

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
FAKULTA STROJNÍ



BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Vliv zásaditého prostředí na mechanické vlastnosti
silikonového kaučuku

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Drátovská** Jméno: **Veronika** Osobní číslo: **465358**
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**
Zadávající katedra/ústav: **Ústav mechaniky, biomechaniky a mechatroniky**
Studijní program: **Teoretický základ strojního inženýrství**
Studijní obor: **bez oboru**

II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:

Vliv zásaditého prostředí na mechanické vlastnosti silikonového kaučuku

Název bakalářské práce anglicky:

Effect of alkaline environment on the mechanical properties of silicone rubber

Pokyny pro vypracování:

Smyslem BP je ohodnotit, jestli silikonová zalévací hmota Sylgard 184 a polymer ABS, používaný pro 3D tisk, jsou nebo nejsou z pohledu mechanických materiálových parametrů ovlivněny dlouhodobým mácháním ve slabě zásaditém roztoku. Student(ka) 1) vypracuje na toto téma literární rešerši, 2) připraví z obou materiálů vzorky (v případě silikonu vzorky o různých koncentracích síťovacího činidla), 3) vzorky vystaví působení roztoku o různém pH, 4) se vzorky provede jednoosé tahové zkoušky a 5) výsledky zhodnotí v závěru své práce. BP by měla mít standardní rozsah obvyklý pro BP, tj. přibližně 35 stran textu včetně všech příloh.

Seznam doporučené literatury:

Hopf, R. et al. Experimental and theoretical analyses of the age-dependent large-strain behavior of Sylgard 184 (10:1) silicone elastomer. J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 60, 425-437 (2016).

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:


Ing. Jakub Kronek, Ph.D., ústav mechaniky, biomechaniky a mechatroniky FS

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


Datum zadání bakalářské práce: **25.04.2019**

Termín odevzdání bakalářské práce: **16.08.2019**

Platnost zadání bakalářské práce: _____


Ing. Jakub Kronek, 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

Studentka bere na vědomí, že je povinna 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

Drátovská!
Podpis studentky

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně pod vedením Ing. Jakuba Kronka, Ph.D. a s použitím citované literatury.

V Praze dne:

.....

Veronika Drátovská

Poděkování

Tímto bych ráda poděkovala Ing. Jakubu Kronkovi, Ph.D. za odborné vedení práce, cenné rady, vstřícný přístup a věnovaný čas. Dále děkuji doc. Ing. Lukáši Hornému, Ph.D. za realizaci tahových zkoušek a Ing. Pavlu Růžičkovi, Ph.D. za zhotovení vzorků z ABS.

Anotační list

Jméno autora: Veronika Drátovská
Název BP: Vliv zásaditého prostředí na mechanické vlastnosti silikonového kaučuku
Anglický název: Effect of alkaline environment on the mechanical properties of silicone rubber
Rok: 2019
Studijní program: Teoretický základ strojního inženýrství
Ústav: Ústav mechaniky, biomechaniky a mechatroniky
Vedoucí práce: Ing. Jakub Kronek, Ph.D.

Abstrakt:

Tato bakalářská práce se zabývá vlivem zásaditého prostředí na mechanické vlastnosti silikonového kaučuku a ABS plastu. Teoretická část popisuje strukturu a vlastnosti polymerů. Experimentální část práce zahrnuje: přípravu vzorků, jejich vystavení různým prostředím, provedení a vyhodnocení jednoosé tahové zkoušky.

Klíčová slova: silikonový kaučuk, Sylgard, ABS, mechanické vlastnosti

Abstract:

This bachelor thesis deals with influence of alkaline environment on the mechanical properties of silicone rubber and ABS plastic. The theoretical part describes the structure and properties of polymers. The experimental part of this thesis includes: specimens preparation, their exposure to different environments, implementation and evaluation of uniaxial tensile test.

Key words: silicone rubber, Sylgard, ABS, mechanical properties

Obsah

Seznam použitých symbolů a zkratek.....	8
1 Úvod.....	9
2 Polymery.....	10
2.1 Složení a struktura řetězců polymeru.....	10
2.1.1 Složení řetězců.....	10
2.1.2 Struktura řetězců.....	11
2.1.3 Tvar řetězců.....	11
2.2 Fázový stav.....	11
2.3 Dělení polymerů.....	12
2.4 Mechanismy deformace polymerů.....	13
2.5 Viskoelastické chování.....	14
3 Silikonové kaučuky.....	15
3.1 Základní vlastnosti.....	15
3.2 Síťování.....	17
3.3 Elastické vlastnosti pryže.....	17
3.4 Tahová křivka.....	17
3.5 Faktory ovlivňující tvar tahové křivky.....	19
3.5.1 Stupeň vulkanizace.....	19
3.5.2 Vliv rychlosti deformace.....	20
3.6 Chemická stabilita silikonových kaučuků.....	21
4 ABS.....	22
4.1 Základní vlastnosti.....	22
4.2 Mechanické vlastnosti – tahová křivka.....	23
4.3 Chemická odolnost ABS.....	25
5 Praktická část.....	26
5.1 Sylgard.....	26
5.1.1 Příprava vzorků.....	26
5.1.2 Tahová zkouška.....	27
5.1.3 Výsledky měření.....	28
5.2 ABS.....	31
5.2.1 Model vzorku.....	31
5.2.2 Příprava vzorků.....	32
5.2.3 Tahová zkouška.....	32
5.2.4 Výsledky měření.....	33

5.3	Srovnání ABS a Sylgardu	34
6	Závěr	35
	Seznam použité literatury	36
	Seznam obrázků.....	38
	Seznam tabulek	38

Seznam použitých symbolů a zkratek

Symbol	Jednotky	Název veličiny
T_g	[°C]	Teplota skelného přechodu
T_f	[°C]	Teplota viskózního toku
T_m	[°C]	Teplota tání krystalů
w_k	[–]	Hmotnostní stupeň krystalizace
$E_{ }$	[MPa]	Modul pružnosti v tahu (ve směru rovnoběžném s řetězcí polymeru)
E_{\perp}	[MPa]	Modul pružnosti v tahu (ve směru kolmém na řetězce polymeru)
τ	[MPa]	Tečné napětí
G	[MPa]	Modul pružnosti ve smyku
η	[Pa · s]	Dynamická viskozita
γ	[–]	Poměrná smyková deformace
$\dot{\gamma}$	[s ⁻¹]	Rychlost smykové deformace
σ	[MPa]	Normálové napětí
F	[N]	Zátěžná síla
A_0	[mm ²]	Počáteční (nezdeformovaný) průřez vzorku
A	[mm ²]	Okamžitý (zdeformovaný) průřez vzorku
ΔL	[mm]	Změna délky vzorku
L	[mm]	Délka zdeformovaného tělesa
L_0	[mm]	Počáteční délka
ε	[–]	Poměrné prodloužení
ε_x	[–]	Poměrné prodloužení ve směru osy x
$M_{300} (M_{500}, M_{600})$	[MPa]	Modul protažení
σ_y	[MPa]	Mez kluzu
S	[mm ²]	Plocha průřezu zkušebního tělesa

Zkratka	Celý název
ABS	Akrylonitrilbutadienstyren
PDMS	Polydimethylsiloxan
OMMT	Montmorillonit
FDM	Fused deposition modeling

1 Úvod

Tato bakalářská práce se zabývá vlivem zásaditého roztoku na mechanické vlastnosti silikonového kaučuku (Sylgardu) a termoplastu ABS.

Sylgard je v laboratoři biomechaniky používán k výrobě vzorků ve tvaru cév. Pro zhotovení tenkostěnných silikonových trubiček se používá forma složená ze dvou souosých válců, které jsou vytištěny na 3D tiskárně z podpůrného materiálu. Mezi válce se odlije silikonový kaučuk, po jehož vytvrzení se forma rozpustí v zásaditém roztoku, jelikož by jinak nebylo možné vzorky z formy bez poškození vyjmout.

Vzorky ve tvaru trubiček se využívají pro inflačně-extenzní zkoušky. Data získaná z těchto testů jsou porovnávána s výsledky jednoosých tahových zkoušek, které se provádí se vzorky tvaru kvádrů ze stejného materiálu. Tyto vzorky nejsou během přípravy vystaveny vlivu zásaditého prostředí. Aby byly výsledky obou zkoušek porovnatelné, je třeba vyloučit vliv zásaditého prostředí na mechanické vlastnosti.

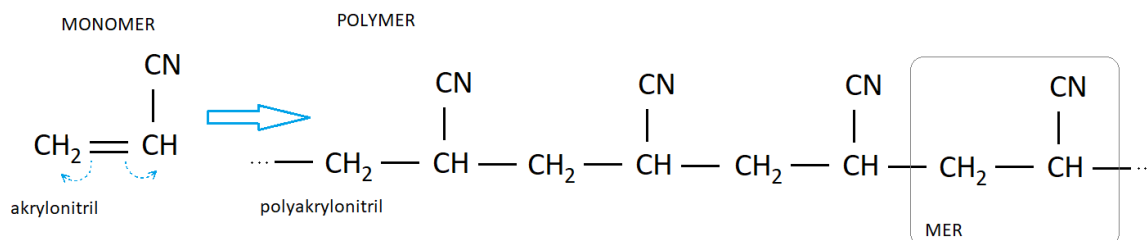
Podpůrným materiálem, který tvoří formu pro odlití silikonu, je polymer rozpustný v zásaditém roztoku používaný k tvorbě podpor při tištění z ABS plastu metodou FDM. Po vytištění se podpory odstraňují máčením vytištěného objektu v zásadité lázni.

Cílem praktické části této práce je experimentálně ověřit odolnost silikonového kaučuku a ABS plastu vůči zásaditému prostředí rozpouštědla. Sledovány budou mechanické vlastnosti obou materiálů, jejichž případná změna bude vyhodnocena na základě jednoosé tahové zkoušky. Tahová zkouška bude provedena se vzorky, které byly vystaveny působení zásaditého roztoku, destilované vody, a s referenčními vzorky, které nebyly vystaveny žádnému roztoku.

Teoretická část práce popisuje základní strukturu polymerů a vlastnosti z ní vyplývající. Dále se zaměřuje na silikonové kaučuky a ABS plasty, na jejich mechanické vlastnosti a na faktory, které tyto vlastnosti ovlivňují.

2 Polymery

Polymer je makromolekulární látka tvořená dlouhým řetězcem atomů (nejčastěji C, H, O, S, Si, N). Řetězec vzniká pospojováním menších molekul chemickými vazbami – polymerací. Stejná, opakující se část řetězce se nazývá *mer*. Na obrázku 1 je jako příklad schematicky znázorněn monomer akrylonitril a z něho utvořená makromolekula polyakrylonitrilu s vyznačeným merem, který bývá také označován jako *konstituční jednotka* polymeru. [1] [2]



Obr. 1: Polymerace [2]

2.1 Složení a struktura řetězců polymeru

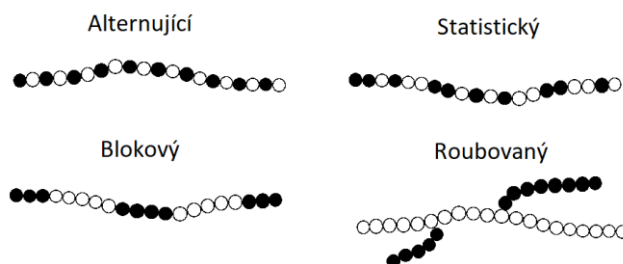
Výsledné vlastnosti polymeru jsou dány nejen chemickým složením řetězců, ale také řazením jednotlivých merů v řetězcích, strukturou řetězců a dalším uspořádáním celých makromolekul.

2.1.1 Složení řetězců

Řetězec polymeru může být celý složen ze stejných konstitučních jednotek nebo může obsahovat konstituční jednotky různého chemického složení. Polymer tvořený jedinou opakující se konstituční jednotkou se nazývá *homopolymer*, polymer obsahující dvě různé konstituční jednotky je nazýván *kopolymerem*.

