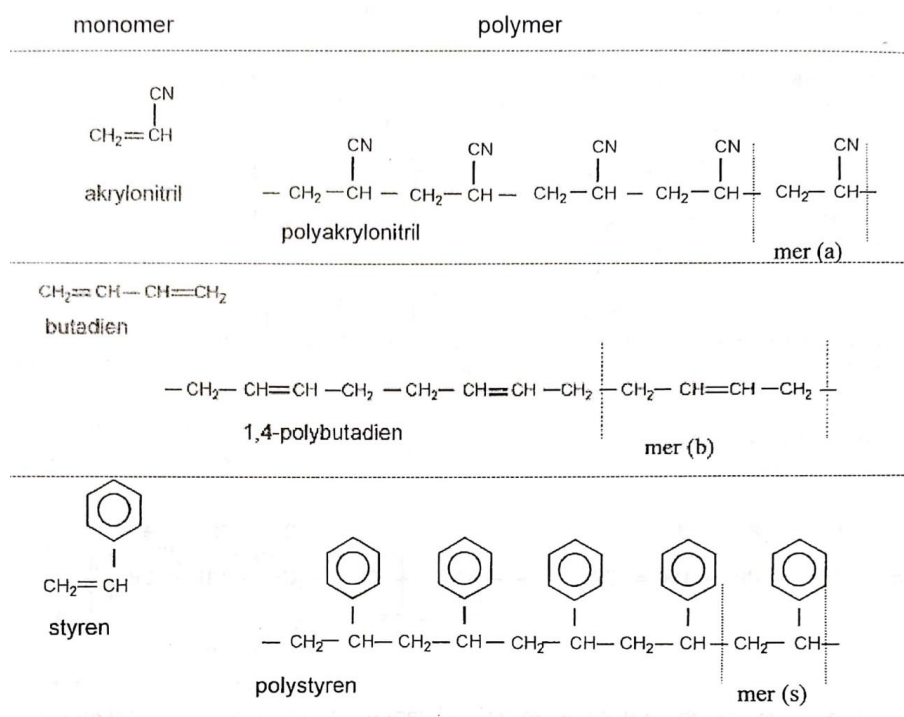
Polymer je velká molekula, ve které jsou vazbami navzájem pospojovány jednoduché chemické jednotky nazývané mery (Meissner a Zilvar 1987). Polymery mají řadu vlastností, kterými jiné konstrukční materiály nedisponují. Ve svých molekulách obsahují nejčastěji atomy uhlíku ale i kyslíku, vodíku, dusíku a chloru. Polymery se ve formě strojírenského výrobku prakticky vyskytují pouze v tuhém stavu, při zpracování se vyskytují ve stavu kapalném, což umožňuje dát budoucímu výrobku požadovaný tvar (Ducháček 2015).

## 2.3. Vazby v polymerech

Vazby v polymerech dělíme na primární a sekundární (cross-linking). Primární vazby spojují jednotlivé atomy v řetězec polymeru. Toto spojení je realizováno kovalentními vazbami. Jednotlivé řetězce polymeru jsou navzájem spojeny sekundárními vazbami (H. F. Brinson, L. C. Brinson 2008). Počet sekundárních vazeb významně ovlivňuje fyzikální vlastnosti polymeru, dochází k navýšení tuhosti, hystereze, zvýšení zbytkové deformace. Primární vazby jsou několikanásobně silnější než vazby sekundární (H. F. Brinson, L. C. Brinson 2008).

## 2.4. Makromolekulární řetězce

Polymery obsahují velký počet makromolekul skládajících se z molekul, které jsou tvořeny nízkomolekulárními látkami, tzv. monomery. Jednotlivé monomery jsou v molekule pospojovány chemickými vazbami a to v takovém množství, že se přidáním či odebráním jedné, nebo několika monomerních jednotek (tzv. merů, což je opakující se jednotka v makromolekule polymeru, která odpovídá chemickému složení monomeru) se vlastnosti polymeru nezmění. Relativní molekulová hmotnost polymerů  $M_r$  se pohybuje v rozmezí od desítek tisíc do milionů. Je tedy o několik řádů vyšší než u nízkomolekulárních látek, například relativní molekulová hmotnost vody  $M_{rH_2O} = 18$  (Ducháček 2015). Makromolekuly vznikají z cyklických molekul monomerů nebo z molekul, které obsahují jednu a více dvojných vazeb. V případě, že molekula má jen jednu dvojnou vazbu, je adice (reakce, při které z dvojných vazeb vznikají dvě jednoduché) jednoznačná, jestliže obsahuje alespoň dvě dvojně vazby, pak již adice jednoznačná není (Ducháček 2015).



Obrázek 1 Znázornění polymerních řetězců s jejich monomery (Ducháček 2015)

## 2.4.1. Homopolymery a kopolymery

Polymery s makromolekulárními řetězci, které obsahují pouze mery jednoho druhu, označujeme jako **homopolymery**. Jestliže označíme mer homopolymeru A, můžeme jejich řetězce schematicky naznačit dle Obrázku 2 (Ducháček 2015).

**AAAAAAAAA**

Obrázek 2 schematické znázornění homopolymerů (Ducháček 2015)

Makromolekulární řetězce polymerů, které obsahují více druhů merů nazýváme **kopolymery**. Kopolymery shrnují vlastnosti homopolymerů a přidávají k nim vlastnosti, které homopolymery nemají. Kopolymery dělíme na (Ducháček 2015):

- Statistické: řetězce těchto polymerů jsou tvořeny nahodile se střídajícími mery (Ducháček 2015).
- Alternující: mery se v těchto polymerech pravidelně střídají (Ducháček 2015).
- Blokové: v tomto druhu polymeru jsou řetězce tvořeny nejméně dvěma bloky merů jednoho druhu (Ducháček 2015).
- Roubované: na základním řetězci, který se skládá z merů stejného druhu, je „naroubován“ postranní řetězec tvořený mery jiného druhu (Ducháček 2015).

a) **AABABBABBABA**

b) **ABABABABABAB**

c) **BBBAAAAAABBB**

**B B**

**B B**

**B B**

d) **AAAAAAAAAAAA**

**B B**

**B B**

**B B**

Obrázek 3 schematické znázornění kopolymerů (Machek, Sodomka 2008)

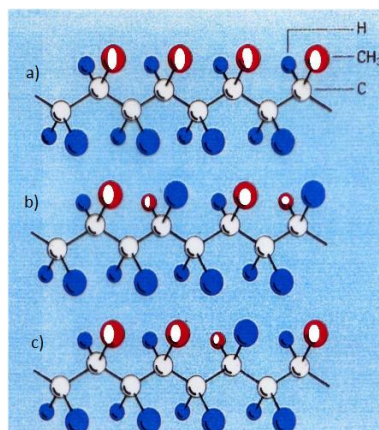
## 2.4.2. Stereoizomerie

Stereoizomerie vzniká u polymerů, které vznikají z monomerů s dvojnou vazbou, které obsahují asymetrický uhlíkový atom (atom uhlíku bez roviny souměrnosti, ze kterého nevycházejí alespoň dvě rovnocenné vazby) (Ducháček 2015).

Jestliže dojde k nahodilému, nesouměrnému pospojování monomerů při vzniku polymeru, pak takto vzniklý polymer označujeme jako **ataktický**. V případě, kdy dojde ke spojení monomeru s určitou souměrností, či pravidelností mluvíme o **taktických** polymerech (Ducháček 2015).

Taktické polymery dělíme na:

- Izotaktické: polymery, které mají atomy na makromolekulárním řetězci rozmístěné tak, že uspořádání všech substituentů na atomech uhlíků je stejné (Ducháček 2015).
- Syndiotaktické: polymery, které mají atomy na makromolekulárním řetězci rozmístěné tak, že se polohy substituentů atomu uhlíku jeví zrcadlově obrácené v porovnání s druhým uhlíkovým atomem (Ducháček 2015).

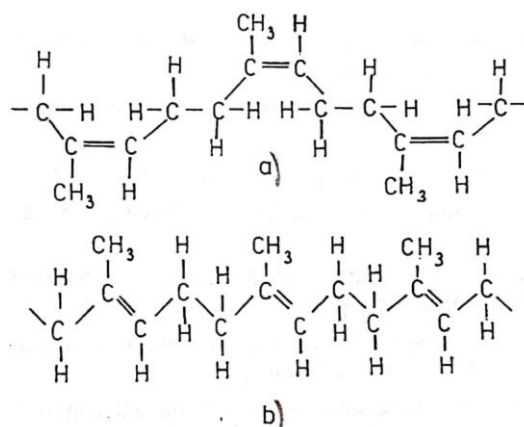


Obrázek 4 stereoizomerie polypropylenu a) izotaktický b) syndiotaktický c) ataktický (Švorčík nedatováno)

## 2.4.3. Konfigurace

Konfigurace je uspořádání atomu v molekule vzhledem ke středu prostorové izomerie. Jedná se o konfiguraci **cis** nebo **trans**, se kterými se setkáváme u polymerů, které obsahují dvojnou vazbu. Konfigurace cis společně s tepelným pohybem makromolekul znemožňuje, aby se řetězce polymeru za běžné teploty k sobě přiblížili natolik, aby mohlo dojít k vytvoření krystalické struktury. Konfigurace trans za běžné teploty dovoluje přiblížení řetězců natolik, aby se krystalická struktura mohla vytvořit. Výše popsané vlastnosti si můžeme objasnit na dvou polymerech obsahujících dvojnou vazbu: na přírodním kaučuku (cis-1,4-polyizopren) a na gutaperči (trans-1,4-

polyizopren). Cis konfigurace přírodního kaučuku za běžné teploty znemožňuje vznik krystalické struktury a proto je přírodní kaučuk vysoce pružný, oproti tomu trans konfigurace u gutaperči dovoluje vznik velmi tvrdé krystalické struktury (Ducháček 2015).



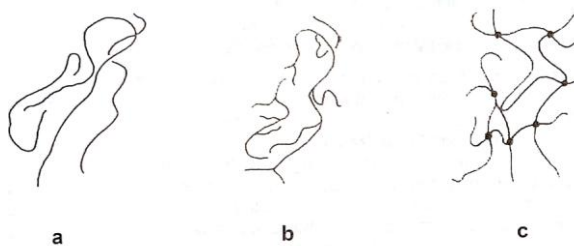
Obrázek 5 a) cis konfigurace přírodního kaučuku b) trans konfigurace gutaperči (Ducháček 2015)

## 2.4.4. Tvar makromolekulárních řetězců

Rozeznáváme tři tvary makromolekulárních řetězců:

- Lineární: vytváří se spojováním merů s dvěma funkčními skupinami. V porovnání s rozvětvenými řetězci mají lineární vyšší: hustotu, pevnost, modul pružnosti, teplotní odolnost, nižší tažnost, a snadněji krystalizují (Běhálek 2016).
- Rozvětvené: vytváří se spojováním meru s více než dvěma funkčními skupinami. Makromolekuly jsou si navzájem vlivem rozvětvení více vzdáleny, což má za následek pokles sil mezi makromolekulami a zhoršení mechanických vlastností polymeru. V porovnání s lineárními řetězci mají nižší hustotu, pevnost, modul pružnosti, teplotní odolnost, schopnost krystalizace, a vyšší tažnost (Běhálek 2016).
- Síťované: se vytvářejí z lineárních makromolekul sousedních řetězců příčnými vazbami, čímž se omezí pohyb makromolekul. Dochází ke ztrátě rozpustnosti a tavitelnosti. Síťované polymery mají zpravidla tyto vlastnosti: vysoká pevnost, modul pružnosti, teplotní odolnost a nízkou tažnost (Běhálek 2016).

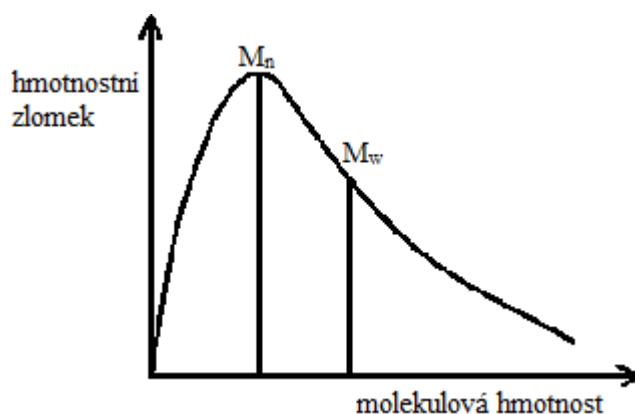




Obrázek 6 *schematicky znázornění makromolekulární řetězce a)lineární b)rozvětvený c)síťovaný (Ducháček 2015)*

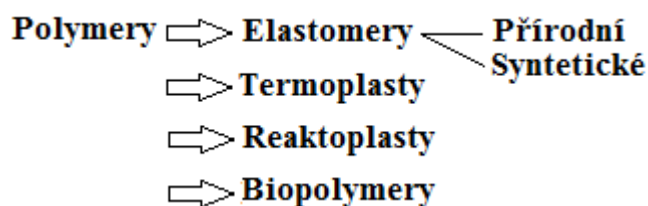
## 2.4.5. Molekulová hmotnost

Na molekulové hmotnosti polymerů jsou závisle jejich vlastnosti. Polymery se od nízkomolekulárních látek odlišují vysokou molekulovou hmotností. Má-li mít makromolekulární látka alespoň nějakou pevnost, musí její **polymerační stupeň** (počet merů v makromolekule polymeru) přesáhnout hodnoty  $n = 40$  až  $80$ . S rostoucím polymeračním stupněm roste hodnota pevnosti polymeru. Polymery se od nízkomolekulárních látek dále odlišují tím, že řetězce stejné makromolekulární látky mohou mít rozdílnou délku. Distribuční křivka vyjadřuje závislost hmotnostního zlomku polymeru na jeho molekulové hmotnosti. Podle experimentálního stanovení vypočítáme  $M_n$  početně střední molekulová hmotnost a  $M_w$  hustotně střední molekulová hmotnost. Disperzita molekulových hmotností je definována jako poměr  $M_w/M_n$ . Molekulová hmotnost a disperzita ovlivňují charakteristické teploty polymerů, pružnost, pevnost a další fyzikální vlastnosti (Ducháček 2015). Z distribuční křivky můžeme odhadnout vlastnosti polymerů. Užší distribuční křivka při stejných molárních hmotnostech naznačuje, že polymer má lepší mechanické vlastnosti, jako pevnost a modul pružnosti (Běhálek 2016).



Obrázek 7 *distribuční křivka polymeru (Švorčík nedatováno)*

## 2.5. Rozdělení polymerů



Obrázek 8 Dělení polymerů

### Elastomery

Jsou vysoce pružné polymery, můžeme je za běžných podmínek velice snadno deformovat, přičemž se většinou pohybujeme v oblasti pružné deformace, což znamená, že při odlehčení se daný materiál vrátí do svého původního stavu. Největší podmnožinou elastomerů jsou pryže (Ducháček 2015).

### Termoplasty

Se stávají plastickými za zvýšené teploty. Při snížení teploty dochází k zpětnému tvrdnutí (Machek a Sodomka 2008), jelikož neobsahují cross-linky, jsou tyto procesy opakovatelné. Za zvýšené teploty nedochází k chemickým reakcím. Změny, ke kterým dochází, mají pouze fyzikální charakter. Mezi hlavními představiteli patří: polyetylen, polystyren, polyvinylchlorid (Běhálek 2016).

