

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

FAKULTA STROJNÍ
ÚSTAV MATERIÁLOVÉHO INŽENÝRSTVÍ

Vliv aditiv na mechanické vlastnosti polyurethanu

Effect of additives on mechanical properties of
polyurethane



Bakalářská práce

2021

AUTOR: Marek Hrdlička
VEDOUCÍ PRÁCE: Ing. Stanislav Krum, Ph.D.
STUDIJNÍ PROGRAM: Teoretický základ strojního inženýrství

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Hrdlička** Jméno: **Marek** Osobní číslo: **483152**
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**
Zadávající katedra/ústav: **Ústav materiálového inženýrství**
Studijní program: **Teoretický základ strojního inženýrství**
Studijní obor: **bez oboru**

II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:

Vliv aditiv na mechanické vlastnosti polyurethanu

Název bakalářské práce anglicky:

Effect of additives on mechanical properties of polyurethane

Pokyny pro vypracování:

- 1) Literární rešerše týkající se problematiky icephobic chování polyurethanových kaučuků.
- 2) Výběr aditiv, jejichž přítomnost snižuje adhezi ledu k polyurethanovým kaučukům.
- 3) Experimentální část - měření adheze ledu, měření vybraných mechanických vlastností polyurethanových kaučuků po aplikaci aditiv.
- 4) Zpracování výsledků, formulace závěrů.

Seznam doporučené literatury:

- [1] Y. Shen, X. Wu, J. Tao et al., Icephobic materials: Fundamentals, performance evaluation, and applications, Prog. Mater. Sci 103 (2019), 509-557, DOI: org/10.1016/j.pmatsci.2019.03.004
[2] K. Golovin, S.P.R. Kobaku, D.H. Lee et al., Designing durable icephobic surfaces, Sci. Adv. 2 (2016), DOI:org/10.1126/sciadv.1501496

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:

Ing. Stanislav Krum, Ph.D., ústav materiálového inženýrství FS

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

Datum zadání bakalářské práce: **04.04.2021**

Termín odevzdání bakalářské práce: **25.07.2021**

Platnost zadání bakalářské práce: _____

Ing. Stanislav Krum, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) práce

prof. RNDr. Petr Špatenka, 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.

Datum převzetí zadání

Podpis studenta

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, které uvádím v seznamu použité literatury.

V Praze dne:

.....

Podpis

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval vedoucímu mé bakalářské práce, panu Ing. Stanislavu Krumovi, Ph.D., za jeho cenné rady, trpělivý přístup a za čas, který mi při zpracování práce věnoval. Zvláště v současné době, kdy komunikace byla komplikovanější. Dále bych rád poděkoval paní Ing. Eleně Čižmárové, Ph.D. za její pomoc při měření tvrdosti.

Abstrakt

Tato bakalářská práce řeší problematiku zamrzání ledu na povrchu materiálů na bázi polyuretanového kaučuku, a především jeho adhezi k povrchu. Cílem práce bylo vytvoření povrchu s nízkou adhezí k ledu, jehož vlastnosti by se ani v případě poškození nijak zásadně nezhoršovaly a určit jeho odolnost proti mechanickému poškození. V teoretické části byla zpracována rešerše různých typů ledofobních povrchů a principů, na kterém jednotlivé typy fungují. Právě na základě této rešerše byl vybrán jako základní materiál polyuretanový kaučuk s obchodním názvem VytaFlex 40, do kterého byl přidán olej ze světlice barvířské. Jeho přítomnost vedla k významnému snížení adheze ledu k povrchu, ale také ke snížení tvrdosti.

Klíčová slova

Ledofobní povrchy, polyuretanový kaučuk, tvrdost, adheze ledu, organický olej, světlice barvířská

Abstract

This bachelor thesis addresses the issue of freezing ice on the surface based on polyurethane rubber and especially its adhesion to the surface. The aim of this thesis was to create a surface with low ice adhesion whose properties would not deteriorate even in the case of damage and to determine its resistance to mechanical damage. In the theoretical part a research of various types of icephobic surfaces and the principles on which the individual surfaces work was processed. Based on this research, polyurethane rubber VytaFlex 40 was selected as the base material, to which safflower oil was added. Its presence led to a significant reduction in the adhesion of ice to the surface, but also to a reduction in hardness.

Key words

Icephobic surfaces, polyurethane rubber, hardness, adhesion of ice, organic oil, safflower

Seznam zkratek a použitých symbolů

CAH		Hystereze úhlu smáčení (Contact Angle Hysteresis)
MAGSS		Magnetické kluzké povrchy (Magnetic Slippery Surfaces)
SLIPS		Kluzké porézní povrchy naplněné tekutinou (Slippery Liquid-Infused Porous Surfaces)
θ	[°]	Úhel smáčení
γ	[N · m ⁻¹]	Povrchová energie/ povrchové napětí
f_F		Poměr stykové plochy kapalně (plynné f_G) složky a povrchu
T	[K]	Teplota okolí
T_N	[K]	Teplota nukleace
T_m	[K]	Teplota tání vody
t_{AV}	[s]	Průměrná doba nukleace
Δt	[s]	Doba mrznutí
ΔG	[J]	Mez nukleační (Gibbsovy) volné energie
ΔQ	[J]	Rozdíl přijaté a odevzdané tepelné energie
ΔH	[J]	Změna entalpie
r_C	[m]	Poloměr kritické velikosti nukleu
r		Faktor drsnosti
f		Koeficient vyjadřující poměr mezi krajní mezí heterogenní a homogenní nukleační volné energie
R	[J · mol ⁻¹ · K ⁻¹]	Univerzální plynová konstanta
ρ_w	[kg · m ⁻³]	Hustota vody
ρ_{CL}	[mol · cm ⁻³]	Hustota zesíťování
C_p	[J · kg ⁻¹ · K ⁻¹]	Měrná tepelná kapacita vody při konstantním tlaku
k	[W · m ⁻¹ · K ⁻¹]	Koeficient tepelné vodivosti
S	[m ²]	Kontaktní plocha
W_{adh}	[W]	Adhezní práce mezi ledem a povrchem
G	[Pa]	Modul pružnosti ve smyku
t	[m]	Tloušťka elastomerní vrstvy
τ_{ice}	[kPa]	Adheze ledu

Obsah

Seznam zkratk a použitých symbolů	7
Úvod.....	9
1 Fyzikální předpoklady ledofobnosti	11
1.1 Modely smáčení.....	11
1.2 Hystereze úhlu smáčení.....	13
1.3 Nukleace ledu na povrchu.....	16
1.4 Doba mrznutí.....	19
2 Ledofobní povrchy	20
2.1 Superhydrofobní povrchy.....	20
2.2 Povrchy SLIPS a MAGSS.....	22
2.3 Elastomery.....	23
3 Metody měření adheze ledu.....	27
4 Zkouška tvrdosti metodou Shore	29
5 Experimentální část	30
5.1 Měření adheze ledu	31
5.2 Měření tvrdosti metodou Shore A.....	35
6 Výsledky a jejich diskuze.....	37
7 Závěr.....	39
Seznam obrázků	40
Seznam tabulek	41
Použitá literatura	42

Úvod

V současném světě existuje spousta odvětví lidské činnosti, která jsou přímo ovlivněna námrazou. Ať už se jedná o zamrzání součástí letadel nebo lodí, telekomunikačních prostředků, elektrických vedení, či rotorů větrných elektráren, ve všech případech vede odstraňování ledu z daných povrchů k ekonomickým ztrátám a může vést k vážnému zranění, a ne vždy je daný způsob tak efektivní, jak bychom si přáli. V současné době se problém namrzání řeší například níže zmíněnými způsoby, či jejich kombinacemi.

První způsob odstraňování ledu je buď pomocí vibrací anebo mechanické odstraňování ledu z povrchu součástí. Tento způsob není tak efektivní jako dále zmíněné způsoby, neboť ne vždy je možné dostat se ke všem částem součásti, a navíc může být také nebezpečný.

Druhým způsobem odstraňování ledu je elektro-termální zahřívání nebo infračervené vyhřívací systémy. Oba tyto způsoby spočívají v prostém zahřívání povrchu buď vodou ohřátou elektrickým odporem (většinou kombinovanou s nějakou další látkou, která rozpouští led a následně chrání před dalším zamrzáním), či s pomocí elektromagnetického záření. Tato metoda je sice velmi efektivní, je při ní však spotřebováno velké množství energie a tím pádem je velmi nákladná. [1]

Další možností, jak omezit zamrzání vody, jsou látky, které chemicky snižují teplotu začátku nukleace. Často využívanou látkou pro snižování teploty začátku nukleace jsou soli (např. NaCl). Soli se většinou využívají jako posyp silnic, kde způsobí, že teplota začátku nukleace klesne z klasických 0 °C až na -9 °C. Nevýhodou solí je jejich přílišná agresivita vůči prostředí, a proto nemohou být použity například v leteckém průmyslu, kde se místo nich využívají látky jako etylenglykol, či propylenglykol. Tento způsob zpomalování mrznutí vody je také hojně využívaný, jeho nevýhodou je však toxicita a neekologičnost používaných chemikálií. [1; 2]

Zajímavějším a také komplexnějším řešením daného problému je vývoj materiálů, či povrchů materiálů, které svými vlastnostmi zásadně snižují adhezi ledu k povrchu nebo různými způsoby omezují, či zpomalují nukleaci ledu. Takovým materiálům se souhrnně říká „Icephobic materials“, neboli ledofobní materiály, tedy materiály pasivně odpuzující led.

Je zřejmé, že povrch, který by zcela a nikdy nezamrzal, není možné vytvořit, neboť z různých důvodů vždy dojde dřív nebo později k zamrznutí vody na povrchu. Cílem práce je tedy vytvoření takového materiálu, který by svými fyzikálními vlastnostmi zásadně snižoval velikost adheze ledu k povrchu a určení jeho mechanických vlastností.

