

Vliv nanotyčinek železa na vlastnosti magnetoreologických suspenzí

Bc. Radek Vyroubal

Diplomová práce
2012



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2011/2012

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Bc. Radek VYROUBAL
Osobní číslo: T10364
Studijní program: N 2808 Chemie a technologie materiálů
Studijní obor: Inženýrství polymerů

Téma práce: Vliv nanotyčinek železa na vlastnosti magnetorheologických suspenzí

Zásady pro vypracování:

Magnetorheologické suspenze jsou tvořeny ferromagnetickými nebo ferrimagnetickými částicemi s vysokou magnetickou permeabilitou, které jsou dispergovány v nemagnetické kapalině. Působení vnějšího magnetického pole má za následek vznik organizovaných struktur majících za následek změnu reologického chování zkoumaného systému. Popsaný magnetorheologický efekt nachází široké uplatnění v mnoha odvětvích jako např. automobilový průmysl nebo lékařství. Současné magnetorheologické suspenze jsou tvořeny převážně částicemi ve tvaru koule, které velmi snadno sedimentují v disperzním prostředí. Diplomová práce se v literární rešerši bude zabývat podrobnou charakterizací magnetorheologických suspenzí včetně nových trendů v popisované oblasti. V praktické části se student bude soustředit na přípravu bimorfních suspenzí, tj. systémů tvořených současně částicemi ve tvaru koule a tyčinek, s povrchovou úpravou částic pro zvýšení jejich termooxidační a chemické stability. V práci student taktéž vyhodnotí magnetorheologické chování připravené suspenze pomocí klasických rheologických měření a provede srovnání s běžně používanými systémy.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: tištěná/elektronická

Seznam odborné literatury:

1. TAO, R. (ed.). 12 th International Conference on Electro-Rheological Fluids and Magneto-Rheological Suspensions. Philadelphia, 16-20 August 2010. 2011. ISBN 978-981-4340-22-9
2. ODENBACH, S.; BORIN, D. (eds.). 11 th International Conference on Electrorheological Fluids and Magnetorheological Suspensions. Dresden, 25-29 August 2008. 2009. ISBN 1742-6596.
3. DE VICENTE, J., VEREDA, F., SEGOVIA-GUTIERREZ, J.P., MORALES, M.D., HIDALGO-ALVAREZ, R. Effect of particle shape in magnetorheology. J. Rheol. 2010, vol. 54, no. 6, p. 1337-1362.
4. www: Vyhledávání v databázi Web of Science <http://apps.isiknowledge.com>

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Michal Sedlačík

Centrum polymerních materiálů

Datum zadání diplomové práce:

10. února 2012

Termín odevzdání diplomové práce:

14. května 2012

Ve Zlíně dne 10. února 2012


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
ředitel ústavu

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 11. 5. 2012



.....

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlídá k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Tato diplomová práce je zaměřena na přípravu bimorfních magnetoreologických (MR) suspenzí, které byly tvořeny z hlavní části mikročásticemi karbonyl železa (CI) a dále z menší části nanotyčinkami Fe. Tento typ připravených suspenzí vykazoval vyšší MR efekt ve srovnání s konvenčními systémy tvořenými pouze mikročásticemi CI. V další části práce byly připraveny kompozitní částice typu jádro-obal, kdy magnetické jádro bylo potaženo polymerní vrstvou polysiloxanu za využití Stöberovy metody. Vlastnosti částic byly zkoumány pomocí řady fyzikálně chemických metod jako např. infračervená spektroskopie, elektronová mikroskopie, termogravimetrie nebo testování chemické stability vůči působení kyselin. Enkapsulace polymerní vrstvou měla za následek zvýšení termooxidační a chemické stability testovaných částic, které doposud představovaly výrazný nedostatek MR suspenzí. Současně bylo potažením částic polysiloxanem dosaženo lepších interakcí mezi dispergovanými částicemi a nosnou kapalinou, což vedlo následně ke zvýšení sedimentační stability testovaných MR suspenzí.

Klíčová slova: Magnetoreologie; Stabilita suspenze; Core-shell materiál; Bimorfní suspenze; Nanotyčinky Fe; Karbonylové železo; Polysiloxan.

ABSTRACT

This diploma thesis is focused on the preparation of dimorphic magnetorheological (MR) suspensions, which consisted from the major part of microparticles of carbonyl iron (CI), and from the minor part of iron nanorods. This type of suspensions showed higher MR effect in comparison with conventional systems consisting only from CI microparticles. Furthermore, composite particles of core-shell structure were prepared, in which magnetic core was coated with polysiloxane layer via Stöber method. Properties of the particles were examined using variety of physical and chemical methods such as infrared spectroscopy, electron microscopy, thermogravimetry or testing of chemical stability of particles in acid solution. Encapsulation with polymeric material resulted in improved thermo-oxidative and chemical stability of tested particles, which represents a significant problem in state of art MR suspensions. At the same time, coating of particles with polysiloxane provides better interaction between dispersed particles and carrier liquid, which consequently leads to improved sedimentation stability of subjected MR suspensions.

Keywords: Magnetorheology; Suspension stability; Core-shell material, Dimorphic suspension; Nanorods Fe; Carbonyl iron; Polysiloxane.

PODĚKOVÁNÍ

V první řadě bych chtěl poděkovat vedoucímu své diplomové práce Ing. Michalu Sedláčkovi za odborné vedení při psaní práce, za užitečné rady a za zasvěcení do oblasti magnetoreologie.

Dále bych chtěl poděkovat Ing. Miroslavu Mrlíkovi za odbornou pomoc při experimentu.

Nakonec patří velký dík mým blízkým za podporu a pomoc během celého studia.

Prohlašuji, že jsem na diplomové práci pracoval samostatně a všechny použité zdroje jsou uvedeny v seznamu literatury a také, že odevzdaná tištěná verze a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

Ve Zlíně 11. 5. 2012

.....

OBSAH

OBSAH	8
ÚVOD	9
I. TEORIE	10
1 MAGNETOREOLOGICKÉ SUSPENZE	11
1.1 VLASTNOSTI MR SUSPENZÍ	12
1.1.1 REOLOGICKÉ VLASTNOSTI.....	12
1.1.2 USTÁLENÝ SMYKOVÝ TOK	12
1.1.3 VISKOELASTICITA	18
2 MAGNETOREOLOGICKÉ MATERIÁLY	21
2.1 DISPERGOVANÁ FÁZE	21
2.2 DISPERZNÍ PROSTŘEDÍ	25
3 MAGNETOREOLOGICKÝ EFEKT	26
3.1 FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ MR EFEKT	26
4 CÍLE PRÁCE	29
II. PRAKTICKÁ ČÁST	30
5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	31
5.1 PŘÍPRAVA KOMPOZITNÍCH ČÁSTIC TYPU CORE-SHELL	31
5.2 CHARAKTERIZACE KOMPOZITNÍCH ČÁSTIC A MR MĚŘENÍ	34
5.2.1 MORFOLOGIE ČÁSTIC	34
5.2.2 STRUKTURNÍ ANALÝZA	34
5.2.3 FTIR SPEKTROSKOPIE	34
5.2.4 MĚŘENÍ MAGNETICKÝCH VLASTNOSTÍ	34
5.2.5 MĚŘENÍ TERMOOXIDAČNÍ A CHEMICKÉ STABILITY ČÁSTIC	34
5.2.6 SEDIMENTACE ČÁSTIC	34
5.2.7 MAGNETOREOLOGICKÁ MĚŘENÍ.....	35
6 VÝSLEDKY A DISKUZE	37
6.1 MORFOLOGIE VZORKŮ	37
6.2 STRUKTURNÍ ANALÝZA	39
6.3 FTIR SPEKTROSKOPIE	40
6.4 MAGNETIZACE	41
6.5 TERMOOXIDAČNÍ STABILITA ČÁSTIC	42
6.6 CHEMICKÁ STABILITA	43
6.7 SEDIMENTACE ČÁSTIC	44
6.8 MAGNETOREOLOGICKÉ MĚŘENÍ	44
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	58
SEZNAM OBRÁZKŮ	61
SEZNAM TABULEK	64

ÚVOD

Magnetoreologické suspenze jsou typickým příkladem skupiny inteligentních materiálů, jež jsou schopny velmi rychle měnit své reologické parametry v závislosti na působení vnějšího stejnosměrného magnetického pole. To znamená, že při aplikaci vnějšího pole se z viskózní kapaliny stane tuhá viskoelastická látka. Intenzita popisovaného jevu je závislá na intenzitě vnějšího působícího pole a veškeré materiálové změny jsou vratné, přičemž probíhají v řádech milisekund. Obvykle jsou suspenze složeny z magnetických mikročástic různých sloučenin kovů ve tvaru koule, které jsou dispergovány v nosné kapalině (silikonový olej, minerální olej atd.). Tyto suspenze nebyly od jejich objevení ve 40. letech příliš zkoumány, což se změnilo až v posledních dvou desetiletích zvýšeným zájmem o využití jejich jedinečných vlastností. V dnešní době jsou pomocí magnetoreologických suspenzí v technické praxi řešeny mnohé závažné problémy. S úspěchem jsou využívány zařízení na bázi magnetoreologických suspenzí v automobilovém průmyslu, stavebním průmyslu či biomedicině.

V posledních letech se vědecká pozornost zaměřila na přípravu nových typů magnetických částic dispergovaných v nosné kapalině, aby bylo dosaženo vyšší stability a účinnosti celého magnetoreologického systému. Především to byla příprava kompozitních částic typu jádro-obal (core-shell). U těchto částic mohou být použity magnetická jádra o různých tvarech a rozměrech. Obal magnetického jádra tvořený vhodným polymerním materiálem upravuje konečné vlastnosti kompozitních částic, jako jsou např. chemická a oxidační stabilita, magnetická saturace, hustota atd. Účinnost suspenzí na bázi takto upravených částic je v magnetickém poli dostatečná pro praktické využití. Velký potenciál v oblasti jak zvýšení celkového magnetoreologického efektu tak také zlepšení dlouhodobé stability magnetoreologických suspenzí je příkládán využití suspenzí obsahujících bimorfni podíl dispergované fáze, tj. převážná část je tvořena kulovými mikročásticemi, které jsou vhodně doplněny např. částicemi ve tvaru tyčinek.

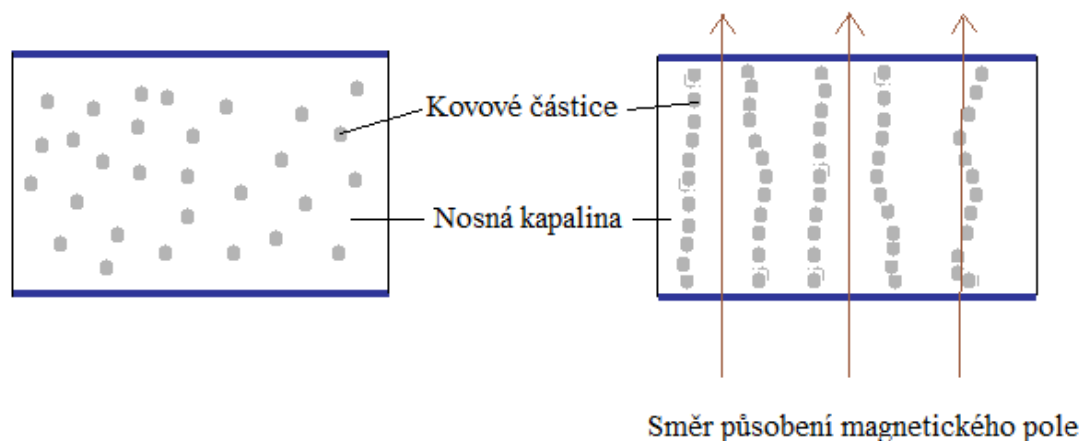
Praktická část diplomové práce je zaměřena na přípravu kompozitních částic typu jádro-obal, a současně na syntézu nekulovitých železných částic, které budou použity pro přípravu bimorfni suspenzí. Z důvodu objasnění komplexního chování zkoumaných materiálů jsou v práci taktéž vyhodnocovány různé materiálové charakteristiky zahrnující např. popis tvaru či magnetických vlastností zkoumaných materiálů stejně jako magnetoreologická měření jejich suspenzí v silikonovém oleji.

I. TEORIE

1 MAGNETOREOLOGICKÉ SUSPENZE

Magnetoreologické (MR) suspenze jsou světu známé již od 40. let minulého století, kdy byly poprvé objeveny a popsány americkým vědcem J. Rabinowem [1]. Skládají se ze dvou fází – disperzního prostředí a dispergovaných částic. Disperzní prostředí je tvořeno nosnou kapalinou, kterou může být např. silikonový, minerální nebo syntetický olej. Mezi výhody používaných nosných kapalin patří zejména odolnost proti rosolovatění či tepelné degradaci a oxidaci. Pevný podíl suspenze naproti tomu zastupují magnetické mikročástice (0,5–10 μm) většinou kulovitého tvaru, které jsou nejčastěji v podobě práškového železa. Tyto částice, nazývané karbonylové železo (CI) jsou připraveny buď tepelným rozkladem pentakarbonylu železa, nebo redukcí vodíkem [2]. V posledních letech jsou stále častěji zkoumány kompozitní částice CI, kdy jádro je tvořeno magnetickými částicemi, které jsou pokryty ochrannou polymerní vrstvou. Vznikne tak kompozit typu core-shell (jádro-obal). Další součástí MR tekutin jsou různá aditiva, která mohou řešit problém sedimentace a oxidace v systému.

Tyto tekutiny jsou řazeny mezi inteligentní materiály, což jsou materiály schopné reagovat na specifický podnět (např. pH, elektromagnetické pole, teplota, apod.) reverzibilní změnou některé ze svých vlastností (např. viskozita, index lomu, barva). MR suspenze patří do podskupiny inteligentních materiálů, kterou jsou smart tekutiny, do níž patří různé typy gelů a disperzí. Hlavní vlastností MR suspenze je schopnost pomocí vnějšího impulsu, kterým je stejnosměrné magnetické pole, změnit během zlomku vteřiny svůj stav skupenství z tekutého na viskoelastické. Dochází k tomu tak, že po aplikaci vnějšího stejnosměrného magnetického pole se jednotlivé magnetické momenty v dispergovaných částicích začnou orientovat rovnoběžně se směrem působícího pole a mikročástice železa spolu začnou vzájemně interagovat a vytvářet řetězce částic. Tvorba řetězců je závislá na intenzitě působícího magnetického pole a na koncentraci částic v nosném médiu. Vzniklé vnitřní struktury brání kapalině v pohybu, čímž mají za následek nárůst reologických parametrů, jako jsou viskozita či viskoelastické moduly, o několik řádů. Po odstranění magnetického pole se chová MR suspenze opět jako tekutina. Díky této reakci na aplikované pole nacházejí v současnosti MR suspenze velice zajímavé uplatnění v automobilovém průmyslu (tlumiče, brzdy, spojky), stavebním průmyslu (seizmické tlumiče mostů), vojenském odvětví (neprůstřelné vesty) a lékařství (kloubní protézy). Obecně jsou stále častěji využívány v aplikacích, kde je potřeba tlumit různé typy vibrací a nárazů [3, 4].



Obrázek 1 – Aktivace MR tekutiny pomocí aplikace magnetického pole

1.1 Vlastnosti MR suspenzí

1.1.1 Reologické vlastnosti

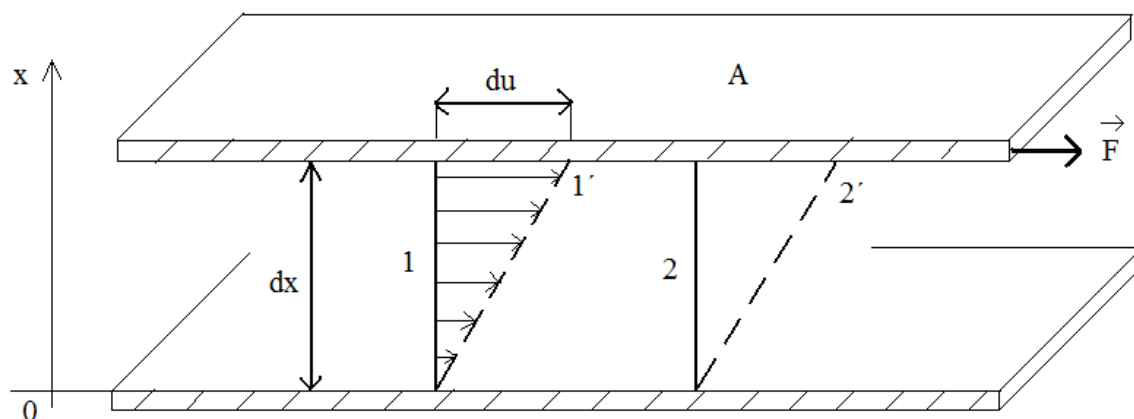
Reologie je vědní obor zabývající se tokem a deformacemi látek. Spojitostí mezi mikrostrukturou materiálu a reologickými vlastnostmi zkoumá obor mikreologie. Reologické chování materiálů hraje důležitou roli v mnoha technologických operacích. Mezi základní reologické veličiny patří smykové napětí a s ním spojená mez kluzu, smyková viskozita a rychlost smykové deformace. V případě MR suspenzí lze reologické vlastnosti měřit buď v přítomnosti aplikovaného magnetického pole (aktivovaný stav), nebo bez jeho účinků (neaktivovaný stav). Výsledky jsou následně porovnány pomocí reologických rovnic, které formulují závislosti mezi naměřenými parametry a jsou graficky znázorněny jako tokové křivky materiálu. Pro experimentální stanovení tokových křivek MR suspenzí se používají reometry s rotačním nebo oscilačním režimem [5].