### Reaktoplasty (termosety)

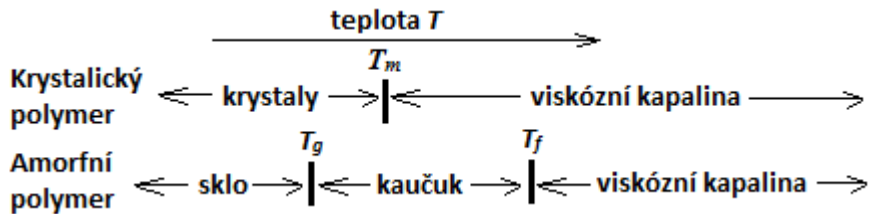
Za zvýšených teplot si zachovávají svou tvrdost, v porovnání s termoplasty mají větší rozměrovou stabilitu, jsou pevnější, tvrdší a křehké (Machek a Sodomka 2008). Přidáním síťovacího činidla nebo zahřátím, dochází k nevratnému vytvoření sekundárních vazeb mezi jednotlivými řetězci reaktoplastu. Typickými představiteli této skupiny jsou pryskyřice (Ducháček 2015).

### Biopolymery

Mezi biopolymery řadíme polysacharidy a bílkoviny. Polysacharidy se skládají z molekul jednoduchých cukrů (monosacharidů), nejdůležitějšími představiteli polysacharidů jsou celulóza a škrob. Bílkoviny jsou součástí všech živých buněk. Bílkoviny rozdělujeme na: vláknité (konstrukční materiál živočichů, nerozpustné ve vodě, mezi hlavními představiteli patří: keratin, kolagen a myosin) a globulární (rozpustné ve vodě, hlavními představiteli jsou: kasein, albumin atd.) (Ducháček 2015).

## 2.6. Fázový stav

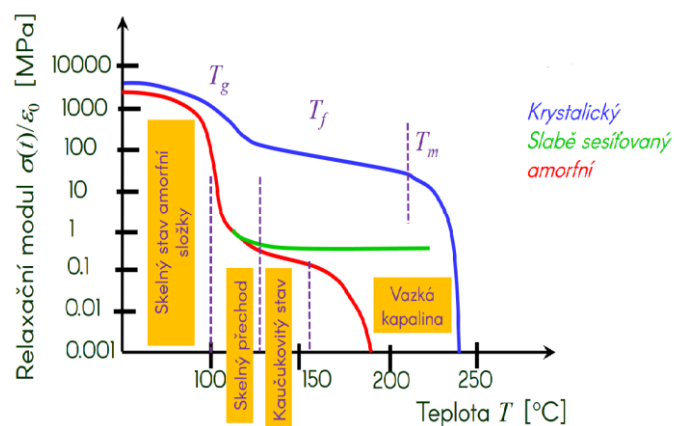
Bod varu všech polymerů se nachází nad teplotou rozkladu, z tohoto důvodu plynný stav polymerů neexistuje, vyskytují se pouze ve stavu tuhém a kapalném. Polymery se mohou vyskytovat ve stavu sklovitém, kaučukovitém a kapalném (Ducháček 2015).



Obrázek 9 schematické rozdělení fází polymerů (Švorčík nedatováno)

**Amorfnní polymery** (v tuhém skupenství nemají pravidelnou strukturu) jsou charakterizovány přechodovými teplotami,  $T_g$  teplota skelného přechodu a  $T_f$  teplota viskozního toku. Pod teplotou  $T_g$  se amorfnní polymery nachází ve stavu sklovitém, kdy je tvrdý, křehký a má vysoký modul pružnosti (Běhálek 2016). Mezi teplotami  $T_g$  a  $T_f$  se amorfnní polymery vyskytují ve stavu kaučukovitém, ve kterém můžeme polymer velmi malou silou výrazně deformovat. Nad teplotou  $T_f$  se polymery vyskytují ve formě taveniny (Ducháček 2015). Amorfnní polymery se nejčastěji používají pod teplotou  $T_g$ . Při překročení dochází k samovolné deformaci dílu (Běhálek 2016).

**Krystalické polymery** jsou charakterizovány teplotou  $T_m$  teplota tání. V okolí této teploty dochází k rozpadu krystalické struktury polymeru a nad touto teplotou se vyskytuje ve stavu kapalném. V okolí teplot  $T_g$  a  $T_f$  dochází k malým změnám a krystalické polymery si udržují dobré vlastnosti i v okolí těchto teplot (Běhálek 2016).



Obrázek 10 Fázové stavy polystyrenu (Horný nedatováno, Polymery)

## 2.7. Vznik syntetických polymerů

Syntetické polymery vznikají třemi základními chemickými reakcemi: polymerací, polyadící a polykondenzací. Jedná se o „řetězení“ z nízkomolekulárních látek (monomerů), které se mnohokrát opakuje tak, že vzniká makromolekulární látka tzv. polymer (Běhálek 2016).

### **Polymerace**

Při polymeraci dochází k řetězové reakci mnoha monomerů za vzniku makromolekul polymeru. Polymerace se skládá z dílčích jevů: iniciace (počátek reakce), propagace (růst) a terminace (končení). Aby polymerace započala, musíme přivést určité množství energie tzv. aktivační energii. To lze provést teplem, zářením nebo iniciátorem (aktivující látka). Polymerace rozlišujeme podle aktivních částic na (Ducháček 2015) :

- a) Radikálová polymerace: je vyvolána iniciátorem (peroxydy), radiační nebo tepelnou energií (Ducháček 2015).
- b) Iontová polymerace: rostoucí konce makromolekuly vytváří seskupení, mezi které je vtahována molekula monomeru (Ducháček 2015).
- c) Koordinační polymerace: monomer se včleňuje mezi rostoucí konce makromolekulárního řetězce a katalyzátor (látka zrychlující/zpomalující reakci, z ní vystupuje nezměněna) podle geometrického pořádku (Ducháček 2015).

### **Polyadice**

Ke vzniku polymeru touto reakcí dochází stupňovitou adicí mezi sloučeninami, které obsahují násobné vazby a sloučeninami, které obsahují alespoň dvě funkční skupiny. Chemické složení produktu (polyaduktu) se neliší od vstupující látky (monomeru), struktura jednotlivých merů v řetězci je však odlišná od vstupní látky (Ducháček 2015).

### **Polykondenzace**

Jde o sled opakujících se reakcí funkčních skupin výchozích látek, je třeba, aby výchozí sloučeniny obsahovaly minimálně dvě funkční skupiny. Polykondenzace je stupňovitá reakce, při které vzniká ze dvou nízkomolekulárních látek polymer. Chemické složení produktu (polykondenzátu) je rozdílné od vstupní látky (Ducháček 2015).

## 3.Elastomery

### 3.1. Definice elastomeru

Elastomery jsou vysoce pružné polymery, můžeme je za běžných podmínek velice snadno deformovat, přičemž se většinou pohybujeme v oblasti pružné deformace. To znamená, že při odlehčení se daný materiál vrátí do

svého původního stavu. Největší podmnožinou elastomerů jsou kaučuky (Ducháček 2015). Kaučuky řadíme mezi polymery, které lze převést zesíťováním na pryž (elastomer), proces zesíťování nazýváme vulkanizace. Kaučuk je lepkavý za zvýšené teploty a tuhý při snížené teplotě. Pryž je elastická v širokém rozsahu teplot. Pryže se vyznačují nepravidelnou strukturou a nízkou teplotou skelného přechodu  $T_g$ , při malých silách se značně deformují a vyznačují se vysokou pružností. Kaučuky dělíme na: **přírodní** a **syntetické** (Běhálek 2016).

## 3.2. Přírodní kaučuk (NR)

Přírodní kaučuk (polyisopren) je v podobě mlékovité šťávy zvané latex obsažen v některých rostlinách. Průmyslový význam pro těžbu kaučuku má však pouze Kaučukovník brazilský. Složení latexu není vždy stejné, ale je závislé na stáří stromu, zeměpisné poloze, ročnímu období atd. Průměrně latex obsahuje: 60 % vody, 35 % kaučukového uhlovodíku, 2 % bílkoviny, 2 % pryskyřice, 0,7 % anorganických látek a 0,3 % cukru. Jelikož se latex po několika hodinách začne srážet, musíme ho stabilizovat, aby šel později zpracovávat, to se provádí pomocí amoniaku. **Suchý kaučuk** lze získat odstraněním vody z latexu, to lze provést vysrážením, odpařením nebo vymražením. Průmyslově se kaučuk vyrábí vysrážením z latexu pomocí kyseliny mravenčí nebo octové. Vysrážené bloky se následně zpracovávají na různé typy přírodního kaučuku, nejčastěji se vyrábí: uzený kaučuk, standardní kaučuk a světlá krepa (Ducháček 2015). Většina NR má vysokou viskozitu (vysoká molekulová hmotnost), proto musí být před dalším zpracováním upravena mechanickým odbouráváním (mícháním, vytlačováním, válcováním), po tomto kroku mají NR dobré zpracovatelské vlastnosti, poměrně vysokou pevnost i před vulkanizací a jsou schopny rychle vulkanizovat (Maláč 2005).

### Modifikace přírodního kaučuku

Přírodní kaučuk ochotně reaguje s chemickými činidly, což může vést k látkám zajímavých vlastností, které rozšiřují možnosti použití (Ducháček 2015):

- a) Chlorkaučuk: vzniká přiváděním chloru do zředěného kaučuku. Obsahuje zhruba 64 % chloru, je nehořlavý a odolný vůči chemickým činidlům, používáme ho k výrobě antikoročních nátěrových hmot a ke spojení kovu a pryže (Ducháček 2015).
- b) Hydrochlorid kaučuku: vzniká přiváděním chlorovodíku do roztoku přírodního kaučuku. Odolává slabým zásadám i kyselinám, je vysoce ohebný a nepropouští vlhkost. Používá se k výrobě folií a k nanášení na papír, což se uplatňuje k balení potravinářských výrobků (Ducháček 2015).
- c) Thermopreny: vznikají působením chemických činidel na přírodní kaučuk, mají stejné chemické vzorce jako kaučuk, avšak mají nižší nenasycenost. Tyto materiály používáme jako nátěrové, impregnační a plastické materiály (Ducháček 2015).
- d) Směsi kaučuku a polymethylmethakrylátu: samotužující elastomery, schopné vulkanizace. Materiály, které spojují vlastnosti kaučuku a plastu (Ducháček 2015).



Obrázek 11 Získávání latexu z Kaučokovníku brazilského  
([http://www.e-herbar.net/main.php?g2\\_itemId=61337&g2\\_imageViewsIndex=1](http://www.e-herbar.net/main.php?g2_itemId=61337&g2_imageViewsIndex=1))

### 3.2.1. Vulkanizace přírodního kaučuku

Vulkanizací nazýváme proces síťování, při kterém dochází ke vzájemnému spojování makromolekul kaučuku chemickými vazbami za působení činidla (síry, peroxidy, oxidy kovů). Tímto procesem získáváme z kaučuku **pryž**. U vulkanizace kaučuku se atomy síry stávají součástí příčné vazby (Ducháček 2015). K vulkanizaci kaučuku sírou dochází při teplotě 140 až 160 °C, pro přípravu vulkanizovaného kaučuku se používá 2 až 3 % síry, pro polotvrdou pryž 10 až 20 % síry a pro tvrdou pryž (ebonit) více jak 20 % síry. Pryž je elastická v širokém intervalu teplot. Je možné ji deformovat i o stovky procent (až 500 %), aniž by nastala významná plastická deformace. Má poměrně vysokou pevnost a dobrou odolnost proti otěru. Pryže řadíme mezi amorfní polymery, které mají nízkou teplotu skelného přechodu (Běhálek 2016). Vulkanizáty přírodního kaučuku mají velmi dobré elektroizolační a dynamické vlastnosti. Používáme je k výrobě pneumatik, dorazů a vibračních uložení. Vulkanizáty přírodního kaučuku lze dlouhodobě při teplotách od -60 °C do 75 °C (Maláč 2005).

### 3.3. Syntetické kaučuky

Syntetické kaučuky dělíme na kaučuky pro všeobecné použití a kaučuky pro speciální použití. Syntetické kaučuky pro všeobecné použití jsou poměrně levné a tvoří velký objem spotřeby umělých kaučuků. Jejich vulkanizáty se vyznačují vysokou pevností, pružností, odolností proti oděru. Mají však nízkou odolnost proti stárnutí za zvýšené teploty a při působení atmosférických vlivů. Kaučuky pro speciální použití jsou dražší a tvoří méně používanou skupinu mezi syntetickými kaučuky. Vyznačují se odolností proti bobtnání, zvýšené teplotě a atmosférickým podmínkám (Maláč 2005). Velké množství syntetických kaučuků si vyžádalo mezinárodní rozdělení do osmi skupin podle chemického složení (Ducháček 2015).

Označení skupiny	Chemická struktura makromolekulárního řetězce
<b>M</b>	Nasycený uhlovodíkový řetězec
<b>R</b>	Nenasycený uhlovodíkový řetězec
<b>N</b>	Řetězec obsahující atomy dusíku
<b>O</b>	Řetězec obsahující atomy kyslíku
<b>Q</b>	Řetězec obsahující siloxanové vazby (-Si-O-)
<b>T</b>	Řetězec obsahující atomy síry
<b>U</b>	Řetězec obsahuje atomy dusíku a kyslíku
<b>Z</b>	Řetězec obsahující atomy fosforu a dusíku

### 3.3.1. Kaučuky pro všeobecné použití

Hlavními představiteli skupiny kaučuků pro všeobecné použití jsou polymery izoprenu a butadienu. Používají se k výrobě běžných pryžových výrobků, u kterých není kladeno, aby pracovali v extrémních podmínkách. Používáme je pro výrobu pneumatik, dopravních pásů, hadic, těsnění a spotřebního zboží. K jejich vulkanizaci nejčastěji používáme síru (Ducháček 2015). Vulkanizáty se vyznačují vysokou pevností, pružností, odolností proti oděru, mají však nízkou odolnost proti stárnutí za zvýšené teploty a atmosférickým vlivům (Maláč 2005). Kaučuky pro všeobecné použití se rozpouštějí v uhlovodících (např. benzín, toulén) a dalších rozpouštědlech, jejich vulkanizáty v olejích bobtnají (Ducháček 2015).

#### 3.3.1.1. Izoprenové kaučuky (IR)

Izoprenový kaučuk je uměle připravený ekvivalent přírodního kaučuku, ve srovnání s NR neumí člověk připravit tak strukturně čistý cis-1,4-polyizopren. Přírodní kaučuk obsahuje více než 99,9% polyizoprenu zatímco člověkem připravený izoprenový kaučuk maximálně 98% (Ducháček 2015). Izoprenový kaučuk má v porovnání s NR lepší zpracovatelské vlastnosti a větší rychlost vulkanizace. Má nižší sklony ke krystalizaci, což vede k nižší pevnosti jeho vulkanizátů. Výroba izoprenového kaučuku je v porovnání s přírodním dvakrát dražší. Používá se tam, kde jsou kladeny vyšší nároky na zpracování a pro zdravotnické aplikace, jelikož u přírodního kaučuku by mohlo dojít k alergické reakci na bílkoviny a nečistoty v něm obsažené (Maláč 2005).