1 Fyzikální předpoklady ledofobnosti

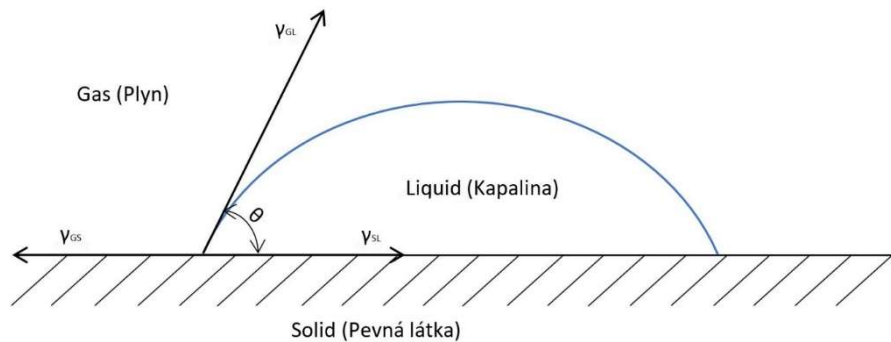
Led se na součástech může vytvářet ze tří fází. Buď přímo z vodní páry, tedy desublimace, zamrznáním zkondenzované vody z vodní páry anebo zamrznáním vody přímo z kapalného stavu. Ledofobní materiál tedy může být chápán jako materiál, který splňuje některé z následujících předpokladů, či jejich kombinaci: zabrání tvorbě námrazy na svém povrchu, sníží velikost adheze ledu k povrchu, prodlouží dobu heterogenní nukleace ledu tím, že sníží teplotu nukleace, sníží se vliv elektrostatických sil na adhezi k ledu, prodlouží čas mrznutí, či umožní kapkám sklouznout po povrchu ještě před jejich zamrznutím. [1]

Ledofobní povrchy lze popsat následujícími parametry. Prvním parametrem popisujícím ledofobní povrch je střední teplota nukleace, která lze buď definovat teplotou T_N , tedy teplotou nukleace kapky vody umístěné na povrchu, který je spolu se svým okolím pomalu a rovnoměrně ochlazován, nebo průměrnou dobou nukleace t_{AV} , která je definována jako průměrný čas potřebný k nukleaci ledu v přechlazené kapce, která je v termodynamické rovnováze se svým okolím. Dalším parametrem popisujícím ledofobní povrch, je rychlost narůstání ledu na povrchu. Třetím parametrem je síla adheze ledu k povrchu a posledním je dlouhodobá ledofobnost povrchu. [3]

1.1 Modely smáčení

Velmi důležitým parametrem ledofobnosti je smáčivost, respektive nesmáčivost, povrchu. Smáčivost je definována jako schopnost kapaliny udržovat kontakt s pevným povrchem, vyplývající z mezimolekulárních interakcí. Hlavními faktory ovlivňujícími smáčivost jsou chemické složení a struktura povrchu. Smáčivost je vyjádřena pomocí tzv. stupně smáčení. Ten je dán velikostí adhezních a kohezních sil působících na rozhraní dvou stýkajících se látek. [4]

Hlavním parametrem zjišťovaným v souvislosti se smáčivostí, je kontaktní úhel, který se značí θ . Na základě tohoto úhlu je pak stanoveno, zdali se jedná o kapalinu smáčivou, nebo nesmáčivou. Kontaktní úhel je takový úhel, který svírá tečna k povrchu kapky s rozhraním (Obr. 1). [4]



Obr. 1 Schéma kapky na vodorovné podložce s vyznačeným úhlem smáčení θ a jednotlivými povrchovými napětími γ s indexy: GL (rozhraní plyn – kapalina), SL (rozhraní pevná látka – kapalina) a GS (rozhraní plyn – pevná látka). Upraveno z: [4]

Jestliže je kontaktní úhel θ menší než 90° , pak se kapalina označuje jako smáčivá a povrch je hydrofilní, je-li úhel větší než 90° , jedná se o kapalinu špatně smáčivou, či nesmáčivou a povrch označujeme za hydrofobní. V případě, že je kontaktní úhel větší než 150° , mluví se o tzv. superhydrofobním povrchu. [4]

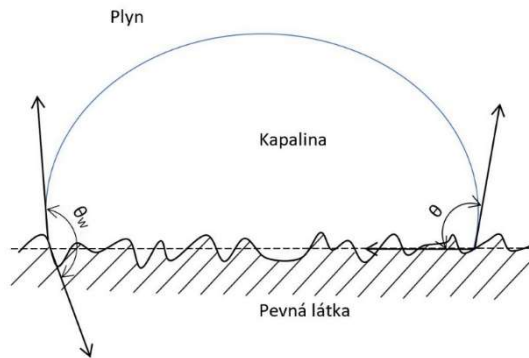
Pro popis kontaktního úhlu se využívají tři základní modely. Prvním modelem je Youngův model, který je popsán rovnicí (1). Tento model je nejjednodušší z daných modelů. Jeho nedostatkem je však předpoklad, že se jedná o dokonale hladký povrch a tím pádem je pro reálné využití prakticky nepoužitelný (Obr. 3a). [1]

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{GS} - \gamma_{SL}}{\gamma_{GL}} \quad (1)$$

Dalším modelem je tzv. Wenzelův model, který lze popsat rovnicí (2), kde θ_w je zdánlivý úhel smáčení a θ pak ideální Youngův úhel smáčení (Obr. 2). Tento model se již více přibližuje realitě, neboť v sobě zahrnuje i vliv drsnosti povrchu (Obr. 3b). Koeficient r v rovnici (2) značí faktor drsnosti,

který vyjadřuje podíl velikosti reálné plochy ku zdánlivé velikosti plochy povrchu. [1; 5]

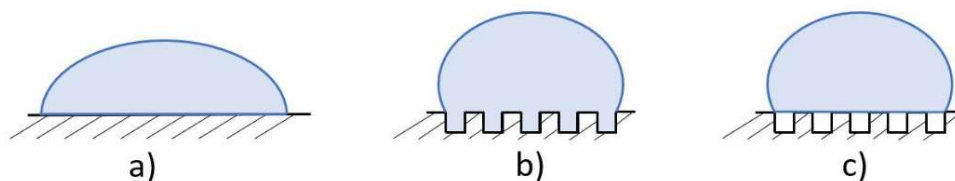
$$\cos\theta_w = r \cdot \cos\theta \quad (2)$$



Obr. 2 Schéma kapky na vodorovné podložce se započítáním vlivu drsnosti na zdánlivý úhel θ_w .
Upraveno z: [5]

Třetím modelem je model Cassie-Baxterův, který v sobě zahrnuje nejen drsnost povrchu, ale také vzduch uchycený ve spárách povrchu pod kapalinou. Tento model je popsán rovnicí (3), kde f_F a f_G vyjadřují poměr stykové plochy kapalně, respektive plynné složky a povrchu a θ_F a θ_G jsou úhly smáčení mezi kapalinou a pevnou, respektive plynnou složkou (Obr. 3c).

$$\cos\theta_C = f_F \cdot \cos\theta_F + f_G \cdot \cos\theta_G \quad (3)$$

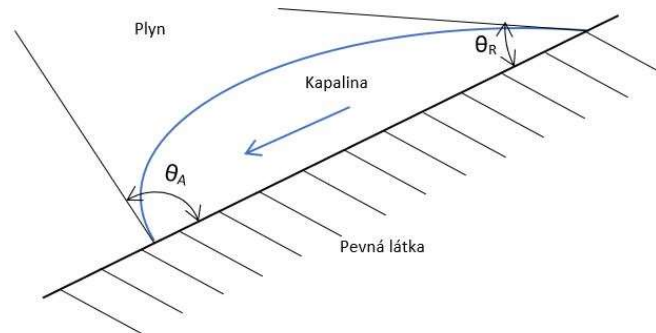


Obr. 3 a) Youngův model; b) Wenzelův model; c) Cassie-Baxterův model.

1.2 Hystereze úhlu smáčení

Dalším parametrem určovaným v souvislosti se smáčením je rozdíl postupujícího a ustupujícího úhlu smáčení (Obr. 4). Tomuto rozdílu se říká hystereze úhlu smáčení a dále v textu bude zmiňován jen pod zkratkou

CAH (z anglického Contact Angle Hysteresis). Nutno však podotknout, že úhel smáčení a CAH ovlivňují ledofobní vlastnosti jen nepřímo a nejsou to tedy měřítka ledofobnosti. [1; 4; 6]

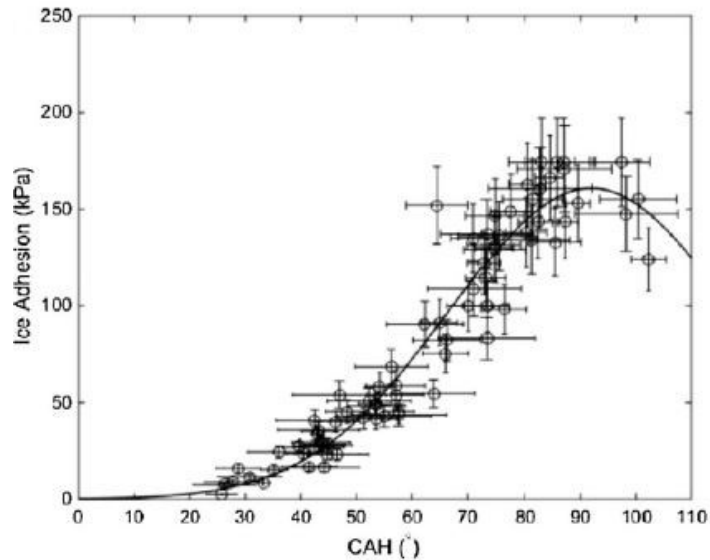


Obr. 4 Kapka na nakloněné rovině s vyznačeným postupujícím θ_A a ustupujícím θ_R úhlem smáčení.
Upraveno z: [4]

Kulinich a spol. popsal závislost mezi velikostí CAH a silou adheze ledu k povrchu pro superhydrofobní povrchy. Řekl, že v případě Wenzelova modelu smáčení se spíše bude jednat o povrchy s vysokou adhezí k ledu, neboť díky větší reálné kontaktní ploše kapaliny a povrchu je kapalina v čele kapky brzděna, vzniká větší CAH a důsledkem větší kontaktní plochy je adheze ledu silnější. To platí v případě, že se jedná o materiál, který v hladkém stavu vykazuje kontaktní úhel nižší než 90° . Naopak Cassie-Baxterův model má nízký CAH, kontaktní plocha je menší, a tím pádem má slabou adhezi k ledu. Proto povrchy smáčené v Cassie-Baxterově režimu vykazují lepší ledofobní vlastnosti. Tato závislost však platí jen v případě malých CAH. [1; 6]

Jeho teorii podpořil Janjua a spol., který pro vyhodnocení síly adheze ledu k povrchu využil centrifugy. Těmito zkouškami podpořil teorii, že s klesajícím CAH, klesá i síla adheze ledu. Z jeho testů vyplývá, že s rostoucím CAH až do 92° síla adheze ledu roste a při $\text{CAH} = 25^\circ$ je adheze ledu mizivá (Obr. 5). Dále popsal skutečnost, že s vysokým postupujícím úhlem smáčení θ_A se omezuje smáčivost ještě před zamrznutím a při vysokém ustupujícím

úhlu smáčení θ_R klesá síla adheze ledu po zamrznutí. Adhezi ledu k povrchu také zásadně ovlivňují rozměry trhliny na rozhraní ledu a povrchu vzniklé vlivem smykového napětí přenášeného ledem na povrchu. [1; 7]



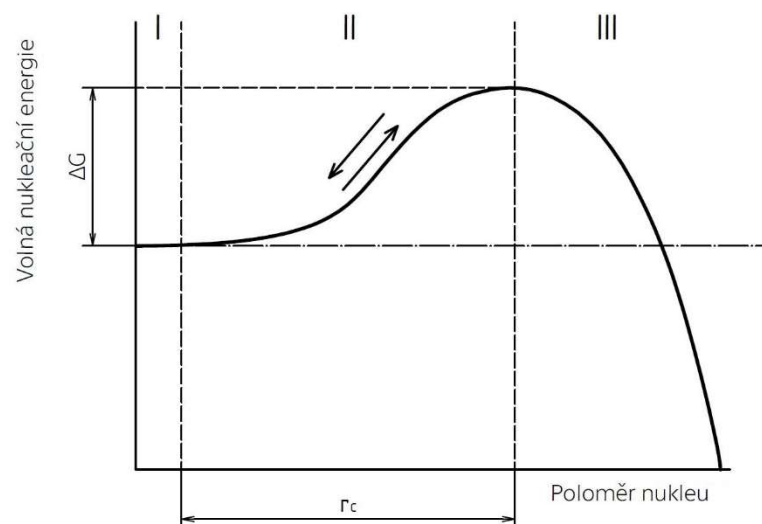
Obr. 5 Grafické znázornění závislosti velikosti adheze ledu na CAH. Z grafu je patrné, že největší síla adheze ledu je při CAH=92° a nejnižší při CAH=25°. [1]