1.1.2 Ustálený smykový tok

MR tekutina je v neaktivovaném stavu viskózní kapalina, kterou lze popsat pomocí Newtonova zákona (rov. 1) pro smykové napětí τ [Pa]:

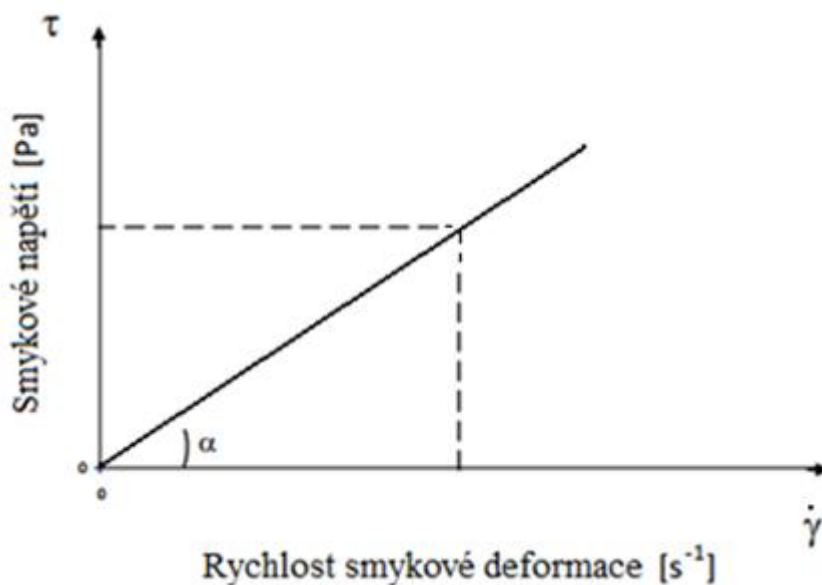
$$\tau = \eta \cdot \frac{du}{dx} = \eta \cdot D = \eta \dot{\gamma} \quad (1)$$

, kde η je dynamická viskozita, $\dot{\gamma}$ je rychlost smykové deformace, du je vzájemná rychlost pohybu smykových rovin vzdálených o dx (Obr. 2) a D je tzv. gradient rychlosti (rychlost deformace), který charakterizuje tvarové změny v proudící tekutině.

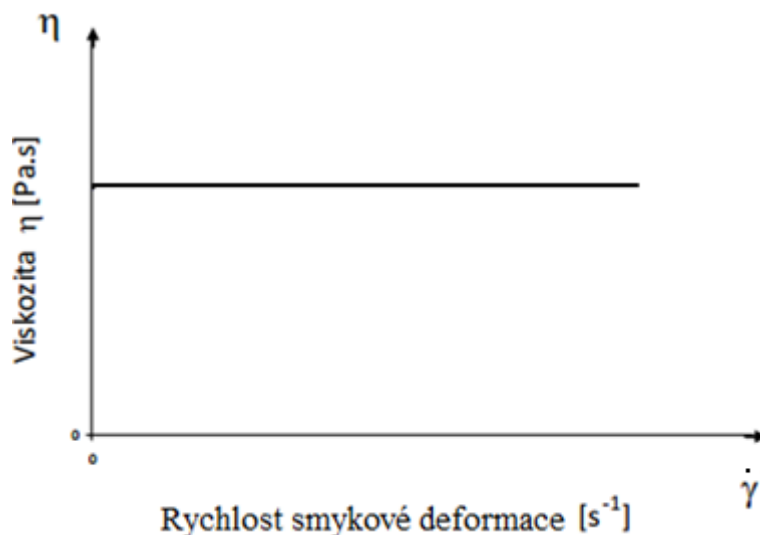


Obrázek 2 – Rychlostní profil toku kapaliny mezi pohyblivou a nepohyblivou deskou

Dynamická viskozita popisuje vnitřní tření kapaliny. Tato materiálová charakteristika je značně závislá na teplotě a a částečně také na tlaku, kdy se zvyšující se teplotou u kapalin klesá a u plynů naopak roste. Její jednotkou v soustavě SI je Pascal sekunda [Pa.s]. U tzv. Newtonských kapalin viskozita nezávisí na rychlosti smykové deformaci (je konstantní), jak je znázorněno níže na Obr. 4 [6].



Obrázek 3 – Toková křivka Newtonské kapaliny [6]



Obrázek 4 – Závislost dynamické viskozity na rychlosti smykové deformace pro Newtonskou kapalinu [6]

Obecně je dynamická viskozita závislá také na objemovém zlomku (ϕ) pevných částic v suspenzích [7]. Viskozita koncentrovaných suspenzí se poté vypočítá podle následujícího vztahu:

$$\eta = \eta_0 \cdot [1 + 0,75 / (\phi_{\max} / \phi - 1)]^2 \quad (2)$$

, kde η_0 je viskozita Newtonské kapaliny a ϕ_{\max} značí maximální objemový zlomek pevných částic.

Na druhou stranu existují i kapaliny, které se neřídí Newtonovým zákonem a ty se poté nazývají ne-Newtonské kapaliny. Řadí se mezi ně např. taveniny a roztoky polymerů, pasty, gely, suspenze atd [8]. Pro tento typ kapalin platí rovnice:

$$\tau = \eta_A \cdot \dot{\gamma} \quad (3)$$

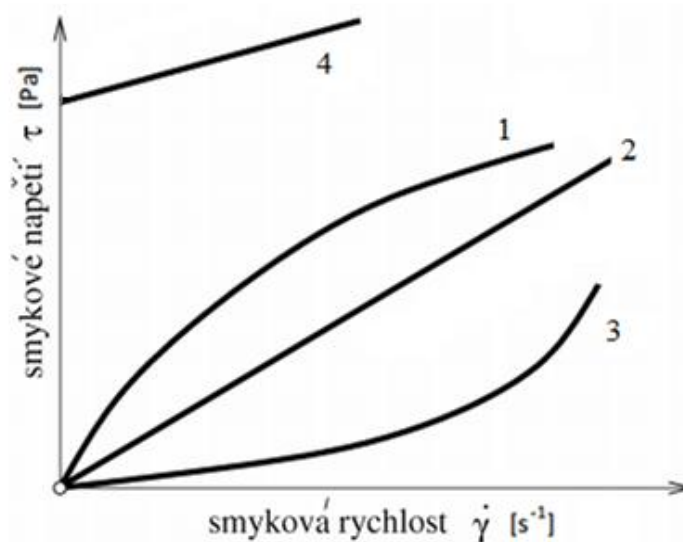
, kde η_A je zdánlivá viskozita, která závisí na zdánlivé rychlosti smykové deformace. Tyto zdánlivé hodnoty nezohledňují však tlakové ztráty v reometru a pseudoplastický charakter materiálu, a tudíž je nutno je korigovat pro získání skutečných hodnot. U ne-Newtonských kapalin nelze považovat viskozitu za látkovou konstantu, tak jako tomu je u Newtonských kapalin.

Rozdělení základních typů ne-Newtonských kapalin [8]:

1. **Dilatantní** – u popisovaných kapalin nastává zvýšení smykové viskozity s rostoucí rychlostí smykové deformace. Toto chování kapalin není až tak časté a lze jej pozoro-

vat např. u škrobové suspenze na bázi vody a v PVC plastisolech. Princip spočívá v tom, že se zvyšující se rychlostí smykové deformace se zvyšuje i podíl uspořádaných částic, které v rozpouštědle zaujmou danou rovnovážnou polohu a strukturu.

2. **Pseudoplastické** – tyto kapaliny podléhají snižování smykové viskozity s rostoucí rychlostí smykové deformace. Typickým příkladem jsou polymerní roztoky a taveniny, suspenze s tuhými částicemi a hrubší disperzní roztoky. Popisované chování zpravidla snižuje energetickou náročnost při zpracování, kde dochází k míchání a tečení materiálu. Pseudoplastické kapaliny lze ještě rozdělit na dvě podskupiny: pravé pseudoplastické kapaliny a strukturně viskózní kapaliny (mají dvě limitní hodnoty zdánlivé smykové viskozity).
3. **Binghamské** – v klidovém stavu jsou to kapaliny s plastickou složkou nevykazující žádné měřitelné tokové charakteristiky až do doby, dokud napětí v systému nedosáhne prahového smykového napětí. Po překročení prahového smykového napětí tekutiny (tzv. meze kluzu) dochází k toku. Pro tyto kapaliny je charakteristická toková křivka ve tvaru přímky. Představiteli této třídy kapalin jsou např. zubní pasty, bláto, olejové barvy, odpadní kaly a vápna.



Obrázek 5 – Tokové křivky kapalin

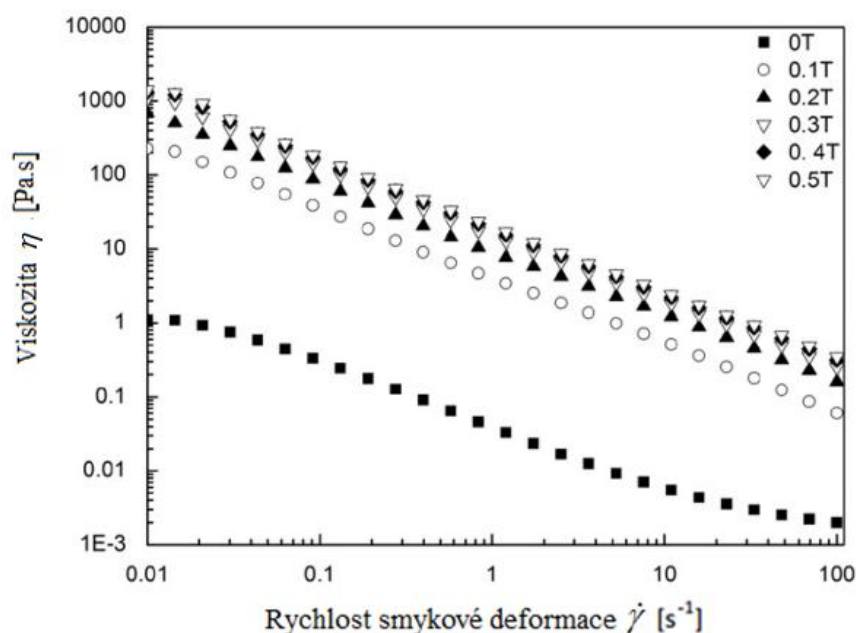
(1 – pseudoplastické, 2 – Newtonské, 3 – dilatantní, 4 – Binghamské) [8]

Jak již bylo zmíněno výše v textu, MR suspenze jsou schopny měnit svůj stav z neaktivovaného na aktivovaný stav za účinků vnějšího magnetického pole. Reologické chování suspenze je v každém stavu zcela odlišné. Při aplikování externího magnetického pole je

chování MR suspenze obvykle popisováno Binghamským modelem (rov. 4) [9], kdy se v závislosti na intenzitě magnetického pole H [$A \cdot m^{-1}$] výrazně mění reologické parametry. V aktivovaném stavu se dá MR suspenze označit jako strukturně viskózní kapalina (pseudoplastická) s již vyvinutou mezí kluzu udávající odolnost vnitřních struktur vůči trvalým deformacím. Tato vlastnost je jedním z parametrů umožňujících posouzení účinnosti MR suspenzí v aktivovaném stavu.

$$\tau = \tau_0 + \eta_{pl} \cdot \dot{\gamma} \quad (4)$$

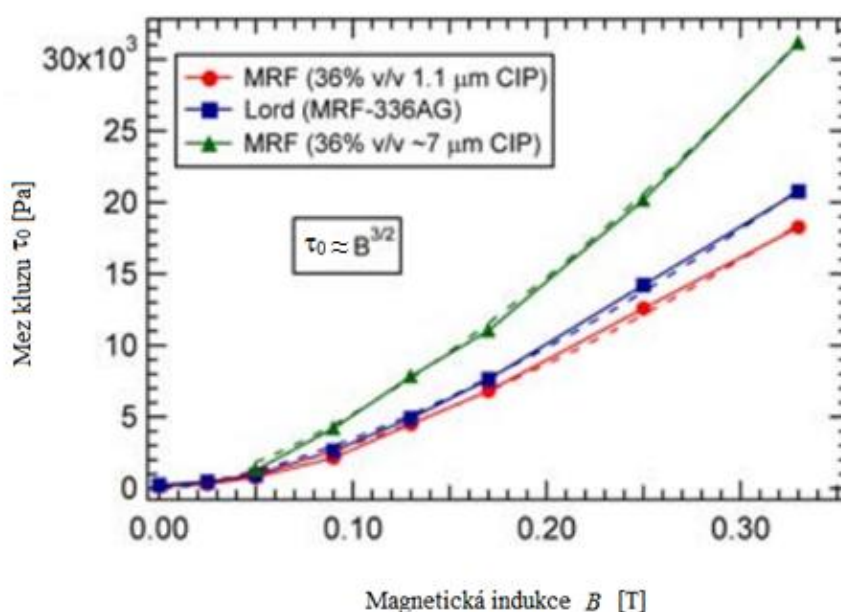
, kde τ je smykové napětí, τ_0 (v literatuře označované také jako τ_y) je mez kluzu, η_{pl} je plastická viskozita suspenze. Když nastane stav $\tau > \tau_0$, dojde k pozvolnému přechodu z viskoplastické fáze do tekuté. Viskozita je v tomto případě konstantou, tudíž se nejedná o zdánlivou viskozitu. Mez kluzu je zde způsobena specifickým složením MR suspenze a její povahou reagovat na vnější podnět. Mez kluzu i viskozita je závislá na objemovém zlomku pevných částic v suspenzi a také je silně závislá na vektorové fyzikální veličině, kterou je hustota magnetického pole B [T], která je jednou z možností popisu působícího externího magnetického pole na systém [10].



Obrázek 6 – Závislost viskozity na rychlosti smykové deformace při různých intenzitách magnetického pole pro bimorfnní suspenzi obsahující 6 hm.% Fe nanočástic [11]

Z grafu na obrázku č. 6 popisujícím závislost viskozity na smykovém napětí je patrné, že bimorní MR suspenze vykazují zvyšování meze kluzu se zvyšujícím se působením magnetického pole [11].

Na obrázku č. 7 je znázorněna závislost meze kluzu na hustotě magnetického pole pro suspenze o stejné koncentraci pevných částic avšak s různými průměrnými velikostmi částic [12]. Suspenze obsahující částice o větším průměru dosahují vyšších hodnot na mezi kluzu díky vyšší magnetické saturaci (viz. níže). Z této teorie můžeme říci, že velikost částic použitých v suspenzi společnosti LORD se pravděpodobně pohybuje mezi 1–2 μm . Nárůst meze kluzu díky aplikaci vnějšího pole je označován jako magnetoreologický efekt. Tento efekt bude podrobněji popsán dále v textu.



Obrázek 7 – Závislost meze kluzu na hustotě magnetického pole pro různé typy MR suspenzí [12]

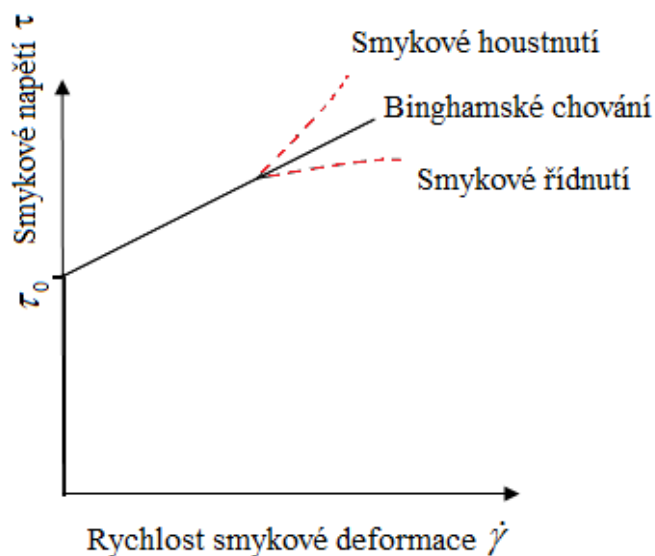
Binghamský model však nelze aplikovat v případě, že dochází ke smykovému řidnutí nebo houstnutí po překročení meze kluzu systému. Používá se k tomu pak model Herschel-Bulkley [13], který bere ohled na řidnutí ve smyku. Lze jej vyjádřit pomocí rovnice:

$$\tau = \tau_0 + \eta_{pl} \cdot \dot{\gamma}^n \quad (5)$$

, kde n je Herschel-Bulkleyho index. Když $n < 1$, tak dochází ke smykovému řidnutí. Když $n > 1$, nastává smykové houstnutí, a když $n = 1$, tak se rovnice redukuje na Binghamský model.

Smykové řidnutí může nastat díky dvěma fenoménům, přičemž prvním z nich je strukturně viskózní chování MR suspenze v neaktivovaném stavu. Druhým fenoménem způsobujícím smykové řidnutí je rychlý průtok oblastí s působícím magnetickým polem, kde se dispergované částice v nosné kapalině nestihnou zcela zformovat do řetězců. Jinými slovy řečeno, hyd-

rodynamické síly začnou převažovat nad silami magnetostatickými. Tohoto jevu se dosahuje až při vysokých smykových účincích. V případě, že se vhodně zvolí interval rychlostí smykových deformací, lze chování MR kapaliny velmi dobře popsat jednodušším Binghamským modelem bez projevu změny viskozity [14,15].