Jednotlivé konstituční jednotky v kopolymeru mohou být uspořádané různým způsobem, což ovlivňuje vlastnosti polymeru. Podle tohoto uspořádání dělíme kopolymery na:

- **alternující:** konstituční jednotky se střídají pravidelně,
- **statistické:** konstituční jednotky se střídají nahodile,
- **blokové:** konstituční jednotky se střídají v blocích,
- **roubované:** hlavní řetězec je tvořen jednou konstituční jednotkou, druhá je připojena v postranních řetězcích. [2]



Obr. 2: Kopolymery [2]

2.1.2 Struktura řetězců

Řetězce polymerů se mohou lišit nejen složením, ale i strukturou. Obrázek 3 zachycuje různé struktury polymerů. Nejjednodušší uspořádání má lineární polymer, který je tvořen pouze hlavním řetězcem. U rozvětveného polymeru jsou na hlavní řetězec připojeny vedlejší větve. Pospojováním jednotlivých řetězců vznikají polymery zesíťované. [2]



Obr. 3: Struktury polymerů [2]

2.1.3 Tvar řetězců

Vzájemné natočení jednotlivých molekul polymeru vůči sobě není pevně dané, řetězce polymeru jsou schopné měnit svůj tvar díky rotaci kolem jednoduchých vazeb. Makromolekuly jsou tedy ohebné a v čase zaujímají různé detailní tvary – *konformace*. [1]

2.2 Fázový stav

Polymery se vyskytují pouze v pevné a kapalně fázi, neexistují v plynné fázi. Mají totiž díky velké molekulové hmotnosti vysoký bod varu, který je u všech polymerů vyšší než teplota, při které dochází k jejich rozkladu.

Chování polymerů se změnou teploty závisí na míře uspořádanosti řetězců. Podle pravidelnosti geometrického uspořádání v tuhé fázi dělíme polymery na *amorfní* a *krystalické*.

Pro amorfní polymery je však ještě charakteristický přechodový stav mezi pevnou látkou a kapalinou, ve kterém se materiál snadno elasticky deformuje, tento jev se označuje jako kaučukovité chování. [2]

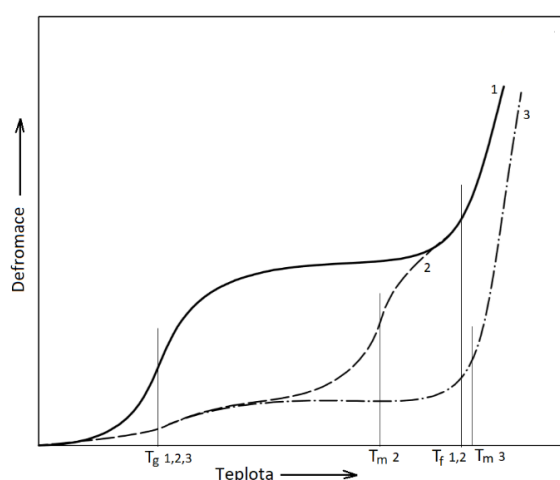
Amorfní polymery jsou tvořeny neuspořádanými klubky polymerních řetězců. Pro amorfní polymery je charakteristická teplota skelného přechodu T_g . Nad touto teplotou probíhají konformační změny snadno, do klubek sbalené řetězce se působením vnější síly snadno elasticky deformují, materiál se chová kaučukovitě. S klesající teplotou se četnost konformačních přeměn snižuje, až se při teplotě T_g řetězce polymeru stabilizují v určité poloze. Pod teplotou skelného přechodu jsou amorfní polymery sklovité, tj. tvrdé a křehké. [1]

U některých amorfních polymerů se projevuje ještě teplota toku T_f , nad kterou dochází k viskóznímu toku a nevratné deformaci, polymer se dostává do kapalného stavu. [2]

Krystalické polymery jsou schopny při tuhnutí z taveniny tvořit uspořádané útvary – krystaly. Nikdy však nekystalizují v celém objemu a obsahují určitý podíl amorfni složky, ve skutečnosti jsou tedy semikrystalické. Podíl krystalů v polymeru vyjadřuje stupeň krystalizace w_k . Pro semikrystalické polymery je důležitým parametrem teplota tání krystalů T_m . [1]

Termomechanická křivka

Termomechanické křivky schematicky znázorněné na obr. 4 zobrazují závislost deformace, která vzniká působením konstantní síly, na teplotě. U amorfniho polymeru 1 dochází v oblasti teploty T_g k výraznému nárůstu deformace vlivem přechodu do kaučukovitěho stavu. Pro dva různé krystalické polymery 2 a 3 dochází k významnějším změnám až okolo teploty T_m či T_f . [2]

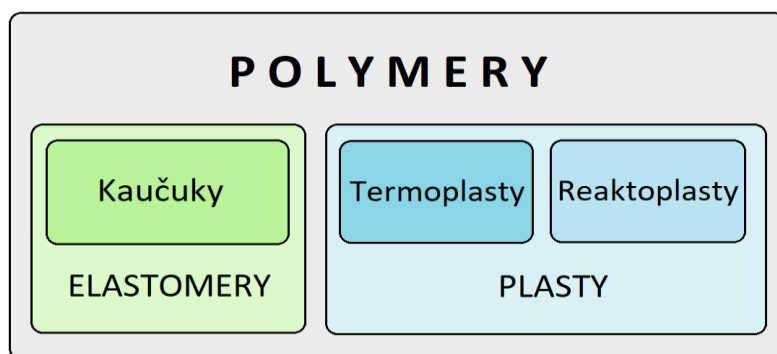


Obr. 4: Termomechanické křivky [2]

2.3 Dělení polymerů

Na obrázku 5 je znázorněno rozdělení polymerů podle jejich chování za běžné a zvýšené teploty. *Elastomery* jsou za běžných podmínek velmi pružné, lze je poměrně malou silou výrazně deformovat, přičemž deformace je elastická (vratná) a po odlehčení se materiál vrátí do původního stavu. Vlastnosti elastomerů jsou dány jejich amorfni strukturou a teplotou T_g , která se u elastomerů pohybuje okolo -40 °C až -80 °C , za běžné okolní teploty jsou proto elastomery v kaučukovitěm stavu.

Plasty jsou při běžné teplotě většinou tvrdé a křehké. Za zvýšené teploty se chovají plasticky a dají se tvarovat. Plasty, u kterých je přechod z plastického do tuhého stavu vratný, podmíněný pouze změnou teploty, označujeme termínem *termoplasty*. U *reaktoplastů* je změna z plastického do tuhého stavu výsledkem chemické reakce a je nevratná. [2]



Obr. 5: Rozdělení polymerů [2]

2.4 Mechanismy deformace polymerů

Při elastické deformaci polymerů se uplatňují tři základní mechanismy popsané v tabulce 1. Které mechanismy se během deformace uplatňují závisí na struktuře materiálu a jeho fázovém stavu. [1]

Pro ilustraci vlivu struktury a fáze polymeru na jeho mechanické vlastnosti je pod tabulkou popsáno deformační chování několika strukturně rozdílných materiálů.

Tabulka 1: Mechanismy elastické deformace [1]

Mechanismus elastické deformace	Za jakých okolností se uplatňuje
	1 - Polosbalené konformace se mění na konformace protaženější už malou vnější silou.
	2 – Konformace jsou stabilní. Vnější síla působí proti mezimolekulárním silám, zvětšuje vzdálenost molekul, musí být větší než v případě 1.
	3 – Konformace jsou stabilní. Vnější síla působí ve směru polymerních řetězců, proti primárním vazebným silám, způsobuje deformace vazeb a valenčních úhlů, musí být větší než v případě 2.

V polymerním monokrystalu jsou řetězce orientovány převážně stejným směrem, je tedy anizotropní a jeho deformační chování závisí na orientaci vnější síly vůči uspořádání řetězců. Konformace v krystalu jsou stabilní a nedochází k vnitřním rotacím řetězců. První mechanismus elastických deformací se tedy u krystalického polymeru neprojevuje.

Působí-li vnější síla kolmo k řetězcům, překonává mezimolekulární síly (sekundární vazby) a oddaluje od sebe jednotlivé řetězce (mechanismus č. 2). Při realizaci mechanismu č. 3 síla působící ve směru řetězce deformuje primární vazby a valenční úhly mezi atomy řetězce.

Síla potřebná k elastické deformaci podle mechanismu č. 3 je větší než síla v případě deformace podle mechanismu č. 2, tomu odpovídají rozdílné moduly pružnosti pro směr kolmý a rovnoběžný. Modul ve směru rovnoběžném s řetězcí $E_{\parallel} \approx 10^5$ MPa je o dva řády větší než modul ve směru kolmém k řetězcům $E_{\perp} \approx 10^3$ MPa.

Polykrystalický materiál je tvořen velkým množstvím různě orientovaných krystalů, z makroskopického hlediska je proto izotropní. Jeho deformační chování nezávisí na směru zatěžování. Experimentálně zjištěný modul pružnosti odpovídá spíše hodnotě E_{\perp} než E_{\parallel} , dá se tedy předpokládat, že modul pružnosti izotropního polykrystalického polymeru je dán především sekundárními vazbami mezi řetězcí (mechanismus č. 2).

Amorfní polymery, obsahují neuspořádaná klubka řetězců, pokud se polymer nachází pod teplotou T_g , jsou konformace stejně jako u krystalických polymerů stabilní a nepohyblivé. Z hlediska modulu pružnosti vykazují amorfní polymerní skla velice podobné vlastnosti jako izotropní polykrystalické materiály.

Mechanismus č. 1 se uplatní při ohřátí amorfního polymeru nad teplotu skelného přechodu, nad kterou se uvolní vnitřní rotace, což umožní narovnávání klubkovitých konformací působením již poměrně malé vnější síly.

U lineárních polymerů dochází nad teplotou T_g k pohybu celých molekul, nevratnému toku. U pryží lze zachovat vratnou deformaci polymeru zesíťováním, které nevratnému toku zabrání.

Výše uvedené příklady popisují jednofázové soustavy. Velké množství polymerů však obsahuje více fází zároveň. Příkladem jsou semikrystalické polymery tvořené krystalickou a amorfní fází, blokové polymery složené ze sklovité a kaučukovité fáze či polymery obsahující plniva.

V jednotlivých fázích se uplatňují uvedené mechanismy, celkové deformační chování je ale složitější. [1] [2]

2.5 Viskoelastické chování

Reálný průběh deformace polymerů v čase je složitější než čistě elastické chování popsané v předchozí kapitole. Pro polymery je typické viskoelastické chování kombinující dva mezní případy deformace, kterými jsou ideální elasticita podle Hookova zákona a viskózní tok popsaný Newtonovým zákonem. [1]

Hookův zákon pro tečné napětí τ_H při smykové deformaci:

$$\tau_H = G\gamma. \quad (1)$$

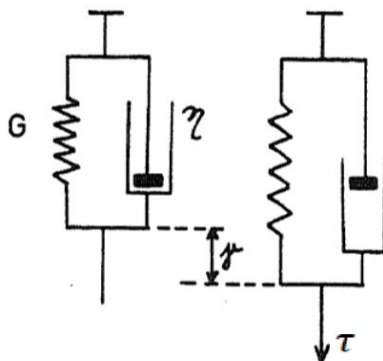
Newtonův zákon pro tečné napětí τ_N při ustáleném toku viskózní kapaliny:

$$\tau_N = \eta\dot{\gamma}, \quad (2)$$

kde G je modul pružnosti ve smyku, η dynamická viskozita kapaliny, γ smyková deformace a $\dot{\gamma}$ rychlost smykové deformace. [1]

K modelování viskoelastického chování se dají použít reologické modely, které vznikají spojováním pružin a tlumičů. Pružiny simulují hookovskou elasticitu a tlumiče reprezentují newtonský tok.

Jedním z nejjednodušších modelů je Kelvinův model, který je tvořen paralelně spojenou pružinou a tlumičem (obr. 6). Elastická deformace pružiny je brzděna tlumičem. Deformace γ obou prvků je stejně velká. Celkové napětí je součtem napětí na pružině a na tlumiči (rovnice 3), dosazením Hookova a Newtonova zákona do rovnice 3 dostaneme vztah popisující chování Kelvinova modelu (rovnice 4). [1]



Obr. 6: Kelvinův model [1]

$$\tau_H + \tau_N = \tau \quad (3)$$

$$G\gamma + \eta \frac{d\gamma}{dt} = \tau \quad (4)$$

K reálnému chování polymerů se lze přiblížit použitím složitějších modelů, jako je třeba Tuckettův model, který se skládá ze sériově spojené pružiny s Kelvinovým modelem a tlumičem, tento model může představovat deformaci lineárního amorfního polymeru. [1]

3 Silikonové kaučuky

3.1 Základní vlastnosti

Po obecnějším úvodu o struktuře a vlastnostech polymerů se budeme v této kapitole zabývat silikonovými kaučuky, mezi které patří i polydimethylsiloxan s obchodním názvem Sylgard, jehož mechanické vlastnosti jsou zkoumány v experimentální části této práce.