#### 3.3.1.2. Butadienstyrenové kaučuky (SBR)

Jde o kopolymery butadienu a styrenu. Surovinou pro jejich výrobu je ropa. Vyrábějí se s různým obsahem styrenu v emulzích (E-SBR) nebo v roztocích (S-SBR). Vulkanizáty SBR musí obsahovat ztužující plniva, aby bylo dosaženo dobrých mechanických vlastností (Maláč 2005). **E-SBR** jsou vyráběny při vyšší teplotě (50 °C) nebo při nižší teplotě (5 °C) a obsahují až 7% emulgátoru (umožňuje homogenní promísení emulze), studený E-SBR má vyšší odolnost proti otěru a lepší dynamické vlastnosti. **S-SBR** mají horší zpracovatelnost než E-SBR. Dělíme je na (Ducháček 2015). :

- a) Samoztužené elastomery: obsahují 40% až 55 % styrenu, používají se v kaučukových směsích (Ducháček 2015).
- b) Butadienstyrenové pryskyřice: 70% až 79% styrenu, používáme je jako ztužující plniva přírodních a syntetických kaučuků (Ducháček 2015).
- c) Termoplastické butadienstyrenové kaučuky: používáme je ve stejných oblastech jako b), má stejné vlastnosti za běžné teploty jako pryž, při zvýšené teplotě přecházejí do plastického stavu (Ducháček 2015).

### 3.3.1.3. Butadienové kaučuky (BR)

Jde o homopolymery butadienu (polybutadien). Vyrábějí se v emulzích nebo v roztocích. Z důvodu špatné zpracovatelnosti se samostatně nepoužívají k výrobě pryže. Přidávají se do kaučukových směsí, kde zlepšují odolnost proti otěru, a snižují teplotu skelného přechodu (teplota skelného přechodu polybutadienu je cca -100 °C). Butadienové kaučuky se střední molární hmotností od 2 do 10 kg/mol nazýváme kapalné butadienové kaučuky. Jsou schopny reagovat s druhou kapalnou složkou směsi při vzniku vulkanizátu. Vhodnou kombinací s epoxidy se používají jako tmely, lepidla a těsniva (Ducháček 2015).

### 3.3.1.4. Ethylenpropylenové kaučuky (EPM, EPDM)

**EPM** je kopolymer etylenu a propylenu. Má podobné vlastnosti jako NR. EPM lze vulkanizovat pouze peroxidy nebo radiací. Používá se jako přísada do plastu ke zlepšení houževnatosti a pro zlepšení viskozity olejů. **EPDM** obsahuje etylen, propylen a nekonjugovaný dien s dvojnými vazbami. EPDM dlouhodobě odolává teplotám do 150 °C. Za běžných teplot má podobné vlastnosti jako NR. Má lepší odolnost vůči kyselinám a zásadám než NR a SBR. Vulkanizáty EPDM mají dobrou atmosférickou odolnost a odolnost proti vodě. Používají se k výrobě střešních krytin, těsnění a obalů pro kabely (Maláč 2005).

### 3.3.1.5. Butylkaučuky (IIR, BIIR, CIIR)

Butyl kaučuky jsou kopolymery isobutylenu s izoprenem (1 % až 3%), s množstvím izoprenu roste rychlost vulkanizace. Vulkanizáty mají dobrou pevnost, dobře tlumí mechanické rázy, mají elektroizolační vlastnosti a dobře odolávají atmosférickým podmínkám. Horní hranice jejich použití je cca 120 °C, při teplotě -18 °C tuhne, ke křehnutí dochází při -70 °C (Maláč 2005). CIIR (chlorbutylkaučuk) obsahuje cca 1,2% chloru, BIIR (brombutylkaučuk) obsahuje cca 2% bromu. Butylkaučuk se používá pro výrobu duší, těsnění a jiných součástí motorů (Ducháček 2015).

## 3.3.2. Olejovzdorné kaučuky

Jde o kaučuky, které odolávají oleji, od kaučuků pro všeobecné použití se liší svoji polaritou, s rostoucí polaritou kaučuky lépe odolávají působení oleje (Ducháček 2015).



### 3.3.2.1. Chloroprenové kaučuky (CR)

Všechny druhy chloroprenových kaučuků se vyrábějí emulzní polymerací. Rozeznáváme dva základní typy: **G** modifikován sírou a sulfidem, **W** modifikován thioly. Jednotlivé druhy mají rozdílné vlastnosti, všeobecně se však vyznačují vysokou odolností proti stárnutí, atmosférickým vlivům, olejům, odolností proti hoření a dobrou houževnatostí (Maláč 2005). Chloroprenové kaučuky mají sklon ke krystalizaci. Podle toho je dělíme na (Ducháček 2015):

- a) Rychle krystalizující: málo rozvětvené druhy CR, používají se na výrobu lepidel (Ducháček 2015).
- b) Středně rychle krystalizující: mají horší zpracovatelnost ale nejlepší mechanické vlastnosti (Ducháček 2015).
- c) Pomalu krystalizující: mají zlepšenou zpracovatelnost, používají se jako povrchové vrstvy (Ducháček 2015).

### 3.3.2.2. Butadienakrylonitrilové kaučuky (NBR)

Jsou to statistické polymery butadienu a akrylonitrilu vyráběné emulzní polymerací. Podle obsahu akrylonitrilu je dělíme na (Ducháček 2015):

- a) S nízkým obsahem: obsahují 18% až 26% akrylonitrilu
- b) Se středním obsahem: obsahují 30% až 35% akrylonitrilu
- c) S vysokým obsahem: obsahují 40% až 50% akrylonitrilu

Obsah akrylonitrilu ovlivňuje polaritu kaučuku. Čím více akrylonitrilu kaučuk obsahuje, tím lépe odolává olejům a roste jeho teplota skelného přechodu (klesá mrazuvzdornost), roste teplotní odolnost (Ducháček 2015), dlouhodobě odolává i teplotám okolo 150 °C (Maláč 2005). NBR kaučuky jsou odolné olejům, palivům a brzdovým kapalinám. Používají se pro výrobu hadic, těsnění, membrán, klínových řemenů a dopravních pásů (Ducháček 2015).

### 3.3.2.3. Akrylátové kaučuky (ACM)

Pro výrobu akrylátových kaučuků se používají monomery z esterů kyseliny akrylové (Ducháček 2015). Ke zvýšení vulkanizace se do ACM přidávají monomery s postraní skupinou které umožňuje dobré síťování. ACM svými vlastnostmi převyšují NBR. Mají výbornou odolnost proti olejům i palivům, za zvýšených teplot. Odolávají atmosférickým vlivům, nemá sklony k praskání. Nevýhodou je malá pevnost a špatná odolnost proti hydrolyze. Dlouhodobě je lze používat při teplotách do 170 °C (Maláč 2005). Používáme je k výrobě hadic pro oleje, součástek do motorů a pro pohonné a dopravní pásy (Ducháček 2015).

### 3.3.3. Teplovzdorné kaučuky

Teplovzdorné kaučuky dobře odolávají zvýšeným teplotám. Vlastnosti pryže se s teplotou málo mění (Ducháček 2015).

#### 3.3.3.1. Silikonové kaučuky (MQ, MVQ, MPVQ)

Silikonové kaučuky jsou lineární polysiloxany. Vlastnosti silikonových pryží se velmi málo mění se změnou teploty ve velmi širokém rozmezí. Běžně se používají při teplotách od  $-60^{\circ}\text{C}$  do  $180^{\circ}\text{C}$ , pevnost je poměrně nízká, ve vlhkém prostředí za zvýšené teploty degradují, odolávají olejům s nízkou polaritou. Používáme je za zvýšené teploty k izolaci kabelů, jako součástky v automobilovém průmyslu a strojírenství, ve stavebnictví jako tmely, v lékařství se pro dobrou snášenlivost s lidským tělem používají k výrobě čoček a implantátů. **MQ** (polydimethoxysilan) je používán pro nátěrové a tmelové směsi. **MVQ** (methylvinylpolysiloxan) pryže se používají až do  $200^{\circ}\text{C}$ . **MPVQ** (methylfenylvinylpolysiloxan) pryže se používají při nízkých teplotách až  $-90^{\circ}\text{C}$  (Ducháček 2015).

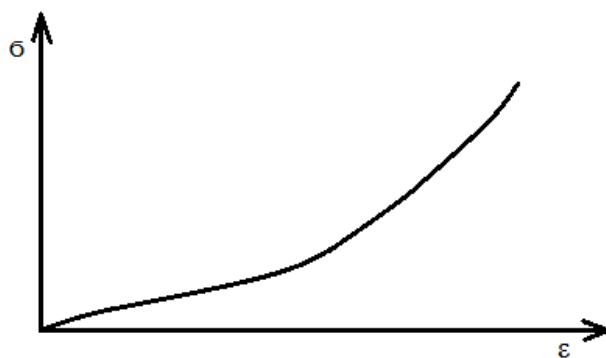
#### 3.3.3.2. Fluorouhlíkové kaučuky (FPM, FFKM, CFM)

Jde o kopolymery vinylidenfluoridu a dalších fluorovaných monomerů. **FFKM** obsahuje pouze atomy uhlíku a fluoru. **CFM** obsahuje atomy uhlíku, fluoru a chloru. Pryže Fluorouhlíkových kaučuků mají výbornou odolnost proti vysoké teplotě až  $230^{\circ}\text{C}$ , jsou elastické až při  $-25^{\circ}\text{C}$ , velice dobře odolávají kyselinám, mají velmi dobrou odolnost vůči vlhkosti při zvýšené teplotě a výbornou odolnost proti atmosférickým vlivům (Ducháček 2015). Tyto kaučuky jsou nejdražší ze všech speciálních kaučuků, používají se jen v aplikacích, kde je kladen vysoký důraz na kvalitu materiálu a levnější varianty nejsou vyhovující (Maláč 2005).

## 3.4. Mechanické vlastnosti elastomerů

### 3.4.1. Typická tahová zkouška

Tahová zkouška slouží k zjištění mechanických vlastností materiálu. Výsledkem tahové zkoušky je deformační křivka, která zobrazuje závislost napětí na deformaci. Zkušební těleso je upnuto do zkušebního stroje, namáháno silou a měříme prodloužení vzorku. Deformační křivky se pro jednotlivé materiály určují experimentálně a poskytují nám informace o vlastnostech materiálu (Běhálek 2016).



Obrázek 12 Deformační křivka elastomeru (R. Houwink, H. K. de Decker 1971)

Smluvní napětí

$$\sigma = \frac{F}{S_0} \text{ [MPa]} \quad (1)$$

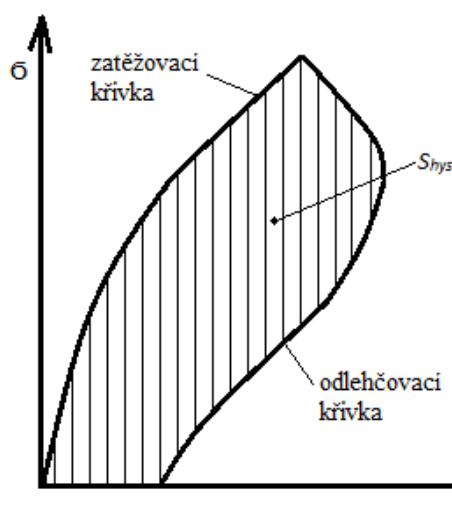
Poměrné prodloužení (deformace)

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{L} \quad (2)$$

Kde  $F$  je velikost působící síly [N],  $S_0$  průřez vzorku před zkouškou [ $\text{mm}^2$ ],  $L$  je počáteční délka vzorku [mm],  $\Delta l$  je prodloužení délky zkušební vzorku [mm] (Běhálek 2016).

Z deformační křivky je patrné že elastomery mohou být značně deformovány. Určujeme z ní pevnostní charakteristiky. U elastomerů rozeznáváme mez pevnosti v tahu  $\sigma_m$ , která je rovna napětí při přetržení  $\sigma_b$ . V důsledku nelineárního chování elastomerů po celý čas zkoušky je velmi složité stanovit Youngův modul pružnosti  $E$  (Běhálek 2016).

### 3.4.2. Elastická hystereze, relaxace napětí, creep



Obrázek 13 Elastická hystereze v grafu napětí-deformace (R. Houwink, H. K. de Decker 1971)

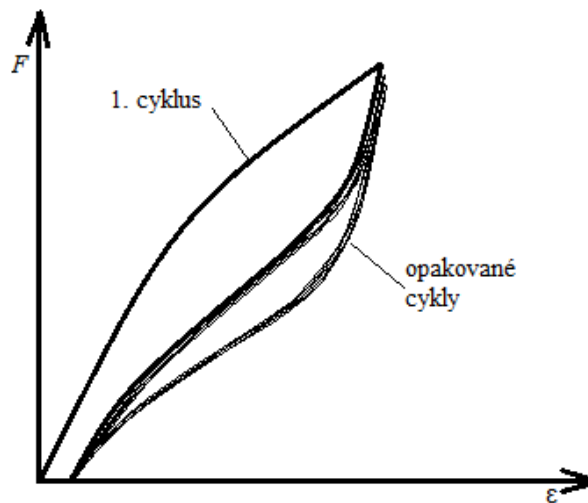
Při prodloužení elastomeru, se jednotlivé segmenty makromolekulárních řetězců navzájem po sobě sklouzávají. Tento skluz je však omezen propojením jednotlivých řetězců sekundárními vazbami. Z tohoto důvodu se systém chová jako viskoelastický. U elastomerů můžeme pozorovat elastickou hysterezi, relaxaci napětí a creep (R. Houwink, H. K. de Decker 1971).

Během elastické deformace elastomeru (ale i jiných polymerů) se určité množství dodané energie vlivem vnitřního tření může zmařit, Tomuto jevu říkáme hystereze. Jak je z Obrázku 13 patrné zatěžovací a odlehčovací křivky se navzájem nekryjí a těleso se po uvolnění zatížení nevrátí do své původní délky, ale zůstane deformované (R. Houwink, H. K. de Decker 1971). Plocha mezi křivkami ( $S_{hys}$ ) je rovna energii která se zmaří, plocha pod zatěžovací křivkou ( $S_{zat}$ ) vyjadřuje energii spotřebovanou na deformaci vzorku, plocha pod odlehčovací křivkou ( $S_{odt}$ ) se rovná energii která byla vrácena při odlehčování. Ději, při kterém se část energie spotřebované na deformaci přemění na jiný druh, říkáme tlumení (Běhálek 2016).

Tlumení

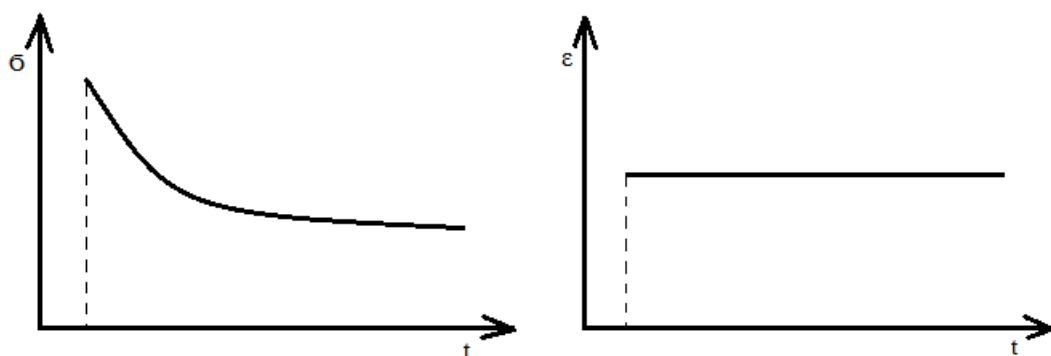
$$D = \frac{S_{hys}}{S_{zat}} \cdot 100 [\%] \quad (3)$$

Opakované zatěžování a odlehčování elastomeru zužuje posunutí odlehčovací a zatěžovací křivky (velikost zmařené energie je menší). Toto posunutí se s dalšími cykly nevytrácí a zůstává dobře patrné a je vyobrazeno na Obrázku 14. Hystereze je velice důležitá vlastnost elastomeru, kterou využíváme k tlumení vibrací a zvyšuje nám koeficient tření. Nevýhodou je snížení odolnosti proti ořezu (R. Houwink, H. K. de Decker 1971).