Obrázek 8 – Grafické zobrazení smykového houstnutí a řídnutí

1.1.3 Viskoelasticita

Mimo popsaného rotačního režimu v ustáleném smykovém toku jsou reologická měření u MR suspenzí prováděny v oscilačním režimu. Suspenze vykazující plastické Binghamské chování lze v rozsahu malých deformací pro oscilační režim popsat jako viskoelastické systémy s komplexním smykovým modulem, G^* , rozděleným na reálnou složku G' (fázový modul – elastická část) a imaginární složku G'' (ztrátový modul – viskózní část) [16].

$$G^* = G' + iG'' \quad (6)$$

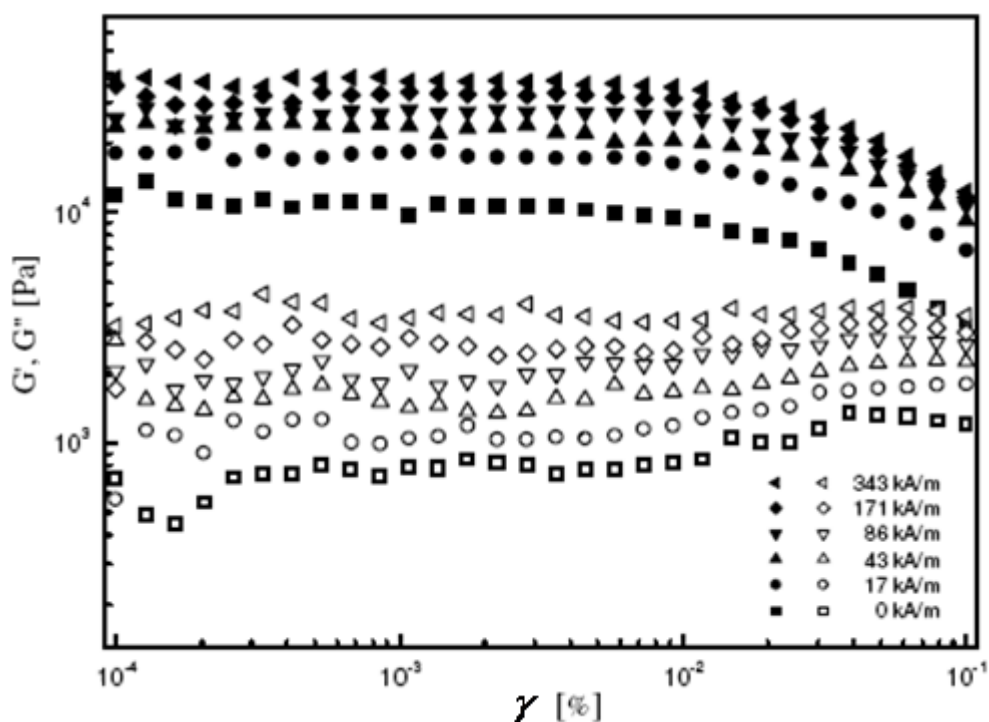
Při měření nejčastěji osciluje jedna část měřicí geometrie konstantní hodnotou deformace, která je volena tak, aby vztah mezi napětím a rychlostí byl lineární. To je označováno jako oblast lineární viskoelasticity. V této oblasti jsou jednotlivé složky systému, tj. elastická a viskózní část, nezávislé na působící úhlové frekvenci, ω . Oproti měření smykových závislostí zde nedochází k destrukci systému (přes mez kluzu), ale pouze k deformacím vnitřních struktur. Obecně u MR suspenzí platí, že při vyšších koncentracích pevných částic dosahuje G' vyšších hodnot a G'' naopak nižších hodnot již bez přítomnosti magnetického pole. Pokud je však aplikováno vnější magnetické pole, tekutina tuhne a oba viskoelastické moduly se

zvýší o několik řádů. Především hodnota G' se výrazně zvýší a to díky uspořádání vnitřních struktur. Vyšší hodnota G' oproti G'' znamená, že MR tekutina se chová jako tuhá látka [17].

Z hodnot dynamických modulů v závislosti na úhlové frekvenci lze definovat i komplexní smykovou viskozitu podle rovnice:

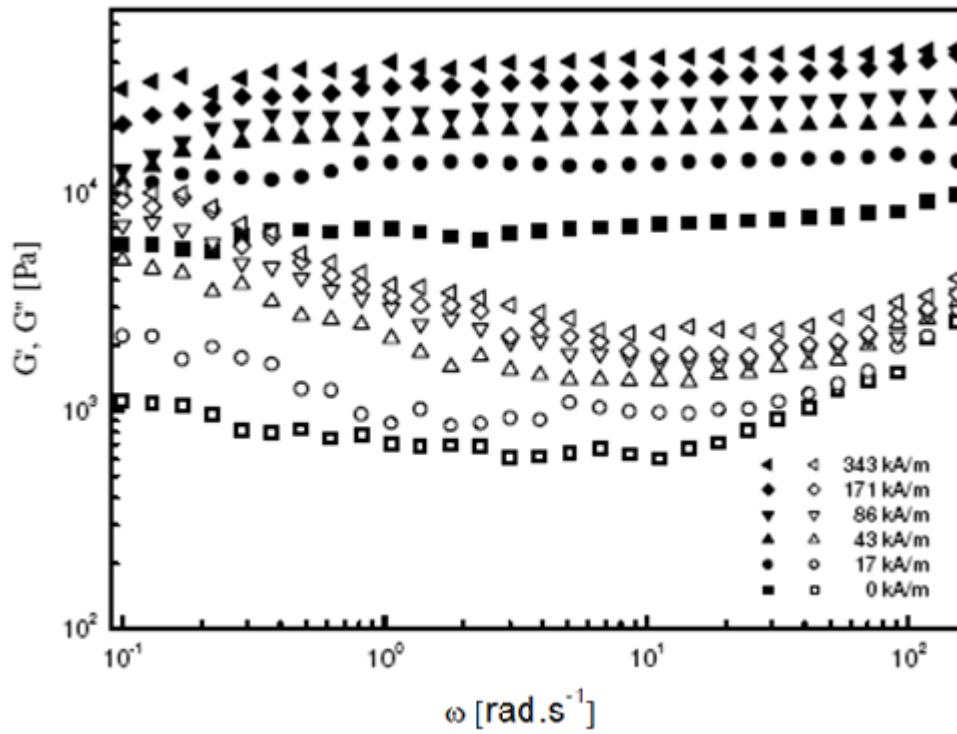
$$\eta^* = \frac{\tau(t)}{\dot{\gamma}(t)} = \frac{G^*}{i\omega} \quad (7)$$

Pro zajištění platnosti oscilační zkoušky musí být jako první vždy proveden tzv. deformační sweep amplitudy (Obr. 9), kdy je měřena závislost dynamických modulů na úhlové deformaci, γ , ze které se určí oblast lineární viskoelastivity a to jako oblast deformací, na nichž jsou viskoelastické moduly nezávislé [18].



Obrázek 9 – Deformační sweep při různých intenzitách magnetického pole pro MR suspenzi tvořenou polystyren/ Fe_3O_4 částicemi [18]

Následně se provede sweep frekvenční (Obr. 10) při konstantní deformaci vybrané z oblasti lineární viskoelastivity. U MR suspenzí s vytvořenými robustními vnitřními strukturami v aktivovaném stavu je fázový modul nezávislý na úhlové frekvenci či se dokonce mírně zvyšuje se zvyšující se úhlovou frekvencí [18].



Obrázek 10 – Frekvenční sweep při různých intenzitách magnetického pole pro MR suspenzi tvořenou polystyren/ Fe_3O_4 částicemi [18]

2 MAGNETOREOLOGICKÉ MATERIÁLY

Magnetoreologické suspenze patří do skupiny materiálů výrazně měnících své reologické vlastnosti v přítomnosti vnějšího stejnosměrného magnetického pole a to během několika milisekund. Obvykle se jedná o dvoufázový systém složený z pevných magnetických mikročástic rozptýlených v nosné kapalině. Dále je možné do systému přidávat různá aditiva pro zlepšení vlastností a zvýšení stability suspenze. Pro širokou škálu uplatnění MR suspenzí v technických zařízeních by měly používané suspenze splňovat následující požadavky [19]:

- Aktivní v širokém rozmezí teplot (nízká teplotní závislost)
- Stabilní proti sedimentaci částic
- Stabilní proti chemickému rozkladu
- Vysoká hodnota magnetické saturace dispergovaných magnetických částic
- Nízká viskozita suspenze bez přítomnosti magnetického pole
- Vysoká hodnota τ_0 v přítomnosti magnetického pole

2.1 Dispergovaná fáze

Tato fáze je tvořena ferri- nebo ferromagnetickými částicemi o průměru od několika stovek nanometrů až po 10 mikrometrů. Systém tvořený dispergovanými magnetickými nanočásticemi se označuje jako ferrokapalina a tvoří zvláštní typ MR suspenzí, které ovšem mají jiné uplatnění než klasické MR systémy. Podíl pevných částic v suspenzích je obvykle volen mezi 20–40 obj.%. Nejčastěji používaným materiálem pro tuto fázi je karbonylové železo, které lze vyrobit tepelným rozkladem pentakarbonylu železa. Výchozí látkou je zde pentakarbonyl železo, což je kapalina umožňující získat elementární železo tepelným rozkladem. Tepelný rozklad se iniciuje až při teplotách mezi 250–280 °C a výsledkem je práškové železo o velikosti částic 1–100 μm [20].

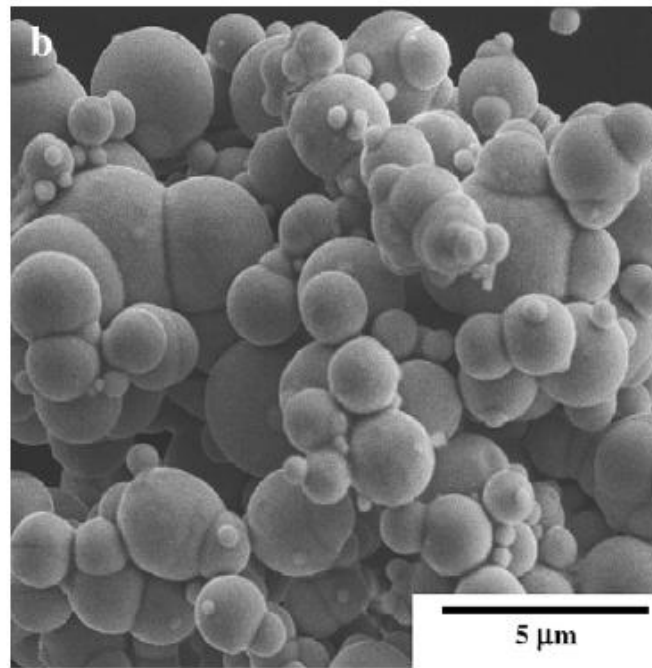


Tvar výsledných částic je kulovitý, což je způsobeno nukleací krystalizačních zárodků v roztoku pentakarbonylu. Železo připravené tímto způsobem se značí zkratkou CI z anglického názvu „carbonyl iron“.

Částice samotného práškového železa ovšem nedosahují dobrých výsledků při praktickém použití v suspenzích, a to především z důvodu jejich usazování vlivem gravitačních sil ve spodní části zařízení. Dalším negativním faktorem u MR suspenzí tvořených částicemi CI

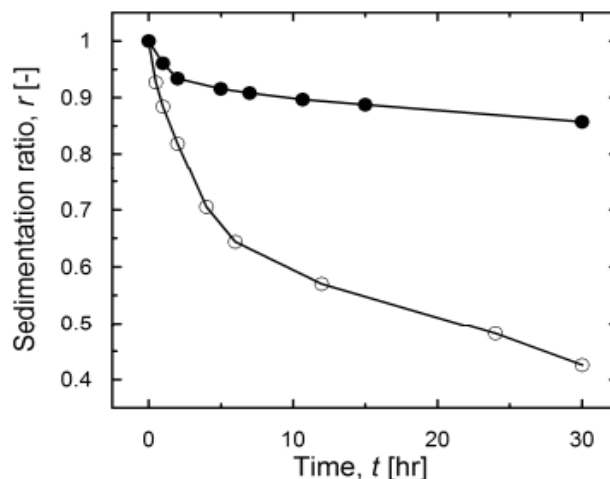
je oxidace dispergovaných částic. Tyto problémy byly řešeny v mnoha vědeckých člancích, kdy se při přípravě nových typů MR suspenzí soustředila pozornost na vývoj nových kompozitních částic a na kombinaci přísad různých aditiv do systému [21]. Nové typy suspenzí byly poté srovnávány s dostupnými komerčními typy a také s čistými částicemi CI v nosné kapalině bez přidaných aditiv. V oblasti výzkumu se pozornost nejvíce zaměřila na vývoj kompozitních částic typu jádro-obal (core-shell) [22], kde se s výhodou pracuje s polymerními materiály jakožto s povlakem na magnetické částice nebo mohou také sloužit jako jádro pro následný povlak z magnetického materiálu. Využitím kompozitních struktur se dosahuje zvýšené oxidační stability, která je u MR suspenzí limitem kvůli vysoké oxidační aktivitě čistých částic železa. Použitím polymeru se dále dosáhne snížení hustoty dispergované fáze, což má za následek zvýšení sedimentační stability a současně zvýšení účinnosti celého systému. Kompozitní částice mohou být připraveny z různých materiálů různými technologiemi. Pro ilustraci je níže uvedeno několik nově vyvinutých kompozitních částic typu core-shell pro použití v MR suspenzích:

- **CI-PANI** (polyanilín) – jádro tvoří povrchově modifikované mikročástice CI, na němž je vytvořena povrchová vrstva polymeru polyanilínu. Polymerace anilínhydrochloridu s amonium peroxydisulfátem (APS) probíhá v emulzi chloroformu ve vodě za pokojových teplot za přítomnosti surfaktantu cetyltrimethylammonium bromidu (CTAB) v reakční směsi. MR suspenze tvořené popisovanými kompozitními částicemi mají sníženou sedimentaci částic a zvýšenou odolnost proti degradaci částic oxidačním mechanismem, jelikož PANI odolává zvýšeným teplotám až do 200 °C. Při těchto vysokých teplotách nedochází k rozrušení struktury povlaku, ale pouze k jeho ztenčení vůči původnímu stavu [23, 24].



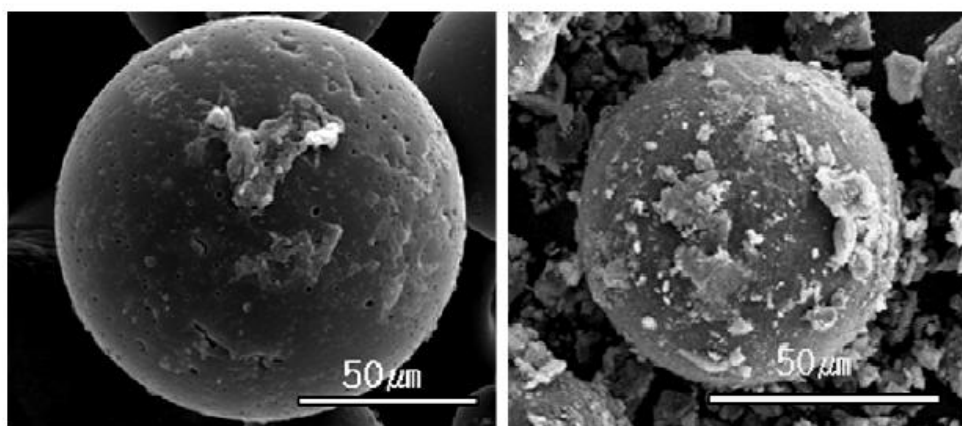
Obrázek 11 – SEM snímek CI částic potažených vrstvou PANI [24]

- **CI-PPy** (polypyrol) – jádro kompozitu je zde opět tvořeno kulovitými částicemi CI dodávaného firmou BASF a nemagnetický obal zastupuje polymer polypyrol. Při přípravě kompozitních částic byl nejprve povrch čistých CI částic modifikován povrchově aktivní látkou ve vodném roztoku, a to pomocí sonifikace po určitou dobu. Následovala polymerace předchlazeného monomeru pyrolu spolu s iniciátorem reakce APS v připravené suspenzi s modifikovanými CI částicemi. Při použití takto připravených kompozitních částic v MR suspenzi došlo k výraznému zlepšení sedimentační stability oproti CI částicím bez polymerního obalu. Avšak došlo také k mírnému snížení magnetických vlastností částic z důvodu nemagnetického charakteru povrchové vrstvy [25].



Obrázek 12 – Sedimentace MR suspenze (40 hm.%) obsahující čisté CI (○) nebo CI-PPy (●) částice dispergované v silikonovém oleji [25]

- **PS-Fe₃O₄** (polystyrén-magnetit) – tyto částice byly vytvořeny za účelem zlepšení sedimentační stability a snížení viskozity MR suspenze v neaktivovaném stavu. Základem kompozitu je mikroporézní částice polystyrénu (PS). Tyto částice byly připraveny suspenzí polymerací v polyvinylalkoholu (PVA) za přítomnosti křemičitanů, které byly poté ze systému odstraněny leptáním kyselinou fluorovodíkovou (HCl). Vzniklé částice PS byly dispergovány ve vodném roztoku dodecylsíranu sodného (NaC₁₂H₂₅SO₄), do kterého byl posléze přidán roztok chloridu železnatého (FeCl₂) a chloridu železitého (FeCl₃) za účelem vytvoření vrstvy magnetitu. Současně byl pomalu přidáván hydroxid sodný (NaOH). MR tekutina na bázi částic PS-Fe₃O₄ vykazuje typické reologické chování komerčně využívaných MR suspenzí [18].



Obrázek 13 – SEM snímek pórovité PS částice (vlevo) a PS částice obalené Fe₃O₄

[18]

2.2 Disperzní prostředí

Hlavní funkcí disperzního prostředí je poskytovat pevným částicím vhodné podmínky pro to, aby se mohly dobře rozdispergovat v objemu. Nosná kapalina navrhované MR tekutiny musí být volena tak, aby měla nízkou viskozitu v neaktivovaném stavu. Dále hraje roli u výběru vhodného typu kapaliny chemická a teplotní stabilita. Z důvodu hustotního nepoměru mezi nosnou kapalinou a rozptýlenými částicemi jsou přidávány do kapaliny různé typy povrchově aktivních látek nebo jsou přidány nano- či mikročásice, které slouží jako stérická zábrana proti sedimentaci [26]. V dnešní době se můžeme v praxi setkat s kapalinami pro MR suspenze jako jsou silikové, minerální či syntetické oleje, které mají velice dobré teplotní a antioxidační vlastnosti a současně vhodné reologické vlastnosti [18, 25].

3 MAGNETOREOLOGICKÝ EFEKT

Tento jev nastává u MR suspenzí při interakci mezi magneticky polarizovatelnými částicemi a vnějším stejnosměrným magnetickým polem. Nepůsobí-li na suspenzi magnetické pole, dispergované částice se pohybují náhodným Brownovým pohybem a jejich magnetické dipólové momenty jsou orientovány zcela nahodile. Suspenze se v tomto okamžiku chová Newtonsky, ale jakmile dojde k aplikaci vnějšího stejnosměrného magnetického pole, nastane u částic orientace dipólových momentů ve směru působení magnetických siločar. V důsledku magnetické polarizace a tvorby magnetických dipólů způsobujících mezičásticové přitažlivé síly se začnou částice agregovat to řetězcových útvarů skrz nosnou kapalinu. Při postupném zvyšování síly magnetického pole lze dosáhnout uspořádání částic, které budou rovnoběžně seřazeny ve sloupcích ve směru působení pole. Tyto vzniklé vnitřní struktury mají za následek prudký nárůst viskozity a meze kluzu až o několik řádů. Aby byla MR suspenze účinná v reálných zařízeních, měly by vnitřní struktury zformované magnetickým polem odolávat zvýšenému působení smykových, tlakových a oscilačních sil. V praktických aplikacích je také velmi důležitá dynamika procesu vzniku a zániku vnitřních struktur, a proto přechod mezi stavy musí proběhnout v rozmezí 1–10 milisekund.