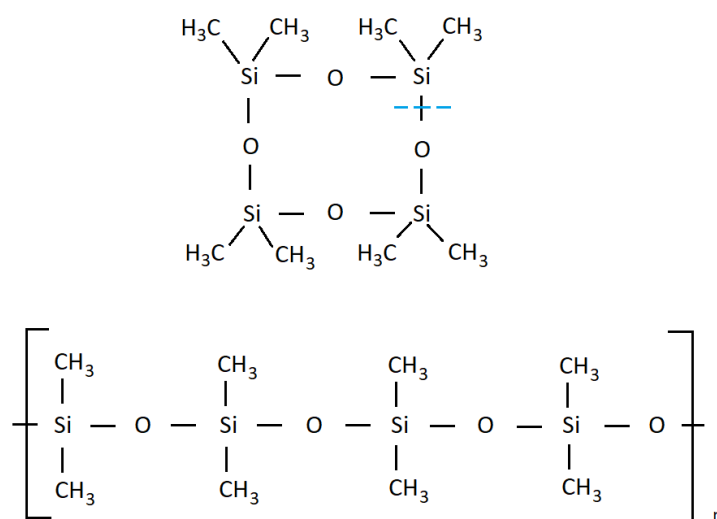
Silikonové kaučuky, taktéž nazývané silikony, jsou elastomery, které v hlavním řetězci obsahují atomy křemíku.

Silikony se vyznačují celou řadou pozoruhodných vlastností: jsou odolné vůči nízkým i vysokým teplotám (od $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $250\text{ }^{\circ}\text{C}$), mají dobré elektroizolační vlastnosti, obecně dobře odolávají vlivu povětrnosti a chemikálií a jsou biokompatibilní.

Tyto vlastnosti je předurčují k použití v širokém spektru aplikací, například v elektrotechnice, stavebnictví, strojírenství, v potravinářském a chemickém průmyslu, ve zdravotnictví a v mnoha dalších odvětvích. [3]

Skupinu silikonů tvoří především polysiloxany, jejichž hlavní řetězec se skládá z pravidelně se střídajících atomů kyslíku a křemíku, na křemík jsou vázány dva uhlovodíkové zbytky. [3]

Na obrázku 7 je naznačen způsob vzniku makromolekuly polysiloxanu (konkrétně polydimethylsiloxanu) a její struktura.



Obr. 7: Vznik polydimethylsiloxanu [2]

Rozštěpením cyklické molekuly oktamethylcyklotetrasiloxanu v místě jednoduché vazby mezi křemíkem a kyslíkem (modře naznačeno na obr. 7) vznikne křemíkovo-kyslíkový řetězec, který obsahuje na atomech křemíku přivázané methylové zbytky. Při polymeraci dojde k pospojování velkého množství těchto úseků a vznikne lineární makromolekula polydimethylsiloxanu (PDMS).

Ostatní polysiloxany se od PDMS liší jinými uhlovodíkovými zbytky připojenými na atomy křemíku. Kupříkladu polymethylvinylsiloxan obsahuje methylové a vinylové zbytky. [2]

Takto vzniklé řetězce polysiloxanu jsou lineární a jednotlivé makromolekuly jsou navzájem vázány poměrně malými mezimolekulovými silami, následkem čehož se materiál chová jako pomalu tekoucí viskózní hmota.

Aby polysiloxan získal soudržnost a mechanické vlastnosti typické pro elastomery, je třeba utvořit síťovanou strukturu. [3]

3.2 Síťování

Pro zpracování kaučuků je typický proces síťování neboli vulkanizace, při které se z kaučuku stává pryž.

Při síťování se lineární nebo rozvětvené řetězce spojují pomocí příčných chemických vazeb do prostorových sítí. Vulkanizace probíhá většinou za zvýšené teploty a přítomnosti síťovacího činidla.

Vulkanizací se poměrně výrazně mění vlastnosti kaučuku. Zesíťované polymery ztrácí rozpustnost, tavitelnost a termoplasticitu, mění se i jejich mechanické vlastnosti. Pryže vynikají svojí schopností se bez porušení a ve velkém rozsahu elasticky deformovat.

Stupeň vulkanizace lze ovlivnit koncentrací síťovacího činidla, trváním či teplotou procesu, kombinace těchto faktorů ovlivňuje výsledné vlastnosti pryže. S rostoucím stupněm vulkanizace roste její pevnost a tvrdost, tažnost naopak klesá. [2]

3.3 Elastické vlastnosti pryže

Deformační chování silikonových pryží se blíží chování zesíťovaných amorfních polymerů nad teplotou T_g (popsáno v kapitole 2.4).

Pryže se snadno elasticky deformují řádově i o stovky procent. Vztah mezi napětím a deformací je nelineární, pro elastické chování pryží tedy neplatí Hookův zákon, případně pouze v oblasti poměrně malých deformací (viz obr. 8). [1]

Jedním z nejjednodušších způsobů zkoumání mechanických vlastností pryže je tahová zkouška, při které bývá zkušební těleso natahováno konstantní rychlostí do přetržení. Tahová síla F vyvolává ve zkušebním tělese napětí σ , které se obvykle vyjadřuje jako poměr síly F a nezdeformovaného průřezu vzorku A_0 , tj. $\sigma = F/A_0$. Takto vyjádřené napětí nazýváme *smluvní*. *Skutečné napětí* je poměr síly F a okamžitého (deformovaného) průřezu $\sigma = F/A$.

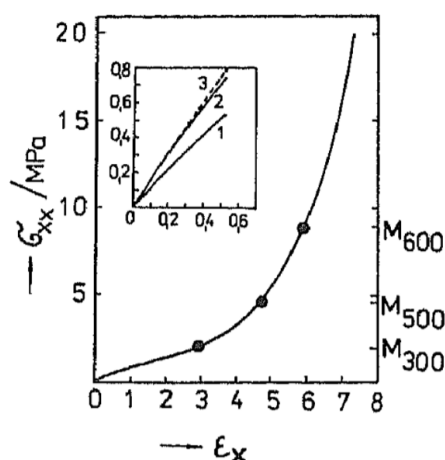
Vlivem působícího napětí se těleso deformuje, tahové napětí vyvolá protažení tělesa o hodnotu $\Delta L = L - L_0$, kde L je délka zdeformovaného tělesa a L_0 původní délka tělesa před deformací. K vyjádření deformace se používá veličina *poměrné prodloužení* ε , které je definované vztahem $\varepsilon = \Delta L/L_0$.

Výstupem tahové zkoušky je tahový diagram, který zobrazuje závislost napětí na poměrném prodloužení $\sigma = f(\varepsilon)$.

3.4 Tahová křivka

Na obrázku 8 je tahová křivka typická pro pryže. Tvar tahové křivky koresponduje s mechanismem deformace, který se uplatňuje u amorfních polymerů (viz kap. 2.4). Počáteční výrazný nárůst deformace při pozvolném nárůstu napětí odpovídá narovnávání do klubek smotaných řetězců kaučuku. Po rozvinutí klubek se začínají deformovat primární vazby mezi atomy v řetězci, k čemuž je zapotřebí větší síly. S další deformací tedy roste napětí strměji. [1]

Zvětšený detail zobrazuje část křivky do hodnoty poměrného prodloužení $\varepsilon_x = 0,5$. Křivka 1 zobrazuje průběh smluvního napětí, křivka 2 průběh skutečného napětí a přímka 3 představuje Hookův zákon. V oblasti deformace do 50 % je průběh skutečného napětí téměř lineární a bylo by ho tedy možné popsat pomocí Hookova zákona.



Obr. 8: Tahová křivka [1]

Modul pružnosti v tahu

Jelikož není závislost napětí na prodloužení lineární funkce, nelze modul pružnosti snadno určit jako směrnici přímky. Modul pružnosti v tahu je možné definovat jako směrnici závislosti napětí na poměrném prodloužení při nulové deformaci: [1]

$$E = \left(\frac{d\sigma}{d\varepsilon} \right)_{\varepsilon=0} \quad (5)$$

Z průběhu křivky na obrázku 8 je však patrné, že směrnice tečny v počátku není pro popis závislosti příliš vhodná.

Další možností je určit modul pružnosti v tahu jako směrnici tečny v jiném bodě než $\varepsilon = 0$, případně podle jednoho z následujících vztahů:

$$E = \frac{\sigma_{0,25} - \sigma_{0,05}}{\varepsilon_{0,25} - \varepsilon_{0,05}}, \quad (6)$$

kde $\varepsilon_{0,25}$, $\varepsilon_{0,05}$ jsou poměrná prodloužení $\varepsilon = 0,25$ a $\varepsilon = 0,05$ a $\sigma_{0,25}$, $\sigma_{0,05}$ jsou jim odpovídající hodnoty napětí.

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (7)$$

Vztah (7) určuje směrnici spojnice počátku s bodem křivky, ve kterém byly odečteny hodnoty σ a ε .

V grafu na obrázku 8 jsou vyznačené tzv. moduly protažení, což jsou hodnoty napětí pro dané hodnoty poměrné prodloužení. Modul 300 (M_{300}) je hodnota smluvního napětí při dosažení poměrné deformace 300 % (obdobně M_{500} a M_{600}). [1]

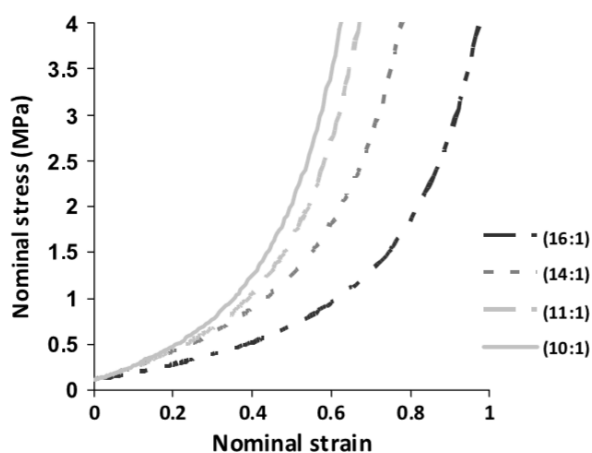
3.5 Faktory ovlivňující tvar tahové křivky

Tato kapitola popisuje vliv různých faktorů na změnu mechanických vlastností pryže, které se projeví změnou tvaru tahové křivky.

3.5.1 Stupeň vulkanizace

Vliv koncentrace síťovacího činidla

Jak již bylo uvedeno v kapitole 3.2, stupeň vulkanizace kaučuku ovlivňuje jeho mechanické vlastnosti. Základním faktorem ovlivňujícím stupeň zesíťení je koncentrace síťovacího činidla.



Obr. 9: Vliv koncentrace síťovacího činidla [4]

Obrázek 9 zachycuje vliv koncentrace síťovacího činidla na průběh tahové křivky. Naznačené závislosti vycházejí z výsledků experimentálního měření, které spočívalo v provedení jednoosé tahové zkoušky se vzorky Sylgardu o různé koncentraci síťovacího činidla.

Vzorek obsahující nejmenší podíl síťovacího činidla (16:1) vykazuje nejvyšší tažnost a nejnižší tuhost. S rostoucím obsahem síťovacího činidla klesá tažnost, tuhost s přidáváním činidla roste.