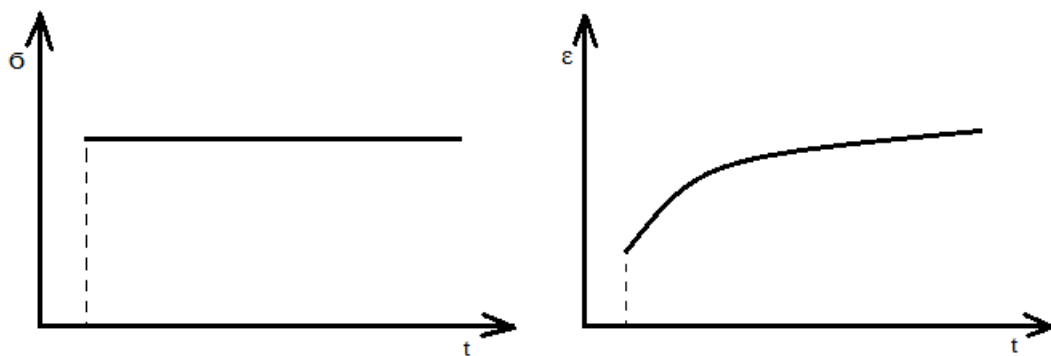


Obrázek 14 Cyklická elastická hystereze v grafu síla-deformace  
(Horný 2018, Biomechanika a lékařské přístroje)

Jestliže udržujeme elastomer konstantně protáhlý po delší časový úsek, dochází k viskóznímu toku, který se projeví **relaxací napětí**. Jestliže elastomer zatížíme konstantní silou, dochází stejně jako v předešlém případě k viskóznímu toku, který se projeví pomalu se zvyšujícím prodloužením zatíženého vzorku. Tento jev nazýváme **creep** (tečení) (R. Houwink, H. K. de Decker 1971). Elastomery řadíme mezi polymery, které nekystalizují samovolně. Ke krystalizaci dochází při změně teploty nebo při zvýšeném napětí (Ducháček 2015). Oba výše popsané jevy jsou krystalizací značně ovlivněny. Relaxace napětí je větší při vyšším protažení vzorku, může dojít ke krystalizaci, která nastává při větších deformacích a zvyšuje tuhost a napětí. Zejména při zvýšené teplotě následně dochází k tání vzniklé krystalické struktury a dochází k její rekrystalizaci, což snižuje hodnotu napětí na mnohem nižší hodnotu. Krystalizace má u creepu za následek pokles tečení z důvodu snížení pohyblivosti jednotlivých molekul elastomeru mezi sebou (R. Houwink, H. K. de Decker 1971).



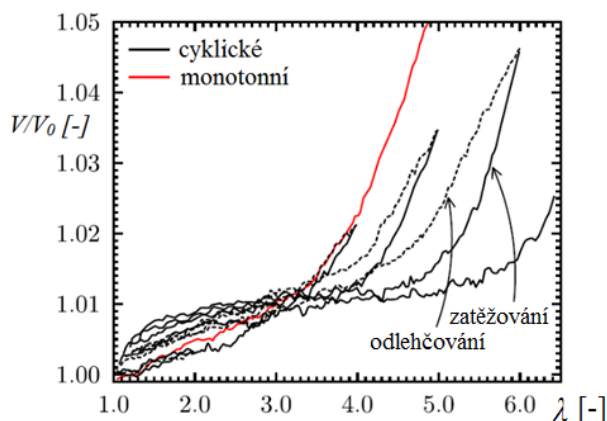
Obrázek 15 Relaxace napětí (Horný nedatováno, Polymery)



Obrázek 16 Creep (Horný nedatováno, Polymery)

### 3.4.3. Nestlačitelnost, Mullinsův efekt

Při deformaci elastomeru v určitém rozsahu zatěžování nedochází ke změně objemu a toto chování pokládáme za nestlačitelné (Horný 2018, Úvod do nelineární pružnosti).



Obrázek 17 nestlačitelnost butadienstyrenového kaučuku (Horný 2018, Úvod do nelineární pružnosti)

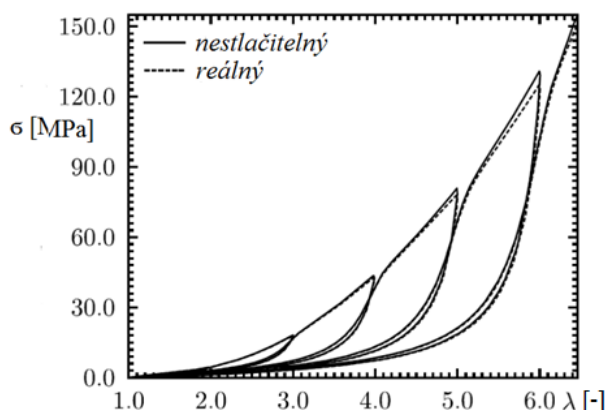
Streč (někdy též nazývaný protažení)

$$\lambda = 1 + \varepsilon$$

(4)

Mullinsův efekt pozorujeme u elastomerů při cyklickém zatěžování. Při prvním zatěžovacím cyklu se napětí v závislosti na deformaci pohybuje po hlavní zatěžovací křivce, odlehčování probíhá podle odlehčovací křivky. Při následném zatěžování je dosaženo nižšího napětí až do dosažení maximální deformace předchozího cyklu (zatěžovací křivka druhého cyklu kopíruje odlehčovací křivku předešlého cyklu, dokud nedosáhne deformace

cyklu předešlého), po překročení předchozí hodnoty deformace, bude materiál pokračovat v hlavní zatěžovací křivce (<http://users.fs.cvut.cz/~hornyluk/home>).



Obrázek 18 Mullinsův efekt butadienstyrenového kaučuku (Horný 2018, Úvod do nelineární pružnosti)

### 3.4.4. Tvrdost

Tvrdost vyjadřuje odpor materiálu vůči vniknutí cizího tělesa. Elastomery vykazují nejnížší tvrdost ze všech polymerů (nejvyšší tvrdost mají reaktoplasty), závisí na hustotě sekundárních vazeb, množství a typu přísad. Principem měření tvrdosti je vtlačování indentoru (vnikacího tělíska) předepsanou silou do zkoušeného materiálu. U elastomerů (ale i ostatních polymerů) se zkoušky pevnosti vyhodnocují z hloubky vtisku po určité době při zatížení. Pro určení tvrdosti elastomerů používáme metody: Shore a IRHD (Běhálek 2016).

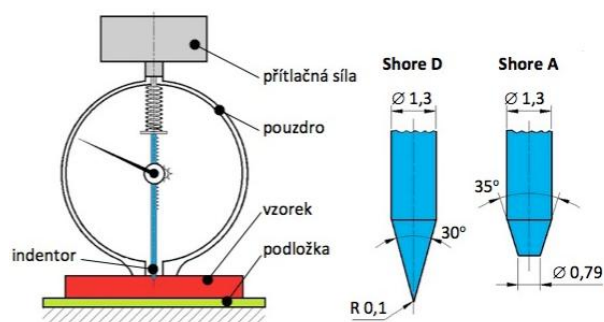
#### Metoda shore

Hloubka vtisku slouží jako míra tvrdosti, tvrdost podle shora je definována na stupnici 0 až 100, tvrdost se odčítá po 15 sekundách od dotyku indentoru s měřeným vzorkem. **Shore A** používá indentor tvaru komolého kužele, velikost přitlačné síly je 10 N. **Shore D** používá kužel s kulatým vrchlíkem, velikost přitlačné síly je 50 N. Pokud při zkoušce naměříme Shore A > 90 použijeme metodu Shore D, pokud naměříme Shore D < 20 použijeme metodu Shore A. Schéma měření a geometrie indentorů jsou patrná na Obrázku 19 (Běhálek 2016).

#### Metoda IRHD

Indentorem je ocelová kulička, pro naměřenou hloubku vtisku se odečítá tvrdost dle IRHD z tabulek, rozsah tvrdosti je 10 až 100 IRHD. Nejprve je vzorek zatěžován kontaktním zatížením, po 5 sekundách je přidáno tzv. přídavné zatížení, hloubka vtisku je odečtena po 30 sekundách od začátku zkoušky. **IRHD L:** pro polymery s IRHD 10 až 35, průměr indentoru je 5 mm, kontaktní zatížení je 0.3 N, přídavné zatížení je 5.4 N. **IRHD N:** pro polymery s IRHD 35 až 85, průměr indentoru je 2.5 mm, kontaktní zatížení je 0.3 N, přídavné zatížení je 5.4 N. **IRHD H:** pro polymery s IRHD 85 až 100, průměr indentoru je 1 mm, kontaktní zatížení je 0.3 N, přídavné

zatížení je 5.4 N. **IRHD M**: metoda vhodná pro tenké a malé vzorky, vhodné pro polymery s IRHD 35 až 85, průměr indentoru je 0.395 mm, kontaktní zatížení je 8.3 N, přídavné zatížení je 0.145 N (Běhálek 2016).



Obrázek 19 Tvrdoměr Shore, geometrie indentorů (Běhálek 2016).



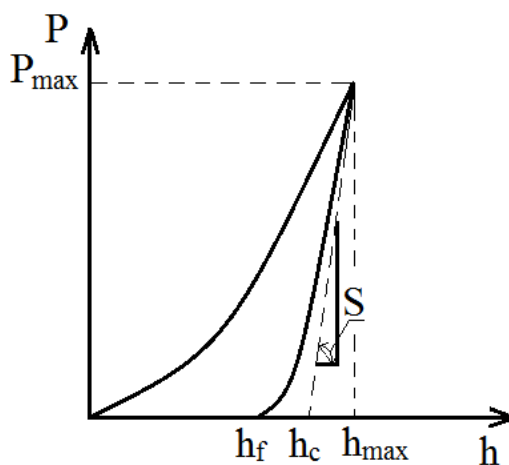
## 4. Cíl bakalářské práce

Cílem bakalářské práce je naměření dat potřebných pro vyhodnocení mechanických vlastností dvou vzorků elastomeru pomocí nanoindentační zkoušky, následné vyhodnocení naměřených dat a vzájemné porovnání jednotlivých vzorků mezi sebou.

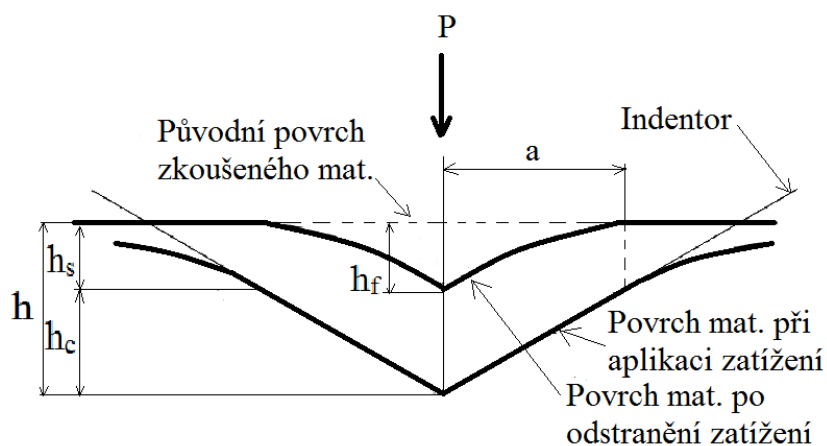
### 4.1. Princip nanoindentační zkoušky

Nanoindentace slouží ke stanovení indentační tvrdosti a Youngova modulu pružnosti zkoušeného materiálu. Principem zkoušky je vtlačování předem známého indentoru do zkoumaného materiálu. Indentor je zatěžován zkušebními zatíženími  $P$  a proniká do hloubky vtisku  $h$ . Výsledkem zkoušky je graf zkušebního zatížení  $P$  v závislosti na hloubce vtisku  $h$  (ČSN EN ISO 14577-1). Tato závislost je vyobrazena na Obrázku 20. Kde  $P_{max}$  je maximální zkušební zatížení,  $h_f$  trvalá hloubka vtisku po odstranění zkušebního zatížení,  $h_c$  kontaktní hloubka,  $h_{max}$  maximální hloubka vtisku při  $P_{max}$  (W. C. Oliver, G. M. Pharr 1992).

Na Obrázku 21 je schematicky naznačen původní povrch zkoušeného materiálu, řez indentačním vpichem v průběhu zkoušky a povrch zkoušeného materiálu po odstranění zkušebního zatížení. Kde  $h_s$  je posunutí povrchu na obvodu kontaktu oproti původnímu povrchu materiálu,  $a$  je poloměr kontaktního kruhu (W. C. Oliver, G. M. Pharr 1992).



Obrázek 20 Schéma zkušebního zatížení v závislosti na hloubce vtisku (W. C. Oliver, G. M. Pharr 1992)



Obrázek 21 Řez indentačním vpichem (W. C. Oliver, G. M. Pharr 1992)

## 4.2. Vyhodnocení nanoindentační zkoušky

Výstupem z nanoindentační zkoušky je graf zkušebního zatížení  $P$ - hloubka vtisku  $h$ , který je posléze analyzován dle rovnice:

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad (5)$$

Odkud:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}} \quad (6)$$

Kde  $S$  je experimentálně změřená kontaktní tuhost, získaná z horní lineární části odlehčovací křivky grafu zatížení- hloubka vtisku.  $A$  je kontaktní plocha určená při maximálním zkušebním zatížení a  $E_r$  je redukovaný elastický modul, který zahrnuje fakt, že indentor není ideálně tuhé těleso (W. C. Oliver, G. M. Pharr 1992).

Nanoindentační tvrdost je definována jako poměr maximálního zkušebního zatížení ku kontaktní ploše, je vyjádřena vzorcem:

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad (7)$$

Z rovnic (6) a (7) je patrné, že stěžejním parametrem pro vyhodnocení nanoindentační zkoušky je znalost kontaktní plochy  $A$  při maximálním zkušebním zatížení. Kontaktní plocha je určena geometrií indentoru a kontaktní hloubkou. Je vyjádřena vztahem:

$$A = f(h_c) \quad (8)$$

Tvar funkce  $f$  je stanoven experimentálně (W. C. Oliver, G. M. Pharr 1992).

Z Obrázku 21 vyplývá, že hloubku vtisku  $h$  lze vyjádřit dle vzorce:

$$h = h_c + h_s \quad (9)$$

Odkud lze vyjádřit kontaktní hloubku:

$$h_c = h_{max} - h_s \quad (10)$$

Kde  $h_{max}$  získáme přímo z experimentálního měření. Posunutí povrchu na obvodu kontaktu oproti původnímu povrchu materiálu  $h_s$  je získáno z naměřených dat (graf  $P-h$ ) dle vzorce:

$$h_s = \epsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (11)$$

Kde  $\epsilon$  je geometrická konstanta indentoru, pro Berkovichův hrot  $\epsilon = 0.75$  (W. C. Oliver, G. M. Pharr 1992).