3.1 Faktory ovlivňující MR efekt

U MR suspenzí existuje několik důležitých faktorů, na nichž jsou závislé materiálové charakteristiky jako mez kluzu a fázový modul, podle kterých lze poté posuzovat účinnost MR efektu v aktivovaném stavu.

- **Koncentrace, velikost a tvar částic**

Koncentrace pevných částic v suspenzi hraje důležitou roli při hodnocení účinnosti MR efektu. Pro každou suspenzi existuje optimální objemový podíl částic, který vhodně reaguje na působící magnetické pole. Vyhovující koncentrací se jeví 20–40 obj.% magnetických částic [27]. V případě nižší koncentrace v suspenzi než je 15 obj.%, se v přítomnosti magnetického pole nevytvoří dostatečně pevné struktury, které by odolávaly působícím silám. Na druhou stranu, když je koncentrace příliš vysoká, dochází k velkému nárůstu viskozity v neaktivovaném stavu, což snižuje účinnost systému. Velikost částic by měla být v rozsahu 0,5 až 10 μm , čili částice by měly být dostatečně velké na překonání Brownova pohybu a zároveň dostatečně malé pro

pomalou sedimentaci. Experimentálně bylo např. zjištěno, že suspenze obsahující částice o menším průměru vykazují nižší hodnoty smykového napětí. Toto chování je zapříčiněno relativně nízkou magnetizací jemných částic [28]. V některých studiích byl naopak sledován vliv distribuce velikosti částic v suspenzi a ukázalo se, že při zvyšování podílu jemnějších částic vůči hrubším dojde ke snížení viskozity v neaktivovaném stavu. Bylo naměřeno i vyšších smykových napětí s rostoucí hustotou magnetického pole pro MR suspenze se směsí hrubých a jemných částic [29]. Široká distribuce částic zvyšuje interakce mezi částicemi a formování do pevnějších stabilnějších struktur. Výzkum v posledních letech prokázal zvýšení MR efektu s využitím určitého podílu nanočástic v disperzním prostředí, které v aktivovaném stavu vyplňují volný prostor poblíž kontaktu výrazně větších magnetických částic [26].

- **Teplota**

Teplotní změny vzniklé při zatěžování v praktických aplikacích ovlivňují jak vlastnosti dispergovaných částic tak také disperzního prostředí. V neaktivovaném stavu dochází vlivem zvyšování teploty ke snížení viskozity nosné kapaliny a částice se tak mohou snadněji shlukovat či sedimentovat. Současně nastává zrychlení náhodného Brownova pohybu mikročástic v kapalném prostředí, což způsobuje problémy při formování do řetězcových struktur v přítomnosti vnějšího pole [30]. V aktivovaném stavu není mez kluzu výrazně závislá na teplotě, jelikož při kolísání pracovní teploty v intervalu od -30 do 120 °C se magnetické vlastnosti částic výrazně nemění. U komerčních MR suspenzí od americké společnosti LORD se v technických listech udává teplotní použitelnost v rozsahu operačních teplot od -40 do 130 °C [31].

- **Intenzita vnějšího pole**

Působení vnějšího magnetického pole je hlavním z faktorů ovlivňujících MR efekt v suspenzích. Jakmile dojde v systému k překročení jisté kritické hodnoty intenzity magnetického pole, začnou se částice agregovat ve směru působení siločar a při dalším zvyšování pole dojde ke zkompatnění a ztuhnutí vytvořených vnitřních struktur. Hodnota kritické intenzity pole je různá pro různé MR suspenze lišící se např. koncentrací pevných částic a jejich vlastnostmi [5]. Pokud má intenzita pole rostoucí charakter, lze v určitém okamžiku dosáhnout magnetické saturace (nasycení) materiálu tvořícího dispergovanou část. Magnetická saturace, M_s , rozptýlených částic udává maximální hodnoty magnetického pole, při nichž je dosaženo nejvyšších možných mezí

kluzu. Při nízkých intenzitách aplikovaného vnějšího magnetického pole nastává případ, kdy hodnoty meze kluzu a fázového modulu rostou lineárně s B^2 . Dojde-li k nárůstu intenzity pole, mez kluzu se stává závislou na $B^{3/2}$ a fázový modul se chová lineárně v závislosti na B . V oblastech vysokých intenzit s úplnou magnetickou saturací částic odpovídají hodnoty meze kluzu a modulu M_s^2 [32]. Komerční MR suspenze dosahují v aktivovaném stavu napětí na mezi kluzu 50 až 100 kPa [19].

4 CÍLE PRÁCE

Cíle diplomové práce byly dle zadání stanoveny následovně:

- Výběr vhodných materiálů pro přípravu kompozitních částic typu jádro-obal (core-shell)
- Příprava železných nanočástic ve tvaru tyčinek pro bimorfni suspenze
- Příprava kompozitních částic obalením magnetického jádra polymerní slupkou
- Charakteristika vlastností částic pro MR suspenze
- Stanovení reologického a viskoelasického chování MR suspenzí
- Vyhodnocení získaných výsledků

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

5.1 Příprava kompozitních částic typu core-shell

V diplomové práci byl jako jeden z hlavních cílů sledován vliv polymerního potahu dispergovaných magnetických částic na MR efekt a sedimentační, termooxidační a chemickou stabilitu připravených MR suspenzí. Ochranný obal (shell) magnetického jádra (core) byl tvořen tenkou vrstvou polymeru polysiloxanu. Druhým hlavním cílem diplomové práce bylo studium vlivu přídavku magnetických nanotyčinek Fe do standardní MR suspenze tvořené mikročásticemi CI. Jako jádro připravovaných kompozitních částic tedy bylo zvoleno čisté CI kulovitého tvaru typu HS (BASF, Německo) s průměrnou velikostí částic 2 μm a železné nanočástice ve tvaru tyčinek. Některé studované MR suspenze byly tvořeny bimorfnní dispergovanou fází, tedy obsahovaly větší část tvořenou mikročásticemi a menší část tvořenou nanočásticemi.

- **Příprava železných nanočástic**

Pro přípravu nanotyčinek železa byl nejprve připraven roztok obsahující 1 g hexahydrátu chloridu železitého ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, USA) ve 20 ml destilované vody. Po rozmíchání byl do roztoku přidán 1 g hydroxidu sodného (NaOH, Sigma-Aldrich, USA) a následně odpipetovány 4 ml monohydrátu hydrazinu ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, USA). Do směsi v kádince bylo přidáno 0,73 g surfaktantu cetyltrimetylamoniumbromidu (CTAB, Lach-Ner, Neratovice) pro dosažení tyčinkovitého tvaru železných nanočástic. Po intenzívním promíchání reakční směsi byla tato následně převedena do PTFE nádoby, pro kterou je charakteristická vysoká tepelná a chemická stabilita.



Obrázek 13 – Kovový autokláv s PTFE nádobou pro přípravu Fe nanočástic.

PTFE nádoba byla doplněna destilovanou vodou do poloviny svého objemu a poté vložena do kovového autoklávu. Tento byl důkladně uzavřen a zahříván při 120 °C po dobu 10 hodin. Po přirozeném ochlazení obsahu autoklávu na pokojovou teplotu byl produkt získán filtrací a důkladným promytím částic na filtračním papíře destilovanou vodou a etanolem. Na závěr byl produkt sušen ve vakuové sušárně vytemperované na 80 °C po dobu 24 hodin.

- **Příprava shell materiálu.**

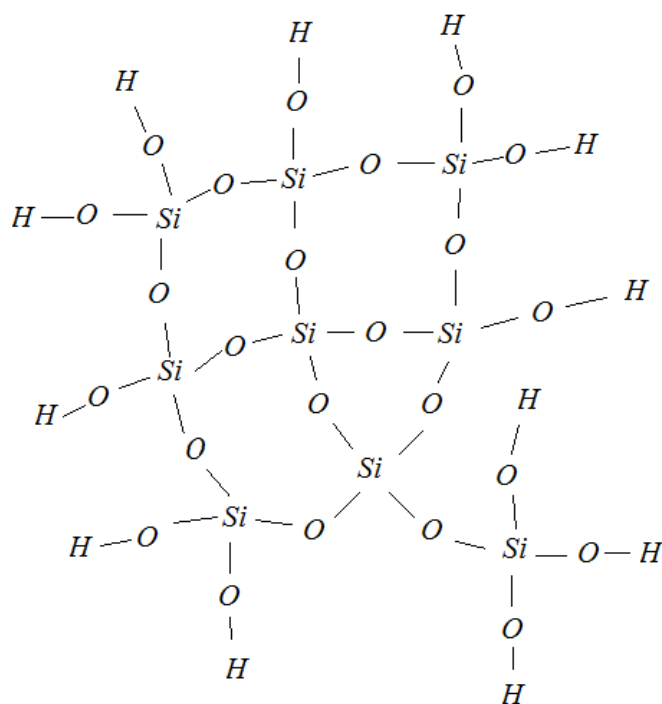
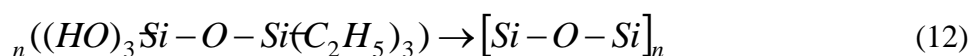
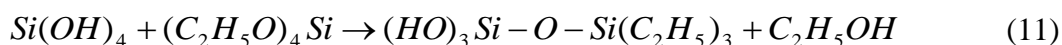
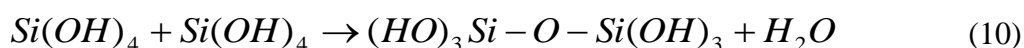
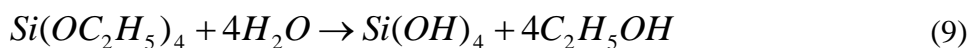
Pro shell materiál byl vybrán polymer s hlavní vazbou v řetězci na bázi křemíku, polysiloxan. Tento polymer byl zvolen především kvůli své tepelné, oxidační a chemické stabilitě. Vysokou odolnost materiálu vůči různým působícím faktorům udává anorganický původ siloxanové vazby (Si–O–Si). Enkapsulace jádra kompozitu do polysiloxanového obalu byla připravena pomocí polymerace výchozích látek s využitím hydrolyzy a polykondenzace, tzv. Stöberova metoda.



Obrázek 14 – Aparatura pro syntézu shell materiálu

V tříhrdlé baňce byly magnetické částice rozmíchány ve směsi absolutního etanolu (C_2H_5OH) a tetraethylortosilikátu (TEOS) ve vzájemném poměru 5:1. Pro urychlení procesu hydrolyzy a polykondenzace TEOS bylo do reakční baňky pomalu přidáváno 10 ml vodného roztoku amoniaku (NH_3 , 25 hm.%). Reakce probíhala za stálého míchání (500 ot. min^{-1}) při pokojové teplotě po dobu 24 hodin. Veškeré použité chemikálie v popisovaném procesu potahování byly dodány společností Sigma-Aldrich. Po uplynutí doby polymerace byl produkt oddělen od zbytku směsi pomocí magnetu a následovalo promytí od různých nežádoucích složek, jako byly např. nezreagované monomery nebo polysiloxanové oligomery pomocí etanolu a destilované vody. Na závěr byly takto připravené kompozitní částice sušeny při $80 \text{ }^\circ\text{C}$ a poté rozetřeny na jemný prášek. Struktura polysiloxanového filmu vytvořeném na povrchu částic je znázorněna na Obr. 15.

Polymerační reakce probíhala podle následujících rovnic:



Obrázek 15 – Schématické znázornění struktury polysiloxanového povlaku

5.2 Charakterizace kompozitních částic a MR měření

5.2.1 Morfologie částic

Morfologie čistých CI částic, potažených CI částic polysiloxanovým filmem a připravených Fe nanočástic ve tvaru tyčinek byla zkoumána pomocí skenovacího (Tescan s.r.o., Česká republika) a transmisního elektronového (JEOL 1200, Japonsko) mikroskopu.

5.2.2 Strukturní analýza

Analýza struktur částic čistého CI a připravených Fe nanočástic ve tvaru tyčinek bez potažení byla provedena na difraktometru X'Pert PRO (Philips, Nizozemí) s Cu $K_{\alpha 1}$ zářením ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$) a rychlosti skenování $4 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ pro zaznamenávání dat v rozsahu $2\theta = 15^\circ\text{--}90^\circ$.

5.2.3 FTIR spektroskopie

Chemická struktura čistých a kompozitních částic byla měřena pomocí DRIFT-FTIR spektroskopie (Thermo Scientific, Nicolet iS5, USA), což je metoda založená na identifikaci různých chemických skupin obsažených ve zkoumaném práškovém materiálu.

5.2.4 Měření magnetických vlastností

Magnetické vlastnosti částic byly měřeny při pokojové teplotě na vibračním magnetometru (VSM, Lake Shore, USA) v magnetickém poli o intenzitě 10 kOe (oersted).

5.2.5 Měření termooxidační a chemické stability částic

Za účelem posouzení odolnosti částic vůči termooxidaci byla použita termogravimetrická analýza (TGA, Setaram, Francie) s rychlostí ohřevu $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ve vzdušné atmosféře. Chemická stabilita částic byla dále experimentálně zjišťována v prostředí kyseliny chlorovodíkové (HCl, Sigma-Aldrich) o koncentraci $0,05 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, kde se zaznamenávaly hodnoty pH (WTW pH metr, Německo) jako funkce času.

5.2.6 Sedimentace částic

Sedimentační stabilita zkoumaných typů suspenzí byla hodnocena vizuální metodou, kdy se sledovala rychlost sedimentace dispergovaných částic v nosné kapalině. MR suspenze byly ponechány v klidu v průhledných zkumavkách po dobu 24 hodin a v určitých časových intervalech byla pomocí digitálního posuvného měřítka měřena výška fáze bohaté na usazené čás-

tice. Následně se určil sedimentační poměr (s_p) v MR suspenzi, který je definován jako výška fáze s usazenými částicemi (h_s) vůči celkové výšce suspenze (h_c) ve zkumavce:

$$s_p = \frac{h_s}{h_c} \quad (13)$$

5.2.7 Magnetoreologická měření

Pro magnetoreologická měření byly připraveny nové suspenze o stejné hmotnostní koncentraci pevných částic (40 hm.%) lišící se složením dispergované fáze.

Tabulka 1 – Složení suspenzí pro MR měření

dispergovaná složka vzorek	čisté CI [hm.%]	čisté Fe tyčinky [hm.%]	core-shell CI/sil [hm.%]	core-shell Fe tyčinky/sil [hm.%]
suspenze 1	40	0	0	0
suspenze 2	35	5	0	0
suspenze 3	0	0	40	0
suspenze 4	0	0	35	5

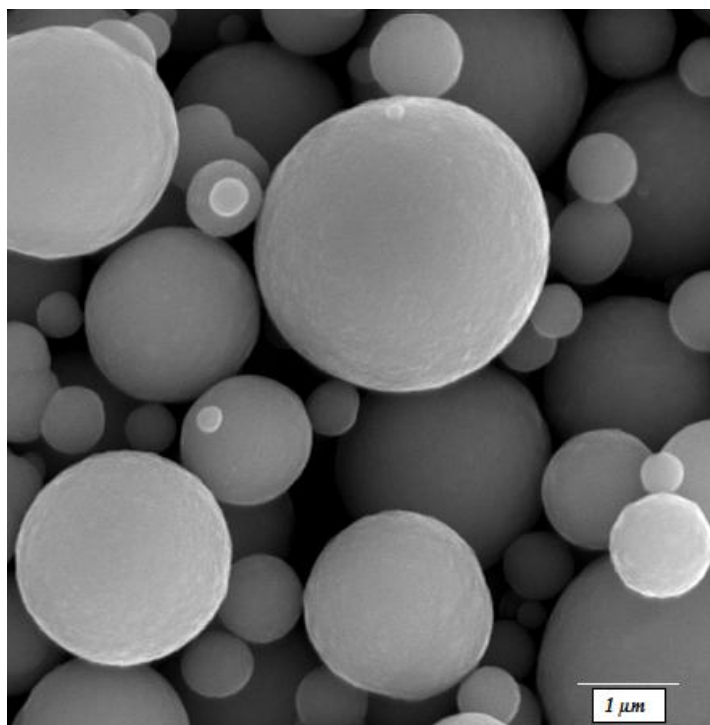
Ve směsích CI a Fe částic je hmotnostní podíl CI mikročástic ku Fe nanočásticím 7:1. Čisté i kompozitní magnetické částice zde byly rozdispergovány v silikonovém oleji (Lukosiol M100, Chemické Lučební závody Kolín; viskozita ≈ 100 mPa.s, hustota = $0,965$ g.cm⁻³). Magnetoreologická chování připravených suspenzí byla zkoumána v rotačním a oscilačním režimu pomocí rotačního reometru Physica MCR501 (Anton Paar GmbH, Rakousko) s magnetickou celou Physica MRD 180/1T. Pro měření byla použita geometrie typu deska-deska o průměru 20 mm a mezerou mezi deskami 1 mm. Hodnoty hustoty magnetického toku byly měřeny pomocí Hallovy sondy a teplota byla sledována pomocí termočlánku umístěného pod spodní měřicí deskou. Z důvodu zachování homogenního magnetického pole v měřené oblasti nepřekračovaly maximální používané hustoty magnetického hodnotu 300 mT. Měření v rotačním režimu bylo provedeno za ustáleného smykového toku, kde se sledovaly změny reologických vlastností suspenze v závislosti na intenzitě magnetického pole. Oscilační měření byla provedena prostřednictvím tzv. sweepů (měření závislosti viskoelastických modulů na postupném nárůstu nezávislé veličiny), deformačního a frekvenčního. Z důvodu získání oblasti lineární viskoelastivity probíhal deformační sweep v rozsahu amplitud deformací od 10^{-5} do 1 při konstantní úhlové frekvenci ($6,28$ rad.s⁻¹). Po provedení tohoto testu následoval frekvenční sweep v intervalu úhlových frekvencí od 1 do 100 rad.s⁻¹ zjišťující závislost viskoelas-

tických modulů na úhlové frekvenci při konstantní amplitudě deformace z oblasti lineární viskoelasticity ($\dot{\gamma} = 1 \times 10^{-4}$ pro náš experiment). Před každým měřením byla suspenze mechanicky promíchána a teplota byla udržována na 25 °C.