Síťováním přibývají příčné vazby mezi řetězci, roste tak odpor materiálu proti deformaci, což se projevuje nárůstem tuhosti a poklesem tažnosti kaučuku. [4]

Vliv doby vulkanizace

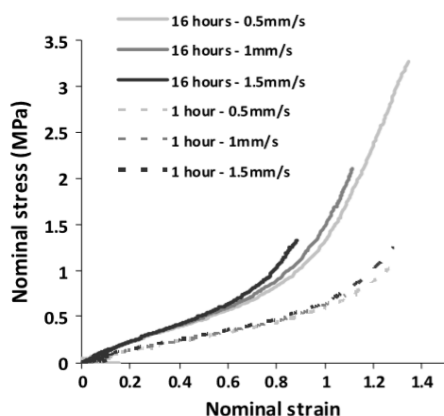
Stupeň zesíťení kaučuku lze ovlivnit také dobou vulkanizace. Čím déle bude vulkanizace probíhat, tím vyššího stupně zesíťení kaučuk dosáhne. Doba vulkanizace ovlivňuje tvar tahové křivky podobně jako koncentrace síťovacího činidla, s rostoucí dobou vulkanizace roste počet příčných vazeb a tím i tuhost materiálu, tažnost klesá. [4]

Vliv ozařování

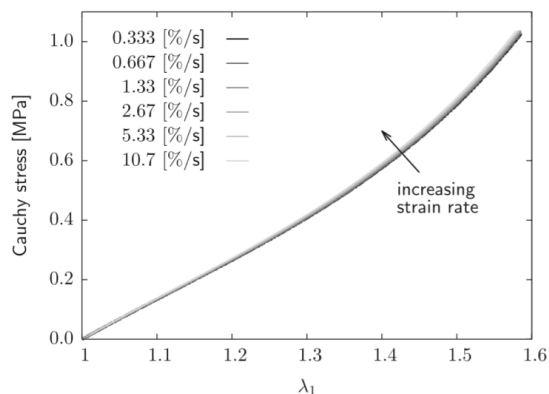
Proces síťování nemusí být iniciován pouze pomocí síťovacího činidla, síťování kaučuku lze také vyvolat působením radioaktivního záření. S rostoucí dávkou záření roste hustota sítě příčných vazeb a tahová křivka se mění obdobným způsobem jako v předchozích dvou případech. [5]

3.5.2 Vliv rychlosti deformace

Pro polymery je typické, že rychlost deformace ovlivňuje průběh tahové křivky. Při vyšší rychlosti deformace dochází k porušení tělesa při nižším napětí a menším poměrném prodloužení tělesa, tj. s rostoucí rychlostí deformace klesá pevnost a tažnost materiálu. Pokud je materiál zatěžován pomaleji deformuje se plynuleji a před přetržením dosáhne většího poměrného prodloužení. Vliv rychlosti deformace souvisí s viskoelastickým chováním polymerů. [1]



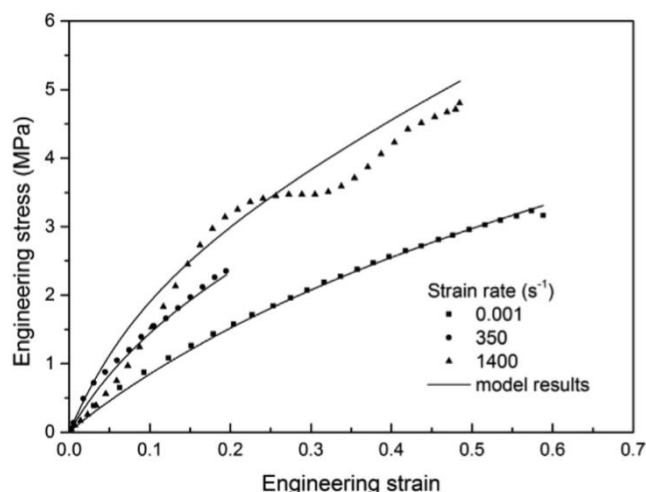
Obr. 10: Vliv rychlosti deformace 1 [4]



Obr. 11: Vliv rychlosti deformace 2 [6]

Na obrázku 10 a je naznačen vliv rychlosti deformace na tvar tahové křivky měřený na vzorcích Sylgardu 184 za použití rychlosti od 0,5 mm/s do 1,5 mm/s pro vzorky s různou dobou vulkanizace (1 h a 16 h) [4]. Experimentálně zjištěné průběhy korespondují s očekávaným chováním, rozdíly však nejsou pro tento rozsah rychlostí příliš veliké.

Výsledky obdobné zkoušky pro rychlosti deformace od 0,33 %/s do 10 %/s provedené opět na vzorcích Sylgradu 184 (obr. 11) ukazují naprosto nepatrný vliv změny rychlosti deformace v uvedeném rozsahu, křivky jsou pro jednotlivé vzorky téměř totožné.



Obr. 12: Vliv rychlosti deformace 3 [7]

Oproti tomu výsledky experimentu zaměřeného na zjištění průběhu deformace při vysoké rychlosti zatěžování (obr. 12) ukazují, že pro výrazněji se lišící rychlosti deformace (0,001 %/s, 350 %/s, 1400 %/s) mají tahové křivky průběh značně odlišný.

3.6 Chemická stabilita silikonových kaučuků

Silikonové pryže dobře odolávají roztokům slabých kyselin a zásad, polárním rozpouštědlům a korozivním roztokům solí. Působení koncentrovaných roztoků kyselin nebo zásad za vysoké teploty vede k rozkladu silikonu. Silikony silně botnají v benzínu, aromatických rozpouštědlech a chlorovaných uhlovodících. [3] [8]

Tabulka 2 popisuje chemickou odolnost silikonů z pohledu dalšího autora.

Tabulka 2: Chemická odolnost silikonových kaučuků [2]

Odolnost silikonů proti:			
vodě	roztokům solí	koncentrovaným kyselinám	koncentrovaným zásadám
velká	velká	střední až malá	střední až malá

Autoři článku [9] se zabývají vlivem zásaditého a kyselého prostředí na změnu mechanických vlastností silikonového elastomeru, který se používá k výrobě obličejových protéz. Testované vzorky byly po dobu šesti měsíců uchovány ve třech roztocích, které simulovaly: zásaditý pot (pH 8), kyselý pot (pH 5,5) a kožní maz.

Pro zhodnocení mechanických vlastností byly provedeny tahové zkoušky s těmito vzorky a s referenčními vzorky, které nebyly vystaveny působení žádného roztoku. Z tahových zkoušek byla vyhodnocena pevnost v tahu, poměrné prodloužení při přetržení a modul pružnosti při deformaci 100 %.

Mez pevnosti v tahu vzorků uchovaných v roztocích oproti referenčnímu vzorku mírně vzrostla, nejvíce u vzorku skladovaného v roztoku simulovaného kožního mazu.

Rozdíly v poměrném prodloužení při přetržení jsou výraznější, u všech vzorků podrobených vlivu roztoků došlo ke snížení hodnoty poměrného prodloužení při přetržení, nejvíce se od referenčního vzorku liší vzorek uchovaný v zásaditém prostředí.

Modul pružnosti při 100% deformaci naopak u ostatních vzorků vůči referenčnímu vzrostl, nejvíce u vzorku v zásaditém roztoku.

V experimentální části práce bude silikon za pokojové teploty vystaven po dobu 20 h zásaditému roztoku o poměrně nízké koncentraci. Za těchto podmínek není předpokládán výrazný vliv působení roztoku na mechanické vlastnosti materiálu.

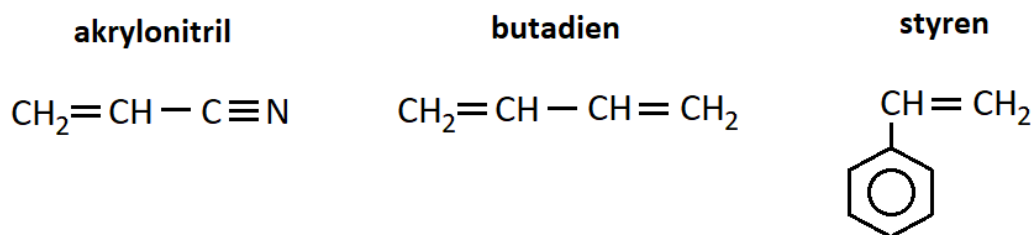
4 ABS

4.1 Základní vlastnosti

Dalším materiálem, jehož mechanické vlastnosti jsou zkoušeny v praktické části této práce, je polymer označovaný zkratkou ABS.

ABS neboli akrylonitrilbutadienstyren se skládá ze tří základních složek: akrylonitrilu (10 až 30 %), butadienu (15 až 40 %) a styrenu (45 až 70 %). Chemické vzorce jednotlivých složek jsou na obrázku 13.

Při výrobě ABS se z těchto základních složek nejprve připraví butadienakrylonitrilový kaučuk (elastomerní složka) a kopolymer styren-akrylonitrilu (termoplastická složka), jejichž smísením vznikne výsledný polymer. [10]



Obr. 13: Základní složky ABS [10]

ABS patří do skupiny amorfních termoplastů, lze ho tedy zahřátím převést z tuhého do plastického či kapalného stavu, ve kterém je možné materiál dále zpracovávat a tvarovat. Ochlazením opět ztuhne v pevný materiál, tento proces se dá opakovat bez destrukce materiálu.

Polymery ABS dobře splňují požadavky na vyvážení tuhosti, pevnosti, houževnatosti, vrubové citlivosti a tvarové stálosti za tepla. Výsledné vlastnosti lze ovlivnit poměrem jednotlivých složek. S vyšším obsahem butadienu roste houževnatost a tažnost, s rostoucím obsahem styren-akrylonitrilové složky se zvyšuje pevnost, tuhost, tvrdost, odolnost proti creepu a tepelná odolnost. Pojem ABS tedy označuje celou skupinu materiálů, které se mohou lišit konkrétním složením či způsobem výroby a mírně rozdílnými vlastnostmi.

Mezi další vlastnosti ABS patří: rozměrová stálost v provozních podmínkách, poměrně tvrdý a hladký povrch, dobrá zpracovatelnost tvářením i obráběním, nízká hustota ($1\,045\text{ kg/m}^3$), dobré elektroizolační vlastnosti či zdravotní nezávadnost. [10]

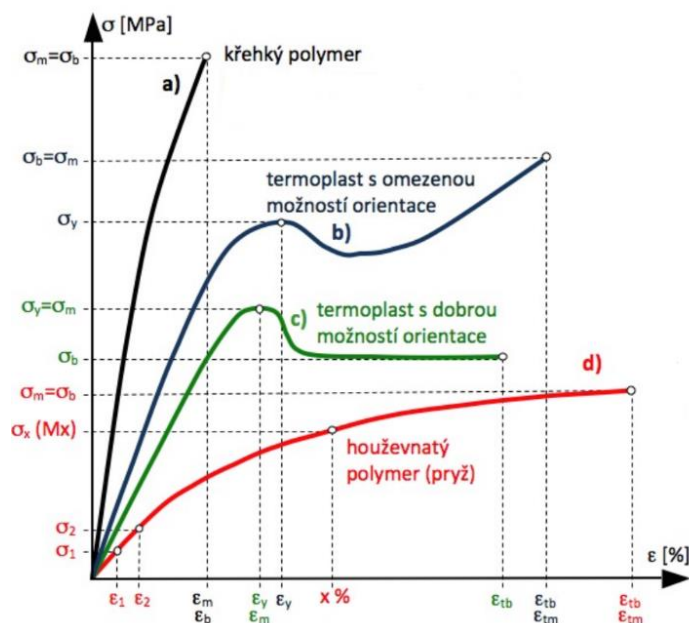
V současné době je ABS jedním z nejpoužívanějších materiálů pro 3D tisk metodou FDM (Fused Deposition Modeling). Modely vytištěné z ABS se vyznačují pevností, tepelnou odolností a odolností proti opotřebení a nárazům. [11]

Často se také využívá ve formě kompozitu doplněný například skelnými nebo uhlíkovými vlákny.

4.2 Mechanické vlastnosti – tahová křivka

Oproti elastomerům popisovaným v předchozích kapitolách dosahují termoplasty ABS výrazně vyšší pevnosti, což je však doprovázeno řádově nižší tažností. Rozdílné vlastnosti těchto dvou skupin polymerů jsou dány chemickým složením, strukturou a fází. Elastomery se při běžné okolní teplotě (cca $23\text{ }^\circ\text{C}$) pohybují nad teplotou skelného přechodu, nad kterou se projevují jejich elastické vlastnosti, oproti tomu termoplasty jsou za stejné teploty pod svojí teplotou skelného přechodu, jsou tuhé a pevné.