Kulinich dále naznačil, že superhydrofobní povrchy smáčené v Cassie-Baxterově režimu sice mohou vykazovat ledofobní vlastnosti, nicméně to platí jen v ideálních laboratorních podmínkách. V praktickém využití jsou povrchy vystaveny vzdušné vlhkosti v atmosféře, která zásadně snižuje jejich nemrznoucí vlastnosti. Vzdušná vlhkost kondenzuje jak na nerovnostech povrchu, tak mezi nimi a tím zvyšuje velikost adheze ledu k povrchu, neboť led začne být ukotven ve specifické struktuře povrchu, která měla původně adhezi zabránit. To má za následek velice rychlé zhoršování ledofobních vlastností při odstraňování ledu z povrchu, neboť dochází k poničení nano a mikro struktury povrchu. Ze stejného důvodu je velice nízká i jejich odolnost proti mechanickému opotřebení. [3; 8]

Navzdory původním předpokladům, že existuje přímá souvislost mezi hydrofobností povrchu a nemrznoucími vlastnostmi, Nosonovsky a Hejazi prokázali, že hydrofobnost nemá na nemrznoucí vlastnosti povrchu přímý vliv. [9]

1.3 Nukleace ledu na povrchu

Nukleace ledu, tedy tvorba krystalických zárodků, probíhá následujícím způsobem. S klesající teplotou pod bod mrazu dochází k mrznutí, což způsobuje fázové přeměny ve vodě a dochází ke snižování Gibbsovy nukleační volné energie. Ve vodě se začnou tvořit vodíkové vazby (můstky), které v průběhu času vznikají, ale vzápětí zanikají. Některé vazby však čas od času přetrvávají. Tyto přetrvávající vodíkové vazby začnou postupně vytvářet mnohostěnné struktury. Nukleace začíná v momentě, kdy se ve stejném místě vytvoří dostatečný počet relativně dlouhých vodíkových vazeb, které se zformují do mnohostěnných struktur, čímž vznikne pevný počáteční nukleus (zárodek). Tato fáze trvá nejdéle z celého procesu nukleace ledu. Počáteční nukleus postupně mění svůj tvar a velikost, dokud nedosáhne stavu, kdy může expandovat a způsobit krystalizaci celého objemu. Toho je dosaženo vhodnou orientací okolních vodíkových vazeb, které jsou následně uspořádány do mnohostěnné struktury a připojeny k počátečnímu nukleu. Po překročení meze nukleační volné energie ΔG následuje rychlá expanze, čímž vznikne led (Obr. 6).



Obr. 6 Závislost volné nukleační energie na poloměru zárodku. V oblasti I dochází k postupnému formování vodíkových vazeb do mnohostěnných struktur a vzniku počátečního nukleu. V oblasti II již byla překročena mez volné energie a dochází k expanzi zárodku a tvorbě ledu. Upraveno z: [1]

Tato nukleace je označována jako homogenní a probíhá jen v kapkách vody, které nejsou v kontaktu s pevným povrchem. [3; 10]

V praxi se však většinou setkáme spíše s heterogenní nukleací. Heterogenní nukleace se od homogenní liší tím, že předpokládá vznik ledu nejčastěji na pevném podkladu, který sám o sobě snižuje nukleační volnou energii a nukleace probíhá rychleji. V případě, že je drsnost povrchu nižší než kritická velikost zárodků a povrchová energie je nízká, nukleace ledu může být zpožděna a srovnatelná s homogenní. V momentě, kdyby tedy bylo dosaženo dokonale rovného povrchu s dokonale nesmáčivými vlastnostmi ($\theta = 180^\circ$), heterogenní nukleace by byla rovna homogenní a povrch by měl velice dobré ledofobní vlastnosti.

Na hydrofilních površích a obecně površích smáčených ve Wenzelově režimu probíhá z důvodu velké kontaktní plochy heterogenní nukleace, a proto jsou také jejich nemrznoucí vlastnosti špatné. [3; 10]

Ze simulací vychází jedna hlavní podmínka pro nukleaci ledu, a tou je velikost počátečních nukleů (zárodků). Pokud není dosaženo kritické velikosti, okolní vodíkové vazby dál zůstanou náhodně orientovány a zárodek nemůže dále expandovat, čímž se zabrání tvorbě ledu. Poloměr kritické velikosti nukleu r_c se dá určit ze vztahu (4). [10]

$$r_c = \frac{2 \cdot \gamma_{IW}}{\Delta G} \quad (4)$$

Kde γ_{IW} je povrchová energie na rozmezí vody a ledu, která se liší podle teploty, a ΔG je mez volné energie pro homogenní nukleaci a dá se určit z Gibbs-Helmholtzovy rovnice (5), kde ΔH značí změnu entalpie a T_m je teplota tání vody.

$$\Delta G_{homo} = \frac{\Delta H(T_m - T)}{T_m} \quad (5)$$

Pro popis ledofobních vlastností odvodil Fletcher a spol. rovnice pro stanovení koeficientu f , který vyjadřuje poměr mezi krajní mezí heterogenní

a homogenní nukleační volné energie a který je závislý na tom, zdali je povrch konvexní (6.1) nebo konkávní (6.2). [11]

$$f(m, x) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \left(\frac{1 - mx}{g_v} \right)^3 + x^3 \left[2 - 3 \left(\frac{x - m}{g_v} \right) + \left(\frac{x - m}{g_v} \right)^3 \right] + \frac{3mx^2}{2} \left(\frac{x - m}{g_v} - 1 \right) \quad (6.1)$$

$$g_v = \sqrt{1 + x^2 - 2mx} \quad (6.1.1)$$

$$f(m, x) = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \left(\frac{1 + mx}{g_c} \right)^3 - x^3 \left[2 - 3 \left(\frac{x + m}{g_c} \right) + \left(\frac{x + m}{g_c} \right)^3 \right] + \frac{3mx^2}{2} \left(\frac{x + m}{g_c} - 1 \right) \quad (6.2)$$

$$g_c = \sqrt{1 + x^2 + 2mx} \quad (6.2.1)$$

$$f = \frac{\Delta G}{\Delta G_{homo}} \quad (7)$$

Koeficient f se pohybuje v rozmezí 0 až 1 a je funkcí m a x . Čím vyšší je hodnota koeficientu f , tím více se heterogenní nukleace blíží homogenní. Neznámá m je závislá na povrchové energii a určí se ze vztahu (8), kde hodnoty γ mají podle svých indexů význam povrchových napětí na jednotlivých rozhraních: pevný povrch – voda (SW), pevný povrch – led (SI) a voda – led (WI). [1; 11]

$$m = \cos\theta = \frac{\gamma_{SW} - \gamma_{SI}}{\gamma_{WI}} \quad (8)$$

Hodnota x se určí ze vztahu (9), kde r_c je poloměr kritické velikosti nukleu a R vyjadřuje poloměr křivosti nerovností na povrchu.

$$x = \frac{R}{r_c} \quad (9)$$

V případě, že x je menší než 1, drsnost povrchu ovlivňuje nukleaci ledu. Na druhou stranu, pokud je x větší než 1, nukleace ledu není strukturou povrchu ovlivněna. [1; 3]

Li a spol. skrze molekulární dynamické simulace dokázal, že nano-drážky v povrchu mohou zvýšit průměrnou dobou nukleace t_{AV} a potlačit zamrzání. Pro většinu mikro a nano povrchů (s drsností větší než 10 nm) je cestou ke zvýšení meze volné energie ΔG snížení parametru m a vzhledem k tomu, že povrchové napětí γ_{WI} je závislé pouze na teplotě, pozornost je směřována na rozdíl povrchových napětí ($\gamma_{SW} - \gamma_{SI}$). Snížení parametru m je docíleno například zavedením povrchů MAGSS (magnetic slippery surfaces), kdy je povrch pokryt kapalinou na olejové bázi s feromagnetickými vlastnostmi, která obsahuje nanočástice oxidu železa. Kapalina prakticky není v kontaktu s tuhým povrchem a mez Gibbsovy volné energie se pak blíží mezi pro homogenní nukleaci. Dalším příkladem prodloužení času nukleace je zavedení superhydrofobních povrchů, čímž se čas nukleace zásadně zvýší v porovnání s rovnými povrchy. [3; 12]

1.4 Doba mrznutí

Doba mrznutí ledu je čas potřebný k úplné přeměně vodní kapky z kapalného skupenství na pevné, přičemž kapka je umístěna na tuhém podkladě a je ochlazována konstantní teplotou. Tento parametr je úzce spojen s přenosem tepla v kapce vody. Přenos tepelné energie v kapce vody lze vyjádřit jako rozdíl mezi teplem přijatým ze vzduchu a teplem odevzdaným na rozhraní kapaliny a tuhého podkladu, proto povrchy smáčené ve Wenzelově modelu mají nejkratší čas mrznutí, neboť kontaktní plocha je největší. Čas mrznutí lze rozdělit do dvou etap na etapu předchlazování a etapu samotné tvorby ledu. První zmíněná etapa zabere zhruba 95 % času mrznutí. Čas potřebný k zamrznutí kapky lze vyjádřit rovnicí (10), kde ρ_w je hustota vody, C_p je měrná tepelná kapacita vody, T_0 je teplota kapky na začátku měření a T_1 je teplota povrchu. ΔQ je již výše zmíněný rozdíl přijaté a odevzdané tepelné energie. Z této rovnice plyne, že čím menší je rozdíl ΔQ , tím delší bude čas mrznutí. Přenos tepla v závislosti na čase bude více rozebrán později. [10]

$$\Delta t = \frac{\rho_w C_p (T_0 - T_1)}{\Delta Q} \quad (10)$$

2 Ledofobní povrchy

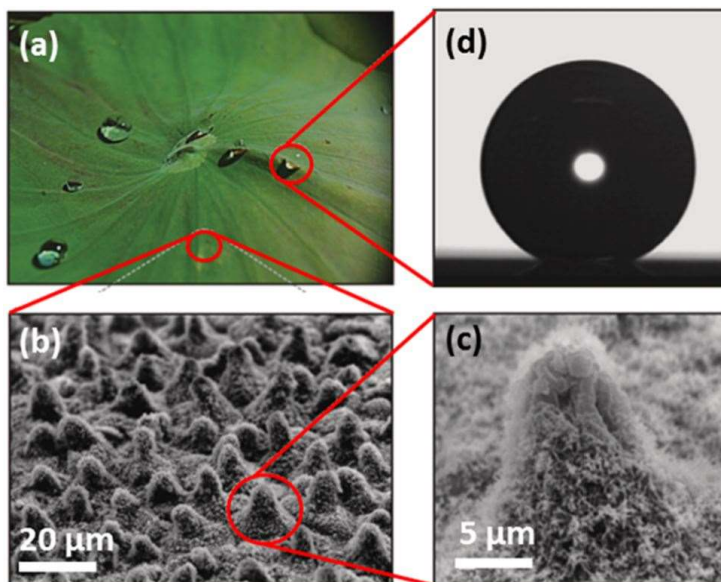
V následující části jsou popsány tři hlavní přístupy ke tvorbě materiálů s ledofobními vlastnostmi. První skupinou jsou již výše zmíněny superhydrofobní povrchy, které k problematice zamrznání vody na povrchu přistupují z hlediska speciální struktury povrchu, díky které je docíleno odstranění kapek vody z povrchu ještě před jejich zamrznutím. Další skupinou jsou porézní materiály naplněné různými lubrikanty. Ty mají tu vlastnost, že vlivem lubrikantů na bázi olejů dokážou téměř eliminovat kontakt mezi vodou dopadající na povrch a pevnou složkou povrchu, čímž se heterogenní nukleace ledu blíží nukleaci homogenní a led se na povrchu začne tvořit při mnohem nižších teplotách. Kromě toho se zvýší mez Gibbsovy volné energie a tím se prodlouží doba nukleace. Třetím přístupem jsou elastomerní materiály. Ledofobní vlastnosti těchto povrchů plynou mimo jiné z jejich viskoelastického chování, které způsobuje mezifázový pokluz mezi elastomerem a ledem na povrchu, čímž na rozhraní vzniká smykové napětí a adheze ledu tím klesá. Kromě toho je prakticky eliminován vliv elektrostatických sil na adhezi ledu k povrchu, neboť v elastomeru nejsou volné elektrony.