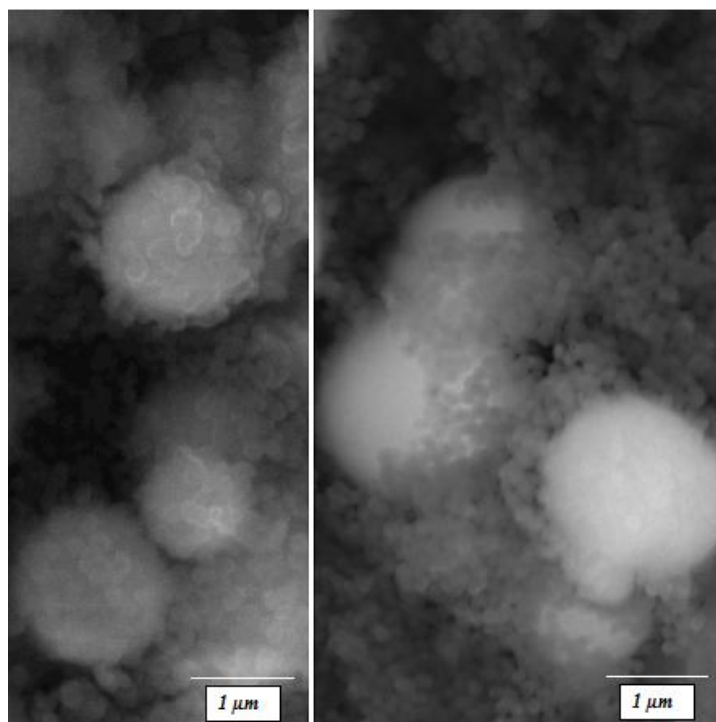
6 VÝSLEDKY A DISKUZE

6.1 Morfologie vzorků

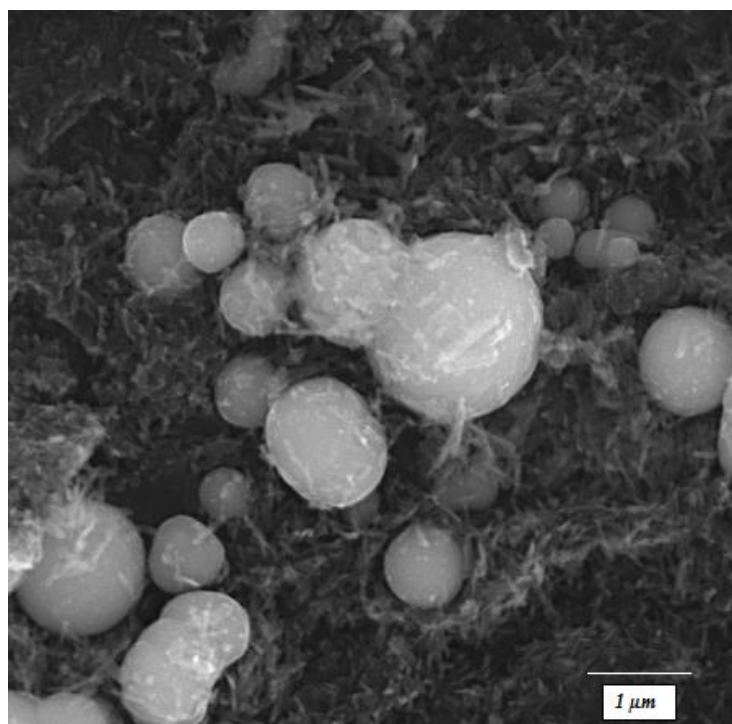
Struktury CI částic, připravených Fe nanočástic a kompozitních částic s polysiloxanovou vnější vrstvou byly pozorovány s využitím elektronové mikroskopie, které můžeme vidět na obrázcích 16 až 19. Nepotažené komerční částice CI typu HS jsou na Obr. 16. Jejich povrch je poměrně hladký a čistý bez jakékoliv povrchové modifikace. Kompozitní částice s připravenou polysiloxanovou vrstvou, která je tvořena polyhedrálními aglomeráty, na povrchu magnetické částice, můžeme pozorovat na Obr. 17. Tato vrstva polymeru by měla zajistit vyšší oxidační a chemickou stabilitu částic. Na dalším obrázku č. 18 je zobrazen SEM snímek zachycující nepotaženou směs CI mikročástic a Fe nanočástic. Nanočástice železa ve tvaru tyčinek se shlukují na povrchu kulovitých CI mikročástic, což je pravděpodobně způsobeno zbytkovou remanencí (tj. míra magnetizace, která po odstranění magnetického pole zůstane částici). V magnetickém poli mohou nanočástice ve tvaru tyčinek zaplňovat mezery mezi mikročásticemi ve vytvořených řetězcových strukturách a tím zlepšovat MR efekt v suspenzích. Morfologie připravených tyčinkovitých nanočástic železa je zobrazena na TEM snímku (Obr. 19). Zde byla průměrná délka částic odhadnuta na 0,5 μm a průměr na 50 nm.



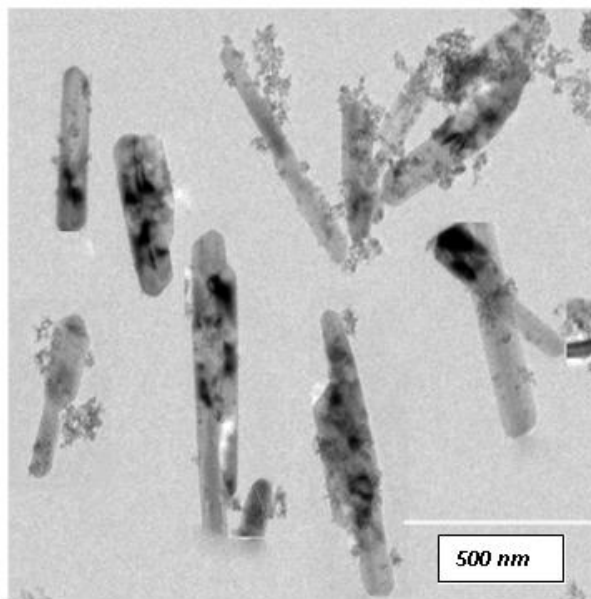
Obrázek 16 – SEM snímek nepotažených CI částic pořízený při napětí 30 kV



Obrázek 17 – SEM snímek potažených CI částic polysiloxanem pořízený při napětí 30 kV



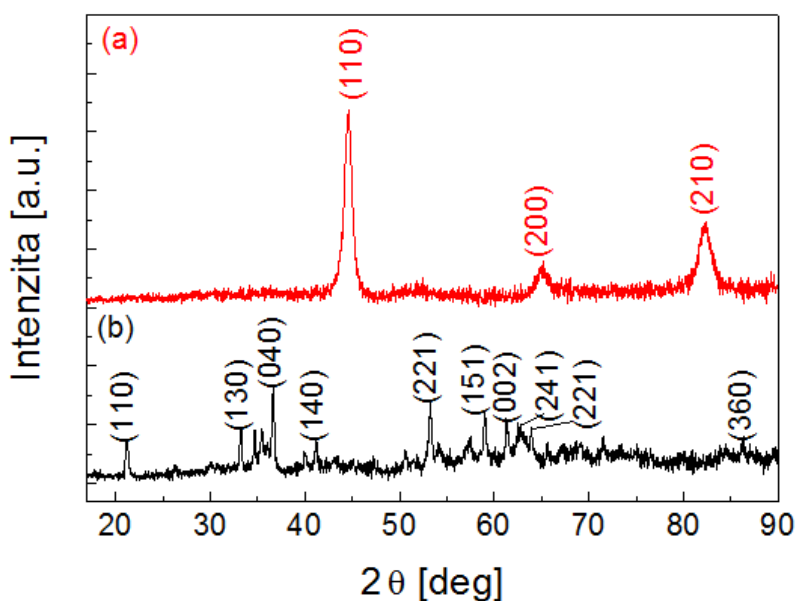
Obrázek 18 – SEM snímek nepotažených CI částic a tyčinkovitých Fe nanočástic pořízený při napětí 30 kV



Obrázek 19 – TEM snímek tyčinkovitých Fe nanočástic

6.2 Strukturální analýza

Křivky získané rentgenovou difrakcí (XRD) pro čisté CI částice a syntetizované železné nanočástice ve tvaru tyčinek jsou znázorněny na Obr. 20. V naměřeném spektru pro CI částice se objevily tři píky, které odpovídají krystalické struktuře čistého železa uspořádané do krychlové plošně centrované krystalografické mřížky. Naproti tomu ve spektru Fe nanočástic se objevuje mnohem více píků a ze spektra lze určit, že se jedná o materiál s ortorombickou krystalografickou soustavou. Hodnoty píku odpovídají minerálu s názvem goethit.

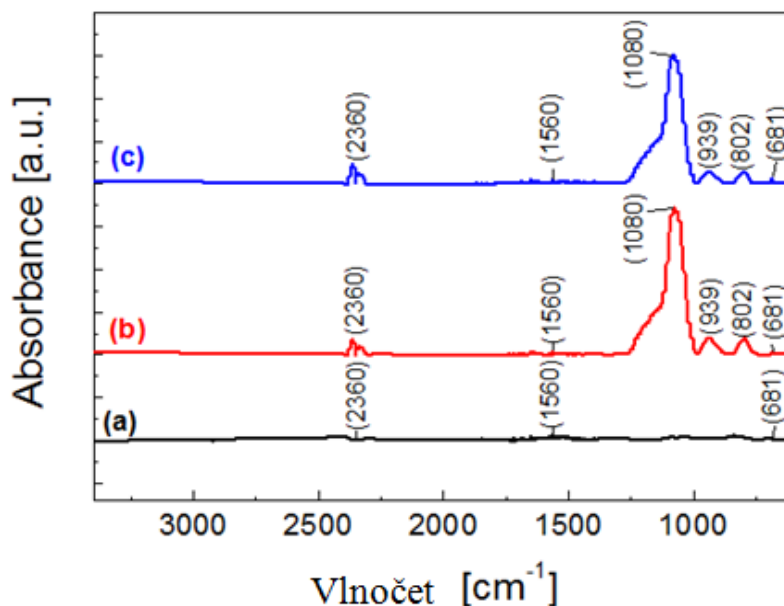


Obrázek 20 – XRD křivky pro CI částice (a) a Fe tyčinkovité nanočástice (b)

6.3 FTIR spektroskopie

Tato spektroskopická analytická metoda je založena na absorpci infračerveného záření při průchodu skrz testovaný vzorek daného materiálu. Při průchodu záření nastanou rotačně vibrační změny energetických stavů molekuly, které zároveň závisí na změnách dipólového momentu molekuly. Výsledkem jsou absorpční spektra poskytující informace o chemických vazbách a molekulární struktuře testovaného vzorku.

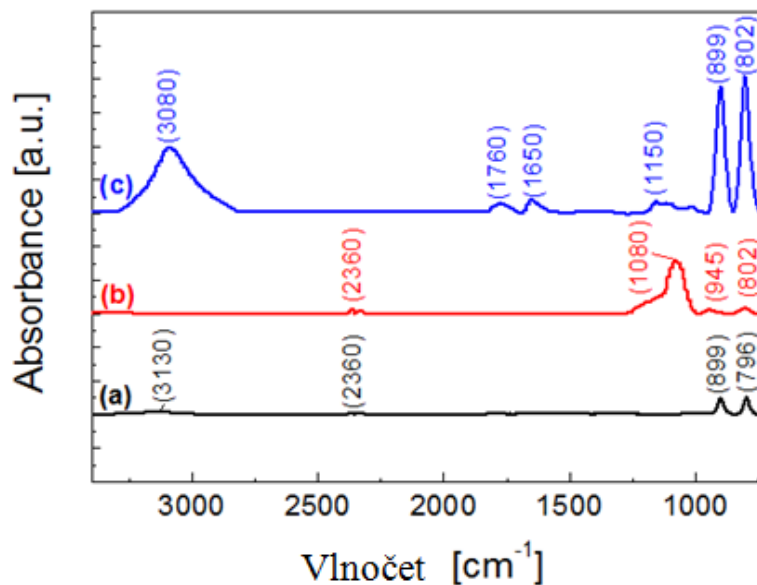
Nejprve byly srovnávány spektrální křivky pro nepotažené CI částice, povrchově upravené CI částice vrstvou polymeru a pro bimorfni směs povrchově upravených CI a Fe částic. Na rozdíl od spektra nemodifikovaných CI částic se u spekter obou modifikovaných typů testovaných vzorků objevily výrazné píky při vlnočtu s hodnotou 1080 cm^{-1} . Tato hodnota reprezentuje vibraci typu nesymetrického protahování chemické vazby Si–O–Si, která se projevuje v intervalu vlnočtů $1095 - 1075\text{ cm}^{-1}$. Další dva výrazné píky u modifikovaných částic při vlnočtech 939 cm^{-1} a 802 cm^{-1} byly způsobeny vibracemi ohybového typu vazby Si–O–Si.



Obrázek 21 – FTIR spektra pro čisté CI (a), kompozitní částice CI/sil (b) a pro směs částic CI/sil + Fe tyčinky/sil (c)

Dále byly graficky srovnávány FTIR spektra pro syntetizované Fe tyčinkovité nanočástice, polymerem modifikované Fe tyčinkovité nanočástice a pro čistý minerál goethit. Tento minerál na bázi železa byl dříve XRD analýzou určen jako materiál, z něhož se skládají připravené Fe nanočástice. Na křivce spektra pro syntetizované Fe nanočástice se objevují dva výrazné píky při vlnočtech 899 cm^{-1} a 796 cm^{-1} , které jsou shodné s výrazně ostrými píky v křivce

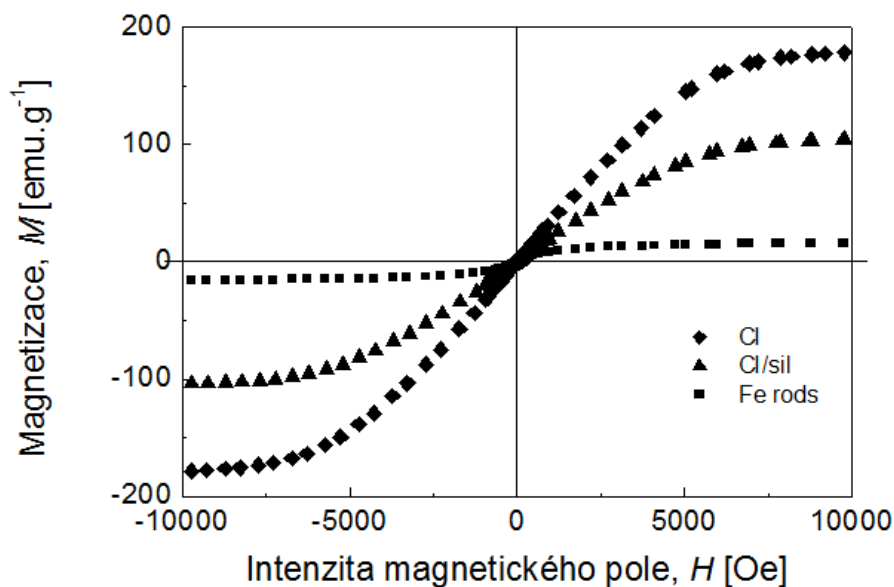
spektra pro goethit. Lze tak potvrdit, že připravené nanočástice jsou na bázi tohoto minerálu. Ve spektru pro Fe nanočástice potažené polysiloxanem se nachází nejvýraznější pík při hodnotě vlnočtu 1080 cm^{-1} , což, jak již bylo uvedeno dříve, odpovídá vibracím přítomné Si–O–Si vazby. Výrazný pík u spektra goethitu při vlnočtu 3080 cm^{-1} byl způsoben vibracemi vazby O–H, které se u tohoto minerálu nacházejí.



Obrázek 22 – FTIR spektra pro čisté Fe nanočtyčky (a), pro kompozitní částice Fe tyčinky/sil (b) a pro minerál goethit (c)

6.4 Magnetizace

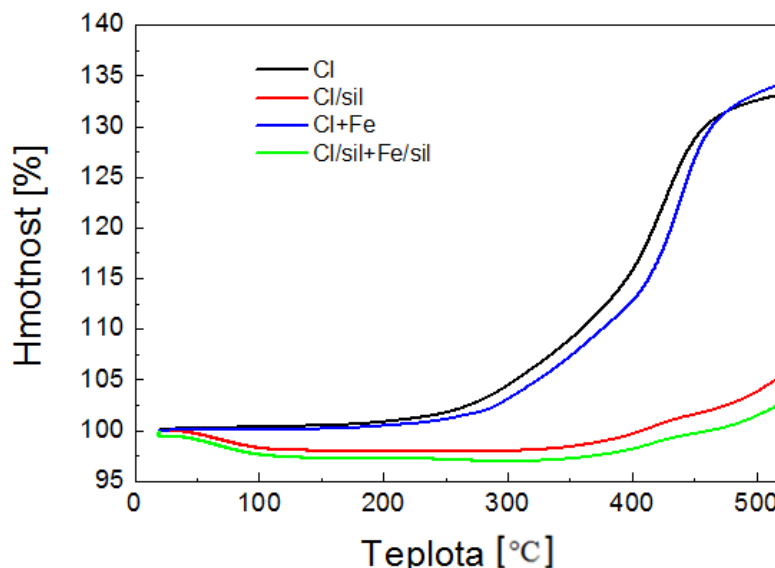
Za účelem objasnění magnetických vlastností byly vyhodnoceny magnetizační křivky pro čisté CI částice, tyčinkovité Fe nanočástice a pro polysiloxanem potažené CI částice. Magnetická saturace u testovaných vzorků dosahovala nevyšších hodnot u čistých CI částic. Potažením nemagnetickou polymerní vrstvou se však magnetické vlastnosti CI částic snížily. Nízkých hodnot magnetické saturace ve srovnání s oběma typy CI částic bylo dosaženo při měření vzorku Fe nanočástic ve tvaru tyčinek. Tyto nízké hodnoty jsou důsledkem nanometrických rozměrů Fe částic, které mají obecně nižší hodnoty magnetické saturace v porovnání s mikročásticemi. Tyto tyčinkovité nanočástice byly použity do MR suspenzí pouze ve směsích s kulovitými CI částicemi a v malém procentuálním zastoupení v systému, aby příliš nesnižovaly magnetické vlastnosti a současně magnetoreologický efekt avšak vylepšily tuhost vytvářených řetězovitých struktur a zlepšovaly dlouhodobou stabilitu popisovaných systémů. Pro MR suspenze je důležitým faktorem použití částic s vysokou magnetickou saturací, což dle výsledků měření tuto podmínku splňují i CI částice s vnější polysiloxanovou vrstvou.