Dosazením rovnice (11) do (10) získáváme vztah pro kontaktní hloubku v závislosti na veličinách, které lze přímo vyčíst z výsledků nanoindentační zkoušky (graf  $P-h$ ):

$$h_c = h_{max} - \epsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (12)$$

Funkce kontaktní plochy  $A$  pro Berkovichův hrot je převzata z (W. C. Oliver, G. M. Pharr 1992) a má podobu:

$$A(h_c) = 24.5h_c^2 \quad (13)$$

Vztah redukovaného elastického modulu, Youngova modulu pružnosti a Poissonovy konstanty indentoru a měřeného materiálu má podobu:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu^2)}{E} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} \quad (14)$$

Odkud:

$$E = \frac{E_r E_i (1 - \nu^2)}{E_i - E_r (1 - \nu_i^2)} \quad (15)$$

Kde  $E$  je Youngův modul pružnosti zkoušeného materiálu,  $\nu$  je Poissonovo číslo zkoušeného materiálu,  $E_i$  Youngův modul pružnosti indentoru a  $\nu_i$  je Poissonovo číslo indentoru (W. C. Oliver, G. M. Pharr 1992).

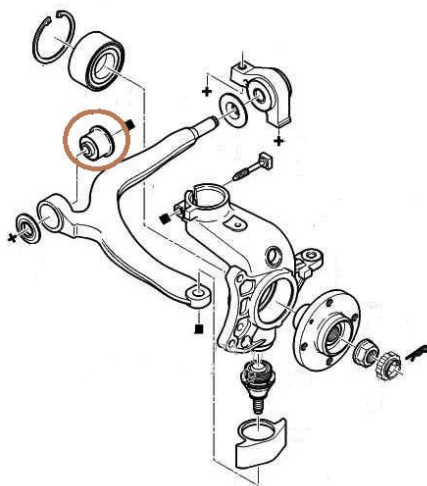
# 5. Experiment

## 5.1. Formulace problému

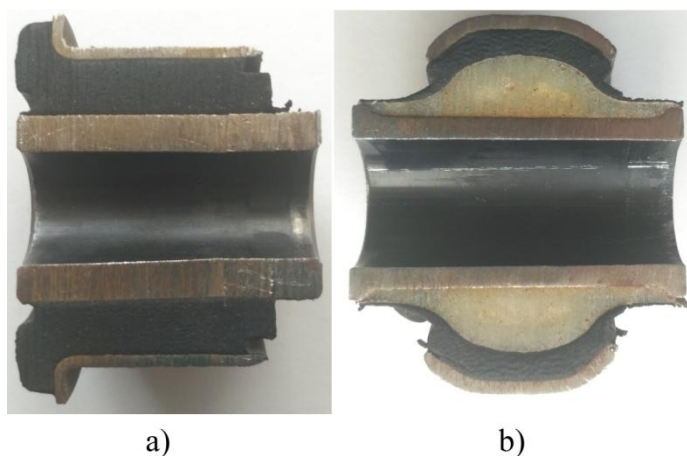
Cílem bakalářské práce je porovnání mechanických vlastností dvou vzorků elastomerů, vzorky elastomeru byly získány ze silentbloků, uložení přední nápravy automobilu. Byly porovnávány mechanické vlastnosti poškozeného a nového dílu.

K experimentu byl vybrán automobil značky Citroën C5 rok výroby 2005. Doba provozu před výměnou silentbloku uložení přední nápravy byla 13 let. Během této doby automobil najezdil 205 000 kilometrů, přičemž podvozek vykazoval zhoršený komfort jízdy. Pomocí nanoindentační zkoušky bylo prozkoumáno, jaký vliv má doba provozu a nájezd kilometrů na mechanické vlastnosti elastomeru, ze kterého se daný silentblok skládá. Pro experiment byl vybrán zadní silentblok uložení přední nápravy. Na Obrázku 22 je vyobrazeno schéma přední nápravy s vyznačeným dílem, který byl použit pro experiment. Nový vzorek se skládá ze dvou litinových trubek, mezi kterými je vrstva elastomeru. Konkrétně se jedná o přírodní kaučuk (NR). Nový vzorek je vyobrazen v řezu na Obrázku 23a). Poškozený vzorek, který byl vyjmut z automobilu po době 13 let, je řešen konstrukčně jinak než díl nový, avšak jeho funkce je totožná. V průběhu let byl nejspíše tento díl modifikován. Skládá se podobně jako díl nový z dvou litinových trubek, mezi které je přidána vrstva elastomeru (NR) a pryskyřice. Konstrukce poškozeného dílu je vyobrazena v řezu na Obrázku 23b). Dle mého názoru má rozdílná konstrukce poškozeného a nového dílu minimální vliv na mechanické vlastnosti samotného elastomeru v porovnání s působením atmosférických vlivů, dobou provozu a počtem ujetých kilometrů.

Pro experiment předpokládám, že pro výrobu samotného elastomeru pro oba díly byly použity totožné suroviny, postup výroby a podmínky vulkanizace. Předpokládám, že po vyrobení obou dílů vykazoval elastomer totožné mechanické vlastnosti.



Obrázek 22 Schéma přední nápravy  
(<https://varuosad.alvadi.ee/en/vin/VF7DERFNC76434363/0/quick/10311/0>)



Obrázek 23 a) nový silentblok v řezu b) poškozený silentblok v řezu

## 5.2. Příprava vzorků

Nejprve byl poškozený silentblok očištěn od hrubých mechanických nečistot. V dalším kroku byl silentblok upnut do svěraku a rozříznut pomocí pilky na železo na poloviny. Pro odvod tepla způsobeného třením při řezání jsem vzorek chladil ve vodě. To je důležité, aby nedošlo k ovlivnění mechanických vlastností elastomeru vlivem překročení teploty viskozního toku  $T_f$ . Po té, co byl silentblok rozdělen na poloviny, byla jedna polovina přeupnuta a byl z ní vyříznut element, ze kterého jsem za pomoci skalpelu po malých krůčcích odřezával od pryže přilehlý materiál (ocel a pryskyřici), tento krok je vyobrazen na Obrázku 24.

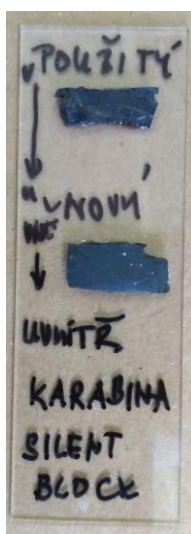


Obrázek 24 Ořezání přilehlých materiálů od pryže

Po zdlouhavém odřezávání jsem získal samotný kus pryže, ze kterého jsme v dalších krocích museli získat tenký proužek s co nejrovnějším a málo drsným povrchem vhodným k nanoindentačnímu měření. K nakrájení tenkých proužků jsem domluvil přístup k mikrotomu LEICA RM2255, který jsme měli i s odbornou obsluhou k dispozici

na Ústavu polymerů VŠCHT. Bohužel jak se později ukázalo, daný mikrotom nebyl schopen provést rovný a kvalitní řez pryží. Docházelo ke „žvýkání“ vzorku. Nepomohla ani instalace nového a ostrého nože, ani přeupnutí vzorku mezi plexisklové destičky pro zvýšení tuhosti. Po této zkušenosti jsme se rozhodli pro nařezání tenkých vzorků pomocí skalpelu. Jak se ukázalo, tato metoda byla mnohem účinnější a podařilo se mi nařezat proužky pryže s uspokojivou kvalitou povrchu. Nařezaný vzorek byl očištěn acetonem a etanolem a přilepen pomocí lepidla LOCTITE SUPER ATTACK BRUSH ON na pracovní skličko.

Z dosavadního postupu je patrné, že nanoindentace bude probíhat v řezu daným materiálem. U nového silentbloku byl použit totožný postup při přípravě vzorku. Oba zkoumané vzorky byly nalepeny, na stejné pracovní skličko viz Obrázek 25.



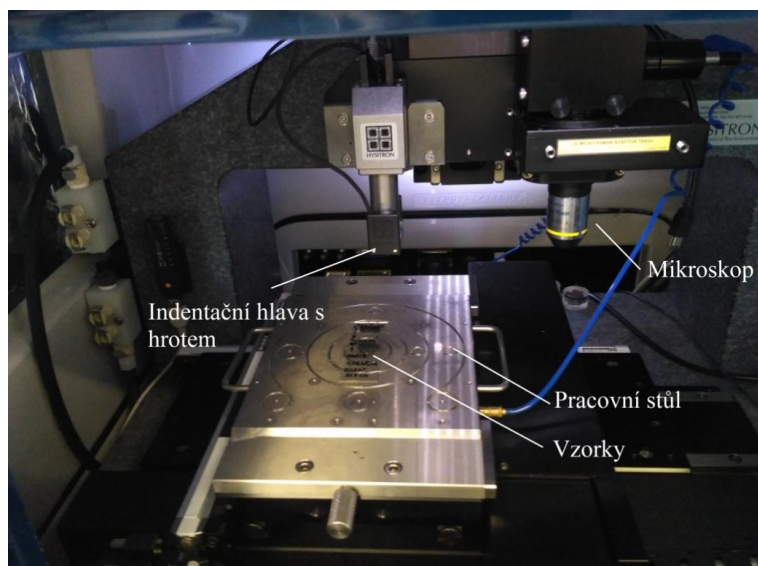
Obrázek 25 Nalepené vzorky pryže z nového a poškozeného silentbloku určené k nanoindentaci

### 5.3. Průběh nanoindentace

Pro nanoindentaci připravených vzorků jsme použili přístroj TI 950 TriboIndenter™ od Americké firmy Hysitron, Inc., Minneapolis, USA. Jako indentor pro provedení zkoušky byl použit diamantový Berkovichův hrot. Přesné parametry tohoto hrotu jsou vyobrazeny v Tabulce 2. Na Obrázku 26 je vyfotografován pracovní prostor použitého stroje s popisem hlavních částí.

Tabulka 2 Parametry nanoindentačního Berkovichova hrotu

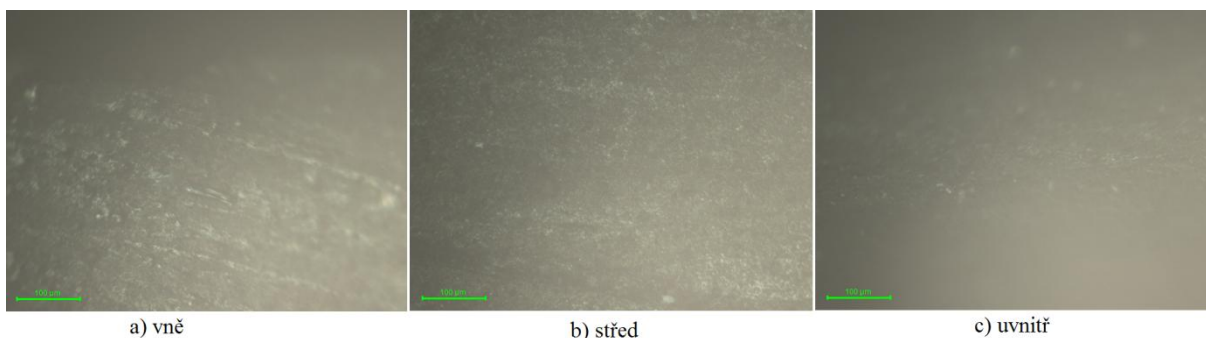
$C_0$	24.5
$E_i$	1140 Gpa
$\nu_i$	0.07



Obrázek 26 Pracovní prostor stroje s popisem

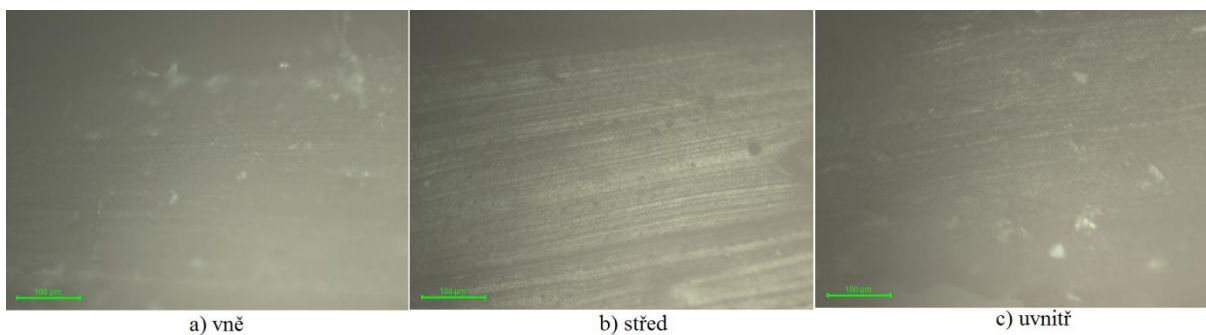
a) **Stanovení nanoindentační hloubky:**

Pracovní sklíčko s oběma vzorky bylo vloženo na pracovní stůl. Povrch byl prozkoumán mikroskopem. Z Obrázku 27 a Obrázku 28 je patrné, že nejkvalitnější struktura povrchu u obou vzorků v řezu zkoumaným materiálem je ve střední části vzorku, po krajích je struktura povrchu méně kvalitní, což může být dle mého názoru způsobeno při kompletizaci samotného dílu, nebo při přípravě vzorku v důsledku oddělování přilehlých materiálů od pryže. Vizuální rozdíly jsou u poškozeného a nového vzorku patrné ve střední části, po okrajích jsou rozdíly ve struktuře menší.



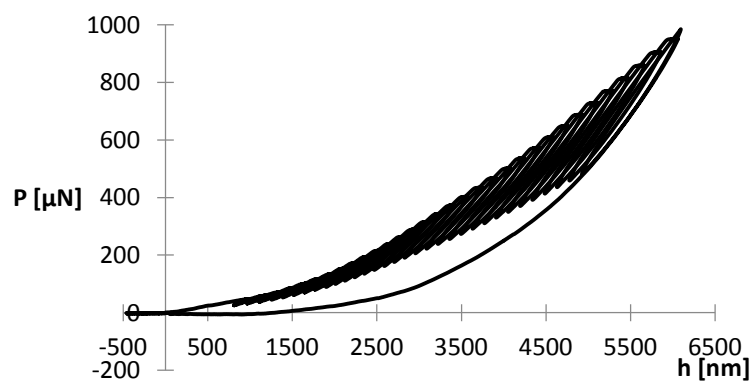
Obrázek 27 Měřené oblasti u nového vzorku



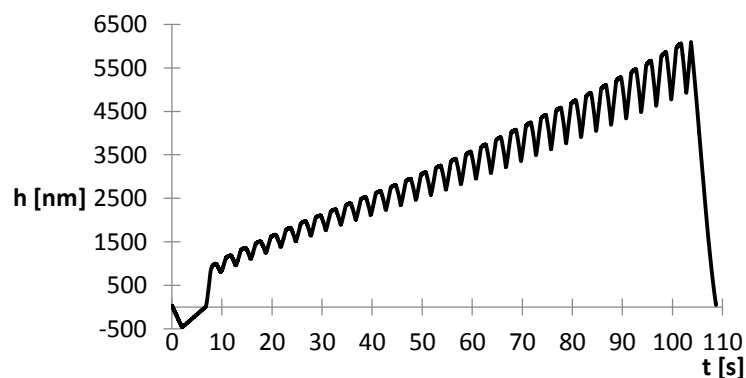


Obrázek 28 Měřené oblasti u poškozeného vzorku

Pro následná měření je třeba stanovit průběh měřených veličin, tj. redukovaného elastického modulu  $E_r$  [MPa] a nanoindentační tvrdosti  $H$  [MPa], s rostoucí hloubkou vtisku. Hledáme hloubku, od které se hodnoty  $E_r$  a  $H$  s přibývajícím hloubkou příliš nemění. Výsledek tohoto měření použijeme pro nastavení maximální hloubky vtisku  $h_{max}$ . Vývoj veličin  $E_r$  a  $H$  byl sestaven z měření, kdy docházelo k cyklickému zvyšování a odlehčování zkušebního zatížení  $P$ . Průběh  $P$  v závislosti na  $h$  je dobře patrný na Obrázku 29. S každým dalším cyklem se zkušební zatížení zvyšovalo. Odlehčování neprobíhalo na nulovou hodnotu, ale do hodnoty, ze které startoval další cyklus. Průběh indentační hloubky v závislosti na čase je patrný na Obrázku 30. Z tohoto měření byly vyhodnoceny jednotlivé hodnoty  $E_r$  a  $H$  v závislosti na kontaktní hloubce vtisku  $h_c$ .