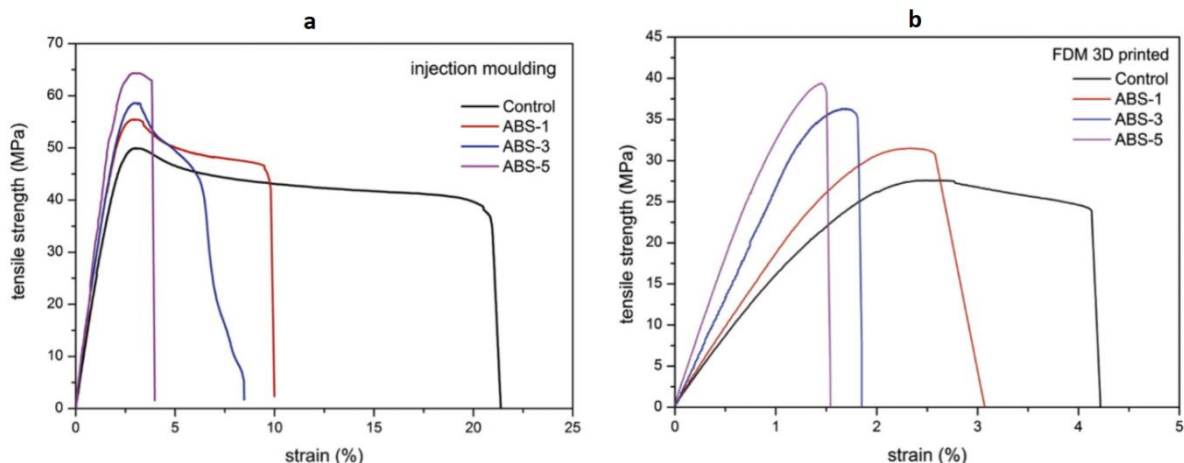
Na obrázku 14 jsou znázorněny typické tvary tahových křivek pro různé druhy polymerů. Tvar tahové křivky pro ABS se bude blížit křivce c). V grafu jsou označeny z tahové zkoušky nejčastěji vyhodnocované parametry, pomocí indexu m jsou značeny hodnoty na mezi pevnosti, index b značí místo porušení materiálu, index y mez kluzu, hodnoty s indexy 1 a 2 slouží k vyhodnocení sečného modulu pružnosti a hodnota Mx označuje modul protažení pro danou hodnotu poměrného prodloužení x . [12]



Obr. 14: Tahové křivky polymerů [12]

Na obrázku 15 jsou experimentálně změřené tahové křivky pro ABS. Tvary křivek přibližně odpovídají očekávaným průběhům z obr. 14. Graf a zobrazuje data naměřená pro

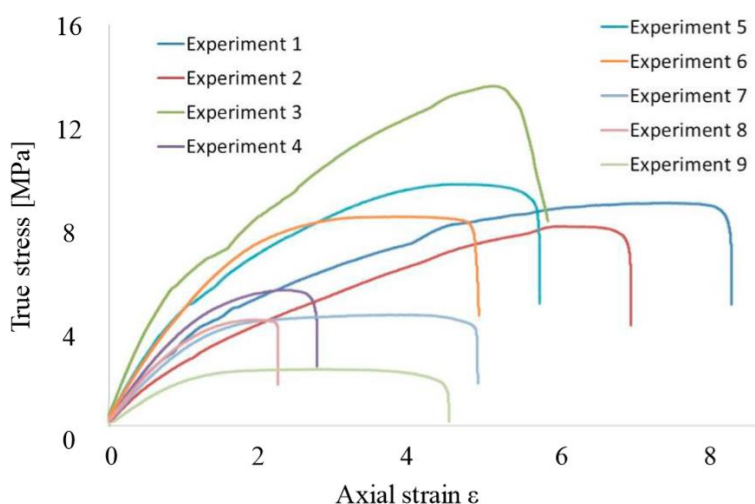
vstříkované vzorky, graf **b** pro vzorky vytištěné metodou FDM. Vstříkované vzorky vykazují vyšší pevnost i tažnost a výraznější mez kluzu. Černé křivky označené *Control* jsou pro ABS, ostatní křivky jsou pro ABS/OMMT (montmorillonit) nanokompozity.



Obr. 15: Tahové křivky ABS; **a**-vstříkované vzorky, **b**-3D tištěné vzorky [13]

Při tahových zkouškách vzorků vyrobených metodou FDM se kromě vlastností použitého materiálu výrazně projevují i parametry tisku. Mezi tyto parametry patří tloušťka tištěné vrstvy, vzor výplně (definovaný dráhou extruzní hlavy tiskárny), hustota výplně a umístění (orientace) vzorku na podložce tiskárny. [14]

Graf na obrázku 16 zobrazuje sadu tahových zkoušek stejného materiálu (ABS) pro různě nastavené parametry tisku. Jednotlivé vzorky se liší různými kombinacemi výše vypsanych parametrů.

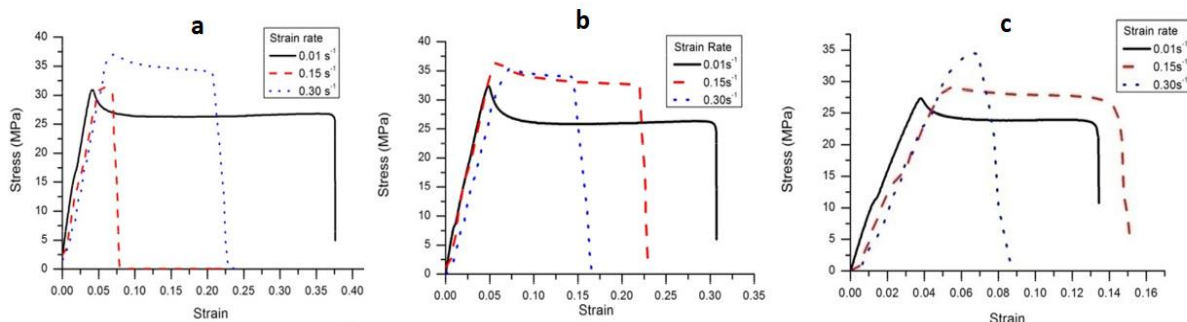


Obr. 16: Tahové křivky 3D tištěných vzorků z ABS [14]

Obdobně jako u silikonových kaučuků mají i u termoplastů vliv na průběh tahové křivky různé další parametry, jako je rychlost zatěžování či teplota.

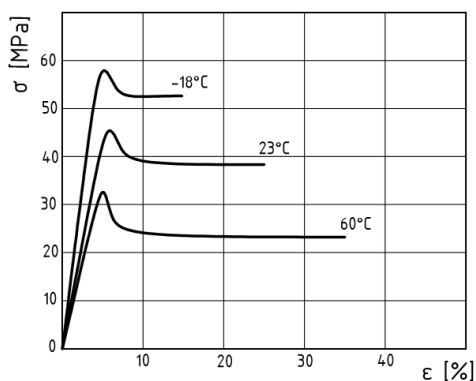
Vliv rychlosti zatěžování je zachycen v grafech na obrázku 17. Grafy zároveň zobrazují vliv orientace vnitřní struktury polymeru vůči zátěžné síle. Vzorky pro tento experiment byly vystřiženy z desek vyrobených vytlačováním, při kterém vznikl v materiálu

převládající směr orientace řetězců. Vzorky byly vystřiženy pod různými úhly vůči směru vytlačování: graf **a**: 0°, graf **b**: 45° a graf **c**: 90°. [15]



Obr. 17: Tahové křivky – vliv rychlosti: graf **a**: 0°, graf **b**: 45° a graf **c**: 90° [15]

Graf na obrázku 18 zobrazuje vliv teploty na mechanické vlastnosti ABS. Z grafu je patrné, že ABS s rostoucí teplotou měkne, klesá jeho pevnost a roste tažnost.



Obr. 18: Tahová křivka – vliv teploty [10]

4.3 Chemická odolnost ABS

Chemickou odolnost polymeru lze částečně hodnotit na základě jeho chemického složení. Polymery ABS jsou převážně nepolárního charakteru (obsahují nepolární kovalentní vazby), odolávají proto látkám obsahujícím polární skupiny. Mezi tyto látky patří například vodné roztoky solí, anorganické kyseliny, roztoky hydroxidů alkalických kovů či alkoholy. Některé části molekul ABS však mají polární charakter (akrylonitril), což jejich odolnost vůči polárním látkám snižuje.

Organická rozpouštědla jako aromatické uhlovodíky, estery, ethery, ketony a chlorované uhlovodíky ABS silně napadají.

Kromě chemického složení ovlivňuje chemickou odolnost i amorfní struktura ABS, která reaguje s prostředím rychleji než struktura krystalická, dále mají vliv i přidávaná aditiva (stabilizátory, pigmenty, plniva), která mohou chemickou odolnost zvyšovat i snižovat. [10]

V tabulce 3 je uvedena odolnost ABS vůči několika vybraným látkám, údaje v tabulce pochází z více zdrojů. Dostupné údaje potvrzují rozpustnost ABS v organických a nepolárních rozpouštědlech (aceton, benzín), odolnost proti roztokům některých kyselin a

zásad se snižuje s vyššími koncentracemi a zvýšenou teplotou. Uvedené údaje jsou však pouze orientační, přesné chování polymeru závisí na konkrétním složení ABS i chemického činidla, teplotě či době působení chemikálie na polymer.

Tabulka 3: Odolnost ABS vůči chemickým látkám [10], [16], [17]

Látka	Odolnost ABS
Hydroxid draselný (10-15% roztok)	Odolný
Hydroxid draselný (koncentrovaný roztok)	Při 20 °C odolný, při 50 °C částečně odolný
Hydroxid sodný (10 %)	Odolný
Hydroxid sodný (50 %)	Při 23 °C odolný, při 60 °C částečně odolný
Kyselina chlorovodíková (10 %)	Při 23 °C odolný, při 60 °C částečně odolný
Kyselina chlorovodíková (35 %)	Při 23 °C částečně odolný, při 60 °C neodolný
Kyselina sírová (50 %)	Odolný
Kyselina sírová (100 %)	Neodolný
Aceton	Neodolný
Benzín	Neodolný
Metanol	Neodolný
Ethanol	Při 23 °C odolný, při 60 °C částečně odolný
Voda	Odolný

5 Praktická část

Následující kapitoly popisují experimentální část této práce. Experiment zahrnoval přípravu vzorků ze silikonové zalévací hmoty Sylgard 184 a z ABS plastu, vystavení vzorků různým prostředím, dále pak provedení a vyhodnocení jednoosé tahové zkoušky.

5.1 Sylgard

5.1.1 Příprava vzorků

Použitý Sylgard 184 se připravuje smícháním dvou tekutých složek: kaučukového základu a síťovacího činidla. Po smísení obou složek dochází k procesu síťování, což se navenek projeví ztuhnutím materiálu do podoby elastické pryže.

Pro přípravu vzorků na tahovou zkoušku byly do plastových forem odlity směsi základu a síťovacího činidla ve třech různých poměrech 7 : 1 (7 dílů základu na 1 díl síťovacího činidla), 10 : 1 a 15 : 1, tak aby měla vrstva silikonu tloušťku cca 2,5 mm. Poté vzorky tuhly při pokojové teplotě.

Vzniklé silikonové odlitky byly nařezány na zkušební vzorky ve tvaru kvádrů o průřezu přibližně 2,5 x 5,5 mm. Rozměry každého vzorku byly následně přeměřeny pomocí digitálního posuvného měřítka. Tabulka 4 shrnuje naměřené rozměry všech vzorků.

Tabulka 4: Rozměry vzorků

	Průměrná hodnota	Směrodatná odchylka
Tloušťka	2,50 mm	0,21 mm
Šířka	5,80 mm	0,39 mm
Průřez	14,53 mm ²	1,52 mm ²

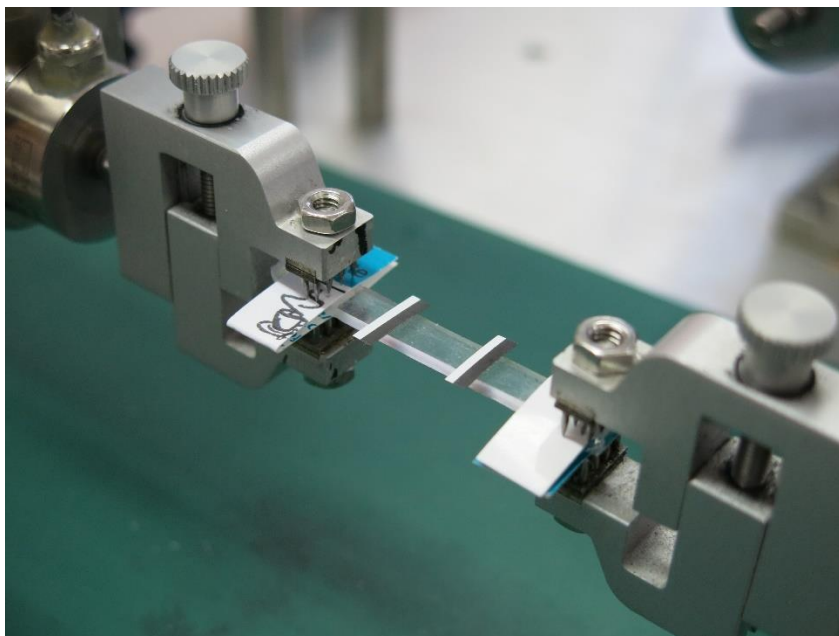
Celkem bylo připraveno 36 vzorků, 12 pro každou ze tří koncentrací síťovacího činidla. Z každé skupiny 12 vzorků o stejné koncentraci byly 4 vzorky umístěny do zásaditého roztoku, další 4 do destilované vody, aby bylo možné zhodnotit případný vliv samotného namočení vzorku do tekutiny, bez ohledu na její složení, a poslední 4 nebyly vystaveny žádnému roztoku.