2.1 Superhydrofobní povrchy

Jak bylo řečeno již výše, povrchy s úhlem smáčení větším než 150° jsou označovány jako superhydrofobní. Takové povrchy mohou a v mnoha případech vykazují ledofobní vlastnosti. Při základním navrhování struktury povrchů se superhydrofobními vlastnostmi se vychází z pozorování přírodních povrchů s těmito vlastnostmi.

Takovým povrchem jsou například listy lotosu, složená oka hmyzu nebo korýšů, nohy bruslačky obecné, či křídla motýlů a cikád. Všechny tyto povrchy mají jednu společnou vlastnost, která je (v kombinaci s různými kutikulárními vosky, či obecně v kombinaci s nízkou povrchovou energií povrchu) činí superhydrofobní, a tou je struktura povrchu. Ve všech

případech se jedná o kombinaci mikro a nano struktury, kdy se na mikroskopických výčnělcích vyskytují další výčnělky, které jsou o řád menší (Obr. 7). V přírodě tyto povrchy slouží například k ochraně křídel nebo k samočisticím účelům. [1; 10]



Obr. 7 Na snímcích (b) a (c) je mikro a nanostruktura povrchu lotosového listu. Na snímku (d) je vidět velký kontaktní úhel kapky na superhydrofobním povrchu lotosového listu. [10]

Nemrznoucích vlastností těchto povrchů je dosaženo kapsami vzduchu zachycenými v nerovnostech povrchu vlivem kombinace nano a mikrostruktury, čímž se zkracuje kontaktní čas vody a povrchu. To vede k tomu, že kapky vody jsou odstraněny dříve, než stihnou zamrznout. [1; 10]

Snížení teploty začátku nukleace vody v kontaktu se superhydrofobním povrchem závisí na přenosu tepla mezi kapkou a povrchem. Přenos tepla v čase popisuje rovnice (11), kde k je koeficient tepelné vodivosti, S je kontaktní plocha a změna teploty v závislosti na souřadnici x je teplotní gradient.

$$\frac{dQ}{dt} = -kS \left(\frac{dT}{dx} \right) \quad (11)$$

Z této rovnice vyplývá, že povrchy smáčené v Cassie-Baxterově režimu vykazují dobré vlastnosti v souvislosti se snižováním teploty začátku nukleace z několika důvodů. Prvním důvodem je, že kontaktní plocha A je malá, a proto dochází k pomalejšímu přenosu tepla Q mezi kapkou a povrchem. Dalším důvodem je přítomnost vzduchových kapes, které povrch izolují, což vede k dalšímu snížení teploty začátku nukleace. Posledním důvodem je nízká pravděpodobnost heterogenní nukleace. [1; 8]

Nevýhodou superhydrofobních povrchů je hlavně jejich nízká odolnost proti mechanickému poškození. Mikroskopické výčnělky jsou vlivem přenášených smykových napětí (například při mechanickém odstraňování ledu) z povrchu relativně rychle odstraněny, čímž se zásadně zhoršují nemrznoucí vlastnosti. Další nevýhodou je, že za určitých podmínek (například při kondenzaci vody na povrchu nebo i vlivem dynamických účinků vody, například při dopadání dešťových kapek na povrch) se začne led tvořit mezi jednotlivými výčnělky, čímž se z povrchu původně smáčeného v Cassie-Baxterově režimu stává povrch smáčený ve Wenzelově režimu a adheze ledu naopak narůstá. Z toho vyplývá, že tyto povrchy často nejsou vhodné pro praktické využití. [1; 9; 10]

2.2 Povrchy SLIPS a MAGSS

Zkratka SLIPS pochází z anglického Slippery Liquid-Infused Porous Surfaces, tedy kluzké porézní povrchy naplněné tekutinou. Tyto povrchy vykazují výtečné vlastnosti při odpuzování vody. Základním principem těchto porézních povrchů naplněných homogenním lubrikantem je značné omezení kontaktu vody s pevným povrchem, čímž se zabrání nežádoucí heterogenní nukleaci, zvýší se mez Gibbsovy volné energie a tím se prodlouží čas nukleace ledu. Díky tomu jsou tyto povrchy zajímavou alternativou k superhydrofobním povrchům. Teplota nukleace na těchto površích byla snížena až na $-26\text{ }^{\circ}\text{C}$. [1; 10]

Do této skupiny také patří již výše zmíněné povrchy MAGSS (magnetic slippery surfaces). Tyto povrchy fungují také na principu omezení kontaktu kapaliny s tuhým podkladem, jen s tím rozdílem, že jako kapaliny s nízkou povrchovou energií jsou zde použity lubrikanty na bázi oleje kombinované s oxidy železa či jiných kovů. Tyto lubrikanty jsou nanесeny například na křemíkovém základu, čímž se prakticky eliminuje kontakt s pevným podkladem. Místo toho dochází jen ke styku dvou kapalin a heterogenní nukleace se prakticky stane homogenní. Tím se doba nukleace ledu prodlouží 2–3krát. Tyto povrchy MAGSS jsou schopny snížit teplotu nukleace až na -34 °C . [1; 10]

Zásadní nevýhodou těchto povrchů je jejich nízká odolnost proti otěru a mechanickému poškození a také zhoršování jejich nemrznoucích vlastností v čase z důvodu postupné degradace lubrikantu v pórovité struktuře povrchu. Další výraznou nevýhodou povrchů SLIPS je, že při snížení teploty pod -25 °C začne adheze ledu k povrchu naopak rychle narůstat až na hodnoty řádově kolem 1000 kPa z důvodu zamrznání lubrikantu v pórovité struktuře povrchu. Dalším omezením je především u povrchů MAGSS jejich obtížná aplikace a údržba, zejména na velkoplošných venkovních konstrukcích. [3; 10]

2.3 Elastomery

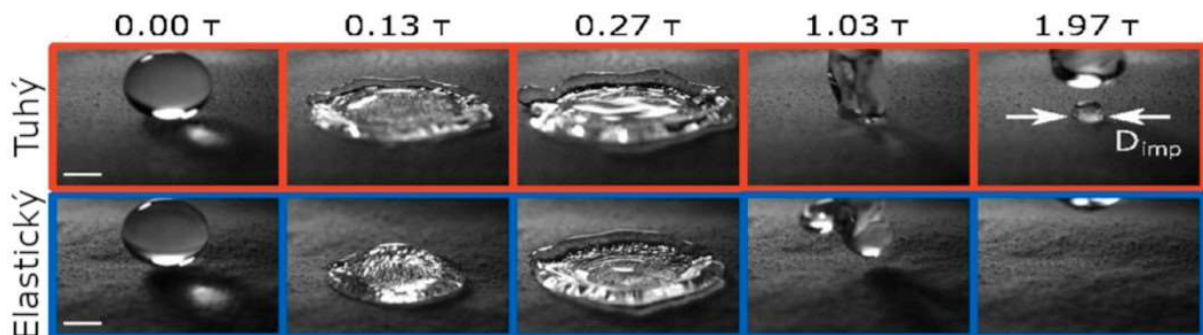
Obecně lze říct, že v žádné z předchozích skupin ledofobních materiálů nebylo dosaženo povrchu, který by byl dlouhodobě odolný proti mechanickému poškození, či postupné degradaci materiálu, a na kterém by byla velikost adheze ledu stabilně nižší než 15 kPa. [13]

Elastomery jsou nejnovější třídou materiálů využívanou pro výrobu ledofobních povrchů, které vlivem minimální adheze k ledu vykazují velice dobré nemrznoucí vlastnosti. Adheze ledu k povrchu může být obecně způsobena jak strukturou povrchu, tak také van der Waalsovými silami (přitažlivé a odpuzivé síly mezi molekulami) anebo elektrostatickými silami,

či silami vodíkových vazeb. Síla těchto vazeb je řízena relativní permitivitou materiálu povrchu, se kterou je led v kontaktu.

Led je tvořen polárními molekulami, které interagují s pevným povrchem. Molekuly vody jsou tvořeny dvěma atomy vodíku a jedním atomem kyslíku, přičemž atomy vodíku mají kladný náboj a atom kyslíku má negativní náboj. To, že je molekula polární, znamená, že i přes to, že je molekula jako celek neutrální, rozložení náboje uvnitř molekuly je nesymetrické. Tím pádem jsou molekuly vody přitahovány záporně nabitými částicemi. V kovu jsou volné elektrony, které mají záporný náboj a jsou přitahovány molekulami vody, čímž roste síla adheze ledu. Polymery žádné volné elektrony nemají a tím se vliv elektrostatických sil na velikost adheze ledu prakticky eliminuje.

Další výhodou elastomerů je, že snižují kontaktní čas kapky a povrchu díky své elasticitě. V porovnání s pevnými neelastickými materiály mají až dvakrát kratší kontaktní čas, neboť kapka na vhodných elastických površích při nárazu drží svůj tvar a po povrchu se rozšíří jen minimálně (Obr. 8). [1]



Obr. 8 Sekvence snímků v krátkém časovém intervalu, na níž je patrný výrazně kratší kontaktní čas kapky a povrchu v případě elastických povrchů. Upraveno z: [1]

Při smykovém namáhání na rozhraní elastomer-led dochází k mezifázovému pokluzu, čímž je docíleno snadnějšího odstranění ledu z povrchu. Mezifázový pokluz plyne z viskoelastického chování elastomeru a je způsoben tím, že elastomer je narozdíl od ledu schopen elastické

deformace. Kromě toho se nemrznoucí vlastnosti elastomerů při otěru nijak zásadně nezhorší, neboť jejich nemrznoucí chování vyplývá ze samotného elastického materiálu, a ne ze struktury povrchu. [1]

Mezní smykové napětí potřebné k odtržení ledu od povrchu lze vyjádřit rovnicí Kendalla a Chaudhuryho (12), kde A je experimentálně zjištěná konstanta, W_{adh} je adhezní práce mezi ledem a povrchem, G je modul pružnosti ve smyku a t je tloušťka elastomerní vrstvy. [1; 13; 15]

$$\tau_{ice} = A \cdot \sqrt{\frac{W_{adh} \cdot G}{t}} \quad (12)$$

Měkké materiály s nízkým modulem pružnosti ve smyku vykazují velice slabou adhezi ledu k povrchu, nicméně povrchy, napuštěné mazivy či lubrikanty, s modulem pružnosti ve smyku blízcím se nule, vedou ke koheznímu porušení maziva při odstranění ledu. Následkem toho dochází k velice rychlé degradaci povrchu. [1]