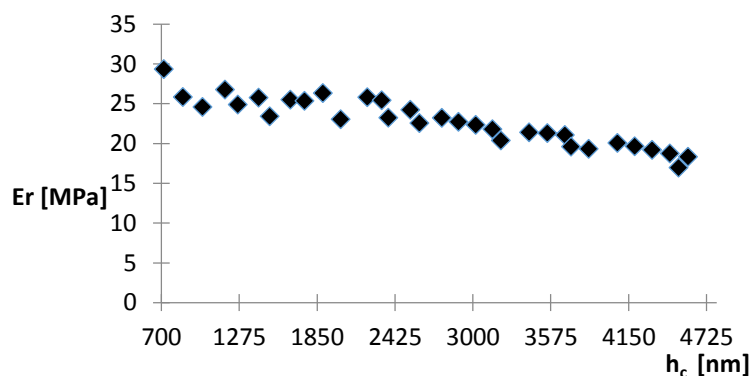


Obrázek 29 Závislost  $P$  na hloubce vtisku při určování gradientu  $E_r$  a  $H$

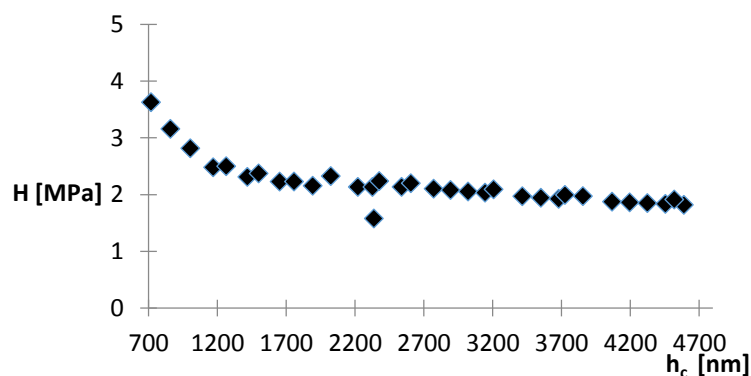


Obrázek 30 Závislost hloubky vtisku na čase při určování gradientu  $E_r$  a  $H$

Na Obrázku 31 je vyobrazen průběh redukovaného elastického modulu v závislosti na kontaktní hloubce. Na Obrázku 32 je vyobrazen průběh nanoindentační tvrdosti. Je dobře patrné, že hodnoty  $H$  se značně mění do hloubky přibližně 2700 nm. Poté se již hodnoty s přibývajícím hloubkou příliš nemění a mají téměř přímkový průběh. Na povrchu vzorku došlo ke zpevnění a s rostoucí hloubkou se hodnoty ustalují. Na základě těchto výsledků byla vybrána maximální indentační hloubka  $h_{max}$  na 3000 nm. Z měření je patrné, že rozložení měřených vlastností není s rostoucí hloubkou homogenní.



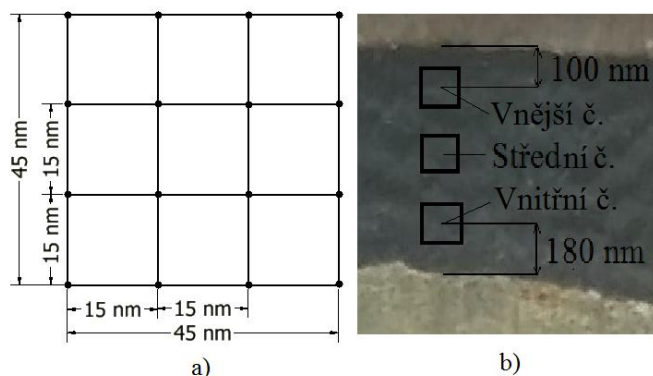
Obrázek 31 Průběh  $E_r$  v závislosti na kontaktní hloubce vtisku



Obrázek 32 Průběh  $H$  v závislosti na kontaktní hloubce vtisku

b) Výběr měřených míst:

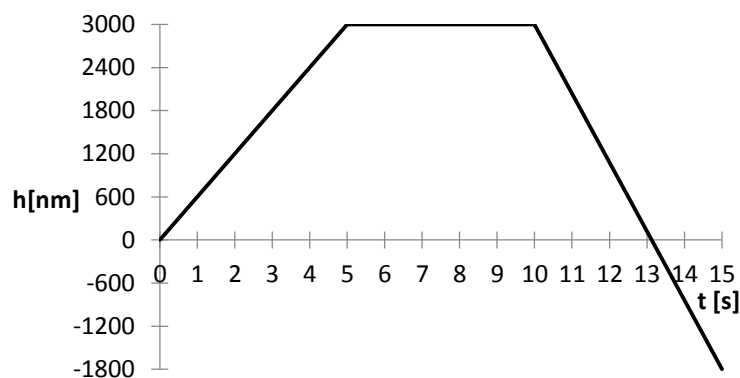
U obou vzorků byla vybrána tři místa pro indentování. Ve vnější, střední a vnitřní části vzorku. Rozložení je vyobrazeno na Obrázku 33b). V každém místě byla vytvořena indentační matice 4x4, v každém jejím bodě jsme provedli jedno měření. Z každého měřeného místa jsme získali 16 měření. Indentační matice je schematicky vyobrazena na Obrázku 33a).



Obrázek 33 a) indentační matice b) měřené části vzorku

c) Nastavení parametrů zkoušky:

Maximální indentační hloubka  $h_{max}$  byla nastavena na 3000 nm a kontaktní síla na 2  $\mu\text{N}$ . Kontaktní síla, je síla působící na indentační hrot, slouží k rozpoznání bezchybného kontaktu hrotu a povrchu. Maximální indentační hloubka se odměřuje až po dosažení této síly. Měření v každém místě nanoindentační matice se skládalo ze 3 částí. Průběh je vyobrazen na Obrázku 34, zapíchnutí hrotu do maximální indentační hloubky probíhalo rychlostí 600 nm/s po dobu 5 sekund, následovalo setrvání v této hloubce po dobu 5 sekund. Odlehčování probíhalo rychlostí 960 nm/s po dobu 5 sekund. Je patrné, že při odlehčování jsme se dostávali i do záporných hodnot indentační hloubky. To je způsobeno přilnutím měřeného materiálu ke zkušebnímu hrotu, který musíme od hrotu „odtrhnout“.



Obrázek 34 Průběh indentační hloubky v čase

## 5.4. Vyhodnocení nanoindentační zkoušky

U obou vzorků byla provedena indentační zkouška v indentační matici 4x4, z každého místa bylo tedy získáno 16 měření v podobě grafů zkušební zátížení v závislosti na hloubce vtisku. Z těchto měření byly odebrány výsledky, které nevykazovaly předpokládaný průběh zkoušky. Výsledky, které neodpovídaly předpokládanému průběhu zkoušky, byly pravděpodobně způsobeny nedokonalou úpravou povrchu zkoušeného materiálu. Konkrétně mohly být způsobeny špatným kontaktem v místě styku indentoru a měřeného materiálu, skluzem indentoru po povrchu zkoušeného materiálu nebo nečistotami v materiálu. Z naměřených výsledků je patrné, že nejvíce nevyhovujících měření, které neodpovídaly předpokladům zkoušky bylo v krajních polohách u poškozeného a nového vzorku. Zatímco ve střední poloze u obou vzorků proběhly téměř všechny měření dle předpokladů. Dle mého názoru byly tyto výsledky způsobeny přípravou vzorku, kdy v krajních polohách muselo dojít k mechanickému odstranění přilehlých materiálů od zkoušeného materiálu.

Pomocí vzorce číslo (6) byly vyhodnoceny hodnoty redukovaného elastického modulu  $E_r$  v jednotlivých místech nového a poškozeného vzorku a byly vyneseny do Tabulky 3.

Tabulka 3 Naměřené hodnoty  $E_r$  [MPa] nového a poškozeného vzorku

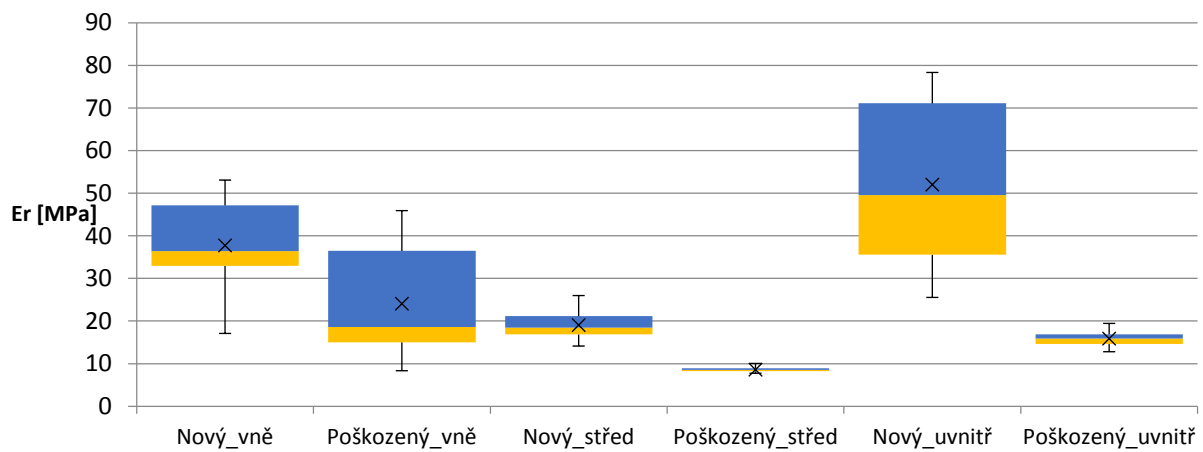
Měření	Nový vně	Poškozený vně	Nový střed	Poškozený střed	Nový uvnitř	Poškozený uvnitř
1	34.131	20.112	26.017	8.014	25.578	15.936
2	37.359	12.379	23.542	10.085	39.244	12.83
3	32.55	28.437	18.425	9.11	34.342	16.858
4	24.913	18.571	18.514	8.781	59.904	14.604
5	35.512	36.48	15.941	8.698	74.833	16.963
6	17.127	15.024	20.684	8.94	78.363	19.481
7	50.79	17.709	16.758	8.415		14.68
8	48.179	39.216	16.982	8.419		
9	44.093	15.111	22.062	9.401		
10	53.119	8.373	14.181	8.935		
11		45.948	17.093	8.645		
12		10.277	21.382	8.406		
13		45.671	20.934	8.008		
14			17.351	7.796		
15			16.406	8.174		
16				8.237		

Tabulka 4 Výsledky redukovaného elastického modulu  $E_r$  nového vzorku

	Nový_vně	Nový_střed	Nový_uvnitř
<b>Průměrná hodnota <math>E_r</math> [MPa]</b>	37.777	19.085	52.044
<b>Medián <math>E_r</math> [MPa]</b>	36.436	18.425	49.574
<b>Směrodatná odchylka <math>E_r</math> [MPa]</b>	11.502	3.237	22.143
<b>Max. hodnota <math>E_r</math> [MPa]</b>	53.119	26.017	78.363
<b>Min. hodnota <math>E_r</math> [MPa]</b>	17.127	14.181	25.578
<b>Standardní chyba <math>E_r</math> [MPa]</b>	3.637	0.836	9.040

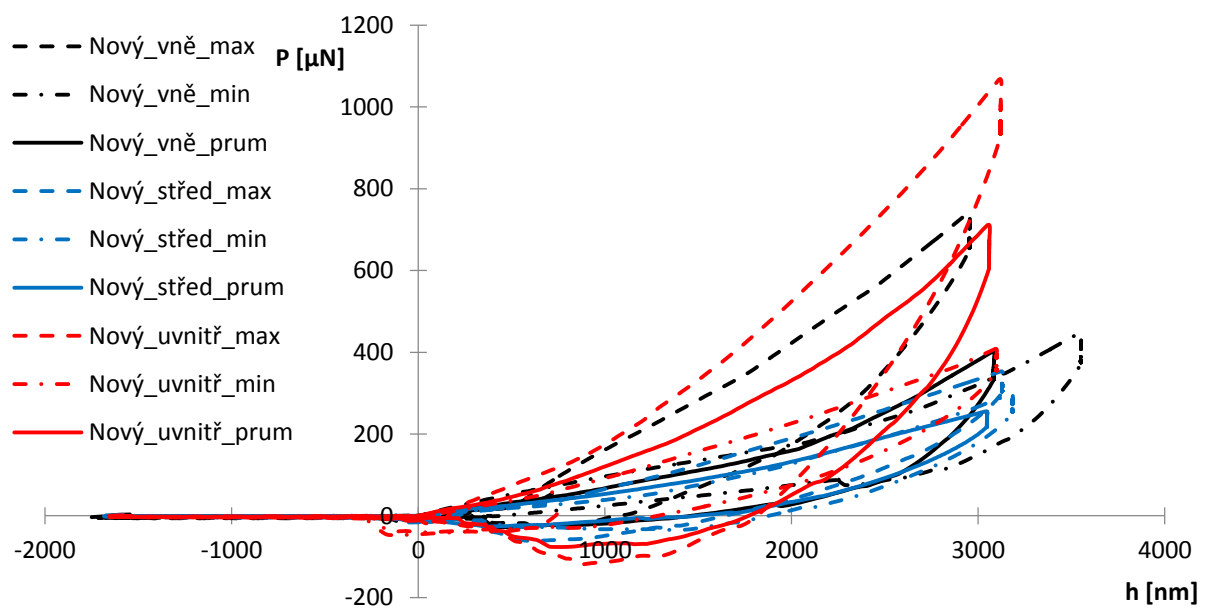
Tabulka 5 Výsledky redukovaného elastického modulu  $E_r$  poškozeného vzorku