Použitý zásaditý roztok obsahoval 3,75 hm. % uhličitanu sodného a 1,25 hm. % hydroxidu sodného, pomocí pH metru WTW pH 315i bylo naměřeno pH 10,02. Vzorky byly v roztoku i v destilované vodě ponechány po dobu 20 h.

Roztok byl připraven přibližně dvakrát koncentrovanější (výrobce neudává přesné procentuální složení) než roztok od firmy Stratasys používaný k rozpouštění podpůrného materiálu. Koncentrovanější roztok byl použit z důvodu většího zviditelnění případného vlivu prostředí na mechanické vlastnosti.

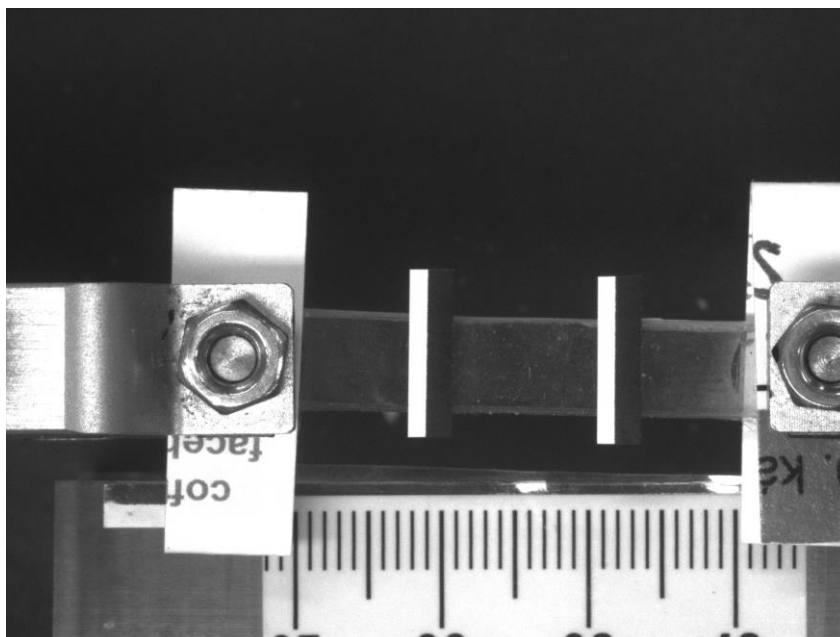
5.1.2 Tahová zkouška

Tahová zkouška byla provedena na biaxiálním zatěžovacím stroji Messphysik. Na obrázku 19 je vidět upnutí vzorku do čelistí stroje.



Obr. 19: Upnutí vzorku do zkušebního stroje

Vzorky byly zatěžovány pomocí posuvu jedné z čelistí konstantní rychlostí 1 mm/s do přetržení. Prodloužení vzorku bylo snímáno pomocí videoextenzometru, snímek vzorku pořízený kamerou videoextenzometru je na obr. 20.



Obr. 20: Snímek vzorku kamerou videoextenzometru

Výstupem tahové zkoušky byly hodnoty zátěžné síly F a vzdálenost černobílých značek L (obr. 20). Z naměřených hodnot bylo vypočteno smluvní napětí σ a poměrné prodloužení ε pomocí vztahů 8 a 9, kde A_0 je počáteční průřez vzorku a L_0 je počáteční vzdálenost značek.

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (8)$$

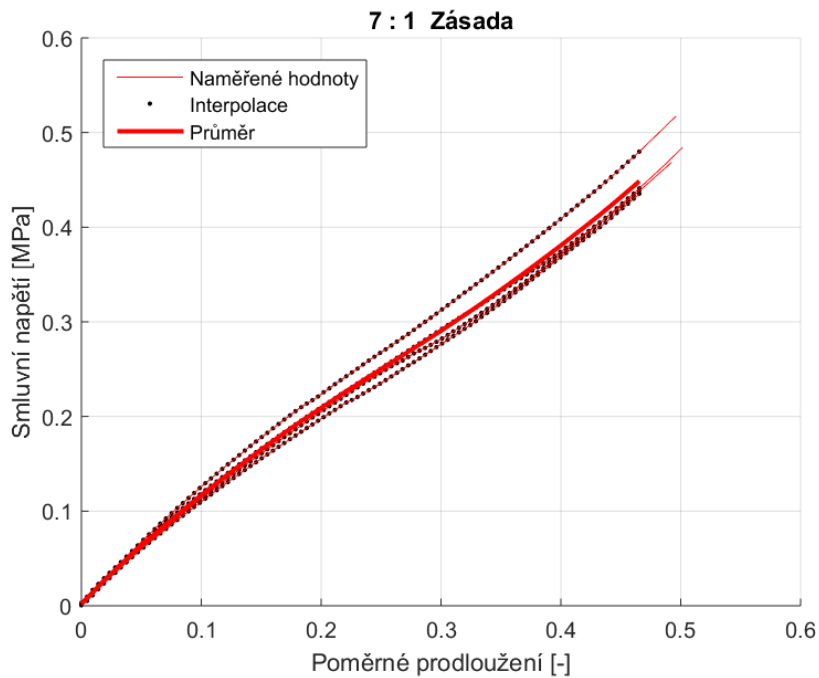
$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} \quad (9)$$

5.1.3 Výsledky měření

Z 36 připravených vzorků vzniklo kombinací tří prostředí a tří koncentrací síťovacího činidla 9 skupin vzorků. Každá z těchto skupin obsahovala 4 vzorky o stejné koncentraci síťovacího činidla, které byly vystaveny stejnému prostředí. Z naměřených hodnot pro 4 vzorky z jedné skupiny byl určen průměr, který byl použit pro srovnávání s ostatními skupinami.

Interpolací naměřených dat byly určeny hodnoty napětí jednotlivých vzorků pro stejné poměrné prodloužení, z těchto hodnot byl vypočten aritmetický průměr.

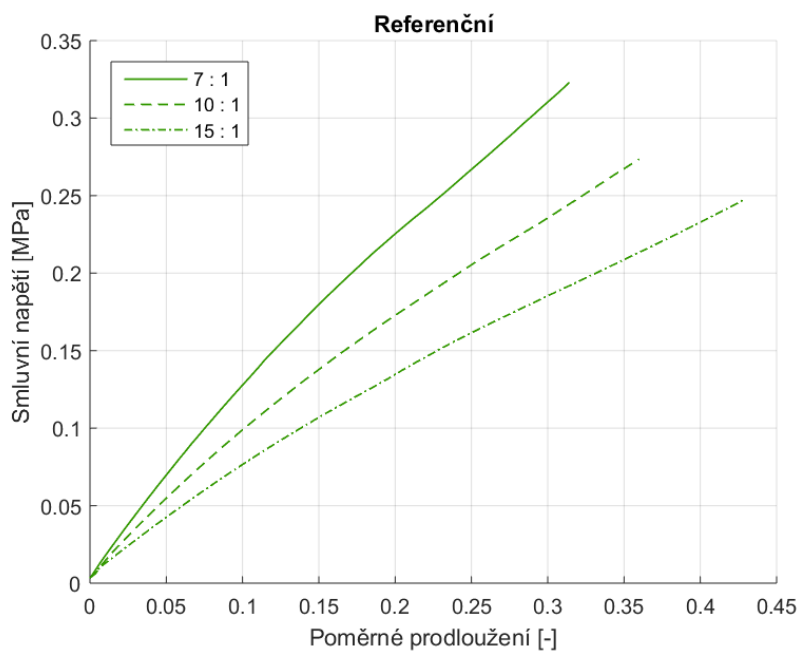
Na obrázku 21 je graficky znázorněn příklad určení průměru pro skupinu vzorků s poměrem 7 : 1, které byly vystaveny zásaditému prostředí. Slabší červené křivky představují naměřené hodnoty, černé body jsou interpolované hodnoty a silnější červená křivka jejich průměr.



Obr. 21: Průměr z naměřených dat

Vliv koncentrace síťovacího čidla

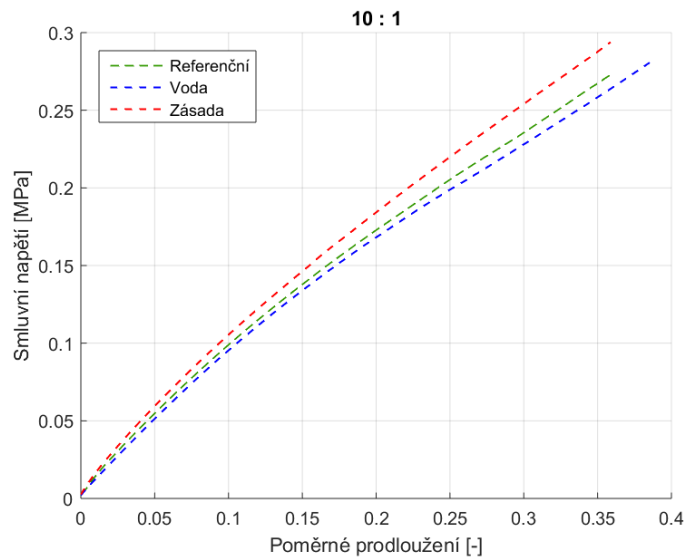
Na obrázku 22 jsou zobrazeny tahové křivky vzorků o různých koncentracích síťovacího čidla. Tyto vzorky nebyly vystaveny působení žádného roztoku. Z křivek je patrný nárůst pevnosti a pokles tažnosti s rostoucí koncentrací síťovacího čidla.



Obr. 22: Vliv koncentrace síťovacího čidla

Vliv prostředí

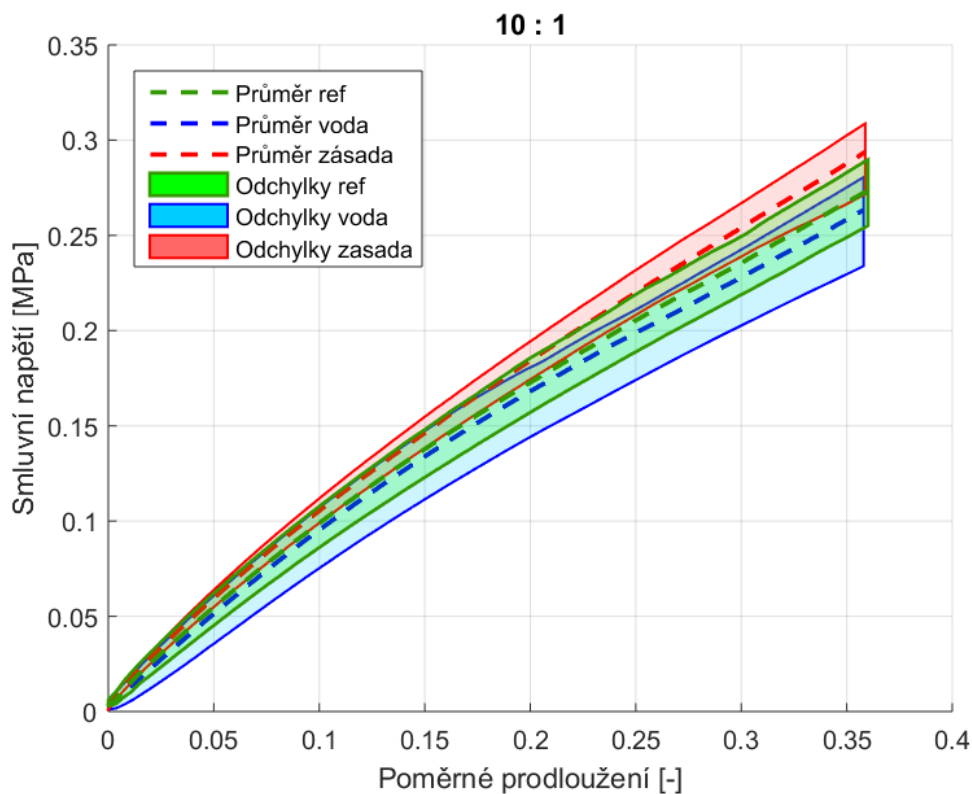
Na obr. 23 je srovnání tahových křivek vzorků, které byly vystaveny různým prostředím, všechny tyto vzorky měly koncentraci síť. čidla 10 : 1. Jako referenční jsou označovány vzorky, které nebyly vystaveny žádnému roztoku.