Obrázek 23 – Magnetizační křivky čistého CI, kompozitních částic CI/sil a Fe nanotyčinek

6.5 Termooxidační stabilita částic

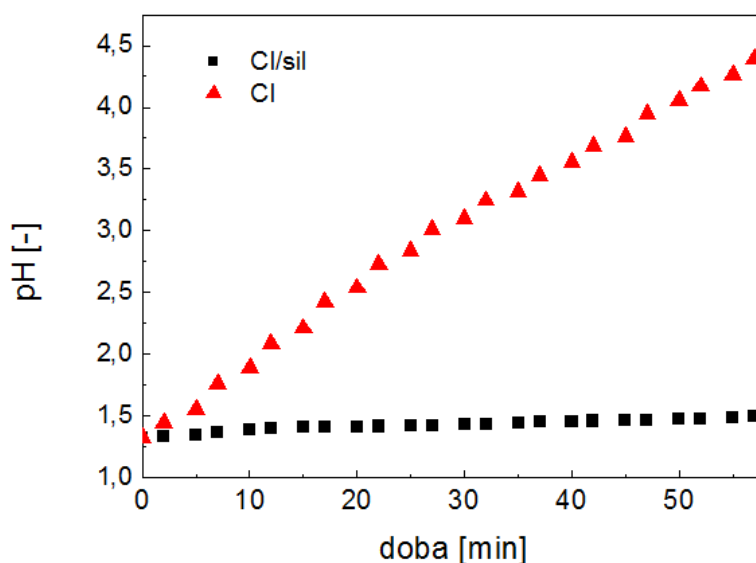
Využitelnost MR suspenzí v praktických zařízeních je značně závislá na termooxidační stabilitě použitých magnetických částic. V případě termo- či oxodegradace dispergovaných částic dochází ke ztrátě magnetických vlastností vlivem tzv. delaminaci povrchu a vytváření nemagnetických oxidů kovů na povrchu částic, což má za následek výrazné snížení účinnosti systému a suspenze se stává nevyhovující pro další použití. Pro srovnání této stability u čtyř typů testovaných částic byla použita termogravimetrická analýza (TGA) v kyslíkové atmosféře. Z grafu na Obr. 25 vyplývá, že potažení magnetických částic vrstvou polysiloxanu má za následek značné zvýšení odolnosti vůči jejich termální oxidaci. U nepotažených magnetických částic se v kyslíkové atmosféře s rostoucí teplotou jejich hmotnost výrazně zvyšovala. Zvyšování hmotnosti nepotažených částic zde bylo způsobeno důsledkem tvorby oxidů železa na jejich povrchu, což způsobuje snížení magnetických vlastností použitých částic. Při porovnávání TGA křivek byl pozorován 30% hmotnostní nárůst u nepotažených částic oproti částicím potaženým polysiloxanem. Prudké zvyšování hmotnosti u nepotažených částic, které bylo zapříčiněno tvorbou oxidů na povrchu částic, nastává při teplotách okolo 400 °C. K mírnému zvyšování hmotnosti u potažených částic dochází až v teplotách blízkých se k 500 °C, čili termooxidace částic byla výrazně snížena a zároveň posunuta do vyšších teplot.



Obrázek 24 – TGA křivky pro čisté a polysiloxanem potažené CI částice a pro bimorfni směsi čistých a potažených částic

6.6 Chemická stabilita

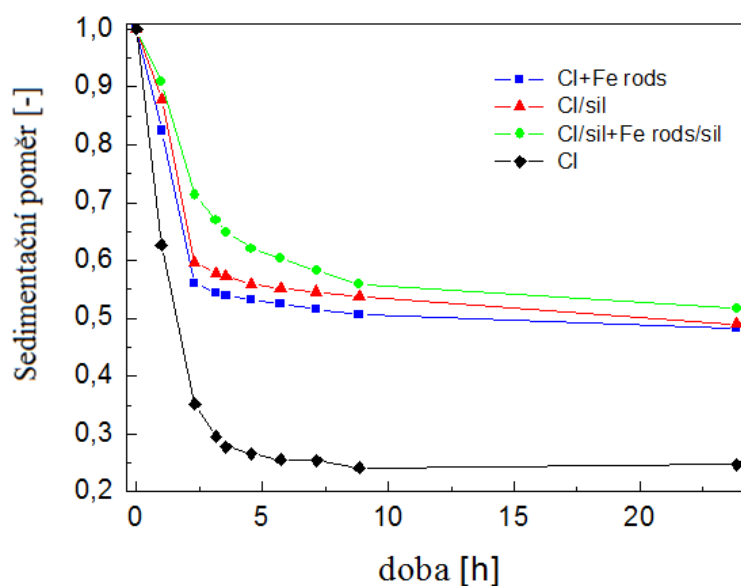
Ke stanovení chemické odolnosti částic použitých pro MR suspenze byla použita metoda měření hodnot pH disperzí nepotažených a potažených částic polysiloxanem v kyselém prostředí HCl. Disperze tvořená nepotaženými CI částicemi vykazovaly v důsledku reakce železa s kyselinou výrazně vyšší pokles kyselosti původní kyseliny vůči disperzím s částicemi obalenými polysiloxanem. Reakce čistých částic CI s kyselinou byly doprovázeny intenzivním probubláváním disperze. Hodnoty pH disperzí s potaženými částicemi vykazují jen mírný nárůst během doby měření, což poukazuje na kompaktní potažení částic polymerem odolným vůči korozi v HCl.



Obrázek 25 – Odolnost čistých a potažených CI částic proti korozi kyselin

6.7 Sedimentace částic

Sedimentační stabilita byla zkoumána pro všechny čtyři typy nově připravených MR suspenzí (viz. Tab. 1). Grafické znázornění závislosti sedimentačního poměru suspenzí na době pozorování je uvedeno v Obr. 26. Na základě získaných grafických výsledků můžeme s jistotou tvrdit, že sedimentační stabilitu systému zvyšuje použití bimorfnní dispergované fáze v suspenzi. Zvýšená sedimentační stabilita suspenzí se směsí bimorfnních dispergovaných částic je pravděpodobně způsobena tím, že tyčinkovité nanočástice zvyšují tření uvnitř nosné kapaliny a tím vzrůstá odolnost vůči gravitačnímu usazování částic. Stejně tak zvyšuje sedimentační stabilitu i povrchová modifikace částic polysiloxanem, který zajišťuje vyšší povrchovou aktivitu dispergovaných částic k silikonovému oleji.



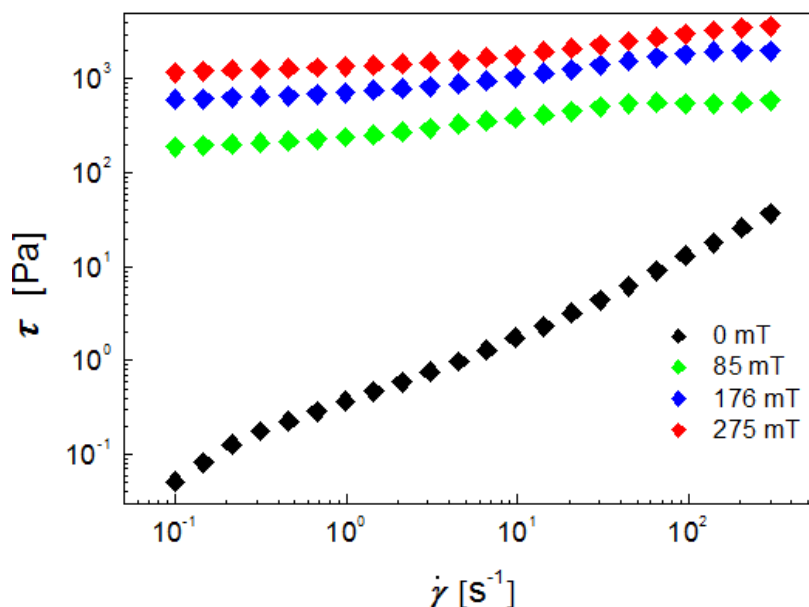
Obrázek 26 – Závislost sedimentačního poměru na době pozorování pro různé typy suspenzí

6.8 Magnetoreologické měření

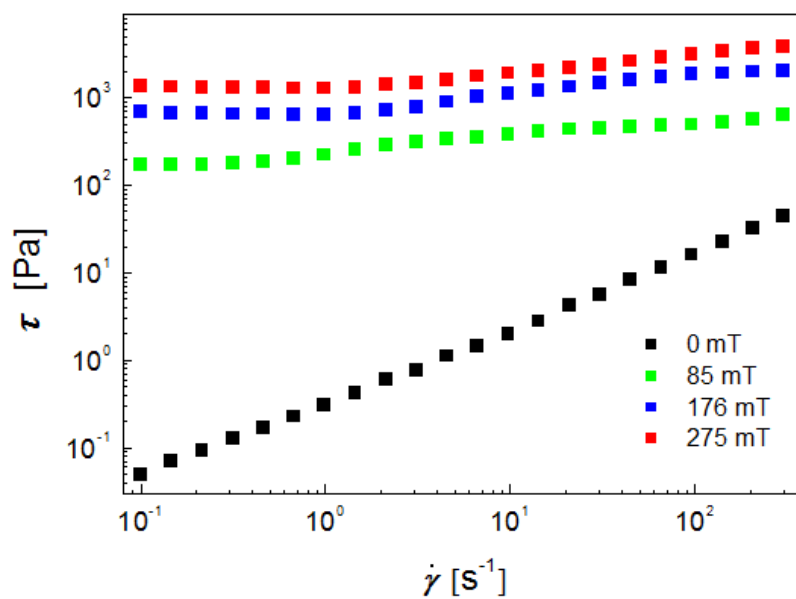
Jako první byly na reometru měřeny parametry MR suspenzí v rotačním režimu za ustáleného smykového toku. Pro tato měření byly zvoleny všechny čtyři typy připravených suspenzí. V první sérii grafických závislostí znázorněných na Obr. 27 až 30 je pozornost zaměřena na vztah mezi smykovým napětím a rychlostí smykové deformace za působení magnetického pole o vzrůstající intenzitě. Rychlost smykové deformace se při měřeních pohybovala v rozsahu od 0,1 do 300 s⁻¹.

Všechny testované suspenze vykazovaly bez přítomnosti magnetického pole lineární růst smykového napětí v závislosti na rychlosti smykové deformace. Takové chování lze označovat jako Newtonské, kdy se suspenze chová jako typická kapalina (např. voda). Avšak při

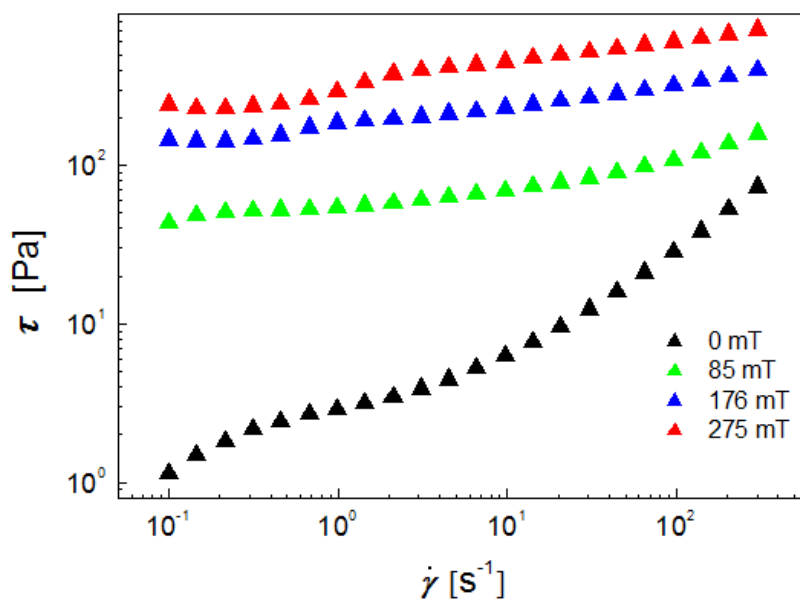
aplikaci magnetického pole vykazovaly suspenze mez kluzu v důsledku tvorby vnitřních struktur ve tvaru řetězců. Nárůst hodnot smykového napětí o několik řádů při působení vnějšího pole je typickým jevem pro MR suspenze. V tomto případě reologické chování suspenzí odpovídá nejvíce modelu Binghamského plastického chování, tj. suspenze se chovají jako tuhé viskoelastické látky při působení magnetického pole. U všech čtyř suspenzí se dosahovalo nejvyšších hodnot smykového napětí při nejvyšší testované intenzitě magnetického pole (275 mT). Vzniklé vnitřní struktury z magnetických částic tedy zvyšují svou odolnost vůči deformaci či toku při zvyšující se intenzitě magnetického pole. Struktury vytvořené ve směru působení pole se mohou při vyšší intenzitě pole pravidelněji a pevněji uspořádat a tím zvýšit hodnotu meze kluzu. Připravené suspenze 1 a 2 na bázi nepotažených dispergovaných částic dosahovaly vyšších hodnot smykových napětí při intenzitě magnetického pole 275 mT, než tomu bylo u suspenzí s polysiloxanem potaženými částicemi. Tento jev byl způsoben vlivem polymerního obalu na částicích, který mírně snižuje odezvu těchto částic na působení magnetického pole, jak již bylo diskutováno v sekci “Magnetizace”.



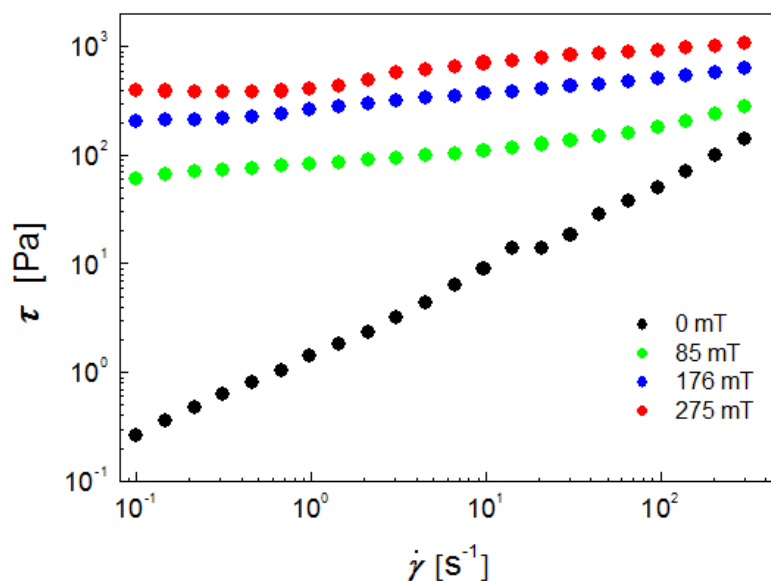
Obrázek 27 – Závislost smykového napětí (τ) na rychlosti smykové deformace ($\dot{\gamma}$) pro suspenzi 1 (40 hm.% CI) při různých intenzitách magnetického pole



Obrázek 28 – Závislost smykového napětí (τ) na rychlosti smykové deformace ($\dot{\gamma}$) pro suspenzi 2 (35 hm.% CI + 5 hm.% Fe tyčinek) při různých intenzitách magnetického pole



Obrázek 29 – Závislost smykového napětí (τ) na rychlosti smykové deformace ($\dot{\gamma}$) pro suspenzi 3 (40 hm.% CI/sil) při různých intenzitách magnetického pole



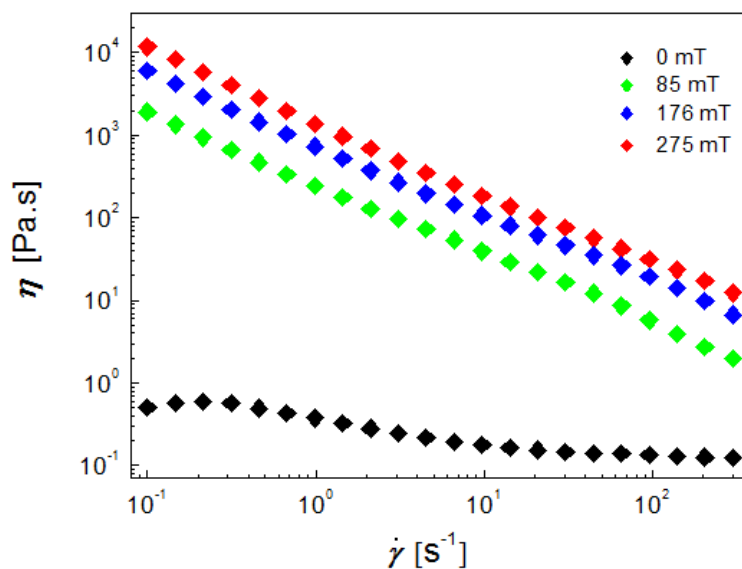
Obrázek 30 – Závislost smykového napětí (τ) na rychlosti smykové deformace ($\dot{\gamma}$) pro suspenzi 4 (35 hm.% CI/sil + 5 hm.% Fe tyčinek/sil) při různých intenzitách magnetického pole

Dále byla sledována závislost viskozity na rychlosti smykové deformace při zvyšující se intenzitě magnetického pole. Grafické zobrazení výsledků můžeme sledovat na Obr. 31 – 34.