	Poškozený_vně	Poškozený_střed	Poškozený_uvnitř
<b>Průměrná hodnota <math>E_r</math> [MPa]</b>	24.101	8.629	15.907
<b>Medián <math>E_r</math> [MPa]</b>	18.571	8.532	15.936
<b>Směrodatná odchylka <math>E_r</math> [MPa]</b>	13.446	0.584	2.140
<b>Max. hodnota <math>E_r</math> [MPa]</b>	45.948	10.085	19.481
<b>Min. hodnota <math>E_r</math> [MPa]</b>	8.373	7.796	12.830
<b>Standardní chyba <math>E_r</math> [MPa]</b>	3.729	0.146	0.809

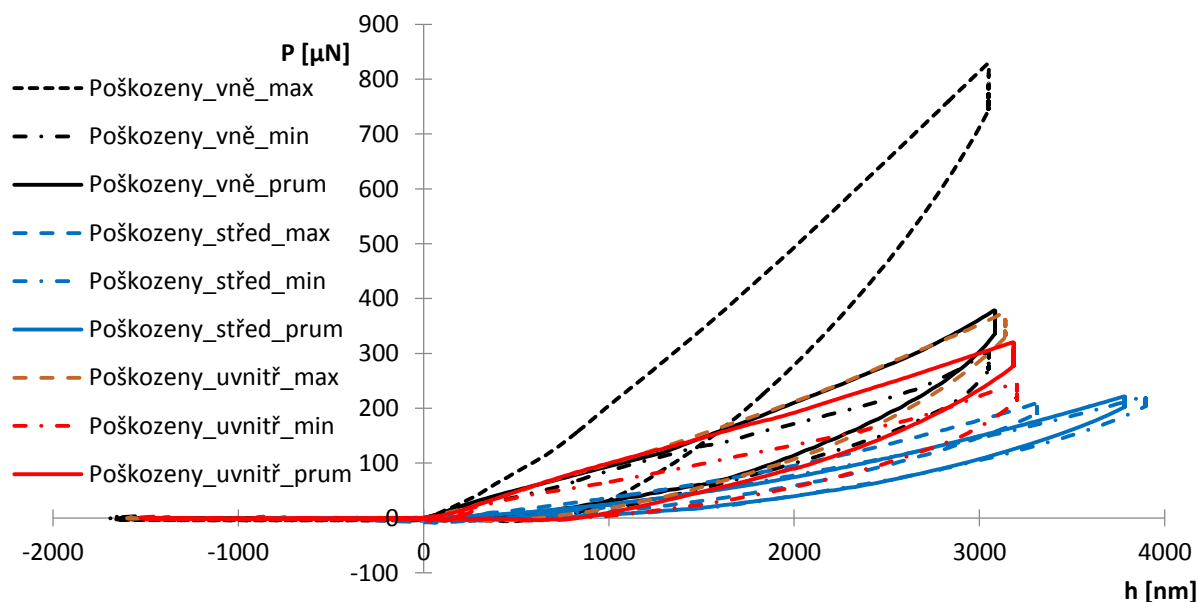


Obrázek 35 Porovnání výsledků redukovaného elastického modulu  $E_r$  pomocí krabicového diagramu

V Tabulce 3 jsou naměřené hodnoty redukovaného elastického modulu  $E_r$  pomocí nanoindentační zkoušky u nového a poškozeného vzorku. V Tabulce 4 a Tabulce 5 jsou vyhodnoceny výsledky měření pro redukovaný elastický modul v měřených místech u obou vzorků. Na Obrázku 35 jsou vyhodnoceny výsledky redukovaného elastického modulu ve formě krabicového grafu. Pro vyhodnocení výsledků a sestavení krabicového grafu byl použit program Real Statistics (<http://www.real-statistics.com/>).



Obrázek 36 Závislost zkušebního zatížení  $P$  na hloubce vtisku u nového vzorku



Obrázek 37 Závislost zkušebního zatížení  $P$  na hloubce vtisku u poškozeného vzorku

Na Obrázku 36 a Obrázku 37 jsou nanoindentační grafy (závislost zkušebního zatížení na hloubce vtisku) pro nový a poškozený vzorek. Pro přehlednost byly vyneseny pouze tři křivky v každém místě vzorku, ze kterých byla vyhodnocena maximální (přerušovaná čára), minimální (čerchovaná čára) a hodnota redukovaného elastického modulu  $E_r$ , která se nejvíce blíží průměrné hodnotě v dané oblasti vzorku (plná čára). Z Obrázku 36 a Obrázku 37 je patrné, že rozdíly redukovaného elastického modulu lze vypočítat pomocí porovnání samostatných křivek bez dalšího vyhodnocování. Křivky, ze kterých byl vyhodnocen vyšší redukovaný elastický modul dosahují vyššího zkušebního zatížení oproti křivkám, ze kterých byl vyhodnocen nižší redukovaný elastický modul. To může být použito pro rychlé zjištění, zdali se mechanické vlastnosti měřených vzorků liší. Je patrné, že u některých měření bylo indentováno do větší hloubky než 3000 nm. To je způsobeno špatným kontaktem mezi indentačním hrotem a povrchem zkoušeného materiálu. Hrot při prvním kontaktu sklouzne a musí dosáhnout nastavené kontaktní síly 2  $\mu\text{N}$ . Této síly dosáhneme díky skluzu ve větší hloubce. Vtlačení hrotu rovnající se maximální indentační hloubce 3000 nm se odečítá až po dosažení kontaktní síly, což se ve výsledku projeví většími indentačními hloubkami než 3000 nm u některých měření. Při odlehčování jsme dosahovali záporných hodnot indentační hloubky. To je způsobeno přilnutím měřeného materiálu ke zkušebnímu hrotu, který musíme od hrotu „odtrhnout“.

Pro vyhodnocení Youngova modulu pružnosti  $E$  pryžových vzorků, byl použit vzorec (15), kde Poissonova konstanta pro pryž  $\nu = 0.5$ , Youngův modul pružnosti indentoru  $E_i = 1140\ 000\ \text{MPa}$ , Poissonova konstanta indentoru  $\nu_i = 0.07$ .  $E_r$  je hodnota redukovaného elastického modulu, která je převzata z jednotlivých měření.

Tabulka 6 Vypočtené hodnoty E [MPa] nového a poškozeného vzorku

Měření	Nový vně	Poškozený vně	Nový střed	Poškozený střed	Nový uvnitř	Poškozený uvnitř
1	25.599	15.084	19.513	6.011	19.184	11.952
2	28.020	9.284	17.657	7.564	29.434	9.623
3	24.413	21.328	13.819	6.833	25.757	12.644
4	18.685	13.928	13.886	6.586	44.930	10.953
5	26.635	27.361	11.956	6.524	56.128	12.722
6	12.845	11.268	15.513	6.705	58.776	14.611
7	38.094	13.282	12.569	6.311		11.010
8	36.136	29.413	12.737	6.314		
9	33.071	11.333	16.547	7.051		
10	39.841	6.280	10.636	6.701		
11		34.462	12.820	6.484		
12		7.708	16.037	6.305		
13		34.255	15.701	6.006		
14			13.013	5.847		
15			12.305	6.131		
16				6.178		

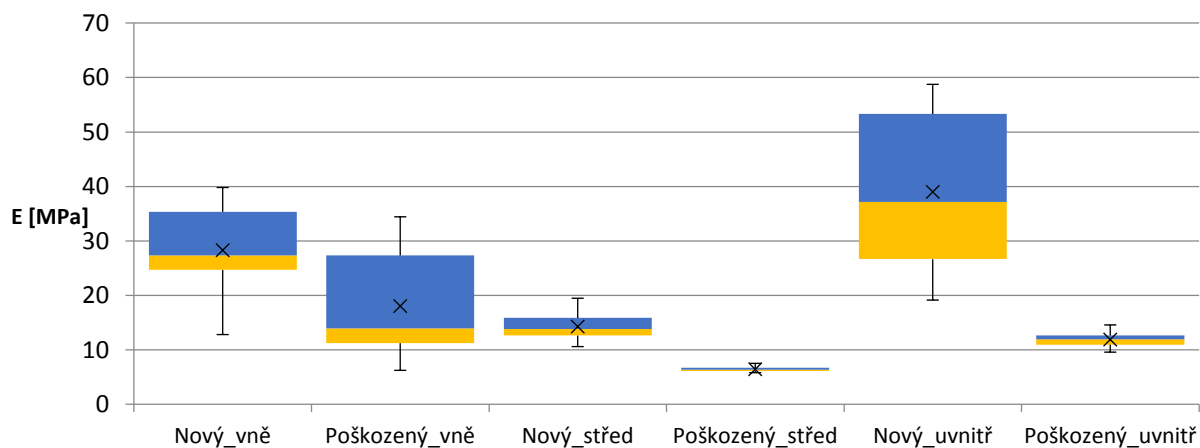
Tabulka 7 Vypočtené hodnoty Youngova modulu pružnosti E nového vzorku

	Nový_vně	Nový_střed	Nový_uvnitř
<b>Průměrná hodnota E [MPa]</b>	28.334	14.314	39.035
<b>Medián E [MPa]</b>	27.327	13.819	37.182
<b>Směrodatná odchylka E [MPa]</b>	8.627	2.428	16.608
<b>Max. hodnota E [MPa]</b>	39.841	19.513	58.776
<b>Min. hodnota E [MPa]</b>	12.845	10.636	19.184
<b>Standardní chyba E [MPa]</b>	2.728	0.627	6.780

Tabulka 8 Vypočtené hodnoty Youngova modulu pružnosti E poškozeného vzorku

	Poškozený_vně	Poškozený_střed	Poškozený_uvnitř
<b>Průměrná hodnota E [MPa]</b>	18.076	6.472	11.931
<b>Medián E [MPa]</b>	13.928	6.399	11.952
<b>Směrodatná odchylka E [MPa]</b>	10.085	0.438	1.605
<b>Max. hodnota E [MPa]</b>	34.462	7.564	14.611
<b>Min. hodnota E [MPa]</b>	6.280	5.847	9.623
<b>Standardní chyba E [MPa]</b>	2.797	0.110	0.607





Obrázek 38 Porovnání výsledků Youngova modulu pružnosti  $E$  pomocí krabicového diagramu

V Tabulce 6 jsou vypočítané hodnoty Youngova modulu pružnosti  $E$  nového a poškozeného vzorku. V Tabulce 7 a Tabulce 8 jsou vyhodnoceny výsledky Youngova modulu pružnosti u obou vzorků. Na Obrázku 38 jsou vyhodnoceny výsledky Youngova modulu pružnosti ve formě krabicového grafu. Pro vyhodnocení výsledků a sestavení krabicového grafu byl použit program Real Statistics (<http://www.real-statistics.com/>).

Pomocí vzorce číslo (7) byly vyhodnoceny hodnoty nanoindentační tvrdosti  $H$  v jednotlivých místech nového a poškozeného vzorku a byly vyneseny do Tabulky 9.

Tabulka 9

Naměřené hodnoty  $H$  [MPa] nového a poškozeného vzorku

Měření	Nový vně	Poškozený vně	Nový střed	Poškozený střed	Nový uvnitř	Poškozený uvnitř
1	2.341	2.902	1.834	0.91	2.429	2.298
2	1.849	2.255	2.529	1.51	1.699	1.527
3	3.18	2.837	1.458	1.275	2.047	2.58
4	2.616	2.18	1.136	1.141	3.613	2.062
5	2.857	4.249	0.807	1.166	4.038	2.113
6	1.838	2.734	1.524	1.29	5.828	2.745
7	6.343	1.541	1.358	1.178		1.627
8	6.133	5.527	1.162	1.07		
9	5.859	2.503	1.44	1.359		
10	4.999	1.805	0.967	1.193		
11		7.315	1.697	1.13		
12		1.786	2.346	1.176		
13		5.34	2.626	0.936		
14			1.763	1.138		
15			1.773	1.12		
16				1.138		

Tabulka 10

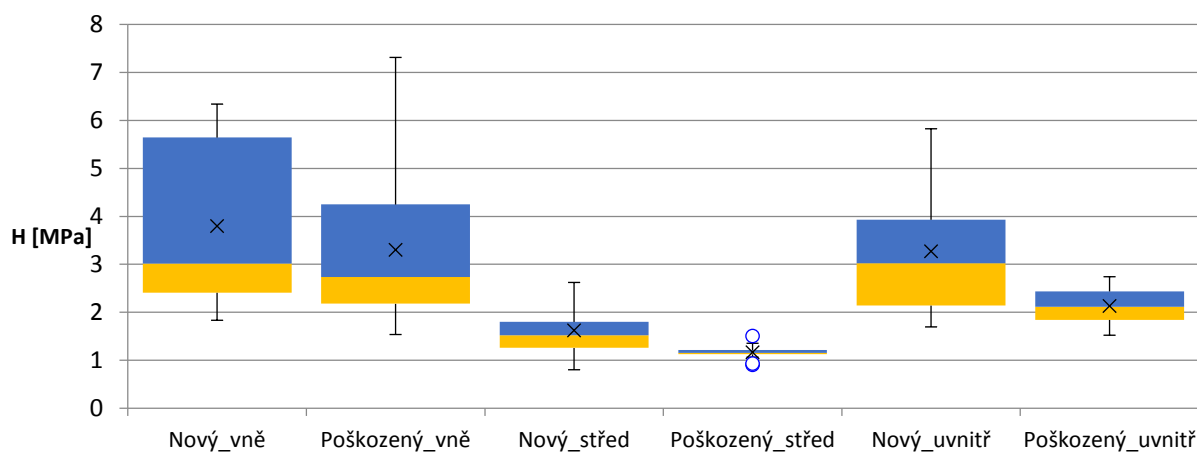
Výsledky nanoindentační tvrdosti  $H$  nového vzorku

	Nový_vně	Nový_střed	Nový_uvnitř
<b>Průměrná hodnota <math>H</math> [MPa]</b>	3.802	1.628	3.276
<b>Medián <math>H</math> [MPa]</b>	3.019	1.524	3.021
<b>Směrodatná odchylka <math>H</math> [MPa]</b>	1.827	0.543	1.544
<b>Max. hodnota <math>H</math> [MPa]</b>	6.343	2.626	5.828
<b>Min. hodnota <math>H</math> [MPa]</b>	1.838	0.807	1.699
<b>Standardní chyba <math>H</math> [MPa]</b>	0.578	0.140	0.630

Tabulka 11

Výsledky nanoindentační tvrdosti  $H$  poškozeného vzorku

	Poškozený_vně	Poškozený_střed	Poškozený_uvnitř
<b>Průměrná hodnota <math>H</math> [MPa]</b>	3.306	1.171	2.136
<b>Medián <math>H</math> [MPa]</b>	2.734	1.154	2.113
<b>Směrodatná odchylka <math>H</math> [MPa]</b>	1.766	0.145	0.453
<b>Max. hodnota <math>H</math> [MPa]</b>	7.315	1.510	2.745
<b>Min. hodnota <math>H</math> [MPa]</b>	1.541	0.910	1.527
<b>Standardní chyba <math>H</math> [MPa]</b>	0.490	0.036	0.171



Obrázek 39 Porovnání výsledků nanoindentační tvrdosti  $H$  pomocí krabicového diagramu

V Tabulce 9 jsou naměřené hodnoty nanoindentační tvrdosti  $H$  nového a poškozeného vzorku. V Tabulce 10 a Tabulce 11 jsou vyhodnoceny výsledky nanoindentační tvrdosti u obou vzorků. Na Obrázku 39 jsou vyhodnoceny výsledky nanoindentační tvrdosti ve formě krabicového grafu. Pro vyhodnocení výsledků a sestavení krabicového grafu byl použit program Real Statistics (<http://www.real-statistics.com/>).