Obr. 23: Vliv prostředí

Při porovnání průměrných hodnot podle obrázku 23 je patrný rozdíl mezi křivkami pro jednotlivá prostředí.

Na následujícím obrázku 24 jsou kromě průměrných hodnot zobrazeny i odchylky křivek v jednotlivých skupinách. Odchylky jsou reprezentovány plochami, které jsou ohraničené křivkou nejtuzšího a nejpoddajnějšího vzorku z dané skupiny.



Obr. 24: Odchylky dat

V tabulce 5 jsou uvedeny hodnoty napětí pro $\varepsilon = 0,35$. Napětí bylo v každé skupině odečteno pro nejpoddajnější vzorek (dolní křivka), nejtuzší vzorek (horní křivka) a průměr. Hodnoty napětí byly určeny z interpolovaných dat.

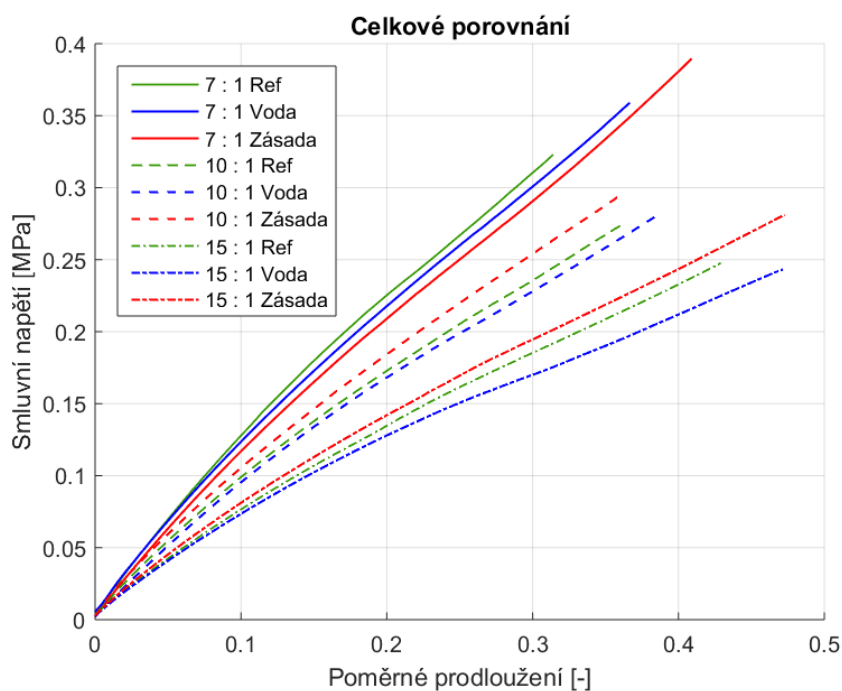
Z hodnot v tabulce 5 je stejně jako z obr. 24 patrné překrývání jednotlivých skupin. Vzorky v rámci jedné skupiny se od sebe liší výrazněji než průměrné hodnoty za jednotlivá prostředí.

Tabulka 5: Hodnoty napětí pro $\varepsilon = 0,35$

Prostředí	Napětí [MPa]		
	Dolní křivka	Průměr	Horní křivka
Zásada	0,266	0,288	0,303
Referenční	0,249	0,267	0,283
Voda	0,230	0,258	0,275

Celkové srovnání

Graf na obrázku 25 zobrazuje srovnání průměrných hodnot pro všech 9 skupin vzorků. Poměrně výrazné je rozdělení křivek do tří skupin podle koncentrace síťovacího činidla, menší rozdíly jsou v rámci těchto skupin mezi jednotlivými křivkami, které reprezentují hodnoty pro různá prostředí.



Obr. 25: Celkové srovnání

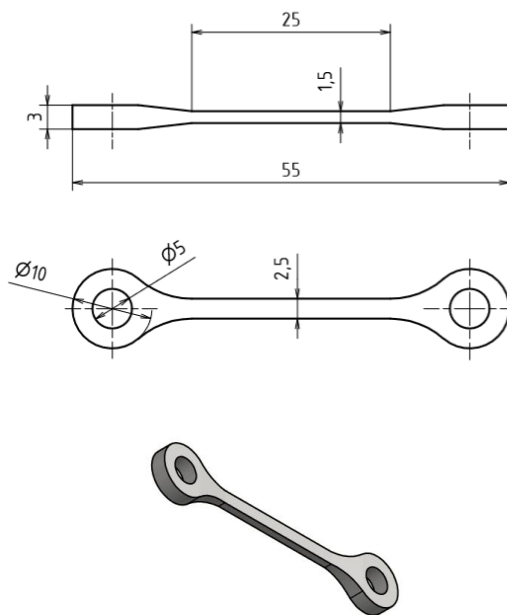
5.2 ABS

5.2.1 Model vzorku

Na obr. 26 je znázorněn 3D model a základní rozměry vzorku pro tahovou zkoušku ABS. Tvar vzorku byl navržen s ohledem na upnutí do zkušebního stroje pomocí čepů. Průřez střední kvádrové části vzorku byl volen podle maximálního rozsahu silových snímačů použitého zkušebního stroje (−250 N až 250 N).

Průřez vzorku byl dimenzován podle nejvyšší nalezené hodnoty meze kluzu pro tištěný ABS plast $\sigma_y = 39 \text{ MPa}$. Navržen byl průřez $S = 3,75 \text{ mm}^2$.

Maximální zátěžná síla $F = \sigma_y \cdot S$ je pro tyto hodnoty 146,25 N.



Obr. 26: Základní rozměry a 3D model vzorku z ABS (rozměry v mm)

5.2.2 Příprava vzorků

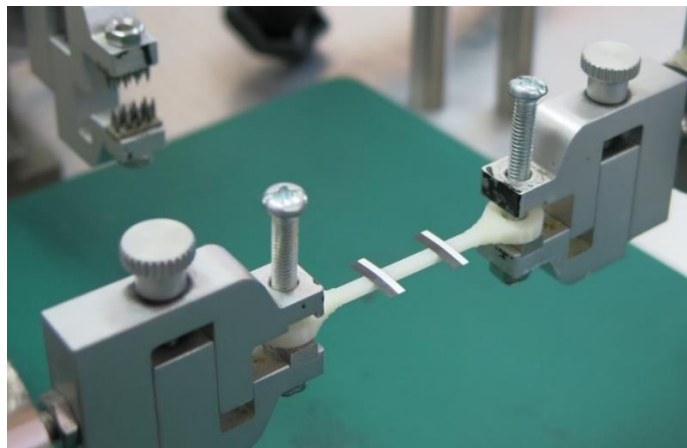
Vzorky byly podle vytvořeného modelu vytištěny metodou FDM. Použit byl materiál ABS M30 od firmy Stratasys. Z důvodu nedostatku materiálu pro 3D tisk bylo zhotoveno pouze 5 vzorků. Tři z těchto vzorků byly vystaveny stejnému zásaditému prostředí jako vzorky Sylgardu, zbylé dva vzorky byly namočené v destilované vodě.

Všechny zkoušené vzorky byly vytištěny se stejným uspořádáním jednotlivých vrstev, aby rozdílná struktura neovlivnila výsledky experimentu.

Přeměřením vzorků digitálním posuvným měřítkem bylo zjištěno, že šířka vzorků se shoduje se zadaným rozměrem 2,5 mm, naměřená tloušťka vzorků 1,57 mm se od požadované hodnoty 1,5 mm nepatrně liší.

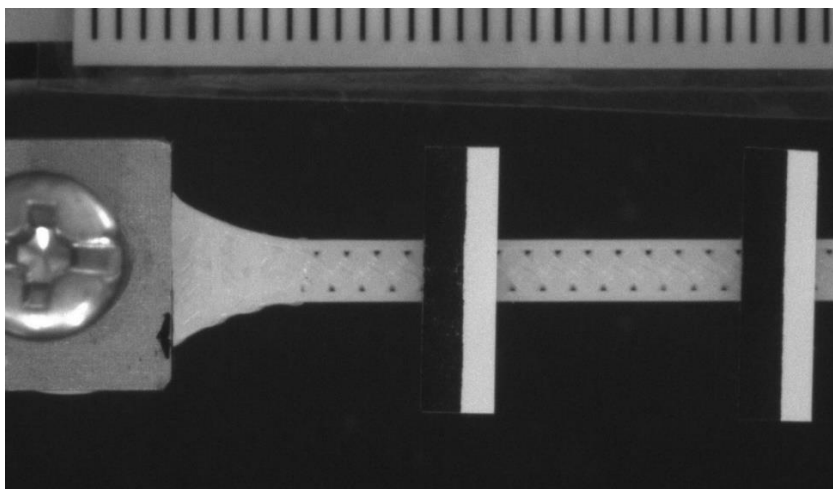
5.2.3 Tahová zkouška

Tahová zkouška byla opět provedena na biaxiálním zatěžovacím stroji Messphysik. Na obrázku 27 je vidět upevnění vzorku mezi čelisti stroje.



Obr. 27: Upevnění vzorku z ABS plastu

Na snímku z kamery videoextenzometru (obr. 28) je možné rozeznat strukturu tištěného vzorku.

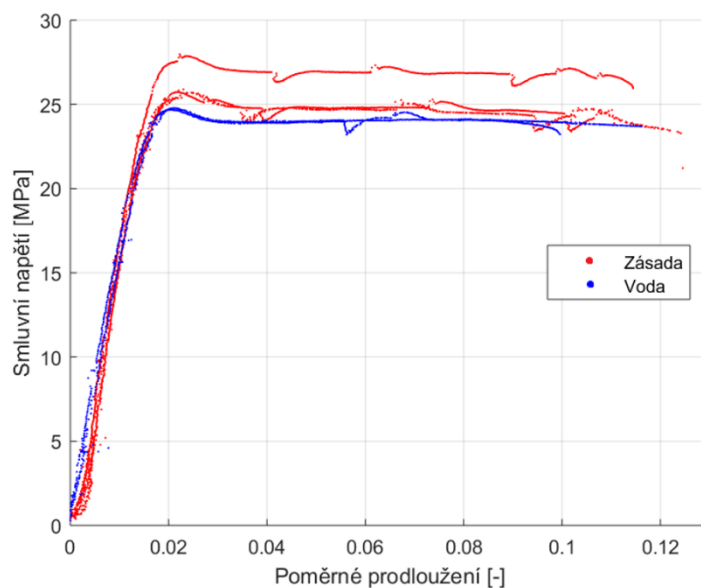


Obr. 28: Snímek z kamery videoextenzometru – ABS

5.2.4 Výsledky měření

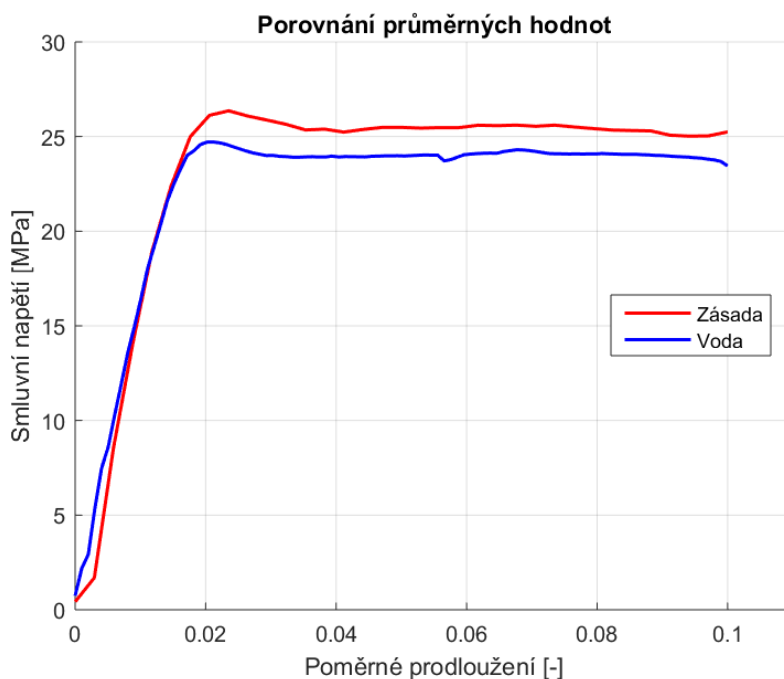
Z naměřených hodnot síly a okamžité délky tělesa bylo vypočteno smluvní napětí a poměrné prodloužení podle stejných vztahů jako v kapitole 5.1.2 (rovnice 8 a 9). Průřez vzorků byl vypočten z šířky a tloušťky vzorků, což není zcela korektní, jelikož vlivem struktury tištěných vzorků není takto spočtený průřez zcela vyplněný materiálem. Naměřená data však neslouží k vyhodnocení absolutních hodnot, ale pouze k porovnání mezi jednotlivými skupinami, ve kterých se tato nepřesnost projeví stejnou měrou. Na obrázku 29 jsou zobrazeny hodnoty pro všech 5 vzorků.