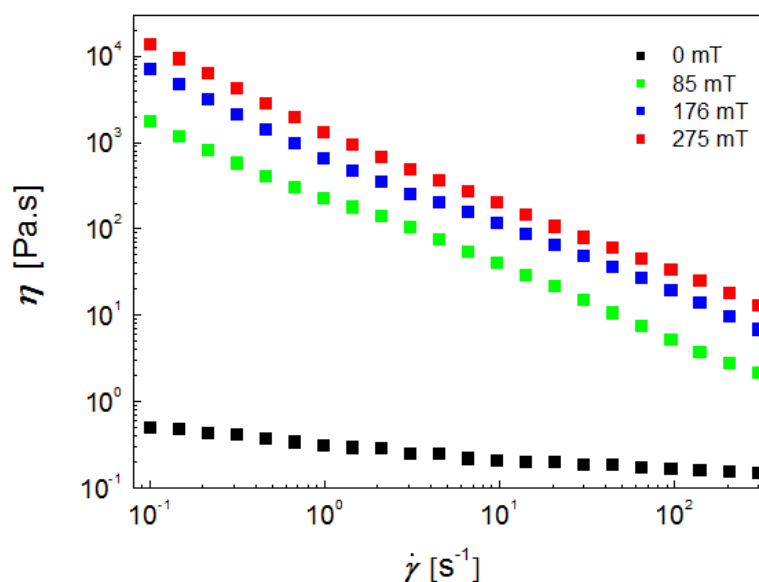
Při nulové intenzitě magnetického pole se pro suspenze s nepotaženými částicemi (suspenze 1 a 2) viskozita v závislosti na rychlosti smykové deformace příliš nemění, zůstává téměř konstantní v celém rozsahu měření. Tyto suspenze v absenci magnetického pole představují Newtonské chování. MR suspenze využívající potažené částice polysiloxanem (suspenze 3 a 4) se chovají bez pole jako ne-Newtonské kapaliny. Změnu chování suspenze 3 v neaktivovaném stavu (0 mT) oproti předchozím suspenzím lze připsat povrchové modifikaci částic zvyšující povrchovou aktivitu dispergovaných částic k silikonovému oleji, kdy při velmi nízkých rychlostech smykové deformace tato suspenze vykazuje zvýšenou viskozitu kolem 10 Pa.s. Se zvyšující se rychlosti smykové deformace viskozita suspenze začala značně klesat až k hodnotám srovnatelným se suspenzemi obsahujícími nepotažené částice.

Po aplikaci vnějšího pole se výrazně zvýšila viskozita suspenzí v závislosti na vzrůstající intenzitě magnetického pole. Důsledkem zvýšení viskozity suspenze o několik řádů byla tvorba vnitřních struktur z dispergovaných částic ve směru působení pole. Nejvyšších hodnot dosahovala viskozita u všech suspenzí v oblasti nízkých rychlostí smykových deformací. V této oblasti převládají magnetostatické síly nad silami deformačními. Při vyšších rychlostech smykové deformace docházelo k výraznému poklesu viskozity, jelikož síly hydrodynamické zača-

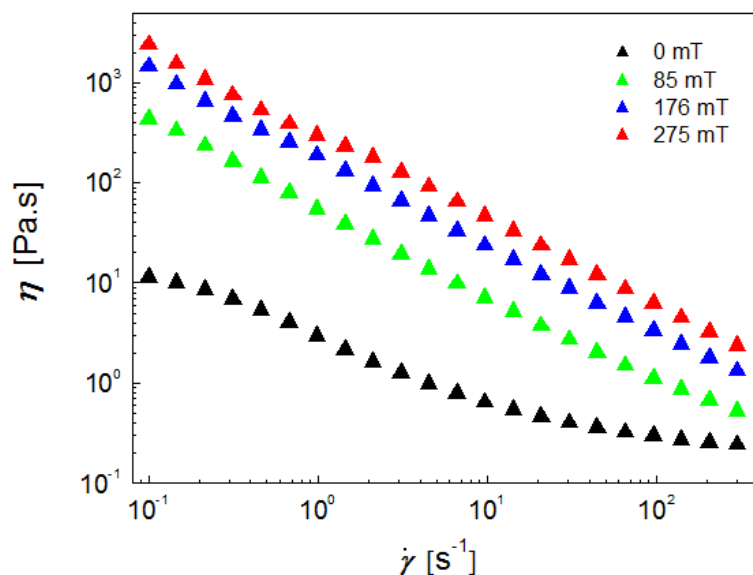
ly převládat nad silami magnetostatickými. Viskozita suspenzí se tedy v aktivovaném stavu postupně snižuje při zvyšování rychlosti smykové deformace. Charakter těchto suspenzí v přítomnosti magnetického pole je tudíž výrazně pseudoplastický.



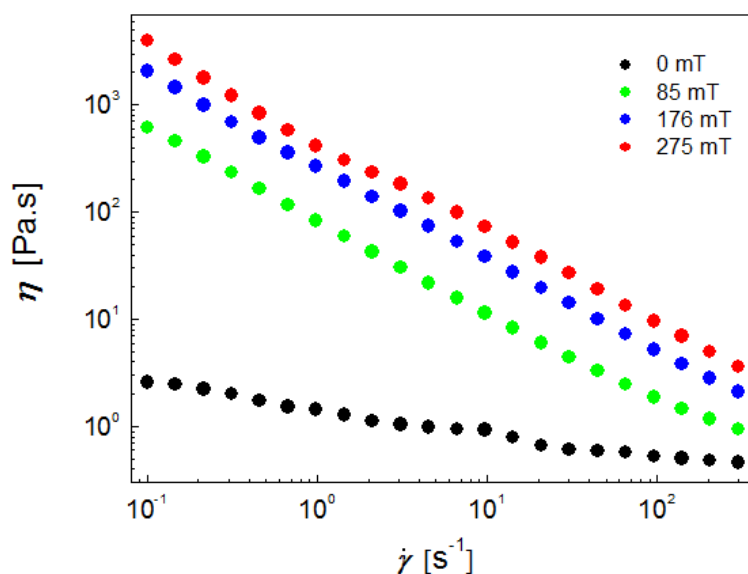
Obrázek 31 – Závislost viskozity (η) na rychlosti smykové deformace ($\dot{\gamma}$) pro suspenzi 1 (40 hm.% CI) při různých intenzitách magnetického pole



Obrázek 32 – Závislost viskozity (η) na rychlosti smykové deformace ($\dot{\gamma}$) pro suspenzi 2 (35 hm.% CI + 5 hm.% Fe tyčinek) při různých intenzitách magnetického pole



Obrázek 33 – Závislost viskozity (η) na rychlosti smykové deformace ($\dot{\gamma}$) pro suspenzi 3 (40 hm.% CI/sil) při různých intenzitách magnetického pole

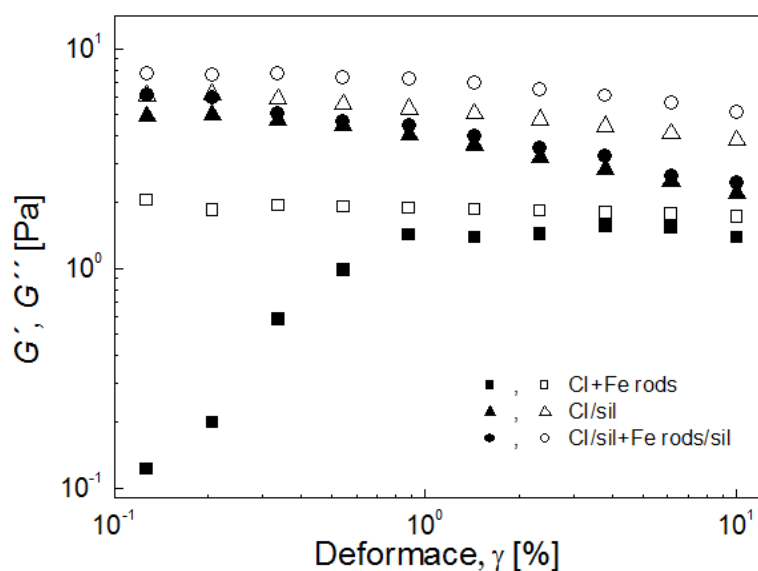


Obrázek 34 – Závislost viskozity (η) na rychlosti smykové deformace ($\dot{\gamma}$) pro suspenzi 4 (35 hm.% CI/sil + 5 hm.% Fe tyčinek/sil) při různých intenzitách magnetického pole

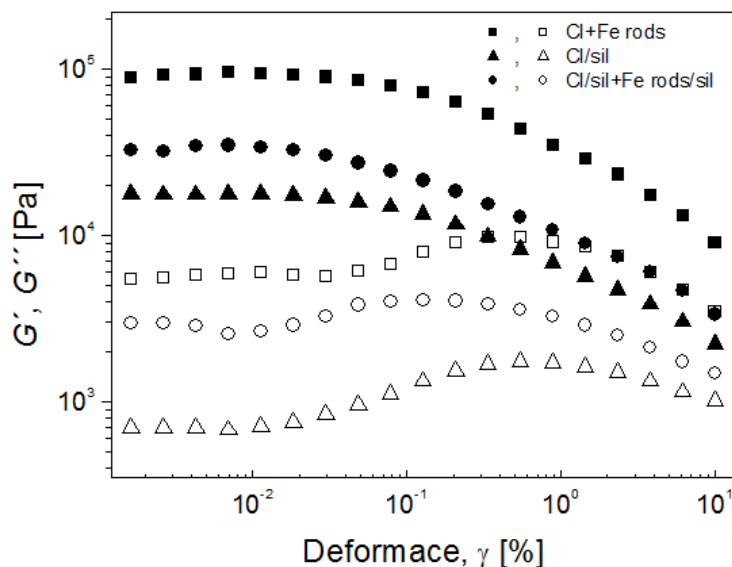
Následně bylo provedeno měření viskoelastických vlastností MR suspenzí na reometru v oscilačním režimu. Objasnění viskoelastických vlastností suspenzí je totiž velmi důležité z hlediska praktického využití, kde se spíše setkáme se zařízeními pracujícími v oscilačním režimu. Testy v oscilačním režimu představují efektivní způsob, jak studovat dynamické cha-

rakteristiky mikrostruktur vytvořených v MR suspenzích. Pro tato měření byly vybrány tři typy připravených suspenzí. Nebyla zde použita suspenze 1 s čistými CI částicemi.

Jako první byl proveden deformační sweep pro testované typy suspenzí, který je znázorněn na Obr. 35 a 36. Nejdříve byly sledovány závislosti dynamických modulů G' (plné značky - ■) a G'' (prázdné značky - □) na deformaci při nulové intenzitě magnetického pole a následně při intenzitě působícího pole o hodnotě 266 mT. Bez účinků vnějšího magnetického pole převažovala u všech typů zkoušených suspenzí viskózní část, G'' , nad elastickou, G' , v celém rozsahu použitých deformací. Suspenze se tedy v tomto stavu chovala jako viskózní kapalina. Při aplikaci magnetického pole se zvýšily hodnoty modulů G' i G'' o několik řádů oproti neaktivovanému stavu. Především hodnoty elastického modulu G' významně narostly. V přítomnosti pole převládá G' a suspenze se chová jako viskoelastická látka. Nejvyšších hodnot viskoelastických modulů za přítomnosti pole bylo dosaženo u suspenze na základě směsi nepotažených CI částic a Fe nanočástic ve tvaru tyčinek. Nižší hodnoty modulů suspenzí složených z částic potažených polymerem jsou opět zapříčiněny tím, že polysiloxanová vrstva je nemagnetická. Ze získaných závislostí byla určena oblast deformací, na nichž jsou viskoelastické moduly nezávislé (LVR). Moduly byly na sobě nezávislé v oblasti deformací do té doby, než byla překročena hodnota deformace 2×10^0 %. Poté už nelze mluvit o lineární viskoelasticitě.

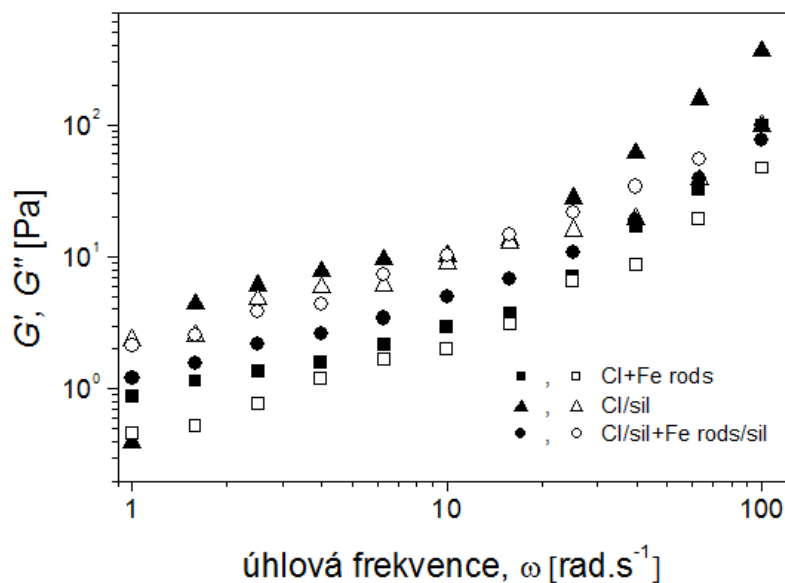


Obrázek 35 – Deformační sweep pro různé typy suspenzí bez přítomnosti pole při konstantní úhlové frekvenci $6,28 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$, plné symboly značí fázový modul, G' , a prázdné symboly ztrátový modul, G''

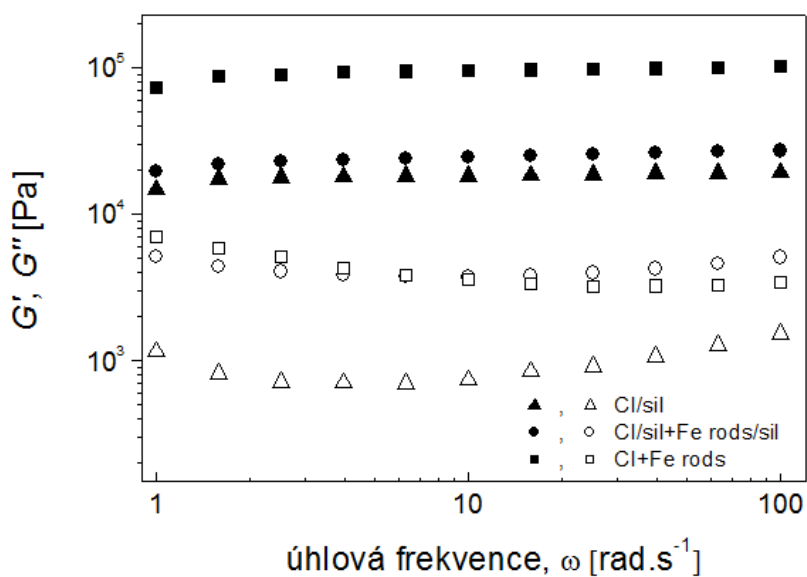


Obrázek 36 – Deformační sweep pro různé typy suspenzí při 266 mT při konstantní úhlové frekvenci $6,28 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$, plné symboly značí fázový modul, G' , a prázdné symboly ztrátový modul, G''

Po zjištění oblasti lineární viskoelastivity následovalo provedení frekvenčního sweepu, kde se sledovala závislost dynamických modulů na úhlové frekvenci při nulové intenzitě magnetického pole u třech suspenzí lišících se druhem dispergované fáze (Obr. 37). Oba viskoelastické moduly zde nabývají téměř shodných hodnot v rozsahu frekvencí, což vyjadřuje skutečnost, že se suspenze chovají jako viskózní kapaliny bez působení vnějšího magnetického pole. Mírně zvýšených hodnot nabývá u všech suspenzí G' oproti G'' . Nejnižších hodnot modulů se dosahovalo u suspenze s bimorfni směsí nepotažených magnetických částic, a to z důvodu nízké povrchové aktivity nepotažených částic k použitému silikonovému oleji. Při aplikaci externího pole (Obr. 38) nastalo výrazné zvýšení obou sledovaných viskoelastických modulů až o několik řádů. Hodnoty G' jsou navíc minimálně o jeden řád vyšší než hodnoty G'' . Zvýšení modulu G' zde souviselo s vytvořenými vnitřními strukturami ve tvaru řetězců. Ve srovnávání tří typů testovaných suspenzí dosahovala nejvyšších hodnot modulů bimorfni suspenze obsahující směs nepotažených dispergovaných částic, protože částice jsou schopny se formovat do pevných struktur. Tyčinkovité Fe nanočástice vyplňují při aplikaci pole kontaktní zóny mezi CI mikročásticemi. Toto vzájemné působení dispergovaných částic má za následek zvyšování efektivity MR suspenze.

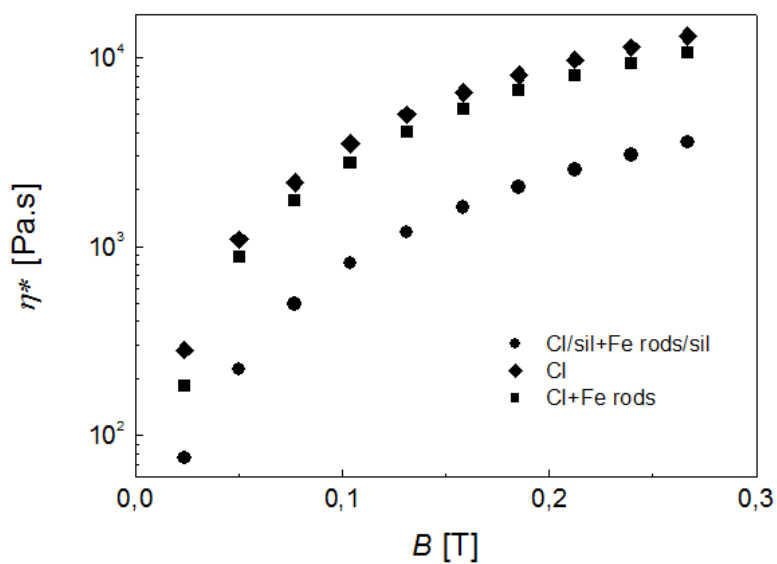


Obrázek 37 – Frekvenční sweep pro různé typy suspenzí bez přítomnosti pole, plné symboly značí fázový modul, G' , a prázdné symboly ztrátový modul, G''



Obrázek 38 – Frekvenční sweep pro různé typy suspenzí při 266 mT, plné symboly značí fázový modul, G' , a prázdné symboly ztrátový modul, G''

Na závěr byla vyhodnocena závislost komplexní viskozity na intenzitě magnetického pole pro tři typy suspenzí při konstantní úhlové frekvenci ($6,28 \text{ rad.s}^{-1}$). Komplexní viskozita všech sledovaných suspenzí výrazně vzrůstala v závislosti na intenzitě magnetického pole až do hodnot, kdy lze považovat suspenzi za tuhou viskoelastickou látku. Hodnoty komplexní viskozity pro suspenzi obsahující bimorfni směs potažených částic jsou nižší ve srovnání se suspenzemi s částicemi nepotaženými. Nicméně získané hodnoty jsou stále dostačující pro efektivní MR systém.