Golovin a spol. ve své práci vyjádřil modul pružnosti ve smyku G pro výpočet smykového napětí potřebného k odtržení ledu z povrchu ze vztahu (13), kde R je univerzální plynová konstanta, T je teplota okolí a ρ_{CL} je hustota zesíťování elastomeru.

$$G = R \cdot T \cdot \rho_{CL} \quad (13)$$

V rovnici (13) je tedy z hlediska vlastností materiálu jen jedna proměnná, kterou je hustota zesíťování elastomeru ρ_{CL} . Aditiva na bázi organických olejů mají tu vlastnost, že snižují stupeň zesíťování, čímž snižují modul pružnosti ve smyku, a to má za následek snižování velikosti adheze ledu k povrchu vlivem mezifázového pokluzu na rozhraní ledu a elastomeru. Výhodou těchto aditiv je v porovnání s různými lubrikanty jejich dobrá odolnost proti poškození při odstranění ledu z povrchu. [13]

Irajizad a spol. ve své práci testoval velikost adheze ledu k různým materiálům. Z těchto měření vyšlo najevo, že jedním z materiálů s nejlepšími ledofobními vlastnostmi je polyuretanový kaučuk s názvem

VytaFlex 40, kombinovaný s různými aditivy. Těmito aditivy byly především organické oleje, například rostlinný olej, olej z tresčích jater, či olej ze světlice barvířské v různých koncentracích. [3]

Aditivum na bázi organického oleje způsobí snížení stupně zesíťování, čímž dojde ke snížení modulu pružnosti elastomeru a tím se docílí snížení velikosti adheze k ledu

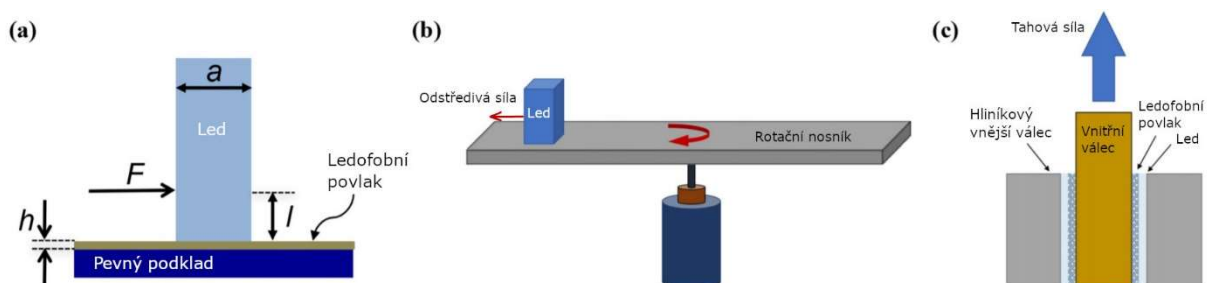
Olej z tresčích jater vykazoval z výše zmíněných aditiv nejhorší vlastnosti. Při koncentraci 20 % oleje z tresčích jater byla velikost adheze k ledu 97 kPa, při koncentraci 15 % se však adheze snížila na pouhých 27 kPa. Lepších výsledků bylo dosaženo při kombinaci polyuretanového kaučuku VytaFlex 40 s 20 % rostlinného oleje. Velikost adheze ledu k tomuto povrchu byla 11 kPa. Nejlepších výsledků však bylo dosaženo při kombinaci polyuretanového kaučuku VytaFlex 40 s 15 % oleje ze světlice barvířské. Touto kombinací byla v některých případech adheze ledu snížena až na pouhé 4 kPa (adheze ledu k samotné oceli se pohybuje okolo 1000 kPa). [3]

Polyuretanové kaučuky se dělí na základě tvrdosti metodou Shore od tvrdosti 10 A do 90 A. Hlavní výhodou polyuretanových kaučuků je v porovnání s jinými typy elastomerů jejich vysoká pevnost a odolnost proti erozi.

3 Metody měření adheze ledu

V současnosti neexistuje norma specifikující způsoby měření síly adheze ledu na povrchu, v praxi však existují pro tyto účely tři základní metody. První metodou je metoda maximální síly. Tato metoda spočívá v umístění zkušebních sloupců s předdefinovanou geometrií (tzv. kyvety) na ochlazovaný testovaný povrch. Poté je kyveta naplněna vodou, která následně zmrzne a přilne k povrchu. Síla potřebná k odtržení ledového sloupce z ledofobního podkladu je měřena siloměrem (Obr. 9a). Maximální naměřená síla je nakonec vydělena plochou styku ledu a povrchu, čímž se získá výsledná hodnota adheze. Vzhledem k tomu, že síla adheze je vztažena na plochu, udává se v kPa. V literatuře se jako ledofobní materiál označuje takový materiál, na němž je velikost adheze k ledu menší než 100 kPa. Dou a spol. ve své práci dále zjistil, že při adhezi ledu $\tau_{ice} \leq 27 \pm 6$ kPa může být led z povrchu odstraněn pouze silným větrem. V experimentální části této práce je pro měření adheze ledu zvolena právě tato metoda, neboť žádané hodnoty jsou dobře měřitelné. [3; 13; 16]

Druhá metoda je označována jako metoda odstředivé síly. Spočívá v umístění vzorku ledu (buď pomocí kyvety, nebo nakapáním přechlazené vody) na rotační nosník s měřeným povrchem. Následně se nosník roztočí, čímž začne na vzorek působit odstředivá síla. Postupně se zrychlují otáčky, dokud nedojde k odtržení vzorku (Obr. 9b). Velikost adheze se určí ze zjištěné odstředivé síly vydělením plochou styku ledu a povrchu. [3]



Obr. 9 Schéma jednotlivých metod měření velikosti adheze ledu. Upraveno z: [3]

Poslední často využívanou metodou je metoda zvaná 0° cone test. Pro měření touto metodou jsou potřeba dva soustředné válce. První válec je plný a druhý v sobě má díru o poloměru, který je o něco větší, než je poloměr prvního válce. Vnější válec je vyroben z hliníku. To proto, aby byla zajištěna vysoká adheze ledu k povrchu, neboť hliník má velice špatné ledofobní vlastnosti. Povrch vnitřního válce je opatřen testovanou ledofobní vrstvou. Mezi válci je tedy předdefinovaná mezera, do které se nalije voda a celá sestava se nechá zmrazit při specifikované teplotě. Jakmile je led vytvořen, sestava se umístí do tahového zkušebního přístroje a tahová síla začne působit na vnitřní válec. Vzhledem k tomu, že adheze hliníku k ledu je velmi vysoká (až kolem 1600 kPa), k odtržení ledu dojde na povrchu vnitřního válce s testovaným ledofobním povlakem (Obr. 9c). Velikost adheze ledu je určena vydělením výsledné tahové síly kontaktní plochou na testovaném válci. [3; 17]

Jak bylo řečeno již výše, tyto zkoušky nejsou normované, a proto se data získaná pro jeden vzorek, mohou velmi lišit podle laboratoří, ve kterých byly prováděny zkoušky. Tomuto problému se ve své práci věnoval například Irajizad a spol., který zkoušky více konkretizoval. Adheze ledu při těchto zkouškách závisí na geometrii vzorku a sestavy a na smykové rychlosti. Při nízkých hodnotách smykové rychlosti se může led po povrchu posouvat po relativně velkých vzdálenostech, aniž by se odtrhl od povrchu. Proto bylo třeba definovat smykovou rychlost, při které je dosaženo mezního smykového napětí a dochází k trhlině na rozhraní ledu a podkladu. Irajizad a spol. navrhl kritickou hodnotu smykové rychlosti 0,1 mm/s. Rozměry vzorku stanovil následujícím způsobem: $a = 15 \text{ mm}$, $h = 300 \text{ } \mu\text{m}$ a $l = 3$ (Obr. 9a). Toto jsou však jen doporučené hodnoty a pro přesné výsledky měření nejsou závazné, nicméně v případě použití jiných rozměrů je nutné hodnoty těchto rozměrů specifikovat. [3]

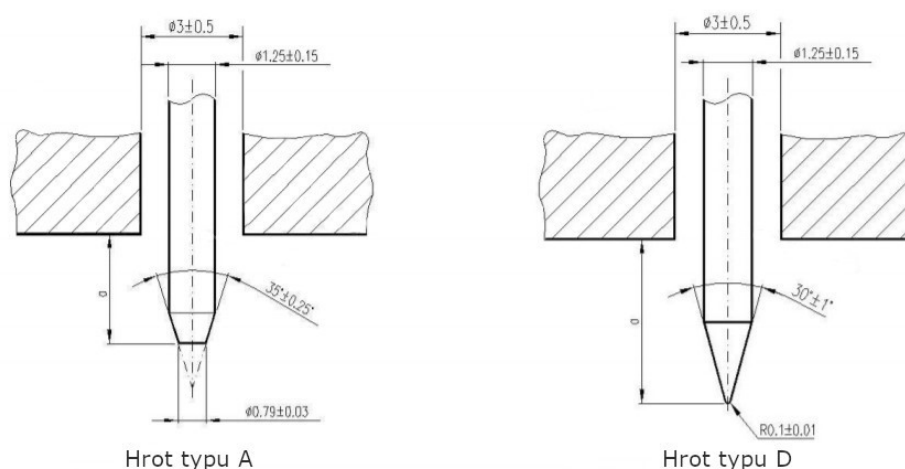
4 Zkouška tvrdosti metodou Shore

V další části experimentální části je měřena tvrdost polyuretanového kaučuku. Pro měření tvrdosti měkkých materiálů, jako jsou například právě elastomery, je nejvhodnější metodou metoda Shore. Tato metoda se dělí na dvě hlavní stupnice A a D, kde stupnice A je pro měkčí materiály a stupnice D je pro tvrdší materiály. Tyto dvě stupnice se navzájem liší velikostí přitlačné síly a geometrií zkušební hrotu (Obr. 10). Pro vyhodnocení tvrdosti polyuretanového kaučuku je v této práci tvrdost měřena na stupnici Shore A. Tvrdoměr pro měření metodou Shore je tvořen zkušebním hrotem, opěrnou patkou, stupnicí pro odečítání hodnot tvrdosti a kalibrovanou pružinou. [14]

Princip měření tvrdosti metodou Shore spočívá v přitlačení opěrné patky na povrch zkušební vzorku, čímž se zasune zkušební hrot, na který z druhé strany působí v opačném směru kalibrovaná pružina předem definovanou silou. Po ustálení se změří hloubka zkušební hrotu. [14]

Výsledná tvrdost se udává na stupnici od 0 do 100, kde 0 znamená žádné zasunutí zkušební hrotu, což značí velice malou tvrdost a 100 pak maximální zasunutí, a tedy největší tvrdost na stupnici A.