## 5.5. Vyhodnocení výsledků

Pro statistické vyhodnocení dat, byl použit Shapiro-Wilkův test normality, který slouží k ověření normality naměřených dat (Bodíková, Lerch a Mikoláš, 2005).

Pro porovnání střední hodnoty dvou normálních naměřených množin dat, byl použit párový T-test, který nám ukazuje, zdali jsou rozdíly významné nebo ne (Litschmannová, 2011).

Pro porovnání významnosti rozdílů více než dvou množin dat, bylo použito Kruskal-Wallisova testu a analýzy rozptylu (ANOVA). Kruskal-Wallisův je testem schody mediánů, ANOVA slouží k porovnání střední hodnoty normálně rozložených dat (Litschmannová, 2011).

Pro vyhodnocení výše uvedených statistických testů, byl použit program Real Statistics (<http://www.real-statistics.com/>).

### Nový vzorek

Dle Shapiro-Wilkova testu normality můžeme prohlásit přepočtená data Youngova modulu pružnosti  $E$  [MPa] a naměřená data nanoindentační tvrdosti  $H$  [MPa] nového vzorku na hladině významnosti 0.05, za normálně rozložená ve všech částech vzorku. Dle Kruskal-Wallisova testu zamítám nulovou hypotézu o shodě mediánů na hladině významnosti 0.05. Rozdíly jsou statisticky významné při porovnávání: vnější a střední, střední a vnitřní

části nového vzorku. Statistiky nevýznamné rozdíly jsou při porovnávání vnější a vnitřní části nového vzorku. Dle analýzy rozptylu zamítám nulovou hypotézu o shodě střední hodnoty na hladině významnosti 0.05. Rozdíly jsou statisticky významné při porovnávání: vnější a střední, střední a vnitřní části nového vzorku. Statistiky nevýznamné rozdíly jsou při porovnávání vnější a vnitřní části nového vzorku.

Průměrné hodnoty Youngova modulu pružnosti se v jednotlivých polohách měnily, nejvyšších hodnot bylo dosaženo po krajích vzorku. Na vnější části vzorku  $28.334 \pm 2.728$  MPa, na vnitřní části  $39.035 \pm 6.780$  MPa, ve střední části byla naměřena nejnižší hodnota  $14.314 \pm 0.627$  MPa.

Průměrné hodnoty nanoindentační tvrdosti se v jednotlivých polohách měnily. Nejvyšších hodnot bylo dosaženo po krajích vzorku. Na vnější části vzorku  $3.802 \pm 0.578$  MPa, na vnitřní části  $3.276 \pm 0.630$  MPa, ve střední části byla naměřena nejnižší hodnota  $1.628 \pm 0.140$  MPa.

Je patrné, že rozložení průměrných hodnot Youngova modulu pružnosti a nanoindentační tvrdosti není stejné po celém vzorku, ale v různých polohách významně roste nebo klesá. Nejvyšších hodnot bylo naměřeno v místech, kde je pryž v kontaktu s litinou, dle mého názoru došlo k těmto rozdílům při kompletizaci samotného silentbloku. Vliv na toto rozložení mohlo mít i odstraňování litiny z pryžového vzorku.

### **Poškozený vzorek**

Dle Shapiro-Wilkova testu normality můžeme prohlásit přepočtená data Youngova modulu pružnosti E [MPa] poškozeného vzorku na hladině významnosti 0.05 za normálně rozložená ve všech částech vzorku. Za normálně rozložená můžeme prohlásit naměřená data nanoindentační tvrdosti H [MPa] poškozeného vzorku na hladině významnosti 0.05 ve střední a vnitřní části vzorku. Na vnější části dle tohoto testu data nejsou normálně rozložena. V následujícím vyhodnocení a porovnání budu považovat tyto data nanoindentační tvrdosti za orientační. Dle Kruskal-Wallisova testu zamítám nulovou hypotézu o shodě mediánů na hladině významnosti 0.05. Rozdíly jsou statisticky významné při porovnávání: vnější a střední, střední a vnitřní části nového vzorku, statistiky nevýznamné jsou při porovnávání vnější a vnitřní části nového vzorku. Dle analýzy rozptylu zamítám nulovou hypotézu o shodě střední hodnoty na hladině významnosti 0.05. Rozdíly jsou statisticky významné při porovnávání: vnější a střední části vzorku. Statistiky nevýznamné jsou při porovnávání vnější a vnitřní, a střední a vnitřní části poškozeného vzorku. Přikláním se k výsledkům Kruskal-Wallisova testu, je patrné že rozdíly v porovnání jednotlivých částí poškozeného vzorku mají stejný trend jako u vzorku nového.

Průměrné hodnoty Youngova modulu pružnosti se v jednotlivých polohách měnily. Nejvyšších hodnot bylo dosaženo po krajích vzorku, na vnější části vzorku  $18.076 \pm 2.797$  MPa, na vnitřní části  $11.931 \pm 0.607$  MPa, ve střední části byla naměřena nejnižší hodnota  $6.472 \pm 0.110$  MPa.

Průměrné hodnoty nanoindentační tvrdosti se v jednotlivých polohách měnily, nejvyšších hodnot bylo dosaženo po krajích vzorku, na vnější části vzorku  $3.306 \pm 0.490$  MPa, na vnitřní části  $2.136 \pm 0.171$  MPa, ve střední části byla naměřena nejnižší hodnota  $1.171 \pm 0.036$  MPa.

Je patrné, že rozložení průměrných hodnot Youngova modulu pružnosti a nanoindentační tvrdosti není stejné po celém vzorku, ale v různých polohách významně roste nebo klesá a má podobné rozložení jako u vzorku nového.

Nejvyšších hodnot bylo naměřeno na vnější části vzorku, kde je pryž v kontaktu s litinou. Na vnitřní straně vzorku byla naměřena druhá nejvyšší hodnota Youngova modulu pružnosti a nanoindentační tvrdosti. V tomto místě je pryž v kontaktu s pryskyřicí. Dle mého názoru došlo k těmto rozdílům při kompletizaci samotného silentbloku, vliv mohlo mít i odstraňování litiny z pryžového vzorku. Dle mého názoru má rozdílná konstrukce poškozeného a nového dílu minimální vliv na mechanické vlastnosti samotného elastomeru v porovnání s působením atmosférických vlivů, dobou provozu a počtem ujetých kilometrů.

### **Porovnání nového a poškozeného vzorku**

Dle párového T-testu zamítám nulovou hypotézu o shodě střední hodnoty na hladině významnosti 0.05. Rozdíly Youngova modulu pružnosti jsou statisticky významné při porovnávání ve všech navzájem si odpovídajících částech nového a poškozeného vzorku.

Pokles průměrné hodnoty Youngova modulu pružnosti u poškozeného dílu, oproti dílu novému byl největší na vnitřní části dílu a to 69.4 %, ve střední části dílu byl naměřen pokles o 54,8 %, nejmenší procentuální pokles vykázala měření na vnější části vzorku a to 36,2 %. Jestliže se na poškozený vzorek díváme jako na celek, pak byl naměřen pokles o 55.3 %.

Dle párového T-testu zamítám nulovou hypotézu o shodě střední hodnoty na hladině významnosti 0.05. Rozdíly nanoindentační tvrdosti jsou statisticky významné při porovnávání střední části nového a poškozeného vzorku. Statistiky nevýznamné jsou rozdíly při porovnávání vnějších a vnitřních částí u obou vzorků.

Pokles průměrné hodnoty nanoindentační tvrdosti u poškozeného dílu, oproti dílu novému byl největší na vnitřní části vzorku a to 34.8%, ačkoliv dle párového T-testu byly vyhodnoceny naměřené rozdíly ve vnitřní části jako nevýznamné. Průměrná hodnota ve střední části vykázala pokles o 28.1%, na vnější části byl zaznamenán pokles o 13%. Jestliže se na poškozený vzorek díváme jako na celek, pak byl naměřen pokles o 24 %.

Poměrně velké směrodatné odchylky, které vykazovaly měření po krajích obou vzorků si vysvětlují nedokonalostí měřeného povrchu v těchto místech. To mohlo být způsobeno samotnou přípravou vzorku, kdy v krajních polohách muselo dojít k odstranění přilehlých materiálů. Případně zde mohl být materiál nehomogenní. Což by mohlo být způsobeno samotnou výrobou silentbloku. Malé směrodatné odchylky ve středu obou vzorků ukazují, že materiálové vlastnosti v těchto místech se mění jen minimálně a materiál je v těchto oblastech homogenní.

Naměřené hodnoty Youngova modulu pružnosti a nanoindentační tvrdosti u poškozeného vzorku souhlasí s mým předpokladem o výrazném poklesu těchto vlastností oproti dílu novému a to v důsledku dlouhodobého mechanického namáhání dílu a působení atmosférických vlivů.

## 6. Závěr

Rešeršní část bakalářské práce se zabývala dělením, popisem a historií polymerů. Byly rozebrány makromolekulární řetězce, vazby mezi nimi, fázové stavy a vznik syntetických polymerů. Podrobně byly rozebrány druhy elastomerů a popsány jejich mechanické vlastnosti.

Cílem experimentální části bakalářské práce bylo zjištění a porovnání mechanických vlastností dvou vzorků přírodního kaučuku, pomocí nanoindentační zkoušky. Byl rozebrán její princip a metodika vyhodnocení. Vzorky pryže byly získány z uložení přední nápravy osobního automobilu. Porovnáván byl nový a poškozený vzorek, který byl vyjmut z automobilu se zhoršenou kvalitou jízdy po 13 letech provozu a nájezdu 205 tisíc kilometrů. Očekával se značný rozdíl mechanických vlastností u obou vzorků. Byl rozebrán postup přípravy vzorků a průběh zkoušky. Hlavním výstupem z naměřených dat byl Youngův modul pružnosti a nanoindentační tvrdost ve třech částech měřených vzorků. Měřením bylo prokázáno, že hodnoty Youngova modulu pružnosti a nanoindentační tvrdost po celém vzorku nejsou stejné, ale v jednotlivých částech se mění. To může být způsobeno výrobou samotného silentbloku. Rozdíly měřených veličin byly prokázány i mezi novým a poškozeným vzorkem. Pokles Youngova modulu pružnosti poškozeného vzorku oproti vzorku novému byl o 55.3 %. Nanoindentační tvrdost poklesla o 24 % u poškozeného vzorku. Experimentálním měřením bylo prokázáno, že u poškozeného dílu, který byl vyjmut z automobilu se zhoršeným komfortem jízdy, došlo k poklesu hodnot mechanických vlastností vlivem doby provozu vozidla a jeho nájezdem.

## Seznam použité literatury a zdrojů

- [1] DUCHÁČEK, DRSC., Prof. Ing. Vratislav. *Polymery: Výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. 3. vydání. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2015. ISBN ISBN 978-80-7080-788-0.
- [2] MACHEK, CSC., Ing. Václav a Doc. Ing. Jaromír SODOMKA, CSC. *Polymery a kompozity s polymerní matricí: Nauka o materiálu 4.část*. Praha: Nakladatelství ČVUT, 2008. ISBN ISBN 978-80-01-03927-4.
- [3] MEISSNER, CSC., Ing. Bohumil a Doc. Ing. Václav ZILVAR, CSC. *Fyzika polymerů: Struktura a vlastnosti polymerních materiálů*. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1987.
- [4] HORNÝ, L., *Polymery: minimum, které bychom si měli pamatovat [online]*, [cit.26.6.2018]. Dostupné z: <http://users.fs.cvut.cz/~hornyluk/files/Polymery-pro-biomechaniku.pdf>
- [5] ŠVORCÍK, V. *Polymery „stručně“ [online]*. [cit. 2019-03-24]. Dostupné z: <http://docplayer.cz/4894705-V-svorcik-polymery-polymery-strucne.html>
- [6] BĚHÁLEK, Luboš. *Polymery [online]*. © Code Creator, s.r.o.; distribuce publi.cz , 2016 [cit. 2018-11-02]. ISBN 978-80-88058-68-7. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/Impresum.html>
- [7] *Kaučukovník brazilský: Naříznutý kmen kaučukovníku a stékající latex*. In: *Elektronický herbář [online]*. 2009, 23. 11. 2015 [cit. 2019-01-02]. Dostupné z: [http://www.e-herbar.net/main.php?g2\\_itemId=61337&g2\\_imageViewsIndex=1](http://www.e-herbar.net/main.php?g2_itemId=61337&g2_imageViewsIndex=1)
- [8] MALÁČ, Jiří. *Gumárenská technologie: 2. Kaučuky [online]*. [cit. 2019-03-24]. Dostupné z: <http://www.home.karneval.cz/0323339201/text/kaucuky.pdf>
- [9] BRINSON, Hal F. a L. Catherine BRINSON. *Polymer Engineering Science and Viscoelasticity: An Introduction*. New York, USA: Springer Science+Business Media, 2008. ISBN ISBN 978-0-387-73860-4.
- [10] HOUWINK, R. a H.K. de DECKER. *Elasticity, Plasticity and structure of matter. Third edition*. Cambridge UK: Cambridge University Press, 1971. ISBN ISBN 978-0-521-11276-5.
- [11] HORNÝ, L., *Biomechanika a lékařské přístroje [online]*, 2018 [cit.3.12.2018]. Dostupné z: 0
- [12] HORNÝ, L., *Úvod do nelineární pružnosti [online]*, 2018 [cit.2.1.2019]. Dostupné z:<http://users.fs.cvut.cz/~hornyluk/files/Nelinearni-pruznost-projekt-I.pdf>
- [13] Lukas Horný: *Let's cooperate - pojďme spolupracovat [online]*. [cit. 2019-01-02]. Dostupné z: <http://users.fs.cvut.cz/~hornyluk/home>

- [14] *CITROEN FRONT PIVOTS AND HUBS-HUB BEARING: VF7DERFNC76434363 CITROEN C5*. In: *ALVADI* [online]. Estonia: Alvadi OÜ © 2019, 2019 [cit. 2019-03-24]. Dostupné z: <https://varuosad.alvadi.ee/en/vin/VF7DERFNC76434363/0/quick/10311/0>
- [15] *ČSN EN ISO 14577-1: Kovové materiály- Instrumentovaná vnikací zkouška stanovení tvrdosti a materiálových parametrů- Část1: Zkušební metoda*. Idt ISO 14577-1. Česká republika: WOZNIAK, 2003.
- [16] *OLIVER, W. C., PHARR, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. Journal of Materials Research. Vol. 7, No. 6, p. 1564-1583, 1992. ISSN 2044-5326.*
- [17] *BUDÍKOVÁ, Marie, Tomáš LERCH a Štěpán MIKOLÁŠ. Základní statistické metody*. Brno: Masarykova univerzita, 2005. ISBN 978-80-210-3886-8.
- [18] *LITSCHMANNOVÁ, M., Úvod do statistiky* [online], Ostrava 2011, VŠB – TU Ostrava, Fakulta elektrotechniky a informatiky, [cit. 28.7.2018]. Dostupné z: [http://mi21.vsb.cz/sites/mi21.vsb.cz/files/unit/uvod\\_do\\_statistiky.pdf](http://mi21.vsb.cz/sites/mi21.vsb.cz/files/unit/uvod_do_statistiky.pdf)