Dále byly určeny průměry pro obě skupiny vzorků použitím stejného postupu jako v kapitole 5.1.3. Porovnání průměrů pro zásadité prostředí a vodu je na obrázku 30.



Obr. 29: Tahové křivky – ABS

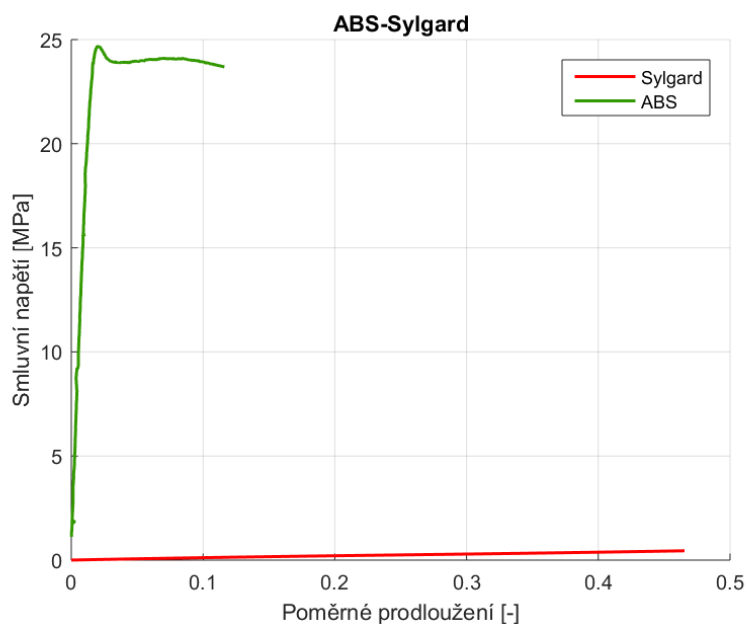
Na křivkách na obrázku 30 je vidět výrazná mez kluzu a následná oblast deformace bez růstu napětí, což je průběh typický pro termoplasty. Průměrná hodnota meze kluzu pro vzorky vystavené zásaditému prostředí je 26,4 MPa, pro vzorky uchované ve vodě je hodnota nižší – 24,7 MPa.



Obr. 30: Průměrné hodnoty – ABS

5.3 Srovnání ABS a Sylgardu

Na obrázku 31 je porovnání křivek pro ABS plast a Sylgard ve stejném měřítku. Je zřejmé, že se jedná o dva výrazně odlišné materiály. ABS snese mnohem větší napětí, nedosahuje však zdaleka takové tažnosti jako Sylgard.



Obr. 31: Srovnání ABS – Sylgard

6 Závěr

Cílem této práce bylo zjistit, zda má prostředí zásaditého roztoku vliv na mechanické vlastnosti ABS plastu a Sylgardu. Na základě provedené rešerše o obou materiálech nebyl předpokládán výrazný vliv zásaditého roztoku na jejich vlastnosti. Pro ověření tohoto předpokladu byly vzorky Sylgardu i ABS po vystavení zásaditému roztoku podrobeny jednoosé tahové zkoušce.

Vzorky pro tahovou zkoušku Sylgardu byly odlity ve třech různých koncentracích síťovacího činidla. Z hotových vzorků byla část umístěna do zásaditého roztoku, další část do destilované vody a zbytek nebyl vystaven vlivu žádného roztoku.

Z výsledků tahových zkoušek pro vzorky Sylgardu je patrný vliv koncentrace síťovacího činidla, s jeho rostoucím obsahem rostla pevnost a klesala tažnost zkoušených vzorků, což odpovídá vlastnostem síťování popsáním v odborné literatuře i výsledkům jiných experimentálních měření (kap. 3.5.1).

Pozorované rozdíly mezi skupinami vystavenými různým prostředími nejsou významné vzhledem k rozptylu pozorování v jednotlivých skupinách.

Vzorky z ABS plastu byly zhotoveny metodou FDM. Vytištěné vzorky byly namočeny do zásaditého roztoku a destilované vody. Z naměřených hodnot vyplývá mírné zvýšení meze kluzu materiálu vlivem zásaditého prostředí. Vzhledem k malému počtu zkoušených vzorků však nejsou výsledky měření příliš vypovídající.

Výsledky měření neprokazují žádné významné ovlivnění mechanických vlastností zkoušených materiálů vlivem působení zásaditého prostředí.

Seznam použité literatury

[1] MEISSNER, Bohumil a Václav ZILVAR. *Fyzika polymerů: struktura a vlastnosti polymerních materiálů: celostátní vysokoškolská učebnice pro studenty vysokých škol chemicko-technologických studijního oboru 28-10-8 Technologie výroby a zpracování polymerů*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1987.

[2] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006. ISBN 80-7080-617-6.

[3] SCHÄTZ, Miroslav. *Silikonový kaučuk*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1971. Makromolekulární látky.

[4] COLOMBO, A., H. ZAHEDMANESH, D.M. TONER, P.A. CAHILL a C. LALLY. A method to develop mock arteries suitable for cell seeding and in-vitro cell culture experiments. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* [online]. 2010, **3**(6), 470-477 [cit. 2019-03-05]. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2010.04.003. ISSN 17516161.

Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1751616110000548>

[5] AKSÜT, Davut, Maria DEMETER, Cătălin VANCEA a Murat ŞEN. Effect of radiation on vinyl-methyl-polysiloxane and phenyl-vinyl-methyl-polysiloxane elastomers cured with different co-agents: Comparative study of mechanical and relaxation properties. *Radiation Physics and Chemistry* [online]. 2019, **158**, 87-93 [cit. 2019-04-01].

DOI: 10.1016/j.radphyschem.2019.01.024. ISSN 0969806X.

Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0969806X18307254>

[6] HOPF, R., L. BERNARDI, J. MENZE, M. ZÜNDEL, E. MAZZA a A.E. EHRET. Experimental and theoretical analyses of the age-dependent large-strain behavior of Sylgard 184 (10: 1) silicone elastomer. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* [online]. 2016, **60**, 425-437 [cit. 2019-04-04]. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2016.02.022. ISSN 17516161.

Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1751616116000758>

[7] GUO, Lingmei, Yanan LV, Zhifang DENG, Yang WANG a Xiang ZAN. Tension testing of silicone rubber at high strain rates. *Polymer Testing* [online]. 2016, **50**, 270-275 [cit. 2019-04-04]. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2016.01.021. ISSN 01429418.

Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142941815303093>

[8] MLEZIVA, Josef. *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Praha: Sobotáles, 1993. ISBN 80-901570-4-1.

[9] POLYZOIS, Gregory L., Petroula A. TARANTILI, Mary J. FRANGOU a Andreas G. ANDREOPOULOS. Physical properties of a silicone prosthetic elastomer stored in simulated skin secretions. *The Journal of Prosthetic Dentistry* [online]. 2000, **83**(5), 572-577 [cit. 2019-04-04]. DOI: 10.1016/S0022-3913(00)70017-5. ISSN 00223913.

Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022391300700175>

[10] STARÝ, Miroslav, POHL, Ivan, KAŠÍK, Boris a ŠTEKNER, Bedřich. *Terpolymery ABS, zpracování a použití*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1977. Makromolekulární látky.

[11] Materiály - Prusa Research s.r.o. – 3D tisk a 3D tiskárny od Josefa Průši. *Prusa3D - 3D tisk a 3D tiskárny od Josefa Průši* [online]. Copyright © Prusa Research s.r.o., [cit. 28.04.2019]. Dostupné z: <https://www.prusa3d.cz/materialy/>

[12] BĚHÁLEK, Luboš. Polymery [online]. *Publi.cz – platforma pro multimediální eBooky neboli mKnihy* [cit. 2019-04-27]. ISBN 978-80-88058-68-7
Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/Cover.html>

[13] WENG, Zixiang, Jianlei WANG, T. SENTHIL a Lixin WU. Mechanical and thermal properties of ABS/montmorillonite nanocomposites for fused deposition modeling 3D printing. *Materials & Design* [online]. 2016, **102**, 276-283 [cit. 2019-04-26].
DOI: 10.1016/j.matdes.2016.04.045. ISSN 02641275.
Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0264127516305196>

[14] SAGIAS, V.D., K.I. GIANNAKOPOULOS a C. STERGIOU. Mechanical properties of 3D printed polymer specimens. *Procedia Structural Integrity* [online]. 2018, **10**, 85-90 [cit. 2019-04-26]. DOI: 10.1016/j.prostr.2018.09.013. ISSN 24523216.
Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2452321618300611>

[15] VARGHESE, Jerry a MURUGAN, Ramu. Influence of orientation of extrusion direction and strain rate on the mechanical behaviour of extruded thermoplastic sheets. *Materials Today: Proceedings* [online]. 2018, **5(11)**, 24043-24049 [cit. 2019-04-28].
DOI: 10.1016/j.matpr.2018.10.197. ISSN 22147853.
Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2214785318324921>

[16] Guidelines for chemical resistance of polymers. *Sirmax* [online]. [cit. 28.04.2019].
Dostupné z: <https://www.sirmax.com/sites/default/files/Chemical%20resistance%20of%20polymers.pdf>

[17] Chemical Resistance Guide. *Glisoneng* [online]. [cit. 28.04.2019].
Dostupné z: <https://www.gilsoneng.com/reference/ChemRes.pdf>

Seznam obrázků

Obr. 1: Polymerace [2].....	10
Obr. 2: Kopolymery [2]	10
Obr. 3: Struktury polymerů [2]	11
Obr. 4: Termomechanické křivky [2]	12
Obr. 5: Rozdělení polymerů [2]	13
Obr. 6: Kelvinův model [1].....	15
Obr. 7: Vznik polydimethylsiloxanu [2]	16
Obr. 8: Tahová křivka [1]	18
Obr. 9: Vliv koncentrace síťovacího činidla [4].....	19
Obr. 10: Vliv rychlosti deformace 1 [4].....	20
Obr. 11: Vliv rychlosti deformace 2 [6].....	20
Obr. 12: Vliv rychlosti deformace 3 [7].....	21
Obr. 13: Základní složky ABS [10]	22
Obr. 14: Tahové křivky polymerů [12].....	23
Obr. 15: Tahové křivky ABS; a -vstříkované vzorky, b -3D tištěné vzorky [13]	24
Obr. 16: Tahové křivky 3D tištěných vzorků z ABS [14].....	24
Obr. 17: Tahové křivky – vliv rychlosti: graf a : 0°, graf b : 45° a graf c : 90° [15].....	25
Obr. 18: Tahová křivka – vliv teploty [10].....	25
Obr. 19: Upnutí vzorku do zkušebního stroje.....	27
Obr. 20: Snímek vzorku kamerou videoextenzometru	28
Obr. 21: Průměr z naměřených dat	29
Obr. 22: Vliv koncentrace síťovacího činidla	29
Obr. 23: Vliv prostředí	30
Obr. 24: Odchyly dat.....	30
Obr. 25: Celkové srovnání	31
Obr. 26: Základní rozměry a 3D model vzorku z ABS (rozměry v mm)	32
Obr. 27: Upnutí vzorku z ABS plastu.....	32
Obr. 28: Snímek z kamery videoextenzometru – ABS.....	33
Obr. 29: Tahové křivky – ABS.....	33
Obr. 30: Průměrné hodnoty – ABS	34
Obr. 31: Srovnání ABS – Sylgard	34

Seznam tabulek

Tabulka 1: Mechanismy elastické deformace [1].....	13
Tabulka 2: Chemická odolnost silikonových kaučuků [2]	21
Tabulka 3: Odolnost ABS vůči chemickým látkám [10], [16], [17]	26
Tabulka 4: Rozměry vzorků.....	27
Tabulka 5: Hodnoty napětí pro $\varepsilon = 0,35$	31