Tato metoda měření tvrdosti povrchů je popsána normou (640624) ČSN EN ISO 868 (Plasty a ebonit – Stanovení tvrdosti vtlačováním hrotu tvrdoměru – tvrdost Shore). [14]



Obr. 10 Schéma hrotů pro měření tvrdosti metodou Shore A a D. Upraveno z: [14]

5 Experimentální část

V rámci experimentální části této práce byla měřena velikost adheze ledu k materiálům na bázi polyuretanového kaučuku s obchodním názvem VytaFlex 40 a také tvrdost kvůli zjištění vlivu aditiv na mechanické vlastnosti. Adheze ledu k povrchu byla měřena metodou maximální síly. Tato metoda byla zvolena jako nejvhodnější, neboť výsledky naměřené touto metodou jsou dostatečně přesné a dobře měřitelné. Tvrdost polyuretanového kaučuku byla měřena metodou Shore A, neboť se jedná o relativně měkký materiál, pro který je tato metoda nejvhodnější. Polyuretanový kaučuk VytaFlex 40 je snadno dostupný dvousložkový elastomer s poměrem složek 1:1, jehož fyzikální vlastnosti jsou vyobrazeny v tabulce (Tab. 1). [18]

Tab. 1 Fyzikální vlastnosti polyuretanového kaučuku VytaFlex40. Upraveno z: [18]

VytaFlex 40	
Míchací poměr objemově	1A : 1B
Míchací poměr hmotnostně	1A : 1B
Viskozita směsi	2000 mPas
Specifická hmotnost	1,03 g/cm ³
Doba zpracování	30 Min.
Doba odformování	16 Hod.
Shore A tvrdost	40
Pevnost v tahu	3,6 N/mm ²
Napětí při 100% prodloužení	0,7 N/mm ²
Prodloužení	660%
Pevnost	14,6 N/mm
Smršťivost	<0,1%

* Údaje byly měřeny při pokojové teplotě (23 °C), nebo po 7 dnech (fyzikální vlastnosti).

Celkem byly připraveny a testovány čtyři vzorky (Tab. 2). Jednotlivé vzorky se od sebe lišily přidáním organického oleje ze světlice barvířské a dále se zkoumal vliv vytvrzení na velikost adheze. Příprava vzorku spočívala ve smíchání obou složek polyuretanového kaučuku, které se následně nechaly ztuhnout po dobu 16 hodin při teplotě cca 23 °C. Poté se odlila

silikonová forma (kyveta), která se po ztuhnutí umístila na zkoumaný povrch a naplnila vodou. Po zamrznutí byla silikonová kyveta rozříznuta a na povrchu následně zůstal pouze ledový vzorek s kontaktní plochou o velikosti 1610 mm². Příprava vzorků s obsahem oleje probíhala stejným způsobem, jen s tím rozdílem, že bylo do směsi přidáno 10 % oleje ze světlice barvířské. Vytvrzování probíhalo podle pokynů výrobce na vzduchu v sušičce při teplotě 65 °C po dobu osmi hodin.

Tab. 2 Seznam testovaných vzorků

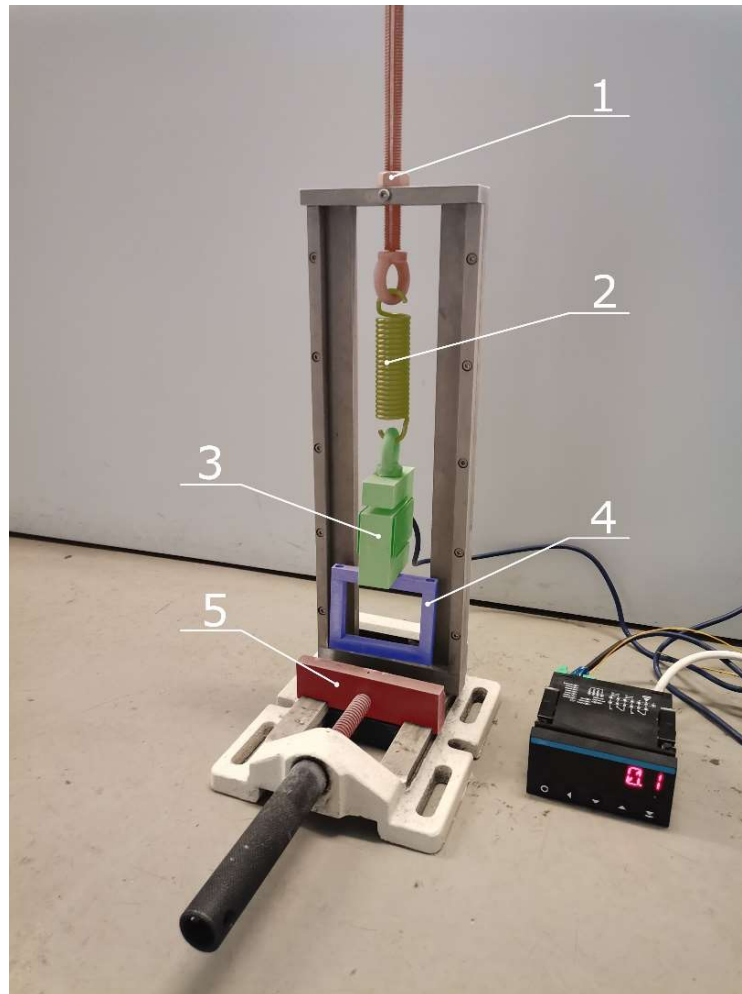
Číslo vzorku	Materiál	Vytvrzení	Olej za světlice barvířské
1.	VytaFlex 40		
2.	VytaFlex 40	ANO	
3.	VytaFlex 40		10 %
4.	VytaFlex 40	ANO	10 %

5.1 Měření adheze ledu

Princip měření spočíval v měření tahové síly, při které dojde k odtržení ledu od povrchu měřeného vzorku. Tato síla byla následně vztažena na kontaktní plochu, čímž se získala velikost adheze ledu vyjádřena v kPa. Velikost kontaktní plochy byla 1610 mm². Měření probíhalo na aparatuře vyobrazené na Obr.11. Vzorky se odtrhávaly rychlostí 5 mm/min při teplotě -18 °C až -20 °C.

Osová síla byla v aparatuře vyvolána kroutícím momentem na závitové tyči pomocí matice označené na Obr.11 jako 1. Pro zajištění hladšího přenosu síly mezi závitovou tyčí a tenzometrem byla mezi tyto součásti zařazena pružina, označena jako 2. Pozice 3 značí tenzometr zapojený ke grafickému výstupu, který je vidět v pravém dolním rohu obrázku. Tenzometr je připojen k rámu 4, do kterého byl vložen zkoumaný vzorek ledu. Obecně je snaha, aby rám působil silou co možná nejbližší ke

zkoumanému povrchu, čímž se sníží ohybový moment na povrchu a k odlomení dochází především vlivem smykového napětí. Součástí 5 je vzorek podepírán ve vodorovném směru pro jeho stabilní zasazení do rámu.



Obr.11 Aparatura pro měření velikosti adheze ledu k povrchu.

Pro porovnání byla nejdříve naměřena adheze ledu k polyuretanovému kaučuku VytaFlex 40 bez přidání aditiv a bez vytvrzení (Tab. 3).

Tab. 3 Adheze ledu k vzorku VytaFlex 40

1. VytaFlex 40							
Měření	1	2	3	4	5	Aritmetický průměr	Směrodatná odchylka
Síla [N]	93,0	73,00	87,00	108,00	92,00	90,60	11,25
τ_{ice} [kPa]	57,8	45,3	54,0	67,1	57,1	56,26	7,01

Dalším vzorkem je vytvrzený polyuretanový kaučuk VytaFlex 40 bez přidání aditiv (Tab. 4).

Tab. 4 Adheze ledu k vzorku VytaFlex 40 po vytvrzení

2. VytaFlex 40 – TVRZENÝ							
Měření	1	2	3	4	5	Aritmetický průměr	Směrodatná odchylka
Síla [N]	70,00	90,00	104,00	87,00	150,00	100,20	27,15
τ_{ice} [kPa]	43,5	55,9	64,6	54,0	93,2	62,24	16,87

Třetím vzorkem byl polyuretanový kaučuk VytaFlex 40 s přidáním desíti procent oleje ze světlice barvířské (Tab. 5).

Tab. 5 Adheze ledu k vzorku VytaFlex 40 s přidáním 10 % oleje ze světlice barvířské

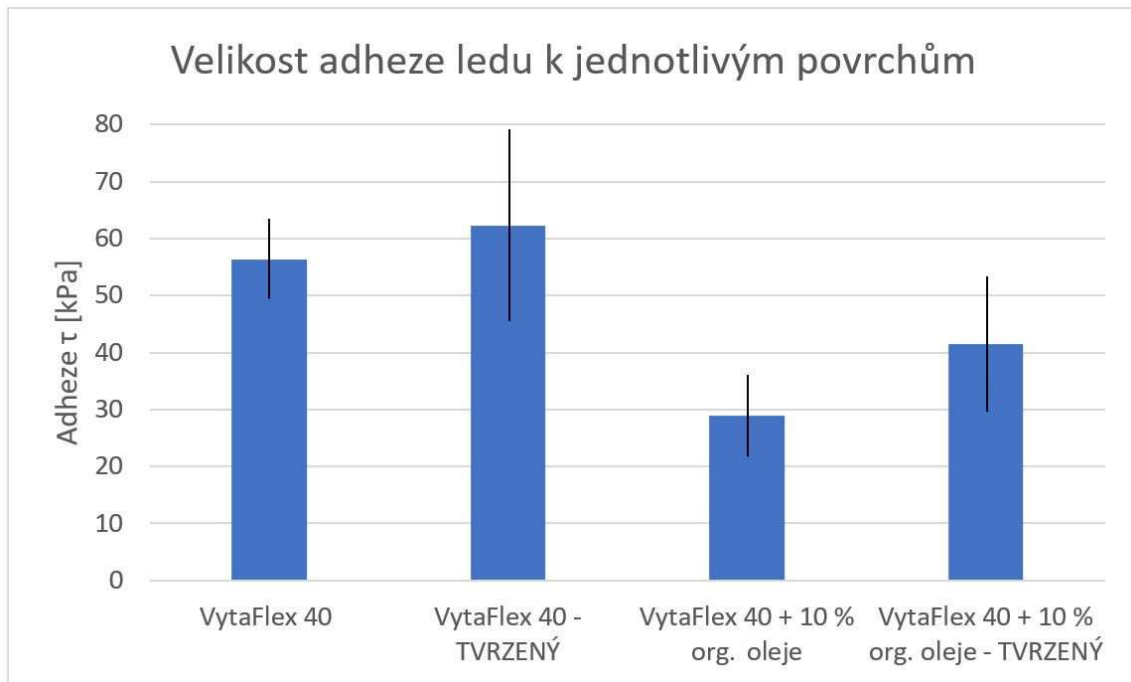
3. VytaFlex 40 + 10 % oleje ze světlice barvířské							
Měření	1	2	3	4	5	Aritmetický průměr	Směrodatná odchylka
Síla [N]	27	40	54	55	57	46,60	11,50
τ_{ice} [kPa]	16,8	24,8	33,5	34,2	35,4	28,94	7,14

Posledním měřeným vzorkem byl vytvrzený polyuretanový kaučuk VytaFlex 40 s přidáním desíti procent oleje ze světlice barvířské (Tab. 6).

Tab. 6 Adheze ledu k vzorku VytaFlex 40 s přidáním 10 % oleje ze světlice barvířské a po vytvrzení

4. VytaFlex 40 + 10 % oleje ze světlice barvířské – TVRZENÝ							
Měření	1	2	3	4	5	Aritmetický průměr	Směrodatná odchylka
Síla [N]	72	32	63	83	84	66,80	19,03
τ_{ice} [kPa]	44,7	19,9	39,1	51,6	52,2	41,50	11,82

Střední hodnoty adheze ledu k jednotlivým povrchům jsou pro přehlednost uvedeny na Obr.12.