Obrázek 39 – Závislost komplexní viskozity na intenzitě magnetického pole pro různé typy MR suspenzí při pevné frekvenci $6,28 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$

ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo v praktické části nejprve připravit aditivní magnetické částice do MR suspenzí o velmi malých rozměrech pro zvýšení MR efektu, a dále připravit kompozitní částice typu jádro-obal. Jako magnetické jádro posloužily syntetizované železné nanočástice ve tvaru tyčinek a komerčně dostupné mikročástice CI typu HS, které jsou kulovitého tvaru. Na povrch těchto kovových jader lišících se tvarem a rozměry byla s využitím Stöberovy metody napolymerována vrstva polysiloxanu pro zvýšení jejich tepelné, oxidační a chemické stability.

Pomocí SEM snímků byly pozorovány struktury čistých i potažených částic polysiloxanem. Metoda TEM byla využita pro zkoumání morfologie a rozměrů jen u syntetizovaných železných tyčinkovitých nanočástic. Analýza struktur s využitím metody XRD objasnila krystalografickou soustavu připravených tyčinkovitých nanočástic a spektroskopická metoda FTIR identifikovala typ přítomných chemických vazeb v povrchové vrstvě zkoumaných částic. Pro srovnání vlastností testovaných čistých a potažených magnetických částic byly provedeny různé charakteristické materiálové zkoušky, které potvrdily zvýšení oxidační, chemické a sedimentační stability u částic s polysiloxanovým obalem.

Dále bylo objasněno reologické chování suspenzí a jejich závislosti při různých podmínkách pomocí reologických měření prováděných na rotačním reometru v rotačním i oscilačním režimu. Zkoumané suspenze se odlišovaly složením dispergované fáze. Ze získaných výsledků lze tvrdit, že malý přírůstek tyčinkovitých železných nanočástic v suspenzích zvyšuje mez kluzu při působení magnetického pole. Z naměřených hodnot oscilačních testů byly určeny viskoelastické moduly připravených suspenzí v závislosti na deformaci a úhlové frekvenci a opět byla potvrzena zvýšená účinnost u MR bimorfních suspenzí.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] RABINOW, J. The Magnetic fluid clutch. 1948, roč. 67, 1308 – 1315.
- [2] NOVÁČEK, V. *Technologie výroby magnetoreologických kapalin*. Brno, 2009. 53 s. Bakalářská práce. VUT v Brně.
- [3] BOSSIS, G., VOLKOVA, O., LACIS, S. a MEUNIER, A.. Magnetorheology: *Fluids, Structures and Rheology*. Berlín: Stefan Odenbach, 2002, č. 594, 202 - 230.
- [4] PHULÉ, P.P. Magnetorheological (MR) fluids: Principles and Applications. *Smart Materials Bulletin*, 2001, 7 - 10.
- [5] RINALDI, C., CHAVES, A., ELBORAI, S., HE, X. a ZAHN, M. Magnetic fluid rheology and flows. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 2005, č. 10, 141 – 157.
- [6] ROUPEC, J. *Mezní a degradační procesy magnetoreologických tlumičů odpružení*. Brno, 2011. 138 s. Dizertační práce. VUT v Brně.
- [7] CHONG, J.S., CHRISTIA, E.B. a BAER, A.D.. Rheology of concentrated suspensions. *Journal of Applied Polymer Science*, 1971, roč. 15, č. 8, s. 2007-2021.
- [8] Neneutonské kapaliny. ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI. [online]. [cit. 2012-04-07]. Dostupné z: <http://www.kme.zcu.cz/granty/biofrvs/pdf/4-01FRVS-03.pdf>.
- [9] BINGHAM, E.C. An investigation of the laws of plastic flow. *U.S. Bureau Standard Bulletin*, 1916, roč. 1, č. 13, s. 309-353.
- [10] LIM, S.T., CHO M.S., JANG, I.B. a CHOI, H.J. Magnetorheological characterization of carbonyl iron based suspension stabilized by fumed silica. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2004, č. 282, s. 170-173.
- [11] JIANG, W., ZHANG, Y., XUAN, S. a GONG, X. Dimorphic magnetorheological fluid with improved rheological properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2011, roč. 323, s. 3246-3250.
- [12] DESHMUKH, S.S. a MCKINLEY, G.H. Rheological behavior of Magnetorheological Suspensions under Shear, Creep and Large Amplitude Oscillatory Shear (LAOS) flow. *The Korean Society of Rheology*, 2004, s. 1-4.

- [13] MORRISON, I. The flow of Herschel-Bulkley fluids. CABOT CORPORATION. [online]. 2003 [cit. 2012-04-10]. Dostupné z: <http://colloidaldispersions.com/resources/presentations/Flow%20of%20Herschel-Bulkey%20Fluids.pdf>.
- [14] GONCALVES, F.D. *Characterizing the Behavior of Magnetorheological Fluids at High Velocities and High Shear Rates*. Virginia-Blacksburg, 2005, 103 s. Dizertační práce. Faculty of the Virginia Polytechnic Institute.
- [15] HU, W. a WERELEY, N.M. Behavior of MR Fluids at High Shear Rate. *International Journal of Modern Physics B*, 2011, roč. 7, č. 25, s. 979–985.
- [16] WERELEY, N.M. Bidisperse Magnetorheological Fluids using Fe Particles at Nanometer and Micron Scale. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 2006, č. 17, s. 393-401.
- [17] MALKIN, A.Y. a ISAYEV, A.I. *Rheology: Concepts, Methods, and Applications* [online]. ChemTec Publishing, 2006, 553 s. [cit. 2012-05-11]. ISBN 1-895198-33-X. Dostupné z: <http://www.google.cz/books>.
- [18] FANG, F.F., KIM, J.H. a CHOI, H.J. Magnetorheological Characterization of Hollow Polymer/Magnetite Microspherical Composite. *International Journal of Modern Physics B*, 2009, roč. 23, č. 17, s. 3613–3618.
- [19] KCIUK, M. a TURCZYN, R. Properties and application of magnetorheological fluids. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 2006, č. 18, s. 127–130.
- [20] ROSENFELD, R. Velikost částic práškového železa, vyrobeného z pentakarbonylu železa. Sborník vědeckých prací VŠB v Ostravě, 1968, roč. 14, č. 5, s. 91-104.
- [21] POPPLEWELLY, J. a ROSENSWEIG, R.E. Magnetorheological fluid composites. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1996, č. 29, 2297–2303.
- [22] CHOI, J.S., PARK, B.J., CHO, M.S. a CHOI, H.J. Preparation and magnetorheological characteristics of polymer coated carbonyl iron suspensions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2006, č. 304, s. 374-376.
- [23] SEDLACIK, M., PAVLINEK, V., SÁHA, P., SVRCINOVA, P., FILIP, P. a J.STEJSKAL. Rheological properties of magnetorheological suspensions based on core-shell structured polyaniline-coated carbonyl iron particles. *Smart Materials and Structures*, 2010, č. 19, s. 1-6.

- [24] ABSHINOVA, M.A., KAZANTSEVA, N.E., SÁHA, P., SAPURINA, KOVÁŘOVÁ, J. a STEJSKAL, J. The enhancement of the oxidation resistance of carbonyl iron by polyaniline coating and consequent changes in electromagnetic properties. *Polymer Degradation and Stability*, 2008, č. 93, s. 1826–1831.
- [25] SEDLACIK, M., PAVLINEK, V., SÁHA, P., SVRCINOVA, P. a FILIP, P.. Polymer coated carbonyl iron particles and their magnetorheological suspensions. *Recent Researches in Geography, Geology, Energy, Environment and Biomedicine*, s. 289-293.
- [26] PARK, B.J., SONG, K.H. a CHOI, H.J. Magnetic carbonyl iron nanoparticle based magnetorheological suspension and its characteristics. *Materials Letters*, 2009, č. 63, s. 1350–1352.
- [27] BICA, I. Advances in Magnetorheological Suspension: Production and Properties. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2006, roč. 4, č. 12, s. 501-515.
- [28] TRENDLER, A.M. Influence of particle size on the rheological properties of magnetorheological suspensions. *International Journal of Modern Physics B*, 2005, č. 19, s. 1416-1422.
- [29] GENÇ, S. a PHULÉ, P.P. Rheological properties of magnetorheological fluids. *Smart Materials and Structures*, 2002, č. 11, s. 140-146.
- [30] Feromagnetická kapalina. [online]. 2009 [cit. 2012-05-11]. Dostupné z: <http://fyzmatik.pise.cz/97752-feromagneticka-kapalina.html>.
- [31] LORD Corporation [online]. [cit. 2012-05-11]. Dostupné z: [http://www.lord.com/products-and-solutions/magneto-rheological-\(mr\).xml](http://www.lord.com/products-and-solutions/magneto-rheological-(mr).xml).
- [32] GINDER, J.M., DAVIS, L.C. a ELIE, L.D. Rheology of magnetorheological fluids: Models and measurements. *International Journal of Modern Physics B*, 1996, 23-24, č. 10, s. 3293-3303.

Seznam použitých symbolů a zkratk

MR	Magnetoreologické
CI	Carbonyl iron
τ	Smykové napětí
η	Viskozita
$\dot{\gamma}$	Rychlost smykové deformace
du	Rychlost pohybu smykových rovin
dx	Vzdálenost smykových rovin
D	Rychlostní gradient
SI	Systeme International d'Unités
ϕ	Objemový zlomek pevných částic
η_0	Newtonská viskozita
ϕ_{\max}	Maximální objemový zlomek pevných částic v suspenzi
η_A	Zdánlivá viskozita
PVC	Polyvinylchlorid
H	Intenzita magnetického pole
τ_0	Mez kluzu
η_{pl}	Plastická viskozita
B	Hustota magnetického pole
Fe	Železo
n	Herschel-Bulkleyho index
G^*	Komplexní smykový modul
G'	Fázový modul
G''	Ztrátový modul

ω	Úhlová frekvence
Fe_3O_4	Magnetit
PANI	Polyanilín
APS	Amonium peroxydisulfátem
CTAB	Cetyltrimetylamoniumbromid
PPy	Polypyrol
PS	Polystyrén
PVA	Polyvinylalkohol
HCl	Kyselina chlorovodíková
$\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$	Dodecylsíran sodný
FeCl_2	Chlorid železnatý
FeCl_3	Chlorid železitý
NaOH	Hydroxid sodný
M_s	Magnetická saturace
HS	Typové označení karbonyl železa o velikosti částic 2 μm
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Hexahdrát chloridu železitého
$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Monohdrát hydrazinu
PTFE	Polytetrafluoretylen
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Absolutní etanol
TEOS	Tetraethylortosilikát
NH_3	Amoniak
Si	Křemík
O	Kyslík
Cu	Měď
$K_{\alpha 1}$	Pseudochromatické záření
λ	Vlnová délka

TGA	Termogravimetrická analýza
s_p	Sedimentační poměr
h_s	Výška usazené fáze
h_c	Výška celé suspenze
hm.	Hmotnostních
sil	Potažení polysiloxanem
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie
XRD	X-ray diffraction (Rentgenová difrakce)
FTIR	Fourier transform infrared (Fourierova transformační infračervená)
H	Vodík
LVR	Lineární viskoelastický region

Seznam obrázků

<i>Obrázek 1 – Aktivace MR tekutiny pomocí aplikace magnetického pole</i>	12
<i>Obrázek 2 – Rychlostní profil toku kapaliny mezi pohyblivou a nepohyblivou deskou</i>	13
<i>Obrázek 3 – Toková křivka Newtonské kapaliny [6]</i>	13
<i>Obrázek 4 – Závislost dynamické viskozity na rychlosti smykové deformace pro Newtonskou kapalinu [6]</i>	14
<i>Obrázek 5 – Tokové křivky kapalin</i>	15
<i>Obrázek 6 – Závislost viskozity na rychlosti smykové deformace při různých intenzitách magnetického pole pro bimorfnní suspenzi obsahující 6 hm.% Fe nanočástic [11]</i>	16
<i>Obrázek 7 – Závislost meze kluzu na hustotě magnetického pole pro různé typy MR suspenzí [12]</i>	17
<i>Obrázek 8 – Grafické zobrazení smykového houstnutí a řádnutí</i>	18
<i>Obrázek 9 – Deformační sweep při různých intenzitách magnetického pole pro MR suspenzi tvořenou polystyren/Fe₃O₄ částicemi [18]</i>	19
<i>Obrázek 10 – Frekvenční sweep při různých intenzitách magnetického pole pro MR suspenzi tvořenou polystyren/Fe₃O₄ částicemi [18]</i>	20
<i>Obrázek 11 – SEM snímek CI částic potažených vrstvou PANI [24]</i>	23
<i>Obrázek 12 – Sedimentace MR suspenze (40 hm.%) obsahující čisté CI (○) nebo CI-PPy (●) částice dispergované v silikonovém oleji [25]</i>	24
<i>Obrázek 13 – Kovový autokláv s PTFE nádobou pro přípravu Fe nanočástic.</i>	31
<i>Obrázek 14 – Aparatura pro syntézu shell materiálu</i>	32
<i>Obrázek 15 – Schématické znázornění struktury polysiloxanového povlaku</i>	33
<i>Obrázek 16 – SEM snímek nepotažených CI částic pořízený při napětí 30 kV</i>	37
<i>Obrázek 17 – SEM snímek potažených CI částic polysiloxanem pořízený při napětí 30 kV</i>	38
<i>Obrázek 18 – SEM snímek nepotažených CI částic a tyčinkovitých Fe nanočástic pořízený při napětí 30 kV</i>	38
<i>Obrázek 19 – TEM snímek tyčinkovitých Fe nanočástic</i>	39
<i>Obrázek 20 – XRD křivky pro CI částice (a) a Fe tyčinkovité nanočástice (b)</i>	39
<i>Obrázek 21 – FTIR spektra pro čisté CI (a), kompozitní částice CI/sil (b) a pro směs částic CI/sil + Fe tyčinky/sil (c)</i>	40
<i>Obrázek 22 – FTIR spektra pro čisté Fe nanotyčinky (a), pro kompozitní částice Fe tyčinky/sil (b) a pro minerál goethit (c)</i>	41

<i>Obrázek 23 – Magnetizační křivky čistého CI, kompozitních částic CI/sil a Fe nanotyčinek</i>	<i>42</i>
<i>Obrázek 24 – TGA křivky pro čisté a polysiloxanem potažené CI částice a pro bimorfni směsi čistých a potažených částic</i>	<i>43</i>
<i>Obrázek 25 – Odolnost čistých a potažených CI částic proti korozi kyselin</i>	<i>43</i>
<i>Obrázek 26 – Závislost sedimentačního poměru na době pozorování pro různé typy suspenzí</i>	<i>44</i>
<i>Obrázek 27 – Závislost smykového napětí (τ) na rychlosti smykové deformace ($\dot{\gamma}$) pro suspenzi 1 (40 hm.% CI) při různých intenzitách magnetického pole</i>	<i>45</i>
<i>Obrázek 28 – Závislost smykového napětí (τ) na rychlosti smykové deformace ($\dot{\gamma}$) pro suspenzi 2 (35 hm.% CI + 5 hm.% Fe tyčinek) při různých intenzitách magnetického pole</i>	<i>46</i>
<i>Obrázek 29 – Závislost smykového napětí (τ) na rychlosti smykové deformace ($\dot{\gamma}$) pro suspenzi 3 (40 hm.% CI/sil) při různých intenzitách magnetického pole</i>	<i>46</i>
<i>Obrázek 30 – Závislost smykového napětí (τ) na rychlosti smykové deformace ($\dot{\gamma}$) pro suspenzi 4 (35 hm.% CI/sil + 5 hm.% Fe tyčinek/sil) při různých intenzitách magnetického pole</i>	<i>47</i>
<i>Obrázek 31 – Závislost viskozity (η) na rychlosti smykové deformace ($\dot{\gamma}$) pro suspenzi 1 (40 hm.% CI) při různých intenzitách magnetického pole</i>	<i>48</i>
<i>Obrázek 32 – Závislost viskozity (η) na rychlosti smykové deformace ($\dot{\gamma}$) pro suspenzi 2 (35 hm.% CI + 5 hm.% Fe tyčinek) při různých intenzitách magnetického pole</i>	<i>48</i>
<i>Obrázek 33 – Závislost viskozity (η) na rychlosti smykové deformace ($\dot{\gamma}$) pro suspenzi 3 (40 hm.% CI/sil) při různých intenzitách magnetického pole</i>	<i>49</i>
<i>Obrázek 34 – Závislost viskozity (η) na rychlosti smykové deformace ($\dot{\gamma}$) pro suspenzi 4 (35 hm.% CI/sil + 5 hm.% Fe tyčinek/sil) při různých intenzitách magnetického pole</i>	<i>49</i>
<i>Obrázek 35 – Deformační sweep pro různé typy suspenzí bez přítomnosti pole při konstantní úhlové frekvenci 6,28 rad.s⁻¹, plné symboly značí fázový modul, G', a prázdné symboly ztrátový modul, G''</i>	<i>50</i>

- Obrázek 36 – Deformační sweep pro různé typy suspenzí při 266 mT při konstantní úhlové frekvenci $6,28 \text{ rad.s}^{-1}$, plné symboly značí fázový modul, G' , a prázdné symboly ztrátový modul, G'' 51*
- Obrázek 37 – Frekvenční sweep pro různé typy suspenzí bez přítomnosti pole, plné symboly značí fázový modul, G' , a prázdné symboly ztrátový modul, G'' 52*
- Obrázek 38 – Frekvenční sweep pro různé typy suspenzí při 266 mT, plné symboly značí fázový modul, G' , a prázdné symboly ztrátový modul, G'' 52*
- Obrázek 39 – Závislost komplexní viskozity na intenzitě magnetického pole pro různé typy MR suspenzí při pevné frekvenci $6,28 \text{ rad.s}^{-1}$ 53*

Seznam tabulek

<i>Tabulka 1 – Složení suspenzí pro MR měření</i>	<i>35</i>
---	-----------