Obr.12 Grafické znázornění velikosti adheze ledu k jednotlivým typům povrchů

Pro každý vzorek byl vypočten aritmetický průměr naměřených hodnot a jejich směrodatná odchylka. Z grafu je patrné, že na všech měřených vzorcích je adheze k ledu nižší než 100 kPa, což znamená, že všechny vzorky splňují podmínku ledofobnosti. Nejvyšší adheze ledu byla na vytvrzeném polyuretanovém kaučuku VytaFlex 40 bez přidání aditiv, kde byla naměřena průměrná hodnota adheze ($62,24 \pm 16,87$) kPa, zatímco na nevytvrzeném vzorku bez přidání aditiv byla průměrná adheze k ledu ($56,26 \pm 7,01$) kPa.

Z jednotlivých aritmetických průměrů dále vyplývá, že přidáním 10 % organického oleje ze světlice barvířské došlo k téměř 50% poklesu velikosti adheze ledu k povrchu. Velikost průměrné adheze ledu sice byla po vytvrzení a po přidání aditiv ($41,50 \pm 11,82$) kPa, bez vytvrzení však dosahovala průměrné hodnoty ($28,94 \pm 7,14$) kPa. Při pohledu na naměřené hodnoty je zřejmé, že se velikost adheze ledu na polyuretanovém kaučuku VytaFlex 40 po vytvrzení mírně zvyšuje, což je v souladu s literaturou, neboť

vytvrzením dochází ke snižování mezifázového pokluzu, čímž roste potřebné smykové napětí k odtržení ledu od povrchu.

Na základě aritmetických průměrů a jednotlivých naměřených hodnot byla pro každý vzorek stanovena relativně vysoká směrodatná odchylka, která se od jednotlivých aritmetických průměrů lišila průměrně o 23 %. To je způsobeno tím, že měřené síly byly poměrně malé, a proto se od sebe v některých případech výrazně lišily.

Během měření sice bylo zjištěno, že vytvrzením polyuretanového kaučuku se adheze ledu k povrchu mírně zvyšuje, pro zkoumání bližšího vlivu vytvrzení na velikost adheze by však muselo být provedeno mnohem více měření.

5.2 Měření tvrdosti metodou Shore A

V další fázi experimentální části byla měřena tvrdost polyuretanového kaučuku VytaFlex 40, konkrétně se zkoumal vliv aditiv a vytvrzení na tvrdost jednotlivých vzorků. V prvním případě byla měřena tvrdost vytvrzeného a nevytvrzeného polyuretanového kaučuku bez přidání aditiv (Tab. 7). Pro oba typy vzorků byl z jednotlivých měření vypočten aritmetický průměr. Ten vyšel podle očekávání vyšší na vytvrzeném vzorku, kde byla naměřena průměrná tvrdost ($34,40 \pm 0,49$) podle Shore A. Na nevytvrzeném vzorku byla na stupnici Shore A naměřena průměrná hodnota tvrdosti ($33,6 \pm 0,8$).

Tab. 7 Vliv vytvrzení na tvrdost polyuretanového kaučuku VytaFlex 40 bez přidání aditiv na stupnici Shore A.

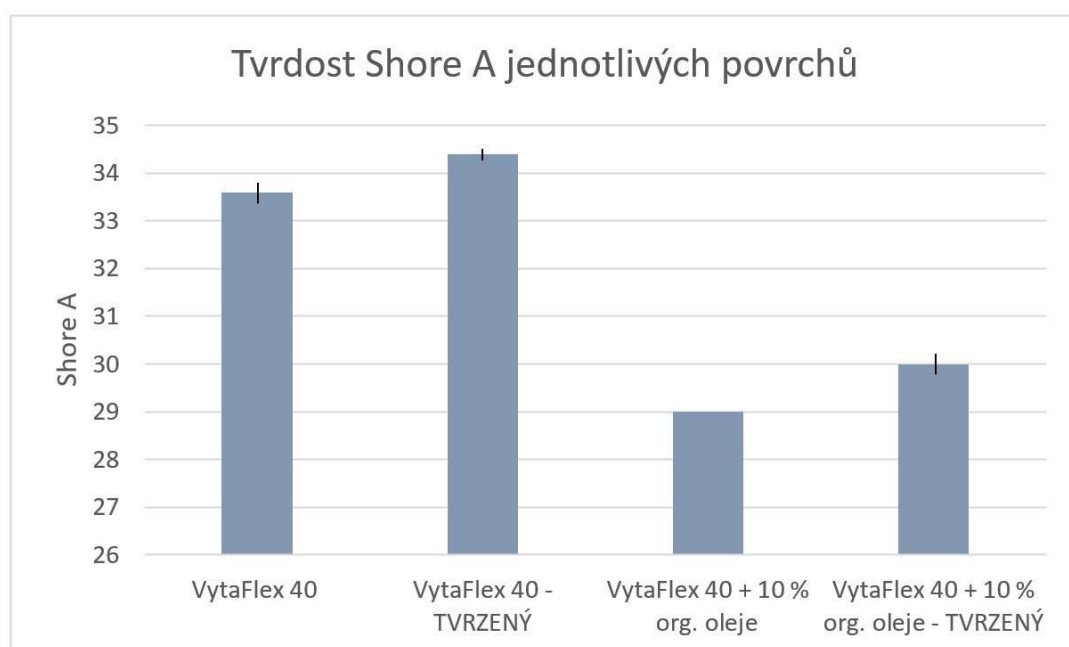
VytaFlex 40 - tvrdost Shore A							
Měření	1	2	3	4	5	Aritmetický průměr	Směrodatná odchylka
1. Nevytvrzeno	33	33	35	34	33	33,6	0,80
2. Vytvrzeno	35	34	34	34	35	34,4	0,49

Ve druhém případě byla měřena tvrdost vytvrzeného a nevytvrzeného polyuretanového kaučuku s přidáním desíti procent oleje ze světlice barvířské (Tab. 8). Na nevytvrzeném vzorku byla naměřena průměrná tvrdost (29 ± 0) podle Shore A. I v tomto případě vyšla průměrná tvrdost o trochu vyšší na vytvrzeném vzorku, jehož průměrná tvrdost byla ($30,00 \pm 0,89$) podle Shore A.

Tab. 8 Vliv vytvrzení na tvrdost polyuretanového kaučuku VytaFlex 40 s přidáním 10 % oleje ze světlice barvířské na stupnici Shore A.

VytaFlex 40 + 10 % oleje ze světlice barvířské – tvrdost Shore A							
Měření	1	2	3	4	5	Aritmetický průměr	Směrodatná odchylka
3. Nevytvrzeno	29	29	29	29	29	29	0
4. Vytvrzeno	30	31	31	29	29	30	0,89

Naměřené hodnoty byly za účelem porovnání následně vyneseny do grafu (Obr. 13).

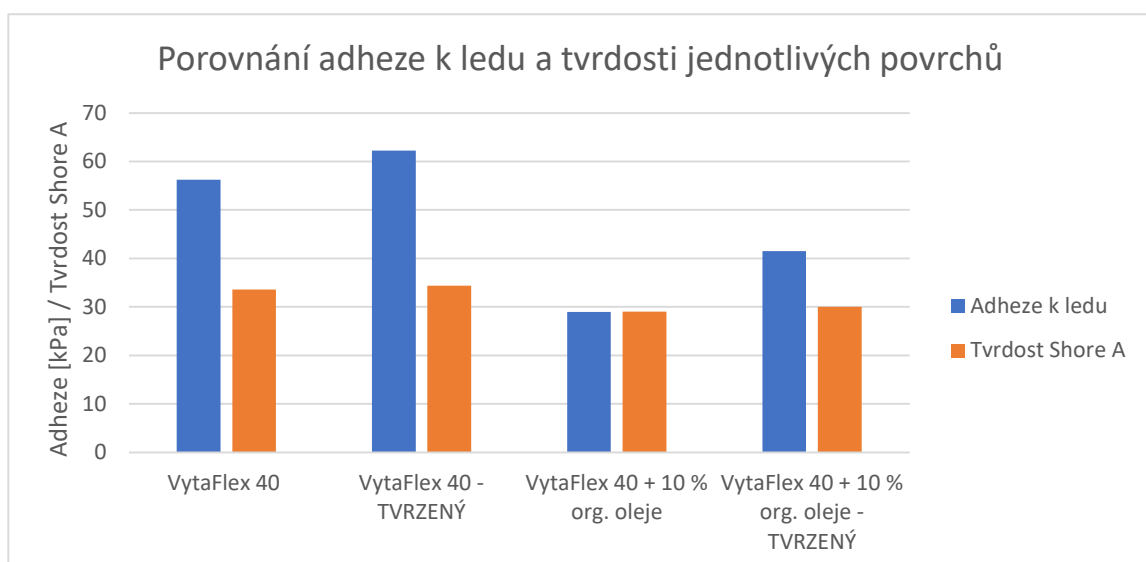


Obr. 13 Tvrdost Shore A jednotlivých vzorků

6 Výsledky a jejich diskuze

Je zřejmé, že přidáním aditiva do polyuretanového kaučuku došlo k výraznému zlepšení jeho ledofobních vlastností, neboť adheze ledu klesla z původních $(56,26 \pm 7,01)$ kPa na $(28,94 \pm 7,14)$ kPa. To bylo způsobeno snížením jeho modulu pružnosti vlivem snížení stupně zesíťování, čímž došlo ke zvýšení mezifázového pokluzu mezi ledem a povrchem. To mělo za následek zredukování velikosti adheze ledu k povrchu a tím zlepšení jeho ledofobních vlastností.

Nejvyšší tvrdosti bylo dosaženo na vytvrzeném vzorku bez přidání aditiva, kde byla naměřena průměrná tvrdost Shore A $(34,40 \pm 0,49)$, zatímco průměrná tvrdost nevytvrzených vzorků bez přidání aditiva byla $(33,6 \pm 0,8)$ podle Shore A. Obecně lze z naměřených dat vyzorovat, že tvrdost se přidáním oleje ze světlice barvířské mírně snížila, neboť původní tvrdost Shore A vytvrzeného vzorku klesla na průměrnou hodnotu $(30,00 \pm 0,89)$ a u nevytvrzeného vzorku na (29 ± 0) . To odpovídá použité literatuře, neboť přidáním organického oleje ze světlice barvířské došlo ke snížení stupně zesíťování, což mělo za následek snížení tvrdosti.



Obr.14 Grafické porovnání velikosti adheze ledu k jednotlivým povrchům a jejich příslušných tvrdostí

Z důvodu snížení tvrdosti polyuretanového kaučuku po přidání aditiv byl dále zkoumán vliv vytvrzení povrchu na jeho ledofobní vlastnosti. Vytvrzením sice došlo k mírnému zvýšení tvrdosti povrchu o 2,38 % na vzorku bez přidání aditiva a o 3,45 % na vzorku s obsahem aditiva, na druhou stranu však došlo ke zvýšení adheze ledu. Průměrná hodnota adheze ledu stoupla na vytvrzeném vzorku bez přidání aditiva na průměrnou hodnotu $(62,24 \pm 16,87)$ kPa a na vytvrzeném vzorku s obsahem aditiva na $(41,50 \pm 11,82)$ kPa. To bylo způsobeno výše zmíněnou skutečností, že se stoupajícím stupněm zesíťování polyuretanového kaučuku narůstá i jeho adheze k ledu. Tato skutečnost je dobře vidět na grafickém porovnání výsledků (Obr. 14).

Je tedy patrné, že organický olej ze světlice barvířské zlepšil ledofobní vlastnosti polyuretanového kaučuku, na druhou stranu však snížil jeho tvrdost. Proto je pro dosažení optimálních vlastností velmi důležité najít správný poměr mezi objemem základního polyuretanového kaučuku a objemem přidaného aditiva, neboť přidáním příliš velkého množství organického oleje, by mohlo dojít ke ztrátě integrity původního materiálu, a naopak přidáním příliš malého množství organického oleje, by se ledofobní vlastnosti polyuretanového kaučuku téměř nezlepšily.

Pro přehlednost byly průměrné hodnoty měření znázorněny v následující tabulce (Tab. 9).

Tab. 9 Výsledné hodnoty velikosti adheze ledu a tvrdosti jednotlivých měřených vzorků

Číslo vzorku	Materiál	Vytvrzení	Olej ze světlice barvířské	Adheze ledu [kPa]	Tvrdost Shore A
1.	VytaFlex 40			56,26	33,6
2.	VytaFlex 40	ANO		62,24	34,4
3.	VytaFlex 40		10 %	28,94	29
4.	VytaFlex 40	ANO	10 %	41,50	30

7 Závěr

Cílem práce bylo vytvoření materiálu, který by svými fyzikálními vlastnostmi snižoval velikost adheze ledu k povrchu a určení jeho mechanických vlastností.

Z výsledků provedených měření materiálu na bázi polyuretanového elastomeru VytaFlex 40 vyplývá, že přidáním 10 % oleje ze světlice barvířské došlo k výraznému zlepšení ledofobních vlastností, kdy se adheze ledu k povrchu snížila téměř na polovinu. Na druhou stranu došlo přidáním aditiva k poklesu tvrdosti původního materiálu. Vliv vytvrzení se na ledofobních vlastnostech projevil negativně, neboť v obou případech vytvrzení došlo ke zvýšení adheze ledu k povrchu nezávisle na přidání aditiva.

V této práci byl připraven a otestován materiál s velice dobrými ledofobními vlastnostmi. Pro jeho využití v praxi by však muselo být provedeno více měření, a hlavně testování jeho schopností přilnout k žádanému povrchu. Kromě toho by se musel otestovat způsob nanášení na daný povrch. Nanesení polyuretanového kaučuku na povrch by mohlo být docíleno například pomocí forem, či ponořením daného povrchu do ještě neztuhlého polyuretanového kaučuku, obsahujícím potřebná činidla nebo retardanty tuhnutí.

Seznam obrázků

Obr. 1 Schéma kapky na vodorovné podložce s vyznačeným úhlem smáčení θ a jednotlivými povrchovými napětími γ . Upraveno z: [4].....	12
Obr. 2 Schéma kapky na vodorovné podložce se započítáním vlivu drsnosti na zdánlivý úhel θ_w . Upraveno z: [5].....	13
Obr. 3 a) Youngův model; b) Wenzelův model; c) Cassie-Baxterův model.....	13
Obr. 4 Kapka na nakloněné rovině s vyznačeným postupujícím θ_A a ustupujícím θ_R úhlem smáčení. Upraveno z: [4].....	14
Obr. 5 Grafické znázornění závislosti velikosti adheze ledu na CAH. [1].....	15
Obr. 6 Závislost volné nukleační energie na poloměru zárodku. Upraveno z: [1].	16
Obr. 7 Na snímcích (b) a (c) – mikro a nanostruktura povrchu lotosového listu. Na snímku (d) – velký kontaktní úhel kapky na superhydrofobním povrchu lotosového listu. [10].....	21
Obr. 8 Sekvence snímků v krátkém časovém intervalu, na niž je patrný výrazně kratší kontaktní čas kapky a povrchu v případě elastických povrchů. Upraveno z: [1].....	24
Obr. 9 Schéma jednotlivých metod měření velikosti adheze ledu. Upraveno z: [3].....	27
Obr.10 Schéma hrotů pro měření tvrdosti metodou Shore A a D. Upraveno z: [14].....	29
Obr.11 Aparatura pro měření velikosti adheze ledu k povrchu.	32
Obr.12 Grafické znázornění velikosti adheze ledu k jednotlivým typům povrchů.....	34
Obr.13 Tvrdost Shore A jednotlivých vzorků	36
Obr.14 Grafické porovnání velikosti adheze ledu k jednotlivým povrchům a jejich příslušných tvrdostí.....	37

Seznam tabulek

Tab. 1 Fyzikální vlastnosti polyuretanového kaučuku VytaFlex40. Upraveno z: [18].....	30
Tab. 2 Seznam testovaných vzorků	31
Tab. 3 Adheze ledu k vzorku VytaFlex 40.....	32
Tab. 4 Adheze ledu k vzorku VytaFlex 40 po vytvrzení.....	33
Tab. 5 Adheze ledu k vzorku VytaFlex 40 s přidáním 10 % oleje ze světlice barvířské	33
Tab. 6 Adheze ledu k vzorku VytaFlex 40 s přidáním 10 % oleje ze světlice barvířské a po vytvrzení.....	33
Tab. 7 Vliv vytvrzení na tvrdost polyuretanového kaučuku VytaFlex 40 bez přidání aditiv na stupnici Shore A.....	35
Tab. 8 Vliv vytvrzení na tvrdost polyuretanového kaučuku VytaFlex 40 s přidáním 10 % oleje ze světlice barvířské na stupnici Shore A.	36
Tab. 9 Výsledné hodnoty velikosti adheze k ledu a tvrdosti jednotlivých měřených vzorků.....	38

Použitá literatura

- [1] JAMIL, Muhammad Imran, Abid ALI, Fazal HAQ, Qinghua ZHANG, Xiaoli ZHAN a Fengqiu CHEN. Icephobic Strategies and Materials with Superwettability: Design Principles and Mechanism. *Langmuir* [online]. 2018, **34**(50), 15425-15444 [cit. 2020-10-11]. ISSN 0743-7463. Dostupné z: doi:10.1021/acs.langmuir.8b03276
- [2] BEWICK, Sharon, Richard PARSONS, Therese FORSYTHE, Shonna ROBINSON a Jean DUPON. *Freezing Point Depression and Boiling Point Elevation* [online]. 9/12/2020, , 410-414 [cit. 2020-10-11]. Dostupné z: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Introductory_Chemistry/Map%3A_Introductory_Chemistry_\(Tro\)/13%3A_Solutions/13.09%3A_Freezing_Point_Depression_and_Boiling_Point_Elevation](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Introductory_Chemistry/Map%3A_Introductory_Chemistry_(Tro)/13%3A_Solutions/13.09%3A_Freezing_Point_Depression_and_Boiling_Point_Elevation)
- [3] IRAJIZAD, Peyman, Sina NAZIFI a Hadi GHASEMI. Icephobic surfaces: Definition and figures of merit. *Advances in Colloid and Interface Science* [online]. 2019, **269**, 203-218 [cit. 2020-12-01]. ISSN 00018686. Dostupné z: doi:10.1016/j.cis.2019.04.005
- [4] HOLUB, Jiří. *Smáčivost povrchu vůči kapalinám a druhá viskozita kapalin*. Brno, 2010. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Ing. Simona Fialová, Ph.D.
- [5] BARTOVSKÁ, Lidmila. *Snížení energie systému záměnou fázových rozhraní Rovnováha na rozhraní tří fází* [online]. Praha [cit. 2020-10-21]. Dostupné z: <http://fch-ped.bartovsky.eu/koloidy/18-texty/02.2-Smaceni.pdf>. Text přednášek. Vysoká škola chemicko-technologická.
- [6] KULINICH, S. A. a M. FARZANEH. How Wetting Hysteresis Influences Ice Adhesion Strength on Superhydrophobic Surfaces. *Langmuir*. 2009, **25**(16), 8854-8856. ISSN 0743-7463. Dostupné z: doi:10.1021/la901439c
- [7] JANJUA, Zaid A., Barbara TURNBULL, Kwang-Leong CHOY, Christos PANDIS, Junpeng LIU, Xianghui HOU a Kwing-So CHOI. Performance and durability tests of smart icephobic coatings to reduce ice adhesion. *Applied Surface Science*. 2017, **407**, 555-564. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2017.02.206

- [8] KULINICH, S.A. a M. FARZANEH. Ice adhesion on super-hydrophobic surfaces. *Applied Surface Science*. 2009, **255**(18), 8153-8157. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2009.05.033
- [9] NOSONOVSKY, Michael a Vahid HEJAZI. Why Superhydrophobic Surfaces Are Not Always Icephobic. *ACS Nano*. 2012, **6**(10), 8488-8491. ISSN 1936-0851. Dostupné z: doi:10.1021/nn302138r
- [10] SHEN, Yizhou, Xinghua WU, Jie TAO, Chunling ZHU, Yuekun LAI a Zhong CHEN. Icephobic materials: Fundamentals, performance evaluation, and applications. *Progress in Materials Science* [online]. 2019, **103**, 509-557 [cit. 2020-12-02]. ISSN 00796425. Dostupné z: doi:10.1016/j.pmatsci.2019.03.004
- [11] FLETCHER, N. H. Size Effect in Heterogeneous Nucleation. *The Journal of Chemical Physics*. 1958, **29**(3), 572-576. ISSN 0021-9606. Dostupné z: doi:10.1063/1.1744540
- [12] LI, Chu, Ran TAO, Shuang LUO, Xiang GAO, Kai ZHANG a Zhigang LI. Enhancing and Impeding Heterogeneous Ice Nucleation through Nanogrooves. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2018, **122**(45), 25992-25998. ISSN 1932-7447. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jpcc.8b07779
- [13] GOLOVIN, Kevin, Sai P. R. KOBAKU, Duck Hyun LEE, Edward T. DILORETO, Joseph M. MABRY a Anish TUTEJA. Designing durable icephobic surfaces. *Science Advances*. 2016, **2**(3), 1-12. ISSN 2375-2548. Dostupné z: doi:10.1126/sciadv.1501496
- [14] MARTINEK, Michal. *Měření tvrdosti polymerů*. Zlín, 2010. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická. Vedoucí práce Ing. David Maňas, Ph.D.
- [15] CHAUDHURY, M. K. a K. H. KIM. Shear-induced adhesive failure of a rigid slab in contact with a thin confined film. *The European Physical Journal E*. 2007, **23**(2), 175-183. ISSN 1292-8941. Dostupné z: doi:10.1140/epje/i2007-10171-x
- [16] DOU, Renmei, Jing CHEN, Yifan ZHANG, Xupeng WANG, Dapeng CUI, Yanlin SONG, Lei JIANG a Jianjun WANG. *Anti-icing Coating with an Aqueous Lubricating Layer*. 2014, **6**(10), 6998-7003. ISSN 1944-8244. Dostupné z: doi:10.1021/am501252u

- [17] HAEHNEL, Robert. Evaluation of Coatings for Icing Control at Hydraulic Structures.: Ice Engineering. US Army Corps of Engineers [online]. Hanover (New Hampshire), January 2002, , 1-4 [cit. 2021-7-9]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/235115025__Evaluation__of__Coatings__for__Icing__Control__at__Hydraulic__Structures__Ice__Engineering__Number__3__January__2002
- [18] Technická data: VytaFlex. *Silikony* [online]. [cit. 2021-6-23]. Dostupné z: https://www.silikonysro.cz/documents/VytaFlex/VytaFlex_Technicka_data.png